

Utfärdare  
Dirk Nyrborg  
TillTelefon  
08-636 24 02Matarvattenkonferens: Temadag "On-line instrumentering" torsdag den 17 november 2005

---

## *Temadag "On-line instrumentering":*

# Mätning av kiselsyra

Dirk Nyrborg  
Oleinitec AB  
Box 1204  
181 23 Lidingö  
[www.oleinitec.se](http://www.oleinitec.se)

### SAMMANFATTNING

De senaste åren har temat on-line instrumentering för vatten & ångcykeln varit ett återkommande tema i matarvattensammanhang. Denna rapport är ett försök att sammanställa ett perspektiv på on-line instrumentering för mätning av kiselsyra.

I många pannanläggningar har kraven höjts på effektivare drift och organisation, och det finns fortfarande utrymme för effektivisering på analyssidan. Personal lägger fortfarande ned mycket tid på enkla, manuella rutinanalyser som lätt kan ersättas med kontinuerliga analysinstrument. Många anläggningar har å andra sidan ofta en mycket väl utbyggd on-line analys. Denna rapport behandlar bakgrunden till varför mätning av kiselsyra är en av de viktigaste on-line parametrarna, och orsaken varför mätning av kiselsyra anses vara en av de mest underhållskrävande analyserna. Underhållet presenteras tillsammans med ett resonemang om fördelarna och orsakerna till varför de nya systemen är mindre underhållskrävande jämfört med de äldre produktlösningarna. Rekommendationer på hur användarna kan minska underhållet på gamla befintliga analysatorer för kiselsyra inkluderas.

Innehållsförteckning	Sida
1 INTRODUKTION.....	3
1.1 ON-LINE MÄTNING AV KISELSYRA.....	3
1.2 KISELSYRA I ÅNGA.....	3
1.3 KISEL I VATTENBEHANDLINGEN (TOTALAVSALTNINGEN I JONBYTESANLÄGGNINGAR).....	6
1.4 KAN JONBYTARE SLÄPPA IGENOM KISEL?.....	6
1.5 KOLLOIDAL ELLER POLYMERISERAD KISELSYRA INDIKERAS INTE FÖRRÄN I PANNVATTNET.....	7
1.6 KISEL I VATTENBEHANDLINGEN (TOTALAVSALTNINGEN UTAN KONVENTIONELLT JONBYTE).....	7
1.7 VARFÖR MÄTA KISELSYRA?.....	7
1.8 VAR MÄTS KISELSYRA?.....	8
2 ANALYSATORNS DRIFTKOSTNADER OCH INVESTERING.....	8
2.1 UNDERHÅLL.....	8
2.2 REAGENSER/KEMIKALIER.....	8
2.3 INVESTERINGSKOSTNAD FÖR EN ANALYSATOR FÖR KISELSYRA.....	9
2.4 INVESTERING (FÖRDELAT PÅ FLERA MÄTPUNKTER).....	9
2.5 UPPFÖLJNING, PRESENTATION AV MÄTVÄRDEN.....	9
3 VAD KRÄVS FÖR ATT FÅ FRAM ETT REPRESENTATIV PROV?.....	9
3.1 REPRESENTATIV PROVTAGNING.....	9
3.2 PROVTAGNINGSMODULER/PANELER.....	9
3.3 SÄKERHETSUTRUSTNING.....	10
3.4 SÄKERHET I PROVTAGNINGSRUM.....	11
3.5 ÅTERVINNING AV PROVTAGNINGS- OCH DRÄNAGEVATTEN.....	11
3.6 UNDERHÅLLSBEHOV.....	11
4 HUR MYCKET TID LÄGGER ANVÄNDARNA NED PÅ UNDERHÅLL OCH DRIFT?.....	12
5 VAD BESTÅR UNDERHÅLLET AV?.....	13
6 TIDSDIAGRAM.....	14
7 SAMMANFATTNING AV PERSONALINSATSEN.....	16
8 KISELSYRA, MEST UNDERHÅLLSKRÄVANDE ANALYSEN?.....	17
8.1 HUR MÄTS KISELSYRA?.....	17
8.2 ALLMÄN BESKRIVNING AV MÄTPRINCIPEN FÖR KISEL, KEMIN.....	17
8.3 INKOMMANDE PROVFLÖDE TILL KISELANALYSATORN.....	17
8.4 METODIK A (HAR OFTA PROBLEM MED ÖVERFÖRINGSEFFEKT):.....	18
8.5 PROBLEMSTÄLLNING METODIK A:.....	19
8.6 METODIK B (HAR INGEN ÖVERFÖRINGSEFFEKT):.....	20
8.7 SAMMANFATTNING AV ORSAKER TILL UNDERHÅLLET FÖR METODIK A.....	21
8.8 HUR KAN UNDERHÅLLET MINSKAS PÅ ANALYSATORER MED METODIK A?.....	21
8.9 ÄR NYARE PRODUKTLÖSNINGAR FÖR KISEL MINDRE UNDERHÅLLSKRÄVANDE?.....	21
8.10 HUR FÅR MAN FRAM ETT KONSTANT FLÖDE TILL MULTIKANAL ANALYSATORER?.....	22
8.11 RESPONSTID FÖR 3 OLIKA MODELLER.....	23
8.12 SIGNALSTABILITETEN FÖR 3 OLIKA MODELLER.....	24
9 KÄLLFÖRTECKNING.....	25

## 1 INTRODUKTION

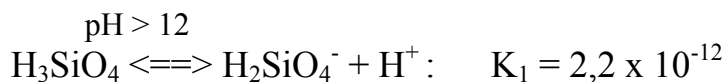
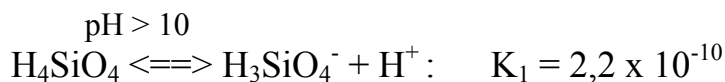
### 1.1 On-line mätning av kiselsyra

Modern avsaltningsteknik har allt annat än eliminerat bildandet av kiselbeläggningar i pannor och rör med åtföljande risk för korrosion, sprickbildning och försämrade värmeöverföring. Tonvikten har därför förändrats till att mäta kiselsyra i ånga och pannvatten, vilket ökar kunskapen och förståelsen av fenomenet av löslighet i ånga. Det senare, är naturligtvis ansvarigt för välkända verkningsgradsförluster orsakat av kiselbeläggningar på metallytor och turbinblad. Eftersom utfällningar av turbinbeläggningar är en ackumulativ process som uppträder vid vilken kiselhalt som helst, är on-line mätning av ånga dygnet runt en högt prioriterad åtgärd.

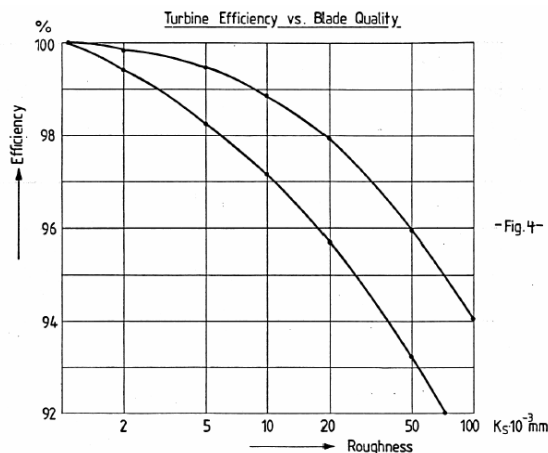
### 1.2 Kiselsyra i ånga

Oorganiska neutrala salter som vanligtvis är närvarande i kraftvärmeverkens matarvatten är fullt joniserade; t.ex.: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ca/Mg salter, osv. (NaCl  $\leftrightarrow$  Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>).

Kiselsyra, är däremot en svag syra, som endast är joniserad till graden av dess dissociationskonstant, vilket i sin tur är starkt beroende av lösningens pH, t.ex.:



Man kan upptäcka att en lösning som har ett pH på >10, endast innehåller 50 % av sin totala kiselkoncentration som joniserad kisel; de andra 50 % är upplöst som odissocierat kisel. Den odissocierade delen av kisel (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) är delvis lösligt i ånga. I två-fas system vatten/ånga är lösligheten beroende av trycket på anläggningen, t.ex. ju högre tryck, dess bättre är ånglösligheten. Vid ett givet tryck och temperatur, etableras en dynamisk jämvikt, varmed förhållandet mellan koncentration av kisel i ånga och vatten är konstant. När ånga innehållande löst kisel passerar genom turbinen, orsakar påföljande tryckfall att det mesta av kiselinnehållet faller ut som en olöslig beläggning på metallytor på turbinbladen. Detta resulterar i en ojämn silikatmineralbeläggning vilket ger ett turbulent ångflöde genom turbinen, följaktligen minskar verkningsgraden i turbinen (se figur 4, se även bilaga).



Figur 4: Turbinens verkningsgrad/turbinbladens kvalitet

8-12 ppb SiO<sub>2</sub> ger beläggningar på turbinbladen som sänker verkningsgraden efter ca. 3 månader.

Eftersom överföring av kisel löst i ånga ökar med sänkt pH, är det viktigare att hålla koll på kisel i ångan i moderna pannor som körs med totalavsaltat vatten med pH-reglering mellan 9-10 pH. Dessutom kräver vissa nya turbininstallationer en kiselhalt < 10 ppb jämfört med traditionella gränsvärden på < 20 ppb.

Jämvikten mellan ång- och vattenlösligt kisel mellan två faser är reglerad av distributionskoefficienten:

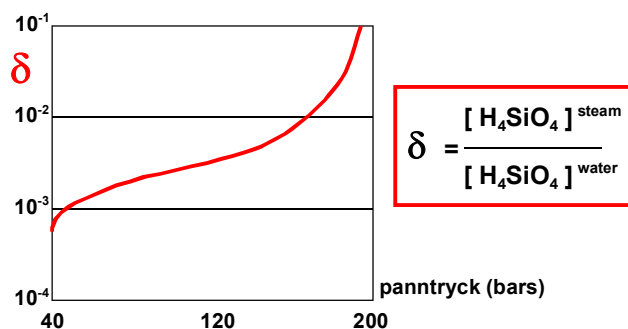
$$\delta = \frac{[H_4SiO_4]^S}{[H_4SiO_4]^W} \quad (1)$$

Varigenom i ångfasen:  $H_4SiO_4 = SiO_2$  (pH  $\geq 10$ )

Ekvation (1) hänvisar endast till odissocierat kisel.

Distributionskoefficienten är en funktion av pannans tryck till approximativ grad av:

$$\text{Log } \delta = a + b \times \text{log } p \quad (\text{se figur 1})$$



Figur 1. Distributionskoefficienten för  $SiO_2$  är en funktion av pannans tryck

Den svaga punkten på krökning av kurvan (figur 1, se även bilaga) vid ca. 80 bar är sannolikt resultatet av en molekylär modifikation av ångans löslighet  $SiO_2$  vid ett bestämt tryck område. Det är uppenbart att under dessa omständigheter, nära eller över det kritiska trycket av vattnets distributionskoefficient, kommer nära sig jämvikt, t.ex. all löslig kisel i pannvatten kommer kvantitativt passera in i ångfasen. Liknande distributionskurvor gäller för neutrala salter (se figur 2 i bilaga, för  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $CaCl_2$ ).

Många år av drifterfarenheter i kraftverkspannor har manat de flesta turbintillverkare att utveckla specifikationer för ångans renhet; det är väl känt att överskridande av dessa empiriska gränser har negativa effekter på driften av turbiner (verkningsgradsförluster, skador på lager, obalans, underhållskostnader, osv.).

Tabell 1: Ångkrav

	Tillverkare	Max tillåten SiO <sub>2</sub> i ånga
Specifikationer för ångans renhet	General Electric/Westinghouse	<10 ppb
	Siemens	<20 ppb
	Superkritiska förhållanden	<5 ppb

Använd kurvorna som visas i figur 1 (även som bilaga), max tillåten koncentration av kisel i pannvatten kan kalkyleras för vilken given kiselkoncentration i ånga som helst.

$$[H_4SiO_4]^w = \frac{[H_4SiO_4]^s}{\delta} \quad (2)$$

För ovanstående gränser för ånga och antagande av pannvattentryck på 180 bar, ekvation (2) och figur 3 (bilaga) indikerar följande max tillåten koncentration av kisel i pannvatten:

Tabell 2: Krav i pannvatten/ånga

Max tillåten koncentration SiO <sub>2</sub> i ånga (specifikation)	Max tillåten koncentration SiO <sub>2</sub> i pannvatten (beräknad)	
20 ppb	240 ppb	0,24 ppm
10 ppb	130 ppb	0,13 ppm
5 ppb	< 6 ppb	<0,06 ppm

Dessa värden är endast applicerbara för dompannor; ytterligare fysiska fenomen som mekaniska överföringseffekter och pannans konstruktion, "hide-out" effekter, osv., är inte övervägda. Dessutom så kräver genomströmningspannor en ännu lägre halt av kiselsyra i matarvattnet p.g.a. att bottenblåsning i flesta fall inte är möjlig.

Tabellen nedan visar några exempel på hur kravet på pannvattenkvalitet ökar med stigande domtryck. Ofta är gränsvärdena satta till ett lägre värde p.g.a. ovanstående ytterligare fysiska fenomen.

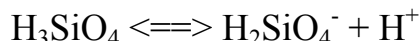
Tabell 3: Krav i pannvatten/tryck

Domtryck	Max tillåten koncentration SiO <sub>2</sub> i pannvatten (exempel)	
40 bar	< 27 ppm	< 2 ppm
64 bar	< 8 ppm	
80 bar	< 4 ppm	
100 bar	< 2,0 ppm	
125 bar	< 1,0 ppm	
150 bar	< 0,3 ppm	< 0,2 ppm

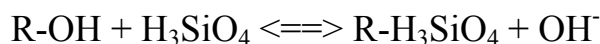
Ovanstående tabell är endast exempel, anläggningarna har i praktiken ofta betydligt lägre värden i pannvattnet.

### 1.3 Kisel i vattenbehandlingen (totalavsaltningen i jonbytesanläggningar)

I matarvatten är kisel delvis joniserad:



Anjoner  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  reagerar med  $\text{R}^+-\text{OH}^-$ , aktiva änd-grupper av starkt basiska anjonbytare:



Denna jonbytes reaktion når en jämvikt, vars jämviktskonstant är en funktion av pH, temperatur,  $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$  och tillgängligheten av fria, utbytbara joner,  $\text{OH}^-$  grupper inom massans gitter av jonbytare. Men, oberoende av dessa parametrar, kommer det alltid vara en viss minimum koncentration av kisel i det behandlade vattnet.

Eftersom kiselsyra är en svag syra, måste anjonbytarens massa vara en stark anjonbytare, för att försäkra ett effektivt jonbyte av fritt kisel. Kiselsyra mäts kontinuerligt via on-line analys av kvarvarande kiselsyra på utgående vatten från anjonbytarfiltret. Mätning av konduktivitet är inte tillräcklig för att kontrollera när anjonfiltrets kapacitet tar slut, p.g.a. att ett genombrott av kisel kommer före mineralsyrorna, alltså är konduktivitetmätning oanvändbart till följd av otillräcklig känslighet.

Beroende på dimensioneringen av produktionen av det totalavsaltade vattnet, måste jonbytesbehållarna ha tillräcklig kapacitet för att klara produktionen; dvs., stor kapacitet och/eller frekvent regenerering. Detta är särskilt kritiskt för matarvattenproduktion i genomströmningsspannor och/eller anläggningar som har ångkylning med insprutningsvatten\*<sup>1</sup> Här är vattenkvaliteten av yttersta vikt. De flesta avsaltningssystem använder därför anjonfilter tillsammans med blandbäddfilter placerad nedströms, för att förvissa sig om högsta renheten på sitt matarvatten.

En kombination av on-line övervakning av konduktivitet och kvarvarande kiselsyra används i regel för slutgiltig övervakning av blandbäddfiltrets drift och prestanda.

### 1.4 Kan jonbytare släppa igenom kisel?

Kolloidalt kisel passerar till stor del anjonfiltret och blandbäddfiltret utan upptag. Med de analysmetoder som normalt används för kisel, t.ex. molybdatmetoden, kan man inte bestämma halten kolloidal eller polymeriserad kiselsyra i utloppet från anjonbytare. Först när dessa polymerer dissocierar, t.ex. i det starkt basiska pannvattnet vid hög temperatur, kan kiselsyran upptäckas. Med laboratorieinstrument för mätning av atomabsorption kan dock total kisel mätas.

Kolloidalt kisel är större partikelaggregat ca. 1-100 nm stora, som kan vara svåra att avlägsna i råvattenflockningen p.g.a. att tyngdkraften inte längre kan användas för att få dem att sedimentera. Dessutom bär partiklarna elektriska laddningar på ytan som stöter ifrån varandra. Den elektrostatiske repulsionen mellan partiklarna är så stor att de inte kan komma tillräckligt nära varandra för att bilda en sammanhängande fällning. De stannar därför i suspension. På grund av sin storlek passerar de flesta kolloidala partiklar mekaniska filter. Störningar i råvattenflockningen påverkar halten av kolloidalt kisel.

<sup>1</sup> Anm.: Insprutningsvatten är det vatten som används för temperaturreglering av den överhettade ångan och utgörs av matarvatten eller condensat.

### 1.5 Kolloidal eller polymeriserad kiselsyra indikeras inte förrän i pannvattnet

I avsaltningsanläggningar med konventionella jonbytare kan en störning i råvattenkvaliteten (t.ex. råvattenflockningen) leda till att kolloidalt kisel till stor del passerar jonbytarna utan upptag. Eftersom det är kiselsyra som mäts och inte totalt kisel kan fortfarande kolloidalt kisel passera obemärkt\*<sup>2</sup> rakt igenom totalavsaltningen (konventionella jonbytare). När det kolloidala kiset kommer in i pannan bryts det ner till löst form, dvs kiselsyra och kan således indikeras med on-line analysator. Det är därför ytterligare en anledning att kontinuerligt övervaka pannvattnet via on-line analys av kiselsyra.

### 1.6 Kisel i vattenbehandlingen (totalavsaltningen utan konventionellt jonbyte)

Jonbytesanläggningarnas olika konfigurationer beror främst på anpassningar till olika råvattenkvaliteter. Utöver en mängd olika konfigurationer av jonbytesanläggningarna används bl.a. olika kombinationer med RO-aggregat (anläggning med membranteknik, omvänd osmos) samt även ny teknik med EDI-aggregat (anläggning med elektroavjoniseringsaggregat; EDI, elektroavjonisering eller CDI, kontinuerlig avjonisering) med eller utan extra polering med blandbäddfilter. Kolloidalt kisel tas upp effektivt i dessa anläggningar.

Även för dessa moderna tekniker för vattenbehandling används i regel on-line övervakning av kiselsyra för slutgiltig övervakning av sista steget för drift och prestanda.

### 1.7 Varför mäta kiselsyra?

Baserat på ovanstående kan vikten av att mäta kiselsyra summeras enligt följande:

- a) Att försäkra att huvudången (överhettad) har erfordrad renhet, (normalt < 5 ppb, gränsvärde 10-20 ppb); dvs, kiselinnehållet är inom specifikationerna för att minimera turbinskador och upprätthålla en hög verkningsgrad och tillgänglighet av turbinens drift. Som alternativ till överhettad ånga, kan mättad ånga mätas i kombination med matarvatten. Detta täcker överbäringen i ånga samt insprutningsvatten, vilket visar på en tillfredsställande kvalitet och då kan det förutsättas att även den överhettade ångan håller rätt kvalitet och inte behöver övervakas separat.
- b) Att mäta kisel i totalavsaltningsanläggningen; dvs, anjonbytare, (normalt\*<sup>3</sup> < 5-20 ppb, gränsvärde 20 ppb) och blandbäddfilter (normalt < 2-5 ppb, gränsvärde 10 ppb) drift och prestanda (läckage och/eller genombrott).
- c) Att förvissa sig om en ordentlig funktion av kondensatreningssystemet; dvs, < 10 ppb på polerat vatten.
- d) Att kontrollera koncentrationen av kiselsyra i pannvattnet (dompannor) för att försäkra en tillbörlig bottenblåsning. Mätning av domen hjälper till att styra bottenblåsningen, då bottenblåsning styrd av konduktivitet ej återspeglar halten av kisel. Kolloidalt kisel tas inte upp i jonbytareanläggningen, och kan heller inte indikeras med kolorimetrisk metod förrän det bryts ner till lösligt kisel i pannvattnets höga temperatur.
- e) Att indikera inläckage av föroreningar i kondensatet (t.ex. råvatteninläckage), då kiselsyra kan användas som indikator på ett önskat inläckage (på samma sätt som natriumanalysatorn används i kondensat, då natrium är indikator).

<sup>2</sup> Anm.: Kolloidalt kisel kan inte indikeras med kolorimetrisk mätmetod (molybdatmetoden).

<sup>3</sup> Anm.: Alla värden är beroende av teknologin som används i totalavsaltningen, panntryck, typ av panna osv.

## 1.8 Var mäts kiselsyra?

- Ånga (mättad och/eller överhettad)
- Pannvatten (dompannor)
- Matarvatten (genomströmningspannor och/eller insprutningsvatten)
- Efter anjonbytare
- Efter blandbäddfilter (och/eller spädvatten efter dejonat tank)
- Efter kondensatrening
- Kondensat retur

## 2 ANALYSATORNS DRIFTKOSTNADER OCH INVESTERING

### 2.1 Underhåll

Underhållet kan variera kraftigt mellan olika fabrikat/modeller. I kapitel 8 beskrivs orsakerna till varför on-line mätning av kiselsyra anses vara en av de mest underhållskrävande parametrarna. Där presenteras skillnader mellan två olika metodiker A och B. Sammanfattning av underhållsinsatsen i kapitel 7, pekar på att underhållet fördelat per mätpunkt, ligger inom ramen för normalt underhåll för andra parametrar som pH och sur konduktivitet.

En hög prioritering av underhåll av on-line instrumenten omfattande service och kalibrering ger instrument som personal litar på. När det går att lita på on-lineinstrumenten blir det tid över till att verkligen övervaka anläggningen. Genom att undersöka alla toppar och dalar på trendkurvorna lär sig driftpersonalen anläggningen och kan snabbt se om något är galet. När personalen kan sin anläggning och vet vilka störningar som är vanliga kan man även ofta se i förväg att något är på väg att hända.

### 2.2 Reagenser/kemikalier

De flesta fabrikat och leverantörer tillhandahåller receptet för tillredning av reagenser. Detta säkerhetsställer låga driftkostnader för reagenser, då det ger användaren frihet att tillreda egna reagenser eller att köpa färdiga reagenser från önskad leverantör. Många föredrar att köpa färdigblandade reagenslösningar från en oberoende kemikalieleverantör. Det blir visserligen dyrare än att blanda själv, men är snabbt och enkelt, och användarna vinner tid och risken för kontaminering bör bli mindre vilket innebär en kvalitetssäkring.

### Driftkostnader (reagenskemikalier) mellan olika fabrikat/modeller

Det har genom åren varit ett "chicken race" mellan olika fabrikat vad det gäller att få ned förbrukningen av reagenskemikalier. Då en stor del av driftkostnaden kommer från reagensförbrukningen, är det väl värt att jämföra driftkostnaderna för reagenser mellan olika fabrikat/modeller. Här finns möjlighet att spara många tusenlappar per år, speciellt vid uppgradering från en gammal analysator till ny, då besparingen kan bli större än 10 000 SEK per år.

När jämförelse görs av driftkostnader reagensförbrukning mellan olika fabrikat måste även hänsyn tas till tiden för mätcykeln, dvs. antal mätningar per timme. Vissa fabrikat/modeller har längre mätcykel t.ex. 16 minuter vilket minskar (reagensförbrukning), men också ökar svarstiden för ett potentiellt alarm för kiselsyra genombrott i t.ex. filterledet. Mätcykeln för flera modeller ligger inom 9 till 10 minuter, vilket motsvarar 6 mätningar per timme istället för 4 mätningar. Vissa fabrikat/modeller har dessutom anpassbar cykeltid, dvs. cykeltiden kan ökas för att spara reagenskemikalier. Flera fabrikat/modeller har en intern fördröjningstid på ca. 7 minuter, vilket

innebär att svarstiden från start till uppmätt prov då blir 17 minuter. Fabrikat/modellen med snabbaste svarstiden ligger på 9,5 minuter.

### **Totala driftkostnader mellan olika fabrikat/modeller**

Vid jämförelse av driftkostnader (förbrukningsartiklar/artiklar för förebyggande underhåll) kan besparingen bli upp till mellan 15 000 till 20 000 SEK per år.

### **2.3 Investeringskostnad för en analysator för kiselsyra**

Investeringskostnaden för en analysator ligger runt 100 000 – 130 000 SEK. De flesta analysatorer har idag möjlighet till provväxling upp till 6-kanaler, dvs. 6 st provströmmar kan analyseras i samma instrument till extra investering på ca. 40 000 – 60 000 SEK. Ytterligare investeringskostnader kan tillkomma för vissa funktioner och mervärden.

### **2.4 Investering (fördelat på flera mätpunkter)**

I samband med investering av en analysator för kiselsyra eller natrium kan med fördel investeringen utnyttjas för flera applikationer (upp till 6 st provströmmar med provväxling) p.g.a. extrakostanden per kanal är förhållandevis låg runt 6 – 15 000 SEK per kanal. Investeringskostnaden per mätpunkt behöver inte bli mycket högre än för en utrustning för pH/sur konduktivitet.

Provväxlingen mellan flera provströmmar innebär en diskontinuerlig övervakning med intervall som är beroende på hur många kanaler som används. Prioritering av hur ofta respektive prov ska mätas kan enkelt utföras, p.g.a. programmerbar sekvens på provväxlingen. T.ex. kan intervallet mellan mätningarna på det viktigaste provet (anjonfilter) mätas var 20 minut, och de mindre viktiga proverna (pannvatten och kondensat) mätas några ggr per dygn.

Dessutom har några modeller möjlighet till extern styrning från t.ex. kontrollrum av vilka kanaler som ska mätas, vilket kan användas för att tillfälligt öka antalet mätningar på kritiska provpunkter.

### **2.5 Uppföljning, presentation av mätvärden**

De flesta analysatorer som har fler kanaler, har en strömsignal (4-20 mA) per provström (upp till 6-kanaler). Mätvärdena uppdateras varje gång dess provström mäts, resten av tiden ligger mätvärdet fryst. Detta ger möjlighet till uppföljning av analysvärdena via trendkurvor, som tillsammans med övriga driftsparametrar ger en bra bild av hur anläggningen går ur vattenkemisk synpunkt.

Flera fabrikat/modeller har inbyggd loggenhet för lagring av data, som t.ex. mätvärden, medelvärde med standard avvikelse, alarmvärden, kalibreringsvärden osv. Önskad mätdata kan presenteras i analysatorns display eller skrivare, t.ex. trendkurvor m.m.

## **3 VAD KRÄVS FÖR ATT FÅ FRAM ETT REPRESENTATIVT PROV?**

### **3.1 Representativ provtagning**

I rapporten "Representativ provtagning", Matarvattenkonferensen 2003, behandlas detta. Rapporten kan hämtas i sin helhet på <http://www.oleinitec.se>

### **3.2 Provtagningsmoduler/paneler**

De flesta provtagningspaneler inkluderar följande komponenter:

- Primär kylare
- Första tryckreduceringen
- Säkerhetsventil/ reduceringsventil
- (Sekundär kylare)
- Ventiler för att justera flödet
- Tryckmätare, temperaturmätare och flödesmätare
- Analysatorer och mätceller
- Avloppsränna

Uppbyggnad och rekommendationer för provtagnings- och analysystem ryms inte i denna rapport, då det är ett för omfattande ämne och bör istället tilldelas en separat rapport.

**Analysatormodulen/panelen** är vanligtvis placerad som en separat enhet. Dessutom är miljön inuti det utrymme som de känsliga analysatorerna står, enklare att kontrollera om en central placering väljs för modulerna/panelerna. Lokal placering av provtagningspanelerna har en fördel genom kortare provtagningsledningar. Men en centralt placerad provtagningspanel är överlägsen när det gäller underhåll och drift. Rördragning, rör och anslutningar ska anordnas så att instrument eller utrustning kan avlägnas, underhållas eller kalibreras utan störas av närliggande rördragning och rör.

Luften i provtagningsrummet bör vara filtrerad och hålla ett lätt övertryck för att hålla dammnivåerna låga. Dessutom bör den relativa fuktigheten ligga mellan 50% till 70% och temperaturen mellan 18°C och 26°C. Utrustning som bullrar och vibrerar bör placeras utanför provtagningsrummet för att hålla ljudnivåer och vibrationer till ett minimum.

### 3.3 Säkerhetsutrustning

För personsäkerhet utrustas provtagningspanelerna med säkerhetsutrustning för att skydda personal och analysatorer mot höga temperaturer och tryck. Det förekommer t.ex. att kylvattenpumpar av någon anledning får spänningsbortfall. Då går inte kylvatten längre genom kylarna men flödet av okylad ånga och vatten fortsätter. Driftpersonal får ett larm, samtidigt som personalen är på väg, så börjar rummet fyllas med 120°C ånga. Om personalen hinner i tid (kan vara utan belysning vid strömavbrott) kan analysatorer och annan utrustning räddas utan "brännskador" på personalen. Bortfall av kylvatten är bara en av många situationer som sätter personal och utrustning i fara. Höga kylvattentemperaturer, otillräckligt kylvattenflöde, bristning i kylvattenslingan och beläggningar eller igensättning av kylaren är faktorer som är potentiella orsaker till hög temperatur. Säkerhetsutrustning ska kontrolleras med schemalagd periodisk kontroll 2 gånger per år.

Syftet med utrustning för skydd mot höga temperaturer är att:

- förhindra skador på personal
- förhindra skador på analysatorer och givare
- förhindra skador på provtagningskomponenter som t.ex. kylare, mottrycksregulator etc
- förhindra utströmning av ånga i provtagningsrummet

Här behandlas 3 typer av utrustningar för temperaturskydd enligt följande:

- Magnetventiler
- Luftstyrda ventiler
- Självverkande termiska avstängningsventiler

Utrustning för temperaturskydd ska klara höga provtryck, pannans konstruktionstryck vilket kan vara upp till 200 bar. De ska ge kontaktfunktion för externt alarm och vara återställningsbara.

Magnetventiler och luftstyrda ventiler styrs via temperaturgivare och temperaturtransmitter där önskad tillslagstemperatur kan ställas in och även ge alarmfunktion.

- Magnetventiler kräver elektrisk service, har ofta låga  $C_v$  värden och ger höga tryckfall. Dessutom har de magnetisk dragkraft för magnetit/järn som orsakar beläggningar och igensättning.
- Luftstyrda ventiler är mer utrymmeskrävande och kräver rördragning med lufttryck eller kvävgas. Dessutom krävs magnetventiler för styrning.
- Självverkande termiska avstängningsventiler är självstyrda, mekaniska anordningar som inte behöver någon extern källa för elektricitet, tryckluft eller hydraulik. De måste återställas manuellt efter ett tillslag. Detta säkerställer att provflödet inte återupptas, förrän orsaken av tillslaget har åtgärdats.

### 3.4 Säkerhet i provtagningsrum

Vanligtvis ingår 2 st avstängningsventiler i provtagningsledningen. En root-ventil som är placerad vid provtagningspunkten. Den andra är placerad vid intaget på provtagningspanelen. För högenergi prover som t.ex. ånga, pannvatten och ev matarvatten rekommenderar EPRI att avstängningsventilerna före provtagningspanelen ska placeras utanför provtagningsrummet. Detta kommer att tillförsäkra ett säkert sätt att stänga av provflödet vid händelse av en läcka (skada på provtagningskomponent eller kylvattenbortfall) utan att personalen behöver gå in i ett rum fyllt med ånga (komma till skada). Ett fönster i dörren är önskvärt för att medge besiktning av rummet innan personalen går in. Under drift ska root-ventilen och avstängningsventilerna före provtagningspanelen vara antingen fullt öppen eller stängd. Strypventil i provtagningspanelen ska användas för att justera flödet till varje analysator.

### 3.5 Återvinning av provtagnings- och dränagevatten

Ett vanligt provtagningsystem förbrukar många kubikmeter högkvalitativt (kondensat) vatten per dag. Om inte detta vatten återanvänds kan det öka spädvattenbehovet och medföra ökade driftskostnader. Oförorenat prov bör återvinnas.

### 3.6 Underhållsbehov

Kontroll och eventuell justering av flöde och temperatur bör övervakas för varje analysator med schemalagd periodisk kontroll. Dessutom bör provtagningsledningarnas delflöden till analysatorerna spolas regelbundet. Analysatorerna, instrumenten och provtagningsutrustning ska underhållas med schemalagd periodisk kontroll.

## 4 HUR MYCKET TID LÄGGER ANVÄNDARNA NED PÅ UNDERHÅLL OCH DRIFT?

För att ta reda på vilken personalinsats de kontinuerliga analysinstrumenten kräver har vi intervjuat 15 st kunder. Det har varit personal med varierande bakgrund från lab, drift och instr. avdelningar. Vem som sköter instrumenten varierar mellan olika typer av anläggningar, erfarenheter visar att på:

- Kraftverken är det vanligast att labpersonal sköter instrumenten.
- Nybyggda mindre kraftverk är det vanligast att driftpersonal sköter instrumenten.
- Industripannor är det vanligast att instrumentpersonal sköter instrumenten.

Självklart varierar detta.

### Så gjorde vi användarintervjuerna

- Intervjuerna är gjorda per telefon (period: hösten 1996, inför ÅF's matarvatten seminarium).
- Urvalet av användarna är valt med hänsyn till **drifterfarenheter** (minst 1 år) samt **erfarenhet av ett större antal** analysinstrument.
- Olika **branscher**:
  - Kraftvärmeverk
  - Kärnkraftverk
  - Industripannor: som t.ex. sodapannor
- Vi har delat upp underhållet i olika delar: flödet, allmän kontroll, byte av reagenser, tillredning av reagenser, kalibreringar, förebyggande underhåll m.m. ör de olika delarna har vi uppskattat tiden. Dessa olika delar är sedan **sammanräknade och presenterade som antal minuter/vecka**.
- Svårigheten att uppskatta tiderna har gjort att det i de flesta fall är väl tilltagna tider. **Tiderna kan betraktas som maxtider**.
- Tiden för underhållet är i verkligheten inte jämt fördelat över en vecka, utan är koncentrerat till återkommande rutinåtgärder som t.ex. 1 ggr/år, 1 ggr/månad och 1 ggr/vecka **Se bilaga underhållsschema**: Förebyggande underhåll och periodisk kontroll.

## 5 VAD BESTÅR UNDERHÅLLET AV?

### Underhållet kan delas in i flera delar:

- Flödet: - Kontroll och ev. justering av flödet, räcker ofta med en okulärbesiktning.
- Allmän kontroll: - Kontroll av nivåer mm.
- Byte av reagenser: - Reagenser för kiselsyraanalysator
- Reagenser: - Tillredning av reagenser och kalibreringslösningar för analysator
- Kalibreringar: - Kalibreringar görs på samtliga analysinstrument med varierande intervaller, flera av instrumenten har dock automatisk kalibrering
- Pumpslangar: - Byte av pumpslangar för analysatorer som har peristaltiska slangpumpar
- Förebyggande underhåll: - Byte av delar innan problem uppstår t.ex. 1 ggr/år
- Mätvärdet: - Verifiera att mätvärdet stämmer (kontroll mot manuella analyser)

## 6 TIDSDIAGRAM

Tidsdiagrammen visar hur mycket tid de olika användarna lägger ned på underhåll och drift.

### Vilka parametrar är med i undersökningen?

- Total konduktivitet
- Sur konduktivitet
- Löst syre i vatten, (O<sub>2</sub>)
- pH-mätning
- Natrium, (Na<sup>+</sup>)
- Hydrazin, (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)
- Kiselsyra, (SiO<sub>2</sub>)

### Samtliga analysparametrar

Presentation av samtliga analysparametrar visar skillnaderna mellan dessa. Observera att personalinsatsen för kiselsyraanalysatorn avviker markant. Jämför gammal kiselsyra med ny 2005 kiselsyra.

Personalinsats för analysinstrument

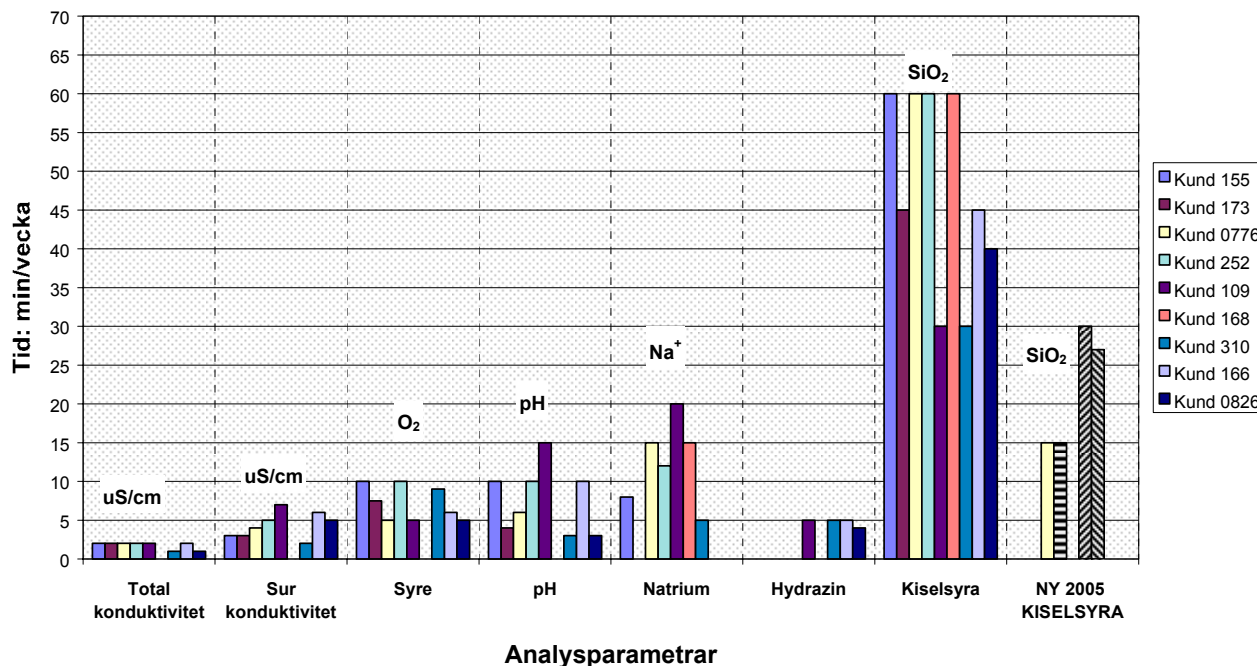


Diagram 1: Personalinsats för analysinstrument

## Minskning av underhållsinsatsen med ny modell av analysator (2005)

På frågan hur mycket uppskattningsvis det procentuella underhållet är på en ny analysator (metodik B) jämfört med gammal analysator (metodik A), så var den spontana uppskattningen till att underhållsinsatsen var 20 %, 25 %, 50 % och 90 % av underhållet för den gamla analysatorn.

## Kiselsyraanalysator, (SiO<sub>2</sub> - ppb) – undersökning från 1996

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 30-60 minuter/vecka. En stor del av tiden går åt för tillredning av reagenser och kalibreringslösning (ca. 12 minuter/vecka). Stor tidsbesparing är möjlig om man köper färdiga reagenser, vilket förekommer.

Åtgärd	Gammal	Ny
<b>Kalibrering</b>	Automatisk med programmerbara intervaller	Automatisk med programmerbara intervaller
<b>Automatisk kontroll av</b>	Provvatten, Reagenslösning Kalibrering, Gränsvärden m.m.	Provvatten, Reagenslösning, Kalibrering, Gränsvärden m.m.
<b>Reagenser</b> <b>Vikt reagenser</b>	Byte var 40:e dag 40 kg	Byte var 45:e dag eller längre 6 kg
<b>Pumpslangar</b>	Byte 1-2 ggr/år	Ej slangpump
<b>Årlig service</b>	Byte 1-2 ggr/år av alla slangar inkl. reaktionsspiral och allmän kontroll	Byte av reagensslang och allmän kontroll

I samband med felsökning är analysatorn för kiselsyra ofta **tidskrävande** p.g.a. långa svarstider. Långa väntetider för att bekräfta om en serviceåtgärd är korrekt kan i vissa fall innebära 1-2 dagar. Vi uppskattar att 50 % av användarna för kiselsyraanalysatorer har haft den erfarenheten.

Tyvärr händer det att användarna inte alltid **följer anvisningarna**, vilket t.ex. kan innebära:

- Kontaminering vid tillredning av reagenser. Detta **problem har minskat** tack vare utskick av INFO-meddelanden.
- Felaktiga slangar, felkoppling av slangar och andra misstag.

**Orsaken till misstagen** kan delvis uppstå vid personalbyte (personal slutar eller får andra arbetsuppgifter) då den nya personalen inte har fått utbildning. I dessa lägen är utbildning motiverad, den lönar sig.

Ett tidigare problem med organisk tillväxt i slangar och reagensdunkar har **förbättrats markant eller helt försvunnit**, tack vare INFO-meddelanden om förebyggande konserveringsmedel och rengöring av reagensdunkar med diskmedel (bakteriedödande).

## 7 SAMMANFATTNING AV PERSONALINSATSEN

### Sammanfattning:

Personalinsatsen för kiselsyraanalysatorn är betydligt större än för någon annan analysparameter.

Å andra sida kan de **största besparingarna** på **personalinsatsen** göras just för kiselsyraanalysatorn, då manuella mätningar är tidskrävande

### Underhållet per applikation (1996):

Sett ur en annan synvinkel är underhållet på on-line analys av kiselsyra relativt låg. Vid användning av multikanal analysatorer är personalinsatsen per applikation t.ex. för en 6-kanals kiselsyraanalysator endast 5-10 minuter/vecka per applikation. pH-mätning är alltså på vissa ställen mer underhållskrävande än kiselsyra (3-15 minuter/vecka).

### Underhållet per applikation (2005 ny analysator):

Sett ur en annan synvinkel är underhållet på on-line analys av kiselsyra normal. Vid användning av multikanal analysatorer är personalinsatsen per applikation t.ex. för en 4-kanals kiselsyraanalysator endast 3-8 minuter/vecka per applikation. Vilket ligger inom ramen för normalt underhåll för andra parametrar.

## 8 KISELSYRA, DEN MEST UNDERHÅLLSKRÄVANDE ANALYSEN?

Fortsättningen av denna rapport behandlar just orsakerna bakom varför on-line mätning av kiselsyra anses vara en av de mest underhållskrävande analyserna.

För att förstå problemställningen varför personalinsatsen för kiselsyraanalysatorn anses så underhållskrävande, är det på plats med en allmän beskrivning av mätprincipen för kisel.

### 8.1 Hur mäts kiselsyra?

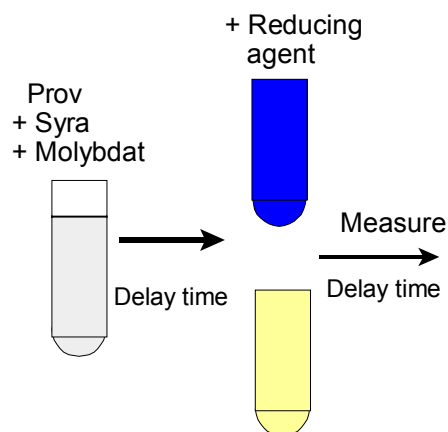
Mätningen av kiselsyra baseras på den klassiska fotometermetoden med molybdenblått.

### 8.2 Allmän beskrivning av mätprincipen för kisel, kemin

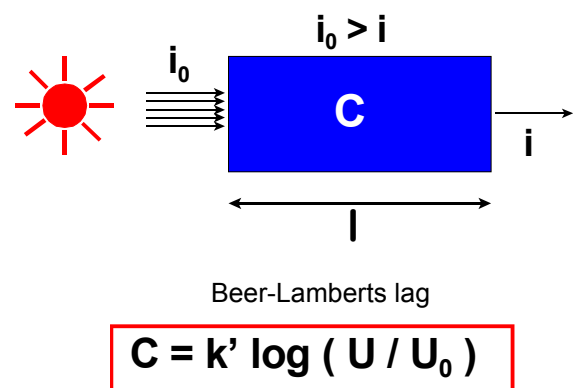
Lösligt kisel reagerar med molybdat och bildar ett guldfärgat kisel-molybdatkomplex. Detta reduceras genom tillsats av ett lämpligt reducermedel till ett starkt blåfärgat molybdenblåttkomplex. Fotometrisk analys av kisel vid mätning av molybdenblått är betydligt mer känslig än genom gult kisel-molybdatkomplex.

Bildandet av molybdenblått är starkt beroende av lösningens pH, tid, temperatur och mängd av reducermedel samt på en rad andra faktorer. Det är därför mycket viktigt att instruktioner och metoder för preparering av reagenser noga följs.

Fosfat, analogt till kisel, kan också producera gult fosfatmolybdatkomplex, vid tillsats av reducermedel molybdenblått. Det är möjligt att, inom vissa gränser, undertrycka denna påverkan genom tillsats av oxalsyra. För analysatorer som använder oxalsyra, har fosfater ingen påverkan upp till en koncentration av 10 ggr koncentrationen av kisel.



Figur 4: Lösligt kisel reagerar med molybdat



Figur 5: Mätprincip, Beer-Lamberts lag

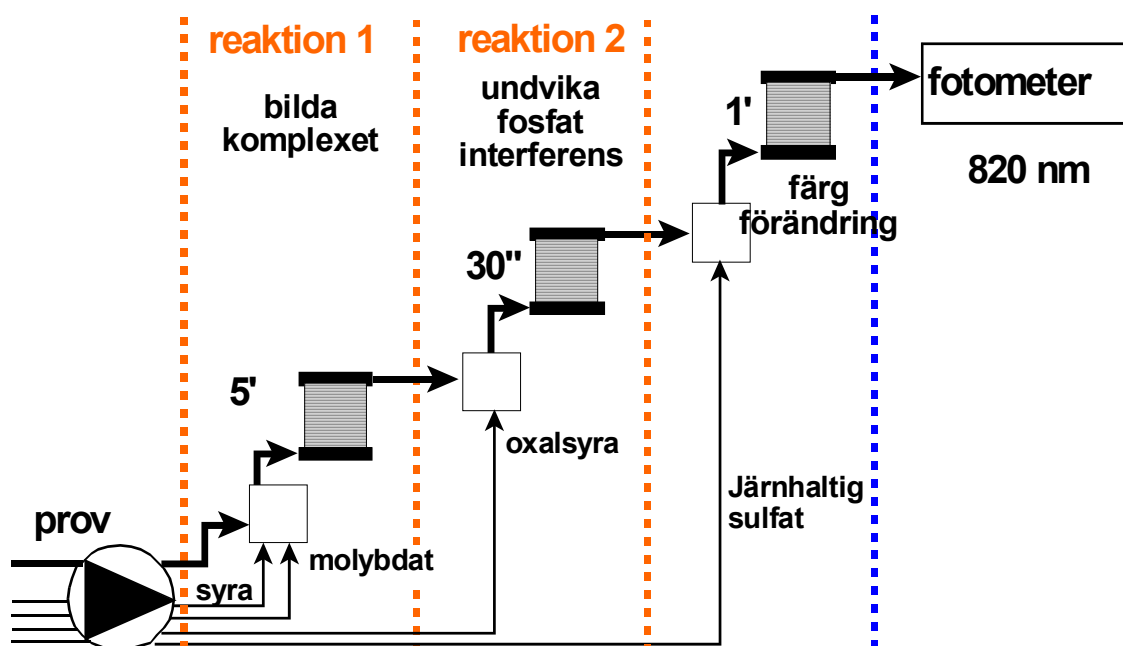
### 8.3 Inkommande provflöde till kiselanalysatorn

Flertalet analysatorer för kisel kan analysera upp till 6 olika provströmmar, och nyare modeller kan även analysera manuella handprover (se figur 11). Provflödet cirkulerar med en relativt hög hastighet för att erhålla snabbt utbyte till nytt prov. Därigenom finns alltid ett representativt prov färdigt för analys. Justering av flödet kan ske med en nålventil.

Vidare så varierar metodiken mellan olika tillverkare, men grundprincipen är densamma. Här presenteras två av de vanligaste metodikerna.

#### 8.4 Metodik A (har ofta problem med överföringseffekt):

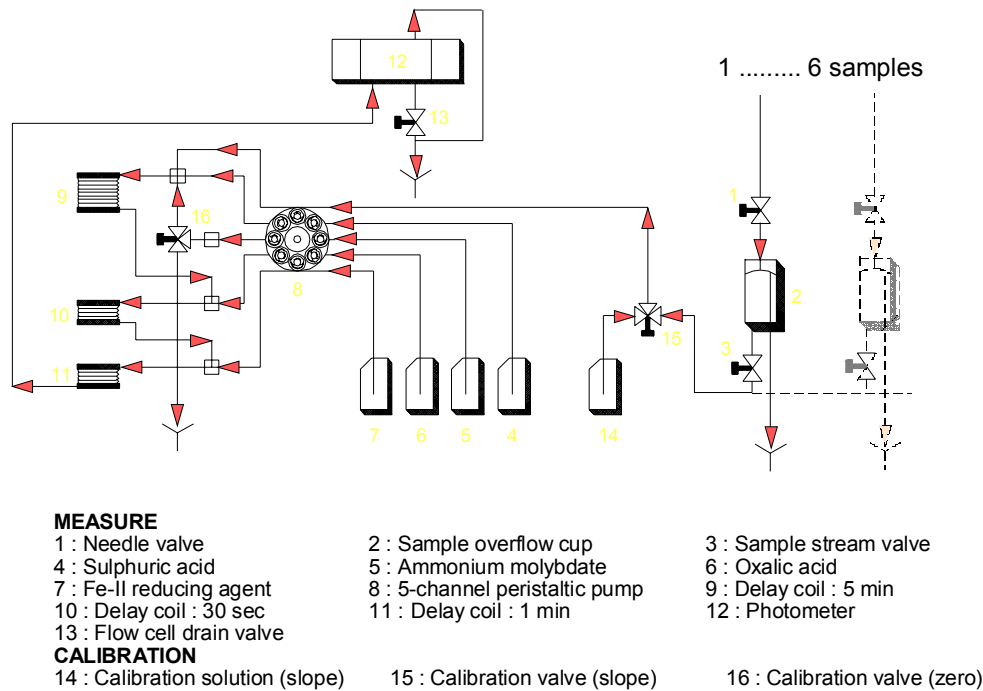
Provlösningen införs med en peristaltisk slangpump. Reagenserna tillförs analysen **kontinuerligt eller satsvis** via **peristaltiska slangpumpar** som antingen är flerkanaliga eller separat för varje reagens. Stor volym prov i förhållande till reagenserna, minimerar riskerna för fel genom onoggrannhet i reagensdoseringen från pumpen/pumparna. Den lösliga kisel i provet reagerar nu med molybdatet och bildar kisel-molybdat. **Reaktionshastigheten** för denna komplexbildning är relativt **långsam**<sup>4</sup>. Det är därför nödvändigt att låta **reaktionsblandningen passera en fördröjningsspiral** där **genomflödet tar 5 minuter** för att tillförsäkra en god reaktion. Därefter tillsätts oxalsyra till provblandningen för att förhindra påverkan av fosfat och att på samma gång ytterligare intensifiera färgningen. Efter en reaktionstid på 30 sekunder i en **fördröjningsspiral** tillsätts reducermedlet (järnsulfat<sup>5</sup> eller motsvarande) till provblandningen. Den påföljande reduktionen till molybdenblått försiggår i en 60 sekunders **fördröjningsspiral**. Innan blandningen kommer till fotometern finns ofta en avluftning för att avlägsna störande luftbubblor. Blandningen kommer nu till fotometern, försedd med en genomflödescell, där den optiska absorptionen av lösningen mäts vid våglängd på 820 nm. Vid flerkanalssystem finns ofta en speciell avloppsventil för att snabbt tömma innehållet i fotometercellen vid slutet av varje mätcykel. Detta minimerar tiden för utbyte av provlösning i cellen och minimerar påverkan på mätningen från förgående prov, fenomenet kallas för **överföringseffekt**.



Figur 5: Mätprincip för analysator med metodik A

<sup>4</sup> Långsam: Flera av tillverkarna har värmare (inbyggd eller som option) i samband med reaktionen, orsaken är att reaktionen är temperaturberoende. En värmare som kan ge konstant hög temperatur ger en optimal reaktion oavsett variationer av provtemperatur.

<sup>5</sup> Järnsulfat är praktiskt användbart som reducermedel p.g.a. sin stabilitet mot luftoxidering och sin snabba reaktionshastighet med kisel-molybdat.



Figur 6: Mätprincip för analysator med metodik A

### 8.5 Problemställning Metodik A:

Prov och reagens kommer i kontakt med varandra under själva reaktionen och transporteras som en reaktionsblandning via en **fördröjningsspiral (dvs en lång slang lindad som en spiral)** innan blandningen kommer fram till själva till fotometern, försedd med en genomflödescell, där den optiska absorptionen av lösningen mäts. Reaktionsblandningen (kisel-molybdatkomplexet) som via reducermedlet bildar en "blåfärgad" blandning (molybdenblått) kommer att avsätta "färg" på hela den slangytan som kommer i kontakt med reaktionsblandningen på väg till fotometern.

Om två prover med stor differens i koncentration ska mätas, t. ex. pannvatten (150 ppb) och matarvatten (2 ppb), kommer i de flesta kiselsyra analysatorer kiselhalten för matarvatten att "övervärderas" p.g.a. kontamination mellan proverna (dvs. stark blåfärgning är svår att skölja bort). Se kapitel 8.11 för jämförelse av svarstiden mellan de olika metodikerna.

Provet sammansättning påverkar hur mycket **beläggningar** som kommer att bildas på **slangens insida** i reaktionsspiralen. Dessutom kommer graden av bakterietillväxt i reagens-, kalibreringsdunkar och slangar att påverka beläggningarna.

Provet från spädvattenanläggningarna har en varierande kvalitet beroende på anläggningens utformning. Det har visat sig att flertalet av de konventionella anläggningarna med jonbytesteknik har en TOC halt som ger organisk tillväxt (även partiklar från jonbytesmaterialet) tillsammans med reaktionsblandningen på väg till fotometern. Prov som innehåller föroreningar som t.ex. pannvatten och förorenat kondensat ger också upphov till beläggningar med överföringseffekt som resultat. Till skillnad för de spädvattenanläggningar som har en effektiv avskiljning av organsikt material via RO-filter (omvänd osmos) kombinerat med nymassefilter blandbädd eller CDI/EDI ger låg halt av TOC.

Analysatorerna som sitter i dessa anläggningar kan mäta utan nämnvärd tillväxt av beläggningar i reaktionsspiralen. Överföringseffekten kan hållas på en relativt låg nivå under längre tider. 2-3 år förekommer innan det är dags att byta ut reaktionsspiralen.

### 8.6 Metodik B (har ingen överföringseffekt):

Provlösningen införs direkt till ett reaktionskärlet med självtryck alternativt med en peristaltisk slangpump. Reagenserna tillförs analysen satsvis via mikropumpar eller peristaltiska slangpumpar. Hög volym prov i förhållande till reagenserna, minimerar riskerna för fel genom onoggrannhet i reagensdoseringen från pumparna.

**Den väsentliga skillnaden mellan metodik A och B, är att reagenserna inte kommer i kontakt med varandra eller provet förrän i själva reaktorn. Därmed behövs ingen fördröjningsspiral där beläggningar kan bildas.**

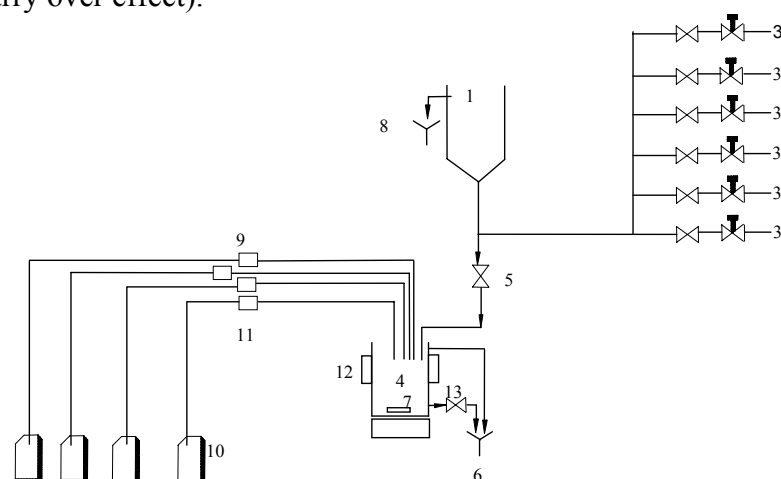
Provet kommer nu till reaktorkärlet där effektiv avluftning sker mot atmosfär via omrörning och temperaturregulering (värmare) innan reagenstilltsatsen startar. Första reagenstilltsats tillförs direkt in i reaktorkärlet utan att komma i kontakt med provet på vägen.

Den lösliga kisel i provet reagerar nu med molybdatet och bildar kisel-molybdat.

Reaktionshastigheten för denna komplexbildning är relativt långsam. Det är därför nödvändigt att låta reaktionsblandningen reagera, **blandningen reagerar direkt i reaktorn utan omvägen via en reaktionsspiral** och det **tar 5 minuter** för att tillförsäkra en god reaktion. Därefter tillsätts oxalsyra till provblandningen för att förhindra påverkan av fosfat och att på samma gång ytterligare intensifiera färgningen. Efter en reaktionstid på 30 sekunder i reaktorn tillsätts reducermedlet (järnsulfat\* eller motsvarande) till provblandningen. Den påföljande reduktionen till molybdenblått försiggår 60 sekunders **i samma reaktor**. Blandningen är nu klar för fotometrisk analys som görs direkt i reaktor eller alternativt för vissa tillverkare förs till en separat fotometer, försedd med en cell, där den optiska absorptionen av lösningen mäts vid en våglängd på 820 nm. Efter att analysen är slutförd påbörjas en omfattande sköljprocess där reaktionskärlet dvs. reaktor tillsammans med fotometer sköljs upprepade gånger med nästkommande prov.

Den omfattande sköljprocessen av reaktionskärlet möjliggör mätning av prover med mycket stora koncentrations skillnader, 1000 ppb (pannvatten) ner till 2 ppb (matarvatten) med en svarstid på 9,5-10 minuter. Se kapitel 8.11 för jämförelse av svarstiden mellan de olika metodikerna.

Det finns minst två fabrikat som är designade för att undvika detta fenomen känt som "överföringseffekt" (carry over effect).



Figur 7: Mätprincip för analysator med metodik B

### 8.7 Sammanfattning av orsaker till underhållet för metodik A

Mätprincipen för kisel är en komplex våtkemisk analys där mycket kan gå fel. Dessutom tar det lång tid att felsöka, då svarstiderna är långa.

Orsaken till en del problem kan delvis förklaras av personalbyten, personal som slutar eller får andra arbetsuppgifter. Den nya personalen får inte alltid utbildning. I dessa lägen är det motiverat och lönsamt med en utbildning.

Överföringseffekten (minneseffekten) orsakas av att prov och reagensblandning har kontakt med en stor kontaktyta av slang i en reaktionsspiral. Slangens invändiga slemartade beläggningar fungerar som en tvättsvamp, som fångar upp blåfärgningen från reaktionen. Vid höga mätvärden blir färgningen starkare och det blir svårt att skölja ur färgningen. Det kan i svåra fall ta mer än timmes tid att skölja bort all färgning efter ett högt mätvärde (100-500 ppb). Reaktionsspiralen utsätts i vissa applikationer för tillväxt av beläggning (organisk tillväxt, partiklar och andra föroreningar från provet). När överföringseffekten blivit för stor kommer det att påverka kalibreringen som då ger felaktiga mätresultat.

Peristaltiska slangpumpar är idealiska för att pumpa små volymer, men de kräver underhåll. Pumpslangen måste bytas, och ibland uppstår problem här. Magnetventilers ventilmembran kräver underhåll eller utbyte p.g.a. en tendens till att membranen kan torka ut, partiklar kan fastna. Detta kan leda till otäta magnetventiler.

Orena eller felaktiga reagenser och kalibreringslösningar förekommer emellanåt. Det är därför mycket viktigt att instruktioner och metoderna för beredning av reagenser efterföljs noggrant. Det kemiska underhållet efterföljs inte alltid enligt schema för förebyggande underhåll och periodisk kontroll. Vilket kan leda till att reagensdunkar, kalibreringsbehållare och slangar får bakterietillväxt.

### 8.8 Hur kan underhållet minskas på analysatorer med metodik A?

Genom att följa de rekommendationer och förebyggande underhåll som leverantören ger via utbildningar, underhållsschema och dialoger med användarna. Ett viktigt förebyggande underhåll som flera leverantörer rekommenderar är en rengöringsprocedur av samtliga slangar vid varje reagensbyte. Dvs att ett rengöringsmedel får skölja genom samtliga slangar för att avlägsna ev. beläggningar som bildats under perioden.

Ett tidigare problem med organisk tillväxt i slangar och reagensdunkar har **förbättrats markant** via meddelanden om förebyggande konserveringsmedel och rengöring av reagensdunkar med diskmedel (innehållande biocid). Genom att använda medel mot tillväxt i de två sista reagenserna kan bakterietillväxt förebyggas. Att vid avställning av kiselsyraanalysatorn inför längre driftstopp och säsongsstopp skölja ur samtliga slangar med rekommenderat rengöringsmedel och sedan fylla upp dessa med destillerat vatten med en tillsats av biocid. Denna konservering av analysatorns våtdel motverkar tillväxt i slangar under stilleståndet av analysatorn.

### 8.9 Är nyare produktlösningar för kisel mindre underhållskrävande?

Intervjuer utfördes av användare med erfarenhet av både gammal analysator med metodik A, jämfört med ny analysator med metodik B. På frågan hur mycket uppskattningsvis det procentuella underhållet är på en ny analysator (metodik B) jämfört med gammal analysator (metodik A), så var den spontana uppskattningen att underhållsinsatsen var 20 %, 25 %, 50 % och 90 % av underhållet för den gamla analysatorn.

De användare som tidigare haft mycket problem med ett intensivt underhåll hade minskat underhållet till mindre än hälften. Och deras erfarenheter var att underhållet numer var enkla rutinåtgärder utan problem.

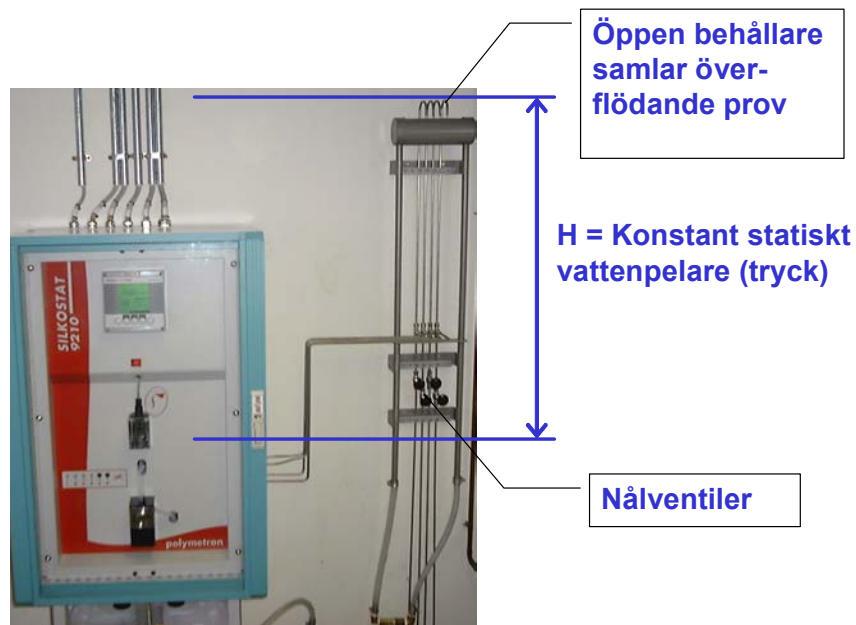
### 8.10 Hur får man fram ett konstant flöde till multikanal analysatorer?

I rapporten "Representativ provtagning", Matarvattenkonferensen 2003, behandlas detta under rubriken "Provtagningsbehandling och provtagningskomponenter" (rapporten kan hämtas på <http://www.oleinitec.se>).

Tryckregleringsutrustning måste vara konstruerad för att bibehålla ett konstant flöde till analysatorerna under normal drift, igångkörning eller vid belastningsförändringar. Av den mängd med tryckregleringsutrustningar som förekommer, behandlas här den enklaste typen, passande multikanal analysatorer t.ex. för kiselsyra och natrium.

**Utrustning för konstant fallhöjd (överströmning)** har framgångsrikt använts för att förse givare och analysatorer med prov. Denna utrustning använder atmosfärstrycket för flödesreglering och har en konstant fallhöjd. Omedelbart uppströms av analysatorn, sitter ett vertikalt rör placerat med en nålventil på någondera av sidorna och ger en 0,5 till 3 meter statisk vattenpelare. En öppen behållare är placerad på toppen av det vertikala röret som har till uppgift att samla det överflödande vattnet. Det överflödande vattnet kan föras till avlopp eller helst kan det återföras in i vatten & ångcykeln. Utrustning med konstant fallhöjd (överströmning) inkluderas eller byggs ibland in vid leveranser av analysatorer. Deras stora fördel är att de är tillförlitliga och kan användas för flera analysatorer t.ex. för kiselsyra och natrium. En primär nackdel är att de inte kan ge något stort ingångstryck och kan därför inte användas för analysatorer som kräver ett tryck på 0,3-1,5 bar.

#### Utrustning för konstant fallhöjd (överströmning)



Figur 8: Analysator med utrustning för konstant fallhöjd (överströmning)

## 8.11 Svarstid för 3 olika modeller

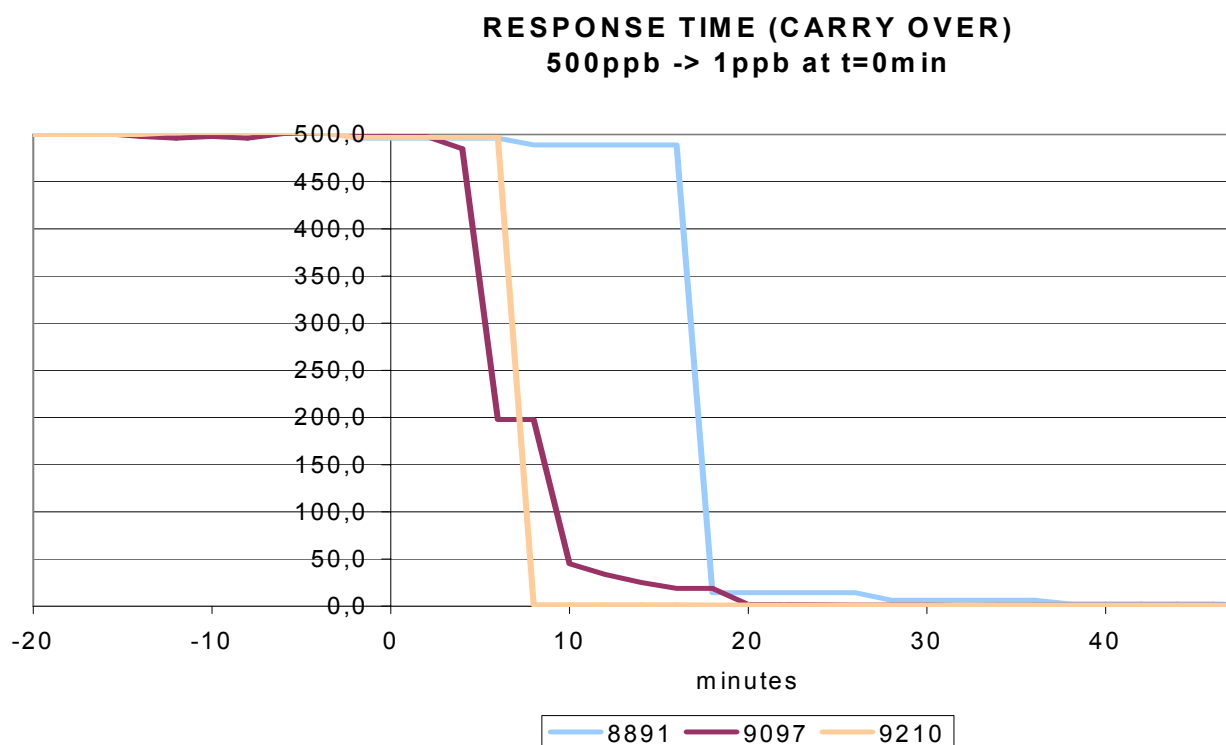
Svarstiden i samband med överföringseffekten varierar mellan olika modeller av kiselsyranalysatorn. Nedanstående graf visar svarstiden för 3 olika modeller.

### Analysator med överföringseffekt:

- **Blå kurva:** Multikanal analysator (1-6 kanaler) utrustad med reaktionsspiral (metodik A). Denna analysator har en diskontinuerlig mätning av kisel, dvs. att provflödet går kontinuerligt genom analysatorn, men mätvärdet tas in var 10:e minut.
- **Röd kurva:** 1-kanals analysator utrustad med ett antal reaktionskammare (metodik A). denna analysator mäter kontinuerligt kiselhalten för att indikera snabba förändringar.

### Analysator utan överföringseffekt:

- **Gul kurva:** Multikanal analysator (1-6 kanaler) utrustad med reaktorkärl (metodik B). Analysatorn mäter satsvis var 9,50 minut.



Figur 9: Svarstid/överföringseffekt på 3 olika modeller

## 8.12 Signalstabiliteten för 3 olika modeller

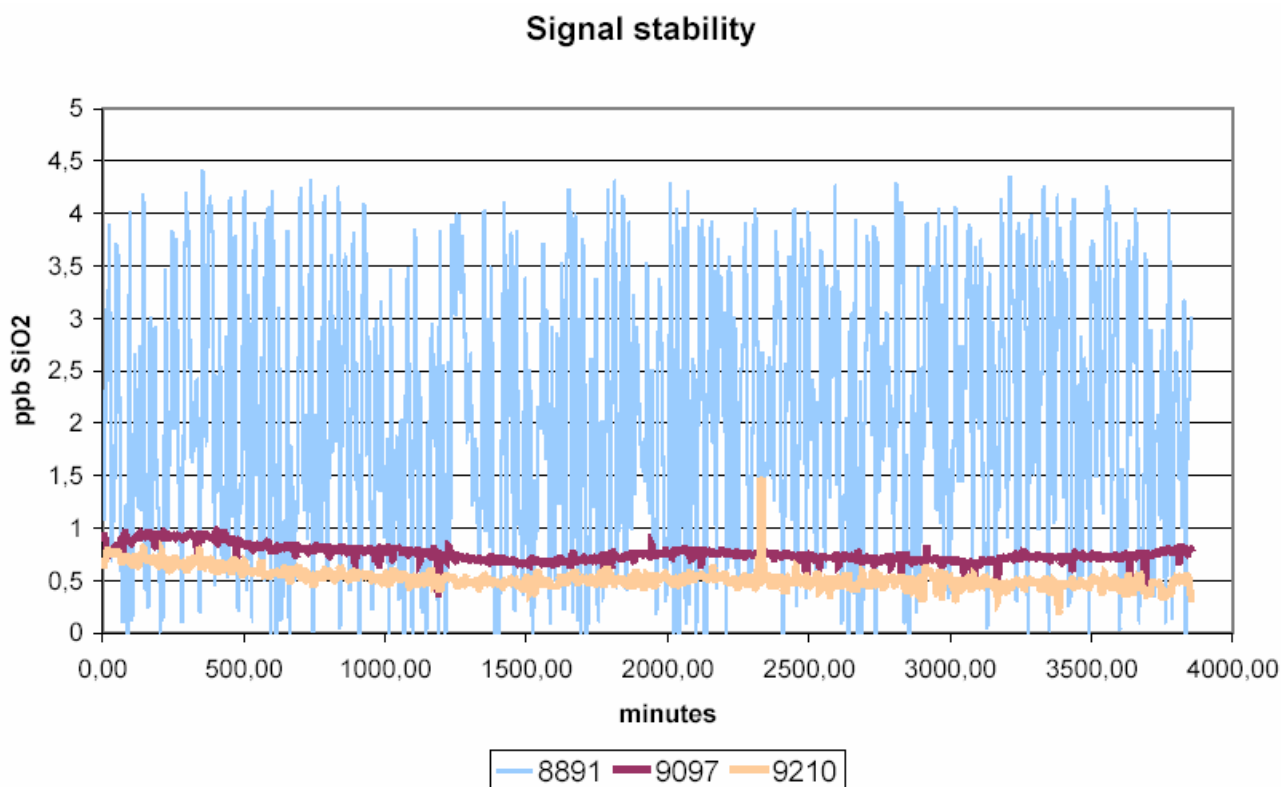
Signalstabiliteten varierar mellan olika modeller av kiselsyranalysatorer. Nedanstående graf visar signalstabiliteten för 3 olika modeller.

### Analysator med överföringseffekt:

- **Blå kurva:** Multikanal analysator (1-6 kanaler) utrustad med reaktionsspiral (metodik A). Denna analysator har en diskontinuerlig mätning av kisel, dvs att provflödet går kontinuerligt genom analysatorn, men mätvärdet tas in var 10:e minut. Variationer i reagensdosering, temperatur och överföringseffekter är några faktorer som påverkar analysatorns signalstabilitet (variationer i mätvärden 0 - 4.5 ppb, medelvärde 2 ppb).
- **Röd kurva:** 1-kanals analysator utrustad med ett antal reaktionskammare (metodik A). Denna analysator mäter kontinuerligt kiselhalten för att indikera snabba förändringar. Stabila mätvärden p.g.a. ingen provväxling, vilket gör att mätvärden och temperatur är stabila. Mätvärden ligger stabilt mellan 0,5-1 ppb (kalibreringsmetod med 2 lösningar gör att mätvärdena blir lägre)

### Analysator utan överföringseffekt:

- **Gul kurva:** Multikanal analysator (1-6 kanaler) utrustad med reaktorkärl (metodik B). Analysator mäter satsvis var 9,50 minut. Ingen påverkan av temperatur, luftbubblor. Mätvärden ligger stabilt mellan 0,5-0,7 ppb (ny kalibreringsmetod som kompenserar för kiselföreningar i reagenskemikalierna gör att mätvärdena blir låga)



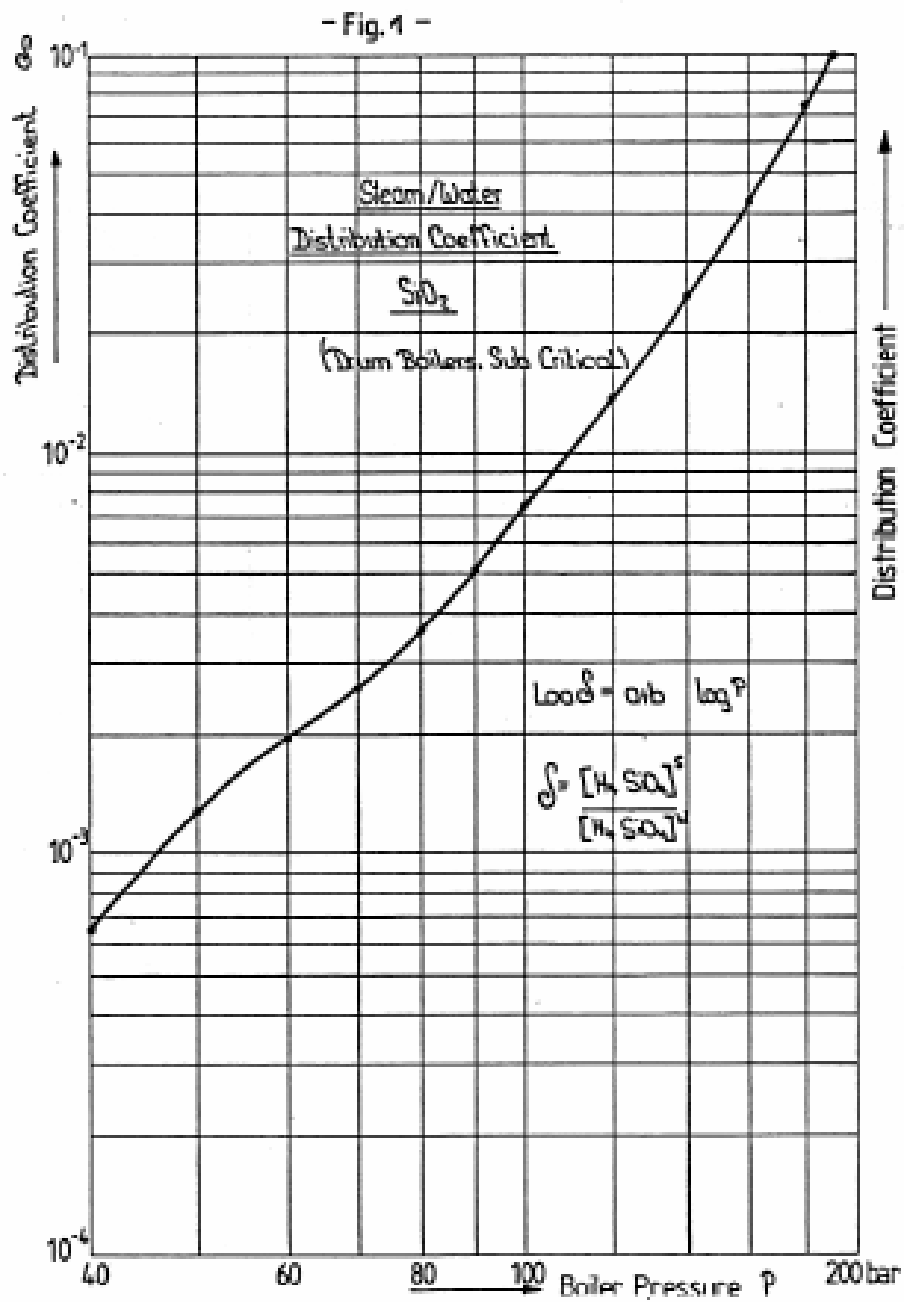
Figur 10: Signalstabiliteten för 3 olika modeller



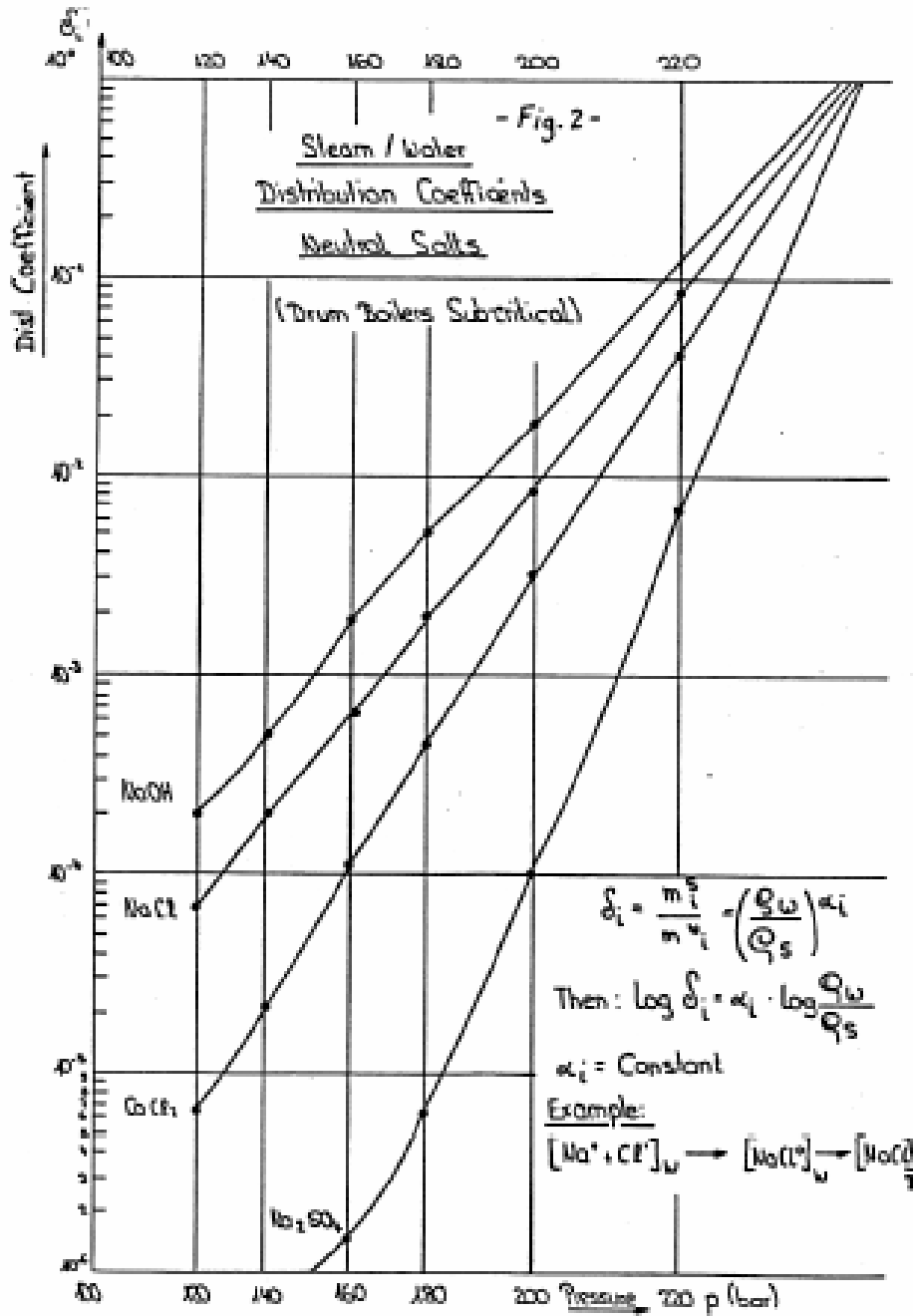
Figur 11: Handprover kan idag utföras på de flesta fabrikat/tillverkares nya analytatorer.

## 9 KÄLLFÖRTECKNING

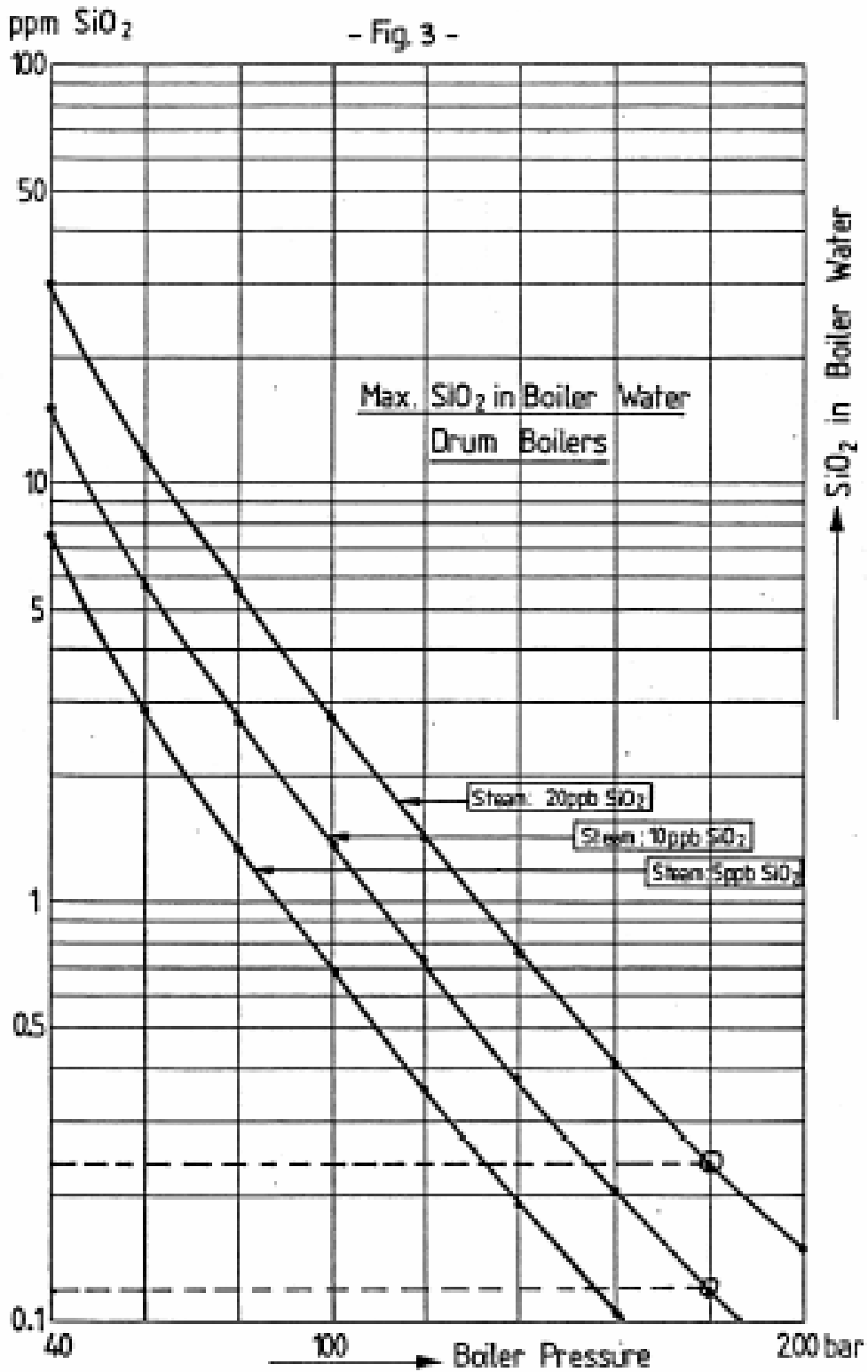
1. Nyrnberg, D "Vilken personalinsats kräver kontinuerliga analysinstrument i praktiken?" ÅF's Matarvattensymposium, november 1996
2. Hellman Mats – Bästa möjliga övervakning av vattenkemin i anläggningar med ångturbin, Värmeforsk 893, November 2004
3. Bjurström H, Carlsson B, Handbok i vattenkemi för energianläggningar, Värmeforsk 729, April 2001.
4. Chemische Mess- und Analystechnik, Polymetron, 1988
5. Silkostat Evolution & Comparison – Rev.B – October 2002



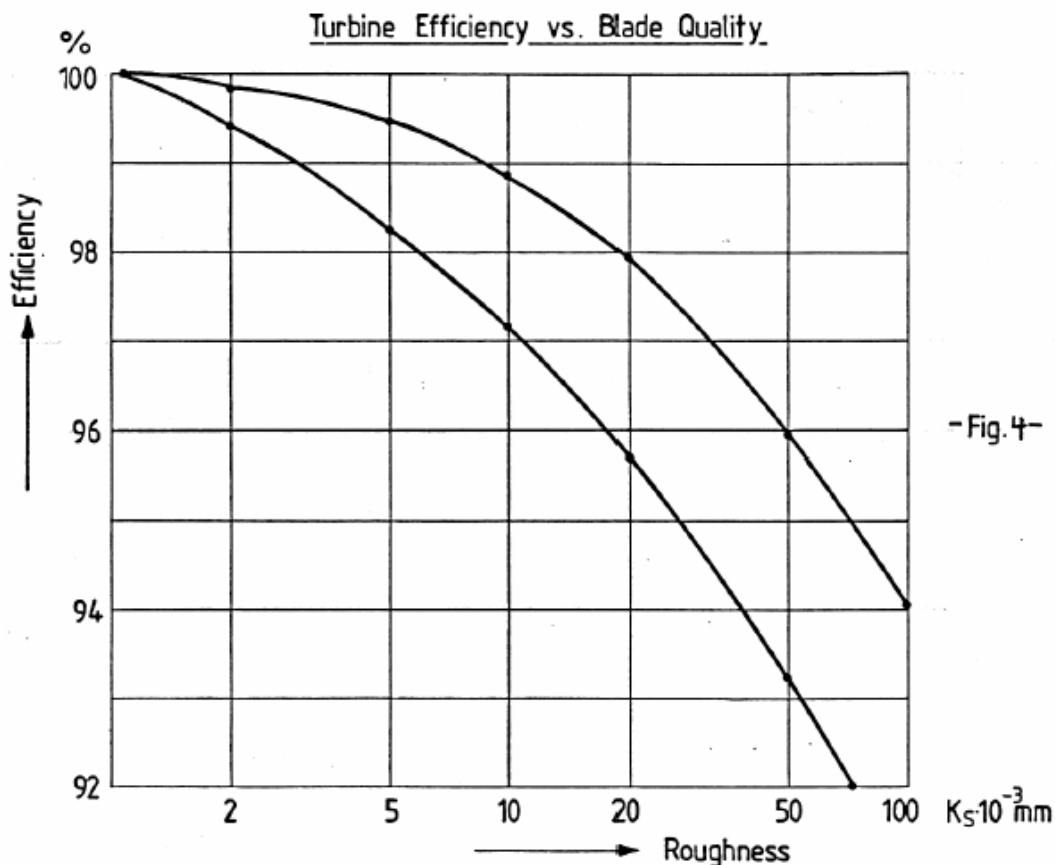
Figur 1:



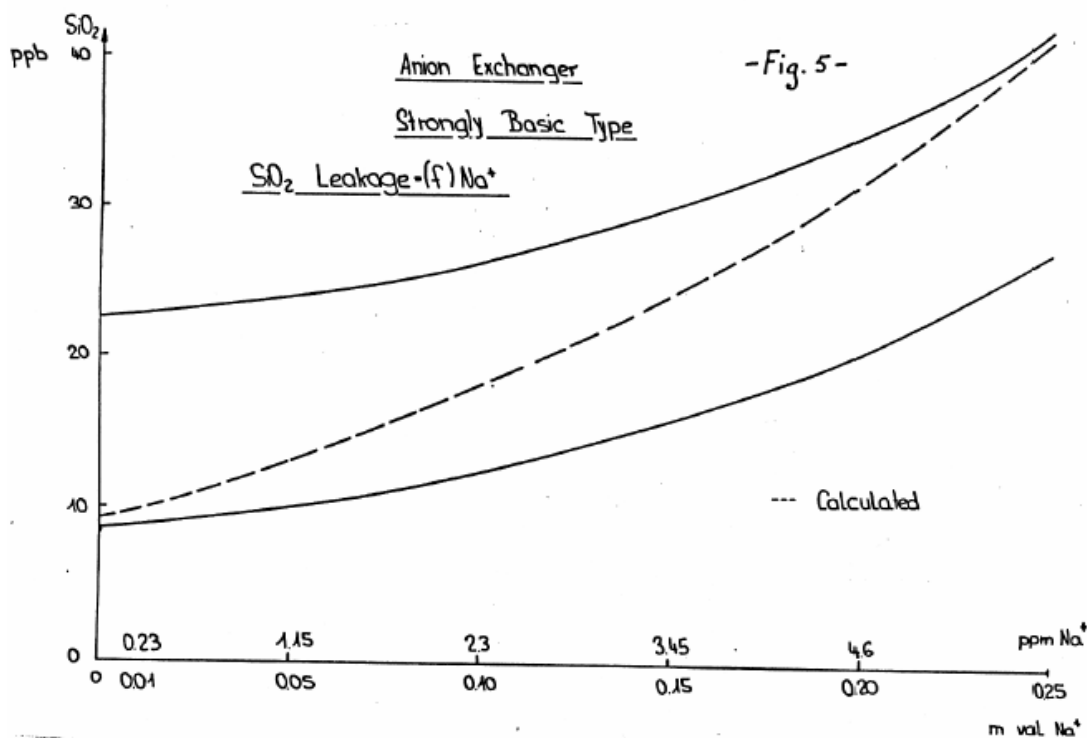
Figur 2:



Figur 3:



Figur 4:



Figur 5: