

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 88110434.3

Int. Cl.4: **C23G 1/02 , G01N 23/12**

Anmeldetag: 30.06.88

Priorität: 23.07.87 DE 3724335

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.89 Patentblatt 89/04

Benannte Vertragsstaaten:
BE FR GB IT

Anmelder: **LABORATORIUM PROF. DR.
RUDOLF BERTHOLD**
Calmbacher Strasse 22
D-7547 Wildbad 1(DE)

Erfinder: **Behringer, Jürgen Dr. Dipl.-Ing.**
Am Alten Stadtpark 43
D-4630 Bochum 1(DE)
Erfinder: **Evers, Dieter Dr.**
Hubertusstrasse 14
D-7541 Straubenhardt 1(DE)
Erfinder: **Schönert, Dieter Dipl. Ing.**
Bonhöfferstrasse 4
D-4630 Bochum(DE)

Vertreter: **Frank, Gerhard, Dipl.-Phys.**
Patentanwälte Dr. F. Mayer & G. Frank
Westliche 24
D-7530 Pforzheim(DE)

Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung der partiellen Dichte von Metall und Säure in Beizbädern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Bestimmung der partiellen Dichte (Konzentration) verschiedener Stoffkomponenten in einer Flüssigkeit durch Verrechnung der Absorption von zwei verschiedenen (einer höher- und einer niederenergetischen) Gammastrahlungen.

Hierzu wird die Flüssigkeit in einem Rohrsystem geführt, von den zwei Gammastrahlungen durchstrahlt und die Intensitätsabschwächung detektiert. Eine bestimmte Kombination der Zählraten der zwei radioaktiven Quellen wird benutzt, um die partielle Dichte von zwei Stoffen in einem Dreistoffsystem zu bestimmen.

Hauptanwendungsgebiet ist die kontinuierliche, berührungsfreie Überwachung der Säure- und Metallkonzentration in Beizbädern für die chemische Entzunderung und für das Aufräumen und die Reinigung von Metalloberflächen.

EP 0 300 242 A1

Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung der partiellen Dichte von Metall und Säure in Beizbädern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Messung und Überwachung der partiellen Dichte von Metall und Säure in Beizbädern.

Beim Beizen von Metalloberflächen zur Entfernung von meist oxidischen Belägen wie Walzhaut, Glühhaut, Korrosionsschichten und dergleichen, zur Aufräuhung für spezielle Zwecke der Weiterverarbeitung oder zur Reinigung der Metalloberflächen werden anorganische und organische Säuren eingesetzt.

Die chemische Entzunderung nach der Warmumformung erfolgt z.B. bei Halbzeug aus Eisen und Eisenlegierungen in Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Salpetersäure-Flußsäure-Mischungen oder Phosphorsäure.

Reaktionsprodukte des Beizprozesses sind vorwiegend Eisen-(II)-Ionen als Kation des in Lösung befindlichen Eisen-(II)-Salzes der betreffenden Beizsäure, und Wasser bis zum Erreichen der kritischen freien Eisenoberfläche; bei weiterer Potentialsbsenkung des Metall/Metalloxid-Mischpotentials kommt atomarer Wasserstoff hinzu, der an Gitterfehlstellen zu molekularem Wasserstoff rekombiniert und Gasblasen bildet.

Bei Überschreitung des Lösungsgleichgewichts kristallisieren Eisensalze aus, in verschiedenen, von Temperatur und Konzentration abhängigen Hydratationsformen.

Für die Auslegung und den Betrieb einer Beizlinie ist die Beizgeschwindigkeit die wesentliche Größe; diese wird nicht nur durch die Zunderbeschaffenheit beeinflusst, sondern ist vor allem eine Funktion der Säurekonzentration und des sich mit der Zunderauflösung anreichernden Eisengehaltes. Weitere wichtige Faktoren sind die Temperatur der Beizlösung und die Bewegung des Beizgutes; daneben beeinflussen auch der Inhibitorzusatz, metallische und nichtmetallische Verunreinigungen sowie Trübstoffe in der Beizlösung die Beizzeit.

Der Salzgehalt wirkt sich bei den verschiedenen Beizsäuren unterschiedlich auf die Beizgeschwindigkeit aus. Während z.B. bei Schwefelsäure steigende Gehalte an Eisen(II)-Sulfat die Beizgeschwindigkeit vermindern und die Eisen(II)-Ionen auf den Eisenangriff inhibierend wirken, nimmt die Beizzeit bei Salzsäure mit steigendem Gehalt an Eisen(II)-Chlorid bis dicht unter die Sättigungsgrenze ab; der Eisenangriff bleibt ungebremst.

Moderne Beizverfahren sind mit Regenerieranlagen zur Aufarbeitung der Abbeize gekoppelt. Während z.B. beim Beizen mit Schwefelsäure das sich bildende Eisen(II)-Sulfat ständig aus dem Beizprozess entfernt werden muß und der Verbrauch durch frische Schwefelsäure aufgefüllt wird, ist bei Salzsäure die Abbeize nahezu vollständig regenerierbar, d.h. ein Frischsäurenachsatz ist nicht notwendig.

Wird das Absinken des Säuregehaltes rechtzeitig signalisiert, kann durch Steigerung der Frischsäurezufuhr eine Verlängerung der Beizzeit vermieden werden. Umgekehrt kann der Säureverbrauch durch Vermeidung eines zu hohen Säuregehaltes in der Beizlösung verringert werden. Überwachung und genaue Einstellung des Säure- und Eisengehaltes haben zur Folge, daß bei gleichem Beizgut das Beizergebnis gleichmäßiger wird, und auch die Auslastung der Regenerieranlage ist gleichmäßiger.

Die Überwachung betrieblicher Beizbäder erfolgt überwiegend durch manuelle Titration, z.B. durch die Titration der freien Säure mit Natronlauge NaOH und die Titration des Eisen(II)-Gehaltes mit Kaliumpermanganat KMnO_4 oder Kaliumdichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Hierbei wird Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufoxidiert; das bedeutet, daß in betrieblicher Beizsäure vorhandenes Fe^{3+} auf diesem Wege nicht erfaßt wird.

Das Festhalten an diesem einfachen, manuellen Verfahren erklärt sich daraus, daß in Beizlinien mit festem, überschaubarem Beizprogramm periodische Kontrollen im Abstand von 2 oder 4 Stunden im Normalfall ausreichen und man deshalb den Einsatz von automatischen Meßverfahren noch nicht als zwingend notwendig ansieht.

Anders liegt das Problem bei Beizlinien, in denen die Programme in kurzer zeitlicher Abfolge von leicht beizbarem zu schwerer beizbarem Beizgut wechseln. Beiztemperatur, Säurekonzentration und Beizdauer müssen der unterschiedlichen Beizbarkeit des Beizgutes ständig angepaßt werden, die Eisengehalte ändern sich entsprechend. Die laufenden Veränderungen erfordern eine Überwachung des Beizprozesses in sehr viel kürzeren Zeitabständen; im Nachhinein können Analysen zwar bestimmte Zusammenhänge aufzeigen, für ein Eingreifen in den Beizprozeß im Sinne einer Anpassung an das Beizprogramm ist es in der Regel zu spät.

Man hat verschiedentlich versucht, die manuelle Titration durch moderne Prozeßtitration abzulösen und damit den Überwachungsrythmus drastisch zu verkürzen. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Geräte, die z.B. für die Wasserüberwachung oder in der Lebensmittelindustrie mit Erfolg eingesetzt werden, beim Einsatz im rauen Hüttenbetrieb nicht mit der gebotenen Zuverlässigkeit arbeiten. Die Büretten verschmutzen sehr schnell, so daß die geforderte Genauigkeit des Meßergebnisses in Frage gestellt ist.

Häufige und zeitaufwendige Reinigungen sind die Folge.

Prozeßtitratoren werden mitunter auch in Kombination mit fotometrischen Meßmethoden eingesetzt, letztere für die Bestimmung des Eisengehaltes. Bei fotometrischer Messung ist die indirekte Ermittlung des Fe(III)-Anteils als Differenz aus dem z.B. mit Thioglykolsäure bestimmten Gesamteisen (gelöst) und dem z.B. mit Ortho-Phenantrolin bestimmten Fe(II)-Anteil möglich.

Fotometrische Meßmethoden sind wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen in der Beizlösung nur bedingt einsetzbar. Betriebliche Beizsäure mit schwankendem Gehalt an hydratisierten Salzen, kolloidal ausgefallenen Silikaten ($\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$), etc., verschmutzt die Meßzellen. Störend wirken auch die sich bei der Zunderauflösung bildenden Gase und Trübstoffe. In diesem Zustand handelt es sich bei der Beizsäure nicht um eine reine Lösung, sondern um eine Suspension. Um die Schwebeteilchen zurückzuhalten, werden Filter vorgeschaltet. Diese müssen häufig gewechselt werden. Ständig machen sich Überprüfungen, Reinigungen und Nacheichungen erforderlich - eine für den Betreiber sehr aufwendige und dem Sicherheitsgebot bei der Führung von Beizbädern nicht angemessene Arbeitsweise.

Dichte und Stoffanteile in sauren, wässrigen Fe(II)-Salzlösungen lassen sich für praktische Zwecke hinreichend genau in einen mathematischen Zusammenhang bringen, vergl. J. Pearson und W. Bullough: J. Iron Steel Inst. 167 (1951), S.439/445, und W. Fackert: Z. Stahl & Eisen 72 (1952), S.1196/1207 sowie G. Dunk und B. Meuthen: Z. Stahl & Eisen 82 (1962) S. 1790/1796. Die Dichte der Lösung errechnet sich aus den Konzentrationen an Säure und Eisen. Zur Berechnung einer Größe müssen die beiden anderen bekannt sein. Die Beziehungen gelten nur für eine bestimmte Temperatur, der Temperatureinfluß auf die Dichte ist nicht berücksichtigt.

Es hat folglich Versuche gegeben, den Säure- und Eisengehalt durch Einbeziehung von Dichtemessungen zu ermitteln:

Aus der US-PS 2 927 871 ist bekannt, wie man einen solchen mathematischen Zusammenhang zwischen der Dichte, der spezifischen Leitfähigkeit und den Gehalten an Säure und Eisen in schwefelsauren Beizbädern zum Aufbau einer kontinuierlich arbeitenden Überwachungseinrichtung verwenden kann.

Die Einrichtung besteht aus einem in die Beizlösung tauchenden Dichte-Meßfühler (Luftblasenverfahren) und einer in die Beizlösung tauchenden Leitfähigkeitsmeßzelle. Probleme bereiten die geringe Haltbarkeit der Meßfühler und die Verfälschung der Leitfähigkeitsmeßwerte durch Ölabscheidung auf den Glaselektroden (beim Nachbeizen geölter Bänder gelangt Einfettöl in die Beizsäure). Auch hat sich herausgestellt, daß das Meßverfahren auf die Beizung mit Salzsäure nicht übertragbar ist.

Die Bemühungen zur Weiterentwicklung und breiten Einführung des Meßverfahrens in die betriebliche Praxis sind schließlich gescheitert, weil sich die Leitfähigkeitsmessung als zu störanfällig erwiesen hat. Dafür sind im wesentlichen drei Gründe anzuführen:

Einmal ist die Leitfähigkeit als Meßgröße nur für verdünnte Lösungen brauchbar. Bei steigendem Gehalt an ionenbildenden Bestandteilen hemmen die Wechselwirkungskräfte zunehmend die Beweglichkeit der Ionen, und die Leitfähigkeit erreicht keine höheren Werte. Beizsäuren sind aber bereits dem Bereich starker Elektrolyte zuzuordnen.

Zum anderen spricht die Leitfähigkeit auf alle ionisierten Ladungsträger an, die sich in Abhängigkeit vom Beizprogramm in den Beizbädern anreichern können. Dazu gehören die Kationen Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} und das Hydroniumion H_3O^+ ebenso wie die Anionen Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Die Leitfähigkeit ergibt sich als Produkt aus Elementarladung, Valenz des jeweiligen Ladungsträgers, der Beweglichkeit und der Anzahl der Teilchen des jeweiligen Ladungsträgers. Je verschiedener die Art der Ladungsträger und je größer ihre Zahl, desto verwickelter die elektrochemischen Vorgänge. Zuverlässige Angaben über die Beweglichkeit der Teilchen in konzentrierten Lösungen sind nicht verfügbar.

Und letztlich stört die mit der Zunderauflösung einhergehende Wasserstoffentwicklung. Diese ist nicht nur von der Zusammensetzung, Dicke und Beschaffenheit der Zunderschicht abhängig, sondern auch vom Inhibitorgehalt; eine Meßgröße wie die Leitfähigkeit, die von der Kinetik dieses Prozesses stark beeinflusst wird, ist für die Überwachung der Säure- und Eisengehalte in betrieblichen Beizsäuren denkbar ungeeignet.

Aus der JP-PS 56 136 982 ist bereits ein Verfahren bekannt, wie man durch dosiertes Nachfüllen von Frischsäure bzw. Regenerat konstanter Konzentration den Säuregehalt im Beizbehälter regulieren kann. Hierbei wird die zugeführte Säure im stöchiometrischen Verhältnis von dem im Beizbad vorhandenen Eisen gebunden. Zwischen dem Gehalt an Eisenionen und der überschüssigen Säure besteht ein linearer Zusammenhang. Ist der Säuregehalt der zugeführten Frischsäure bekannt, läßt sich dieser Zusammenhang durch eine Versuchsreihe mit gestuftem Eisengehalt leicht ermitteln. Die so gewonnene Funktion kann nun in eine der aus der Fachliteratur bekannten Beziehungen zwischen Dichte, Säure- und Eisengehalt eingesetzt werden, so daß man eine mathematische Beziehung zwischen Dichte und Säuregehalt erhält. Diese wird durch eine Temperaturkorrektur der Dichte ergänzt.

Mit Hilfe der auf diese Weise gefundenen Beziehung kann man den Gehalt an freier Säure im Beizbad

aus der dort gemessenen Dichte und Temperatur berechnen, wenn der Säuregehalt der zuströmenden Frischsäure bekannt ist. Das Berechnungsverfahren ist so angelegt, daß auf die Bestimmung des Eisengehaltes verzichtet werden kann. Das Resultat wird verwendet, um die Säurezufuhr zu regulieren, mit dem Ziel, den Gehalt an freier Säure im Beizbehälter möglichst gleich zu halten.

Das Verfahren birgt jedoch den Nachteil, daß nur der letzte, unmittelbar mit Frischsäure oder Regenerat versorgte Beizbehälter direkt überwacht wird. Bekanntlich ändern sich die Säure- und Eisengehalte von Behälter zu Behälter in Bandlaufrichtung in deutlicher Abstufung: Während z.B. bei Schwefelsäurebeizung im ersten Behälter Säuregehalte zwischen 200 und 280 g/l und Eisengehalte zwischen 60 und 100 g/l gefunden werden, bewegt sich der Säuregehalt im letzten Behälter zwischen 250 und 350 g/l bei Eisengehalten zwischen 20 und 60 g/l. Die Gehalte schwanken in Abhängigkeit vom Beizprogramm und Durchsatz schon in den ersten Behältern beträchtlich; die durch eine Änderung der Frischsäurezufuhr im letzten Behälter bewirkte Änderung der Verhältnisse im ersten Behälter ist schwer kontrollierbar. Die Führung des Beizprozesses wird zusätzlich durch das Temperaturgefälle vom letzten, überwachten Behälter zum ersten Behälter, in den das Band einläuft, erschwert.

Bei Schwefelsäurebeizen z.B. die neben Regenerat noch Frischsäure zur Auffüllung von verbrauchter Säure benötigen, d.h. aus zwei Quellen zugleich versorgt werden, bereitet die Vorausberechnung der nachzuführenden Säuremenge Schwierigkeiten; u.a. ist der Einfluß der Reaktionswärme zu berücksichtigen. Die Verhältnisse gestalten sich noch unübersichtlicher, wenn zusätzlich Wasser aufgefüllt wird.

Es hat sich herausgestellt, daß ein Meßverfahren, das auf die Kontrolle des Eisengehaltes verzichtet und überdies nur den mit der Frischsäurezufuhr gekoppelten Behälter überwacht, für die Führung des Beizprozesses in Beizlinien mit häufig wechselndem Programm nicht ausreicht.

Dieser wesentliche Nachteil des vorbekannten Meßverfahrens kann nur dann vermieden werden, wenn es gelingt, ein Verfahren zu finden, das es erlaubt, neben den Säuregehalten auch die Eisengehalte zu ermitteln, und zwar möglichst in allen Behältern und unabhängig vom Säurenachsatz. Die Vorbedingung, daß der Säuregehalt der zugeführten Frischsäure konstant und bekannt sein muß, entfällt dann.

Die JP PS 56 136 982 enthält keine Angaben über die Art der Dichtemessung, so daß auch nicht zu ersehen ist, ob die oben erwähnten Nachteile der Dichtemessung gemäß US-PS 2 927 871 behoben werden können.

Von diesem Stand der Technik ausgehend, liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Meßverfahren zu schaffen, das es ermöglicht, Säure- und Eisengehalte in mehreren Behältern einer Beizlinie unabhängig vom Stofffluß, d.h. unabhängig vom Durchsatz und von der Beschaffenheit des Beizgutes zu bestimmen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß die Beizflüssigkeit des Beizbades vom zwei Gamma-Strahlungen unterschiedlicher Energie durchstrahlt wird und aus den gemessenen Zählraten und bekannten stoffspezifischen und/oder anlagenspezifischen Parametern und Kalibrierwerten in einer Steuer- und Auswerteeinheit die partiellen Dichten gewonnen werden. Es wurde gefunden, daß sich mit einer Kombination aus nur zwei radiometrischen Meßsonden die Zusammensetzung der im wesentlichen aus den drei Komponenten Wasser-Säure-Eisensalz bestehenden Beizflüssigkeit mit einer für industrielle Zwecke hinreichenden Genauigkeit bestimmen läßt.

Bei Durchstrahlung einer Flüssigkeit in einem Rohrstück mit definierter Meßlänge ist die Absorption der Gammastrahlung eine Funktion der Dichte. Zu der Dichte der Beizlösung liefern aber die drei wesentlichen Stoffkomponenten - das Wasser als Lösungsmittel, die freie Säure und das voll dissoziierte Eisensalz - einen von ihrem Anteil in der Beizlösung abhängigen Beitrag. Jeder Stoffanteil absorbiert die Gammastrahlung in einer stofftypischen Weise, gekennzeichnet durch den Massenschwächungskoeffizienten. Die resultierende Intensitätsschwächung verteilt sich somit auf drei, durch das Produkt Massenschwächungskoeffizient mal Dichte (Gehalt pro Volumeneinheit Beizlösung) bestimmte Anteile:

$$I = I_0 \cdot \exp(-L \cdot \eta \cdot r) = I_0 \cdot \exp\left[-L \sum_{i=1}^3 (\eta_i \cdot r_i)\right] \quad (1)$$

Es bedeuten:

I - am Detektor auftreffende Strahlung

I₀ - ungeschwächte Strahlung

η Massenschwächungskoeffizient der Beizlösung

η_i - Massenschwächungskoeffizient des Stoffes i

r - Dichte der Beizlösung

L - durchstrahlte Meßlänge

r_i - partielle Dichte in der Beizlösung

Indizes $i = 1, 2, 3$ bedeuten:

1 - Wasser

5 2 - Säure

3 - Eisensalz

Bei kombinierter Anwendung der beiden Strahlungsquellen ergibt sich aus (1) somit das folgende Gleichungssystem:

$$\left. \begin{aligned} L_x^{-1} \cdot \ln(I_0 I^{-1})_x &= \eta_{x_1} \cdot r_1 + \eta_{x_2} \cdot r_2 + \eta_{x_3} \cdot r_3 \\ L_y^{-1} \cdot \ln(I_0 I^{-1})_y &= \eta_{y_1} \cdot r_1 + \eta_{y_2} \cdot r_2 + \eta_{y_3} \cdot r_3 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

15

Indizes:

x - niederenergetische Strahlung, z.B. ^{241}Am , 60 keV

y - höherenergetische Strahlung, z. B. ^{137}Cs , 660 keV

20 Die linke Seite der Gleichungen (2) enthält das Meßergebnis von der jeweiligen Strahlungsmeßsonde multipliziert mit dem Reziprokwert der Meßlänge L, die rechte Seite mit den partiellen Dichten r_1 , r_2 und r_3 drei Unbekannte.

Es stehen somit zwei Gleichungen (2) mit drei Unbekannten zur Verfügung, aus denen die partielle Dichte r_2 der Säure (der Gehalt an freier Säure) und die partielle Dichte r_3 des Eisensalzes zu bestimmen sind. Um das Gleichungssystem lösen zu können, muß eine weitere Bestimmungsgleichung gefunden werden.

25 Zwischen Dichte der Lösung r und partieller Dichte r_2 der Säure in dem Zweistoffsystem Wasser - Säure besteht bei Konzentrationen, wie sie in Beizen auftreten, ein linearer Zusammenhang:

$$30 \quad r(r_2) = r_0 + m \cdot r_2. \quad (3)$$

Die Größe r_0 entspricht der Dichte der Lösung bei $r_2 = 0$, d.h. der Dichte des Lösungsmittels Wasser. Der Anstieg m der Dichte mit dem Säuregehalt r_2 ist jedoch noch eine Funktion des Eisensalzgehaltes r_3 : Je mehr Eisensalz in der Beizlösung, desto kleiner der Dichtezuwachs mit steigendem Säuregehalt.

35 Dieser Zusammenhang gilt analog für die Dichte einer Eisensalzlösung, die schrittweise mit Säure versetzt wird. Die Linearität des Zusammenhangs bleibt erhalten, solange sich in dem Dreistoffsystem Wasser - Säure - Eisensalz lediglich der Gehalt eines der beiden gelösten Stoffe ändert.

Die obigen Zusammenhänge führen auf die folgende allgemeine Beziehung zwischen Dichte der Beizlösung und den Gehalten der beiden in Lösung befindlichen Stoffe:

$$40 \quad r(r_2, r_3) = k_0 + k_1 r_2 + k_2 r_3 + k_3 \cdot r_2 r_3 \quad (4)$$

k_0, k_1, k_2, k_3 sind Konstanten, die im Versuch ermittelt werden müssen. Sie lassen sich aus einem hinreichend großen Wertebereich von Dichtemessungen und zugehörigen Analysenwerten für Säure und Eisensalz bestimmen.

45 Gleichung (4) liefert über die Identität

$$r = r_1 + r_2 + r_3 \quad (5)$$

50 die gesuchte dritte Bestimmungsgleichung für die partielle Dichte des Wassers in der Beizlösung:

$$r_1 = k_0 + (k_1 - 1) r_2 + (k_2 - 1) r_3 + k_3 \cdot r_2 \cdot r_3 \quad (6)$$

55 Diese, in das Gleichungssystem (2) eingesetzt, führt zu einer quadratischen Gleichung, aus der explizit der Säure- oder alternativ der Eisensalzgehalt errechnet werden kann:

$$r_2 = -\frac{1}{2} \frac{P_2}{P_1} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^2 - \frac{P_3}{P_1}} \quad (7)$$

$$r_3 = \frac{A - a_1 r_2}{a_2 + a_3 r_2}$$

Es bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= [\eta_{x_2} + \eta_{x_1} (k_1 - 1)] & b_1 &= [\eta_{y_2} + \eta_{y_1} (k_1 - 1)] \\ a_2 &= [\eta_{x_3} + \eta_{x_1} (k_2 - 1)] & b_2 &= [\eta_{y_3} + \eta_{y_1} (k_2 - 1)] \\ a_3 &= \eta_{x_1} \cdot k_3 / k_T^\circ & b_3 &= \eta_{y_1} \cdot k_3 / k_T^\circ \\ k_T^\circ &= 1 - (T_{ist} - T_M) \cdot \gamma \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$P_1 = b_1 a_3 - a_1 b_3$$

$$P_2 = b_1 a_2 - a_1 b_2 + A b_3 - B a_3$$

$$P_3 = A b_2 - B a_2$$

$$A = \frac{1}{L_x} \ln \left(\frac{I_{ox}}{I_x} \right) - \eta_{x_1} k_0 \cdot k_T^\circ$$

$$B = \frac{1}{L_y} \ln \left(\frac{I_{oy}}{I_y} \right) - \eta_{y_1} k_0 \cdot k_T^\circ$$

γ = Ausdehnungskoeffizient

Da die Massenschwächungskoeffizienten η unabhängig von der Temperatur sind, ist lediglich der Temperatureinfluß auf die Dichte zu berücksichtigen, was über den Term k_T° in (8) geschieht, unter der Maßgabe, daß die Arbeitstemperatur T_{ist} der Beizen um eine mittlere Temperatur T_M schwankt.

Die Temperaturkorrektur der Dichte setzt eine Messung der Temperatur T_{ist} voraus; diese ist für die Führung des Beizprozesses ohnehin unerlässlich, um bei Schwefelsäurebeizung z.B. die Abscheidung von Monohydrat $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu vermeiden. Man verfügt heute über genaue Angaben, welche Konzentrationslinien in Abhängigkeit von der Beiztemperatur nicht überschritten werden dürfen. Die mit dem Meßverfahren gegebene Möglichkeit, präzise die momentanen Säure- und Eisengehalte zu bestimmen, erlaubt es, den Beizprozeß dicht unterhalb der Sättigungsgrenzen zu führen, ohne ein Auskristallisieren von Eisensalzen befürchten zu müssen.

Das Produktglied mit dem Koeffizienten k_3 in (6) stellt einen Korrekturfaktor dar; es verursacht letztlich den quadratischen Charakter von (2) und deren Lösungen (7).

Bei Messungen an Salzsäurebeizen stellte sich heraus, daß hinreichend genaue Dichtemessungen durchgeführt werden können, wenn (anstelle von (4)) eine lineare Funktion gewählt wird:

$$r(r_2, r_3) = l_0 + l_1 r_2 + l_2 r_3 \quad (9)$$

Mit diesem linearen Ansatz (9) ergibt sich aus (2) folgende Lösung für die Säure- und Eisensalzkonzentration:

$$r_2 = \frac{a_2 B - b_2 A}{a_2 b_1 - a_1 b_2} \quad ; \quad r_3 = \frac{B - b_1 r_2}{b_2} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{L_x} \ln \left(\frac{I_{0x}}{I_x} \right) - \eta_{x_1} \cdot l_0 \cdot k_T^\circ \\ B &= \frac{1}{L_y} \ln \left(\frac{I_{0y}}{I_y} \right) - \eta_{y_1} \cdot l_0 \cdot k_T^\circ \\ a_1 &= [\eta_{x_2} + \eta_{x_1} (l_1 - 1)] ; \quad b_1 = [\eta_{y_2} + \eta_{y_1} (l_1 - 1)] \\ a_2 &= [\eta_{x_3} + \eta_{x_1} (l_2 - 1)] ; \quad b_2 = [\eta_{y_3} + \eta_{y_1} (l_2 - 1)] \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Die in den Gleichungen (8) und (11) enthaltenen Parameter L_x , L_y , I_{0x} und I_{0y} können durch eine Kalibrierung (Eichung) gewonnen werden, wie dies weiter unten beschrieben wird.

Die Massenschwächungskoeffizienten η_{xi} und η_{yi} für die Komponenten der Beizflüssigkeit sind grundsätzlich zwar Materialgrößen, jedoch hängen sie unter Umständen auch wesentlich vom meßtechnischen Umfeld ab.

Zur Erzielung einer ausreichenden Meßgenauigkeit ist es daher zweckmäßig, diese Koeffizienten vor Durchführung der Messungen an der Beizflüssigkeit zu bestimmen. Hierzu können Kalibriermessungen dienen, die im wesentlichen auf der sukzessiven Messung einzelner Stoffkomponenten und ausgewählter Kombinationen solcher Stoffe beruhen.

Ähnlich dem weiter unten im einzelnen beschriebenen Kalibrierverfahren zur Gewinnung der Parameter L_x , L_y , I_{0x} und I_{0y} lassen sich auch die Massenschwächungskoeffizienten aus (2) sukzessive bestimmen, so daß hier eine detaillierte Äußerung entbehrlich ist.

Ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des oben geschilderten Verfahrens wird nun anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine Darstellung der radioaktiven Meßstrecken in einer die Beizflüssigkeit führenden Rohrleitung und

Figur 2 eine schematische Darstellung des Einsatzes von zwei Vorrichtungen gemäß Figur 1 in einer Beisanlage.

Die Beizflüssigkeit, d.h. also die aus den Stoffkomponenten Wasser-Säure-Eisensalz bestehende Flüssigkeit, wird durch eine Rohrleitung 10 in Richtung des Pfeiles X in der Darstellung der Figur 1 von unten nach oben gepumpt. Die Rohrleitung 10 ist dabei so geführt, daß insbesondere das bei der Zunderauflösung möglicherweise entstehende Wasserstoffgas sich nicht stauen und die Messungen verfälschen kann; konstruktiv bedeutet dies, daß die Rohrleitung 10 zumindest in den Rohrleitungsabschnitten 10B...10E an jeder Stelle eine vertikal nach oben gerichtete Komponente besitzt, so daß sich keine Gaspolster im Bereich der radiometrischen Meßstrecken festsetzen können.

Der Eingangsabschnitt 10A der Rohrleitung 10 weist ein Absperrventil 13 auf sowie ein Auslaßventil 13A, der daran anschließende Rohrabschnitt 10B beinhaltet ein Widerstandsthermometer 15 zur Temperaturmessung und führt, rechtwinklig nach oben abgebogen, in die erste radiometrische Meßstrecke 11, die aus einer Strahlungsquelle 11A und einem Szintillationszähler 11B besteht. Die von der Strahlungsquelle 11A, einem ^{137}Cs -Strahler, ausgesandte Gammastrahlung verläuft coaxial zur Längsachse des Rohrabschnittes 10C, der seinerseits um den Winkel α von etwa 45° gegen die Horizontale geneigt ist.

Mit einem weiteren Kniestück 10D verläßt die Rohrleitung 10 diese erste radiometrische Meßstrecke,

ein weiteres gerades Rohrstück 10E, das ebenfalls nach oben geneigt ist, schließt sich an, indem eine zweite radiometrische Meßeinrichtung 12 zugeordnet ist, die von einem ^{241}Am -Strahler gebildet wird. Nach diesen beiden Meßstrecken wird die Rohrleitung 10 schließlich mit einem Endabschnitt 10F weitergeführt, dem ein Absperrventil 16 und ein Einfüllstutzen 14 zugeordnet ist.

- 5 Die verwendeten radioaktiven Sonden sind an sich bekannte Meßgeräte, die im einzelnen nicht erläutert zu werden brauchen. Für die radiometrische Meßsonde 12 kann ein Gerät verwendet werden, das unter der Bezeichnung "LB 379" der Anmelderin im Handel erhältlich ist, für die radiometrische Meßeinrichtung 11A/11B kann ein System "LB 386-1C" der Anmelderin eingesetzt werden.

- 10 Die beiden radiometrischen Meßsonden liefern also an ihren entsprechenden Ausgängen die Zählraten I_x bzw. I_y , aus denen, wie oben ausführlich erläutert, die partiellen Dichten der durchströmenden Beizflüssigkeit gewonnen werden.

- Aus den oben angeführten Gleichungssystemen 7 und 8 bzw. 10 und 11 ist entnehmbar, daß zur Berechnung der partiellen Dichten r_2 und r_3 die Parameter L_x, L_y und I_{ox}, I_{oy} bestimmt werden müssen, also Parameter, die spezifisch sind für die jeweilige Intensität der verwendeten radioaktiven Quellen einerseits
15 als auch für die Geometrie der Meßstrecken andererseits.

- Hier kommt ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Konzeption zum Tragen, nämlich die Möglichkeit einer äußerst einfachen Eichung bzw. Kalibrierung der Vorrichtung nach Fig. 1, indem lediglich zwei Messungen der Zählraten I_x und I_y für zwei verschiedene Stoffe in der Rohrleitung 10 durchgeführt werden müssen. Zweckmäßigerweise können als "Stoffe" hierbei Luft und Wasser als "Kalibriersubstanzen"
20 gewählt werden. In der Praxis sieht dies so aus, daß eine erste Messung bei leerer (d.h. luftgefüllter) Rohrleitung 10 durchgeführt wird, woraus die Zählraten I_x (Luft) bzw. I_y (Luft) gewonnen werden. In einer zweiten Eichmessung wird dann die Rohrleitung 10 über den Füllstutzen 14 mit Wasser gefüllt (bei geschlossenem Ventil 13 und 13A) und eine erneute Messung durchgeführt, woraus sich dann die beiden Zählraten I_x (Wasser) und I_y (Wasser) ergeben.

- 25 Somit stehen also aufgrund der beiden Kalibriermessungen vier Zählraten-Meßwerte zur Verfügung, aus denen dann gemäß Gleichung (2) die gewünschten Konstanten I_{ox}, I_{oy}, L_x und L_y wie folgt auf einfache Weise bestimmt werden können:

$$\left. \begin{aligned} I_{ox} &= I_x (\text{Luft}) \\ I_{oy} &= I_y (\text{Luft}) \\ L_x &= -\frac{1}{\eta_{x_1} r_1} \ln [I_x (\text{Wasser}) / I_{ox}] \\ L_y &= -\frac{1}{\eta_{x_2} r_1} \ln [I_y (\text{Wasser}) / I_{oy}] \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Auf vergleichbare Weise lassen sich, wie oben schon erwähnt, auch die Massenschwächungskoeffizienten η_{xi} und η_{yi} ermitteln.

- 45 Mit den so ermittelten Werten sind sämtliche Konstanten aus (8) bzw. (11) berechenbar und somit auch die partiellen Dichten r_2 und r_3 aus den zugehörigen Gleichungen (7) bzw. (10).

Mit dieser Kalibrierung, die die erfindungsgemäße Konzeption ermöglicht, ist eine einfache und sichere Handhabung der erfindungsgemäßen Vorrichtung gewährleistet.

- In Fig. 2 wird gezeigt, wie die erfindungsgemäße radiometrische Meßeinrichtung zur Bestimmung der Partialdichten in eine Beizanlage integriert wird. Hierbei sind die radiometrischen Meßstrecken 11 und 12 und die zugehörigen Ventile 13A und 14 schematisch innerhalb eines strichpunktierten Feldes F.G dargestellt. Am unteren Ende der Darstellung der Fig. 2 sind die über Pumpen 26 miteinander verbundenen Vorratsbehälter 20, 21, 22 der jeweiligen Beizbäder dargestellt, die von einem Aufbereitungsbehälter 24 versorgt werden. Der Aufbereitungsbehälter 24 erhält (ebenfalls über Pumpen 26 und Durchflußmesser 27) saures Wasser, Frischsäure und aufbereitete Säure, so daß sich im Aufbereitungsbehälter 24 ein erstes
55 Gemisch aus den Stoffen einstellt, deren partielle Dichten bestimmt werden sollen. Diese Mischung wird über einen Dampf-Wärmetauscher in einer Ringleitung erhitzt. Die erste radiometrische Dichtemeßvorrichtung F befindet sich zwischen den beiden Absperrventilen 13, 16 im Nebenschluß dieses Heizkreislaufes, wobei über eine Drosselklappe 29 das Strömungsverhältnis eingestellt werden kann.

Eine zweite Dichtemeßvorrichtung G befindet sich in einem separaten Kreislauf (Rohrleitung 10) zum Arbeitsbehälter 20.

Durch gestrichelte Linien in der Fig. 2 sind Signalleitungen angedeutet, die die gemessenen Zählraten I_x und I_y , die mit Temperaturfühlern 28 jeweils ermittelte Temperatur der Heizflüssigkeit und die von den Durchflußmessern 27 gemeldete Durchflußmenge an jeweils eine Steuer- und Auswerteeinheit 25 melden, in der dann die oben beschriebene Berechnung der partiellen Dichten r_2 und r_3 durchgeführt wird.

Zweckmäßigerweise können mehrere dieser Steuer- und Auswerteeinheiten 25 zusammengefaßt werden, wobei dann diese beispielsweise die für die Frischsäurezufuhr bestimmte Pumpe 26 steuern, um die aktuelle, d.h. kontinuierlich gemessene Zusammensetzung der Heizflüssigkeit den aktuellen Bedürfnissen des jeweils verarbeiteten Produktes anzupassen.

Ansprüche

1. Verfahren zu Messung und Überwachung der partiellen Dichte von Metall und Säure in Heizbädern, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizflüssigkeit des Heizbades von zwei Gamma-Strahlungen (x,y) unterschiedlicher Energie durchstrahlt wird und aus den gemessenen Zählraten (I_x , I_y) und bekannten stoffspezifischen und/oder anlagenspezifischen Parametern und Kalibrierwerten in einer Steuer- und Auswerteeinheit (25) die partiellen Dichten (r_2 , r_3) gewonnen werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswertung der Zählraten (I_x , I_y) nach folgenden Gleichungen durchgeführt wird:

$$r_2 = -\frac{1}{2} \frac{P_2}{P_1} + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^2 - \frac{P_3}{P_1}}$$

$$r_3 = \frac{A - a_1 r_2}{a_2 + a_3 r_2}$$

Es bedeuten:

$$a_1 = [\eta_{x_2} + \eta_{x_1} (k_1 - 1)] \quad ; \quad b_1 = [\eta_{y_2} + \eta_{y_1} (k_1 - 1)]$$

$$a_2 = [\eta_{x_3} + (k_2 - 1) \eta_{x_1}] \quad ; \quad b_2 = [\eta_{y_3} + (k_2 - 1) \eta_{y_1}]$$

$$a_3 = \eta_{x_1} \cdot k_3 / k_T^0 \quad b_3 = \eta_{y_1} \cdot k_3 / k_T^0$$

$$k_T^0 = 1 - (T_{ist} - T_M) \cdot \gamma$$

$$P_1 = b_1 a_3 - a_1 b_3$$

$$P_2 = b_1 a_2 - a_1 b_2 + A b_3 - B a_3$$

$$P_3 = A b_2 - B a_2$$

$$A = \frac{1}{L_x} \ln \left(\frac{I_{0x}}{I_x} \right) - \eta_{x_1} \cdot k_0 \cdot k_T^0$$

$$B = \frac{1}{L_y} \ln \left(\frac{I_{0y}}{I_y} \right) - \eta_{y_1} \cdot k_0 \cdot k_T^0$$

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswertung der Zählraten (I_x, I_y) nach folgenden Gleichungen durchgeführt wird:

$$r_2 = \frac{a_2 B - b_2 A}{a_2 b_1 - a_1 b_2}$$

$$r_3 = \frac{B - b_1 r_2}{b_2}$$

Es bedeuten:

$$A = \frac{1}{L_x} \ln \left(\frac{I_{0x}}{I_x} \right) - \eta_{x_1} \cdot l_0 \cdot k_T^0$$

$$B = \frac{1}{L_y} \ln \left(\frac{I_{0y}}{I_y} \right) - \eta_{y_1} \cdot l_0 \cdot k_T^0$$

$$a_1 = [\eta_{x_2} + \eta_{x_1} (L_1 - 1)] ; \quad b_1 = [\eta_{y_2} + \eta_{y_1} (L_1 - 1)]$$

$$a_2 = [\eta_{x_3} + \eta_{x_1} (L_2 - 1)] ; \quad b_2 = [\eta_{y_3} + \eta_{y_1} (L_2 - 1)]$$

4. Verfahren nach Patentanspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die anlagenspezifischen Parameter, nämlich die Zählraten I_{0x} , I_{0y} der ungeschwächten Gammastrahlungen (x,y) und die zugehörigen durchstrahlten Meßlängen (L_x , L_y) durch zwei Kalibrierungsmessungen ermittelt werden, bei denen andere Stoffe als die zu überwachende Beizflüssigkeit durchstrahlt werden.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß einer dieser Stoffe Luft ist.

6. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß einer dieser Stoffe Wasser ist.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß eine die Beizflüssigkeit (oder die Kalibrierstoffe) führende Rohrleitung (10) zwei Meßstellen durchquert, an denen sie im Strahlengang zweier Gammastrahler liegt.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohrabschnitt (10C) coaxial zur Strahlrichtung eines ^{137}Cs -Strahlers liegt.

9. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohrabschnitt (10E) senkrecht zur Strahlrichtung eines ^{241}Am -Strahlers (12) liegt.

10. Vorrichtung nach Anspruch 7-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Längsachse (10) zumindest in ihren durchstrahlten Abschnitten (10B-10E) an jeder Stelle eine vertikale Richtungskomponente aufweist, und daß die Einspeisung der Beizflüssigkeit am untersten Abschnitt (10A) der Rohrleitung (10) erfolgt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 8 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Längsachse des vom ^{137}Cs -Strahler (11A) beaufschlagten Rohrabschnittes (10C) um einen Winkel α von etwa 45° nach oben geneigt ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 7-11, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrleitung (10) mit einem der Vorratsbehälter (20...22) und dem Aufbereitungsbehälter (24) der Beizflüssigkeit verbindbar ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrleitung (10) mittels Absperrventilen (13,16) parallel zu einer Ringleitung schaltbar ist, die die Beizflüssigkeit führt, und daß der Durchfluß durch die Rohrleitung (10) über eine Drosselklappe (29) in der Ringleitung steuerbar ist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 7-9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zählraten (I_x, I_y) der beiden Gamma-Strahler (11,12) und der Meßwert eines Temperaturfühlers (15,28) der Steuer- und Auswerteeinheit (25) zugeführt werden.

15. Vorrichtung nach Anspruch 7-14, dadurch gekennzeichnet, daß jedem der Vorratsbehälter (20...22) und dem Aufbereitungsbehälter (24) jeweils eine Vorrichtung (F,G) zugeordnet ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

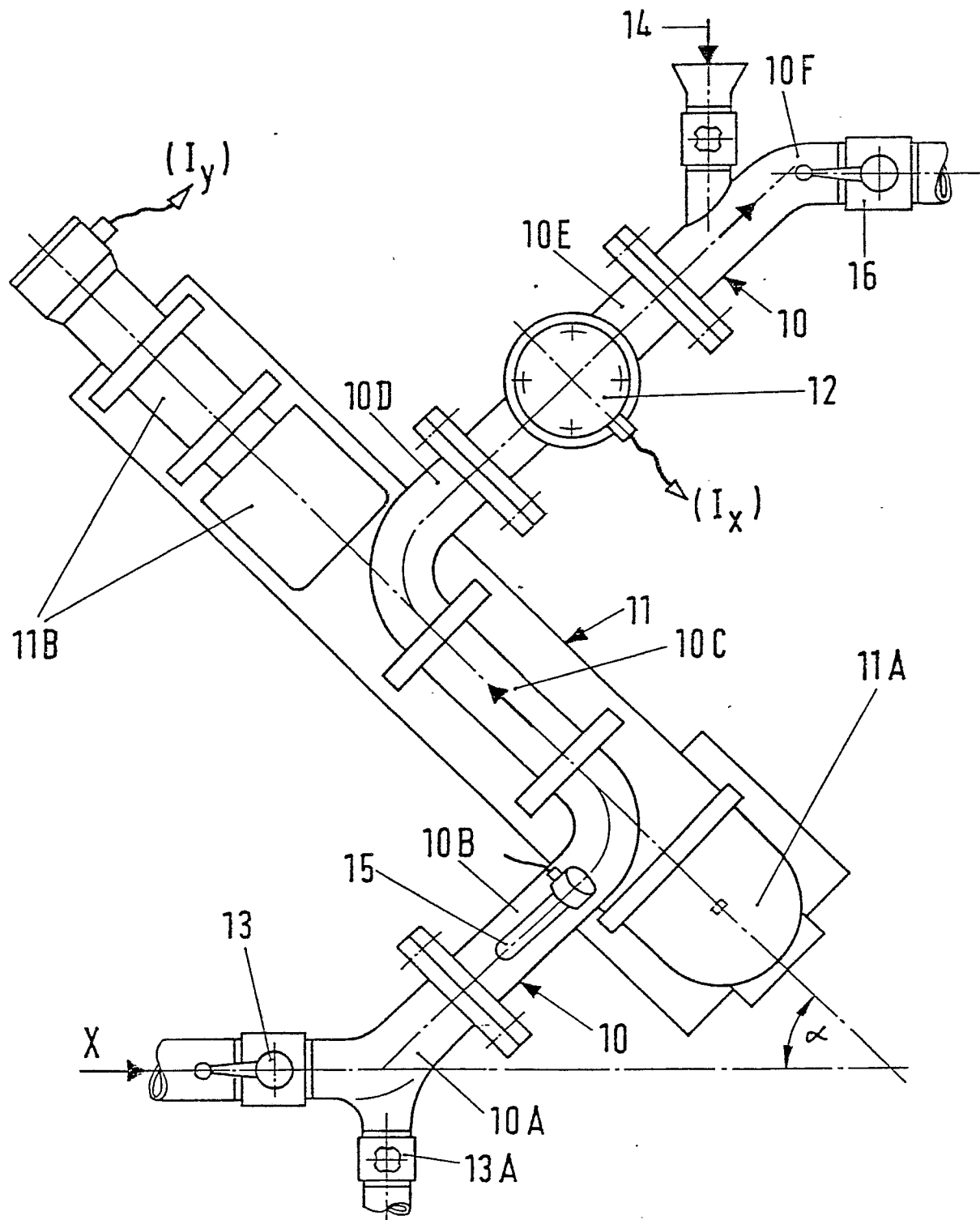


FIG. 1

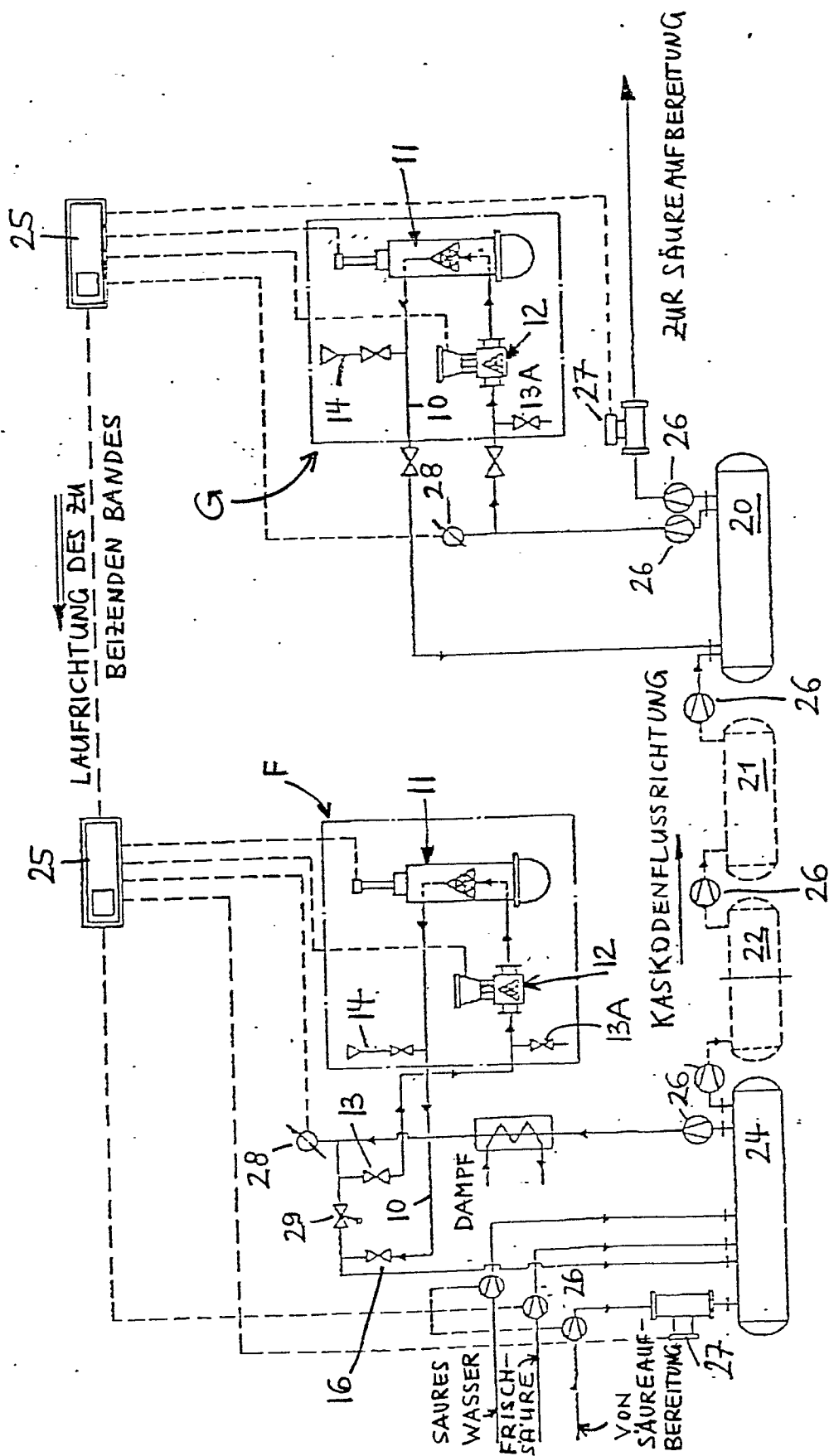


FIG. 2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	DE-A-2 001 513 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Anspruch 1; Seite 1, Zeile 1 - Seite 4 *	1	C 23 G 1/02 G 01 N 23/12
Y	US-A-3 074 277 (U.T. HILL) * Anspruch 1 *	1	
A	GB-A-1 421 755 (BRITISH STEEL CORP.) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 25-35 *	1,8,9	
A	MEASUREMENT AND CONTROL, Band 10, Nr. 3, März 1977, Seiten 83-87; D.R. CARLSON: "Level and density measurement using non-contact nuclear gauges" * Seite 86, Absatz 3.1; Figur 8 *	7	
A	STAHL U. EISEN, Band 85, Nr. 21, 21. Oktober 1965, Seiten 1335-1340; F. OEHME et al.: "Die kontinuierliche und automatische Bestimmung der Zusammensetzung von Beizbädern"		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-10-1988	Prüfer DE ANNA P.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	