

GASWÄRME

International

Gasanwendung in Industrie und Gewerbe

Schwerpunkt
Messen, Steuern, Automatisieren

Industrielle Sauerstoff-Messung unter Luftmangel – ein Paradoxon?

Industrial measurement of oxygen under an air deficiency – a paradox?

Dipl.-Ing. Klaus Vogeley, PMA Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH, Kassel
Dr. Melania Cascas-Savos, Mentec GmbH, Görlitz
Karlheinz Hanzlik, Metrotec GmbH, Kirchheim

erschienen in

GASWÄRME International 4/2005

Vulkan-Verlag GmbH, Essen

Ansprechpartner: Stephan Schalm, Telefon 0201/82002-12, E-Mail: s.schalm@vulkan-verlag.de

Industrielle Sauerstoff-Messung unter Luftmangel – ein Paradoxon?

Industrial measurement of oxygen under an air deficiency – a paradox?

Brennstoff wird nicht nur zur Wärmeerzeugung, sondern bei manchen verfahrenstechnischen Prozessen auch zur Erzeugung von Schutzgasatmosphären eingesetzt. Dabei werden interessante thermochemische und thermophysikalische Reaktionen zur Prozessoptimierung genutzt. Die Qualitätssicherung erwartet reproduzierbare Prozessergebnisse, die nur durch regelungstechnische Systemeingriffe realisiert werden können. Eine solche Fragestellung soll im Folgenden für eine Verbrennung zur Reduktion von Metallen besprochen und im Anschluss als Regelschema dargestellt werden.

Fuel is used not only for the production of heat but also, in some technological processes, for the generation of inert-gas atmospheres. Interesting thermochemical and thermophysical reactions are exploited in such contexts for the purpose of process optimization. Quality assurance expects repeatable process results which can be achieved only via control interventions in the process system. Such an assignment is examined below for a combustion system for reduction of metals, and is then depicted in the form of a control diagram.

Allgemeine Verbrennung

Im allgemeinen Sprachumgang wird Verbrennung mit der Erzeugung von Wärme assoziiert, jedoch weniger mit einer Oxidation oder molekularen Umformung des Brennstoffes.

Bei einer solchen Umformung bzw. Reaktion werden neue Stoffe erzeugt, die mit dem Ausgangsprodukt nichts mehr gemein haben. Sie haben andere physikalische und chemische Eigenschaften. Auf die Volumenänderung, die man bei Gasen häufig vorfindet, sei in diesem Zusammenhang besonders hingewiesen.

Bei manchen verfahrenstechnischen Prozessen, wie z.B. Brennen von Keramik, Glühen von Metallen etc., wird die Verbrennung direkt mit dem Verfahrensprozess gekoppelt. Dabei werden an den Verbrennungsprozess Bedingungen geknüpft, die das Verfahren unterstützen oder erst ermöglichen. Um qualitative Aussagen treffen zu können, muss für eine Systemanalyse der Verbrennungsprozess vom Verfahrensprozess getrennt werden. Die Eigenschaften, die das Verfahren benötigt, sollten neben den Eigenschaften stehen, die den Verbrennungsprozess charakterisieren um dann eine Schnittmenge zu erhalten.

In der folgenden Abhandlung wird nur die Reduktion eines Metalloxides durch Ver-

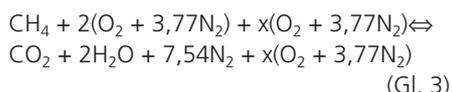
brennungsgase betrachtet. Aus diesem Ansatz heraus wird die Verbrennung genauer untersucht und der Brennstoff zur einfacheren Untersuchung als reines Methangas angenommen. Dann wird folgende prinzipielle Reaktion ablaufen:



Davon ausgehend ergibt sich bei der Verbrennung mit Luft, wobei Luft normiert wird:

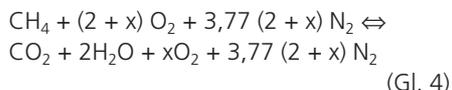


Würde zusätzlich ein Luftüberschuss x angenommen, so folgt:

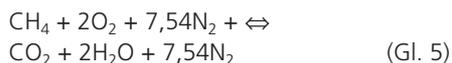


Hieraus können 3 Fälle abgeleitet werden:

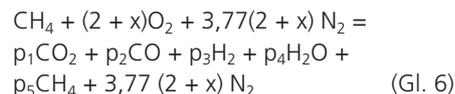
1. Fall: Überstöchiometrische Verbrennung mit $x > 0$



2. Fall: Stöchiometrische Verbrennung mit $x = 0$



3. Fall: Unterstöchiometrische Verbrennung mit $-2 < x < 0$



wobei $p_i = f(\vartheta)$ ist.

Nun scheint es nahe liegend zu sein, diese Reaktion in ihrer Qualität mittels einer Sauerstoffmessung zu beurteilen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn der verfahrenstechnische Prozess vom Sauerstoff, beziehungsweise von der Reaktivität des Sauerstoffes abhängt oder die Energiebilanz der Verbrennung beurteilt werden soll.

Eine Betrachtung der Sauerstoffaktivität mittels Sauerstoffmessung ist für den Fall 1 selbsterklärend. Im Fall 2 kann man als Bedingung „kein Sauerstoff“ noch nachvollziehen. Im Fall 3, in dem kein freier Sauerstoff mehr vorhanden ist, scheint eine Sauerstoffmessung im ersten Blick überfordert zu sein. Durch den Einsatz von Sauerstoffsensoren auf dem Prinzip potentiometrischer Zirkonoxidsensoren kann das Problem elegant gelöst werden.

Prinzip Sauerstoffmessung

Das Zirkondioxid, eine Keramik, wird bei Temperaturen über 600°C als Sauerstoffionenleiter eingesetzt. Die Sauerstoffionen



Dipl.-Ing. Klaus Vogelei
PMA Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH, Kassel

Tel. 05 61/5 05 13 16
E-Mail: vog@pma-online.de



Dr. Melania Cascas-Savos
Mentec GmbH, Görlitz

Tel. 0 35 81/40 07 13
E-Mail: info@mentec.de



Karlheinz Hanzlik
Metrotec GmbH, Kirchheim

Tel. 0 70 21/86 21 73
E-Mail: k.hanzlik@metrotec.de

entstehen an einer leitfähigen Kontaktschicht, die in der Regel aus Platin besteht. Die Konzentration des Sauerstoffes in einem Messgas ist bestimmend für die Anzahl der gebildeten Ionen und somit entscheidend für das Maß an Sauerstoffaktivität.

Der prinzipielle Aufbau eines Sensors sieht einen Ionenleiter vor, der auf beiden Seiten kontaktiert ist. Die eine Seite wird mit einem Referenzgas, z. B. Luft betrieben, die andere Seite mit Messgas. Der mechanische Aufbau des Sensors trennt beide Gasseiten voneinander, sodass ein Vermischen der Gase unterbunden ist.

Je nach Einsatzfall werden beheizte oder unbeheizte Sensoren verwendet. Unbeheizte Sensoren werden überwiegend im Ofenbereich eingesetzt, beheizte Sensoren in jenen Anwendungsfällen, in denen Gase unter circa 600–700 Grad Celsius gemessen werden sollen (eine Mindesttemperatur von 500–650 Grad ist durch das Messprinzip bedingt).

Das Verhältnis der Sauerstoffpartialdrucke auf beiden Seiten des Sauerstoffionenleiters liefert bei gegebener Temperatur eine Spannung. Die Berechnung erfolgt nach der Formel (Nernst'sche Gleichung):

$$EMK = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (Gl. 7)$$

dabei ist:

- R = 8.31 J/mol K
- T = Temperatur in Kelvin
- F = 96 493 As/mol
- P₁ = Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite mit 0,20946 bar
- P₂ = Sauerstoffpartialdruck auf der Messgasseite

EMK = elektromotorische Kraft in Volt

Bei einem praktischen Messaufbau, bei dem ein Sauerstoff-Messinstrument verwendet wird, interessiert der Sauerstoff-Messwert, der den Prozess abbildet.

Dieser wird errechnet aus Gl.7 als:

$$PO_2 = 0,2094 \cdot 10^{\frac{-20,166 \cdot EMK}{T}} \quad (Gl. 8)$$

wobei P_{O₂} der Sauerstoff-Partialdruck in bar, oder mit 100 multipliziert als Prozentwert bei Atmosphärendruck ist. Bei der weiteren Erläuterung in diesem Bericht wird der logarithmische Wert des Sauerstoff-Partialdruckes verwendet.

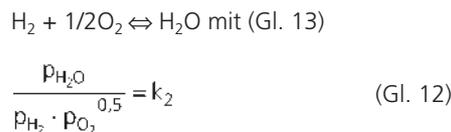
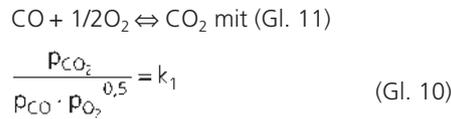
$$\log PO_2 = -0,68 - 20,166 \cdot \frac{EMK}{T} \quad (Gl. 9)$$

Diese mathematische Umformung erlaubt eine graphische Darstellung der Sauerstoff-

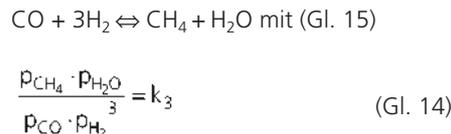
„Konzentration“ vom Prozent- über den ppm-Bereich bis in den Molekularbereich.

Sauerstoffmessung im unterstöchiometrischen Feld

Für den oben beschriebenen Fall 3 soll nun eine Beziehung zum Sauerstoff-Partialdruck hergestellt werden. Dazu werden die relevanten Reaktionsgleichungen aufgestellt.



In diesen Gleichungen steht der Sauerstoff-Partialdruck, der mit allen Reaktionspartnern korrespondiert. In der Folge kann er als Basisgröße angesehen werden.



k_i = f(ϑ) (nachzuschlagen in einschlägigen Tabellenbüchern, [1]).

Die Partialdrucke p_i werden aus diesen Gleichungen berechnet, wobei die aus den Gleichungen Gl.10–14 gewonnene Stoffsummenbilanz (ψ_C, ψ_H, ψ_O) für C, H und O, die noch zusätzliche Gleichungen für das Gleichungssystem liefert, aufzulösen ist. Der Lösungsweg ist sehr aufwendig. Es

wird daher nur das Ergebnis in graphischer Darstellung gezeigt. Hierbei wird als neue Größe für die x-Achse das „Lambda“ eingeführt, das als

$$\lambda = \frac{\text{effektive Luftmenge}}{\text{theoretische Luftmenge}}$$

definiert ist. Die Lambda-Einteilung der x-Achse ist linear und bildet den gesamten Bereich von oxidierender bis reduzierender Verbrennung ab. Der Vorteil einer solchen Darstellung zeigt sich bei der Signalaufzeichnung bzw. bei regelungstechnischer Anwendung deutlich (**Bild 1**).

Wird die Lambda-Definition auf die Gleichungen Gl.4 und 5 angewandt, so lässt sich Lambda leicht bestimmen.

$$\lambda = \frac{2(O_2 + 3,77N_2) + x(O_2 + 3,77N_2)}{2O_2 + 7,54N_2} \quad (Gl. 16)$$

ergibt λ > 1 für x > 0; λ = 1 für x = 0, λ < 1 für -2 < x < 0

Die y-Achse steht für den Sauerstoffpartialdruck, der mit einem Sauerstoffsensor erfasst wird oder entsprechend der Gleichung Gl. 9 errechnet wird.

Wenn nach den vorgegebenen Gleichungen alle Komponenten berechnet wurden, kann auf die eingesetzte Menge Sauerstoff bzw. Luft geschlossen werden. Die weitere Berechnung zum Lambda ist dann nur noch eine einfache Prozentrechnung.

In der obigen Beschreibung wurde vorausgesetzt, dass das Gleichungssystem auf Normaldruck, auf Molvolumen oder Normalvolumen und auf thermodynamisches Gleichgewicht bezogen wurde.

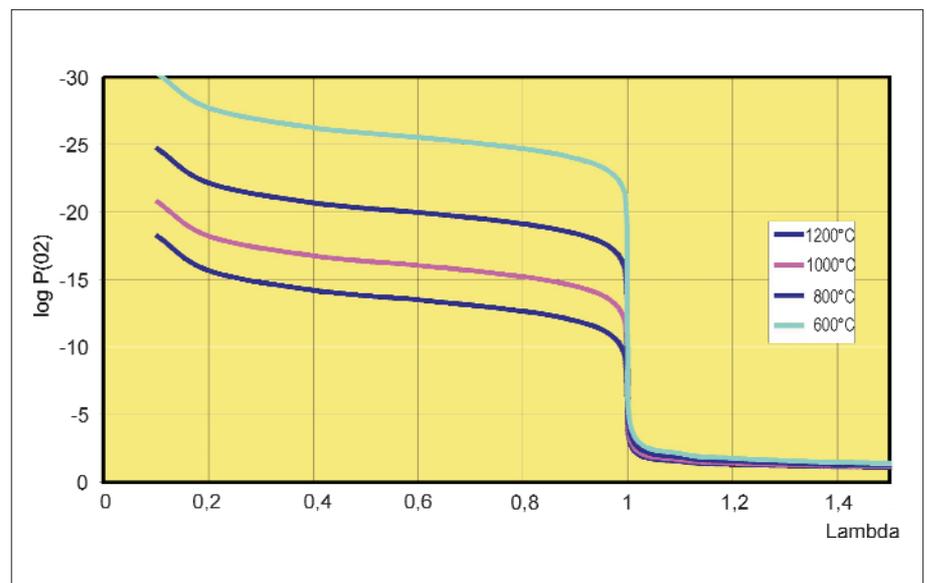
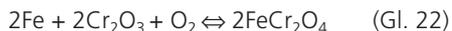
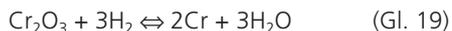
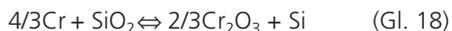


Bild 1: Darstellung des Sauerstoff-Partialdruckes über dem Luftverhältnisfaktor
Fig. 1: View of "Oxygen partial pressure against air surplus factor λ."

Anwendung im Beispiel

In einer praktischen Aufgabenstellung soll ein Metalloxid bei 800 °C reduziert werden. Dies kann mit einem leichter zur Oxidation neigenden Medium durchgeführt werden. Im konkreten Fall soll Chrom reduziert werden. Dazu werden folgende Reaktionen als Möglichkeit zur Reduktion angeführt:



Es wird nun exemplarisch an Gl. 21, zur besseren Darstellung bei 1000 °C, gezeigt, wie mit einer mathematischen Bewertung die Qualität einer Chromreduktion ohne Berücksichtigung der Reaktionskinetik im reinen Chrom-Chromoxid-System beurteilt werden kann.

Mit der Beziehung (Gl. 23) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T = -744 + 0,167 \cdot T$ → bei 1000 °C -531 (J/mol) [Thermodynamische Daten aus Tabellenbuch, z. B. [2]] sowie (Gl. 24) $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln P_{\text{O}_2}$ ergibt sich beim Gleichsetzen von ΔG° und Auflösung nach $\ln P_{\text{O}_2}$ einen P_{O_2} von $1,59 \cdot 10^{-22}$ (bar O_2) oder (Gl. 25) $\log P_{\text{O}_2} = -21,83$.

Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem Ergebnis, das aus dem Diagramm (Bild 2) zu entnehmen ist, wenn man den Schnittpunkt, den die Gerade für das Chrom-Chromoxid bei 1000 °C mit der Sauerstoff-Partialdruck-Linie bildet, abliest. Dem Diagramm kann ebenso die obige Aussage zur Reduktion mit einem leichter zur Oxidation neigenden Medium entnommen werden: es sind dies alle jene Stoffe, die links von der Chrom-Chromoxid-Geraden



Bild 3: Prototyp einer Anlage. Da das Verfahren bisher nicht durchgeführt wurde, entstand unter der Förderung des Wirtschaftsministeriums Sachsen dieses Projekt als Pilotanlage. Werkfoto: Industrieofenbau Aue GmbH, Mentec GmbH

Fig. 3: Prototype system. This project was executed as a pilot plant with support from the Ministry of Economics of the Federal State of Saxony, since the process had not been implemented up to that time (works photo: Industrieofenbau Aue GmbH, Mentec GmbH)

ingezeichnet werden können, wobei in Bild 2 Ti, Si und Mn eingetragen sind. Im Weiteren kann aus dem Bild 2 gelesen werden, dass andere Reaktionspartner, wie sie beispielsweise in (Gl. 22) aufgeführt sind, den Gleichgewichts-Sauerstoff-Partialdruck um einige Zehnerpotenzen verschieben. Es ist daher wichtig zu wissen, welches Stoffsystem mit welchen Legierungsanteilen (Molenbruch) verwendet wird und welche Oxidationsstufe erreicht werden soll.

Der Wert $-21,83$ aus Gl. 25 bedeutet in seinem Ergebnis, dass dies der neutrale Punkt bezüglich der Metall-Metalloxidreaktion ist. Das heißt: Es wird weder ein Metall in ein Oxid überführt, noch ein Metalloxid reduziert werden. Für eine Reduktion des festen Metalloxides muss der Sauerstoff-Partialdruck, der in der Atmosphäre bei 1000 °C herrscht, kleiner als $-21,83$ sein, für eine Oxidation größer.

Zur Lösung einer verfahrenstechnischen Aufgabe, bei der mittels Gasverbrennung

ein bestimmtes Oxidationspotential in der Atmosphäre erreicht werden muss, kann jetzt eine Verbindung zur reduktiven Verbrennung geknüpft werden. Der gemessene Sauerstoffpartialdruck, der, wie oben gezeigt, mit dem Lambda verknüpft wurde, kann somit zur qualitativen Aussage und zur Reproduktion dieser Prozessbedingung herangezogen werden.

Die beschriebenen prinzipiellen Vorgänge können über den speziell behandelten Fall hinaus für ähnliche Verfahren und Aufgabenstellungen leicht übertragen werden (**Bild 3**).

Regelungstechnisches Konzept

Im Folgenden wird ausschließlich die Regelung der Reduktionsatmosphäre beschrieben (**Bild 4**). Weitere Anlagenteile wie Bevorratung, Steuerung und Dosierung von Einsatzstoffen, diverse Filterstufen, Nachverbrennung, Wärmetauscher etc. werden hier nicht betrachtet. Ebenso wenig werden Grenzwertüberwachungen sowie die sequenzielle Prozesssteuerung berücksichtigt.

Das Ziel der Verfahrenstechnik ist es, eine Ofenatmosphäre mit vorgegebenen, gleichbleibenden Eigenschaften in engen Toleranzgrenzen zu erzeugen und damit eine sichere Aussage über Qualität und Güte des Prozesses zu erhalten. Das Reduktionspotential der Atmosphäre wird als Qualitätsmerkmal gewählt, das über den Luftverhältnisfaktor $\lambda = f(\text{O}_2, \vartheta)$ beeinflussbar ist.

Aus der Sauerstoffmessung (EMK) wird mit den Koeffizienten k_i und den Bestimmungsgleichungen für die Partialdrücke p_i , wie beschrieben, der Verhältnissfaktor λ berechnet und als Istwert auf den Regler R4 gegeben. Zunächst jedoch muss der Prozess auf konstante Temperatur gebracht werden (Betriebsvorbereitung). Dafür sorgt der Führungsregler R1, der mehr oder

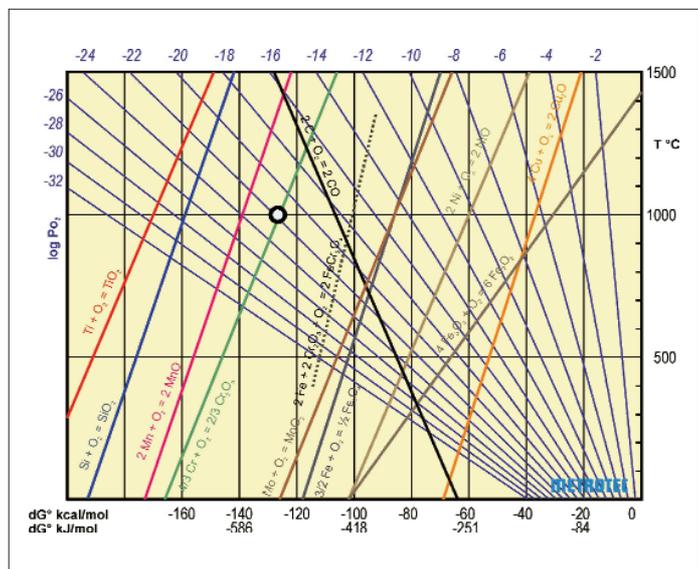


Bild 2: Nomogramm des O_2 -Partialdruckes über der mol-spezifischen Enthalpie

Fig. 2: Nomogram of O_2 partial pressure against mol-specific enthalpy

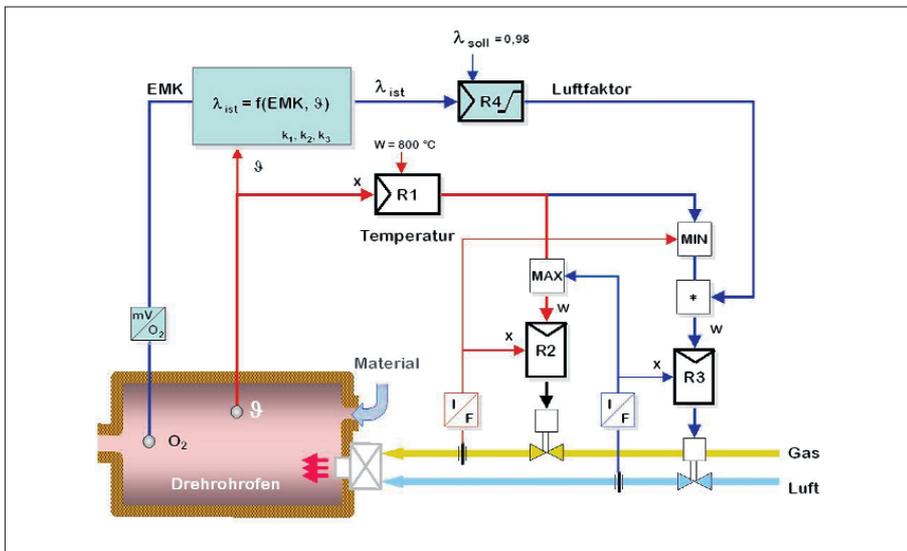


Bild 4: Regelungskonzept des Reduktionsprozesses
Fig. 4: Control concept for the reduction process

weniger Energie von der Gas/Luft-Verbundregelung anfordert.

Äußerst wichtig ist dabei, dass auch bei Laständerungen immer entsprechender Luftmangel in der Atmosphäre herrscht. Wenn also der Temperaturregler mehr Leistung verlangt, muss zuerst das Gasventil geöffnet und erst dann die Luft nachgezogen werden.

Umgekehrt ist voreilend der Luftdurchfluss und erst dann das Gas zu verringern. Dafür sorgen die Signalauswahlen MAX und MIN. Sie sperren entsprechende Anforderungen,

bis der jeweils andere Durchfluss nachgekommen ist (Verriegelung der Durchflüsse). Als Besonderheit ist zu erwähnen, dass beim Anfahren im Sinne des Umweltschutzes immer Luftüberschuss zu gewährleisten ist und daher in dieser Prozessphase die MIN/MAX-Funktionen vertauscht sein müssen.

Bei Auslegung der Durchflussmessbereiche im stöchiometrischen Verhältnis sind alle normierten Signale der Durchflussregelkreise im Gleichgewicht; der Luftverhältnissfaktor ist dann $\lambda = 1$.

Erst wenn die Arbeitstemperatur als Berechnungsgrundlage der chemischen Reaktionen erreicht ist, kann mit dem Materialeintrag begonnen und der kontinuierliche Reduktionsprozess gestartet werden. Die MIN/MAX-Funktionen sind dann, wie in Bild 4 dargestellt, wirksam und sorgen wie gefordert für Luftmangel im Prozess. Der Lambda-Regler greift innerhalb des zugelassenen Stellgrößenbandes ein und sorgt durch Verschiebung des Luftfaktors für das gewünschte Reduktionspotenzial.

Änderungen von Prozessvariablen können weitere regelungstechnische Eingriffe erforderlich machen (im Bild 4 nicht dargestellt). So ist anzunehmen, dass sich Durchsatz, Konsistenz, Temperatur und

räumliche Verteilung des Einsatzstoffes im Reaktionsraum auf den Sauerstoffgehalt und damit auf die Reduktionseigenschaften auswirken, wenn sie nicht konstant sind oder geregelt werden können. Da auch die Sauerstoffmessung einer gewissen Trägheit unterliegt, hat wechselnde Prozessdynamik einen entsprechenden Einfluss auf die Qualität, bevor einer der gezeigten Regler gegensteuern kann.

In den meisten Fällen wird die Temperatur zuerst auf Einflussgrößen reagieren. Daher kann es hilfreich sein, den Trend der Temperatur oder einer anderen Hilfsgröße als Störgröße auf Luftfaktor oder Lastsignal aufzuschalten, um auf diese Weise früher reagieren zu können.

Die komplexe Lambda-Berechnung, die Signalverknüpfungen sowie alle Regelfunktionen werden mit einer kompakten Multifunktionseinheit GSM realisiert, die neben Einheitssignalen und einem Temperatureingang auch über einen hochohmigen O_2 -Sondeneingang verfügt (Bild 5). Alle wichtigen Zustandsgrößen werden frontseitig angezeigt und bedient.

Fazit

Bei der Realisierung der Pilotanlage stand die Frage nach einer Beurteilung des Reduktionspotentials als zentraler Parameter im Vordergrund. Wie ausgeführt, konnte diese Frage aus Sicht der Systematik positiv beantwortet werden. Dies führte sofort zu dem Wunsch der Reproduzierbarkeit der Prozessbedingungen, was bei einer mehr oder weniger starken Variation des Brennstoffes, infolge der Verwendung von chromhaltigem Abfall, auf der Hand lag. Durch die Rückkopplung des gemessenen Sauerstoff-Partialdruckes und des daraus berechneten Lambda-Signals in der Brennstoff-/Luftverbundregelung konnte auch diese Forderung nach Qualität erfüllt werden.

Bedingt durch die positiven Erfahrungen mit der Pilotanlage wird in einem weiteren Schritt eine neue Anlage für großtechnischen Einsatz geplant und erstellt.

Literatur

[1] Schutz und Reaktionsgase. Taschenbuch der LOI, Vulkan Verlag 1978
 [2] Kubaschewski, Oswald: Metallurgical Thermochemistry, Springer 1951



Bild 5: Multifunktionseinheit GSM
Fig. 5: GSM multifunctional unit