



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 525 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 7/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 4479/82

⑦③ Inhaber:
Programmelectronic Engineering AG, Zürich

⑫② Anmeldungsdatum: 22.07.1982

⑦② Erfinder:
Hanzlik, Karl-Heinz, Zeil u.A. (DE)

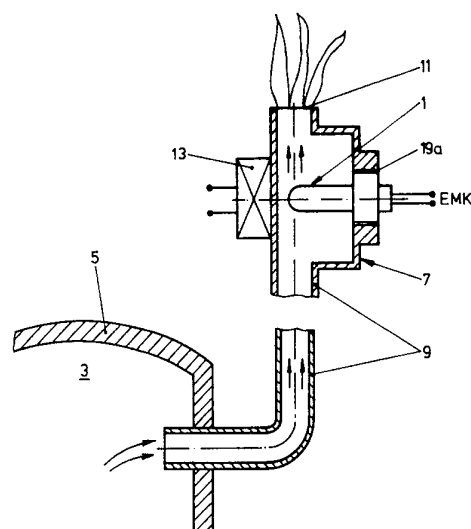
⑫④ Patent erteilt: 30.01.1987

⑦④ Vertreter:
Dr. Troesch AG Patentanwaltsbüro, Zürich

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.01.1987

⑫⑤ **Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffpegels und Sonde zur Ausführung des Verfahrens.**

⑫⑦ Um die Messung des Kohlenstoffpegels an Gasaufkohlungsanlagen mittels kurzer Partialdruck-Messsonden zu ermöglichen und gleichzeitig Russniederschlag an der Sonde zu verhindern, wird vorgeschlagen, die Sonde (1) ausserhalb des Reaktionsraumes (3) an einer Messstelle (7) in einer den Reaktionsraum (3) mit der Luftatmosphäre verbindenden Leitung (9) anzubringen. Zur Verhinderung des Russniederschlags wird der Messstellenbereich (7) über die Reaktionsraumtemperatur mittels eines Heizelements (13) aufgeheizt, womit ohne zusätzlichen Brenner auch durch Selbstzündung ein Abfackeln des austretenden Kohlengases erfolgt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffpegels und des Diffusionsgrades an Gasaufkohlungsanlagen mittels mindestens einer Partialdruck-Messsonde im Kohlengas, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Sonde ausserhalb des Reaktionsraumes an einer Messstelle anbringt, die durch eine einerseits in den Reaktionsraum einmündende, andererseits in die Luftatmosphäre einmündende Leitung mit dem Reaktionsraum verbunden ist,

b) den Messstellenbereich über die Reaktionsraumtemperatur aufheizt, zur Russniederschlags-Verhinderung an der Sonde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Messstelle im unmittelbaren Bereich des Leitungsausstrittes in die Luftatmosphäre vorsieht und die Beheizung so vornimmt, dass beim Austritt des Kohlengases in die Luftatmosphäre Selbstzündung erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Leitung eine ohnehin vorgesehene Überdruckleitung verwendet.

4. Sonde zur Ausführung des Verfahrens, nach Anspruch 1, mit einem Festkörper-Ionenleiter, der die Messatmosphäre von einer Bezugsatmosphäre trennt, mit Ableitelektroden beidseits des Ionenleiters, dadurch gekennzeichnet, dass der messaktive Teil der Sonde nicht mehr als 15 cm³ einnimmt.

5. Sonde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Heizelement in der Sonde integriert ist.

6. Sonde nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenleiter aus Zirkonoxid besteht und dass ein bzw. das Heizelement so angeordnet ist, dass es gleichzeitig der Aktivierung des Zirkonoxids, der Russniederschlags-Verhinderung und der Abfacklung dient.

7. Sonde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Gewindeteil für ihre Befestigung versehen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffpegels und des Diffusionsgrades an Gasaufkohlungsanlagen mittels mindestens einer Partialdruck-Messsonde im Kohlengas sowie eine Sonde zur Ausführung des Verfahrens.

Der Kohlenstoffpegel im Kohlengas von Gasaufkohlungsanlagen wurde bislang durch Analyse einer Gaskomponente des Wasserstoffgas-Gleichgewichtes, wie z.B. Kohlendioxid, oder des Taupunktes bestimmt, wobei diese Werte mittels Tabellen einem Kohlenstoffpegel zugeordnet wurden.

In neuerer Zeit werden diese Messverfahren durch den Einsatz von Sauerstoffpartial-Druckmesssonden ersetzt, die genauere und reproduzierbarere Resultate liefern. Um aber solche Sonden einzusetzen, müssen diese, um direkt am entscheidenden Ort der Anlage messen zu können, eine Länge von 0,7 bis 1,5 m aufweisen. Daraus ergibt sich, dass solche Sonden, z.B. aus Zirkonoxid mit Platinableitelektroden, unverhältnismässig teuer sind, da über die gesamte Länge Platinleitungen benützt werden und das Aufbringen der Platinableitelektroden am meist einseitig geschlossenen Zirkonoxidrohr einen grossen technischen Aufwand erfordert.

Des weiteren ist die derzeitige Lebenserwartung derartiger Sonden bei einigen Monaten anzusetzen, so dass der häufige Austausch zusätzliche Kosten bewirkt. Ebenso ist es bislang praktisch unmöglich, derartige Sonden bei Topföfen bzw. Retortenöfen einzusetzen, da hier die Sonde durch den abnehmbaren Deckel des Ofens installiert werden muss, der bei jeder Chargierung abgehoben wird, wobei der resultie-

rende Temperaturschock sowie mechanische Stösse die Sonden oft zerstören.

Die vorliegende Erfindung setzt sich zum Ziel, ein Messverfahren eingangs genannter Art zu schaffen, wodurch wesentlich kostengünstigere Sonden eingesetzt werden können.

Dies wird durch ein Verfahren erreicht, das sich nach dem Wortlaut des Anspruchs 1 auszeichnet.

Eine Sonde zur Ausführung des Verfahrens zeichnet sich nach dem Wortlaut des Anspruchs 4 aus.

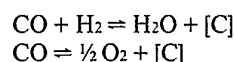
Der Zusammenhang der Reaktionsgleichgewichte zum Sauerstoffpartialdruck lässt sich mit folgenden Gleichungen generell beschreiben:

$$\frac{P_{(\text{CO}_2)} \cdot P_{(\text{H}_2)}}{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{H}_2\text{O})}} = K_1(T)$$

$$\frac{P_{(\text{H}_2\text{O})}}{P_{(\text{H}_2)} \cdot P_{(\text{O}_2)}^{1/2}} = K_2(T)$$

$$\frac{P_{(\text{CO}_2)}}{P_{(\text{CO})} \cdot P_{(\text{O}_2)}^{1/2}} = K_3(T)$$

Die Zuordnung einer Teilkomponente erfolgt beispielsweise nach



oder anderen Reaktions-Gleichungen mit Kohlenstoff und den obigen Teilkomponenten.

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass die Gleichgewichtskonstanten eine Funktion der Temperatur sind. Aus diesem Grund wurde bisher mit überlangen Sonden in der Nähe der Charge isotherm mit derselben gemessen, um Verfälschungen aufgrund von Temperaturunterschieden zu eliminieren.

Dem Aufkohlungssofen werden nun stetig Gase oder Flüssigkeiten, sog. Kohlungsmittel, zugeführt, um das Angebot an Kohlenstoff, das durch die Charge angenommen wird, aufrechtzuerhalten. Die zugeführten Medien erfahren eine Volumendehnung im Reaktionsraum, so dass darin der Druck auf einen gewünschten Wert ansteigt. Ein weiteres Ansteigen wird durch eine Ausströmöffnung verhindert, durch welche überschüssiges Gas ausströmt, das am Ende einer Ausströmleitung als atmosphärische Flamme von einem Sicherheitsbrenner angesteckt und abgeflammt wird.

Die Erfindung wird nun anschliessend anhand zweier schematischer Figuren dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 die schematische Anordnung einer Messsonde gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren,

Fig. 2 einen Teilquerschnitt durch eine Sonde zur Ausführung des Verfahrens.

Wie in Fig. 1 dargestellt ist, wird eine Messsonde 1 ausserhalb des Reaktionsraumes 3 des schematisch dargestellten Ofens 5 an einer Messstelle 7 angeordnet, die mit dem Reaktionsraum des Ofens über eine Leitung 9 verbunden ist, wobei die Messstelle 7 unmittelbar am Ende 11 der Leitung 9 angeordnet ist, d.h. bei deren Einmündung in die Umgebungsatmosphäre. Mit einem Heizorgan 13 wird die Messstelle 7 auf eine Temperatur, die höher ist als diejenige im Reaktionsraum 3, aufgeheizt. Dabei kann das Heizelement 13, wie in Fig. 1 dargestellt, von der Sonde 1 getrennt, vorgesehen sein, oder, wie in Fig. 2 dargestellt, als integriertes Element 13a. Als Leitung 9 kann dabei eine ohnehin bestehende Überdruckleitung des Ofens verwendet werden.

Da üblicherweise an der vorgesehenen Messstelle eine niedrigere Gastemperatur herrscht als im Reaktionsraum 3 und durch die oben beschriebene Kinetik sich ein labiles Gleichgewicht eingestellt hat, das bei der Anwesenheit einer Platinelektrode durch den katalytischen Vorgang in ein stabiles Gleichgewicht übergeführt wird und so eine Erhöhung der Kohlenstoffaktivität verursacht, die grösser als $a_c = 1$ wird, würde ohne Vorsehen des Heizelementes 13 an der Sonde, üblicherweise wie in Fig. 2 dargestellt, mit Platin-Ableitelektroden 15; 15a versehen, Russ ausfallen, was eine Fehlmessung nach sich ziehen würde. Deshalb ist vorzugsweise die Sonde 1 selbst mit einer Heizung 13a versehen, oder ein separates Heizelement 13 im unmittelbaren Bereich der Sonde, d.h. an der Messstelle 7 vorgesehen. Durch den höheren Druck im Reaktionsraum strömen Gase durch die Leitung 9 zur Messstelle 7, werden dort auf eine Temperatur, die höher ist als diejenige im Reaktionsraum 3, aufgeheizt, und vorzugsweise durch eine Sauerstoffpartial-Drucksonde 1 analysiert. Beim anschliessenden Austritt in die Umgebungsatmosphäre werden die Gase gezündet oder entzündet sich selbst an der Temperaturoberfläche der Austrittsöffnung.

Eine besondere Vorkehrung zur Vermeidung oder Beseitigung von Russ an der Sonde ist hier nicht notwendig, da bei entsprechender Wahl der Messstellentemperatur an der Sonde keinesfalls Russ auftreten kann, auch dann nicht, wenn durch einen Regelfehler der Ofen Russ abscheiden sollte.

Die von der Sonde 1 abgegebene elektromotorische Kraft kann dann bei bekannter Thermodynamik, unter Umständen unter Verwendung eines Rechners in einen dem Kohlenstoffpegel der Charge äquivalenten Wert umgerechnet werden. Mit dieser Konstruktion ist es möglich, alle Gesamtaufkohlungsanlagen problemlos und kostengünstig mit Messsonden 1 auszurüsten. Die besonderen Vorteile der Erfindung liegen darin, dass die Herstellung der Sonde 1 wesentlich kostengünstiger durchgeführt werden kann als bis anhin. Sie wird wesentlich kleiner, nämlich mit einem Volumen des messaktiven Teils von weniger als 15 cm^3 ausgeführt, als dies bislang möglich war, was sowohl durch Dimensionsreduktion des Ionenleiters, vorzugsweise Zirkonoxid, wie auch der

Platinelektroden und deren Applikation drastische Preisreduktionen nach sich zieht.

Diese drastische Preisreduktion für die verwendbaren Sonden ermöglicht es nun bei grösseren Öfen gleichzeitig mehrere Messstellen zu betreiben. Die Lebensdauer der Sonden wird durch das Betreiben auf höheren Temperaturen als die im Reaktionsraum herrschenden wesentlich erhöht, da die Sauerstoffaktivität grösser, dadurch die Kohlenstoffaktivität geringer wird, und die zerstörerische Wirkung der Kohlenstoffaktivität auf die Grenzschicht des Platin/Zirkonoxidüberganges der Sonde sowie die Einlagerung von festem Kohlenstoff im Platin, der zur Brüchigkeit, Verflüchtigung und schliesslich zum Defekt der Sonde führt, stark reduziert werden. Ein sehr wesentlicher Aspekt der Erfindung ist es weiter, dass dieselbe Heizvorrichtung 13, 13a bei Verwendung von Zirkonoxid als Ionenleiter letzteren aktiviert, zudem Russniederschlag verhindert und zur Zündung des abzufackelnden, in die Umgebungsatmosphäre austretenden Gases dient.

Schliesslich sei die einfache Austauschbarkeit sowie die einfache Lagerhaltung von Ersatzsonden erwähnt. Die erwähnte Möglichkeit, die Beheizung der Sonde als Zündquelle für die Abfacklung des CO- und H₂-haltigen Gases zu benutzen, lässt eine teure Zündsicherung, die ansonsten notwendig wäre, entfallen und somit weitere Kosten sparen. Die kleinen mechanischen Abmessungen der Sonde schliessen eine Zerstörung durch Vibration oder Schock im wesentlichen aus und ermöglichen den Einsatz auch bei Topf- und Retortenöfen sowie bei kleinen Ofeneinheiten. Wie Fig. 2 zeigt, umfasst die Sonde einen Festkörper-Ionenleiter 17, vorzugsweise aus Zirkonoxid, beispielsweise in Form eines einseitig geschlossenen Rohres.

Beidseitig sind Platin-Abgriffelektroden 15a; 15 am Ionenleiter vorgesehen, der in seinem Inneren luftdicht gegen die Umgebungsatmosphäre abgeschlossen, ein Referenzmedium, vorzugsweise ein Referenzgas, enthält. Zur einfachen Montage der Sonde ist sie mit einem Gewindeteil 19 versehen, so dass sie ohne weiteres in einen entsprechenden Gewindeteil 19a an der Messstelle 7 (Fig. 1) eingeschraubt werden kann. Wie in Fig. 2 gezeigt, umfasst die Sonde weiter ein zum Festkörper-Ionenleiter coaxial angeordnetes Heizelement 13a.

