

APPLIKATIONSBERICHT

Konzentrationsmessung in Mehrkomponentensystemen

Einsatzgebiet:	Chemische Industrie
Einsatzbereich:	Anorganische Chemie
Stoffsystem:	Wasser – Natriumhydroxid - Natriumchlorid
Durchführung der	Dr. Dinger
Messung / Ort:	Labor MAT

1. Zielstellung

Zielstellung ist die Überwachung der Zusammensetzung von Mutterlauge, die als Hauptbestandteile **Natronlauge und Natriumchlorid** enthält. Diese Mutterlauge wird aus der Saline, in der Natriumchlorid über Verdampfer abgetrennt wird, in die Produktion rückgeführt. Die genaue Zusammensetzung ist zur Steuerung des Produktionsprozesses notwendig.

Bisher wird die Zusammensetzung der Mutterlauge über Titrierautomaten erfasst, die allerdings nur die NaOH – Konzentration ermitteln. Diese Automaten sind sehr wartungsaufwendig, so dass sie durch wartungsarme / wartungsfreie Messverfahren ersetzt werden sollen.

Im **ersten Schritt** wurde die Kombination der zwei integralen Messverfahren Schallgeschwindigkeit – Leitfähigkeit getestet. Die Leitfähigkeitsmessung brachte jedoch keine befriedigenden Ergebnisse.

Im **zweiten Schritt** wird deshalb die Kombination Schallgeschwindigkeit – Brechzahl getestet. Beide Messverfahren sind nach den bisher vorliegenden Applikationserfahrungen die genauesten integralen Messverfahren. Die nach dem Stand der Technik möglichen Auflösungen betragen für die Schallmessung 0,02 bis 0,1 m/s und für die Brechzahlmessung 0,00001 bis 0,00002 Brechzahleinheiten. Damit sind **theoretische Genauigkeiten** der Konzentrationsmessung bis zu 0,01 Masse % erreichbar. Diese werden unter idealen Messbedingungen praktisch auch erreicht. So wird z.B. in Brauereien die Alkoholkonzentration in alkoholfreiem Bier auf 0,01 Masse % genau gemessen. Um vergleichbare Genauigkeiten zu erreichen, müsste die Dichte auf die 5. bis 6. Nachkommastelle aufgelöst werden, was im Prozess nicht geht.

Es wird empfohlen, für die Messung der Brechzahl ein **Durchlichtrefraktometer** einzusetzen. Dieses hat gegenüber den üblicherweise eingesetzten Grenzwinkelrefraktometern folgende Vorteile: die Genauigkeit ist um den Faktor 10 bis 50 besser, es ist gegenüber Belagbildung deutlich unempfindlicher, es liefert eine Information über auftretende Feststoffteilchen (über die Messung der Lichtintensität).

Das eigentliche Ziel der durchgeführten Labormessungen war die

Ermittlung der Schall- und Brechzahlkennlinien,

die die Voraussetzung für den Einsatz der Gerätekombination bilden.

Zur Information wurde die Dichte mit gemessen. Es wurde ein Messplatz der Fa. MAT eingesetzt.

2. Eingesetzte Meßtechnik

Eingesetzt wurde der Labormessplatz der Fa. MAT Kassel. Dieser besteht aus folgenden Einzel - Meßeinrichtungen:

Ultraschall – Laborgerät	LiquiSonic Lab (SensoTech Magdeburg)
Reproduzierbarkeit Schallgeschwindigkeit	0,05 m/s
Labor – Refraktometer	RIS 60 Lab (GODAT Refraktometer Jena)
Reproduzierbarkeit Brechzahl	0,00002 Brechzahleinheiten
Labor – Dichtemesser	Biegeschwinger der Fa. PAAR Österreich (Graz)
Reproduzierbarkeit Dichte	0,00002 g/cm ³

Den kompletten Labor – Messplatz zeigt die Abbildung 1 :



Abbildung 1 Labor – Messplatz Schallgeschwindigkeit, Dichte, Brechzahl

Die Schallmessung erfolgte in einem temperierbaren Doppelmantelgefäß mit 100 ml Gesamtvolumen. Das minimale Probenvolumen beträgt ca. 25 ml, so daß bei einer Arbeitsweise als Verdünnungsreihe ein Verdünnungsgrad von ca. 1 : 4 erreicht wird. Die Dichte- und Brechzahlmessung erfolgte im Refraktometer und in der Dichtemeßzelle, die beide, ebenso wie die Schallmeßzelle, mittels Thermostat beheizt wurden. Die Umwälzung produktseitig erfolgte durch eine Mini - Membranpumpe.

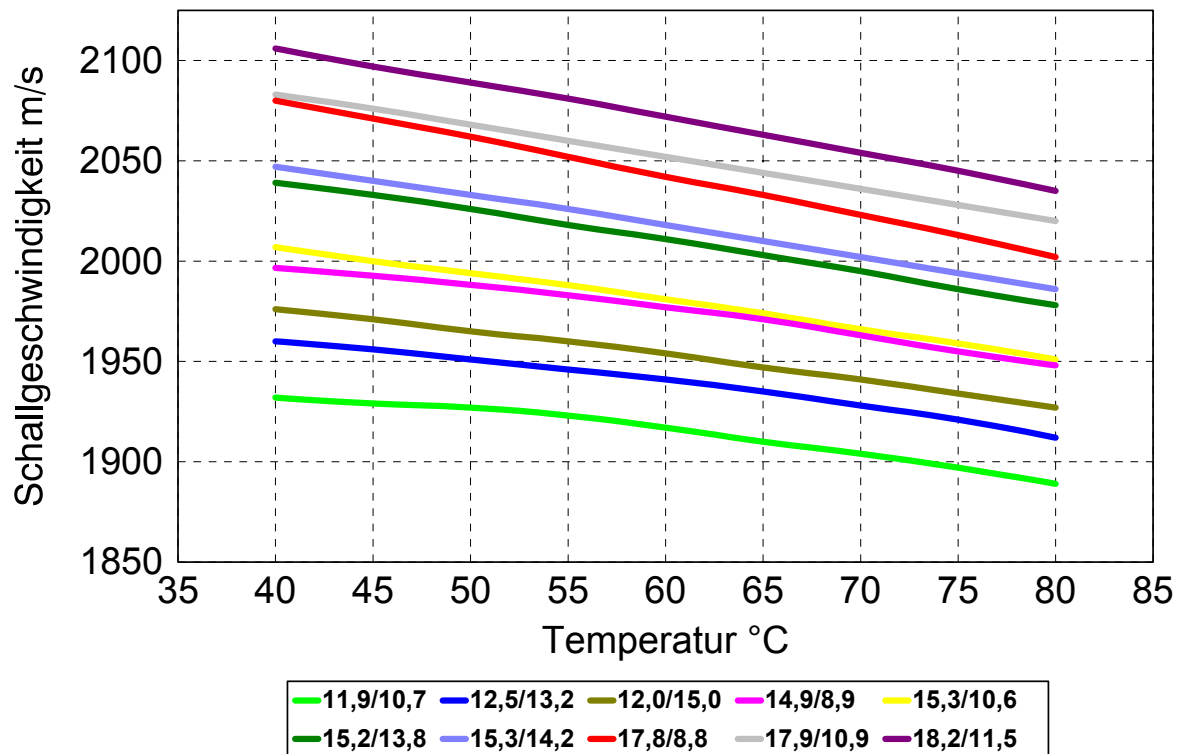
4. Durchführung der Messungen und Ergebnisse

Im Prozeß wurde durch den Anwender die

Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und der Leitfähigkeit in verschiedenen konzentrierten NaOH - / NaCl – Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen

vorgenommen. Die Messkurven Temperaturabhängigkeit zeigt die nachfolgende Abbildung 2. Bei der Probenbezeichnung steht NaOH an erster und NaCl an zweiter Stelle.

Schallkennlinien Gemisch NaOH - NaCl



T - Abhängigkeit Mischungen

Abbildung 2 Messungen Temperaturabhängigkeit

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit im praktisch relevanten Temperaturbereich von 60 bis 80°C ermittelt, die Ergebnisse zeigt Tabelle 1 :

Konz. NaOH Masse %	Konz. NaCl Masse %	Temperaturkoeffizient m / s K
11,9	10,7	- 1,42
12,5	13,2	- 1,42
12,0	15,0	- 1,34
14,9	8,9	- 1,50
15,3	10,6	- 1,49
15,2	13,8	- 1,66
15,3	14,2	- 1,66
17,8	8,8	- 2,21
17,9	10,9	- 1,61
18,2	11,5	- 1,84

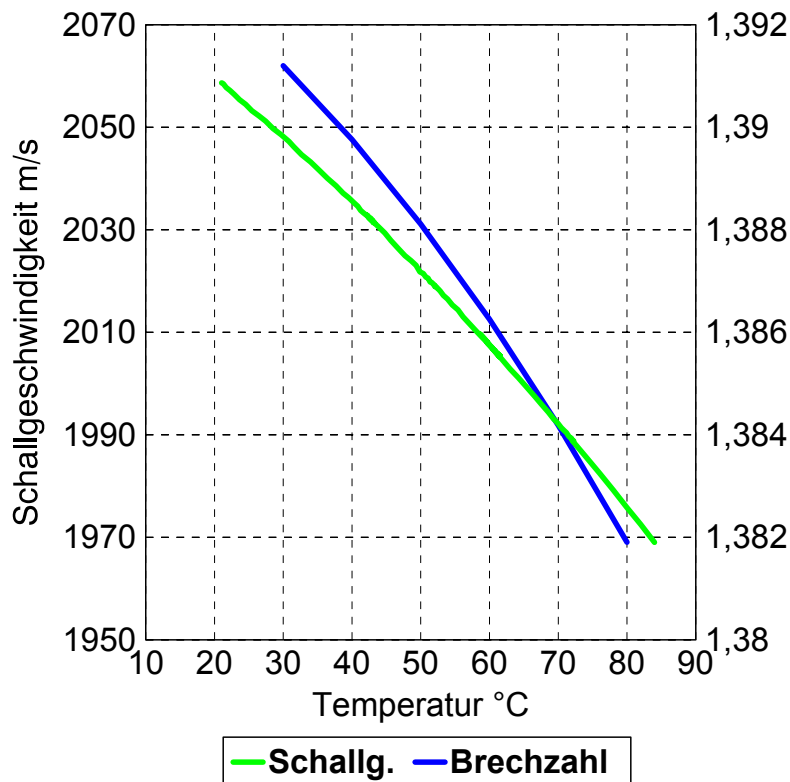
Der Vorzugsbereich ist fett gekennzeichnet, der Mittelwert der Temperaturabhängigkeit beträgt

$$\Delta c / \Delta T = - 1,58 \text{ m / s K}$$

Bei den Labormessungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit, der Dichte und der Brechzahl der Probe 16,0 / 12,0 zwischen 20° und 80°C ermittelt. Die Messkurve zeigt Abbildung 3 :

Kennlinien

Mischung NaOH 16% - NaCl 12%



Temperaturabhängigkeit c und Brechzahl

Abbildung 3 T - Abhängigkeit

Der Temperaturkoeffizient beträgt zwischen 60 und 80°C :

$$\Delta c / \Delta T = - 1,59 \text{ m / s K}$$

Das zu charakterisierende Stoffsystem Natronlauge – Natriumchlorid stellt aus zwei Gründen einen **absoluten Sonderfall** bezüglich der Schallgeschwindigkeitsmessung dar :

- Die **Temperaturabhängigkeit** der Schallgeschwindigkeit ist gering. Ursache ist die Anomalie der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit des Wassers. Sie hat einen parabelförmigen Verlauf mit dem Maximum bei 74°C. Die Prozesstemperatur liegt in diesem Bereich.
- Normale Werte der Temperaturabhängigkeit liegen bei 2 bis 5 m / s K (positiv oder negativ).
- Die **Konzentrationsabhängigkeit** der Schallgeschwindigkeit ist sehr hoch. Sie liegt (wie nachfolgend gezeigt wird) für NaCl um 10 m / s % und für NaOH um 20 m / s %. Normale Konzentrationsabhängigkeiten liegen bei 1 bis 8 m / s %.

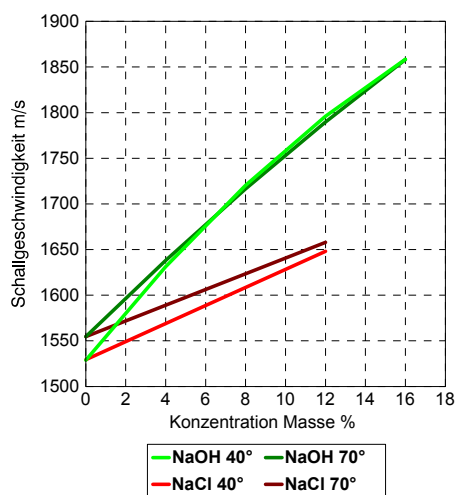
Damit wird der Temperatureinfluß gering, und das bestimmte auch das Versuchsprogramm. Es wurden die Schallgeschwindigkeit, Brechzahl und Dichte folgender Proben bei einer Temperatur von 40°C und 70°C gemessen :

Konz. NaOH Masse %	Konz. NaCl Masse %	Konz. NaOH Masse %	Konz. NaCl Masse %
0	0	10	12
0	8	12	8
0	10	12	10
0	12	12	12
10	0	16	8
12	0	16	10
16	0	16	12
10	8	18	12

Die Schallgeschwindigkeit, Dichte und Brechzahl von reiner Natronlauge und reiner Natriumchlorid – Lösung zeigen die Abbildungen 4 und 5.

Schallkennlinien

NaOH und NaCl

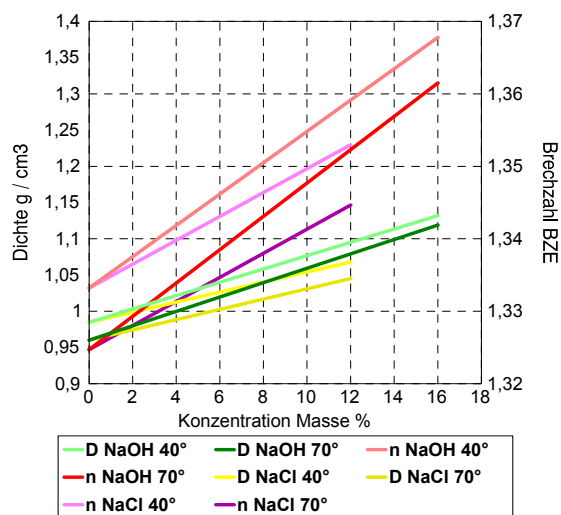


Temperatur 40 und 70°C

Abbildung 4 Schallgeschwindigkeit

Kennlinien

NaOH und NaCl



T = 40 und 70°, Dichte und Brechzahl

Abbildung 5 Dichte und Brechzahl

Dabei wird deutlich, dass sich die Messeffekte bezüglich Schallgeschwindigkeit und Brechzahl bei Natronlauge und Natriumchlorid deutlich unterscheiden :

Temperatur °C	Stoff	Spezifischer Messeffekt m / s%	BZE / %	Messeffekt NaOH : Messeffekt NaCl
40	NaOH	+ 17,28		1,75
40	NaCl	+ 9,90		
40	NaOH		+ 0,00216	1,31
40	NaCl		+ 0,00165	
70	NaOH	+ 17,70		2,06
70	NaCl	+ 8,59		
70	NaOH		+ 0,00230	1,39
70	NaCl		+ 0,00166	

Das ist die **physikalische Bedingung**, dass die Kombination zweier integraler Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung in Mehrkomponentensystemen überhaupt einsetzbar ist. **Diese Bedingung ist damit ohne Einschränkungen erfüllt.**

Aus dem hohen Konzentrationseffekt und dem geringen Temperatureffekt - diese Tatsache trifft für die Brechzahlmessung ebenso zu - leitet sich auch ein mögliches mathematisches Konzept ab, das relativ einfach ist :

1. Schritt Schallgeschwindigkeit und Brechzahl werden mit den bekannten Temperaturkoeffizienten auf eine bestimmte Temperatur normiert (z.B. 70°C)

2. Schritt Die Berechnung der NaOH - und NaCl - Konzentration erfolgt bei dieser Temperatur

Damit wird eine Zusammenstellung von Schallgeschwindigkeit und Brechzahl in Abhängigkeit von der Konzentration notwendig, die aus den Messergebnissen erstellt ist.

Die Schallkennlinien bei konstanter NaOH - und NaCl - Konzentration bei 70°C zeigen die Abbildungen 6 und 7 :

Schallkennlinien

Gemisch NaOH - NaCl

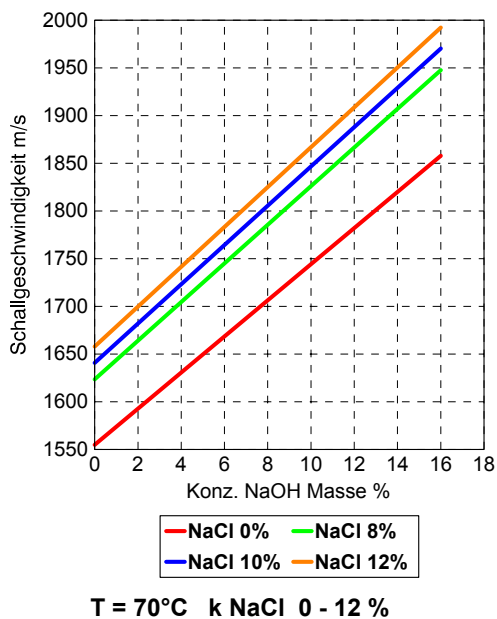


Abbildung 6

Schallkennlinien

Gemisch NaOH - NaCl

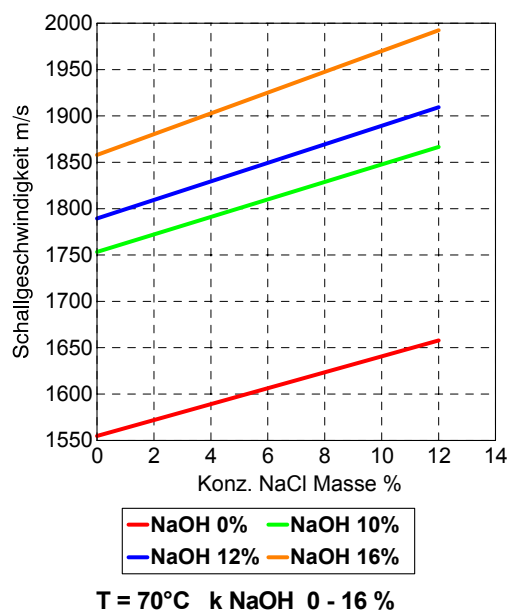
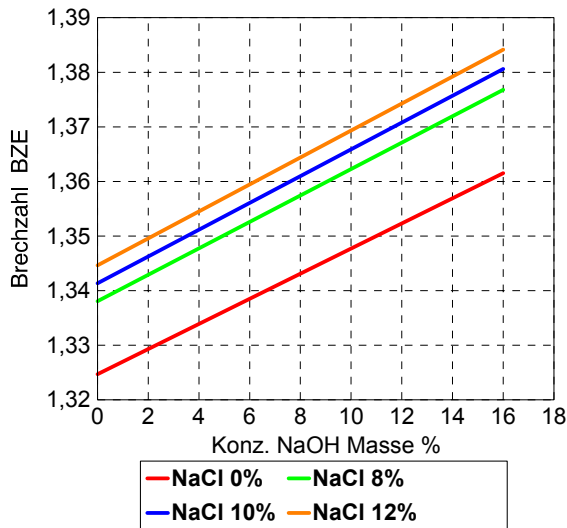


Abbildung 7

Die Brechzahlkennlinien bei konstanter NaOH - und NaCl - Konzentration bei 70°C zeigen die Abbildungen 8 und 9 :

Brechzahlkennlinien Brechzahlkennlinien

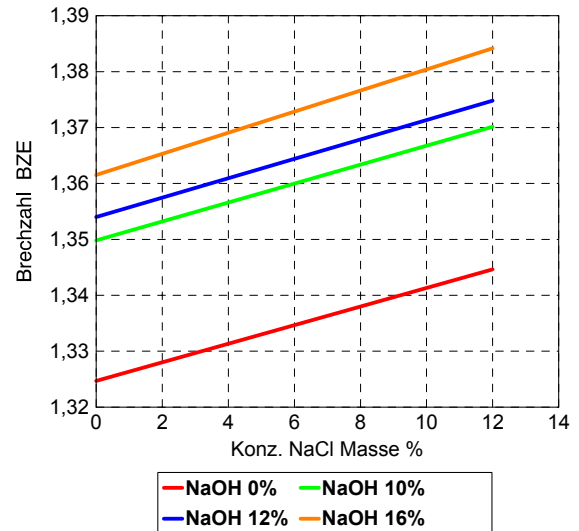
Gemisch NaOH - NaCl



T = 70°C k NaCl 0 - 12 %

Abbildung 8

Gemisch NaOH - NaCl



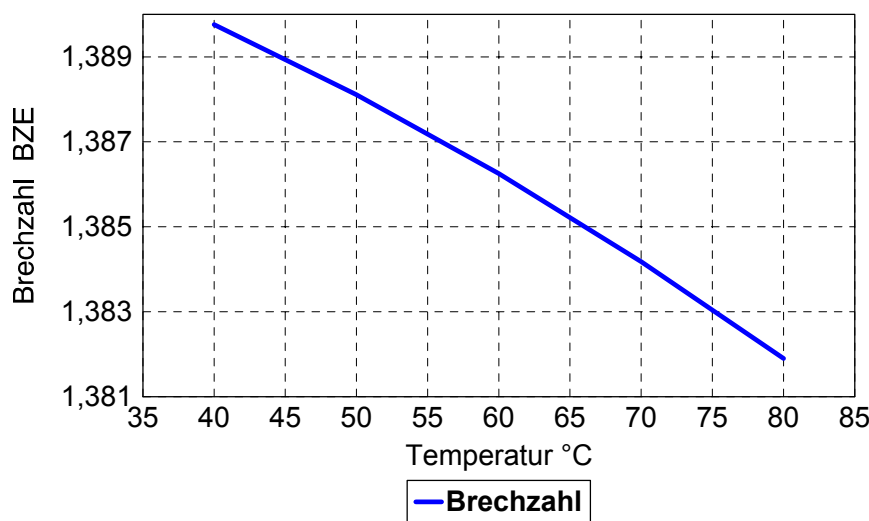
T = 70°C k NaOH 0 - 16 %

Abbildung 9

Zur Berechnung der normierten Brechzahl wurde die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl der Probe 16% NaOH – 12 % NaCl gemessen – Abbildung 10 :

Brechzahlkennlinie

NaOH 16 % - NaCl 12 %



Temperaturabhängigkeit

Abbildung 10

Sie beträgt im Temperaturbereich 60° bis 80°C :

$$\Delta n / \Delta T = -0,00022 \text{ BZE / K}$$

Die normierte Schallgeschwindigkeit und Brechzahl kann damit berechnet werden zu:

$$c_{\text{normiert}} = c_{\text{gemessen}} - (T - T_{\text{Norm}}) \times \Delta c / \Delta T$$

$$n_{\text{normiert}} = n_{\text{gemessen}} - (T - T_{\text{Norm}}) \times \Delta n / \Delta T$$

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

- Zur Konzentrationsbestimmung des Dreikomponentensystems Wasser – NaOH – NaCl wird eine Kombination integraler Messverfahren – die Schallgeschwindigkeits- und die Brechzahlmessung – eingesetzt.
- Auf der Basis bereits durchgeführter Untersuchungen wurden weitere Labormessungen durchgeführt. Dabei wurden die Einflüsse der Konzentration und Temperatur von NaOH und NaCl auf Schallgeschwindigkeit und Brechzahl ermittelt.
- Unterschiedliche Messeffekte von NaOH und NaCl bezüglich Schallgeschwindigkeit und Brechzahl ermöglichen diese Kombination.
- Das zu messende Stoffsystem hat die Besonderheit einer geringen Temperaturabhängigkeit und großen Konzentrationsabhängigkeit beider Meßgrößen.
- Es ist zu erwarten, dass mit inline – Verfahren die Schallgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von 0,1 m/s und die Brechzahl mit einer Genauigkeit von 0,00005 Brechzahleinheiten gemessen werden kann. Das ergaben Testmessungen im Prozeß.
- Die zu erwartende Genauigkeit der Konzentrationsmessung von Natriumhydroxid und Natriumchlorid beträgt 0,1 bis 0,2 Masse %.

Dr. Dinger