



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

226152

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 10 02 72
(21) (PV 850-72)

(51) Int. Cl.³
C 01 F 7/04

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 03 86

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

PUNGOR ERNŐ dr., BUDAPEŠŤ, TOTH BÉLA dr. ing.,
VALLO FERENC ing., AJKA (MLR)

(54) Způsob automatického a kontinuálního sledování změn koncentrace volného Na_2O a/nebo Al_2O_3 v kapalně fázi alkalických roztoků a kalů, zejména hlinitanových louhů a kalů, a zařízení k provádění tohoto způsobu

1

Vynález se týká způsobu automatického a kontinuálního sledování změn koncentrace volného Na_2O a/nebo Al_2O_3 v kapalně fázi alkalických roztoků a kalů, zejména hlinitanových louhů a kalů, a zařízení k provádění tohoto způsobu.

Sledování změn koncentrace uvedeného druhu dosud známým způsobem, tj. frakcionovanou analýzou vzorků v analytických laboratořích, je obtížné a zdlouhavé. Z tohoto důvodu je zásah do procesu na základě zjištěných výsledků možno provést až se zpožděním, což je nevýhodné. Uvedený typ stanovení neumožňuje přirozeně žádnou automatickou regulaci uvedených koncentrací, což má za následek vážný hospodářský dopad.

Nové potenciometrické analytické metody umožňují vývoj automatických analyzátorů, které poskytují ve srovnání s dřívějšími způsoby vzhledem k automatickému odběru vzorků a okamžité analýze značně rychlejší informaci o potřebě zásahu do procesu. Tato zařízení, která poskytují analytické údaje o kaustifikovaném Na_2O v přítomném systému a o celkovém Na_2O a Al_2O_3 přítomných v tomto systému, jsou jednak velmi drahá a jednak nepracují plynně, takže jejich zapojení do regulačního obvodu je příliš komplikované. Kromě toho je u známých způsobů požadováno měření měrné hmotnosti při přesném nastavení teploty a z naměřených parametrů lze teprve pomocí komplikovaných výpočtů odvodit koncentrace.

Jednoduché způsoby měření vypracované na základě uvedených skutečností umožňovaly pouze přibližné měření a vzhledem k indukтивnímu měření vodivosti bylo zjištěno, že jsou pro měření složení uvedených kalů nevhodné.

Úkolem vynálezu je stanovit při analýze hlinitanových louhů, kalů nebo roztoků podobného složení nejdůležitější veličiny, tj. koncentraci volného Na_2O a Al_2O_3 , a to dokonce

ve srovnání s automatickými analytickými systémy neporovnatelně rychleji, s vysokou přesností, kontinuálně při provozních podmínkách a současně se značně nižšími materiálními náklady.

Výše uvedené nevýhody neexistují u způsobu automatického a kontinuálního sledování koncentrace volného Na_2O a/nebo Al_2O_3 v kapalně fázi alkalických roztoků a kalů, zejména hlinitanových louhů a kalů, podle vynálezu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se koncentrace volného Na_2O stanoví v koncentračním rozmezí 1 až 50 g volného Na_2O /litr a koncentrace Al_2O_3 se stanoví v koncentračním rozmezí 60 až 300 g volného Na_2O /litr měřením koncentrace alkalického roztoku nebo kalu kapacitním článkem.

K odstranění rušivého účinku karbonátového Na_2O se měření provádí v koncentračním rozmezí 1 až 50 g volného Na_2O /litr, s výhodou při 20 g volného Na_2O /litr, okolo pokusně stanoveného nulového bodu hodnoty Δ_K karbonátového Na_2O .

Nulový bod hodnoty Δ_K karbonátového Na_2O se posune přidavkem adiční soli, s výhodou komplexotvorného činidla obsahujícího polyhydroxid, čímž se odstraní rušivý účinek karbonátového Na_2O . Za stejným účelem se část karbonátového Na_2O vyloučí ochlazením měřeného roztoku nebo kalu.

Přechodem vynálezu je rovněž zařízení k provádění výše uvedeného způsobu, jehož podstata spočívá v tom, že sestává z kapacitního měrného článku, který je v místě výtoku a přítoku měřeného louhu uzemněn, přičemž poměr měrné kapacity a vedlejší kapacity je roven 0,1 až 0,5. Teplotní koeficient vysokofrekvenčního měrného článku tohoto zařízení je v intervalu $\pm 2^\circ\text{C}$ korigován termistorem a článek je zapojen v můstku.

Výhodou vynálezu je, že volnou koncentraci Na_2O a Al_2O_3 v provozních hlinitanových louzích a kalech nebo v podobných roztocích, obsahujících různé soli, organické látky a jiné nečistoty, lze analyzovat jediným měřením jejich vodivosti. Protože je elektroda bezkontaktní, není měření usazováním téměř vůbec rušeno. Elektroda dodává plynulý signál, přičemž rychlost měření a jeho přesnost jsou značné.

Při použití Bayerovy technologie lze postupu a zařízení podle vynálezu používat ve výrobě bauxitu v těchto úsecích: při regulaci vyčištěného louhu kaustického Na_2O a Al_2O_3 k udávání koncentrace na dálku, k měření molárního poměru zjištěného kalu, při regulování koncentrace zředěného kalu Na_2O měřením na dálku, při měření koncentrace zahuštěného louhu a k měření koncentrace Na_2O v odpadních louzích.

Při vypracování způsobu podle vynálezu bylo dále základem to, že měřicí soustava byla v zapojení v sérii přímo připojena k měřenému systému a k regulačnímu obvodu.

Hodnota vodivosti hlinitanových louhů v koncentračním rozmezí volného Na_2O od 1 do 50 g/l se určuje především na základě změny koncentrace volného Na_2O přítomného v systému. V koncentračním rozmezí volného Na_2O 60 až 300 g/l existují v závislosti na molárních poměrech a na teplotě poměrně široká rozmezí, v nichž vodivost roztoku závisí na koncentraci Al_2O_3 .

K stanovení volného Na_2O měřila se postupem podle vynálezu vodivost hlinitanového louhu nebo kalu obsahujícího volný Na_2O v koncentraci 1 až 50 g/l, s výhodou 10 až 30 g/l a za účelem stanovení Al_2O_3 se měřila vodivost louhu nebo kalu obsahujícího volný Na_2O v koncentraci 60 až 300 g/l.

Jestliže koncentrace měřeného louhu nebo kalu se pohybuje ve shora uvedeném rozmezí, lze měření provádět přímo; v opačném případě je opět nutné louh nebo kal vhodně zředit.

V praxi (a sice při výrobě kysličníku hlinitého) spadá koncentrace hlinitanových louhů nebo kalů do rozmezí 60 až 300 g/l, takže lze bezprostředně stanovit měřením vodivosti odebraného vzorku obsah Al_2O_3 , zatímco tentýž vzorek je nutné pro stanovení obsahu Na_2O zředit. Toto lze provádět paralelním uspořádáním odběru vzorků a měřících hlavice nebo tím způsobem, že se odebraný vzorek podle potřeby vhodně zředí pomocí čerpadla s přesně nastaveným objemem zdvihu, popřípadě tím, že se louhy nebo kal bez zředění dále dopravují do měřící hlavice.

Podle vynálezu se měření vodivosti neprovádí pomocí induktivního měrného članku, nýbrž pomocí kapacitního měrného članku. Tím není umožněno pouze měření se zvýšenou přesností v rozmezí odchylujícího se od rozmezí známých roztoků (u známých roztoků bylo rozmezí měření 50 až 65 g kaustického Na_2O /litr), nýbrž je možné měřit i kaly, což je například nutné při výrobě kysličníku hlinitého. Pro ochranu proti elektrickým vlivům vysokofrekvenčního měřícího přístroje s kapacitním článkem jsou na místech výtoku a přítoku uspořádána uzemnění.

Přesnost měření může být příznivě ovlivněna vyřazením rušivého účinku karbonátového Na_2O . V rozmezí 1 až 50 g volného Na_2O /litr je výhodné stanovit pokusně konkrétní rozsah měření tak, že hodnota změny měrné vodivosti karbonátového Na_2O se blíží nule. Toto je nejčastěji případ rozmezí 20 g volného Na_2O na litr. Zmíněný nulový bod může být také ovlivněn adičními látkami, například přidávkou komplexotvorného pohydroxidu (např. vínanu).

V tomto případě se adiční látky dopravují do systému společně se zředovací kapalinou. Posléze je možné zmírnit rušivý účinek karbonátového Na_2O tak, že se hlinitanové louhy ochladí například na teplotu 35 °C, při níž se část karbonátového Na_2O vyloučí.

Co se týká samotného měřícího zařízení, je sledování změny vodivosti řešeno bez elektrodově pomocí vysokofrekvenčního měřícího přístroje, přičemž kapacitní měrné články speciálního provedení jsou připojeny k vysokofrekvenčnímu napájecímu zdroji a potom se změna údajů měrných článků registruje libovolným způsobem, a to buď při připojení měrného članku k oscilačnímu obvodu změnou údajů oscilačního obvodu, nebo v případě použití vysokofrekvenčního můstku přímým měřením údajů měrného članku. Uvedený princip měření se může provádět například pomocí vysokofrekvenčního měřícího přístroje popsaného v maďarském patentovém spise č. 155 147, popřípadě pomocí jeho odpovídající modifikaci tím způsobem, že měřicí systém kromě měřených koncentrací není citlivý na změny ostatních parametrů (například teploty). K tomuto účelu se může teplotní koeficient měrného članku v intervalu několika stupňů korigovat termistorem a kromě toho v můstkovém zapojení přístroje.

Na připojených výkresech obrázky 1 a 2 znázorňují měřicí zařízení podle vynálezu, obrázek 3 zobrazuje závislost změny měrné vodivosti $\Delta\kappa$ volného Na_2O na jeho koncentraci při molárních poměrech (Mv) 3,2 a 4 a teplotách 30 a 50 °C, obrázek 4 zobrazuje závislost změny měrné vodivosti karbonátového Na_2O na koncentraci volného Na_2O při teplotách 30 a 50 °C a obrázek 5 znázorňuje závislost měrné vodivosti volného Na_2O na jeho koncentraci při různých koncentracích Al_2O_3 a různých teplotách.

Vysokofrekvenční měřicí zařízení zobrazené na obrázku 1 je uzavřeno do kovové skříňky, a to tak, že přívod napájecího napětí a vyvedení naměřené hodnoty se nacházejí na průchodkových kondenzátorech 2 o kapacitě 1-2 nF. Oscilátor je takto současně chráněn proti vnějším elektrickým poruchám.

U provedení měrného članku je rovněž zajištěno, že článek je izolován proti vnějším elektrickým poruchám. Současně je také zajištěno, aby se poměr měřicí kapacity a vedlejší kapacity pohyboval asi okolo 0,1. Měrný článek, sestávající z plexitručky 1 a nosiče 4 z plastické hmoty je opatřen na obou koncích kroužky 2 vyrobenými z nerezové oceli, které slouží jako přívod a odvod kapaliny a jsou opatřeny samostatnými uzemněními. Na článek

jsou nanášeny dva postříbřené měděné koužky 3 o tloušťce stěny 0,5 mm, které jsou napojeny přípojkou 6 o tloušťce 0,5 mm k vysokofrekvenčnímu oscilačnímu obvodu.

Blokové schéma přístroje je znázorněno na obr. 2. Z technologického zásobníku 7 se vede vzorek do zředovacího systému 8, kde se popřípadě zředí, a dále do termostatu 9, termistorového teplotního čidla 10 a vysokofrekvenční měřicí hlavičky 11, kde se vzorek z přístroje vypouští. Signál z měřicí hlavičky 11 a termistorového teplotního čidla 10 se mění v jednotce 13 na koncentrační signál, který je zaznamenáván registrační jednotkou 14. Stabilizovaná napájecí jednotka 12 zajišťuje jednotlivé elektronické jednotky příslušným napájecím napětím.

V zájmu dlouhodobé indikace hodnoty koncentrační hladiny se vysokofrekvenční měřicí zařízení používá tak, že naměřená hodnota stejnosměrného napětí odebraná z vysokofrekvenční jednotky je zapojena do můstku, přičemž napájecí napětí tohoto můstku je zabezpečeno tímtož zdrojem, jako u vysokofrekvenční měřicí jednotky. K můstku je připojen termistor kompenzující teplotu jakož i můstková jednotka. Vzhledem k tomu, že teplotní závislost hlinitanových louhů závisí na koncentraci, je v zájmu potřebného měření vodivosti s přesností $\pm 0,5\%$ vysokofrekvenčnímu měřicímu přístroji předřazen kovový termostat o vysoké tepelné kapacitě a jednoduché konstrukci. Prostředek pro přenos tepla a prostředek tepelné akumulace je hliníkový kovový blok, takže zařízení neobsahuje žádné pohyblivé díly. V rozmezí malého kolísání teplot je již možné snímat střední teplotní koeficient a tím současně upotřebit termistor.

Oproti způsobům používaným k termostatování má tento systém tu přednost, že v případě změn teploty vzrostou v úměrně malém rozsahu chyby měření koncentrace. Zařízení vyrobené tímto způsobem zajišťuje co největší stabilitu a tak zvaná nulová hodnota zapisovače se pohybovala dokonce po celé týdny v rozmezí celkové výchyly 0,1 %.

Rušivý účinek změny teploty okolí je odstraněn a tím je současně podstatně zvýšena stabilita měřicího přístroje, a to tak, že celé zařízení je namontováno na kovový termostat, v důsledku čehož jsou parametry elektrických stavebních prvků (transistor, diody atd.) konstantní a zařízení může být uspořádáno v blízkosti místa odběru vzorků.

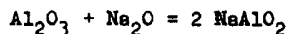
Měrný článek je rovněž vhodný ke sledování koncentrací kapalných fází kalů, neboť reaguje jen v minimální míře na změnu obsahu pevných látek v kalu. Tak například kal, který se má rozkládat, obsahuje asi 300 g pevných látek na 1 litr a největší odchylka je ± 50 g/l. V případě desetinasobného zředění odpovídá tato změna obsahu pevných látek ± 5 g/l, což způsobuje chybu měření $\pm 0,5\%$ volného Na_2O .

V dalším bude pomocí obrázků 3 až 5 popsán příklad provedení způsobu podle vynálezu.

P ř í k l a d

a) Měření koncentrace volného Na_2O

V hlinitanových loužích se v rozmezí 1 až 50 g kaustifikovaného Na_2O odebírá následující reakce:



Vzhledem k tomu, že pohyblivost OH^- iontu je mnohem větší než pohyblivost AlO_2^- iontu nebo ostatních iontů, přítomných v provozních hlinitanových loužích (CO_3^{--} , atd.), určuje se vodivost pomocí OH^- iontu. Přímým měřením vodivosti je tedy možné stanovit relativně přesně obsah volného Na_2O .

V oblasti Na_2O 14 g volného Na_2O /l, 10 g Al_2O_3 /l a 2 g uhlíkatu/l vyplývají pro hlavní složky přítomné v provozních hlinitanových loužích následující relace vodivosti:

volný Na_2O g/l $0,6 \text{ Sm}^{-1}$, Al_2O_3 g/l $6,10 \cdot 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ a karbonátový Na_2O g/l $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$.

Změna těchto hodnot jako funkce volného Na_2O je znázorněna na obr. 3 a 4. Z diagramu vyplývá, že relace vodivosti se hlavně mění v závislosti na obsahu volného Na_2O , avšak i s koncentrací Al_2O_3 . Obrázek 3 znázorňuje závislost změny vodivosti volného Na_2O na jeho koncentraci při molárních poměrech (Mv) 3,2 a 4. Z obrázku 3 vyplývá, že sloučenina, jejíž složení odpovídá vzorci NaAlO_2 , je přítomná pouze při koncentraci volného Na_2O pod asi 20 g/l. Nad touto hodnotou se stále více zvyšuje množství OH^- relativně vázaného na hlinitanový iont a stále častěji lze pozorovat snižující se účinek zvětšení molárního poměru vodivosti.

Z obrázku 4, který znázorňuje závislost změny měrné vodivosti $\Delta \kappa$ karbonátového Na_2O na koncentraci volného Na_2O při teplotách 30 a 50 °C, je zřejmé, že závislost vodivosti na koncentraci uhličitánu se vzrůstem koncentrace volného Na_2O klesne na 0 a potom se mění znaménko. Jestliže se mají analyzovat koncentrované louhy (150 až 300 g Na_2O /l), které jsou nejčastějším druhem louhů přítomných při výrobě kysličníku hlinitého, musí se louhy zředit. V zájmu přesnosti měření je výhodné zvolit co možná menší poměry zředění, přesto, že proti tomu mluví shora uvedené názory.

Při volbě poměru zředění koncentrační oblasti měřené bezprostředně měřicí hlavicí je nutné vzít zřetel na provozní podmínky. Při větším kolísání koncentrace Al_2O_3 je výhodné zvolit koncentrační rozsah volného Na_2O 20 g/l vzhledem k tomu, že rušivý účinek hliníku je zde ještě malý a také není ještě nutné velké zředění louhů.

Provozní kontrolní měření rozložených louhů prováděná po dobu jednoho měsíce poskytly následující výsledky:

karbonátový Na_2O kolísání	matematický průměr měření
$\pm 1 \text{ g/l}$	48,1 %
$\pm 3 \text{ g/l}$	85,1 %
$\pm 4 \text{ g/l}$	96,2 %
$\pm 5 \text{ g/l}$	100,0 %

kolísání Al_2O_3	matematický průměr měření
$\pm 1 \text{ g/l}$	22,2 %
$\pm 4 \text{ g/l}$	74,0 %
$\pm 6 \text{ g/l}$	85,1 %
$\pm 8 \text{ g/l}$	92,5 %
$\pm 10 \text{ g/l}$	100,0 %

Z tohoto lze vyvozovat, že v případě desetinašobného zředění (volný Na_2O 130 až 200 g/l) je možné v tomto systému měřit s relativní chybou $\pm 1,5 \%$, jestliže měření vodivosti není zatíženo větší chybou nepřesností než $\pm 0,5 \%$.

Jak již bylo uvedeno, může se rušivý účinek uhličitánu zmírnit například přidávkou polyhydroxidů. Probíhají pochody tvorby komplexů. Relativní chyba 1,5 % se tímto způsobem sníží na $\pm 1 \%$.

b) Měření koncentrace Al_2O_3

Z obrázku 3 je zřejmé, že s přírůstkem koncentrace Na_2O počíná být vodivost vždy více závislá na koncentraci Al_2O_3 a snižuje se pozorovatelný účinek koncentrace volného Na_2O na vodivost. Z obrázku 5 vyplývá, že při konstantní koncentraci Al_2O_3 odpovídá křivka měrné vodivosti volného Na_2O plochému maximu. Místo maxima je hlavně závislé na teplotě. Křivka 1 představuje závislost vodivosti volného Na_2O při 50°C a při koncentraci $85 \text{ g/l Al}_2\text{O}_3$, křivka 2 při 50°C a při $105 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{l}$, křivka 3 při 30°C a při $85 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ a křivka 4 při 30°C a při $105 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{l}$.

V oblasti maxima je v koncentračním rozmezí 40 až $50 \text{ g volného Na}_2\text{O/l}$ vodivost louhu prakticky závislá pouze na obsahu Al_2O_3 . Aby bylo možné měřit v ideálním rozmezí, nastává se měření louhu pomocí termostátování nebo přidavkem NaOH na poměry okolí maxima.

Jako příklad je možné uvést závislost vodivosti jednotlivých složek v oblasti 120 až $150 \text{ g volného Na}_2\text{O/l}$ při 80 až $100 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ při 30°C : volný Na_2O g/l $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ a Al_2O_3 g/l $0,2 \text{ Sm}^{-1}$.

Při přesnějším měření nebo ve větší vzdálenosti od maxima je nutné korigovat hodnotu koncentrace volného Na_2O s koncentrací naměřenou v oblasti $1-60 \text{ g volného Na}_2\text{O/l}$.

Kolísání koncentrace uhličitanu může mít na stanovení nepříznivý vliv a pro jeho odstranění je možné kromě dříve uvedených způsobů uvést například tu možnost, podle které se po ochlazení louhu vyloučí Na_2CO_3 , čímž se dosáhne konstantní hladiny rozpuštěné soli. Krystaly Na_2CO_3 suspendované v louhu měření neruší, neboť měřicí hlavice podle vynálezu měří pouze znehu vodivosti kapalně fáze.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob automatického a kontinuálního sledování změn koncentrace volného Na_2O a/nebo Al_2O_3 v kapalně fázi alkalických roztoků a kalů, zejména hlinítanových louhů a kalů, vyznačující se tím, že se koncentrace volného Na_2O stanoví v koncentračním rozmezí 1 až $50 \text{ g volného Na}_2\text{O/litr}$ a koncentrace Al_2O_3 se stanoví v koncentračním rozmezí 60 až $300 \text{ g volného Na}_2\text{O/litr}$ měřením koncentrace alkalického roztoku nebo kalu kapacitním článkem.

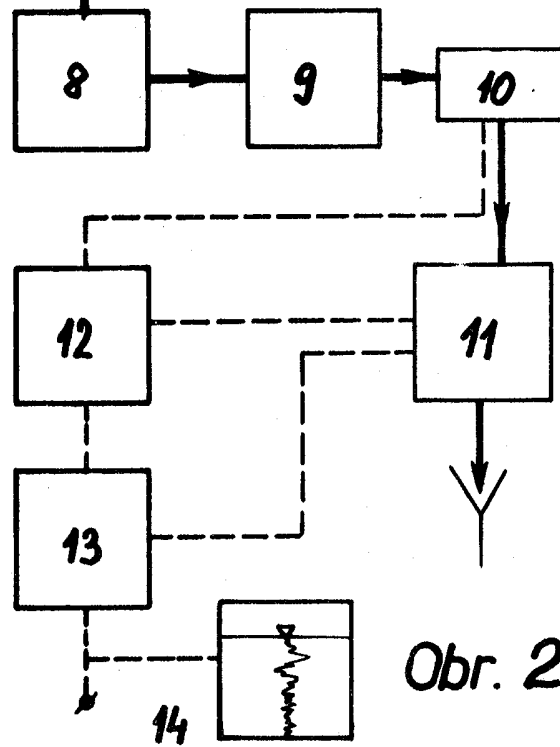
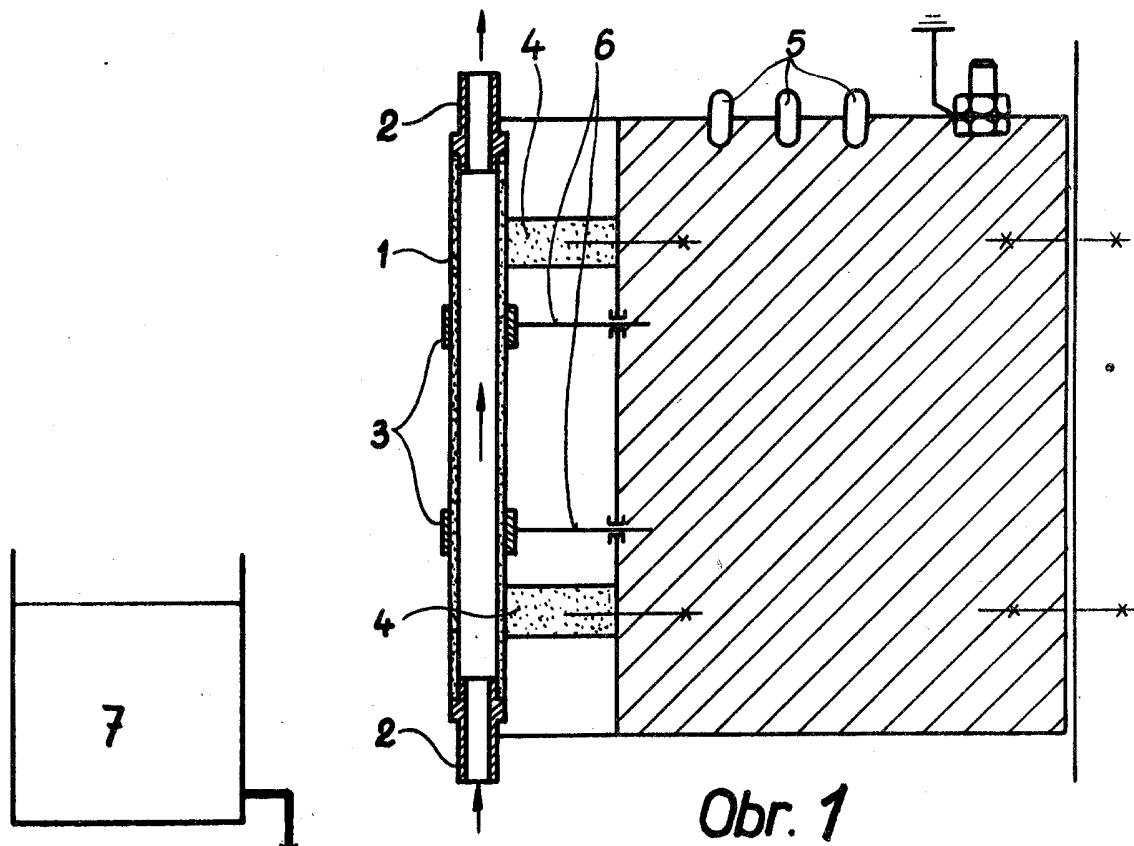
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k odstranění rušivého účinku karbonátového Na_2O se měření provádí v koncentračním rozmezí 1 až $50 \text{ g volného Na}_2\text{O/litr}$, s výhodou při $20 \text{ g volného Na}_2\text{O/litr}$, okolo pokusně stanoveného nulového bodu hodnoty $\Delta \kappa$ karbonátového Na_2O .

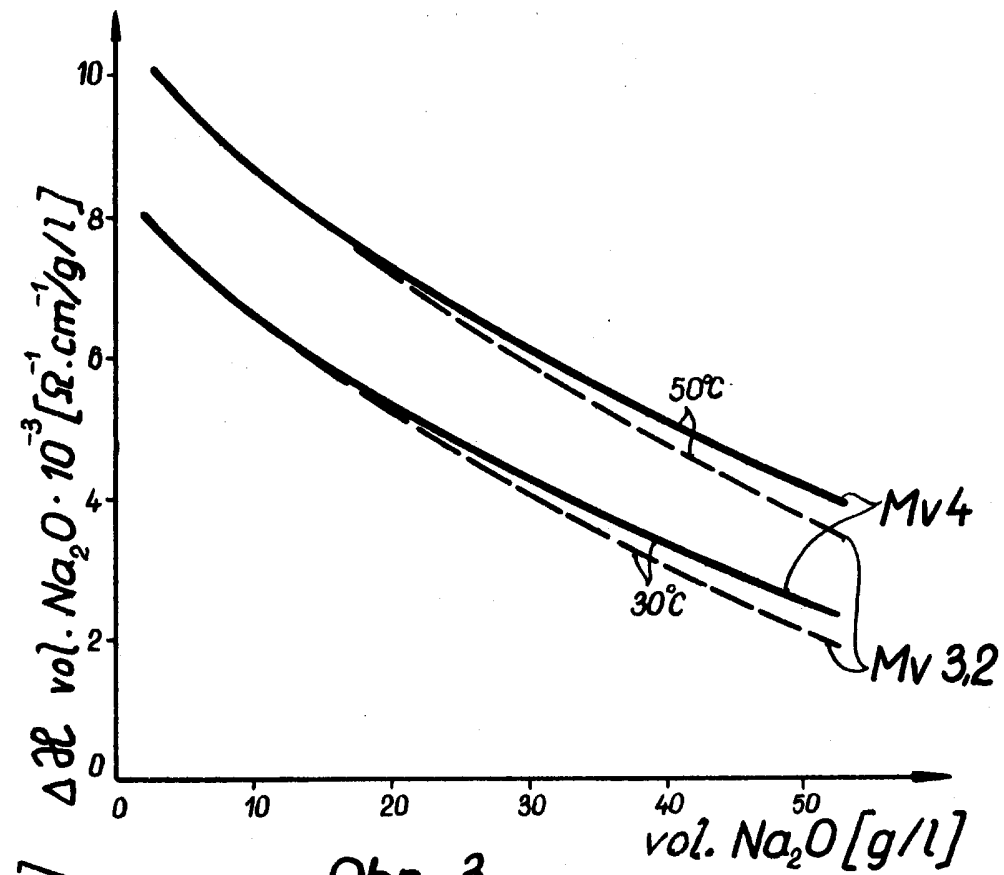
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k odstranění rušivého účinku karbonátového Na_2O se nulový bod hodnoty $\Delta \kappa$ karbonátového Na_2O posune přidavkem adiční látky, s výhodou komplexotvorného činidla obsahujícího polyhydroxid.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k odstranění rušivého účinku karbonátového Na_2O se část karbonátového Na_2O vyloučí ochlazením měřeného roztoku nebo kalu.

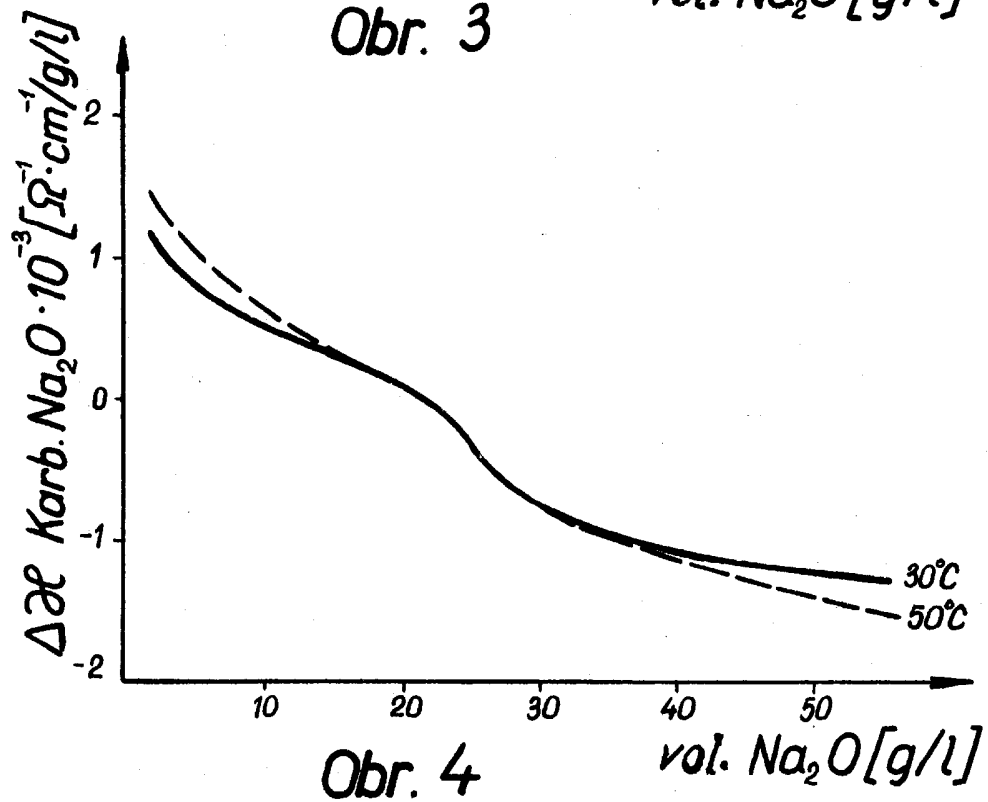
5. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že sestává z kapacitního měrného článku, který je v místě výtoku a přítoku měřeného louhu uzemněn, přičemž poměr měrné kapacity a vedlejší kapacity je roven $0,1$ až $0,5$.

6. Zařízení podle bodu 5, vyznačující se tím, že teplotní koeficient vysokofrekvenčního měrného článku je v intervalu $\pm 2^\circ\text{C}$ korigován termistorem a článek je zapojen v můstku.

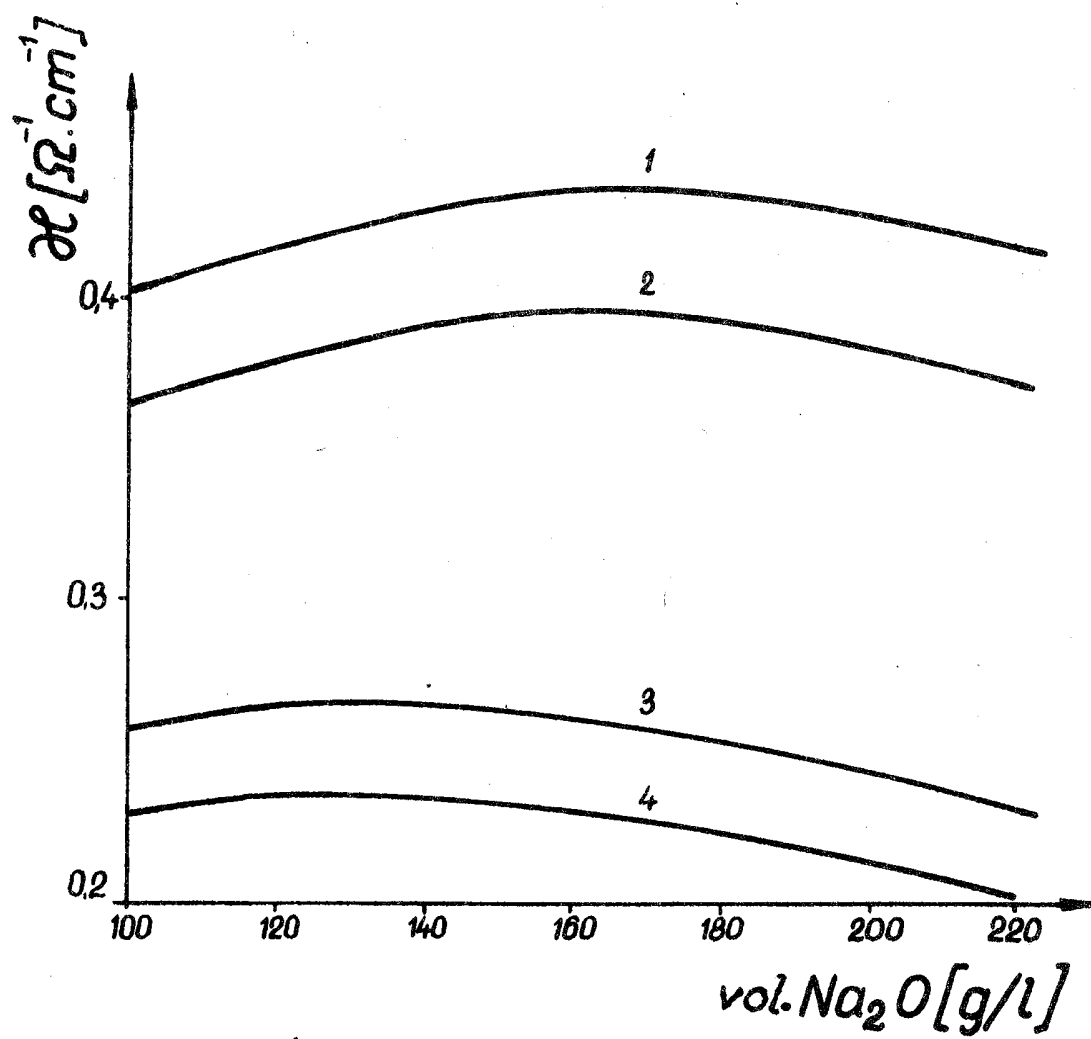




Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5