DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 224 671 A1

4(51) G 01 N 23/223

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 264 257 2 (22) 19.06.84 (44) 10.07.85

(71) VEB Kombinat KALI, 5400 Sondershausen, Schacht II, DD

(72) Peter, Dieter, Dipl.-Phys.; Schaal, Joachim, Dipl.-Kristall.; Müntel, Joachim, Dipl.-Phys.; Schiekel, Michael, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Brombestimmung in Betriebslösungen

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Brombestimmung in Betriebslösungen der Kaliindustrie. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Betriebsmeßverfahren und eine dafür geeignete Vorrichtung zur kontinuierlichen Bromgehaltsbestimmung, vorzugsweise in heißen, aggressiven Betriebslösungen der Kaliindustrie, wie sie zum Beispiel bei der Bromgewinnung vorliegen, als Voraussetzung für eine Prozeßsteuerung beziehungsweise -regelung u. ä. zu schaffen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer speziell geschaffenen Vorrichtung das kontinuierliche Meßverfahren so durchgeführt wird, daß in zwei Kanälen gearbeitet wird, indem durch zwei Zählrohre mit vorgeschaltetem Differentialfilter simultan das zu analysierende Medium vermessen wird.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Titel der Erfindung
Vorrichtung und Verfahren zur kontinuierlichen Brombestimmung in Betriebslösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung
Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Bestimmung des Bromgehaltes, vorzugsweise in heißen, aggressiven Betriebslösungen hoher Viskosität, der Bromfabriken der Kaliindustrie, in denen die Kenntnis des Bromgehaltes für Zwecke der Prozeßführung, Betriebskontrolle und Bilanzierung eine Rolle spielt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen
Die Bestimmung des in Betriebslösungen der Kaliindustrie, in denen stets die die Analyse erschwerende Komponente Chlorid enthalten ist, wie die Jodometrie, die potentiometrischen Bestimmungsmethoden und andere benötigen eine relativ große Zahl von Reaktionsschritten. Dadurch ist auf der Basis dieser Verfahren kein kontinuierlicher Meßbetrieb realisierbar. Die notwendige Probenahme und die erforderlichen Analysenzeiten führen zu erheblichen Verzögerungen in der Ergebnisbereitstellung. Der aktuelle Prozeßablauf der Entbromung kann deshalb nicht beschrieben werden, so daß eine echte Prozeßsteuerung und -regelung auf diese Weise nicht erfolgen kann.
Zur Bromgehaltsbestimmung auf der Basis einer Röntgenfluoreszenzanalyse sind kommerzielle Geräte bekannt.

(H.C. Sichere u. F. Cesbrion, Anal. Chim. Acta - 1978 - Seite 299). Ihr Einsatz ist mit folgenden Nachteilen verbunden:

Die für den Laboreinsatz konzipierten Geräte erfordern ebenfalls eine Probenahme und sind für den Betriebseinsatz ungeeignet.

Die für den Betriebseinsatz vorgesehenen Geräte (W. Hartmann, Meßverfahren unter Anwendung ionisierender Strahlung, Geest & Portig, Leipzig 1969) sind entweder mit einem komplizierten Probenahmemechanismus ausgestattet oder arbeiten bei Realisierung eines Durchflußbetriebes mit Röntgenröhren als Strahlenquellen. In beiden Fällen bedeutet dies einen sehr hohen materiellen und wartungsintensiven Aufwand.

Für einen Durchflußbetrieb mit Nuklidanregung wird von G. Brummer und F. Leuteritz (Isotopenpraxis 2 - 1966 - Seite 58 bis 63) eine technische Lösung vorgestellt, die für die Bromgehaltsbestimmung infolge der Matrixschwankungen der Betriebslösungen nicht anwendbar ist.

Insbesondere für heiße Betriebslösungen in der Nähe ihres Siedepunktes sind diese Geräte nicht einsetzbar, weil die Küvetten den hohen Temperaturen nicht standhalten und in den Lösungen enthaltene prozeßbedingte Gas- beziehungsweise Dampfblasen, die aufgrund hoher Viskositäten der Lösungen sich kaum entfernen lassen, das Meßergebnis stark verfälschen.

Die oben zitierte Durchflußküvette führt aufgrund ihrer konstruktiven Lösung zu Totzonen im Lösungsstrom, in denen die hochkonzentrierten Betriebslösungen besonders stark zur Kristallisation neigen beziehungsweise in denen sich Lösungsverunreinigungen absetzen.

Das begrenzte Auflösungsvermögen von Proportionalzählrohren kann durch Einsatz von Differentialfiltern verbessert werden, so daß Wirkungen der Matrixschwankungen ausgeschaltet werden können. Die entsprechende Analysenmethode, auch als Filter-scan-Methode bezeichnet, ist

bislang auf einen Einsatz im Labor beschränkt und ist wegen der sequenten Filterwechsel bei einem stätigen Wechsel der Matrixzusammensetzung nicht einsetzbar.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung verfolgt das Ziel, ein Betriebsmeßverfahren und eine dafür geeignete Vorrichtung zur kontinuierlichen Bromgehaltsbestimmung, vorzugsweise in heißen, aggressiven Betriebslösungen der Kaliindustrie, wie sie zum Beispiel bei der Bromgewinnung vorliegen, zu schaffen als Voraussetzung für eine Prozeßsteuerung beziehungsweise -regelung, eine Prozeßoptimierung, Qualitätskontrolle und Prozeßbilanzierung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierlich arbeitendes Betriebsmeßverfahren und die dafür erforderliche Vorrichtung für die Bromgehaltsbestimmung in Betriebslösungen, insbesondere für solche Lösungen, die bei der Bromherstellung eingesetzt werden, zu schaffen, um unmittelbar auf den Herstellungsprozeß einwirken zu können. Dies erfordert, daß das Meßverfahren den Betriebsbedingungen angepaßt wird, das heißt die Vorrichtung muß den aggressiven, bis 120 °C heißen, nahezu gesättigten Lösungen standhalten können, die prozeßbedingten in den Lösungen enthaltenen Gasblasen dürfen keinen störenden Einfluß auf das Meßergebnis haben, ein durch Kristallisationserscheinungen bedingter Ausfall ist zu verhindern, prozeßbedingte Schwankungen in der Matrixzusammensetzung dürfen eine Aussagefähigkeit der Messung nicht beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe gelöst, indem auf der Basis der bekannten technischen Lösungen eine Meßeinrichtung zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse mit Nuklidanregung nach der Filter-scan-Methode und Durchflußbetrieb erstellt wird,

die im Unterschied zu den bekannten technischen Lösungen durch die Verwendung von zwei abgestimmten Proportionalzählrohren und den damit verbundenen Differentialfiltern simultan in zwei Kanälen arbeitet. Auf diese Weise werden im Unterschied zur Sequenzmessung Fehler ausgeschaltet, die durch zeitliche Veränderungen in der Lösungszusammensetzung entstehen. Wegen der in den Lösungen enthaltenen Gasblasen muß die Durchflußküvette senkrecht aufgestellt werden.

Aufgrund der zeitlich und räumlich unterschiedlichen Dichte der Gasblasen, deren Weg stets in Strömungsrichtung verläuft, wurden die Zählrohre quer zur Strömungsrichtung angebracht, um während der Messung die gleiche Blasendichte an beiden Zählrohren zu realisieren, und damit die Kompensation ihres Einflusses im Differentialfilterverfahren zu ermöglichen. Diese Anordnung führte jedoch stets zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Dieser Nachteil konnte überraschenderweise beseitigt werden, indem die Zählrohre in Strömungsrichtung angebracht wurden.

Kernstück der Meßeinrichtung ist eine Durchflußküvette mit einem effektiven Fensterdurchmesser von mindestens 100 mm. Das Fenster besteht, wie bei üblichen Küvetten für die Röntgenfluoreszenzanalyse, aus einer die Strahlung möglichst gering absorbierenden Kunststoffolie, die jedoch, um dem Druck der Lösung standhalten zu können, gegenüber den bekannten technischen Lösungen mit einer Dicke von mindestens 100 µm bedeutend stärker ist.

Um das Festsetzen der in den viskosen Lösungen vorhandenen Gasblasen zu verhindern, ist die Durchflußküvette mit einer speziellen Vorrichtung versehen, die der Folie eine solche Form gibt, daß sie eine glatte durchgehende Fläche an der Innenseite mit dem Küvettenkörper bildet (Figur 1).

Dadurch sowie durch eine elliptisch-konische Gestaltung der Ein- und Ausflußkanäle werden laminare Strömungsverhältnisse erreicht, das heißt es bilden sich weder

Wirbel noch Totzonen, in denen sich Gasblasen ansammeln könnten und in denen die Lösungen bevorzugt kristallisieren würden.

Diese Durchflußküvette zeichnet sich durch einen einfachen und robusten Aufbau aus, gestattet einen schnellen und bequemen Folienwechsel und kann für hochviskose, bis 120 °C heiße, gasblasenenthaltende, aggressive Lösungen eingesetzt werden.

Durch die Realisierung des Durchflußprinzips entfällt eine aufwendige Probenahme. Der Wegfall der Probenahme und ein stetig anfallendes Meßsignal über den Bromgehalt der zu analysierenden Betriebslösungen gestatten erstmalig, prozeßbeeinflussende Parameter mit den ermittelten Bromgehalten zu korrelieren und somit eine Prozeßoptimierung auf der Basis einer Echtzeitregelung zu ermöglichen. Das Meßsignal über den Bromgehalt kann bei konstantem Lösungsdurchsatz zur Bilanzierung des Produktionsprozesses verwendet werden. Die Anwendung von Nuklidstrahlungsquellen ist gegenüber Röntgenröhren vorteilhaft, weil dadurch die Hochspannungsanlage, die Wasserkühlung entfallen und die Aufwendungen sich stark verringern. Dem gegenüber steht eine wesentlich geringere Strahlungsintensität, so daß nur energiedispersiv gearbeitet werden kann.

Ausführungsbeispiel

Die Einrichtung zur Bromgehaltsbestimmung auf der Basis einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse mit Nuklidanregung gliedert sich in zwei Teile. Der Durchflußküvette mit den dazugehörigen Lösungszu- beziehungsweise -abflüssen sowie einer geeigneten Radionuklidquelle, zum Beispiel Cd 209, Pu 238 und zwei Proportionalzählrohren mit Zusatzverstärker, die sich in einem dichtverschlossenen Metallbehälter in unmittelbarer Nähe der Produktionsanlage befinden und der in einem geschützten Raum befindlichen Auswerteelektronik, bestehend aus zwei Spektrometern, einem Differenzverstärker und einem

Schreiber zur analogen Datenausgabe.
Beide Teile werden mit Meßkabeln verbunden. Die Durchflußküvette 1 hat die Außenmaße 200 x 160 x 50 mm, an deren Vorderseite mittels Dichtring aus Kautschuk 4, Zwischenring 3 und Spannring 2 aus Kunststoff, eine PTFE-Folie 5 (100 um stark) dicht verschlossen wird. Eine glatte Oberfläche im Inneren der Küvette wird erreicht, indem ein Paßstück 7 mittels Zwischenring 8 und Spannring 6 (alle aus Kunststoff) die Folie nach innen drückt (Figur 1).
Die Lösung fließt über ein vor- beziehungsweise nachgeschaltetes Überlaufsystem frei durch die senkrecht stehende Küvette. Der an der Folie herrschende Überdruck überschreitet 10 Pa nicht. Vor dem Küvettenfenster sind an einer Haltevorrichtung zentral die Nuklidquelle und rechts und links in Strömungsrichtung die Proportionalzählrohre mit den Vorverstärkern angebracht, in der Weise, daß der Abstand zwischen dem Küvettenfenster und der Quelle beziehungsweise den Zählrohren möglichst klein ist (2 bis 3 cm).
Direkt vor den Zählrohrfenstern sind die aus einer elastischen Kunststoffolie mit dem darin homogeneinpolymerisierten Arsen beziehungsweise Selen bestehenden Differentialfilter am Zählrohr festgeklemmt.
Die Impulsdichte jedes Zählrohres wird separat in je einem Spektrometer entsprechend der freiwählbaren Meßzeit ermittelt. Die am Analogausgang jedes Spektrometers anliegenden, entsprechend den vorgegebenen Parametern, geformten Signale werden über einen Differenzverstärker vereinigt und einem Schreiber zugeführt, an dem der Bromgehalt direkt in g/l abgelesen werden kann.

Erfindungsanspruch

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Brombestimmung in Betriebslösungen, vorzugsweise in aggressiven bis 120 °C heißen, hochviskosen Lösungen der Kaliindustrie, auf der Basis der bekannten technischen Lösungen der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Nuklidanregung nach der Filter-scan-Methode gekennzeichnet dadurch, daß eine Durchflußküvette (1) verwendet wird, bei der zur Realisierung laminarer Strömungsverhältnisse im gesamten Küvettenraum, eine Kunststoffolie (5), vorzugsweise aus PTFE, mittels Spannring (2), Dichtring (4) und Zwischenring (3) fixiert wird und mittels Spannring (6), Paßstück (7) und Zwischenring (8) so angeordnet wird, damit sie mit der Küvetteninnenseite eine durchgehende glatte Fläche bildet.

2. Vorrichtung nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß der Durchmesser des Strahlungsfensters mindestens 100 mm beträgt.

3. Vorrichtung nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß die Dicke der Kunststoffolie des Strahlungsfensters mindestens 100 µm beträgt.

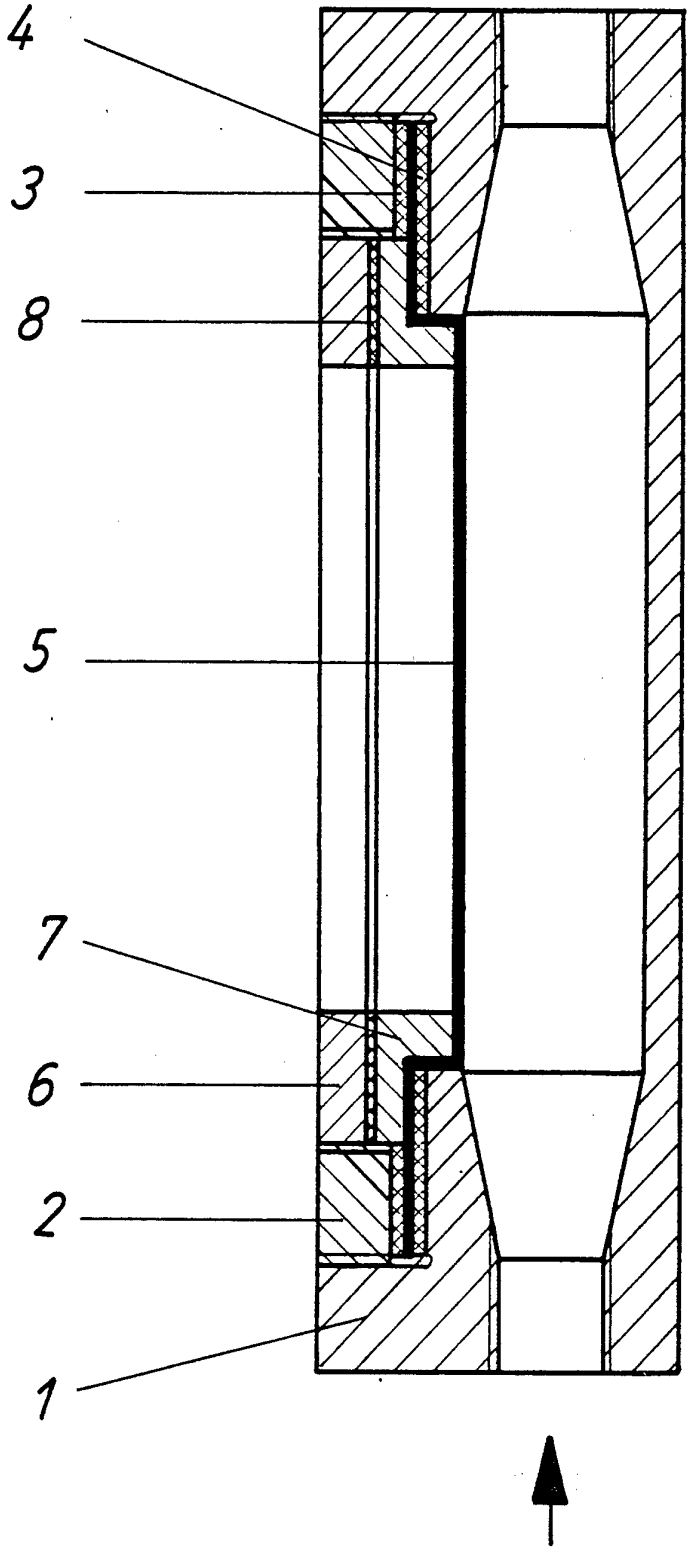
4. Verfahren zur kontinuierlichen Brombestimmung in Betriebslösungen in einer Vorrichtung nach den Punkten 1 bis 3 gekennzeichnet dadurch, daß in zwei Kanälen gearbeitet wird, indem durch zwei Zählrohre mit vorgeschaltetem Differentialfilter simultan das zu analysierende Medium vermessen wird.

5. Verfahren nach Punkt 4 gekennzeichnet dadurch, daß die Zählrohre in Strömungsrichtung angeordnet sind.

6. Verfahren nach Punkt 4 und 5 gekennzeichnet dadurch, daß zur Vermeidung des Festsetzens von in den

Lösungen eingeschlossenen Gasblasen, die Vorrichtung senkrecht angeordnet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen


4
3
8
5
7
6
2
1