

EUR 4961 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**STUDIE ÜBER EINRICHTUNGEN UND
METHODEN ZUR ÜBERWACHUNG VON
WASSER-DAMPFKREISLÄUFEN
IN WÄRMEKRAFTWERKEN**

1973



**Bericht abgefasst von der
VGB TECHNISCHE VEREINIGUNG DER
GROSSKRAFTWERKS BETREIBER E.V., Essen-Deutschland**

**Vertrag vom 20. Dezember 1969
Zusatzvertrag vom 7. Dezember 1970**

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von BF 85,-

verkauft.

**Kommission der
Europäischen Gemeinschaften
GD XIII - ZID**
29, rue Aldringen
L u x e m b o u r g
April 1973

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4961 d

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

STUDIE ÜBER EINRICHTUNGEN UND METHODEN ZUR ÜBERWACHUNG VON WASSER-DAMPFKREISLÄUFEN IN WÄRMEKRAFTWERKEN

EUR 4961 d

STUDY ON EQUIPMENTS AND METHODS FOR THE SUPERVISION OF
WATER-STEAM CIRCUITS IN THERMAL POWER PLANTS

Commission of the European Communities
Report prepared by VGB TECHNISCHE VEREINIGUNG DER GROSS-
KRAFTWERKSBETREIBER E.V., Essen (Germany)
Contract of December 20, 1969
Supplementary Contract of December 7, 1970
Luxembourg, April 1973 — 58 Pages — B.Fr. 85.—

The first part of the study is concerned with the supervision of water-steam circuits of power plants in respect to the selection of parameters to be supervised, the choice of sampling points, and the frequency of analyses to be performed. Furthermore the problems connected with different sampling techniques are treated.

EUR 4961 d

STUDY ON EQUIPMENTS AND METHODS FOR THE SUPERVISION OF
WATER-STEAM CIRCUITS IN THERMAL POWER PLANTS

Commission of the European Communities
Report prepared by VGB TECHNISCHE VEREINIGUNG DER GROSS-
KRAFTWERKSBETREIBER E.V., Essen (Germany)
Contract of December 20, 1969
Supplementary Contract of December 7, 1970
Luxembourg, April 1973 — 58 Pages — B.Fr. 85.—

schland

The first part of the study is concerned with the supervision of water-steam circuits of power plants in respect to the selection of parameters to be supervised, the choice of sampling points, and the frequency of analyses to be performed. Furthermore the problems connected with different sampling techniques are treated.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil befasst sich die Studie mit der Zielsetzung der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen, nach der sich die Auswahl der zu überwachenden Parameter, die Wahl der Probenahmestellen und die Häufigkeit der durchzuführenden Analysen richten. Weiter wird auf die Problematik der Probenahme eingegangen.

Im zweiten Teil werden Anforderungen an die Methodik erläutert, wobei auch wirtschaftliche Aspekte in die Betrachtungen einbezogen und die Möglichkeiten der Automation erwogen werden. Einer Zusammenstellung gebräuchlicher Analysemethoden folgt der Erfahrungsbericht aus den Mitgliedsländern der Gemeinschaft. Mit einem Ausblick auf mögliche Zukunftsentwicklungen findet der Bericht seinen Abschluss.

SCHLAGWÖRTER

POWER PLANTS
COOLANT LOOPS
SAMPLING
CONTROL
WATER
STEAM
AUTOMATION
ECONOMICS
SPECIFICATIONS

Diese Studie wurde in der Geschäftsstelle der VGB TECHNISCHE VEREINIGUNG DER GROSSKRAFTWERKS BETREIBER E.V. von Dr. H. Kittel und Ingenieur H. Schlizio, der den analytischen Teil bearbeitete, angefertigt. Die Autoren erhielten allgemeine Anregungen sowie Hinweise auf spezielle Erfahrungen, die in den einzelnen Ländern gesammelt worden sind,

aus Belgien von den Herren Sous-Directeur J. Pirotte und Ingénieur R. Roofthoof

LABORELEC, Laboratoire Belge
de l'Industrie électrique
Rhode-St.-Genese

aus Frankreich von den Herren Ingénieur Attaché
A. Brandel und J. Ropars

Electricité de France, Laboratoire PCM
Saint-Denis

aus Italien von Herrn Dr. P. Sturla

ENEL, Ente Nazionale per l'Energia
Elettrica, Laboratorio Centrale
Piacenza

aus den Niederlanden von den Herren Ir. G.B. Smit,
Drs. A. Snel und Chem.-Ing. A.F. van den Hove

KEMA, N.V. tot Keuring van Elektrotechnische
Materialen
Arnhem

sowie von den Herren Dr. G. Bohnsack, Bayer AG/Leverkusen, und
Dr. H.-J. Schroeder, RWE-Kernkraftwerk Biblis.

Den genannten Herren sei an dieser Stelle für ihre freundliche
Unterstützung gedankt.

Essen, im Dezember 1972

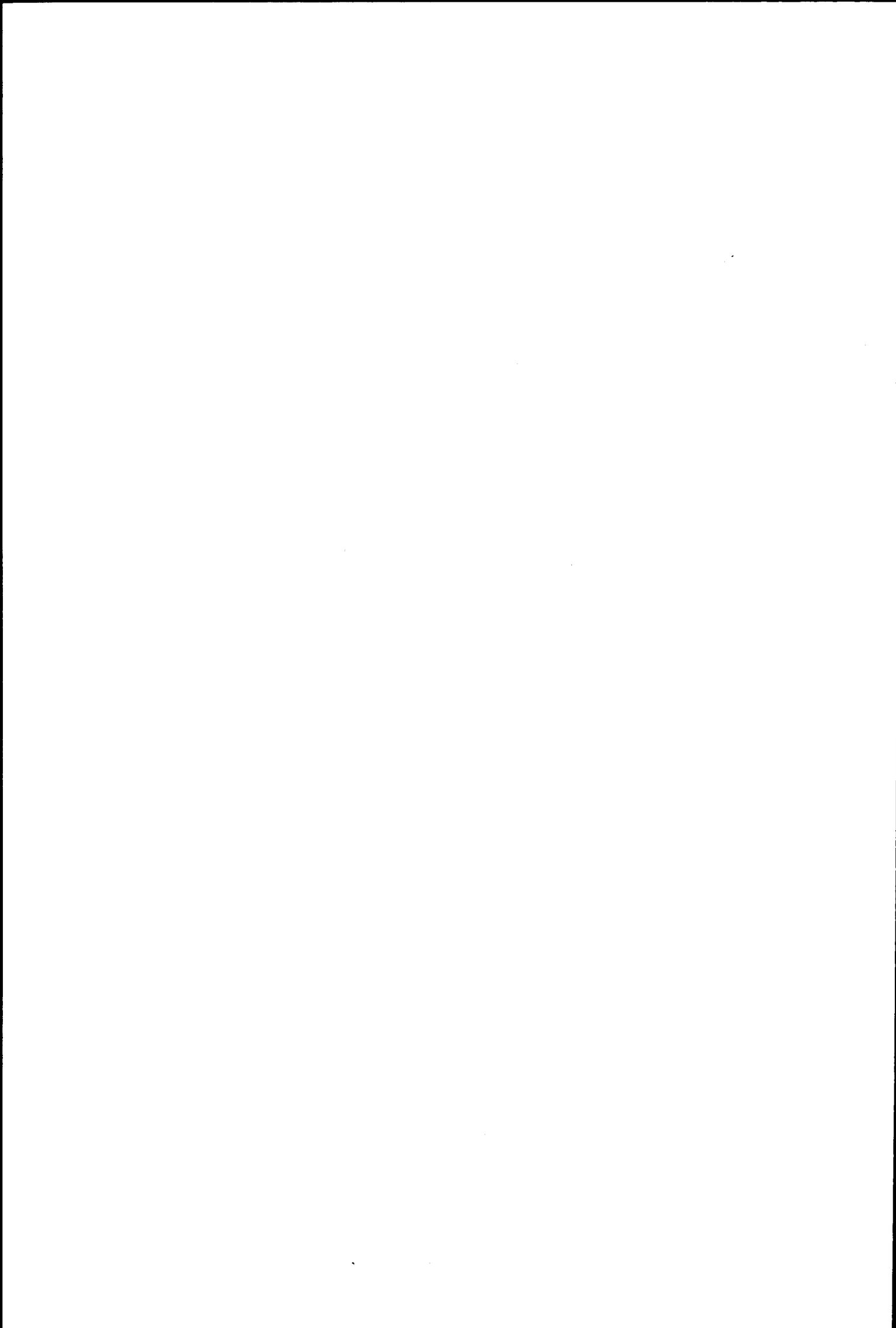


Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Zielsetzung der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen	2
2.1. Zur Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in konventionellen Kraftwerken	3
2.2. Zur Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in Kernkraftwerken	3
3. Gesichtspunkte für die Auswahl der zu überwachenden Parameter	5
3.1. Die Bedeutung der einzelnen Parameter	6
3.2. Regelmäßige Überwachung im Dauerbetrieb	10
3.3. Besondere Überwachungsaufgaben	11
4. Probenahme und Wahl der Probenahmestellen	12
4.1. Zur Problematik der Probenahme	12
4.2. Wahl der Probenahmestellen	15
5. Anforderungen an die Methodik	17
6. Meßmethoden und Analysenverfahren	17
6.1. Messung der Leitfähigkeit	18
6.2. Messung des pH-Werts	19
6.3. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes	20
6.3.1. Modifiziertes Winklerverfahren	20
6.3.2. Cer-Schwefelsäure-o-Tolidin-Verfahren	21
6.4. Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes	21
6.5. Bestimmung des Kieselsäuregehaltes	22
6.5.1. Bestimmung der gelösten (molybdataktiven) Kieselsäure	23

	<u>Seite</u>	
6.6.	Bestimmung des Eisengehaltes	23
6.6.1.	Gelöstes Eisen	23
6.6.1.1.	Bestimmung des gelösten zweiwertigen Eisens mit 1,10-Phenanthrolin	24
6.6.1.2.	Bestimmung des gesamten gelösten Eisens mit 1,10-Phenanthrolin	24
6.6.2.	Gesamteisen	25
6.6.2.1.	Thioglycolsäure-Verfahren	25
6.6.2.2.	Bestimmung des Gesamteisens mit 1,10-Phenanthrolin in wäßriger Phase	26
6.6.2.3.	Bestimmung des Gesamteisens mit 1,10-Phenanthrolin nach Extraktion aus wäßriger Phase	26
6.6.2.4.	Bestimmung des Gesamteisens mit 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin nach Extraktion aus wäßriger Phase	26
6.6.2.5.	Membranfilter-Methode	27
6.7.	Bestimmung des Kupfergehaltes	27
6.7.1.	Kupferbestimmung mit Natriumdiäthyl-dithiocarbaminat	27
6.7.2.	Kupferbestimmung mit Zink-N,N-dibenzyl-dithiocarbaminat	28
6.8.	Bestimmung des Nickelgehaltes	28
6.8.1.	Bestimmung gelösten Nickels mit Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim)	28
6.8.2.	Bestimmung gelösten Nickels mit α -Furildioxim	29
6.8.3.	Bestimmung gelösten Nickels mit Diacetyldioxim nach Oxydation zu Ni(III)	29
6.9.	Bestimmung des Chromgehaltes	30
6.9.1.	Chrombestimmung mit Diphenylcarbазid	30
6.10.	Bestimmung des Mangangehaltes	30
6.11.	Bestimmung des Natriumgehaltes	31
6.12.	Bestimmung des Lithiumgehaltes	31
6.13.	Bestimmung des Ammoniakgehaltes	31
6.13.1.	Ammoniakbestimmung mit Neßlers Reagenz	31
6.13.2.	Bestimmung des Ammoniaks als Indophenolblau	32
6.14.	Bestimmung des Hydrazingehaltes	32
6.15.	Bestimmung des Borgehaltes	32
6.15.1.	Maßanalytische Borbestimmung	32
6.15.2.	Photometrische Borbestimmung mit Carminsäure	33

	<u>Seite</u>	
6.16.	Bestimmung des Phosphatgehaltes	33
6.16.1.	Bestimmung von Orthophosphat	33
6.16.2.	Bestimmung von Meta- und Pyrophosphaten	33
6.17.	Bestimmung des Chloridgehaltes	34
6.17.1.	Maßanalytische Chloridbestimmung mit Silbernitrat	34
6.17.2.	Maßanalytische Chloridbestimmung mit Quecksilber(II)-nitrat	34
6.17.3.	Turbidimetrische Chloridbestimmung	35
6.17.4.	Photometrische Chloridbestimmung über den Eisen(III)-thiocyanatkomplex	35
6.17.5.	Photometrische Chloridbestimmung mit Diphenylcarbazon	36
6.18.	Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs (Permanganatzahl)	36
6.19.	Messung des Wasserstoffgehaltes	37
6.20.	Messung von Radionukliden	37
7.	Zum Einsatz von Analysenautomaten	38
7.1.	Die Automatisierung der Überwachung von Wasserdampfkreisläufen unter dem Blickwinkel der Rationalisierung	39
7.2.	Die Automatisierung behördlich geforderter Überwachungsvorgänge	41
7.3.	Analysenautomaten bei der Verwendung von Analysenwerten als Steuer- oder Regelgröße	42
8.	Die Automatisierung in Wasseraufbereitungsanlagen	43
8.1.	Automatisierung bei der Kalk-Schnellentcarbonisierung	44
8.2.	Automatisierung bei der Entcarbonisierung im Ionenaustausch	45
8.3.	Automatisierung in Enthärtungsanlagen	45
8.4.	Automatisierung von Vollentsalzungsanlagen	46
8.5.	Automatisierung von Kondensataufbereitungsanlagen	48
9.	Erfahrungsberichte aus den Mitgliedsländern der Europäischen Gemeinschaft	49
10.	Schlußbetrachtung und Ausblick	51



Einrichtungen und Methoden zur Überwachung
von Wasser-Dampfkreisläufen in Wärmekraftwerken

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Studie ist auf Grund eines Vertrages erstellt worden, der zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft mit Sitz in Brüssel - vertreten durch die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Generaldirektion Allgemeine Forschung und Technologie - und der Vereinigung der Grosskesselbetreiber e. V., Essen - seit dem 29. Juni 1971 "VGB TECHNISCHE VEREINIGUNG DER GROSSKRAFTWERKS BETREIBER" - abgeschlossen wurde. Gegenstand des Vertrages war es, seitens der VGB "eine ermittelnde und vergleichende Studie über die in den Wärmekraftwerken der Gemeinschaft verwendeten Methoden und Einrichtungen zur Überwachung der Qualität des als Arbeitsmittel benutzten Wassers durchzuführen".

Den Anstoß zu dieser Studie gaben die in Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktoren beobachteten Brennelement-Verschmutzungen. Diese treten als Folge eines Massentransports auf, d. h. vom Kreislaufwasser mitgeführte Korrosionsprodukte werden an den Brennelementen abgelagert. Ähnliche Erscheinungen sind im konventionellen Kraftwerk in Form von Ablagerungen an Stellen hoher Wärmebelastung oder wechselnder Strömungsverhältnisse bekannt (Verdampferrohre, Einspritzventile, Economiser), desgleichen auf der Sekundärseite von Dampferzeugern mit stehenden Rohrbündeln in Druckwasserreaktoren. Der Erfassung derartiger suspendierter Stoffe - und letztlich der gesamten Überwachung des Wasser-Dampfkreislaufes - kommt also wesentliche Bedeutung im Hinblick auf sicheren und störungsfreien Kraftwerksbetrieb zu. Ausgehend von dem einen speziellen Problem, ergab sich somit eine Erweiterung der Studie auf alle Fragen, die mit der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in Wärmekraftwerken zusammenhängen.

Im ersten Teil befaßt sich die Studie mit der Zielsetzung der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen, nach der sich die Auswahl der zu überwachenden Parameter, die Wahl der Probenahmestellen und die Häufigkeit der durchzuführenden Analysen richten. Weiter wird auf die Problematik der Probenahme eingegangen. Im zweiten Teil werden Anforderungen an die Methodik erläutert, wobei auch wirtschaftliche Aspekte in die Betrachtungen einbezogen und die Möglichkeiten der Automation erwogen werden. Einer Zusammenstellung gebräuchlicher Analysemethoden folgt der Erfahrungsbericht aus den Mitgliedsländern der Gemeinschaft. Mit einem Ausblick auf mögliche Zukunftsentwicklungen findet der Bericht seinen Abschluß.

2. Zielsetzung der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen

In Wärmekraftwerken wird eine Vielzahl von Betriebsdaten ständig beobachtet, meist durch Messung mit registrierenden oder anzeigenden Geräten. Sinn dieser Kontrolltätigkeit ist es,

- das Betriebsverhalten einzelner Anlagenteile und somit das der gesamten Anlage zu verfolgen, nicht zuletzt deshalb, um die Einhaltung von Garantien nachzuweisen und Grenzwertüberschreitungen zu vermeiden,
- Störmöglichkeiten durch Früherkennung auszuschalten,
- ein hohes Maß an Betriebssicherheit sowie an Verfügbarkeit des Kraftwerks zu erzielen und
- in einem Schadensfall mit Hilfe der Meßwerte rückschauend die Schadensursache aufklären zu können.

Die einwandfreie Funktion der einzelnen Anlagenteile ist unter anderem von der Beschaffenheit des Betriebsmittels abhängig, mit dem sie beaufschlagt werden. Die analytische Überwachung von Wasser und Dampf - derjenigen Arbeitsmittel also, die

hier zu betrachten sind - ist unter diesen Voraussetzungen ein unerläßlicher Bestandteil der Kontrollaufgaben, die im Hinblick auf Sicherheit, Verfügbarkeit und Werterhaltung im Kraftwerk durchgeführt werden müssen.

2.1. Zur Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in konventionellen Kraftwerken

Im konventionellen Kraftwerk ist die Qualität von Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf ausschlaggebend

- für die Deckschichtbildung und für die Unterdrückung von unerwünschten Korrosionsvorgängen im Bereich zwischen Kondensator und Kesseleintritt,
- für das Schutzschichtwachstum, für das Schutzschichtverhalten und für die Vermeidung von Ablagerungen und Korrosionen im Kessel,
- für die Verhinderung von Turbinenversalzung und Turbinenverkieselung,
- für das Korrosionsverhalten der Kondensatorwerkstoffe.

Die genannten Vorgänge sind in zufriedenstellendem Maße zu beherrschen, wenn das als Arbeitsmittel verwendete Wasser gewisse Qualitätsanforderungen erfüllt, die je nach Bauart und Betriebsdruck des Dampferzeugers unterschiedlich hoch sind. Derartige Anforderungen sind in Form von Richtwerten festgelegt [1]. Ziel der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen ist es, die Einhaltung solcher Richtwerte zu gewährleisten und damit einen weitgehend störungsfreien Betrieb zu sichern.

2.2. Zur Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in Kernkraftwerken

Für Kernkraftwerke sind im Sinne der Aufgabenstellung zu betrachten

- der Wasser-Dampfkreislauf bei Siedewasserreaktoren mit direktem Kreislauf,
- der Primär- und der Sekundärkreislauf von Druckwasserreaktoren und von Siedewasserreaktoren mit indirektem Kreislauf,
- der Sekundärkreislauf gasgekühlter Reaktoren.

Die Sekundärkreise sind mit dem Wasser-Dampfkreislauf konventioneller Kraftwerke mehr oder weniger vergleichbar. Unterschiede bestehen z. B. bei Druckwasserreaktoren auf Grund der konstruktionsbedingten Kreislaufführung in den Dampferzeugern und der verwendeten Werkstoffe sowie bei Sattedampfbetrieb wegen des veränderten Verteilungsgleichgewichtes der Wasserinhaltsstoffe zwischen Wasser und Dampf und wegen des Spüleffekts, den Sattedampf auf Turbinenablagerungen ausübt.

Die chemische Überwachung des Mediums Wasser bzw. Dampf erfolgt in Kernkraftwerken mit den gleichen Methoden wie in konventionellen Kraftwerken. Zusätzlich sind Verfahren zur Bestimmung der im Reaktor erzeugten Radionuklide - der Aktivierungs- und Spaltprodukte - erforderlich. Aktivierungsprodukte entstehen durch Wechselwirkung nicht radioaktiver Atomkerne mit Neutronen, Protonen und γ -Quanten außerhalb der Brennstabhülle. Spaltprodukte werden bei der Kernspaltung in den Brennstoffstäben gebildet. Sie gelangen bei Undichtigkeit der Brennstoffstabhülle in das umgebende Medium. Je nach Reaktortyp wird ein Teil der entstandenen Radionuklide in andere Kraftwerkssysteme weitergetragen.

Um den Korrosionsproduktpegel niedrig zu halten, werden in Kernkraftwerken Sonderwerkstoffe eingesetzt, z. B. austenitischer Stahl, Inconel 600, Incoloy 800 sowie Zirkoniumlegierungen für die Brennstabhüllen. Im Vergleich zum konventionellen Kraftwerk können sich daraus weitere Überwachungsaufgaben mit Blickrichtung auf die Bestandteile dieser Sonderwerkstoffe ergeben, beispielsweise auf Chrom und Nickel.

Wasserrichtwerte, wie sie für konventionelle Dampferzeuger empfohlen und allgemein anerkannt sind, wurden für Reaktor-

kreisläufe bisher nicht veröffentlicht. In den einzelnen Kernkraftwerken wird in dieser Hinsicht noch individuell verfahren, wobei Empfehlungen der Hersteller und vorliegende Betriebserfahrungen Berücksichtigung finden. Zuständige Gremien bereiten zur Zeit Richtwerte für Kernkraftwerke mit Leichtwasserreaktoren vor [2].

3. Gesichtspunkte für die Auswahl der zu überwachenden Parameter

Die Auswahl der zu überwachenden Parameter und der notwendige Umfang der Überwachung ergeben sich aus folgender Fragestellung:

- Welche Meßgrößen m ü s s e n aus betrieblichem Sicherheitsbedürfnis erfaßt werden?
- Welche Meßgrößen s o l l e n erfaßt werden, um Aufschlüsse bezüglich des Betriebsverhaltens über die Zeit zu erlangen?
- Welche Meßgrößen k ö n n e n erfaßt werden aus Interesse an bestimmten Vorgängen (Forschung)?

Es sind also drei Komplexe mit unterschiedlicher Zielsetzung zu betrachten, von denen der erste für jeden Betreiber einer Dampferzeugungsanlage unumgänglich ist. Hier geht es um die ständige Überwachung. Die beiden anderen Fragen betreffen zeitlich und örtlich begrenzte Überwachungsvorgänge, die den unbedingt notwendigen Mindestaufwand übersteigen. Im Einzelfall werden bei ihrer Beantwortung wirtschaftliche Gesichtspunkte (Personalaufwand usw.) eine Rolle spielen.

Die ständige Überwachung soll im allgemeinen sicherstellen, daß ein Wasser-Dampfkreislauf im Rahmen der zitierten Richtwerte [1, 2] betrieben wird, d. h. sie wird sich an diesen Richtwerten orientieren. Den dort berücksichtigten Parametern kommt bei gegebenen Betriebsverhältnissen jedoch unterschiedlich große Bedeutung zu. Im speziellen Fall sind die Bedeutung

und die Aussagekraft der einzelnen Meßgröße maßgeblich für die Notwendigkeit, sie regelmäßig zu erfassen sowie für die Häufigkeit, mit der das geschehen sollte.

3.1. Die Bedeutung der einzelnen Parameter

Die elektrische Leitfähigkeit ist der Summe der Ionenaktivitäten proportional. Sie kann somit als Maß für den Salzgehalt zur Überwachung der Reinheit ionenarmer Wässer herangezogen werden und ist eine bequeme Meßgröße, da sie verlässlich und genau ohne größeren Aufwand mit registrierenden Geräten kontinuierlich erfaßt werden kann. Über die Art der Verunreinigungen sagt die Leitfähigkeitsmessung jedoch nichts aus. Sie muß gegebenenfalls durch spezifische Analysen ergänzt werden, z. B. durch Bestimmung der Natrium- und Chloridionen.

Aus Leitfähigkeitserhöhungen, die durch Fremdstoffe verursacht werden, lassen sich bei Kenntnis der Störquelle und des eingedrungenen Mediums Rückschlüsse auf die eingedrungene Menge und indirekt auch auf solche Parameter ziehen, die selbst keine Leitfähigkeit geben, z. B. auf Kieselsäure im Falle einer Kondensatorleckage.

Der pH-Wert eines Wassers hat für die Überwachung im Grunde nur dort Bedeutung, wo zur Vermeidung von Korrosionen ein bestimmter pH-Bereich eingehalten werden soll, d. h. wo durch entsprechende Zusätze eine pH-Korrektur erfolgt.

Sauerstoff kann zu Korrosionen im Wasser-Dampfkreislauf führen, sofern durch andere Parameter keine Inhibierung eintritt. Die kritischen Konzentrationsbereiche sind je nach Werkstoff unterschiedlich. In konventionellen Kraftwerken wird bei neutraler Fahrweise sogar Sauerstoff dosiert, um im Gebiet niedrigerer Temperaturen einen Korrosionsschutz durch Schutzschichtbildung auf C-Stahl zu erzielen. Bei alkalischer Fahrweise dagegen wird die Eisenauflösung durch Alkalisieren mit flüchtigen Alkalisierungsmitteln vor den Niederdruck-

vorwärmern unterdrückt. Der Sauerstoffgehalt muß dabei sehr niedrig gehalten werden [1].

Bei Siedewasserreaktoren mit vornehmlich austenitischen Werkstoffen werden Sauerstoffgehalte bis zu 20 mg/kg als unbedenklich angesehen. Hingegen besteht bei Druckwasserreaktoren mit Dampferzeugerrohren aus Inconel oder Incoloy eine enge Begrenzung für den im Primärkreis zulässigen Sauerstoffgehalt. Als Radiolyseprodukt des Wassers entstehender Sauerstoff kann im Bedarfsfall durch Dosierung von Wasserstoff oder Hydrazin gebunden werden [2].

Wasserstoff bewirkt im Primärkreislauf von Druckwasserreaktoren - neben der Sauerstoffbindung - bei "alkalischer Fahrweise" eine Verminderung der Metallabgaberrate. Zusammen mit dem Alkalisierungsmittel beeinflusst er den Transport von Korrosionsprodukten derart, daß deren Verweilzeit im Core-Bereich verkürzt und somit die Kontamination des Primärkreises klein gehalten wird.

In konventionellen Kraftwerken liefert der Wasserstoffgehalt im Dampf wichtige Informationen über die Korrosionsvorgänge im Kessel. Bei der Oxydation des Stahls durch Wasser wird Wasserstoff frei. Über ein bestimmtes Maß hinausgehende Wasserstoffkonzentrationen im Sattedampf zeigen verstärkte Magnetitbildung oder andere Korrosionsvorgänge im Verdampfer an. Erhöhte Wasserstoffgehalte im Heißdampf können ein Zeichen für örtliche Überhitzungen sein.

Kohlensäure entsteht bei der Verwendung enthärteten Wassers als Zusatzspeisewasser durch Hydrogencarbonat- und Sodaspaltung. Sie kann ferner als Zersetzungsprodukt der organischen Stoffe auftreten, die in Vollentsalzungsanlagen nicht zurückgehalten werden. Geringe Mengen Kohlensäure werden bei alkalischer Fahrweise mit dem Alkalisierungsmittel in den Kreislauf eingeschleppt, wenn die Ansatz- und Dosierbehälter für die Chemikalienlösungen direkte Verbindung zur Atmosphäre haben und nicht durch Kohlendioxid-Fallen geschützt sind.

Bei Alkalisierung mit Ammoniak kommt der Kohlensäure bezüglich

Korrosivität nur im ersten Kondensat Bedeutung zu. In der analytischen Überwachung beeinflusst sie die Leitfähigkeitsmessung. Leitfähigkeitserhöhungen nach Stillständen sind meist durch Kohlensäure bedingt.

Kieselsäure verdient Beachtung wegen ihrer druck- und temperaturabhängigen Dampflichkeit im Hinblick auf Turbinenverkieselung bei Heißdampfbetrieb.

Eisen, Kupfer, Nickel, Chrom treten als Korrosionsprodukte im Wasser-Dampfkreislauf auf und weisen auf Korrosionen im System hin. Mit Hilfe gesonderter Analysenverfahren ist zwischen gelösten und ungelösten Korrosionsprodukten zu unterscheiden. Auf die Problematik der Probenahme bei Vorhandensein suspendierter Stoffe wird in Abschnitt 4.1. besonders eingegangen. Für die Identifizierung ist es wertvoll, wenn einfache chemische Systeme vorliegen. Umso eher sind Rückschlüsse auf die Korrosionsvorgänge selbst und auf das weitere Verhalten der Korrosionsprodukte möglich, z. B. hinsichtlich ihrer Ablagerung.

Der Kaliumpermanganatverbrauch ist ein (unspezifisches) Maß für oxydierbare Stoffe und wird zur Prüfung auf organische Substanzen herangezogen. Insbesondere interessieren im Wärmekraftwerk solche organischen Substanzen, die in der Wasseraufbereitungsanlage nicht zurückgehalten werden und im Wasser-Dampfkreislauf Störungen hervorrufen können - z. B. durch Erhöhung der Schaumneigung des Kesselwassers bei Naturumlaufkesseln oder durch Aufspaltung zu sauren Zersetzungsprodukten, die den pH-Wert im Kesselwasser beeinflussen bzw. bei Dampflichkeit in Gegenwart von Natriumionen zu Turbinenversalzungen beitragen.

Die Bestimmung der Permanganatzahl hat nur sehr beschränkte Aussagekraft. Die Ergebnisse haben lediglich Vergleichswert für Proben, die an der gleichen Stelle entnommen worden sind.

Trinatriumphosphat wird in Umlaufkesseln niederer und mittlerer Druckstufen zur Stabilisierung von Resthärte und zur Alkalisierung des Kesselwassers eingesetzt. Für den zulässigen

Phosphatgehalt sind in den Richtlinien [1], abhängig von der Druckstufe, obere Grenzwerte festgelegt.

Auch bei Druckwasserreaktoren wird verschiedentlich die Phosphatfahrweise im Dampferzeugerwasser angewendet. Dann sind bezüglich des pH-Werts, des Phosphatgehalts und des Molverhältnisses $\text{Na} : \text{PO}_4$ bestimmte Spezifikationen einzuhalten.

Der p-Wert ist ein Maß für die Hydroxid-Alkalität. Bei Anwendung fester Alkalisierungsmittel zur Kesselwasserbehandlung darf er im Hinblick auf den zulässigen Alkaligehalt im Dampf ein gewisses Maximum nicht überschreiten, dessen Höhe sich nach dem Betriebsdruck des Umlaufkessels richtet.

Hydrazin kann dem Kreislaufwasser als Inhibitor gegen Sauerstoffkorrosion und zur Alkalisierung zugesetzt werden. Die Dosierung erfolgt zweckmäßig vor den Niederdruckvorwärmern. Im allgemeinen werden nur geringe Konzentrationen angewandt, da unter gewissen Bedingungen, z. B. im Hochdruckkessel, überschüssiges Hydrazin zu Ammoniak umgesetzt wird.

Ammoniak dient als flüchtiges Alkalisierungsmittel zur pH-Korrektur, wo ein bestimmter pH-Bereich im Speisewasser, im Dampf und im Kondensat eingehalten werden soll. Eine Begrenzung der zulässigen Konzentration ergibt sich aus der Gefahr von Auflösung und Spannungsrißkorrosion an Buntmetallaggregaten im Wasser-Dampfkreislauf.

Lithium wird in Form von ${}^7\text{LiOH}$ zur Alkalisierung des Primärkreislaufes von Druckwasserreaktoren eingesetzt. Im Zusammenwirken mit Wasserstoff hat Lithiumhydroxid Einfluß auf die Metallabgaberate und den Transportmechanismus von Korrosionsprodukten.

Bor wird in Form von Borsäure zur Reaktivitätsbindung in Druckwasserreaktoren eingesetzt.

Radionuklide treten im Kernkraftwerk als Aktivierungs- bzw. Spaltprodukte auf. Die Aktivierungsprodukte sind ein indirektes Maß für die Korrosion in den Systemen. Spaltprodukte im Kreislauf weisen auf Brennelementschäden hin.

3.2. Regelmäßige Überwachung im Dauerbetrieb

Die regelmäßige Überwachung des Wasser-Dampfkreislaufes soll dem Bedürfnis nach betrieblicher Sicherheit im Sinne hoher Verfügbarkeit Rechnung tragen. Es ist also die Frage zu stellen, durch welche Einflüsse auf der Wasserseite der Kraftwerksbetrieb gefährdet werden kann. Zwei Vorgänge kommen hierfür in Betracht:

- Das Eindringen unerwünschter Stoffe in den Wasser-Dampfkreislauf und
- die Bildung unerwünschter Stoffe innerhalb des Kreislaufes.

Was jeweils unter "unerwünschten Stoffen" zu verstehen ist, hängt zum Teil von der Art des Dampferzeugers ab. Bei Naturumlaufkesseln mit Absalzung z. B. kann ein gewisser, der Menge nach begrenzter Salzgehalt im Speisewasser zugelassen werden. Beim Zwangdurchlaufkessel jedoch muß das Speisewasser praktisch frei von Salzen sein. In beiden Fällen gleich unerwünscht ist hingegen ein Gesamteisengehalt im Speisewasser, der einige hundertstel Milligramm pro Kilogramm übersteigt.

Neben Fremdsubstanzen, die ungewollt in den Wasser-Dampfkreislauf eindringen oder sich dort bilden, können zu "unerwünschten Stoffen" auch solche werden, die in gewisser Konzentration nützlich sind und dem Kreislauf bewußt zugegeben werden. Das gilt z. B. für feste und flüchtige Alkalisierungsmittel zur Speisewasser-Konditionierung, wenn die zulässige Konzentration überschritten wird.

Die Auswahl der zu überwachenden Parameter wird im Einzelfall demnach so zu treffen sein, daß die "unerwünschten Stoffe" erfaßt werden. Besonderes Augenmerk kommt dabei der Wahl der Betriebspunkte zu, an denen die Überwachung ansetzt. Nach dem zuvor Gesagten sollten es jene Stellen sein, an denen unerwünschte Stoffe in den Wasser-Dampfkreislauf eindringen können bzw. an denen im Kreislauf gebildete Schadstoffe sich zuerst bemerkbar machen. An jedem in Betracht kommenden Meßpunkt können andere Parameter im Vordergrund des Interesses stehen. Die Summe der Einzelinformationen muß jedoch ein Bild von den Verhältnissen im gesamten Kreislauf vermitteln.

Aus der Sicht der Überwachung stellen übersichtlich aufgebaute Kreisläufe, denen vollentsalztes Zusatzspeisewasser zugeführt wird und bei denen praktisch störungsfreier Dauerbetrieb vorausgesetzt werden kann, den einfachsten Fall dar. Erschwerende Bedingungen ergeben sich

- in konventionellen Kraftwerken bei Verwendung teilaufbereiteten (enthärteten, teilentsalzten) Wassers,
- bei Spitzenkraftwerken mit häufigen An- und Abfahrvorgängen,
- bei Industriekraftwerken mit Rückführung von Industriekondensaten,
- bei Heizkraftwerken mit Rückführung von Heizkondensaten,
- bei Kernkraftwerken, wenn hohe Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden vorliegen.

In all diesen Fällen ist die Möglichkeit einer Fremdverschmutzung des Wasser-Dampfkreislaufes groß. Das macht eine entsprechend umfangreichere Überwachung notwendig.

3.3. Besondere Überwachungsaufgaben

Zusätzlich zur regelmäßigen Überwachung bestimmter Parameter stellen sich spezielle Überwachungsaufgaben, die im allgemeinen zeitlich und örtlich begrenzt sind. Hierzu gehört die Beobachtung des Betriebsverhaltens neuer Anlagen unter besonderer Beachtung möglicher Störeinflüsse. Die Kenntnis des Betriebsverhaltens ist Voraussetzung für eine spätere Begrenzung des ständigen Überwachungsaufwandes.

Unzureichende Arbeitsweise einzelner Anlagenteile, z. B. des Entgasers oder der Kondensataufbereitung, macht in dem betreffenden Bereich ebenfalls zusätzliche Messungen erforderlich, um die Ursache dieses Verhaltens aufzufinden - wie überhaupt jede Anomalität bei der normalen Überwachung einen Mehraufwand an chemisch-analytischer Überprüfung nach sich zieht, um Störeinflüsse aufzuspüren und auszuschalten.

Die Erforschung bestimmter Vorgänge im Wasser-Dampfkreislauf liegt im allgemeinen außerhalb der normalen Betriebsüberwachung. Auswahl und Zahl der Parameter, die hier erfaßt werden müssen, richten sich nach der jeweiligen Problemstellung.

4. Probenahme und Wahl der Probenahmestellen

4.1. Zur Problematik der Probenahme

Bei der analytischen Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen, namentlich in Hochdruck- und in Kernkraftwerken, steht die Spurenanalyse im Vordergrund. Da mögliche Veränderungen des Probegutes während der Entnahme oder durch die Entnahmeeinrichtungen selbst das Analysenergebnis beeinflussen, ist eine besondere Technik der Probenahme erforderlich. Dem physikalischen Zustand des Probegutes sowie der konstruktiven Ausführung und dem Material der Entnahmeeinrichtungen kommt deshalb große Bedeutung zu.

Die entnommene Probe soll repräsentativ sein für die Verhältnisse, die in einer Rohrleitung oder in einem Behälter herrschen. Bei Proben aus einphasigen Systemen (Wasser, überhitzter Dampf) ist diese Bedingung ohne weiteres erfüllbar, sofern die darin gelösten Stoffe während der Probenahme nicht in den ungelösten Zustand übergehen können. Zweiphasige Systeme hingegen bereiten grundsätzlich Schwierigkeiten, da mit ungleichmäßiger Verteilung der Inhaltsstoffe über den Strömungsquerschnitt gerechnet werden muß. Eine absolut korrekte Probenahme ist hierbei nicht möglich. Das gilt gleichermaßen

- für gelöste Stoffe in Systemen flüssig-gasförmig, wie beim Sattedampf. Dort können sich flüssige Wandfilme ausbilden, die gegenüber dem Medium in der Rohrmitte den zehn- bis

fünfzehnfachen Salzgehalt aufweisen. Die Dicke des Wandfilms ist von der Dampfgeschwindigkeit abhängig.

- für Systeme flüssig-fest, d. h. bei Gegenwart suspendierter Stoffe im Wasser. Einmal ist es in solchen Fällen schwierig, einen aliquoten Teil der Suspension in die Probenahmesonde zu bekommen, zum anderen besteht die Gefahr, daß sich die suspendierten Stoffe bei unzureichender Strömungsgeschwindigkeit in den Probenahmeleitungen ablagern und damit eine Veränderung des Probegutes eintritt.

Probenahmefehler treten auch dann auf, wenn es während der Entnahme zur Umwandlung löslicher Anteile in Unlösliches kommen kann, das sich ablagert. Zumindest führen solche Fälle aber zur Fehlinterpretation der Analysenergebnisse bezüglich des Verhältnisses gelöster zu ungelösten Anteilen im Kreislaufmedium.

Verfälschungen der Meßwerte durch Reaktionen zwischen Probegut und Leitungsmaterial können durch entsprechende Werkstoffauswahl weitgehend vermieden werden.

In diesem Zusammenhang muß auch die zulässige Länge von Probenahmeleitungen Erwähnung finden. Einerseits wird empfohlen, die Zuleitungen so kurz wie möglich zu halten. Lange Verbindungsleitungen neigen zum Verstopfen, namentlich bei der Inbetriebnahme neuer Anlagen sowie bei häufigem An- und Abfahren. Andererseits geht die Tendenz dahin, Probenahmestellen zu zentralisieren, um den Zeitaufwand für die Probenahme zu verringern und die Wartung der Probenahmeeinrichtungen zu erleichtern. Häufig wird ein Kompromiß geschlossen, indem die Zentralisierung zu mehreren Gruppen erfolgt, wobei die Zuleitungen eine bestimmte Länge nicht überschreiten. Unter günstigen Voraussetzungen werden 50 m als obere Grenze genannt. Die UNIPEDF Analytical Group empfiehlt als Maximallänge 25 m für Probenahmestellen, an denen suspendierte Stoffe auftreten können [3]. Neuerdings wird auch empfohlen, die lichte Weite der Zuleitung so zu wählen, daß eine Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 1 m/s erzielt wird.

Einen Versuch, zunächst zu einer einheitlichen Ausbildung von Probenahmeeinrichtungen zu gelangen, stellen die "VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im Kraftwerk - Probenahme" dar [4]. Sie gehen von der Überlegung aus, daß es in der Praxis in erster Linie darauf ankommt, Änderungen des Betriebszustandes zu erfassen, und daß die Verwendung einheitlicher, relativ einfach ausgebildeter Entnahmestellen am ehesten zu vergleichbaren Analysenresultaten führt.

An der Frage einwandfreier Probenahme wird weiter gearbeitet, z. B. in Belgien und in den Niederlanden. Bis eine zufriedenstellende Lösung gefunden ist, wird ein Höchstmaß an Genauigkeit durch folgende Maßnahmen angestrebt, die sich in der betrieblichen Praxis als nützlich erwiesen haben:

- Wahl möglichst kurzer Verbindungsleitungen, die gut befestigt sein müssen,
- Vorzug geschweißter Verbindungen vor Verschraubungen,
- Verwendung rostfreien Stahls für alle Probenahmeeinrichtungen, um Beeinflussungen des Probegutes zu vermeiden,
- Anzapfung der Hauptleitungen möglichst entfernt von Störstellen, wie Krümmern und Ventilen,
- bei Sattdampfproben Anzapfung vorzugsweise an senkrechten Rohren, die bei hoher Dampfgeschwindigkeit von oben nach unten durchströmt werden, um Fliehkraftabscheidung von Wassertröpfchen (bei waagerechten Rohren) bzw. Rücklauf von Dampffeuchte (bei von unten nach oben durchströmten Rohren) auszuschließen,
- steigende Verlegung von Zapfleitungen - besonders für Sauerstoffmessungen, um Luftblasen leichter ausspülen zu können; aus gleichem Grunde Durchströmung der Kühlschlangen von unten nach oben,
- Schutz der Stopfbuchsen von Absperr- und Drosselorganen gegen Lufteintritt durch Wasser- oder Glycerintassen,
- Drosselung des Probegutes hinter dem Kühler, da z. B. aus Heißdampf hinter der Drosselstelle Salze ausgeschieden werden können, wenn die Drosselstelle vor dem Kühler angeordnet ist,

- ständiger Durchfluß an Entnahmestellen, wo täglich Proben gezogen werden; als Maß für den Durchfluß ist bei Wasser empfohlen worden, die Durchflußgeschwindigkeit in der Mündung der Probenahmesonde so einzustellen, daß sie zwischen einem Viertel und dem Zweifachen der Geschwindigkeit in der Hauptleitung liegt [3],
- unveränderte Einstellung des Drosselorgans mehrere Stunden vor der Probenahme.

In Kernkraftwerken sind bei der Entnahme radioaktiver Proben entsprechende Vorsichtsmaßnahmen wegen der radioaktiven Strahlung zu ergreifen, beispielsweise in der Form, daß die Probe-
nahmeeinrichtungen in abgeschirmten Räumen zusammengefaßt werden. Um andererseits der Forderung nach kurzen Zuleitungslängen zu entsprechen, werden die Hauptleitungen dann möglichst nahe an diesen abgeschirmten Räumen vorbeigeführt.

4.2. Wahl der Probenahmestellen

An bestimmten Stellen im Betrieb können bevorzugt Fremdstoffe in den Wasser-Dampfkreislauf eindringen. Nach den im Abschnitt 3 aufgezeigten Gesichtspunkten für die Auswahl der zu überwachenden Parameter sind es diese Stellen, an denen die Überwachung ansetzen sollte und die für die Probenahme in Betracht kommen. Dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen Betriebspunkten, an denen eine ständige Überwachung im Dauerbetrieb stattfindet und jenen, wo lediglich die Möglichkeit der Probenahme gegeben sein muß, um im Bedarfsfall zusätzliche Messungen durchführen zu können.

Im Hinblick auf eine Veränderung des Kreislaufmediums durch Eindringen oder Bildung unerwünschter Stoffe sind folgende Probenahmestellen von Interesse, wobei (in Klammern) auf mögliche Störkomponenten bzw. wichtige Parameter hingewiesen wird:

- Zusatzspeisewasser ausgangs der Wasseraufbereitung, bei Zwischenspeicherung zusätzlich vor der Einspeisung in den Kreislauf (Salze, Kieselsäure, Eisen);

- Speisewasser-Druckleitung (Sauerstoff durch Undichtigkeiten an den Speisepumpen bzw. bei unzureichender Entgaserleistung);
- Speisewasser vor Eintritt in den Kessel, in den Reaktor oder in den Dampferzeuger (Salze, Korrosionsprodukte, Kieselsäure);
- Kesselwasser bei Umlaufkesseln (p-Wert, pH-Wert, Phosphat, Salze, Kieselsäure), Reaktorwasser bei Siedewasser- und Druckwasserreaktoren (Salze, Kieselsäure, Korrosionsprodukte, Sauerstoff) und Dampferzeugerwasser bei Druckwasserreaktoren (Salze, Kieselsäure, Korrosionsprodukte);
- Sattedampf (Salze durch Mitreißen aus der Wasserphase);
- Heißdampf (leitfähigkeitsgebende Stoffe, d. h. Salze, Kohlensäure und Zersetzungsprodukte organischer Substanzen; Kieselsäure);
- Kondensat-Druckleitung (Sauerstoff, Korrosionsprodukte, Salze bei Kondensatorleckagen);
- Kondensat hinter Kondensatentsalzung (Sauerstoff, Kieselsäure, Korrosionsprodukte zur Kontrolle des Abscheidegrades in der Aufbereitungsanlage);
- Speisewasser vor Entgaser (Ammoniak bei Alkalisierung);
- Heizkondensat der Niederdruckvorwärmer (Sauerstoff);
- Sammelkondensat bei Heiz- und Industriekraftwerken mit Kondensatrückführung (Salze, Sauerstoff, Korrosionsprodukte, Öl, Prozeßstoffe).

In Kernkraftwerken können zusätzlich zu den genannten Störkomponenten Radionuklide auftreten.

5. Anforderungen an die Methodik

Die Praxis verlangt nach zwei Arten von Analysenmethoden - Richtanalysen und Betriebsanalysen.

Von den Richtanalysen wird hoher Genauigkeitsgrad gefordert. In der Verfahrensbeschreibung sollten Angaben über die Empfindlichkeit und die Standardabweichung enthalten sowie Arbeitsbedingungen festgelegt sein, die es ermöglichen, an verschiedenen Orten durchgeführte Untersuchungen miteinander zu vergleichen.

Unter Betriebsanalysen sind Verfahren zu verstehen, die unter Umständen weniger empfindlich und genau als die Richtanalysen sind, bei relativ geringerem Arbeitsaufwand aber den Trend aufzeigen und einen Überblick über das Geschehen im Betrieb vermitteln. Derartige Schnellverfahren sind nicht ohne weiteres vom einen auf den anderen Betriebsfall übertragbar.

6. Meßmethoden und Analysenverfahren

In diesem Abschnitt sind Analysenverfahren für jene Parameter zusammengestellt, die bei der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen im Vordergrund des Interesses stehen. Sofern für gewisse Parameter mehrere gleichwertige Methoden oder solche mit unterschiedlicher Empfindlichkeit bekannt sind und Anwendung in der Praxis finden, werden diese Methoden angegeben. Auf eine ausführliche Verfahrensbeschreibung muß aus naheliegenden Gründen verzichtet werden. Für jede Analyse-methode wird jedoch das Prinzip erläutert, auf Besonderheiten und Störmöglichkeiten eingegangen und im übrigen auf die Literatur verwiesen.

6.1. Messung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist eine additive Meßgröße für die Aktivität aller im Wasser enthaltenen Ionen. Sie gilt als Kenngröße für den Salzgehalt im Wasser und wird über den Strom erfaßt, der bei vorgegebener Wechselspannung zwischen zwei Elektroden fließt. In fest eingebauten Anlagen wird gewöhnlich mit Wechselstromgeräten bei einer Frequenz von 50 Hz gemessen. Laborgeräte arbeiten auch bei 1 - 5 kHz, abhängig von der Elektrolytkonzentration.

Die Skala eines Meßgeräts kann sowohl linear wie auch verzerrt sein. Instrumente mit verzerrter, d. h. im oberen Bereich zusammengedrückter Skala finden vor allem an Meßstellen Verwendung, wo gelegentlich sprunghaft höhere Werte auftreten können. Die Verzerrung führt bei gleichzeitiger Temperaturkompensation zu Meßfehlern, die zum Ende der Skala hin größer werden. Wo es innerhalb bestimmter Grenzen auf große Genauigkeit ankommt, werden Instrumente mit umschaltbaren Meßbereichen eingesetzt.

Meßzellen sind jeweils auf die Meßbereiche abgestimmt. Es werden Durchfluß- und Eintauchmeßzellen verwendet. Als Werkstoffe kommen korrosionsbeständiger Chromnickelstahl mit Kohleelektroden und Glas mit Platinmohrelektroden in Betracht.

Die Kontrolle der Meßgeräte kann sehr leicht mit Hilfe geeichter Widerstände erfolgen. Die Meßzellen hingegen müssen mit Lösungen bekannter Leitfähigkeit geprüft werden.

Die Messung der Leitfähigkeit soll direkt an der Probenahmestelle im Durchfluß durchgeführt werden. Der Einfluß flüchtiger Alkalisierungsmittel wird im Bedarfsfall durch Vorschalten eines starksauren Kationenaustauschers in der H-Form vor die Meßzelle eliminiert. Gleichzeitig wird hierdurch die Empfindlichkeit der Messung erhöht, da aus Salzen die freien Säuren gebildet werden und diese eine höhere Leitfähigkeit besitzen als ihre Salze. Die Anwesenheit von Kohlensäure in der Wasserprobe kann zur Fehlinterpretation der Meßergebnisse führen.

Bei der Überwachung des Salzgehaltes im alkalischen Kesselwasser von Trommelkesseln erhöhen Hydroxidionen den Meßwert. Dem wird gegebenenfalls begegnet, indem man vor der Messung mit Salzsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert.

Die Genauigkeit von Leitfähigkeitsmessungen hängt von der Elektrodenqualität ab. Störeinflüsse sind

- wechselnde Temperaturverhältnisse,
- Lufteinbrüche durch Undichtigkeiten, insbesondere an Meßstellen mit vorgeschaltetem Kationenaustauscher,
- Verschmutzung der Elektroden,
- Verschleißerscheinungen an der Meßeinrichtung, die jedoch durch turnusmäßige Überprüfung mit Eichwiderständen und -lösungen unter Beobachtung zu halten sind.

6.2. Messung des pH-Werts

Das Prinzip der pH-Messung besteht darin, die Wasserstoffionenkonzentration bzw. Wasserstoffionenaktivität in eine meßbare elektrische Spannung zu übersetzen. Diese wird auf hochohmige Meßgeräte übertragen und direkt in Millivolt bzw. auf einer in pH-Einheiten eingeteilten Skala abgelesen.

Das pH-abhängige Potential wird mit Glaselektroden als Anzeigeelektrode und mit der Kalomelektrode als Bezugselektrode gemessen. Die Spannung entsteht an der Grenzfläche zwischen der Meßlösung und der Membran der Glaselektrode, die kugel-, zylinder- oder birnenförmig ausgebildet ist. Nur wenige Glasarten sind zur Herstellung derartiger Elektrodenmembranen geeignet. Das viel verwendete Mac-Innes-Glas weist bei höherer Alkalität der Meßlösung ($\text{pH} > 9$) keine lineare Funktion auf. In diesen Bereichen werden Gläser eingesetzt, die Lithium anstelle von Natrium sowie Barium und Lanthan enthalten [57].

Das Eichen der Meßvorrichtung erfolgt mit Pufferlösungen, deren definierte pH-Werte unterhalb und oberhalb des pH-Werts

der zu messenden Lösung liegen. Die pH-Messung wird nach Möglichkeit im Durchfluß durchgeführt, um Beeinflussungen durch Luftzutritt auszuschalten.

Fluoridhaltige Wässer können wegen des Angriffs auf die Glasmembran nicht mit Glaselektroden gemessen werden. In solchen Fällen kommen oxidlegierte Antimonelektroden zum Einsatz. Gleiches gilt für Lösungen mit anionenaktiven Tensiden.

Anschlußkabel von Glaselektroden und Einstabmeßketten dürfen nur mit Koaxialkabeln hohen Isolationswiderstandes verlängert werden. Die Verbindung sollte möglichst nur mit wasserdichten Spezial-Steckverbindungen hergestellt werden.

In ungepufferten, ionenarmen Wässern ist die pH-Messung problematisch und mit großen Fehlermöglichkeiten behaftet. Man wird sie nur dann durchführen, wenn der pH über andere Meßgrößen (Leitfähigkeit, Ammoniakgehalt) nicht erfaßbar ist. Bei Gegenwart von Kohlensäure - z. B. im Dampf und im Kondensat aus teilaufbereitetem Wasser - muß allerdings der pH gemessen werden.

Als Störeinflüsse bei der pH-Messung sind Luftzutritt, Elektrodenverschmutzung und Verschleißerscheinungen der Elektroden zu beachten. Die Temperatur, bei der gemessen wird, hat Einfluß auf das Nernst-Potential, auf das Ionenprodukt des Wassers und bei Pufferlösungen auf die Dissoziationskonstante des Puffers.

6.3. Bestimmung des Sauerstoffgehaltes

6.3.1. Modifiziertes Winklerverfahren [6_7]

Prinzip: In der Probe wird durch Zugabe von Mn(II)-Salz in alkalischem Medium Mn(II)-hydroxid gefällt, das durch Sauerstoff zu ebenfalls unlöslichen Mn(IV)-Verbindungen oxydiert wird. Beim Ansäuern werden unter Auflösen der Niederschläge aus Mn(IV) und überschüssigem Mn(II)

dreiwertige Mn-Ionen gebildet, die dem ursprünglich im Wasser vorhandenen Sauerstoff äquivalent sind. Mn(III) wird mit Kaliumjodid zu Mn(II) reduziert unter Freisetzung von Jod, das mit Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indikator bzw. bei elektrischer Endpunktanzeige titriert werden kann [7].

Störeinflüsse: Die Bestimmung wird durch reduzierende Stoffe (Hydrazin, Fe(II), Sulfit) sowie durch größere Mengen an organischen Substanzen gestört. Derartige Störungen können durch Anwendung der Differenzmethode [8] weitgehend ausgeschaltet werden. Fehlermöglichkeiten liegen besonders bei der Probenahme (Abschnitt 4.1.).

6.3.2. Cer-Schwefelsäure-o-Tolidin-Verfahren [9]

Prinzip: Cer(III) reagiert in alkalischer Lösung äußerst schnell mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff und wird dabei zu Cer(IV) oxydiert. Mit dem Redoxindikator o-Tolidin (3,3'-Dimethylbenzidin) erzeugt Cer(IV) in saurer Lösung eine Gelbfärbung, die der Sauerstoffkonzentration im Wasser proportional ist. Die Intensität der Färbung wird photometrisch gemessen.

Störeinflüsse: Das Verfahren ist bei Anwesenheit von freiem Chlor nicht anwendbar, da o-Tolidin mit freiem Chlor reagiert. Hydrazingehalte ≥ 10 mg/kg sowie Natriumsulfitgehalte ≥ 1 mg/kg stören die Bestimmung und machen die Anwendung des Differenzverfahrens [8] notwendig. Auch hier ist auf Fehlermöglichkeiten durch die Probenahme zu achten.

6.4. Bestimmung des Kohlendioxidgehaltes

In Wärmekraftwerken, die mit vollentsalztem Wasser betrieben werden, wird Kohlendioxid normalerweise nicht bestimmt, weil keine einfachen und gleichzeitig ausreichend empfindlichen

Methoden zur Verfügung stehen. Alle bekannten Verfahren sind zeitlich und apparativ mit mehr oder weniger großem Aufwand verbunden.

Höhere Kohlendioxidgehalte von einigen mg/kg können titrimetrisch über die p-Acidität erfaßt werden.

Eine sehr empfindliche Methode ist neuerdings in Belgien entwickelt worden. Im Prinzip wird hierbei das Kohlendioxid aus schwefelsaurer Lösung (pH = 3) mit Stickstoff ausgetrieben und nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes gaschromatographisch gemessen. Die Empfindlichkeitsgrenze wird mit $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ angegeben.

In diesem Zusammenhang sei auch ein englisches Verfahren erwähnt, bei dem ebenfalls das Kohlendioxid durch Ansäuern mit Schwefelsäure freigesetzt und ausgetrieben wird. Als Treibgas dient kohlendioxidfreie Luft. Das Kohlendioxid wird in einer Natronlauge-Vorlage aufgefangen und mit Säure die nichtverbrauchte Lauge zurücktitriert, wobei die pH-Messung zur Indikation herangezogen wird. Der Säureverbrauch von pH = 8,3 auf pH = 5,0 ist ein Maß für den CO_2 -Gehalt. Für $10 \mu\text{g CO}_2/\text{kg}$ beträgt der Verbrauch 0,24 ml 0,01 N Schwefelsäure. Das Verfahren geht von 10 Liter Probe aus. Sein Anwendungsbereich liegt bei 0 - $110 \mu\text{g CO}_2/\text{kg}$. Als Standardabweichung werden angegeben

$$\begin{array}{l} 1,3 \mu\text{g}/\text{kg} \text{ bei } 11 \mu\text{g CO}_2/\text{kg} \\ 3,9 \mu\text{g}/\text{kg} \text{ bei } 110 \mu\text{g CO}_2/\text{kg}. \end{array}$$

Bei Anwendung von Sulfit als Sauerstoff-Bindemittel wird die Bestimmung durch Schwefeldioxid gestört, das jedoch unter katalytischem Einfluß von Cobaltsalzen mit Luftsauerstoff oxydiert werden kann.

6.5. Bestimmung des Kieselsäuregehaltes

Für die Bestimmung der Gesamtkieselsäure im Wasser gibt es bisher noch keine zufriedenstellende Methode. Schwierigkeiten bereitet der Anteil kolloidaler Kieselsäure, während die

reaktive Kieselsäure erfaßbar ist. Im Kesselwasser, im Dampf und im Kondensat liegt die Kieselsäure nach bisherigen Erfahrungen in Existenzformen vor, die nach anschließend skizzierten Verfahren bestimmt werden können. An der Entwicklung von Methoden zur Erfassung der Gesamtkieselsäure wird z. B. in Frankreich und in Italien gearbeitet.

6.5.1. Bestimmung der gelösten (molybdataktiven) Kieselsäure [10]

Prinzip: Gelöste Kieselsäure bildet mit Molybdaten in saurem Medium gelbgefärbte Molybdatokieselsäure. Durch Reduktion dieser Heteropolysäure entsteht ein Reaktionsprodukt, das photometrisch bestimmt wird. Als Reduktionsmittel findet z. B. Metoldisulfit (4-Methylamino-phenolsulfat und Kalium- bzw. Natriumdissulfit) Verwendung.

Störeinflüsse: Die Bestimmung wird durch Phosphate gestört, die mit Molybdaten über Molybdatophosphorsäure ebenfalls ein blaugefärbtes Reduktionsprodukt ergeben. Die Molybdatophosphorsäure kann mit Oxalsäure zerstört werden.

Reduktionsmittel, z. B. Hydrazin in Konzentrationen > 1 mg/kg, stören infolge Reduktion der Molybdänsäure zu Molybdänblau [11].

6.6. Bestimmung des Eisengehaltes

Im Wasser-Dampfkreislauf können sowohl gelöste als auch ungelöste Eisenverbindungen vorhanden sein. Sie sollten getrennt erfaßt werden, wobei sich der Anteil ungelösten Eisens aus der Differenz zwischen Gesamteisen und gelöstem Eisen ergibt.

6.6.1. Gelöstes Eisen

Gelöstes Eisen kann unter den Bedingungen im Kraftwerk sowohl in kationischer als auch in anionischer Form

vorliegen. Seine Erfassung ist dann von Interesse, wenn sie zur Lokalisierung von Korrosionsvorgängen beiträgt. Allerdings besteht während der Probenahme aus dem Temperaturbereich oberhalb 150°C die Möglichkeit, daß mit fallender Temperatur das Löslichkeitsprodukt überschritten wird, gelöstes Eisen in ungelöstes übergeht und dieses sich in der Probenahmeleitung ablagert.

6.6.1.1. Bestimmung des gelösten zweiwertigen Eisens mit 1,10-Phenanthrolin [12]

Prinzip: Eisen(II)-ionen bilden mit 1,10-Phenanthrolin einen orangeroten Komplex vom Typ $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{++}$, der im pH-Bereich 2,5 bis 9 beständig ist. Die Messung erfolgt photometrisch beim Absorptionsmaximum von 510 nm. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt ca. 11000.

Störeinflüsse: Durch Luftsauerstoff werden Fe(II)-ionen im neutralen und alkalischen Medium zu Fe(III) oxydiert. Die Probe muß deshalb unter Luftabschluß entnommen werden. Verschiedene Metalle - z. B. zweiwertiges Nickel, Kupfer, Cobalt - können ebenfalls gefärbte Komplexe bilden.

6.6.1.2. Bestimmung des gesamten gelösten Eisens mit 1,10-Phenanthrolin [12]

Prinzip: Das evtl. vorhandene Fe(III) wird vor der Zugabe des Phenanthrolins mit Hydroxylammoniumchlorid zu Fe(II) reduziert. Danach wird wie unter 6.6.1.1. verfahren.

Störeinflüsse: Eine Oxydation von Fe(II)-ionen durch Luftsauerstoff wird durch die Anwesenheit des Hydroxylammoniumchlorids verhindert. Im übrigen sind die Störeinflüsse die gleichen wie unter 6.6.1.1.

6.6.2. Gesamteisen

Die im Wasser-Dampfkreislauf vorkommenden suspendierten Eisenverbindungen stellen nur einen Teil aus der Vielfalt möglicher Eisen(III)-Verbindungen dar. Eine Auftrennung nach einzelnen Individuen ist bisher nicht vorgenommen worden, da dies für die analytische Bestimmung nicht unmittelbar von Interesse ist.

Ungelöste Eisenverbindungen müssen vor der Analyse mit Thioglycolsäure, Flußsäure oder Salzsäure in Lösung gebracht werden und werden dann gemeinsam mit dem gelösten Eisen als Gesamteisen bestimmt. Als Reagenzien sind Thioglycolsäure, 1,10-Phenanthrolin oder 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathophenanthrolin) gebräuchlich. Die Erfassungsgrenze der Verfahren kann durch Extraktion der Phenanthrolin-Komplexe noch verbessert werden.

6.6.2.1. Thioglycolsäure-Verfahren [13]

Prinzip: Thioglycolsäure löst in der Wärme Eisenoxide und -oxidhydrate und reduziert in saurer Lösung Fe(III) zu Fe(II). Nach Alkalisierung mit Ammoniak auf $\text{pH} > 9$ erfolgt eine Oxydation des zweiwertigen Eisens zu Fe(III), das mit Thioglycolsäure einen rotvioletten Komplex bildet [14]. Dessen Absorptionsmaximum liegt bei 530 nm, der molare Extinktionskoeffizient beträgt etwa 3700. Die untere noch erfaßbare Grenze der Methode liegt bei $12 \mu\text{g Fe/kg}$.

Störeinflüsse: Die Bestimmung wird durch Sulfite gestört. Cobalt, Nickel, Blei, Uranylionen, Silber und Gold bilden ebenfalls mehr oder weniger stark gefärbte Komplexe mit Thioglycolsäure. Auch Mangan erzeugt eine Färbung, die jedoch nach 10 Minuten verblaßt. Nach Erfahrungen aus der Praxis werden mit dem Verfahren zwischen 80 und 100 % des Gesamteisens gefunden (siehe auch Abschnitt 9.).

6.6.2.2. Bestimmung des Gesamteisens mit
1,10-Phenanthrolin in wäßriger Phase

Prinzip: Ungelöste Eisenverbindungen werden in der Wärme mit Thioglycolsäure [15], Salzsäure oder Flußsäure in Lösung gebracht. Die Bestimmung des Gesamteisens erfolgt anschließend nach Abschnitt 6.6.1.1. als $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{++}$ -Komplex, dessen orangerote Färbung in wäßriger Phase gemessen wird.

Bei Anwendung von Salzsäure als Lösungsmittel erfolgt das Auflösen bei erhöhter Temperatur während einer Destillation [16] oder unter starker Verringerung des Probenvolumens. Infolge Oxydation durch Luftsauerstoff liegt das Eisen dann dreiwertig vor und wird nach Abschnitt 6.6.1.2. bestimmt.

Auch bei Verwendung von Flußsäure ist eine Reduktion gemäß Abschnitt 6.6.1.2. erforderlich. Um Störeinflüsse seitens der Fluoride auszuschalten, muß der pH-Wert der sauren Lösung oberhalb $\text{pH} = 4$ liegen.

6.6.2.3. Bestimmung des Gesamteisens mit
1,10-Phenanthrolin nach Extraktion
aus wäßriger Phase [17]

Prinzip: Bei erhöhter Genauigkeitsanforderung wird der $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{++}$ -Komplex durch Extraktion angereichert. Die Vorbehandlung erfolgt wie bei Abschnitt 6.6.2.2. Der gebildete Farbkomplex wird mit Isopentanol extrahiert und in der organischen Phase gemessen.

6.6.2.4. Bestimmung des Gesamteisens mit
4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin nach
Extraktion aus wäßriger Phase [18]

Prinzip: Bei sehr hohen Ansprüchen an Selektivität, Sensitivität und Genauigkeit ist die Anwendung von 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin an Stelle von 1,10-Phenanthrolin zu empfehlen. Die Arbeitsweise entspricht der

nach Abschnitten 6.6.2.2. und 6.6.2.3., jedoch werden hier als Extraktionsmittel Isoamylalkohol oder Chloroform benutzt.

6.6.2.5. Membranfilter-Methode [19]

Prinzip: Über ein Membranfilter von 50 mm Durchmesser mit einer Porenweite von 0,5 μ m wird ein Liter Probenwasser gesaugt. Durch Vergleich der entstehenden Färbung mit Eichmembranen bzw. Farbvergleichstafeln wird der Gehalt an ungelösten Eisenverbindungen in der Probe bestimmt.

Die Methode erlaubt eine schnelle Erfassung suspendierter Eisenverbindungen, insbesondere bei Anfahrvorgängen, wo weniger der absolute Eisengehalt im Wasser als die Größenordnung interessiert. Naturgemäß versagt das Verfahren bei niedrigen Eisengehalten. Es eignet sich jedoch vorzüglich zur Anreicherung suspendierter Teilchen mit nachfolgender chemischer Analyse.

6.7. Bestimmung des Kupfergehaltes

6.7.1. Kupferbestimmung mit Natriumdiäthyl- dithiocarbaminat [20]

Prinzip: Kupferionen werden bei Gegenwart von Citrat in ammoniakalischer Lösung mit Natriumdiäthylthiocarbaminat als bräunliches Kupferdiäthylthiocarbaminat gefällt und der kolloidale Niederschlag aus der Suspension mit Chloroform extrahiert. Die gelbe Färbung der organischen Phase wird bei 436 nm gemessen.

Störeinflüsse: Die Färbung verblaßt bei längerem Stehen in normalem Tageslicht. Ferner reagieren viele Schwermetalle mit Na-Diäthylthiocarbaminat, z. B. Nickel, Cobalt, Molybdän.

6.7.2. Kupferbestimmung mit Zink-N,N-dibenzylthiocarbaminat [21]

Prinzip: Kupferionen reagieren in saurer Lösung mit Zink-N,N-dibenzylthiocarbaminat unter Bildung einer gelbgefärbten Verbindung, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist und nach Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bei 436 nm gemessen wird. Das Verfahren besitzt höhere Selektivität und Sensitivität als das unter 6.7.1. genannte. Die Reaktion ist spezifisch und erfaßt Kupfer(I)- und Kupfer(II)-ionen quantitativ.

Störeinflüsse: Zinn(II) und Molybdän(VI) stören. Andere Metalle haben keinen Einfluß, sofern sie nicht in höheren Konzentrationen als das Kupfer vorhanden sind.

6.8. Bestimmung des Nickelgehaltes

Nickel kann im Wasser-Dampfkreislauf normalerweise nur als Nickel(II)-hydroxid auftreten. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen(III)-hydroxiden können sich offenbar gemischte Eisen-Nickel-Oxidhydrate ausbilden, wodurch Nickel in die ungelöste Form übergehen würde.

Nickel(II)-hydroxid neigt bei höheren Temperaturen (ab 280°C ?) zu gleichem Abscheideeffekt wie Eisenverbindungen.

Zur Bestimmung des Gesamtnickelgehaltes muß Ungelöstes in Lösung gebracht werden.

6.8.1. Bestimmung gelösten Nickels mit Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim) [22]

Prinzip: Nickel(II) wird bei Gegenwart von Citrat oder Tartrat in ammoniakalischer Lösung mit Diacetyldioxim gefällt, der Niederschlag mit Chloroform gelöst und extrahiert.

Die Gelbfärbung der organischen Phase besitzt kein aus-

gesprochenes Absorptionsmaximum. Sie wird im Filterphotometer bei 365 nm, im Spektralphotometer bei 330 nm gemessen.

Störeinflüsse: Kupfer wird zum Teil mitextrahiert und täuscht höhere Nickelgehalte vor. Das Kupfer kann aus dem Extrakt durch Waschen mit Ammoniak 1 : 50 entfernt werden. Der Störeinfluß ist auch durch Extraktion bei pH = 6,5 in Gegenwart von Thiosulfat ausschaltbar.

6.8.2. Bestimmung gelösten Nickels mit α -Furildioxim [22]

Prinzip: Nickel bildet mit α -Furildioxim einen gefärbten Komplex, der mit Chloroform extrahierbar ist und bei 435 nm gemessen wird. Die Methode ist empfindlicher als die unter 6.8.1. genannte. Als Standardabweichung werden von der CEGB angegeben

0,13 μ g/kg bei 0 - 10 μ g Ni/kg
0,32 μ g/kg bei 50 μ g Ni/kg.

6.8.3. Bestimmung gelösten Nickels mit Diacetyldioxim nach Oxydation zu Ni(III) [22]

Prinzip: Nickel bildet in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart eines Oxydationsmittels mit Diacetyldioxim einen weinroten oder gelbbraunen Ni(III)-Komplex. Die Verbindung enthält Nickel zu Diacetyldioxim im molaren Verhältnis von 1 : 2 und 1 : 4. Bei der Analyse wird meist der etwas stabilere 1 : 4 Komplex benutzt, dessen Absorptionsmaximum nach zehn Minuten Standzeit bei 445 nm liegt. Als Oxydationsmittel kommen Brom und Ammoniumperoxodisulfat zur Anwendung.

Störeinflüsse: Die Bedingungen müssen äußerst sorgfältig eingehalten werden, weil die Färbung des Komplexes nicht stabil ist. Eisen(III)-ionen stören. Ihr Einfluß kann durch Zugabe von Citrat ausgeschaltet werden.

6.9. Bestimmung des Chromgehaltes

Chrom wird im allgemeinen nicht bestimmt, da es, wenn überhaupt, in Proben aus dem Wasser-Dampfkreislauf nur in ganz geringen Mengen vorhanden ist. Primär entstehendes Chrom(III)-oxid ist unlöslich und wird bevorzugt in die Schutzschicht eingebaut.

6.9.1. Chrombestimmung mit Diphenylcarbazid [23]

Prinzip: Chrom(III) wird in alkalischer Lösung, z. B. mit Brom, zu Chrom(VI) oxydiert. Dieses bildet in schwach mineralsaurer Lösung mit Diphenylcarbazid einen rot-violetten Komplex, der bei 540 nm gemessen wird. Im Hinblick auf optimale Farbentwicklung und Farbstabilität empfiehlt sich die Anwendung von 0,05 bis 0,2 N Schwefelsäure.

Störeinflüsse: Molybdän(VI) bildet einen ähnlich gefärbten Komplex wie Chrom(VI), dessen Intensität jedoch wesentlich geringer ist. Eisen(III) und Vanadin(V) ergeben mit Diphenylcarbazid gelbbraune Färbungen. In Gegenwart von Schwefelsäure ist der Einfluß des Eisens jedoch gering. Vanadin stört kaum, sofern das Verhältnis zu Chrom 10 : 1 nicht übersteigt.

6.10. Bestimmung des Mangangehaltes [24]

Prinzip: Mangan wird bei Siedehitze in salpetersaurer Lösung mit Ammoniumperoxodisulfat in Gegenwart von Silberionen oder mit Perjodat zu Permangansäure oxydiert, deren Violettfärbung bei 530 nm gemessen wird.

Störeinflüsse: Trübungen durch Silberchlorid bei Anwesenheit von Chlorionen führen zu Fehlmessungen. Sie können durch Quecksilbersulfat ausgeschaltet werden, das vor dem Silbernitrat zugegeben wird.

Eigenfärbungen der Lösung sind mit Hilfe einer Differenzmethode eliminierbar. Nachdem die Extinktion der Permangan-

säure gemessen ist, wird mit Oxalsäure oder Natriumnitrit reduziert und erneut gemessen.

6.11. Bestimmung des Natriumgehaltes

Für den Natriumgehalt im Dampf besteht in den Richtwerten [1] eine Begrenzung (Summe von Natrium und Kalium), weil Alkalien zur Versalzung von Überhitzern und Turbinen beitragen. Das Natrium kann flammenphotometrisch, durch kontinuierliche pNa-Messung oder nach Anreicherung an Ionenaustauschern für analytische Zwecke bestimmt werden.

6.12. Bestimmung des Lithiumgehaltes

Ebenso wie Natrium kann Lithium, das aus den bereits genannten Gründen zur Konditionierung des Primärkreislaufes von Druckwasserreaktoren eingesetzt wird, flammenphotometrisch bestimmt werden. Bei der Durchführung der Analysen sind wegen der Aktivität der Proben besondere Vorkehrungen hinsichtlich des Strahlenschutzes zu treffen.

6.13. Bestimmung des Ammoniakgehaltes

6.13.1. Ammoniakbestimmung mit Neßlers Reagenz [25]

Prinzip: Ammoniumionen bilden mit Neßlers Reagenz eine gelbe bis gelbbraune Färbung, die auf eine Ausfällung der Millonschen Base zurückzuführen ist. Die feine Trübung bleibt besonders bei Gegenwart von Seignettesalz im kolloiddispersen Zustand und kann photometrisch ausgewertet werden. Die Messung wird mit einem Spektralphotometer bei 395 nm und mit Filterphotometern bei 405 nm mit Hg-Lampe durchgeführt.

Störeinflüsse: Hydrazin reagiert mit genau der doppelten Sensitivität, so daß eine Korrektur bei bekanntem

Hydrazingehalt möglich wird. Sinngemäß gilt das auch für andere Amine.

6.13.2. Bestimmung des Ammoniaks als Indophenolblau [26]

Prinzip: Ammoniak bildet mit Natriumphenolat und Natriumhypochlorit bei Gegenwart von Aceton als Katalysator Indophenolblau, dessen Färbung für die Bestimmung des Ammoniaks bei 630 nm ausgenutzt wird. Anstelle von Natriumphenolat kommen noch verschiedene andere Phenole, z. B. Phenolbarbitursäure, zur Anwendung. Eventuell anwesendes Kupfer wird durch Zusatz von EDTA komplex gebunden. Hydrazin stört bei diesem Verfahren nicht.

Störeinflüsse: Bei Anwesenheit organischer Substanzen kommt es zu einem oxydativen Abbau bei Zugabe von Natriumhypochlorit, der zu einer Gelb- bis Braunfärbung führt.

6.14. Bestimmung des Hydrazingehaltes [27]

Prinzip: Hydrazin reagiert in saurer Lösung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Bildung eines gelbgefärbten Hydrazons, dessen Farbtiefe für die Erfassung des Hydrazins herangezogen wird. Das Absorptionsmaximum liegt bei 450 nm.

6.15. Bestimmung des Borgehaltes

6.15.1. Maßanalytische Borbestimmung [28]

Prinzip: Bei der Bestimmung von Borsäure wird die Tatsache ausgenutzt, daß organische Polyhydroxiverbindungen (z. B. Mannit) die Acidität von Borsäure erhöhen. Die Aciditätserhöhung wird bei Anwendung von Phenolphthalein als Indikator durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Die Probe wird gegen Methylorange mit Salzsäure bis zur Zwiebelrotfärbung titriert, wobei alle als Borat vorliegenden Anteile in Borsäure überführt werden. Nach Zugabe von Mannit wird die Aciditätserhöhung, die der Borsäurekonzentration äquivalent ist, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert.

6.15.2. Photometrische Borbestimmung mit Carminsäure [29]

Prinzip: Bor bildet mit Carminsäure in stark schwefelsaurer Lösung einen roten bis violetten Farbkomplex, dessen Intensität photometrisch bei 590 nm gemessen wird.

Störeinflüsse: Zirkonium und Titan geben eine rote Fällung. Cer und Niob verringern die Empfindlichkeit.

6.16. Bestimmung des Phosphatgehaltes

6.16.1. Bestimmung von Orthophosphat [30]

Prinzip: Phosphate bilden mit Molybdaten eine Heteropoly-säure, die durch Metoldisulfit (Abschnitt 6.5.1.) reduziert wird. Die entstehende Blaufärbung wird bei 720 nm gemessen.

Störeinflüsse: Kieselsäure geht eine gleichgeartete Reaktion mit Molybdaten ein, desgleichen Arsen und Germanium. Die Störung wird durch genaues Einhalten des pH-Wertes und durch einen Zusatz von Citronensäure unterbunden.

6.16.2. Bestimmung von Meta- und Pyrophosphaten [30]

Prinzip: Bei Metaphosphaten und Pyrophosphaten wird die gleiche Reaktion wie bei der Bestimmung der Orthophosphate ausgenutzt, indem dieselben durch Kochen in saurer Lösung

(Salzsäure oder Salpetersäure) vorher zu Orthophosphaten hydrolysiert werden (Abschnitt 6.16.1.).

6.17. Bestimmung des Chloridgehaltes

6.17.1. Maßanalytische Chloridbestimmung mit Silbernitrat [31]

Prinzip: Die maßanalytische Erfassung der Chloride kann mit Silbernitrat unter Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid erfolgen, wobei die Endpunktindikation chemisch mit Kaliumchromat oder elektrisch durch die Potentiometrie, die Voltametrie oder die Ampereometrie vorgenommen wird.

Chloride werden durch Zugabe kontrollierter Mengen Silbernitratlösung gefällt. Der Überschuß an Silbernitrat wird bei Anwesenheit von Kaliumchromat unter Bildung von Silberchromat angezeigt.

Für die elektrische Indikation sind geeignete Geräte mit den entsprechenden Elektroden erforderlich, z. B. Platin/Silber-Silberchlorid, Platin/Kalomel, Platin/Platin. Bei diesem Verfahren sind auch niedrige Chloridgehalte durch Anwendung größerer Mengen Silbernitrat erfaßbar (Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichts), die ihrerseits dann mit Kaliumbromid zurücktitriert werden müssen.

Störeinflüsse: Die Endpunktbestimmung mit Kaliumchromat wird bei Anwesenheit reduzierender Bestandteile gestört.

6.17.2. Maßanalytische Chloridbestimmung mit Quecksilber(II)-nitrat [32]

Prinzip: Bei Anwendung von Quecksilber(II)-nitrat wird für die Endpunktbestimmung Diphenylcarbazon benutzt. Die in einem Wasser enthaltenen Chloridionen werden in salpetersaurer Lösung durch kontrollierte Zugabe von

Quecksilber(II)-nitratlösung bei Gegenwart von Diphenylcarbazon als Indikator zu dem sehr wenig dissoziierten Quecksilber(II)-chlorid umgesetzt. Bei einem geringen Überschuß an Quecksilber(II)-ionen bildet der Indikator einen violetten Farblack, dessen Auftreten als Endpunktbestimmung ausgenutzt wird. Die untere Erfassungsgrenze ist von der Indikatorqualität abhängig.

Störeinflüsse: Höhere Salzgehalte, vornehmlich Ammoniumsalze, bewirken eine Beeinflussung des Indikatorumschlages.

6.17.3. Turbidimetrische Chloridbestimmung [33]

Prinzip: Chloridionen verursachen in schwach salpetersauren Lösungen in niedriger Konzentration mit Silberionen eine Trübung durch Bildung kolloidalen Silberchlorids. Die Trübung wird bei 420 nm gemessen. Für die Auswertung sind drei Parallelproben erforderlich.

Störeinflüsse: Eigenfärbungen und Trübungen in der Probe beeinflussen die Bestimmung. Die Eigenfärbung läßt sich durch Messung gegen eine filtrierte Blindprobe eliminieren. Bei Anwesenheit organischer Stoffe wird die Bildung von Silberchlorid verzögert.

6.17.4. Photometrische Chloridbestimmung über den Eisen(III)-thiocyanatkomplex [34]

Prinzip: Bei der Umsetzung von Quecksilber(II)-thiocyanat mit Chloridionen zu Quecksilber(II)-chlorid wird eine äquivalente Menge Thiocyanationen in Freiheit gesetzt, die ihrerseits den bekannten rotgefärbten Eisen(III)-thiocyanatkomplex bilden. Die Färbung wird für die photometrische Chloridbestimmung bei 460 nm ausgenutzt.

Störeinflüsse: Hydrazin wirkt reduzierend und verursacht einen Minderbefund, der durch eine Korrektur beseitigt werden kann.

6.17.5. Photometrische Chloridbestimmung
mit Diphenylcarbazon [35]

Prinzip: Quecksilber(II)-ionen bilden mit Diphenylcarbazon einen violetten Farblack, dessen Intensität sich proportional zur Chloridkonzentration unter Bildung von undissoziiertem Quecksilber(II)-chlorid verringert. Die Abschwächung der Violettfärbung wird photometrisch bei 550 nm gemessen.

Störeinflüsse: Elektrolyte tendieren dazu, den kolloidal verteilten Farblack auszuflocken. Die Ausflockung wird mit steigendem pH-Wert begünstigt. Eisen, Kupfer und einige andere Schwermetalle ergeben gefärbte Verbindungen. Ammoniumionen zeigen eine leichte Tendenz, die Färbung zu reduzieren.

6.18. Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauchs
(Permanganatzahl) [36]

Der Permanganatverbrauch ist eine vergleichende Zahl für die Summe der in einem Wasser enthaltenen oxydierbaren organischen Substanzen.

Prinzip: Die in einem Wasser enthaltenen oxydierbaren organischen Substanzen werden nacheinander in alkalischer und in saurer Lösung mit einer im Überschuß vorhandenen Kaliumpermanganatlösung bekannter Menge und Konzentration in der Siedehitze oxydiert. Nicht verbrauchtes Kaliumpermanganat wird mit einem Überschuß an Oxalsäure reduziert, der seinerseits mit Kaliumpermanganat zurücktitriert wird.

Störeinflüsse: Reduktionsmittel wie Eisen(II), Sulfit, Nitrit und Hydrazin haben einen Mehrbefund zur Folge. Im Falle von Eisen(II) und Hydrazin kann durch Bestimmung der jeweiligen Anteile und Verminderung der Permanganatzahl um den jeweiligen Betrag der Fehler eliminiert werden.

6.19. Messung des Wasserstoffgehaltes [37]

Im Primärkreislauf von Druckwasserreaktoren erfolgt die Überwachung des Wasserstoffgehaltes vorzugsweise mit Hilfe von Gaschromatographen. Auch hier ist, wie in anderen Fällen, auf Strahlenschutzmaßnahmen zu achten.

In konventionellen Kraftwerken werden für die Wasserstoffmessung im Dampf, aus der sich Hinweise auf das Schutzschichtwachstum und auf andere Korrosionsvorgänge im Kessel sowie indirekt eine Kontrolle der Wasserchemie ergeben, mit speziellen Wasserstoffmeßgeräten durchgeführt.

Im Prinzip beruhen alle diese Meßverfahren darauf, den Wasserstoff mit Hilfe eines Trägergases aus einer kondensierten Probe auszutreiben und ihn quantitativ über die Messung von Wärmeleitfähigkeitsänderungen zu erfassen.

6.20. Messung von Radionukliden

In Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren treten Radionuklide auf

- als Aktivierungsprodukte aus Korrosionsprodukten, z. B. ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{64}Cu ,
- als Aktivierungsprodukte aus dem Wasser, z. B. ^{13}N , ^{18}F ,
- als Spaltprodukte aus der Kernspaltung, z. B. ^{85}Kr , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{133}Xe , ^{137}Cs .

Die Radionuklide können mit radiochemischen Methoden bestimmt werden, d. h. durch Anwendung bekannter chemischer Reaktionen zur Abtrennung eines definierten Radionuklids von allen anderen und anschließender Messung seiner Zerfallsrate. Diese naßchemischen Verfahren wurden in der Frühzeit der kerntechnischen Praxis angewandt. Sie sind zeit- und personalaufwendig und werden daher in zunehmendem Maße durch physikalische Meßverfahren verdrängt. Im Prinzip werden hierbei Radionuklidgemische mit speziellen Detektoren (Kristall- bzw. Halbleiterdetektoren) in Verbindung mit Vielkanalimpulshöhenanalysatoren

gleichzeitig registriert. Bei einiger Erfahrung ist die Auswertung der angelaufenen Spektren ohne großen Personal- und Zeitaufwand zu realisieren. α -Strahlung wird mit Zinksulfid-Detektoren gemessen, neuerdings auch mit Silicium-Detektoren. Zur Messung der β -Strahlung werden Plastik-Szintillatoren und zur Erfassung der γ -Strahlung Natriumjodid-Kristalle bzw. Ge(Li)-Detektoren mit hohem Auflösungsvermögen verwendet.

Auf eine ausführliche Beschreibung der Verfahren an dieser Stelle muß verzichtet werden, zumal die Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist.

7. Zum Einsatz von Analysenautomaten

Mechanische, thermische und elektrische Größen werden meist kontinuierlich mit fest eingebauten Betriebsgeräten gemessen. Zur chemischen Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen - sowohl in konventionellen als auch in Kernkraftwerken - müssen chemische, physikalische oder kombinierte Methoden herangezogen werden. Im allgemeinen ergibt sich daraus diskontinuierliche Arbeitsweise in Form von Untersuchungen im Laboratorium, d. h. ein lohnintensiver Vorgang. Das Streben nach Rationalisierung wirft die Frage auf, inwieweit auch hier, nämlich durch den Einsatz von Analysenautomaten, menschliche Arbeitskraft eingespart und die Überwachung objektiviert werden kann.

Vornehmlich sind es folgende Aufgaben, für die der Einsatz von Analysenautomaten in Betracht zu ziehen ist:

- Die Überwachung neuer Anlagen im Anfahrbetrieb,
- die regelmäßige Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen im Dauerbetrieb,
- der Nachweis, daß behördliche Auflagen zum Schutze der Umwelt erfüllt werden,

- die Verwendung von Analysenwerten zur Regelung und Steuerung bestimmter Vorgänge im Betrieb.

7.1. Die Automatisierung der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen unter dem Blickwinkel der Rationalisierung

Bei der Inbetriebnahme neuer Anlagen ist während eines begrenzten Zeitraumes ein erhöhter Meßaufwand, verglichen mit dem Normalbetrieb, erforderlich. Er ergibt sich aus dem Bedürfnis und der Notwendigkeit, das Betriebsverhalten der Anlage möglichst schnell kennenzulernen, die Funktionstüchtigkeit einzelner Apparate zu prüfen und das Erreichen von Garantiewerten nachzuweisen. Im späteren Normalbetrieb erfolgt zwangsläufig eine Beschränkung des Überwachungsaufwandes. Für die Auswahl der Parameter und den Umfang der Überwachung steht dann die Verfügbarkeit der Anlage im Vordergrund (Abschnitt 3.). Die Zahl der Probenstellen und die Häufigkeit der Messungen, die einen hinreichenden Überblick über die Verhältnisse im Kreislauf gewährleisten, unterscheiden sich vom einen zum anderen Betriebsfall nach der Art des Dampferzeugers, dem Aufbau des Wasser-Dampfkreislaufes und der Betriebsweise (Abschnitte 3.2. und 3.3.).

Unter dem Blickwinkel der Rationalisierung erscheint das Automatisieren der chemischen Überwachung nur im Falle solcher Parameter sinnvoll, die sehr häufig gemessen werden, d. h. der Einsatz von Analysenautomaten ist nur dann lohnend, wenn sie hinreichend ausgelastet sind und dabei menschliche Arbeitskraft freisetzen. Das bedeutet gleichzeitig, daß die Automaten weitgehend unanfällig gegen Störungen sein müssen und mit einem Minimum an Wartung auskommen, weil sonst im Extremfall das Gegenteil vom angestrebten Ziel erreicht würde: Die Analysen, die u. U. von einer angelernten Hilfskraft ausgeführt werden können, werden zwar von den Automaten übernommen, aber für deren Instandhaltung ist ein qualifizierter Wartungstechniker notwendig.

Wie eingangs bereits erwähnt, werden während der Inbetriebnahme neuer Anlagen mehrere Parameter mit solcher Häufigkeit gemessen, daß der Einsatz von Analysenautomaten vorteilhaft wäre. Das gilt besonders bei registrierender Messung, weil sie das Betriebsverhalten im zeitlichen Verlauf und in Abhängigkeit von der Betriebsweise erkennbar macht. Andererseits rechtfertigt der kurzzeitig erhöhte Meßaufwand nicht die Anschaffung von Geräten, wenn diese später nicht voll genutzt werden können. Größere Unternehmen haben die Möglichkeit, eine bestimmte Zahl transportabler Geräte bereitzuhalten und deren Einsatz nach Bedarf vom Zentrallaboratorium aus zu steuern. Im allgemeinen wird der Betreiber einer Dampferzeugeranlage, selbst im Anfahrbetrieb, aber nur jene Messungen automatisieren, die auch bei der ständigen Überwachung entsprechend häufig oder sogar kontinuierlich durchgeführt werden müssen. Ein typisches Beispiel ist die Leitfähigkeitsmessung, die für jedes Wärmekraftwerk eine Selbstverständlichkeit ist. Im Gegensatz zu anderen Parametern - z. B. zum Eisen- oder Kupfergehalt, die im Dauerbetrieb relativ konstant bleiben und selbst bei Schwankungen nur in gewissem Maße beeinflußbar sind - kann sich die Leitfähigkeit kurzfristig ändern. In diesem Zusammenhang sei an einen Kühlwassereinbruch im Kondensator gedacht, als dessen Folge die eingedrungenen Salze innerhalb eines eng begrenzten Zeitraumes zu einer Gefährdung der Betriebssicherheit führen können. Hier wie in anderen Fällen besitzt die Leitfähigkeitsmessung außerordentlichen Wert im Hinblick auf schnell ansprechende und empfindliche Gefahrmeldung. Darüber hinaus bietet sie die Möglichkeit auf Grund gegenseitiger Abhängigkeit zwischen einzelnen Meßgrößen, auf andere Parameter rückzuschließen. Es steht außer Frage, daß die kontinuierliche Messung mit automatischen Geräten lohnend und geradezu notwendig ist.

Anders verhält es sich mit der Mehrzahl der übrigen Parameter, für die in den gültigen Richtwerten Begrenzungen festgelegt sind. Gewisse Schwankungen treten mit Änderung der Betriebsbedingungen immer auf, ohne daß die Möglichkeit bestünde, dies durch Gegenmaßnahmen abzufangen. Gravierende Abweichungen von

den Richtwerten dagegen sind meistens Folgeerscheinungen primärer Störungen, die sich auch auf andere Weise als durch die chemische Analyse bemerkbar machen. Der Rückgang der Alkalität infolge Ausfalls einer Chemikalien-Dosierpumpe würde z. B. indirekt aus dem Stillstand der Pumpe, aus dem gleichbleibenden Füllstand im Dosierbehälter und aus einer Absenkung der Leitfähigkeit erkennbar sein.

Für den normalen Betriebsfall genügt es, die maßgeblichen Parameter - mit Ausnahme der Leitfähigkeit - durch gelegentliche Stichproben zu überwachen. Ein Vorteil ist unter solchen Voraussetzungen durch den Einsatz von Analysenautomaten nicht gegeben. Diese Aussage bezieht sich nicht auf die Zusatzwasseraufbereitung, auf die im Abschnitt 7.3. noch näher einzugehen sein wird.

Erschwerte Betriebsbedingungen machen einen größeren Überwachungsaufwand notwendig. Auch hier kann der Nutzen der Automatisierung gewissen Einschränkungen unterliegen. Beispielsweise ist bei Spitzenlastkraftwerken zu berücksichtigen, daß automatische Analysengeräte zur Fehlalarme neigen, wenn sie häufig zwischen Betrieb und Stillstand wechseln.

7.2. Die Automatisierung behördlich geforderter Überwachungsvorgänge

Einige Meßgrößen, die in mittelbarem Zusammenhang mit der Überwachung des Wasser-Dampfkreislaufes stehen, unterliegen behördlicher Kontrolle. Das gilt z. B. für die Abgabe von Regenerier-Abwässern aus Wasseraufbereitungsanlagen an den Vorfluter und für die Abgabe von Radionukliden aus Kernkraftwerken. Sofern vom Betreiber der Nachweis zu führen ist, daß entsprechende Auflagen erfüllt werden, kann hiermit die Forderung seitens der Behörde nach automatischer registrierender Überwachung verbunden sein. Dieser Forderung liegt offenbar die Absicht zugrunde, die Messungen zu objektivieren und die Möglichkeit auszuschließen, daß Analysenergebnisse manipuliert werden. Wo der Einsatz von Analysenautomaten für derartige

Zwecke nicht zwingend vorgeschrieben ist, treten ebenfalls die im Abschnitt 7.1. aufgezeigten Gesichtspunkte in den Vordergrund.

7.3. Analysenautomaten bei der Verwendung von Analysenwerten als Steuer- oder Regelgröße

Soweit es die interne Überwachung des Wasser-Dampfkreislaufes anbetrifft, kann nach freiem Ermessen entschieden werden, ob die Anwendung automatischer Analysengeräte Nutzen bringt oder nicht. Außerhalb solcher Erwägungen liegt der Einsatz von Analysenautomaten dort, wo Analysenwerte als Steuer- oder Regelgröße herangezogen werden. Das trifft in erster Linie für die Wasseraufbereitung zu. Bei der Kalk-Schnell-entcarbonisierung ist z. B. neben der mengenabhängigen die pH-abhängige Kalkmilchdosierung eingeführt [38]. Unerlässlich sind automatische Geräte für die Überwachung und Steuerung von Vollentsalzungsanlagen. Nach den im Abschnitt 4.2. genannten Kriterien für die Wahl der Probenahmestellen ist das Zusatzspeisewasser ausgangs der Wasseraufbereitung einer jener Betriebspunkte, von dem durch Eindringen unerwünschter Stoffe ein Einfluß auf die Qualität des Kreislaufmediums ausgehen kann. Ein möglicher Durchbruch von Salzen hinter den Ionenaustauschern muß in jedem Falle über die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden. Zusätzliche Sicherheit bietet die Beobachtung des Kieselsäuregehaltes im Deionat. Wo ein Anstieg des Restsalzgehaltes vor dem Überschreiten des zulässigen Grenzwerts für Kieselsäure zu erwarten ist, wird die Leitfähigkeit als Steuergröße zur Abschaltung der Anlage bevorzugt. Die zweckmäßigste Meßanordnung richtet sich nach dem Aufbau der Anlage. Näheres hierzu wird noch im Abschnitt 8. auszuführen sein. In ähnlicher Weise wie in der Zusatzwasseraufbereitung werden die Leitfähigkeit und eventuell der Kieselsäuregehalt zur Überwachung und Steuerung von Kondensataufbereitungsanlagen herangezogen. Im übrigen greifen Analysenwerte innerhalb des Wasser-Dampfkreislaufes bisher nicht unmittelbar in Steuer- und Regel-

vorgänge ein, etwa dergestalt, daß sie eine Blockabschaltung auslösen. Eine Ausnahme bildet die Leitfähigkeit bei wassergekühlten Statoren, wenn zur Kühlung Kondensat benutzt wird.

Die Kombination von Überwachung und Steuerung ist im allgemeinen auf Teilbereiche beschränkt, z. B.

- auf die pH-abhängige Dosierung von Alkalisierungsmitteln bei alkalischer Fahrweise,
- auf die Dosierung von Sauerstoff in Abhängigkeit vom Redoxpotential und von der Leitfähigkeit bei neutraler Fahrweise [39],
- auf die Abschaltung von Kondensatrückführungen in den Kreislauf bei Blockanfahrten bzw. in Heiz- und Industriekraftwerken bei verschmutzten Betriebskondensaten.

Im Zuge der fortschreitenden Automatisierung finden Prozeßrechner in immer stärkerem Maße Eingang in die Kraftwerke. Nach dem zuvor Gesagten liegt es nahe, die von der Chemie beeinflussten Parameter des Wasser-Dampfkreislaufes, ebenso wie andere Vorgänge im Kraftwerk, mit Hilfe des Prozeßrechners zu registrieren und als stets zugängliche Information festzuhalten. Zur direkten Steuerung des gesamten Betriebsablaufes über den Rechner werden die hier betrachteten Analysenwerte bisher jedoch noch nicht herangezogen.

8. Die Automatisierung in Wasseraufbereitungsanlagen

Die analytische Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen kann nur unter gewissen Voraussetzungen durch Automatisieren rationeller gestaltet werden. Demgegenüber stellt die Automatisierung von Wasseraufbereitungsanlagen einen echten Beitrag zur Rationalisierung dar und findet deshalb zunehmend Eingang in die Betriebe. Von der Art der Wasseraufbereitung

und den durchzuführenden Verfahrensschritten hängt es ab, wie weit die Automatisierung getrieben werden kann, ohne die Automatik unnötig zu komplizieren und damit ihre Störanfälligkeit unverhältnismäßig zu erhöhen. Der technische Aufwand muß in vernünftiger Relation zum wirtschaftlichen Gewinn stehen.

Unter den verschiedenen Arten der Wasseraufbereitung sind es bevorzugt die Ionenaustauschverfahren, die sich zur Automatisierung eignen. Die Vollentsalzung bietet sowohl nach ihrem Verfahrensablauf als auch nach den Kriterien, die zur Regelung und Steuerung herangezogen werden können, die günstigsten Voraussetzungen. Die Automatisierung kann hierbei sehr weitgehend erfolgen. Bei anderen Verfahren, z. B. bei der Kalk-Schnellentcarbonisierung, beschränkt sie sich dagegen meist auf einzelne Verfahrensstufen.

8.1. Automatisierung bei der Kalk-Schnellentcarbonisierung

Die Kalk-Schnellentcarbonisierung wird vornehmlich zur Bereitung von Kühlwasser aus Rohwasser durchgeführt, das viel Carbonathärte enthält. In selteneren Fällen dient sie ausschließlich als Vorstufe zur Aufbereitung von Kesselspeisewasser. Gewöhnlich handelt es sich also um Anlagen mit großen Durchsatzmengen und entsprechender Dimensionierung. Hieraus und aus dem Verfahrensablauf selbst ergeben sich gewisse Einschränkungen hinsichtlich der Möglichkeit und der Zweckmäßigkeit einer Automatisierung. Kalk-Schnellentcarbonisierungsanlagen werden vorzugsweise mit Teilautomatik ausgerüstet, die folgende Vorgänge umfassen kann:

- Die Rohwasservorwärmung in Form einer Temperaturregelung.
- Die Kalkmilch-Dosierung in Abhängigkeit von der durchgesetzten Rohwassermenge oder vom pH-Wert. Mengenabhängige Regelung kann auch mit einer pH-Korrektur kombiniert werden [38]
- Die Kiesfilterspülung. Die Spülautomatik kann vom Differenzdruck in den Kiesfiltern angesteuert werden, oder die

Spülung wird in regelmäßigen Zeitabständen nach einem vorgewählten und fest einstellbaren Programm ausgelöst. Im letzteren Fall erfolgt der Spülvorgang unabhängig von der in der Zeiteinheit durchgesetzten Menge entcarbonisierten Wassers, d. h. die Filterkapazität wird nicht voll genutzt. Der Aufbau der Anlage - z. B. ob die Kiesfilter parallel oder in Reihe geschaltet sind - ist bestimmend dafür, inwieweit der Vorgang optimiert werden kann.

Wo die Kalk-Entcarbonisierung als Vorstufe zur Vollentsalzung durchgeführt wird, ist bei niedrigen Carbonathärten und hohem Gehalt an organischen Substanzen im Rohwasser eine Kombination von Flockung und Entcarbonisierung in Schnellklärern üblich. Hierbei kann die Dosierung von Kalkmilch pH-abhängig und die von Eisenchloridlösung mengenabhängig geregelt werden.

8.2. Automatisierung bei der Entcarbonisierung im Ionenaustausch

Neben der Kalk-Schnellentcarbonisierung ist in der Wasseraufbereitungstechnik die Entcarbonisierung im Ionenaustausch, auch Wasserstoff-Entcarbonisierung genannt, gebräuchlich. Sie fügt sich organisch besonders gut in solche Aufbereitungsanlagen ein, zu denen auch eine Vollentsalzung gehört. Vom Verfahrensablauf her sind die Voraussetzungen für das Automatisieren günstig. Als Impulsgrößen zum Ansteuern der Regenerierautomatik werden bei relativ gleichbleibender Rohwasserqualität die Durchsatzmenge oder andernfalls der m-Wert des ablaufenden entcarbonisierten Wassers verwendet. Zur m-Wert-Kontrolle stehen registrierende Titrierautomaten zur Verfügung.

8.3. Automatisierung in Enthärtungsanlagen

Die Enthärtung von Wasser wird durch Natriumaustausch an starksauren Kationenaustauschern in der Na-Form vorgenommen. Im Prinzip bieten sich hier die gleichen Möglichkeiten zur Automatisierung wie bei der Entcarbonisierung im Ionenaustausch. Die Regeneration kann in Abhängigkeit von der Durch-

satzmenge oder bei Anstieg der Härte im enthärteten Wasser ausgelöst werden. Automatische Geräte zur Überwachung der Härte werden auf dem Markt angeboten.

8.4. Automatisierung von Vollentsalzungsanlagen

Bei Vollentsalzungsanlagen ist - unabhängig davon, ob sie im Gleichstrom oder im Gegenstrom betrieben werden - die vollständige Automatisierung des Arbeitsspiels und der Regeneration technisch möglich. Im allgemeinen sind die Mischbettfilter aber nicht in die Regenerier-Automatik einbezogen. Mischbettaustauscher sind normalerweise als "Polizeifilter" gedacht und haben dann die Aufgabe, Ionen in Spurenmengen zurückzuhalten. Ihre Laufzeit übersteigt die der Kationen- und Anionenaustauscher um ein Vielfaches. Auf mehrere Regenerationen der eigentlichen Vollentsalzungsstraße entfällt nur eine Regeneration des Mischbettaustauschers. Unter diesen Voraussetzungen bringt die Automatisierung relativ wenig Gewinn gegenüber der Handregeneration. Der Mehraufwand für die Automatik dagegen wäre erheblich, weil die üblichen Verfahrensschritte der Regeneration um jene Arbeitsgänge erweitert werden müßten, die sich aus der separaten Behandlung von Kationen- und Anionenstufe als notwendig ergeben. Anders verhält es sich, wenn der Mischbettaustauscher als Arbeitsfilter verwendet wird. In diesem Falle ist die Automatisierung lohnend.

Als derzeitiger Stand der Technik ist die Hintereinanderschaltung von Kationen-, Anionen- und Mischbettaustauschern zu einer Straße und die Aufteilung einer Vollentsalzungsanlage in mehrere Straßen anzusehen. Bei automatisierten Anlagen umfaßt das Automatikprogramm die Prozesse "Betrieb - Regeneration - Neutralisation der Regenerierabwässer".

Das Betriebsprogramm steuert die Inbetriebnahme einer in Wartestellung befindlichen, noch nicht erschöpften oder frisch regenerierten Vollentsalzungsstraße an. Der Impuls wird gewöhnlich von der unteren Füllstandsanzeige des Deionatvorratsbehälters abgenommen. In gleicher Weise löst ein

oberer Grenzkontakt die Außerbetriebnahme der Straße aus, sobald der Vorratsbehälter voll ist.

Bei jeder Inbetriebnahme einer in Wartestellung befindlichen Vollentsalzungsstraße tritt infolge des Gegenioneneffekts zunächst erhöhte Leitfähigkeit auf. Das Deionat hinter Anionen- oder Mischbettaustauscher wird verworfen und erst dann der Zulauf zum Deionat-Vorratsbehälter freigegeben, wenn die vorgeschriebene Leitfähigkeit hinter dem Mischbettfilter erreicht ist. Dieser Vorgang ist Teil des automatischen Betriebsprogramms und verwendet die Leitfähigkeit als Steuergröße.

Der Start des Regenerierprogramms kann durch mehrere Kriterien ausgelöst werden. Aus Sicherheitsgründen ist es üblich, sich nicht nur auf einen Impulsgeber zu verlassen. Die gebräuchlichste Form der Regelung dürfte die sein, daß die Regeneration nach dem Durchsatz einer vorgewählten Wassermenge angesteuert wird. Als Sicherheit ist in diesen Fällen eine von der Leitfähigkeit abhängige Alarmgabe hinter der Anionenaustauschergruppe sowie Alarmgabe und Abschaltung eingebaut, wenn die Leitfähigkeit hinter dem Mischbettfilter den zulässigen Wert überschreitet.

Das Regenerierprogramm kann auch von der Leitfähigkeit direkt angesteuert werden. Die Meßstelle, von der der Impuls ausgeht, richtet sich nach dem Aufbau der Anlage. Im Prinzip kommt es bei der hier betrachteten Art der Regelung darauf an, den Durchbruch von Elektrolyten zu erfassen, bevor ein Kieselsäuredurchbruch zum Mischbettfilter hin eintreten kann. Deshalb wird die Leitfähigkeit als Steuergröße hinter dem Anionenfilter 1 oder in entsprechender Höhe über dem Düsenboden am Anionenfilter 2 gemessen. Von der Möglichkeit, den Kationenaustauscher durch Messung der Leitfähigkeit, des minus-m-Werts, des pH-Werts oder des pNa-Werts zu überwachen und diese Meßgrößen als Impulsgeber zu nutzen, wird bei Vollentsalzungsanlagen in Straßenschaltung relativ wenig Gebrauch gemacht.

Der Verfahrensschritt "Neutralisation der Regenerierabwässer" wird pH-abhängig gesteuert.

Neuere Entwicklungen zielen darauf ab, im Interesse der Rationalisierung die Straßenschaltung von Vollentsalzungsanlagen aufzuheben und die Kapazität jeder einzelnen Entsalzungsstufe voll auszuschöpfen [40]. Es sind dann ebenfalls mehrere Kationen-, Anionen- und Mischbettaustauscher gleichen Typs vorhanden, die einander aber nicht fest zugeordnet sind. Zum Beispiel kann das Betriebsprogramm über Kationenfilter A, schwachbasisches Anionenfilter B, starkbasisches Anionenfilter E und Mischbettfilter A ablaufen. Jede Funktionseinheit muß einzeln überwacht werden und bei Erschöpfung die Regeneration des betreffenden Austauschers automatisch auslösen. Gleichzeitig schaltet das Betriebsprogramm auf eine gleiche Funktionseinheit um, die sich regeneriert in Wartestellung befindet.

8.5. Automatisierung von Kondensataufbereitungsanlagen

Im weiteren Sinne gehören auch Kondensataufbereitungsanlagen zur Wasseraufbereitung [41]. Die Regenerationen stehen hier aber in so großen Zeitabständen an, verglichen mit dem Arbeitsspiel, daß eine Automatisierung wenig lohnend und kaum gebräuchlich ist.

9. Erfahrungsberichte aus den Mitgliedsländern der Europäischen Gemeinschaft

Im Rahmen einer vergleichenden Studie sollte hier aufgezeigt werden, inwieweit zur Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in den Mitgliedsländern der Gemeinschaft gleiche Einrichtungen und Methoden angewandt werden. Dabei hat sich ergeben, daß die Anschauungen weitgehend übereinstimmen und im großen ganzen in allen Mitgliedsländern nach den gleichen Methoden gearbeitet wird. Gewisse Abweichungen von dem in diesem Bericht dargestellten gegenwärtigen Stand der Kenntnisse sind im Detail vorhanden. Sie betreffen die Probenahme und die Analyseverfahren - jene Sachgebiete also, auf denen zwangsläufig eine ständige Weiterentwicklung zu erwarten und auch zu erhoffen ist.

Zur Probenahme (Abschnitt 4.1.) wird aus den Niederlanden der ergänzende Hinweis gegeben, daß die Geschwindigkeit in der Zuleitung hoch genug sein sollte, um turbulente Strömung zu erzeugen. In einigen Fällen ist man bereits auf Leitungsquerschnitte bis herunter zu 4 mm lichter Weite übergegangen. Ferner ist man der Ansicht - im Gegensatz zu der auf Seite 15 gegebenen Empfehlung - daß schon eine Viertelstunde nach Einstellung der Drosselorgane an den Probenahmeeinrichtungen repräsentative Proben genommen werden können.

Bei der Messung des pH-Wertes (Abschnitt 6.2.) wird sehr reinen, ionenarmen Wässern in Frankreich kontinuierlich Kaliumchlorid zugesetzt, um eine korrekte Messung zu sichern. Es wird auf die Möglichkeit verwiesen, daß elektrostatische Einflüsse zu falschen Meßergebnissen führen.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes (Abschnitt 6.3.) mit Hilfe chemischer Verfahren wird in Frankreich abgelehnt, weil alle Redoxsysteme im Wasser Grund zu einer Verfälschung der Messung sein können. Man zieht physikalische Methoden vor, z. B. die Gaschromatographie oder die Polarographie.

Bei der Bestimmung der molybdataktiven Kieselsäure (Abschnitt 6.5.1.) sind nach einer Mitteilung aus den Niederlanden der

durch Phosphate verursachte Störeinfluß und seine Beseitigung stark pH-abhängig. Deshalb wird die Verwendung von Weinsäure, anstelle von Oxalsäure, zur Zerstörung gebildeter Molybdato-phosphorsäure empfohlen.

Aus der Bundesrepublik Deutschland, aus Frankreich und aus den Niederlanden liegen übereinstimmende Erfahrungen vor, daß bei der Bestimmung des Gesamteisengehaltes nach dem Thioglycolsäure-Verfahren (Abschnitt 6.6.2.1.) nur etwa 80 % des Gesamteisens wiedergefunden werden. In Frankreich wird die Methode nur bei Gesamteisengehalten über 200 µg Fe/kg benutzt. In den Niederlanden erreicht man durch Anwendung der doppelten Menge Thioglycolsäure, als in der Analysenvorschrift angegeben ist, daß 97 - 100 % des Gesamteisens wiedergefunden werden.

Zur Bestimmung des Gesamteisens mit 1,10-Phenanthrolin nach Extraktion aus wäßriger Phase (Abschnitt 6.6.2.3.) wird von französischer Seite die Auffassung vertreten, daß die Methode für Eisengehalte unter 10 µg Fe/kg nicht eingesetzt werden sollte.

In den Niederlanden wird die Bestimmung des Gesamteisens mit 1,10-Phenanthrolin in wäßriger Phase (Abschnitt 6.6.2.2.) auf Rückstände aus der Membranfiltration angewendet, während man zur Eisenbestimmung im Wasser das Thioglycolsäure-Verfahren (Abschnitt 6.6.2.1.) bevorzugt.

Bei der Membranfilter-Methode (Abschnitt 6.6.2.5.) arbeitet man in Frankreich mit Filtern von 125 mm Durchmesser. Die Membranfilter werden eine Woche lang mit 30 l Probegut/h beaufschlagt. Nach einer Woche normalen Kraftwerksbetriebs wird der Filterrückstand mit Hilfe der Atomabsorptionsanalyse auf Eisen, Nickel, Kupfer, Mangan, Calcium, Zink, Chrom und Silicium untersucht.

Die Chrombestimmung mit Diphenylcarbazon (Abschnitt 6.9.1.) wird, wie aus den Niederlanden berichtet wird, selbst bei höheren Eisengehalten in der Probe nicht gestört, wenn zur

Oxydation des Chrom(III) zu Chrom(VI) Peroxodisulfat anstelle von Brom verwendet wird.

Aus Frankreich werden Zweifel angemeldet, daß es möglich ist, die Bestimmung des Mangangehaltes nach der im Abschnitt 6.10. beschriebenen Methode in Proben aus dem Wasser-Dampfkreislauf durchzuführen.

Die Bestimmung des Ammoniaks als Indophenolblau (Abschnitt 6.13.2.) ist nach französischen Erfahrungen nur mit Hilfe eines Autoanalyzers anwendbar. Bei manueller Durchführung sollen sich zu starke Streuungen ergeben.

In den Niederlanden hat man beobachtet, daß die photometrische Chloridbestimmung mit Diphenylcarbazon (Abschnitt 6.17.5.) bei Chloridgehalten unterhalb 50 µg/kg schlecht reproduzierbar ist.

10. Schlußbetrachtung und Ausblick

In dieser Studie ist der derzeitige Stand der Technik auf dem Gebiet der Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen in Wärmekraftwerken erläutert worden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Analysetechnik mit den Erfordernissen jeweils Schritt gehalten hat und daß bisher mit den im Abschnitt 6. beschriebenen Verfahren eine ausreichende Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen sichergestellt werden konnte. In manchen Belangen gilt diese Aussage allerdings mit gewissen Einschränkungen, so z. B. hinsichtlich der Probenahme aus Zweiphasensystemen (Abschnitt 4.1.), der Bestimmung des Kieselsäuregehaltes (Abschnitt 6.5.) und der Bestimmung organischer Substanzen im Wasser (Abschnitt 6.18.).

Die ständig fortschreitende Entwicklung in allen Bereichen der Kraftwerkstechnik wird an die Analytik in Zukunft noch höhere Anforderungen stellen als bisher und neue bzw.

verfeinerte Methoden notwendig machen. Für Blockeinheiten mit 1200 - 1300 MW elektrischer Leistung, wie sie zur Zeit gebaut werden, gelten andere Maßstäbe als für 300 MW-Blöcke, die vor Jahren noch als große Einheiten anzusehen waren. Durch die Erhöhung der spezifischen Leistung mit der Blockgröße werden die Verhältnisse im Wasser-Dampfkreislauf und ihre Überwachung zweifelsohne erschwert. Bei gewissen Parametern, z. B. suspendierten Eisenverbindungen, führt die Vergrößerung des Massenflusses zu einer schnelleren Anreicherung. Bereits in einen 1000 t/h-Kessel werden mit dem Speisewasser bei ständiger Ausschöpfung des Richtwertes für den Eisengehalt von 0,020 mg Fe/kg im Laufe eines Jahres mit 8000 Betriebsstunden Eisenverbindungen eingetragen, die einer Menge von 160 kg Eisen entsprechen. Unter gleichen Voraussetzungen steigt dieser Wert mit der Umlaufmenge pro Zeiteinheit. Umgekehrt erfahren andere Schadstoffe eine so starke Verdünnung, daß sie analytisch gar nicht mehr erfaßbar sind. Das gilt z. B. für Salze aus geringfügigen Kühlwasser-einbrüchen, die in großen Kondensatmengen keine meßbare Leitfähigkeitserhöhung ergeben, nach Aufkonzentrieren im Dampferzeuger aber doch als Schadstoffe spürbar werden.

Neben den in diesem Bericht erwähnten Entwicklungsarbeiten an herkömmlichen Analysenmethoden sind für die nahe Zukunft also Aufgaben gestellt, deren Lösung vordringlich erscheint. Es ist denkbar, daß sie in geeigneten Anreicherungsverfahren für kleinste Substanzmengen mit nachfolgender Bestimmung auf chemischem oder physikalischem Wege besteht oder in Direktverfahren mit ausreichender Selektivität und Empfindlichkeit. In diesem Zusammenhang liegt der Gedanke an die Atomabsorptionsanalyse nahe, ein elegantes und zuverlässiges Verfahren, das sich durch hohe Trenngenauigkeit auszeichnet. Seiner Anwendbarkeit sind jedoch Grenzen gesetzt durch die Mindestkonzentration, unterhalb derer die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse nicht mehr gesichert ist. Diese Mindestkonzentration wird im Falle der Substanzen, die im Wasser-Dampfkreislauf von Wärmekraftwerken zu überwachen sind, im allgemeinen unterschritten, so daß ihre direkte Bestimmung

nicht möglich ist. Andererseits ist eine Proben-Vorbehandlung, z. B. in Form einer Anreicherung durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln, sehr zeitaufwendig. Die Atomabsorptionsanalyse wird daher vorerst nicht für die ständige Überwachung in Betracht kommen, obwohl der Mehraufwand für die Proben-Vorbehandlung zum Teil dadurch kompensierbar ist, daß nach gemeinsamer Extraktion mehrere Elemente nebeneinander bestimmt werden können.

Abschließend soll noch kurz auf Bestrebungen internationaler Gremien eingegangen werden, eine Normung von Analysenverfahren durchzuführen. Im Prinzip ist dieses Bestreben gutzuheißen, zumal einheitliche Methoden den Vergleich von Analyseergebnissen ermöglichen würden, die an verschiedenen Orten und von verschiedenen Beobachtern erhalten wurden. Soweit es die Überwachung von Wasser-Dampfkreisläufen anbetrifft, sind die Voraussetzungen für eine Standardisierung durchaus günstig. Die gebräuchlichen Verfahren haben sich in jahrelanger Betriebspraxis bewährt. Internationale Anerkennung und Gültigkeit können solche Normen aber nur dann erlangen, wenn sie auch in echter Gemeinschaftsarbeit zustandegekommen sind und durch Verwertung der Erfahrungen aller kompetenten Stellen ein Optimum darstellen. Hierfür wie auch für die in dieser Studie behandelte Problematik gilt, daß es sich um überregionale Anliegen handelt, die deswegen auch auf internationaler Ebene einer Lösung zugeführt werden sollten.

Literaturverzeichnis

- [1_] Neue Richtlinien für das Kesselspeisewasser und das Kesselwasser von Dampfzeugern
Mitt. VGB 52 (1972), Heft 2, Seiten 167-172
- Richtlinien für die Speise- und Kesselwasserbehandlung bei Schnelldampfzeugern (Ausgabe Oktober 1966) *)
Technische Überwachung 8 (1967), Nr. 2, Seiten 44-65
- Richtlinien für die Wasserbehandlung in Heißwassererzeugern und Heißwasserheizungen, Entwurf Oktober 1967 *)
Technische Überwachung 9 (1968), Nr. 3, Seiten 100-101
- [2_] VGB-Richtlinien für das Wasser in Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren
in Vorbereitung
- [3_] UNIPEDE Analytical Group
Report 3b - UAG 2, September 1967
- [4_] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im Kraftwerk - Probenahme
Mitt. VGB, Heft 83 (1963), Seiten 127-130
- [5_] H. K. F r i c k e
Aufbau und Anwendung von Glaselektrodenmeßketten
Glas- und Instrumenten-Technik 5 (1961), Heft 5,
Seiten 133-138; Heft 6, Seiten 186-192; Heft 7,
Seiten 252-256
- H. S c h r e n k e r
Potentiometrische Messungen mit Glaselektroden und
elektronischen Meßgeräten
Glas- und Instrumenten-Technik 11 (1967), Heft 4,
Seiten 253-261
- [6_] Jodometrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes bei Konzentrationen über 0,1 mg/l
z.B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb,
1. Auflage 1962, Seiten 311-313
Vulkan-Verlag Dr. W. Classen, Essen
- G. B. S m i t und J. P. E h r e n b u r g
Bemerkungen zur Sauerstoffbestimmung nach Winkler
bei sehr niedrigen Konzentrationen
Mitt. VGB, Heft 78 (1962), Seiten 208-214

*) Neuausgaben in Vorbereitung, Erscheinungstermin voraussichtlich März 1973

- [7] R. F r e i e r und G. R e s c h
Vereinfachte O₂-Bestimmung im Kesselspeisewasser
mittels elektrischer Titration
Mitt. VGB, Heft 41 (1956), Seiten 112-114
- [8] Sauerstoffbestimmung in Anwesenheit von oxydierenden
und reduzierenden Stoffen
z.B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb,
wie [6], Seiten 313-315
- [9] Kolorimetrisches bzw. photometrisches Verfahren zur
Bestimmung kleinster Mengen Sauerstoff nach der Cer-
Schwefelsäure-o-Tolidin-Methode
z.B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb,
wie [6], Seiten 318-324
- VGB-Merkblatt Nr. 5 "Gewährleistungsnachweis und
Leistungskontrolle an Entgasern", 3. Ausgabe 1967,
VGB-DAMPFTECHNIK GMBH, Essen
- [10] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im
Kraftwerk - Gelöste (molybdataktive) Kieselsäure
Mitt. VGB, Heft 85 (1963), Seiten 265-266
- A.L. W i l s o n
The Absorptiometric Determination of Silicon in Water;
Part I: Formation, Stability and Reduction of α - and
 β -Molybdosilicic Acid;
Part II: Method for Determining "Reactive" Silicon in
Power Station Waters
The Analyst, The Journal of the Society for Analytical
Chemistry, Vol. 88, Februar 1963, No. 1043, pp 88-104
- [11] E. R u f
Zeitschrift für Analyt. Chemie 150 (1956),
Seiten 169-170
- [12] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im
Kraftwerk - Gelöstes zweiwertiges Eisen
Mitt. VGB, Heft 80 (1962), Seiten 370-371
- [13] W. K l u m p und H. B u s c h
Bestimmung kleinster Eisenmengen in Kraftwerkswässern
Mitt. VGB, Heft 78 (1962), Seiten 215-217
- [14] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
3. Auflage, 1959, Seiten 542-544
Interscience Publishers Inc., New York

- [15_] UNIPEDE Analytical Group
5. Report, September 1969
- [16_] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im
Kraftwerk - Gesamt-Eisen
Mitt. VGB, Heft 81 (1962), Seiten 433-434
- [17_] The Analyst, The Journal of the Society for Analytical
Chemistry,
Vol. 89, July 1964, No. 1060, pp 442-452
- [18_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seite 548
- [19_] H. G. H e i t m a n n
Bestimmung von ungelösten Eisenoxiden nach der Membran-
filtermethode
Mitt. VGB 48 (1968), Seiten 25-33
- [20_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seiten 444-450
- [21_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seiten 450-451
- [22_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seiten 665-674

C. G. T a y l o r
The Analyst, 81 (1956), Seite 369
- [23_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seiten 390-397
- [24_] E. B. S a n d e l l
Colorimetric Determination of Traces of Metals
wie [14_], Seiten 608-612
- [25_] z. B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 207-211

- [26_] J. A. T e t l o w und A. L. W i l s o n
The Analyst, Vol. 89 (1964), Nr. 1060
- [27_] R. V. M o n t v i l l e , G. R. J e n k i n s
und E. R. W o o d w a r d
Power 99 (1955), 3, Seiten 99-102

Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 275 und 276
- [28_] F. F e i g l
Chemistry of Specific
Selektive and Sensitive Reactions
New York 1949, Seite 300

F. F e i g l
Tüpfelanalyse, Band I, Anorganischer Teil
4. deutsche Auflage, 1960, Seiten 344-345
Akademische Verlagsgesellschaft mbH, Frankfurt/Main
- [29_] D. F. B o l t z
Colorimetric Determination of Nonmetals
Ausgabe 1958, Interscience Publishers Inc., New York
- [30_] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser
im Kraftwerk - Phosphat
Mitt. VGB, Heft 88 (1964), Seiten 68 und 69
- [31_] z. B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 130-132
- [32_] z. B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 134-137
- [33_] G. B. S m i t
Anal. Chim. Acta 7 (1952), Seiten 330-337

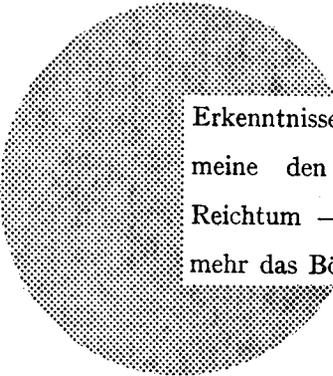
z.B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 137-138, oder verbesserte KRB-Methode
- [34_] Analysenmethoden der CEGB,
Section 10 A, Chloride
- [35_] z. B. Analysenverfahren für den Kraftwerksbetrieb
wie [6_], Seiten 139-141

- [36_] VGB-Richtlinien für die Untersuchung von Wasser im Kraftwerk - Permanganatzahl (Oxydierbarkeit)
Mitt. VGB, Heft 107 (1967), Seiten 138-140
- [37_] A. B e r g e r , J. P i r o t t e , L. B o v i j n
Définition de traitement d'une eau et du contrôle général d'une chaudière H.P. sous l'égide du dosage d'hydrogène
Bull. CBEDE 37 (1957), Seiten 140-156
- A. B e r g e r
Le comportement des aciers ferritiques usuels pour surchauffeurs et le contrôle des conditions d'exploitation pour dosage d'hydrogène dans les vapeurs
Congrès A.I.M. 1962, IA, 3, Seiten 1-37
- J. P i r o t t e
Les contrôles automatiques de la corrosion dans les circuits eau-vapeur en centrale thermique
XXXI^e Congrès de Chimie Industrielle, Liège, 1958, Section 2: Génie Chimique
- G. T a e l e m a n s
Le contrôle de la corrosion dans les circuits eau-vapeur en centrales thermiques par le dosage d'hydrogène dissous
3^e Congrès de la Fédération Européenne de la corrosion
Bruxelles, Juin 1963 - Section 1
- H. K ö h l e und H F u h r m a n n
Verfahren zur Messung von Wasserstoff in kondensiertem Dampf
Mitt. VGB 52 (1972), Heft 3, Seiten 243-248
- [38_] R. K r e t z e r
Die pH-Regelung von Schnellentcarbonisierungsanlagen
Sonderheft VGB-Speisewassertagung 1964, Seiten 71-75
- [39_] R. K. F r e i e r
Deckschichtbildung auf Stahl durch Sauerstoff in neutralem, salzfreiem Wasser
Sonderheft VGB-Speisewassertagung 1969, Seiten 11-17
- R. K. F r e i e r
Neue Erfahrungen mit neutraler Fahrweise
Sonderheft VGB-Speisewassertagung 1970, Seiten 8-17
- [40_] K. H o c h m ü l l e r
Analytische Aspekte bei der Rationalisierung und Automatisierung in Vollentsalzungsanlagen
Sonderheft VGB-Speisewassertagung 1971, Seiten 31-41
- [41_] VGB-Merkblatt Nr. 18 "Aufgaben und Methoden der Kondensat-
aufbereitung"
VGB-DAMPFTECHNIK GMBH, Essen, Erste Ausgabe 1971

AN UNSERE LESER

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten wissenschaftlichen und technischen Berichte werden in der Monatszeitschrift „euro-abstracts“ angezeigt. Abonnement (1 Jahr: BF 1 025,—) und Probehefte sind erhältlich bei:

Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften
Case postale 1003
Luxembourg 1



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum —, denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Dokumente werden durch das Amt für amtliche Veröffentlichungen bei den unten angegebenen Anschriften zu dem auf dem Umschlag angegebenen Preis verkauft. Bei schriftlicher Bestellung bitte die genaue Referenz und den Titel des Dokumentes deutlich angeben.

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 — Postfach 108 006
Tel. (0221) 21 03 48
Fernschreiber: Anzeiger Bonn 08 882 595
Postscheckkonto 834 00 Köln

BELGIEN

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel — Tel. 12 00 26
CCP 50-80 — Postgiro 50-80

Nebenstelle:
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi 244 — Wetstraat 244
1040 Bruxelles — 1040 Brussel

DÄNEMARK

J.H. Schultz — Boghandel
Møntergade 19
DK 1116 København K — Tel. 14 11 95

FRANKREICH

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*
26, rue Desaix — 75 732 Paris - Cédex 15^e
Tel. (1) 306 51 00 — CCP Paris 23-96

GROSSHERZOGTUM LUXEMBURG

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg
Tel. 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/200

IRLAND

Stationery Office — The Controller
Beggar's Bush
Dublin 4 — Tel. 6 54 01

ITALIEN

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
CCP 1/2640

NIEDERLANDE

Staatsdrukkerij- en uitgeverijbedrijf
Christoffel Plantijnstraat
's-Gravenhage — Tel. (070) 81 45 11
Postgiro 42 53 00

VEREINIGTES KÖNIGREICH

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1 — Tel. 01-928 69 77, ext. 365

VEREINIGTE STAATEN VON AMERIKA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W.
Suite 707
Washington, D.C., 20 037 — Tel. 296 51 31

SCHWEIZ

Librairie Payot
6, rue Grenus
1211 Genève — Tel. 31 89 50
CCP 12-236 Genève

SCHWEDEN

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan
Stockholm 16
Post Giro 193, Bank Giro 73/4015

SPANIEN

Libreria Mundi-Prensa
Castello 37
Madrid 1 — Tel. 275 51 31

ANDERE LÄNDER

*Amt für amtliche Veröffentlichungen
der Europäischen Gemeinschaften*
Case postale 1003 — Luxembourg
Tel. 4 79 41 — CCP 191-90
Compte courant bancaire: BIL 8-109/6003/200