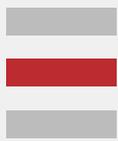




Eine Einführung für Nicht-Chemiker



## Analytische Instrumente in Wasser-Dampf-Kreisläufen



# Table of Contents

Warum werden Online-Analysen benötigt?	4
Prozessüberwachung in Kraftwerks-Wasserkreisläufen	5
Typische Wasser-Dampf-Kreisläufe	6
Bemerkungen und Empfehlungen zu spezifischen, individuellen Parametern	8
Probenentnahme und -verteilung	10
Beispiel eines P&IDs	11
Instrument-Paneele	12
Leitfähigkeit (SC), (CACE), (DCACE)	14
Säureleitfähigkeit (CACE) und entgaste Säureleitfähigkeit (DCACE)	15
pH-Wert	16
ORP (Redoxpotenzial)	17
pH-Wert-Berechnung aus Leitfähigkeitsdifferenz	20
Versuchsdaten	21
Gelöster Sauerstoff	22
Faraday Verifikation	23
Natrium	24
Natrium im Spurenbereich	25
Kieselsäure	26
Phosphat	28
Trübung	29
Freies Chlor	30
Elektrische Anschlüsse	31
Automatisierte Qualitätssicherung	32
Weiterführende Literatur	34

**Sehr geehrte Leser,**

das Resultat von jedem Engineering Projekt hängt in erster Linie von den Vorgaben in den Spezifikationen ab. Während dieser Phase sind immer viele Experten involviert, wie Laborleiter, Leittechnik – Ingenieure, Hersteller von Analyse-messungen und Probenahmesystemen.

Die installierte Basis der Online-Instrumente ist sehr wichtig für die Betriebssicherheit des Kraftwerks und, um die laufenden Kosten zu minimieren. Die Online- Instrumentierung hat sich im Laufe der Jahre erheblich verändert. Die kontinuierlichen Messungen laufen konstant zuverlässig und die Entwicklung bei den Mikroprozessoren bieten neue Funktionen zu einem geringeren Preis.

Während der gleichen Zeit änderten sich die Anforderungen an den Wasser-Dampf- Kreislauf mit einer hohen Anzahl an Varianten, aufgrund des dramatischen Wechsels der Anforderungen von einem kontinuierlichen Betrieb hin zu einem hoch flexiblen Betrieb. Diese Änderungen müssen sich sowohl im Engineering als auch bei dem Design der Probenahme widerspiegeln.

Neue und moderne Technologie müssen nicht gleichzeitig höhere Kosten bedeuten. Sie sollten jedoch eingesetzt werden, um eine höhere Betriebssicherheit zu bieten und die Risiken und Kosten für die Wartung zu reduzieren.

Diese Broschüre gibt einen Überblick über verfügbare und erforderliche Technologien zur Überwachung des Wasser- und Dampfkreislaufes. Die Instrumente werden nicht einzeln betrachtet, sondern im allgemeinen Zusammenhang zwischen Probenahme und Instrumentierung.

SWAN Analytische Instrumente AG

*Diese Publikation wurde erstmals 2002 veröffentlicht. Dies ist eine revidierte Ausgabe.*

**Literatur**

- Hans-Günter Heitmann, Praxis der Kraftwerk-Chemie Vulkan-Verlag Essen, DE 1997 ISBN 3-8027-2179-9
- Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures 1st Edition, 2004 Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions Roberto Fernandez-Prini A.H. Harvey D.A. Palmer ISBN 9780125444613

**Zeitschriften**

- VGB KraftwerksTechnik/PowerTech German/English Essen, DE [www.vgb-power.de](http://www.vgb-power.de)
- PPCHEM – The Journal of All Power & Plant Chemistry Areas [www.ppchem.com](http://www.ppchem.com)
- Modern Power Systems English Dartford Kent, UK
- ULTRAPURE WATER English Littleton CO, USA [www.ultrapurewater.com](http://www.ultrapurewater.com)

**Verbände, die technische Unterlagen und Seminare anbieten**

- PPCHEM AG [www.ppchem.com](http://www.ppchem.com)
- VGB Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e. V. Essen, DE [www.vgb-power.de](http://www.vgb-power.de)
- EPRI Electric Power Research Institute, Palo Alto, Cal USA [www.epri.com](http://www.epri.com)
- IAPWS – The International Association for the Properties of Water and Steam [www.iapws.org](http://www.iapws.org)

**Ziel der Wasser-Dampf-Chemie ist es, Korrosion und unerwünschte Ablagerungen im Kreislauf zu vermeiden. Ausfallzeiten sollen vermieden und teure Komponenten wie Kessel, Turbine und Kondensator geschützt werden. Zudem sollen die Wirkungsgrade der Anlagen erhalten, die geplante Lebensdauer erreicht und alle rechtlichen Vorschriften und Regulatorien eingehalten werden.**

Mit Ausnahme von Edelmetallen unterliegen metallische Oberflächen ungeschützt Korrosion durch Wasser.

Jede Substanz, die als Leiter für Ionen (elektrisch geladene Teilchen) dient, wird als Elektrolyt betrachtet. Selbst hochreines Wasser ist ein Leiter, da Wassermoleküle ständig in positiv geladene Wasserstoffionen ( $H^+$ ) und negative Hydroxidionen ( $OH^-$ ) dissoziieren. Die Leitfähigkeit des Wassers wird durch Verunreinigungen wie Salze, Säuren und Alkalien erhöht. Die elektrische Leitfähigkeit von Speisewasser, Dampf und Kondensat ist einer der wichtigsten Parameter, der im Wasser-Dampf-Kreislauf überwacht werden muss.

In Kraftwerken bieten Oxidschichten den notwendigen Schutz. Diese Schichten werden beim ersten Start gebildet. Während des Betriebs besteht die Hauptaufgabe darin, die Integrität der Schutzschichten aufrechtzuerhalten.

Mit Hilfe der Kraftwerkchemie werden die wasserchemischen Bedingungen zur Entstehung und Aufrechterhaltung derartiger Schutzschichten definiert, eingestellt und aufrechterhalten.

Das Zusammenspiel der notwendigen chemischen Massnahmen zum Aufbau und Erhaltung dieser Schutzschicht wird "chemische Fahrweise" genannt. Die definierten und einzuhaltenden Randbedingungen dieser chemischen Fahrweisen müssen entsprechend überwacht und geregelt werden. Durch den Einsatz analytischer online-Instrumente lassen sich Korrosionsschäden vermeiden und somit auch teure, ungeplante Stillstandszeiten. Angesichts der finanziellen Risiken muss auf die Qualität der Messtechnik in Verbindung mit einer entsprechenden Qualitätssicherung besonderes Gewicht gelegt werden.

Chemische Fahrweisen können noch so gut geplant sein, wenn die nötige, der ausgewählten Fahrweise entsprechend notwendige Instrumentierung und somit eine lückenlose Kontrolle fehlt, sind sie praktisch nutzlos. Gemessen an den Kosten, die bei Ausfallzeiten oder beschädigten Anlagen anfallen, ist diese online Überwachung und der Qualitätssicherung der chemischen Fahrweise von höchster Wichtigkeit.

### Chemische Fahrweisen

Je nach den eingesetzten Werkstoffen, Kesseltypen, Druckverhältnissen, Design des Kreislaufs und Qualität des Speisewassers und Kühlwassers wird eine entsprechende, chemische Fahrweise ausgewählt.

Die bekanntesten chemischen Fahrweisen sind:

#### **AVT – All-Volatile Treatment (Behandlung durch gänzlich flüchtige Stoffe):**

- AVT(R) = Reducing All-Volatile Treatment (reduzierende, gänzlich flüchtige Behandlung) – Fahrweise, in welcher ausschliesslich flüchtige Alkalisierungsmittel (üblicherweise Ammoniak) zum Speisewasser gegeben werden, mit Reduktionsmittel
- AVT(O) = AVT(O) = Oxidizing All-Volatile Treatment (oxydierende, gänzlich flüchtige Behandlung) – Fahrweise, in welcher ausschliesslich flüchtige Alkalisierungsmittel (üblicherweise Ammoniak) zum Speisewasser gegeben werden, ohne Reduktionsmittel (= Restsauerstoffbindemittel)  
(commonly ammonia) are added to the feedwater, without reducing agent.
- OT = Oxygenated Treatment (oxydierende Behandlung) = Fahrweise, in welcher Ammoniak und Sauerstoff zum Speisewasser beigegeben werden

In addition, there are two treatment methods for boiler waters using a **solid alkalization agent**:

- PT (Behandlung mit Trinatriumphosphat)
- CT (Behandlung mit Natronlauge)

Full details on the above-mentioned treatments, their selection, and their application can be found in the relevant standards set down by VGB (S-010 and S-006), the IAPWS TGD's (<http://www.iapws.org/techguide.html>), and the EPRI documents.

**Es gibt zahlreiche unterschiedliche Wasser-Dampf-Kreisläufe. Obwohl die Grundelemente Speisewasser, Dampferzeugung und Kondensation immer dieselben bleiben, führt das Streben nach besserem Wirkungsgrad zu stetig komplexer werdenden Anordnungen.**

**Die Online-Überwachung ist überall dort unerlässlich, wo die Qualität von Wasser, Dampf oder Kondensat zwingend gewährleistet sein muss und nicht durch Stich-, bzw. Handproben ersetzt werden darf. Dies ist auch in allen relevanten Richtlinien (VGB, IAPWS, EPRI usw.) klar angegeben. Die analytischen Parameter hängen von der Auslegung des Wasser-Dampf-Kreislauf, den Werkstoffen und der gewählten chemischen Fahrweise ab.**

**Zur Ausrüstung der Betriebsüberwachung mit kontinuierlich arbeitenden Messgeräten bestehen vielen Anlagenbauern und -betreibern unterschiedliche Auffassungen, teilweise abweichend von den genannten Standards. Die folgenden Ausführungen beschreiben den Einsatz der Instrumente von Swan, basierend auf den Empfehlungen der VGB und IAPWS.**

**Speisewasser**

Leitfähigkeit, pH und gelöster Sauerstoff sind die wichtigsten zu überwachenden Parameter. Leitfähigkeit wird als spezifische Leitfähigkeit und als Leitfähigkeit nach stark saurem Kationenaustauschern (Säure- oder Kationenleitfähigkeit) gemessen.

In der Regel kann der pH-Wert aus der Differenz der beiden Leitfähigkeitswerte errechnet werden (siehe Seite 20).

Redoxpotenzial-Messgeräte wurden kürzlich zur Liste der traditionellen Online-Überwachung hinzugefügt. Alle Behandlungen erfordern die Überwachung des gelösten Sauerstoffs. Die Probenahmestelle befindet sich nach der Speisewasserpumpe und/oder vor dem Eintritt in den Economizer.

**Dampferzeuger**

Die kontinuierliche Analyse von pH-Wert, spezifischer Leitfähigkeit und Leitfähigkeit nach Messzellen-Kationenaustauscher ist unerlässlich. Gas-und-Dampf-Kombikraftwerke können verschiedene Dampferzeuger mit Wärmerückgewinnung und verschiedenen Druckverhältnissen haben. Die Analyse von Natrium hilft darüber hinaus den Tropfenmitriss in den Dampf zu kontrollieren.

**Dampf**

Ein sehr wichtiger Grund für die Überwachung des Dampfes besteht in dem Nachweis der Einhaltung der vom Turbinenhersteller spezifizierten Werte. Gefordert, bzw. zwingend vorgeschrieben sind üblicherweise die kontinuierliche Messung der Säureleitfähigkeit, bzw. der entgasten Säureleitfähigkeit, sowie Natrium. Je höher der Betriebsdruck, desto wichtiger wird die online Messung von Kieselsäure. Gelöste Kieselsäure ist ein wichtiger Parameter, da sie dampfflüchtig ist und fest haftende Schichten auf den Turbinenschaufeln bildet.

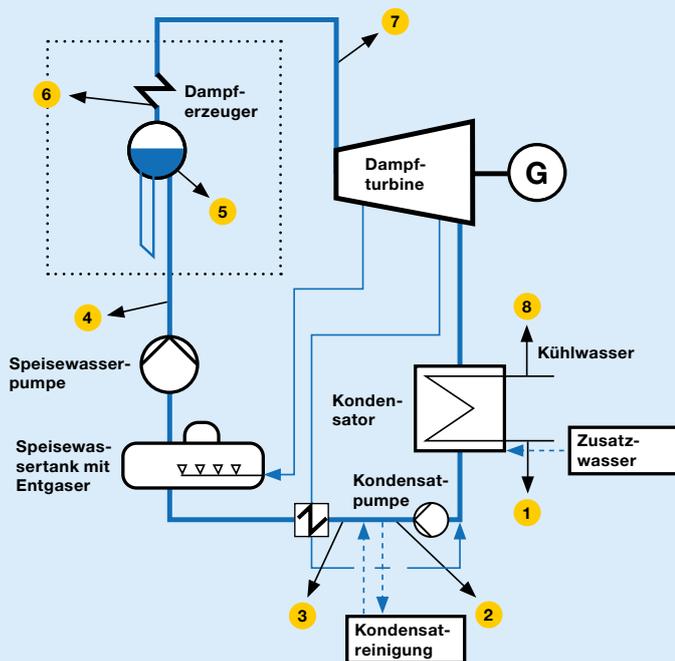
**Kondensat**

Normalerweise wird am Austritt nach der Kondensatpumpe gemessen, da der Druck in der Messwasserleitung höher sein muss als der Atmosphärendruck.

Standardmässig werden Säureleitfähigkeit, berechneter pH-Wert, gelöster Sauerstoff und Natrium erfasst. Natrium und Säureleitfähigkeit werden zur frühzeitigen Feststellung von Kondensatorleckagen gemessen. Natrium ist ein deutlich sensitiverer Indikator als Leitfähigkeit und identifiziert bereits kleinste Leckagen Stunden früher. Darüber hinaus hat sich an dieser Stelle auch die Messung der entgasten Säureleitfähigkeit etabliert und bewährt. In Verbindung mit einer online Sauerstoffmessung können damit nicht nur die Auswirkung möglicher Luftleckagen beurteilt werden, sondern es kann auch eine Indikation für die spätere Ortung der Luftleckage erhalten werden.

Ist eine Kondensatreinigungsanlage vorhanden, können diese Messwerte zur Überwachung und Steuerung genutzt werden (z. B. partieller Bypassbetrieb, etc.).

## MUSTERBEISPIEL FÜR MESSPUNKTE IM WASSER-DAMPF-KREISLAUF



### Messpunkte und Schlüsselparameter im Wasser-Dampf-Kreislauf

1	Zusatzwasser	SC (SiO <sub>2</sub> , Na)
2	Kondensat	pH, CACE, DO, Na (SC, DCACE, TURB)
3	Ausgang des Kondensatreinigers	CACE, Na (SC, SiO <sub>2</sub> )
4	Speisewasser	pH, SC, CACE, DO (ORP, TURB)
5	Wasserzufuhr des Dampferzeugers	pH, SC, CACE (Na, SiO <sub>2</sub> , PO <sub>4</sub> , TURB)
6	Gesättigter Wasserdampf	CACE, Na
7	Heissdampf/wiedererhitzter Dampf	CACE, Na (DCACE, SiO <sub>2</sub> )
8	Kühlwasser	Freies Chlor

### Abkürzungen und Begriffe

SC = Spezifische Leitfähigkeit  
 CACE = Leitfähigkeit nach Kationenaustausch  
 DCACE = Entgaste Leitfähigkeit nach Kationenaustausch  
 DO = gelöster Sauerstoff  
 Na = Natrium  
 SiO<sub>2</sub> = Kieselsäure  
 PO<sub>4</sub> = Phosphat  
 ORP = Oxidationsreduktionspotential  
 TURB = Trübung

( ) = optionale Parameter, die von Kraftwerkstyp, Fahrweise, Metallstruktur und der gewählten chemischen Aufbereitungsweise abhängig sind.

Die Messpunkte und die zu überwachenden Prozessmessgrößen sind abhängig von Kraftwerkstyp, Fahrweise, Metallstruktur und der gewählten chemischen Aufbereitungsweise.

### Kondensatreinigung

Spezifische Leitfähigkeit, Natrium und Gelöste Kieselsäure dienen der Überwachung der Mischbettfilter. Meist werden diese Instrumente vom Lieferanten der Kondensatreinigungsanlage geliefert. **Für die Optimierung der Betriebskosten und wegen der Austauschbarkeit von Ersatzteilen ist es vorteilhaft, wenn dabei dieselben Fabrikate wie im Wasser-Dampf-Kreislauf eingesetzt werden.** Eine rechtzeitige Abstimmung in der Designphase zwischen den jeweiligen Lieferanten ist daher sehr empfehlenswert.

### Zusatzwasser

Um den Eintrag von Verunreinigungen im Kreislauf zu vermeiden, muss das Zusatzwasser höchsten Anforderungen genügen. Überwacht werden spezifische Leitfähigkeit, Natrium und Gelöste Kieselsäure.

### Kühlwasser

Das Kühlwasser gehört nicht zum Wasser-Dampf-Kreislauf. Viele verschiedene Chemikalien werden zur Behandlung verwendet. Die zu überwachenden Parameter werden vom Lieferanten der Chemikalien definiert. Da oftmals Korrosionsinhibitoren genutzt werden, die viele Sensoren beeinflussen können, werden in der Regel online-Messungen auf Grundlage fotometrischer Methoden empfohlen.

### Richtlinien

Richtlinien für Speisewasser und Dampfqualität werden von der IAPWS, dem Electric Power Research Institute (EPRI) USA und der VGB PowerTech veröffentlicht. Zahlreiche weitere länder- und organisationsspezifische Richtlinien kommen ebenfalls zur Anwendung. Oft schreiben die Hersteller von Anlagenteilen (Dampferzeuger, Turbine, Kondensator) bestimmte Betriebsbedingungen für Garantieleistungen vor. Sie können sich dabei auf VGB, IAPWS oder EPRI beziehen oder eigene Grenzwerte definieren.



### **Leitfähigkeit nach Kationenaustausch und entgaste Leitfähigkeit**

Ioniale Verunreinigungen sind potenziell korrosiv. Die Nutzung einer Online-Messung von Leitfähigkeit, nachdem das Wasser ein stark saures Kationenaustauscherharz passiert hat, zeigt das Vorhandensein dieser ionalen Verunreinigungen an. Diese Messung wird als "Kationenleitfähigkeit" oder "Säureleitfähigkeit" bezeichnet. Gemäss IAPWS wird sie als CACE (Conductivity after Cation Exchange; Leitfähigkeit nach Kationenaustausch) abgekürzt.

Dieser Parameter muss fortwährend im Prozess gemessen werden und kann unter keinen Umständen durch eine Handprobe und/oder Laboruntersuchungen ersetzt werden. Dieser Parameter kann auch nicht durch eine Leitfähigkeitsmessung ohne Kationenaustauscher ("spezifische Leitfähigkeit") ersetzt werden.

Für Wasser-Dampf-Kreisläufe ist dies einer der wichtigsten Messparameter. Die Verwendung der stark sauren Kationenaustauscher blendet die durch Alkalisierungsmittel (z. B. Ammoniak) eingetragene Leitfähigkeit aus. Gleichzeitig werden Verunreinigungen, beispielsweise Salze, in ihre entsprechenden Säuren umgewandelt, welche eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als die Salze. Die Empfindlichkeit der Messung wird dadurch erhöht.

Kohlendioxid kann durch Luftleckagen oder die thermische Zersetzung von organischen Behandlungsmitteln (z. B. Aminen) in den Wasser-Dampf-Kreislauf gelangen und erhöht die Leitfähigkeit. Allerdings ist es nicht gleichermassen kritisch wie andere Verunreinigungen wie Chlorid oder Sulfat. Falls Belastungen mit Kohlendioxid oft oder permanent (z. B. bei Verwendung von Aminen) erwartet werden, wird die Messung der sogenannten "entgasten Leitfähigkeit" (DCACE) statt einer herkömmlichen Kationenleitfähigkeitsmessung stark empfohlen. In diesem Fall kann die "klassische" Leitfähigkeitsmessung nach dem Kationenaustauscher ignoriert werden.

### **pH-Wert**

Bei pH-Werten > 9 reduziert sich die Korrosionsgeschwindigkeit von Kohlenstoffstahl. Je nach Design, Material und Fahrweise sind unterschiedliche Grenzwerte anwendbar. Um den pH-Wert in Wasserproben mit geringer Leitfähigkeit wie z. B. im Speisewasser zu bestimmen, ist die

zuverlässigste Methode die Berechnungsmethode, die sich als stabiler, präziser und mit weniger Interferenzen als eine Elektrodenmessung herausstellte.

### **Sauerstoff**

Sauerstoff muss jederzeit gemessen werden, um sicherzustellen, dass die Voraussetzungen für die verschiedenen chemischen Fahrweisen stets eingehalten werden.

### **Natrium**

Das Vorhandensein von Natrium, unabhängig in welcher Verbindung, erhöht das Risiko von Spannungsrisskorrosion, z. B. auf Turbinenmaterialien. Natrium kann nur von Online-Instrumenten korrekt überwacht werden.

### **Kieselsäure**

Kieselsäure ist je nach Druck, Temperatur und Alkalität teilweise dampfflüchtig. In Zonen mit niedrigerem Druck und Temperatur wird diese auf den Turbinenschaufeln abgelagert. Um Turbinenwirkungsgradverluste durch Kieselsäureablagerungen zu vermeiden, müssen die empfohlenen Werte eingehalten werden.

Solche Ablagerungen sind an sich nicht korrodierend, beeinträchtigen jedoch das sog. "Schluckvermögen" und den Wirkungsgrad der Turbine und können auch zu einem axialen Schub der Turbinenwelle führen. Wenn sie übermässig gross werden, können sie nur durch eine mechanische Reinigung entfernt werden, was das Öffnen der Turbine erfordert. Eine online Überwachung der Kieselsäure im Dampf kann vor solchen ungeplanten Stillständen rechtzeitig warnen, bzw. helfen derartige Phänomene zu vermeiden.

### **Trübung**

Die Messung der Trübung ist eine adäquate Methode, um den Verlauf partikelförmiger Korrosionsprodukte im Wasser-Dampf-Kreislauf zu überwachen. Die Korrelation von Trübung mit Eisen/Kupfer ist von mehreren Eigenschaften abhängig wie Partikelgrösse und -verteilung, welche für jedes Kraftwerk verschieden sind und sich im Laufe der Zeit verändern können. Dies ersetzt nicht die eigentliche Laboranalyse und ist als Trendindikator zu verstehen. Die Trübungsmessung kann helfen, um die Freisetzung und Verteilung von Korrosionsprodukten besser zu verstehen und die Entwicklung von kraftwerksspezifischen Strategien zu unterstützen.



**Das R&I-Schema (bzw. P&ID = Piping and Instrument Diagram) gibt Auskunft über die vorgesehenen Probenahmestellen und deren Instrumentierung.**

Der erste Teil des Schemas widmet sich der Kühlung der Messprobe und der Reduktion des Drucks auf akzeptierbare Werte. Dieser "heisse" Teil ist oft, auch physisch, getrennt von Probenverteilung und den Messinstrumenten.

Einige Firmen haben sich auf Kühler und Ventile für diese Anwendungen spezialisiert. Diese Kühlung kann jedoch nicht oder nur sehr unzureichend die erforderliche, genaue Referenztemperatur von 25°C einregeln. Moderne Messgeräte können jedoch eine breite Temperaturspanne verarbeiten und kompensieren Temperaturschwankungen automatisch.

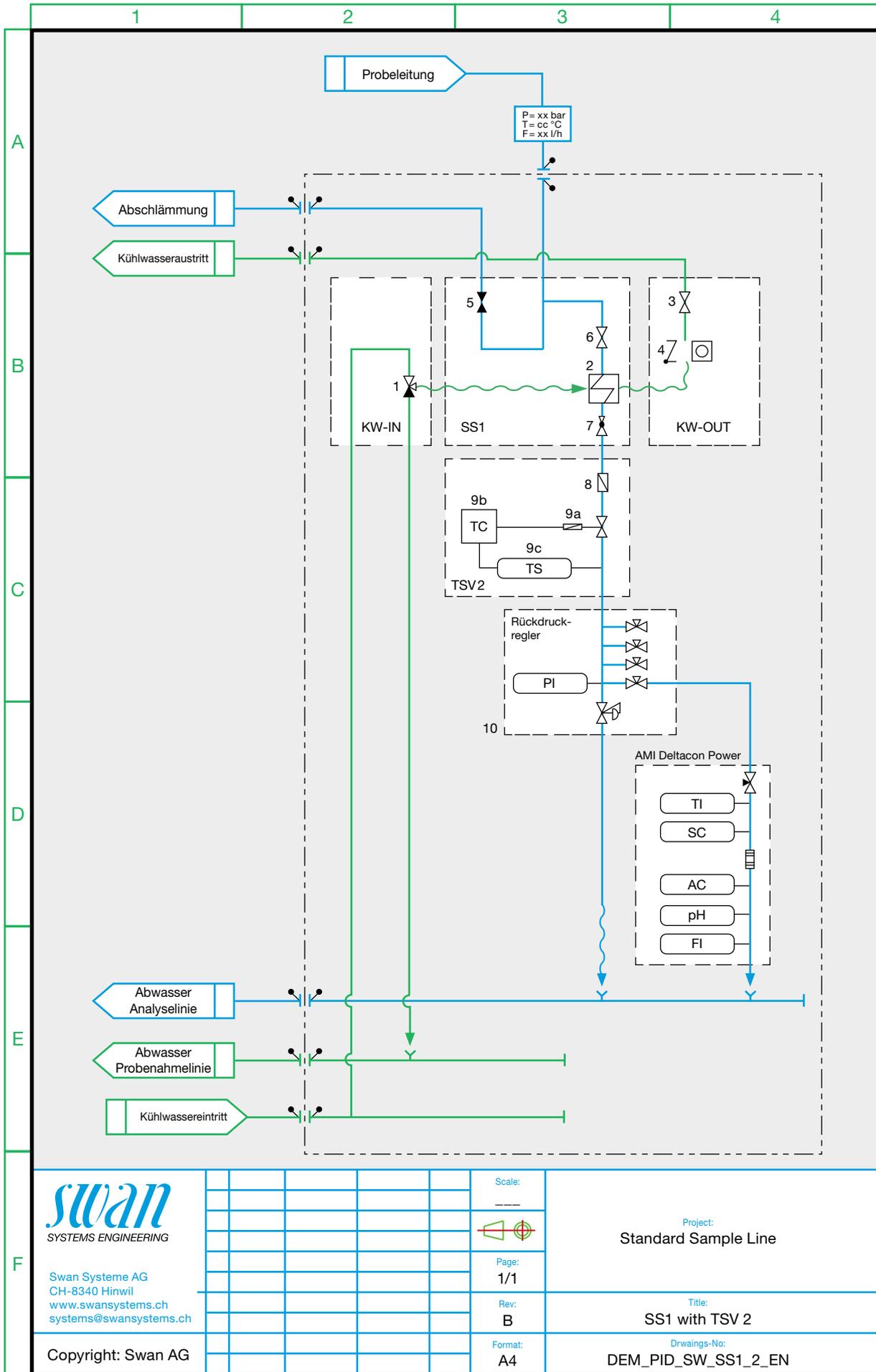
Die Proben temperatur sollte jedoch 45°C nicht übersteigen. Die Kationenaustauscherharze für die Säure-Leitfähigkeitsmessung könnten durch höhere Temperaturen beschädigt werden. Ebenfalls wird der Ionenaustauschprozess bei Temperaturen > 45°C und somit die Messung nachteilig beeinflusst. Zur Sicherstellung der Arbeitssicherheit und zur Minimierung des Schadenpotenzials müssen Probelinien, bei denen Betriebstemperaturen über 50°C vorkommen, mit einer Übertemperaturabschaltung (TSA)

ausgestattet sein. Bei Ausfall der Probenkühlung besteht ansonsten ein erhebliches Schadensrisiko (Verletzung von Bedienpersonal, Schaden an Instrumentierung). Das R&I sollte die Beschaffenheit der Proben hinsichtlich Durchfluss, Druck und Temperatur vor der Probenverteilung klar definieren.

Vorrichtungen zur Regulierung des Gegendrucks helfen, den Probenfluss zum Instrument konstant zu halten, was für korrekte und präzise Messungen essenziell ist. Ein Rückdruckregler ist unverzichtbar, speziell in Kraftwerken mit flexibler Betriebslast. Jedes Instrument muss mit einem Nadelventil und einem Durchflussmesser ausgerüstet sein, um den Probenfluss auf die empfohlenen Werte zu justieren.

Prozessinstrumente können falsche Werte anzeigen oder übermitteln, wenn der Probenfluss inkorrekt ist und nicht innerhalb der geforderten Toleranzen bleibt.

Traditionell werden Durchflussmessungen vor der Probenverteilung installiert. Ungenügender Fluss in einem einzelnen Instrument kann so jedoch nicht automatisch festgestellt werden. Daher ist dieser Aufbau nicht sinnvoll. Durchflussmessungen sind in moderne Messgeräte und Analytoren integriert und sind über Signalausgänge und/oder Alarmrelais verbunden.



**swan**  
SYSTEMS ENGINEERING

Swan Systeme AG  
CH-8340 Hinwil  
www.swansystems.ch  
systems@swansystems.ch

Copyright: Swan AG

Scale:



Page:

1/1

Rev:

B

Format:

A4

Project:

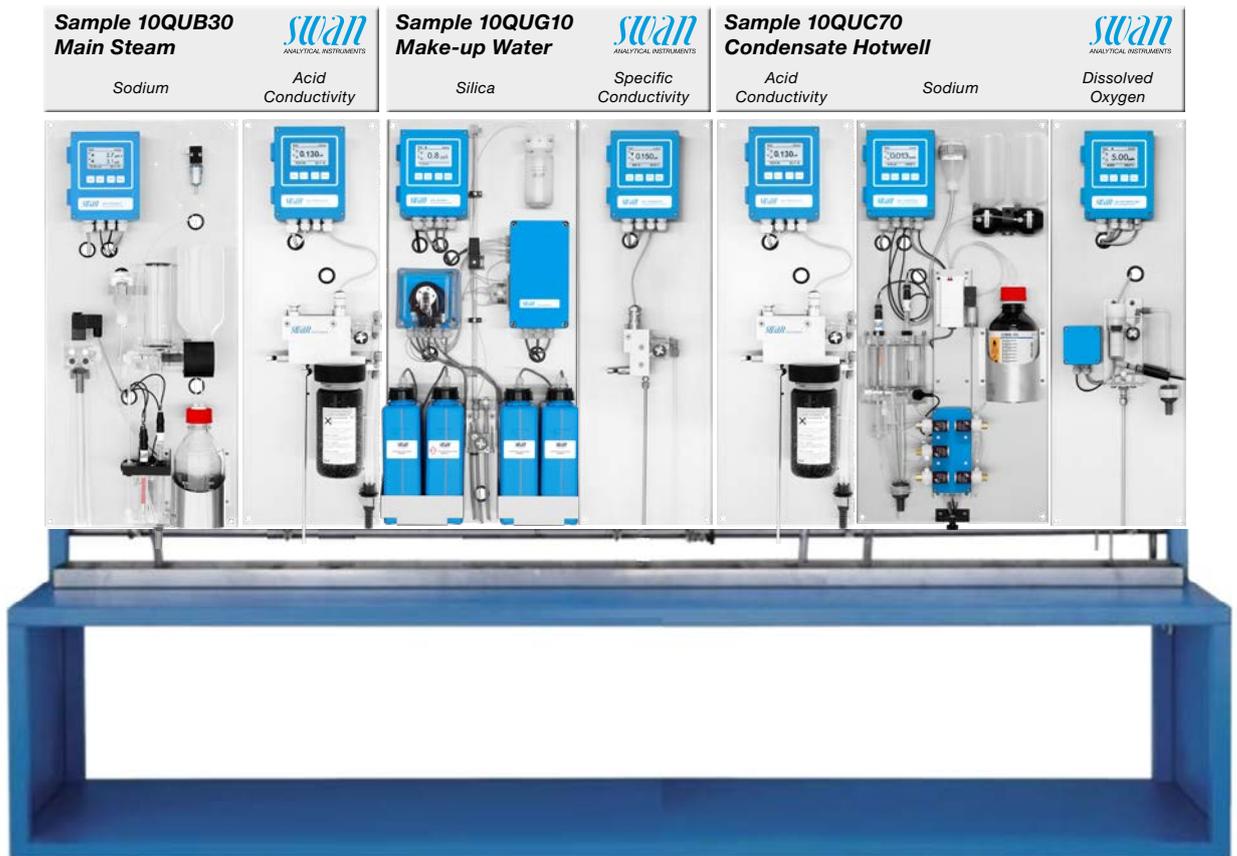
Standard Sample Line

Title:

SS1 with TSV 2

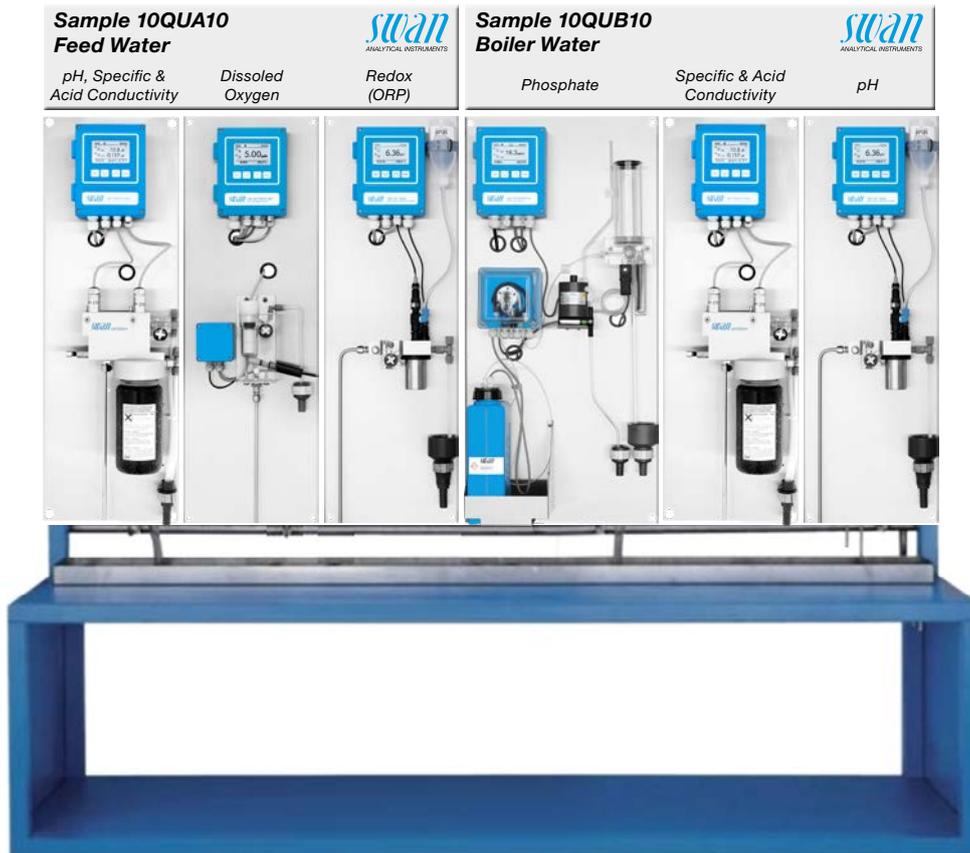
Drawings-No:

DEM\_PID\_SW\_SS1\_2\_EN



Eine häufige Anordnung besteht in der Gruppierung der Instrumente nach Parametern. Dabei werden alle Messumformer in einer Gruppe montiert, alle Analysatoren (z. B. Natrium, Gelöste Kieselsäure, Phosphat) nebeneinander gestellt und alle Handproben in einer Reihe in eine Wanne geführt. In diesem Fall ist es schwierig, die Übersicht über alle Messwerte aus derselben Probe zu behalten. Oft werden Messumformer in Schalttafeln eingebaut, wie es in Warten üblich ist.

Solche Anordnungen sind für einen sicheren Betrieb ungeeignet. Durch die Trennung von Elektronik und Sensorik werden Kalibrierung und Unterhalt erschwert und deshalb oft auch vernachlässigt.



Swan bevorzugt Systeme, bei denen alle Instrumente einer identischen Probe zusammengefasst sind, um eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Werte zu einer Probe zu ermöglichen. Kalibrierung und Wartung werden vereinfacht, indem alle Komponenten für ein Analysegerät auf einer Platte montiert werden.

Im oben aufgeführten Beispiel sind alle Instrument-Paneele nach Messprobe arrangiert. Messwert und Probe können so eindeutig zu einander zugeordnet werden.

Die wichtigsten Messgrößen im Wasser-Dampf-Kreislauf sind die spezifische (auch direkte, totale) Leitfähigkeit, die Leitfähigkeit hinter stark saurem Kationenaustauscher, auch als "Säureleitfähigkeit" oder "Kationenleitfähigkeit" bezeichnet, sowie die entgaste Säureleitfähigkeit.

### Messverfahren

Leitfähigkeit für Anwendungen im tiefen Messbereich enthalten zwei Elektroden aus rostfreiem Stahl oder Titan. Diese beiden Elektroden werden vom Messumformer mit einer konstanten Wechselspannung versorgt. Der im Messkreis fließende Strom ist vom elektrischen Widerstand der Flüssigkeit zwischen den Elektroden abhängig. Die damit gemessene elektrische Leitfähigkeit der Probe ist ein Summenparameter für ionale Verunreinigungen.

### Temperaturkompensation

Die Leitfähigkeit des Wassers ist stark temperaturabhängig. Der Messwert in Mikrosiemens muss auf 25°C kompensiert werden um vergleichbare Messergebnisse zu erhalten. Der Temperaturkurve der Leitfähigkeit in einer wässrigen Lösung hängt auch von den Inhaltsstoffen ab. Daher muss sich am Messumformer die Art der Temperaturkompensation einstellen lassen. Zur Verfügung stehen Temperaturkompensationen für Neutralsalze, starke Säuren, starke Basen, Ammoniak, Ethanolamin oder Morpholin.



Durchflusszelle mit Nadelventil und Probenüberwachung

Lineare oder nicht-lineare Temperaturkompensationen mit Koeffizient sind für Reinstwasser (gereinigtes Kondensat oder Zusatzwasser) und starke Säure-Temperaturkompensationen für die Säureleitfähigkeit wählbar.

### Direkte oder spezifische Leitfähigkeit (SC)

Die direkte oder spezifische Leitfähigkeit wird im Wesentlichen durch die Anwesenheit von Alkalisierungsmitteln (beispielsweise Ammoniak) und im Anfahrbetrieb zusätzlich durch Kohlensäure bestimmt.

### Säureleitfähigkeit (CACE)\*

Durch einen stark sauren Kationenaustauscher werden die Kationen gegen H<sup>+</sup>-Ionen ausgetauscht. Dadurch wird zunächst die hohe Hintergrund-Leitfähigkeit des Alkalisierungsmittels entfernt. Andere unerwünschte Salze werden in die entsprechenden Säuren umgewandelt. Damit erhöht sich die Empfindlichkeit der Messung um das ca. 3- bis 3.5-fache. Kleinste Mengen kontaminierender Ionen können so einfacher identifiziert werden.

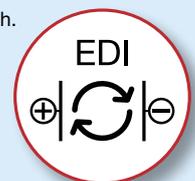
### Entgaste Säureleitfähigkeit (DCACE)

Kohlendioxid, eingetragen über Luftleckagen oder auch durch thermische Zersetzung von organischen Konditionierungsmitteln, erhöht die Säureleitfähigkeit. Da Säureleitfähigkeit der primäre Indikator ist, um Schadstoffe wie zum Beispiel Chlorid und Sulfat nachzuweisen, ist es von Vorteil, so viel CO<sub>2</sub> wie möglich aus der Messprobe zu entfernen. Somit lässt sich feststellen, ob die erhöhte Säureleitfähigkeit (Kationenleitfähigkeit) durch CO<sub>2</sub> oder stark korrosive Ionen wie Chlorid oder Sulfat verursacht ist.

Leitfähigkeit nach Kationenaustausch ist der zentrale Parameter zur Überwachung der Wasser-Dampf-Chemie. In allen Wasser-Dampf-Kreisläufen, speziell in jenen mit hohem pH-Wert (pH ≥ 9,8), sind die Vorteile des AMI CACE daher von zentraler Bedeutung.

Bisherige Instrumente sind für den Kationenaustausch auf kostspielige Harzkartuschen angewiesen, die schnell erschöpfen. Häufiger Ersatz oder aufwändige Regeneration des Harzes ist daher nötig. Mit dem innovativen Einsatz eines kostensparenden Elektrodeionisationsmoduls zur Harzregeneration geht Swan im AMI CACE einen neuen Weg voller Vorteile:

- ✓ **Automatische, kontinuierliche Regeneration des integrierten Harzes**  
Der Austausch von erschöpftem Harz ist nicht länger erforderlich. Wartungskosten werden beträchtlich reduziert.
- ✓ **Lückenlose Datenverfügbarkeit**  
Ausfallzeiten aufgrund von Harzerschöpfung werden vermieden, Messdaten sind durchgehend verlässlich.
- ✓ **Verbesserte Datenqualität**  
Der Einfluss von mitgeschwemmtem Harz auf den CACE-Wert wird minimiert. Die gemessenen Daten bilden den tatsächlichen Prozesswert ab
- ✓ **Reduzierte Wartungen**  
Aggressive Chemikalien zur Harzregeneration werden nicht länger benötigt, Entsorgungskosten sinken.
- ✓ **Reduzierte Betriebskosten mit dem Swan AMI CACE: Kein Harz, keine Wartung, kein Chemikalienverbrauch.**



**Leitfähigkeitsdifferenz**

Der Kationentauscher eliminiert die Leitfähigkeit der zugefügten Alkalisierungsmittel. Aus der Differenz zwischen den beiden Leitfähigkeitsmessungen vor und nach dem Kationenaustausch, lässt sich der Gehalt an Kationen und damit auch die Menge der verwendeten Alkalisierungsmittel bestimmen. In den meisten Fällen lässt sich damit der pH-Wert sehr präzise errechnen.

**Messpunkte**

**SC**

- Im Zusatzwasser zur Überwachung der Reinheit
- Kondensat, Speisewasser und Kesselwasser in Verbindung mit dem pH-Wert zur Kontrolle der Alkalisierung

**CACE**

- Im gereinigten Kondensat, um Kontaminationen zu entdecken
- Kondensat, Speisewasser, Kesselwasser und Dampf, um potenziell korrosive ionale Verunreinigungen zu entdecken

**DCACE**

- Kondensat und Dampf, um bei CO<sub>2</sub>-Eintrag korrosive Substanzen sicher festzustellen

**Qualitätssicherung**

Die Genauigkeit von Leitfähigkeitsmessungen wird durch die Stabilität der Messelektronik und durch die Genauigkeit der Zellkonstante bestimmt. Zur Überwachung und Validierung der Messwerte wird der Probenfluss übermittelt.

Eine Leitfähigkeitskalibrierung ist bei Qualitätsinstrumenten im Allgemeinen weder notwendig, noch zu empfehlen. Sie ist auch kaum zu bewerkstelligen, weil es im geforderten Bereich von 0,2 µS/cm keine stabilen Kalibrierlösungen gibt und auch die erforderlichen Umgebungsbedingungen (z. B. hermetischer Luftabschluss) im Feld nicht realisierbar sind. Im Falle der Säureleitfähigkeit muss zusätzlich der Kationentauscher überwacht werden. Es sind Harze verfügbar, die ihre Farbe bei Erschöpfung verändern. Automatische Überwachung mit Fernalarm ist durch die Kombination von Leitfähigkeitsdifferenzial und Flussüberwachung möglich.

Swan hat den AMI CACE für Leitfähigkeitsüberwachung mit einem Elektrodeionierungsmodul (EDI) zur automatischen und kontinuierlichen Harzregeneration entwickelt. Das integrierte Harz muss nicht länger ausgetauscht werden und regeneriert sich kontinuierlich selbst. Für die Übertragung an automatische Qualitätssicherungssysteme werden von Swan Instrumenten Leitfähigkeit, Temperatur, Probenfluss, Harzverbrauch und weitere Selbstüberwachungsfunktionen bereitgestellt.

Prozesswerte	
Spezifische Leitfähigkeit	7.36 µS
Säureleitfähigkeit	0.12 µS
Berechneter pH-Wert	9.46
Probetemperatur	25.3°C
Probenfluss	6.1 l/h
Diagnosewerte	
Verbleibendes Harz	65%
Gehäusetemperatur	25°C



AMI CACE



AMI Deltacon Power Preinse



Drei-Kanal: Spezifische, Säure- und entgaste Säureleitfähigkeit

Prozess- und Diagnosewerte AMI Deltacon Power

Für alle Fahrweisen im Wasser-Dampf-Kreislauf wird die Einhaltung eines bestimmten pH-Werts gefordert. Allerdings ist die pH-Messung in salzfreiem Wasser mit gewissen Schwierigkeiten verbunden.

### Messverfahren

Bei der pH-Messung wird eine Potentialdifferenz (Spannung in mV) zwischen Mess- und Referenzelektrode gemessen. Diese besteht aus einer Referenzspannung an einer Bezugselektrode, bei der das Messgut in direktem Kontakt mit einem Elektrolyten steht und an der Messelektrode, bei der sich zwischen Messgut und Elektrolyt eine ionenselektive Membran (für H<sup>+</sup>-Ionen) befindet.

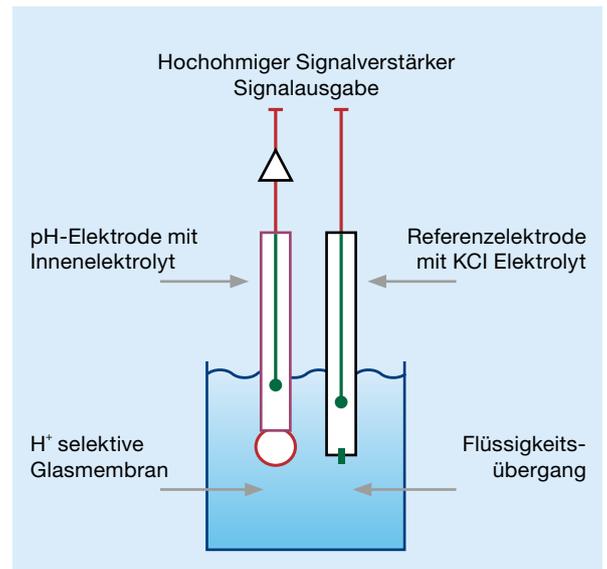
Ionenselektive Elektroden und Referenzelektroden können einzeln eingesetzt oder als kombinierte Elektroden verwendet werden. In kritischen Messpunkten mit niedriger Leitfähigkeit empfiehlt es sich jedoch, zwei separate Elektroden zu verwenden.

Für einwandfreie Messungen muss eine gute elektrische Verbindung zwischen Messgut und Referenzelektrolyt bestehen. Deshalb wird Flüssigelektrolyt verwendet, wobei immer ein kleiner Teil des Elektrolyten ins Messgut fließt.

Die Flussrate muss möglichst konstant sein. Die pH-Messung in salzfreiem Wasser ist in einem gewissen Mass durchflussabhängig. Der Durchfluss der Probe muss zwischen 5 und 10 Liter pro Stunde konstant gehalten werden. Die Messungen müssen immer drucklos (freier Auslauf) betrieben werden.

### Temperaturkompensation

Die Aktivität der Wasserstoffionen ist stark temperaturabhängig. Deshalb muss bei pH-Elektroden immer auch eine Temperaturmessung eingesetzt werden. Die gemessene Temperatur wird im



Messumformer kompensiert (Nernst-Temperaturkompensation), damit der pH-Wert bezogen auf 25°C angezeigt werden kann. Bei der Berechnung des pH-Werts aus der Differenzleitfähigkeit müssen die beiden Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls temperaturkompensiert werden.

### Messpunkte

- Kondensat, Speisewasser und im Dampferzeuger zur Überwachung der Alkalisierung

### Qualitätssicherung

Die pH-Wert Messung bedarf einer regelmäßigen Kalibrierung. Die ideale pH-Elektrode hat einen Nullpunkt von 0 mV bei pH 7 und eine Steigung von 59.16 mV/pH-Einheit. Elektroden weichen jedoch häufig von diesem Ideal ab. Deshalb müssen sie mit zwei Pufferlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten regelmässig kalibriert werden.

Der Probenfluss kann zur Datenvalidierung fernüberwacht werden. Für die Übertragung an ein automatisches Qualitätssicherungssystem stehen die Werte pH, Temperatur und Probenfluss zur Verfügung.

**Die Messung des Oxidationsreduktionspotenzials liefert einen Einblick in den Redoxzustand im Speisewasser. In manchen Kraftwerken werden ORP-Messungen für den optimalen Betrieb benötigt.**

**Messverfahren**

Wie bei der pH-Messung wird eine Potenzialdifferenz (Spannung in mV) gemessen. Es wird auch dieselbe Bezugselektrode verwendet. Die Messelektrode besteht aus einem Platinstift, an dem die Oxidation bzw. Reduktion stattfindet. Redoxelektroden können als kombinierte Elektroden oder als Messelektrode und Referenzelektrode getrennt verwendet werden.

Bei der Referenzelektrode gilt dieselbe Problematik wie bei einer pH-Wert Messung. Die Verwendung von flüssigen Elektrolytlösungen, die in sehr geringen Mengen in die Probe fließen, kann dieses Problem lösen. Auch die Durchflussabhängigkeit liegt im selben Rahmen wie bei der pH-Wert Messung.

In Reinstwasser beeinflusst der Probenfluss die Messung. Die Flussgeschwindigkeit kann zwischen 5 und 10 Liter pro Stunde betragen und sollte dabei konstant auf der gewählten Geschwindigkeit bleiben. Die Messungen müssen immer drucklos (freier Auslauf) betrieben werden. Eine Temperaturkompensation wird nicht benötigt.

**Messpunkte**

- Am Einlass des Entgasers

**Qualitätssicherung**

Das Redoxpotenzial ist ein relativer Wert und braucht daher keine Kalibrierung. Der Sensor kann mittels einer Lösung mit bekanntem Redoxpotenzial überprüft werden. Es sollte regelmäßig sichergestellt werden, dass das Elektrolyt frei fließen kann. Für die Übertragung an ein automatisches Qualitätssicherungssystem stehen die Werte Redoxpotenzial (mV) und Probenfluss zur Verfügung.



AMI pH/Redox



5LBB10  
Main LP steam upstream ASV

5LBA10  
Main HP steam upstream MSCV

The image shows a detailed view of a steam control system. At the top, three blue Swan flow meters are mounted on a stainless steel panel. The rightmost flow meter displays a reading of 7.61 m³/h. Below the flow meters, a central assembly includes a pump and a clear cylindrical sight glass. To the right, a white Swan CATCON+ control valve is connected to two large white storage tanks. The system is equipped with various pipes, valves, and a pressure gauge at the bottom. Labels for '5LBB10 Main LP steam upstream ASV' and '5LBA10 Main HP steam upstream MSCV' are visible at the top. A small label '5LBA10 C0001' is also present on the right side of the panel.

Four blue Swan chemical containers are arranged in a tray. Each container has a yellow label with the Swan logo and technical specifications. The containers are connected to the main system via clear plastic tubing.

Two large white storage tanks are positioned vertically. They are connected to the system via clear plastic tubing and a white control valve. The tanks have labels with technical information and a large 'X' symbol.



Die Berechnung des pH-Werts aus der Differenz zwischen direkter Leitfähigkeit und Säureleitfähigkeit ist seit vielen Jahren bekannt und durch VGB und IAPWS empfohlen. Es handelt sich dabei um eine äusserst einfache, zuverlässige, stabile und wartungsarme Methode. Voraussetzung sind jedoch genaue Leitfähigkeitsmessungen, um den pH-Wert korrekt zu berechnen.

### Analytical Method

Moderne Instrumente ermöglichen Messungen von spezifischer und Säureleitfähigkeit (Kationenleitfähigkeit) mit automatischer Berechnung der Messproben-pH. Dies ist insbesondere für Kom-

bikraftwerke mit vielen Messstellen für pH-Wert und Leitfähigkeit geeignet.

Allerdings unterliegt die Methode gewissen Einschränkungen:

- Der pH-Wert muss zwischen 7.5 und 10.5 liegen
- Phosphatkonzentration < 0.5 ppm
- Ideal für Alkalisierungen mit Ammoniak, organischen Aminen sowie Mischungen aus Ammoniak und organischen Aminen und Mischungen organischer Amine
- Bei pH-Werten unter 8 muss die Konzentration an Verunreinigungen (inkl. Phosphat) im Vergleich zur Konzentration des Alkalisierungsmittels beträchtlich geringer sein. Dementsprechend ist die Messmethode nicht geeignet für Reinstwasser vor Alkalisierungsmittelzugabe

### pH-Wert-Berechnung aus Leitfähigkeitsdifferenz

- VGB Standard VGB-S-010-T-00;2011-12. DE Speisewasser-, Kesselwasser- und Dampfqualität für Kraftwerke/Industriekraftwerke
- IAPWS Technical Guidance Document; TGD2- 09(2015) Instrumentation for monitoring and control of cycle chemistry for the steam-water circuits of fossil-fired and combined-cycle power plants

### Qualitätssicherung

Die Wartung ist identisch mit derjenigen der oben beschriebenen Messung der Säureleitfähigkeit. Eine Kalibrierung ist nicht notwendig.

AMI Deltacon und AMI CACE messen spezifische Leitfähigkeit, Säureleitfähigkeit, kalkulierten pH-Wert, Temperatur, Durchfluss, Harzverbrauch und weitere Selbstüberwachungsfunktionen für Qualitätssicherungssysteme.



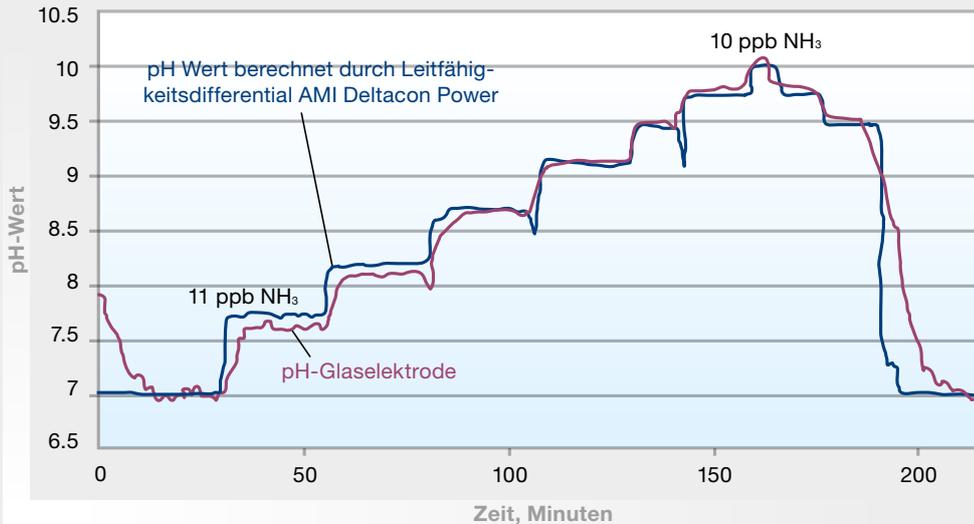
AMI CACE



AMI Deltacon DG

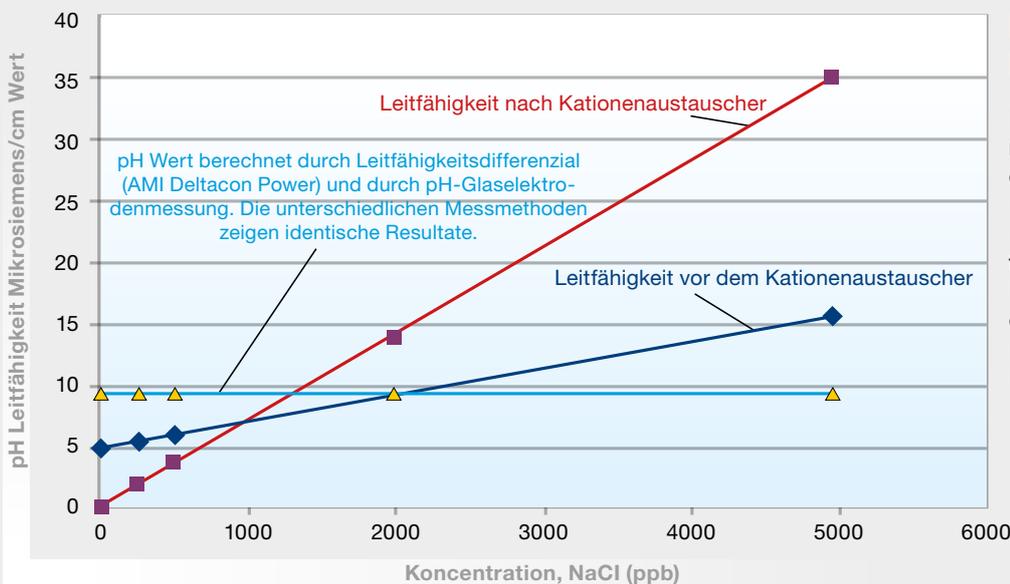


AMI Deltacon Power mit Vorspüloption



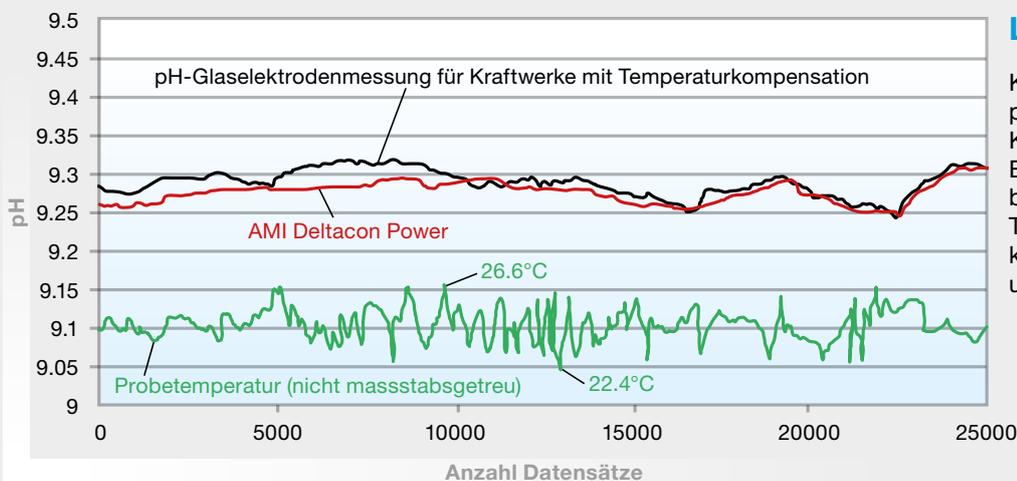
### Vergleich zwischen Kalkulation und ionensensitiver Methode

Berechneter pH durch das Swan Messinstrument AMI Deltacon Power im Vergleich zu einer hochqualitativen Glas-pH-Elektrode. Veränderungen des pH-Werts durch kontinuierliche Beigabe von Ammoniaklösungen in die Zuleitung von hochreinem Wasser.



### Einfluss von Neutralsalzen

Einfluss von NaCl Kontamination auf die pH Kalkulation des AMI Deltacon Power Messinstruments und den Messwert einer konventionellen pH-Glaselektrode. Kontinuierliche Beigabe einer NaCl-Lösung in eine Kondensatprobe des Kernkraftwerks Beznau.



### Langzeitstabilität

Kontinuierliche parallele pH-Wertmessung im Kernkraftwerk Beznau, Block 2 (28. September 1998 bis 18. Dezember 1998, 81 Tage). PH-Wertmessung mit konventioneller Glaselektrode und AMI Deltacon Power.

**Die Grenzwerte für gelösten Sauerstoff sind abhängig von der gewählten Fahrweise. Bis auf die Fahrweisen gen mit Sauerstoff (OT) werden sehr tiefe Sauerstoffwerte gefordert.**

#### Messverfahren

Der Sensor besteht aus einer Kathode (Gold) und einer Anode (Silber), einem Elektrolyten und einer Membrane. Die Diffusion des Sauerstoffs durch die Membrane wird durch den Partialdruck erzwungen. An die beiden Elektroden wird eine geeignete Polarisationsspannung angelegt. In einem bestimmten Bereich ist dann der messbare Strom von der Konzentration des eingedrungenen Sauerstoffs abhängig.

Es besteht eine gewisse Durchflussabhängigkeit. Deshalb muss der Durchfluss überwacht und bei Unter- oder Überschreiten der Grenzwerte ein Alarm ausgelöst werden. Sauerstoffsensoren müssen immer drucklos (freier Auslauf) eingesetzt werden.

#### Temperaturkompensation

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch die Membran ist temperaturabhängig. Die Temperatur hat auch einen Einfluss auf die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser (in mg/l). Im Sensor ist daher eine Temperaturmessung eingebaut. Das Signal wird im Messumformer verarbeitet und dient zur Temperaturkompensation des Sauerstoff-Messwerts.

#### Messpunkte

- Kondensat; Speisewasser oder Vorwärmer-Einlass
- Wasserzufuhr des Dampferzeugers in Kraftwerken mit OT-Fahrweise

#### Qualitätssicherung

Der Nullpunkt ist äusserst stabil; er muss nicht kalibriert werden. Für den Steilheitsabgleich wird ein Referenzwert benötigt. Dieser ist als sauerstoffgesättigte Luft überall verfügbar. Es genügt, den Sensor über der Messzelle an die Luft zu legen. Nach dem Auslösen der Kalibrierungsroutine am Messumformer wird die Steilheit automatisch abgeglichen.



AMI Oxytrace QED

Die Oxytrace-Instrumente sind sehr wartungsarm. Es genügt, den Sensor in Intervallen von ein bis drei Monaten an der Luft zu überprüfen. Damit wird ein allfälliger Elektrolytverbrauch entdeckt. Der Messumformer überwacht zusätzlich die Membrane.

Als grösstes Problem bei der Sauerstoffmessung hat sich die Probenahme erwiesen. Sauerstoff ist in der Umgebungsluft reichlich vorhanden. Für Spurenmessungen ist es absolut wichtig, dass über die Probenleitung und über Anschlüsse und Ventile kein Fremdsauerstoff eindringen kann. Von Probenumschaltungen wird aus diesem Grund dringend abgeraten.

Für die Übertragung an ein automatisches Qualitätssicherungssystem stehen die Werte gelöster Sauerstoff, Temperatur und Probenfluss zur Verfügung.

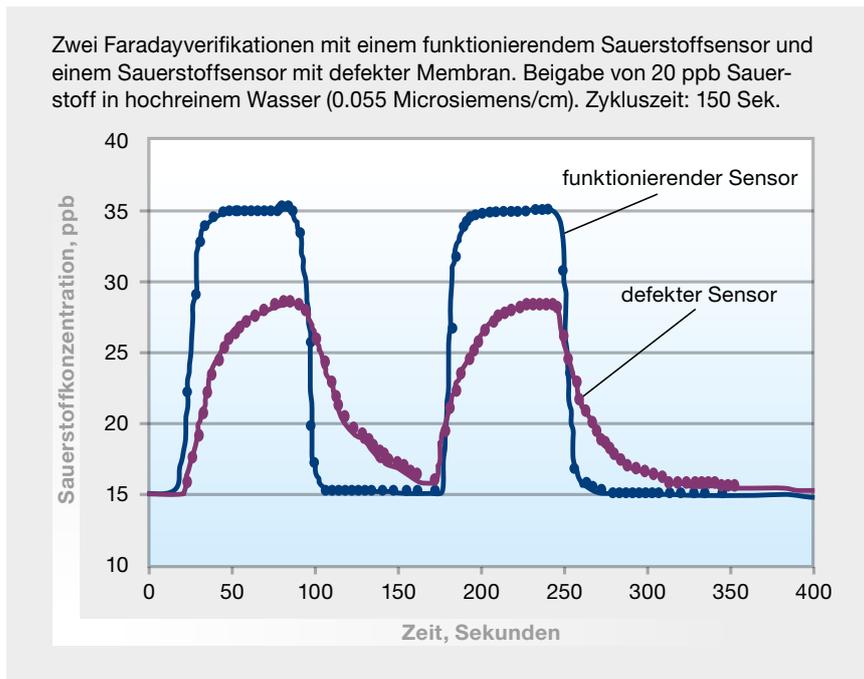
**Faraday Verifikation**

Die besten Resultate werden mit einer Messung erzielt, bei der der Sensor stets im Messgut bleibt. Jedes Herausnehmen bedeutet Luftkontakt; der Sauerstoff aus der Umgebung muss wieder ausgewaschen werden.

Bei der Faraday-Verifikation wird periodisch mittels Elektrolyse des Probenwassers eine bestimmte Menge (20 ppb) Sauerstoff produziert. Falls das Messsignal am Sensor um diesen Betrag ansteigt, funktioniert die Messung einwandfrei. Ist dies nicht der Fall, so wird ein Alarm ausgelöst.

Instrumente, die mit einer automatischen Verifikation betrieben werden, funktionieren über viele Monate hinweg ohne jegliche Wartung. Das Resultat der jeweiligen Überprüfung ist für das automatische Qualitätssicherungssystem verfügbar.

Prozesswerte	
Sauerstoff	1.5 ppb
Probentemperatur	25.3°C
Durchfluss	7 l/h
Diagnosewerte	
Luftdruck	948.4 hPa
Verbleibendes Elektrolyt in %	55%
Gehäusetemperatur	25°C
Kalibrierung	
Sättigungsstrom	25 uA
Kalibrierstatus	OK



Process and diagnostic data AMI Oxytrace QED

**Der Nachweis von Natrium im Spurenbereich hat sich zur Überwachung des Salzgehalts als empfindlichste Methode mit der tiefsten Nachweisgrenze bewährt.**

### Messverfahren

Ähnlich wie bei der pH-Wert Messung werden eine Ionenselektive Messelektrode und eine Referenzelektrode eingesetzt.

Wegen der Querempfindlichkeit der Natriumelektrode auf H<sup>+</sup>-Ionen muss der pH-Wert der Probe angehoben werden. Als effizientestes Alkalisierungsmittel hat sich Diisopropylamin bewährt. Andere Alkalisierungsmittel sind unter Umständen nicht effizient genug oder aufgrund von Kreuzkontaminationen (NH<sub>3</sub>) ungeeignet. Die Menge an verwendetem Alkalisierungsmittel ist abhängig von den Eigenschaften der Messprobe und der niedrigsten benötigten Nachweisgrenze (siehe auch "Natrium im Spurenbereich").

Proben nach Kationenaustauschern haben sehr tiefe pH-Werte und benötigen grosse Mengen an Chemikalien zur Alkalisierung. Reagenz wird je nach Instrument passiv eingesogen oder aktiv eingeblasen.

Diisopropylamin ist eine eher aggressive Substanz. Bei fehlendem Probenfluss könnte das Instrument somit Schaden nehmen. Daher ist es ratsam, die Reagenz während der Stillstandszeiten zu verschliessen.

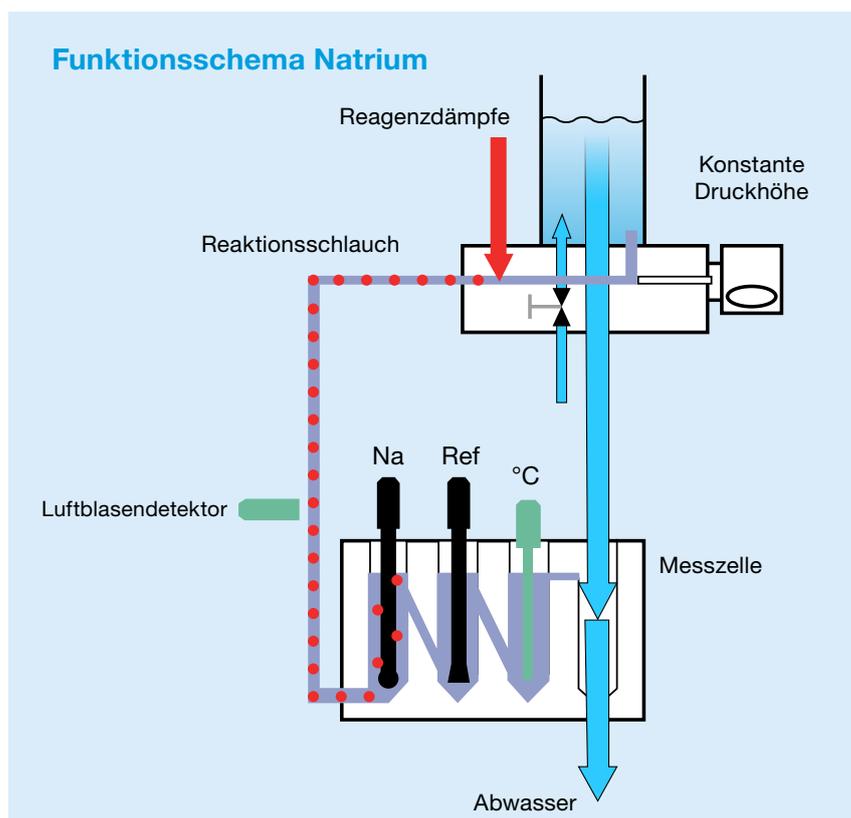
Eine Temperaturkompensation wird immer benötigt.

### Messpunkte

- Nach dem Turbinenkondensator zur frühzeitigen Erkennung von Leckagen
- In Zusatzwasser und gereinigtem Kondensat: Feststellen von Verunreinigungen nach Kationen- und Mischbetaustauschern
- Im Dampf zur Überwachung der Dampfreinheit für die Turbinen und die Feststellung von Unreinheiten

### Qualitätssicherung

Eine periodische (wöchentlich oder monatlich) Zwei-Punkt-Kalibrierung ist je nach Anwendung erforderlich. Der Natriumsensor muss vor der Kalibrierung geätzt werden, sonst werden die Ansprechzeiten zu lang. Vor der Kalibrierung soll auch der Fluss der Referenzlösung überprüft werden. Instabile Messwerte weisen auf Probleme mit der Referenzelektrode hin.



Eine der Herausforderungen bei Natriummessungen ist durch die Standardlösung gegeben. Daher ist es wichtig, die Weisungen des Handbuchs sorgfältig zu befolgen. Standards unter 100 ppb sollten nicht angewandt werden. Fehler bei der Verdünnung werden die Qualität der Kalibrierung beeinträchtigen.

Der AMI Sodium P und der AMI Sodium A können halbautomatisch kalibriert werden. Ein Ventil wird hierzu manuell von der Probenleitung zur Standardlösung gewechselt. Sobald ein stabiles Signal entdeckt wird, wird die Kalibrierung automatisch durchgeführt. Die Prozedur wird normalerweise mit zwei verschiedenen Standardlösungen durchgeführt. Der Sensor sollte zuvor angeätzt werden, um gute Reaktionszeiten sicherzustellen.

Der AMI Soditrace Natriumanalysator regeneriert den Sensor automatisch und verfügt über eine ausgefeilte, vollautomatische Drei-Punkt-Kalibrieroutine. Mehrere Standardlösungen werden automatisch in vordefinierten Intervallen eingesetzt. Natriumgehalt, Temperatur und Proben-

fluss sind für Qualitätssicherungssysteme verfügbar. Der AMI Soditrace erkennt Kalibrierfehler.

**Natrium im Spurenbereich**

Für den Nachweis im Spurenbereich (< 10 ppt) dürfen keine Wasserstoffionen präsent sein. Die Beigabe der Reagenz wird deshalb mittels eines PID-Algorithmus kontrolliert und der pH-Wert wird bei 12 gehalten.

Für die Qualitätssicherung ergibt sich daraus auch die Überwachung der Reagenzzugabe. Bei Reagenzerschöpfung wird der notwendige pH-Wert nicht mehr erreicht.

**Verifikation**

Im automatisierten System steht eine Standardlösung stets zur Verfügung. Durch automatische Verdünnung lässt sich dieser Standard auf einen Wert (10 ppb) absenken, der zur automatischen Verifikation dienen kann. Falls das Messsignal am Sensor um diesen Betrag ansteigt, funktioniert die Messung einwandfrei. Das Resultat der jeweiligen Überprüfung ist für das automatische Qualitätssicherungssystem verfügbar.

Prozesswerte	
Natrium	0.023 ppb
Probentemperatur	25.3°C
Durchflusskontrolle	OK
Diagnosewerte	
Leitfähigkeitskontrolle	65%
Rohwert Leitfähigkeit	450 µS
Kalibrierung	
Offset = 125 MV	4/21/20 11:42
Steilheit = 59 mV	4/21/20 11:42
Verifikationsstatus = OK	4/21/20 11:42

Prozess- und Diagnosewerte AMI Soditrace



AMI Soditrace



AMI Sodium P



AMI Sodium A

**Kieselsäure ist ein sehr wichtiger Parameter für die Dampfreinheit und für die Überwachung von Vollentsalzungsanlagen. Da Kieselsäure quasi keinen Beitrag zur Leitfähigkeit erzeugt, kann diese über die Leitfähigkeitsmessung nicht detektiert werden und muss somit mit einem separatem Messverfahren gemessen werden.**

#### Messverfahren

Die Kieselsäure wird fotometrisch gemessen. Der Probe werden Reagenzien zugefügt, welche konzentrationshängig zu einer Verfärbung führen. Dabei müssen Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Proben temperatur und pH-Wert berücksichtigt werden.

Während der pH-Wert durch die Beigabe verschiedener Reagenzien eingestellt wird, wird die Reaktionszeit durch eine thermostatisch kontrollierte Reaktionskammer verkürzt und stabil gehalten.

Der AMI Silitrace nutzt eine thermostatische Reaktionskammer mit konstanter Temperatur von 45°C und benötigt für eine komplette Reaktion lediglich 150 s (2.5 Minuten). Die Reaktionszeit ist für die Farbentwicklung von zentraler Bedeutung, weshalb die Pumpgeschwindigkeit dauernd angepasst wird. Die automatische Heizung und die Reaktionszeitregulierung stellen sicher, dass die hohe Präzision erreicht werden kann.

Unterschiedliche Wasserqualitäten und kleinste Veränderungen im optischen System müssen bei der Messung berücksichtigt werden. Deshalb

wird periodisch eine Messung ohne Reagenz zur Bestimmung eines Nullpunkts durchgeführt. Es ist möglich, dass die Reagenzien selbst einen bestimmten Anteil an Kieselsäure enthalten. Falls die Kieselsäurekonzentration bekannt ist, kann sie in das Instrument eingegeben werden, um den Nullpunkt entsprechend zu verschieben.

#### Messpunkte

- In der Vollentsalzungsanlage nach Anionenaustauscher und nach Mischbettfilter
- Nach der Kondensatreinigung zur Überwachung der Ionenaustauscher: in Zusatzwasser und gereinigtem Kondensat
- Im Dampf zur Überwachung der Dampfreinheit für die Turbinen um somit das Risiko von Ablagerungen in der Dampfturbine zu vermeiden

#### Mehrkanal

Für die Kieselsäuremessung werden oft Mehrkanalgeräte eingesetzt. Damit lassen sich mehrere Messpunkte mit etwas Zeitverzögerung überwachen. Der limitierende Faktor ist die benötigte Zeit pro Messprobe. Die Umschaltzeit zwischen Messproben wird als "Durchlaufzeit" definiert. Diese muss die "Spülzeit" und die "Messzeit" im aktiven Messkanal beinhalten.

Proben mit extrem unterschiedlichen Kieselsäurekonzentrationen sollten nicht in einem Instrument gemessen werden, um Einschleppungseffekte zu vermeiden und Spülzeiten moderat zu halten. Dampf und Kesselwasser sollten nicht in demselben Instrument gemessen werden.

**Qualitätssicherung**

Der Nullpunkt sollte regelmässig kalibriert werden, die Steilheitskalibrierung wöchentlich oder monatlich, je nach Anwendung.

Grundsätzlich ergibt die fotometrische Messung absolute Werte und benötigt keine Steilheitskalibrierung. Sinnvoll ist eine periodische Verifikation, bei der eine Standardlösung anstelle der Probe durch das Gerät geleitet wird. Im AMI Silitrace Monitor können Kalibrierung, Verifikation oder Nullmessung automatisch, gemäss einer programmierten Zeitschaltung oder manuell gestartet werden. Sinnvoll ist eine periodische Verifikation bei der eine Standardlösung anstelle der Probe durch das Gerät geleitet wird. Für den AMI Silica ist ein Verifikationskit für das Fotometer erhältlich. Ein optisches Fenster mit präzise bestimmtem Absorptionswert wird im Lichtstrahl des Fotometers platziert. Die gemessene Absorption wird mit dem Referenzwert, der auf dem Kit vermerkt ist, verglichen.

Wartungsschwierigkeiten, verursacht durch Schläuche und Pumpen, sind hinreichend bekannt. Daher hat Swan auf ein einzigartiges Reagenz-Dosiersystem umgestellt, mit nur einer Pumpe: Die Schläuche der peristaltischen Pumpe werden nur minimal abgenutzt. Empfohlen wird der Ersatz der Pumpenschläuche einmal alle sechs Monate.

Für die Übertragung an ein automatisches Qualitätssicherungssystem stehen die Werte Kieselsäure, Nullpunkt, Reagenzien und Probenüberwachung zur Verfügung. Über den Nullpunkt lässt sich eine allfällige Verschmutzung des Fotometers erkennen.

Prozesswert	
Kieselsäure	1.95 ppb
Probenfluss	OK
Diagnosewert	
Absorption	0.010
Reagenzstatus	OK
Temperatur Fotometer	45°C
Kalibrierung	
Nullpunkt	2.196 V
Kalibrierfaktor	0.98
Reagenz Hintergrund	1.35 ppb

Prozess- und Diagnosewerte AMI Silitrace



AMI Silitrace



AMI Silica

Bei einer Fahrweise mit Phosphat (PT) ist es sehr empfehlenswert, Instrumente zur Prozessüberwachung des Dampferzeugers zu installieren, um eine eindeutige Dosierkontrolle zu ermöglichen.

#### Messverfahren

Die fotometrische Messung von Orthophosphat basiert auf der Vanadomolybdo-Phosphorsäure-Methode. Kieselsäure beeinträchtigt diese Messmethode nicht.

#### Messpunkte

- Im Kesselwasser bei Phosphatkonditionierung

#### Qualitätssicherung

Für den AMI Phosphate HL ist ein Verifikationskit für das Fotometer erhältlich. Ein optisches Fenster mit präzise bestimmtem Absorptionswert wird im Lichtstrahl des Fotometers platziert. Die gemessene Absorption wird mit dem Referenzwert, der auf dem Kit vermerkt ist, verglichen. Für Qualitätssicherungssysteme lassen sich PO4 Prozesswert und diagnostische Werte wie Messproben- und Reagenzverfügbarkeit übermitteln. Über den Nullpunkt lässt sich eine allfällige Verschmutzung des Fotometers erkennen.



AMI Phosphate HL

**Die Messung der Trübung ist geeignet zur Trendverfolgung partikelförmiger Korrosionsprodukte im Wasser-Dampf-Kreislauf; speziell während des Anfahrens und bei häufigen Laständerungen für flexibel betriebene Kraftwerke.**

#### Analytische Methode

Trübungsmessungen basieren auf dem nephelometrischen System. Um den Trübungswert der Probe zu erhalten, wird eine Suspension kleiner Partikel mit dem Lichtstrahl einer LED (light-emitting diode) beschossen. Der Sensor misst in einem Winkel von 90° das eintreffende, gestreute Licht.

Um Partikel in Wasser-Dampf-Kreisläufen festzustellen (gefärbte Oxidpartikel), sollte das Messinstrument gemäss ISO 7027 mit einer LED-Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 860 nm ausgestattet sein.

Die Korrelation zwischen Trübung und Eisen/Kupfer-Konzentration ist von verschiedenen Partikeleigenschaften abhängig (beispielsweise Partikelgrösse), die für jedes Kraftwerk individuell sind und Veränderungen unterworfen sind. Daher kann die Trübungsmessung keine exakte Analyse ersetzen, da sie stets einem signifikanten Messfehler unterliegt. Trotzdem ist Trübungsmessung hilfreich, um herauszufinden, wo die Korrosionsprodukte freigesetzt werden, und wie sie verteilt werden um entsprechend zu reagieren.

#### Messpunkte

- Kondensat
- Vorwärmer-Einlass
- Kesselwasser
- Hochdruckdampf mit Lastwechsel

#### Qualitätssicherung

Der AMI Turbiwell wird mit Formazin werkskalibriert und die Steilheit im Transmitter gespeichert. Zusätzlich wird die Intensität der LED-Lichtquelle durch eine externe Photodiode kontrolliert. Dadurch kann ein Intensitätsverlust kompensiert werden. Rekalibrierung im Feld ist nicht nötig.

Die Feststoff-Validierungskits (niedrige und hohe Trübung) bestehen aus einem Glasprisma mit definiertem Trübungswert.

Der AMI Turbiwell Power nutzt ein kontaktloses Turbidimeter, um Verschmutzungen an den optischen Komponenten zu vermeiden, wodurch der Reinigungsaufwand deutlich reduziert wird. Das Abschlämmventil dient dazu, die Messkammer manuell oder automatisch periodisch zu reinigen.

Für Qualitätssicherungssysteme werden Trübungsmesswert sowie Diagnosewerte wie der Probenfluss ausgegeben.



AMI Turbiwell Power

**Chemikalien zur Kühlwasseraufbereitung haben manchmal eine komplexe und nicht immer bekannte Zusammensetzung. In allen Fällen, in denen das Desinfektionsmittel nicht ausschliesslich als Chlorgas oder Natriumhypochlorit (NaOCl) identifiziert werden kann, ist die Verwendung eines kolorimetrischen Analysegeräts sicherer. Gleiches gilt bei Zugabe von Korrosionsinhibitoren und/oder bei einem Kühlwasser-pH über 8,5.**

#### Analytische Methode

Das Messverfahren beruht auf der Methode entsprechend DIN EN ISO 7393-2:2019-03. Die Probe fließt aus einer Überlaufarmatur in die Mischkammer, in die Reaktionsspirale und durch das Fotometer. Die Reagenzien werden in der Mischkammer in vorprogrammierten Sequenzen beigegeben, woraufhin die oxidierenden Substanzen in der Probe rot färben. Die Intensität der Verfärbung ist eine Messung der Summe aller enthaltenen oxidierenden Substanzen.

Der Anwender wählt den ausgewiesenen Parameter (freies Chlor, hypochlorische Säure, Chlordioxid, Ozon) über die Bedienfläche am Instrument.



AMI Codes II

Die Reagenzien enthalten eine Pufferlösung, um den pH-Wert zu optimieren. Die Analyse ist pH-unabhängig. Andere Desinfektionsmittel wie Chloramin und Ozon benötigen andere Reagenzien.

#### Messpunkte

- Kühlwasser am Kondensatorauslauf, um die Desinfektion sicherzustellen
- Kühlwasserabfluss, um die gesetzlichen Regulatorien einzuhalten

#### Qualitätssicherung

Die Nullkalibrierung wird automatisch vor der Reagenzbeigabe durchgeführt. Grundsätzlich sind Werte einer kolorimetrischen Methode absolut und benötigen keine Steilheitskalibrierung. Allerdings wird empfohlen, die Instrumentenfunktionen nach dem Austausch der Reagenzien zu verifizieren. Eine Vergleichsmessung mit einem portablen Fotometer (Chematest o. Ä.) deckt Fehler auf.

Für den AMI Codes gibt es ein "Verifikationskit" um das Fotometer zu verifizieren. Ein optisches Fenster mit präzise deklariertes Absorption wird in den Lichtstrahl des Fotometers platziert. Die gemessene Absorption wird mit dem auf dem Kit vermerkten Referenzwert verglichen. An Qualitätssicherungssysteme können Prozesswert (Desinfektionsmittel) und Diagnosewerte wie Probenfluss und Reagenzverfügbarkeit übermittelt werden. Der Nullpunkt wird ebenfalls übermittelt und erlaubt Rückschlüsse auf die Kontamination des Fotometers, sobald diese zu stark wird.

**Die Probenentnahme mit Instrumentierung wird als Subsystem in eine komplexe Kraftwerks-Leittechnik integriert. Für Installation und Inbetriebnahme wird eine sachgerechte und korrekte Dokumentation benötigt. Das System wird üblicherweise vollständig verdrahtet mit den elektrischen Anschlüssen in einem Schaltschrank geliefert.**

**Stromversorgung**

Transmitter werden für verschiedene Netzspannungen (100–240 V AC, 50/60 Hz, oder 10–36 VDC) angeboten. Analysatoren mit höherem Stromverbrauch können jedoch nicht mit 24 VDC betrieben werden. Daher ist es gängige Praxis, die Standardspannungen zu verwenden. Sicherungen sind bereits in den Instrumenten installiert, zu Wartungszwecken müssen Instrumente jedoch einzeln vom Strom genommen werden können.

**Signalaustausch**

Analogsignale (4–20 mA) sind immer noch weit verbreitet. Alle Signale werden zusammen auf eine Klemmleiste übermittelt. Diese Signale enthalten keine Informationen zu Fehlerstatus, beispielsweise zu fehlendem Probenfluss. Jedes Instrument verfügt über einen potenzialfreien Kontakt zur zusammenfassenden Alarmanzeige für programmierbare Alarmwerte und Instrumentenfehler (d. h. kein Probenfluss, kein Reagenz usw.). Es ist möglich, Dosierpumpen direkt mit dem Signal eines Instruments zu kontrollieren. Die meisten Instrumente (pH, Chlor) haben hierzu verbaute PID-Controller.

**Erdschlaufen**

Alle Instrumente werden über die vorgesehenen Klemmen geerdet. Allerdings besteht meist eine zweite Erdung über den Sensor im Probenwasser. Deshalb sollten alle Verbindungen vom Sensor zur Elektronik galvanisch getrennt sein.

Auch Signalausgänge müssen isoliert sein. Beim Bau der Anlage ist nicht bekannt, wo allenfalls Signale geerdet werden. Deshalb ist es sicherer, allfällige Probleme gleich am Anfang zu vermeiden.

**Feldbus-Systeme**

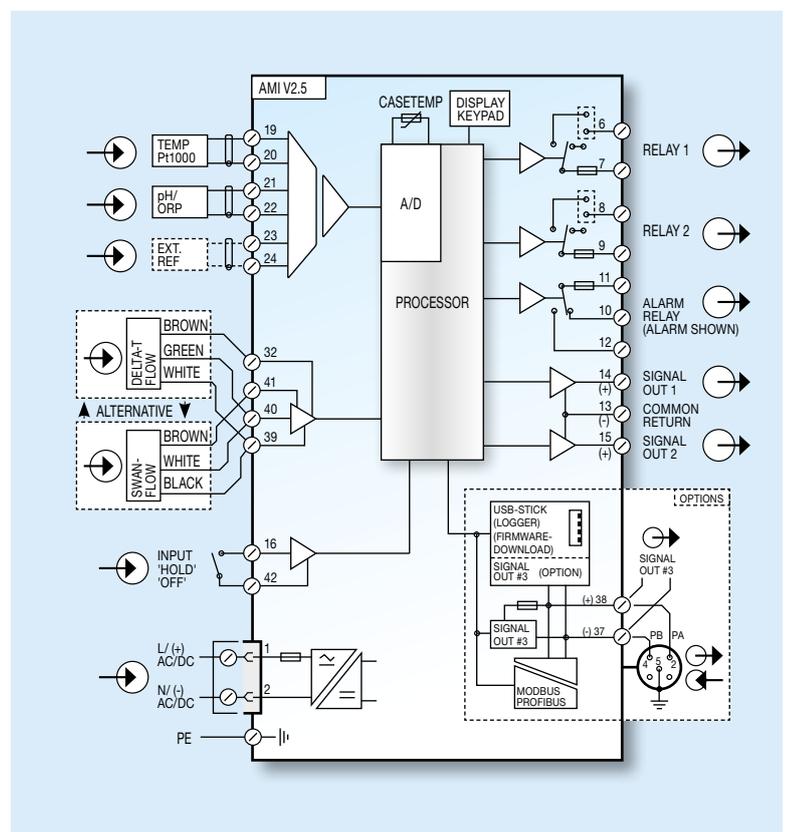
Für alle Instrumente wird auch ein Feldbus-Anschluss (PROFIBUS DP oder MODBUS RTU)

angeboten. Ein solches System ersetzt die Signalkabel und die Verdrahtung der Sammelschaltkontakte. Beim Ausfall eines einzelnen Instruments bleibt die Bus-Verbindung für alle anderen Geräte intakt.

Die Menge der übermittelbaren Informationen via Feldbus ist nur durch die Verfügbarkeit an Parametern im Instrument begrenzt. Automatische Qualitätssysteme oder Prozessleitsysteme benötigen nicht nur Prozesswerte, sondern auch Informationen zum Probenfluss, Reagenzverfügbarkeit und Sensorintegrität.

Swan hat Systeme installiert, in denen das Analoogsignal an das Prozessleitsystem übermittelt wird, während der Feldbus alle Instrumente zur Ferndiagnose zur Qualitätssicherung mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) mit Benutzerschnittstelle (HMI) verbindet.

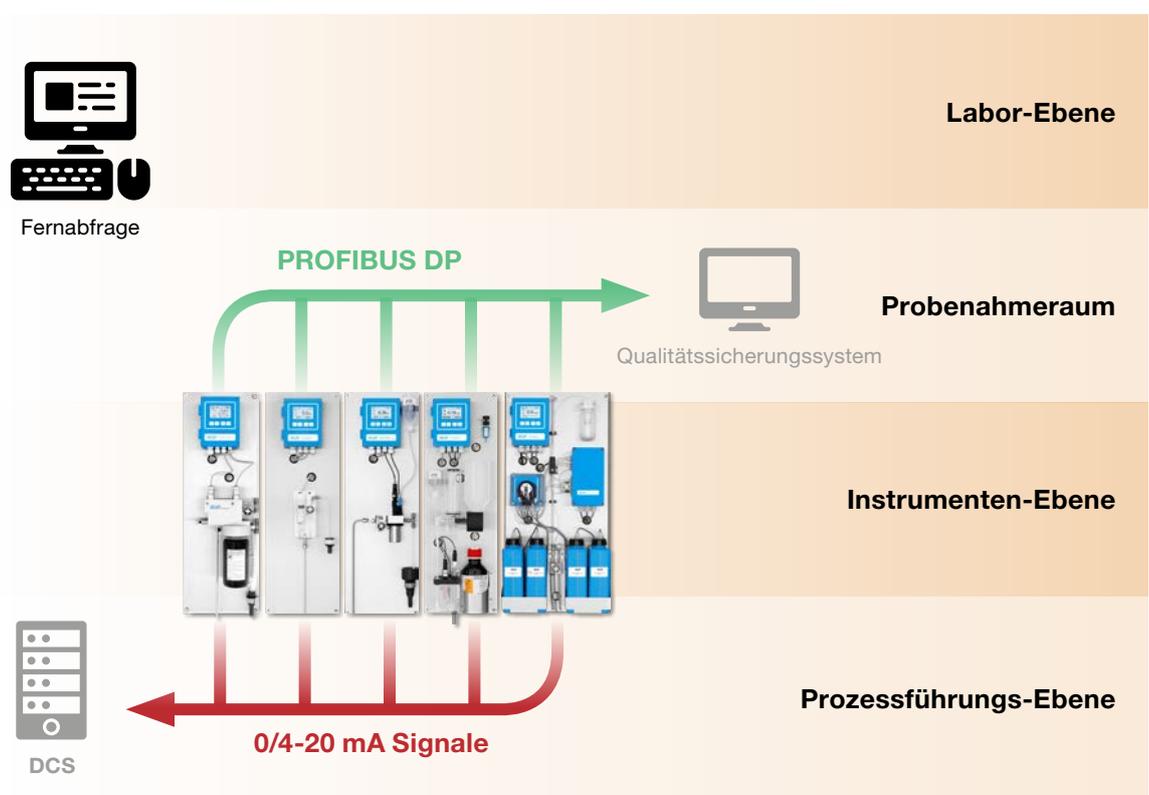
Das HART-Kommunikationsprotokoll, welches Prozesswerte wie auch Probenfluss, Reagenzverfügbarkeit und Sensorintegrität übermitteln kann, wird von Swan ebenfalls angeboten.



Analogsignale bieten Prozesswerte ohne jegliche Qualifizierung. Der Natriumwert zum Auffinden einer Leck-age am Kondensator könnte normal aussehen. Doch falls der Probenfluss unterbrochen ist, wird dies niemand bemerken, solange man ihn nicht physisch am Instrument kontrolliert. Daher wird der Probenfluss in manchen Betrieben bei kritischen Instrumenten mehrmals täglich persönlich kontrolliert. Wo Schlüsselparameter überwacht werden, muss entweder ein fest

zugeordneter Summenalarm oder der Status jedes gemessenen Werts via Digitalbus-Kommunikation ans PCL übermittelt werden.

Jedes Swan Instrument ist mit integrierten, autonomen Qualitätssicherungsfunktionen ausgestattet, um die Glaubwürdigkeit jeder Messung zu überwachen. Feldbus- und HART-Systeme können die qualifizierte Information aus dem Speicher heraus übertragen.



### Prozessinformation

Prozesswerte werden im PLS und lokalen SPS+HMI angezeigt (sofern verfügbar im Kraftwerk). Prozessdaten werden abgespeichert und können als Kurven dargestellt werden. Ein Prozesswert sollte zur Validierung einen Alarm auslösen, wenn das Instrument versagt oder es keinen Probenfluss gibt.

### Diagnose

Diagnostische Informationen sind nötig, um die Arbeitsleistung des Instruments zu evaluieren. Die Darstellung variiert je nach Parameter, da die benötigte Information unterschiedlich ausfällt.



- Issues Related to the Measurement of the pH-Value in Pure and Ultrapure Water  
**PPChem 2021 23 (1)**
- Turbidity measurement as trend monitor for particulate corrosion products  
**VGB Powertech 3/2019**
- Conventional resin cation exchangers versus EDI for CACE measurement in power plant  
**VGB Powertech 3/2017**
- pH Calculation by Differential Conductivity Measurement in Mixtures of Alkalization Agents  
**Special Print PPChem 2014 (16) 1**
- Cation Conductivity: Facts and Fiction  
**Special Print PPChem 2012 14 (7)**
- Seven Sins of Steam Sampling  
**Special Print PPChem 2010 (12) 7**
- Automated Quality Assurance of Online Water Steam Cycle Analysis as Part of the Ensdorf Power Plant Renovation Process  
**Special Print VGB 2009 Volume 89, Issue 3**
- Cation Conductivity Monitoring during Startup  
**Special Print PPChem 2007 9 (11)**
- Influence of Temperature on Electrical Conductivity of Diluted Aqueous Solutions  
**PPChem 2006 8 (11)**
- Process Monitoring: What Really Matters  
**PPChem 2005 7 (12)**
- HRSG\_2016\_Cation Conductivity Monitoring For Faster Start-Ups – A New Approach  
**HRSG Forum 2016**

Dieser QR Code kann benutzt werden, um diese informativen Dokumente kostenlos abzurufen:





*swan*  
ANALYTICAL INSTRUMENTS



- Swan Headquarters
- Swan Subsidiaries
- Distributors

