



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 252 851 3

(22) 07.07.83

(44) 25.09.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Teske, Klaus, Dr. rer. nat.; Böhmer, Siegfried, Dipl.-Ing.; Berg, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; Richter, Volker, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Kontrolle ammoniakhaltiger Gase

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Messung des Dissoziationsgrades von Ammoniak, des Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses und des Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses in Gasen, die durch Dissoziation von Ammoniak gewonnen und zum Beispiel zur Gasnitrierung von Werkstoffen eingesetzt werden. Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, mit denen bei geringem meßtechnischem Aufwand die Messung der charakteristischen prozeßbestimmenden Parameter möglich ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, die die gleichzeitige Bestimmung des

- Dissoziationsgrades des Ammoniaks
- Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses
- Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses

gestatten. Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, bei dem erfindungsgemäß von dem ammoniakhaltigen Gas im Ausgangszustand in einer ersten galvanischen Festelektrolytzelle, deren Elektrode sich gegenüber Ammoniak inert verhält, eine Spannung U_1 gemessen und in einer zweiten galvanischen Zelle, nachdem der im Gas enthaltene Ammoniak durch einen Katalysator vollständig dissoziiert wurde, eine Spannung U_2 gemessen wird und die Spannung U_1 als Maß für das Partialdruckverhältnis p_{H_2}/p_{H_2O} und die Spannungsdifferenz $\Delta U = U_2 - U_1$ als Maß für den Dissoziationsgrad α des Ammoniaks und für das Partialdruckverhältnis p_{NH_3}/p_{H_2} im Ausgangszustand des Gases dient.



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 252 851 3

(22) 07.07.83

(44) 25.09.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Teske, Klaus, Dr. rer. nat.; Böhmer, Siegfried, Dipl.-Ing.; Berg, Hans-Joachim, Dipl.-Ing.; Richter, Volker, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Kontrolle ammoniakhaltiger Gase

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Messung des Dissoziationsgrades von Ammoniak, des Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses und des Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses in Gasen, die durch Dissoziation von Ammoniak gewonnen und zum Beispiel zur Gasnitrierung von Werkstoffen eingesetzt werden. Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, mit denen bei geringem meßtechnischem Aufwand die Messung der charakteristischen prozeßbestimmenden Parameter möglich ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, die die gleichzeitige Bestimmung des

- Dissoziationsgrades des Ammoniaks
- Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses
- Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses

gestatten. Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, bei dem erfindungsgemäß von dem ammoniakhaltigen Gas im Ausgangszustand in einer ersten galvanischen Festelektrolytzelle, deren Elektrode sich gegenüber Ammoniak inert verhält, eine Spannung U_1 gemessen und in einer zweiten galvanischen Zelle, nachdem der im Gas enthaltene Ammoniak durch einen Katalysator vollständig dissoziiert wurde, eine Spannung U_2 gemessen wird und die Spannung U_1 als Maß für das Partialdruckverhältnis p_{H_2}/p_{H_2O} und die Spannungsdifferenz $\Delta U = U_2 - U_1$ als Maß für den Dissoziationsgrad α des Ammoniaks und für das Partialdruckverhältnis p_{NH_3}/p_{H_2} im Ausgangszustand des Gases dient.

ISSN 0433-6461

9 Seiten

Zur PS Nr. 227 802

ist eine Zeitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur gleichzeitigen Messung des Dissoziationsgrades von Ammoniak, des Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses und des Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses in Gasen, die durch Dissoziation von Ammoniak gewonnen und zum Beispiel zur Gasnitrierung von Werkstoffen eingesetzt werden. Mit Hilfe der Vorrichtung ist es möglich, die Gasatmosphäre zu überwachen beziehungsweise zu steuern und reproduzierbare Nitrierergebnisse zu erzeugen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um reproduzierbare Nitrierergebnisse zu erzeugen, ist die Kenntnis der Zusammensetzung der Nitrieratmosphäre unbedingt erforderlich. Seit der Einführung der Gasnitrierung in dissoziiertem Ammoniak wurden eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Erfassung einzelner, für die Zusammensetzung der Nitrieratmosphäre charakteristischer Kenngrößen erprobt. [S. Böhmer u.a., Neue Hütte 24 (1979) 10, S. 384 - 390]. Die einfachste, am häufigsten praktizierte Methode ist die volumetrische Bestimmung des Dissoziationsgrades. Verfahren und Vorrichtung werden in ["Chemisch-thermische Oberflächenbehandlung von Stahl", VEB Verlag Technik, Berlin 1953, S. 182] beschrieben. Durch bekannte mathematische Beziehungen sind aus dem Dissoziationsgrad die Partialdrücke für Ammoniak, Stickstoff- und Wasserstoff bestimmbar. Nachteilig an dieser Vorrichtung ist ihre diskontinuierliche Arbeitsweise und das Fehlen eines Signals für die Prozeßregelung. Verbesserte Verfahren und Vorrichtungen sind aus [S. Dombrovskij u.a.: Metalloved. obra. met. (1966) 8, S. 52 - 55; Modulevshij u.a.: Mechaniz. i. Avtomatiz. Proszv. 24 (1970) 8, S. 4; Koloszvari, Z. u.a.:

ZWF 68 (1973) 6, S. 304] bekannt. Sie haben die Wandlung des Meßwertes in eine elektrische Größe und die schnelle Verarbeitung der Meßwerte zum Inhalt. Der grundsätzliche, obengenannte Nachteil der volumetrischen Bestimmung des Dissoziationsgrades (die diskontinuierliche Arbeitsweise) - werden aber nicht beseitigt.

Kontinuierlich arbeitende Vorrichtungen zur Bestimmung der Konzentration einzelner Komponenten im Nitriergas basieren auf der Messung der Infrarotabsorption zur Bestimmung des Ammoniakvolumenanteils [T. Bell u. a. in Sorce Book on nitriding, Metals Park, Ohio 1977] beziehungsweise auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit bei der Bestimmung des Wasserstoffvolumenanteils [W. Lerche u.a. in Freiburger Forschungsheft B 185 (1976)].

Die Bestimmung der Volumenanteile Ammoniak in Ammoniak-Wasserstoff-Stickstoff-Gasmischungen beziehungsweise der Wasserstoffvolumenanteile in Wasserstoff-Ammoniak-Stickstoff-Gasmischungen ist immer dann ohne Probleme möglich, wenn keine weiteren Gaskomponenten im Nitriergas anwesend sind. Sobald dem Ausgangsgas Ammoniak eine oxidierende Gaskomponente zugesetzt wird (zum Beispiel Sauerstoff, Luft, Kohlendioxid) ist eine eindeutige Zuordnung des Dissoziationsgrades zu der gemessenen Gaskomponente Ammoniak oder Wasserstoff nicht mehr möglich.

Grundsätzlich sind sämtliche Volumenanteile Ammoniak, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Stickstoff mit Verfahren und Vorrichtungen der Gaschromatographie bestimmbar. Nachteilig ist der hohe apparative und personelle Aufwand, sowie die diskontinuierliche Arbeitsweise.

Allen bisher genannten Vorrichtungen ist gemeinsam, daß sie zur Ermittlung der Atmosphärenzusammensetzung im Abgas eingesetzt werden können. Aus [J. Lachtin u.a.: Neue Hütte 22 (1977) 6, S. 320] ist eine Vorrichtung zur Messung der Atmosphäre innerhalb des Ofens bekannt. Sie

basiert auf der Messung des Ionenstromes. Nur über die Bestimmung des Ammoniak-Ionenanteils ist die Kennzeichnung des Dissoziationszustandes des Ammoniaks möglich. Sobald dem Ausgangsgas Ammoniak eine oxidierende Gas-Komponente (zum Beispiel Sauerstoff) zugesetzt wird, ist keine eindeutige Zuordnung des Dissoziationsgrades zu der gemessenen Gaskomponente mehr möglich.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, mit denen bei geringem meßtechnischen Aufwand die Messung der charakteristischen prozeßbestimmenden Parameter möglich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, die die gleichzeitige Bestimmung des

- Dissoziationsgrades des Ammoniaks
 - Wasserstoff-Wasser-Verhältnisses
 - Ammoniak-Wasserstoff-Verhältnisses
- gestatten.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren gelöst, bei dem erfindungsgemäß von dem ammoniakhaltigen Gas im Ausgangszustand in einer ersten galvanischen Festelektrolytzelle, deren Elektrode sich gegenüber Ammoniak inert verhält, eine Spannung U_1 gemessen und in einer zweiten galvanischen Zelle, nachdem der im Gas enthaltene Ammoniak durch einen Katalysator vollständig dissoziiert wurde, eine Spannung U_2 gemessen wird und die Spannung U_1 als Maß für das Partialdruckverhältnis p_{H_2}/p_{H_2O} und die Spannungsdifferenz

$\Delta U = U_2 - U_1$ als Maß für den Dissoziationsgrad α des Ammoniaks und für das Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}$ im Ausgangszustand des Gases dient. Bezüglich der Vorrichtung wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zwei galvanische Festelektrolytzellen im Gasstrom hintereinander angeordnet sind, wobei sich die Elektrode der ersten galvanischen Festelektrolytzelle gegenüber Ammoniak inert verhält und vor der zweiten galvanischen Festelektrolytzelle ein Katalysator zur vollständigen Dissoziation des Ammoniaks angeordnet ist. Die Bestimmung der gewünschten Parameter erfolgt kontinuierlich. Der apparative Aufwand ist gering. Vorteilhafterweise können die beiden Elektroden-systeme und der Kontakt in einem Festelektrolytrohr angeordnet werden.

Eine weitere Vereinfachung der Vorrichtung kann dadurch erreicht werden, daß die Bauteile Elektrode der 2. Festelektrolytzelle und Katalysator vereinigt sind; indem die Elektrode aus Katalysatormaterial hergestellt wird, übernimmt sie zusätzlich die Funktion der vollständigen Dissoziation des Ammoniaks.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

In der Figur ist die aus den beiden Festelektrolytzellen 1, 2 und dem zwischen den Zellen angeordneten Kontakt 3 bestehende Vorrichtung schematisch dargestellt. Die Festelektrolytzellen bestehen aus platinkontaktierten Zirkonkeramikrohren und der Kontakt aus einer auf 1 000 °C geheizten Nickelspirale.

Als Bezugsgas dient die umgebende Luft.

Das durch diese Anordnung strömende Gas erzeugt in der auf 700 °C geheizten Zelle 1 eine Spannung U_1 , welche $\lg p_{H_2O}/p_{H_2}$ proportional ist und von Ammoniak nicht meßbar beeinflusst wird. Danach wird der im Gas vorhandene Ammoniak dissoziiert und das neu eingestellte H_2O/H_2 -Verhältnis in Zelle 2 als Spannung U_2 gemessen.

Aus der Spannungsdifferenz $\Delta U = U_2 - U_1$ lassen sich nach bekannten Gleichungen der Dissoziationsgrad α und das Partialdruckverhältnis p_{NH_3}/p_{H_2} bestimmen.

Der Katalysator 3 und die Elektrode der Festelektrolytzelle 2 können vereinigt werden, indem die Elektrode aus Eisen, Nickel, Ruthenium o.a. auf NH_3 katalytisch wirkenden Materialien hergestellt wird und/oder auf eine so hohe Temperatur erwärmt wird, daß sie zur vollständigen thermischen Zersetzung des Ammoniaks führt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Kontrolle ammoniakhaltiger Gase durch Bestimmung des Dissoziationsgrades α , der Partialdruckverhältnisse $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}$ und $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$, dadurch gekennzeichnet, daß von dem Gas im Ausgangszustand in einer ersten galvanischen Festelektrolytzelle, deren Elektrode sich gegenüber Ammoniak inert verhält, eine Spannung U_1 gemessen und in einer zweiten galvanischen Zelle, nachdem der in Gas enthaltene Ammoniak durch einen Katalysator vollständig dessoziiert wurde, eine Spannung U_2 gemessen wird und die Spannung U_1 als Maß für das Partialdruckverhältnis $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ und die Spannungsdifferenz $\Delta U = U_2 - U_1$ als Maß für den Dissoziationsgrad α des Ammoniaks und für das Partialdruckverhältnis $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}$ im Ausgangszustand des Gases dient.
2. Vorrichtung zur Kontrolle ammoniakhaltiger Gase durch Bestimmung des Dissoziationsgrades α , der Partialdruckverhältnisse $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{H}_2}$ und $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwei galvanische Festelektrolytzellen im Gasstrom hintereinander angeordnet sind, wobei sich die Elektrode der ersten galvanischen Festelektrolytzelle gegenüber Ammoniak inert verhält und vor der zweiten galvanischen Festelektrolytzelle ein Katalysator zur vollständigen Dissoziation des Ammoniaks angeordnet ist.
3. Vorrichtung nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß beide Festelektrolytzellen und der Katalysator in einem Festelektrolytrohr angeordnet sind.

4. Vorrichtung nach Punkt 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator und die Elektrode der zweiten Festelektrolytzelle vereinigt sind, indem die Elektrode aus Katalysatormaterial besteht.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

