

Miljøministeriet Miljøstyrelsen

# **Elektrokoagulering** for optimeret rensning og genbrug af spildevand fra røggasrensning



Februar 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Haris Kadrispahic, B4C ApS Jonathan Mortensen, LiqTech David Østergaard-Munck, LiqTech Gert Holm Kristensen, IN-Water ApS

#### ISBN: 978-87-7038-597-8

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.

#### Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram

Projektet, som er beskrevet i denne rapport, er støttet af Miljøteknologisk Udviklingsog Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet, der støtter udvikling, test og demonstration af miljøteknologi.

MUDP investerer i udvikling af fremtidens miljøteknologi til gavn for klima og miljø i Danmark og globalt, samtidig med at dansk vækst og beskæftigelse styrkes. Programmet understøtter dels den bredere miljødagsorden, herunder rent vand, ren luft og sikker kemi, men understøtter også regeringens målsætninger inden for klima, biodiversitet og cirkulær økonomi.

Det er MUDP's bestyrelse, som beslutter, hvilke projekter der skal modtage tilskud. Bestyrelsen betjenes af MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen.

MUDP-sekretariatet i Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5, 5000 Odense| Tlf. +45 72 54 40 00

Mail: <u>ecoinnovation@mst.dk</u> Web: <u>www.ecoinnovation.dk</u>

Denne slutrapport er godkendt af MUDP, men det er alene rapportens forfatter/projektlederen, som er ansvarlige for indholdet. Rapporten må citeres med kildeangivelse.

### Indhold

1.	Sammenfatning	6
2.	Baggrund og formål	8
2.1	Baggrund og formål	8
2.2	Projektets gennemførelse	8
3.	Elektrokoagulering – review om proces og teknologi	10
3.1	Procesbeskrivelse	10
3.2	Strømstyrketæthed	15
3.3	Mekanismer for fjernelse af forureningskomponenter	16
3.4	Overordnede principper for elektrodekonfigurationer	18
3.5	Bekæmpelse af elektrodepassivering ved pulserende drift og polvending	19
3.6	Overordnet princip ved forsøgsarbejde og reaktorudformning	22
3.7	Elektrodemateriale og elektrodeudformning	24
3.8	Elektrodeafstand	26
3.9	Betydende spildevandsparametre	28
3.10	Karakteristika for røggaskondensat	29
3.11	Målbare styringsparametre for elektrokoagulering af røggaskondensat	31
3.12	Sammenfatning af litteraturundersøgelse	31
4.	Forsøgsopstilling og forsøgsarbejde i laboratoriet	33
4.1	Forsøgsopstilling	33
4.2	Variation i strømmønstre	35
4.3	Faraday effektivitet	36
4.4	Varieret elektrodeafstand	39
4.5	Varieret saltkoncentration	40
4.6	Forsøg med varieret hydraulisk belastning	42
4.7	Visuel vurdering af elektrodefouling/passivering	43
4.8	Modelsimulering af de hydrauliske forhold i reaktoren	44
4.9	Sammenfatning af laboratorieforsøg	47
5.	Forsøg med spildevand fra Hobro varmeværk	49
5.1	Forsøgsprogram Hobro varmeværk	49
5.2	Forsøgsresultater på Hobro varmeværk	52
5.3	Visuelle observationer ved forsøg på Hobro varmeværk	58
5.4	Sammenfatning af forsøg på Hobro varmeværk	60
6.	Forsøg med spildevand fra Sdr. Felding varmeværk	62
6.1	Forsøgsprogram Sdr. Felding varmeværk	62
6.2	Forsøgsresultater på Sdr. Felding varmeværk	63
6.3	Visuelle observationer fra forsøg Sdr. Felding varmeværk	66
6.4	Sammenfatning af forsøgsarbejdet på Sdr. Felding varmeværk	67
7.	Konklusioner og anbefalinger	69
8.	Litteratur	71

# Forord

Denne rapport er udarbejdet som led i projektet "*Elektrokoagulering til optimeret rensning og genbrug af spildevand fra røggasrensning*", der er gennemført med tilskud fra Miljøteknologisk Udviklings- og Demonstrationsprogram (MUDP) under Miljøministeriet i perioden 2018-2022.

Projektgruppen har bestået af:

- LiqTech International A/S
- Hobro varmeværk
- Sdr. Felding varmeværk
- IN-Water ApS

LiqTech International A/S har været projektholder og projektleder med ansvar for kommunikation med Miljøstyrelsen. LiqTech har desuden stået for design og konstruktion af laboratorieanlæg samt planlægning og gennemførelse af forsøg i laboratorieskala, konstruktion og installation af pilotskalaanlæg og gennemførelse af forsøgsprogram til afprøvning og dokumentation af teknologien i pilotskala.

Hobro varmeværk og Sdr. Felding varmeværk har medvirket til projektet gennem deltagelse i projektets aktiviteter og har bidraget til afvikling af forsøg i pilotskala.

IN-Water ApS har været underleverandør til LiqTech med ansvar for litteraturreview. Derudover har IN-Water medvirket ved udarbejdelse af forsøgsplaner samt ved vurdering og rapportering af forsøgsresultater og bidraget til udarbejdelsen af slutrapport.

# 1. Sammenfatning

Projektet har omhandlet udvikling og afprøvning samt dokumentation af elektrokoagulering til fjernelse af tungmetaller fra røggaskondensat fra biomassefyrede varmeværker.

Der er gennemført et omfattende review af international litteratur omhandlende elektrokoagulering – primært inden for fjernelse af tungmetaller, men også undersøgelser baseret på andre forureningskomponenter er inddraget med henblik på at belyse særlige fænomener eller mekanismer, der er centrale for forståelsen af processen/teknologien.

Sammenfattende viser litteraturundersøgelsen, at elektrokoagulering er en særdeles kompleks proces/teknologi, der involverer et samspil mellem en række mekanismer, og hvor mikro-miljøet tæt ved elektroderne spiller en betydelig rolle. Passivering af elektroderne og kemisk fouling er fænomener af afgørende betydning, primært fordi de kan reducere effektiviteten af processen betydeligt - men også fordi de øger energiforbruget. Det er således vigtigt, at der sikres en god balance mellem elektrokemi og hydraulik, hvor den frigivne koagulant transporteres væk fra elektroderne og ud i bulkfasen, hvor den reagerer med forureningskomponenterne uden at forårsage kemisk fouling på og ved elektroderne.

På baggrund af litteraturundersøgelsen blev det konkluderet, at et forsøgsanlæg til brug for undersøgelser i laboratorieskala skal være i stand til at variere en række parametre, hvoraf de vigtigste er: afstand mellem elektroder, turbulensforhold ved elektrodeoverfladerne, strømstyrketæthed, strømmønster (DC, AC, forskudt AC, polvending, puls). Med udgangspunkt i disse forhold blev der opbygget et anlæg til gennemførelse af laboratorieundersøgelser.

I LiqTechs forsøgsfaciliteter i Hobro er der gennemført et omfattende forsøgsprogram i laboratorieskala med henblik på at få et godt kendskab til teknologien anvendt på spildevand med de aktuelle karakteristika. Arbejdet har primært foregået på kunstigt spildevand, designet rettet mod de relevante fænomener og mekanismer, der skulle belyses gennem kontrollerede laboratorieforsøg. Forsøgsprogrammet omfattede forsøg til belysning af: Faraday effektivitet, varierende elektrolytsammensætning og saltkoncentration, varierende elektrodeafstand, bestemmelse af cellekonstant, varierende recirkuleringsflow.

Der er udviklet en simuleringsmodel for elektrokoagulering i software-værktøjet COMSOL Multiphysics. Dette modelværktøj forventes at blive centralt i forbindelse med fremtidig opskalering af elektrokoaguleringsteknologien. Modellen understøttede, at der ved forsøg observeres en betydeligt højere elektrisk modstand end der forventes teoretisk.

Med udgangspunkt i litteraturundersøgelsen og forsøgene i laboratorieskala blev der etableret et pilotskaladesign. Pilotskalaafprøvningen omfattede en testperiode på spildevand fra Hobro varmeværk uden intern recirkulering i reaktionskammeret med test af forskellige strategier for styring af strømmønsteret og forskellige elektrodeafstande. Efterfølgende er med et udvalgt strømmønster gennemført en testperiode på Sdr. Felding varmeværk med meget kraftig recirkulering gennem reaktionskammeret. Recirkuleringen anses for væsentlig med henblik på at nedbryde reaktionsbegrænsende passiveringseffekter i form af transport- og foulingfænomener ved elektrodeoverfladerne.

Passiveringen af elektroderne gennem fouling/scaling ved elektrodeoverfladerne vil i væsentlig grad blive styret af de kemiske forhold i mikromiljøet tæt ved elektrodeoverfladerne. Dette miljø er styret af et komplekst samspil mellem frigivelsen af jern – primært i form af ferroioner fra anoden, dannelsen af hydroxylioner fra katoden og de hydrauliske forhold (turbulensen) ved elektrodeoverfladen. Herudover vil dannelsen af brintbobler på katodeoverfladen ligeledes kunne reducere effektiviteten af processen og medvirke til passivering.

Resultaterne fra pilotskalaafprøvningen ved Hobro varmeværk viste, at der ved alle de testede strømmønstre blev dannet tydelig kemisk fouling på og ved elektrodeoverfladerne i løbet af en uges drift uden recirkulering gennem reaktoren. Især i starten af hver forsøgsfase – umiddelbart efter rengøring af elektroderne - kunne der observeres god effekt af fældningen af såvel kviksølv som cadmium, men der var klare indikationer på, at den kemiske fouling påvirkede processens effektivitet negativt efter få dage. Opfølgende forsøg viste, at moderat recirkulering på 700 L/h ikke var tilstrækkelig til at forhindre denne tendens til fouling af elektroderne og reduceret effektivitet. Øget recirkulering på 4200 L/h var dog i stand til hindre dannelsen af et sprødt dobbeltlag, som formentlig dannedes på grund af utilstrækkelig opblanding af det frigivne jern i bulkvandet i reaktoren. Et fastsiddende orangerødt lag blev dog stadig observeret ved denne strømstyrkedensitet.

Den lave ledningsevne af spildevandet kombineret med den maksimale spænding fra processtyringsenheden udgjorde ved disse forsøg en relativt lav øvre grænse for den maksimalt mulige strømstyrketæthed, og dermed en grænse for den maksimalt opnåelige dosering af jern til spildevandet. Idet den kemiske fouling er styret af en række parametre, er det dog uklart, i hvor høj grad dette forhold spillede en betydelig rolle for den observerede tendens til kemisk fouling og reduceret effektivitet efter få dages drift. Data for tungmetalindhold og -fjernelser ved Hobroforsøgene kan findes i rapportens TABEL 5-2.

Spildevandet fra Sdr. Felding varmeværk havde højere ledningsevne, og det var ved disse forsøg muligt at opnå en betydeligt højere strømstyrkedensitet – og dermed højere jerndosering end ved forsøgene i Hobro. Resultaterne fra pilotskalaafprøvningen på spildevand fra Sdr. Felding varmeværk viste, at afløbskvaliteten for EC pilotanlægget for fokusmetallerne: cadmium, kviksølv, bly, chrom, kobber, nikkel, zink er sammenlignelig med eller bedre end afløbskvaliteten opnået ved den konventionelle fældnings- og filtreringsproces. I alle prøver er afløbskoncentrationerne bedre end koncentrationerne angivet i Miljøministeriets vejledende grænseværdier for udledning til offentligt kloaknet. Data for tungmetalkoncentrationer og -fjernelser ved Sdr. Felding forsøgene kan findes i rapportens TABEL 6.1.

Forsøgene på Sdr. Felding varmeværk er gennemført i en lavlastperiode med deraf følgende lavere koncentrationer af forureningskomponenter, end der observeres i højlastperioder. Det må antages, at højere jerndosering gennem øget frigivelse fra elektroderne – altså højere kapacitet for elektrokoaguleringsanlægget - kan sikre den gode afløbskvalitet også ved højere koncentrationer i højlastperioder. Dette skal eftervises ved langtidstest gennem højlastperioder forud en eventuel kommercialisering af teknologien, når denne er opskaleret. Ved opskaleringen forventes den udviklede matematiske simuleringsmodel anvendt.

# 2. Baggrund og formål

#### 2.1 Baggrund og formål

Vandbehandling til kraftværker er et marked i vækst. I 2020 var forventningen, at den totale omsætning skulle nå op på ca. 3 milliard \$, og heraf forventedes 670 millioner \$ at blive brugt på rensning af røggaskondensat, *Allen et al., (2015)*.

LiqTech International A/S producerer membraner og membranbaserede renseanlæg til brug i forbindelse med blandt andet rensning af røggaskondensat, fra flis-fyrede varmeværker, skibsmotorer og andre steder, hvor røggaskondensat og røggasskrubbervæske skal renses for bl.a. tungmetaller. Et grundlæggende trin i disse renseanlæg er koagulering af tungmetaller, partikler og organisk materiale med flydende jernbaseret koagulant (FeCl<sub>3</sub>) samt efterfølgende ultrafiltrering. Efter ultrafiltrering afvandes det tilbageholdte koncentrat (retentat) i en filterpresse, mens det filtrerede permeat enten ledes til kloak, eller genanvendes som "make-up water" efter polering ved hjælp af aktivt kul og omvendt osmose (RO).

Et alternativ til flydende FeCl<sub>3</sub> kan være elektrokoagulering, hvor koagulanten – forventeligt jern - doseres elektrokemisk via en anodisk oxidation af en jernholdig offerelektrode, hvorved jern doseres direkte i væsken fra elektroden. Fordelen ved elektrokoagulering er reduceret koagulant håndtering/transport/udgifter samt reducerede omkostninger til base, der ved elektrokoagulering produceres direkte ud fra vand ved den elektrokemiske proces. Yderligere giver elektrokoagulering mulighed for en bedre styring af koagulantdoseringen og en renere dosering (indeholder ikke klorid), reduceret slammængde til afvanding og slutdisponering, samt moderat påvirkning af pH ved processen, hvilket er en fordel ved udfældning af tungmetaller (modsat den konventionelle tilsætning af FeCl<sub>3</sub>, der sænker pH), *Bazrafshan et al., (2015)*.

Formålet med dette projekt har været at udvikle og afprøve samt driftsoptimere en elektrokoaguleringsteknologi til - i kombination med keramisk ultrafiltrering - at opnå en billigere, bedre og mere miljøvenlig rensning af røggaskondensat og andet lignende spildevand. Sigtet med projektet har været, at den færdige løsning vil blive implementeret i LiqTech's systemer til rensning af røggaskondensat som en ny og forbedret produktserie. Projektet vil tage udgangspunkt i rensning af røggaskondensat fra flisfyrede varmeværker, hvor især fjernelsen af tungmetallerne (Cd, Cu, Ni, Zn, Pb og Hg) har været i fokus.

Projektets overordnede succeskriterie har været at opnå samme koaguleringseffektivitet med elektrokoagulering som traditionel FeCl<sub>3</sub> koagulering (målt på systemets tilbageholdelse af tungmetaller).

#### 2.2 Projektets gennemførelse

I en indledende arbejdspakke er gennemført et omfattende litteratur-review for at sikre, at projektets aktiviteter bygger på state-of-the-art viden inden for elektrokoagulering til fjernelse af tungmetaller.

Med udgangspunkt i litteraturundersøgelsen og indsamlet viden om sammensætningen af røggaskondensat fra biomassefyrede fjernvarmeværker er planlagt og gennemført et undersøgelsesprogram i laboratorieskala og pilotskala. Aktiviteterne er planlagt med henblik på evaluering af processens effektivitet samt belysning af procesbegrænsende fænomener – primært den kemiske fouling - samt mulighederne for at begrænse effekten af disse begrænsninger gennem optimale forhold for design og drift af elektrokoaguleringsprocessen til rensning af røggaskondensat.

Laboratorieundersøgelser er gennemført ved hjælp af LiqTech's lab-skala-reaktor og forsøgsopstilling, og forsøgene er gennemført i LiqTech's forsøgsfaciliteter. Formålet med forsøgene i laboratorieskala var at etablere "Proof-of-Concept" for teknologien samt indhente indledende erfaringer med karakterisering og drift af elektrokoaguleringscellen samt erfaringer med optimal drift til rensning af røggaskondensat fra biomassefyrede varmeværker forud for etablering af en forsøgsopstilling til de efterfølgende pilotskala-forsøg.

Sideløbende med gennemførelsen af undersøgelserne er der udviklet en CFD-model til simulering af elektrokoagulering i den aktuelle reaktorkonfiguration.

I efterfølgende aktiviteter er der designet elektrokoaguleringsteknologi i pilotskala på baggrund af erfaringer og resultater opnået gennem det forudgående projektarbejde. Endvidere er der på spildevand fra to flisfyrede varmeværker – Hobro varmeværk og Sdr. Felding varmeværk gennemført et forsøgsprogram, hvor pilotopstillingen er afprøvet, og renseeffekten er dokumenteret og sammenlignet med LiqTech's konventionelle fuldskala fældningsteknologi kombineret med polering ved hjælp af LiqTech's kommercielle HTM-teknologi og SiC-teknologi.

## 3. Elektrokoagulering – review om proces og teknologi

Kapitlet giver en oversigt over resultaterne fra et omfattende litteraturreview vedrørende elektrokoaguleringsprocessen – primært med udgangspunkt i anvendelsen af teknologien til fjernelse af tungmetaller. De elektrokemiske processer er beskrevet og et antal muligheder for udformningen af teknologien – procesmæssigt såvel som fysisk - er illustreret. De fundamentale, styrende mekanismer for teknologiens effektivitet er beskrevet og illustreret med eksempler fra litteraturen. Fokus har været på at identificere de vigtigste parametre for optimalt design og drift af elektrokoaguleringsteknologien – herunder metoder til at minimere fænomener, der reducerer teknologiens effektivitet gennem passivering af elektroderne.

#### 3.1 Procesbeskrivelse

FIGUR 3-1 viser princippet i en traditionel elektrokoaguleringscelle. To metal-elektroder er neddyppet i den væske, der skal renses, og er forbundet til en ekstern strømkilde, hvorved der opstår en anode og en katode. Elektroderne består typisk af jern eller aluminium. Kombinationer, hvor den ene er jern og den anden aluminium, samt andre metaller som zink og kobber forekommer også.

Ved anoden oxideres det pågældende metal, når strøm ledes gennem cellen, og metalioner, M<sup>+</sup>, afgives til væsken. Det afgivne metal fungerer som koagulant ved processen. Ved katoden sker der en reduktion, hvorved der dannes brint og hydroxylioner. Elektrodeprocesserne resulterer i en række komplekse sideprocesser i væsken – eksempelvis dannelsen af metalhydroxid som vist på FIGUR 3-1.



FIGUR 3-1. Skematisk illustration af en celle til elektrokoagulering, Moussa et al, (2017).

Frigivelsen af metalion ved anoden følger Faraday's lov:

$$m = (I * t * Mw)/(z * F)$$
 (1)

hvor, m er massen af anode, der bliver opløst (g), I er strømstyrken (A), t er tiden (s), Mw er molvægten for anodemetallet (g/mol), F er Faraday's konstant (96,485 C/mol), z er antallet af elektroner, der indgår i reaktionen.

Frigivelsen af koagulant-metal i forhold til den 'teoretisk forventede frigivelse på basis af den tilførte energi og ligning (1) kaldes Faraday-effektiviteten. Hvis dele af den tilførte energi medgår til andre processer end frigivelse af koagulant – eksempelvis elektrokemisk produktion af ilt eller klor – vil Faraday-effektiviteten være mindre end 1,0. Alternativt kan der ske opløsning af koagulantmetal som følge af korrosion, hvilket kan resultere i en observeret Faraday-effektivitet, der er større end 1,0.

Reaktionerne ved anoden kan for jern udtrykkes:

$Fe(s) \rightarrow Fe^{n+}(aq) + n e^{-1}$	2)
$Fe^{2+}$ (aq) + 2 OH <sup>-</sup> $\rightarrow$ Fe(OH) <sub>2</sub> (s)	3)
4 Fe(OH)₂ (s) + 2 H₂O + O₂ (aq) → 4 Fe(OH)₃ (s)	4)

Der hersker i litteraturen nogen uklarhed og eksperimentral dokumentation for, hvorvidt og hvornår, der fra jernanoden frigives Fe<sup>2+</sup> henholdsvis Fe<sup>3+</sup>. *Moussa et al, (2017)*, sammenfatter i deres review, at de fleste litteraturkilder nævner frigivelse af Fe<sup>2+</sup> ved elektrolysen efterfulgt af hydrolyse til Fe(OH)<sub>2</sub> (s), Andre kilder nævner frigivelse af Fe<sup>2+</sup> ved elektrolyse efterfulgt af oxidation af Fe<sup>2+</sup> og hydrolyse til Fe(OH)<sub>3</sub> (s). Kun i få tilfælde er der rapporteret om elektrolyse til Fe<sup>3+</sup> efterfulgt af hydrolyse til dannelse af Fe(OH)<sub>3</sub> (s). *Lakshmanan et al., (2009)*, har specifikt studeret dannelsen af ferro og ferri ved forskellige pH forhold og rapporterer frigivelse af Fe<sup>2+</sup> og efterfølgende – pH afhængig - oxidation til Fe<sup>3+</sup>. Også *Genuchten et al., (2017)*, rapporterer om frigivelse af Fe<sup>2+</sup>, ligesom også *Hakizimana et al., (2017)*, antager frigivelse af Fe<sup>2+</sup>, der under neutrale eller basiske forhold momentant transformeres til ferrohydroxid (3), der hurtigt oxideres til ferrihydroxid ved (4).

FIGUR 3-2 viser de dominerende specier, som Fe<sup>2+</sup> henholdsvis Fe<sup>3+</sup> befinder sig på som funktion af pH. Ofte vil Fe<sup>2+</sup> være oxideret til Fe<sup>3+</sup>, og den dominerende komponent vil være Fe(OH)<sub>3</sub>, der er mest betydende for fjernelse af forureningskomponenter i cellen, *Garcia-Segura et al.*, (2017), Hakizimana et al., (2017). I pH-området 6-9,5 er Fe(OH)<sub>3</sub> således den eneste forekommende komponent, når jern er oxideret til Fe<sup>3+</sup>. Oxidationshastigheden af Fe<sup>2+</sup> til Fe<sup>3+</sup> er stærkt afhængig af pH, der helst skal ligge på den basiske side af 7,5-8. Ved pH 7 oxideres ca. 90 % af Fe<sup>2+</sup> til Fe<sup>3+</sup> i løbet af få minutter, *Demirbas & Kobya, (2017)*. Idet ferro-ioner er betydeligt svagere koagulanter end ferri-ioner, konkluderer *Moussa et al., (2017)*, at det optimale område for elektrokoagulering med jernelektroder er 8-9. Under stærkt basiske forhold dannes jernspecien Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, der er en svagere koagulant end Fe(OH)<sub>3</sub>.

Reaktionerne ved aluminiumanoder, der kun dissocierer trivalent, kan sammenfattende udtrykkes:

Al (s) $\rightarrow$ Al <sup>3+</sup> (aq) + 3e <sup>-</sup>	5)
Al <sup>3+</sup> (aq) + 3 H <sub>2</sub> O → Al(OH) <sub>3</sub> + 3 H <sup>+</sup>	6)

Aluminium forekommer i en række monomere og polymere specier, der i cellen på kompleks vis ofte reagerer med dannelsen af Al(OH)<sub>3</sub> som slutprodukt. Al(OH)<sub>3</sub> er den betydeligste komponent i flokkulerings- og aggregeringsprocesserne i en celle med aluminiumelektroder, *Garcia-Segura et al, (2017)*.

De opløste metalsalte danner forskellige ladede hydroxylerede specier, der absorberer på metalhydroxiderne og virker som koagulanter og medvirker til fjernelse af forureningskomponenter fra spildevandet. Kemien er meget kompleks, og omfatter dannelsen af monomere og polymere specier (oxy)hydroxy-metalspecier.

Af de polymere specier med aluminium-anode anses  $AI_{13}$  for den betydeligste polymer med størst betydning for koaguleringsprocesserne og elektrokoaguleringens effektivitet. Den eksisterende viden om dannelse og reaktioner for  $AI_{13}$  polymer er dog endnu ikke velbelyst i litteraturen, *Hu et al., (2016), Song et al., (2017)*.





De dannede hydrolyse-metalspecier interagerer med forskellige forureningskomponenter og bidrager til fjernelsen af disse fra vandfasen. Fjernelsesmekanismerne afhænger af de dannede specier og kan sammenfattes i følgende tre typer: i) ladede monomer metalspecier kan neutralisere ladninger på en forureningskomponent ved adsorption på overfladen (eller ved binding til ioniserede grupper); ii) ladede polymere metalspecier kan binde sig til adskillige forureningspartikler (eller -molekyler); iii) forureningskomponenter kan blive indfanget i de udfældede metalhydroxider eller adsorberet til hydroxidernes overflader, *Demirbas & Kobya, (2017*).

Ved katoden dannes brint og hydroxylion efter reaktionen

$$2 e^{-} + 2 H_2 O \rightarrow H_2 (g) + 2 OH^{-}$$
 7)

Ud over de nævnte hovedreaktioner argumenteres i litteraturen for, at der ved anoden under basiske forhold og tilstrækkelig højt anodepotential kan dannes ilt efter reaktionen 8) eller klor efter reaktionen 9), *Moussa et al., (2017), Genuchten et al., (2017), Hakizimana et al, (2017).* 

$$2 H_2O \rightarrow O_2 (g) + 4 H^+ + 4 e^- (E' = 1,23 V)$$
 8)

 $2 \text{ Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(g) + 2 e^-(E' = 1,36\text{V})$ 

9)

Den elektrokemiske oxidation og reduktion af vand ved henholdsvis anode og katode kan påvirke pH ved elektrodernes overflade således, at væsken ved overfladen af anoden får lav pH, mens væsken ved katoden bliver basisk. Dette forhold kan påvirke frigivelsen af metalioner til væsken og medvirke til at forklare afvigelser i den producerede mængde koagulant i forhold til den forventede mængde baseret på den anvendte strømstyrketæthed.

*Genuchten et al., (2017)*, har undersøgt en række forhold, der knytter sig til effektiviteten af elektrokoagulering i forhold til den på basis af Faraday-effektiviteten beregnede, se formel (1).

Den i *Genuchten et al., (2017)*, benyttede forsøgsopstilling er vist på FIGUR 3-3 sammen med en skala, der illustrerer ved hvilke potentialer effektiviteten forringes ved dannelse af O<sub>2</sub> eller Cl<sub>2</sub>.



**FIGUR 3-3.** Standard redoxpotentiale (E<sup>0</sup>) for halvreaktioner, der kan finde sted på jernanoden (Fe(0) ved elektrokoagulering. E<sup>0</sup> angivet ved standardbetingelser som V i forhold til en Ag/AgCl reference – der er -0,2 V i forhold til en standard brintelektrode, *Genuchten et al,* (2017).

*Genuchten et al., (2017)*, har undersøgt sammenhænge mellem effektiviteten til frigivelse af jernkoagulant og det målte anode-overfladepotential ved tilsætning af forskellige elektrolytter – herunder chlorid, bromid, sulfat, carbonat, fosfat og nitrat. FIGUR 3-4 viser, hvorledes potentialet ved anodeoverfladen indstiller sig højt ved en nitratelektrolyt, mens det holder sig lavt ved elektrolytter med chlorid og sulfat. Af figuren ses endvidere, at den frigivne koagulant følger den fra Faradays lov forventede - som Fe(II) – for chlorid (10 mM) og sulfat (5 mM), men effektiviteten er meget lav ved nitrat-elektrolyt (10 mM), der viser det høje overfladepotential ved elektroden. Den tilførte energi går altså helt overvejende til dannelse af ilt eller klor ved tilstedeværelsen af nitrat. Det fremgår også af figuren, at det er Fe(II) og ikke Fe(III), der frigives til opløsningen ved chlorid og sulfat-elektrolytterne.



**FIGUR 3-4.** Overfladepotential ved anode i forhold til en Ag/AgCl reference ved forskellige elektrolytter i en koncentration på 10 mM (chlorid og nitrat) og 5 mM (sulfat); strømstyrketæthed 1 mA/cm<sup>2</sup> og start-pH 7,5.

FIGUR 3-5 viser resultater fra forsøg, hvor *Genuchten et al., (2017)*, for forskellige elektrolytter har undersøgt effekten af varierende strømstyrketæthed på effektiviteten på frigivelsen af koagulant og på størrelsen af overfladepotential ved anoden (V vs Ag/AgCI).

Som det fremgår af FIGUR 3-5, fandtes en høj effektivitet til frigivelse af koagulant for chlorid og bromid for hele det testede område af strømstyrketæthed, mens sulfat udviste høj effektivitet ved strømstyrketæthed op til 1 mA/cm<sup>2</sup> og stærkt reduceret effektivitet ved strømstyrketætheder over 3 mA/cm<sup>2</sup>. Det interessante er, at chlorid og bromid viser uændret høj effektivitet til koagulantfrigivelse, selv når overfladepotentialet ved anoden stiger med stigende strømstyrketæthed til langt over det potentiale, hvor der ville forventes at dannes ilt og/eller klor. *Genuchten et al., (2017)*, tilbyder ikke umiddelbart nogen forklaring på dette fænomen.

For bikarbonat, nitrat og fosfat observeres meget ringe koagulantfrigivelseseffektivitet i overensstemmelse med de relativt høje observerede overfladepotentialer ved anoden. Ved forsøget med nitrat-elektrolyt blev målt opløst ilt og forsøget viste hastigt stigende iltkoncentration til et niveau over iltmætning, og forsøget dokumenterede således tydeligt konverteringen af den tilførte energi til produktion af ilt. Af de to organiske elektrolytter viste formiat rimelig effektivitet ved lav strømstyrke, men effektiviteten aftog meget hurtigt med stigende strømstyrketæthed.

I *Genuchten et al., (2017)*, undersøges endvidere, om og i hvilken grad nitrat henholdsvis bicarbonat kan "overdøve" den positive effekt af chlorid på koagulantfrigivelseseffektiviteten. Forsøgene, der blev gennemført ved 1 mA/cm<sup>2</sup>, viste, at først ved et molforhold (nitrat over chlorid) over 20 mol/mol og et molforhold (bicarbonat over chlorid) over 100 mol/mol slog nitrats henholdsvis bikarbonats negative indflydelse på koagulantfrigivelseseffektiviteten igennem. Sammenfattende konkluderer *Genuchten et al., (2017)*, at tilsætning af en anelse klorid til kloridfattige (spilde)vandtyper er et effektivt og billigt middel til at styrke effektiviteten af elektrokoaguleringsprocessen.



**FIGUR 3-5.** Effekten af varierende strømstyrketæthed på koagulantfrigivelseseffektivitet og overfladepotential ved anode for forskellige elektrolytter; chlorid 10 mM, bromid 10 mM, sulfat 5 mM, fosfat 5 mM, bicarbonat 10 mM, nitrat 10 mM, formiat 10 mM og citrat 10 mM. Start-pH var 7,5.

#### 3.2 Strømstyrketæthed

Strømstyrketætheden er en af de centrale parametre for optimering af elektrokoaguleringsprocessen. Strømstyrketætheden er direkte proportional med frigivelsen af koagulant fra elektroderne, så længe der opereres med en Faraday-effektivitet på 1, se ligning (1). Ved øget strømstyrketæthed øges transporten af koagulant fra anoden til væsken således, at kravet til borttransport af koagulant fra anodeoverfladen øges – hvilket medfører, at koncentrationen af koagulant tæt på anodeoverfladen stiger – styret af de hydrodynamiske forhold ved anodeoverfladen.

Hvis den hydrauliske hastighed langs anoden er lav, kan der derfor opstå lokalt meget høje koncentrationer af koagulant, som kan reagere/udfælde og "klæbe" til elektrodeoverfladen og derigennem forårsage, at elektrodeoverfladen bliver inaktiv – altså at der sker en passivering af en del af elektroden. Herved kan effektiviteten af elektrokoaguleringsprocessen forringes. Ligeledes forringes energieffektiviteten som følge af den øgede elektriske modstand. En god hydraulik med "passende" høj væskehastighed ved elektrodeoverfladerne vil således dels modvirke passivering ved at holde koagulantkoncentrationen tæt ved overfladen nede og dels bidrage til at reducere tendensen til, at det udfældede koagulantslam sætter sig på elektrodeoverfladerne.

Parallelt vil der ved katoden ved øget strømstyrketæthed dannes øgede mængder brint, der ligeledes ved mangelfuld borttransport kan forårsage øget elektrisk modstand og reduceret energieffektivitet.

Øges spændingen således, når man ønsker at fastholde en bestemt strømstyrketæthed, vil det typisk være tegn på, at elektroderne behøver rensning.

Som det fremgår af FIGUR 3-5 vil en øget strømstyrketæthed resultere i et øget potential tæt ved anodeoverfladen, og dette kan for en række elektrolytter medføre en betydelig reduktion i Faraday-effektiviteten med deraf følgende reduceret effektivitet af renseprocessen. I stedet for koagulantfrigivelse indtræder der under sådanne forhold uønskede elektrokemiske processer som f.eks. dannelse af ilt eller dannelse af klor. Dog synes en løsning på dette at kunne være at addere klorid til væsken, *Genuchten et al., (2017)*.

I takt med øget strømstyrketæthed vil der altså i almindelighed kunne forventes behov for øget opmærksomhed rettet mod passiveringseffekter.

I FIGUR 3-6 er der vist resultater fra et forsøg med farvefjernelse ved forskellige strømstyrketætheder og forskellige opholdstider. Som det fremgår af figuren, er det vigtigt for proces- og energioptimering at etablere viden om sammenhængen mellem strømstyrketæthed og opholdstid i elektrokoagulerings-reaktoren.



**FIGUR 3-6.** Effekt af variation i strømstyrketæthed for fjernelse af Reactive Blue 140 i upflow batchreaktor; jernanode, elektrodeafstand 12 mm, pH 9,5-9,7, ledningsevne 850-870 µS/cm, *Phalakornkule et al., (2010).* 

#### 3.3 Mekanismer for fjernelse af forureningskomponenter

FIGUR 3-7 viser en oversigt over forskellige mekanismer, hvormed forurening fjernes i renseanlæg baseret på elektrokoagulering.

Ved fjernelse af tungmetaller er primært to hovedmekanismer relevante: overfladekompleksering og elektrostatisk tiltrækning, hvor udfældningen af flokke af metalhydroxid – koagulant – sker uafhængigt af fjernelsesmekanismen, *Garcia-Segura et al., (2017)*.

Tungmetallerne kompleksbinder sig til overfladerne af de udfældede koagulantflokke – ferrieller aluminiumhydroxid - der efterfølgende samler sig i større flokke, hvorved forureningskomponenterne kan separeres fra væsken ved bundfældning eller filtrering. Den anden hovedmekanisme baserer sig på elektrostatisk tiltrækning, hvor de positive tungmetalioner binder sig til negativt ladede områder på overfladen af de udfældede koagulantflokke.



**FIGUR 3-7.** Illustration af de vigtigste mekanismer til fjernelse af forureningskomponenter ved elektrokoagulering, *Garcia-Segura et al., (2017).* 

Også adsorption af tungmetaller på overfladen af koagulantflokke og "indfangning" af eventuelle partikulære tungmetalforureninger er aktive mekanismer til fjernelse af uønskede komponenter fra væsken.

Endelig vil der forekomme mekanismer baseret på elektrokemi, hvor der sker elektrokemisk reduktion ved katoden eller elektrokemisk baseret deponering af såvel forureningskomponenter som eventuelt ikke-oxideret Fe<sup>2+</sup> fra væskefasen. De elektrokemisk baserede processer kan således både fremme fjernelsen af forureninger og reducere effektiviteten af processen gennem reduceret udnyttelse – og dermed spild - af de ved anoden frigivne ferroioner.

På grund af den anderledes struktur og overfladefunktionalitet er fjernelse af organiske forureningskomponenter ved elektrokoagulering mere kompleks – omend den i hovedtræk er baseret på de samme mekanismer. Dog er fjernelse ved ladningsneutralisering/destabilisering/koagulering en meget betydelig mekanisme, når det handler om fjernelse af organiske forureningskomponenter.

*Kim et al., (2014)*, har arbejdet med undersøgelse og karakterisering af kemisk slam dannet ved elektrokoagulering af tungmetalholding spildevand med henblik på at belyse mekanismerne ved denne proces. Resultaterne viste, at fjernelseshastigheden af tungmetaller – enten enkeltmetaller eller i blanding – øgedes med øget strømstyrketæthed samt med faldende initialkoncentrationer, hvilket indikerede, at effektiviteten er tæt forbundet med mængden af flokke. Røntgendiffraktionsanalyse (XRD) viste, at de kemiske specier i elektrokoaguleringsslam er forskellige fra specierne i traditionelt kemisk fældet slam, hvilket indikerer, at en række elektrokemiske og kemiske reaktioner er i spil ved elektrokoagulering. pH variationerne gennem elektrokoagulering og XRD analyserne indikerer, at såvel udfældning, adsorption og kemisk oxidation/reduktion i nærheden af elektroderne spiller markante roller ved fjernelsen af bly, cadmium og kobber. Herudover blev der fundet udfældninger med indhold af klorid for alle tre metaller, hvilket indikerer, at også baggrundselektrolytten kan bidrage til tungmetalfjernelsen. Endelig blev der ved elektronmikroskopiske undersøgelser fundet udfældninger af bly og kobber indkapslet i flokkene, hvoraf det fremgår, at der ikke blot var tale om fjernelse ved overfladereaktioner.

#### 3.4 Overordnede principper for elektrodekonfigurationer

FIGUR 3-8 illustrerer de tre overordnede principper, der benyttes for at opnå de nødvendige arealer af elektroder, der skal til for at sikre det tilstrækkelige elektrodeareal svarende til en given ønsket tilførsel af koagulant.

I konfigurationen med anvendelse af monopolære elektroder i parallel konfiguration – MP-P er alle anoder internt forbundne og forbundet til jævnstrømskilden, FIGUR 3-8 a). Det samme gælder for alle katoder, og der veksles mellem anode og katode. Konfigurationen er således karakteriseret ved, at der er samme spændingsforskel mellem alle nabo-elektroder. Strømstyrken i forskellige områder af cellen vil derimod kunne variere afhængigt af eventuelle lokale variationer i modstanden, eksempelvis forårsaget af passivering, scaling eller akkumulerede luftlommer for de enkelte elektroder.



**FIGUR 3-8.** Principskitse for elektrokoagulering baseret på: a) Mono-polære elektroder forbundet i parallel, MP-P; b) Monopolære elektroder forbundet i serie, MP-S; c) Bi-polære elektroder forbundet i serie, BP-S; *Garcia-Segura et al., (2017).* 

Den monopolære konfiguration med seriel opsætning af elektroder - MP-S - er karakteriseret ved, at det kun er de to yderste elektroder, der er koblet til jævnstrømskilden, FIGUR 3-8 b). Efterfølgende er alle elektroder parvist forbundet således, at der opstår skiftevis positive og negative elektroder. På den måde sker det samlede spændingsfald fordelt gennem hele cellen og strømstyrken er ens gennem hele elektrokoaguleringscellen. En MP-S konfigureret celle skal således drives med en højere spænding end en MP-P celle for at opnå den samme strømstyrketæthed.

Den tredje type elektrokoaguleringscelle er den bipolære celle i seriel opsætning – BP-S, FI-GUR 3-8 c). Denne celle er karakteriseret ved, at de to yderste elektroder er forbundet til

jævnstrømskilden – alle andre elektroder er uden forbindelse til jævnstrømskilde eller andre elektroder. Ved den celletype er spændingsfaldet som følge af den serielle kobling fordelt over hele cellen. De to yderste elektroder, der er koblet til spændingskilden, er monopolære, mens alle interne elektroder er bipolære og danner en positiv og en negativ polaritet styret af naboelektrodens ladning. Strømstyrken er ved denne opsætning ens gennem alle cellens elementer, og cellen skal som MP-S drives ved højere spænding end MP-P cellen for at opnå samme strømstyrketæthed mellem elektroder.

*Garcia-Segura et al., (2017)* nævner i sit review, at MP-P konfigurationen er den mest energieffektive af de tre konfigurationer - dog uden at underbygge kommentaren, der således fremstår som et postulat. I *Song et al., (2017)* fremhæves MP-S konfigurationen derimod som den mest energieffektive af de tre konfigurationer. *Hakizimana et al., (2017)*, konkluderer i sit review om modellering af elektrokoagulering, at de to monopolære konfigurationer giver mest mening, når der ses på det samlede billede af renseeffektivitet og energieffektivitet.

#### 3.5 Bekæmpelse af elektrodepassivering ved pulserende drift og polvending

Ved drift af elektrokoagulering med udelukkende DC vil der ved de to elektroder finde passivering sted. Ved passivering forstås det fænomen, at der på/ved elektrodeoverfladen sker en (elektro)kemisk reaktion, der skaber et isolerende lag med reduceret ledningsevne, hvorved den elektriske modstand i strømkredsen øges, og energiforbruget stiger uden, at effektiviteten af processen øges. Ved anoder kan der eksempelvis dannes (oxy/hydroxy)oxider, der sætter sig på elektroden, f.eks. som rust, og forårsager reduceret frigivelse af metalioner til væsken. Tilsvarende kan der ved katoden opbygges isolerende lag som følge af elektrokemisk reduktion eller reaktioner forårsaget af det lokalt meget forhøjede pH ved elektrodeoverfladen som følge af dannelsen af hydroxylioner. Ved ektrodepassiverings-fænomener sker der således en betydelig forringelse af processen, hvorfor der på forskellig vis arbejdes med at identificere og udvikle metoder, der kan reducere sådanne mekanismer.

Tre muligheder er illustreret i FIGUR 3-9.

En mulighed er at skifte fra DC til AC drift med traditionel sinusformet AC. Herved skiftes polerne med den givne AC frekvens, hvorved den statiske polarisering af elektroderne brydes, og passiveringseffekterne mindskes.

En anden mulighed er at etablere alternerende polvending med DC strømforsyningen, hvorved elektroderne er skiftevis anode og katode – og der er DC drift i de enkelte perioder, (alternating pulse current – APC).

Den tredje mulighed er, at kombinere DC strømkilden med en pulsgiver med eller uden at foretage polvending. På FIGUR 3-9 er til venstre vist situationen med polvending efter hver puls, *Eyvaz et al., (2014)*, mens der til højre er vist en situation, hvor der dels arbejdes med puls uden polvending og dels etableres polvending efter tre pulser uden polvending, *Mao et al., (2008).* Herved opnås bekæmpelsen i elektrodepassivering dels gennem selve polskiftet, hvor de elektrokemiske reaktioner ændres ved anode/katode-skift og dels gennem den hydrauliske reduktion af den uhensigtsmæssige koncentrationspolarisering i grænselaget mod elektroderne i perioderne uden polspænding. Den relative varighed af en pulscyklus, hvor der er spænding på, kaldes "pulse duty cycle".



**FIGUR 3-9.** Illustration af princippet i AC og APC strømfordelingsmønster, *Eyvaz et al., (2014)*, til venstre og *Mao et al., (2008),* til højre.

Yang et al., (2015), undersøgte effekten af alternerende polvending for en reaktor med jernelektroder og med Cr(VI) fjernelse. Effekten af: initielt pH (4.0-8.0), Cr(VI) koncentration (52-520 ppm) og varighed af polvending (10-590 sek) blev undersøgt ved "response surface methodology (RSM)". Elektrodeafstand var 25 mm og bærende elektrolyt var K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1000 mg/l. Studiet undersøgte polvending med forskellig varighed, og det blev fundet, at den alternerende polvending kunne have både positive og negative effekter. Ved lang varighed af polvendingen (590 sek) dannedes en porøs, ikke-beskyttende (ikke-passiverende) film ved elektroderne, mens den korte varighed af polvendingen (10 sek) førte til dannelse af en mere tæt og beskyttende (passiverende) film bestående af jern- og krom-oxider og en reduceret jernfrigivelse.

*Xu et al., (2016)*, rapporterer om anvendelse af pulserende DC til behandling af tekstilfarvespildevand. Ved processen anvendes DC som strømkilde, og der er indskudt en pulsgenerator mellem strømkilden og elektroderne, se FIGUR 3-10.



FIGUR 3-10. Forsøgsopstilling til undersøgelse af pulserende DC, Xu et al., (2016).

Ved forsøget er renseffektivitet og energiforbrug undersøgt ved varierende strømstyrketæthed og pulsfrekvens. Reaktoren var en 8 liters tank med 2 elektroder - anode og katode i aluminium – placeret med en afstand på 5 cm. pH var 8, og temperaturen var 25 °C.

Som det ses af FIGUR 3-11 blev der under de aktuelle driftsbetingelser observeret et minimum for energiforbruget ved 1.000 Hz og et minimum for energiforbruget ved en strømstyrketæthed på 10 mA/cm<sup>2</sup>. De afbildede energiforbrug – kWh/m<sup>3</sup> - svarer til resultater, hvor rensegraden for farvefjernelse har nået 90-95 %.



**FIGUR 3-11.** Resultater fra forsøg med pulserende DC elektrokoagulering til rensning af tekstilspildevand, *Xu et al., (2016)*.

FIGUR 3-12 illustrerer med et eksempel fra Eyvaz et al, (2014), hvordan det generelle billede af renseeffektiviteten som funktion af strømstyrketæthed og reaktionstid kan se ud ved henholdsvis jævnstrøm (a) og polvending/vekselstrøm eller polvending/vekselstrøm kombineret med pulser (b). Ved jævnstrøm har processen et snævert optimum som følge af passiveringseffekter – dels forårsaget af øget strømstyrketæthed og dels ved øget reaktionstid/driftstid – mens optimum er meget bredere, når disse passiveringseffekter er reduceret/elimineret ved polvending/vekselstrøm med eller uden pulsering.



**FIGUR 3-12.** Generel tendens ved forureningsfjernelse som funktion af strømstyrke-tæthed og reaktionstid ved elektrokoagulering med DC (a) og ved AC eller APC (b), *Eyvaz et al., (2014)*.

*Mansoorian et al., (2014)*, sammenlignede jernelektroder og rustfri stålelektroder i MP-S konfiguration til behandling af spildevand fra batteriindustri. I begge tilfælde viste jernelektroden sig mere effektiv til fjernelse af bly og zink (hhv. 97 % og 95 %) end den rustfri stålelektrode (hhv. 94 % og 93 %). Energieffektiviteten ved AC drift var ved optimal drift for jernelektroden 0,69 kWh/m<sup>3</sup>, mens den for den rustfri stålelektrode var 0,98 kWh/m<sup>3</sup>. Ved DC drift var den optimale energieffektivitet for jernelektroden 1,97 kWh/m<sup>3</sup> og for den rustfri 2,53 kWh/m<sup>3</sup>. Sammenfattende altså samme proceseffektivitet og markant bedre energieffektivitet ved AC drift i forhold til DC drift.

#### 3.6 Overordnet princip ved forsøgsarbejde og reaktorudformning

Afhængigt af formålet er der i litteraturen benyttet to forskellige overordnede principper for drift af elektrokoaguleringsanlæggene, hvor den mest benyttede drift er batchdrift, hvor der ikke tilledes og bortledes væske (spildevand) fra reaktoren. Denne forsøgsdrift er eksempelvis meget velegnet til belysning af reaktorkinetik, hvor koncentrationen af forureningskomponenten varierer gennem forsøget. I andre tilfælde er der benyttet forsøgsdesign med en opsætning med kontinuer tilledning af testvæsken (spildevandet). FIGUR 3-13 illustrerer de to principper, der kan overvejes ved planlægning af såvel forsøgsarbejde som praktisk drift af behandlingsanlæg.



**FIGUR 3-13.** Principskitser, der illustrerer elektrokoagulerings-setup for henholdsvis batch forsøg (til venstre) og forsøg med kontinuert flow (til højre), *Bazrafshan, (2015)*.

Batch-reaktoren er særdeles velegnet til undersøgelse og belysning af betydningen af de enkelte faktorer, der påvirker processens effektivitet såsom: betydningen af pH, indflydelsen af ion-sammensætningen i spildevandet (passivering af elektroder, adsorptionspræference der reducerer renseeffektivitet, mv.), koncentrationens indflydelse, betydning af strømstyrketæthed og behandlingstid, mv. På basis af batchforsøgene kan sædvanligvis afledes parametre for optimalt design og drift af kontinuerte reaktorer.

Den kontinuert drevne reaktor er sædvanligvis den mest attraktive både økonomisk og styringsmæssigt ved praktisk drift i fuldskala og er også den mest velegnede, når det drejer sig om undersøgelsesprogrammer, der handler om langtidseffekter som f.eks. undersøgelser af passiveringseffekter på elektroder, scalingseffekter, korrosionseffekter, deponeringseffekter mv., *Song et al. (2017)*.

I litteraturen er beskrevet en sand myriade af reaktorudformninger, der har været anvendt til forsøg med elektrokoagulering. Til inspiration er vist et antal udformninger i FIGUR 3-14 fra *Garcia-Segura et al., (2017).* For den helt overvejende del af reaktorerne har disse været designet til belysning af renseeffektiviteter ved varierende procesforhold gennem batchforsøg, hvor der har været anvendt DC til generering af den ønskede strømstyrketæthed, og hvor elektroderne har været omhyggelig rengjort mellem hvert forsøg for at tilstræbe så veldefine-rede procesforhold som muligt. Forsøgsarbejde med kontinuert drevne reaktorer og grundig dokumentation rettet mod belysning af passiveringsfænomener som følge af langtidseffekter eller udeblevne passiveringsfænomener ved langvarige undersøgelser i reaktorer drevet med alternerende polvending med eller uden pulserende drift er der ikke så mange af.

Der er heller ikke rapporteret i større omfang om undersøgelser, hvor man struktureret har afkoblet bindingen mellem reaktionstid i elektrokoaguleringsreaktoren og den nødvendige tid til koagulering/flokkulering og adsorption af forureningskomponenterne. Dette vil typisk kunne ske ved at indbygge et procesvolumen efter elektrokoaguleringscellen, hvor der er optimeret i forhold til flokkuleringtid og adsorptionstid.

Et sådant volumen vil også kunne placeres i en recirkuleringssløjfe – hvor det vil øge reaktionstiden for kemiske reaktioner – eksempelvis oxidation af ferro til ferri – samt reaktionstiden for adsorption til de dannede flokke. Forskellen mellem de to placeringer af et reaktionsvolumen vil især være, at en placering efter elektrokoaguleringscellen vil kunne optimeres i retning af dannelse af store flokke. Dette er imidlertid ikke nødvendigvis ønskeligt i et koncept, hvor det behandlede vand skal filtreres og ikke bundfældes inden udledning. En placering af reaktionsvolumen i et recirkuleringsloop vil muligvis favorisere en dannelse af mindre men mere kompakte flokke på grund af den øgede shear, der vil optræde i en sådan konfigurering.

En mulighed for at øge adsorptionstiden afkoblet fra opholdstiden i elektrokoaguleringscellen vil også være at udforme et koncept med tilbageførsel af det kemiske slam – men et sådant koncept vil dog muligvis risikere at blive følsomt over for tilslamning og passivering af elektroderne.





*Martinez-Villafane, (2009)* analyserede effekten på energiforbrug og elektrodeforbrug af fire faktorer ved elektrokoagulering af drikkevand: elektrodeafstand, metode til væsketransport, elektrodeareal/-volumen og strømstyrketæthed. De to faktoren, der havde den mest betydende effekt på de to responsvariable, viste sig at være metoden til væsketransporten (liquid motion drive) og afstanden mellem elektroderne. Dette understreger, at energiforbruget til "omrøring/væsketransport" skal have betydelig opmærksomhed i forbindelse med design af et fuldskalaanlæg.

#### 3.7 Elektrodemateriale og elektrodeudformning

Forskellige elektrodematerialer har forskellige elektrokemiske egenskaber, og det er derfor vigtigt at vælge det rette materiale til anvendelse i en given væskematrix. I litteraturen er de hyppigst anvendte elektrodematerialer jern og aluminium - hver for sig eller i kombination. Også rustfrit stål, zink og kobber er anvendt til afprøvninger af processen.

*Hussin et al., (2017)*, har undersøgt effektiviteten til fjernelse af bly af en solcellebaseret elektrokoaguleringsteknologi baseret på elektroder konfigureret svarende til bipolær opsætning i serie (BP-S). Der blev sammenlignet elektroder – i dette tilfælde perforerede med 0,2 cm huller - af Al, Fe, Cu og Zn. Som det fremgår af FIGUR 3-15 var der betydelig forskel i effektivitet, hvor zink-elektroderne viste størst effektivitet.





*Mansoorian et al., (2014)*, sammenlignede jernelektroder og rustfri stålelektroder i MP-S konfiguration til behandling af spildevand fra batteriindustri og fandt den højeste effektivitet til fjernelse af bly (96,7%) og zink (95,2%) ved brug af jernelektroder – strømstyrketæthed 6 mA/cm<sup>2</sup> og opholdstid 40 minutter. Rustfri stålelektroder havde til sammenligning optimum for fjernelse af bly (93,8%) og zink (93,3%) ved en strømstyrketæthed på 8 mA/cm<sup>2</sup>. Ved sammenligning mellem jernelektroder og aluminiumelektroder fandt *Kim et al., (2014)*, at jernelektroderne var mere effektive end aluminiumelektroderne ved samtidig fjernelse af bly, cadmiun og kobber (i blanding).

Song et al., (2017), konkluderer i et review (om arsenfjernelse), at jern er mere effektivt end aluminium under betingelser med lav strømstyrketæthed, og at dette formentlig hænger sammen med den højere opløselighed af aluminiumsalte og den lavere adsorptionskapacitet for de aluminiumkomplekser, der dannes ved elektrokoaguleringsprocessen.

I den helt overvejende del af litteraturen, der omhandler undersøgelser af elektrokoaguleringsprocesser, er der anvendt simpelt udformede elektroder i form af enten pladeformede elektroder, stavelektroder eller rørelektroder. Elektroderne kan være udført med åbninger, der har til hensigt at styre flowmønsteret med henblik på at øge effektiviteten ved at øge/optimere turbulensen og dermed stoftransporten og kontakten mellem koagulanter og forureningskomponenter.

Til inspiration er nedenfor nævnt et par eksempler, hvor der er arbejdet med alternative udformninger.

*Hussin et al., (2017)*, har undersøgt effektiviteten til fjernelse af bly af en solcellebaseret elektrokoaguleringsteknologi baseret på elektroder udformet som perforerede zinkplader konfigureret svarende til bipolær opsætning i serie (BP-S). Der blev sammenlignet perforerede elektroder af Al, Fe, Cu og Zn, hvor zink-elektroderne viste størst effektivitet. En sammenligning mellem effektiviteten af zinkelektroder uden huller, zinkelektroder med 0,2 cm huller og zinkelektroder med 0,5 cm huller viste, at effektiviteten var størst ved anvendelse af 0,5 cm perforeringer og mindst ved anvendelse af anoder uden huller. Resultaterne ses på FIGUR 3-16.



**FIGUR 3-16.** Sammenlignende effekt af forskellige elektrode-geometrier for fjernelse af Pb(II) – (pH=5,7; C<sub>0</sub>=10 mg/l; strømstyrketæthed 0,8 mA/cm<sup>2</sup>), *Hussin et al, (2017)*.

Resultaterne beskrevet hos *Hussin et al., (2017)*, indikerer således, at perforerede elektroder kunne være en mulig udformning at teste og også, at zink kunne være et interessant – omend noget dyrere - alternativ til de traditionelle jern- og aluminiumelektroder.

*López et al., (2017)*, har testet en reaktor med anode af ståluld forbundet med rustfrit net som strømfordeler og polyethylen-net med 5mm x 5mm huller som grænse mod testvandet og katoden, der i dette tilfælde var udformet af aluminium, se FIGUR 3-17.



**FIGUR 3-17.** Anode i 3D bestående af ståluld med strømfordelende net i rustfrit stål og polyethylen-net mod vandfasen. 1) Aluminium katode, 2) Polyethylen-net, 3) Ståluld-anode, 4) Rustfrit stålnet, 5) Plastikhylster, *López et al., (2017)*.

Ståluld-anoden viste sig meget effektiv – formentlig ikke mindst på grund af den meget store aktive overflade og exceptionelt gode kontakt mellem anode og spildevand. En række komplekse forhold i forbindelse med et praktisk design af en fuldskalareaktor med en sådan anode gør det dog vanskeligt at tro på en fremtid for et sådant design.

#### 3.8 Elektrodeafstand

Afstanden mellem elektroderne i elektrokoaguleringsprocesser er en betydende parameter for elektrokoaguleringsteknologi. Generelt kan man sige, at en kort afstand mellem elektroderne er ønskelig, da den elektriske modstand øges med afstanden mellem elektroderne. Litteraturen indikerer dog, at der ved for kort afstand mellem elektroderne kan optræde begrænsningsfænomener forårsaget af reduceret transport af stof, gas og væske.

FIGUR 3-18 viser resultater fra *Dolati et al., (2017)*, der undersøgte effekten af varierende elektrodeafstand i intervallet 0,5-3,0 cm. Elektroderne var aluminiumplader, og studiet omhandlede fjernelse af bor i området 10-100 mg/l og strømstyrketætheder i intervallet 4-12 mA/cm<sup>2</sup>. Som det fremgår af figuren, blev der fundet et optimum for borfjernelse ved en afstand omkring 1 cm. Den primære elektrolyt var NaCl i en koncentration på 120 mg/l. Når afstanden mindskes – omkring optimumområdet - øges processens (energi)effektivitet som følge af forbedret ledning af den elektriske strøm. Bliver elektrodeafstanden for lille, optræder begrænsningsfænomener, der dels kan skyldes brintbobler, der ikke kan komme væk fra katodens overflade, dels være af hydraulisk karakter, hvor der sker transportbegrænsning som følge af reduceret dispersion/turbulens og dermed reduceret stoftransport bort fra elektrodefladerne, *Dolati et al., (2017)*.



**FIGUR 3-18.** Resultat fra forsøg med bestemmelse af optimal afstand mellem elektroder, *Dolati et al.*, (2017).

*Phalakornkule et al., (2010)* undersøgte betydningen af ændringer i elektrodeafstand på 5 mm, 8 mm og 12 mm i forbindelse med fjernelse af farvestoffet Reactive Blue 140. FIGUR 3-19 viser fjernelseseffektiviteten af Reactive Blue 140 og energiforbruget som funktion af elektrodeafstand og reaktionstid i en batch-drevet up-flow-reaktor med 5 par af vandrette jernelektroder forbundet i MP-P konfiguration og med en strømstyrketæthed på 4 mA/cm<sup>2</sup>. Farvefjernelsen var den samme i alle tre eksperimenter. I dette tilfælde blev fundet, at processens energieffektivitet varierede betydeligt i det undersøgte interval, og at den optimale afstand for processen var 8 mm. For opretholdelse af galvanostatiske forhold med en strømstyrketæthed på 4 mA/cm<sup>2</sup> ved henholdsvis 5 mm, 8 mm og 12 mm var det nødvendigt at benytte en spænding på henholdsvis 8V, 4V og 6V – altså med tydelige begrænsninger i energieffektiviteten i området med den mindste elektrodeafstand.



**FIGUR 3-19.** Fjernelseseffektivitet for Reactive Blue 140 og energiforbrug som funktion af elektrodeafstand og reaktionstid; Strømstyrketæthed 4 mA/cm<sup>2</sup>, jernanode, pH 9,5-9,7 og ledningsevne 850-870 µS/cm; *Phalakornkule et al., (2010).* 

*Nandi & Patel, (2013)*, undersøgte fjernelse af Brilliant Green Dye ved elektrokoagulering med aluminiumelektroder i et batchbaseret eksperimentelt set-up. Effekten af varierende elektrodeafstand i intervallet 1-3 cm med strømstyrketætheder i intervallet 7-21 mA/cm<sup>2</sup> viste, at energieffektiviteten af processen varierede betydeligt, og at den mest fordelagtige afstand var 1 cm. Også farvefjernelseseffektiviteten blev forringet markant ved stigende elektrodeafstand og konstant strømstyrketæthed. Den forringede effektivitet af processen skyldtes den forringede kontakt mellem farvestoffet og de dannede aluminiumflokke ved den øgede afstand mellem elektroderne. Tilsvarende resultater med en optimal afstand omkring 1 cm er rapporteret af *Aoudj et al., (2010), Ghosh et al., (2008), Mansoorian et al., (*2014), *Assadi et al, (2015), Hussin et al., (2017).* 

*Bouguerra et al., (2015b),* rapporterer om forsøg med fjernelse af zink fra industrielt spildevand. Ved forsøgene blev fundet en optimal elektrodeafstand på 0,5 cm.

#### 3.9 Betydende spildevandsparametre

Ledningsevne er en væsentlig spildevandsparameter, der er nødvendig for at sikre en god energieffektivitet ved elektrokoaguleringsprocessen. Det er imidlertid ikke ligegyldigt, hvilke komponenter, der sikrer denne ledningsevne, idet forskellige fænomener kan virke begrænsende på effektiviteten af elektrokoaguleringsprocessen.

Flere referencer peger på NaCl som en god komponent til at sikre ledningsevnen. I et review af *Song et al., (2017)*, fremhæves chlorid som en ønskelig komponent i elektrokoaguleringsprocesser, idet den dels sikrer en god ledningsevne - og dermed et attraktivt energiforbrug – og dels har den den yderligere positive effekt at forårsage korrosion af anoden, som øger frigivelsen af metalioner. Endvidere peges på, at chlorid reducerer dannelsen af passiverende oxidfilm på anoden. *Dolati et al. (2017)*, fandt, at et niveau omkring 50-100 ppm NaCl var tilstrækkeligt til at sikre en god fjernelse af bor ved elektrokoagulering. *Xu et al., (2017)*, finder tilsvarende en positiv effekt ved tilsætning af chlorid til et spildevand med sulfat, især med hensyn til fjernelse af Cd. Et molforhold Cl<sup>-</sup>:SO4<sup>-</sup> på 1:20 var tilstrækkeligt.

*Genuchten et al., (2017),* har - som beskrevet i Sektion 3.1 - gennemført et systematisk studie, der dokumenterer effekten af forskellige elektrolytter: chlorid, bromid, sulfat, nitrat, fosfat, bicarbonat, citrat og formiat på frigivelsen af jern fra anoden. *Genuchten et al., (2017)* påviser, at elektrolytterne påvirker elektronpotentialet ved elektrokoaguleringsprocessen forskelligt ved varierende strømstyrketæthed, og at dette er helt afgørende for effektiviteten til frigivelse af koagulant – jern(II). Chlorid dokumenteres endvidere at kunne "ophæve" den negative effekt af f.eks. nitrat og bicarbonat, og det anbefales at dosere en mindre koncentration af chlorid i tilfælde, hvor koagulantfrigivelsen afviger fra den forventede baseret på Faraday-effektiviteten – formel (1).

Et fænomen, der er nævnt flere steder i litteraturen, er forringelser i effektiviteten af elektrokoagulering over for målkomponenter forårsaget af præferentiel adsorption, hvor en uproblematisk spildevandskomponent har højere eller sammenlignelig affinitet til at blive adsorberet på de dannede koagulantflokke end de uønskede spildevandskomponenter, der er målet for renseteknologien. *Vasudevan et al., (2010)*, fandt eksempelvis ved forsøg med fjernelse af fluor, at bicarbonat virkede passiverende på anoden ved koncentrationer et sted mellem 5 ppm og 65 ppm, mens fosfat højere end 5-25 ppm virkede hæmmende på fluorfjernelsen på grund af præferentiel adsorption - ligesom også silikat ved koncentrationer højere end 2-5 ppm og arsenat i området 0,5-5 ppm. *Banerji and Chaudhari, (2016),* observerede reduceret fjernelse af arsen ved tilstedeværelse af fosfat, silikat og NOM i vandet som følge af konkurrence om adsorptions-sites på de dannede koagulantflokke.

I det aktuelle spildevand med lavt indhold af tungmetaller og lavt til moderat indhold af salte er konkurrerende indholdskomponenter med præferentiel adsorption dog næppe af afgørende betydning.

Et særligt forhold knytter sig til den mulige forekomst af partikler i spildevandet ved svigt af røggasfiltre – elektrofiltre, posefiltre mv. I et sådant tilfælde, hvor partikelkoncentrationen pludselig stiger, vil renseeffektiviteten over for tungmetallerne forventeligt falde betydeligt, med mindre produktionen af koagulant øges betydeligt. Det kan overvejes i en forsøgsperiode – hvor der arbejdes med fuldskalateknologi på Hobro Varmeværk, at monitere variationen af partikler i røggaskondensatet ved installation af et berøringsfrit turbidimeter.

#### 3.10 Karakteristika for røggaskondensat

Der er ikke i litteraturen fundet særlig meget materiale om sammensætningen af røggaskondensat fra biomassefyrede varmeværker. De i dette afsnit angivne karakteristika omfatter således data indsamlet af LicTech.

I TABEL 3-1 er gengivet data fra Fuglebjerg Forsynings varmeværk, der blev anvendt til forsøgsarbejde med kemisk fældning og filtrering i et tidligere MUDP udviklingsprojekt, *Bentzen & Kadrispahic, (2017).* TABEL 3-2 viser en række øvrige data for sammensætningen af røggaskondensat fra biomassefyrede varmeværker – før og efter rensning - indsamlet af LiqTech. Data for tungmetalkoncentrationer i kondensat fra Hobro varmeværk og Sdr. Felding varmeværk målt - i dette studie - kan findes i rapportens FIGUR 5-4 (cadmium og kviksølv) henholdsvis TABEL 6-1 (14 tungmetaller).

Som det fremgår af tabellerne, er der i de aktuelt målte tilfælde tale om temmelig lave koncentrationer – og det forventes også, at det vil være det generelle billede for de biomassefyrede varmeværker. Det eksisterende datamateriale er relativt spinkelt og yderligere indhentning af data vil være nødvendig for at få et godt indtryk af sammensætningen og variationen i sammensætningen af kondensatet med henblik på at udvikle en robust teknologisk løsning samt driftstrategier, der energieffektivt og kosteffektivt kan håndtere det aktuelle spænd i sammensætning.

De aktuelt relevante grænseværdier for hel eller delvis udledning af det rensede kondensat fremgår af TABEL 3-3.

Tungmetal	Metode	Enhed	Fødestrøm	UF	Fældning + UF	RO
Antimon (Sb)	ISO 17294-2	µg/L	2.70	2.0	<0.8	<0.10
Arsenik (As)	ISO 17294-2	µg/L	8.00	7.00	<1.0	<0.02
Bly (Pb)	ISO 17294-2	µg/L	120	0.20	<0.1	0.15
Chrom (Cr)	ISO 17294-2	µg/L	11.00	10.00	<3	<0.03
Mangan (Mn)	ISO 17294-2	mg/L	0.99	<0.02 (oxidation)	-	<0.002
Zink (Zn)	ISO 17294-2	µg/L	1,700	860	<7.0	<0.68
Kviksølv (Hg)	SS-EN 1483	µg/L	5	2.8	<0.05	<0.03
Cadmium (Cd)*	ISO 17294-2*	µg/L*	11.00*	6.00*	<1*	<0.03*
Jern total (Fe)	ICP	mg/L	0.37	<0.05 (oxidation)	-	<0.01
Olie og fedt	SS 028145	mg/L	20	<2	-	<0.1
Partikler (TSS)	EN 872	mg/L	18.00	<1	-	0

**TABEL 3-1.** Oversigt over vandkvalitetsdata fra forsøg med røggaskondensat gennemført for Fuglebjerg Forsyning, *Bentzen & Kadrispahic, (2017)*.

TABEL 3-2. Oversigt over analysedata for røggaskondensat fra biomassefyrede varmeværker

- data indsamlet af LiqTech.

Prøve	RKG	Fældning + UF	RKG	UF + GAC + RO	Fældning + UF
Lokation	Fuglebjerg	Fuglebjerg	Dalum	Dalum	Vestervig
Туре	Pilot	Pilot	Pilot	Pilot	Fuld skala (1,2 m³/h)
Antimon (µg/L)	4	1	2,7	<0,10	-
Arsen (µg/L)	36	27	8	<0,02	-
Bly (μg/L)	200	0,87	120	0,15	0,22
Cadmium (µg/L)	60	0,065	11	<0,03	0,41
Chrom (µg/L)	36	38	11	<0,03	38
Kobber (µg/L)	260	0,66	-	-	<0,5
Kviksølv (µg/L)	0,34	<0,03	0,04	<0,03	<0,03
Nikkel (µg/L)	28	3,3	-	-	1,4
Selen (µg/L)	5,2	5,2	3,8	<0,3	-
Zink (µg/L)	3400	18	1700	0,68	2300
Suspenderet stof (mg/L)	160	<0,5	18	<0,5	<0,5
рH	8,1	8,1	6,5	6,5	7,4
Alkalinitet (mg/L)	-	-	380	8,1	-
Calcium (mg/L)	-	-	25	0,04	-
Cyanid (mg/L)	-	-	0,0036	<0,001	-
Fosfor, total (mg/L)	-	-	3,7	0,01	-
Kalium (mg/L)	-	-	260	<0,05	-
Klorid (mg/L)	39	35	36	<1	79
Natrium (mg/L)	-	-	68	4,0	-
Sulfat (mg/L)	240	250	170	<0,5	150

TABEL 3-3. Miljøministeriets vejledende grænseværdier for udledning til offentligt kloaknet.

Testparameter	Enhed	Miljøministeriets vejledende grænseværdier
рН	рН	6,5-9,0
Temperatur	°C	<50
Maksimal døgnvandmængde	m <sup>3</sup>	TBD
Maksimal årsvandmængde	m <sup>3</sup>	TBD
Suspenderet stof	mg/L	<500
Bundfald efter 2 timer	mg/L	TBD
Nitrifikationshæmning ved 200 mL/L	mg/L	<20 %
Klorid	mg/L	1000
Sulfat	mg/L	<500
Bly	µg/L	<100
Cadmium	µg/L	<3
Krom	µg/L	<300
Kobber	µg/L	<100
Kviksølv	µg/L	<3
Nikkel	µg/L	<250
Zink	µg/L	<3000
∑PAH16	µg/L	<2

#### 3.11 Målbare styringsparametre for elektrokoagulering af røggaskondensat

Indledningsvist kan der peges på, at måling af spildevandets ledningsevne vil være oplagt til kontrol for energieffektivitet og Faraday-effektivitet. Hvis spildevandets ledningsevne er for lav kan signalet bruges til at øge ledningsevnen for at undgå en reduceret energieffektivitet og eventuelt til at fastholde en høj Faraday-effektivitet. Her ville det dog være endnu bedre med en direkte kloridmåling med en selektiv kloridelektrode, da der ved litteraturgennemgangen er fremkommet information om, at et vist kloridniveau er særdeles gavnligt for processens effektivitet.

pH vil være en vigtig moniterings- og styringsparameter for at sikre afløbskvaliteten. pH kan være en særdeles vigtig parameter til dels at kontrollere pH-værdien i relation til afløbskrav dels som styringsparameter for at kontrollere/optimere ladningen af udvalgte specier for det anvendte fældningsmetal (elektrodemateriale) og/eller tungmetal, der skal fjernes.

Løbende monitering af den nødvendige spænding for at fastholde en ønsket strømstyrketæthed vil kunne afsløre eventuel tilslamning/kemisk fouling af elektroder eller anden passivering gennem øget indre elektrisk modstand. Dette kunne anvendes til at igangsætte en CIP renseproces – eller manuel rensning - for at regenerere elektrodeoverfladerne.

Partikler i spildevandet vil kunne forringe renseeffekten og markant øge behovet for koagulantdosis for at sikre adsorption af tungmetallerne. Måling af turbiditet vil således kunne give nyttig information om styring til optimal afløbskvalitet ved partikler i små anlæg eller ved svigt af elektro-filtre. Anlæggets filtre vil opfange og fjerne eventuelle partikler fra røggasspildevandet, men partiklerne vil formentlig kunne optage adsorptionskapacitet hos koagulanterne og reducere kapaciteten til fjernelse af tungmetaller. Eventuelt vil en melding om partikler i røggaskondensatet kunne bruges som signal om problemer og behov for rensning af elektro- eller posefiltre?

Eventuelt kan det overvejes at teste, om en måling af redox-potentialet kan nyttiggøres i forbindelse med optimeret styring af anlæggets drift.

På baggrund af litteratur-review må det endvidere konkluderes, at valget af det overordnede mønster for styring, styrke og retning af strømstyrken synes at være et væsentligt element i bestræbelserne for at undgå/minimere passivering af elektroderne, hvilket vil være en vigtig forudsætning for at bibeholde en længerevarende god effektivitet af jernfrigivelsen og dermed af fældningsprocessen.

#### 3.12 Sammenfatning af litteraturundersøgelse

De fundamentale processer ved elektrokoagulering er i litteraturen velbelyst – omend meget komplekse. Ved anvendelse af jernelektroder frigives divalent jern - Fe<sup>2+</sup> - som alt afhængigt af den kemiske sammensætning af elektrolytten enten reagerer med ilt i væsken og fælder ud som jernhydroxid eller reagerer i den divalente form med andre komponenter i væsken.

De udfældede jernforbindelser kan binde sig til forureningskomponenter i væsken og efterfølgende fjernes ved filtrering.

Ved elektroden, der fungerer som anode, frigives metalioner – i det aktuelle projekt ferro-ioner, mens der ved katoden dannes brint og hydroxyl-ioner, hvilket øger pH lokalt tæt ved elektroden.

I områderne tæt ved elektroderne opstår der som følge af transportbegrænsninger koncentrationspolarisering, der kan forårsage lokale mikro-miljøer, der afviger stærkt fra forholdene i bulkvæsken. Et typisk eksempel vil være lokalt forhøjet pH ved katoden med efterfølgende udfældning på/ved elektroden med forringet effektivitet af processen til følge. Det er derfor vigtigt at tilstræbe høj turbulens ved elektrodeoverfladerne. For at opnå slitage af begge elektroder og som middel til at reducere passiveringsfænomener er det vigtigt at drive teknologien med polskifte, så elektroderne fungerer skiftevis som anode og katode. Polskiftet kan også kombineres med pauser uden polspænding mellem polskifterne, hvorved passiveringen mindskes gennem den løbende hydrauliske reduktion af den uhensigtsmæssige koncentrationspolarisering i grænselaget mod elektroderne i perioderne uden polspænding.

I litteraturen er undersøgt en række faktorer til optimering af processen. Disse omfatter blandt andet:

- Elektrodeafstand
- Elektrodemateriale
- Elektrodeudformning
- Strømstyrketæthed
- Strømmønster (DC m/u polskifte, pulserende DC m/u polskifte, forskudt AC med polskifte),
- Hydraulisk optimering ved turbulens
- Reaktorudformning.

Sammenfattende viser litteraturundersøgelsen, at elektrokoagulering er en særdeles kompleks proces/teknologi, der involverer et samspil mellem en række mekanismer, og hvor mikro-miljøet tæt ved elektroderne spiller en betydelig rolle. Passivering af elektroderne og kemisk fouling er fænomener af afgørende betydning, primært fordi de kan reducere effektiviteten af processen betydeligt - men også fordi de øger energiforbruget. Det er således vigtigt, at der sikres en god balance mellem elektrokemi og hydraulik, hvor den frigivne koagulant fjernes fra elektrodeoverfladen gennem turbulente forhold og transporteres væk fra elektroderne ud i bulkfasen, hvor den reagerer med forureningskomponenterne uden at forårsage kemisk fouling på og ved elektroderne.

Der er ikke i litteraturen fundet mange data for sammensætningen af spildevand/kondensat fra biomassefyrede varmeværker. Indsamlede data for danske varmeværker er sammenstillet. Som det fremgår af data, er der stor variation i sammensætningen og koncentrationsniveauer – blandt andet påvirket af biomassen og lastforholdene på varmeværket ved prøvetagning. En væsentlig pointe fra litteratursøgningen er, at betingelserne for elektrokoagulering i mange tilfælde kan forbedres ved moderat øgning af kloridkoncentrationen.

### 4. Forsøgsopstilling og forsøgsarbejde i laboratoriet

Dette kapitel giver et overblik over det anvendte forsøgsudstyr samt beskriver en række forsøgsaktiviteter, der er gennemført i laboratoriet med henblik på at karakterisere testreaktorens performance og belyse en række effekter, som på basis af litteraturreview vurderes at være afgørende for processens effektivitet. Eksempler på dette er: Bestemmelse af Faraday effektivitet, Sammenhænge mellem strømstyrke og spænding ved varierende ledningsevne, Ohmsk modstand i systemet, Effekt af øget hydraulisk flow på performance, Effekt af varieret elektrodeafstand. Herudover er givet en beskrivelse af arbejdet med at udvikle en matematisk model til simulering af de hydrauliske og procesmæssige forhold i den elektrokemiske reaktor.

#### 4.1 Forsøgsopstilling

FIGUR 4-1 illustrerer forsøgsopstillingen, som den blev sat op til de indledende forsøg. Forsøgsopstillingen omfatter et reservoir med røggaskondensat eller kunstigt spildevand med tungmetaller, en pumpe og en flowmåler, der i en kendt mængde tilfører spildevandet fra reservoir til en elektrokoaguleringscelle, der er tilsluttet en strømkilde med variabelt output. Efter behandling i cellen afleveres det behandlede vand i en afløbstank, hvor der er mulighed for at undersøge en eventuel effekt af efterkoagulering. Denne tank kan være med eller uden omrøring.

Den i FIGUR 4-1 skitserede elektrokoaguleringscelle er opsat som MP-P (mono-polær parallelopkobling) elektrokoaguleringscelle – her illustreret med 12 kamre. Der er til gennemførelse af projektet udviklet og produceret en dedikeret, avanceret styringsenhed, der er i stand til at levere jævnstrøm såvel som vekselstrøm med forskellige styringsmønstre. I figuren er vist opsætning med jævnstrøm, som oftest blev benyttet gennem perioden med indledende forsøgsarbejde.

I FIGUR 4-2 er vist et foto af forsøgsopstillingen, hvor elektrocellen, der er konfigureret som en "filterpresse-model", indeholder syv kamre, der er opdelt af fire anoder og fire katoder. Spildevandet tilledes i den ene ende og passerer gennem elektrokoaguleringscellen fra kammer til kammer via spalter i elektroderne, som vist i FIGUR 4-3.

Tværsnittet af elektrokoaguleringscellen er 10x10 cm – svarende til elektrodernes areal – og volumen af cellen kan så varieres gennem antallet af elektroder/kamre. Herudover kan volumen af elektrokoaguleringscellen varieres ved at variere tykkelsen af afstandsstykkerne, hvorved det således også er muligt at teste effekten af varieret afstand mellem elektroderne



FIGUR 4-20. Diagram for forsøgsopstilling ved indledende forsøg med elektrokoagulering.



**FIGUR 4-21.** Foto af forsøgsopstilling med tilløbspumpe, flowmåler og elektrokoaguleringscellen monteret med 8 elektroder (7 kamre).

FIGUR 4-3 viser et længdesnit gennem elektrokoaguleringscellen, der her er forsynet med fire anoder og fire katoder. Kondensatet tilledes i et kammer i den ene ende, hvorfra det passerer cellen via spalter i elektroderne, som leder kondensatet i et S-mønster til et opsamlingskam-

mer i den anden ende, hvorfra der er afløb af det behandlede kondensat. Hensigten er at tilstræbe en høj væskehastighed langs elektrodefladerne for at reducere grænselagsfænomener og modvirke tendenser til fouling og afsætning af belægninger på elektrodefladerne, som vil kunne påvirke frigivelsen af jern fra elektroderne og mindske kontakten mellem koagulanter fra elektroderne og væskens indhold af tungmetaller.



**FIGUR 22.** Skitse af S-flowmønster gennem elektrokoaguleringscellens syv kamre styret af spalteåbninger gennem elektroderne, *Christensen et al., 2018*.

Det kan være ønskeligt at øge væskehastigheden gennem elektrokoaguleringscellen for at nedbryde eventuelle procesbegrænsende grænselag langs elektrodeoverfladerne uden derved at forkorte den hydrauliske opholdstid (procestiden). For at opnå dette kan forsøgsopstillingen forsynes med en recirkuleringspumpe. Et diagram for en sådan forsøgsopstilling er vist i FIGUR 4-4. Ved forsøgsarbejdet er arbejdet med recirkuleringsflow i intervallet 100-5.000 L/h.



**FIGUR 23.** Eksperimentelt set-up med recirkulering af flow gennem elektrokoaguleringscellen via pumpe 2 for øget turbulens og væskekontakt ved elektrodernes overflade.

#### 4.2 Variation i strømmønstre

Til gennemførelse af projektet er der udviklet og produceret en specialdesignet kontrolenhed. Ved hjælp af denne kontrolenhed er det muligt at styre den elektriske strøm, der tilføres elektrokoaguleringsenheden. Enheden kan forsyne cellen med enten vekselstrøm (AC) – med variabel frekvens - eller jævnstrøm (DC). Enheden kan levere fastholdt strømstyrke eller spænding og kan endvidere indstilles til polvending med forud valgte intervaller. Endelig kan enheden kombinere disse muligheder med at levere pulserende strøm – altså strøm med indlagte pauser.

FIGUR 4-5 viser to eksempler med varieret strømmønster, som er blevet testet ved projektet. Øverst ses den alternerende DC og nederst er vist den forskudte AC med polvending.

Årsagen til, at der arbejdes med polvending, er dels at sikre, at alle elektroder tæres ens ved driften, idet de alle frigiver lige meget jern. Herudover tilstræbes det på den måde, at mikromiljøet omkring elektrodeoverfladerne varierer, hvilket kan medvirke til at reducere problemer med fouling på elektroderne. Eksempelvis kan hydroxidudfældninger på/ved anoden, hvor der frigives hydroxylioner, som forårsager basiske forhold, mindskes, når de dannede hydroxylioner i hver anden fase efter polvending eller indlagt pause i strømtilførslen fortyndes ud i bulkfasen.



**FIGUR 24.** Eksempler på strømmønstre, der er benyttet ved laboratorie- og pilotforsøg. Alternerende DC øverst og alternerende forskudt sinus nederst. Blå kurver er spænding, mens røde kurver er strømstyrke.

#### 4.3 Faraday effektivitet

Den væsentligste parameter til karakterisering af en elektrokoaguleringscelles drift er Faradayeffektiviteten, da den beskriver effektiviteten af cellen til frigivelse af koaguleringsmidlet – her jern.

I FIGUR 4-6 er vist resultaterne fra en måleserie til bestemmelse af jernfrigivelsen under varierende strømstyrkedensitet (DC) i intervallet 0,5-10 mA/cm<sup>2</sup> og for varierende værdier af forholdet mellem sulfat og klorid i vandet. Sulfat/klorid-forholdet blev varieret i intervallet 0,18-2,74 mol SO<sub>4</sub>/mol Cl. Baseret på den aktuelle og den teoretisk beregnede jernfrigivelse kan Faradayeffektiviteten beregnes.

Som det ses af figuren, viser resultaterne, at i takt med øget strømstyrkedensiteten, øges også frigivelsen af jern til vandet, og sammenhængen mellem frigivet jern og strømstyrkedensitet er tilnærmet lineær. Figurerne viser data for teoretisk beregnet jern ved 100 % effektivitet, samt
jernindholdet målt med Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) og udvalgte check-analyser med Inductively Coupled Plasma analyse (ICP).

Det indsatte foto illustrerer, hvorledes de forskellige strømstyrkedensiteter visuelt påvirker farven af væsken gennem den frigivne mængde jern.

Det ses, at resultaterne generelt viser god overensstemmelse mellem teoretisk beregnede og målte koncentrationer.



**FIGUR 25.** Resultater fra forsøg med bestemmelse af jernfrigivelsen fra elektroderne som funktion af strømstyrkedensitet (DC) – teoretisk beregnede værdier og analyseresultater (Blå punkter "Measured" er målt med AAS og røde cirkler "Esbjerg" er målt med ICP mens de røde punkter viser den teoretisk beregnede værdi ved Faraday effektivitet på 100%). Molforholdet:

SO<sub>4</sub>/Cl er varieret i intervallet 0,18-2,74 mol/mol. Det indsatte foto illustrerer visuelt koncentrationen af frigivet jern ved de forskellige strømstyrkedensiteter i intervallet 0-10 mA/cm<sup>2</sup>.

FIGUR 4-7 viser data fra samme forsøgsserie som vist i FIGUR 4-6, men hvor figuren til venstre viser den observerede Faraday effektivitet som funktion af mol-forholdet mellem sulfat og klorid, og figuren til højre viser Faraday effektiviteten målt ved de forskellige strømstyrketætheder for fastholdt molforhold:  $SO_4/CI = 0.63$ .

Af figuren til venstre fremgår det, at Faraday effektiviteten falder fra ca. 100% ved det laveste SO<sub>4</sub>/Cl molforhold til ca. 85% ved det højeste molforhold. Dette resultat er således i god overensstemmelse med resultater fra litteraturundersøgelsen, der også pegede på øget klorid som en metode til øget proceseffektivitet. Bemærk at y-aksen starter 84% og at resultaterne således ligger i de øverste 15% af effektivitetsskalaen.

Af FIGUR 4-7 til højre ses det, at den observerede Faraday effektivitet ved SO<sub>4</sub>/Cl forhold på 0,63 mol/mol er stort set uændret omkring 90% ved de forskellige strømstyrketætheder. Bemærk igen at data ligger i de øverste 15% af effektivitetsskalaen, y-aksen.



**FIGUR 26.** Resultater fra forsøg med måling af Faraday effektivitet ved forskellige molforhold mellem sulfat og klorid (til venstre) og ved forskellige strømstyrketætheder for fastholdt molforhold:  $SO_4/CI = 0,63$  (til højre). Bemærk at y-aksen er forskudt ved begge figurer.

FIGUR 4-8 viser et andet sæt resultater fra en bestemmelse af Faraday effektivitet i en 2.000 mg/L NaCl opløsning. Figuren viser dels fem bestemmelser for hvert punkt og dels middelværdien optegnet med rødt.

Som det fremgår, viser figuren her et lidt andet billede, hvor effektiviteten stiger med stigende teoretisk jernkoncentration forårsaget af øget strømstyrketæthed. Den gennemsnitlige effektivitet stiger mod et niveau omkring 85-90%, som også blev observeret ved tidligere forsøg. Spredningen i måledata for de fem bestemmelser af Faraday effektiviteten er dog som det fremgår af figuren betydelig for de lave strømstyrketætheder.



**FIGUR 27.** Resultater fra et forsøg med bestemmelse af Faraday effektivitet ved DC og teoretisk forventet jernfrigivelse i området 2-50 mg Fe/L.

#### 4.4 Varieret elektrodeafstand

I forsøgslaboratoriet er gennemført forsøgsarbejde til belysning af sammenhænge mellem spænding og strømstyrke ved forskellige elektrodeafstande.

Ved tre elektrodeafstande – henholdsvis 13, 18 og 31 mm - er den resulterende spænding målt for fastholdt DC strømstyrke i intervallet 0,5-4,8 A. Sammenhængen mellem den påtrykte strømstyrke og den resulterende spænding ved de forskellige elektrodeafstande er vist i FI-GUR 4-9.



**FIGUR 28.** DC forsøg til belysning af sammenhæng mellem spænding (y-akse) og strømstyrke (x-akse) ved forskellig elektrodeafstand. Blå/nederste: 13 mm, Rød/midterste: 18 mm, Sort/øverste: 31 mm.

Ved at indskyde et ohm-meter i forsøgsopstillingen måltes den ohmske modstand ved henholdsvis 13 mm spacer og 18 mm spacer i forsøgsopstillingen. I TABEL 4-1 er vist de målte værdier for den således målte ohmske modstand samt forholdet mellem de geometriske afstande og forholdet mellem de ohmske modstande. I tabellen er endvidere anført de observerede hældninger fra forsøget illustreret i FIGUR 4-9, som repræsenterer ohmske modstande i dette V/I diagram. Som det fremgår af tabellen er der god overensstemmelse mellem de geometriske forhold og de tilhørende forhold mellem de observerede modstande. Der kan således – for uændret hydraulisk belastning – i det undersøgte område tilnærmet antages direkte proportionalitet i beregning af den elektriske modstand som funktion af elektrodeafstanden.

**TABEL 4-4.** Sammenligning af det geometriske forhold mellem elektrodeafstande og den elektriske modstand - dels målt ved ohm-meter dels bestemt ud fra hældning af V/I-kurver (FIGUR 4-9).

	13mm	18mm	31mm	Forhold geo- metrisk	Forhold mod- stand
Målt modstand	3.82 Ohm	5.53 Ohm	-	1.38	1,45
Bestemt ud fra hældning af V/I data	0,91	1,27	-	1,38	1,41
Bestemt ud fra hældning af V/I data	0,91	-	2,00	2,38	2,21

#### 4.5 Varieret saltkoncentration

FIGUR 4-10 viser data fra et DC forsøg med formålet at karakterisere sammenhængen mellem spænding og strømstyrke ved varierende saltkoncentration. Figuren illustrerer den lineære sammenhæng mellem spænding og strømstyrke - således øges strømstyrken med en faktor to for fastholdt spænding, - når koncentrationen af NaCl øges med en faktor to svarende til en fordobling af ledningsevnen – eller en halvering af den elektriske modstand.





FIGUR 4-11 viser resultater fra en forsøgsserie, hvor der er gennemført forsøg med drift af elektrokoaguleringscellen med kunstigt spildevand ved seks forskellige ledningsevneværdier i intervallet 0,916-2,164 mS/cm. For et antal strømstyrker i intervallet 0-10 A er aflæst den resulterende spænding, hvorefter den aktuelle modstand er beregnet ud fra Ohms lov. Konduktansen er den reciprokke modstand:

V = R \* I = I/G, hvor G er konduktansen – eller den reciprokke modstand 1/R

I FIGUR 4-11 er afbildet de samhørende værdier af strømstyrke og konduktans. Som det fremgår af figuren observeres stigende konduktans med øget strømstyrketæthed – med markant udfladende tendens i området 2-4 A eller ca. 3-6 mA/cm<sup>2</sup>. Ud fra figuren kan det ses, at kurverne for samhørende værdier af strømstyrke og konduktans som forventet forløber omtrent med proportionalitet med de testede ledningsevner – altså ca. dobbelt så høj konduktans (svarende til ca. halvt så stor modstand), når ledningsevnen fordobles.



**FIGUR 30.** Konduktansen - den reciprokke modstand – afbildet som funktion af strømstyrken for seks forskellige ledningsevneværdier i intervallet 0,9-2,2 mS/cm.

FIGUR 4-12 viser de ud fra måledata beregnede cellekonstanter for elektrokoaguleringscellen i den aktuelle opstilling med otte elektrodeplader og sammenholder disse data med den teoretisk forventede cellekonstant – altså det aktive elektrodeareal divideret med elektrodeafstanden. Af figuren fremgår, at de observerede cellekonstanter ligger betydeligt under den forventede værdi, og den observerede modstand i elektrokoaguleringscellen er således betydeligt højere end den teoretisk forventede – omkring dobbelt så høj ved strømstyrketætheder over ca. 3 mA/cm<sup>2</sup>.



FIGUR 31. Beregnede cellekonstanter på baggrund af forsøgsdata for varierende ledningsevne og strømstyrke.

### 4.6 Forsøg med varieret hydraulisk belastning

Et vigtigt element i karakteriseringen af elektrokoaguleringscellen er belysning af indflydelsen af eventuelle effektivitetsbegrænsende grænselagseffekter forårsaget af hydrodynamikken ved elektrodeoverfladerne. Der blev derfor gennemført forsøgsaktiviteter til belysning af forholdet mellem anvendt strømstyrke og den tilhørende spænding for varierende hydraulisk belastning af cellen. Såfremt det var muligt at reducere en eventuel øget elektrisk modstand ved elektrodeoverfladerne, ville det komme til udtryk gennem en reduceret spænding ved øget flow.

FIGUR 4-13 viser resultater fra et forsøg til belysning af den mulige effekt på den indre elektriske modstand ved øget flow. Elektrokoaguleringscellen blev belastet med fem stigende hydrauliske belastninger i intervallet fra 29 L/h til 555 L/h, mens sammenhængen mellem strømstyrke og spænding blev observeret i intervallerne 0-10 A og 0-30 V.

Som det fremgår af figuren observeres omtrent identisk lineær sammenhæng i hele flow-intervallet, og der kan således ikke i det undersøgte flowområde observeres nogen reduktion af betydning i den indre modstand gennem øget flow i det undersøgte flowområde.



**FIGUR 32.** Resultater fra DC-forsøg med øget flow som middel til at reducere en eventuel indre modstand i elektrokoaguleringscellen.

Ved nogle af de senere afviklede forsøg i pilotskala er det forsøgt at øge recirkulationsflow betydeligt i forhold til de i ovenstående figur benyttede flow.

#### 4.7 Visuel vurdering af elektrodefouling/passivering

Ved gennemførelsen af forsøgsarbejdet blev der løbende foretaget visuelle observationer og fotodokumentation af elektrodernes udseende. Dette er vigtigt for eventuelt at kunne identificere forskelle i de passiveringsfænomener, som kan optræde ved elektrokoagulering.

FIGUR 4-14 viser eksempelvis dannelse og akkumulering af et løst og porøst orange lag, der hovedsagelig består af rust. Et sådant lag vil øge den elektriske modstand og vil reducere nyttiggørelsen af det fra elektroderne frigivne jern, idet det ikke opblandes med vandfasen. Ud over det karakteristiske orangerøde lag, der kunne have en mere eller mindre fastsiddende karakter, og som kunne være mere eller mindre porøst, blev også observeret sorte lag på elektroderne, som undertiden kunne være lette at skylle af og undertiden skulle skrubbes og gnubbes af.

Med henblik på at mindske de procesbegrænsende grænselagseffekter, som er illustreret på figuren, er ved forsøgsarbejdet gennemført forsøg med kraftig recirkulering for at øge turbulensen langs elektrodeoverfladerne for at reducere polariseringseffekter og øge opblandingen i grænselagene. Recirkuleringsgrader på 5-50 gange den hydrauliske belastning er testet. Med en typisk hydraulisk belastning 100 l/h har dette resulteret i recirkuleringsflow i 500 l/h op til 5.000 l/h.

Ud over at arbejde med optimering af de hydrauliske forhold, er der arbejdet med test af forskellige strømmønstre kombineret med polskifte med henblik på at mindske passiveringseffekter forårsaget af uønsket akkumulering af frigivet og reageret jern ved de enkelte elektrodeoverflader.



**FIGUR 33.** Foto af det løse røde foulinglag, der over tid dannedes på elektroderne ved forsøgene, og som reducerede processens effektivitet. Ved forsøgene blev observeret løse såvel som mere fastsiddende lag- ligesom der også blev observeret sorte udfældningslag, der typisk var fastsiddende. Det afrevne løse, røde lag bundfældede og blev akkumuleret på bunden af de enkelte EC-celler, som det ses til højre på figuren.

### 4.8 Modelsimulering af de hydrauliske forhold i reaktoren

Med henblik på at forbedre forståelsen af elektrokoaguleringsprocessen til brug for teknologioptimering og opskalering af teknologien er gennem projektet opbygget en proceshydraulisk model ved brug af simuleringsværktøjet COMSOL Multiphysics. Den indledende konceptudvikling er sket i samarbejde med AAU.

I FIGUR 4-15 er vist et foto af reaktoren til venstre og til højre en 3D-version med 8 elektroder opbygget i COMSOL og benyttet til processimulering.



**FIGUR 34.** Til venstre foto af elektrokoaguleringsreaktoren og til højre en 3D-genereret afbildning af den modellerede reaktor, *Christensen et al., 2018.*  For at sikre en retvisende simulering af de aktuelle forhold er udviklet et beregningsnet, med varierende finhed, der sikrer en god opløsning - også i områder, hvor der forekommer skarpe kanter og store gradienter i flowhastighed.

Simulering af de hydrauliske forhold i reaktoren er foretaget i både 3D model og 2D-model, idet flowforholdene i tilløbs- og afløbskammer ikke kan simuleres korrekt ved brug af en 2D model.

FIGUR 4-16 viser et strømlinjeplot gennem reaktoren ved modellering i 3D-model med flow svarende til 1 L/min. Som det ses af plottet, recirkuleres strømlinjerne i tilløbs- og afløbskamrene, mens flow gennem elektrodekamrene flyder med strømlinjerne parallelt i S-form gennem reaktoren. Idet strømningsmønsteret i elektrodekamrene således er ensartet over tværsnittet som følge af, at tilløb og afløb til disse kamre foregår over hele bredden, er de efterfølgende proceshydrauliske simuleringer foretaget med en 2D-model.





Den tilgrundliggende hydrauliske del af de proceshydrauliske simulering i 2D er for et flow på 1 L/h illustreret i FIGUR 4-17, der viser et billede af hastighedsfordelingen over reaktorens elektrodekamre ved et flow på 1 L/min. Beregninger viser, at der ved denne belastning er tale om laminare strømninger langs elektroderne.

Ved kombination af modellering af flow og elektrokemiske processer i reaktoren er det muligt at få et indblik i fordelingen af hovedkomponenterne i den elektrokemiske proces – altså Fe<sup>2+</sup> og OH<sup>-</sup> ved stationær drift af reaktoren. Dette er gjort for forskellige driftsparametre for den elektrokemiske proces og variationer i den hydrauliske belastning. Et eksempel er vist i FIGUR 4-18, der illustrerer situationen ved et hydraulisk flow på 1 L/min og strømstyrke 1 A – sva-rende til en strømstyrketæthed på 1,4 mA/cm<sup>2</sup>.

Som det ses af figuren, er der store gradienter i koncentrationen af de to komponenter med afstanden fra de respektive elektroder – og begrænset opblanding med bulkvæsken. Denne akkumulering langs elektrodeoverfladerne er aktivt medvirkende til den observerede kemiske fouling af elektroderne.

De to komponenters reaktioner med andre indholdsstoffer i væsken - som f.eks. oxidation af ferro til ferri og udfældning af jernhydroxid – er ikke medtaget i den proceskemiske model, så de konkrete afbildede værdier skal tages med et gran salt. Simuleringen illustrerer imidlertid tilstedeværelsen og dermed betydningen af disse grænselagsfænomener samt behovet for øget borttransport af produkterne af de elektrokemiske processer fra elektrodeoverfladen til bulkvæsken.



**FIGUR 36.** Resultat af 2-D modelleret flow gennem reaktorcellen. Denne flowmodel er benyttet ved de efterfølgende proceshydrauliske modelleringer – farveskalaen angiver flowhastigheden i mm/sec, *Christensen et al., 2018.* 



**FIGUR 37.** Resultater fra proceshydraulisk modellering af koncentrationerne i reaktoren af Fe<sup>2+</sup> (til venstre) og OH<sup>-</sup> (til højre) ved drift af reaktoren med DC på 1A og et flow på 1 L/min, *Christensen et al., 2018.* 

Ved at inkludere de forskellige fald i potentialudviklingen mellem elektroderne er det muligt at beregne den teoretiske sammenhæng mellem den anvendte strømstyrke og den nødvendige spænding til drift af elektrokoaguleringscellen under givne driftsforhold.

I FIGUR 4-19 er vist denne beregnede teoretiske sammenhæng mellem strømstyrke og anvendt spænding. I samme figur er illustreret resultater fra forsøg med varieret strømstyrke og observeret resulterende spænding under tilsvarende driftsforhold for den elektrokemiske proces. Som det fremgår, er der ikke hysterese ved det eksperimentelle forsøg og resultaterne kan derfor betragtes som værdier for en proces i ligevægt.

Der observeres således en markant forskel mellem de teoretiske resultater og de opnåede eksperimentelle resultater, idet den nødvendige spænding i praksis ligger omkring en faktor to over den teoretisk forventede. Tilsvarende resultater er fundet ved andre forsøgsaktiviteter i projektet. En mulig forklaring kan være tilstedeværelsen af brintbobler i væsken og på elektrodepladerne, som vil øge modstanden i elektrolytten.



**FIGUR 38.** Sammenhæng mellem spænding og strømstyrke fra forsøgsarbejde sammenlignet med den modellerede sammenhæng ud fra beregnede bidrag til spændingsopbygningen ved en given fastholdt strømstyrke, *Christensen et al., 2018.* 

#### Strømstyrke (A)

Den udviklede simuleringsmodel er anvendt til en række simuleringer og vil blive et vigtigt værktøj for LiqTech i forbindelse med det fortsatte arbejde med opskalering af elektrokoaguleringsteknologien.

#### 4.9 Sammenfatning af laboratorieforsøg

Der er gennemført en lang række forsøg med elektrokoagulering i LiqTech's forsøgslaboratorium. Forsøgene er gennemført for at karakterisere den valgte udformning af processen samt etablere erfaring med drift og optimering af processen og sikre et godt grundlag for design og gennemførelse af de efterfølgende forsøg i pilotskala.

Ved forsøgsarbejdet er anvendt en forsøgsopstilling, hvor elektrocellen er konfigureret som en "filterpresse-model" opsat i MP-P (mono-polær parallelopkobling) med syv kamre, der er adskilt af fire anoder og fire katoder.

Til gennemførelse af projektet er der udviklet og produceret en specialdesignet kontrolenhed, der kan styre den elektriske strøm, som tilføres elektrokoaguleringsenheden – og variere strømmønsteret – DC, AC, forskudt AC, polvending, pulser, mv.

Ved forsøgsarbejdet i laboratorieskala er helt overvejende arbejdet med karakterisering af reaktoren ved belastning med konstant DC og styret strømstyrke. Ved bestemmelsen af Farayday effektiviteten under konstant DC fandtes typisk værdier omkring 80-100%. En faldende værdi ved øget sulfatindhold i forhold til kloridindholdet blev observeret.

Forsøg med varieret elektrodeafstand og konstant DC viste en lineær sammenhæng mellem ohmsk modstand og elektrodeafstand. Det undersøgte område dækkede intervallet 13-31 mm.

Forsøg med varierende saltkoncentration for fastholdt elektrodeafstand viste lineær sammenhæng mellem strømstyrke og spænding, og der blev observeret en ohmsk modstand, der var proportional med ledningsevnen.

Ved bestemmelse af reaktorens cellekonstant fandtes en cellekonstant, der var ca. 50% af den teoretisk beregnede – svarende til, at den ohmske modstand i reaktoren var ca. dobbelt så stor som den teoretisk forventelige.

Forsøg med undersøgelse af effekten af at drive anlægget med varierende hydrauliske forhold ved elektrodeoverfladerne - etableret via recirkulering af spildevandet og under anvendelse af konstant DC - viste en uændret lineær sammenhæng mellem V og I. Der kunne således ikke konstateres nogen reduceret ohmsk modstand ved øgning af recirkuleringen i intervallet 100-500 L/h.

Der er udviklet en simuleringsmodel for elektrokoagulering i software-værktøjet COMSOL Multiphysics. Dette modelværktøj forventes at blive centralt i forbindelse med fremtidig opskalering af elektrokoaguleringsteknologien. Modellen understøttede, at der ved forsøg observeres en betydeligt højere elektrisk modstand end der forventes teoretisk.

# 5. Forsøg med spildevand fra Hobro varmeværk

Ved Hobro varmeværk blev gennemført en forsøgsserie i seks faser af en uges varighed med varierende forsøgsbetingelser. De varierede forsøgsparametre omfattede: elektrodeafstand, strømmønster, frekvens og strømstyrke. Forsøget blev gennemført uden at recirkulere spildevandet gennem reaktoren for at etablere en basis performance uden hydraulisk optimering. Pilotforsøgene fokuserede på fjernelse af kviksølv og cadmium. Ved afslutningen af forsøgene blev der gennemført indledende forsøg med optimering af performance ved anvendelse af recirkulering.

#### 5.1 Forsøgsprogram Hobro varmeværk

På FIGUR 5-1 er vist et oversigtsdiagram for kondensatbehandlingsanlægget, som er leveret til Hobro varmeværk af LiqTech A/S. Kondensat opsamles i en buffertank, hvorfra det pumpes til en fældnings- og koaguleringstank, hvor det tilsættes FeCl<sub>3</sub> og NaOH. Fra koaguleringstanken pumpes kondensatet gennem et keramisk filter, der frafiltrerer de partikulære forureninger – udfældede metaller m.v. og udleder det polerede/filtrerede spildevand. De frafiltrede partikelforureninger sedimenteres og ledes til en filterpresse, hvorfra filterkagen efterfølgende slutdisponeres som tungmetalholdigt slam.



**FIGUR 39.** Oversigtsdiagram for spildevandsanlæg på Hobro varmeværk, *Christensen et al.* 2018.

I perioden uge 1 til uge 6 2021 blev der gennemført pilotforsøg med elektrokoagulering på spildevandet fra Hobro varmeværk. Anlægget bestod af en tilløbspumpe, der forsynede anlægget med spildevand fra kondensatbuffertanken. Via et flowmeter blev kondensatet tilledt elektrokoaguleringscellen, der blev styret af den specialdesignede kontrolenhed. Efter behandling og prøvetagning blev kondensatet ledt tilbage til buffertanken. Som følge af forsøgsanlæggets begrænsede kapacitet i forhold til fuldskalaanlæggets kapacitet havde dette ingen betydende indflydelse på kvaliteten af kondensat til forsøgsanlægget.

Den hydrauliske belastning gennem testperioden var 100 l/h, og pilotanlægget blev drevet uden recirkulering. Tilløbsprøver blev taget fra kondensatbuffertanken, og afløbsprøverne blev filtreret gennem 0,22 µm filter, inden de blev sendt til laboratorie for analyse.

På baggrund af resultaterne fra de indledende test af effekten af de forskellige strømmønstre er udvalgt tre mønstre til test over forsøgsperiodens seks uger. Herudover er effekten testet ved to elektrodeafstande – henholdsvis 13 mm og 18 mm og to strømstyrkedensiteter - henholdsvis 1,83 mA/cm<sup>2</sup> og 2,8 mA/cm<sup>2</sup>. En oversigt over forsøgsbetingelserne er vist i TABEL 5-1.

	Strømmønster	Frekvens	Elektrodeafstand	Strømstyrketæthed	Flow
Uge 1	DC	x	1,8 cm	1,83 mA/cm <sup>2</sup>	100 L/h
Uge 2	Alt-AC	1000	1,8 cm	1,83 mA/cm <sup>2</sup>	100 L/h
Uge 3	Alt-AC	0,1	1,8 cm	1,83 mA/cm <sup>2</sup>	100 L/h
Uge 4	Alt-AC	1000	1,3 cm	1,83 mA/cm <sup>2</sup>	100 L/h
Uge 5	Alt-AC	1000	1,3 cm	2,8 mA/cm <sup>2</sup>	100 L/h
Uge 6	Alt-AC	1000	1,3 cm	2,8 mA/cm <sup>2</sup>	125 L/h

TABEL 5-1. Oversigt over de seks testfaser ved pilotforsøg hos Hobro varmeværk.

Forud for hver af de seks forsøgsfaser blev elektrokoaguleringscellen adskilt, og alle elektroder blev visuelt vurderet og fotodokumenteret samt vasket og renset for udfældninger og skrubbet med ståluld for at sikre et ensartet udgangspunkt for forsøgene.

FIGUR 5-2 viser variationen i konduktiviteten for kondensatet gennem forsøgsperioden. Konduktiviteten varierer i forsøgsperioden i intervallet 891-2054 µS/cm – hvilket med den aktuelle saltsammensætning svarer til, at koncentrationen af salte i kondensatet typisk ligger i området 400-1.000 mg/l. Det høje peak i uge 4 prøve 2 viser, hvorledes konduktiviteten i kondensatet kan variere under opstart af en fyringskedel.

Den faktor i forbindelse med elektrokoaguleringsprocessen, som variationen i konduktiviteten yder størst indflydelse på, er den spænding mellem elektroderne, som er nødvendig for at opretholde den fastlagte strømstyrketæthed. Der eksisterer en lineær sammenhæng mellem konduktiviteten og spændingen for fastholdt strømstyrke. Ud fra den aktuelle forsøgsopstilling og det valgte forsøgsprogram vil der forventes en variation i spændingen i intervallet 8-16 Volt i det observerede konduktivitetsområde.

Figuren viser konduktiviteten i kondensatet før og efter EC-behandlingen. Som det ses af figuren sker der en meget lille ændring i konduktiviteten ved EC-behandlingen.



**FIGUR 40.** Variationer i konduktiviteten før og efter EC behandling i kondensat fra Hobro varmeværk, uge 1-6 i 2021.

FIGUR 5-3 viser den målte pH værdi i kondensat fra Hobro varmeværk før og efter elektrokoagulering gennem forsøgsperioden.



**FIGUR 41.** Variationer i pH i kondensat fra Hobro varmeværk, uge 1-uge 6 2021 – målinger før og efter behandling med elektrokoagulering.

pH i kondensatet ligger således i det neutrale område med hovedparten af værdierne i området 6,9-7,5. pH-stigningen ved elektrokoaguleringen har været meget behersket – typisk omkring 0,05 enheder. Den lave pH-værdi i prøve 2 i uge 2 skyldes et under prøvetagningen igangværende CIP-program, hvor der blev anvendt syre. Gennem forsøgsperioden er der i hver af de seks forsøgsfaser udtaget 3-4 sæt prøver fra tilløb til og afløb fra elektrokoaguleringscellen. Alle prøver er analyseret for kviksølv og cadmium, idet det er valgt i denne undersøgelse at fokusere på disse tungmetaller. Forud for analyse er afløbsprøverne filtreret gennem 0,45 µm filter.

FIGUR 5-4 viser en oversigt over variationerne i koncentrationerne af disse tungmetaller i det ubehandlede kondensat. Koncentrationen af kviksølv ligger i intervallet 0,036-1,960 µg/l, mens koncentrationen af cadmium ligger i intervallet 0,177-0,797 µg/l. Som det fremgår kan der være tale om ganske store variationer i kondensatsammensætningen – afhængigt af blandt andet flismateriale og varmeværkets belastning.



**FIGUR 42.** Målte koncentrationer af kviksølv og cadmium i kondensat fra Hobro varmeværk gennem forsøgsperioden, uge 1 - uge 6 2021.

### 5.2 Forsøgsresultater på Hobro varmeværk

Forsøgsbetingelserne i uge 1 var:

- Strømmønster: Alternerende DC med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,8 cm
- Strømstyrketæthed: 1,83 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 13,3 mg/L

FIGUR 5-5 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 1 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium.

Periodelængden for den alternerende drift var på baggrund af de indledende undersøgelser med elektrokoaguleringscellen valgt til 180 sekunder, og driften i uge 1 var vurderet som en passende reference for de følgende ugers drift. Koncentrationerne i uge 1 var dog – som det fremgår af FIGUR 5-4 – specielt for kviksølv meget lave og dermed ikke så repræsentative som ønsket for en direkte sammenligning mellem faserne. Rensegraden for cadmium udviser en faldende tendens gennem ugen.



FIGUR 43. Resultater fra pilotforsøg Hobro Varmeværk uge 1.

FIGUR 5-6 viser moniterede forløb af spænding (blå) og strømstyrke (rød) ved forsøgsserien på Hobro varmeværk, uge 1. Som det fremgår styres her efter alternerende DC med periodelængder på 180 sekunder. Strømstyrken skiftede mellem +1,3 A og -1,3 A.

Det er interessant at observere, at spændingen ved hvert polskifte bygger på til et maximum på knap det dobbelte af startværdien i løbet af ca. 1 minut. Årsagen til denne opbygning af den Ohm'ske modstand ved hvert polskifte ligger formentlig dels i opbygningen af den polarisering, der udvikler sig ved hvert polskiftet i grænselagene omkring elektrodeoverfladerne, når spændingen skifter fortegn, dels opbygningen af brintbobler på overfladen af katoden som begrænser det aktive overfladeareal og dels eventuelle passiverende udfældningsfænomener ved og på overfladerne.



**FIGUR 44.** Udvikling i spænding Volt (blå) og strømstyrke i A (rød) ved alternerende DC med periodelængde 180 sekunder.

FIGUR 5-7 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 2 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium. Forsøgsbetingelserne i uge 2 var:

- Strømmønster: Alternerende forskudt AC (1000Hz) med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,8 cm
- Strømstyrketæthed: 1,83 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 13,3 mg/L

Den midterste prøve i denne uge blev påvirket af et igangværende CIP, hvor der var jernklorid fra fuldskalakoaguleringsprocessen i kondensatet. Prøven er derfor ikke repræsentativ og derfor ikke medtaget.





FIGUR 5-8 viser resultatet af jernanalyser på prøver udtaget med 10 sekunders intervaller gennem en periodelængde på 180 sek. med forskudt AC. Som det fremgår af måleserien, kunne der i en periode efter polskiftet observeres en markant reduktion i mængden af frigivet jern. Fænomenet hænger formentlig sammen med, at der efter hvert polskifte opbygges et polariseringslag ved anoden, som ikke umiddelbart frigives til bulkvæsken.



**FIGUR 46.** Observeret jern i udløb fra elektrokoaguleringscellen som funktion af tid ved prøvetagning pr 10 sekunder – flow 100 l/h og drift uden recirkulering. FIGUR 5-9 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 3 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium. Forsøgsbetingelserne i uge 3 var som for uge 2 – blot med betydeligt lavere AC frekvens:

- Strømmønster: Alternerende forskudt AC (0,1 Hz) med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,8 cm
- Strømstyrketæthed: 1,83 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 13,3 mg/L

Som det fremgår faldt renseeffektiviteten markant i løbet af ugen for begge tungmetaller.



FIGUR 47. Resultater fra pilotforsøg Hobro varmeværk uge 3.

FIGUR 5-10 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 4 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium. Forsøgsbetingelserne i uge 4 var som for uge 2 – men med reduceret elektrodeafstand:

- Strømmønster: Alternerende forskudt AC (1000 Hz) med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,3 cm
- Strømstyrketæthed: 1,83 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 13,3 mg/L

Prøve 2 udtaget i ugen blev påvirket af opstarten af en fyringskedel, hvilket forårsagede en del svovlforbindelser i kondensatet. Prøven er således ikke repræsentativ og derfor ikke medtaget i figur 5.10, men den meget høje rensegrad for kviksølv (98,2%, se TABEL 5-2) illustrerer, hvorledes svovlforbindelser kan øge den kemiske udfældning som følge af meget lav opløselighed for udfældet sulfid.



FIGUR 48. Resultater fra pilotforsøg Hobro varmeværk uge 4.

FIGUR 5-11 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 5 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium. Forsøgsbetingelserne i uge 5 var som for uge 4 – men med øget strømstyrkedensitet:

- Strømmønster: Alternerende forskudt AC (1000 Hz) med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,3 cm
- Strømstyrketæthed: 2,80 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 20,4 mg/L

Generelt ses i uge 5 lidt højere rensegrader end i uge 4, hvilket kan skyldes den øgede strømstyrketæthed, men data er få og koncentrationsniveauerne varierer. Igen dykker rensegraden for kviksølv sidst på ugen.



FIGUR 49. Resultater fra pilotforsøg Hobro varmeværk uge 5.

Forsøgsbetingelserne i uge 6 var som for uge 5 – men med øget flow og dermed reduceret jerndosering:

- Strømmønster: Alternerende forskudt AC (1000 Hz) med periode 180 sek.
- Elektrodeafstand: 1,3 cm
- Strømstyrketæthed: 2,80 mA/cm<sup>2</sup>
- Maksimal jerndosering: 16,3 mg/L

FIGUR 5-12 viser resultaterne af tungmetalanalyserne for prøverne udtaget i uge 6 samt de opnåede rensegrader for kviksølv og cadmium.

Prøve 2 i ugen var påvirket af driften af fuldskalaanlægget, hvorfor den ikke er medtaget. Som det fremgår var indholdet af kviksølv i ugen meget lavt, men der blev alligevel observeret en fjernelse på ca. 60 %. Koncentrationerne for cadmium indikerer en reduceret effektivitet sidst på ugen.



FIGUR 50. Resultater fra pilotforsøg Hobro varmeværk uge 6.

TABEL 5-2 giver en sammenfatning af de målte data for kviksølv og cadmium gennem de seks forsøgsfaser.

**TABEL 5-2.** Analysedata for prøver fra forsøgene på Hobro varmeværk gennem de 6 forsøgsfaser. Data med \* er ikke medtaget i. Koncentrationer er angivet i  $\mu$ g/L).

Uge	Kviksølv før EC	Kviksølv efter EC	% udfældning	Cadmium før EC	Cadmium efter EC	% udfældning
1	0,036	0,029	19,4	0,454	0,133	70,7
	0,097	0,014	85,6	0,331	0,183	44,7
	0,172	0,085	50,6	0,360	0,256	28,9
2	0,052	0,005	90,4	0,295	0,062	79,0
	0,562*	0,003*	99,5*	1,18*	0,688*	41,7*
	0,850	0,775	8,8	0,181	0,065	64,1
3	1,400	0,132	90,6	0,246	0,044	82,1
	1,360	0,319	76,5	0,177	0,058	67,2
	1,960	1,450	26,0	0,549	0,185	66,3
	1,310	1,220	6,9	0,474	0,285	39,9
4	1,020	0,748	26,7	0,449	0,103	77,1
	2,140*	0,038*	98,2*	15,9*	6,09*	61,7*
	1,050	0,562	46,5	0,784	0,406	48,2
5	0,326	0,037	88,7	0,676	0,153	77,4
	0,893*	0,080*	91,0*	0,639*	0,196*	69,3*
	0,736	0,480	34,8	0,797	0,046	94,2
6	0,048	0,020	58,3	0,477	0,083	82,6
	0,122	0,048	60,7	0,503	0,331	34,2

Efter afslutning af forsøgsarbejdet med de seks faser uden recirkulering i uge 6 blev pilotanlægget i nogle uger drevet med en recirkuleringspumpe med en kapacitet på omkring 700 l/h. Med denne recirkulering observeredes ikke længere det løstsiddende, sprøde lag af jernudfældning på elektroderne (se FIGUR 5-14 til højre). Under disse driftsforhold blev der observeret et rødt lag af udfældning på elektroderne, som kunne gnubbes af, blandet med et sort lag, der ligeledes kunne gnubbes af.

Ved anvendelse af forsøgsopstillingen med recirkulering blev der gennemført to undersøgelser til karakterisering af jernfrigivelsen med spildevandet fra Hobro varmeværk.

Ved den ene undersøgelse blev jernfrigivelsen målt efter 10, 30 og 50 minutters drift for at belyse ændringen i jernfrigivelsen over kort tid. Undersøgelsen blev gennemført for forskellige strømmønstre – dels alternerende DC med periode 180 sek, dels alternerende forskudt AC med periode 180 sek, og dels square pulse med periode 180 sek.

FIGUR 5-13 viser de fundne resultater for den første undersøgelse. Som det fremgår af resultaterne viste forsøgene et beskedent fald i jernfrigivelsen over den første times drift bortset fra et enkelt uforklarligt forløb for alternerende forskudt sinus ved 1000 Hz.



**FIGUR 51.** Resultater fra undersøgelse af ændringer i jernfrigivelsen over kort tid ved forskellige strømmønstre ved recirkulering 700 l/h.

Ved den anden undersøgelse blev jernfrigivelsen belyst over en uges drift med recirkulering 700 L/h, hvor strømmønstret var alternerende DC med perioden 180 sek.

Resultater fra dette forsøg er vist på FIGUR 5-14, der viser ændringen i jernfrigivelsen fra ECanlægget målt over en uge. Som det fremgår af figuren, skete der under disse driftsforhold et markant fald i jernfrigivelsen i løbet af ugen. En recirkulering på 700 l/h er således ikke tilstrækkeligt til – i kombination med det anvendte strømmønster – effektivt at modvirke passivering/fouling af elektroderne.

### 5.3 Visuelle observationer ved forsøg på Hobro varmeværk

Gennem forsøgsperioden blev alle elektroderne forud for rengøring efter hver af de seks forsøgsfaser udtaget til observation og fotodokumenteret med henblik på at belyse eventuelle visuelt observerbare effekter forårsaget af variationer i de benyttede strømmønstre. FIGUR 5-15 til venstre viser et udsnit af sådanne fotos, der illustrerer begge sider af tre elektroder udtaget fra reaktoren og spulet under vandhanen. Som det ses forekom der store variationer i sorte og røde passiverende jernbelægninger.

FIGUR 5-15 til højre viser et typisk eksempel på et dobbeltlag, hvor der yderst var et løst sprødt rustlag, mens der inderst var et sort mere fastsiddende lag. Begge lag vil naturligt reducere den observerede Faraday effektivitet og dermed processens effektivitet. Det røde, meget løstsiddende lag blev ikke dannet ved etablering af recirkulering på 700 L/h, og dannelsen af dette lag skyldtes således formentlig en begrænset borttransport af det frigivne jern til bulkvæsken uden recirkulering gennem reaktoren.



**FIGUR 52.** Ændring i jernfrigivelsen i løbet af en uge med alternerende DC – 180 sek - og recirkulering 700 l/h.



**FIGUR 53.** Til venstre ses fotos af begge sider af tre elektrodeplader udtaget efter en uges drift af pilotanlæg ved Hobro varmeværk. Alle sider spulet under vandhane efter udtag. Til højre ses et karakteristisk dobbeltlag observeret på elektroderne – et rødt, skrøbeligt, løst lag yderst og et fastsiddende, sort lag inderst. Det yderste løstsiddende lag blev ikke observeret ved de afsluttende forsøg med recirkulering på 700 L/h.

#### 5.4 Sammenfatning af forsøg på Hobro varmeværk

Ledningsevnen i spildevandet var så lav, at det med den aktuelle begrænsning i maksimal spænding kun var muligt at drive elektrokoaguleringen med en relativt lav maksimal strømstyrketæthed omkring 2,8 mA/cm<sup>2</sup>.

Elektrokoaguleringsreaktoren blev i de seks faser drevet uden recirkulering med en hydraulisk belastning på 100 L/h i fem testfaser og et flow på 125 L/h i een fase.

På baggrund af litteraturdata samt indledende test af effekten af forskellige strømmønstre blev udvalgt tre mønstre til test – een fase med DC og fem faser med forskudt AC ved to frekvenser – hhv. 0,1 Hz og 1000 Hz. Herudover omfattede testen afprøvning af to elektrodeafstande – henholdsvis 13 mm og 18 mm og to strømstyrkedensiteter - henholdsvis 1,83 mA/cm<sup>2</sup> og 2,8 mA/cm<sup>2</sup>. Perioderne mellem polskifte var i alle tilfælde 180 sek.

Hver forsøgsfase varede en uge, og efter hver fase blev elektroderne fotodokumenteret og efterfølgende renset grundigt før opstart af næste fase.

Udtagne spildevandsprøver før og efter rensning blev analyseret for kviksølv og cadmium. Afløbsprøverne blev filtreret gennem 0,22 µm filter. Dette svarer forventeligt til polering via et kommercielt keramisk filter anvendt af LiqTech i et fuldskalaanlæg til denne type spildevand.

Resultaterne viste en tendens til reduceret rensning hen over ugen – dog er prøveantallet for beskedent til egentlige kvantitative konklusioner.

Kviksølv i tilløbet varierede i intervallet 0,05-1,96  $\mu$ g/L, og afløbet varierede i intervallet 0,01-1,45  $\mu$ g/L.

Cadmium i tilløbet varierede i intervallet 0,18-0,80  $\mu$ g/L, og afløbet varierede i intervallet 0,04-0,41  $\mu$ g/L.

Fotodokumentationen af elektrodernes udseende viste, at der på trods af de varierende strømmønstre skete omfattende kemisk fouling/scaling på og ved alle elektrodeoverflader i løbet af ugen.

Den kemiske fouling vil resultere i reduceret Faraday effektivitet og reduceret nyttiggørelse af den frigivne jern til fældning af tungmetaller og anden forurening.

Med den aktuelle hydrauliske belastning uden recirkulering dannedes i løbet af en uge såvel et løstsiddende, sprødt rød/orange lag – ofte med et hulrum mellem laget og elektrodeoverfladen – såvel som fastsiddende lag af rød/orange hhv. sort belægning på selve elektroden.

En ændring af driften til at omfatte recirkulering på 700 L/h med henblik på et øge turbulensen og dermed stoftransporten ved elektrodeoverfladerne ændrede dette billede, idet der ikke blev observeret det sprøde løstsiddende kemiske foulinglag, der flere steder var dannet et lille stykke fra elektrodeoverfladen.

En markant opbygning af den Ohm'ske modstand kunne observeres i løbet af det første minut efter polskifte. Fænomenet skyldes formentlig opbygningen af polarisering i grænselagene omkring elektroderne, opbygning af brintbobler på katoden samt andre passiverende fænomener på og ved elektroderne.

# 6. Forsøg med spildevand fra Sdr. Felding varmeværk

På spildevand/kondensat fra Sdr. Felding varmeværk er gennemført forsøg med et ombygget pilotanlæg, hvor der er installeret meget høj recirkulering gennem elektrokoagulerings-reaktoren. Dette spildevand havde en væsentlig højere ledningsevne end spildevandet i Hobro, hvilket gav mulighed for at øge strømstyrkedensiteten – og dermed jernfrigivelsen - betragteligt. Filtrerede prøver efter elektrokoaguleringen blev analyseret for 14 tungmetaller og resultaterne blev sammenlignet med resultater fra den konventionelle fuldskalaproces. Ydermere blev til sammenligning testet polering ved hjælp af en nyudviklet keramisk membran, der vil være relevant som polering efter en elektrokoaguleringsproces.

#### 6.1 Forsøgsprogram Sdr. Felding varmeværk

Efter afslutning af forsøgsarbejdet på Hobro varmeværk blev det besluttet at køre en serie pilotforsøg på Sdr. Felding varmeværk. Forsøgsserien adskiller sig på to punkter fra forsøgsaktiviteterne på Hobro varmeværk.

- Pilotanlægget blev ombygget og optimeret med en betydeligt større recirkuleringspumpe med henblik på at optimere de hydrauliske forhold omkring elektrodeoverfladerne og mindske passiverings- og foulingeffekter.
- Ledningsevnen i spildevandet fra Sdr. Felding varmeværk er betydeligt højere end ledningsevnen i spildevandet fra Hobro varmeværk, hvilket gav mulighed for at drive elektrokoaguleringen med markant højere strømstyrketæthed og dermed øget frigivelse af jern.

Den nye recirkuleringspumpe havde en kapacitet på 5.000 liter pr time – altså meget højere end den tidligere begrænsning på ca. 700 liter pr time.

Herudover var forskellen på disse forsøgsrækker i forhold til Hobro-forsøgene hovedsageligt den større konduktivitet i vandet, hvilket gav mulighed for at øge strømstyrkedensiteten fra ca. 2,8 mA/cm<sup>2</sup> til 8,2 mA/cm<sup>2</sup>.

Grundet varmen leveret af recirkuleringspumpen, var procestemperaturen for elektrokoaguleringsforsøgene på Sdr. Felding varmeværk på ca. 30-35°C, hvor den ved forsøgene på Hobro varmeværk typisk var 5-10°C lavere. Dette forventes dog næppe at have haft markant indflydelse på resultaterne.

Pilotforsøgene i Sdr. Felding blev gennemført over en periode på 5 uger i perioden augustseptember 2021.

Forsøgsprogrammet omfattede drift af elektrokoaguleringsenheden i 73,5 timer fordelt over 5 sekvenser. Driften skete med hydraulisk belastning på 100 l/h, konstant recirkulering på 5.000 l/h og med konstant strømstyrketæthed på 8,2 mA/cm<sup>2</sup>. Elektrokoaguleringsanlægget blev ikke adskilt mellem de forskellige sekvenser.

Der blev over perioden udtaget 5 prøver fra feed og ialt 17 prøver fra filtreret afløb fra EC-anlægget fordelt over sekvenserne. Alle prøver blev analyseret for 14 tungmetaller: Cd, Hg, Pb, Ni, Cr, Zn, Cu, As, Fe, Ti, Ag, As, V, Al.

FIGUR 6-1 viser pilotopstillingen på Sdr. Felding varmeværk. Af hensyn til den meget høje recirkulering var det nødvendigt at modificere og ombygge pilotanlægget.

I forbindelse med forsøgsarbejdet med pilotanlægget i Sdr. Felding blev til sammenligning gennemført en fuldskalaundersøgelse af effektiviteten af LiqTech's fuldskalaanlæg baseret på et konventionelt FeCl<sub>3</sub> fældnings- og koaguleringsanlæg efterfulgt af filtrering på LiqTech's nyudviklede HTM-membraner.



FIGUR 54. Pilotanlægget på Sdr. Felding varmeværk.

### 6.2 Forsøgsresultater på Sdr. Felding varmeværk

FIGUR 6-2 viser den observerede frigivelse af jern fra elektrokoaguleringspilotanlægget gennem testperioden, hvor de fem sekvenser er afbildet fortløbende. Driften har i alle sekvenser været karakteriseret ved et tilløbsflow på 100 l/h, konstant recirkulering på 5.000 l/h og med konstant strømstyrketæthed på 8,2 mA/cm<sup>2</sup>. Figuren viser de målte gennemsnitsværdier for de enkelte sekvenser. Som det ses har den frigivne gennemsnitlige jernkoncentration ved det aktuelle flow ligget i intervallet ca. 20-34 mg/L. Dette svarer til, at en gennemsnitlige Faradayeffektivitet har varieret i intervallet ca. 30-50%.

Data indikerer således, at den meget høje recirkulering synes at have en gunstig effekt i retning af at modvirke de foulingtendenser, som er observeret ved tidligere forsøgsarbejde uden og med moderat recirkulering. Dette understøttes af fotodokumentationen af elektrodernes overflader efter endt forsøgsarbejde – FIGUR 6-4.



**FIGUR 55.** Oversigt over resultater fra måling af jerndosering gennem 73,5 timers drift over fem forsøgssekvenser. De angivne koncentrationer er gennemsnitsværdier af de målte .jern-koncentrationer.

I TABEL 6.1 er sammenfattet resultaterne af prøvetagningerne gennem de fem forsøgssekvenser. For hver sekvens er der ved starten udtaget en prøve fra feed til pilotanlægget og et antal prøver fra afløb (se Tabel 6-1). Prøverne er alle analyseret for 14 tungmetaller

Nederst i tabellen er endvidere til sammenligning angivet resultaterne fra en prøvetagning i samme periode fra tilløb til og afløb fra det eksisterende konventionelle anlæg leveret af LiqTech A/S baseret på fældning/koagulering med FeCl<sub>3</sub> og efterfølgende polering gennem LiqTech's keramiske HydroSiC-filtre.

Af tabellen ses, at afløbskvaliteten for fokusmetallerne: cadmium, kviksølv, bly, chrom, kobber, nikkel, zink er sammenlignelig med eller bedre end afløbskvaliteten opnået ved den konventionelle fuldskala fældnings- og filtreringsproces. I alle prøver er afløbskoncentrationerne under Miljøministeriets vejledende grænseværdier for udledning til offentligt kloaknet.

Resultaterne fra prøverunden med måling af effektiviteten af den konventionelle fældnings/koaguleringsproces med efterfølgende polering i de nyudviklede keramiske HTM-filtre er vist i TABEL 6-2 og FIGUR 6-3.

Som det fremgår, er koncentrationerne i feed her en del højere end i perioden med test af elektrokoaguleringen. Dette skyldes, at HTM-prøverunden fandt sted i en højlastperiode, mens testen af elektrokoaguleringen fandt sted i en lavlastperiode. Uanset de højere koncentrationer ligger afløbskvaliteten efter jerndosering og polering i HTM-filtre i samme område som for elektrokoagulering og det eksisterende konventionelle fuldskalaanlæg.

	Cd ug/L	Hg ug/L	Pb ug/L	Ni ug/L	Cr ug/L	Zn ug/L	Cu ug/L	As ug/L	Fe ug/L	Tl ug/L	Ag ug/L	Se ug/L	V ug/L	Al ug/L
Gennemsnit af tungmetalindhold efter rensning:														
Sekvens 1	0,019	<0,001	0,063	0,306	<0,030	3,271	0,184	0,107	1,429	8,597	<0,300	7,829	<0,500	2,500
Sekvens 2	0,008	0,005	0,043	0,060	<0,030	0,700	0,363	0,103	<1,000	7,087	<0,300	5,627	<0,500	6,000
Sekvens 3	0,085	0,014	<0,030	0,735	0,210	5,800	0,980	0,230	3,000	19,800	2,100	10,555	<0,500	22,400
Sekvens 4	0,059	0,019	<0,030	1,170	0,380	5,233	1,230	0,247	3,333	12,167	1,500	19,533	<0,500	40,000
Sekvens 5	0,079	<0,001	<0,030	0,990	0,505	8,900	0,590	0,075	1,500	11,050	<0,300	6,630	<0,500	2,850
Standardafvigel- ser på gennem- snitligt tungmetal- indhold efter rens- ning:														
Sekvens 1	0,007	-	0,055	0,112	-	2,104	0,076	0,022	0,495	0,398	-	0,116	-	1,622
Sekvens 2	0,002	0,002	0,019	0,016	-	0,216	0,066	0,012	-	0,226	-	0,031	-	0,942
Sekvens 3	0,064	0,002	-	0,205	0,030	2,300	0,570	0,100	1,000	0,700	0,100	0,945	-	14,6
Sekvens 4	0,038	0,001	-	0,110	0,191	2,867	0,775	0,005	0,471	0,309	-	0,478	-	1,414
Sekvens 5	0,001	-	-	0,040	0,015	4,100	0,250	0,005	0,500	0,650	-	0,650	-	0,050
Fødestrøm:														
Sekvens 1	0,973	0,014	0,23	1,21	10,4	90	2,68	3,98	1	9,03	<0,3	6,58	0,9	96
Sekvens 2	1,28	0,024	0,11	4,00	19,3	39	2,20	5,64	4	10,8	<0,3	7.93	1,1	51
Sekvens 3	5,82	0,083	19,4	3,05	4,37	647	29,7	5,16	484	12,8	1,1	12,0	1,1	295
Sekvens 4	1,81	0,052	3,06	2,52	8,16	138	7,46	4,51	104	13,6	1,2	12,1	0,8	134
Sekvens 5	7,83	0,188	29,4	4,74	13,9	909	30,1	3,21	675	15,8	1,7	10,0	1,2	193
Prøver fra fuld- skala anlæg feed og permeat:														
Feed	14,1	0,13	27	10,5	13,1	1850	33,6	3,91	262	18	1,1	12,1	1,3	187
Permeat	1,98	0,025	0,03	3,8	3,77	71	1,55	0,58	1,0	22,7	<0,3	10,6	0,5	84

TABEL 6-1. Data fra tungmetalmålinger ved pilotforsøg på Sdr. Felding varmeværk.

**TABEL 6-2.** Resultater fra forsøg med målinger af feed (tilløb) og permeat (afløb) fra fældning i det konventionelt opbyggede fuldskalaanlæg efterfulgt af filtrering gennem LiqTech's HTM-filtre. Der er tale om data fra en enkelt test og analyseusikkerheden er opgivet til 10%.

Prøve	Suspenderet stof [mg/L]	Cadmium [µg/L]	Chrom [µg/L]	Kobber [µg/L]	Nikkel [µg/L]	Kviksølv [µg/L]	Jern [mg/L]
Feed	813	129	68	554	67	1,56	27
Permeat	<1.5	0,838	21	2	3,5	<0.03	<1
Grænseværdi	500	3	300	100	250	3	NA

FIGUR 6-3 illustrerer resultaterne fra HTM-prøverunden med måling af renseeffektiviteten overfor tungmetallerne cadmium, chrom, kobber, nikkel og kviksølv. Figuren viser endvidere de aktuelle grænseværdier for spildevandet.



**FIGUR 56.** Illustration af tungmetalfældningen i det konventionelle fuldskalaanlæg efterfulgt af polering i keramiske HTM-filtre. Analyseusikkerheden er angivet til 10%.

#### 6.3 Visuelle observationer fra forsøg Sdr. Felding varmeværk

FIGUR 6-4 viser elektrodeoverfladerne fra perioden, hvor reaktoren er blevet drevet med meget høj recirkulering.

Til venstre ses elektrodepladerne efter længere tids drift med recirkulering på 4200 L/h ved test i LiqTech Waters testfaciliteter med spildevand fra Hobro varmeværk – dvs. relativt lav ledningsevne og lav strømstyrkedensitet. Elektrodepladerne er orangerøde, men det løstsiddende, porøse yderste lag, som blev observeret, når reaktoren blev drevet uden recirkulering, var der ikke med den høje recirkulering. Dette indikerer således, at den øgede turbulens i cellerne bidrager til at reducere foulingen.

Til højre på FIGUR 6-4 ses et eksempel på den typiske fouling af elektrodepladerne ved forsøgene på Sdr. Felding varmeværk. Den orangerøde fouling var stort set fraværende, og der blev helt overvejende observeret fouling med et glat sort lag, der var let at gnide af.

Den primære forskel på de to driftsformer repræsenteret på FIGUR 6-4 var en betydeligt højere strømstyrketæthed, der kunne opnås ved forsøgene i Sdr. Felding som følge af en højere ledningsevne. Ved forsøgene i Sdr. Felding kunne med den aktuelle begrænsning i den anvendte styring af strømstyrken opnås en strømstyrketæthed på ca. 8,2 mA/cm<sup>2</sup> mod en maksimal strømstyrketæthed på ca. 2,7 mA/cm<sup>2</sup> for Hobrospildevandet. Dynamikken i polarisationslaget ved elektrodeoverfladerne – og dermed også transporten af elektroner og frigivet jern har således været betydeligt kraftigere ved forsøgene i Sdr. Felding, hvilket i samspil med den høje turbulens har kunnet bidrage til en reduceret fouling og et andet foulingmønster. Hertil kommer et øget niveau af suspenderet stof i kondensatet/spildevandet, der muligvis kan have spillet en rolle.



**FIGUR 57.** Visuelle observationer fra forsøg med meget høj recirkulering. Til venstre ses elektrodepladerne efter længere tids drift med recirkulering på 4200 L/h ved test med spildevand fra Hobro varmeværk – dvs. relativt lav ledningsevne og lav strømstyrkedensitet. Til højre ses elektrodeoverfladen efter test med 5000 L/h ved Sdr. Felding med høj strømstyrkedensitet.

#### 6.4 Sammenfatning af forsøgsarbejdet på Sdr. Felding varmeværk

Forud for forsøgene på Sdr. Felding varmeværk blev forsøgsanlægget ombygget med en betydeligt større recirkuleringspumpe med en kapacitet på 5.000 L/h.

Spildevandet i Sdr. Felding havde en markant højere ledningsevne end spildevandet på Hobro varmeværk. Dette gav mulighed for at øge strømstyrkedensiteten fra ca. 2,8 mA/cm<sup>2</sup> til ca. 8,2 mA/cm<sup>2</sup>.

Pilotforsøgene i Sdr. Felding blev gennemført over en periode på 5 uger i perioden augustseptember 2021.

Forsøgsprogrammet omfattede drift af elektrokoaguleringsenheden i 73,5 timer fordelt over 5 sekvenser. Driften skete med hydraulisk belastning på 100 l/h, konstant recirkulering på 5.000 L/h og med konstant strømstyrketæthed på 8,2 mA/cm<sup>2</sup>.

Forsøgsprogrammet blev gennemført i en lavlastperiode for varmeværket – hvorfor koncentrationerne af tungmetaller ligger lavt i forhold til højlastperioder.

Der blev over perioden udtaget 5 prøver fra feed og ialt 17 prøver fra filtreret afløb fra EC-anlægget fordelt over sekvenserne. Alle prøver blev analyseret for 14 tungmetaller.

I samme periode blev til sammenligning foretaget prøvetagning fra tilløb til og afløb fra det eksisterende konventionelle anlæg baseret på fældning/koagulering med FeCl<sub>3</sub> og efterfølgende polering gennem LiqTech's keramiske HydroSiC-filtre.

Afløbskvaliteten for fokusmetallerne: cadmium, kviksølv, bly, chrom, kobber, nikkel, zink er for EC pilotanlægget sammenlignelig med eller bedre end afløbskvaliteten opnået ved den eksisterende konventionelle fældnings- og filtreringsproces. I alle prøver er afløbskoncentrationerne bedre end koncentrationerne angivet i Miljøministeriets vejledende grænseværdier for udledning til offentligt kloaknet. Forsøgsdata er sammenlignet med resultater fra test af en nyudviklet HTM-membran i en højlastperiode. Resultaterne fra elektrokoaguleringstesten ligger i samme område som resultaterne fra HTM-testen, men er ikke umiddelbart sammenlignelige, pga. forskellen i indløbskoncentrationerne.

Ved afslutningen af perioden blev anlægget afskilt, og elektrodernes overflader blev fotodokumenteret.

Ved forsøg med høj recirkulering – 4.200 L/h - på spildevand fra Hobro varmeværk med lav strømstyrkedensitet blev observeret fastsiddende orangerød såvel som sort fouling/scaling på elektroderne.

Ved forsøgene på Sdr. Felding varmeværk var den orangerøde fouling stort set fraværende, og der blev helt overvejende observeret fouling med et glat sort lag, der var let at gnide af. Forskellene i driftsbetingelser var primært den betydeligt højere strømstyrkedensitet og et højere indhold af suspenderet stof.

Forsøgene på Sdr. Felding varmeværk er gennemført i en lavlastperiode med deraf følgende lavere koncentrationer af forureningskomponenter, end der observeres i højlastperioder. Det må antages, at højere jerndosering gennem øget frigivelse fra elektroderne – altså højere kapacitet for elektrokoaguleringsanlægget - kan sikre den gode afløbskvalitet også for højere koncentrationer i højlastperioder, men dette skal eftervises ved langtidstest forud en eventuel kommercialisering af teknologien.

# 7. Konklusioner og anbefalinger

Ved elektroden, der fungerer som anode, frigives metalioner – i det aktuelle projekt ferro-ioner, mens der ved katoden dannes brint og hydroxyl-ioner, hvilket øger pH lokalt tæt ved elektroden.

I områderne tæt ved elektroderne opstår der som følge af transportbegrænsninger koncentrationspolarisering, der kan forårsage lokale mikro-miljøer, der afviger stærkt fra forholdene i bulkvæsken. Et typisk eksempel vil være lokalt forhøjet pH ved katoden med efterfølgende udfældning på/ved elektroden med forringet effektivitet af processen til følge. Det er derfor vigtigt at tilstræbe høj turbulens ved elektrodeoverfladerne.

Der er gennemført en lang række forsøg med elektrokoagulering i i LiqTech's forsøgslaboratorium. Forsøgene er gennemført for at karakterisere den valgte udformning af processen samt etablere erfaring med drift og optimering af processen og sikre et godt grundlag for design og gennemførelse af de efterfølgende forsøg i pilotskala.

Ved forsøgsarbejdet er anvendt en forsøgsopstilling, hvor elektrocellen er konfigureret som en "filterpresse-model" opsat i MP-P (mono-polær parallelopkobling) med syv kamre, der er adskilt af fire anoder og fire katoder. Til gennemførelse af projektet er der udviklet og produceret en specialdesignet kontrolenhed, der kan styre den elektriske strøm, som tilføres elektrokoaguleringsenheden – og variere strømmønsteret – DC, AC, forskudt AC, polvending, pulser, mv.

Ved bestemmelsen af Farayday effektiviteten under konstant DC fandtes typisk værdier omkring 80-100%. En faldende værdi ved øget sulfatindhold i forhold til kloridindholdet blev observeret.

Forsøg med varieret elektrodeafstand og konstant DC viste en lineær sammenhæng mellem ohmsk modstand og elektrodeafstand. Det undersøgte område dækkede intervallet 13-31 mm.

Forsøg med varierende saltkoncentration for fastholdt elektrodeafstand viste lineær sammenhæng mellem strømstyrke og spænding, og der blev observeret en ohmsk modstand, der var proportional med ledningsevnen.

Ved bestemmelse af reaktorens cellekonstant fandtes en cellekonstant, der var ca. 50% af den teoretisk beregnede – svarende til, at den ohmske modstand i reaktoren var ca. dobbelt så stor som den teoretisk forventelige.

Forsøg med undersøgelse af effekten af at drive anlægget med varierende hydrauliske forhold ved elektrodeoverfladerne - etableret via recirkulering af spildevandet og under anvendelse af konstant DC - viste en uændret lineær sammenhæng mellem V og I. Der kunne således ikke konstateres nogen reduceret ohmsk modstand ved øgning af recirkuleringen i intervallet 100-500 L/h.

Der er udviklet en simuleringsmodel for elektrokoagulering i software-værktøjet COMSOL Multiphysics. Dette modelværktøj forventes at blive centralt i forbindelse med fremtidig opskalering af elektrokoaguleringsteknologien. Modellen understøttede, at der ved forsøg observeres en betydeligt højere elektrisk modstand end der forventes teoretisk.

Pilotskalaafprøvningen omfattede en testperiode på spildevand fra Hobro varmeværk uden intern recirkulering i reaktionskammeret med test af forskellige strategier for styring af strømmønsteret og forskellige elektrodeafstande. Efterfølgende er med et udvalgt strømmønster gennemført en testperiode på Sdr. Felding varmeværk med meget kraftig recirkulering gennem reaktionskammeret. Recirkuleringen anses for væsentlig med henblik på at nedbryde reaktionsbegrænsende passiveringseffekter i form af transport- og foulingfænomener ved elektrodeoverfladerne. Ved forsøgsarbejdet blev tendensen til kemisk fouling af elektroderne dokumenteret gennem jævnlig adskillelse af reaktoren og fotografering af elektrodeoverfladerne. Det var tydeligt, at en høj intern recirkulering var meget væsentlig for at undgå den uønskede kemiske fouling.

Resultaterne fra pilotskalaafprøvningen ved Hobro varmeværk viste, at der ved alle de testede strømmønstre blev dannet tydelig kemisk fouling på og ved elektrodeoverfladerne i løbet af en uges drift uden recirkulering gennem reaktoren. Især i starten af hver forsøgsfase – umiddelbart efter rengøring af elektroderne - kunne observeres god effekt af fældningen af såvel kviksølv som cadmium, men der var klare indikationer på, at den kemiske fouling påvirkede processens effektivitet efter få dage. Opfølgende forsøg viste, at moderat recirkulering på 700 L/h ikke var tilstrækkelig til at forhindre denne foulingtendens – der blev stadig observeret dannelse af et sprødt lag på/ved elektroderne. Ved en recirkulering på 4200 L/h var dette porøse lag elimineret, men der blev stadig observeret en kombination af et orangerødt fastsiddende lag og et fastsiddende sort lag på elektroderne, og der blev stadig observeret reduceret jernfrigivelse i løbet af de første døgn efter rensning af elektroderne.

Den lave ledningsevne af spildevandet kombineret med den maksimale spænding fra processtyringsenheden udgjorde ved disse forsøg en begrænsning for den maksimalt mulige strømstyrketæthed, og dermed en relativt lav øvre grænse for den opnåelige dosering af jern til spildevandet. Det er uklart, i hvor høj grad dette forhold spillede en rolle for den observerede tendens til kemisk fouling og reduceret effektivitet efter få dages drift. Observationerne tyder dog i retning af, at den lave strømstyrketæthed påvirker den kemiske fouling i uheldig retning. I gennemsnit opnåedes ved forsøgene i Hobro en fjernelse af kviksølv på 51% og en fjernelse af cadmium på 64%. Tungmetaldata for Hobroforsøgene kan findes i TABEL 5-2.

Forsøgene på Sdr. Felding varmeværk er gennemført i en lavlastperiode med deraf følgende lavere koncentrationer af forureningskomponenter, end der observeres i højlastperioder. Doseringen af jern var i testperioden mere stabil end ved forsøgene i Hobro, hvilket formentlig skyldtes en kombination af en høj strømstyrkedensitet – 8,2 mA/cm<sup>2</sup> - kombineret med den meget høje recirkulering gennem reaktoren. Elektroderne viste kun belægning med et glat sort lag og havde stort set ikke orangerøde belægninger.

Resultaterne fra pilotskalaafprøvningen på spildevand fra Sdr. Felding varmeværk viste, at afløbskvaliteten for EC pilotanlægget for fokusmetallerne: cadmium, kviksølv, bly, chrom, kobber, nikkel, zink var sammenlignelig med eller bedre end afløbskvaliteten opnået ved den konventionelle fældnings- og filtreringsproces. I alle prøver er afløbskoncentrationerne bedre end koncentrationerne angivet i Miljøministeriets vejledende grænseværdier for udledning til offentligt kloaknet. Tungmetaldata for Sdr. Felding forsøg kan findes i TABEL 6.1.

Det må antages, at højere jerndosering gennem øget frigivelse fra elektroderne – altså højere kapacitet for elektrokoaguleringsanlægget - kan sikre den gode afløbskvalitet også ved højere koncentrationer af tungmetaller i højlastperioder, men dette skal eftervises gennem langtidstest i sådanne højlast-perioder forud en eventuel kommercialisering af teknologien.

## 8. Litteratur

Allen, G., et al., Industrial water technology markets 2015. 2015, Global Water Intelligence.

- An, C., G. Huang, Y. Yao & S. Zhao (2017): Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. Science of the Total Environment, 579, pp. 537-556.
- Bazrafshan, E., et al., Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process–a systematic review. Journal of environmental health science and engineering, 2015. 13(1): p. 74.
- Butler, E., Y-T. Hung, R. Yu-Li Yeh & M.S. Al Ahmad (2011): Review: Electrocoagulation in wastewater. Water, 3, pp. 495-525.
- Christensen, JFS, L. Andersen Lindbjerg, N. Tange Jørgensen, and S. Gustafson, Coagulation of flue gas condensate and numerical modelling of an electrocoagulation cell, AAU, 2018.
- Delaire, C., S. Amrose, M. Zhang, J. Hake & A. Gadgil (2017): How do operating conditions affect As(III) removal by iron electrocoagulation. Water Research, 112, pp. 185-195.
- Demirbas, E. & M. Kobya (2017): Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes. Process Safety and Environmental Protection, 105, pp. 79-90.
- Dia, O., P. Drogui, G. Buelne, R. Dubé & B.S. Ihsen (2017): Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. Chemosphere, 168, pp. 1136-1141.
- Dolati, M., A.A. Aghapour, H. Khorsandi, & S. Karimzade (2017): Boron removal from aqueous solutions by electrocoagulation at low concentrations. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, pp. 5150-5156.
- Elabbas, S., N. Quazzani, I. Mandi, F. Berrekhis, M. Perdicakis, S. Pontvianne, M-N. Pons, F. Lapicque, & J-P. Leclerc (2016): Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for electrode. Journal of Hazardous Materials, 319, pp. 69-77.
- El-Taweel, Y.A., E.M. Nassef, I. Elkheriany & D. Sayed (2015): Removal of Cr(VI) ions from waste water by electrocoagulation using iron electrode. Egyptian Journal of Petroleum, 24, pp 183-192.
- Emamjomeh, M.M. & M. Sivakumar (2009): Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. Journal of Environmental management, 90, pp. 1663-1679.
- Faraji Yaichi, R. and M. Manteghian (2017): Investigation of effect of electric field on silver nanoparticles in order to separation of them from aqueous medium using electrocoagulation process. Separation and Purification Technology, doi:https//doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.0033.
- Garcia-Segura, S., M. Maesia, S.G. Eiband, J. Vieira de Melo & C.A. Martínez-Huitle (2017): Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. Journal of Electroanalytical Chemistry, 801, pp. 267-299.
- Genuchten, C.M. van, K.N. Dalby, M. Ceccato, S.L.S. Stipp & K. Dideriksen (2017): Factors affecting the Faradaic efficiency of Fe(0) electrocoagulation. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, pp. 4958-4968.

- Hakizima, J.N., B. Gourich, CH. VialP. Drogui, A. Oumani, J. Naja & L. Hilali (2016): Assessment of hardness, microorganisms, and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. Desalination, 393, pp. 90-101.
- Hakazimana, J.N., B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui & J. Naja (2017): Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. Desalination, 404, pp. 1-21.
- Hussin, F., F. Abnisa, G. Issabayeva & M.K. Aroua (2017): Removal of lead by solar-photovoltaic electrocoagulation using novel perforated zink electrode. Journal of Cleaner Production, 147, pp. 206-216.
- Isa, M.H., E.H. Ezechi, Z. Ahmed, S.F. Magram & S.R.M. Kutty (2014): Boron removal by electrocoagulation and recovery. Science Direct, 51, pp. 113-123.
- Lacasa, E., P. Canizares, C. Sáez, F.J. Fernández & M.A. Rodrigo (2011): Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. Chemical Engineering Journal, 171, pp. 1012-1017.
- Lee, S.Y. & G.A. Gagnon (2016): Growth and structure of flocs following electrocoagulation. Separation and Purification Technology, 163, pp. 162-168.
- Mamelkina, M.A., S. Cortillas, E. Lacasa, C. Saéz, R. Tuunila, M. Sillanpää, A. Häkkinen, & M.A. Rodrigo (2017): Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. Separation and Purification Technology, 182, pp. 87-93.
- Mickley, M. (2004): Pretreatment benefits of electrocoagulation. Prepared for Office of Naval Research Under contract No. N00014-04-C-0027. Mickley & Associates, Boulder, Colorado, USA. December 2004.
- Moussa, D.T., M.H. El-Naas, M. Nasser & M.J. Al-Marri (2017): A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. Journal of Environmental Management, 186, pp. 24-41.
- Nariyan, E., M. Sillanpää, C. Wolkersdorfer (2017): Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine – Performance, isotherm and kinetic studies. Separation and Purification Technology, 177, pp. 363-373.
- Nasrullah, M. L. Singh, S. Krishnan, M. Sakinah & A.W. Zularisam (2017): Electrode design for electrochemical cell to treat palm oil mill effluent by electrocoagulation process. Environmental Technology and Innovation, https://doi.org/10.106/j.eti.2017.10.001.
- Song, P., Z. Yang, G. Zeng, X. Yang, H. Xu, L. Wang, R. XU, W. Xiong & K. Ahmad (2017): Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. Chemical Engineering Journal, 317, pp. 707-725.
- Sundine, J. & S. Powell (2015): An innovative, economical, and efficient method of metal removal from mine wastewater. Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments, April 12-15, 2015, Vancouver, Canada. InfoMine, ISBN:978-0-9917905-7-9.
- Timmes, T.C., H-C. Kim & B.A. Dempsey (2010): Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: Pilot-scale applications for military water purification systems. Desalination, 250, pp. 6-13.
- Xu, L., G. Cao, X. Xu, S. Liu, Z. Duan, C. HE, Y. Wang & Q. Huang (2017): Simultaneous removal of cadmium, zinc and manganese usig electrocoagulation: Influence of operating parameters and electrolyte nature. Journal of Environmental Management, 204, pp. 394-403.
- Zareei, F. & Ghoreyshi, A.A. (2011): Modeling air stripping-vapor permeation hybrid process for removal of VOCs from wastewater and VOCs recovery. World Applied Sciences Journal, 13(9), pp. 2067-2074.
Røggaskondensat fra flisfyrede fjernvarmeværker indeholder tungmetaller, som skal fjernes før udledning. Dette projekt har haft til formål at udvikle og implementere elektrokoagulering til tungmetalfældning i røggaskondensatrenseanlæg forud for polering af kondensatet ved ultrafiltrering. Elektrokoaguleringen er kombineret med integreret flowbaseret koagulering. Til at understøtte udviklingsarbejdet er der gennemført litterære, eksperimentelle og procesmodelleringsundersøgelser med henblik på etablering af designgrundlag, dimensioneringskriterier og opskaleringsparametre. Den genererede viden fra undersøgelserne i mindre skala er omsat til design af pilotskalaenhed, der er konstrueret med henblik på test og tilpasning af elektrokoagulationsteknologien og det samlede system på Hobro varmeværk og Sdr. Felding varmeværk. Litteraturstudie og testning af elektrokoagulerings-teknologien har vist, at passivering af elektroderne og kemisk fouling er fænomener af afgørende betydning, primært fordi de kan reducere effektiviteten af processen betydeligt, - men også fordi de øger energiforbruget. Det er således vigtigt at sikre en god balance mellem elektrokemi og hydraulik, hvor den frigivne koagulant transporteres væk fra elektroderne og ud i bulkfasen, hvor den reagerer med forureningskomponenterne uden at forårsage kemisk fouling på og ved elektroderne.



Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5 5000 Odense C

www.mst.dk