

Qualität und Reproduzierbarkeit

Industrielle Sauerstoff-Messung unter Luftmangel



Klaus Vogelei, Karlheinz Hanzlik

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 im Allgemeinen und insbesondere zur Eisenoxid-Reduktion beim Brennen von Keramik besprochen und im Anschluss als Regelschema dargestellt werden.

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.

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 beziehungsweise Reaktion werden neue Stoffe erzeugt, die mit dem Ausgangsprodukt nichts mehr gemeinsam haben. Sie haben andere physikalische und chemische Eigenschaften. Auf die Volumenänderung, die man bei Gasen häufig vorfindet, sei in diesem Zusammenhang ganz besonders hingewiesen.

Gesamtprozess abbilden

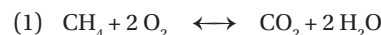
Bei manchen verfahrenstechnischen Prozessen, wie zum Beispiel Brennen von Keramik, Glühen von Metallen etc., wird die Verbrennung direkt mit dem Verfahrensprozess gekoppelt. Dabei werden an den

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. Dann werden die Eigenschaften, die das Verfahren benötigt, und jene Eigenschaf-

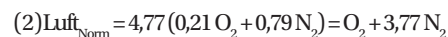
Durch Sauerstoffsensoren lässt sich der Verbrennungsprozess beurteilen und regeln

ten, die den Verbrennungsprozess charakterisieren zu einer Schnittmenge verknüpft. In dieser Menge ist dann der Gesamtprozess abgebildet.

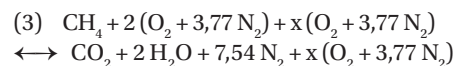
In der folgenden Abhandlung wird nun die Oxidation beziehungsweise Reduktion eines Metalloxides durch Verbrennungsgase allgemein betrachtet. Aus diesem Ansatz heraus wird die Verbrennung genauer untersucht und der Brennstoff zur einfacheren Untersuchung als reines Methangas angenommen. Dann wird folgende prinzipielle Reaktion mit Sauerstoff ablaufen:



Davon ausgehend ergibt sich für vollständige Verbrennung mit Luft, wobei Luft normiert wird:

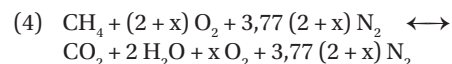


Würde zusätzlich ein Luftüberschuss x angenommen, so folgt:

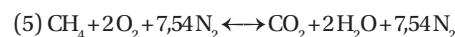


Hieraus können drei Fälle abgeleitet werden:

■ 1. Fall: Überstöchiometrische Verbrennung mit $x > 0$ (Luftüberschuss)

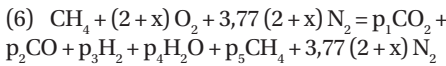


■ 2. Fall: Stöchiometrische Verbrennung mit $x = 0$



Autor: K. Vogelei, PMA Prozess- und Maschinen-Automation GmbH, Kassel, K. Hanzlik, Metrotec GmbH, Kirchheim/Teck

■ 3. Fall: Unterstöchiometrische Verbrennung mit $-2 < x < 0$ (Luftmangel)



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

Nun scheint es naheliegend 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 dessen Reaktivität abhängt oder die Energiebilanz der Verbrennung beurteilt werden soll.

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

Prinzip der Sauerstoffmessung

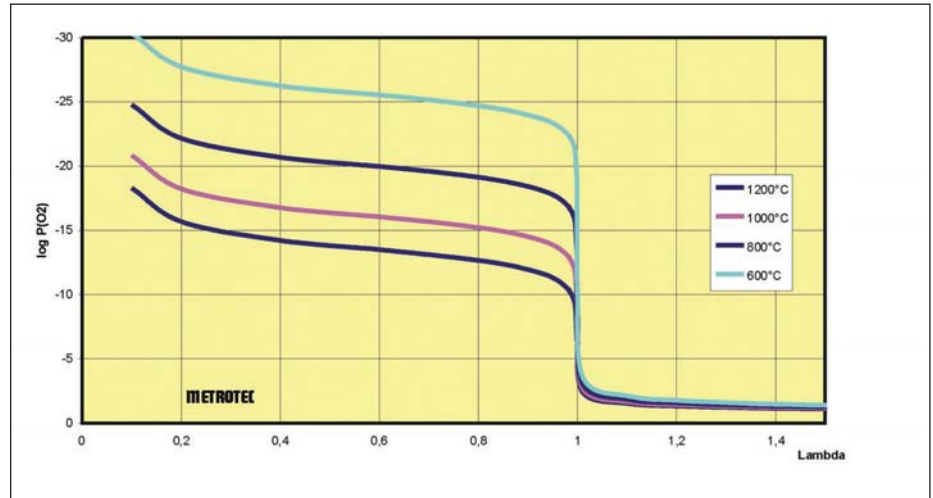
Die Keramik Zirkondioxid wird bei Temperaturen über 600 °C als Sauerstoffionenleiter eingesetzt. Die Sauerstoffionen entstehen an einer leitfähigen Kontaktschicht, die in der Regel aus Platin besteht. Die Konzen-

Sauerstoffkonzentrationen lassen sich vom Prozent- über den ppm- bis in den Molekularbereich darstellen

tration 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 ca. 600 bis 700 °C gemessen werden sollen. Eine Mindesttemperatur von 500 bis 650 °C ist durch das Messprinzip bedingt. Das Verhältnis der Sauerstoffpartialdrucke auf beiden Seiten des Sauerstoffionenleiters liefert bei gegebener Temperatur eine Spannung.



Darstellung des Sauerstoff-Partialdruckes über dem Luftverhältnisfaktor λ

Die Berechnung erfolgt nach der Nernstischen Gleichung:

$$(7) \text{EMK} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

mit:

$$R = 8,31 \text{ J/molK}$$

$$T = \text{Temperatur [K]}$$

$$F = 96493 \text{ As/mol}$$

p_1 = Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzseite mit 0,20946 bar

p_2 = 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 (7) als:

$$(8) p_{\text{O}_2} = 0,2094 \cdot 10^{\frac{-20,166 \cdot \text{EMK}}{T}}$$

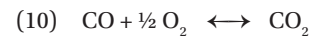
wobei p_{O_2} der Sauerstoff-Partialdruck in bar, oder mit 100 multipliziert als Prozentwert bei Atmosphärendruck ist. Bei der weiteren Erläuterung in diesem Bericht wird der logarithmische Wert des Sauerstoff-Partialdruckes verwendet.

$$(9) \log p_{\text{O}_2} = -0,68 - 20,166 \cdot \text{EMK}/T$$

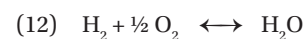
Diese mathematische Umformung erlaubt eine grafische Darstellung der Sauerstoff-„Konzentration“ vom Prozent- über den ppm- bis in den Molekularbereich.

Die Sauerstoffmessung ist im überstöchiometrischen Feld (Fall 1) klar und bedarf keiner weiteren Erklärung.

Für Fall 3 (Sauerstoffmessung im unterstöchiometrischen Feld) soll nun eine Beziehung zum Sauerstoff-Partialdruck hergestellt werden. Dazu werden die relevanten Reaktionsgleichungen aufgestellt.

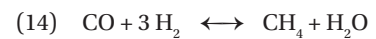


$$\text{mit (11)} \quad \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} = k_1$$



$$\text{mit (13)} \quad \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} = k_2$$

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



$$\text{mit (15)} \quad \frac{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = k_3$$

(vgl. einschlägige Tabellenbücher [1])

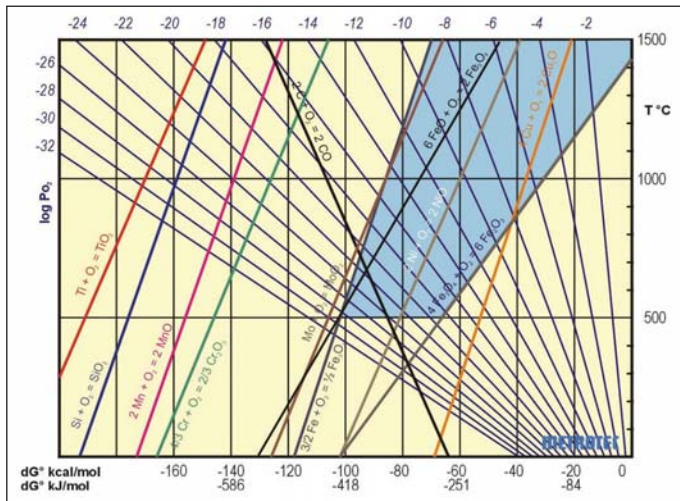
Die Partialdrucke werden aus diesen Gleichungen berechnet, wobei die aus den Gleichungen (10) bis (15) gewonnene Stoffsummenbilanz (Ψ_C, Ψ_H, Ψ_O) für C, H und O zu ermitteln und einzubeziehen ist. Der Lösungsweg ist sehr aufwändig. Es wird daher nur das Ergebnis in grafischer Darstellung gezeigt, nachdem die nachfolgende Umwandlung eingefügt wurde.

Transformation in Lambda

Wird als neue Größe „Lambda“ eingeführt, das als

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

definiert ist, so wird die Einteilung, die im oben stehenden Diagramm der x-Achse zugeordnet wird, linear und bildet den gesamten Bereich von oxidierender bis reduzierender Verbrennung ab. Der Vorteil einer solchen Darstellung zeigt sich bei der Signalaufzeichnung beziehungsweise bei der regelungstechnischen Anwendung deutlich.



Nomogramm des O₂-Partialdruckes über der molsspezifischen Enthalpie

Wird nun die vorgenannte Lambda-Definition auf die Gleichungen (4) bis (6) angewandt, so lässt sich Lambda leicht bestimmen.

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

ergibt:

1. Fall: $\lambda > 1$ für $x > 0$
2. Fall: $\lambda = 1$ für $x = 0$
3. Fall: $\lambda < 1$ für $-2 < x < 0$

Die y-Achse steht für den Sauerstoffpartialdruck, der mit einem Sauerstoffsensoren erfasst wird oder in Funktion des Lambda-wertes entsteht und entsprechend der Gleichung (9) errechnet wird. In der praktischen Anwendung wird mit einem Sauerstoffsensoren der Sauerstoff-Partialdruck gemessen und nach den vorgegebenen Gleichungen alle Komponenten berechnet. Anschließend wird auf die eingesetzte Menge Sauerstoff bzw. Luft geschlossen. 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.

Ein praktisches Beispiel

Beim Brennen von Keramik ist unter anderen wichtigen Parametern eine Oxidation von brennbaren Bestandteilen erforderlich, was in der Folge Eisenbestandteile ebenso oxidiert. Diese dann sichtbaren Eisenoxide müssen in einer weiteren Prozessphase durch Reduktion in unsichtbare Produkte überführt werden, bevor die Keramik sintert und für weiteren Sauerstoffaustausch undurchdringlich wird. Zur genaueren Betrachtung der in gewissen Bereichen reversiblen Oxidations- und

Reduktionsvorgänge werden folgende mögliche Reaktionsgleichungen aufgestellt.

- (17) $2 Fe + O_2 \leftrightarrow 2 FeO$
- (18) $1,5 Fe + O_2 \leftrightarrow 0,5 Fe_3O_4$
- (19) $6 FeO + O_2 \leftrightarrow 2 Fe_3O_4$
- (20) $4 Fe_3O_4 + O_2 \leftrightarrow 6 Fe_2O_3$

Es wird nun exemplarisch an Gleichung (17) und (20), zur besseren Darstellung bei 1000 °C, gezeigt, wie mit einer mathematischen Bewertung in Verbindung mit dem

Der Sauerstoffpartialdruck kann zur Reproduktion der Prozessbedingungen herangezogen werden

Sauerstoff-Partialdruck die Qualität der Reduktion von Eisen ohne Berücksichtigung der Reaktionskinetik im reinen Eisen-Eisenoxid-System beurteilt werden kann.

Mit der Beziehung (21) folgt bei 1000 °C

$$(21) \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T$$

für (17): $\Delta G^0 = -521 + 0,125 \cdot 1273 = -531 \text{ (kJ/mol)}$

für (20): $\Delta G^0 = -501 + 0,282 \cdot 1273 = -142 \text{ (kJ/mol)}$

[Thermodynamische Daten aus Tabellenbuch, z. B. [2]]

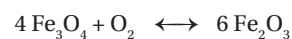
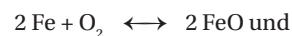
Aus $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln p_{O_2}$ (22) ergibt sich beim Gleichsetzen von ΔG^0 und Auflösung nach $\ln p_{O_2}$ bezüglich (17) ein p_{O_2} von $1,73 \cdot 10^{-15}$ (bar O₂) oder $\log p_{O_2} = -14,8$ sowie bezüglich (20) ein p_{O_2} von $1,45 \cdot 10^{-6}$ (bar O₂) oder $\log p_{O_2} = -5,8$.

Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit dem

Ergebnis, das aus dem Diagramm zu entnehmen ist, wenn man die Schnittpunkte abliest, den die Gerade bei 1000 °C mit der Sauerstoff-Partialdruck-Linie bildet und jenem, den die Gerade bei 1000 °C mit der Sauerstoff-Partialdruck-Linie bildet.

Die Werte $\log p_{O_2} = -14,8$ und $\log p_{O_2} = -5,8$ bedeuten in ihrem Ergebnis, dass in einer Gasatmosphäre bei 1000 °C, die sich im Feld zwischen diesen beiden Werten bewegt, weder Eisenoxid zu Eisen reduziert noch neues Fe₃O₄ erzeugt wird. Präzisiert man die letzte Aussage, so wird Fe₃O₄ umso mehr oxidiert, je weiter der $\log p_{O_2} = -5,8$ überschritten wird. Und umgekehrt wird umso mehr Eisenoxid zu Eisen umgesetzt je weiter der $\log p_{O_2} = -14,8$ unterschreitet.

Aus diesen vorgenannten Überlegungen lässt sich mithilfe des links stehenden Diagrammes zwischen den Geraden



sowie den gewünschten Prozesstemperaturen ein Arbeitsfeld eintragen, in dem der Brennprozess ablaufen darf, sofern die vorgenannten Bedingungen erfüllt werden sollen (vgl. die als Beispiel eingefärbte Fläche in links stehendem Diagramm). In der Praxis ist dabei auf genügend „Sicherheitsabstand“ zu achten, besonders im Hinblick darauf, dass das Diagramm auf ein reines Stoffsystem bezogen ist.

Als zusätzliche Randnotiz ist zu bemerken, dass alle jene Stoffe, die links von einer Metall-Metalloxid-Geraden eingezeichnet werden können, die Reduktion dieses Metalloxides bewirken. Die entsprechend umgekehrte Analogie gilt für die rechte Seite der Geraden.

Zur Lösung einer verfahrenstechnischen Aufgabe, bei der mittels Gasverbrennung ein bestimmtes Oxidationspotenzial in der Atmosphäre erreicht werden muss, kann jetzt eine Verbindung zur reduktiven Verbrennung geknüpft werden. Der gemessene Sauerstoffpartialdruck, der wie oben gezeigt mit 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.

Regelungstechnik

Im Folgenden wird ausschließlich die Regelung der Reduktionsatmosphäre anhand eines Chargenprozesses beschrieben. Weitere mögliche Anlagenteile wie Beschickung, 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, gleich bleibenden Eigenschaften in engen Toleranzgrenzen zu erzeugen und damit eine sichere Aussage über Qualität und Güte des Prozesses zu erhalten. Das Reduktionspotenzial der Atmosphäre wird als Qualitätsmerkmal gewählt, das über den Luftverhältnisfaktor $\lambda = f(O_2, \vartheta)$ beeinflussbar ist.

Aus der Sauerstoffmessung (EMK) wird mit den Koeffizienten k_1 und den Bestimmungsgleichungen für die Partialdrucke p_i , wie beschrieben der Luftverhältnisfaktor λ berechnet und als Ist-Wert auf den Regler R4 gegeben. Zunächst jedoch muss der Prozess verschiedene Vorbereitungsphasen durchlaufen, bevor die relativ kurze Reduktionsphase beginnen kann.

Durch eine Multifunktions-einheit lassen sich alle Zustands- und Regelgrößen anzeigen

Die jeweiligen Sollwerte von Temperatur und Verhältnisfaktor werden von einem Programmgeber vorgegeben, der über Steuerspuren weitere Prozessabläufe beeinflusst.

Während der Reduktionsphase (V) ist es äußerst wichtig, dass immer ein entsprechendes Lambda in der Ofenatmosphäre herrscht. Wenn also der Temperaturregler R1 mehr Leistung verlangt, muss zunächst das Gasventil geöffnet und erst dann die Luft nachgezogen werden, und umgekehrt.

Dafür sorgen die Signalauswahlen Max und Min der Gas/Luft-Verbundregelung. Sie sperren entsprechende Bedarfsanforderungen, bis der jeweils andere Durchfluss nachgekommen ist (Verriegelung der Durchflüsse).

Als Besonderheit ist zu erwähnen, dass beim An- und Abfahren der Charge im Sinne des Umweltschutzes und der prozessbedingten Forderung nach Oxidation von „Verunreinigungen“ im Grundmaterial immer Luftüberschuss zu gewährleisten ist und daher in diesen Prozessphasen (I-IV und VI) die Min/Max-Funktionen vertauscht sein müssen

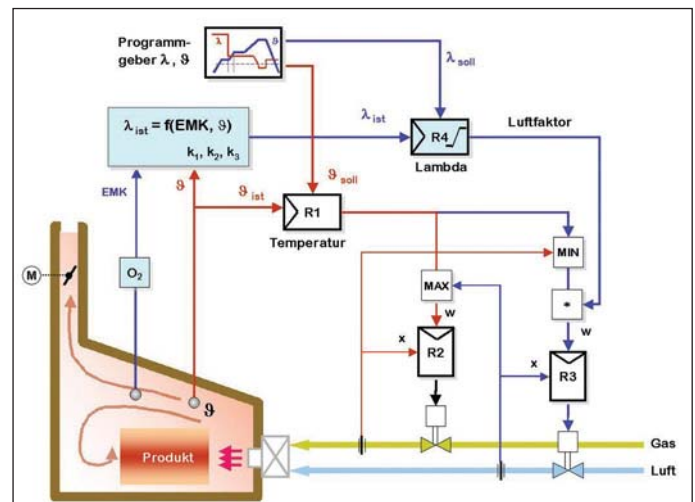
Bei Auslegung der Durchflussmessbereiche im stöchiometrischen Verhältnis sind alle normierten Signale der Durchflussregelkreise im Gleichgewicht; der Luftverhältnisfaktor ist dann $\lambda = 1$.

Die Arbeitstemperatur, der wichtigste Prozessparameter, ist gleichzeitig Berechnungsgrundlage der chemischen Reaktionen. Sie ist, wie auch Lambda, Führungs-

Reduktion im Chargenprozess

Vortrocknung (I, II)	Material schonendes Anfahren (Phase I; ca. 3 h) und Halten (Phase II; ca. 3 h) auf Trocknungstemperatur (z. B. 250 °C) bei hohem Luftüberschuss ($\lambda = 20$) zur Abführung der entzogenen Feuchtigkeit
Purifikation (Reinigung, III)	Nach der Vortrocknung wird die Reinigungstemperatur (z. B. 400 °C) angefahren und gehalten, bei der unerwünschte Stoffe verbrannt (oxidiert) werden (ca. 3 h). Der Luftüberschuss wird auf $\lambda = 5$ zurückgenommen
Vorbereitung der Reduktionsphase (IV)	Im Anschluss wird, ebenfalls Material schonend, die Reduktionstemperatur angefahren (z. B. 900 °C). Gleichzeitig wird der Luftfaktor linear auf $\lambda = 1,1-1,0$ abgesenkt
Reduktion (V)	Der Reduktionsprozess wird bereits vor Erreichen der Endtemperatur durch weiteres Absenken des Luftfaktors auf z. B. $\lambda = 0,98$ (Luftmangel) eingeleitet und ca. 3,5 h gehalten
Abkühlung (VI)	Die Abkühlung erfolgt anschließend bei $\lambda = 5$ durch lineares Absenken des Temperatursollwertes bis auf Raumtemperatur

Regelungskonzept des Reduktionsprozesses



größe und gibt eine Reduktion erst frei, wenn eine verfahrens- und sicherheitstechnisch sinnvolle Schwelle überschritten ist.

Die Min/Max-Funktionen sind dann wirksam und sorgen wie gefordert für Luftmangel/Luftüberschuss im Prozess. Der Lambda-Regler greift innerhalb des zugelassenen Stellgrößenbandes ein und sorgt durch Verschiebung des Luftfaktors für das gewünschte Reaktionspotenzial.

Die komplexe Lambda-Berechnung, die Signalverknüpfungen sowie alle Regelfunktionen werden mit einer kompakten Multifunktions-einheit realisiert, die neben Einheitssignalen und einem Temperatureingang auch über einen hochohmigen O₂-Sondeneingang verfügt. Alle wichtigen Zustandsgrößen werden frontseitig angezeigt und bedient.

Fazit

Es muss nicht betont werden, dass das Brennen von Keramik seit Jahrhunderten praktiziert wird. Durch die Rückkopplung des gemessenen Sauerstoff-Partialdruckes und des daraus berechneten Lambda-Signales in die Brennstoff-/Luftverbundregelung kann auch eine verschärfte

Forderung nach Qualität und Reproduzierbarkeit erfüllt werden.

PMA Prozess- und Maschinen Automation GmbH
 Miramstraße 87
 34123 Kassel
 Tel. (0561) 505-1307
 Fax (0561) 505-1710
 mailbox@pma-online.de
 www.pma-online.de

Metrotec GmbH
 Heinkelstr. 12
 73230 Kirchheim/Teck
 Tel. (07021) 86 21 73
 Fax (07021) 86 21 75
 info@metrotec.de
 www.metrotec.de

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