

DRIFTERFARENHETER KEMIKALIEFRI VATTENRENING

Anders Wik

2003-01-20

Drifterfarenheter Kemikaliefri vattenrening

Från Vattenfall Utveckling AB, Industriella processer	Rapportdatum 2003-01-22	Rapportnr U 03:06
Författare Anders Wik	Tillgänglighet Öppen	Uppdragsnr 20127
Beställare Matarvattensektionen 1987 c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse Att: Anders Eklund Box 8133 104 20 STOCKHOLM	Teknisk granskning Leif Liinanki	
	Godkänd Margaretha Engström	
Sökord Drifterfarenheter, avsaltning, omvänd osmos, CDI, elektroavjonisering, CEMENTA SLITE	Antal textblad 7	Antal bilagor

Sammanfattning

En ny typ av avsaltningsanläggning har installerats i CEMENTA SLITE kraftstation. Anläggningen är av typen "kemikaliefri vattenrening" där ingen syra och lut används vid processerna. Processlayouten är avhärtningsfilter, omvänd osmos och elektroavjonisering i serie. Kapaciteten är 1 m³/h med standardkrav på ultrarent vatten med avseende på natrium och kisel syra.

Drifterfarenheterna av anläggningen är goda. Drift- och underhållskostnaderna har varit lägre än för jämförbara alternativ. Vattenkvaliteten efter elektroavjonisering har mött kraven vad gäller natrium, <10 ppb, men ej för kisel. Kiselhalterna efter CDI har typiskt varit 50-100 ppb vilket är klart över kravet på 10 ppb. Avsaltningsanläggningen i CEMENTA SLITE har därför kompletterats med ett polerande blandbäddfilter för att klara kiselkravet.

Distributionslista

Företag	Avdelning	Namn	Antal
Matarvattensektionen		Anders Eklund	1
GEAB	Drift	Gunnar Klintström	1

Innehållsförteckning

Sida

1	INLEDNING	1
2	ÖVERVÄGANDEN VID PROJEKTERING AV ANLÄGGNINGEN	2
3	FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR AVSALTNINGSANLÄGGNINGEN	3
3.1	Designanalys	3
3.2	Garantier	3
3.3	Upphandling	3
4	DRIFTERFARENHETER	4
4.1	Allmänt	4
4.2	Kvantitet	4
4.3	Kvalitet	5
	4.3.1 Natrium	5
	4.3.2 Kisel	5
5	SLUTSATSER	7
6	REFERENSER	7

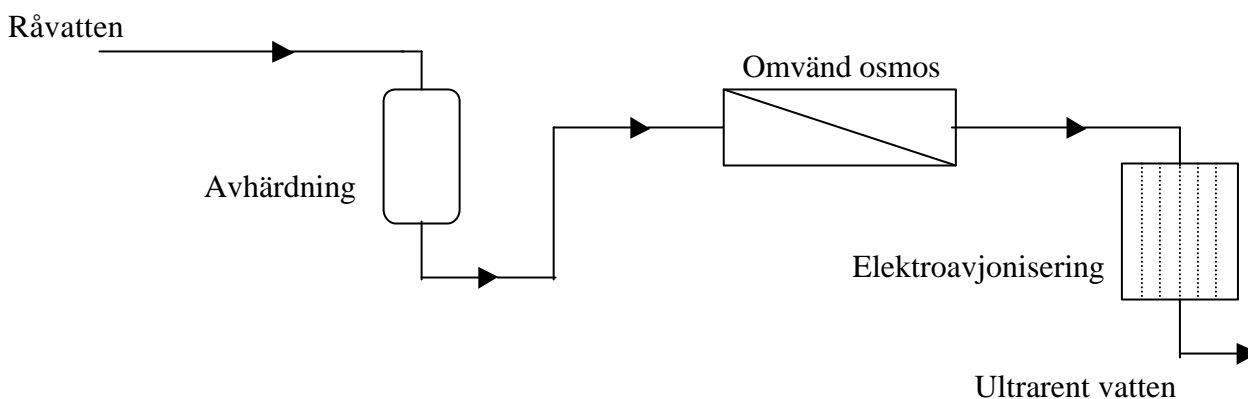
1 Inledning

I de vanligast förekommande processerna för att rena vatten använder man jonbytare. Dessa ger ett vatten av mycket god kvalitet men kräver hantering av miljöfarliga kemikalier, vanligen saltsyra och natriumhydroxid. Forskningen har drivits fram mot miljöanpassade lösningar som undviker kemikalier i största möjliga utsträckning. Som ett led i detta lanseras nu den ”Kemikaliefria vattenreningen” i USA. Se figur 1.

Principen bygger på att det inkommande vattnet avhärddas i ett avhärddningsfilter för att senare gå till en omvänd osmosenhet där merparten (90-99%) av salterna tas bort. För att slutligen ta bort de återstående saltresterna används elektroavjonisering. Denna teknik, som är tämligen ny, är en hybrid mellan elektrodialys och jonbyte.

Detta system för rening av vatten har den stora fördelen att inga miljöfarliga kemikalier behövs för framställning av ultrarent vatten. Detta är mycket önskvärt ur arbetsmiljösynpunkt då inga frätande syror eller baser behövs. Systemet kräver också mindre insatser från driftpersonal och har ett mindre platsbehov jämfört med en konventionell jonbytesanläggning.

I Vattenfalls anläggning i Slite på Gotland har en kemikaliefri vattenreningsanläggning tagits i drift under 2001-2002. Detta är den första installationen inom kraftindustrin och är därför intressant för branschen. I projektet har ingått att följa upp denna vattenrening både utifrån vattenkvalitetsaspekter och ur drift- och underhållssynpunkt. Förväntningarna var att anläggningen skall ge en vattenkvalitet som är bättre än med konventionella anläggningar samt ett betydligt mindre behov av DoU-insatser.



Figur 1. Syra- och lutfritt system för avsättning av vatten

2 Överväganden vid projektering av anläggningen

Vattenfall beslöt att endast begära in offerter på en avsaltningssystem av kemikaliefri typ enligt figur 1. Valet av att installera en kemikaliefri vattenrening baserades främst på att inget lämpligt utrymme fanns tillgängligt för att installera en konventionell jonbytaranläggning, framför allt med avseende på syra och lut. I övervägandet togs också stor hänsyn till arbetsmiljön. Till detta skall också läggas att saltsyra och natriumhydroxid klassas som farligt gods och kan bara transporteras till Gotland en dag i veckan med färja.

Det alternativ som den kemikaliefria vattenreningen hade att jämföras med var en anläggning baserad på avhärdning, omvänd osmos och polerande blandbäddfilter (nymassefilter). Denna typ av anläggning har blivit nära nog standard på mindre värmeanläggningar i Sverige. Inköpspriset för en sådan anläggning är lägre än alternativet med elektroavjonisering, (härefter benämnd CDI efter leverantörens beteckning) dock är driftkostnaderna högre. Vattenfall gjorde en förenklad LCC-bedömning och fann att återbetalningstiden för en CDI-installation låg inom 2-3 år. Erfarenheter från driften med den köpta kemikaliefria vattenreningen visar snarare på återbetalningstider under 2 år.

Slutligen fanns också ett intresse från Vattenfall att testa en ny teknik som bedömdes som ett miljömässigt starkare alternativ än de idag vanligen använda teknikerna [1].

3 Förutsättningar för avsaltningsanläggningen

Inkommande vatten är ett infiltrerat ytvatten som till sin karaktär är som ett grundvatten med låga halter av organisk substans. Eftersom berggrunden är mestadels kalksten har vattnet höga halter av hårdhet (Ca + Mg) och bikarbonat.

3.1 Designanalys

Hårdhet	13°dH
pH	7,7
Konduktivitet	52 mS/m
COD Mn	2 mg/kg
Na	22 mg/kg
K	3 mg/kg
Alkalitet	270 mg HCO ₃ /kg
Klorid	10 mg/kg
Sulfat	24 mg/kg
SiO ₂	6 mg/kg
Järn	<0,01 mg/kg
Aluminium	<0,01 mg/kg

3.2 Garantier

Na	< 10 ppb
SiO ₂	< 10 ppb
Konduktivitet	< 0,02 mS/m (0,2 µS/cm) vid 25 °C

RO-membranens livslängd 3 år.

Elektroavjoniseringsenhetens membran och elektroder 3 år.

3.3 Upphandling

Offerter kom in från tre stycken leverantörer. De tekniska lösningarna som presenterades bedömdes som relativt likvärdiga. Efter förhandlingar så upphandlades anläggningen från USF Vivendi. Leverantören var inte helt säker på att anläggningen skulle klara konduktiviteten i alla driftlägen med endast CDI som slutsteg och kompletterade därför leveransen med ett blandbäddfilter som installerades efter renvattentanken.

4 Drifterfarenheter

4.1 Allmänt

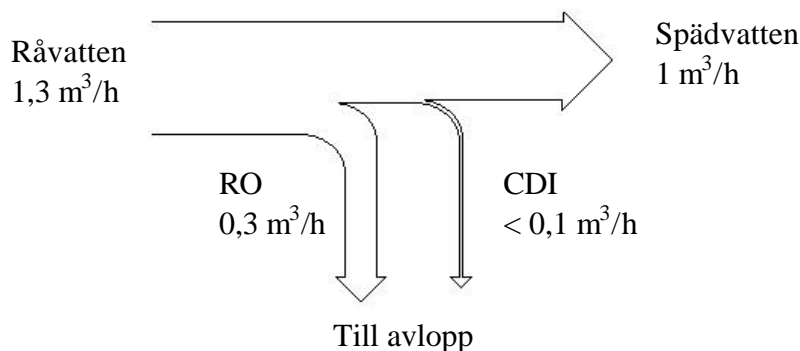
Erfarenheterna av den upphandlade anläggningen har visat att anläggningen klarat av garantivärden som angivits av USF Vivendi. Vattenkvaliteten efter CDI-enheten har dock inte klarat av de garantikrav som ställdes. Kontraktsmässigt finns dock inget att anmärka då USF Vivendi levererat ett blandbäddfilter som polerande filter efter dejonattanken. Rent tekniskt kan dock frågan lösas med att antingen installera en kolsyreavdrivare efter RO-enheten eller med att dosera in lut för att höja pH-värdet och därmed driva kolsyrajämvikten mot bikarbonat/karbonat och på så vis öka avskiljningen av kolsyra [2].

Anläggningen har under de år som den varit i drift visat en hög tillgänglighet. Inga oplanerade stopp som medfört några driftstörningar har rapporterats. En ökning av saltmängden vid regenerering har vidtagits för att säkerställa att ingen hårdhet läcker igenom.

Ungefärliga driftkostnader för 2002 i form av kemikalier och service för vattenreningsutrustningen är 20.000 SEK. Driftinsatserna har varit begränsade till saltberedning för avhärdning samt tvättning av membran inom serviceavtal. Inga underhållsåtgärder har vidtagits under 2002 [3].

4.2 Kvantitet

Anläggningen levererar den garanterade mängden vatten, 1 m³/h. Denna mängd har också levererats vid inkommande vattentemperaturer under 7 °C som är designtemperaturen. Massflödet genom avsaltningsanläggningen visas i figur 2.



Figur 2. Massbalans vatten över avsaltningsanläggningen

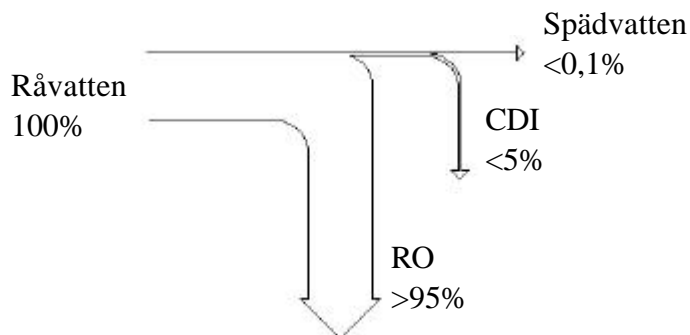
4.3 Kvalitet

Garantivärden för avsaltningsanläggningen uppnås endast efter det polerande blandbäddfiltret. Av särskilt intresse för branschen är hur pass bra vattenkvalitet som kan erhållas efter CDI-enheten.

4.3.1 Natrium

En nyckelparameter vid utvärdering av avsaltningsanläggningar är natrium. Natrium i sig är inte en så skadlig parameter men är en bra indikator på hur bra avsaltningsgraden är. Vanligtvis är natrium den vanligaste envärda katjonen. Detta ger en bra möjlighet att utvärdera såväl jonbytar- som RO-anläggningar.

För den kemikaliefria vattenreningen på Cementa Slite har avskiljningsgraden av natrium klarat standardkravet på 10 ppb. I figur 3 ges en materialbalans över hur natrium transporteras genom anläggningen. I diagrammet kan man se hur natrium huvudsakligen tas bort i RO-anläggningen. Resterande natrium tas bort i CDI-enheten. Totalt tas alltså >99,9% av natriumet bort i avsaltningsanläggningen. Inom parentes kan påpekas att efter avhärdningen så är natriumhalten högre än 100% eftersom övriga katjoner, framför allt kalcium och magnesium, byts ut mot natrium.



Figur 3. Massbalans Natrium

4.3.2 Kisel

För kisel är bilden mer komplicerad jämfört med natrium. Till skillnad mot natrium kan kisel föreligga både som jon, HSiO_3^- och som molekyl, SiO_2 i rena vatten. Som jon tas den upp i anjonbytare i konventionella avsaltningsanläggningar. I en RO-anläggning kommer avskiljningsgraden styras av vilket pH inkommande vatten till RO-anläggningen håller. Se tabell 1.

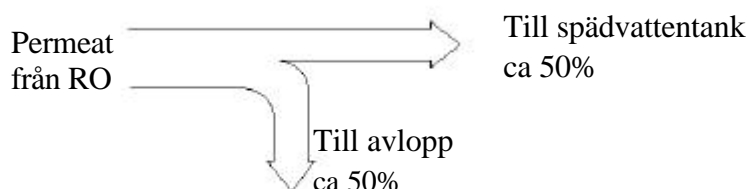
Tabell 1. Syra-basjämvikter för kolsyra och kiselsyra.

1) H_2SiO_3	?	$\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	
2) H_2SiO_3	?	$\text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$	$\text{pK}_a = 9,5$
3) H_2CO_3	?	$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	
4) H_2CO_3	?	$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\text{pK}_a = 6,4$
5) HCO_3^-	?	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\text{pK}_a = 10,3$

pH-värdet i permeatet efter RO kommer att till största delen styras av kolsyrajämvikterna. Då avskiljningsgraden för löst koldioxid över RO-membranen är betydligt sämre än för bikarbonat- och karbonatjonerna kommer pH att vara lägre efter RO-membranen jämfört med det inkommande vattnet till RO-enheten. På samma sätt kommer kiselsyra i form av SiO_2 att lättare komma genom membranerna än den jonogena HSiO_3^- -jonen.

Det pH som erhålls efter RO kommer sedan att sätta gränser för hur stor avskiljning av kiselsyra som är möjlig i CDI-enheten. Ett konventionellt blandbäddfilter ger en bättre avskiljning av kolsyra än CDI i detta fall. Med vatten liknande Cementa Slites kommer pH efter RO att ligga på ca 7,6 [4]. Vidare behandling med CDI kommer att ge en konduktivitet på ca 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ där det mesta av konduktiviteten ges av kolsyra. Erfarenheterna från Cementa Slite ger en konduktivitet på 0,5-1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ och en kiselhalt på 50-100 ppb där avskiljningen över CDI är ca 50%. Se figur 4.

Kolsyran bestämmer pH även i detta fall till ett värde under pK_a -värdet för jämvikten i ekv 2 ovan. De jämvikter som sker i jonbytarkornen inuti CDI-enheten är svåra att simulera men troligen är vattensplittingen ej tillräckligt omfattande till att omhänderta kiselsyran. En mer genomgående studie av detta kommer troligen att genomföras på Ringhals.



Figur 4. Kiselavskiljning över CDI-enheten.

5 Slutsatser

Den kemikaliefria avsaltningsanläggningen som levererades till Cementa Slite har visat sig vara en driftsäker anläggning. Drift- och underhållskostnader har visat sig vara låga i jämförelse med de alternativ som utvärderades i samband med projekteringen.

Vattenkvaliteten efter CDI klarar natriumkravet på <10 ppb men däremot inte kisel syra <10 ppb. Typiska kiselhalter har varit 50-100 ppb. Konduktiviteten har varit över 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ efter CDI i många driftfall utan att natriumhalten överstigit 10 ppb. Då leveransen också innefattade ett polerande blandbäddfilter klarades de garantier på kisel och konduktivitet som utlovades av leverantören.

Då ånganläggningen ej har så höga krav kan den kvalitet som erhålls efter CDI-enheten vara tillräcklig även med avseende på kisel syra. I de fall matarvatten används för ångtemperaturreglering måste kiselhalten ner. Detta kan åstadkommas genom dosering av lut eller med installation av en kolsyreavgasare eller med ett polerande blandbäddfilter. För anläggningen i Cementa Slite finns ett polerande blandbäddfilter och ytterligare åtgärder planeras ej.

6 Referenser

1. Wik A.: "Uppbyggnad av kemiverksamhet utan kemister". Matarvattensymposium 2001.
2. Bäcklund Lars: Personlig kommunikation.
3. Klintström Gunnar: Personlig kommunikation.
4. Beräkningsprogram Filmtec Vivendi Water Systems.