

Jonbyte vid normal drift

Anförande vid Matarvattensektionens årsmöte
den 18 april 2012

Lars Bäcklund

Bäcklund Consulting, Solna
backlund.consulting@telia.com
Mobiltel. 0705-144668

Texten får citeras förutsatt att källan anges!

Jonbyte vid normal drift

Vad har vi rätt att vänta oss av en ny anläggning? Kundkrav.

Några pekpinningar om vattenanalyser.

Organiskt material i vattnet.

Moderna jonbytesmaterial – finns de?

Övervakning av jonbytesanläggning

Vad händer i jonbytarfiltren?

Övergripande kundkrav

Kvalitetskrav - renhet hos det avsaltade vattnet

Kvantitetskrav – flöde, behandlad volym per cykel och per mängd kemikalier och vatten

Låga kostnader för förbrukningsmaterial, främst jonbytesmaterial.

Säker och uthållig funktion, låga reservdels- och underhållskostnader.

Vattenanalyser

Katjoner och anjoner

Analysvärdena anges normalt i samma enheter som används vid dimensionering av jonbytare.

Men se upp med värden från moderna analysmaskiner.

De kan till exempel ange kisel i stället för kiselsyra,

Si vs SiO_2 (faktor 2)

och svavel i stället för sulfatjon

S vs SO_4^{--} (faktor 3)

Nitrit och nitrat brukar anges som mg/l "nitritkväve" resp "nitratkväve."

N vs NO_2 resp NO_3 (faktor 3 resp 4)

Vattenanalyser

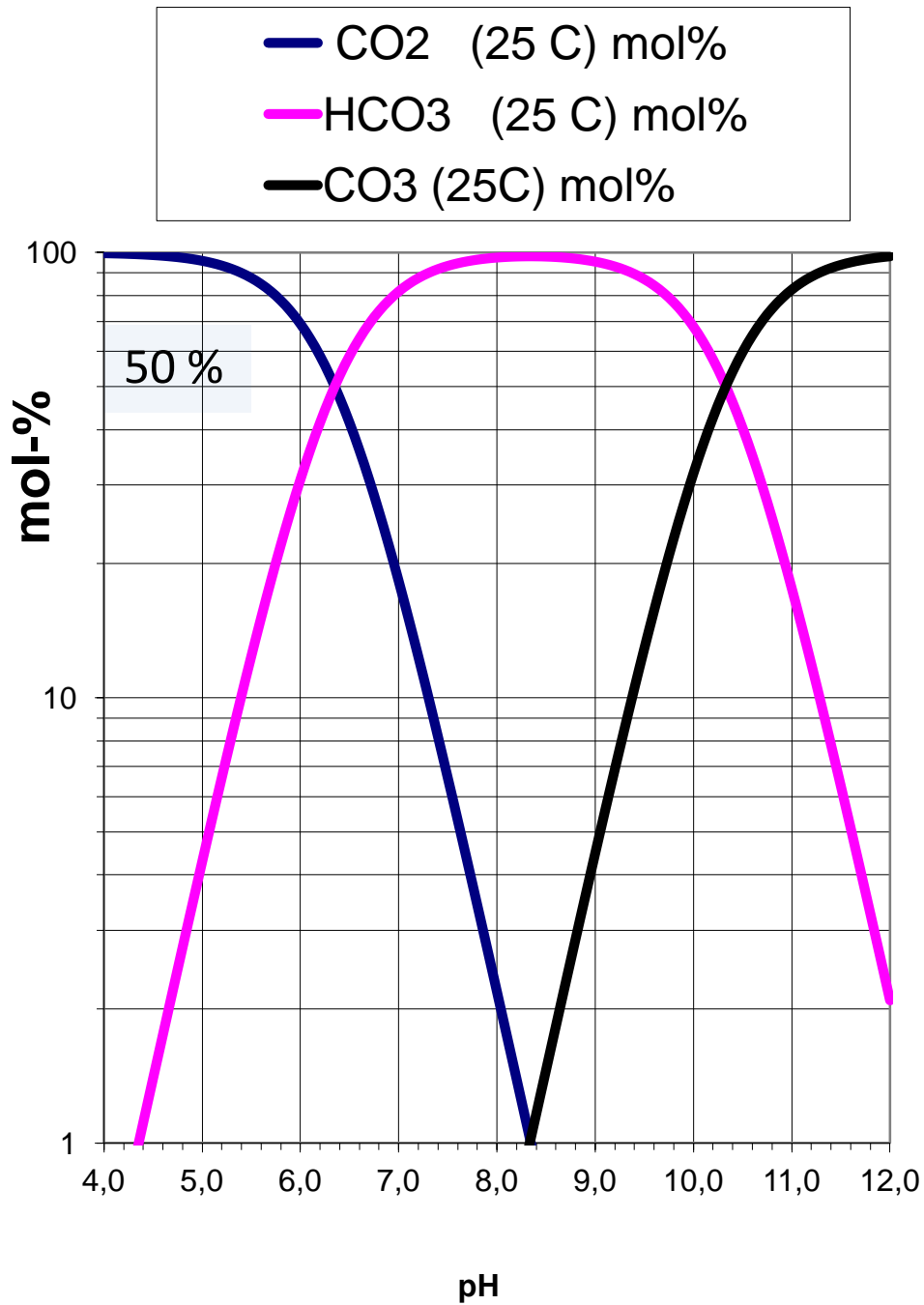
Glöm inte koldioxiden!

Koldioxidhalten anges normalt inte i vattenanalysen. Ibland anges "marmoraggressiv kolsyra", som bara är en bråkdel av koldioxiden.

I kommunala vatten med pH över 8 är koldioxidhalten försumbar. I industrier med egen råvattenrening har vattnet ett pH av 6,2 – 6,9 och koldioxidhalten kan vara lika stor som vätekarbonathalten.

$$\text{pH} = 6,35 + \log(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2)$$

Kolsyrans omvandlingar



Vattenanalyser

Koldioxid

I vatten med pH vid 6,3 eller därunder är koldioxidhalten större än vattenanalysens "vätekarbonat" .

Man får inte glömma koldioxiden,

men det har faktiskt hänt!

Organiskt material

Organiskt material i vattnet är den grupp av substanser, som ger störst problem med drift och regenerering.

Det handlar om stora molekyler med skiftande struktur. Materialet är vanligtvis syror, humussyror, som tas upp av anjonbytarna.

Trots stora ansträngningar har ingen lyckats ställa upp regler för hur man skall dimensionera avsaltningar med hänsyn till det organiska materialet.

Ännu bättre vore om någon kunde förutsäga om det organiska materialet är godartat eller farligt, och rekommendera anpassad förbehandling.

Membrantekniken utvecklas snabbt och vi kan hoppas att den skall ge slagkraftiga alternativ till flockning/fällning.

Organiskt material

Jonbytarleverantörerna anger för sina anjonbytare den största mängd organiskt material som får tillföras filtren per driftsperiod.

Mängden organiskt material uttrycks som den mängd oxidationsmedel (kaliumpermanganat) som går åt för att "förbränna" materialet.

Mängd material är produkten av halt och vattenvolym.

Reglerna gäller över hela världen och är måhända försiktigt utformade.

Det är troligen så att en viss halt av naturligt förekommande organiskt material är farligare för jonbytarna än samma halt efter råvattenrening genom flockning.

Flockningen tar i första hand bort stora molekyler, som har större tendens att fastna i jonbytarna och "förgifta" dem.

Organiskt material

Man använder två metoder för att bestämma halten organiskt material.

KMnO₄ –förbrukning. COD

Man oxiderar det organiska materialet med KMnO₄ i överskott och analyserar hur mycket som förbrukades för detta.

Anges också som **C**hemical **O**xxygen **D**emand, COD i mg O₂/l. Omräkningsfaktor =4.

TOC, Total Oxidizable Carbon

Man bestrålar provet med UV-ljus samtidigt som man bubblar igenom syrgas. Det organiska materialet "förbränns" till koldioxid vars halt i syrgasströmmen mäts och summeras. (Kallas ofta Totalt Organiskt Kol, vilket är felaktigt.)

I en fältapparat mäts TOC på liknande sätt kontinuerligt 3 – 4 gånger per timme. Acceptabel noggrannhet uppnås bara om vattenprovet har lägre konduktivitet än 0,2 µS/cm.

Det finns tyvärr inget samband mellan KMnO₄ och TOC.

Moderna jonbytesmaterial

Huvudtyper

För avsaltning krävs katjonbytare och anjonbytare av **stark** typ. De kan ta upp alla joner och arbetar inom hela det normala pH-intervallet 0 – 14, i praktiken 2 – 12.

Dessutom finns det katjonbytare av **svag** typ, som kräver $\text{pH} > 6$

och anjonbytare av **svag** typ som arbetar upp till pH 6-7.

Jonbytare av svag typ kräver mycket mindre kemikalieöverskott vid regenerering.

Den svaga anjonbytaren kan ta upp och avge organiskt material och ge skydd åt stark anjonbytare.

Moderna jonbytesmaterial

Uppbyggnad

Jonbytarna är uppbyggda av ett skelett av plast, på vilket man fäst jonaktiva grupper.

Vanligast är polystyrénplast, som används till stark katjonbytare samt svag och stark anjonbytare.

Svag katjonbytare har ett skelett av akrylatplast.

Det finns även svag och stark anjonbytare uppbyggda på akrylatskelett.

Moderna jonbytesmaterial

Jonaktiva grupper

Svag katjonbytare: karboxylsyra $-\text{COOH}$

Stark katjonbytare: sulfonsyra $-\text{SO}_3\text{H}$

Svag anjonbytare: tertiär amin $-\text{NH}_2\text{OH}$

Stark anjonbytare: kvartär amin $-\text{NH}_3\text{OH}$

Ifråga om de aktiva grupperna har det inte hänt någonting på tiotals år.

Det har kommit fram några specialvarianter, men för vanlig avsättning har ingenting hänt.

Moderna jonbytesmaterial

Grundstrukturer

Grundstrukturerna – plastkolor – tillverkades förr i tankreaktorer med kraftig omröring. Man fick fram kolor med diameter mellan 0,3 och 1,2 mm.

För ca 30 år sedan kom det fram jonbytare med snäv kornstorleksfördelning.

Först ut var Bayer, men de drog rätt snart tillbaka produkten.

Sedan kom Dow med "monospheres" och därefter Rohm&Haas med Amberjet-serien.

Bayer har sedan återkommit och även Purolite erbjuder material med snäv kornstorleksfördelning.

Moderna jonbytesmaterial

Grundstrukturer

Kornstorleken är numera ca 0,6 mm med en spridning av bara $\pm 0,05$ mm.

En bädd med likstora korn påstås ha lägre tryckfall än en med stor spridning (samma medelvärde).

Små korn har bättre kinetik, som ger högre utnyttjande av massan.

Moderna jonbytesmaterial

Grundstrukturer

Enhetlig storlek ger skarp separation av massorna i en blandbädd.

Anjonbytarkornen görs mindre än katjonkornen och är dessutom – som alltid - lättare.

Kom ihåg att det sagda gäller nya massor.

Med tiden slits katjonkornen eller bryts i mindre bitar. Då försämras separationen.

Moderna jonbytesmaterial

Potentiella hot under användning

Katjonbytare:

Mycket robust jonaktiv grupp.

Grundstrukturen är känslig för fritt klor i vattnet.

Mekanisk nedbrytning p g a högt tryckfall orsakat av partiklar (t ex flock) i inkommande vatten.

Svag och stark anjonbytare:

Också mycket känsliga för klor, men "skyddas" av katjonmassan, som ligger först.

Jonaktiv grupp känslig för oxidation.

Jonaktiv grupp känslig för "förgiftning" av organiskt material.

Övervakning av anläggningens funktion

Ett enkelt, billigt och säkert sätt att övervaka vattenkvalitén är **konduktivitetsmätning**.

Alternativet är **analysatorer** för natrium och kiselsyra. Dessa är avsevärt mycket dyrare och kräver regelbunden tillsyn och kalibrering.

Konduktivitet

Jonerna i vattnet leder ström. De flesta har ungefär samma egenskaper, med undantag för vätejonen och hydroxidjonen.

Vid dimensionering av jonbytare räknar man med kemiska ekvivalenter.

Ekvivalentvikter och konduktivitet

<u>Katjoner</u>	<u>Molvikt</u> g/mol	<u>Ekv-vikt</u> g/ekv	<u>Kond, 25°C</u> $\mu\text{S/cm}$ vid 1 ekv/m ³
H ⁺	1	1	350
Na ⁺	23	23	50
K ⁺	39	39	74
NH ₄ ⁺	17	17	73
Mg ⁺⁺	24	12	53
Ca ⁺⁺	40	20	60

Anjoner

Cl ⁻	35.5	35.5	76
NO ₃ ⁻	62	62	71
HCO ₃ ⁻	61	61	45
SO ₄ ⁻⁻	96	48	80
OH ⁻	17	17	198

Övriga

CO ₂	44	44	
SiO ₂	60	60	

Övervakning med konduktivitetsmätning

Startsköljning och Drift

Med konduktivitetsmätare kan man övervaka kvaliteten under drift.

Det är inte lönt att mäta efter **katjonfiltret**.

Man bör också ha möjlighet att mäta efter **svag anjon**, det går att ordna även i filter med två massakammare.

Man skall givetvis mäta efter **stark anjon**, alltså i utloppet från anjonfiltret.

Regenerering

Mät efter katjonfiltret för att visa att all syra sköljts ut. Inte nödvändigt om man på annat sätt har kontroll på att katjonmassan sköljts med vatten enligt programmet.

Under förträngning av luten i anjonfiltret bör kontrolleras att "all" lut förträngts. Annars förlängs sköljtiden avsevärt.

Mät efter stark anjon att natronluten sköljs ut till godkänt värde.

Vid långa sköljtider kan man även mäta efter svag anjon. Det kan vara den som är mest svårsköljd och eventuellt skall bytas ut.

Jonbytesförlopp under drift

Det första jonbytet – katjonbytet – har dåliga förutsättningar att lyckas.

Då vattnet passerar genom massabädden tas katjonerna upp och vätejoner avges. I utströmmande vatten är vätejonhalten 10000 ggr större än katjonhalten (läs natrium).

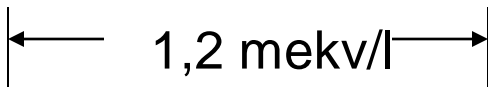
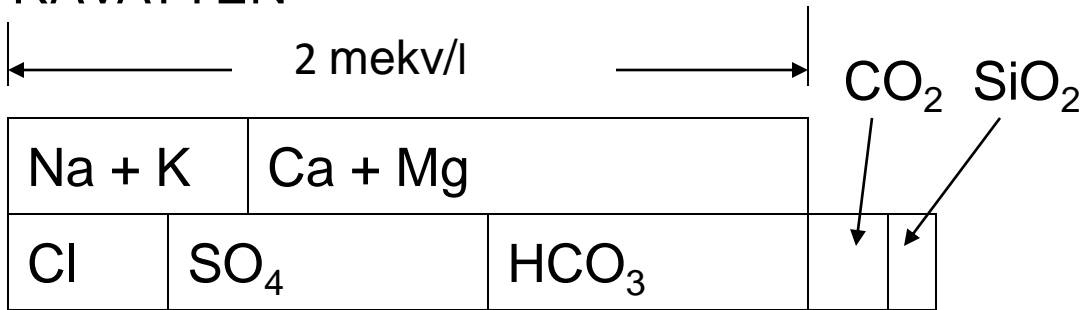
För att jonbyte ned till ppb-nivå skall ske måste massans aktiva grupper till minst 99,99% vara laddade med vätejoner. Detta förutsätter regenerering i motström!

Anjonbytet går mycket lättare. De hydroxidjoner, som avges då anjonerna tas upp, neutraliseras av vätejonerna i vattnet. Hydroxidjonhalten i det avsaltade vattnet är i stort sett lika med natriumhalten, alltså ppb-nivå och pH ca 8.

Kravet på massans regenereringsgrad är inte alls lika stort, 90 -95% räcker gott.

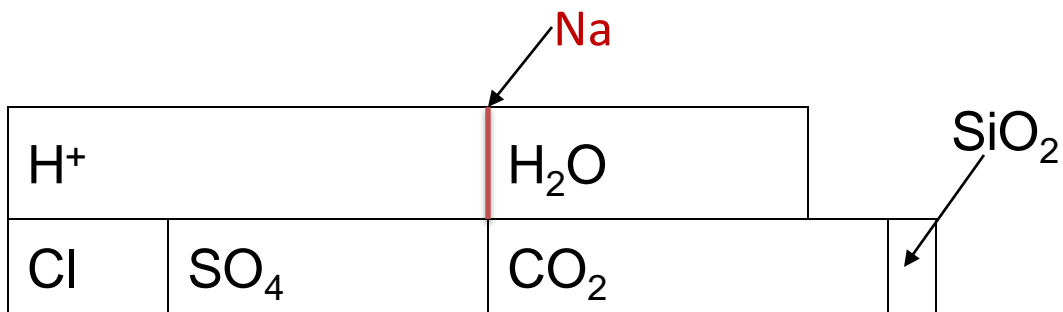
Vattensammansättning före, under och efter jonbyte

RÅVATTEN



EFTER KATJONBYTE

Antag att Na-läckaget är 0,1 % dvs Na= 0,002 mekv/l

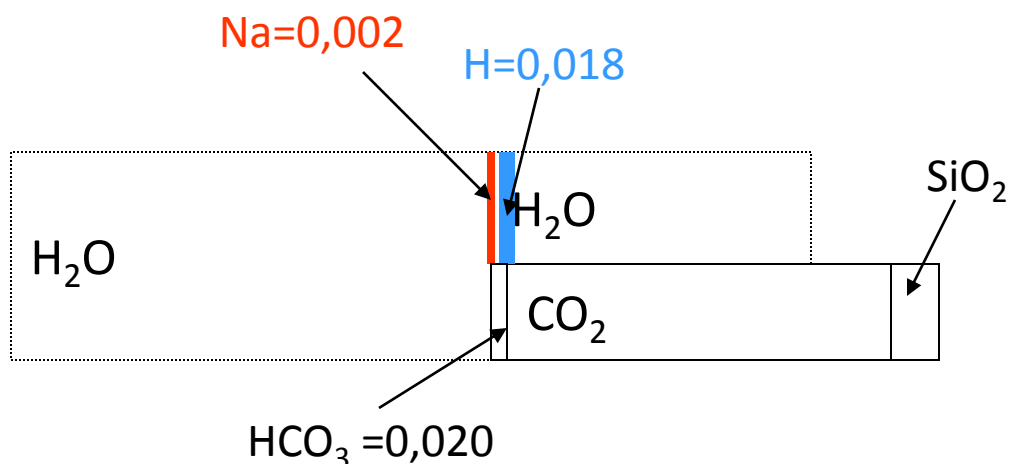
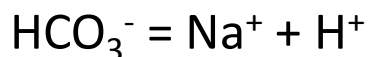


$$H^+ = 1,2 \text{ mekv/l} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}; \quad \text{pH} = 2,9$$

$$\kappa (25^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 350 + 0,4 \cdot 76 + 0,8 \cdot 80 = 514 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

EFTER SVAG ANJONBYTARE

Antag att Cl och SO₄ tas upp fullständigt.
Det återbildas lite HCO₃⁻.

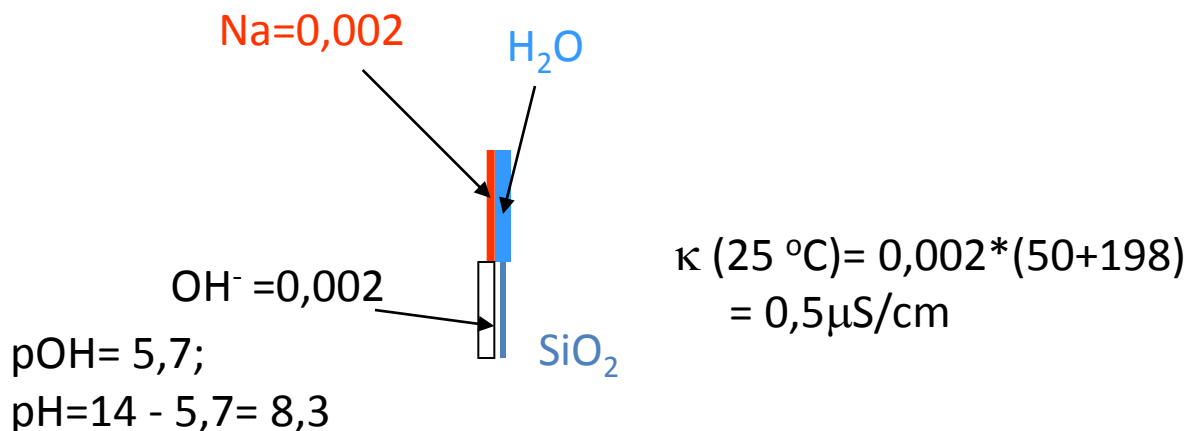


$$\text{H}^+ = 0,018 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{pH} = 4,7$$

$$\kappa (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,018 \cdot 350 + 0,002 \cdot 50 + 0,020 \cdot 45 = 7,3 \mu\text{S/cm}$$

EFTER STARK ANJONBYTARE

Antag SiO₂-läckage 0,010 mg/l = 0,00017 mekv/l



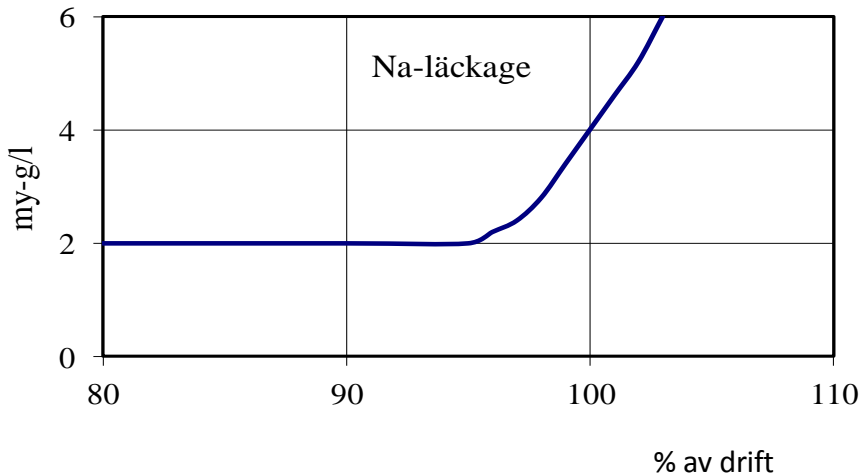
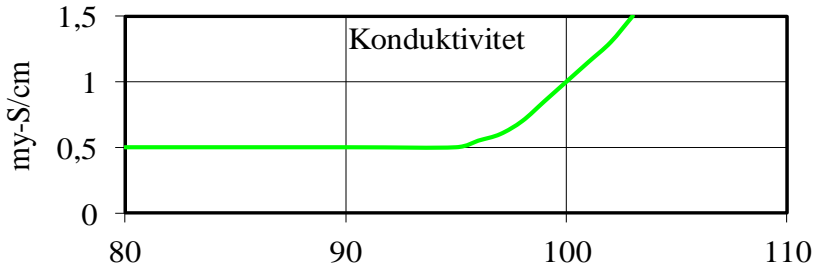
Figur 9. Driftsperiodens slut

A. Katjonfiltrets kapacitet är lägre än anjonfiltrets

Natriumläckaget börjar stiga och OH⁻-koncentrationen från anjonfiltret stiger lika mycket.

⇒ Konduktiviteten stiger

⇒ pH-värdet stiger



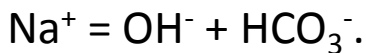
B. Katjonfiltrets kapacitet är högre än anjonfiltrets.

Na- läckaget är konstant

B1. Först stiger SiO₂-halten.

Läckaget kan bli mycket högre än inkommande SiO₂.
Konduktivitet och pH oförändrat (SiO₂ är oladdad.)

B2. Bikarbonatbörjar läcka från anjonbytaren. Hydroxidjonerna ersätts alltmer av bikarbonatjoner.



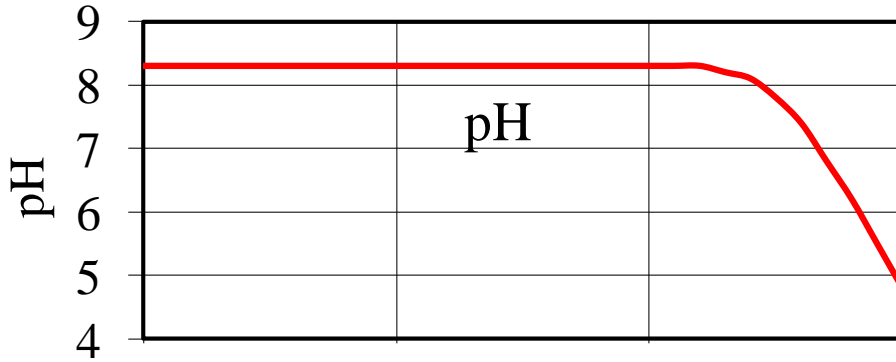
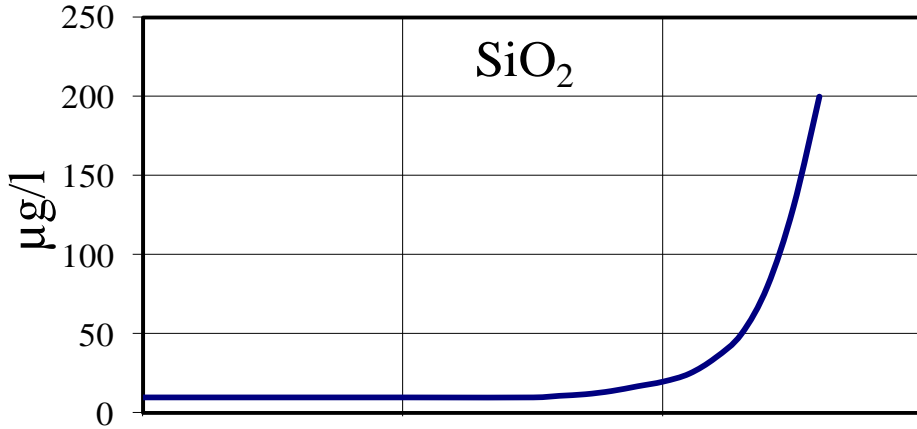
⇒ Konduktiviteten sjunker!

⇒ pH-värdet sjunker

B3. Även koldioxid börjar läcka från anjonbytaren.
pH-värdet sjunker under ca 6. Först då börjar konduktiviteten att stiga.

Slutsats: Konduktivitetmätning ger i detta fall allför sent impuls ill stopp av filterlinjen.

Driftsperiodens slut. Katjonkap. > anjonkap.



Konduktivitet

