



(11) **EP 2 423 627 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.02.2012 Patentblatt 2012/09

(51) Int Cl.:
F27B 17/02 ^(2006.01) **G01N 33/18** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10174403.5**

(22) Anmeldetag: **27.08.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME RS

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Heuckeroth, Christian**
50181 Bedburg-Kaster (DE)
• **Kreutzer, Rudolf**
40764 Langenfeld (DE)
• **Kawulycz, Peter**
51375 Leverkusen (DE)

(54) **Hochtemperaturofen, Verwendung einer Spinell-Keramik und Verfahren zur Durchführung von T(O)C Messungen von Proben**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung einer Probe, der einen Verdampfungsraum begrenzendes Ofengehäuse aufweist, das eine Probenöffnung zum Eintropfen der Probe aufweist. Erfindungsgemäß ist das Ofengehäuse an einer zum Verdampfungsraum weisenden Innenseite mit einer Spinell-Keramik ausgekleidet. Durch die Spinell-Keramik ist der Verdampfungsraum durch ein Material ausgekleidet, das besonders hohe Temperaturen innerhalb des Verdampfungsraums und somit eine möglichst vollständige Verbrennung ermöglicht und gleich-

zeitig sehr temperaturwechselbeständig ist. Dies ermöglicht es im Wesentlichen bei Betriebstemperatur den Verdampfungsraum mit einer Spülflüssigkeit zu reinigen und abgelagerte Salze, insbesondere rekristallisierte anorganische Salze aus dem Verdampfungsraum in der Spülflüssigkeit gelöst oder ungelöst zu entfernen. Eine Alterung des Hochtemperaturofens durch abgelagerte Salze kann dadurch vermieden oder zumindest deutlich verzögert werden.

EP 2 423 627 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hochtemperaturofen, mit dessen Hilfe T(O)C-Messungen von Proben durchgeführt werden können, um insbesondere gemäß DIN EN 1484 den Anteil oxidierbaren Kohlenstoffs eines Abwassers bestimmen zu können. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine hierfür geeignete Verwendung einer Spinell-Keramik sowie ein Verfahren zur Durchführung von T(O)C-Messungen von Proben.

[0002] Insbesondere in der Wasser- und Abwasseranalytik wird gemäß DIN EN 1484 der Anteil oxidierbaren Kohlenstoffs eines Abwassers bestimmt, indem der TOC-Wert (engl.: total organic carbon) ermittelt wird, wobei der gemessene Kohlenstoffanteil je nach Probe nicht notwendigerweise organisch gebunden vorliegen muss ("T(O)C-Wert"). Hierzu wird in einem Hochtemperaturofen eine insbesondere flüssige Probe in einen Verdampfungsraum eingetropft und im Wesentlichen vollständig oxidiert, so dass der gesamte Kohlenstoff als CO₂ vorliegt. Die Konzentration des entstandenen CO₂ kann mit einem NDIR (Non-Dispersive Infrarotdetektor) über die Zeit ermittelt werden. Das resultierende Integral aus der CO₂-Konzentration über die Zeit ist proportional zu dem aus der Probe freigesetzten Kohlenstoff. Für die Oxidation der Probe wird der Hochtemperaturreaktor auf Temperaturen von ca. 700°C bis 1000°C geheizt. Hierzu ist der Verdampfungsraum des Hochtemperaturreaktors mit einer entsprechend temperaturfesten Oxid-Keramik, z. B. Al₂O₃, ausgekleidet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich nach einiger Zeit Salze ablagern, welche die T(O)C-Messung beeinträchtigen, so dass der durch die Salzablagerungen gealterte Hochtemperaturofen in bestimmten Wartungsintervallen langsam abgekühlt und von Hand gereinigt werden muss, bevor der Hochtemperaturreaktor wieder langsam auf die Betriebstemperatur erwärmt werden kann.

[0003] Es ist die Aufgabe der Erfindung Maßnahmen anzugeben, die eine Reduktion des Ausmaßes von Alterungseffekten eines Hochtemperaturofens zur T(O)C-Messung ermöglichen.

[0004] Die Lösung der Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch einen Hochtemperaturofen mit den Merkmalen des Anspruch 1, eine Verwendung mit den Merkmalen des Anspruchs 10 sowie ein Verfahren zur Durchführung von T(O)C-Messungen von Proben mit den Merkmalen des Anspruchs 11. Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0005] Der erfindungsgemäße Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung einer Probe weist ein einen Verdampfungsraum begrenzendes Ofengehäuse auf, das eine Probenöffnung zum Eintropfen der Probe aufweist. Erfindungsgemäß ist das Ofengehäuse an einer zum Verdampfungsraum weisenden Innenseite mit einer Spinell-Keramik ausgekleidet. Als Verdampfungsraum wird das gesamte Volumen bezeichnet, das durch das Ofengehäuse begrenzt wird.

[0006] Durch die Spinell-Keramik ist der Verdamp-

fungsraum durch ein Material ausgekleidet, das besonders hohe Temperaturen innerhalb des Verdampfungsraums und somit eine möglichst vollständige Verbrennung ermöglicht und gleichzeitig sehr temperaturwechselbeständig ist. Dies ermöglicht es im Wesentlichen bei Betriebstemperatur den Verdampfungsraum mit einer Spülflüssigkeit zu reinigen und abgelagerte Salze, insbesondere rekristallisierte anorganische Salze aus dem Verdampfungsraum in der Spülflüssigkeit gelöst oder ungelöst zu entfernen. Eine Alterung des Hochtemperaturofens durch abgelagerte Salze kann dadurch vermieden oder zumindest deutlich verzögert werden, wodurch die Betriebskosten über die Lebensdauer des Hochtemperaturofens reduziert sind. Eine Reinigung von Hand ist nicht erforderlich. Insbesondere kann eine Reinigung des auf Betriebstemperatur verbleibenden Hochtemperaturofens zwischen zwei Messungen vorgesehen werden, ohne dass die insbesondere kontinuierliche T(O)C-Messung von Proben dadurch wesentlich verzögert wird. Eine Beschädigung der Spinell-Keramik durch die auftretende Spülflüssigkeit kann aufgrund der hohen Temperaturwechselbeständigkeit vermieden werden, so dass Mikrorisse und Materialermüdungen der Spinell-Keramik beim Spülen im Wesentlichen vermieden sind. Ferner ist eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit, insbesondere bei alkalihaltigen Schlacken, erreicht, so dass der Einsatzbereich des Hochtemperaturofens auf eine Vielzahl unterschiedlicher, beispielsweise besonders alkalihaltiger, Proben erweitert werden kann. Weiterhin reagiert die Spinell-Keramik mit Wasser nicht sauer, wohingegen beispielsweise eine Al₂O₃-SiO₂-Keramik als herkömmliche Keramik mit Wasser sauer reagiert. Erfindungsgemäß kann daher das Auftreten von zusätzlicher Säure vermieden werden, was insbesondere die Analytik entlastet. Gleichzeitig kann die Messgenauigkeit verbessert werden, da nachfolgende Messungen durch abgelagerte Salze nicht beeinträchtigt werden. Dies ermöglicht eine schnelle und genaue online-T(O)C-Messung insbesondere von Abwässern, wie sie beispielsweise beim Betrieb chemischer Anlagen entstehen. Die Eigenschaften der Spinell-Keramik können je nach Anwendungsfall angepasst werden, indem bei der Herstellung verschiedene Pulver mit verschiedenen Zusätzen verwendet werden. Ferner können für die Spinell-Keramik unterschiedliche Korngrößen und/oder Korngrößenverteilungen eingestellt werden. Darüber hinaus können insbesondere je nach Mischungsverhältnis der Einsatzstoffe und/oder Temperaturverläufen beim Brennprozess verschiedenen aktivierte und/oder nicht-aktivierte Phasen mit entsprechenden vorgesehenen Zusammensetzungsanteilen vorgesehen werden.

[0007] Unter einer Spinell-Keramik wird insbesondere ein Keramikmaterial verstanden, das die Struktur eines Spinells aufweist. Eine Keramik ist dabei ein Material, das insbesondere durch Glühen beziehungsweise Brennen von feinkörnigem, anorganischem Material bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise in einem Bereich von $\geq 900^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 1500^{\circ}\text{C}$, gesintert wurde. Keramiken

weisen dabei oftmals bevorzugte Eigenschaften mit Bezug auf Temperaturbeständigkeit, Härte, elektrische Isolation, chemische Beständigkeit, et cetera auf. Eine Spinellstruktur ist eine kubische Struktur, die durch eine Verbindung des allgemeinen Typs AB_2X_4 gebildet sein kann, wobei A und B insbesondere metallische Elemente sind. Dabei kann A ein zweiwertiges Metallkation, B ein dreiwertiges Metallkation und X ein Oxid sein. Beispiele für die zweiwertigen Kationen sind Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , wohingegen die dreiwertigen Kationen insbesondere gebildet sein können durch Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} . Zwischen den Kationen besteht dabei in weiten Grenzen eine Austauschbarkeit. Spezielle Spinelle, die erfindungsgemäß geeignet sein können, umfassen insbesondere das gewöhnliche Spinell ($MgAl_2O_4$), Zinkspinell ($ZnAl_2O_4$), Eisenspinell (Fe , Mg) (Al , Fe) O_4 , Chromspinell (Fe , Mg) (Al , Cr , Fe) $_2O_4$ oder Nickelspinell ($NiAl_2O_4$). Die erfindungsgemäße Spinell-Keramik umfasst dabei Materialien wie oben beschrieben, sowie Materialien, die als Mischspinelle Substitutionsmischkristalle aufweisen, als auch Kristalle mit Defektstellen. Darüber hinaus kann die Zusammensetzung in weiten Grenzen schwanken. Mit Bezug auf das gewöhnliche Spinell beispielsweise sind stöchiometrische $MgAl_2O_4$ -Spinelle ebenso von der Erfindung umfasst wie etwa MgO -reiche beziehungsweise Al_2O_3 -reiche Spinelle.

[0008] Insbesondere weist das Ofengehäuse mindestens eine Spülöffnung zum Einleiten einer Spülflüssigkeit auf. Die Spülöffnung kann insbesondere von der Probenöffnung verschieden sein, so dass die Spülflüssigkeit nicht den Weg der Probe kontaminieren und gegebenenfalls eine nachfolgende Messung verfälschen kann. Beispielsweise ist die Spülöffnung im Wesentlichen vertikal ausgerichtet, so dass die Spülflüssigkeit in Schwerkraft-richtung über die zum Verdampfungsraum weisende Oberfläche der Spinell-Keramik herunterrieseln kann, um den Hochtemperaturofen zu reinigen. Vorzugsweise ist die mindestens eine Spülöffnung im Wesentlichen horizontal ausgerichtet, so dass die Spülflüssigkeit an der Begrenzung des Verdampfungsraums über die zum Verdampfungsraum weisende Seite der Spinell-Keramik entlanglaufen kann. Die Spülflüssigkeit kann zusammen mit den ausgewaschenen Salzen, die in der Spülflüssigkeit gelöst oder ungelöst vorliegen können, insbesondere über einen in Schwerkraft-richtung unteren Abfluss ausgetragen werden. Im Verdampfungsraum verbleibende Spülflüssigkeit kann verdampft werden und vergleichbar zu einer Probenmessung aus dem Verdampfungsraum ausgetragen werden. Als Spülflüssigkeit kann Wasser verwendet werden. Es ist aber auch möglich ein organisches, insbesondere kohlenstoffhaltiges, Lösungsmittel als Spülflüssigkeit zu verwenden. Durch die sowieso vorgesehene CO_2 -Messung kann festgestellt werden, wann die Spülflüssigkeit vollständig verdampft und aus dem Verdampfungsraum entfernt ist.

[0009] Vorzugsweise ist die Spülöffnung mit mindestens einer Einspritzdüse zum Einleiten eines Aerosol-

Nebels aus Spülflüssigkeit verbunden, wobei die mindestens eine Einspritzdüse eine im Wesentlichen horizontal ausgerichtete Einleitrichtung aufweist. Die Spülflüssigkeit kann dadurch als Nebel oder Dampf eingeleitet werden und bei einem entsprechenden Druck gegen den der Spülöffnung jeweils gegenüberliegenden Bereich der Spinell-Keramik gesprüht werden. Die Spülflüssigkeit kann durch den dadurch erreichbaren Aufpralldruck an der Spinell-Keramik festgebackene Salze leichter ablösen. Besonders bevorzugt ist eine Vielzahl von Spülöffnungen auf einer im Wesentlichen gemeinsamen vertikalen Höhe in Umfangsrichtung vorzugsweise gleichmäßig verteilt.

[0010] Besonders bevorzugt umfasst die Spinell-Keramik wenigstens einen Zusatzstoff, der ausgewählt ist aus Verflüssigern, Keramikfasern oder weiteren anorganischen Füllstoffen. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn der wenigstens eine Zusatzstoff in der Keramik fein dispergiert beziehungsweise verteilt ist. Auf diese Weise kann eine Anpassung an besondere Anforderungen der Spinell-Keramik realisiert werden.

[0011] Die Zugabe eines Verflüssigers, auch Wasser-reduzierer, Superplastifizierer oder Dispergiermittel genannt, reduziert den Anmachwasserbedarf deutlich. Aufgrund der Dispergierung können alle Körner trotz eines geringeren Wassergehalts homogen von allen Seiten benetzt werden. Durch den gezielten Einsatz von Keramikfasern kann die Keramik beispielsweise mit Bezug auf Temperaturwechselbeständigkeit oder Oberflächenbeschaffenheit optimiert und an die gewünschten Anforderungen angepasst werden.

[0012] Es ist ferner bevorzugt, wenn die Spinell-Keramik eine diskontinuierliche Korngrößenverteilung aufweist. Dadurch wird die Temperaturwechselbeständigkeit beziehungsweise das Thermoschockverhalten noch weiter verbessert. Die Temperaturwechselbeständigkeit ist insbesondere für ein Spülen des Ofens von Bedeutung. Eine diskontinuierliche Korngrößenverteilung im Rahmen der Erfindung bedeutet, dass die Korngrößenverteilung eine Lücke in einem bestimmten Korngrößenbereich aufweist. Beispielsweise kann die Spinell-Keramik 60-65Masse-% Grobkorn und 35-40Masse-% Feinkorn aufweisen, wobei das Feinkorn Korngrößen in einem Bereich von $\geq 1 \mu m$ bis $\leq 74 \mu m$ und das Grobkorn Korngrößen in einem Bereich von $\geq 74 \mu m$ bis $\leq 700 \mu m$ umfassen kann.

[0013] Insbesondere weist die Spinell-Keramik Poren auf, die eine Größe in einem Bereich von $\leq 10 \mu m$ aufweisen. Derartig kleine Poren verbessern die Temperaturwechselbeständigkeit noch weiter und führen bei einer dennoch auftretenden Rissbildung zu einem Runden der Risspitze, was an der entsprechenden Stelle zu geringeren Spannung führt. Dabei können die Poren insbesondere eine Größe von $\geq 0,1 \mu m$ bis $\leq 10 \mu m$ aufweisen. Mit Bezug auf die Poren ist ferner vorteilhaft, wenn die offene Porosität einen Wert in einem Bereich von $\geq 10 \text{ Vol.-%}$ bis $\leq 30 \text{ Vol.-%}$ aufweist. Dabei ist die offene Porosität des Materials die Summe der Hohlräu-

me, die untereinander und mit der Umgebung in Verbindung stehen, und wird auch als Nutzporosität bezeichnet. Dadurch wird eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit bei gleichzeitig ausreichender Stabilität erreicht.

[0014] Insbesondere ist die Spinell-Keramik als im Wesentlichen iso-statisch gepresstes Formteil hergestellt oder durch ein Plasmabeschichtungsverfahren hergestellt ist. Es ist möglich die Spinell-Keramik mit Hilfe des Plasmabeschichtungsverfahrens vergleichbar zu einem Rapid Prototyping Verfahren in mehreren Schichten auf ein Substrat aufzubringen. Dies ermöglicht es die Spinell-Keramik auf ein Trägermaterial aufzubringen, das leichter verbaut werden kann, um den Verdampfungsraum auszukleiden. Erforderlichenfalls können mehrere Spinell-Keramik-Schichten übereinander vorgesehen werden, so dass bei einer Revision eine oder mehrere der oberen Schichten von einer darunterliegenden Schicht abgetrennt werden können, um eine einheitliche unverbrauchte Oberfläche bereitstellen zu können.

[0015] Insbesondere weisen die unterschiedlichen Schichten eine unterschiedliche Zusammensetzung und/oder Korngrößenverteilung auf. Dadurch kann beispielsweise in unteren Schichten für eine ausreichende Stabilität gesorgt werden, wohingegen die oberen Schichten an die Messaufgabe angepasst werden. Insgesamt ist so eine noch bessere Anpassung der Spinell-Keramik an die Messaufgaben möglich.

[0016] Das Dampf/CO₂-Gemisch, das aus der flüssigen zu messenden Probe durch Verdampfen und Oxidation erhalten wird, wird in der Regel direkt über eine Auslassöffnung, die sich an dem Ofengehäuse befindet, das den Verdampfungsraum begrenzt, zu dem NDIR (Non-Dispersive Infrarotdetektor) geleitet, über den die Konzentration des entstandenen Kohlendioxids ermittelt wird. Durch das spontane Verdampfen der zu messenden Probe entstehen am Detektor pulsierende Messsignale. Dies korreliert mit der Eintropfungsfrequenz des Messgutes am Ofeneingang. Die aus der Probe entstehende CO₂-Menge strömt somit frequentiell, pulsierend am NDIR Detektor vorbei. Der Detektor ermittelt dementsprechend nicht konstante sondern stark schwankende Messwerte, worunter die Messgenauigkeit des Messsystems leiden kann. Um konstantere Messsignale zu erhalten, kann der erfindungsgemäße Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung dahingehend modifiziert sein, dass das Dampf/CO₂-Gemisch durch konstruktive Elemente auf dem Weg innerhalb des Verdampfungsraumes zur Auslassöffnung umgelenkt wird. Die konstruktiven Elemente können sich unbefestigt im Verdampfungsraum befinden, indem sie sich gegenseitig berühren. Alternativ können die konstruktiven Elemente durch horizontale und/oder vertikale Erhebungen variabel im Verdampfungsraum des Hochtemperatur-Ofens angebracht werden. Die konstruktiven Elemente können an der Innenwand des Verdampfungsraumes befestigt sein. Alternativ können die konstruktiven Elemente auch untereinander befestigt sein. Dabei können unterschiedliche konstruktive Elemente miteinander kombiniert wer-

den. Es können auch befestigte und unbefestigte konstruktive Elemente miteinander kombiniert werden, sowohl wenn sie von gleicher als auch von unterschiedlicher Form sind. Die durch die konstruktiven Elemente erzeugten untereinander verbundenen Hohlräume wirken als Puffervolumina. Dadurch werden die Druckschwankungen auf dem Weg innerhalb vom Verdampfungsraum über die Auslassöffnung zum NDIR kompensiert. Die konstruktiven Elemente können z.B. dreidimensionale Körper sein, wie z.B. Kugeln, Quader, Ringe, Kegel oder Zylinder oder auch jegliche anders geformte dreidimensionale Körper. Es können auch andere konstruktive Elemente wie gerade oder gebogene Platten, Streben oder andere flache Elemente verwendet werden. Die konstruktiven Elemente können aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Bevorzugt bestehen die konstruktiven Elemente aus Spinell-Keramik oder sind mit dieser beschichtet. Besonders bevorzugt bestehen die konstruktiven Elemente aus bzw. sind beschichtet mit derselben Spinell-Keramik, wie sie zur Auskleidung des Verdampfungsraums des Hochtemperaturofens zur T(O)C-Messung eingesetzt wird. Ein weiterer Effekt dieser konstruktiven Veränderung ist, dass durch das Umlenken des Dampf/CO₂-Gemisches nicht verdampfbare Bestandteile, in der Regel anorganische Salze, die bei der Oxidation der Probe entstehen oder in der Probe enthalten sind, bevorzugt im Verdampfungsraum festgehalten werden und nicht zur Auslassöffnung und weiter bis zum NDIR gelangen. Dadurch werden Wartungsintervalle der gesamten Analysenvorrichtung zusätzlich vergrößert und damit die Betriebskosten gesenkt.

[0017] Die Erfindung betrifft ferner eine Verwendung einer Spinell-Keramik zum Auskleiden eines Verdampfungsraums eines Hochtemperaturofens zur T(O)C-Messung einer Probe, wobei der Hochtemperaturofen insbesondere wie vorstehend beschrieben aus- und weitergebildet ist. Die Spinell-Keramik ist vorzugsweise wie vorstehend anhand des Hochtemperaturofens beschrieben ausund weitergebildet. Durch die Spinell-Keramik ist der Verdampfungsraum durch ein Material ausgekleidet, das besonders hohe Temperaturen innerhalb des Verdampfungsraums und somit eine möglichst vollständige Verbrennung ermöglicht und gleichzeitig sehr temperaturwechselbeständig ist. Dies ermöglicht es im Wesentlichen bei Betriebstemperatur den Verdampfungsraum mit einer Spülflüssigkeit zu reinigen und abgelagerte Salze, insbesondere rekristallisierte anorganische Salze aus dem Verdampfungsraum in der Spülflüssigkeit gelöst oder ungelöst zu entfernen. Eine Alterung des Hochtemperaturofens durch abgelagerte Salze kann dadurch vermieden oder zumindest deutlich verzögert werden. Hierbei wird die Erkenntnis ausgenutzt, dass eine Spinell-Keramik nicht nur beim Umgang mit flüssigen Metallschmelzen oder Metallschlacken, beispielsweise als Gießform, gut einsetzbar ist, sondern auch bei Analytikgeräten, wie beispielsweise bei der T(O)C-Messung, wobei es hierbei nicht so sehr auf die ansonsten im Vordergrund stehende Temperaturformbeständigkeit sondern

auf die Temperaturwechselbeständigkeit ankommt.

[0018] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Durchführung von T(O)C-Messungen von Proben, bei dem ein Bereitstellen eines Hochtemperaturofens erfolgt, wobei der Hochtemperaturofen einen mit einer Spinell-Keramik ausgekleideten Verdampfungsraum aufweist. Der Hochtemperaturofen ist insbesondere wie vorstehend beschrieben aus- und weitergebildet. Ferner erfolgt ein Aufheizen des Verdampfungsraums auf Betriebstemperatur und ein Einleiten einer Probe in den Verdampfungsraum. Zusätzlich erfolgt ein Verdampfen und/oder Oxidieren der Probe in dem Verdampfungsraum und ein Messen der entstandenen CO₂-Menge. Erfindungsgemäß erfolgt ein Einleiten einer Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum im Wesentlichen bei Betriebstemperatur zur Entfernung von innerhalb des Verdampfungsraums rekristallisierten anorganischen Salzen aus der Probe. Das Verfahren kann insbesondere wie vorstehend anhand des Hochtemperaturofens beschrieben aus- und weitergebildet sein. Durch die Spinell-Keramik ist der Verdampfungsraum durch ein Material ausgekleidet, das besonders hohe Temperaturen innerhalb des Verdampfungsraums und somit eine möglichst vollständige Verbrennung ermöglicht und gleichzeitig sehr temperaturwechselbeständig ist. Dies ermöglicht es im Wesentlichen bei Betriebstemperatur den Verdampfungsraum mit einer Spülflüssigkeit zu reinigen und abgelagerte Salze, insbesondere rekristallisierte anorganische Salze aus dem Verdampfungsraum in der Spülflüssigkeit gelöst oder ungelöst zu entfernen. Eine Alterung des Hochtemperaturofens durch abgelagerte Salze kann dadurch vermieden oder zumindest deutlich verzögert werden.

[0019] Somit ist es erfindungsgemäß möglich, ein Verfahren zur TOC-Messung von Proben durchzuführen, das die Schritte Bereitstellen eines Hochtemperaturofens, wobei der Hochtemperaturofen einen mit einer Spinell-Keramik ausgekleideten Verdampfungsraum aufweist, Aufheizen des Verdampfungsraums auf Betriebstemperatur, Einleiten einer Probe in den Verdampfungsraum, Verdampfen und/oder Oxidieren der Probe in dem Verdampfungsraum, Messen der entstandenen CO₂-Menge und Einleiten einer Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum im Wesentlichen bei Betriebstemperatur zur Entfernung von innerhalb des Verdampfungsraums rekristallisierten anorganischen Salzen aus der Probe umfasst.

[0020] Insbesondere wird die Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum als Aerosol-Nebel eingedüst. Die Spülflüssigkeit kann dadurch als Nebel oder Dampf eingeleitet werden und bei einem entsprechenden Druck gegen den der Spülöffnung jeweils gegenüberliegenden Bereich der Spinell-Keramik gesprüht werden. Die Spülflüssigkeit kann durch den dadurch erreichbaren Aufpralldruck an der Spinell-Keramik festgebackene Salze leichter ablösen. Besonders bevorzugt ist eine Vielzahl von Spülöffnungen auf einer im Wesentlichen gemeinsamen vertikalen Höhe in Umfangsrichtung vor-

zugsweise gleichmäßig verteilt.

[0021] Vorzugsweise wird der Verdampfungsraum nach dem Entfernen der anorganischen Salze im Wesentlichen bei Betriebstemperatur getrocknet und nachfolgend eine weitere Probe zur T(O)C-Messung in den Verdampfungsraum eingeleitet. Als Spülflüssigkeit kann Wasser verwendet werden. Es ist aber auch möglich ein organisches, insbesondere kohlenstoffhaltiges, Lösungsmittel als Spülflüssigkeit zu verwenden. Durch die sowieso vorgesehene CO₂-Messung kann festgestellt werden, wann die Spülflüssigkeit vollständig verdampft und aus dem Verdampfungsraum entfernt ist. Eine Kontamination der T(O)C-Messung durch im Verdampfungsraum verbliebene Reste der Spülflüssigkeit wird dadurch vermieden.

[0022] Besonders bevorzugt wird eine Betriebstemperatur T_0 von $500^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq 2000^{\circ}\text{C}$, insbesondere $800^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq 1700^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $1000^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq 1500^{\circ}\text{C}$ und besonders bevorzugt $1200^{\circ}\text{C} \leq T_0 \leq 1300^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Bei derartig hohen Temperaturen kann eine im Wesentlichen vollständige Oxidation des Kohlenstoffs erreicht werden ohne in der Spinell-Keramik Materialschädigungen durch Temperatureffekte zu riskieren. Insbesondere ist es möglich im Vergleich zu bekannten Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung deutlich höhere Temperaturen zu erreichen, so dass der Einsatz von (Kugel-)Katalysatoren reduziert oder sogar entfallen kann. Die Betriebskosten können dadurch weiter reduziert werden. Zusätzlich oder alternativ kann der Einsatz von Katalysatorkugeln mittels eines internen vorgegebenen, konstruktiven Gaswegs verringert werden.

[0023] Insbesondere wird unmittelbar nach dem Einleiten der Probe und unmittelbar nach dem Einleiten der Spülflüssigkeit als Zielgröße die gleiche Betriebstemperatur geregelt. Die Temperatur-Regelung des Hochtemperaturofens muss dadurch nicht zwischen einem Normalbetrieb und einem Spülbetrieb differenzieren, so dass die Regelung vereinfacht ist. Gleichzeitig können instationäre Temperatureffekte, beispielsweise durch Wärmeleitung, vermieden oder zumindest deutlich reduziert werden, da ein zwischenzeitliches Abkühlen und Aufheizen sowie ein Abwarten bis zum Erreichen eines stationären Betriebszustands vermieden ist.

[0024] Die Stabilität und Temperaturwechselbeständigkeit der Spinell-Keramik wird ferner auch durch ihre chemische Konstitution hervorgerufen. Die verwendete Rezeptur der Spinell-Keramik kann dabei durch geeignete Wahl der Keramikkomponenten die Eigenschaften einer oxidischen und einer nichtoxidischen Keramik vereinen. So sind Oxidkeramiken härter, verschleißfester und wärmebeständiger, allerdings auch spröder als Hartmetalle. Nichtoxidkeramiken, wie etwa beispielsweise Nitride, Carbide oder Boride zeichnen sich gegenüber Oxidkeramiken durch hohe chemische und thermische Stabilität, Härte und Festigkeit aus, was jedoch einhergeht mit geringer Duktilität und recht hoher Sprödigkeit, hervorgerufen durch höhere kovalente und geringere ionische Bindungsanteile und damit durch die starken Bin-

dungsenergien. Daher ist auch die Auswahl modifizierter Spinell-Keramiken möglich. So kann beispielsweise im Falle einer MgAl_2O_4 -Keramik zusätzliches Alumina beziehungsweise Magnesiumoxid hinzugefügt werden, um beispielsweise eine Al_2O_3 -reiche oder eine MgO -reiche Spinell-Keramik zu erhalten.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung einer Probe, mit
einem einen Verdampfungsraum begrenzenden Ofengehäuse, das eine Probenöffnung zum Eintropfen der Probe aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Ofengehäuse an einer zum Verdampfungsraum weisenden Innenseite mit einer Spinell-Keramik ausgekleidet ist.
2. Hochtemperaturofen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ofengehäuse mindestens eine Spülöffnung zum Einleiten einer Spülflüssigkeit aufweist.
3. Hochtemperaturofen nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spülöffnung mit mindestens einer Einspritzdüse zum Einleiten eines Aerosol-Nebels aus Spülflüssigkeit verbunden ist, wobei die mindestens eine Einspritzdüse eine im Wesentlichen horizontal ausgerichtete Einleitrichtung aufweist.
4. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik wenigstens einen Zusatzstoff umfasst, der ausgewählt ist aus Verflüssigern, Keramikfasern oder weiteren anorganischen Füllstoffen.
5. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik eine diskontinuierliche Korngrößenverteilung aufweist.
6. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik Poren aufweist, die eine Größe in einem Bereich von $\leq 10 \mu\text{m}$ aufweisen.
7. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die offene Porosität einen Wert in einem Bereich von $\geq 10 \text{ Vol.-%}$ bis $\leq 30 \text{ Vol.-%}$ aufweist.
8. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik als im Wesentlichen iso-statisch gepresstes Formteil hergestellt ist oder durch ein Plasma-

beschichtungsverfahren hergestellt ist.

9. Hochtemperaturofen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die unterschiedlichen Schichten eine unterschiedliche Zusammensetzung und/oder Korngrößenverteilung aufweisen.
10. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Innern des Ofengehäuses konstruktive Elemente angebracht sind.
11. Verwendung einer Spinell-Keramik zum Auskleiden eines Verdampfungsraums eines Hochtemperaturofens, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, zur T(O)C-Messung einer Probe.
12. Verfahren zur Durchführung von T(O)C-Messungen von Proben, mit den Schritten
Bereitstellen eines Hochtemperaturofens, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Hochtemperaturofen einen mit einer Spinell-Keramik ausgekleideten Verdampfungsraum aufweist,
Aufheizen des Verdampfungsraums auf Betriebstemperatur,
Einleiten einer Probe in den Verdampfungsraum, Verdampfen und/oder Oxidieren der Probe in dem Verdampfungsraum Messen der entstandenen CO_2 -Menge,
Einleiten einer Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum im Wesentlichen bei Betriebstemperatur zur Entfernung von innerhalb des Verdampfungsraums rekristallisierten anorganischen Salzen aus der Probe.
13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum als Aerosol-Nebel eingedüst wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, bei dem der Verdampfungsraum nach dem Entfernen der anorganischen Salze im Wesentlichen bei Betriebstemperatur getrocknet wird und nachfolgend eine weitere Probe zur T(O)C-Messung in den Verdampfungsraum eingeleitet wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem eine Betriebstemperatur T_o von $500^\circ\text{C} \leq T_o \leq 2000^\circ\text{C}$, insbesondere $800^\circ\text{C} \leq T_o \leq 1700^\circ\text{C}$, vorzugsweise $1000^\circ\text{C} \leq T_o \leq 1500^\circ\text{C}$ und besonders bevorzugt $1200^\circ\text{C} \leq T_o \leq 1300^\circ\text{C}$ eingestellt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, bei dem unmittelbar nach dem Einleiten der Probe und unmittelbar nach dem Einleiten der Spülflüssigkeit als Zielgröße die gleiche Betriebstemperatur geregelt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 10 17 4403

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X A	DE 10 2008 025877 A1 (CONDUCTA ENDRESS & HAUSER [DE]) 3. Dezember 2009 (2009-12-03) * Absatz [0001] * * Absatz [0016] * * Absatz [0033] - Absatz [0034] * * Abbildung 1 * -----	1,4-11 12-16	INV. F27B17/02 G01N33/18
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			F27B G01N F27D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 26. Januar 2011	Prüfer Peis, Stefano
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 17 4403

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-01-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102008025877 A1	03-12-2009	WO 2009144178 A1	03-12-2009

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82