



Optimering av processparametrar hos Cap-EDI pilotanläggning för effektiviserad eluering av ^7Li från simulerad reaktorkylvattenmatris

Examensarbete inom högskoleingenjörsprogrammet i kemiteknik

Anton Axberg

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, 2020
www.chalmers.se

EXAMENSARBETE 2020

Optimering av processparametrar hos Cap-EDI pilotanläggning för effektiviserad eluering av ^7Li från simulerad reaktorkylvattenmatris

Anton Axberg



CHALMERS

Optimering av processparametrar hos Cap-EDI pilotanläggning för effektiviserad eluering av ^7Li från simulerad reaktorkylvattenmatris

© Anton Axberg, 2020

Handledare och examinator: Christian Ekberg, *Kemi och Kemiteknik, Industriell Materialåtervinning och Kärnkemi*

Examensarbete 2020

Institutionen för Kemi och Kemiteknik

Chalmers Tekniska Högskola

SE-412 96 Göteborg

Telefon +46 31 772 1000

Framsida: Cap-EDI pilotanläggningens processsystem

Abstract

Capacitive deionization, Cap-EDI, is an ion separation technology which offers new possibilities in the field of nuclear power. ^7Li is an important isotope used in the coolant water in pressurized water reactors, the isotope is however expensive and there is interest in seeing whether or not the isotope can be recycled from the reactor coolant water. Previous tests have shown that Cap-EDI can be used to successfully extract ^7Li from reactor coolant water. There are however questions regarding the optimization of the elution of enriched ^7Li from the Cap-EDI. This study will evaluate which settings on the process parameters; flow and voltage, gives the best elution of enriched ^7Li from the Cap-EDI in order to achieve the highest concentration of ^7Li in the eluate. The optimization of the two process parameters was done through the testing of four factorial tests based on a 2^2 factorial design. Results showed that the highest concentration of ^7Li in the eluate was achieved when a high flow and a high voltage was used. Calculations based on the test results pointed to interaction effects between the two parameters, which was expected from the literature study. The final result did however go against expectations in that a low flow with a high voltage was the anticipated combination which would generate the highest concentration of ^7Li ions in the eluate.

Keywords: Capacitive deionization, CDI, MCDI, Cap-EDI, Lithium-7, ^7Li , Recycling, Nuclear power, Pressurized water reactor, PWR.

Acknowledgements

Jag vill framföra ett stort tack till Ringhals kärnkraftverk för att ha gett mig sitt förtroende att få göra mitt examensarbete på deras nylevererade Cap-EDI pilotanläggning från Studsvik.

Jag vill särskilt tacka mina handledare på Ringhals, Bernt Bengtsson och Jimmy Hägg, för det stöd jag fått under arbetets gång. När jag hade frågor eller funderingar som jag behövde bolla med någon fanns de där och ställde upp.

Jag vill även tacka Peter Gillén från Studsvik för den hjälp han gett gällande montering och användning av pilotanläggningen och orientering i dess datorprogram. När jag hade frågor gällande pilotanläggningen fanns Peter alltid där för att förklara och hjälpa till.

Slutligen vill jag tacka min examinator Christian Ekberg för den feedback jag fått under arbetets gång.

Innehållsförteckning

Inledning.....	8
Frågeställning och Avgränsningar	9
Bakgrund	10
Teori & Utrustning.....	12
Cap-EDI cellen.....	12
Bor-problematik	16
Metod	17
Försöksplan	17
Provmatrix - simulerad kylvattenmatrix	18
Uppställning av pilotanläggning inför försök	19
Acklimatisering av systemet.....	20
Programmering.....	20
Resultat.....	21
Analys av kylvattenmatrix	21
Faktorförsök 1 – Lågt flöde, låg spänning	22
Faktorförsök 2 – Högt flöde, låg spänning	23
Faktorförsök 3 – Lågt flöde, hög spänning	24
Faktorförsök 4 – Högt flöde, hög spänning	25
Diskussion.....	26
Beräkning av försöksplan	26
Utvärdering av resultat	28
Beräkning av anriknings- och elueringseffektivitet utifrån koncentration och provvikt	28
Felkällor	33
Rengöring med UPW	33
Normaliseringstiden / Jonutbytesmembranet	33
Doserkärlet	33
Spädning av prov inför analys	33
Slutsats	35
Parameterinställningar	35
Framtida tester.....	35
Referenser	37
Bilagor.....	38
Bilaga 1	38
Bilaga 2	39
Bilaga 3	40

Bilaga 4 41

Inledning

Litiumisotopen och katjonen, ${}^7\text{Li}$, är en viktig komponent i driften av tryckvattenreaktorer i Europa och USA. En ren isotopanrikad ${}^7\text{Li}$ används istället för naturligt förekommande litium som innehåller ${}^6\text{Li}$, vilket kan bidra till oönskad produktion av tritium, ${}^7\text{Li}$ bildas delvis också i processen genom neutronupptag och sönderfall av ${}^{10}\text{B}$. Litiumet tillsätts i form av LiOH i kärnkraftsreaktorer av tryckvattentyp som en bas för att kompensera för den borsyra som används för reaktivitetskontroll och därmed garantera en svagt basisk miljö i primärkretsen under reaktorns drift med målet att kontrollera korrosionsförlopp i primärkretsen.

Det ${}^7\text{Li}$ som används i LiOH produceras idag enbart i Ryssland och Kina. Bristen på alternativa leverantörer, politiska aspekter, samt kraftigt ökade priser för ${}^7\text{Li}$ har lett till ett ökat intresse för återanvändningen av ${}^7\text{Li}$ inom kärnkraftsindustrin. En av flera lovande tekniker som kan möjliggöra återvinning av ${}^7\text{Li}$ från tryckvattenreaktorers primärkrets är kapacitiv avjonisering, s.k. Cap-EDI. Ringhals har i samarbete med det kärntekniska företaget Studsvik Nuclear tagit fram en liten demonstrationsanläggning baserad på en liten Cap-EDI cell från företaget Voltea. Utvärderande tester av Studsvik har visat att cellen har en god förmåga att ta upp ${}^7\text{Li}$ från en simulerad kylvattenmatris, samt eluera ut det i ett anrikat eluatflöde. Dessa tester har dock inte tittat på hur de olika processparametrarna spelar in på cellens förmåga att släppa ${}^7\text{Li}$.

Denna studie har därför inriktat sig på att undersöka hur processparametrarna; flöde och spänning, kan optimeras för den pilotanläggning som Ringhals besitter för att optimera koncentrationen på det ${}^7\text{Li}$ som elueras efter anrikning. Examensarbetet har genomförts via en

inledande litteraturstudie av forskningsrapporter som undersökt optimering av olika processparametrar, samt genom experimentella försök på den tillgängliga pilotanläggningen.

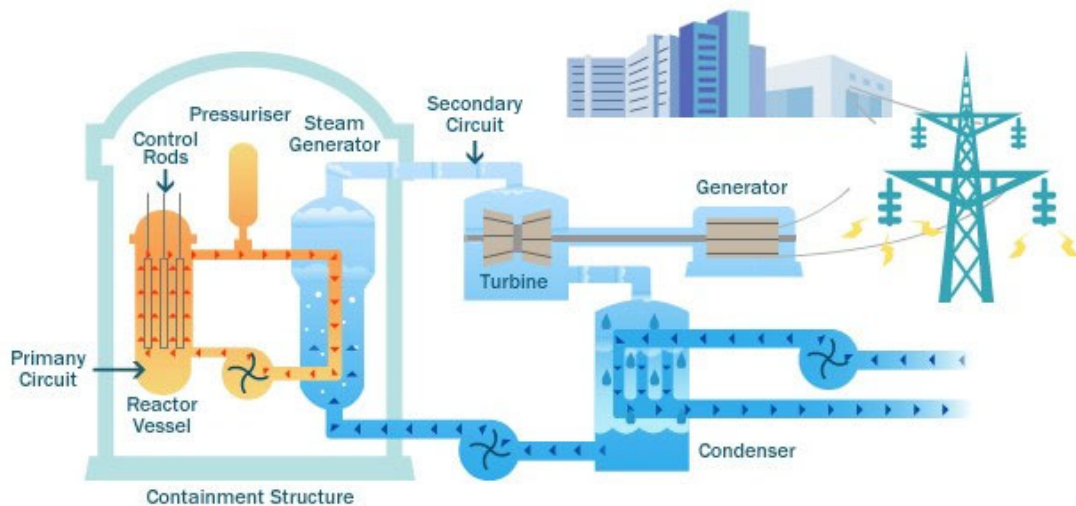
Frågeställning och Avgränsningar

Denna studie har genom granskning av tidigare forskning kring optimala inställningarna för processparametrarna, flöde och spänning för en Cap-EDI, samt genom experimentella försök på pilotanläggningen undersökt vilka inställningar som genererar den bästa elueringen av ^7Li från pilotanläggningen.

Studien har behövt avgränsas p.g.a. tekniska begränsningar vid de experimentella försöken. Pumpen som användes för att injicera simulerad kylvattenmatris till pilotanläggningen kunde inte leverera ett önskvärt flöde runt 100 ml/min. Maximalt flöde pumpen kunde generera i testuppställning var ~33 ml/min, vilket gjorde att flödesparametern bara kunde testas i spannet 5–30 ml/min. Vidare användes modifierade kylvattenmatriser med högre halter ^7Li jämfört med verkliga halter som tillämpas i en tryckvattenreaktors kylvatten, detta för att möjliggöra fler körningar under testperioden.

Bakgrund

Tryckvattenreaktorn är idag den mest förekommande typen av kärnkraftsreaktor i Europa och USA.[1] Tryckvattenreaktorn bygger på principen om två skilda vattensystem som skall begränsa strålningen till reaktorinneslutningen. Det första systemet, primärkretsen, är begränsat till reaktorinneslutningen. Här cirkulerar det kylvatten som kyler härden i reaktortanken. Vattnet här är trycksatt till ~150 bar, detta tryck hindrar vattnet från att koka i primärkretsen och tillåter vattnet att vara i flytande tillstånd vid 300°C. Kylvattnet i primärkretsen värms upp i härden och transporteras till de ånggeneratorer som finns i reaktorinneslutningen. Det är i ånggeneratorerna som det trycksatta och uppvärmda vattnet från primärkretsen används för att generera ånga i sekundärkretsen. Ångan som genereras i sekundärkretsen används för att driva turbinen i turbinhallen, turbinen driver i sin tur en generator som genererar elektricitet. Ångan leds sedan från turbinen till kondensorer som med hjälp av havsvatten kyller ner ångan till flytande form. Vattnet pumpas sedan från kondensornerna tillbaka till ånggeneratorerna där vattnet återigen uppvärms till ånga och cykeln sluts.[2]



Figur 1. Tvärsnittsbild över en tryckvattenreaktors primär- och sekundärkrets[3]

Det är separationen av de två kretsarna som gör tryckvattenreaktorsystemet unikt, denna separering möjliggör att radioaktiva utrymmen begränsas vilket är en fördel skydds- och underhållsmässigt men samtidigt att två olika vattenkemier måste etableras i de respektive kretsarna. I primärkretsen doseras ^{10}B till vattnet i form av borsyra för att ge kontroll över neutronflödet i härden. ^{10}B är en neutronabsorbent och ger reaktoroperatörerna ett ytterligare redskap för kontroll av fissionsprocessen utöver styrstavarna, samt flödet av kylvatten till härden.[4]

Borsyrans närvaro i primärkretsen gör det nödvändigt att använda en pH-reglerande kemikalie för att garantera att pH:t i primärkretsen förblir svagt basiskt under reaktorns drift för att minimera korrosion.[5]

Valet av pH-reglerande kemikalie föll på litiumhydroxid, LiOH, mer specifikt LiOH som utgörs av den anrikade litiumisotopen ^7Li . Anledningen till att just anrikad ^7Li används och inte naturligt litium är för att naturligt litium huvudsakligen består av $\sim 92.4\%$ ^7Li och $\sim 7.6\%$ ^6Li , där den senare isotopen har ett större neutrontvärsnitt än den tidigare. Neutrontvärsnittet definierar ämnets benägenhet att absorbera neutroner. Litium omvandlas till tritium samt en heliumkärna om det absorberar en neutron, detta gäller för både ^7Li och ^6Li . Då ^7Li har ett mindre neutrontvärsnitt än ^6Li och oanrikat litium, så är det bättre lämpat för en pH-reglerande kemikalie som skall vistas i den neutronrika miljö som primärkretsen utgör.

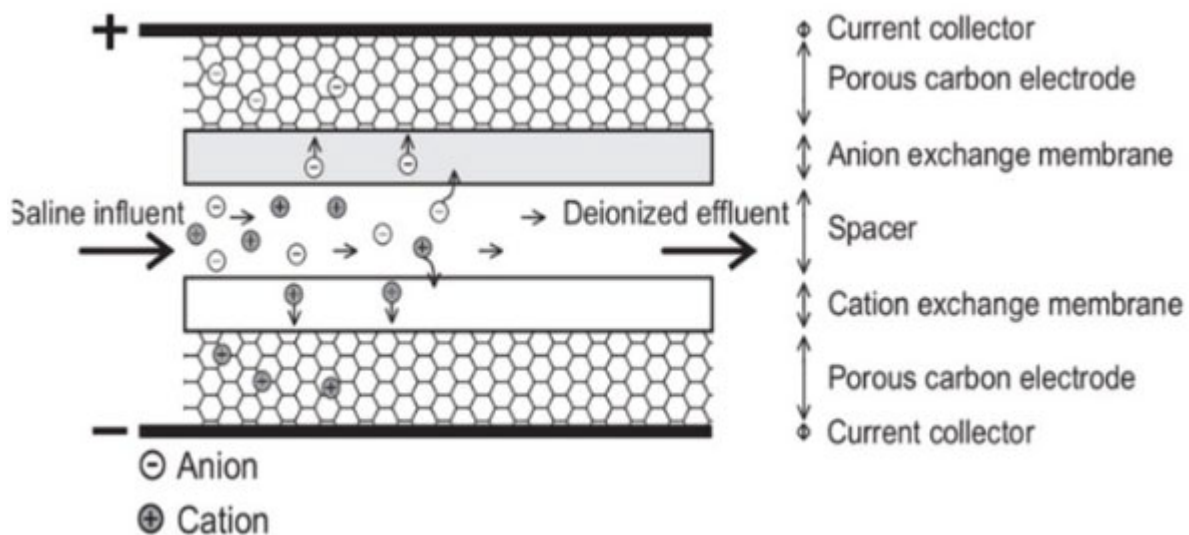
Det finns dock bekymmer gällande tillgången på ^7Li för Europa och USA. De enda ^7Li producerande länderna idag är Ryssland och Kina. Denna situation då två länder som står långt från västvärlden har kontroll över en kritisk komponent för västvärldens energiförsörjning har pekats ut som ett potentiellt problem för framtiden. Framförallt då Kina håller på att expandera sin egen elförsörjning från tryckvattenreaktorer, vilket spås kunna minska Kinas export av ^7Li . Detta kan i framtiden leda till ytterligare ökade kostnader för ^7Li för Europa och USA. [6] Det är det således det geopolitiska läget, kombinerat med det förväntat höga priset för ^7Li som har ökat intresset för alternativa sätt att förse Europas och USAs tryckvattenreaktorer med ^7Li eller minska behovet och kostnaderna för upphandling.

Ringhals är en relativt liten kraftanläggning i internationellt perspektiv utan några i nuläget större problem med leverans av ^7Li , men har valt att undersöka olika alternativa lösningar för att om möjligt sänka driftkostnaderna för denna kemikalie genom återvinning. Tidigare arbeten har genomförts med konventionell EDI-teknik och man har nu valt att undersöka Cap-EDI som teknik i jämförande syfte.

Teori & Utrustning

Cap-EDI cellen

Kapacitiv avjonisering, Cap-EDI, bygger på principen att joner i en lösning kan attraheras och repelleras, till och från en elektrisk pol när en elektrisk spänning appliceras över lösningen som jonerna är lösta i. Cap-EDI cellen som kommer användas i dessa tester är en Voltea VS1-18 DDRG cell. Denna Cap-EDI cell är uppbyggd av två kolelektroder på respektive breddsidan av cellen. De två kolelektroder skiljs åt av en genomflödeskammare där lösningen som skall avjoniseras flödar. Genomflödeskammaren rymmer ~100 ml lösning. Den ena kolelektroden kommer agera som katod och den andra som anod när en elektrisk spänning appliceras över cellen. Över den kolelektrod som är tilltänkt att agera som katod under anrikning sitter ett katjonutbytesmembran. Detta membran kommer bara tillåta katjoner att vandra till katod-kolelektroden. Likaså sitter ett anjonutbytesmembran över kolelektroden som är tilltänkt att agera som anod. Detta membran kommer bara tillåta anjoner att vandra till anod-kolelektroden. [7]



Figur 2. Tvärsnittsbild över CDI-cell med selektiva jonmembran under anrikning [8]

När spänning appliceras till Cap-EDI cellen så att den positiva polen, anoden, är vid anjonutbytesmembranet och den negativa polen, katoden, är vid katjonutbytesmembranet så kommer Cap-EDI cellen ansamlas joner. Cap-EDI cellen anrikas, konduktiviteten ut kommer vara lägre än konduktiviteten in då cellen tar upp och binder fria joner till sig.

Appliceras spänningen i motsatt riktning så att den positiva polen, anoden, är vid katjonutbytesmembranet och den negativa polen, katoden, är vid anjonutbytesmembranet kommer Cap-EDI cellen släppa ansamlade joner. Cap-EDI cellen regenereras, konduktiviteten ut kommer då initialt att vara högre än konduktiviteten in då joner släpps från elektroderna.

De selektiva jonutbytesmembranen på respektive kolelektrod hindrar de joner som repelleras från kolelektroder att vandra till motsatt kolelektrod under regenereringen. Detta gör att jonerna som släpps vid regenerering inte har någonstans att ta vägen i cellen än att ansamlas i flödeskammarens mitt. Jonerna kan varken vara i anoden eller katoden vid regenereringen utan kan på sikt bara befinna sig i genomflödeskammaren. Då det vid regenereringen kommer vara ett flöde i genomflödeskammaren kommer jonerna bäras med av flödet ut ur kammaren, ut ur Cap-EDI cellen.

Cap-EDI pilotanläggningen

Pilotanläggningen som CDI-cellen är monterad i har ett antal tekniska instrument för att möjliggöra omfattande utvärdering av varje test. Utöver de mätande instrumenten finns även några reglerande instrument som möjliggör automatisk drift av pilotanläggning. Det är alltså möjligt att programmera in "recept"; ett testschema, som pilotanläggningen sedan följer självmant.

Vid inloppets början finns en manometer {1} som indikerar trycket för inloppet. Efter manometern sitter en flödesmätare {2} som mäter flödet. Flödesmätaren följs av en bypassventil {3} som sitter parallellkopplad med en kontrolventil {4} som reglerar till önskat volymflöde. Om bypass-ventilen {3} är stängd kan flödet till Cap-EDI cellen bara passera genom kontrollventilen {4}, och det är då möjligt att ansätta önskat flöde. Genom att istället öppna bypass-ventilen {3} är det möjligt att reglera flödet med extern pump, detta kommer dock inte göras i denna studie och bypassventilen {3} kommer förbli stängd under testerna. Bypassventilen {3} och kontrolventilen {4} följs av en konduktivitetensmätare {5} som mäter konduktiviteten i inloppet till Cap-EDI cellen, denna benämns K1. Konduktivitetensmätaren {5} vid inloppet, K1, följs av en övertrycksventil {6} ansatt till 2 bar, denna är en säkerhetsåtgärd för att garantera att trycket i cellen inte överstiger 2 bar. Vid tryck över 2 bar leds överflödlig lösning bort i en separat slaskledning. Övertrycksventilen {6} följs av Cap-EDI cellen {7} där jonerna anrikas och regenereras, till och från cellen. Utflödet från Cap-EDI cellen {7} går sedan genom en andra konduktivitetensmätare {8}, K2. Därefter går flödet ut till slasken. Processsystemet finns avbildat i Bild 1, samt i form av flödesschema i Figur 3.

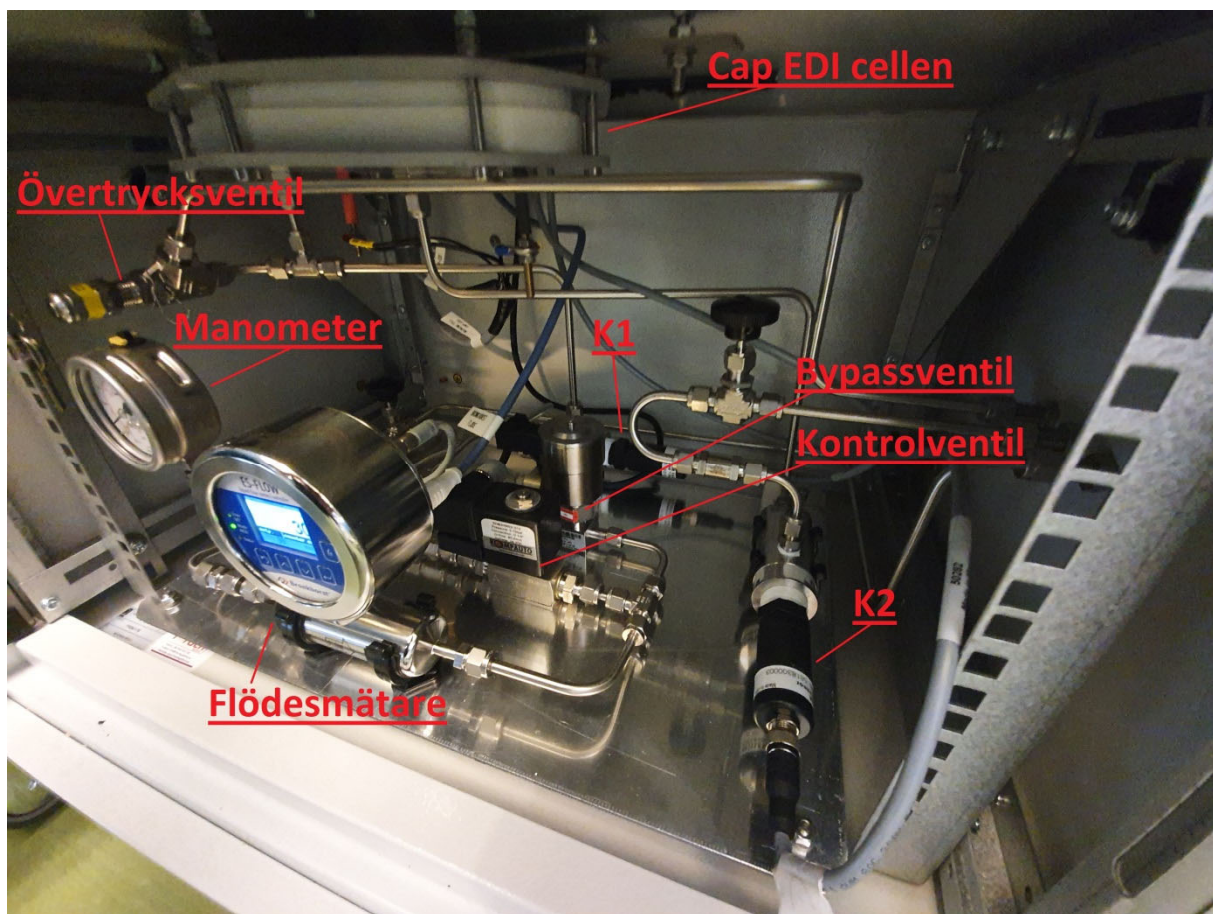
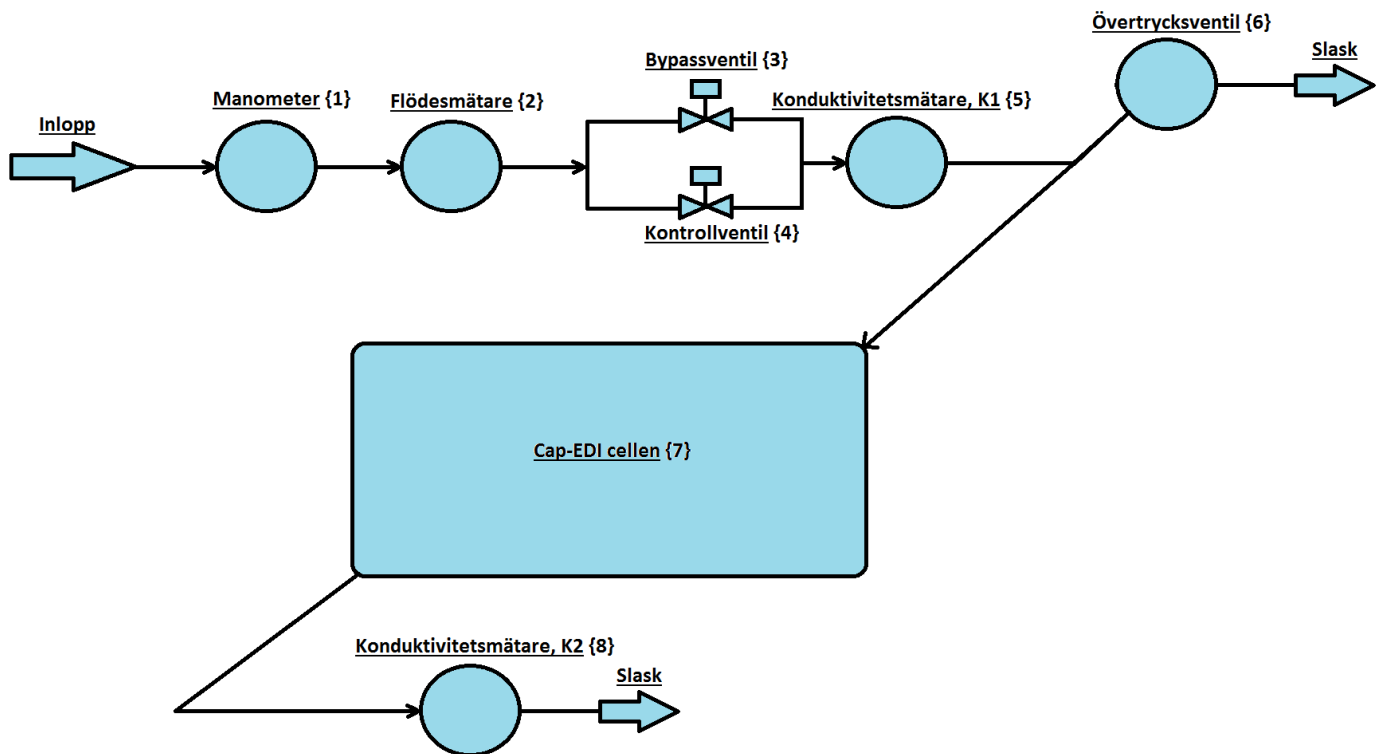


Bild 1. Bild på processsystemet i pilotanläggningen



Figur 3. Flödesschema över processsystemet i pilotanläggningen

En testcykel i pilotanläggningen består av tre steg; RC, E och R.

Det första steget, RC (Regeneration Clean / Rengöring), är den initiala rengöringen av Cap-EDI cellen. Under RC sätts Cap-EDI cellen i regenereringsläge medan ett flöde går genom cellen. RC har till syfte att få ut kvarvarande joner från tidigare tester så att K2 ligger i nivå med K1. Skulle K2 vara större än K1 betyder det att det finns joner kvar från tidigare tester och att Cap-EDI cellen inte är ren.

Det andra steget, E (Enrichment / Anrikning), är det steg varvid Cap-EDI cellen fylls med joner. Cap-EDI cellens kolelektrod som sitter under katjonutbytesmembranet elektrifieras så att den blir till katod och motsatt kolelektrod som sitter under anjonutbytesmembranet elektrifieras så den blir anod. Detta gör att joner dras in till kolelektrodena genom jonutbytesmembranen och lagras där. K2 blir således mindre än K1.

Det tredje och sista steget, R (Regeneration / Regenerering), är det steg varvid Cap-EDI cellen töms på de joner den bundit upp under anrikningen, E. Detta sker genom att strömmens riktning till Cap-EDI cellen vänds så att anoden blir katod och vice versa.

Jonutbytesmembranen hindrar jonerna från att vandra till den nya anoden och katoden och de har ingen annan stans att ta vägen än att vandra med flödet i genomflödeskammaren ut ur Cap-EDI cellen. Detta resulterar i att K2 blir större än K1.

Det är möjligt att programmera in flera iterationer av samma testcykel som pilotanläggningen kör igenom automatiskt. [8] Bild 2 visar hur konduktiviteterna plottas i pilotanläggningens datorprogram, där det går att se de tre stegen.

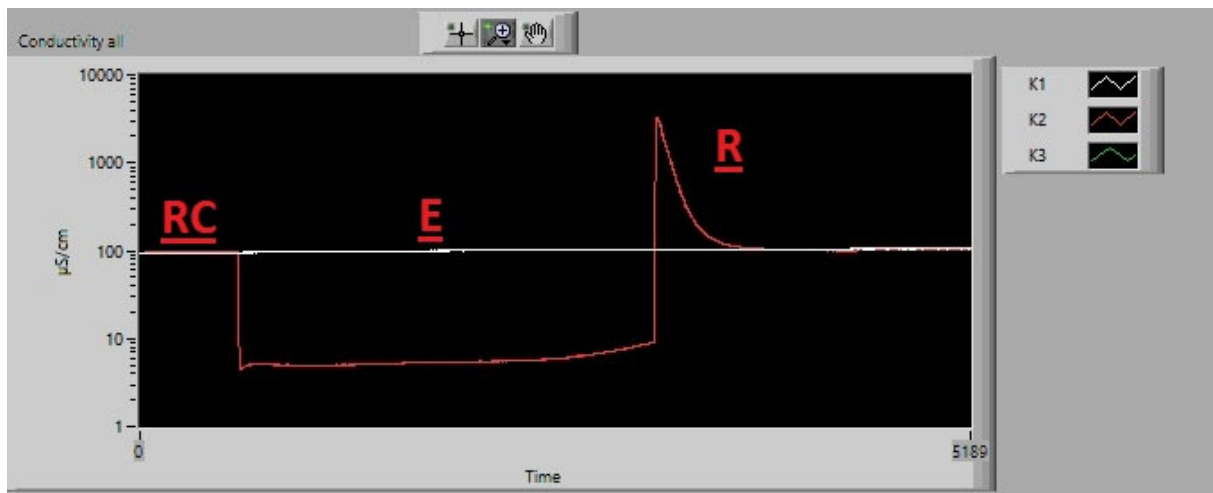


Bild 2. Bild på plottade konduktiviteter som visar de tre stegen vid körning av en testcykel. K3 används ej i denna studie. Denna plot genereras i realtid av datorprogrammet i pilotanläggningen. [9]

Under varje körning sparar programmet automatiskt mätvärden för olika parametrar var 5:e sekund till en txt-fil. Dessa mätvärden kan sedan plottas i Excel för att skapa en överblick över resultatet av varje testcykel.

Bor-problematik

Kylvattenmatrisen som används i denna studie består av borsyra och monohydrat litiumhydroxid. Tidigare test utförd av Studsvik, samt inledande tester i denna studie, har visat att borsyran i kylvattenmatrisen har en lägre procentuell anriknings- och regenereringsaffinitet än det dissocierade litiumet. Detta betyder kortfattat att borsyran tas upp i till en lägre utsträckning procentuellt sett till cellen, och avges i en lägre utsträckning procentuellt sett från cellen (sett till den totala mängden borsyra som kunnat anrikas till cellen, och eluerats från cellen) jämfört med det dissocierade litiumet från den monohydrata litiumhydroxiden.

D.v.s., medan uppemot ~98% av allt dissocierat litium har tagits upp vid anrikningen, så har bara ~16% av all borsyra i matrisen tagits upp av cellen vid anrikning. Vid elueringen så släpps all upptagen litium från cellen under de första minuterna av elueringen, medan borsyran som har tagits upp släpps under en längre tid. Borsyran och litiumets anrikningsaffinitet kan relateras till de koncentrationer som rådde i provmatrisen vid Studsviks tester. Under dessa tester bestod provmatrisen av 1700 ppm bor från borsyra, samt 6 ppm ^7Li från monohydrat litiumhydroxid. Även om ~16% av borsyran i provmatrisen anrikades till cellen medan ~98% av allt ^7Li anrikades innebär koncentrationsskillanderna i provmatrisen att mer bor sett till vikt anrikades till cellen än litium. Cellen är således anrikad med mer borsyra än litium. Det var borsyran som ledde till att cellen mättades i Studsviks tester, inte litiumet. [10]

I längden har detta lett till att borsyra ackumuleras i cellen mellan testcykler. Detta gör att cellens totala jonupptagningsförmåga succesivt minskar över tiden. Cellen når därför mättnad tidigare vid anrikningen och tar längre tid på sig vid regenerering. En karaktäristisk ”bor-dipp” uppstår även efter det att konduktiviteten, K2 vid regenereringen har planat ut. Denna ”bor-dipp” syns på konduktivitetsplottar då K2 dyker under K1 vid regenereringen, för att senare i regenereringen plana ut vid K1 igen. [10]

Anledningen till att konduktiviteten för eluatet dippar under inkommande konduktivitet efter det att litium har eluerats misstänks bero på att borat, en grupp salter härrörande från borsyran i provmatrisen, fälls ut från cellen under elueringen efter det att litium och hydroxidjoner har eluerats. Då litium- och hydroxidjonerna elueras ut fortare än borsyran så finns det som nämnt ovan ett ”eftersläp” med borsyra, det är detta eftersläpet med borsyra och mindre mängder borat som misstänks orsaka dippen. Överskottet av borater sett till hydroxid- och litiumjoner i eluatet misstänks i sin tur leda till en konduktivitetsförskjutning från hydroxid- och litiumjoner, som har ett högre konduktivitetsbidrag som dominerar under elueringens början, till boraterna som har ett lägre konduktivitetsbidrag.

Inledande tester i denna studie visade att det i snitt tar ~200 minuter för cellen att börja uppvisa tecken på mättnad vid anrikningen. För att undvika en uppbyggnad av borsyra i cellen vid optimeringsförsöken kördes anrikningarna inte till mättnad. Mellan varje optimeringsförsök rengjordes cellen med UPW (Ultra Pure Water) för att garantera att cellen tömts på borsyra som kan ha ackumulerats. Detta för att cellens jonupptagningskapacitet skulle vara konstant vid varje försök.

Metod

Försöksplan

En försöksplan framtogs tillsammans med ansvariga för pilotanläggningen på Ringhals. Denna försöksplan syftade till att testa olika spänningar vid olika flöden för att se hur de olika kombinationerna påverkade Cap-EDI cellens regenereringseffektivitet. Detta skulle i längden visa vilken kombination som gav bäst regenereringseffektivitet. Denna plan fick dock omarbetas på grund av uppkomsten av tekniska begränsningar under pilotanläggningens iordningställande. Detta berodde främst på pumpens begränsade flöde till pilotanläggningen.

Den nedskalade försöksplanen bestämdes till en faktorförsöksplan enligt 2². Alltså, 2 st faktorer avsågs analyseras, i detta fall flöde och spänning. Därtill har de två faktorerna 2 st. nivåer, en hög och en låg. Den nya försöksplanen fick därmed till syfte att ge en grov indikation vid vilka inställningar för parametrarna flöde och spänning som Cap-EDI:n gav bästa eluering av ⁷Li.

Aktuell pump kunde maximalt ge ett flöde på ~33 ml/min och pilotanläggningen som lägst strypa flödet till 5 ml/min. Cap-EDI cellen skall enligt tillverkaren maximalt tåla en spänning på 2 volt. Tester utförda av Studsvik visade dock att en misstänkt lukt av vätesulfid (H₂S) uppstod redan vid 1.3 volt under statisk regenerering. Den enda platsen i pilotanläggningen där svavel finns närvarande är i sulfonsyragrupper i jonutbytesmembranet. Bildandet av H₂S i systemet skulle således bara kunna vara en indikation på att membranet bryts ner vid för hög spänning. Av denna anledning sattes högsta spänningen till 1.2 volt.

Parameterinställningarna som undersöktes visas uppställda i tabell 1.

Tabell 1. *Inställningarna som kommer testas, samt vilken nivå de representerar.*

Flöde, ml/min (A)	Spänning, volt (B)	Nivå
30	1.2	Hög (+)
5	0.7	Låg (-)

Faktorförsöken som utvärderade processparametrarnas inverkan på regenereringseffektiviteten beskrivs bäst med en designmatris i standardordning, här beskriven i tabell 2.

Tabell 2. *Designmatris i standardordning som beskriver försöksplanen.*

Försök nr	A	B	Resultat, y
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	

Resultatet, y, representerar koncentrationen ⁷Li i eluatet från respektive försök i enheten ppm.

För att garantera att varje faktorförsök blev representativt utan påverkan av tidigare körningar bestämdes att Cap-EDI:n inför varje nytt försök skulle sköljas rent med UPW (Ultra Pure Water) under RC. Detta tömmer cellen på kvarvarande joner från tidigare tester, varpå Cap-EDI cellen teoretiskt kan laddas med samma representativa mängd joner under anrikningsfasen om denna sker med samma förutsättningar/samma inställningar. Detta gjordes genom att flödet sattes till 25 ml/min och spänningen till 0.9 volt under 30 minuter.

Under denna tid har cellen fått möjlighet att ta upp joner från 0.75 L kylvattenmatris med 0.9 volts spänning. Då cellen laddas med lika många joner vid varje försök kommer skillnaden mellan de olika faktorförsökens regenereringar bli observerbar.

Cellen regenereras med samma lösning som under anrikning (simulerad kylvattenmatris), vilket också är det arbetssätt som är enklast att anpassa i verkligheten vid en eventuell uppskalad anpassning i kraftverket.

För att resultaten skall kunna analyseras i faktorförsök måste försöken genomföras i slumpmässig ordning. Den ordning som slumpades fram är 3-2-4-1. Detta görs för att undvika störfaktorer som kan påverka testerna och ge missvisande resultat [11].

Provmatris - simulerad kylvattenmatris

Den simulerade kylvattenmatrisen som användes i denna studie bestod av borsyra och monohydrat litiumhydroxid löst i SQ-vatten (Super Quality). SQ-vatten är ett särskilt avjoniserat vatten som används vid Ringhals laboratorier som bedöms vara något renare eller likvärdigt med destillerat vatten med avseende på föroreningar.

Som tidigare nämnts har tester utförda av Studsvik visat att bor kan ackumulera i en Cap-EDI cell under vissa förutsättningar genom att det släpper mer långsamt från cellen jämfört med ^7Li . För att kunna göra kortare körningar med mindre risk för ackumulation av bor, samt för att ge tydligare resultat, bestämdes det att ^7Li -halten i provmatrisen skulle vara 12 ppm. Detta är högre än verkliga nivåer i kylvattnet på Ringhals, som normalt ligger mellan 6-0.9 ppm under en driftcykel [12]. En ökad litiumhalt vid försöken antogs ge en förkortad anrikningstid, vilket kunde leda till minskad risk för boruppbbyggnad med bättre analysresultat, samt innebar en bättre praktisk anpassning att hinna genomföra försöken under dagtid.

Borhalten i matrisen bestämdes i samråd med handledare på Ringhals till 1700 ppm, vilket väl överensstämmer med den halt som gäller vid start av en driftcykel med färskt bränsle.

En tank på 100 L sköljdes rent med SQ-vatten och fick sedan lakas med SQ-vatten i 24 timmar. Tanken tömdes efter lakningen och sköljdes igenom med SQ-vatten en andra gång. Kylvattenmatrisen tillreddes i ett mindre 25 L kärl då det mindre kärlet gav större noggrannhet vid beredningen. 4 st. satser med kylvattenmatris bereddes i det mindre kärlet och hölls över till det stora 100 L kärlet.

Ett prov togs på kylvattenmatrisen i 100 L-kärlet när kylvattenmatrisen var beredd. Provet analyseras så att halterna av Bor och Litium i doserkärlet kunde bestämmas.

Uppställning av pilotanläggning inför försök

Pilotanläggningen stod nedplockad efter leverans från Studsvik och behövde monteras ihop. Efter monteringen stod det klart att en pump behövde anskaffas då pilotanläggningen inte levererats med en inbyggd pump. Pumpen behövde ge ett pulsfritt flöde för att generera stabila data, pulseringarna skulle annars märkas på mätdatan som genereras. Ringhals hade sedan tidigare en Grundfos DME2-18AP doseringspump från ett tidigare projekt. Grundfos-pumpen genererade dock ett pulserande flöde. Då Ringhals inte hade några andra pumpar snabbt tillgängliga beslutades det att en gasfjäder skulle byggas för att få bort pulseringarna så att Grundfos-pumpen skulle kunna användas.

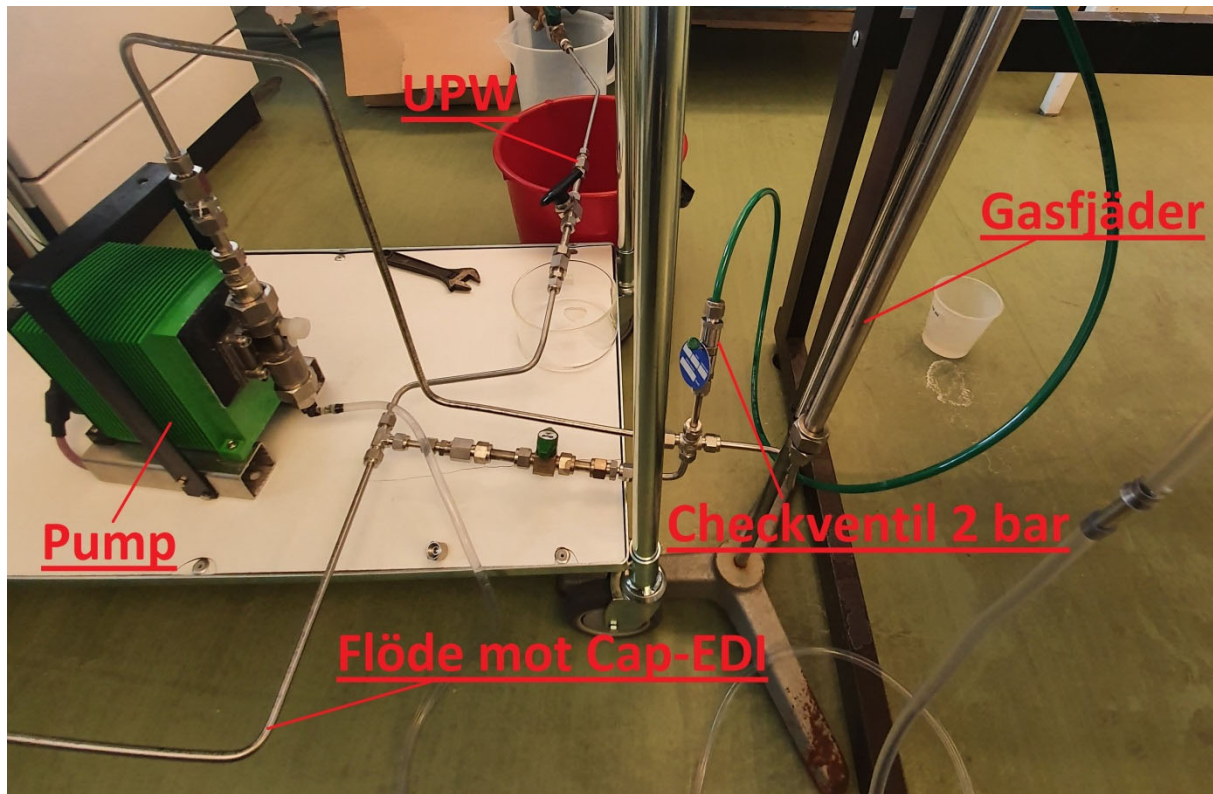


Bild 3. Bild på uppställning av pump och gasfjäderssystemet innan Cap-EDI:n

Gasfjädern utgörs av ett 1 m långt vertikalt rör som är en del av ett rörsystem som kommer trycksättas till 2 bar. Gasfjädern sitter på pumpens trycksida. En checkventil på 2 bar sitter i denna del av rörsystemet, ventilen garanterar att trycket i systemet inte överstiger 2 bar. Överstiger trycket 2 bar kommer överflödigt matris pumpas tillbaka till 100 L kärlet via checkventilen. När rörsystemet trycksätts kommer gasen i röret att komprimeras. Den komprimerade gasen i röret agerar som en gaskudde och absorberar pulseringarna från pumpen. Test av gasfjädern efter montering visade att flödet var pulsfritt då rörsystemet var trycksatt till 2 bar.

På grund av trycket i gasfjäderssystemet försvinner en del av pumpens flöde. Pumpen skall som mest kunna leverera 2.5 L/h, men under rådande förhållande minskade det ~2 L/h.

Acklimatisering av systemet

Innan försöken kunde inledas behövde Cap-EDI cellen acklimatiseras till den matris som skall anrikas och regenereras. Detta innebar en initial rengöring med UPW för att få ut resterande joner från tidigare tester, kvarvarande joner skulle kunna störa prestanda och utvärdering av konduktivitetsresultat. En serie korta testcykler med rengöring, anrikning och regenerering med kylvattenmatrisen följt av en sista slutlig körning med UPW utfördes innan försöken kunde startas.

Programmering

De praktiska förutsättningarna med 100L färdigblandad provmatris och ett uppställt försökssystem med acklimatiserad cell var därmed uppfyllda för att kunna starta försöken.

Aktuella parameterinställningar för de olika faktorförsöken matades in i programvaran för pilotanläggningen. Testsekvenserna inledes med att pilotanläggningen fick stå i RC läge med genomflödande kylvattenmatris till dess att konduktiviteterna K1(inkommande) och K2(utgående) hamnat i nivå med varandra. När K1 och K2 var i nivå med varandra bedömdes systemet vara normaliserat och anrikningen redo att påbörjas. Anrikningen, E, kördes enligt försöksplanen med ett flöde av 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Efter 30 minuters anrikning övergick pilotanläggningen automatiskt till regenereringsläge, R. Direkt vid regenereringens början ökar K2 drastiskt som följd av att jonerna frisläpps från Cap-EDI cellen. Under hela den tid som K2 ligger över K1 vid regenereringen samlas utgående vatten upp i ett separat uppsamlingskärl och ett prov togs ut för senare analys som visar vilken koncentration regenereringen lyckades uppnå.

Kemiska analyser

Litiumkoncentrationen på proven analyserades med hjälp av en jonkromatograf av märket Thermo Fisher av modellen Thermo Diomex Integrion. Analysen tillsammans med känd uppsamlad volym/vikt visade därmed även hur mycket ^7Li som eluerats ut vid varje regenerering i gram. Eluatet visade sig ha en hög koncentration som låg utanför metodens godkända mätområde, varför det fick spädas. Dubbelprov kördes på samtliga prover så att ett medelvärde skulle kunna tas fram.

Borkoncentrationen på inledande prover analyserades med hjälp av en auto-titrator av fabrikat Mettler Toledo av modell Mettler T-70. Dessa prover analyserades för att studera den borproblematik som förekommit i Studsviks tester.

Resultat

Efter varje körning sparar programmet automatiskt en bild på utvalda plottade mätvärden. Programmet sparar även mätdata var 5:e sekund under hela testcykeln. Datan kan plottas i Excel för att ge en översyn för hur försöken gick. Under varje försök togs även prov från anriknings och regenereringsstegen. Då koncentrationen ^7Li för provmatrisen är känd kan man med proven från anrikningarna och regenereringarna se hur mycket ^7Li som eluerats ut. Koncentrationen ^7Li i matrisen är 12 ppm, allt över dessa 12 ppm är ^7Li som eluerats ut från cellen.

Analys av kylvattenmatris

Ett prov på kylvattenmatrisen i 100 L kärlet som används i denna studie togs inledningsvis innan faktorförsöken. Provet analyserades för att fastställa kylvattenmatrisens bor- och ^7Li -halt. Dubbelprov analyserades för bor- och litiumhalt, borhalten bestämdes till 1618 ppm och ^7Li -halten till ~ 11.8 ppm. Avsaknaden av 82 ppm bor i kylvattenmatrisen tyder på att ~ 46.94 gram borsyra inte helt har löst sig i kärlet. Vid inspektion av kärlet sågs ingen olöst borsyra. Den avsaknade mängden borsyra är mest sannolikt löst i en väldigt liten kristallform i kärlet.

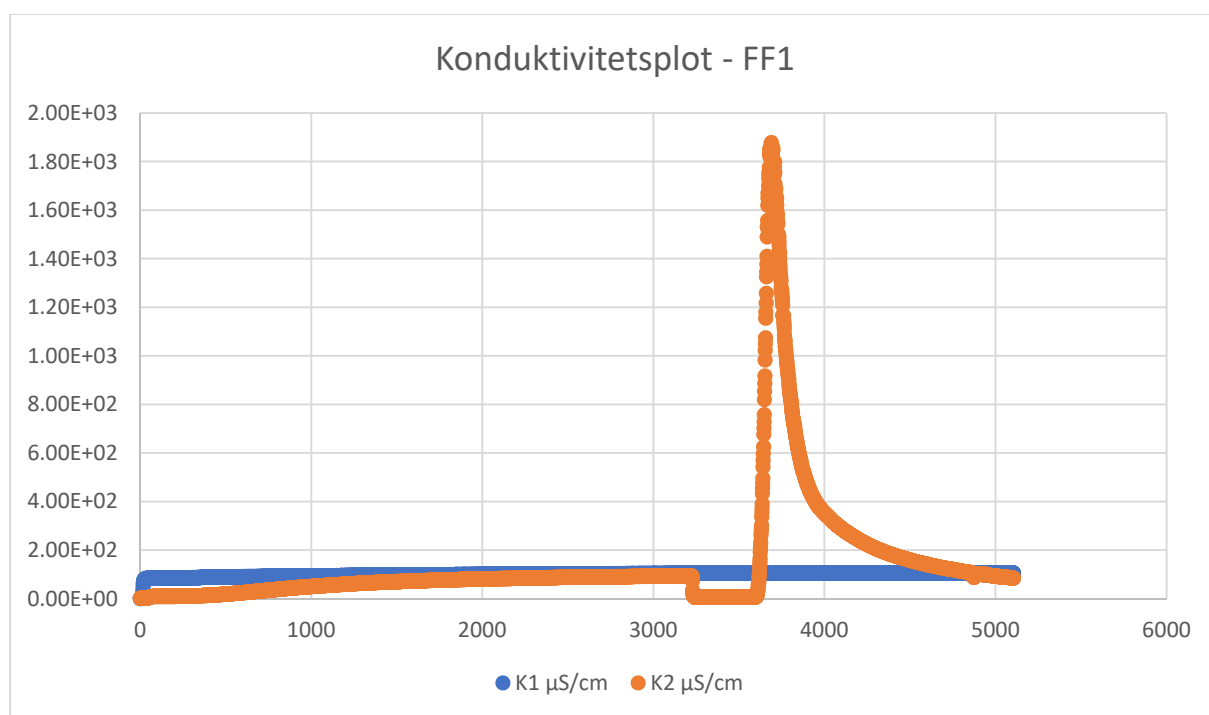
Faktor försök 1 – Lågt flöde, låg spänning

Första faktor försöket testade inställningarna: flöde 5 ml/min, spänning 0.7 volt. Pilotanläggningen hade fått stå i RC-läge med UPW under ~28 timmar. Vid denna tid hade K2 sjunkit och planat av runt $\sim 1.5 \mu\text{S/cm}$. RC hade körts med flödet 30 ml/min och spänningen 1.0 volt.

Normalisering av K1 och K2 inleddes med en längre RC körning med kylvattenmatris. Normaliseringen av K1 och K2 tog 4 timmar och 28 minuter. Inställningarna under normaliseringen var: 25 ml/min och 0.9 volt

Efter det att systemets konduktiviteter fått normaliseras inleddes anrikningen. Anrikningen kördes som bestämt med ett flöde på 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Efter anrikningen följde regenereringen.

Regenereringen med lågt flöde och låg spänning genererade en konduktivitetstopp på $1878 \mu\text{S/cm}$ enligt figur 4. Elueringen av ^7Li under regenereringen varade i 1 timma och 47 minuter, detta är tiden från det att regenereringen inleddes till dess att K2 var i nivå med K1. Den ackumulerade volymen för ^7Li -eluatet var 535 ml.



Figur 4. Plot av konduktiviteterna K1 och K2 under faktor försök 1. Varje punkt motsvarar 5 sekunder. Totalt finns 5108 mätpunkter, vilket ger ett tidsspann på ~7 timmar och 6 minuter för försök 1.

Under försöket togs prov på eluatet under regenereringen. Provet togs från det att regenereringen inleddes tills det att K2 var i nivå med K1.

Eluat från regenereringen antogs ha en mycket högre koncentration ^7Li än 12 ppm och provet späddes ut med förhållandet 1:12 för analys. Dubbelprov som analyserades i jonkromatografen indikerade en genomsnittshalt på $\sim 28.5 \text{ ppm } ^7\text{Li}$, en ökning på $\sim 16.7 \text{ ppm } ^7\text{Li}$ jämfört med kylvattenmatrisen. Jonkromatografens resultat för faktor försök 1 finns bifogade i bilaga 1. Ett ackumulativt prov togs under anrikningen, litiumhalten för detta prov analyserades och bedömdes vara $\sim 1 \text{ ppm}$ vilket tyder på att $\sim 92\%$ av allt litium i kylvattenmatrisen togs upp av cellen. Anrikningsprovet väger 773 g, elueringsprovet väger 575 g.

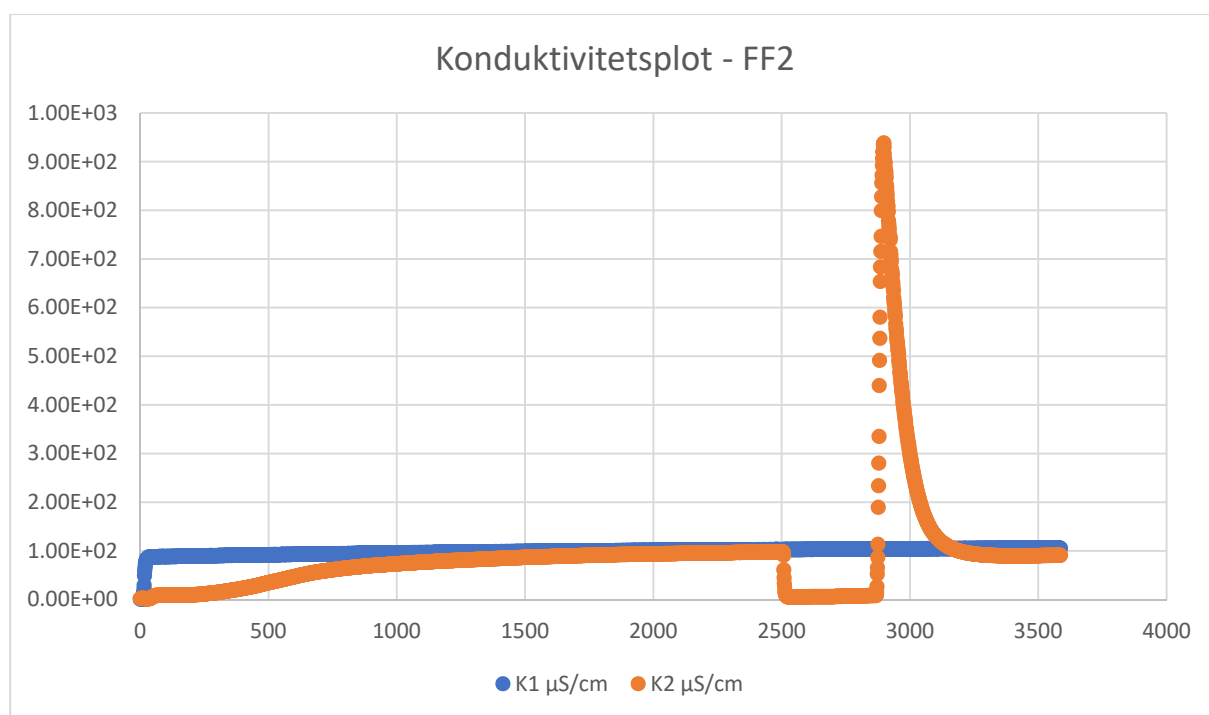
Faktorförsök 2 – Högt flöde, låg spänning

Det andra faktorförsöket testade inställningarna: flöde 30 ml/min, spänning 0.7 volt. Pilotanläggningen hade fått stå i RC-läge med UPW under ~30 timmar. Vid denna tid hade K2 sjunkit och planat av runt $\sim 1.8 \mu\text{S/cm}$. RC hade körts med flödet 30 ml/min och spänningen 1.0 volt.

Normalisering av K1 och K2 inleddes med en längre RC körning med kylvattenmatrisen. Normaliseringen av K1 och K2 tog 3 timmar och 28 minuter. Inställningarna under normaliseringen var: 25 ml/min och 0.9 volt.

Efter det att systemets konduktiviteter fått normaliseras inleddes anrikningen. Anrikningen kördes som med ett flöde på 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Anrikningen följdes av regenereringen.

Regenereringen med högt flöde och låg spänning genererade en konduktivitetstopp på $938 \mu\text{S/cm}$ enligt figur 5. Elueringen av ^7Li under regenereringen varade i 25 minuter, detta är tiden från det att regenereringen inleddes till dess att K2 var i nivå med K1. Den ackumulerade volymen för ^7Li -eluatet var 752 ml.



Figur 5. Plot av konduktiviteterna K1 och K2 under faktorförsök 2. Under regenereringen återfinns en liten konduktivitetstopp på $\sim 1.5 \mu\text{S/cm}$. Varje punkt motsvarar 5 sekunder i plotten. Totalt finns 3589 mätpunkter, vilket motsvarar en testtid på ~ 5 timmar.

Provet som togs på regenereringens eluat späddes likt provet på faktorförsök 1 och analyserades i jonkromatografen. Analysen visade på en ^7Li -halt runt $\sim 33.4 \text{ ppm}$ för eluatet. Detta innebär en ökning på $\sim 21.6 \text{ ppm}$ ^7Li jämfört med kylvattenmatrisen. Jonkromatografens resultat finns bifogat i bilaga 2. Ett ackumulativt prov togs under anrikningen, litiumhalten för detta prov analyserades och bedömdes vara $\sim 0.4 \text{ ppm}$ vilket tyder på att $\sim 97\%$ av allt litium i kylvattenmatrisen togs upp av cellen. Anrikningsprovet väger 776 g, elueringsprovet väger 758 g.

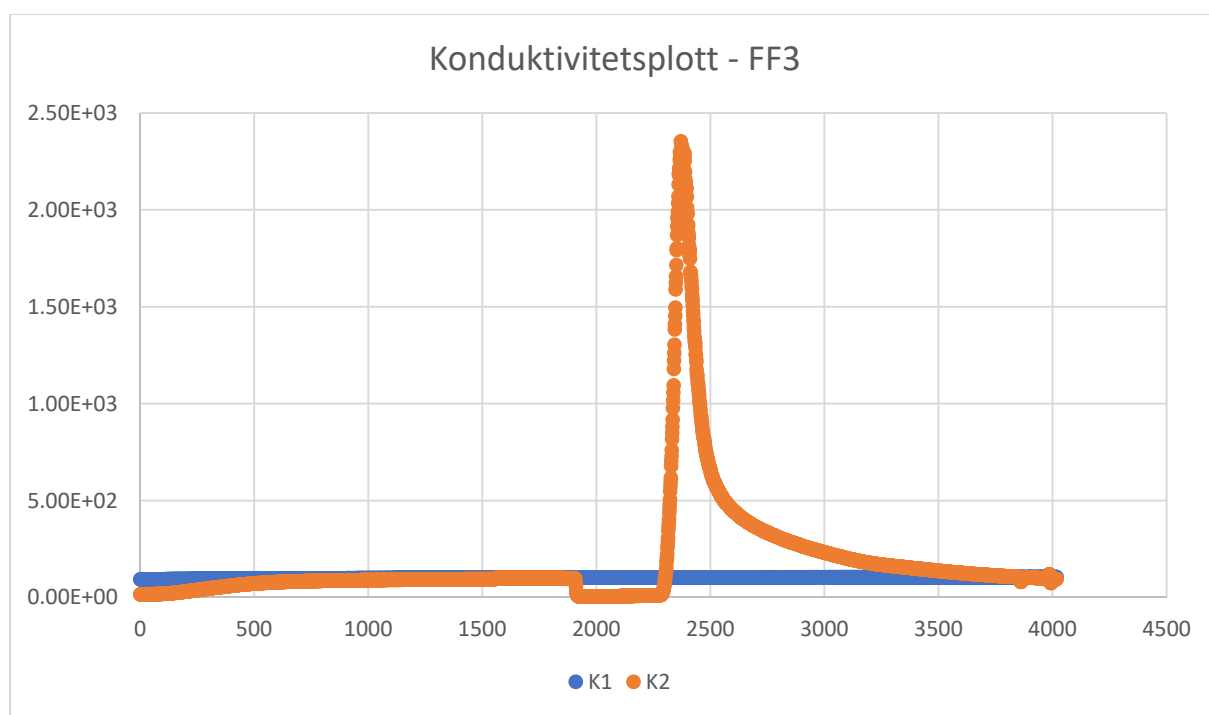
Faktorförsök 3 – Lågt flöde, hög spänning

Det tredje faktorförsöket testade inställningarna: flöde 5 ml/min, spänning 1.2 volt. Pilotanläggningen hade fått stå i RC-läge med UPW under ~ 43 timmar. Vid denna tid hade K2 sjunkit och planat av runt $\sim 2.0 \mu\text{S/cm}$. RC hade körts med flödet 30 ml/min och spänningen 1.0 volt.

Normalisering av K1 och K2 inleddes med en längre RC körning med kylvattenmatrisen. Normaliseringen av K1 och K2 tog 2 timmar och 38 minuter. Inställningarna under normaliseringen var: 25 ml/min och 0.9 volt.

Efter det att systemets konduktiviteter fått normaliseras inleddes anrikningen. Anrikningen kördes som tidigare med ett flöde på 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Anrikningen följdes av regenereringen.

Regenereringen med högt flöde och låg spänning genererade en konduktivitetstopp på $2354 \mu\text{S/cm}$ enligt figur 6. Elueringen av ^7Li under regenereringen varade i 2 timmar och 42 minuter, detta är tiden från det att regenereringen inleddes till dess att K2 var i nivå med K1. Den ackumulerade volymen för ^7Li -eluatet var 661 ml.



Figur 6. Plot av konduktiviteterna K1 och K2 under faktorförsök 3. Varje punkt motsvarar 5 sekunder. Totalt finns 4020 mätpunkter, vilket motsvarar en testtid på ~5 timmar och 35 minuter.

Provet för detta faktorförsök späddes inför analys likt tidigare prov av faktorförsöken. Analysen i jonkromatografen visade på en ^7Li -halt runt $\sim 21.9 \text{ ppm}$ för eluatet. Detta innebär en ökning på $\sim 10.1 \text{ ppm}$ ^7Li jämfört med kylvattenmatrisen. Jonkromatografens resultat finns bifogat i bilaga 3. Ett ackumulativt prov togs under anrikningen, litiumhalten för detta prov analyserades och bedömdes vara $\sim 0.2 \text{ ppm}$ vilket tyder på att $\sim 98\%$ av allt litium i kylvattenmatrisen togs upp av cellen. Anrikningsprovet väger 765 g, elueringsprovet väger 672 g.

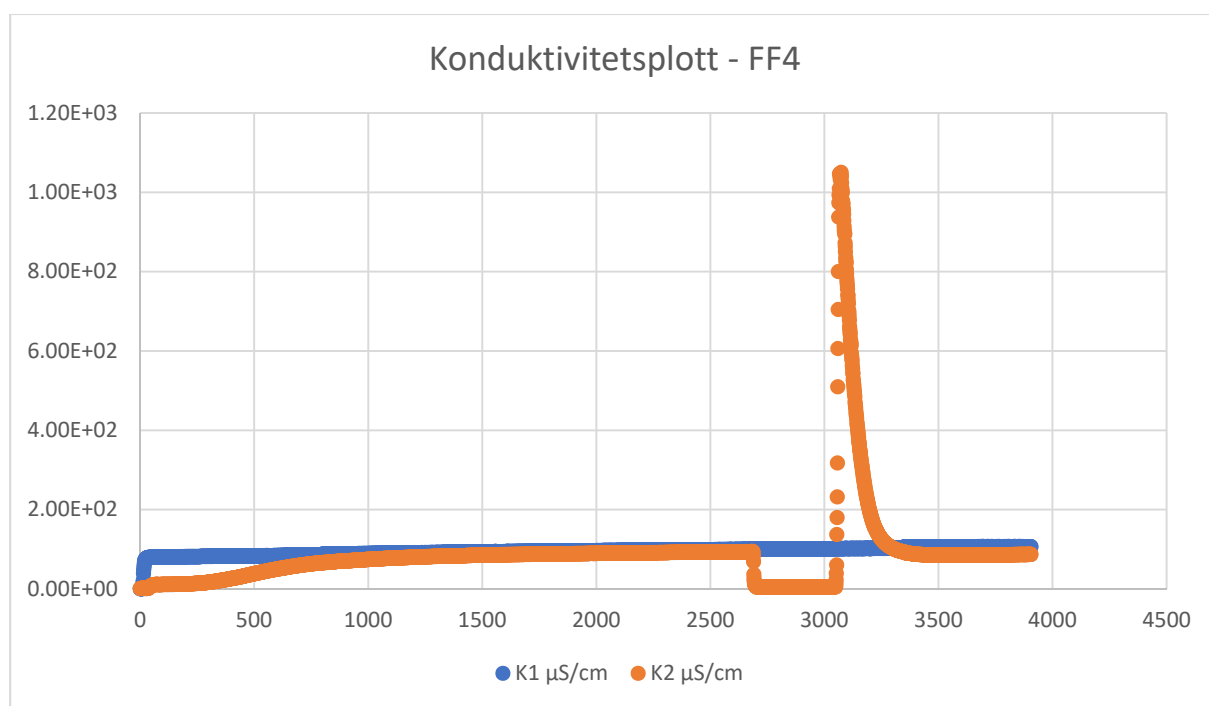
Faktorförsök 4 – Högt flöde, hög spänning

Det fjärde och sista faktorföröket testade inställningarna: flöde 30 ml/min, spänning 1.2 volt. Pilotanläggningen hade fått stå i RC-läge med UPW under ~ 30 timmar. Vid denna tid hade K2 sjunkit och planat av runt $\sim 1.4 \mu\text{S/cm}$. RC hade körts med flödet 30 ml/min och spänningen 1.0 volt.

Normalisering av K1 och K2 inleddes med en längre RC körning med kylvattenmatrisen. Normaliseringen av K1 och K2 tog 3 timmar och 43 minuter. Inställningarna under normaliseringen var: 25 ml/min och 0.9 volt.

Efter det att systemets konduktiviteter fått normaliseras inleddes anrikningen. Anrikningen kördes som tidigare försök med ett flöde på 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Anrikningen följdes av regenereringen.

Regenereringen med högt flöde och låg spänning genererade en konduktivitetstopp på $1050 \mu\text{S/cm}$ enligt figur 7. Elueringen av ^7Li under regenereringen varade i 21 minuter, detta är tiden från det att regenereringen inleddes till dess att K2 var i nivå med K1. Den ackumulerade volymen för ^7Li -eluatet var 642 ml.



Figur 7. Plot av konduktiviteterna K1 och K2 under faktorförsök 4. Varje punkt motsvarar 5 sekunder. Totalt finns 3908 mätpunkter, vilket motsvarar en testtid på ~5 timmar och 26 minuter.

Prov av faktorförsök 4 analyserades likt tidigare prover efter spädning. Analys i jonkromatograf pekade på en ^7Li -halt runt $\sim 38.8 \text{ ppm}$ för eluatet. Detta innebär en ökning på $\sim 27 \text{ ppm}$ ^7Li jämfört med kylvattenmatrisen. Jonkromatografens resultat finns bifogade i bilaga 4. Ett ackumulativt prov togs under anrikningen, litiumhalten för detta prov analyserades och bedömdes vara $\sim 1 \text{ ppm}$ vilket tyder på att $\sim 92\%$ av allt litium i kylvattenmatrisen togs upp av cellen. Anrikningsprovet väger 781 g, elueringsprovet väger 657 g.

Diskussion

Beräkning av försöksplan

Resultaten som genererades i testen sätts nu in i designmatrisen nedan.

Tabell 3. Designmatris i standardordning med resultaten för utförda försök

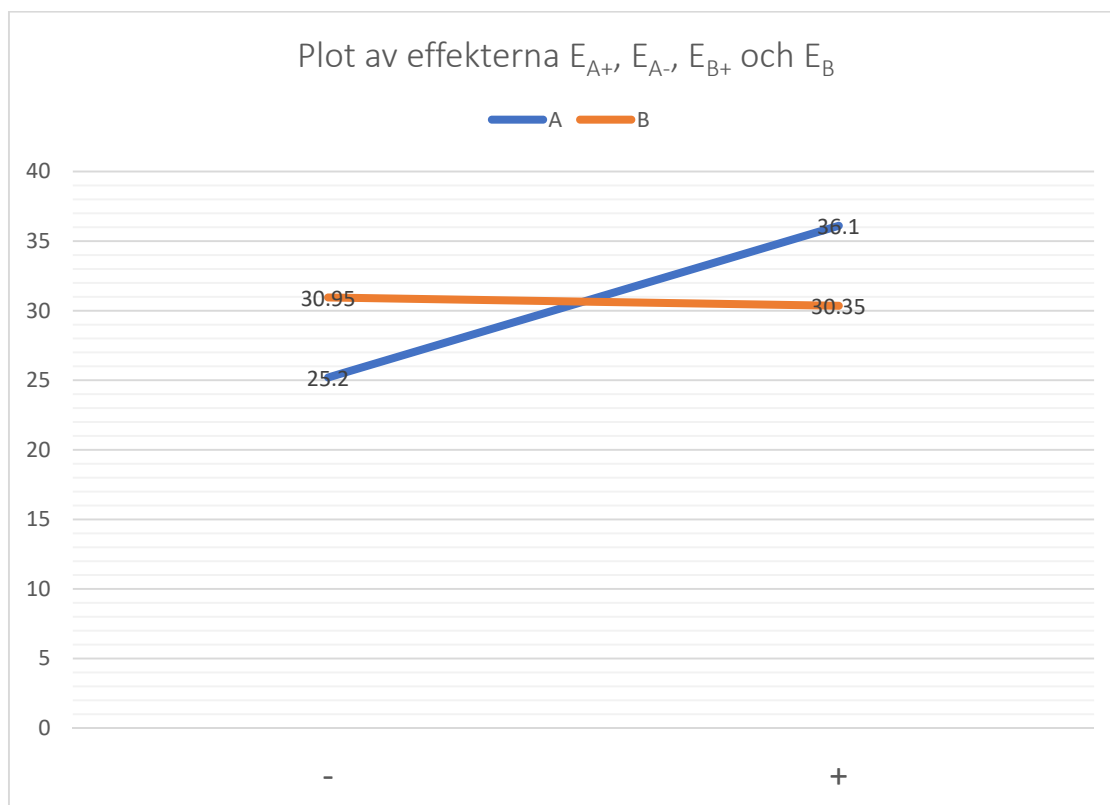
Försök nr	A	B	Resultat, y, (ppm)
1	-	-	28.5
2	+	-	33.4
3	-	+	21.9
4	+	+	38.8

Med resultaten från försöken är det nu möjligt att beräkna de generella effekterna, huvudeffekterna, för faktorerna A och B vid de olika nivåerna. Detta görs med formlerna:

$$\text{Effekt A} = E_{A+} - E_{A-} = \frac{Y_2 + Y_4}{2} - \frac{Y_1 + Y_3}{2} = \frac{33.4 + 38.8}{2} - \frac{28.5 + 21.9}{2} = 36.1 - 25.2 = 10.9$$

$$\text{Effekt B} = E_{B+} - E_{B-} = \frac{Y_3 + Y_4}{2} - \frac{Y_1 + Y_2}{2} = \frac{21.9 + 38.8}{2} - \frac{28.5 + 33.4}{2} = 30.35 - 30.95 = -0.6$$

Effekterna E_{A+} , E_{A-} , E_{B+} och E_{B-} kan plottas i ett diagram för att enklare visualisera deras påverkan på resultatet.



Figur 8. Plot av effekterna E_{A+} , E_{A-} , E_{B+} och E_{B-}

Från plotten av huvudeffekterna går det att se att en så kallad samspelseffekt mellan de två faktorerna finns, vilket inte är helt förvånande. Detta då de plottade faktorernas effekter korsar varandra. Denna samspelseffekt kan beräknas genom att skapa en kompletterande kolumn till designmatrisen. Denna kolumn kommer benämnas AB och är en multiplikation av faktorerna A och B.

Tabell 4. Designmatris i standardordning expanderad för att inkludera samspelseffekten mellan faktorerna

Försök nr	A	B	Resultat, y	AB
1	-	-	28.5	$(-) \times (-) = +$
2	+	-	33.4	$(+) \times (-) = -$
3	-	+	21.9	$(-) \times (+) = -$
4	+	+	38.8	$(+) \times (+) = +$

Samspelseffekten beräknas på följande sätt:

$$\text{Effekt AB} = E_{AB+} - E_{AB-} = \frac{Y_1 + Y_4}{2} - \frac{Y_2 + Y_3}{2} = \frac{28.5 + 38.8}{2} - \frac{33.4 + 21.9}{2} = 33.65 - 27.65 = 6$$

En samspelseffekt runt 6 tyder på ett klart samspel mellan faktorerna, vilket reflekteras i plotten.

Samtliga effekter insatta i designmatrisen blir således:

Tabell 5. Designmatris i standardordning med resultat samt samtliga effekter

Försök nr	A	B	Resultat, y	AB
1	-	-	28.5	$(-) \times (-) = +$
2	+	-	33.4	$(+) \times (-) = -$
3	-	+	21.9	$(-) \times (+) = -$
4	+	+	38.8	$(+) \times (+) = +$
<u>Effekter</u> →	10.9	- 0.6		6

Utvärdering av resultat

Med huvudeffekterna beräknade blir det tydligt att en ökning av flödet, A, från 5 ml/min till 30 ml/min resulterar i en ökning av eluerat ^7Li med 10.9 faktorförsöksenheter. Jämför detta med ökningen av spänningen, B, från 0.7 volt till 1.2 volt som resulterar i en nettominskning i eluerat ^7Li med 0.6 faktorförsöksenheter.

Detta resultat går stick i stäv med det resultat som förväntades utifrån den inledande litteraturstudien inför försöken. Tidigare forskning hade pekat på att det var spänningen som hade störst inverkan på litiumeluerings effektivitet. Forskningen i litteraturstudien pekade på att faktorförsök 3, lågt flöde och hög spänning, skulle generera det högst koncentrerade ^7Li -eluatet utav de fyra faktorförsöken. Faktorförsök 2 skulle likaså enligt litteraturstudien med högt flöde och låg spänning generera det lägst koncentrerade eluatet utav faktorförsöken.

Det är viktigt att påpeka att det är ett relativt stort spann som testats sett till flöde och spänning. När huvudeffekterna plottas antas en linjär ökning alternativt minskning. Detta behöver inte vara representativt för verkligheten. Det skulle kunna vara så att spänningarna mellan 0.7 och 1.2 volt, tex 1.0 volt, resulterar i en ökning av eluerat ^7Li jämfört med extrempunkterna 0.7 och 1.2 volt. Det samma skulle kunna vara sant för flöden mellan 5 och 30 ml/min. För flödesfaktorn skulle det också kunna vara fullt möjligt att ett flöde över 30 ml/min resulterar i en något högre eluering av ^7Li . Således bör fler framtida försök göras för att generera data för flödena mellan 5 och 30 ml/min, samt mellan spänningarna 0.7 och 1.2 volt.

Förekomsten av en samspelseffekt säger oss att faktorernas effekt på varandra kommer ha betydelse för eluerings resultat. Även detta är något som bör studeras i framtida tester.

Beräkning av anriknings- och elueringseffektivitet utifrån koncentration och provvikt

Utöver den primära utvärderingen av elueringarnas effektivitet med faktorförsöksplan, så går det också att utvärdera elueringarna genom att beräkna deras effektivitet relaterat till anrikningarna utifrån datan för koncentrationerna och provvikten för prov tagna under anrikningarna. Data för dessa beräkningar är uppställda i tabell 6.

Tabell 6. Tabell över data generad vid faktorförsök 1-4 som kan användas för att beräkna elueringseffektivitet relaterat till anrikningen

Test, nr.	Konc. ^7Li Anrikning	Vikt, Prov. Anr.	Mängd ^7Li anrikat	Konc. ^7Li Eluat	Vikt, Prov Eluat	Mängd ^7Li eluerat	Eluerings effektivitet
1	1 ppm	773 g	8.3484 mg	28.5 ppm	575 g	9.6025 mg	~115.02 %
2	0.4 ppm	776 g	8.8464 mg	33.4 ppm	758 g	16.372 mg	~185.07 %
3	0.2 ppm	765 g	8.874 mg	21.9 ppm	672 g	6.7872 mg	~76.48 %
4	1 ppm	781 g	8.4348 mg	38.8 ppm	657 g	17.739 mg	~210.30 %

Kolumnerna 1-7 i tabell 6 kan förklaras enligt följande;

Kolumn 1, "Test, nr." – Genomförda faktorförsök och i vilken ordning de presenteras i tabellen.

Kolumn 2, "Konc. ^7Li Anrikning" – Mängd litium i ackumulativt prov för anrikningen vid respektive försök. I försök 1 så bestämdes halten ^7Li till 1 ppm, detta betyder att 10.8 ppm ^7Li från genomflödad volym har anrikats till cellen.

Kolumn 3, "Vikt, Prov. Anr" – Vikt på det ackumulativa provet för anrikningen. Med denna vikt, och med den kända halten ppm som anrikats till cellen så kan mängd anrikat ^7Li till cellen beräknas i kolumn 4.

Kolumn 4, "Mängd ^7Li anrikat" – Mängd ^7Li som anrikats till cellen sett i vikt. Mängden beräknas utifrån data i kolumn 2 och 3.

Kolumn 5, "Konc. ^7Li Eluat" – Koncentrationen ^7Li i eluatet från cellen. Då vi vet att matrisen som vi eluerade ut anrikat ^7Li från cellen i hade en ursprunglig ^7Li -koncentration på 12 ppm så kan vi beräkna hur mycket ^7Li som de faktiska faktorförsöken klarade av att eluera ut. För försök 1 så blir detta tex; $28.5 - 11.8 = 16.7$ ppm.

Kolumn 6, "Vikt, Prov Eluat" – Vikt på det ackumulativa provet för elueringen. Med denna vikt, och med den kända halten ^7Li i ppm som eluerats från cellen, så kan mängden ^7Li eluerat från cellen sett i vikt beräknas.

Kolumn 7, "Mängd ^7Li eluerat" – Mängd ^7Li som eluerats från cellen sett i vikt. Mängden beräknas utifrån data i kolumn 6 och 7.

Kolumn 8, "Elueringseffektivitet" – Effektivitet för respektive faktorförsök beräknat utifrån data i tabell 4 och 7.

Från denna data verkar det finnas en övereluering av ^7Li från cellen. Datan ger bilden av att tre av de fyra faktorförsöken verkar ha resulterat i en övereluering, medan som ett av faktorförsöken, försök 3, resulterade i en undereluering. Vid närmare granskning går det att se att den anrikning som laddade cellen med mest joner vid anrikning, försök 3, också skall ha gett den sämsta elueringen av anrikade joner, vilket ger en elueringseffektivitet på $\sim 73.69\%$. Detta kan jämföras med den bästa elueringen, försök 4. Detta försök hade en av de sämre anrikningarna där "bara" $\sim 92\%$ av allt ^7Li som passerade genom cellen anrikades. Granskning av resultatet med denna metod visar på motstridigheter som nämnts ovan. Där försöket med bäst anrikning eluerade sämst, medan försöket som anrikade sämst eluerade bäst, trots att de båda försöken kördes med samma anrikningsparametrar med ett flöde på 25 ml/min och en spänning på 0.9 volt under 30 minuter. Det skall också påpekas att cellen och pilotanläggningen mellan varje försök rengjorts med UPW under ~ 28 till ~ 43 timmar under vilken tid cellen var tydligt tömd på joner som skulle kunna spöka i resultaten för efterkommande försök.

En observation kring konduktivitetsdatan är att de två anrikningarna som tog upp 11.8 och 11.6 ppm ^7Li (försök 3 resp. 4) hade små stigningar i utgående konduktivitet, K2, under anrikningen. Detta går dock mot logiken i det att en ökning av konduktiviteten i flödet ut från cellen under anrikning tyder på att cellen "missar" att ta upp joner från kylvattenmatrisen. Detta skulle i sin tur leda till att cellen anrikas med en mindre mängd ^7Li , vilket i sin tur skulle leda till att det ackumulativa prov som tas under anrikningarna skulle innehålla en högre halt ^7Li än tex proverna för försök 1 och 4, vilket inte är fallet utifrån jonkromatografens resultat.

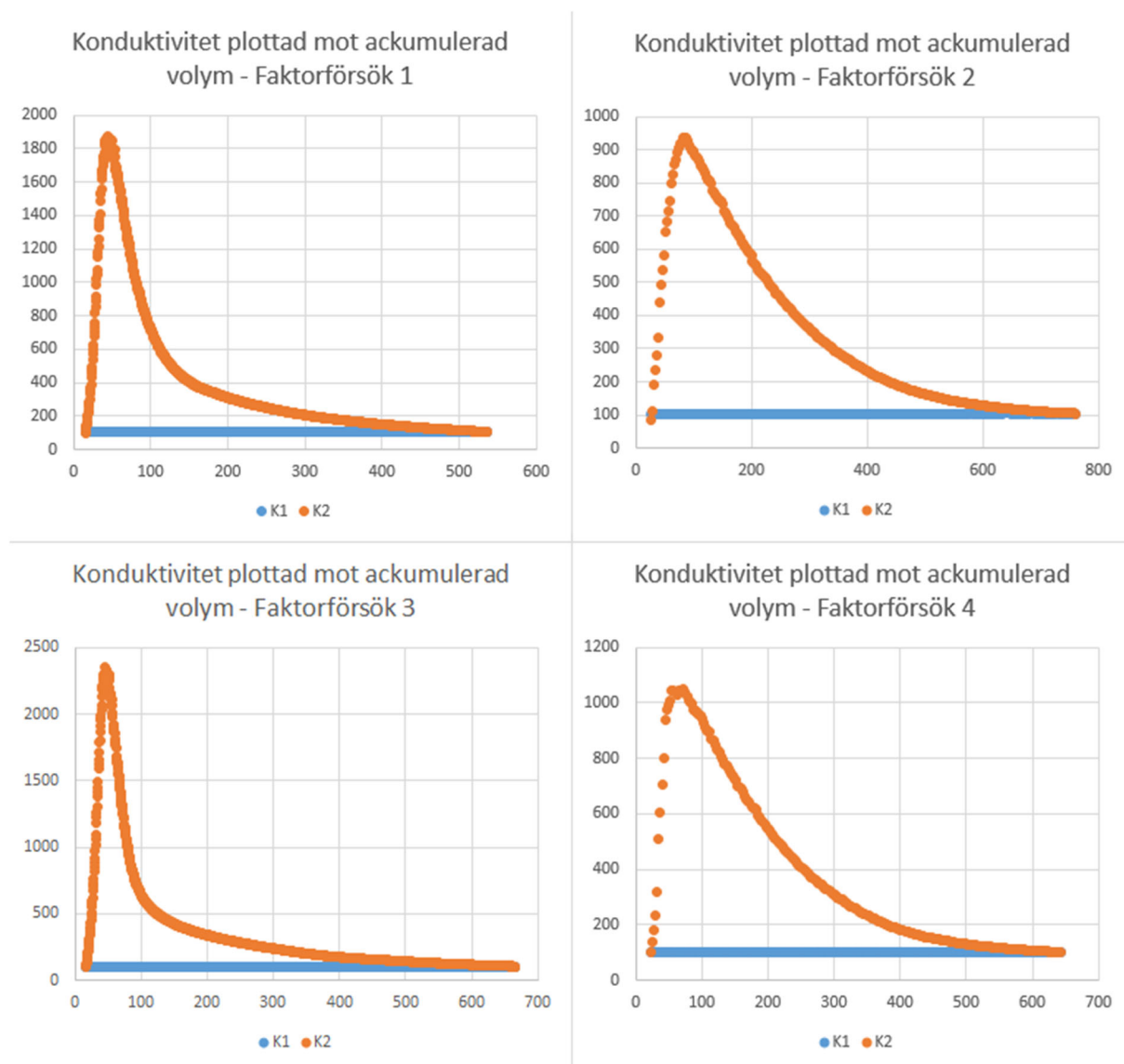
Bästa förklaringen till vad som kan ligga bakom överelueringen av ^7Li har nog att göra med rengöringen innan respektive försök, samt den efterföljande normaliseringen. Innan varje faktorförsök rengjordes cellen med UPW, därefter normaliserades konduktiviteter K1 och K2 till stabila och jämna nivåer runt $\sim 100 \mu\text{S/cm}$. Efter rengöringen med UPW, innan normaliseringen, så låg konduktiviteter K1 och K2 för samtliga försök under $2 \mu\text{S/cm}$ vilket indikerar att cellen var ren från resterande joner. Normaliseringarna som följde rengöringarna med UPW varierade tidsmässigt mellan 4 timmar och 28 minuter, och 2 timmar och 38 minuter. Det är möjligt att en mindre mängd joner har fäst sig till den renade cellen under normaliseringen och därefter släppt vid elueringen.

Vad som dock är viktigt att påpeka i denna observation är att detta inte verkar ha haft någon påverkan på effekten för de respektive faktorförsöken;

- Faktorförsök 1 som hade den längsta normaliseringstiden på 4 timmar och 28 minuter, och enligt teorin då bör ha haft längst tid på sig att ta upp joner under normaliseringen, gav också den näst sämsta elueringen på 28.5 ppm.
- Faktorförsök 2 som hade en 1 timma kortare normaliseringstid jämfört med faktorförsök 1 på 3 timmar och 28 minuter, gav en eluering på 33.4 ppm.
- Faktorförsök 4 som hade en normaliseringstid på 3 timmar och 43 minuter, 45 minuter kortare än faktorförsök 1, gav en eluering på 38.8 ppm. Den högsta elueringen av samtliga faktorförsök.

Grafisk utvärdering av resultat med konduktivitetsdata

Genom att plotta konduktivitetsdata från försök 1, 2, 3 och 4 mot de ackumulerade flödena som gått genom cellen för respektive försök, så blir det möjligt att dela upp eluerad mängd ^{7}Li för olika steg under elueringens gång. Plottarna där konduktiviteterna plottas mot de ackumulerade flödena presenteras i figur 9, 10, 11 och 12. Genom att dela upp elueringen i 4st steg; 25%, 50%, 75% och 100% av ackumulerad volym under elueringen, så blir det möjligt att se vilket faktorförsök som gav bäst inledande eluering.



Figur 9, 10, 11 och 12. Plottar av faktorförsök 1, 2, 3 och 4 där konduktiviteterna K1 och K2 för respektive försök plottas mot de ackumulerade flödena för respektive försök. Y-axeln representerar konduktiviteten i $\mu\text{S}/\text{cm}$, X-axeln representerar ackumulerad volym i ml. Plottarna avbildar enbart elueringen.

När arean mellan K1 och K2 beräknas och delas upp i 25%, 50%, 75% och 100% sett till ackumulerat flöde, så går det att se vilket utav de fyra försöken som gav bäst inledande eluering. Resultat för den grafiska utvärderingen presenteras i tabell 7.

Tabell 7. Tabell över beräknad area mellan K1 och K2 sett till ackumulerat flöde för faktorförsök 1 – 4. Areal är uppdelad i 4 delar, de första 25, 50 och 75 procenten, samt arean i sin helhet (100%). Arealen beräknas i $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Test nr.	25% Ack-Flöde	50% Ack-Flöde	75% Ack-flöde	100% Ack-flöde
1	256000	326000	350000	356000
2	42200	62800	68600	69400
3	305000	373000	398000	404000
4	44100	63200	68200	68900

Från datan presenterad i tabell 7 så går det att se att försök 3 resulterade i bästa elueringen, sett till konduktivitetsdifferensens totala area mellan K1 och K2. Försök 3 följs av försök 1, 2 och 4. Tittar man på de första eluerade 25 volymprocenten så är det även här försök 3 som ger den bästa elueringen sett till konduktivitetsdifferensens area. I försök 3 så elueras 75,49 % av den totala konduktivitetsarean ut under de första 25 volymprocenten av den totala eluatvolymen på 672 ml.

Genom att göra en grafisk utvärdering med konduktivitetsdata genererad i denna studie så återfinns de resultat som antogs från den inledande litteraturstudien, där det lägsta flödet med den högsta spänningen antogs leda till den bästa elueringen. Det skall dock påpekas att när resultaten presenterade i tabell 7, jämförs med resultaten för tabell 6, så är det fortfarande resultatet som erhålls i tabell 6 som är talande för studiens utfall. Detta då konduktivitetsdatan som genererades under försöken inte kan anses fullt förlitlig pga rådande kemi i den simulerade kylvattenmatrisen, denna problematik behandlas mer utförligt i stycket om bop-problematiken. Data genererad vid jonkromatografanalys av prov tagna vid anrikning och eluering, vilken presenteras i tabell 6, anses därför resultatgrundande för denna studie. Det skall dock påpekas att även ifall data från tabell 7 inte är resultatsgrundande, så ger den fortfarande en insikt i hur elueringen kan ha betett sig vid det inledande skedet. Den kan på så sätt visa hur provtagning vid framtida försök kan effektiviseras så att prov tex kan tas vid eluering av de första 25 volymprocenten, så att ett så högt koncentrerat eluat som möjligt kan erhållas för senare analys.

Generellt för denna data är att det tydligt framkommer att elueringen utan större förluster skulle kunna avbrytas efter den inledande elueringen (25%). På detta sätt skulle högre koncentration erhållas på samtliga elueringar.

Felkällor

Rengöring med UPW

Inför varje nytt försök rengjordes cellen med UPW för att cellen skulle vara ren. Inför det första faktorförsöket, faktorförsök 3, genomfördes en extra lång rengöring med UPW. Efter denna rengöring hade konduktiviteten sjunkit till $\sim 2.0 \mu\text{S/cm}$. Vid efterföljande rengöringar med UPW så sjönk konduktiviteten till $1.4 - 1.8 \mu\text{S/cm}$. Dessa efterföljande rengöringar var också kortare än den första rengöringen innan faktorförsök 3. Vilket kan tyda på att en mindre mängd joner kan ha funnits kvar i cellen då det första testet inleddes. Vilket i sin tur kan ha lett till ett något försämrat resultat. Detta är dock osannolikt då rengöringen inför varje faktorförsök kördes med samma inställningar på flödet och spänningen. Samt att den första rengöringen inför det första faktorförsöket som kördes, faktorförsök 3, kördes under nästan 2 dagar.

Normaliseringstiden / Jonutbytesmembranet

Den gradvist stigande normaliseringstiden mellan varje faktorförsök kan vara ett tecken på slitage, alternativt nedbrytning, av jonutbytesmembranet då detta skulle kunna leda till att cellen i en mindre kapacitet kan ta upp joner under RC-läge. Detta är dock osannolikt då detta hade lett till att cellen hade kunnat ackumulerat mer ^7Li under normaliseringen inför faktorförsök 1 än vid normaliseringen inför faktorförsök 4. Detta hade i sin tur märkts i elueringen då cellen, om den hade kunnat ta upp joner under normaliseringen, hade eluerat ut mer joner totalt under faktorförsök 1 jämfört med faktorförsök 4.

Doserkärlet

Doserkärlet som används i studien har en volym på 100 L. Då kontroll av matrisen pekade på att en viss mängd borsyra ej hade löst sig helt kan det innebära att den har ansamlats på botten av doserkärlet. Slangen som sög kylvattenmatris från doserkärlet till pumpen var placerad ~ 3 cm ovanför doserkärlets botten, detta för att undvika att den sög upp borsyra-kristaller från botten. Analysen av ^7Li -halten i kylvattenmatrisen pekade på att det saknades $\sim 0.2 \text{ ppm } ^7\text{Li}$ detta motsvarar $0.02 \text{ gram } ^7\text{Li}$, vilket i sin tur motsvarar $\sim 0.12 \text{ gram}$ monohydrat litiumhydroxid sett till hela doserkärlet på 100 L. Det är högst osannolikt, men fortfarande omöjligt att utesluta att mindre mängder utfälld borsyra eller monohydrat litiumhydroxid kan ha åkt med in i cellen under elueringen av ^7Li . Den utfällda borsyran eller monohydrata litiumhydroxidens närvaro kan påverka koncentrationsgradienten i genomflödeskammaren under regenereringen så att elueringen av ^7Li från cellen i sin tur påverkas åt det negativa.

Spädning av prov inför analys

För att proven som togs på regenereringen skulle kunna analyseras behövde de spädas. Detta då koncentrationen ^7Li ligger utanför jonkromatografens mätmetods område. Proven späddes således i ration 1:12. Det är möjligt att spädningen inför analysen kan ha resulterat i felaktiga resultat från jonkromatografen. För att minimera denna risk analyserades dubbelprov på varje prov som tagits för regenereringen. Dessa dubbelprov stämde ofta med varandra på decimalen, men det kan fortfarande vara så att spädningen har gått fel till och att detta kan ha genererat missvisande resultat för ^7Li koncentrationerna i eluatet.

Borproblematikens inverkan på provtagningen

Proven som togs för att utvärdera elueringens effektivitet av ^7Li togs utifrån den konduktivitetsplott som pilotanläggningens datorprogram genererade i realtid under körning av försök. Det kan vara så att konduktivitetsplottarna som datorprogrammet genererade inte var representativa för mängden ^7Li -joner i eluatet, utan att det snarare ger en tydligare indikation för samspelet mellan borsyra, borater och hydroxidjoner i eluatet. Detta kan ha gjort så att prov tagna under elueringen inte blir fullt representativa för mängd eluerat ^7Li utifrån testade parameterinställningar. Eluerade ^7Li -joner kan ha missats, alternativt så kan provet ha inkluderat eluat fritt från ^7Li -joner vilket kan ha påverkat koncentrationen ^7Li i prov för eluat på okänt sätt. Med vetskapen om borproblematiken, och den effekt den har på konduktiviteten som mäts av K1 och K2 så kan det vara så att prover tagna för att mäta elueringarna inte har varit fullt representativa för processparametrarnas effektivitet.

Mekaniskt slitage

Det finns en risk för att slitage på jonutbytesmembranen som sitter på kolelektroden kan ha skadat cellens förmåga att hålla anrikade joner, samt minskat cellens förmåga att effektivt eluera ut anrikade joner. Om de selektiva jonutbytesmembranen har skadats så kan anrikade anjoner och katjoner vandra till motsatt elektrod vid elueringen, då polariteten på spänning ändras. Detta skall de selektiva jonutbytesmembranen normalt förhindra vid elueringen.

Om jonutbytesmembranen nu vore nedbrutna så skulle detta som sagt leda till en ofullständig eluering, då de anjoner som elueras från anoden kan komma att vandra genom genomflödeskammaren till den nya anoden, och katjoner kan komma att vandra från katoden genom genomflödeskammaren till den nya katoden på andra sidan kammaren.

Om detta vore fallet skulle elueringens effektivitet vara kopplad till flödet som går genom genomflödeskammaren. Där ett större flöde skulle förhindra fler joner från att vandra genom genomflödeskammaren till den nya anoden / katoden, och istället skulle bära med sig de joner som släpptes från anoden respektive katoden. Ett mindre flöde skulle å sin sida innebära att fler joner kan vandra genom genomflödeskammaren till den nya anoden respektive katoden.

Genom att observera resultaten för faktorförsöken så går det tydligt att se, som nämnts i diskussionen, att ett större flöde har varit mer effektivt i att eluera ^7Li joner jämfört med ett mindre flöde. Detta ger visst stöd till denna felkälla.

Slutsats

Parameterinställningar

Syftet med denna studie var ursprungligen att testa olika inställningar för flödet och spänningen för att se hur de samspelade, och för att i längden se vilka parameterinställningar som genererade den bästa elueringen av ^7Li som anrikats i cellen. Under studiens gång uppstod en teknisk begränsning i det att Ringhals inte hade någon pump som kunde leverera ett pulsfritt flöde upp till de flöden som ursprungligen tänktes studeras. Studien fick således skalas ner till en 2^2 -faktorförsöksplan där ett högt och ett lågt flöde, samt en hög och en låg spänning testades.

Den inledande litteraturstudien pekade på att lägre flöden, men framförallt högre spänningar skulle generera ett eluat med en högre koncentration. Resultaten av försöken i denna studie visar tvärt om att det större flödet på 30 ml/min som testades hade störst påverkan för att ett eluat med en hög koncentration ^7Li skulle genereras. Denna studies resultat pekade också på att högre spänningar rentav hade en negativ effekt på elueringen av ^7Li . Dock pekade också dessa resultat på att det finns en betydande samspelseffekt mellan de två parametrarna som testas, vilket är känt sedan litteraturstudien. Tex tillåter en högre spänning ett högre flöde vid elueringen av ^7Li -joner, detta syntes i faktorförsök 4.

Framtida tester

Framtida tester bör utvärdera flöden mellan de två nivåer som testades samt studera samspelseffekten mellan flöde och spänning för dessa flöden. Vidare så bör även större flöden testas med en kraftigare pulsfri pump.

Framtida tester kan även utreda orsaken bakom överelueringen som framkommer vid beräkning med koncentration och provvikt. Det finns en risk att överelueringen som beräknats kan ha haft en påverkan på de olika parameterinställningarnas elueringar för faktorförsöken.

Den varierande normaliseringstiden mellan faktorförsöken under rengöring med UPW bör även utredas i framtida tester. Det uppkom frågetecken under studiens gång om varför normaliseringstiden inför varje test ökar trots att den stabiliserade utgående konduktiviteten, K2, efter varje rengöring har varit nästintill lika (inom ett spann på 0.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$). En misstanke till varför normaliseringstiden ökar är att det kan ha uppstått slitage i cellens selektiva jonutbytesmembran. Detta skulle förklara en gradvis ökande normaliseringstid för varje nytt försök efter rengöringen med UPW. Slitage i membranet skulle tillåta joner att vandra från anrikande kolelektrod till repellerande kolelektrod under regenereringen. Detta innebär kortfattat att joner anrikade till cellen inte kommer ut från cellen under regenereringen då de "studsar omkring" mellan de två kolelektroderna, pga att de selektiva jonutbytesmembranen inte längre fyller sitt syfte som anjon/kation-blockerare för respektive kolelektrod.

Till detta, bör även framtida tester utvärdera om cellen tar upp joner under normaliseringen efter rengöringen. Detta då cellen i sådana fall inte laddas med samma mängd joner under respektive anrikningsfas för respektive faktorförsök, vilket slutligen kan ha en påverkan på utvärderingen av faktorförsöken. Detta kan enkelt göras genom att prov tas på flöde ut från processsystemet vid normalisering av systemet och att provet analyseras i jonkromatograf för att fastställa litiumhalt. Om litiumhalten är under 12 ppm så vet man att cellen tar upp joner även under normaliseringen, trots att den är i RC-läge.

Frågetecknen uppstod även kring matrisens konduktivitet, då det är utifrån konduktivitetsavläsningen i pilotanläggningen som proverna tas för varje faktorförsök.

Slutligen fanns det också frågor kring vad det är som primärt bidrar till konduktiviteten som plottas i pilotanläggningens datorprogram. Litteraturstudien indikerade att konduktiviteten som konduktivitetsmätarna uppmäter primärt kommer från hydroxid- och litiumjoner vid elueringens inledande skeden, för att sedan övergå till att definieras av borater samt borsyra (boraterna och borsyra är det som misstänks skapa "bor-dippen" som omnämns ovan i stycket om bor-problematiken). Från Ringhals håll ansågs konduktiviteten i elueringens inledande skede primärt bero på litiumjonerna, då man ansåg att överskottet av borsyra bör ha neutraliserat hydroxidjonerna i matrisen, vilket lämnar litiumjonerna som dominerade konduktivitetsbidrag i kylvattenmatrisen.

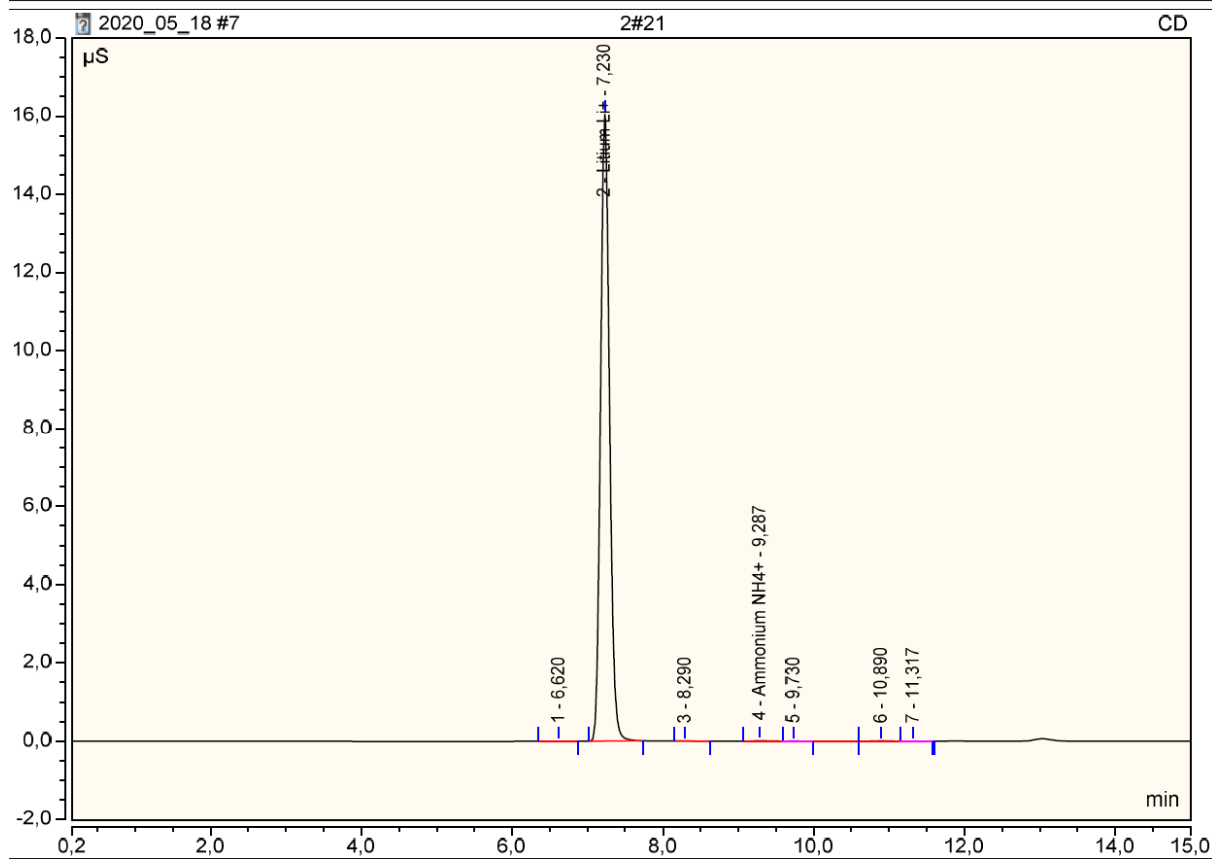
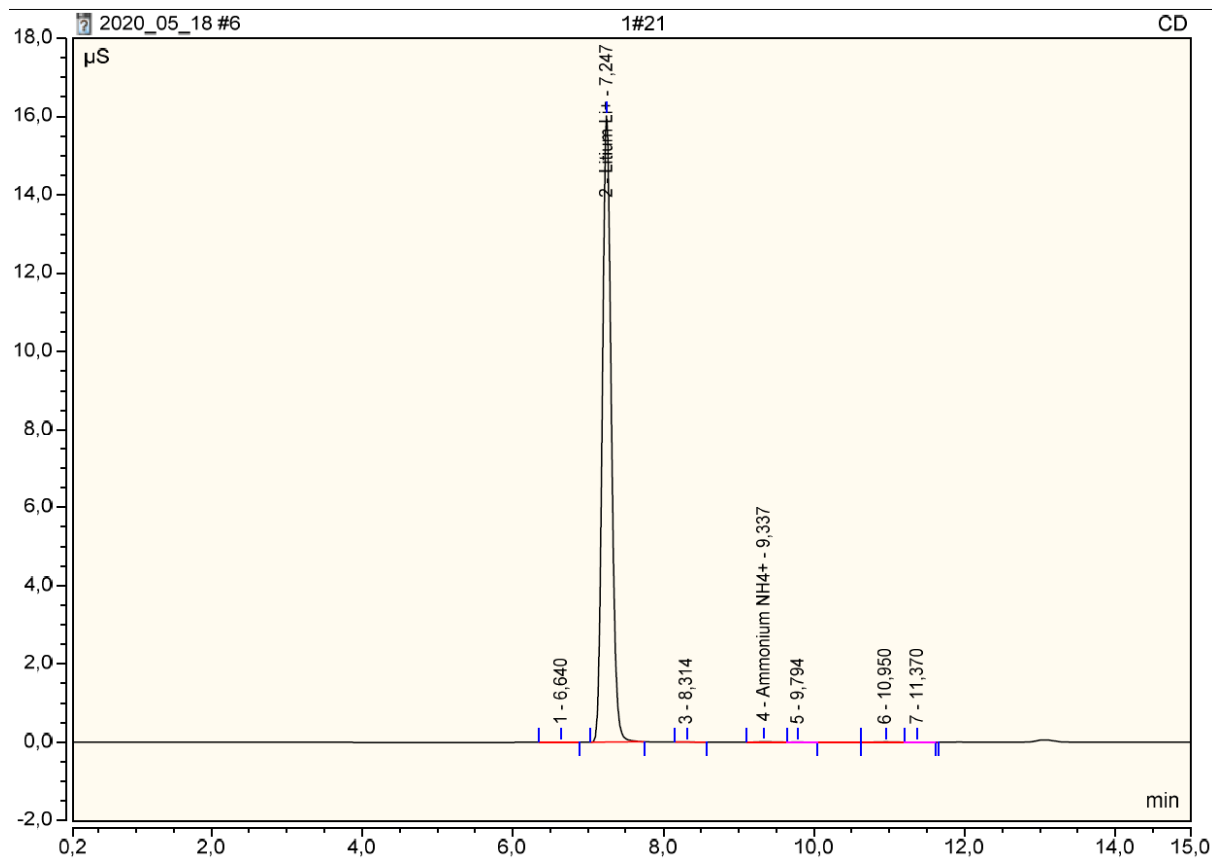
En djupare förståelse för kylvattenmatrisens konduktivitetskemi skulle kunna öppna upp för bättre anpassade elueringar av anrikat litium. Misstankar uppkom vid genomgång av data genererad från testen om att proven kan ha missat okänd mängd ^7Li , alternativt tagit in okänd mängd eluat fritt från matrisen, vilket kan ha påverkat prov tagna under elueringen för utvärdering av processparametrar åt bägge hållen. Provtagning av eluat kan även ha avslutats för tidigt eller pågått för sent då provtagning gjordes utifrån konduktivitetsdata plottad i realtid i pilotanläggningens datorprogram (Se bild 2). Om provtagningen avslutades innan det att K2 kommit i nivå med K1 så kan okänd mängd ^7Li ha missats, om provtagningen fortsatte efter det att K2 sjunkit under K1 så kan provet ha späts ut någorlunda.

Referenser

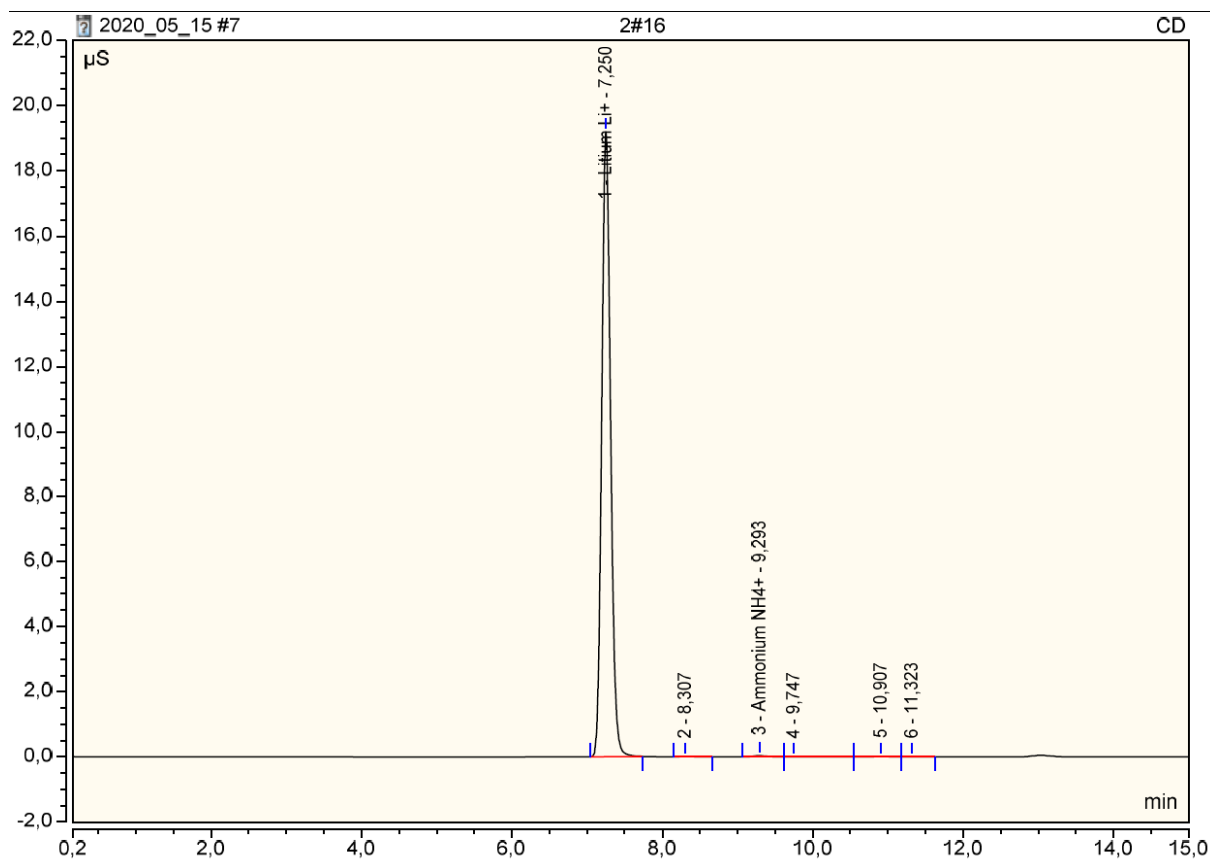
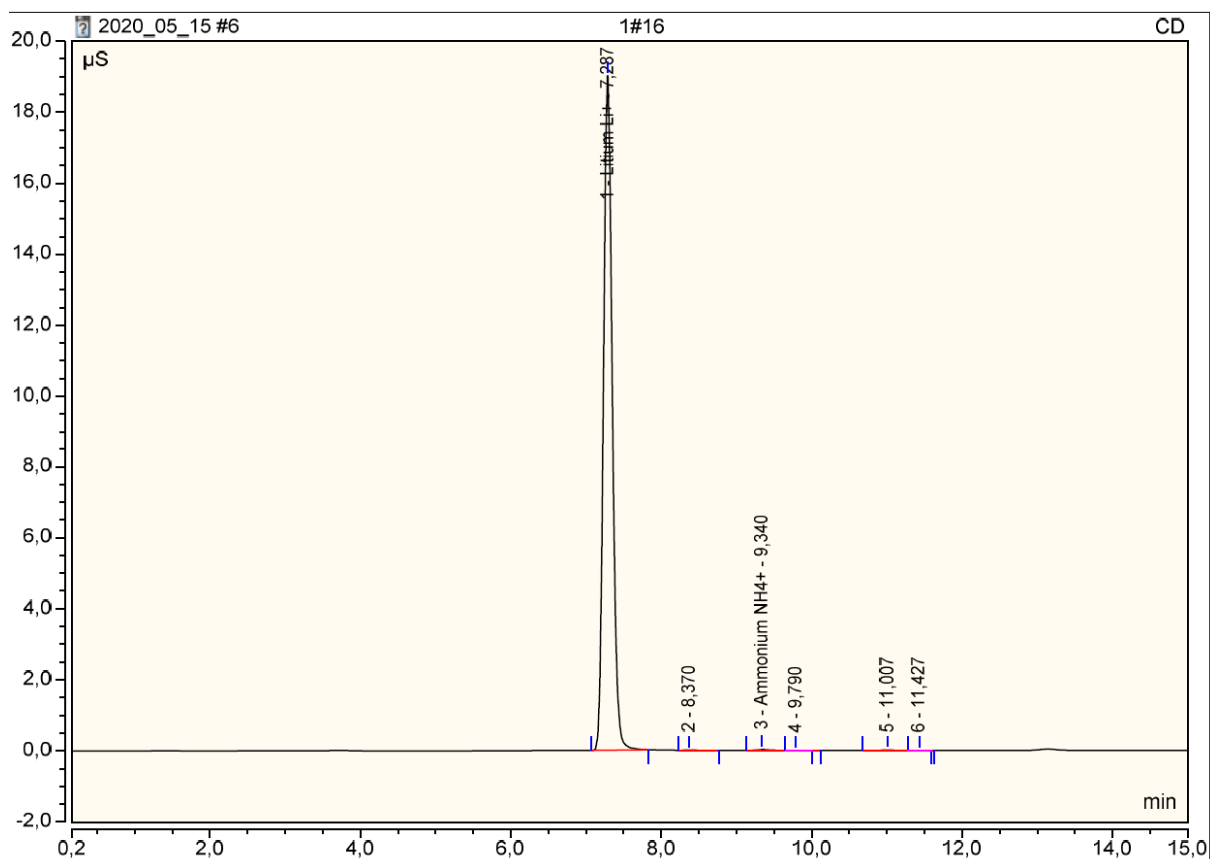
- [1] World Nuclear Association. Nuclear Power Reactors. London, Storbritannien. 2020. (Hämtad 2/5-2020) <https://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/nuclear-power-reactors/nuclear-power-reactors.aspx>
- [2] Sonnenberg M. The essential basics of nuclear powerplants. Market Realist. 2015. (Hämtad 24/3-2020) <https://marketrealist.com/2015/01/essential-basics-nuclear-power-plants/>
- [3] Strålsäkerhetsmyndigheten. Så fungerar en tryckvattenreaktor. Stockholm, Sverige. 2017. (Hämtad 2/5-2020) <https://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/omraden/karnkraft/sa-fungerar-ett-karnkraftverk/sa-fungerar-en-tryckvattenreaktor/>
- [4] Choppin G. Liljenzin J. O. Rydberg J. Ekberg C. Radiochemistry and Nuclear Chemistry. 4th Edition. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford. Academic Press. 2013. (ISBN 978-0-12-405897-2)
- [5] British Electricity International. Nuclear Power Generation, Incorporating Modern Power System Practice. 3rd Edition. Colchester, Essex, Storbritannien. 1992. (ISBN 978-0-08-040519-3)
- [6] United States Government Accountability Office. Managing Critical Isotopes, Stewardship of Lithium-7 is Needed to Ensure a Stable Supply. Washington D.C.. U.S.GAO. 2013. (GAO-13-716)
- [7] User Manual – CapDI Development Kit Appliance Module. Voltea. 210M056_Rev02. Sassenheim, Nederländerna. 2016.
- [8] Gillén P. Manual för cap-EDI mät- och reglersystem med automatisk testsekvens- och utvärderingssystem. Studsvik Nuclear. 2020
- [9] Plot av inkommande och utgående konduktiviteter vid första testkörning av matris, Anton Axberg, 5/5-2020
- [10] Gillén P. Labbrapport – Cap-EDI. Studsvik Nuclear. 2020
- [11] Blomqvist U. Försöksplanering – faktorförsök. Upplaga 1:1. Lund, Sverige. Studentlitteratur. 2017
- [12] Bor-, Litium-, pH-, Konduktivitet-plot, (BLipHKond). Ringhals 3. Perioden (11/4-19) – (24/3-20), Utskriven 25/3-2020

Bilagor

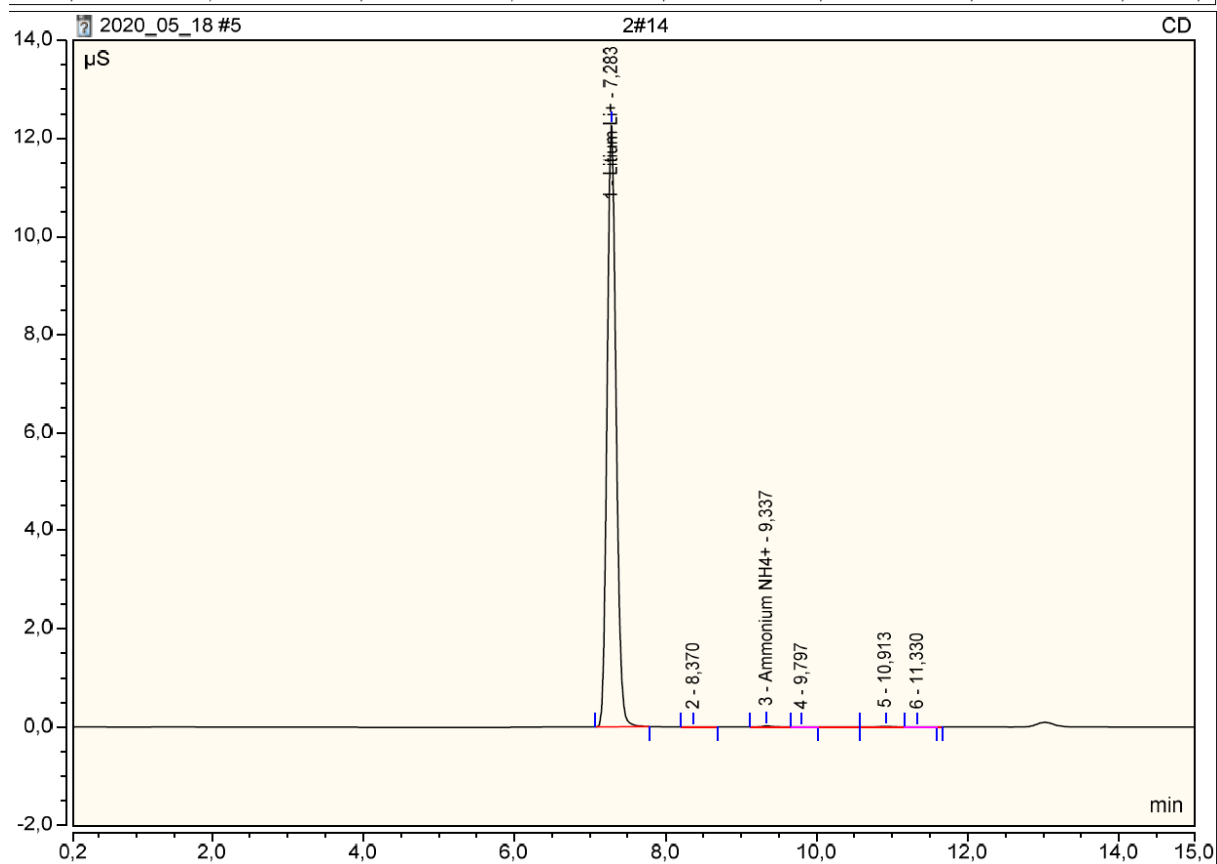
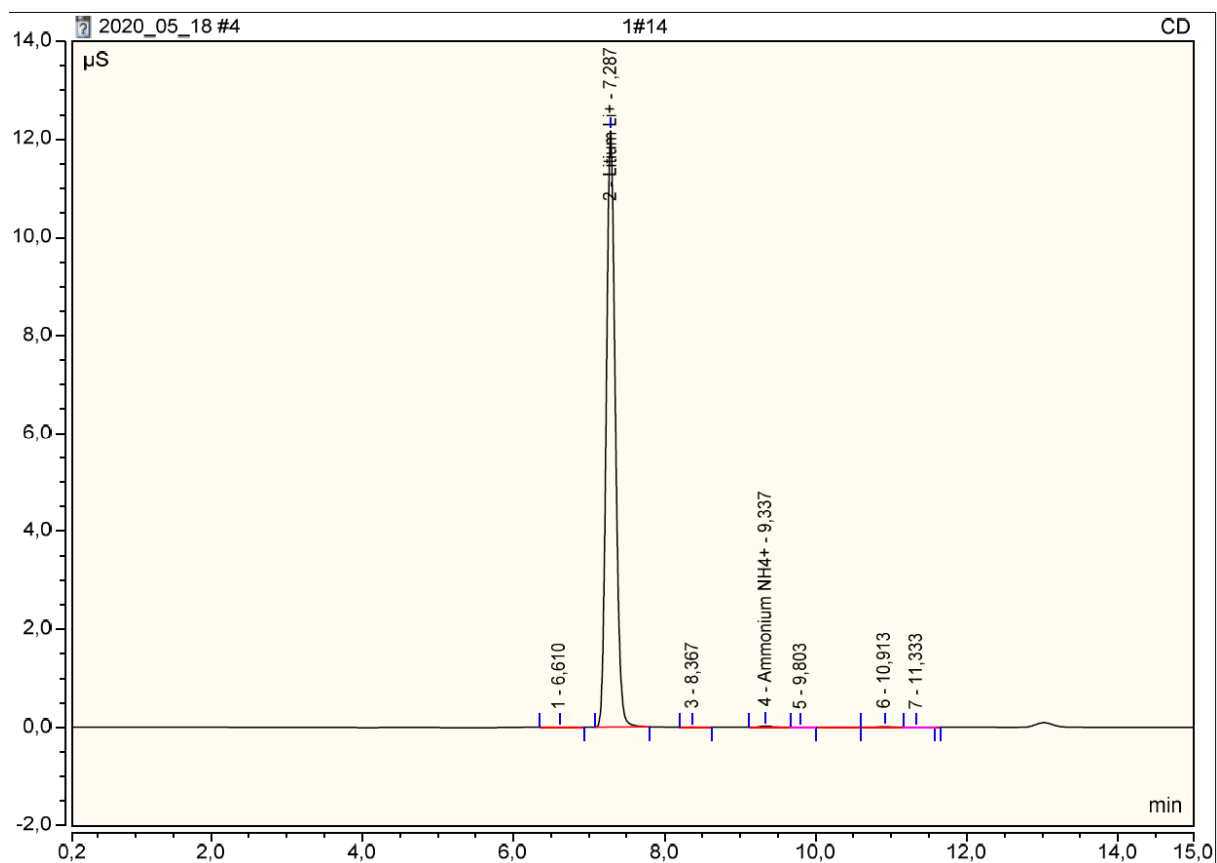
Bilaga 1



Bilaga 2



Bilaga 3



Bilaga 4

