

Utfärdare  
Dirk Nyrnberg  
Till  
ADV-kemi vårmöte onsdag den 27 april 2005

Telefon  
08-636 24 02

*Underhåll på analysinstrument:*  
**Vilken personalinsats kräver  
kontinuerliga analysinstrument  
i praktiken?**

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

## **SAMMANFATTNING**

De senaste åren har underhållet på analysinstrument för vatten & ångcykeln varit ett återkommande tema i matarvattensammanhang. Denna rapport är ett försök att sammanställa en överblick på hur omfattande personalinsatserna verkligen är på analysinstrumenten för kontinuerlig mätning.

I många pannanläggningar har kraven höjts på effektivare drift och organisation, och det finns fortfarande utrymme för effektivisering på analysidan. Personal lägger fortfarande ned mycket tid på enkla, manuella rutinanalyser som lätt kan ersättas med kontinuerliga analysinstrument. Många anläggningar på kraftvärmesidan har å andra sidan ofta en mycket väl utbyggd on-line analys jämfört med industripannor. Denna rapport behandlar personalinsatserna på de vanligaste parametrarna och orsaken bakom varför kiselsyra och pH-mätning är två av de mest underhållskrävande analyserna. Underhållet presenteras tillsammans med ett resonemang om nackdelarna och orsakerna på varför de gamla systemen är mer underhållskrävande jämfört med nyare produktlösningar som beräknat pH. Rekommendationer på hur nyare produktlösningar kan minska underhållet på gamla pH-mätare inkluderas.

Innehållsförteckning	Sida
1 INTRODUKTION.....	3
1.1 ÖKADE KRAV PÅ VATTENKVALITET, SÄKERHET OCH EFFEKTIVITET .....	3
2 VAD KRÄVS FÖR ETT VÄL FUNGERANDE ANALYSSYSTEM? .....	4
2.1 REPRESENTATIV PROVTAGNING .....	4
2.2 PROVTAGNINGSMODULER/PANELER.....	4
2.3 SÄKERHETSUTRUSTNING.....	4
2.4 SÄKERHET I PROVTAGNINGSRUM .....	5
2.5 ÅTERVINNING AV PROVTAGNINGS- OCH DRÄNAGEVATTEN.....	5
2.6 UNDERHÅLLSBEHOV .....	5
2.7 PROVTAGNINGSRUM.....	6
3 VAD KAN MAN SOM ANVÄNDARE KRÄVA AV SIN LEVERANTÖR?.....	7
4 HUR MYCKET TID LÄGGER ANVÄNDARNA NED PÅ UNDERHÅLL OCH DRIFT? .....	8
5 VAD BESTÅR UNDERHÅLLET AV? .....	9
6 TIDSDIAGRAM .....	9
7 SAMMANFATTNING AV PERSONALINSATSEN .....	13
8 DE MEST UNDERHÅLLSKRÄVANDE ANALYSERNA KISEL OCH pH .....	14
8.1 ALLMÄN BESKRIVNING AV MÄTPRINCIPEN FÖR KISEL .....	14
8.2 KEMIN.....	14
8.3 INKOMMANDE PROVFLÖDE TILL KISELANALYSATORN.....	14
8.4 METODIK A (HAR OFTA PROBLEM MED ÖVERFÖRINGSEFFEKT): .....	15
8.5 PROBLEMSTÄLLNING METODIK A:.....	16
8.6 METODIK B (HAR INGEN ÖVERFÖRINGSEFFEKT): .....	17
8.7 SAMMANFATTNING TILL ORSAKER TILL UNDERHÅLLET .....	18
8.8 HUR KAN UNDERHÅLLET MINSKAS PÅ ANALYSATORER MED METODIK A? .....	18
8.9 KRÄVER NYARE PRODUKTLÖSNINGAR FÖR KISEL MINDRE UNDERHÅLL?.....	18
8.10 HUR FÅR MAN FRAM ETT KONSTANT FLÖDE TILL MULTIKANAL ANALYSATORER?.....	19
9 GÅR DET ATT MINSKA UNDERHÅLLET PÅ PH-MÄTNINGEN?.....	21
10 Vad gör man med tid som man får över p.g.a. kontinuerligt mätande analysinstrument? .....	23
11 FRAMTIDSVISIONER? .....	24
12 KÄLLFÖRTECKNING .....	24

## 1 INTRODUKTION

### 1.1 Ökade krav på vattenkvalitet, säkerhet och effektivitet

#### **Analysinstrumentering för pannanläggningar inom kraftvärmeindustrin och större industripannor ( $\geq 60$ bar).**

Utöver ökade krav på vattenkvaliteten i anläggningar har också kraven höjts på effektivare drift och organisation, vilket kan inkludera följande:

- personalkostnader
- miljö
- säkerhet
- driftkostnader (reparation och underhåll)
- standardnivå
- kunskapsnivå (utbildning)
- kvalitetssäkring (spårbarhet)
- dokumentering/uppföljning av analys
- tillgänglighet

Speciellt i nya kompakta pannanläggningar med högre tryck och temperatur

Med andra ord ökade krav på produktivitet och kvalitet.

För att hålla denna höga nivå krävs det att anläggningens utrustning för vatten- och ångcykeln och vattenrening ska vara av hög standard, samt att det finns möjlighet till kontroll och uppföljning genom vattenanalyser.

I många pannanläggningar finns det utrymme för effektivisering på analysidan. Man lägger fortfarande ned mycket tid på enkla, manuella rutinanalyser som lätt kan ersättas med kontinuerliga analysinstrument. Detta gäller i första hand industripannor till skillnad mot kraftverk och kärnkraftverk som ofta har mycket väl utbyggd on-line analys.

Jämför man kostnader för drift och investering av kontinuerliga analysinstrument med sina personalresurser, är det ofta en mycket god lönsamhet i investeringen, även på kort sikt. Viktigt i beräkningen är inte bara att ta med sparade personalresurser utan också att skydda anläggningens värde och kostnader för driftstörningar/produktionsstopp m.m.

Kontinuerliga analysystem ger löpande information 24 timmar om dygnet. Detta innebär möjlighet att få fram trendkurvor, historik, momentanvärden som ger ökad kunskap om processen. Personalen (kemi, drift) kan vidareutveckla sitt arbete genom att ersätta enkla, manuella rutinanalyser med intressantare och viktigare arbetsuppgifter som t.ex. utvärdering av analysresultat, processoptimering, (kemikalieförbrukning, minskad bottenblåsning m.m.), förhindra och förebygga driftstörningar, vidta åtgärder vid driftstörningar m.m.

Kontinuerliga analysystem ger också möjlighet till automatisering av styrning/reglering av kemikaliedosering, totalavsaltning, bottenblåsning mm.

## 2 VAD KRÄVS FÖR ETT VÄL FUNGERANDE ANALYSSYSTEM?

### 2.1 Representativ provtagning

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

### 2.2 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 för ett 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 avlägsnas, underhållas eller kalibreras utan störas av närliggande rördragning och rör.

Luften i provtagningsrummet bör vara filtrerad och hålla ett lätt övertryck för att hålla damm nivåerna 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.

### 2.3 Säkerhetsutrustning

För personsäkerhet utrustas provtagningspanelerna med säkerhetsutrustning för att skydda personal och analysatorer mot höga temperaturer och tryck. Det förekommer tex att kylvatten pumpas av någon anledning får spänningsbortfall. Då går inte kylvatten längre genom kylarna men flödet av ökyld 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 kylvatten temperaturer, otillräckligt kylvattenflöde, bristning i kylvatten slingan 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 tex 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, före orsaken av tillslaget har åtgärdats.

## 2.4 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 högenergioprover som tex 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 kylvatten bortfall) 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.

## 2.5 Återvinning av provtagnings- och dränagevatten

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

## 2.6 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.

## 2.7 Provtagningsrum

Lämpligt provtagningsystem är en förutsättning för en god funktion hos analysinstrumenten. Ur underhållssynpunkt är det viktigt att on-line analyserna är samlade, helst i ett gemensamt rum, "provtagningsrum", där samtliga vattenanalyser görs.

Det är också viktigt med en bra arbetsmiljö för personalen som sköter analysinstrumenten, provtagningsrum med väl tilltagen yta, god ventilation och låg bullernivå.

Ett skräckscenario är när instrumenten är utlokaliserade på olika platser i anläggningen: hög bullernivå, varm och fuktig miljö, frekvent vätskespill, trånga utrymmen, dammig och dålig miljö. Ja, där kan ingen förvänta sig att personalen sköter drift och underhåll klanderfritt.

Våra erfarenheter visar att bra arbetsmiljö ökar chansen till många års förträfflig och bekymmersfri drift.

Exempel på ett sådant lämpligt provtagningsrum, ENA Kraft AB.

Den totala personalinsatsen för samtliga analysinstrument är 2 timmar/vecka.

Bilder från provtagningsrum, ENA Kraft AB.



Bild:

1. Provtagningsmodul och analysmodul



Bild:

2. Analysmodul (baksida)

### 3 VAD KAN MAN SOM ANVÄNDARE KRÄVA AV SIN LEVERANTÖR?

- ✎ Bruksanvisningar på svenska.
- ✎ Underhållsschema för varje instrument.  
Se exempel bilaga underhållsschema: Förebyggande underhåll och periodisk kontroll.
- ✎ INFO - meddelanden skickas ut om applikationstips, nyheter, uppgraderingar m.m.  
Se exempel bilaga: INFO - blad.
- ✎ Uppföljning via telefon och regelbundna besök.
- ✎ Kunnig personal med god serviceanda, praktiska och teoretiska kunskaper av processanalys.
- ✎ Utbildning i samband med igångkörning
- ✎ Support, serviceorganisation, reservdelslager m.m.
- ✎ Ett väl dokumenterat kvalitetssystem. T.ex. kvalitetshandbok enligt SS-EN ISO 9001.
- ✎ Pålitliga leveranstider.

## 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, men vår erfarenhet är 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. För 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: - Gäller tex konditioneringsreagens för natrium- och hydrazin-analysator  
- Reagenser för kiselsyra-analysator  
- Katjonbytesmassa för sur konduktivitet
- Reagenser: - Tillredning av reagenser och kalibreringslösningar för analysator
- Kalibreringar: - Kalibreringar görs på samtliga analysinstrument med varierande intervaller, flera av instrumenten har dock automatisk kalibrering
- Förebyggande underhåll: - Byte av delar innan problem uppstår t.ex. 1 ggr/år
- Mätvärdet: - Verifiera att mätvärdet stämmer (kontroll mot manuella analyser)

## 6 TIDSDIAGRAM

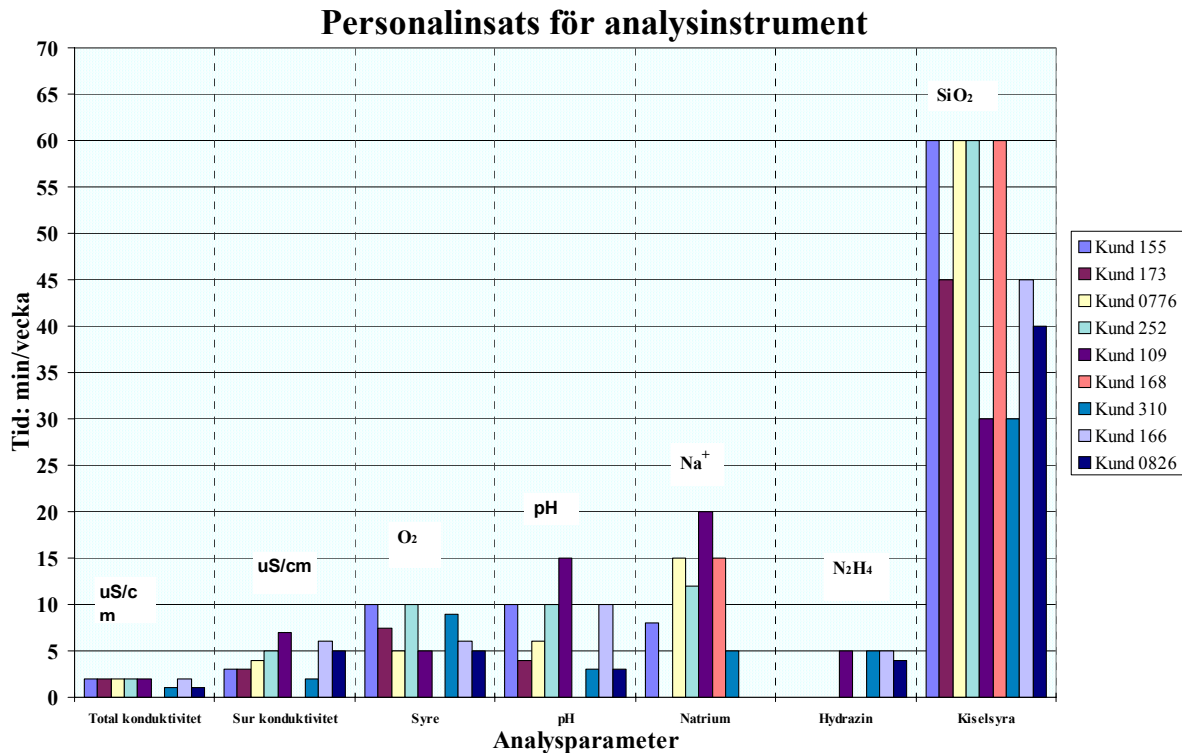
Tidsdiagrammen visar hur mycket tid de olika användarna lägger ned på underhåll och drift.

### 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>)

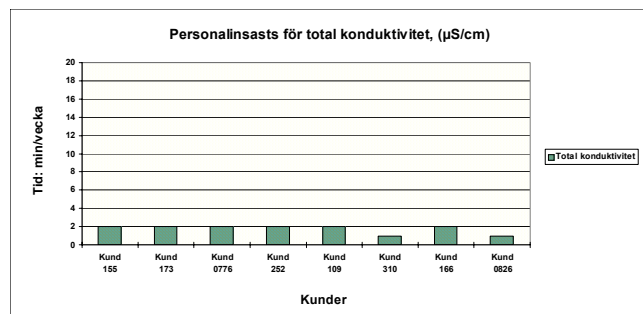
## Samtliga analysparametrar

Presentation av samtliga analysparametrar visar skillnaderna mellan dessa. Observera att personalinsatsen för kiselsyra-analysatorn avviker markant.



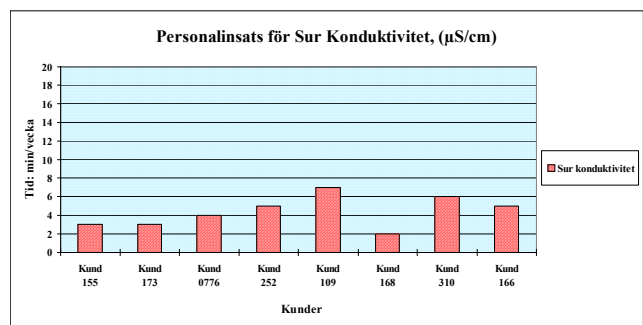
### Total konduktivitet

Personalinsatsen för de olika användarna är < 2 minuter/vecka.



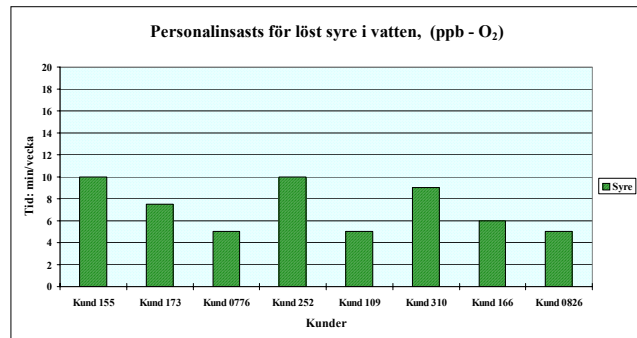
### Sur konduktivitet

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 2-7 minuter/vecka. Ett byte av jonbytesmassa tar mellan 5-15 minuter, detta görs 2-6 ggr/år beroende på koncentration av alkaliseringsmedel (t.ex. ammoniak) och föroreningar (t.ex. kondensat inläckage) samt flödet genom jonbyteskolonnen. Normalt för kraftverk är mellan 2-4 minuter/vecka.



### Löst syre i vatten, (O<sub>2</sub> - ppb)

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 5-10 minuter/vecka. Beroende av modelltyp kan olika kalibreringsmetoder användas.

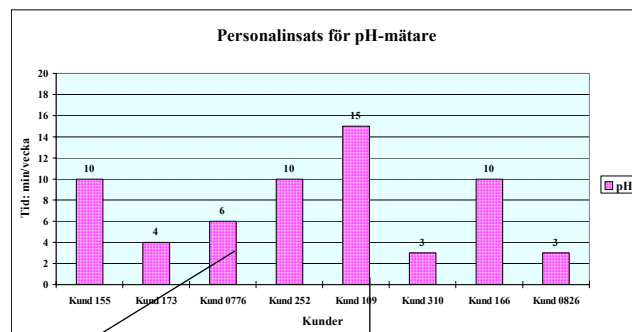


**Kalibreringsmetod:** Manuellt i luft  
Automatiskt med elektrokemiskt tillskott direkt i provströmmen

**Membranbyte:** 1-2 ggr/år

### pH-mätare

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 3-15 minuter/vecka, detta är beroende av vilket kalibreringsintervall man har valt. Normalt kalibreringsintervall är 1 ggr/månad.



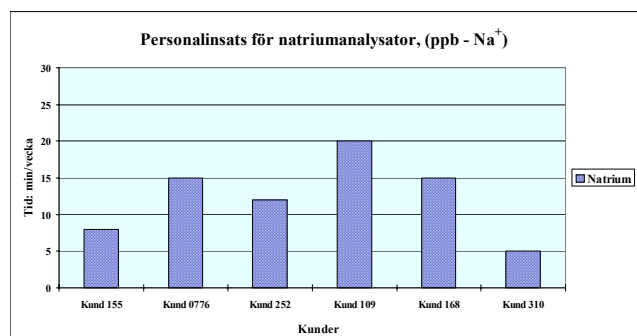
Medelvärde för de olika användarna är 7 min/vecka

En av användarna gör kalibrering 4 ggr/ månad, vilket ger 15 min/vecka.

### Natriumanalysator, (Na<sup>+</sup> - ppb)

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 5-20 minuter/vecka. Beroende av modelltyp kan olika kalibreringsmetoder användas.

**Kalibreringsmetod:** Kalibreringspatroner,  
Automatisk med standardlösning



**Utbyte av reagens:** 1-4 ggr/månad beroende av ammoniak eller DIPA

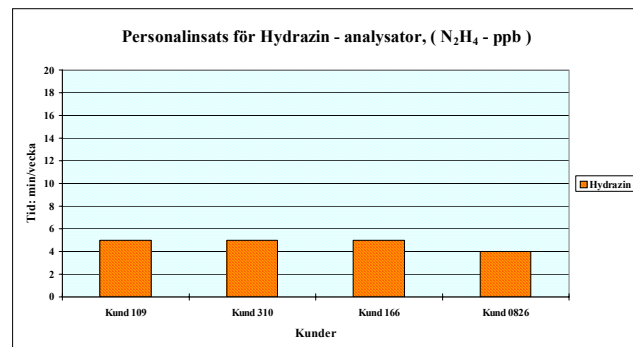
**Filter:** Kontroll och ev. byte 1 ggr/vecka

## Hydrazinanalysator, (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - ppb)

Personalinsatsen för de olika användarna varierar mellan 4-5 minuter/vecka.

**Utbyte av reagens:** 1-2 ggr/månad

**Filter:** Kontroll och ev. byte 1 ggr/vecka



## Kiselsyraanalysator, (SiO<sub>2</sub> - ppb)

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.

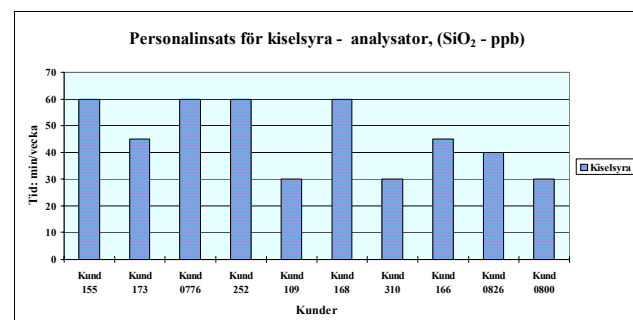
**Kalibrering:** Automatisk med programmerbara intervaller

**Automatisk kontroll av:** Provvatten  
 Reagenslösning  
 Kalibrering  
 Gränsvärden m.m.

**Reagenser:** Byte var 40:e dag

**Pumpslangar:** Byte 2 ggr/år

**Årlig service:** Byte av alla slangar 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

Personalinsatsen för pH-mätning ger ofta ett stort totalt underhåll, då flera användare har minst 1-2 st pH-mätare per block. Tex en användare som hade totalt 16 st pH-mätare hade ett totalt underhåll på ca. 4 timmar per vecka.

### Underhållet per applikation:

Sett ur en annan synvinkel är underhållet på on-line analys av kiselsyra relativt låg. Vid användning av multikanal analysatorer är personalinsatsen per applikation tex 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).

## 8 DE MEST UNDERHÅLLSKRÄVANDE ANALYSERNA KISEL OCH pH

Fortsättningen av denna rapport behandlar just orsakerna bakom varför kiselsyra och pH-mätning är två av de mest underhållskrävande analyserna.

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

### 8.1 Allmän beskrivning av mätprincipen för kisel

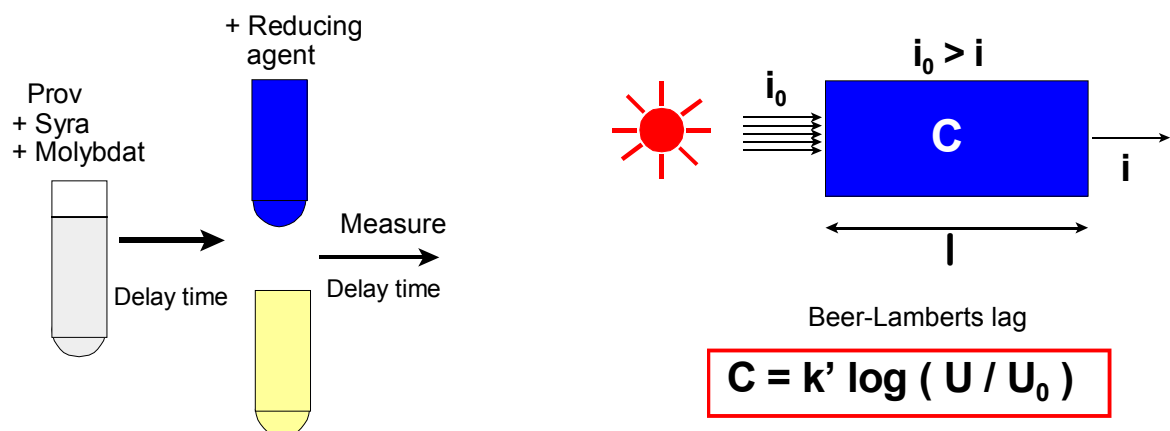
#### 8.2 Kemin

Lösligt kisel reagerar med molybdat och bildar ett gulfärgat 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 känsligt än genom gult kisel-molybdatkomplex.

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

Fosfat, analogt till kisel, kan också producera gult fosfat-molybdatkomplex och, vid tillsats av reducermedel, molybdenblått. Det är möjligt att, inom vissa gränser, att 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.



### 8.3 Inkommande provflöde till kiselanalysatorn

Flertalet analysatorer för kisel kan analysera upp till 6 olika prover, och nyare modeller kan även analysera manuella handprover. 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.

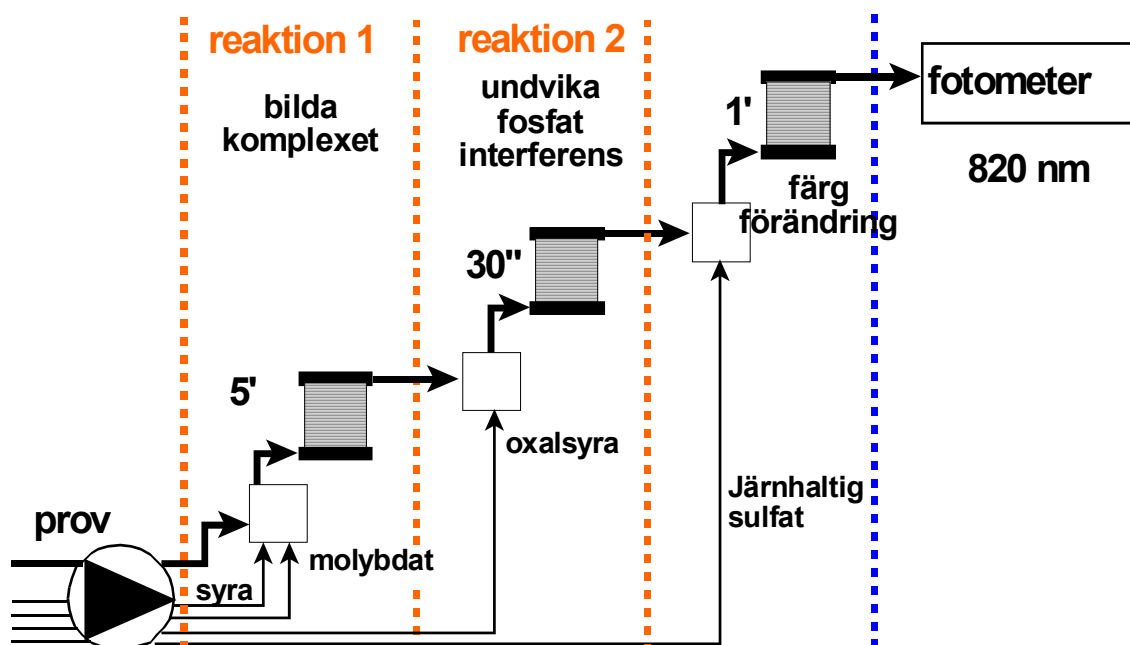
Vidare så varierar metodiken mellan olika tillverkare, men grundprincipen är densamma. Här presenteras två av de vanligaste metodikerna.

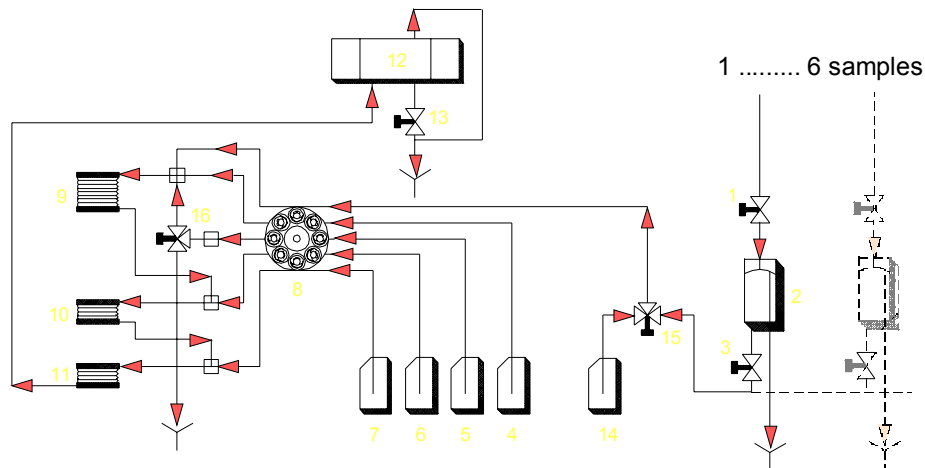
#### 8.4 Metodik A (har ofta problem med överföringseffekt):

Provlösningen införs med en peristaltisk slangpump alternativt med självtryck. Reagenserna tillförs analysen **kontinuerligt eller satsvis** via **peristaltiska slangpumpar** som antingen är flerkanaliga eller separat för varje reagens. Hög 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\***. 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\*, 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 minimera tiden för utbyte av provlösning i cellen och minimerar påverkan på mätningen från förgående prov, detta fenomen kallas för **överföringseffekt**.

\*) Långsam: Flera av tillverkarna har inbyggd värmare 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.

\*) Järnsulfat är praktiskt användbart som reducermedel pga sin stabilitet mot luftoxidering och sin snabba reaktionshastighet med kisel-molybdat.





**MEASURE**

- 1 : Needle valve
- 4 : Sulphuric acid
- 7 : Fe-II reducing agent
- 10 : Delay coil : 30 sec
- 13 : Flow cell drain valve

- 2 : Sample overflow cup
- 5 : Ammonium molybdate
- 8 : 5-channel peristaltic pump
- 11 : Delay coil : 1 min

- 3 : Sample stream valve
- 6 : Oxalic acid
- 9 : Delay coil : 5 min
- 12 : Photometer

**CALIBRATION**

- 14 : Calibration solution (slope)
- 15 : Calibration valve (slope)
- 16 : Calibration valve (zero)

**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 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). I de flesta kisel-syra analyser kommer kiselhalten för matarvatten att "övervärderas" pga kontamination mellan proverna (dvs stark blåfärgning är svår att skölja bort).

Provet sammansättning påverka 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 tex 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.

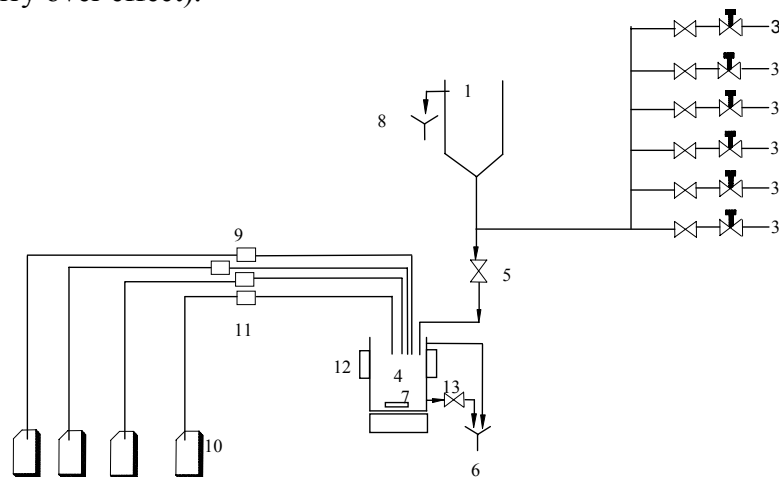
**Den väsentliga skillnaden mellan metodik A och B, är att reagenserna inte kommer i kontakt med varandra eller provet förrän i själva reaktorn. Därmed behövs ingen fördröjningsspiral där beläggningar kan bildas.**

Provet kommer nu till reaktorkärlet där avluftning sker mot atmosfär via omrörning och temperering innan reagenstillsatsen startar. Första reagenstillsats tillförs direkt in i reaktorkärlet utan att komma i kontakt med provet på vägen.

Den lösliga kiseln 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 reaktionsspriral** 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.

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



### 8.7 Sammanfattning av orsaker till underhållet

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 kontakt yta 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 svår 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 pga 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 reagens 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 till 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 hälften. Och deras erfarenheter var att underhållet numer var enkla rutinåtgärder utan problem.

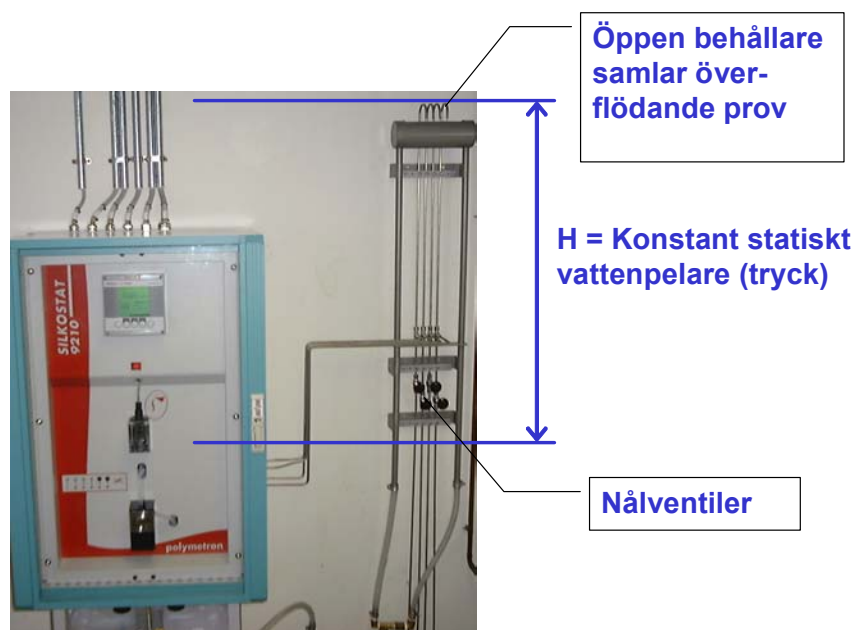
### 8.10 Hur får man fram ett konstant flöde till multikanal analysatorer?

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 som tex kiselsyraanalysatorn.

**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 för ger en 0,5 till 3 meter statisk vattenpelare. En öppen behållare är placerad på toppen av det vertikala röret som har tilluppgift 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 in ibland vid leveranser av analysatorer. Deras stora fördel är att de är tillförlitliga. 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)



## 8.11 Responstid för 3 olika modeller

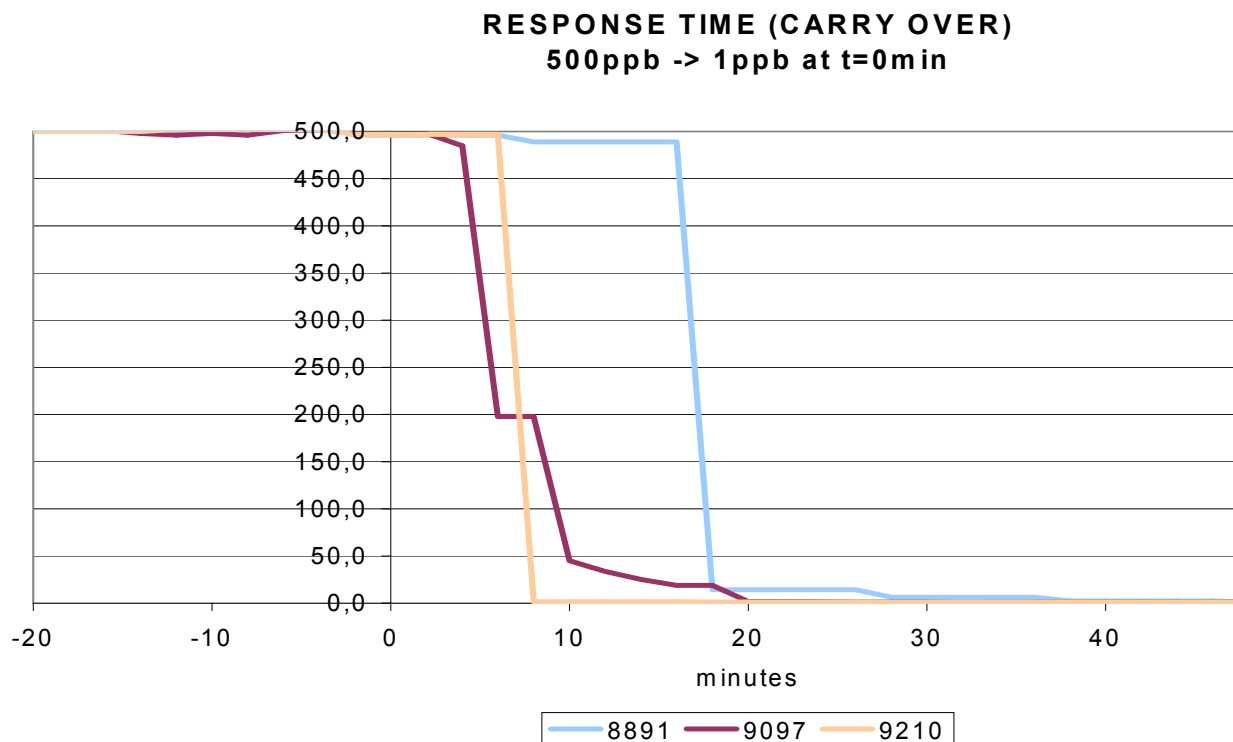
Responstiden i samband med överföringseffekten varierar mellan olika modeller av kiselsyranalysatorn. Nedanstående graf visar responstiden för 3 olika modeller.

### 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 med utrustad med reaktionsspiral (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). analysator mäter satsvis var 9,30 minut.



## 9 GÅR DET ATT MINSKA UNDERHÅLLET PÅ PH-MÄTNINGEN?

Underhållet presenteras tillsammans med ett resonemang om nackdelarna och orsakerna på varför de gamla systemen är mer underhållskrävande jämfört med nyare produktlösningar som beräknat pH. Rekommendationer på hur nyare produktlösningar kan minska underhållet på gamla pH-mätare inkluderas.

Fortsättningen i rapporten som behandlar ovanstående rubrik, lämnas endast ut som åhörarkopior från presentation på ADVs kemi vårmöte onsdag den 27 april 2005, enligt nedan:

### Minska underhåll pH-mätning?

- **Stor underhållsinsats**
  - Många pH-mätare ger totalt mkt underhåll
  - Kalibrering, påfyllning elektrolyt, kontrollera, rengöring, byte av elektroder osv...
- **Osäkerhet**
  - Drift, flödeskänslig, känslig för jonstyrka...
  - Störningskänslig signal: hög impedans (300MΩ)
  - Livslängd pH-elektrod
- **Komplettera eller ersätta?**
  - Total konduktivitet
  - Beräknat pH via total och sur konduktivitet

### Beräknad pH från differentiell konduktivitet

- **Total och sur konduktivitet:**
  - Enligt riktlinjer från EPRI, IEC och VGB standard metod i kraftverk
- **Val av beräknat pH beroende av:**
  - Anläggning
  - Vattenkemi

### Beräknad pH: Följande måste uppfyllas

- Endast ett syra/bas par (alkaliseringskemikalie)
- Föroreningarna i provet huvudsakligen NaCl
- Natriumfosfat, NaOH, morfolin
- Område: 7,5...10,5 pH
  - Beräknat pH
- Valet av beräknat pH beroende av:
  - Vattenkemi
  - Endast ett syra/bas par (alkaliseringskemikalie)
  - Om det är NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> +NaCl eller NaOH

### Beräknad pH från kond.

- **Varning:**
  - Kalkyleringen av beräknat pH är förlitbar på en strikt kontroll av de kemiska förhållanden.
  - Inom dosering av NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> +NaCl eller NaOH
- Beroende av anläggning och vattenkemi
  - Förorening från andra kemiska substanser än de som används för doseringen, kan ge betydande mätfel på kalkyleringen av det beräknade pH.
  - I värsta fall en helt ogiltig beräkning
- **Speciellt CO<sub>2</sub> har en motsatt effekt**

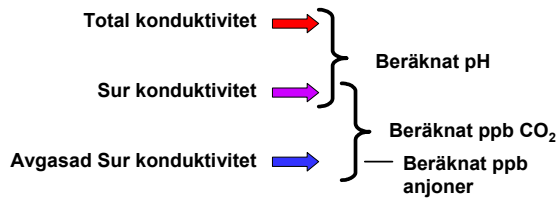
### Källor CO<sub>2</sub> föroreningar

- Driftsättning av panna:
  - CO<sub>2</sub> kan förekomma i provet flera timmar eller flera dagar efter start av pannan
- Nedbrytning av organiska föroreningar
  - Orsakat av genombrott från vattenreningen eller från condensat läckor.
  - Formiat bildas också när organiska föroreningar sönderdelas till organiska syror som ytterligare stör kalkylen för beräknat pH
- Kolföroreningar
  - Alkaliserande aminer som doseringskemikalie kan förorena provet med koldioxid (CO<sub>2</sub>)

### Rekommendationer tillverkaren

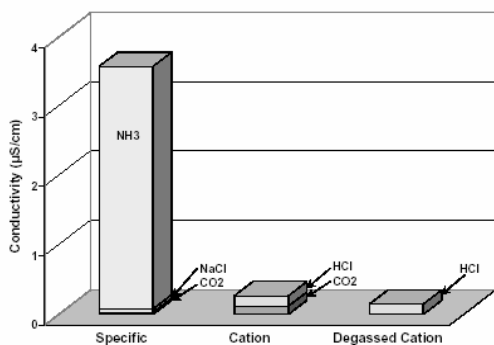
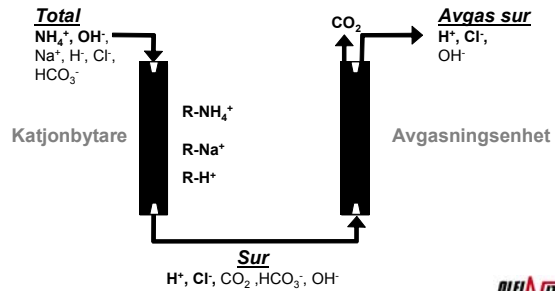
- Oberoende pH-mätning är nödvändig för att bekräfta att korrekta kemiska omständigheter råder för noggrann kalkylering av beräknat pH
- Beräknat pH är olämplig för:
  - AVT system (all volatile chemical treatment)
    - Natriumfosfat, natriumhydroxid och morfolin
  - AVT system med föroreningar
    - Natriumfosfat, natriumhydroxid och morfolin
  - Vid kraftig alkalisk dosering
    - Natriumfosfat, ammoniak och morfolin

## Beräknat pH från konduktivitet

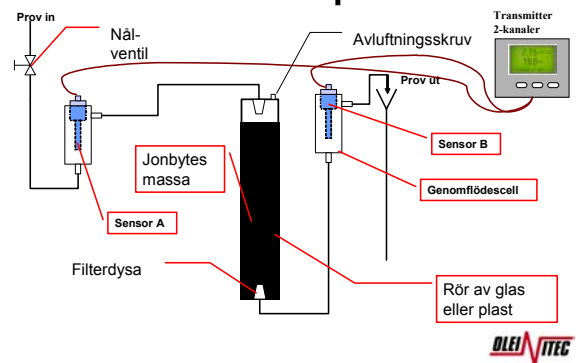


Insignaler från konduktivitet för beräknade parametrar

## Konfiguration konduktivitet

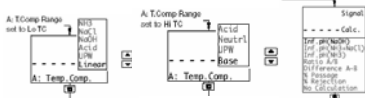
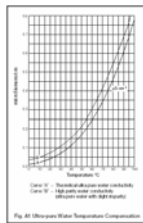


## Hårdvara: Beräknat pH

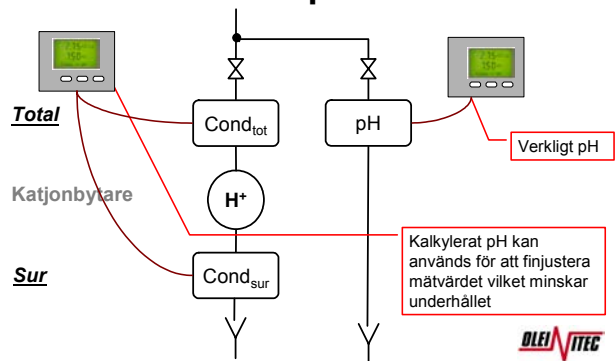


## Mjukvara: Beräknat pH

- Inställningar
- Temperatur kompensering
  - NH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>+NaCl eller NaOH
  - Etanolamin, morfolin



## Konduktivitet + pH



## Mätvärden från transmitter

- Upp till 4 st utsignaler
  - Total konduktivitet
  - Sur konduktivitet
  - Beräknat pH
  - Ammoniak koncentration eller temp.














## Beräknat pH + äkta pH?

- Normalt mkt noggrann mätning
- Kan användas för mkt noggrann 1-punktskal. för pH-elektroden
- Elimineras osäkerheten pH-elektroden
- Kan göras oftare på kortare tid
- I hög grad förbättrar noggrannheten, pålitligheten, diagnostik möjligheten vid processförändringar






## Vad gör man med tid som man får över p.g.a. kontinuerligt mätande analysinstrument?

Detta beror på vilken typ av personal: Lab., drift., instr. samt typ av industri: kraftverk, massa-& pappersindustrin m.m.

### Användarnas egna kommentarer:

-  Kemister vidareutvecklar sitt arbete
-  Nya projekt: optimera processen
-  Personalen mycket mer engagerad än tidigare
-  Bättre kontroll än någonsin tidigare
-  Slipper kontamineringsproblem vid manuella labanalyser
-  Kampanjer: för t.ex. fjärrvärme
-  Om man tog bort analysinstrumenten skulle man vara tvungen att anställa en person
-  Om någon är sjuk eller tillfälligt borta, inga problem! Analysresultaten kommer ändå
-  Man behöver inte nyanställa om verksamheten växer
-  Kontroll under helger och nätter, driften kan lita på instrumenten
-  Underhållet är obefintligt med tanke på de kostnader man har sparat in på drift av anläggningen. Man har undvikit enorma kostnader och höjt säkerheten (sodapanna).

### Övriga kommentarer från användarna:

-  Loggar sina analysvärden flera år tillbaka (dokumentation av anläggningens drift)
-  Ang.trendkurvor: Snabbare och enklare att få ett sammanhang
-  Ang.trendkurvor: Ger en samlad bild sista dygnet
-  Oerhörda värden står på spel
-  Om olika personer tar manuella prover resulterar det i olika värden (låg reproducerbarhet).  
Analysinstrumenten ger alltid samma fel (hög reproducerbarhet)  
Manuella analyser endast en kontroll

## 10 FRAMTIDSVISIONER?

**Vart är vi på väg?  
Vad är det för nyheter som kommer?  
Blir det mer komplicerat / lättskött?**

Mer och mer automatiserade analysinstrument:      automatisk temperaturkompensering  
   automatisk kalibrering  
   automatisk flödeskompensering  
   provflödeskontroll, m.m.  
   automatisk kontroll av kalibreringar m.m.



Utvecklingen av nya analysinstrument går mot lägre investeringskostnader och lägre underhållsbehov.

Kontroll och kalibreringar sköts automatiskt eller alternativt från kontrollrum eller användarens egen dator.

### **Användarnas egna framtidsvisioner:**

Flera användarna har infört "Intranet" (internt datanät som www - sidor). Detta innebär att t.ex. alla analysresultat, trendkurvor är tillgängligt inom företaget och koncernen. Det öppnar möjligheter. Samarbete mellan olika pannaanläggningar inom koncernen är då möjlig via direkt kommunikation.

Data kommunikation : "Intranet" (internt datanät), "Internet" (globalt datanät) ger möjligheter:

-  Användaren i jourtjänst kan sitta hemma och övervaka vatten-/ ångcykeln via sin dator.
-  Användaren/konsulten/leverantören kan via uppkoppling till anläggningens datanät ("Intranet") få information om vilka åtgärder som kan vara lämpliga att utföra.

För nästa symposium skulle det vara intressant med ett föredrag, om möjligheterna med den nya datatekniken för presentation/behandling av analysvärden från instrumenten.

## 11 KÄLLFÖRTECKNING

1. Nyrnberg, D "Vilken personalinsats kräver kontinuerliga analysinstrument i praktiken?" ÅF's Matarvattensymposium, november 1996
2. Application Bulletin – Calculation of pH & Carbon Dioxide from Power Plant Conductivity Measurements, 2003
3. Bjurström H, Carlsson B, Handbok i vattenkemi för energianläggningar, Värmeforsk 729, April 2001
4. User Guide, Single and Dual Input Analyzers for Low Level Conductivity, 2004
5. Silkostat Evolution & Comparison – Rev.B – October 2002