

Fremstilling av klor og bruk av klor ved norske vannverk

Av Lars Gunnar Hansen

Lars Gunnar Hansen er produktsjef i Norsk Hydro

Innlegg på FAGTREFF 4. mars 1996

Generelt om klor Innledning

Med utgangspunkt i dagens diskusjon om klor, er det ønskelig å gi en liten redegjørelse om kloreens berettigelse i vår hverdag.

De fleste klorprodusentene og større brukere i Vest-Europa er i dag tilsluttet en organisasjon, "Euro Chlor Federation", som har som målsetning å arbeide for et best mulig regelverk når det gjelder helse, miljø og sikkerhet for industrien totalt sett. Den arbeider også med å spre informasjon m.h.t. fordelene ved bruk av klor og klorderivater for derigjennom å få igang en sakelig debatt om disse emnene i dagens samfunn.

Hver gang du ser på TV, pusser tennene, kjører bil eller ser deg i speilet, bruker du produkter som enten inneholder klor, eller er laget av det. Uten klor ville mange aspekter ved det moderne liv som vi tar for gitt ikke ha vært mulige. Men siden klor som oftest ikke er påviselig i sluttproduktene, er kloreens rolle i industri og samfunn ikke alltid forstått.

Som produsent av klor i Norge i dag, har vi ikke til hensikt å forsvare ukritisk

bruk av klor. Faktisk er klorforbindelser i konstant konkurranse med andre kjemikalier. Der hvor disse kjemikalier viser seg å være bedre egnet med tanke på miljø, forvaltning av naturressursene, økonomisk sett og når det gjelder forbrukeraksept, vil det være fullstendig korrekt å erstatte klorforbindelser.

Imidlertid brukes klor av mange forskjellige grunner fordi:

- den er unik, og dens effekt kan ikke erstattes av andre produkter,
- klor er en avgjørende ingrediens i mange produkter, såsom legemidler,
- den tilfører fordelaktige egenskaper til sluttproduktet såsom styrke eller lang levetid og flammehemmende effekt,
- den bidrar til mer effektive prosesser, hvilket betyr økt avkastning eller redusert bruk av energi og råmaterialer.

Bruksområder for klor *Europeisk oversikt 1991*

- | | |
|--------------------------------------|-----|
| - polyvinylklorid (PVC) | 35% |
| - polymerer som ikke inneholder klor | 15% |
| - andre klorholdige produkter | 25% |
| - mellomprodukter | 20% |
| - elementært klor | 5% |

Totalproduksjonen av klor i verden i 1992 var på 35,5 millioner tonn pr. år.

I dagens samfunnsdebatt møter man ofte påstanden om at klor og klorforbindelser er en ulempe som er påført menneskeheten, men så er ikke tilfelle. Klor er et av de vanligste grunnstoffene som finnes i naturen - det forefinnes faktisk i større mengder enn karbon, men siden klor er svært reaktiv, forefinnes den ikke som rent grunnstoff i naturen, men som metallsalter. 0,045 % av av verdens overflate inneholder klorforbindelser og de utgjør 2,9 % verdenshavene. Store avleiringer av klorsalter finnes også i de uttørrede forhistoriske sjøene. Salt fra disse har gjennom århundrene blitt brukt til konservering av mat og som smakstilsetning. Klor er blandt de få råmaterialer som ikke vil uttømmes i den nærmeste fremtid, selv om etterspørselen skulle øke.

Naturlige klorforbindelser finnes også i blod, hud, tenner og i form av saltsyre spiller klor en viktig rolle i fordøyelsesprosessen.

Naturen produserer også organiske forbindelser som inneholder klor, for eksempel produserer marine alger ca. fem millioner tonn metylklorid hvert eneste år.

Medisin

Mange legemidler kopierer naturen ved å inneholde klor, dette er ikke en oppfinnelse gjort av mennesket. En mengde produkter basert på naturlige klorforbindelser, brukes til å bekjempe soppinfeksjoner. I tillegg er det klor i medisiner som brukes mot høysnue, malaria, tyfus, hjernehinnebetennelse, lungebe-

tennelse og kikhoste. Av andre medisinske produkter som inneholder klor kan nevnes beroligende midler, anti-septiske midler, muskelavslappende midler og midler mot kreft.

Plantevern

Plantevernmidler møter verdens behov ved å forbedre både kvaliteten på den mat som bøndene dyrker rundt om i verden. Klorforbindelser er vesentlige bestanddeler i mange skadedyrmidler og midler som regulerer planteveksten. Uten disse klorforbindelsene til bekjempelse av skadedyr, sykdom og ugras ville det vært mye større matmangel og ødelagte avlinger verden over.

Siden de første plantevernprodukter ble utviklet, har mengden som må til for å oppnå full virkning i mange tilfeller blitt kraftig redusert. En ny generasjon av produkter som inneholder klor er nå klar til å tas i bruk. Disse produktene har ualminnelig lav giftighetsgrad, er spesifikke for spesielle skadedyr og er biologisk nedbrytbare.

Vann

Ifølge Verdens Helseorganisasjon (WHO) blir 80 % av infeksjonssykdommer overført via vann. Disse infeksjonssykdommene dreper 25 000 mennesker hver dag. Her kommer klor og klorderivater inn og spiller en viktig rolle når det gjelder desinfeksjon av drikkevann og derigjennom bekjempelse av sykdommer som kolera, tyfus og dysenteri. Som et eksempel på dette kan nevnes mangelen på klorering av Perus drikkevann som førte til en omfattende koleraepidemi som igjen spred-

de seg videre til flere land i Syd-Amerika. Fra epidemien brøt ut i januar 1991 og fram til slutten av 1992, krevde denne over 19.000 menneskeliv. I den samme tidsperioden ble det rapportert 500.000 tilfeller av kolera.

Man kan i denne sammenheng si at tilsetning av klor i drikkevann er et meget viktig offentlig helsetiltak, også i Norge, og at det er en av årsakene til økningen i antatt levealder i det 20. århundret. Som en følge av at klorering av drikkevann ble igangsatt i USA, har den årlige dødsraten grunnet tyfus sunket dramatisk; fra 25.000 i 1900 til mindre enn 20 i 1990.

Klorfremstilling Historikk/Generelt

Klor ble første gangen isolert og påvist av den svenske kjemiker- og apotekeren Carl Wilhelm Scheele i 1774, men metoden som han benyttet var nokså ulik de elektrolyseprosesser som benyttes i dag.

Det han gjorde var å behandle brunsten, d.v.s. mangandioksid, med saltsyre og fikk da utviklet klogass som ved normalt trykk og temperatur er en lys grønnfarget gass med stikkende lukt. Denne metoden var faktisk i industrielt bruk helt fram til 1900, selv om vitenskapsmenn lenge hadde eksperimentert med elektrolytisk spalting av saltløsninger.

Elektrolytisk spalting av saltløsninger benytter seg av anode- og katodeprinsippet, og et av de største problemene de første elektrokjemikerne hadde var å hindre at natronluten som ble dannet, og som er mere lettløselig i

vann enn salt, kom over til anoden og der reagerte med klor. (Dette prinsippet benyttes forresten i dag i forbindelse med produksjon av natriumhypokloritløsninger på vannverk).

Da man primært var ute etter å isolere klogassen fra de andre kjemikalene som dannes under prosessen, måtte man finne en måte å skille anode og katode fra hverandre. Den første som fant fram til en praktisk og brukbar måte på denne adskillelsen var en engelsk kjemiker ved navn Charles Watt. I 1851 patenterte han den første celle for klorproduksjon der anoden og katoden var adskilt med et porøst diafragma som tillot strømgjennomgang, men samtidig holdt kjemikalene adskilt.

Watt's oppfinnelse var i ca. 25 år kun en papiroppfinnelse p.g.a. kostbar elektrisitet. Etterhvert ble strøm billigere, bedre generatorer ble laget, og plutselig ble Watt's prinsipp meget aktuelt. Det kom en strøm av nye ideer, og over hele verden var ingeniører igang med å lage ny og bedre celler.

Verdens klorproduksjon er i dag basert på bruk av tre typer elektrolyseceller. Disse cellypene er henholdsvis kvikksølvceller, diaframaceller og membranceller. Som råstoff benyttes primært natriumklorid, dvs. koksalt, men i noen få anlegg benyttes også kaliumklorid.

Produksjon av klor er en såkalt kobbelproduksjon, dvs. at ved produksjon av klor får man også natronlut og hydrogen, og de to sistnevnte produkter er opp gjennom årene blitt en meget viktig del av klorfabrikkenes økonomiske basis og berettigelse i samfunnsdebatten.

En del av fabrikkene i dag har sin eksistens kun basert på bruk av natronlut til industrielle formål, f.eks. til papirindustrien, aluminafremstilling o.l.

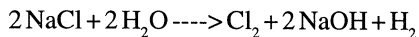
Generell teknisk beskrivelse

Dersom man skal gi en kort teknisk beskrivelse av klorproduksjon og de tre typer elektrolyseceller man benytter i dag, vil denne være som følger:

Natriumklorid eller koksalt som vi kaller det i dagliglivet, løses i vann til løsningen er mettet ved ca. 65°C. Denne saltløsningen er råstoffet til elektrolysen, som skjer ved at man tilfører elektrisk energi i form av likestrøm til elektrolysecellen.

Reaksjonen som skjer i cellen kan beskrives med følgende formel:

e⁻



De tre tidligere nevnte celletypene produserer alle klorgass ved anoden. Ved katoden produseres natriumhydroksid og hydrogen, men på forskjellige vis, noe vi kommer tilbake til under beskrivelse av de enkelte celletyper.

Klorgassen suges ut fra cellens anoderom vha. en vifte e.l. Da det er viktig at gassen er tørr for å kunne viderebehandles, vaskes denne med kaldt vann for å senke vanninnholdet. Deretter passerer gassen gjennom ringfylte tørketårn hvor den møter konsentrert svovelsyre i motstrøm, og den siste rest av vann fjernes her.

Dersom man ønsker å kondensere gassen til flytende klor er neste trinn i behandlingen komprimering til ca. 4 bar, for deretter å kjøle gassen ned til

den kondenserer. Flytende klor, som er en væske, er den formen av klor som tilføres norske vannverk i dag.

Beskrivelse av celletyper

Kvikksølvceller

Kvikksølvcellen består av et ståltrau, 1 - 2 meter bredt, 12 - 15 meter langt og 0,3 - 0,5 meter høyt. Anodene, som er av titan, er festet i lokket på cellen. Cellebunnen er av jern og dekket av et tynt kvikksølvsjikt. Kvikksølvet, som flyter med en jevn hastighet i cellens lengderetning, er katoden. Mellom anode og katode er det lite mellomrom på noen millimeter. Når saltlaken tilføres cellen og likestrøm tilføres, vil det mellom anode og katode oppstå en elektrolysering av saltlake til klor og natrium.

Klor, som er negativ, vil gå mot anoden mens natrium, som er positiv, vil gå mot katoden. Klorene vil som tidligere nevnt bli sugd ut av cellen som en gass, mens natriumet danner en elektrokjemisk forbindelse med kvikksølvet, denne forbindelsen kalles natriumamalgam.

Natriumamalgamet renner sammen med kvikksølvet ut i enden av elektrolysecellen, også kalt primærcellen, og ned i en sekundær-celle. Sekundær-cellen er et tårn eller en renne som er fylt med grafitt hvor kvikksølvet og natriumamalgamet kan passere.

Rent vann tilføres sekundær-cellen og man får en kortsluttet elektrolyse-celle hvor amalgamet er anode og grafitten er katoden. I forbindelse med denne elektrokjemiske reaksjonen vil natriumet i amalgamet reagere med vannet og dan-

ne 50 % natronlut og hydrogen. Kvikk-sølvet, hvor natriumen er fjernet, blir pumpet tilbake til innløpet på primær-cellen.

Diafragmaceller

Diafragmacellen er formet som en kubisk beholder som består av anoderom og katoderom. Saltlaken tilføres anoderommet som inneholder anoder av titan. Anoderommet har porøse vegger, det såkalte diafragmaet. Kløren utvikles som gass i anoderommet, og suges ut vha. en vifte. Diafragmaet er igjen lagt opp på en nettingduk eller hullplate som danner katoden, dvs. at katoderommet er omgitt av diafragmabelagte vegger. På katoden, som er av jern, utvikles hydrogengass og det dannes natriumhydroksid som igjen løses i saltlaken og renner ut i et overløp fra katoderommet, dvs. saltlaken renner altså fra anoderommet, gjennom diafragmaet og inn i katoderommet hvor den tappes ut blandet med natronlut

Natronluten som kun inneholder ca. 11 % natriumhydroksid må viderebehandles for å fjerne saltinnholdet og den store vannmengden som løsningen inneholder. Dette gjøres vha. inndampning i flere trinn hvor vann og salt fjernes, og man sitter i øen med en natronlut som inneholder 50 % natriumhydroksid og 1% salt. Denne natronluten er anvendelig til de fleste formål, men til f.eks. regenerering av ionebyttere og produksjon av kunstfibere må saltinnholdet reduseres ytterlig.

Membranceller

Membranceller bygger på samme prin-

sippet som diafragmacellen mht adskilte anode- og katoderom. Forskjellen ligger i veggene mellom rommene. I stedet for diafragma av asbest har man et membran av kunststoff. Anode og katode er av henholdsvis titan og jern. Saltlaken tilføres i anoderommet mens vann tilføres i katoderommet. Kløren utvikles i anoderommet, og suges ut vha. en vifte.

Membranet er laget slik at natriumioner kan passere gjennom til katoderommet, mens kloridioner blir holdt tilbake i anoderommet. Dette forårsaker at katoderommet ikke tilføres saltløsning, dvs. saltløsningen renner i overløp ut fra anoderommet, og man får dermed ikke salt i natronluten. Natrium reagerer med vann i katoderommet under dannelse av natronlut og hydrogen. Natronluten, som inneholder ca. 35 % natriumhydroksid, oppkonsentreres i inndampingsanlegg til 50 % natronlut.

Membrancellene, som ser ut som platevarmevekslere, er lite plasskrevende, men krever i motsetning til kvikksølv- og diafragmaceller, en saltlake som er meget ren.

Teknologiutvikling

Hvis man ser på utviklingen av celledeteknologien kan man trekke følgende konklusjoner:

Kvikksølvteknologien, som var den første teknologien man tok i bruk i større industriell målestokk, og som har vært i bruk i ca. 100 år, er på vei ut. Årsaken til dette er primært miljøproblematikken ved bruk av kvikksølv. Denne teknologien har helt fram til slutten av åttiårene vært den domine-

rende i Europa, men vil sansynligvis i løpet av de første tiårene bli erstattet av nyere teknologi.

Diafragmateknologien, som også er en gammel og velutviklet teknologi, er på vei ut. Årsaken til dette ligger nok bl.a. i miljøproblematikken, dette pga. bruken av asbestdiafragma i cellene. En annen årsak er at en del brukere ikke kan bruke natronlut som er fremstilt i diaframaceller, dette pga. saltinnholdet som er på ca. 1%. Denne teknologien har fram til i dag vært den primære teknologi i USA, men man forutsetter at denne også vil bli erstattet av nyere teknologi.

Membranteknologien er den sist utviklede teknologi, og ble lansert i industriell forsøksdrift i løpet av syttiårene. Dette er en kostbar teknologi mht. investering og vedlikehold, men nye klorfabrikker og gamle fabrikker som konverteres, benytter denne teknologien. Membranteknologien vil også sannsynligvis bli den rådende teknologi i overskuelig fremtid.

NATRIUM- HYPOKLORITT

Generelt.

Natriumhypokloritt leveres som en vandig løsning, og inneholder 13 - 15 % tilgjengelig klor pr. liter. Løsningen er en klar, blek, gulgrønn væske med den karakteristiske lukten som forbindes med bleke- og desinfeksjonsmidler.

Natriumhypoklorit er natriumsaltet av underklorisyrling. Selv om dette er en meget svak syre, er det likevel et av

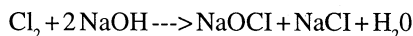
de sterkeste oksideringsmiddel vi kjenner. Natriumhypoklorit blir vanligvis bare laget i vandige løsninger. Faste hydrater kan dannes, men er meget ustabile. Det mest stabile er pentahydratet $\text{NaOCl} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ som danner krystaller som smelter ved $+27^\circ\text{C}$. Det brytes ned av karbondioksid i luft. Vannfritt natriumhypoklorit, som er høyeksplosiv, har blitt laget av pentahydratet ved frysetørring under vakuum.

Natriumhypokloritt brukes til produksjon av blekemidler for tekstiler, vaske- midler og desinfeksjonsmidler. Videre brukes den i stor utstrekning til desinfeksjon av drikkevann og vannbehandling i svømmeanlegg.

Produksjonsmetoder for natriumhypoklorit.

Industriell produksjon av natriumhypoklorit skjer ved at klorgass og natronlut reagerer kontrollert i en reaktor til en løsning som inneholder 13 - 15 % tilgjengelig klor og ca. 1 % natriumhydroksid som er nødvendig for stabiliteten under lagring.

Reaksjonen kan kan beskrives med følgende formel:



Dermed inneholder det nye produktet like molekylmengder natriumhypokloritt og salt. Dessuten finnes det også små mengder av natriumkarbonat og natriumklorat.

I løpet av de siste ti år har en del vannverk og noen off-shore-innstallasjoner i Nordsjøen startet egenproduksjon av natriumhypokloritt på forbruksstedet. Denne produksjonen foregår i

en "mini"-elektrolysecelle for klor. Prosessen skjer ved at man benytter en elektrolysecelle hvor anode og katode står i samme rom uten adskillelse. I en konvensjonell elektrolysecelle ønsker man å skille klor og natrium fra hverandre, men prosessen i denne cellen skjer ved at kloreten som dannes på anoden og natriumen som dannes på katoden reagerer med hverandre umiddelbart under utvikling av natriumhypokloritt, koksalt og hydrogen. Natriumhypoklorittløsningen vil inneholde ca. 0,8 - 1% tilgjengelig klor. Den ferdige løsningen overføres kontinuerlig til en lagertank sammen med hydrogen. Hydrogenet fortynnes med luft og ventileres ut fra lagertanken.

BRUK AV KLOR VED NORSKE VANNVERK

Bruk av elementært klor eller natriumhypokloritt er den mest brukte desinfeksjonsmetode ved norske vannverk i dag. Dersom man går tilbake til femtiårene var elementært klor det produkt som var mer eller mindre enerådene på vannverkene. Kloreten ble da som nå levert som flytende klor på trykkbeholder som inneholder 45, 500 eller 1.000 kg. Den totale klormengde pr. år var ca. 300 tonn, og mengden holdt seg stabil opp mot midten av åttiårene.

I denne perioden var det, sett fra Hydro's side som leverandør, et godt fagmiljø rundt alt som hadde med doseringsutstyr og emballasje å gjøre. Brukerne var veldig opptatt av opplæring i bruk av utstyr, hvordan klor ble handtert, sikkerheten i forbindelse med bruk,

beredskap i tilfelle ulykker, og ikke minst, arbeidsmiljøet ved bruk av elementært klor. I midten av syttiårene ble det arrangert opptil fem klorkurs i året for vannverksoperatører.

Etter ca. 30 år, dvs. i løpet av åttiårene, begynte det å "tynnes ut" i utstyrsleverandørrekkene, og årsaken til dette var sansynligvis en redusert nybygging av anlegg som brukte elementært klor. Dette skapte problemer for brukerne som hadde behov for vedlikehold av de eksisterende anleggene, og man begynte å se seg rundt etter andre kloreringsmetoder.

I begynnelsen av åttiårene begynte bruken av elementært klor til vannbehandling å synke, og fram til i dag har forbruket gått ned til ca. 220 tonn pr. år, dvs. en reduksjon på 27 %. Antall brukere har gått ned fra 100 i 1992 til 50 i 1995.

Det vi vet i dag er at kravet til desinfeksjon av vann levert fra vannverk, kommunale og private, er blitt betydelig skjerpet og bruken av klor eller klorforbindelser til desinfisering er derfor ikke blitt mindre.

Årsaken til reduksjonen i bruk av elementær klor ligger nok også i fokuseringen på transporten til og fra, samt behandling av flytende klor ute på vannverkene. Folks generelle skepsis til å ha klor i sitt eget nærmiljø er nok også medvirkende, dette på tross av at man kan vise til en meget god erfaring når det gjelder uhell med transport og bruk av flytende klor på vannverk.

Natriumhypokloritt har i stor grad overtatt som desinfeksjonsmiddel der hvor gamle vannverk er blitt renoverte

eller man har bygd nye. Som et eksempel på dette kan nevnes Vestfold Interkommunale vannverk som har bygd om til bruk av natriumhypoklorit og OVA s nyanlegg på Skullerud hvor vannet desinfiseres med natriumhypoklorit.

Mengden natriumhypoklorit som brukes på norske vannverk i dag er det vanskelig å beregne for oss som leverandør.

Årsaken til dette ligger i at markedet har mange kjemikaliegrossister, og at leveranser til kommuner også omfatter bruk av natriumhypoklorit til svømmebasseng.

Dersom man prøver å gjøre en vurdering ut fra totalforbruket av natriumhypoklorit i det norske marked, som i dag ligger på 4 - 5.000 tonn pr. år, kan man anta at ca. 30 % av dette brukes til vannbehandling.

Hvilken bruk av klor og natriumhypoklorit man vil ha i fremtiden i forbindelse med vannbehandling er opp til våre myndigheter å avgjøre, men avslutningsvis vil jeg våge den påstand at uten klor til vannbehandlig ville ikke det norske samfunn fungert som det gjør i dag.