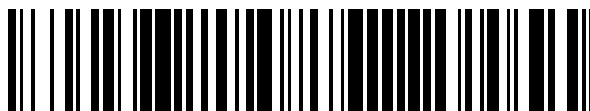


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 077**

51 Int. Cl.:

B01D 53/30 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 1/22 (2006.01)

G01N 1/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2010 PCT/AT2010/000282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11014898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2010 E 10747561 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2461891**

54 Título: **Procedimiento para la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en una solución acuosa**

30 Prioridad:

03.08.2009 AT 12272009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.10.2018

73 Titular/es:

**VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)
voestalpine-Strasse 3
4020 Linz, AT**

72 Inventor/es:

**PARZERMAIR, FRANZ;
MOSER, LEOPOLD y
NADERER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 687 077 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en una solución acuosa.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en una solución acuosa, en el que en la solución acuosa se introduce un gas portador, especialmente aire comprimido, y el gas portador introducido se suministra al menos en parte a un analizador de gas, especialmente a un analizador de gas de HCN, cuyos datos de análisis se tienen en cuenta en la determinación del contenido del compuesto de CN en la solución acuosa.

10 Para la detección de compuestos de cianuro (compuestos de CN) en soluciones acuosas, por el estado de la técnica (DE102006026044A1, DD292324A5) se conoce el modo de expulsar en primer lugar los compuestos de CN de la fase líquida a una fase gaseosa y, después, con la ayuda de un sensor de gas o analizador de gas, a través de los compuestos de CN expulsados registrados, especialmente a través de HCN, poder sacar conclusiones sobre el contenido de los compuestos de CN en la solución acuosa. Para la expulsión de los compuestos de CN, los documentos mencionados proponen someter la solución acuosa a un gas portador. En el documento
15 DE102006026044A1 se propone registrar a través de medios de determinación de entrada de gas la cantidad de gas que ha de ser medido, para lograr de esta manera una medición precisa. En el documento DD292324A5 se propone ajustar de manera adecuada el valor pH y la temperatura para obtener una medición fiable. Sin embargo, los medios de este tipo son de construcción relativamente complicada y conducen a un procedimiento comparativamente susceptible. Además, los dispositivos de este tipo requieren un reactor comparativamente complicado con un
20 dispositivo de temperación para poder conseguir una expulsión controlada de los compuestos de CN y, por tanto, resultados de medición reproducibles. Sin embargo, los reactores de este tipo no permiten una reacción rápida a soluciones tóxicas, es decir, soluciones acuosas con un contenido elevado en compuestos de CN, de manera que estos procedimientos pueden usarse para la comprobación del contenido de compuestos de CN, pero no para el control de una cadena de reacción rápida.

25 Además, se conoce (documento DD275154A3) el modo de introducir una solución acuosa en un módulo de membrana, por el que pasa un gas portador aislado frente a la solución acuosa. Por el módulo de membrana puede entrar cianuro de hidrógeno que, absorbido por el gas portador, puede someterse a un análisis común. Además, se propone tener en cuenta para una corrección de valores de medición la temperatura de la solución acuosa. Sin embargo, un módulo de membrana es relativamente susceptible a la suciedad, de manera que no es posible
30 garantizar un procedimiento estable y un dispositivo estable. Además, una medición general de la temperatura de una solución acuosa no puede permitir un procedimiento exacto.

Por lo tanto, la invención tiene el objetivo de concebir un procedimiento del tipo mencionado al principio de tal forma que no sólo permita de manera sencilla una determinación suficientemente exacta del contenido de compuestos de CN en una solución acuosa, sino que además se pueda proporcionar un procedimiento continuo. Además, el
35 procedimiento debe ser de reacción rápida.

La invención consigue el objetivo propuesto por las características de la reivindicación.

Si en la determinación del contenido en compuestos de CN se tiene en cuenta la temperatura de la solución acuosa cargada con gas portador, se puede conseguir una medición de temperatura adecuada para una corrección de medición, porque se tiene en cuenta precisamente la temperatura de la parte de la solución que actúa en conjunto
40 con el procedimiento para la determinación del contenido en compuestos de CN. Además, de este modo, se puede conseguir de manera ventajosa un procedimiento de reacción rápida, porque al contrario del estado de la técnica, antes de la expulsión del compuesto de CN la solución acuosa no debe ponerse a una temperatura para poder lograr un cálculo reproducible y exacto del contenido en compuestos de CN. Teniendo en cuenta la temperatura actual y adecuada de la solución acuosa, en concreto, de la parte de la solución acuosa que está cargada con el gas
45 portador, se puede garantizar por tanto siempre una alta precisión del procedimiento, porque con la ayuda de esta detección de temperatura especial, los parámetros para sacar conclusiones sobre el contenido en compuesto de CN en la solución acuosa pueden adaptarse a través de los datos de análisis actuales del analizador de gas. De esta manera, se puede prescindir de medios de entrada de gas complicados, módulos de membrana y otras medidas para incrementar la precisión de medición, ya que el gas portador simplemente se introduce en la solución, lo que no
50 sólo puede conducir a un procedimiento económico, sino, por su sencillez y robustez, también estable. La invención se caracteriza por tanto no sólo por su estabilidad, sino también por la posibilidad de la determinación continua del contenido en CN de soluciones acuosas frente al estado de la técnica.

Condiciones de procedimiento sencillas en la determinación del contenido en CN resultan si se tiene en cuenta un valor de corrección modificado en función de la temperatura. De esta manera, es posible suministrar al
55 procedimiento de manera rápida a través de la temperatura actual un valor de corrección adecuado, de manera que incluso con un reducido esfuerzo de cálculo se puede garantizar un procedimiento exacto.

La expulsión del compuesto de CN a una fase gaseosa puede mejorarse si el gas portador se introduce en la solución acuosa por toberas.

Si a la solución acuosa se añade un estabilizador, por ejemplo CuSu, entorpeciendo la transición a un estado más pobre en energía se puede mejorar la precisión del procedimiento.

5 Para poder reducir la influencia de magnitudes de perturbación externas, puede estar previsto cargar la solución acuosa con gas portador en un reactor cerrado de forma estanca al gas. De esta manera, no sólo se puede garantizar una determinación exacta del contenido en compuestos de CN, sino que también se pueden simplificar los requisitos constructivos para un suministro del gas portador al sensor de gas, lo que puede proporcionar un procedimiento económico.

10 Si se reduce el valor pH de la solución acuosa, se puede mejorar de manera ventajosa una expulsión del compuesto de CN por el gas portador. Esta reducción puede realizarse por ejemplo antes de o simultáneamente a la introducción del gas portador en la solución acuosa, por ejemplo mediante la adición de ácido clorhídrico o el uso de este para la formación del gas portador ácido carbónico.

15 Con vistas a condiciones de procedimiento exactas y reproducibles puede resultar especialmente ventajoso si el valor pH de la solución acuosa está ajustado a un valor inferior o igual a cuatro.

Para la realización del procedimiento se propone un dispositivo en el que el reactor presenta un sensor de temperatura que toma la temperatura de la solución acuosa y que está conectado a la unidad de cálculo para la consideración adicional de la temperatura de la solución acuosa en la determinación del contenido del compuesto de CN.

20 Si el reactor presenta un sensor de temperatura que toma la temperatura de la solución acuosa y que está conectado a la unidad de cálculo, se puede conseguir de manera sencilla tener en cuenta precisamente esta temperatura de la solución acuosa en la determinación del contenido del compuesto de CN, que puede ser decisiva para la precisión del procedimiento. Es que ha resultado que no la temperatura general de la solución acuosa, sino la temperatura de la parte de la solución acuosa que se carga con gas portador tiene una importancia especial para la corrección del valor de medición. Por lo tanto, se consigue proporcionar un dispositivo especialmente exacto y estable. Además, se puede prescindir de medios de entrada de gas complejos, módulos de membrana y otras medidas, lo que puede conducir a un dispositivo de fácil manejo y económico.

25 Si el sensor de temperatura se prevé al menos en la zona cercana de la solución acuosa cargada con gas portador, pueden resultar unas condiciones de construcción sencillas para la medición exacta. De esta manera se puede evitar tener que sacar de manera compleja conclusiones sobre la temperatura en caso de la previsión del sensor en otro punto de la solución acuosa.

30 En las figuras, el objeto de la invención está representado a título de ejemplo con la ayuda de ejemplos de realización. Muestran

- 35 la figura 1 una vista esquemática de un primer ejemplo de realización de un dispositivo según la invención para la realización del procedimiento,
- la figura 2 un curso representado a título de ejemplo para un valor de corrección en función de la temperatura de la solución acuosa y
- la figura 3 una segunda forma de realización simplificada del dispositivo representado según la figura 1.

40 El dispositivo según la invención representado a título de ejemplo según la figura 1 para la realización del procedimiento según la invención presenta un reactor 1 en el que está prevista una solución acuosa 2 que contiene compuestos de cianuro (compuestos de CN) no representados en detalle. En esta solución acuosa 2 se introduce un gas portador 3 a través de toberas 4 previstas en un conducto de gas portador 5, de manera que se pueden producir efervescencias 6 cónicas. El gas portador 3 está soportado en un recipiente de gas portador 7 que está conectado al conducto de gas portador 5 a través de una válvula no representada en detalle. El aire de escape 8 originado en el reactor 1, que presenta al menos en parte el gas portador 3 introducido, se suministra, a través de un conducto de muestra de gas 9, a un analizador de gas 10, cuyos datos de análisis 11 están a disposición de una unidad de cálculo 12 para el cálculo del contenido de un compuesto de CN y/o de varios compuestos de CN en la solución acuosa 2. Para conseguir una determinación ventajosa y de reacción especialmente rápida, según la invención se prevé tener en cuenta en esta determinación la temperatura de la solución acuosa 2 en el reactor 1. Para este fin, dentro del recipiente 2 está previsto un sensor de temperatura 13, cuyos datos de temperatura 14 se ponen a disposición de la unidad de cálculo 12. Especialmente, dicho sensor de temperatura 13 está previsto de tal forma que puede medir también la temperatura de la solución 2 cargada con gas portador en el reactor 1. Según la figura 1, dicho sensor de temperatura 13 se encuentra dentro del reactor 1; según la invención está en la zona de la solución acuosa 2 cargada, para poder tomar datos de temperatura 14 exactos de esta parte de la solución acuosa

2. De esta manera, con la ayuda de los datos de temperatura 14 se puede mejorar de manera sencilla la relación de los resultados continuos de la medición de gas por una parte y del contenido actual en compuesto de CN en la solución acuosa 2 por otra parte, de manera que incluso en caso de fluctuaciones de temperatura relativamente fuertes en la solución acuosa 2 suministrada se puede conseguir una alta precisión de determinación.

5 Generalmente, también es posible prever para cada tobera 4 un sensor de temperatura 13 propio, para poder registrar la temperatura de la solución acuosa 2 cargada por la tobera correspondiente y, de esta manera, mejorar aún más la precisión, lo que sin embargo, no está representado.

En particular, han resultado ser especialmente ventajosos los analizadores de gas de HCN 10 para medir los gases de HCN y/o su concentración en el gas portador 3 suministrado, siendo expulsados dichos gases HCN de la solución acuosa de esta manera. Para mejorar la medición de gases, en el conducto de muestra de gas 9 puede estar previsto un refrigerador de gas 15 y eventualmente además un filtro selectivo 16 que actúa por ejemplo contra H₂S, SO₂ y NO para reducir de esta manera los influjos perturbadores sobre el analizador de gas 10. Eventualmente puede estar prevista delante del analizador de gas 10 además una bomba de gas de medición no representada en detalle. Pero según la figura 3, se puede prescindir totalmente de ello, como está representado en el ejemplo de realización alternativo.

10

15

Una posibilidad de cálculo sencilla resulta si en función de la respectiva temperatura t₁, t₂ o t₃ de la solución acuosa 2 se tiene en cuenta un valor de corrección k₁, k₂ o k₃ modificado, lo que mejor se puede ver en la figura 2. Por tanto, con una temperatura t₁ se puede determinar o leer fácilmente el valor de corrección k₁ con la ayuda de la curva de valores de corrección 17, pudiendo ser dicha curva de valores de corrección 17 una curva E.

20 Para mejorar la precisión del procedimiento, a la solución acuosa en el reactor 2 se puede suministrar un estabilizador 18 (por ejemplo CuSu), como está representado en la figura 1. De manera ventajosa, el reactor 1 está realizado de forma estanca al gas para poder evitar influjos perturbadores.

Antes de la introducción del gas portador 3 se reduce el valor pH de la solución acuosa 2. Para este fin, se añade ácido clorhídrico 20 a la solución acuosa 2, lo que puede realizarse en el conducto después de la bomba 21 según la figura 3 o en un recipiente de pretratamiento 19 según la figura 1.

25

30

Condiciones de procedimiento ventajosas resultan si el valor pH de la solución acuosa 2 se ajusta o se regula a cuatro o inferior, antes del suministro de la solución acuosa 2 al reactor 1. Para mayor facilidad no está representada la regulación. Para la unión por presión del conducto de suministro 19 al reactor 1 puede estar prevista por ejemplo una bomba transportadora 21, a través de la que se pueda controlar también una introducción dosificada de la solución acuosa 2.

La solución acuosa 2 que ha de ser analizada puede extraerse del conducto de desagüe 22 a través de una válvula 23 con la ayuda de la bomba 21, pudiendo añadirse la solución acuosa 2 sin presión al conducto de desagüe 22 a través de un conducto de salida 25, después del análisis por el reactor 1.

35 Para poder limpiar el reactor 1 de posibles materias en suspensión, la unidad de cálculo 12 es capaz de evacuar el reactor 1 al menos en parte, a través de una válvula de evacuación 24, y vaciarlo de esta manera a través del conducto de salida 25 y el conducto de desagüe 22.

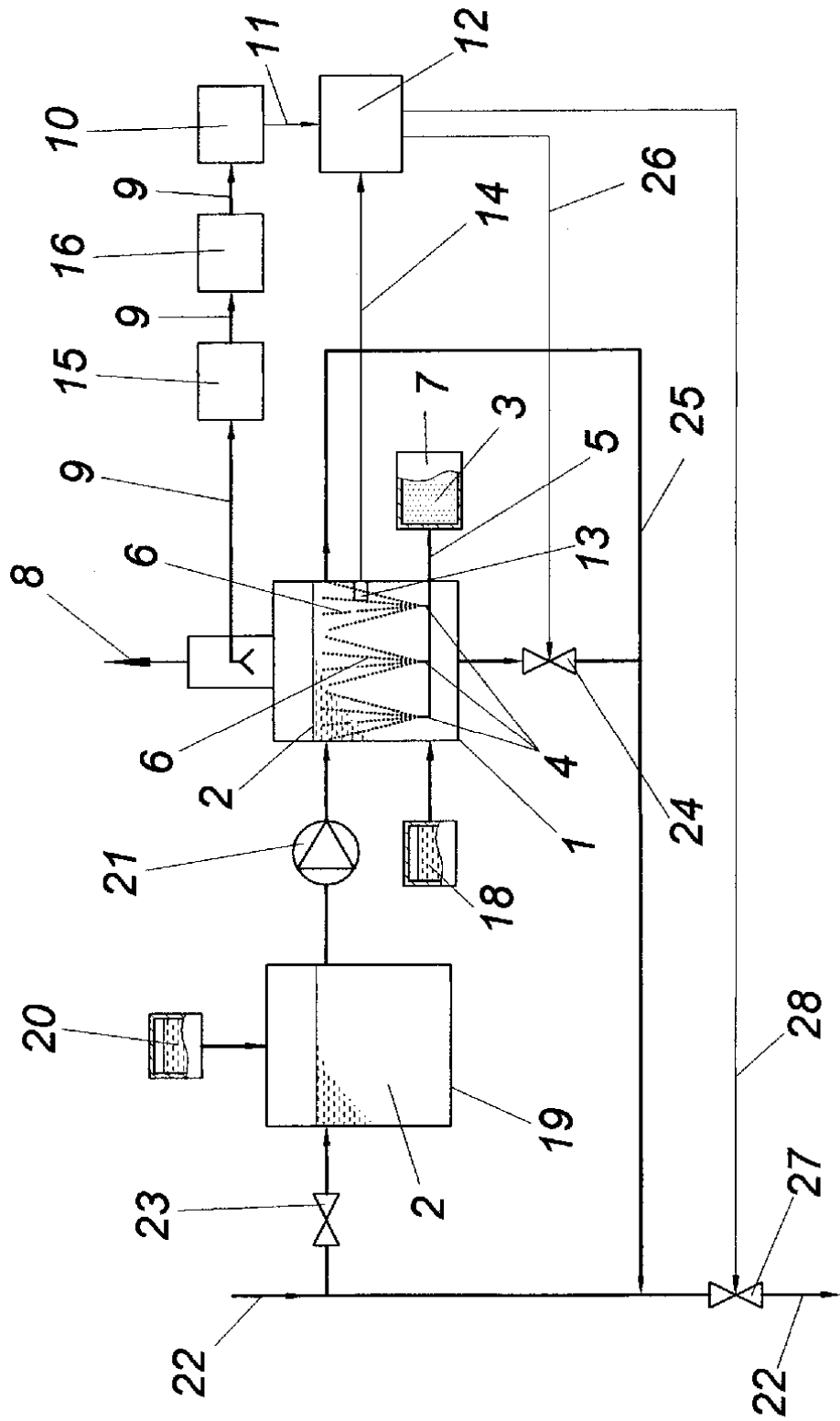
Según la invención, el procedimiento de reacción rápida puede brindar la posibilidad de retener aguas residuales o soluciones acuosas 2 tóxicas con compuestos de CN evitando la contaminación de sistemas conectados, no estando representados en detalle dichos sistemas. Para este fin, por ejemplo, en el conducto de desagüe 22 puede estar previsto un equipo realizado como válvula 27 que en función de la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en una solución acuosa 2 puede retener las aguas residuales. Para este fin, está previsto un conducto de control 28, con cuya ayuda la unidad de cálculo 12 puede accionar la válvula 27.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en una solución acuosa (2), en el que en la solución acuosa (2) se introduce un gas portador (3), especialmente aire comprimido, y el gas portador (3) introducido se suministra al menos en parte a un analizador de gas (10), especialmente a un analizador de gas de HCN, cuyos datos de análisis (11) se tienen en cuenta en la determinación del contenido del compuesto de CN en la solución acuosa (2), **caracterizado por que** se mide la temperatura (t1, t2 o t3) de la solución acuosa (2) cargada con gas portador (3), para lo que está previsto el sensor de temperatura (13) en la zona de la solución acuosa (2) cargada con gas portador (3), y durante la determinación del contenido del compuesto de CN, dicha temperatura (t1, t2 o t3) medida se tiene en cuenta para una corrección de medición.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que**, en función de la temperatura (t1, t2 o t3), en la determinación del contenido del compuesto de CN se tiene en cuenta un valor de corrección (k1, k2 o k3) modificado.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el gas portador (3) se introduce en la solución acuosa (2) por toberas.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el gas portador (3) introducido por toberas produce efervescencias cónicas en la solución acuosa (2).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** a la solución acuosa (2) se añade un estabilizador (18).
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** la solución acuosa (2) se carga con el gas portador (3) en un reactor (1) cerrado de forma estanca al gas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** se reduce el valor pH de la solución acuosa (2), especialmente mediante la adición de ácido.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el valor pH de la solución acuosa (2) se ajusta a un valor inferior o igual a cuatro.
- 25 9. Dispositivo con un analizador de gas (10), especialmente con un analizador de gas de HCN, con un reactor (1) que presenta la solución acuosa (2), que presenta un conducto de gas portador (5) para la introducción de gas portador (3) que desemboca en la solución acuosa (2) del reactor (1), para la introducción de gas portador (3), así como un conducto de muestra de gas (9) que desemboca encima de la solución acuosa (2) del reactor (1), para el suministro al menos parcial del gas portador (3) introducido al analizador de gas (10) para el análisis de gas, y con una unidad de cálculo (12) conectada al analizador de gas (10) para la determinación continua del contenido de al menos un compuesto de CN en la solución acuosa (2) teniendo en cuenta los datos de análisis del analizador de gas (10), **caracterizado por que** el reactor (1) presenta un sensor de temperatura (13) que toma la temperatura (t1, t2 o t3) de la solución acuosa (2) cargada con gas portador (3) y que está conectado a la unidad de cálculo (12) para la consideración adicional de esta temperatura (t1, t2, o t3) medida de la solución acuosa (2) en la determinación del contenido en compuesto de CN para una corrección de medición, estando previsto el sensor de temperatura (13) en la zona de la solución acuosa (2) cargada con gas portador (3).
- 30 35 10. Dispositivo según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el conducto de gas portador (5) desemboca en la solución acuosa (2) a través de una tobera (4).
- 40 11. Dispositivo según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el gas portador (3) introducido por toberas forma una efervescencia (6) cónica en la solución acuosa (2).

FIG.1



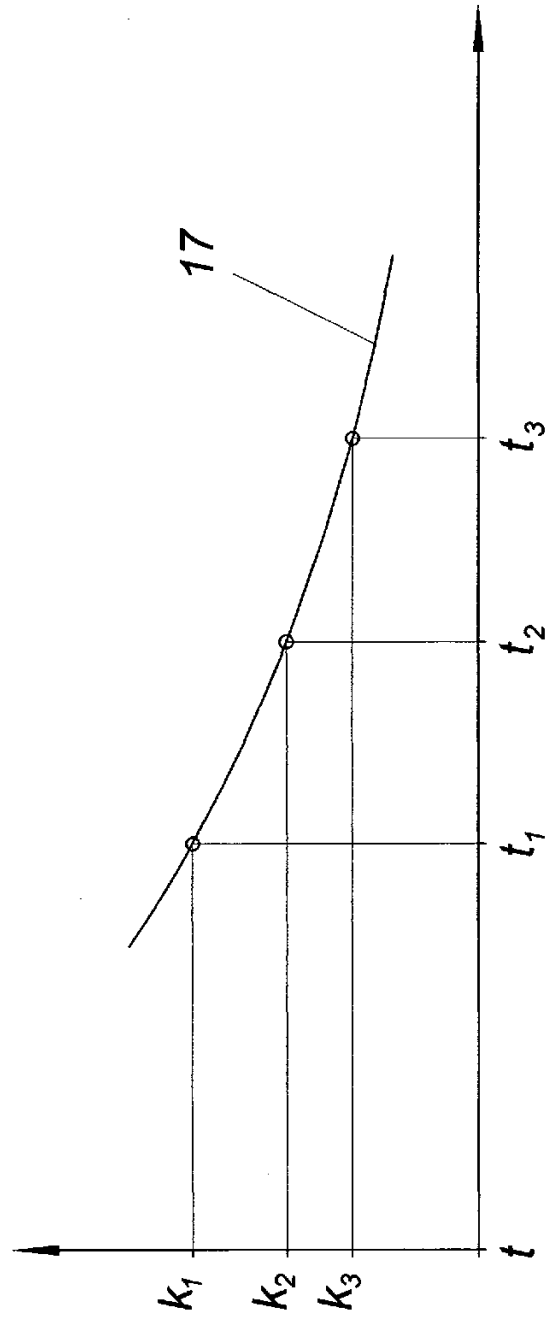


FIG.2

FIG.3

