



Application Note AN-PAN-1005

Online-Analyse von Calcium und Magnesium in Sole

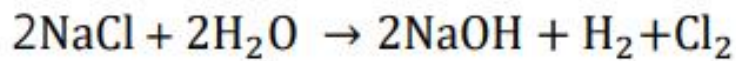
Chlor kann durch drei verschiedene Verfahren aus Salz gewonnen werden. Das Membran-Verfahren findet heute mit 51,2 % am häufigsten Anwendung, gefolgt vom Amalgamverfahren mit 31,8 % und dem Diaphragma-Verfahren mit 14 %. Die Verlagerung zum Membran-Verfahren erfolgt im Einklang mit der freiwilligen Vereinbarung der EU-Staaten zum Quecksilberausstieg bis zum Jahre 2020. Bei der elektrolytischen Herstellung von Chlor mit dem Membran-Verfahren ist die Reinheit der Salzlösung von entscheidender Bedeutung. Die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Kalzium und Magnesium, kann Leistung und Lebensdauer der Membranen beeinträchtigen oder die Elektroden beschädigen.

Eine teilweise Blockierung der Membran hat hohe Energiekosten sowie Ersatzkosten der Membranen zur Folge. Prozessanalytoren messen die Gesamthärte der Lösung und senden bei Durchbruch des Ionenaustauschers einen Alarm aus. Diese Process Application Note beschreibt die Überwachung von Calcium- und Magnesiumverunreinigungen (bekannt als Härte) in Solen, die für die Produktion von Chlor und Natronlauge während des Chlor-Alkali-Prozesses verwendet werden. Durch den Einsatz der Online-Prozessanalyse können wichtige Informationen über den Prozess der Entfernung von Verunreinigungen zeitnah gewonnen und kostspielige Membranblockaden vermieden werden.

EINFÜHRUNG

Chlor und Ätznatron werden als Ausgangsstoffe in Produktionsprozessen für verschiedene Industrien (z. B. Zellstoff und Papier, Petrochemie und Pharmazie) verwendet. Beim Chloralkaliverfahren werden Chlor und Natronlauge durch Elektrolyse von Natriumchloridlösungen (d. h. Sole) hergestellt (**Reaktion 1**). Mit diesem Prozess werden 95 % des weltweit produzierten Chlors produziert [2]. Wasserstoff (H_2) ist ein Nebenprodukt des Chloralkaliprozesses und kann zur Herstellung

anderer Chemikalien (z. B. HCl , NH_3 , H_2O_2 , CH_3OH usw.) oder sogar zur Erzeugung von Dampf und Strom verwendet werden. Das in Europa am häufigsten angewandte Elektrolyseverfahren ist das **Membran-Verfahren** (85 %) [1]. Alle neuen Anlagen basieren auf der Membranzellenelektrolyse von Sole, die im Gegensatz zu den beiden anderen Haupttechnologien kein Quecksilber und Asbest enthält.



Reaktion 1. Gesamtreaktion des Chlor-Alkali-Prozesses.

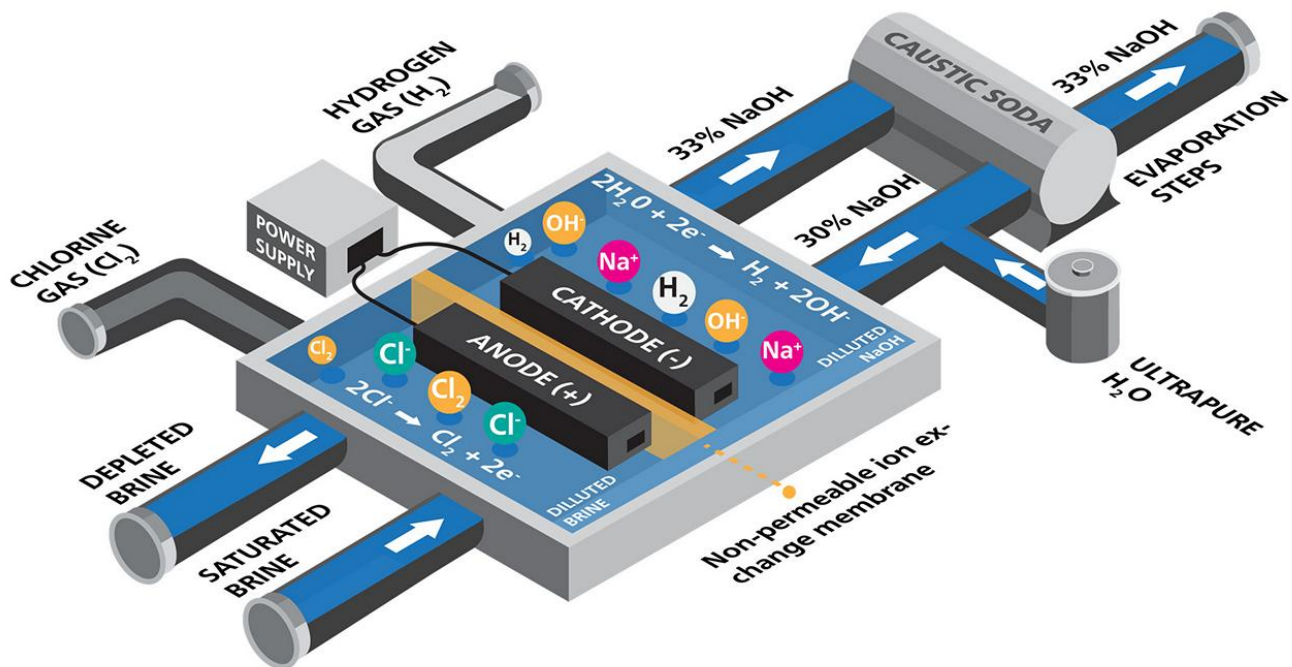


Abbildung 1. Schema der Membranzellentechnik zur Herstellung von Chlor. Angepasst von www.eurochlor.org.

Die Reinigung der Sole ist ein essenzieller Schritt, um die teuren Membranen zu schützen und die Effizienz des Elektrolyseprozesses zu verlängern. Der Gehalt an Verunreinigungen, einschließlich Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) (auch als Härte bekannt), wird in zwei Behandlungsschritten reduziert. Nach der Erstbehandlung mit Natriumhydroxid und Natriumcarbonat werden die ausgefällten

Verunreinigungen (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$) herausgefiltert oder abgesetzt. Die gereinigte Sole durchläuft vor dem Elektrolyseprozess eine Ionenaustauscheranlage (Zweitbehandlung) (Abbildung 1). Die Effizienz der Absetz- und Harzbehandlungen kann auf der Grundlage einer genauen Bestimmung der Härte vor und nach Beginn der Zweitbehandlung berechnet werden.

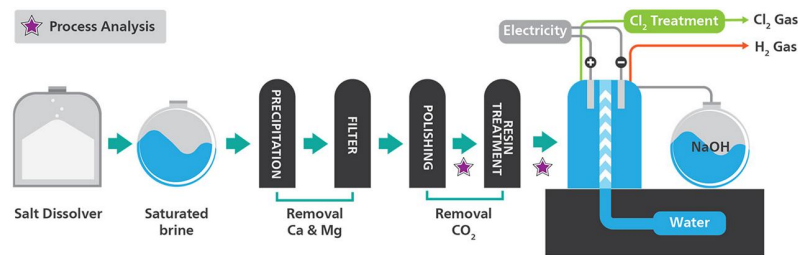


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung einer Chloralkalieranlage. Die Sterne markieren die Bereiche, in denen Online-Prozessanalysatoren integriert werden können.

Nach der Zweitbehandlung der Sole mit einem Ionenaustauscherharz kann die Konzentration von Verunreinigungen um den Faktor 1000 reduziert werden. Die stromaufwärts gerichtete Kontrolle der Solequalität trägt dazu bei, kostspielige Probleme wie die Verstopfung von Elektrolysemembranen oder die Abschaltung aufgrund einer vorzeitigen Erschöpfung des Ionenaustauscherharzes zu vermeiden. Daher ist die Bestimmung der Härte in hochreiner Sole notwendig, um Schäden im nachgeschalteten Elektrolyseprozess zu vermeiden. Wenn die Membranen verschmutzt

sind, sind sehr kostspielige Sanierungsmaßnahmen erforderlich. Traditionell kann die Sole durch Labortitration (oder Photometrie) analysiert werden. Diese Methode liefert jedoch keine zeitnahen Ergebnisse und erfordert einen Bedieneringriff um die Ergebnisse der Laboranalyse auf den Prozess zu übertragen. Die Online-Prozessanalyse ermöglicht eine ständige Überwachung der Solequalität ohne lange Wartezeiten im Labor und liefert genaue und repräsentative Ergebnisse direkt an die Leitwarte.

ANWENDUNG

Die Solequalität muss ständig überwacht werden, um eine Verstopfung der Elektrolysemembranen oder eine Abschaltung aufgrund einer vorzeitigen Erschöpfung des Ionenaustauscharzes zu vermeiden. Metrohm Prozessanalytoren können in verschiedenen Prozessstufen eingesetzt werden (**Abbildung 2**), von hohen Härtekonzentrationen im Zulauf bis zu sehr niedrigen Konzentrationen in der Reinstsole. Die vorgelagerte Kontrolle der

Gesamthärtequalität vor dem Ionenaustauscher für die Zweitbehandlung erfolgt üblicherweise mit einer Titration unter Verwendung von EDTA-Maßlösung, wobei der Wendepunkt mit einer Tauchsonde mit Farbindikator bestimmt wird (**Abbildung 3**). Die Bestimmung von geringsten Konzentrationen der Härte nach der Nachreinigung wird in der Regel photometrisch mit einem Farbindikator bestimmt (**Abbildung 4**).

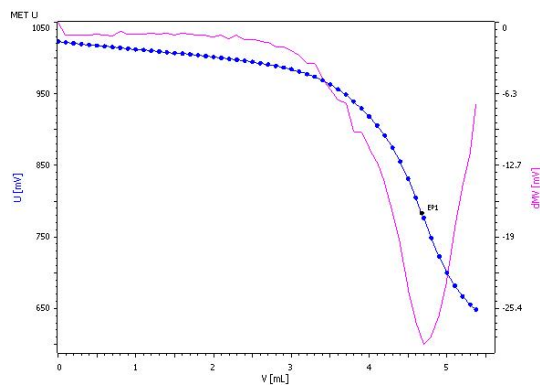


Abbildung 3. Online-Titration der Gesamthärte in der Sole (mg/L-Bereich) am Eingang der Harzbehandlung. Die Daten werden vom 2035 Process Analyzer von Metrohm Process Analytics geliefert.

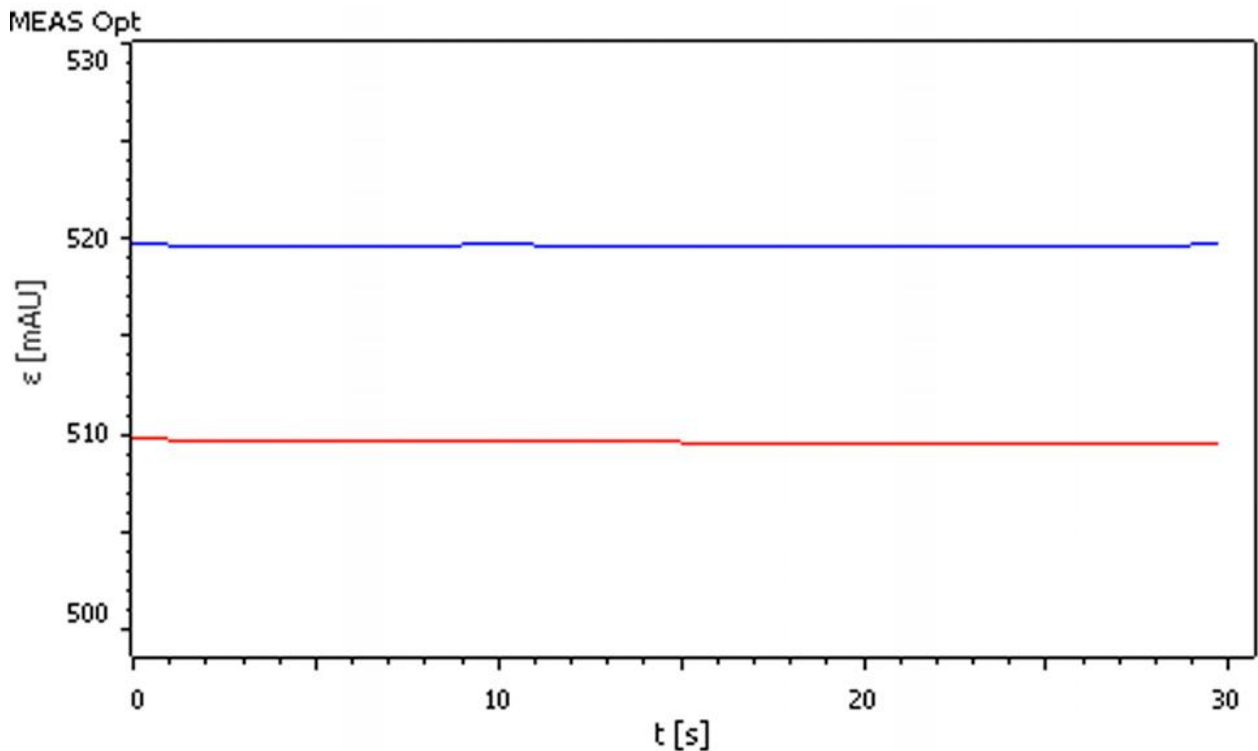


Abbildung 4. Anfängliche (rot) und endgültige (blau) kolorimetrische Online-Messungen der Härte in Sole ($\mu\text{g/L}$ -Bereich). Die Daten werden vom 2035 Process Analyzer von Metrohm Process Analytics geliefert.

Die Online-Analytik ist eine zuverlässige Lösung, die sowohl extrem niedrige Nachweisgrenzen als auch hochpräzise Ergebnisse liefert und damit sicherstellt, dass teure Unternehmenswerte geschützt werden. Prozessanalytoren von Metrohm Process Analytics überwachen die Gesamthärtekonzentration in der Sole rund um die Uhr und geben automatisch Alarm, wenn es zu einem Durchbruch von Verunreinigungen aus dem Ionenaustauscher kommt, so dass schnell gehandelt werden kann, bevor die Membranen beeinträchtigt werden.



Abbildung 5. Für die kontinuierliche Online-Soleüberwachung in Chloralkalialagen eignen sich der 2060 Process Analyzer (links) und der 2035 Process Analyzer (rechts) von Metrohm Process Analytics

ANMERKUNGEN

Für die Chlor-Alkali-Industrie gibt es weitere Applikationen wie Säure, Carbonat, Hydroxid,

Kieselerde, Tonerde, Ammoniak, Jodat, Strontium, Barium und Chlor.

Tabelle 1. Messbereiche und Nachweisgrenzen der Härte in der Sole vor und nach der Sekundärreinigung (Ionenaustauschharz).

Analyt	Konzentrationsbereich	Nachweisgrenze
Harzbehandlung am Einlass		
Ca ²⁺	0–20 mg/L	0,05 mg/L
Mg ²⁺	0–10 mg/L	0,18 mg/L
Auslassharzbehandlung		
Ca ²⁺	0–20 µg/L	0,4 µg/L
Mg ²⁺	0–20 µg/L	0,4 µg/L

WEITERFÜHRENDE LEKTÜRE

Zugehörige Dokumente

[White Paper: Optimierung der Chlor-Alkali-Produktion durch Online-Chemieanalyse](#)

[Broschüre: Chlor-Alkali-Industrie – Zuverlässige](#)

[Online-, Inline- und Atline-Lösungen für Ihre Prozessanforderungen](#)

Verwandte Anwendungen für die Chlor-Alkali-Industrie

[Analyse von Ammoniak bei der Herstellung ammoniakgesättigter Sole im Solvay-Verfahren](#)

[Online-Bestimmung von Lithium in Soleströmen](#)

[mittels Ionenchromatographie](#)

[Online-Bestimmung von Anionen in 50 % NaOH und 50 % KOH mittels IC \(ASTM E1787-16\)](#)

VORTEILE BEI DER ONLINE-ANALYSE

- Sichereres Arbeitsumfeld und automatisierte Probenahme
- Erhöhen Sie die Lebensdauer der Membran durch bessere und schnellere Prozesskontrolle
- Höhere Qualität des Endprodukts (NaOH) durch Online-Überwachung der Effizienz des Ionenaustauschers
- **Vollautomatische Diagnostik**– Automatische Alarme, wenn die Soleströme außerhalb der festgelegten Spezifikationsparameter liegen



REFERENZEN

1. How Are Chlorine and Caustic Soda Made?
Euro Chlor 17.
2. Euro Chlor. Chlor-Alkali Industry Review;
Technical report; Euro Chlor 17, 2019.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG



2035 Process Analyzer – Photometrie

Der 2035 Process Analyzer für photometrische Messungen umfasst ein kompaktes, über einen weiten Konzentrationsbereich stabiles Photometer-Modul, ist temperierbar und mit Rührer ausgestattet. Dieses Analysengerät hat zwei Optionen zur Wahl: ein Küvettensystem oder eine Lichtleiter-Tauchsonde. Das Küvettensystem ist kompakt, um den Reagenzienverbrauch niedrig zu halten, und bietet dennoch eine grosse optische Weglänge für hohe Empfindlichkeit. Die faseroptische Transflexionssonde erweitert deutlich unseren Applikationsbereich, weil damit genaue Messungen von hochkonzentrierten Proben durch interne Verdünnungsschritte und einen kürzeren Strahlengang als beim Küvettensystem möglich sind.

Die photometrische Analytik ist ein gängiges und häufig angewendetes Verfahren, mit dem Ionen wie Ammoniak, Mangan und Eisen in Trinkwasser und sogar Calcium und Magnesium in Salzlösungen bestimmt werden können. Unerwünschte Matrix-Effekte wie Eigenfärbung oder Trübung von Proben können mittels Differentialmessung vor und nach Zugabe eines Farbreagens eliminiert werden.



2060 Process Analyzer

Der 2060 Process Analyzer ist ein Online-Analysengerät für die Nass-Chemie, das sich für zahlreiche Anwendungen eignet. Dieser Prozessanalysator bietet ein neues Baukastensystem, das eine zentrale Plattform hat, den sogenannten „Basisschrank“.

Der Basisschrank besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil enthält einen Touchscreen sowie einen Industrie-PC. Im unteren Teil befindet sich der flexible Nassteil, in dem die Hardware für die eigentliche Analyse untergebracht ist. Wenn die Kapazität des Nassteils aus der Grundausstattung nicht ausreicht, um eine analytische Herausforderung zu bewältigen, kann der Basisschrank auf bis zu vier weitere Nassteilschränke erweitert werden. So lässt sich sicherstellen, dass selbst für die anspruchsvollsten Anwendungen genügend Platz vorhanden ist. Die zusätzlichen Schränke lassen sich so konfigurieren, dass jeder Nassteilschrank zwecks Erhöhung der Betriebszeit des Analysengeräts mit einem Reagenzienschrank, der über eine integrierte (kontaktlose) Füllstandserfassung verfügt, kombiniert werden kann.

Der 2060 Process Analyzer bietet verschiedene nasschemische Methoden: Titration, Karl-Fischer-Titration, Photometrie, Direktmessung und Standardadditionsverfahren.

Zur Erfüllung aller Projektanforderungen (oder all Ihrer Bedürfnisse) sind auch Probenaufbereitungssysteme erhältlich, die eine stabile Analyselösung garantieren. Wir können jedes Probenaufbereitungssystem liefern, unter anderem zum Kühlen oder Heizen, Druckmindern oder Entgasen, Filtrieren und für vieles mehr.