(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 609 388 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.2015 Patentblatt 2015/02

(21) Anmeldenummer: **11748415.4**

(22) Anmeldetag: **26.08.2011**

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

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/064698

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/025611 (01.03.2012 Gazette 2012/09)

(54) **HOCHTEMPERATUROFEN, VERWENDUNG EINER SPINELL-KERAMIK UND VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG VON T(O)C-MESSUNGEN VON PROBEN**

HIGH-TEMPERATURE FURNACE, USE OF A SPINEL CERAMIC AND METHOD FOR CARRYING OUT T(O)C MEASUREMENTS OF SAMPLES

FOUR HAUTE TEMPÉRATURE, UTILISATION D'UNE CÉRAMIQUE DE TYPE SPINELLE ET PROCÉDÉ PERMETTANT D'EFFECTUER DES MESURES DU C(O)T DANS DES ÉCHANTILLONS

(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 RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **27.08.2010 EP 10174403**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.07.2013 Patentblatt 2013/27

(73) Patentinhaber: **LANXESS Deutschland GmbH**
50569 Köln (DE)

(72) Erfinder:
- **HEUCKEROTH, Christian**
  50181 Bedburg-Kaster (DE)
- **KREUTZER, Rudolf**
  40764 Langenfeld (DE)
- **KAWULYCZ, Peter**
  51375 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102008 025 877

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 609 388 B1

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, wie z.B. in DE 102 008 025 877 A1 beschrieben, eine insbesondere flüssige Probe in einen Verdampfungsraum eingetropft und im Wesentlichen vollständig oxidiert, so dass der gesamte Kohlenstoff als CO_2 vorliegt. Die Konzentration des entstandenen CO_2 kann mit einem NDIR (Non-Dispersive Infrarotdetektor) über die Zeit ermittelt werden. Das resultierende Integral aus der CO_2-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. Al_2O_3, 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 Verdainpfungsraum 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 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, 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 auftreffende 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 Al_2O_3-SiO_2-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 verschiedene aktivierte und/oder nicht-aktivierte Phasen mit entsprechenden vorgesehen 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 ≥ 900°C bis ≤ 1500°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+},Ne^{+}, 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 den gewöhnlichen Spinell beispielsweise sind stöchiometrische $MgAl_2O_4$-Spinelle ebenso von der Erfindung umfasst wie etwa MgO-reiche beziehungsweise Al_2O_3-reiche Spinelle.

[0008] Das Ofengehäuse weist 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 Schwerkraftrichtung 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 Schwerkraftrichtung 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 Aufprall-druck 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 wenigstens ein 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 Wasserreduzierer, 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 ≥ 1μm bis ≤ 74μm und das Grobkorn Korngrößen in einem Bereich von ≥ 74μm bis ≤ 700μm umfassen kann (≥ bedeutet größer als oder gleich, ≤ bedeutet kleiner als oder gleich).

[0013] Insbesondere weist die Spinell-Keramik Poren auf, die eine Größe in einem Bereich von ≤ 10μm aufweisen. Derartig kleine Poren verbessern die Temperaturwechselbeständigkeit noch weiter und führen bei einer dennoch auftretenden Rissbildung zu einem Runden der Rissspitze, was an der entsprechenden Stelle zu geringeren Spannung führt. Dabei können die Poren insbesondere eine Größe von ≥ 0,1 μm bis ≤ 10 μm aufweisen. Mit Bezug auf die Poren ist ferner vorteilhaft, wenn die offene Porosität einen Wert in einem Bereich von ≥ 10

Vol.-% bis ≤ 30 Vol.-% aufweist. Dabei ist die offene Porosität des Materials die Summe der Hohlräume, 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. 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/CO_2-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/CO_2-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 werden. 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 Verdampfungsraumes 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 Hochtemperaturofen zur T(O)C-Messung eingesetzt wird. Ein weiterer Effekt dieser konstruktiven Veränderung ist, dass durch das Umlenken des Dampf/CO_2-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 Hochtemperaturofen 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, wo-

bei 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 Hochtemperaturofen 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 CO_2-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 Hochtemperaturofen, 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 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 vorzugsweise 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 CO_2-Messung kann festgestellt werden, wann die Spülflüssigkeit vollständig verdampft und aus dem Verdampfungsraum entfernt ist. Eine Kontaminierung der T(O)C-Messung durch im Verdampfungsraum verbliebene Reste der Spülflüssigkeit wird dadurch vermieden.

[0022] Besonders bevorzugt wird eine Betriebstemperatur T_O von $500°C \leq T_O \leq 2000°C$, insbesondere $800°C \leq T_O \leq 1700°C$, vorzugsweise $1000°C \leq T_O \leq 1500°C$ und besonders bevorzugt $1200°C \leq T_O \leq 1300°C$ 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 Hochtemperaturöfen 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 Bindungsenergien. 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 und mindestens eine Spülöffnung zum Einleiten einer Spülflüssigkeit aufweist.

2. Hochtemperaturofen nach Anspruch 1, **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.

3. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik wenigstens einen Zusatzstoff umfasst, der ausgewählt ist aus Verflüssigern, Keramikfasern oder weiteren anorganischen Füllstoffen.

4. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik eine diskontinuierliche Korngrößenverteilung aufweist.

5. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik Poren aufweist, die eine Größe in einem Bereich von ≤ 10 μm aufweisen.

6. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik eine offene Porosität in einem Bereich von ≥ 10 Vol.-% bis ≤ 30 Vol.-% aufweist.

7. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik als im Wesentlichen iso-statisch gepresstes Formteil hergestellt ist oder durch ein Plasmabeschichtungsverfahren hergestellt ist.

8. Hochtemperaturofen nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spinell-Keramik unterschiedliche Schichten mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung und/oder Korngrößenverteilung aufweist.

9. Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** im Innern des Ofengehäuses konstruktive Elemente angebracht sind, die das in dem Hochtemperaturofen erzeugte Dampf/CO_2-Gemisch auf dem Weg innerhalb des Verdampfungsraumes zur Auslassöffnung umlenken, wobei die konstruktiven Elemente aus der Gruppe der dreidimensionalen Körper ausgewählt sind.

10. Verwendung einer Spinell-Keramik zum Auskleiden eines Verdampfungsraums eines Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur T(O)C-Messung einer Probe.

11. Verfahren zur Durchführung von T(O)C-Messungen von Proben, mit den Schritten
Bereitstellen eines Hochtemperaturofen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 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.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Spülflüssigkeit in den Verdampfungsraum als Aerosol-Nebel eingedüst wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, 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.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, bei dem eine Betriebstemperatur T_O von $500°C \leq T_O \leq 2000°C$, insbesondere $800°C \leq T_O \leq 1700°C$, vorzugsweise $1000°C \leq T_O \leq 1500°C$ und besonders bevorzugt $1200°C \leq T_O \leq 1300°C$ eingestellt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, bei dem unmittelbar nach dem Einleiten der Probe und

unmittelbar nach dem Einleiten der Spülflüssigkeit als Zielgröße die gleiche Betriebstemperatur geregelt wird.

Claims

1. High-temperature furnace for T(O)C measurement on a sample, having
a furnace housing which bounds a vaporization space and has a sample opening for introducing the sample dropwise,
characterized in that
the furnace housing is lined with a spinel ceramic on an inner side facing the vaporization space and has at least one flushing opening for introduction of a flushing liquid.

2. High-temperature furnace according to Claim 1, **characterized in that** the flushing opening is connected to at least one spraying-in nozzle for introducing an aerosol mist as flushing liquid, where the at least one spraying-in nozzle has an essentially horizontally oriented input direction.

3. High-temperature furnace according to either Claim 1 or 2, **characterized in that** the spinel ceramic comprises at least one additive selected from among plasticizers, ceramic fibers and further inorganic fillers.

4. High-temperature furnace according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the spinel ceramic has a discontinuous grain size distribution.

5. High-temperature furnace according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the spinel ceramic has pores having a size in the range $\leq 10\ \mu$m.

6. High-temperature furnace according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the spinel ceramic has an open porosity in the range from $\geq 10\%$ by volume to $\leq 30\%$ by volume.

7. High-temperature furnace according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the spinel ceramic has been produced as an essentially isostatically pressed shaped part or has been produced by a plasma coating process.

8. High-temperature furnace according to Claim 7, **characterized in that** the spinel ceramic has various layers having a different composition and/or grain size distribution.

9. High-temperature furnace according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** structural elements which deflect the vapor/Co_2 mixture produced in the high-temperature furnace on the path within the vaporization space to the outlet opening and are selected from the group consisting of three-dimensional bodies are installed in the interior of the furnace housing.

10. Use of a spinel ceramic for lining a vaporization space of a high-temperature furnace according to any of Claims 1 to 9, for T(O)C measurement of a sample.

11. Method for carrying out T(O)C measurements on samples, which comprises the steps of
provision of a high-temperature furnace according to any of Claims 1 to 9, which has a vaporization space lined with a spinel ceramic,
heating of the vaporization space to operating temperature,
introduction of a sample into the vaporization space,
vaporization and/or oxidation of the sample in the vaporization space,
measurement of the amount of CO_2 formed,
introduction of a flushing liquid into the vaporization space at essentially the operating temperature in order to remove inorganic salts from the sample which have recrystallized within the vaporization space.

12. Method according to Claim 11, wherein the flushing liquid is sprayed as an aerosol mist into the vaporization space.

13. Method according to Claim 11 or 12, wherein the vaporization space is dried essentially at operating temperature after removal of the inorganic salts and a further sample for T(O)C measurement is subsequently introduced into the vaporization space.

14. Method according to any of Claims 11 to 13, wherein an operating temperature T_O of $500°C \leq T_O \leq 2000°C$, in particular $800°C \leq T_O \leq 1700°C$, preferably $1000°C \leq T_O \leq 1500°C$ and particularly preferably $1200°C \leq T_O \leq 1300°C$, is set.

15. Method according to any of Claims 11 to 14, wherein the same operating temperature is set as target parameter immediately after introduction of the sample and immediately after introduction of the flushing liquid.

Revendications

1. Four à haute température pour la mesure du C(O)T dans un échantillon, comportant
une enceinte de four limitant une chambre de vaporisation, et qui présente une ouverture à échantillon pour l'introduction de l'échantillon goutte à goutte,
caractérisé en ce que l'enceinte de four est revêtue

d'une céramique de type spinelle sur une face intérieure tournée vers la chambre de vaporisation et présente au moins une ouverture de rinçage pour l'introduction d'un liquide de rinçage.

2. Four à haute température selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'ouverture de rinçage est raccordée à au moins une buse d'injection pour l'introduction d'un nuage d'aérosol en liquide de rinçage, ladite au moins une buse d'injection présentant une direction d'introduction orientée de façon essentiellement horizontale.

3. Four à haute température selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle comprend au moins une substance d'addition, qui est sélectionnée parmi les agents liquéfiants, les fibres céramiques ou d'autres matières de charge inorganiques.

4. Four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle présente une distribution de la taille des grains discontinue.

5. Four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle présente des pores, qui présentent une taille dans la plage ≤ 10 μm.

6. Four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle présente une porosité ouverte dans une plage de ≥ 10 % en volume à ≤ 30 % en volume.

7. Four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle est fabriquée sous la forme d'une pièce moulée par compression essentiellement isostatique ou est fabriquée par un procédé de dépôt au plasma.

8. Four à haute température selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la céramique de type spinelle présente des couches différentes avec une composition et/ou une distribution de la taille des grains différente(s).

9. Four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** des éléments de construction sont placés à l'intérieur de l'enceinte de four, qui dévient le mélange vapeur/CO_2 produit dans le four à haute température sur le chemin à l'intérieur de la chambre de vaporisation vers l'ouverture de sortie, les éléments de construction étant sélectionnés dans le groupe des corps tridimensionnels.

10. Utilisation d'une céramique de type spinelle pour revêtir une chambre de vaporisation d'un four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la mesure du C(O)T d'un échantillon.

11. Procédé pour effectuer des mesures du C(O)T d'un échantillon, comprenant les étapes suivantes:

préparer un four à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, le four à haute température comportant une chambre de vaporisation revêtue d'une céramique de type spinelle,
chauffer la chambre de vaporisation à la température de fonctionnement,
introduire un échantillon dans la chambre de vaporisation,
vaporiser et/ou oxyder l'échantillon dans la chambre de vaporisation,
mesurer la quantité de CO_2 produite,
introduire un liquide de rinçage dans la chambre de vaporisation essentiellement à la température de fonctionnement pour éliminer les sels inorganiques provenant de l'échantillon recristallisés à l'intérieur de la chambre de vaporisation.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel on injecte le liquide de rinçage dans la chambre de vaporisation sous la forme d'un nuage d'aérosol.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel on sèche la chambre de vaporisation essentiellement à la température de fonctionnement après l'élimination des sels inorganiques et on introduit ensuite un autre échantillon dans la chambre de vaporisation pour la mesure du C(O)T.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel on règle une température de fonctionnement T_O de $500°C \leq T_O \leq 2000°C$, en particulier de $800°C \leq T_O \leq 1700°C$, de préférence de $1000°C \leq T_O \leq 1500°C$, et de préférence encore de $1200°C \leq T_O \leq 1300°C$.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel on régule la même température de fonctionnement comme grandeur cible immédiatement après l'introduction de l'échantillon et immédiatement après l'introduction du liquide de rinçage.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102008025877 A1 **[0002]**