VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Tillämpning av membranteknik för behandling av processvatten vid energiproduktionsanläggningar

Ivan Falk
Jan Svensson

KEMITEKNIK 434

Tillämpning av membranteknik för behandling av processvatten vid energiproduktionsanläggningar

Ivan Falk — Studsvik Material
Jan Svenson — Vattenfall AB, Ringhalsverket

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Maj 1992
ISSN 0282-3772

SVTF-K1-002 6577 1992-01-27 M-92/14

TILLÄMPNING AV MEMBRANTEKNIK FÖR BEHANDLING AV PROCESSVATTEN VID ENERGIPRODUKTIONS-ANLÄGGNINGAR

Ivan Falk, Jan Svenson (Ringhals)

Huvudinnehåll

En sammanfattning av erfarenheter från industriella tillämpningar och det tekniska utvecklingsläget för membrantekniken har utförts med syfte att värdera teknikens användbarhet för behandling av processvatten vid energiproducerande anläggningar.

Membrantekniken har sitt största användningsområde vid avsaltning av havsvatten och inom elektronikindustrin för framställning av ultrarent vatten samt vid kraftverk för framställning av spädvatten. Förutom salter är det kolloider, ofta organiska ämnen och till dessa bundna klorider och sulfater, som kan avskiljas genom membranfiltrering.

Av sammanfattningen framgår att membran även används för rening av turbinkondensat vid BWR-stationer i Japan. Järnhalten i kondensatet sänks från ca 30 ppb till <0.1 ppb och utrustningen har fungerat utmärkt i 4 år. Vid PWR-stationer används både ultrafiltrering (UF) och omvänd osmos (RO) för rening och återvinning av borsyra. Filtreringen ger renare avloppsvatten och lägre kostnader för det lågaktiva avfallet.

STUDSVIK MATERIAL AB

I Falk

M-92/14

1992-01-27

För att klara höga miljökrav vad gäller utsläpp av kemiska ämnen vid cellulosaframställning används UF-filter för rening av blekningsavlopp i Japan. Anläggningen togs i drift 1980 och har medfört väsentligt förbättrad reduktion av avloppsvattnets kemiska syreförbrukning. Nyligen har ett filter med UF-membran för rening av blekeriavlopp (60 m^3/h) tagits i bruk i Husum. Samma typ av filter (CR) används för rening av bakvatten vid boardfabriken i Svanskog.

Mot bakgrund av den ökade utvecklingen av nya membran och den under senare år (1988-90) rikligt redovisade försöksverksamheten med pilot plant försök kan en starkt ökad användning av membrantekniken på processvatten och avloppsvatten förutses.

EX/92-14/Eli

STUDSVIK MATERIAL AB

I Falk

M-92/14

1992-01-27

APPLICATION OF MEMBRANE TECHNOLOGY FOR THE TREATMENT OF PROCESS WATER IN POWER STATIONS

Ivan Falk, Jan Svenson (Ringhals)

Key words: Process water, power plants, industry, water treatment, membrane technology

Summary

A review has been carried out of experience gained from industrial applications of membrane technology and the status of technical developments in this field, in order to evaluate the usefulness of this method for the treatment of process water at power plants.

Membrane methods are used principally for the desalination of sea water and in the electronics industry for the production of ultra-pure water, and at power stations for producing make-up water. The substances that can be removed by membrane filtration are, besides salts, colloids, organic compounds and chlorides and sulphates bonded to these.

The review shows that membranes are also used for the purification of turbine condensate in BWR stations in Japan. The iron content in the condensate is reduced from c 30 ppb to <0.1 ppb, and the equipment has functioned excellently for 4 years. At PWR stations, both ultra-filtration (UF) and reverse osmosis (RO) are used for purification and the recovery of boric acid. The filtration gives cleaner effluent and lower costs for the low-level wastes.

In order to comply with stringent environmental requirements as regards the release of chemical substances from cellulose production, UF filters are used in the purification of bleaching effluent in Japan. The plant began operating in 1980 and has resulted in a considerably improved reduction of the chemical oxygen consumption by the waste water. Recently, a filter with an UF membrane for the treatment of bleaching effluent ($60\ m^3/h$) has been taken into use in Husum, Sweden. The same type of filter (CR) is used for the treatment of backwater at the board factory in Svanskog, Sweden.

STUDSVIK MATERIAL AB

I Falk

M-92/14

1992-01-27

In view of the increased development of new membranes, and the experimental work with pilot plant tests that has been described in many cases during recent years (1988-90), it is possible to predict a greatly increased use of membrane technology for process water and waste water.

Innehållsförteckning

Sida		
1	Bakgrund	2
2	Historik	3
3	Membran	6
3.1	RO-membran	6
4	Elektrodialys (ED)	9
5	Membranval	10
6	Generella tillämpningar av membranteknik	11
7	Elektrodialys-Reversal (EDR)	12
8	Spädvatten	14
9	Ultrarent vatten	15
10	Speciella tillämpningar	16
10.1	Dubbla RO-system	16
10.2	Triple-membrane system	16
10.3	EDR/jonbytare	18
11	Kondensat från kolförgasning	19
12	Tillämpningar vid kärnkraftverk	20
12.1	Kondensat (BWR)	20
12.2	Vätskeformigt aktivt avfall (BWR)	22
12.3	Rening av borsyrahaltigt vatten (PWR)	22
12.4	Bränslebassängvatten	22
13	Kyltorn	24
14	Cellulosaindustrier	25
15	Membranutveckling	29
15.1	Thin Film Composite (TFC)	29
15.2	Klor-resistenta membran	30
15.3	Membran med höga tvärflöden	31
15.4	Keramiska membran	31
15.5	Dynamiska membran	31
15.6	Gasseparation	32
16	Förbehandling	34
17	Sammanfattning	36
Referenser		38
Bilagor		

1 Bakgrund

Membrantekniken har under åttiotalet haft en betydande utveckling vilket medfört att den kommit till användning i större omfattning än tidigare. Framtagning och användning av nya fibermaterial i nya modulkonstruktioner har medfört väsentliga teknikförbättringar. Flödestekniskt har tillämpningen av recirkulationsflöden tvärs permeatflödet visat sig ge gynnsamma effekter. Tangentialströmmar över de ytor där avskiljningen av partiklar, kolloider och joner sker har visat sig motverka igensättningar och förlänga livstiden hos membranen avsevärt.

Det största användningsområdet för membran är i avsaltningsanläggningar för framställning av ultrarent vatten inom elektronikindustrin och för framställning av spädvatten vid kraftverk. Vid ersättning av jonbytare med membran uppnås en kraftig reduktion av kemikalieanvändningen vilket ger besparingar av syra och lut och mindre utsläpp av kemikalier. Dessutom erhålles en väsentligt förbättrad kvalitet på framställt renvatten eftersom membranen effektivare avskiljer partiklar och kolloider och därigenom även klorider och sulfater som är bundna till kolloidala ämnen i vattnet.

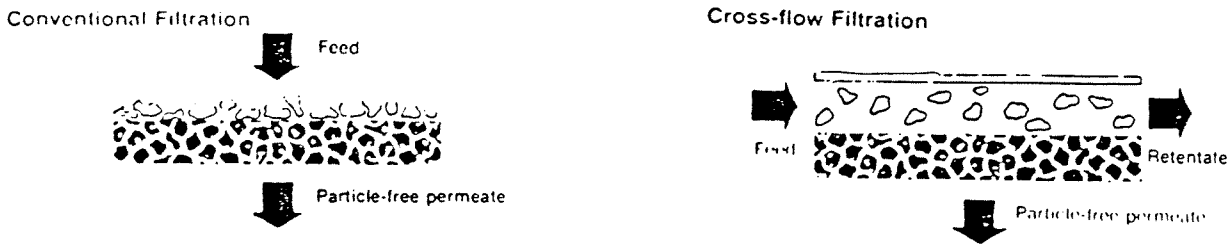
Vid kraftverk och industrier finns flera kategorier av processvatten som behandlas på olika sätt eller körs till avlopp då lämplig behandlingsteknik saknas. Dessa vatten bör kunna renas på ett bättre sätt med membranteknik. Membrantekniken bedöms även vara användbar för återvinning av värdefulla substanser i avloppsvatten och för uppkoncentrering. Omhändertagande av toxiska ämnen i avlopps- eller recirkulationsvatten blir därmed lättare och effektivare.

Föreliggande rapport utgör en sammanställning och värdering av erfarenheter inhämtade från membrantillverkare och leverantörer, gransk-ning av facklitteratur och konferensbidrag samt litteratursökningar i databaserna Chemical Abstracts, ETDE Energy och Compendex.

2 Historik

Stiftelsen för membranteknik i Lund är centrum för membranteknisk forskning i Sverige. Baserat på föredrag vid en av membrangruppen arrangerad konferens (1976) sammaställdes i bokform dagsläget för teknikens industriella användbarhet (1).

I en kortfattad historik (2) presenteras membranprocesser som en reningsteknik kännetecknad av tvärflödesfiltrering. Den tryckssatta lösningen som filtreras pressas genom ett membran samtidigt som ett bulkflöde cirkuleras parallellt över membranytan. Det turbulenta flödet hos bulklösningen motverkar igensättningen vilket illustreras i figur 1.



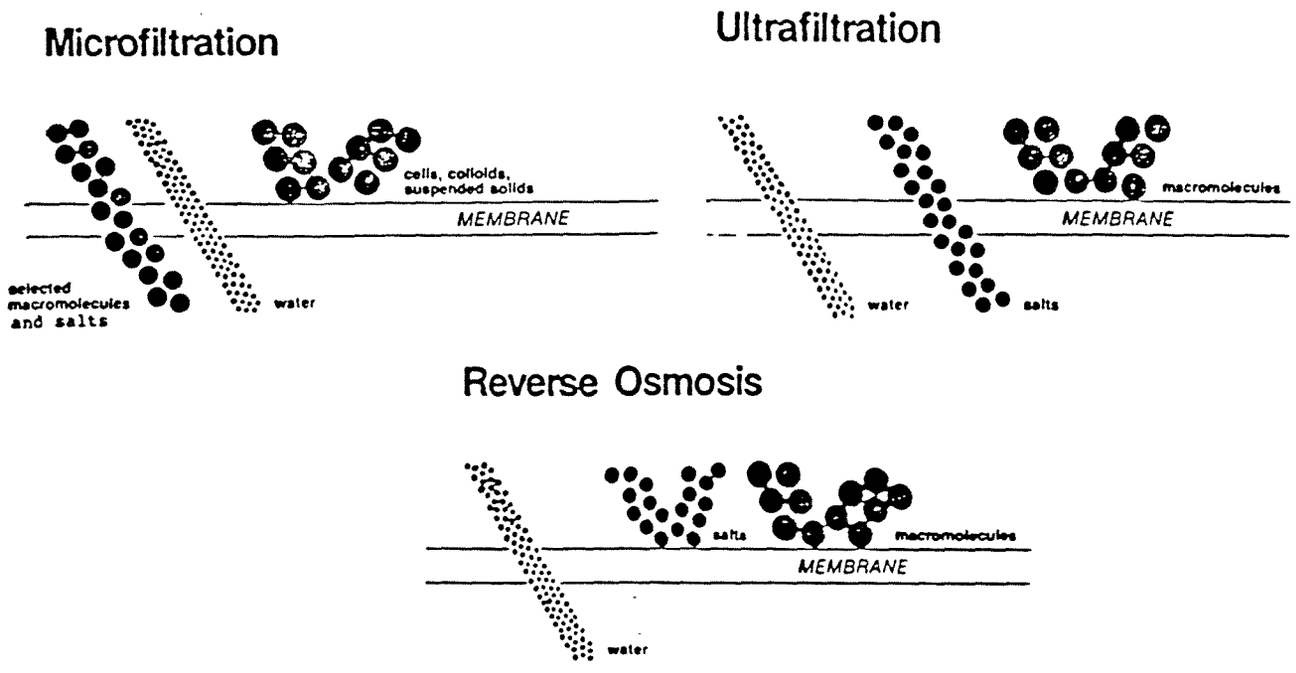
Figur 1

Principiell flödesmekanism (Ref 2).

I jämförelse med traditionella reningsprocesser har membranförfarandet följande fördelar:

- Fysikalisk barriär mot föroreningar
- Inget kemikaliebehov
- Enkel design
- Modulkonstruktion
- Kontinuerlig process

En schematisk jämförelse mellan mikrofiltrering (MF), ultrafiltrering (UF) och omvänd osmos (RO) visas i figur 2.



Figur 2

Principiell avskiljning av föroreningar med membran (Ref 2).

Mikrofiltrering avskiljer partikulärt material medan UF avskiljer makromolekyler. RO har dessutom den fördelen att jonogena föreningar avskiljes. En uppräkning av rekommenderad teknik för olika typer av föroreningar är sammanställd i tabell 1.

Tabell 1

Rekommenderad teknik för avskiljning av olika föroreningar (Ref 2).

Contaminant	Technology	Effectiveness/ Limitation	Economics: Capital Cost	Economics: Operating Cost
Suspended Solids	Microfiltration	0.1u Particle Size	Medium	Low
Suspended Solids	Ultrafiltration	0.1u Particle Size	Medium	Low
Dissolved Organic	Ultrafiltration	Molecular Weight 10,000	Medium	Low
Dissolved Organic	Activated Carbon	Molecular Weight 10,000	Low	Medium
Dissolved Ionic	Reverse Osmosis	90-98% Removal	High	Low
Dissolved Ionic	Electrodialysis	80-90% Removal	High	Low
Dissolved Ionic	Distillation	95-99% Removal	High	High
Dissolved Ionic	Ion Exchange	99%+ Removal	Medium	High
Microorganisms	Microfiltration	0.2u Size	Medium	Low*
Microorganisms	Ultrafiltration	0.2u Size	Medium	Low
Microorganisms	Ultraviolet Irradiation	Will inhibit propogation, will not remove.	Low	Low

*Based on cross-flow microfiltration system design, not dead-end cartridges.

I artikeln uppräknas den kronologiska utvecklingen av membraner. De första RO-membranen av cellulosa-acetat framställdes 1958. Under 60-talet utvecklades spirallindade membran och på 70-talet TFC-(Thin-Film Composite) membran. Utvecklingen medförde främst förbättringar i högre flux (flöde per ytenhet), bättre härdighet mot kemisk nedbrytning och mindre igensättningsproblem.

I litteraturen påträffas ofta grafiska spektrum över föroreningars partikel- och molekylstorlek och inom vilka områden som olika reningstekniker arbetar. Exempel på sådan grafisk framställning visas i bilaga 1.

3 Membran

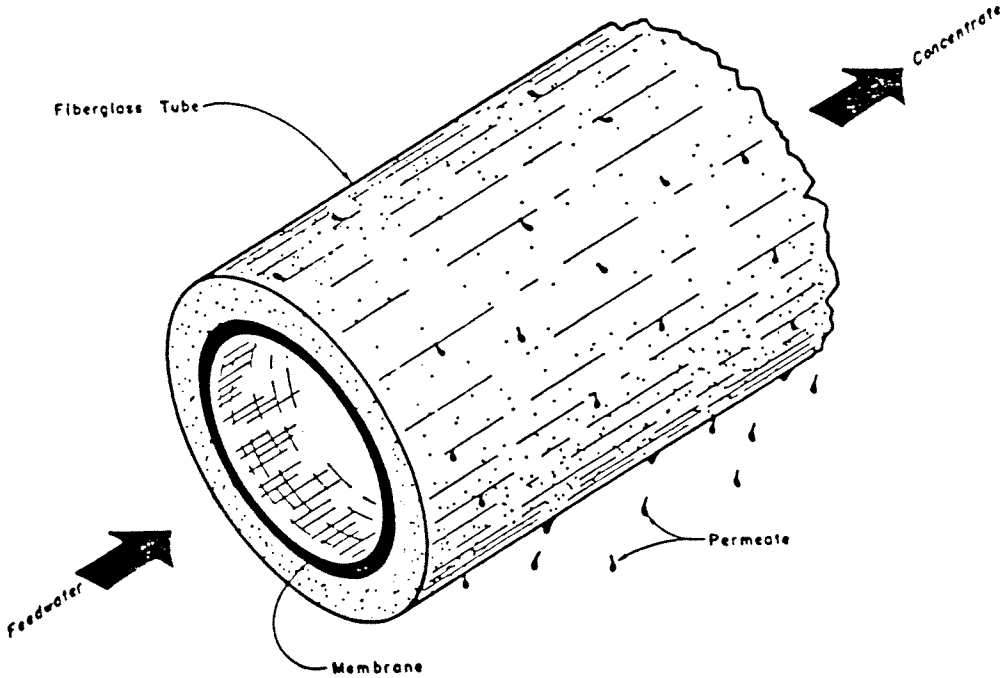
3.1 RO-membran

RO-filtreringen sker vid tryckfall 10-30 kg/cm^2 och membranen indelas vanligen i följande tre huvudtyper:

- Cellulosaacetat, CA
- Polyamid, PA
- Thin-Film Composite, TFC

CA-membranen är känsliga för biologisk nedbrytning och för låga och höga pH-värden. Därför kloreras vattnet och pH-värdet bör vara 4-6. PA- och TFC-membranen kan användas mellan pH 4 till 11 men kan däremot skadas av klor, se bilaga 2.

Membranen är inbyggda i moduler och kan vara applicerade på ytan i tuber, vara spirallindade eller packade som hålfiberknippen. CA-membranen är vanligen utförda i tubform och en skiss över flödesriktningar visas i figur 3.

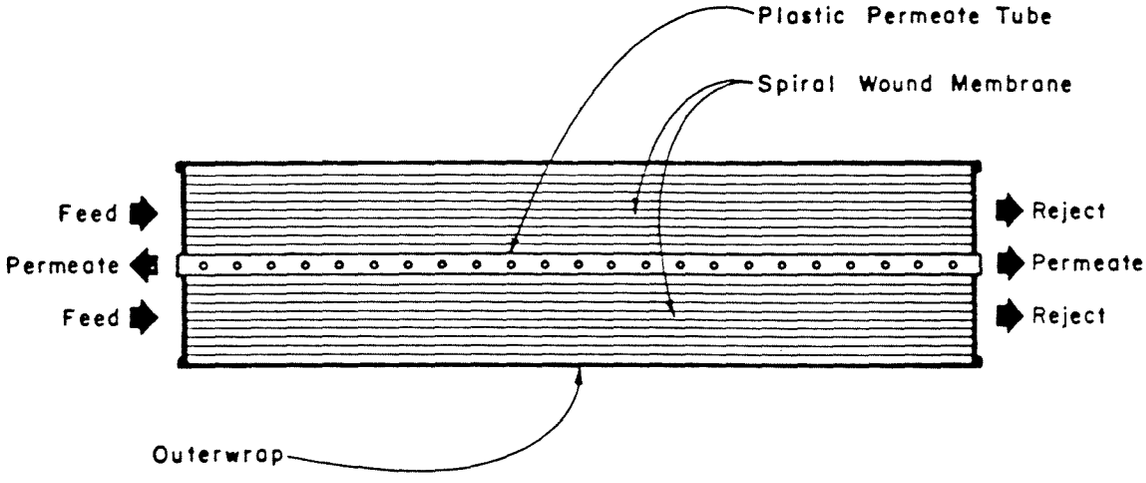


Figur 3

Skiss över membran i tubutförande (Ref 3).

Spirallindade membran ger ett större förhållande mellan yta och vätskevolym än tubutförandet. Membranen är häftade på båda sidor av en porös

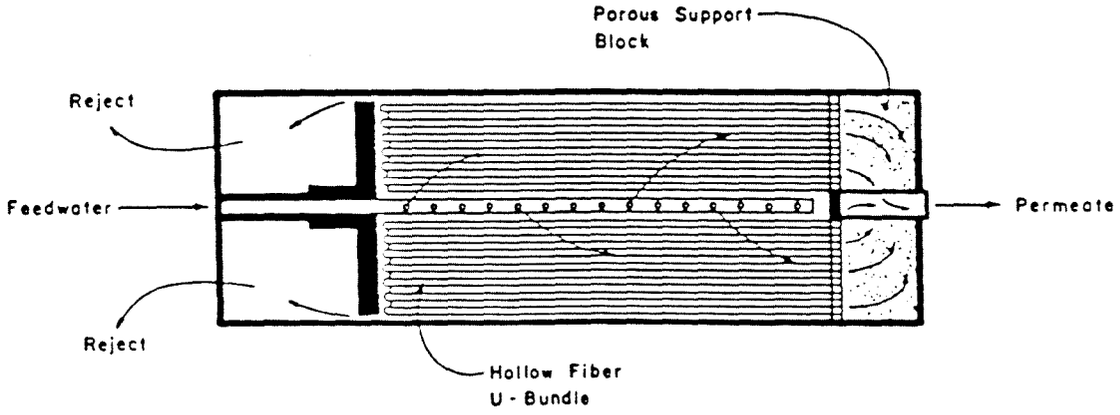
duk och lindade över ett permeat-rör enligt figur 4. Dukarna är i sin tur åtskiljda av ett nät.



Figur 4

Skiss över spirallindat membran (Ref 3).

Hålfibrerna har en inre diameter på 42 µm vilket också ger ett högt förhållande mellan yta och vätskevolym. Fibrerna är buntade i u-form inuti modulen. Permeatet samlas efter passage av fiberväggen i ett utrymme i modulens ena gavel. Principschema över flödet visas i figur 5.



Figur 5

Skiss över hålfibermodul (Ref 3).

Högsta tillåtna arbetstemperatur är 30-40°C för CA- 35-45°C för PA- och 45-50°C för TFC-membran (3).

3.2 UF-membran

På många sätt är UF-filtrering likadan som RO-filtrering men tryckfallet är lägre, vanligen 1-7 kg/cm^2.

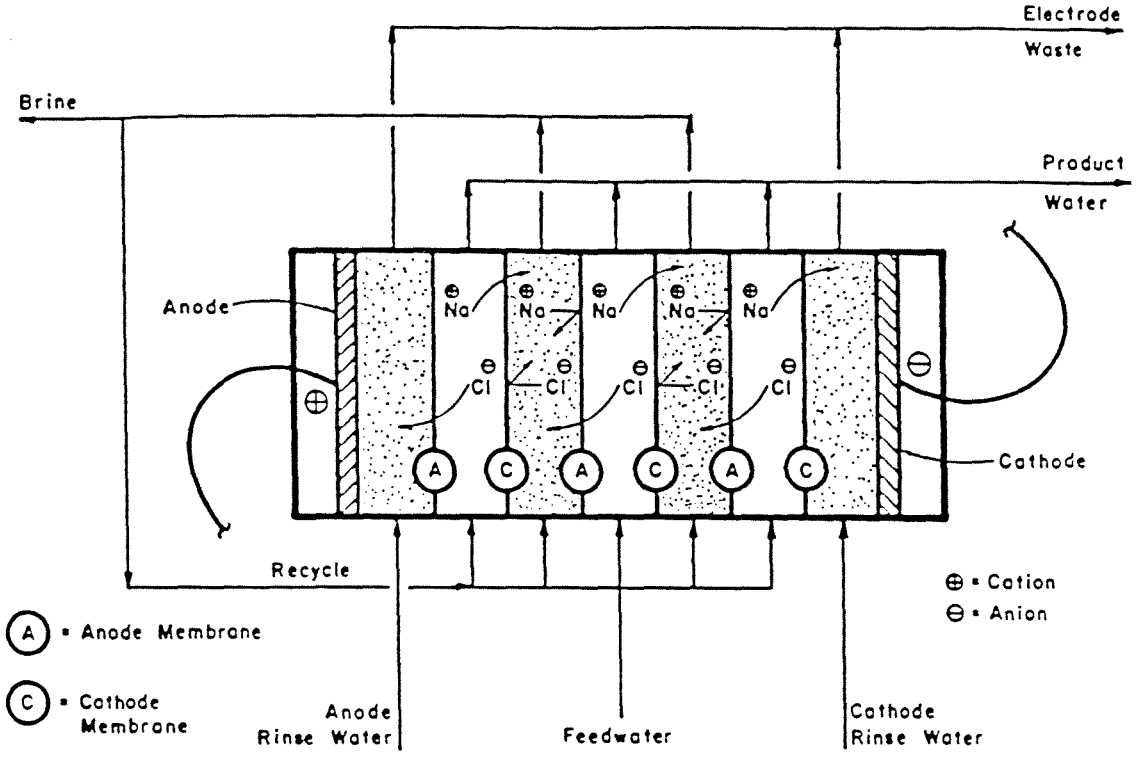
UF-membranen kan ha assymetrisk eller homogen uppbyggnad och har en öppnare struktur än RO-membranen. De assymetriska membranen är mindre känsliga för igensättningar tack vare annan porform och har bättre flödeskarakteristik än de homogena. Assymetriska membran är ofta applicerade och gjutna på högporösa support-material som t ex grovspunnen polyeten.

Det mest använda membranmaterialen är poly-sulfonat och cellulosaacetat gjutna i asymmet-risk form. Polysulfonatmembranet är dyrare men mera härdigt mot förändringar i pH-värde och mot klor.

På samma vis som för RO finns membran till-verkade i tubform, spirallindad form eller som hålfiber. Hålfibrerna för UF har dock en diameter som är 12-26 gånger större än för RO.

4 Elektrodialys (ED)

Elektrodialys är en membranprocess för selektiv avsaltning av elektrolyter. Avsaltningen utföres genom användning av anjon- och katjonselektiva membran i kombination med likström. En ED-enhet består av ett batteri av vertikala celler mellan en katod och en anod vilket framgår av figur 6.



Figur 6

Skiss över ED-system (Ref 3).

Genom att automatiskt och periodiskt växla strömriktningen var 15-20:e minut erhålles en reningsteknik som är känd som Elektrodialys Reversal (EDR). Strömväxlingen medför att utfällda salter på membranytorna återupplöses. En typisk EDR-enhet har 300-500 cellpar. Membranen är baserade på jonbytarmassa som gjutits i skivor med en tjocklek på ca 0.5 mm. EDR-systemen har ett tryck upp till 3.4 kg/cm^2 och en temperatur på högst ca 45°C (3).

5 Membranval

Valet av membran grundas på karaktär, partikelstorlek, form och koncentration hos de föroreningar som ska avlägsnas från aktuellt vatten och specifikationerna på det färdigbehandlade vattnet.

Enligt "Guidelines for make up water treatment" (3) kan följande användningsprinciper anges:

UF används för reduktion av kolloidala föroreningar och organisk substans.

RO används för mycket höggradig avskiljning av salter men membranen är känsliga för igensättningar av kolloidala ämnen. Speciellt gäller detta hålfibermembran.

ED och EDR används för reduktion av lösta salter och är mindre känsliga för flödesvariationer och för igensättningar av suspenderade ämnen. Generella rekommendationer för val av membrantyper visas i bilaga 2.

Generella rekommendationer för val av membrantyper visas i bilaga 2.

6 Generella tillämpningar av membranteknik

För att undvika belastningar på miljön kan använda regenereringskemikalier från avsaltningsanläggningar för spädvatten tillvaratas med hjälp av membranprocesser. Genom behandling med ED och RO av kemikalielösningarna är det möjligt att skapa helt slutna system (4).

Tvärflödesfiltrering med membran presenteras som en utveckling av mikrofiltrering för behandling av process- och avloppsvatten (5). En speciellt konstruerad process med varunamnet Hydroperm uppges ha stora tekniska fördelar jämfört med mikrofiltrering. Membranen är av tubtyp och teoretiska funktionsbeskrivningar tillsammans med resultat från pilot plant försök redovisas i föredraget.

Avfallsvatten och processvatten från kemisk industri kan behandlas och separeras i olika faser med hjälp av tvärflödesfiltrering. Filtreringskapaciteter på några hundra $l/m^2,h$ är möjliga att uppnå (6).

Möjligheter för industriell användning av RO vid framställning av spädvatten i DDR (1986) beskrivs i (7). Genom att beräkna och projektera noggrant uppges RO kunna vara användbart. Fördelarna skulle vara renare vatten och mindre kemikaliebehov.

Symmetriska UF-membran innehåller porer med olika form och partiklar större än porerna kan lätt avfiltreras. Mindre partiklar kan dock tränga in i porerna och fastna och därmed orsaka irreversibel fouling. Assymetriska membran består av en tunn film som anbringas på ett bärmaterial. Dessa membran har en egenskap att kvarhålla alla partiklar på ytan vilket medför att risken för igensättningar minskar. Assymetriska membran är också lättare att rengöra och kan därför lättare återfå sitt ursprungliga flux efter en rengöring. Membranen har visat utmärkt reduktion av kolloidal kiselsyra och som förbehandlingssteg före RO-filtrering (8).

En allmän beskrivning av membranteknik för spädvatten och teknikens utvecklingsläge 1986 redovisas i (9). Fortsatta förbättringar av tekniken förutses i artikeln främst vad gäller lägre arbetstryck och mer selektivt arbetande membraner.

7 Elektrodialys-Reversal (EDR)

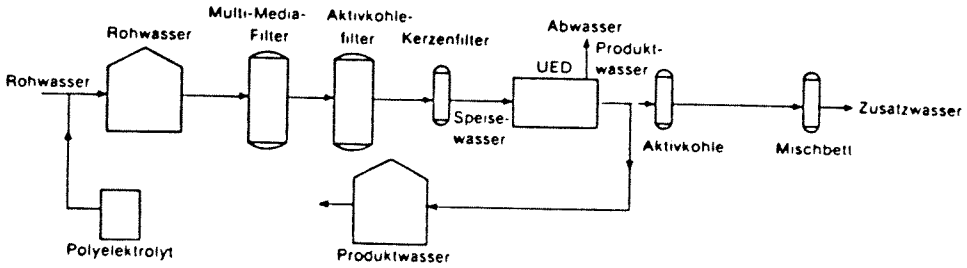
I EDR-processen minimeras problemen med fouling, förgiftning och igensättning som förekommer i konventionella ED-processer. Reverseringen av elektrodpolariteten motverkar anrikningen av organiskt material och utfällning av kalciumsalter på membranen. En användningstid av 5-10 år för membranen är därför möjligt att uppnå.

En begränsning med EDR-tekniken är att endast jonogena ämnen påverkas och att kiselsyran ej avlägsnas. Kiselsyran stör dock ej processen. Vatten med halter upp till åtminstone 200 ppm kan därför behandlas. EDR-processen kan generellt betraktas som en grovavsaltning och är som sådan lämplig att använda som förbehandlingssteg före totalavsaltning med jonbytare (10).

Vid en kemisk industri i Texas erhölls 1980 en fördubbling av salthalten i råvattnet. För att upprätthålla kapaciteten i spädvattenreningen utprovades genom pilot plant försök EDR, RO och extra jonbytare som tre förbehandlingsalternativ. Med ledning av erhållna resultat installerades EDR i fullstor skala. Driftresultat från de första två åren visade att man erhöll 8-10 % högre reduktion av tvåvärda än envärda joner och en total avsaltning från 406 till 111 ppm (84 %). TOC reducerades från 5.3 till 3.2 ppm medan ingen reduktion erhölls av kiselsyra vid EDR-behandlingen. Antalet regenereringar av jonbytarna minskade från 1 722 till 342 st per år vilket medförde stora besparingar i kemikalier. Dessutom konstaterades en signifikant minskning av järn- och humusfouling i anjonmassorna (11).

Elektrodialysens teoretiska funktion och principiella användbarhet inom kemisk processindustri är beskrivet av Strathmann (12). Förutom vattenrening finns ur kemiskt perspektiv många användningsområden. Med speciella membran är det möjligt att framställa syror och baser ur avfallsvatten framhålls i artikeln.

Teoretiska beskrivningar av EDR-processen ges även i VGB-artiklarna (13) och (14). I den senare redovisas behandling av flodvatten från Rhen i en pilot plant krets skisserad i figur 7.



Figur 7

Försökskrets med EDR (UED). (Ref 14).

Av resultaten framhålls att en avsaltning på 97 % kunde uppnås i EDR. Energiförbrukningen var 1 KWh per 1.3 m^3 produktvatten och ingen försmutsning av membranen förekom.

Användningen av EDR ökade från 3 000 m^3/dygn 1973 till 330 000 m^3/dygn 1984 räknat på totalt installerad kapacitet. Teknologin har visat sig vara en tillförlitlig behandlingsprocess för de vattentyper som tidigare visat sig för svåra för RO- och UF-filtrering. Den stora toleransen mot flödesvariationer och höga halter av suspenderade ämnen har främst bidragit till den ökade användningen av tekniken (13).

8 Spädvatten

RO- och UF-filtrering av spädvatten används i stor omfattning och i de flesta fall är det med syfte att erhålla högre kvalité på vattnet. I litteraturen redovisas enskilda driftfunktioner och i många fall beskrivningar av pilot plant försök vilka använts som underlag för projektering av anläggningarna. Förutom ekonomifrågor diskuteras problem med igensättningar av membranen. Kvalitetsförbättringen gäller främst TOC- och kiselreduktion. (16, 17, 18). I vissa fall har även klorid och sulfat, som förekommit i kolloidalt bunden form, avfiltrerats med membran (19, 20).

Vid kraftverket i Mannheim installerades en RO-anläggning med hålfibermembran 1982. Svårigheter med igensättningar under de första åren har lösts genom sänkning av pH-värdet i ingående vatten och genom övergång till membran av lågtryckstyp (21, 22, 23).

9 Ultrarent vatten

Med begreppet ultrarent vatten avses avjoniserat och kolloid- och partikelfritt vatten. Gränsen mellan dejonat och ultrarent vatten är ej definierad. Som exempel på olika kvalitetskrav visas i bilaga 3 riktvärden som används inom halvledarindustrin.

Pilot plant försök har tidigare utförts vid Ringhalsverket inom ett värmeforskprojekt (24). Med ledning av resultat från dessa försök installerades 1989 en RO-anläggning på spädvattnet till block 3 och 4. En omfattande analytisk uppföljning av vattenkvaliteten visade bland annat en reduktion av TOC från ca 150 till 10-15 ppb. Under 1992 kommer en likadan utrustning att installeras vid block 1 och 2.

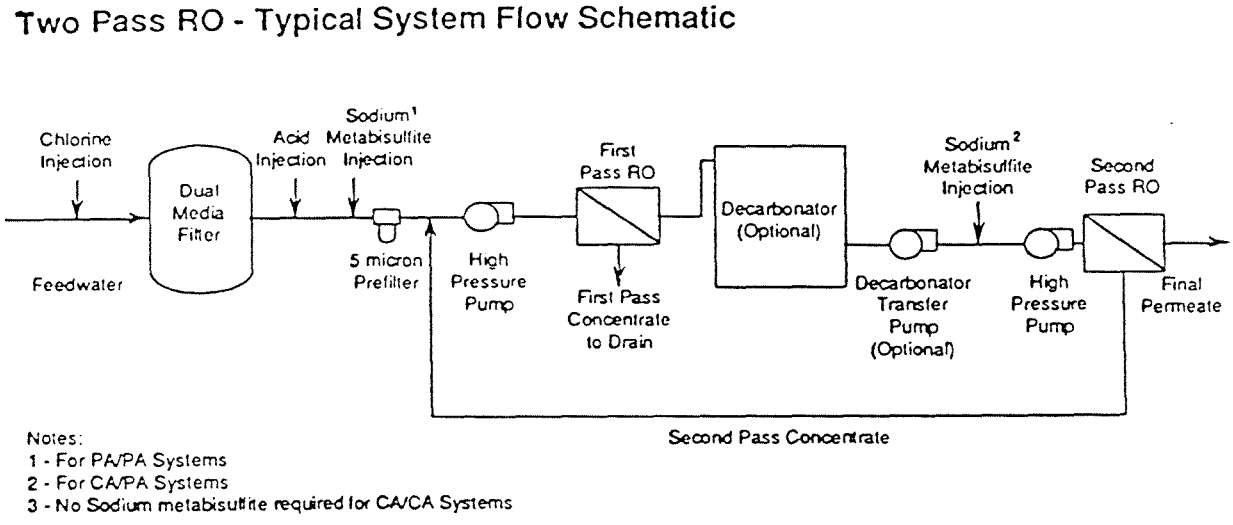
I senare utkommen litteratur redovisas provningar av nya UF- och RO-filter avsedda för slutfiltrering av ultrarent vatten. Provningarna visade att Filmtec TFC (Thin-Film-Composite) SG-HR8040 gav den bästa avskiljningen av partiklar och TOC (26).

10 Speciella tillämpningar

10.1 Dubbla RO-system

TFC-membranen har även medfört en kostnadssänkning för RO-behandling av vatten. I de fall där inte behov av ett totalt jonfritt vatten föreligger kan enbart RO-behandling vara tillräcklig. För dessa behov har dubbla RO-system utvecklats (27, 28).

Ett flödesschema för ett dubbelt RO-system utan jonbytare visas i figur 8.



Figur 8

Flödesschema över dubbelt RO-system (Ref 29).

Systemen producerar helt partikelfria permeat som har en konduktivitet på 2-4 µS/cm. Ett problem med dessa system är valet mellan cellulosa-acetat(CA)- eller polyamidmembran(PA). CA-membranen tål klorerat vatten men det gör inte PA-membranen. Bakteriell kontamination kan därför bli ett problem vid användning av PA/PA-filter. Lämpliga doseringspunkter för klor och sulfit (klorborttagningsmedel) för ett system med olika membrankombinationer visas i figur 8 (29).

10.2 Triple-membrane system

En teknik att framställa ultrarent vatten genom filtrering genom tre seriekopplade membranutrustningar har utvecklats av Ionic Inc, USA (30). Den första anläggningen togs i drift 1982.

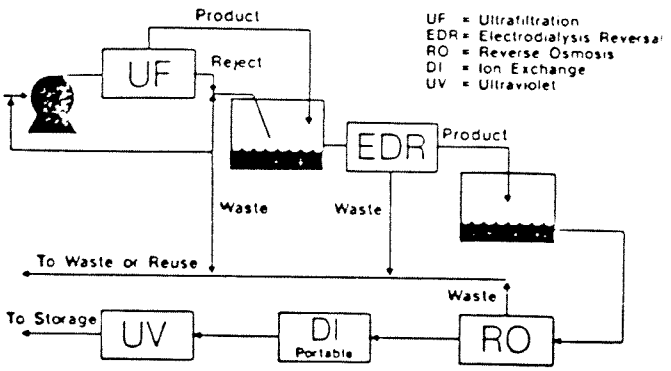
Driftresultat från sex olika anläggningar redovisas av Katz 1988 (31).

CHART SOURCE	B CALIF. WELLS	C CALIF. SURFACE	D DELAWARE RIVER	E OHIO RIVER	F MISS. GALLERY	G ARK. RIVER
TOC (ppb)	1000-2000	1500-2600	3400-5400	1000-1800	2700-3100	1950-2000
AVG. % REMOVED						
MMF/AC	-	-	-	-	18	85
UF	0	0	9	2	20	1
EDR	70	55	51	56	33	34
RO	70	89	88	65	95	46
M^3	92	95	95	85	97.4	60
IX	50	31	53		82	87
OVERALL	95	96	97	90	99.7	99.0

Figur 9

Reduktion av TOC med Triple-membrane (M^3) vid sex olika anläggningar (Ref 32).

Triple-membranen är en grundkombination av UF, EDR och RO. Vid behov, beroende på vattensammansättningen, kompletteras linjen med förfilter eller efterfilter. Upptagningen av TOC i UF är låg som följd av att membran är grovporiga. De avses främst skydda EDR och RO från försmutsning av stora molekyler och partiklar. Ett principschema visas i figur 10.



Figur 10

Triple-membrane system (Ref 32).

Metoden är avsedd för framställning av ultrarent vatten från råvatten av mycket varierande kvalitet. Grundidén med systemen är stegvis

rening där varje steg ska hållas så rent som möjligt under lång tid.

Erfarenheter från triple-system redovisas även från kärnkraftstationerna Grand Gulf och North Anna (32, 33). Vid Grand Gulf har anläggningen i kombination med UV-bestrålning och extra djupbädd levererat vatten med lägre halter än 5 ppb TOC och 0.13 ppb klorid. Under 1992 kommer triple-system att tas i bruk vid ytterligare två kärnkraftverk (34).

10.3 EDR/jonbytare

Ett flödesschema över en annan kombinationsmetod för framställning av ultrarent vatten visas i bilaga 4 och 5. Vid denna metod används en kombination av elektrodialys och jonbytarmassa i ett av stegen (CDI) i filtreringslinjen. Metoden har utvecklats med syfte att minimera hanteringen av kemikalier vid framställning av ultrarent vatten (35).

11 Kondensat från kolförgasning

Studier av reningsteknik med RO i lab-skala på kondensat och avloppsvatten vid en kolförgasningsanläggning har visat lovande resultat (36). Det renade vattnet skulle användas som spädvatten till kyltorn. Vid provningar med CA- och PA-membran visade de senare bättre avskiljningseffekt. Långtidsförsök måste dock göras för att bekräfta erhållna resultat.

12 Tillämpningar vid kärnkraftverk

12.1 Kondensat (BWR)

I Japan har man introducerat membranfilter för rening av turbinkondensat. Filtren är hålfiber-filter (HFF) som inkopplas framför djupbädds-filter. Denna kombination har installerats vid de senaste startade BWR-blocken. HFF-filtren arbetar utan filterhjälpmedel och har därför den stora fördelen att hantering och förvaring av aktiv jonbytarmassa undvikes.

Hålfibrerna består t ex av polyeten (tillverk-arna förefaller ha olika polymerer) och har en diameter av 0.3-0.1 mm. Filtreringen sker utifrån och in i fibrerna och porerna är ca 0.1 µm. Nästan alla partiklar i kondensatet är större än pordiametern och avfiltreras. Porernas ringa storlek i förhållande till partiklarna medför också att igensättningen blir liten.

HFF-filtren backspolas med kondensat på samma sätt som precoatfilter. Vid backspolningen används även luft. Att det går att tvätta fibrerna rena på detta sätt tillskrivs just att porstorleken i fibrerna är lämplig för aktuell crud.

Modulerna är 3 m långa och sammansatta av tre stycken buntar (1 m) av fibrer. Uppbyggnaden i tre steg ger väsentligt lägre tryckfall än om fibrerna i modulen skulle vara 3 m långa. Varje delmodul innehåller 10 000 fibrer.

Data över HFF-filter framgår av tabell 2.

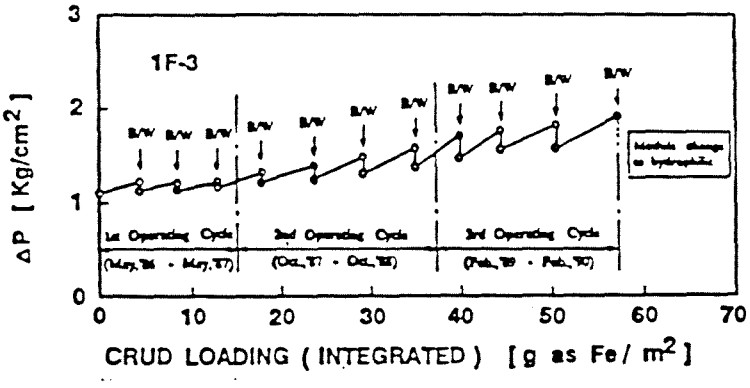
Tabell 2

Data över HFF-filter (Ref 37).

Plant	1F-3	2F-1	K-3
Condensate Flow Rate (m^3/HR)	4450	6550	6550
Condensate Filter Type	HFF	Powdered Resin Precoat Filter	HFF
Capacity(m^3/HR)	1500(33%)	6550(100%)	6550(100%)
Tatal Filtration Area (m^2)	14000	810	35000
L V (m/HR)	0.1	8.1	0.2
Number of units	2	12(1)	5
Vessel size(mm) (Diameter X Height)	2100 X 6000	1800 X 4000	2500 X 5500
Condensate Demineralizer Type	Deep Bed	Deep Bed	Deep Bed
Capacity(m^3/HR)	4450	6550	6550
Number of units	8(1)	10(1)	8(1)

( )means stand-by unit.

Det första HFF-filtret har fungerat utmärkt under 4 års drift. Järnhalten i permeatet har legat under 0.1 ppb (värden på 0.01 ppb anges). Tryckfallet ökade med 0.2 kg/cm^2 mellan varje backspolning. Efter 10 backspolningar kan filtrets funktion vara oförändrad även om en viss ökning av tryckfallet direkt efter varje spolning har ökat något, vilket framgår av figur 11.



Figur 11

Tryckfallet över HFF-filter. B/W=backspolning (Ref 37).

Man konstaterar efter 4 års drift att HFF-filtret inte behöver backspolas oftare än en gång per 3-4 månader. Filtret är effektivt och ger mindre regenereringsbehov hos efterliggande djupbädd. Den största fördelen är dock mängden aktivt avfall blir mindre eftersom pulvermassa ej behöver användas.

En sammanställning över kraftverk som använder HFF-filter för kondensatrening visas i bilaga 6. Betydande förbättringar av filtermembranen har åstadkommits genom framställning av hydrofila membran. De äldre hydrofoba membranen har en livstid på ca 4 år medan de nya membranens livstid är betydligt längre (38). HFF-filtren är dock mycket dyra och någon större inriktning till att byta ut befintliga powdexfilter till HFF-filter föreligger inte (38). En kort sammanfattning av fördelar och nackdelar med HFF-filter visas i bilaga 7.

12.2 Vätskeformigt aktivt avfall (BWR)

Möjligheterna att använda RO och UF på aktiva vätskeavfall i kärnkraftverk behandlas utförligt på ett symposium om Waste Management 1983 (39). I föredraget bedöms membrantekniken vara användbar för många typer av vatten till exempel använda dekontamineringslösningar, tvättvatten och golvdränage.

12.3 Rening av borsyrahaltigt vatten (PWR)

På Waste Management 1987 redovisas utveckling och användning av BARS:s (Boric Acid Reklamation System) återvinningssystem. Kapaciteten är 6 m^3/h och system innehåller både UF- och RO-membran. Processen återvinner borsyra samtidigt som kisel och andra föroreningar uppkoncentreras. Detta innebär lägre kostnader för aktivt avfall och mindre utsläpp av borsyra till avlopp (40).

Pilot plant-försök med RO för rening av bränslebassängvatten från kisel och andra föroreningar utfördes 1990 vid en PWR-station i South Carolina. Ekonomisk analys av resultaten jämförd med den konventionella behandlingen med jonbytare visade att kostnaden för RO-behandlingen av vattnet var lägre (41).

12.4 Bränslebassängvatten

Utvecklingsarbete med mineralmembran för avskiljning av aktiv crud i bränslebassängvatten redovisas i (42). Membranen hade en porstorlek

på 400 Å och var applicerade inuti rör av sintrad nickelmetall. Korttidsförsök med flöden på 185 l/h gav hög avskiljning av aktiviteten. Fortsatta försök planerades och den tillämpade UF-tekniken förutsågs vara användbar för flera kategorier av kontaminerade vatten.

13 Kyltorn

Membranteknik har många tillämpningar för rening av bassängvatten till kyltorn. En mycket omfattande redovisning av erfarenheter från Australien finns i (43, 44). Inom ett stort sammanhållet program för att spara vatten och minska utsläpp används en RO-anläggning för behandling av 1 500 m^3/h.

Rening av cirkulerande kyltornsvatten används också vid två anläggningar i USA av vilka den ena använder EDR (45) och den andra RO (46).

14 Cellulosaindustrier

Vid Taio Pulp Co i Japan installerades 1980 världens största UF-anläggning. Den behandlar 3730 m^3 spillvatten från massaproduktionen per dag och avlägsnar 200 m^3 koncentrat. Genom konventionell behandling avlägsnades 51 % av vattnets kemiska syrebehov (COD). Efter skärpta krav på utsläpp till recipienten installerades UF-filter varvid reningsgraden höjdes till 97 %. Filtreringen sker genom tubformade membran av polysulfonat. Inga större problem kunde noteras efter 8 års drift. Data över anläggningen visas i tabell 3.

Tabell 3

Data över UF-anläggningen i Taio (Ref 47).

Tabell 3. Konstruktionskrav och uppmätta prestanda från anläggningen i Taio

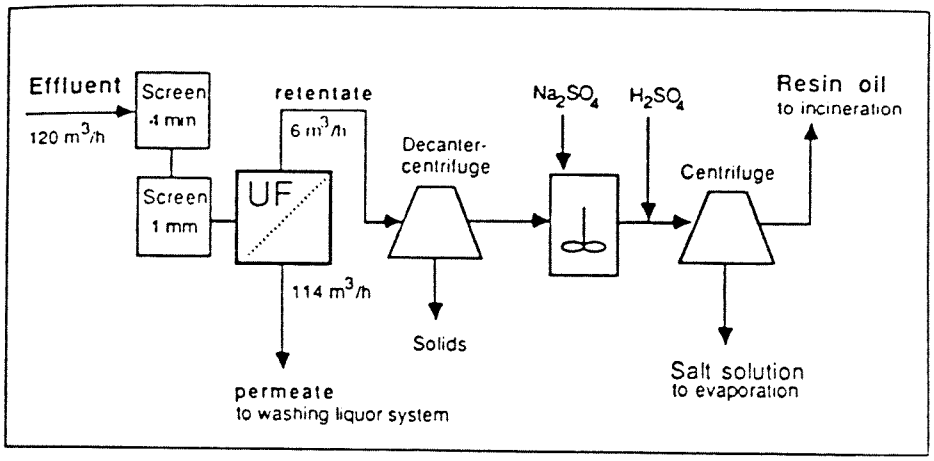
	Konstruktions-krav	Uppmätta prestanda
Flöde (m^3/dygn)	4 000	3 730
Koncentrat (m^3/dygn)	200	198
Koncentrationsgrad (CF)	20	16,5
COD flöde (ppm)	1 250	1 900
COD Koncentrat (ppm)	18 500	24 700
COD Separering (%)	75	79
Total COD Separering ton/dag	3,75	5,5
Medelflöde liter/m^2 tim	107	97

Nyutvecklade membran med negativ ytladdning installerades 1986-87. Dessa membran ger högre flux och stabilare flöden. Erfarenheterna är mycket goda och speciellt har igensättningarna minskat som följd av det negativa ytskiktet på membranytan (47).

I Sanyo-Kokusaler Pulp finns också en UF-anläggning för rening av blekeriavlopp, men kapaciteten är ungefär hälften av den vid Taio Pulp (48).

Ett stort antal undersökningar pågår i Sverige där membranteknik används för behandling av de mycket stora mängder processvatten som förekommer inom cellulosaindustrin. Ännu är dock bara ett fåtal anläggningar i kommersiell drift. I två av dessa filtreras renas blekeriavlopp och i en återvinns lignosulfonat (49).

Vid Domsjö Sulfitfabrik användes en UF-anläggning för avskiljning av massa från tvättvatten. Anläggningen behandlade 120 m^3/h och avfiltrerade 90 % av massan och 100 % av fibrerna. Ett flödesschema över anläggningen visas i figur 12.

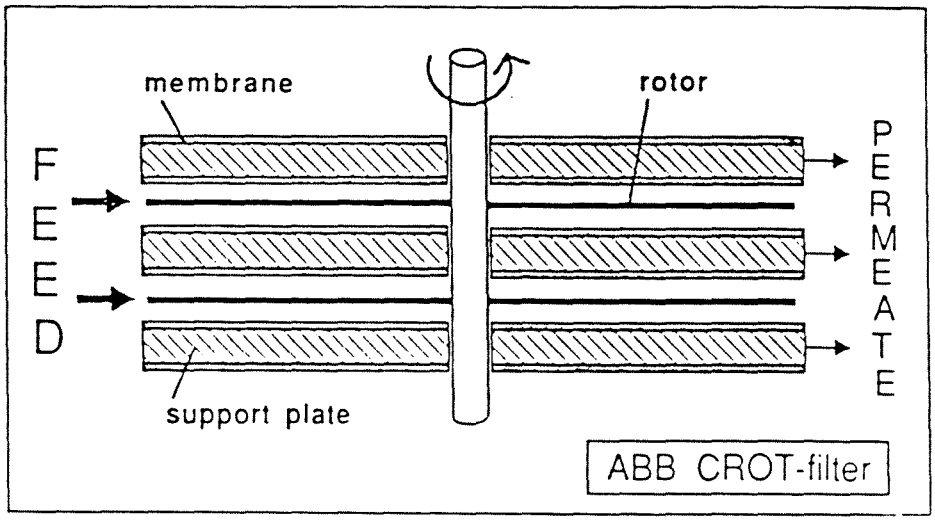


Figur 12

UF-anläggning för massaåtervinning från tvättvatten vid Domsjö Sulfitfabrik (Ref 45).

Vid utbyggnad av fabriken 1988 har dock UF-filtreringen ersatts av en kemisk metod.

Efter ett års pilot plant försök installerades en filterutrustning för rening av blekeriavlopp. Utrustningen har en membranyta på 200 m^2 och behandlar 60 m^3/h. UF-membranen är av roterande skivtyp och en principskiss över konstruktionen visas i figur 13.



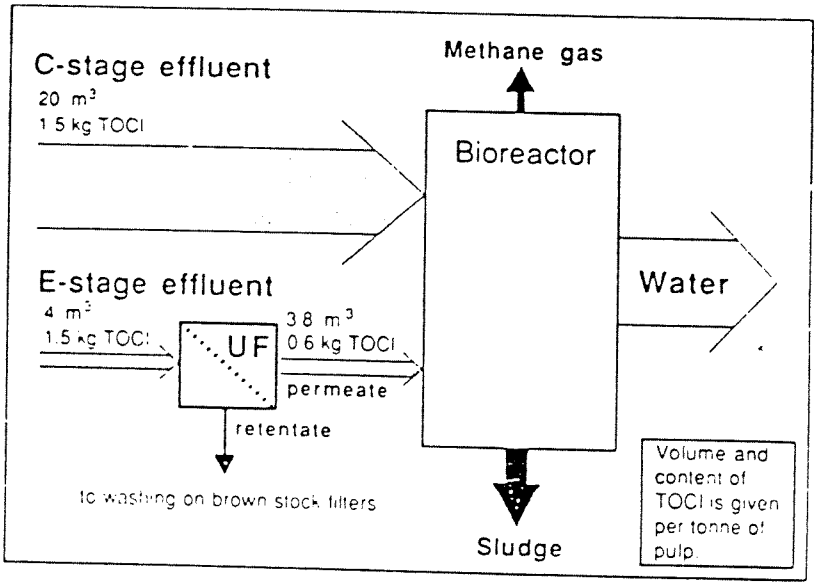
Figur 13

Principskiss över ABB CROT-filter, numera benämnda CR-filter (Ref 46).

CROT-filter med 100 m^2 membranyta har också nyligen installerats vid Svanboard Masonite AB för rening av bakvatten (49).

Blandat avloppsvatten från blekerier har visat sig vara mer svårbehandlat än enskilda delkondensat. Reningsförsök med enskilda blekerikondensat har utförts av membranstiftelsen. Försöken omfattade filtrering med ett keramiskt och tre syntetiska UF-membran på surt och på alkaliskt avlopp. pH värdet i dessa vatten ändrades stegvis under mätning av membranfluxen. Resultaten diskuteras främst med avseende på egenskaper hos de olika membranen. Det sura avloppsvattnet är dock mera svårbehandlat än det alkaliska (50).

Genom kombinerade metoder är det möjligt att uppnå en högre reningsgrad. Ett exempel på en sådan process visas i figur 14.



Figur 14

Behandling av blekeriavlopp genom kombination av UF och biologisk rening (Ref 49).

Den kemiska reningen av surt avloppsvatten underlättas och förbättras om den inte belastas med vissa föroreningar i det alkaliska vattnet. Genom separat filtrering av det alkaliska vattnet med UF kan en effektivare rening av det totala blekeriavloppet erhållas (49).

15 Membranutveckling

15.1 Thin Film Composite (TFC)

Den snabba utvecklingen av nya membran har underlättats av att endast ytskiktet hos kompositmembranen behöver förändras för att nya filtreringsegenskaper skall erhållas. Kapacitetsdata för en del kompositmembran visas i figur 15. Den äldre membrantypen av cellulosaacetat (CA) har medtagits för jämförelse.

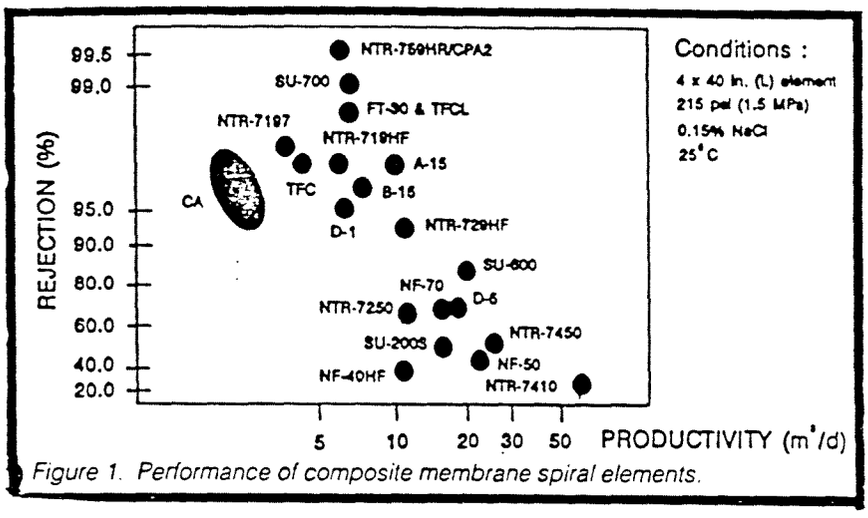


Figure 1. Performance of composite membrane spiral elements.

Figur 15

Kapacitetsdata för CA- och kompositmembran (Ref 51).

Jämförande provningar av membran har visat att avskiljningen kan vara annorlunda vid låg än vid hög koncentration av föroreningar. Olikheterna påverkas av vattnets pH-värde och av membranens ytladdning. Inverkan av dessa faktorer är större för oorganiska än för organiska ämnen. Det är därför viktigt att känna till hur membranens avskiljningsegenskaper påverkas av koncentrationen. Speciellt gäller detta vid seriekopplade enheter för framställning av mycket rena vatten (51).

Du Pont har utvecklat ett spirallindat RO-membran av lågtryckstyp som kallas ACM (Advanced Composite Membrane) A-15. Tvärsnitt av membranet visas i figur 16.

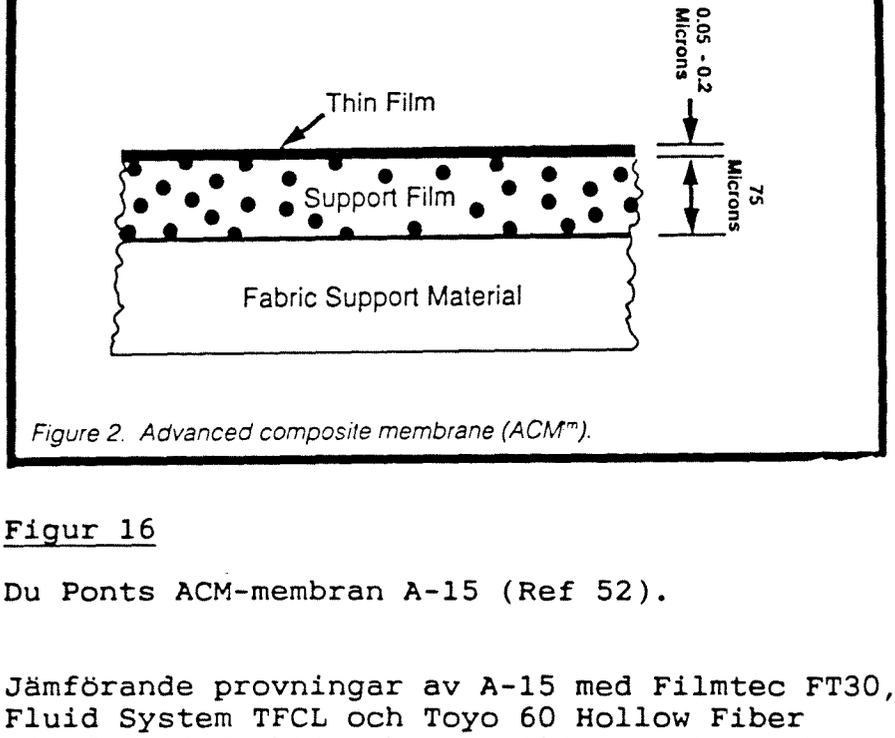


Figure 2. Advanced composite membrane (ACM™).

Figur 16

Du Ponts ACM-membran A-15 (Ref 52).

Jämförande provningar av A-15 med Filmtec FT30, Fluid System TFCL och Toyo 60 Hollow Fiber visade god funktion hos samtliga membran. Mot bakgrund av låg energiförbrukning och hög prestanda bedöms membran av lågtryckstyp som lämpliga för industritillämpningar (53).

15.2 Klor-resistenta membran

CA-membranen tål en kontinuerlig klorhalt av ca 1 ppm men kan bara arbeta inom ett snävt pH-intervall. Kompositmembranen tål ej klor men är mindre känsliga för låga och höga pH-värden. I vissa fall kan biologisk tillväxt orsaka fouling i eller nedbrytning av membranmaterialet. Den biologiska tillväxten kan motverkas genom dosering av klor till vattnet eller genom diskontinuerlig kemisk rengöring. Millipore Co har utvecklat ett membran (CP Composite) som är klorresistent. Rekommenderade riktvärden för pH och klor i vatten som filtreras med membranet framgår av bilaga 8 tillsammans med riktvärden för andra CA- och TFC-membran (54).

UOP Fluid Systems har också utvecklat ett klorresistent membran (TFCL). Samtidigt har ett annat membran framtagits som tack vare speciella ytegenskaper gör det okänsligt för vissa typer av biologisk fouling. Båda dessa typer av TFC-membran är lämpliga att använda på vatten som innehåller klor (55).

15.3 Membran med höga tvärflöden

Konventionella spirallindade membran har som följd av det hydraliska motståndet i kanalerna ett begränsat tvärflöde. Modulutförandet orsakar även strypningar i kanalernas inlopp och utlopp. Genom att öka inlopps- och utloppsmaskorna, reducera tvärsnittsytan på kanalerna och öka kanallängden kan flödesbilden förändras. I en ny typ av membran har kanalerna formats till M vilket framgår av bilaga 9. I konventionella membran har kanalerna rak axiell sträckning.

Inlopp och utlopp på varje kanal har vidgats genom att större maskor har byggts in och kanalerna har förlängts. Genom denna konstruktion erhålles vid samma totalflöde en väsentligt högre flödeshastighet. Jämfört med konventionellt utförande ger dessa nya membran vid samma totalflöden och ungefär sammma tryckfall en hastighet hos vattnet som är 4 till 5 gånger högre mot membranytan. Det högre tvärflödet minskar foulinghastigheten och ger högre flux samtidigt som kravet på förbehandlingen på vattnet blir lägre. Principen kan användas vid tillverkning av RO- och UF-membran (56).

15.4 Keramiska membran

Membranelementen tillverkas av aluminiumoxid och innehåller 19 st parallella kanaler med en diameter på 4 eller 6 mm. Kanalytorna är belagda med flera sintrade skikt av keramiskt material. Pordiametern är minst i yttersta skiktet och ökar sedan successivt inåt mot elementet. Denna gradering av porstorlek förhindrar ingensättningar. Porerna är 0.2-0.5 µm i membranet och 15 µm i elementet.

Materialvalet avgör för vilken tryckklass modulerna kan arbeta. Moduler för 42 bar och 232^{o}C är möjligt att framställa.

Membran av organiska material kan genom svällning och kompaktering ändra sin porstruktur. Keramiska membran är däremot stabila och behåller sin porform vid temperaturvariationer. Dessutom är membranen okänsliga för bakteriell nedbrytning och mer resistenta mot radioaktiv strålning. Partikelavskiljningen är jämförbar med den som erhålles vid mikrofiltrering och till viss del vid ultrafiltrering (57).

15.5 Dynamiska membran

Genom dosering av fällningskemikalier till det vatten som ska behandlas kan dynamiska membran i form av ytskikt på en yta av permeabelt material

erhållas. Ytskiktet kan även bildas av aktivt kol, pulverjonbytare eller metallhydroxider. Det dynamiska ytskiktet har tryckfallsnedsättande funktion och kvarhåller oönskade ämnen. Ytskiktet skall dessutom vara lätt applicerbart och lätt att ta bort genom backspolning. En schematisk skiss över ett dynamiskt membran visas i figur 17.

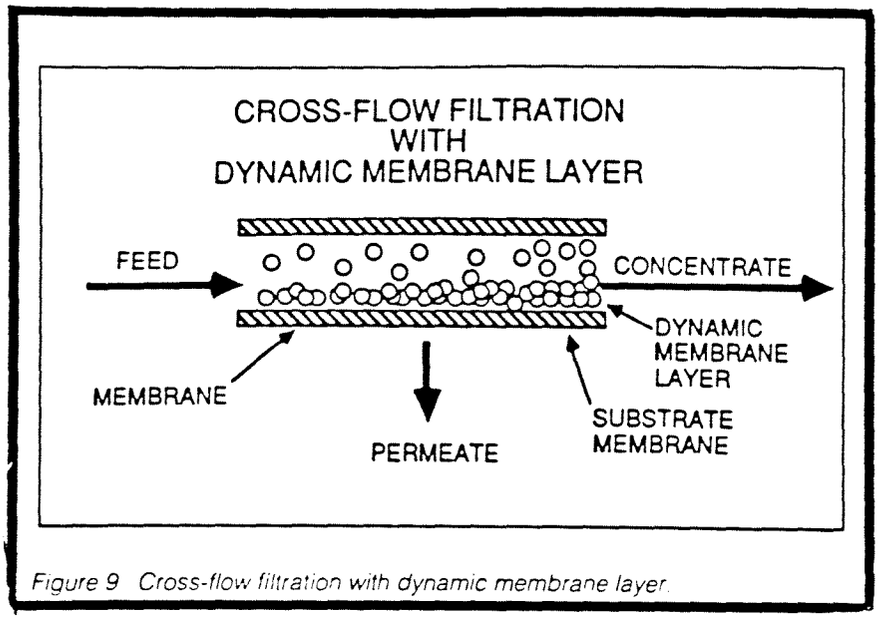


Figure 9 Cross-flow filtration with dynamic membrane layer.

Figur 17

Tvärflödesfiltrering med dynamiskt membran (Ref 57).

Tvärflödet över membranytan är avgörande för att dynamiskt skikt upprätthålles (57).

I en tillämpning av dynamiskt membran används specialvävda textiltuber som filterbärare. Dessa flexibla moduler medger en effektiv rengöringsprocedur genom att valsar pressar samman tuberna. Fördelen med denna kombination av flexibla textilmoduler och dynamiska membran är att mycket smutsiga processvatten och vatten med hög halt av suspenderat material kan behandlas (58).

15.6 Gasseparation

Biogas från reningsanläggningar för avlopp består huvudsakligen av metan och koldioxid samt mindre mängder av vatten, väte, kväve och syre. Metanhalten är vanligen 40-60 %. Om metanhalten kan uppkoncentreras till 92 % är gasen jämförbar med naturgas. Kan en sådan uppkoncentrering göras är det möjligt att även leverera gasen till gasnät.

Två kommersiella membran för biogas har provats vid en avloppsanläggning i Eslöv. Erhållna mätvärden överensstämde i stort med membrandata baserade på försök med enskilda rena gaser. En avtagande separationsfaktor kunde dock noteras. Membranen bedöms ännu vara för dyra för att tekniken skall kunna få någon mer omfattande kommersiell tillämpning (59).

16 Förbehandling

Behovet av förbehandling är givetvis helt beroende av föroreningarnas art, sammansättning och koncentration i det vatten som ska behandlas. I första ansatsen inför valet av behandlingsmetod måste en anpassning ske mellan aktuellt vatten, behandlingsmetoder och kravet på färdig produkt. Eftersom metoderna kan modifieras och kombineras på många sätt och föroreningarnas beteende i reningsprocesser i många fall är okända är det inte möjligt att ange generella regler för förbehandling. En vanlig utgångspunkt för val av lämplig utrustning är specifikationerna för enskilda membrantyper. Membranen har olika känslighet för vattnets pH-värde och klorhalt samt för biologisk nedbrytning. I tabell 4 visas riktvärden för några membrantyper.

Tabell 4

Specifikationer för spirallindade membran. (Ref 60).

MEMBRANE TYPE	CHLORINE LEVELS AS Cl_2 IN FEED[1]	BACTERIAL DEGRADATION	pH[2]	TEMP. AS °C[3]
CA	0.3-1.0 ppm	Yes	4.5-7.0	1-35°C
PA	<0.05 ppm	No	4-11	1-45°C
TFC-A[4]	0.0 ppm Unchlorinated	No	3-11	1-45°C
TFC-B[5]	0.05 ppm	No	3-11	1-45°C
TFC-C[6]	0-1.0 ppm	No	3-11	1-45°C

1 Frequently, membrane chlorine tolerance is stated in terms of concentration and exposure time (PPM • HOURS)

2 Continuous operation at the far ends of the pH range will shorten membrane life

3 Continuous operation at the high temperature end will shorten membrane life

4 A thin film composite membrane with no chlorine tolerance (TFC-A)

5 A thin film composite membrane with minimal chlorine tolerance (TFC-B)

6 A thin film composite membrane with good chlorine tolerance (TFC-C)

Nästa steg är att analysera och karakterisera föroreningarna i vattnet. Resultaten används sedan för bedömning av vilken typ av förbehandling som är nödvändig enligt tabell 5.

Tabell 5

Gränsvärden för föroreningar då förbehandling av vattnet är nödvändig (Ref 60).

General Pretreatment Guidelines Based on RO Process Limitations*

CATEGORY	INVESTIGATE NEED FOR PRETREATMENT WHEN:
SCALANTS: $CaCO_3$ $CaSO_4$ Fe_2O_3 SiO_2 $BaSO_4$ $SrSO_4$	Brine LSI is positive. Ca^{++} plus $SO_4^{=}$ levels exceed 1000 ppm in brine. Fe^{++} ion level in surface source exceeds 50 ppb in feed. Fe^{++} ion level in well source exceeds 0.3 ppm in feed. Soluble SiO_2 ion level exceeds 100 ppm in brine d feed temperature is 15°C or lower. Ba^{++} ion level exceeds 50 ppb in feed Sr^{++} ion level exceeds 10 ppm in brine.
COLLOIDAL FOULANTS:	Water source is surface supply. 15 minute SDI is 5 or larger. Turbidity is 1.0 NTU or larger. Al^{+++} ion level exceeds 1.0 ppm in feed Heavy metals (e.g., Fe, Cu, and Al) exist with a SiO_2 ion level in excess of 100 ppm in brine. H_2S or sulfur is present in water. Supply piping is corrodible.
SUSPENDED SOLIDS FOULANTS:	15 minute SDI is larger than 5. Turbidity is 1.0 NTU or larger. Particle size exceeds 5 microns Supply piping is corrodible.
BIOLOGICAL FOULANTS: *Biofilm *Organic (Humic)	Water source is surface supply. Organic content is larger than 0.3 ppm as oxygen consumed Water supply is unchlorinated.

* Based on a typical spiral wound RO system with recoveries up to 75%

SDI (Silt Density Index) är ett mått på filtreringshastighetens nedgång efter viss tid då vatten med konstant tryck filtreras genom ett 0.45 µm milliporefilter. Detta mätvärde är vägledande för bedömning av foulingrisken i membranen (60). En sammanställning över vilka förbehandlingsmetoder som är aktuella för att reducera halten av olika föroreningar framgår av bilaga 10.

Orsaker till driftstörningar som kan förekomma i det slutliga behandlingssystemet och vilka åtgärder som bör vidtas framgår av bilaga 11 och 12 för RO- respektive EDR-anläggningar (3).

17 Sammanfattning

Den utförda studien omfattar en översiktlig presentation av de membranmetoder som har anknytning till praktiska tillämpningar för behandling av industriella processvatten. Tekniken används mest vid avsaltning av havsvatten och inom elektronikindustrin för framställning av ultrarent vatten samt vid kraftverk för framställning av spädvatten. Förutom salter är det kolloider, ofta organiska ämnen, och till dessa bundna klorider och sulfater som avskiljs och ger renare vatten än vad som kan framställas med jonbytare. Inom spädvattenområdet redovisas kombinerade metoder som ett värdefullt utvecklingssteg. Seriekopplade enheter av UF, EDR och RO uppges fungera utmärkt och ge en mycket höggradig rening även vid behandling av smutsiga råvatten.

I industriell skala används hålfibermembran för rening av turbinkondensat vid BWR-anläggningar. Membranen arbetar vid <70°C och järnhalten i kondensatet sänks från ca 30 ppb till <0.1 ppb (0.01 ppb). Filtren har fungerat bra i 4 år är installerade vid kärnkraftverk i Japan.

Vid PWR-stationer används både UF- och RO-filter för rening och återanvändning av borsyra. Kisel och andra föroreningar kan avskiljas och kostnaderna för behandling av lågaktivt avlopp kan minskas.

För att klara höga miljökrav vad gäller utsläpp av kemiska ämnen vid cellulosaframställning används UF-filter för rening av blekeriavlopp i Japan. Anläggningen togs i drift 1980. Nyutvecklade membran med högre kapacitet och mindre benägenhet att sätta igen sig installerades 1986-87. UF-filtreringen har medfört en väsentligt förbättrad reduktion vad gäller avloppsvattnets kemisk syreförbrukning.

Nyligen har ett filter med UF-membran för rening av blekeriavlopp (60 m^3/h) tagits i bruk i Husum. Samma typ av filter (CR) används även för rening av bakvatten vid boardfabriken i Svanskog.

Förutom den kommersiella tillämpningen av membranteknik redovisas många presentationer av pilot plant försök. Dessa ingår som förstudier för framtagning av dimensioneringsgrundande data för slutlig projektering av anläggningar. I tilltagande grad söker man helhetslösningar för vattenbehandlingen inom enskilda kraftverk och industrier. En tydlig trend är även att man strävar efter att minska in- och utloppsmängden av vatten genom att rena och återvinna olika

typer av process- och avloppsvatten. Samtidigt som åtgärderna ger besparingar i minskade vattenkostnader kan gränsvärden för utsläpp av giftiga ämnen och kemikalier innehållas.

Beteendet hos komplexa föroreningar kan ej förutses i filtreringsprocesser framhålles generellt i redovisningarna. Det är därför nödvändigt att genom pilot plant försök ta fram relevanta mätdata för projektering av optimalt fungerande anläggningar.

Utvecklingen av kompositmembranen har i väsentlig grad bidragit till ökningen av membranteknik inom industri och kraftverk. Framtagningen av nya polymermaterial har medfört att membranutvecklingen fortsatt i ökad takt. Möjligheterna att framställa membran med likformig porstruktur och specifika ytladdningar möjliggör filtrering av vatten innehållande komplexa föroreningar.

Mot bakgrund av denna omfattande utveckling och de många pågående pilot plant försök under senare år (1988-90) kan en starkt ökad användning av membranteknik förutses vad gäller behandling av processvatten och avloppsvatten vid energiproducerande anläggningar

Referenser

1 HALLSTRÖM, B och ERIKSSON, G
Industriell Membranteknik - Omvänd Osmos och Ultrafiltrering.
Ingenjörsförlaget ISBN 91-7284-064-1. (1976).

2 CARTWRIGHT, P S
Past, Present and Future of Membrane Technology.
International Water Conference, Pittsburgh. IWC-89-1.

3 Guidelines for Makeup Water Treatment.
EPRI GS-6699, March 1990.

4 VYSOTSKII, S P
Thermal Engineering 28, (6)50-60 (1981).

5 COMSTOCK, D L et al
Hydroperm Cross Flow Microfiltration: A New Process for the Liquid Process Industry.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-83-5.

6 OSTERMAN, A E
Querstrom-Mikrofiltration i der Chemischen Prozesstechnik.
VDI-Berichte 607(1986) Pt 2, p 1817-32.

7 Von LÖFFLER, H
Grosstechnische Anwendung der Umkehrosmose zur Wasserentsalzung in Kraftwerken und Industriebetrieben der DDR.
VGB Kraftwerkstechnik, juni 1986, p 569-73.

8 IDE, R and COMSTOCK, D
Ultrafiltration with Spiral Wound Membrane Technology.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-90-37.

9 Von GREINER, G
Membranverfaren für die Kesselspeisewasser-Beritung VGB Kraftwerkstechnik. April 1986, p 396-99.

10 KATZ, W
State-of-the-Art of the Electrodialysis.
Reversal (EDR) Process in 1983.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-83-7.

11 MANSOURIC, M
Electrodialysis Reversal Unit Used as Pre-Demineralizer in Boiler Feedwater Treatment.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-84-53.

12 STRATHMANN, H
Electrodialysis and Its Application in the Chemical Process Industry.
Separation and Purification Methods, 14(1), 1985, p 41-66.

13 Von OPPEL, Ch
Wasserentsalzung mit Electrochemische Membranverfarhren.
VGB Kraftwerkstechnik, Juli 1986, p 655-59.

14 ENOCH, G D et al
Versuche mit det Umkehr-Elektrodialyse für die Aufbereitung von Rheinwasser zu Kesselspeisewasser.
VGB Kraftwerkstechnik, H.5. 1988, p 536-43.

15 O'BRIEN, M et al
Operating Experience with Six Large Reverse Osmosis Plants.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-81-3.

16 DVORIN, R
Reducing Chlorides and Sulphates by Ultrafiltration.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-88-5.

17 NURMOHAMED, A
Removal of Organics by Reverse Osmosis.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-89-24.

18 Plant Experience with Temporary Reverse Osmosis Makeup Water Systems.
Ultrapure Water, April 1987, p 15-21.

19 SIEGWARTH, D P et al
Reduction of Organic Contaminants in Millstone 2 Makeup.
American Power Conference 1986, p 1077-81.

20 The Impact of Reverse Osmosis on Makeup Water Chemistry at Millstone Unit Two Nuclear Power Station.
Ultrapure Water, April, 1987, p 22-30.

21 BURSIK, A et al
Zusatzwasser - Anbereitungsanlage mit integrierter Umkehrosmose - erste Betriebserfahrungen.
VGB Kraftwerkstechnik 63, Juni 1983, p 525-31.

22 BEITZINGER-STEIN, U, BURSIK, A
Aufberitung von Uferfiltrat durch Umkehrosmose im Grosskraftwerk Mannehim.
GWF, Wasser/Abwasser (1986), 11, p 446-561.

23 BLOCHL, H, SPINDLER, K
Einsatz von ND-Wickelmodulen bei der Aufbereitung von Uferfiltrat miltels Umkehrosmose.
VGB Kraftwerkstechnik 69, sept 1989, p 930-33.

24 FALK, I, PERSSON, F och RAMSBÄCK, B
Teknik för Framställning av Ultrarent Vatten.
Värmeforsk SVTF-342, juli 1989.

25 FALK, I och HERMANSSON, H-P
Spädvattenövervakning vid Ringhals.
Studsvik Report NS-90/32, 1990.

26 Reverse Osmosis Membrane as Final Filter in a High Purity Water System.
Ultrapure Water, April 1990.

27 A New Solution to Produce High-Quality Water: Double-Pass RO.
Ultrapure Water, Sept/Oct 1985.

28 Unique Double-Pass Reverse Osmosis System Eliminate Ion Exchanger for Many Deionization Aplications.
Ultrapure Water, Sept/Oct 1985.

29 COMB, L
Approaches to Two-Pass Reverse Osmosis.
International Water Conference, Pittsburgh IWC-90-36.

30 Triple-Membrane Demineralizers.
Ulrapure Water, Sept/Oct 1986.

31 KATZ, W and CLAY, F
TOC Removal from Surface Waters by Commercially Operating Triple Membrane Demineralizers.
International Water Conference, Pittsburgh IWC-88-4.

32 SMITH, G
Triple-Membrane Treatment Enhances Feedwater Quality.
Power, March 1990.

33 SLOANE, P
Catalytic Hydrogen Deoxygenation and Triple Membrane Demineralization at North Anna Nuclear Station.
International Water Conference, IWC-90-3.

34 VALCOUR, H C
Triple Membrane Makeup Water Treatment at Four Nuclear Power Plants.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-91-13.

35 LOCKWOOD, T et al
A no Chemical Waste Ultrapure Water System.
International Water Conference, Pittsburgh IWC-90-4.

36 CHAMPELL, J
Demineralization for Reuse of Coal Conversion Condensates.
Ind Eng Chem Process Des Dev, Vol 22, No 3, 1983.

37 OBU, E et al
Operational Experience of Condensate Polishing with Hollow Fiber Filter on Power Plant.
International Water Conference, Pittsburgh IWC-90-34.

38 D'ANGELO, P
Corrosion Particulate Filtration.
EPRI RP 2977.51.
To be published 1992.

39 HOBBS, A et al
Review of Operating LWR Experience with Membrane Technology.
Symposium on Waste Management, Vl.
Arizona 1983, p 223-31.

40 SCHULKE, D
KLM:s Boric Reclamation System.
Symposium on Waste Management, V3.
Arizona 1987, p 123-26.

41 MALKMUS, D and CHEN, J
Operating Experience of a Full Reverse Osmosis (RO) Plant for Silica Removal from the Borated Water Streams in a Nuclear Power Generating Station.
International Water Conference, Pittsburgh IWC-91-11.

42 BESLU, P et al
Ultrafiltration: Possible Application to the Purification on Various Fluids in Nuclear Power Plants - First Test Results.
Water Chemistry for Nuclear Reactor Systems 4.
BNES, London 1986.

43 BRYANT, T
The Use of Reverse Osmosis as a 35 600 m^3/day Concentrator in the Waste Water Management Scheme at 4650 MW Bayswater/Liddell Power Station Complex-Australia.
Desalination, 67 (1987), p 327-53.

44 IBID
Desalination, 75 (1989), p 379-93.

45 PANG, A et al
Application of Electrodialysis Reversal (EDR) for Water Treatment in Power Stations.
American Power Conference 46 (1984), p 991-1000.

46 PETTERSSON, P and BRADHAM, T
Case Study: Zero Liquid Discharge Water Treatment Systems at the Stratton Energy Project Biomass Power Plant.
International Water Conference.
Pittsburgh IWC-90-5.

47 WALLERTZ, G och RUTQVIST, U
Goda Erfarenheter från Världens Största Ultrafilteranläggning.
Svensk Papperstidning Nov 13, 1988 p 28-33.

48 HALLSTRÖM, B
Statligt Engagemang i Japanskt Tioårsprogram.
Kemisk Tidskrift 1985 Nr 1.

49 JÖNSSON, A-S, och TVRÄGÅRDH, G
Ultrafiltration Applications
Desalination, 77 (1990) p 135-179.

50 JÖNSSON, A-S och PETERSSON, E
Treatment of C-stage and E-stage Bleaching Plant Effluent by Ultrafiltration.
Nordic Pulp and Paper Research Journal Nr 3/1989, p 184-187.

51 A Comparison of Differnt Classes of Spiral-Wound Membrane Elements at Low Concentration Feeds.
Ultrapure Water, April 1990, p 18-24.

52 A-15 Spiral RO Devices Based on Advanced Composite Membrane.
Ultrapure Water, Oct 1989, p 13-22.

53 QUINN, R and MORTON, C
Evaluation of Low Pressure Reverse Osmosis Membrane.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-89-2.

54 Chlorine-Resistant Polysulfone Reverse Osmosis Membrane and Module.
Ultrapure Water Oct 1987, p 54-65.

55 LIGHT, W G et al
Reverse Osmosis Elements for Dechlorinated and Non-Chlorinated Feedwater Processing.
AIChE Symp Ser No 261 Vol 84 1988, p 130-38.

56 SCHNEIDER, B M and RIDDLE, R
New High Velocity Spiral Wound MF-UF-RO Element Design Constructed with a "M" Path, Open Channel, Feed Separator.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-90-39.

57 MARAVICH, R et al
The Use of Ceramic Bases Tubular Microfiltration Membranes for Conventional Water Treatment Applications.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-88-49.

58 GROVES, R
A New Microfiltration Membrane Separation Process for Water Treatment.
International Water Conference, Pittsburgh, IWC-90-38.

59 RÖHR, M and WIMMERSTEDT, R
A Comparison of Two Commercial Membranes Used for Biogas Upgrading.
Desalination, 77 (1990) 331-345.

60 Pretreatment Guidelines for Reverse Osmosis.
Ultrapure Water May/June 1988, p 34-41.

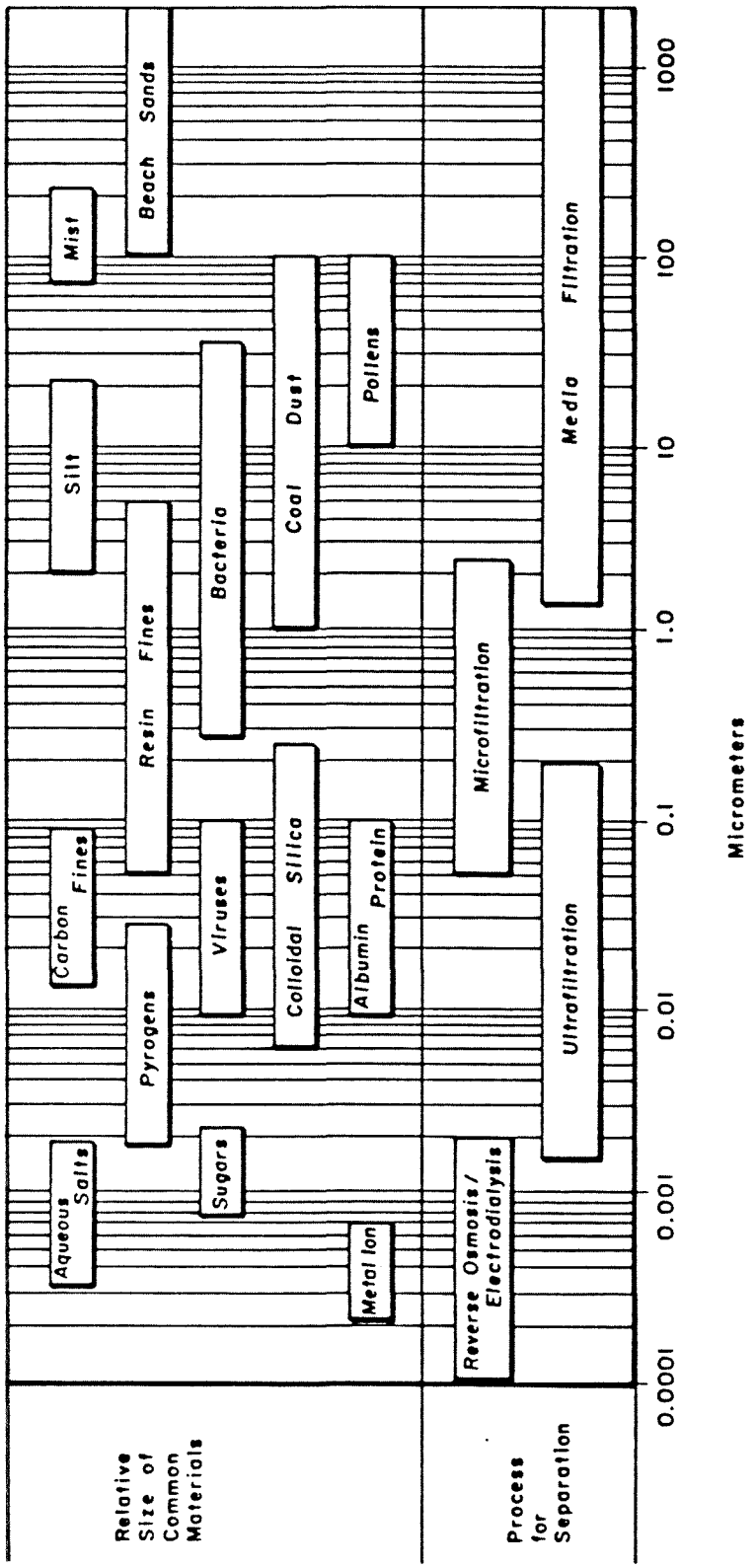


Figure 3-7. Typical Filtration Spectrum And Recommended Separation Process Based On Particle Size

GUIDELINES FOR REVERSE OSMOSIS MEMBRANE SELECTION

Feed Characteristics	Cellulose Acetate	Poly-amide	Thin-Film Composite	Type Of Attack
pH Range				
2- 4	N	N	R	Hydrolysis
4- 6	R	R	R	
6- 9	N	R	R	
9-11	N	N	R	
Maximum Temperature				
40°C (104°F)	R	R	R	Compaction
45°C (113°F)	N	N	R	
Free Chlorine				
0	N[a]	R	R	Degradation
0.3-1.0	R	N	N	
>1.0	N	N	N	

[a]Biodegradable membrane.

N = Not Recommended
R = Recommended

GUIDELINES FOR ULTRAFILTRATION MEMBRANE SELECTION

Feed Characteristics	Cellulose Acetate	Poly-sulfone	Poly-amide	Poly-acrylo-nitrile	Poly-furan	Limiting Factor
pH Range						
1- 3	N	R	N	N	N	Hydrolysis
3- 4	N	R	R	R	R	
4- 9	R	R	R	R	R	
9-12	N	R	R	R	R	
Maximum Temperature						
40°C	R	R	R	R	R	Membrane Compaction For CA And Element For PS, PA, PAN And PF
45-60°C	N	R	R	R	R	
Resistance To Chlorine	R	R	N	R	N	Degrada-tion
Resistance To Solvents	N	R	R	N	R	Degrada-tion

N = Not Recommended
R = Recommended

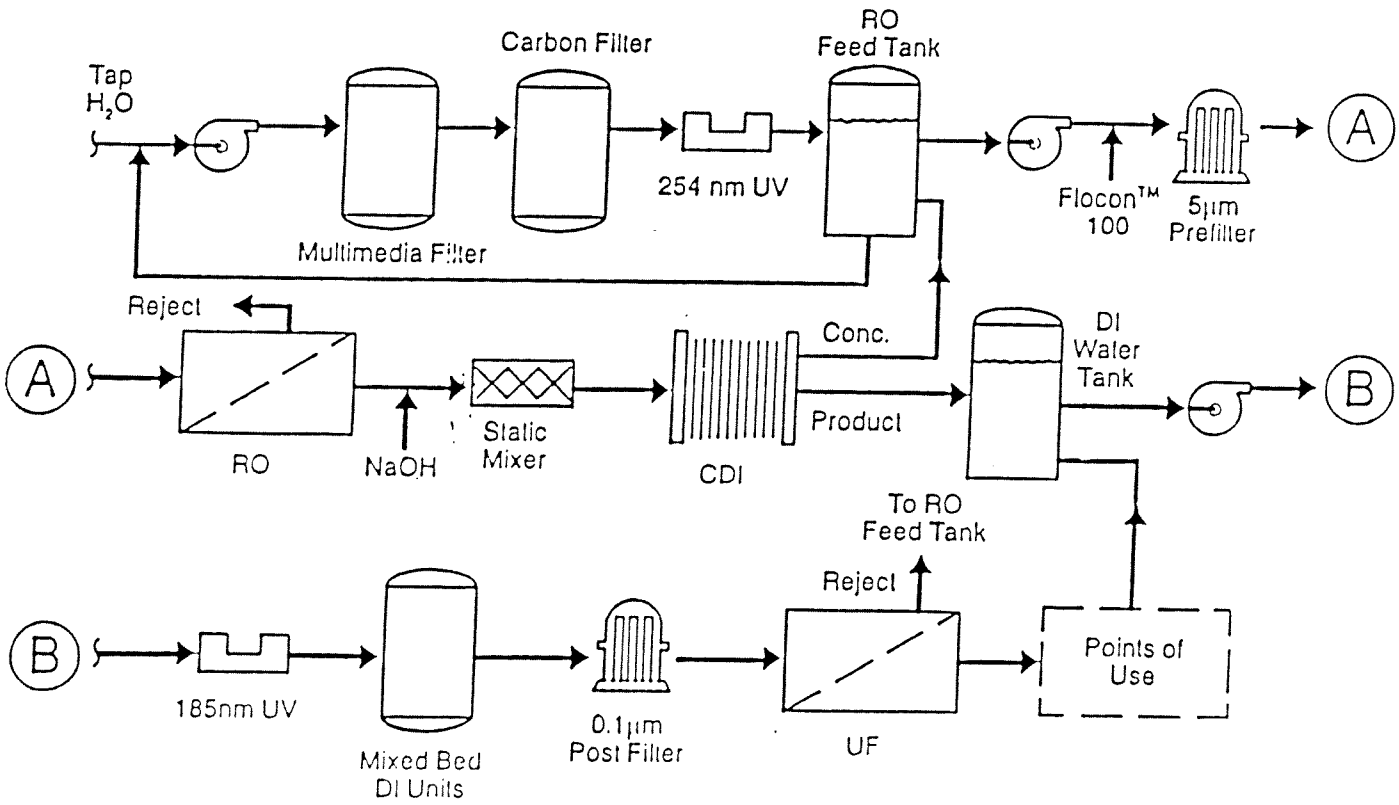
EX\92-14\Eli

SEMI Suggested Guidelines for Pure Water for Semiconductor Processing

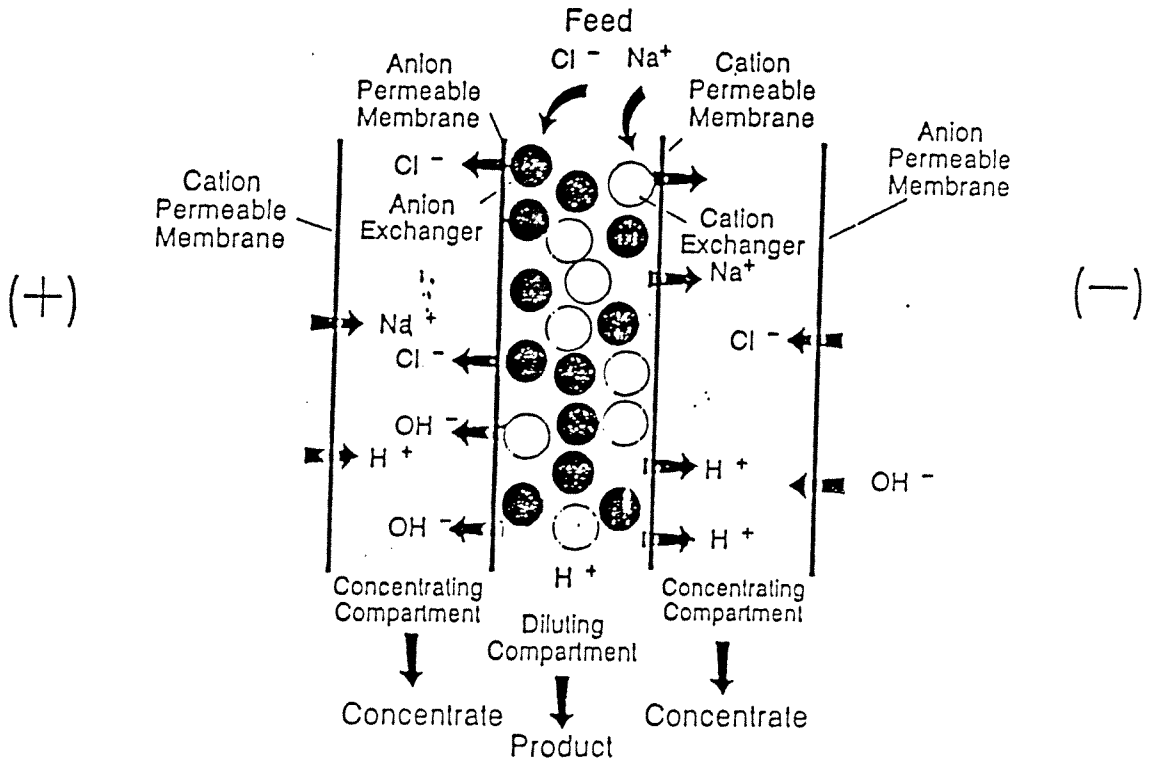
Test Parameter	Attainable	Acceptable	Alert	Critical
Residue, ppm	0.1	0.3	0.3	0.5
TOC, ppm	0.020	0.050	0.100	0.400
Particulates, counts/liter	500	1000	2500	5000
Bacteria, counts/100 ml	0	6	10	50
Dissolved Silica (SiO_2)ppb	3	5	10	40
Resistivity, megohm-cm	18.3	17.9	17.5	17
Cations, parts per billion				
Aluminum (Al)	0.2	2.0	5.0	*
Ammonium (NH_4)	0.3	0.3	0.5	*
Chromium (Cr)	0.02	0.1	0.5	*
Copper (Cu)	0.002	0.1	0.5	*
Iron (Fe)	0.02	0.1	0.2	*
Manganese (Mn)	0.05	0.5	1.0	*
Potassium (K)	0.1	0.3	1.0	4.0
Sodium (Na)	0.05	0.2	1.0	5.0
Zinc (Zn)	0.02	0.1	0.5	*
Anions parts per billion				
Bromide (Br)	0.1	0.1	0.3	*
Chloride (C1)	0.05	0.2	0.8	*
Nitrate (NO_2)	0.05	0.1	0.3	*
Nitrate (NO_3)	0.1	0.1	0.5	*
Phosphate (PO_4)	0.2	0.2	0.3	*
Sulfate (SO_4)	0.05	0.3	1.0	*

*Values not assignable at this time

JPL System


Tap
H_2O
Carbon Filter
RO
Feed Tank
254 nm UV
Multimedia Filter
Flocon™
100
5µm
Prefilter
A
Reject
A
RO
NaOH
Static
Mixer
CDI
Conc.
Product
DI
Water
Tank
B
To RO
Feed Tank
Reject
B
185nm UV
Mixed Bed
DI Units
0.1µm
Post Filter
UF
Points of
Use

Schematic of the Ionpure CDI Process



HOLLOW FIBER FILTER IN TEPCO BWR PLANTS

TEPCo Plant Number	1F-1	1F-2	1F-3	1F-4	1F-5	1F-6	K-3	K-4	K-6	K-7
Condensate Flow Rate (m^3/hr)	2500	4500	4500	4500	4500	6550	6550	6550	ABWR 4500	ABWR 4500
Design Pressure (kg/cm^2)	31.6	21.1	17.6	17.6	17.6	14.8	19.8	?	?	19.8
Design Temperature (°C)	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66
Polishing Capacity of HFF (96)	50	30	30	30	30	20	100	100	100	100
Available ΔP for HFF (mm H_2O)	25	12	12	?	13	8	40	?	?	4
Number of Vessels	1	2	2	2	2	2	5	5	3	3
Capacity per Vessel (m^3/hr)	1250	750	750	750	750	650	1310	1310	1500	1500
Filtering Area per Vessel (m^2)	12400	7000	7000	2880	7000	7000	7000	4500	4500	8000
Flux Rate (m/hr)	0.10	0.11	0.11	0.26	0.11	0.09	0.19	0.29	0.33	0.19
Vessel Dimension (mm)	2800 ID x 6900 H	2100 ID x 6100 H	2100 ID x 6000 H	?	2100 ID x 6100 H	2100 ID x 6100 H	2500 ID x 5700 H	2500 ID x 5400 H	2700 ID x 5700 H	2700 ID x 5700 H
Backwash Frequency (Times/year)	2	4	4	4	4	4	-	-	-	-
Commerical Operation	1988.4	1990.6	1986.5	1987.2	1988.2	1990.1	1993.5	1994.7	1996.7	1998.2
Manufacturer	Toshiba	Toshiba	Toshiba	Hitachi/ Organo	Toshiba	Toshiba	Toshiba	Hitachi/ Organo	Hitachi/ Organo	Toshiba
Remarks	Retrofit	Retrofit	Retrofit	Retrofit	Retrofit	Retrofit	New	New	New Under Con-struction	New Under Con-struction

EX\92-14\Eli

Advantages and Disadvantages System Comparison

Hollow Fiber Filter

Advantages

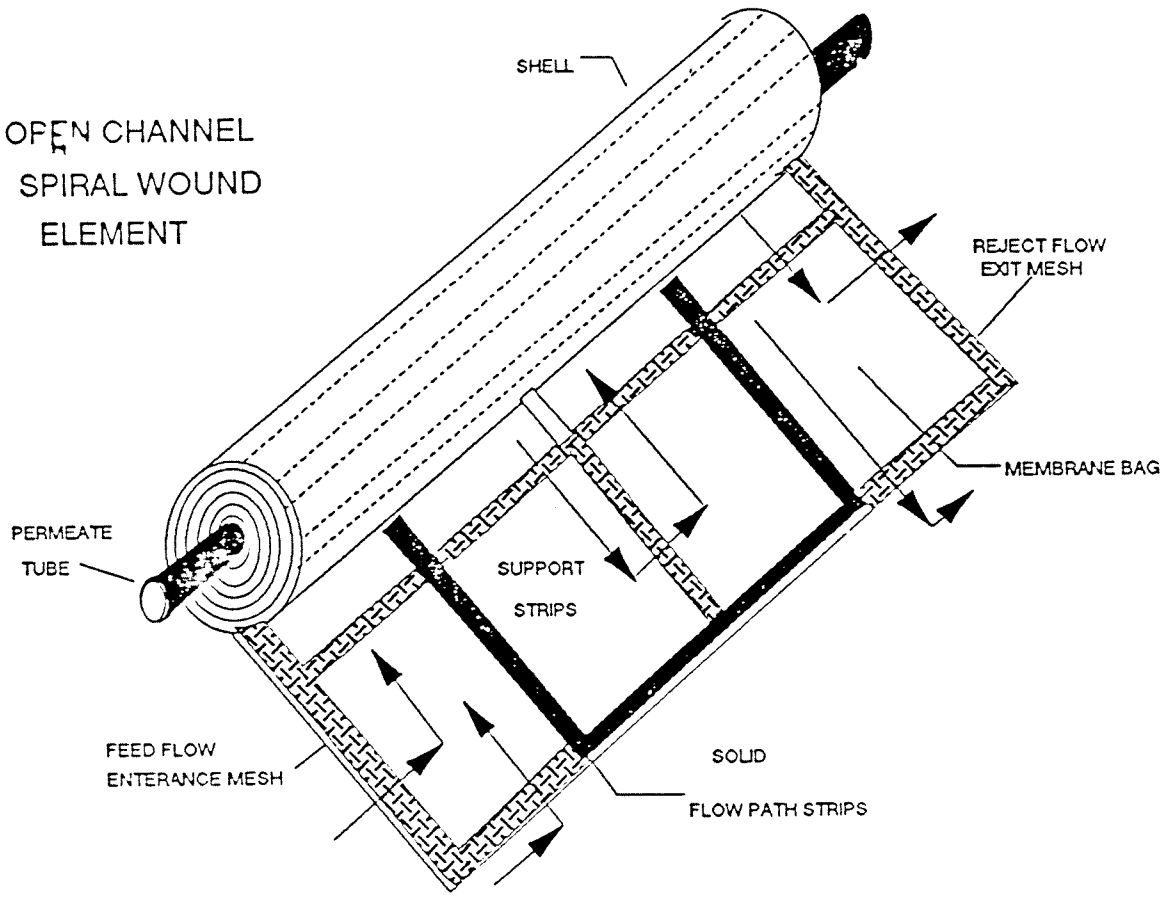
1- 99%+ removal of suspended material
2- 4 or 5 backwashes per year
3- No disposal of precoat material
4- Long operating cycles (60 to 90 days)
5- Simplified operation as compared to Powdered Resin
6- Less floor space and hardware for new plant installations than Powdered Resin Systems
7- Reduced clean-up time following start-up

Disadvantages

1- Presently high comparative cost - This will depend on competitive pressures.
2- Fouling of the membranes with oil intrusions
3- Maximum Operating temperature of 140°F

TABLE A
Brackish Water Spiral RO Module Chemical Resistance

		pH Range		*Allowable Chlorine Concentration (ppm)*	
Manufacturer	*Type*	*Operational*	*Cleaning*	*Operational*	*Cleaning*
Desalination Systems	CTA/CA blend	5.5-6.5	3-7.5	1	10
Fluid Systems	CA (S type)	3-7	3-8	1	-
(HR type)	4-6	3-7	1	-	
Koch Membrane Systems	CA	4-6.5	-	0.5-1	-
Hydranautics	CA blend	4-6	-	0.3-0.5	-
Osmonics	CA	5.5-6.5	3-7	0.2-2.0	-
Toray	CA	4-7.5	3-8.5	0.2-1	
Desalination Systems	Desal-1 composite	1-12	1-12	0	0
" "	Desal-2 composite	2-8	2-8	1	10
" "	Desal-3LP composite	4-11	2-12	1,000 ppm-hr, dechlorination recommended	
" "	Desal 3B composite	4-11	2-12	same as -3LP	
Filmtec	FT-30 composite	2-11	1-12	< 0.1 ppm free chlorine	
Fluid Systems	composite	4-11	3.5-12	0	0
Hydranautics	composite	4-11	-	0	0
Koch Membrane Systems	composite	1-8	-	0	0
Millipore	CP composite	4-11	2-12	5	100
Nitto-Denko	NTR 7197 composite	4-11	-	0	0
"	NTR 739HF composite	2-8	1-11	1	50
"	NTR 7250 composite	2-8	-	< 1	20


OPEN CHANNEL
SPIRAL WOUND
ELEMENT
SHELL
REJECT FLOW
EXIT MESH
MEMBRANE BAG
PERMEATE
TUBE
SUPPORT
STRIPS
FEED FLOW
ENTERANCE MESH
SOLID
FLOW PATH STRIPS

RO Pretreatment Systems

RO PRETREATMENT PARAMETER TO BE CONTROLLED	RO PRETREATMENT PARAMETER CONTROL SYSTEM(S)
CHLORINE	Carbon filter for dechlorination Gaseous sulfur dioxide feed for dechlorination Liquid sodium bisulfite feed for dechlorination Gaseous chlorine feed for chlorination Liquid sodium hypochlorite for chlorination
BACTERIA	Continuous chlorination as disinfectant Periodic sodium bisulfite shock treatment
pH	Typically, sulfuric or hydrochloric acid feed
TEMPERATURE	Heat exchanger
$CaCO_3$	Acid feed for pH reduction and to inhibit precipitation Softening by sodium cycle ion exchange Lime softening using open basin Lime softening using microfiltration
$CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$	Antiscalant feed to inhibit precipitation Softening by sodium cycle ion exchange Lime softening using open basin Lime softening using microfiltration Increase/feed temperature with heat exchanger
IRON (Soluble)	Manganese greensand filter Softening by sodium cycle ion exchange Oxidation followed by filtration Decrease pH by acid feed to improve solubility Antiscalant/antidispersant feed to improve solubility
SILICA (Soluble)	Increase feed temperature with heat exchanger to improve solubility Increase feed pH to 8.0 or greater to improve solubility Remove heavy metals that catalyze precipitation Precipitation by lime softening and magnesium hydroxide in open basin or microfiltration
COLLOIDAL FOULANTS	Coagulation and flocculation followed by clarifier, Multimedia filter, microfiltration, or ultrafiltration Multimedia filtration Microfiltration Ultrafiltration Diatomaceous earth filtration Cartridge filtration Colloid stabilization by ion exchange softening or anti-dispersant chemical feed
SUSPENDED SOLIDS FOULANTS	Multimedia filtration Cartridge filtration at 5-20 micron
BIOFILM	Continuous chlorination as disinfectant Periodic sodium bisulfite shock treatment Microfiltration to remove bacteria Ultrafiltration to remove bacteria
ORGANIC FOULANTS	Carbon filtration Clarification Microfiltration Ultrafiltration Ion exchange organic scavengers Oxidation by ozone feed

TROUBLESHOOTING ELECTRODIALYSIS/ELECTRODIALYSIS REVERSAL SYSTEMS

Symptoms	Causes	Solutions
Increase Of Salt Concentrtaion In Product	Instrument malfunction/calibration.	Check instrument calibration.
	Increased fluid flow/inlet salt concentration above design.	Reduce flow.
	Membrane deterioration by chlorine.	Reduce chlorine injection to levels below 0.3 ppm.
	Membrane fouling/ scaling.	Adjust chemical feed.
	Membrane fouling/ bacteria.	Increase chlorination dosage (not to exceed 0.3 ppm).
	Crossleakage.	Reduce flow to decrease pressure drops.
Increase In Differential Pressure Across Filter	Clogged filter.	Replace filter cartridge.
Increase In Differential Pressure Across Membrane Stack	Excessive flow.	Reduce flow.
	Membrane fouling/ scaling.	Adjust chemical feed/ clean.
	Membrane fouling/ bacteria.	Increase chlorination rate (not to exceed 0.3 ppm)/clean.
	Leak from high-pressure side.	Replace spacer/membrane.
Decrease In Product Flow	Leak to brine circuit.	Replace spacer.

TROUBLESHOOTING PROBLEMS WITH REVERSE OSMOSIS SYSTEMS

Symptoms	Causes	Solutions
Increase Of Solute Concentration In Product	Instrument malfunction/calibration.	Check instrument calibration.
	Membrane deterioration due to improper pH.	Replace membranes.
	Leaking seal (O-ring).	Repair or replace.
	Membrane deterioration by chlorine.	Remove chlorine by carbon filtration or addition of sodium bisulfite.
	Membrane fouling/ scaling.	Adjust scaling inhibitor feed. Optimize pretreatment operations.
Increase Of Solute Concentration In Product	Membrane fouling/ biological.	Increase biocide dosage and clean membrane.
	High/low pH.	Adjust pH.
Increase In Prefilter Differential Pressure	Clogged filter.	Replace filter cartridge.
Increase In Differential Pressure Across Membrane	Excessive flow.	Reduce flow.
	Membrane fouling/ scaling.	Adjust chemical feed/clean.
	Membrane fouling/ bacteria.	Increase biocide feed rate.
Decrease In Permeate Flow	Membrane compaction.	Replace membrane.
Increase In Permeate Flow	Mechanical leaks.	Replace seals, repair joints, replace membrane.
	Membrane degradation.	Replace membrane.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80