

Entwicklung eines Messgerätes zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre von unterstöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Bernhart Stranzinger
geb. am 19.10.1971 in Wien

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Krause	(Vorsitz)
	Prof. Dr.-Ing. Eckehard Specht	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Ralf Sievering	(Gutachter)
	Dr.-Ing. Rigo Giese	(Gutachter)

eingereicht am: 06.10.2017

Promotionskolloquium am: 11.12.2017

Entwicklung eines Messgerätes zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre von unterstöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Bernhart Stranzinger
geb. am 19.10.1971 in Wien

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. Ulrich Krause	(Vorsitz)
	Prof. Dr.-Ing. Eckehard Specht	(Gutachter)
	Prof. Dr.-Ing. Ralf Sievering	(Gutachter)
	Dr.-Ing. Rigo Giese	(Gutachter)

eingereicht am: 06.10.2017

Promotionskolloquium am: 11.12.2017

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der gegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Korschenbroich, den 16.12.2017

Dipl.-Ing. Bernhart Stranzinger

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde berufsbegleitend erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Specht, der mir die Möglichkeit eröffnet hat, diese Arbeit zu schreiben. Seine freundlichen Motivationsschübe haben maßgeblich dazu beigetragen, diese Arbeit fertigzustellen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Sievering gilt ebenfalls mein besonderer Dank für seine freundliche und flexible Unterstützung. Mein ausdrücklicher Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Giese für die freundliche und wertvolle Unterstützung. Ohne die fachliche und kritische Betreuung von allen Gutachtern wäre die Anfertigung dieser Promotionsschrift nicht möglich gewesen.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Familie, meiner Frau und meinen beiden Söhnen, für ihr Verständnis und die Unterstützung.

Mein außerordentlicher Dank gilt meinen Eltern, meiner Mutter und meinem verstorbenen Vater, für die Unterstützung und Geduld während des Studiums.

Nicht vergessen möchte ich all jene, die durch Hilfe und Kritik zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, speziell meine Arbeitskollegen.

Zum Schluss möchte ich mich bei dem verstorbenen Herrn Prof. Dr.-Ing. Sucker bedanken, der zu seinen Lebzeiten das Potenzial erkannt und das Thema vorangetrieben hat.

Dankend sei noch erwähnt, dass Teile dieser Arbeit im Rahmen von folgenden Forschungsprojekten bearbeitet und die Ergebnisse verwendet wurden:

Stranzinger, B. und Metz, S., (2000): Neues Verfahren zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre an unterstöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen, Schlussbericht, AiF-Förderkennzeichen: 11721N/1

Stranzinger, B. und Bender, W., (2004): Neues Verfahren zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre an unterstöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen, Schlussbericht, AiF-Förderkennzeichen: 13317N

Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; Bender, W.; Gosemann, D.; Drodowsky, U., (2011): Senkung von Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß an Wärmöfen mit unterstöchiometrischer Heißgas-Atmosphäre durch ein innovatives Ofenführungskonzept mit kontinuierlichem Ausbrand-Messsystem (OFUSTÖ), Schlussbericht, BMWi-Förderkennzeichen: 0327380

Korschenbroich, den 16.12. 2017

Kurzfassung

In der Eisen- und Stahlindustrie werden mit Hilfe von Wärm- und Wärmebehandlungsöfen Nutzgüter mit höchsten Qualitätsanforderungen hergestellt. Zur Einstellung der geforderten Werkstoffeigenschaften wird das anfängliche Rohmaterial z.T. mehrfach wärmebehandelt. Für eine erfolgreiche Wärmebehandlung müssen die Heißgasatmosphären in den Ofenzonen definiert in der Zusammensetzung und dem zeitlichen Temperaturverlauf eingestellt werden. Die Heißgasatmosphären werden z.T. unterstöchiometrisch, d.h. Brenngas/Luftverhältnis (λ) kleiner 1 eingestellt und sie erreichen Temperaturwerte von 300 bis über 1.200 °C. Beispielsweise werden Vorwärmöfen von Feuerverzinkungsanlagen bei Temperaturwerten von über 1.300 °C betrieben. Die unterstöchiometrischen Heißgasatmosphären haben u.a. die Aufgabe, eine Oxidation der Nutzgutoberfläche zu verhindern. Eine Zunderbildung und/oder Entkohlung soll teilweise oder ganz verhindert werden. Aufgrund fehlender kostengünstiger Messtechnik und aus Sicherheitsgründen wird häufig ein zu niedriger unterstöchiometrischer λ -Wert eingestellt. Unnötig hohe Energiekosten und Emissionen sind die Folgen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Messgerät zur Ermittlung des unterstöchiometrischen λ -Werts entwickelt, gebaut und getestet. An einem Vorwärmofen wurde das Messgerät erfolgreich betrieblich erprobt. Das Messgerät besteht im Wesentlichen aus einer Misch- und Reaktionskammer, in der die zu untersuchende Heißgasprobe katalytisch unterstützt verbrannt wird, und einer Steuereinheit, in der die vorliegenden Werte verarbeitet werden. Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurden folgende wesentliche Arbeiten durchgeführt:

- Ermittlung der Anforderungen an das Messgerät mittels Betriebsmessungen an einem unterstöchiometrisch betriebenen Vorwärmofen
- Entwicklung von Berechnungsgleichungen zur Ermittlung des unterstöchiometrischen λ -Werts
- Untersuchung und Auswahl eines geeigneten Katalysators und des optimalen Brennluft-/Heißgasprobenstromverhältnisses im Messgerät
- Durchführung von Vorabuntersuchungen und Optimierung des gebauten Messgerätes im Labor sowie an einer Brennersuchanlage
- Erfolgreicher Einsatz des Messgerätes über einen Zeitraum von rd. sechs Monaten an einem unterstöchiometrisch betriebenen Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage

Das Messgerät hat einen Messfehler von unter 1 % und eine Ansprechzeit ($T_{90\text{-Zeit}}$) von kleiner gleich 15 s. Es ist zuverlässig und erfüllt die betrieblichen Anforderungen. Vergleichbare Messsysteme liefern um bis zu einer Zehnerpotenz ungenauere Ergebnisse.

Abstract

In the iron and steel industry, high-quality products are produced by using heat treatment furnaces. To adjust the required material properties, the raw material is heat-treated several times. To reach a successful heat treatment the hot gas atmospheres in the furnace zones have to be adjusted exactly in composition and temperature profile. The hot gas atmosphere is often sub-stoichiometric (fuel gas/air ratio (λ) less than 1), and reaches temperature values of 300 up to more than 1,200 °C. For example, pre-heating furnaces of hot-dip galvanizing plants are operated at high temperature values more than 1,300 °C. The sub-stoichiometric hot gas atmospheres e.g. have the task to prevent oxidation of the material surface. A scale formation or decarburization has to be partly or completely prevented. Due to the lack of cost-effective measuring technology and for safety reasons a sub-stoichiometric λ value often is set too low. Unnecessarily high energy costs and emissions are the consequences.

In the present work, a measuring instrument for determination of the stoichiometric λ value was developed, built and tested. The measuring instrument was successfully tested at a preheating furnace. Main components are a mixing and reaction chamber in which a hot gas sample is burned catalytically as well as a control unit for data processing. The development of the measuring instrument included the following main tasks:

- Determination of the requirements for the measuring instrument by operating measurements at a sub-stoichiometric operated preheating furnace
- Development of calculation equations for determining the sub-stoichiometric λ value
- Investigation and selection of a suitable catalyst and of the optimal hot gas sample to air volume flow ratio in the measuring instrument
- Carry out preliminary investigations in the laboratory and at a burner testing facility to optimize the measuring instrument
- Successful application of the measuring instrument at a sub-stoichiometric preheating furnace of a hot-dip galvanizing plant for a period of approx. six months

The measuring instrument has a measurement error of less than 1 % and a response time ($T_{90 \text{ time}}$) of less than 15 sec. It is reliable and fulfills the operational requirements. Comparable measuring systems are more inaccurate up to an order of magnitude.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	V
Kurzfassung	VII
Abstract	VIII
Inhaltsverzeichnis	IX
Verzeichnis von Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen	XI
1. Einleitung	1
1.1 Messsysteme zur Erfassung der Heißgasatmosphäre an Wärmebehandlungsöfen der Eisen- und Stahlindustrie	3
1.1.1 Temperaturmessung	4
1.1.2 Messung der Gaszusammensetzung	8
1.2 Ofenregelungen an Wärmöfen	11
1.3 Reaktionsmechanismen an der Werkstoffoberfläche bei unterstöchiometrischer Wärmebehandlung	14
1.4 Folgerungen und Zielsetzungen für die Arbeit	19
2. Erfassung einer unterstöchiometrischen Ofenatmosphäre am Beispiel eines Vorwärmofens einer Feuerverzinkungsanlage	20
2.1 Bewertung der Betriebsmessungen	29
2.2 Anforderungen an das Messgerät	30
3. Entwicklung des Messgerätes für unterstöchiometrische Ofenatmosphären	30
3.1 Berechnungsalgorithmen zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes	33
3.2 Erläuterungen zur katalytischen Verbrennung und Auswahl eines geeigneten Katalysators	41
3.3 Funktionsprinzip einer Lambdasonde	50
3.4 Entwicklung und Auslegung der Misch- und Reaktionskammer	53

3.5	Auslegung und Bau des Messgerätes	59
3.5.1	Optimierung des Messgerätes	65
3.5.2	Messgenauigkeit	68
3.6	Untersuchung des Messgerätes an der Brennergversuchsanlage	71
3.6.1	Beschreibung der Brennergversuchsanlage	71
3.6.2	Bewertung der Ergebnisse	73
3.6.3	Erkenntnisse aus der Erprobung	76
3.7	Vergleich des Messgerätes mit einer Breitbandlambdasonde	76
4.	Erprobung des Messgerätes am Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage	79
5.	Weitere mögliche Einsatzgebiete des Messgerätes	85
6.	Zusammenfassung und Ausblick	85
7.	Literaturverzeichnis	89
	Anhang	93

Verzeichnis von Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

Buchstabe	Bedeutung	Einheit
<i>A</i>	Fläche, Strömungsquerschnitt	m ²
<i>a</i>	Molenanteil Kohlenstoff	-
<i>a</i>	spezifische Abgasmenge, trocken	-
<i>b</i>	Molenanteil Wasserstoff	-
<i>C, C</i>	Kohlenstoff	mol
CeO ₂	Cerdioxid	mol, Vol.-%
CH ₄	Methan	mol, Vol.-%
C ₂ H ₆	Ethan	mol, Vol.-%
CO, <i>CO</i>	Kohlenmonoxid	mol, Vol.-%
CO ₂ , <i>CO₂</i>	Kohlendioxid	mol, Vol.-%
Cr	Chrom	mol
<i>c_p</i>	spez. Wärmekapazität	J/kg*K
<i>d</i>	Durchmesser, Molenanteil Stickstoff	m, -
<i>e</i>	Molenanteil Sauerstoff	-
E	Signal der Zirkondioxid-Sonde	mV
Fe C	Eisenkohlenstoff	mol
Fe	Eisen	mol
Fe O	Eisenoxid	mol
Fe ₃ O ₄	Eisenoxid, Magnetit	mol
<i>H, H₂</i>	Wasserstoff	mol, Vol.-%
H ₂ O, <i>H₂O</i>	Wasser	mol
<i>H</i>	Heizwert	MJ/m ³
<i>h</i>	Stunde	h
J	Joule	J
<i>K₁ – K₂</i>	Gleichgewichtskonstanten	mol/l
<i>k</i>	Verstärkung	-
<i>ṁ</i>	Massenstrom	kg/s
<i>L</i>	Höhe der Schüttung	m
<i>l</i>	Länge der Rohrleitung, Luftbedarf	m, m ³ _{Luft} /m ³ _{Brenngas}
MgO	Magnesiumoxid	mol

Buchstabe	Bedeutung	Einheit
\dot{n}	Molenstrom	mol
N, N_2	Stickstoff	mol, Vol.-%
Ni	Nickel	mol
NO _x	Stickstoffoxide	mol, Vol.-%
O ₂ , O_2 , O	Sauerstoff, Sauerstoffkonzentration	mol, Vol.-%
P, p	Gesamtstrahlungsleistung, Druck, Dichte	W, mbar, kg/m ³
$pO_2(1)$	Sauerstoffpartialdruck Abgas	mbar
$pO_2(2)$	Sauerstoffpartialdruck Umgebungsluft	mbar
Pt	Platin	-
\dot{Q}	Wärmestrom	W = J/s
R	Widerstand	Ω
r	Verweilzeit	h
R _e	Reynolds-Zahl	-
Rh	Rhodium	-
S	Schwefel	mol
SO ₂	Schwefeldioxid	mol
T, t	Temperatur, Zeit	K, °C, s, min, h
T	Integralzeit, Differenzialzeit	h
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
U, U	Spannung, Umsatz	mV, m ³ /m ³
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
W	Leistung	W
w	Teilkondensationsverhältnis	-
Y ₂ O ₃	Yttriumoxid	-
X_{2Abgas}	gemessener Sauerstoffwert im Abgas	Vol.-%
X_{2Luft}	Sauerstoffkonzentration in der Luft	Vol.-%
Z	Heißgasproben/ Brennluftvolumenstromverhältnis	-

Griechische Buchstaben

Buchstabe	Bedeutung	Einheit
α, α	Seebeck-Koeffizient, Durchflusszahl	$\mu\text{V/K}$, -
α	Molenanteil Kohlendioxid	-
β	Molenanteil Kohlenmonoxid	-
γ	Molenanteil Wasserstoff	-
δ	Molenanteil Wasser	-
ϑ	Temperatur	K
Δ	Differenz	-
ε, ε	Emissionsgrad, Expansionszahl	-, -
η	dynamische Viskosität	$\text{kg/m}^2\text{s}$
k	Proportionalitätsfaktor, Temperaturkoeffizient	Ω/K
λ	Lambda, Luftzahl, Brenngas/Luftverhältnis	-
ν	kinematische Viskosität, Geschwindigkeit	m^2/s , m/s , $1/\text{h}$
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\text{W/m}^2/\text{K}^4$
ζ	Widerstandsbeiwert	-
ψ, Ψ	Leervolumen der Schüttung, Volumenkonzentration	m^3 , Vol.-%

Indizes

Indize	Bedeutung
Abg, Ab	Abgas
Bg, B	Brenngas
D	Differential
f	Fluid, Feucht
Hgp	Heißgasprobe
i	Sättigungsdampf, innen, Komponente
I	Integral
i.N.	im Normzustand
k	teilkondensiert, Kühler
Kat	Katalysator
L	Luft
min	mindest
N	Norm
p	proportional, äquivalenter Korndurchmesser
R	Raum
tr	trocken
u	unterer
uVz	unterstöchiometrische Verbrennungszone

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Bg	Brenngas
Bl	Brennluft
D	Differential
I	Integral
ln	Logarithmus
o.g.	oben genannt
P	proportional
rd.	rund
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
TP	Taupunkt
u.a.	unter anderem, und andere
UV	ultraviolett
v.E.	vom Endwert
z.T.	zum Teil
ZTA	Zeit-Temperatur-Austenitisierungsdiagrammen

1. Einleitung

In der Eisen- und Stahlindustrie werden Nutzgüter mit höchsten Qualitätsanforderungen gefordert und hergestellt. Dabei ist die Wärmebehandlung ein entscheidender Prozessschritt. In der metallverarbeitenden Industrie nimmt die Wärmebehandlung rd. 20 % der Wertschöpfungskette ein. Das entspricht rd. 10 Mrd. Euro (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)).

Das anfängliche Rohmaterial wird bis zum fertigen Produkt zur gezielten Einstellung von Werkstoffeigenschaften z.T. mehrfach wärmebehandelt. Um die gewünschten Eigenschaften einstellen zu können, wird eine spezielle Wärmebehandlungsprozessführung benötigt. Diese ist auf präzise Messtechniken u.a. zur Atmosphärenregelung angewiesen. Form- oder Stückgüter wie, z.B. Brammen, Rohre, Bänder, Schrauben, werden in verschiedenen Industrieöfen wärmebehandelt. In **Tabelle 1-1** ist eine Übersicht von Wärm- und Wärmebehandlungsöfen für unterschiedlich zu transportierende Güter in kontinuierlichen und chargenweise betriebenen Öfen dargestellt (Specht, E., (2014)).

Tabelle 1-1: Beispiele für Wärm- und Wärmebehandlungsöfen in der Eisen- und Stahlindustrie

Kontinuierliche Produktion	Chargenweise Produktion
<ul style="list-style-type: none">• Hubbalkenöfen• Drehherdöfen• Banddurchlauföfen	<ul style="list-style-type: none">• Herdwagenöfen• Haubenöfen• Kammeröfen

Neben kleineren Bauteilen wie z.B. Schrauben oder Werkzeugteilen können auch ganze Turbinenwellen bei Temperaturwerten von bis zu 1.200 °C wärmebehandelt werden. In chargenweise betriebenen Vertikalöfen können über eine vertikale Fronttür Wellen mit einer Länge von bis zu 18 m stückweise definiert erwärmt werden (Tschapowetz, E., (2010)).

In den Wärm- und Wärmebehandlungsöfen ist die präzise Einstellung der erforderlichen Temperaturwerte in der Feuerungsanlage bzw. in den einzelnen Regelzonen die wichtigste Voraussetzung für eine erfolgreiche Wärmebehandlung. Die Temperaturwerte liegen im Bereich von 600 bis 1.400 °C (Gruber, A., Biedermann, F., von Roon, S., (2015)). Der zur Beheizung erforderliche Energiebedarf ist beträchtlich. Er beträgt jährlich je nach Behandlungsprozess bis zu 150 PJ (Beneke, F., Nacke, B., Pfeifer, H., (2012)).

Die zweite wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Wärmebehandlung ist die Einstellung einer definierten Heißgasatmosphäre in einer Verbrennungszone. Beispielsweise werden in Vorwärmöfen von direktbeheizten Feuerungsanlagen bzw. in den einzelnen Regelzonen mittels einer unterstöchiometrischen Erdgasverbrennung definierte Heißgasatmosphären erzeugt. Hierfür wird das Brenngas-/Luft-Verhältnis an den Ofen-

brennern so eingestellt, dass Luftmangel herrscht. In der Verbrennungszone befindet sich mehr Brenngas als für eine vollständige Verbrennung notwendig wäre. Zur präzisen Einstellung einer vorgegebenen Heißgasatmosphäre kommt erschwerend hinzu, dass sich das eingesetzte Erdgas L oder H in seiner Zusammensetzung zulässig verändern kann. Beispielsweise darf sich Erdgas H nach DVGW-Arbeitsblatt G 260 im Heizwert von rd. 36 – 47 MJ/m³ verändern (Technische Regel – Arbeitsblatt, DVGW G 206 (A), (2013)). Je nach vorhandener Messtechnik und Feuerungsregelung sind die Auswirkungen auf die sich neu einstellende Heißgasatmosphäre stark unterschiedlich. Werden die Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung nicht berücksichtigt, verändert sich die Heißgasatmosphäre unter Umständen stark mit den entsprechenden Folgen für Produktqualität und Abgaszusammensetzung (Leicher, J.; Giese, A.; Naendorf, B.; u.a. (2016)). Veränderungen in der Erdgaszusammensetzung müssen nicht nur von der Prozessindustrie berücksichtigt werden, auch im häuslichen Bereich sind die Einflüsse aus sicherheitstechnischen Gründen besonders relevant (Kunert, M.; Kaltenmaier, A.; Dörr, H.; u.a., (2014)).

Bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung gibt es nahezu keinen freien Sauerstoff, der für eine nachführende Brenngas/Luft-Verhältnisregelung verwendet werden könnte. Deshalb erfolgt die Regelung an den Brennern entweder gar nicht, über eine Volumstrommessung von Brenngas und Brennluft oder über eine CO- oder CO₂-Messung in den Zonen bzw. im Sammelkanal vor der Nachverbrennung. Mögliche vorhandene Messtechniken (Analysatoren, Gaschromatographen, ...) werden nicht eingesetzt, da sie zu teuer bzw. aufwendig oder diskontinuierlich sind und kein Ausgangssignal entsprechend dem Brenngas/Luft-Verhältnis für eine Regelung zur Verfügung stellen.

Die Regelung einer unterstöchiometrischen Verbrennung bzw. die Erzeugung einer reduzierenden Heißgasatmosphäre mit Hilfe einer CO- oder CO₂-Messung als mögliche Alternative zur O₂-Messung findet nur in stark begrenztem Maße statt (Stranzinger, B.; Metz, S., (2000)), weil:

- Kohlendioxid in seinem Konzentrationsverlauf nicht eindeutig einem Lambdawert zuzuordnen ist (**Abbildung 1-1**)
- die Kohlenmonoxidkonzentration in der Heißgasatmosphäre bereits bei kleinen Lambdaänderungen Schwankungen unterliegt und daher nur ungenau einem Lambdawert zugeordnet werden kann
- Kohlendioxid und Kohlenmonoxid mögliche Heizwertschwankungen im Brenngas nicht vollständig berücksichtigen, da sie den Wasserstoffanteil nicht berücksichtigen

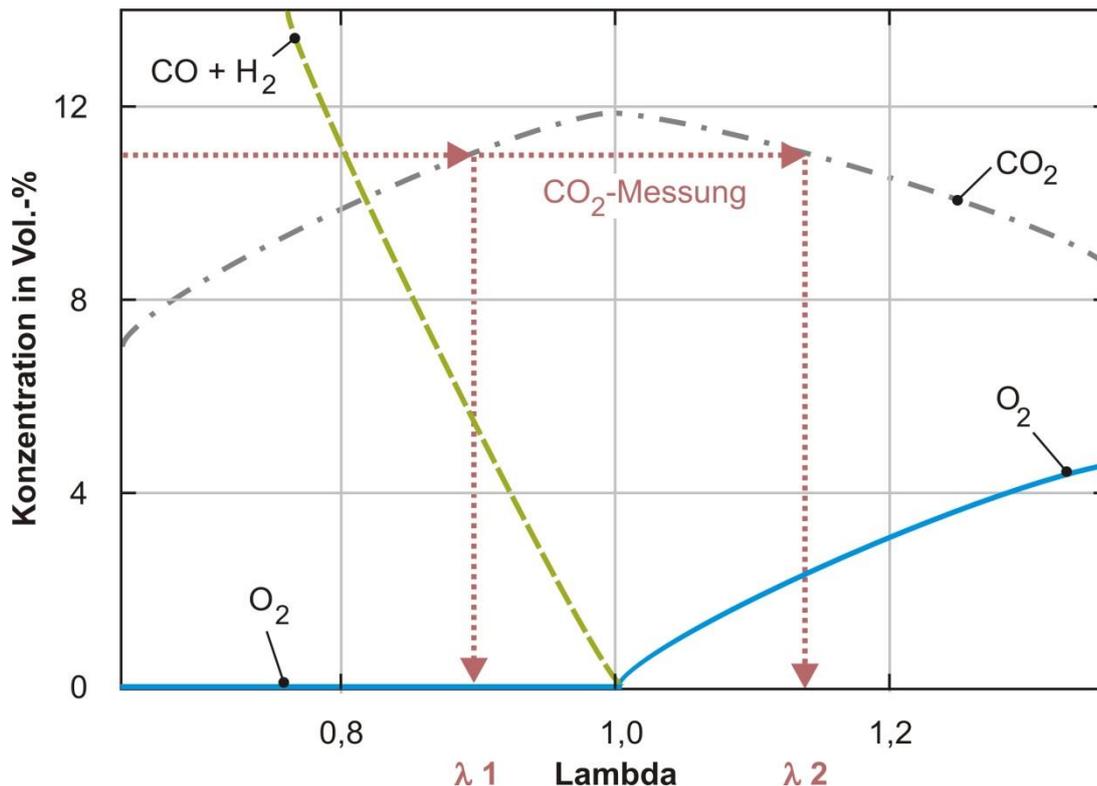


Abbildung 1-1: Grundlegender Konzentrationsverlauf von CO_2 und O_2 im unter- und überstöchiometrischen Bereich bei einer Erdgasverbrennung (Stranzinger, B.; Metz, S., (2000))

Um eine unterstöchiometrische Heißgasatmosphäre sicherzustellen, werden die Feuerungsanlagen oder Regelzonen teilweise mit stark erhöhtem Brenngasüberschuss gefahren. Das hat einen unnötig hohen Energiebedarf und vermeidbar hohe CO_2 -Emissionen zur Folge. Ein präzises Messgerät zur kontinuierlichen Messung des unterstöchiometrischen Brenngas/Luft-Verhältnisses und somit des Lambdawertes ist daher erforderlich. Mit Hilfe des entwickelten Messgerätes kann der unterstöchiometrische Lambdawert zur Überwachung und definierten Einstellung, analog zur konventionellen O_2 -Messung bei überstöchiometrischer Verbrennung, eingesetzt werden. Die Senkung des Energiebedarfs sowie der CO_2 -Emissionen wären neben der Erhaltung der geforderten Produktqualität unter umwelttechnischen und ökonomischen Aspekten zu erwarten.

1.1 Messsysteme zur Erfassung der Heißgasatmosphäre an Wärmebehandlungsöfen der Eisen- und Stahlindustrie

Zur Einstellung einer definierten Heißgasatmosphäre sind Messsysteme zur Erfassung der Temperatur und Atmosphärenzusammensetzung eine notwendige Voraussetzung. Ein Regelsystem benötigt Messwerte zur Erfassung des IST-Zustandes. Im Folgenden werden beispielhaft die Grundlagen der standardmäßig eingesetzten Messverfahren in Wärmebehandlungsöfen zur Heißgasatmosphärenmessung kurz beschrieben, einige Messtechniken sind in Kühn, F. (Hrsg.), (2017) aufgeführt. Messsysteme zur Volumen-

strommessung oder Ermittlung der Brenngasqualität werden nicht betrachtet, da diese in Gasflussrichtung vor der Feuerungsanlage positioniert sind.

1.1.1 Temperaturmessung

Für eine definierte Erwärmung eines Nutzgutes ist es u.a. von entscheidender Bedeutung, die genaue Temperatur im Feuerraum an unterschiedlichen Positionen sowie die Temperatur des Nutzgutes zu erfassen. Die Messergebnisse können als Regelgrößen für die gezielte Einstellung der Ofenatmosphäre und somit der geforderten Werkstoffeigenschaften verwendet werden. Die Abweichung des IST- vom SOLL-Wert liefert der Ofenregelung notwendige Informationen für den Eingriff. Gängige Systeme sind Thermoelemente, Widerstandsthermometer oder Thermistoren sowie Pyrometer.

Thermoelemente

Zur Ermittlung der Temperatur werden überwiegend Thermoelemente eingesetzt. Ihre Funktionsweise ist wie folgt: In einem metallischen, elektrischen Leiter befinden sich freie Elektronen und positiv geladene Atomrümpfe. Wird das Metall auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, so wird die im Material gespeicherte thermische Energie in Bewegungsenergie der Elektronen (elektronische Wärmekapazität, elektronische Wärmeleitung) und in Schwingungsenergie der Atomrümpfe (phononische Wärmekapazität, phononische Wärmeleitung) umgewandelt. Die Aufteilung ist vom jeweiligen Metall abhängig und eine typische Konstante des Metalls. Die Elektronen am wärmeren Ende weisen eine höhere Bewegungsenergie als die Elektronen am kühleren Ende des metallischen Leiters auf. Die größere Bewegungsenergie sorgt dafür, dass sich die „wärmeren“ Elektronen im Leiter stärker verteilen als die „kühleren“. Es kommt zu einem Ungleichgewicht, da die Elektronendichte am kühleren Ende zunimmt. Die durch das Ungleichgewicht aufgebaute elektrische Spannung führt dazu, dass ein gleich großer Strom „kühler“ Elektronen auf die wärmere Seite fließt. Der Vorgang wird auch als Thermodiffusionsstrom bezeichnet.

Die Spannung wird nach dem Entdecker auch als Seebeck-Spannung bezeichnet.

$$U_{Seebeck} = \alpha \cdot \Delta T \quad \mathbf{1-1}$$

$U_{Seebeck}$: Seebeck-Spannung, ΔT : Temperaturdifferenz,
 α : Seebeck-Koeffizient (Thermoelektrische Eigenschaft des Metalls bei 0 °C)

Verbindet man zwei unterschiedliche Metalldrähte an einer Seite, kann man an der anderen Seite zwischen den Enden der beiden Drähte eine Spannung messen. Der Aufbau wird als Thermoelement bezeichnet. Würde man dieselben Materialien verwenden, wären die Potenzialdifferenzen gleich groß und es könnte kein Spannungsunterschied gemessen werden. Die Spannung entspricht dem Unterschied der beiden Seebeck-Spannungen der einzelnen Drähte. In der Praxis werden Metallpaarungen verwendet, die einen möglichst großen Unterschied in ihrer Seebeck-Spannung im zu messenden

Temperaturbereich aufweisen. Eine typische Metallpaarung ist NiCrNi ($\alpha_{Ni}: -15 \mu V/K$, $\alpha_{NiCr}: 25 \mu V/K$). Sie kann für Temperaturbereiche von 750 - 1.100 °C eingesetzt werden und wird mit Typ K bezeichnet. Für einen höheren Temperaturbereich bis 1.400 °C wird PtRhPt ($\alpha_{Pt}: 0 \mu V/K$, $\alpha_{Rh}: 6 \mu V/K$) mit der Bezeichnung Typ S verwendet. In **Abbildung 1-2** ist der grundsätzliche Aufbau eines Thermoelements schematisch dargestellt. Die Verbindungsstelle der beiden Materialien wird als Messperle bzw. Messstelle bezeichnet und ist der zu messenden Temperatur ausgesetzt. Die Größe und Position der Messperle im Thermoelement wird je nach Anwendungsfall unterschiedlich ausgeführt. Die anstehende Temperatur am Thermoelement ist abhängig von der vorherrschenden Strahlung und Konvektion. Die Zusammenhänge der Wärmeübertragung sind in Specht, E., (2014) beschrieben. Die Übergangsposition, in der die Spannung über Kupferdrähte zum Spannungsmessgerät geleitet wird, wird häufig als Vergleichsstelle bezeichnet. Zur Ermittlung der tatsächlichen Temperatur an der Messperle muss die Temperatur an der Vergleichsstelle bekannt sein, da der o.g. Zusammenhang nicht linear ist.

Mantelthermoelemente entsprechen dem gezeigten Aufbau, sind überwiegend biegsam und können dadurch an schwer zugänglichen Messpositionen eingesetzt werden. Für einen Einsatz bei hoher Temperatur oder für das Thermoelement schädlichen Atmosphäre wird es häufig in einem Keramikrohr eingehaust verbaut, das mit Schutzgas gefüllt ist. In DIN EN 60738-1, (2010) sind u.a. Prüfverfahren der Thermoelemente dargestellt.

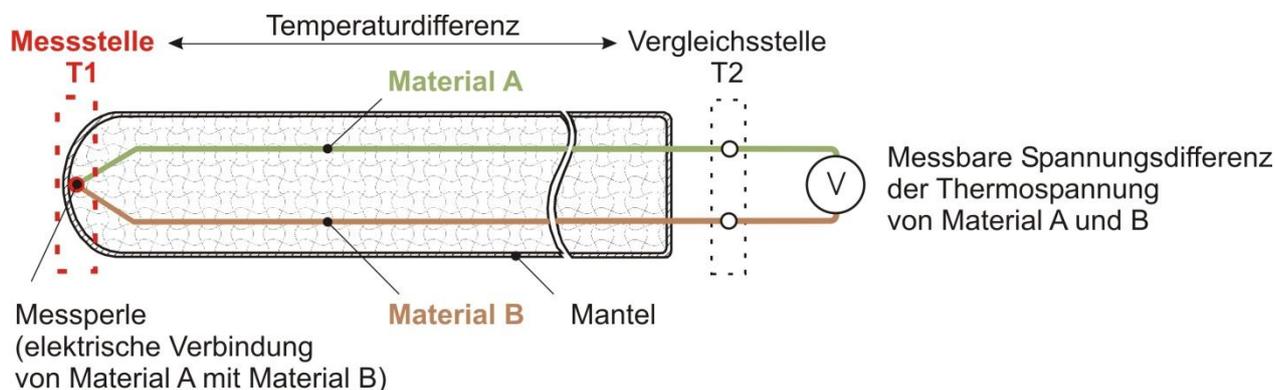


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus eines Thermoelements

Widerstandsthermometer oder Thermistoren

Als Widerstandsthermometer oder Thermistoren werden Temperaturfühler bezeichnet, die einen temperaturabhängigen elektrischen Widerstand aufweisen. Es werden zwei Arten unterschieden: zum einen Widerstandsthermometer, deren Widerstand sich mit zunehmender Temperatur erhöht, auch Kaltleiter oder PTC (Positive Temperature Coefficient) bezeichnet, zum anderen Widerstandsthermometer, bei denen sich der Wider-

stand mit zunehmender Temperatur verringert, auch Heißleiter oder NTC (Negative Temperature Coefficient) bezeichnet. Kaltleiter weisen einen linearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und ihrem spezifischen Widerstand auf. Sie können bis zu rd. 850 °C eingesetzt werden, sind sehr genau und z.B. aus Platin (Pt 100) gefertigt, vgl. **Abbildung 1-3**. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit und Berücksichtigung des Temperatureinflusses entlang der Leitung werden drei Leitungswiderstände in dem Widerstandsthermometer verbaut. Die Zusammenhänge und zulässigen Abweichungen sind u.a. in DIN EN 60584-1, (2014) dargestellt. Heißleiter weisen eine nichtlineare Kennlinie zwischen Temperatur und spezifischem Widerstand auf, sind nicht so genau, bestehen z.B. aus Metalloxiden und können bis rd. 150 °C eingesetzt werden. Der Widerstand für beide Arten kann stark vereinfacht wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta R = k \cdot \Delta T$$

1-2

ΔR : Widerstand (z.B. 100 Ω bei PT 100 und 0 °C), ΔT : Temperatur,
 k : Proportionalitätsfaktor oder Temperaturkoeffizient (Heißleiter negativer und Kaltleiter positiver Koeffizient)

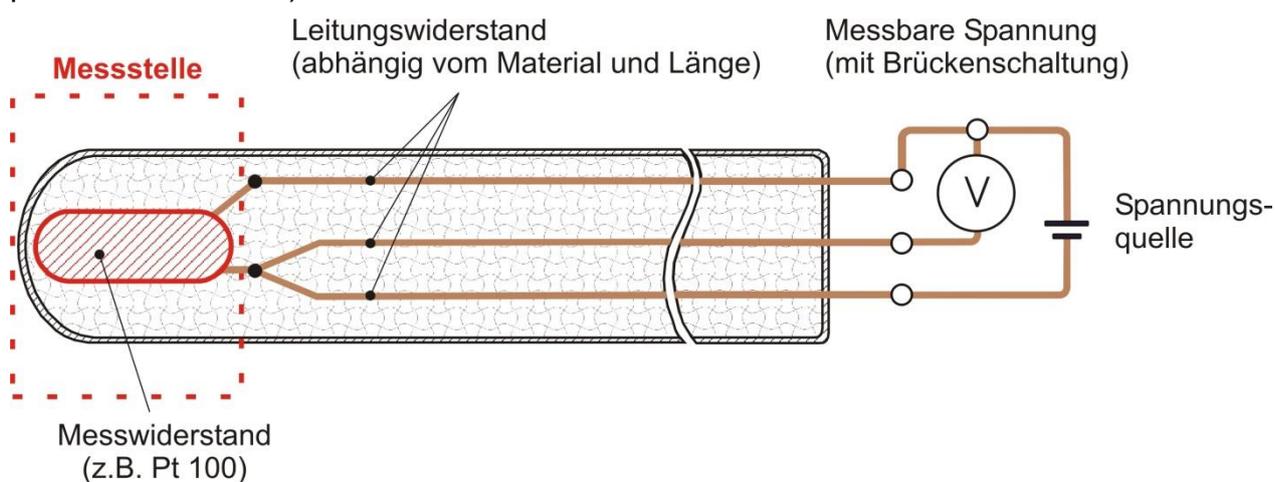


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus eines Widerstandsthermometers

Pyrometer

Pyrometer ermitteln die Temperatur basierend auf einem optischen Messprinzip. Dadurch wird die Erfassung der Temperatur an folgenden Positionen erheblich erleichtert:

- an bewegten Bauteilen
- an schwer zugänglichen Positionen
- in aggressiver Umgebung
- in stark giftigen Medien wie z.B. Säuren

Grundlage der Messtechnik ist, dass jeder Gegenstand Wärmestrahlung an die Umgebung aussendet (emittiert), sobald seine Temperatur größer als Null Kelvin ist. Bei Null Kelvin kommen alle Teilchen zum Stillstand. Die Intensität und Frequenz der Strahlung ist abhängig von der Temperatur sowie dem Material und kann mit dem Pyrometer erfasst und ausgewertet werden. Als Referenz zur Ermittlung der Strahlungsleistung des zu messenden Gegenstands wird ein idealer schwarzer Körper verwendet. Dieser Körper besitzt die theoretische Eigenschaft nicht zu reflektieren, so dass die gemessene Strahlung ausschließlich abhängig ist von der Temperatur und der Fläche. Reale Körper weisen reflektorische Eigenschaften auf, so dass die abgestrahlte Leistung nur teilweise der Wärmeabstrahlung entspricht. Dieser Effekt wird durch die Einführung der Konstanten ε für den Emissionsgrad kompensiert. Der Emissionsgrad ist abhängig u.a. von der Oberflächenstruktur des zu messenden Gegenstands und muss zur Temperaturbestimmung bekannt sein. Beispielsweise sind Emissionsgrade bei Stahl oxidiert 0,8 - 0,9 und Aluminium oxidiert 0,2 - 0,4.

Die Leistung wird wie folgt ermittelt, vgl. (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)):

$$P = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad 1-3$$

P : Gesamtstrahlungsleistung, ε : Emissionsgrad, A : Fläche, T : Temperatur, σ : Stefan-Boltzmann-Konstante ($5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$)

Zur Ermittlung der Gesamtstrahlungsleistung müssen die Pyrometer mit einem aufwendigen Aufbau an Optiken, Filtern, Auswertetechnik, etc. ausgestattet sein. In **Abbildung 1-4** ist der grundsätzliche Aufbau eines Pyrometers schematisch dargestellt. Die empfangene Strahlung wird über ein Objektiv, eine Blende, einen Spektralfilter und eine Detektorblende zu einem Detektor geleitet. Mit Hilfe einer Auswerteelektronik und Anzeigeeinheit wird der ermittelte Wert entweder visualisiert oder als Dezimalzahl ausgegeben. Die Messung wird, je nach Konzentration, durch Staub- oder Rußpartikel sowie Dampf beeinträchtigt.

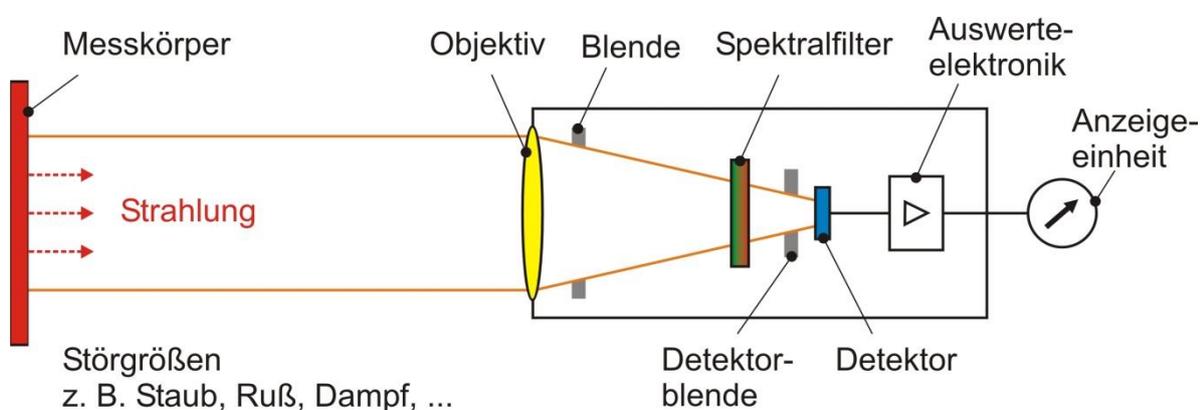


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus einer Pyrometermessung

1.1.2 Messung der Gaszusammensetzung

Bei Wärmebehandlungsprozessen kommt es zu Reaktionen des Nutzgutes mit der umgebenden Heißgasatmosphäre. Daher ist es sehr wichtig, die Zusammensetzung der Heißgasatmosphäre zu erfassen, um sie einstellen zu können. Es gibt zwei Möglichkeiten die Gasbestandteile zu erfassen. In situ (direkt in der Feuerungsanlage) oder extern mittels geeigneter Heißgasprobennahme. Im Folgenden werden Infrarot-, Wärmeleitfähigkeits-, Ultraviolett- und Sauerstoff-Analysatoren als Beispiele für externe Messtechnik beschrieben. Die in situ Messtechnik wird hier nicht beschrieben, da diese seltener in der Eisen- und Stahlindustrie eingesetzt wird. Beispiele für in situ Messungen sind Sauerstoffsensoren und Gasmessgeräte z.B. für CO, SO₂, NO, und NH₃.

Infrarot-Analysatoren

Mit Hilfe der Infrarot-Analysatoren können Gasbestandteile asymmetrischer Moleküle wie z.B. CO, CO₂, CH₄, NH₃ und H₂O quantitativ erfasst werden. Das Infrarot-Licht ist eine elektromagnetische Strahlung und erzeugt eine Wechselwirkung mit Dipolen. Eine Absorption erfolgt nur, wenn sich das Dipolmoment des durchstrahlten Moleküls bei der Schwingung verändert. Da N₂, H₂ und O₂ symmetrische Moleküle sind, können sie mit dieser Technik nicht detektiert werden. In **Abbildung 1-5** ist der grundsätzliche Aufbau einer Infrarotmesszelle schematisch dargestellt. Das zu messende Gas wird durch eine Messkammer gepumpt, durch die eine Strahlung im Infrarotbereich geleitet wird. Die asymmetrischen Moleküle werden auf ihren Resonanzfrequenzen zum Schwingen angeregt und nehmen dabei Energie auf. Dadurch entsteht ein Signalverlust auf den entsprechenden Frequenzbereichen, der proportional zur Anzahl der angeregten Moleküle ist. Sind Temperatur und Druck in der Gaszelle bekannt, kann der Signalverlust des Moleküls in Volumenprozent umgerechnet werden (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)).

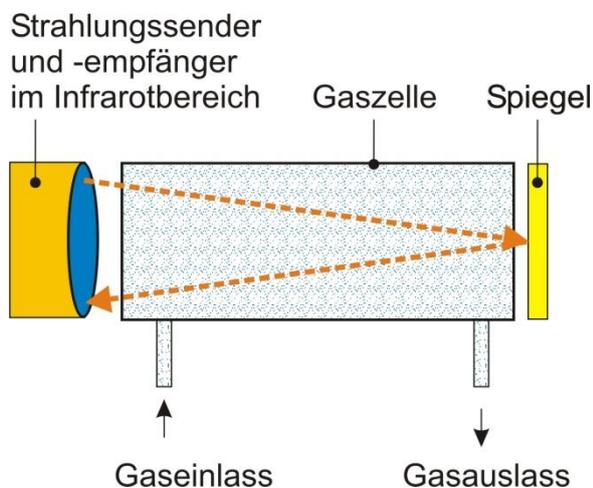


Abbildung 1-5: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus einer Infrarotmesszelle

Wärmeleitfähigkeits-Analysatoren

Wärmeleitfähigkeits-Analysatoren eignen sich besonders gut zur quantitativen Ermittlung des Wasserstoffs, da dieser mit $0,1805 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit aufweist. Zum Vergleich: Stickstoff hat eine Wärmeleitfähigkeit von $0,02583 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Mit Hilfe eines im Analysator eingebauten Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) wird die Wärmeleitfähigkeit des zu messenden Gases gemessen und mit der Wärmeleitfähigkeit eines Referenzgases verglichen. Der Detektor besteht normalerweise aus einem Metallblock mit zwei Messzellen. Der Metallblock wird auf eine definierte Messtemperatur eingeregelt. In **Abbildung 1-6** ist der grundsätzliche Aufbau einer Messzelle schematisch dargestellt. In die eine Messzelle wird das zu analysierende Gas und in die andere das Referenzgas, z.B. N_2 , geleitet. In beiden Zellen ist ein Heizdraht installiert, der auf eine höhere Temperatur als der Metallblock erwärmt wird. Der Temperaturunterschied führt zu einem Wärmestrom vom Heizdraht zum Metallblock. Dieser Wärmestrom ist abhängig u.a. von dem umgebenden Gas und der Temperaturdifferenz. Wenn das Messgas und das Referenzgas gleich sind, erwärmen sich die beiden Heizdrähte auf die gleiche Temperatur. Bei unterschiedlichen Gasen stellen sich in den Heizdrähten unterschiedliche Temperaturwerte ein, die zu unterschiedlichen elektrischen Widerständen der Drähte führen. Die Mess- und Referenzzelle sind in einer Brückenschaltung zusammengeführt, so dass die Differenz der Widerstände als Spannungsunterschied gemessen werden kann. Mit Hilfe dieser Spannung kann der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit der beiden Gase ermittelt werden. Da sich die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur ändert, muss die Temperatur des Metallblockes sehr genau eingestellt werden. Zudem ist zu bedenken, dass die Wärmeleitfähigkeit auch von der Viskosität des Gases abhängt. Das Messprinzip ist u.a. in Wiegleb, G. (1995), beschrieben.

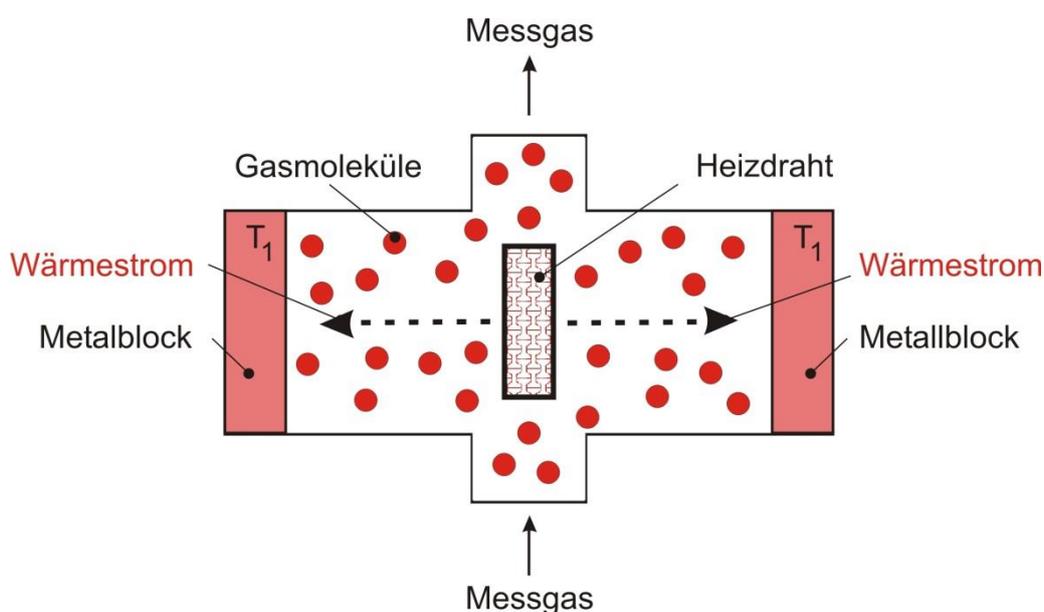


Abbildung 1-6: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus einer Messzelle zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit

Ultraviolett-Analysatoren

Das Messprinzip der Ultraviolett (UV)-Analysatoren basiert auf der Eigenschaft von NO-Molekülen, im ultravioletten Spektralbereich die Strahlung zu absorbieren (Resonanzadsorption). In diesem Bereich befinden sich die Molekülelektronenübergänge. Die Strahlungsadsorption wird dadurch verursacht, dass die Moleküle angeregt werden und in energiereiche Bahnen übergehen. Je nach Strahlungswellenlänge werden unterschiedliche Energieniveaus eingenommen. In **Abbildung 1-7** ist der grundsätzliche Aufbau eines UV-Analysators schematisch dargestellt. Im Analysator erzeugt eine UV-Lampe ultraviolettes Licht. Die ausgesendete UV-Strahlung wird mit Hilfe eines Blendenrades in eine Mess- und Vergleichsstrahlung zerlegt. Die Messphase wird durch die einfache Öffnung ermöglicht und die Vergleichsphase durch den Gasfilter. Der Gasfilter ist eine Selektivierungsküvette. Mit seiner Hilfe können bestimmte UV-Strahlen absorbiert werden. Durch die Rotation des Blendenrades werden definierte Zeitfolgen der einzelnen Messphasen erzeugt. Mit Hilfe einer Linse werden näherungsweise parallele Strahlungen erzeugt. Der Schmalbandfilter lässt nur den Spektralbereich der zu messenden NO-Verbindungen durch. Anschließend gelangt die Strahlung auf einen teildurchlässigen Spiegel, der diese in zwei räumliche Anteile aufspaltet. Der eine Strahlenanteil gelangt durch eine Messküvette zum Messempfänger, der andere zum Empfänger zur Vergleichsmessung.

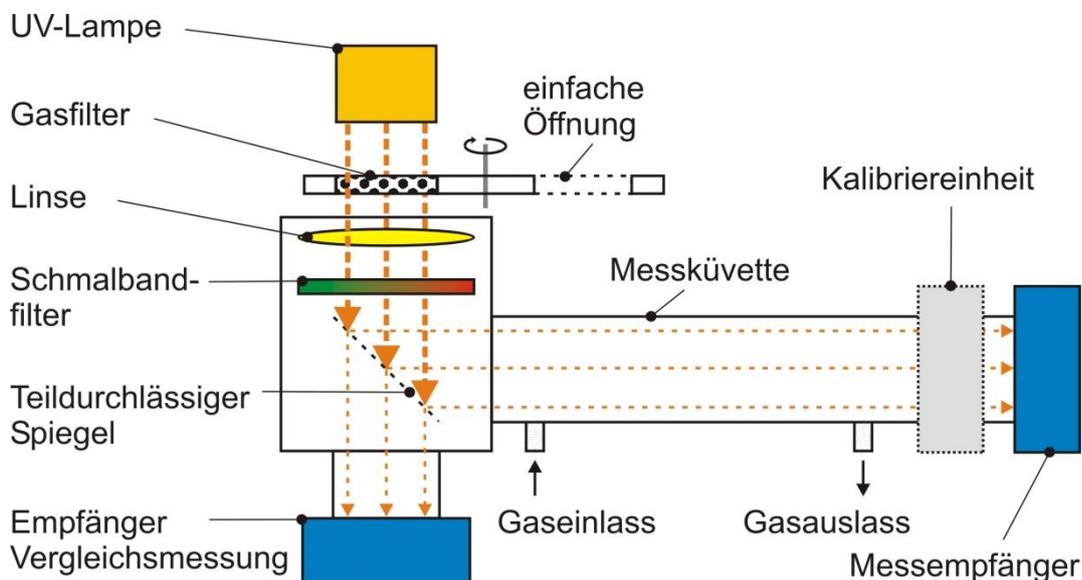


Abbildung 1-7: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus eines UV-Analysators

Sauerstoff-Analysatoren

Das Messprinzip des Sensors im Sauerstoff-Analysator basiert auf den paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Paramagnetische Stoffe weisen die Tendenz auf, in ein Magnetfeld hineingezogen zu werden, ohne selbst ein äußeres Magnetfeld aufzu-

weisen. Diese Eigenschaft sorgt dafür, dass Sauerstoffmoleküle viel stärker in ein Magnetfeld hineingezogen werden als andere Gasmoleküle. Etwa halb so stark wie Sauerstoff werden NO , NO_2 und ClO_2 angezogen. Beispielhaft ist in **Abbildung 1-8** der grundsätzliche Aufbau eines Sensors nach dem magnetomechanischen Messprinzip schematisch dargestellt. Im Sensor sind zwei kleine, mit Stickstoff gefüllte Glaskugeln in Hantelform symmetrisch in einem starken Magnetfeld angeordnet. Die Hantel ist in der Mitte über einen 90° -versetzten Stab mit Spiegel drehbar aufgehängt. Enthält das zu messende Gas Sauerstoff, wird dieser in das Magnetfeld hineingezogen. Die Hantel mit den Glaskugeln wird aus dem Magnetfeld hinausgedreht. Das daraus entstehende Drehmoment ist zur Sauerstoffkonzentration proportional. Zur Erfassung der Rotationsbewegung reflektiert der angebrachte Spiegel einen Lichtstrahl auf zwei davor positionierte Fotozellen. Die Fotozellen gehören zum Regelkreis, der elektrischen Strom durch Windungen leitet, die um die Hantel angeordnet sind. Der Stromfluss durch die Windungen erzeugt ein elektromagnetisches Gegenmoment zur Hantelbewegung, so dass die Hantel in ihre Ausgangslage zurückgebracht wird. Die hierfür benötigte Stromstärke ist zu der Sauerstoffkonzentration proportional. Das Messprinzip ist u.a. in Wiegleb, G.; Marx, W. R., (1995), beschrieben.

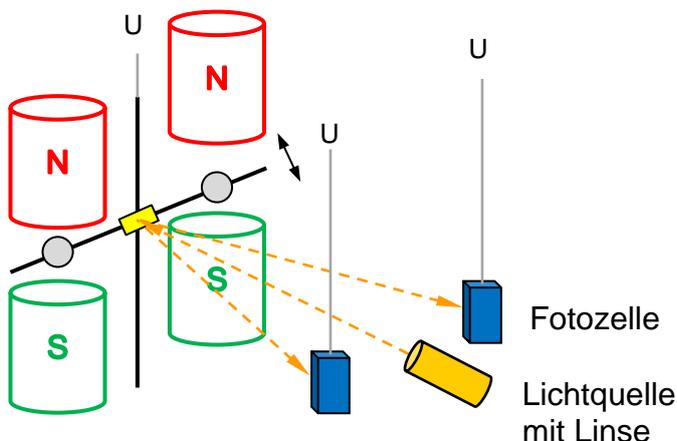


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus eines magnetomechanischen Sauerstoffanalysators

1.2 Ofenregelungen an Wärmöfen

Um die Ofenatmosphäre eines Wärmebehandlungsofens regeln zu können, ist die notwendige Voraussetzung, dass Messdaten, z.B. aus der Heißgasatmosphäre des Ofens, zur Verfügung stehen. Andererseits ist das Regeln die Grundlage für die Automatisierung. Prinzipiell wird zwischen Regeln und Steuern unterschieden. Das Regeln ist ein Vorgang, bei dem die zu regelnde Größe, die Regelgröße, fortlaufend erfasst und mit einer anderen Größe, der Führungsgröße, verglichen wird. Abhängig vom Ergebnis wird die Regelgröße so beeinflusst, dass eine Angleichung an die Führungsgröße herbeigeführt wird (DIN 19226 Teil 1, (1994)). In **Abbildung 1-9** ist ein Regelkreis vereinfacht

dargestellt. Der IST-Wert wird entweder direkt gemessen, z.B. die Ofenraumtemperatur bzw. Zusammensetzung der Heißgasatmosphäre, oder mit Hilfe von mathematischen Modellen und indirekten Messgrößen ermittelt (Brunklaus, J. H.; Stepanek, F. S., (1994)).

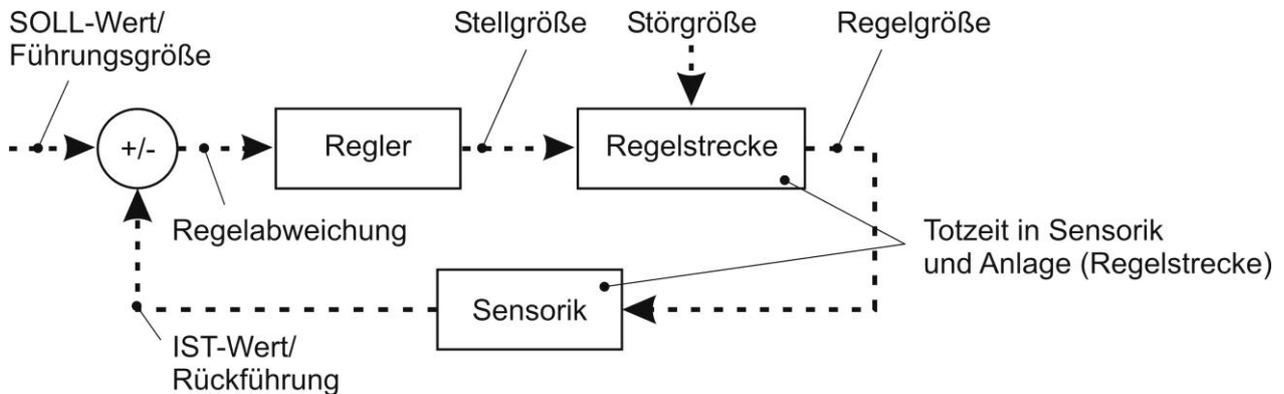


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung eines einfachen Regelkreises

Steuern ist ein Vorgang in einem System, bei dem eine oder mehrere Größen als Eingangsgrößen andere Größen als Ausgangsgrößen aufgrund der durch das System festgelegten Gesetzmäßigkeiten beeinflussen. Der Erfolg der Beeinflussung wird nicht fortlaufend überprüft. Es erfolgt keine fortlaufende Korrektur. Steuern ist durch einen offenen Wirkungsablauf gekennzeichnet (DIN 19226 Teil 1, (1994)). Beispielsweise werden die Feuerraumtemperatur oder Zusammensetzung der Heißgasatmosphäre geregelt und der Transportvorgang in der Feuerungsanlage gesteuert.

Wärmebehandlungsöfen werden normalerweise mit aufgeteilten Steuerungssystemen betrieben. Ein Bereich beinhaltet die Maschinensteuerung und der andere die Prozesssteuerung. Die sicherheitsrelevanten Funktionen, die Bewegungen von Maschinen an der Anlage sowie elektrische Funktionen, werden von einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) übernommen. Die prozessrelevanten Funktionen werden meist von Temperatur- und Atmosphärenregelungen durchgeführt. Sind die Prozesse einfach aufgebaut, werden diese Regelfunktionen auch in die SPS implementiert. Bei komplexeren Prozessen, die z.B. mit Hilfe von mathematischen Modellen abgebildet werden, werden spezielle Programmregelgeräte eingesetzt. Diese kommunizieren mit der eingebauten Messtechnik, die die IST-Werte angeben, vergleicht diese mit den SOLL-Werten und sendet entsprechende Vorgabewerte an die Stellglieder, z.B. für die Volumenströme. Im Folgenden werden die für Wärmebehandlungsöfen häufig eingesetzten Regelungsvarianten, Zweipunktregler und PID-Regler grundsätzlich beschrieben (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)).

Zweipunktregler

Die Zweipunktregelung ist die einfachste Möglichkeit, eine Kenngröße auf einen vorgegebenen SOLL-Wert zu regeln. Dabei wird z.B. die Temperatur in einer Feuerungsanlage

ge derart konstant gehalten, dass bei Unterschreitung einer Grenztemperatur ein Brenner solange betrieben wird, bis die SOLL-Temperatur wieder erreicht bzw. überschritten wird. Zur Vermeidung von schnell aufeinanderfolgenden Schaltvorgängen wird die Zweipunktregelung mit einer Hysterese (Toleranz) ausgestattet. Das bedeutet, dass solange die Temperatur unterhalb des oberen SOLL-Wertes liegt, der Brenner eingeschaltet ist. Wird der obere SOLL-Wert überschritten, wird der Brenner ausgeschaltet und die Temperatur im Feuerungsraum sinkt. Erst wenn ein unterer Schwellenwert unterschritten wird, wird die Heizung wieder eingeschaltet und der Beheizungsprozess beginnt erneut (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)).

PID-Regler

Ein PID-Regler arbeitet nach einem Algorithmus, bei dem die Stellsignale dreier miteinander kombinierter Einzelregler verbunden werden. P steht für Proportional, I für Integral und D für Differenzial. Der P-Regler erzeugt ein Ausgangssignal, das der Abweichung des aktuellen IST-Wertes vom vorgegebenen SOLL-Wert entspricht. Die Ausgangsgröße des P-Reglers verhält sich proportional zur Regelabweichung, diese wird mit dem Verstärkungsfaktor multipliziert. Der Nachteil ist, dass eine Regelabweichung bestehen bleibt. Der I-Regler erzeugt ein Ausgangssignal, das der zeitlichen Historie des Abstandes (IST- vom SOLL-Wert = Regelabweichung) entspricht. Der I-Regler summiert die Regelabweichung über die Zeit und multipliziert die Summen (Integral) mit dem Kehrwert der Integralzeit. Je länger eine Regelabweichung vorliegt, desto größer wird die Stellgröße des I-Reglers. Der Vorteil ist, dass die Regelabweichung vollständig behoben wird. Der D-Regler bestimmt zu jedem Zeitpunkt die Steigung (Regelabweichung), mit der sich die Lage des IST-Wertes bezogen auf den SOLL-Wert ändert. Er hat die Aufgabe, schnelle Lageänderungen zu erkennen und zu vermeiden. Der D-Regler kann nicht eigenständig arbeiten.

Im Folgenden sind die mathematischen Zusammenhänge dargestellt vgl. (Kühn, F. (Hrsg.), (2017)).

$$y_P = k_P \cdot (SOLL - Wert - IST - Wert) \quad \mathbf{1-4}$$

$$y_I = \frac{1}{T_I} \cdot \int_0^t (SOLL - Wert - IST - Wert) \cdot dt \quad \mathbf{1-5}$$

$$y_D = T_D \cdot \frac{d(SOLL - Wert - IST - Wert)}{dt} \quad \mathbf{1-6}$$

Für den PID-Regler lautet die Differenzialgleichung:

$$y_{PID} = k_p \cdot \left[(SOLL - Wert - IST - Wert) + \frac{1}{T_I} \cdot \int_0^t (SOLL - Wert - IST - Wert) \cdot dt + T_D \cdot \frac{d(SOLL - Wert - IST - Wert)}{dt} \right] \quad \mathbf{1-7}$$

k_p : Verstärkung, T_I : Integralzeit (Nachstellzeit), T_D : Differenzialzeit (Vorhaltezeit)

PID-Regler können in einer Kaskadenregelung zusammenschaltet werden. Beispielsweise wird dieses in Vorwärmöfen von Feuerverzinkungsanlagen zur Einstellung der Bandtemperatur eingesetzt. In **Abbildung 1-10** ist der grundsätzliche Aufbau einer solchen Kaskadenregelung schematisch dargestellt. Die Kaskade besteht aus zwei oder mehreren Einzelreglern, bei denen der sogenannte Führungsregler die vorgegebene Bandtemperatur regelt und seine Stellgröße in Form des Temperatur-SOLL-Wertes an die Zonenregler weiterleitet. Moderne PID-Regler bieten die Möglichkeit der Selbstoptimierung und verhindern ein Über- und Unterschwingen beim Einregeln auf den SOLL-Wert.

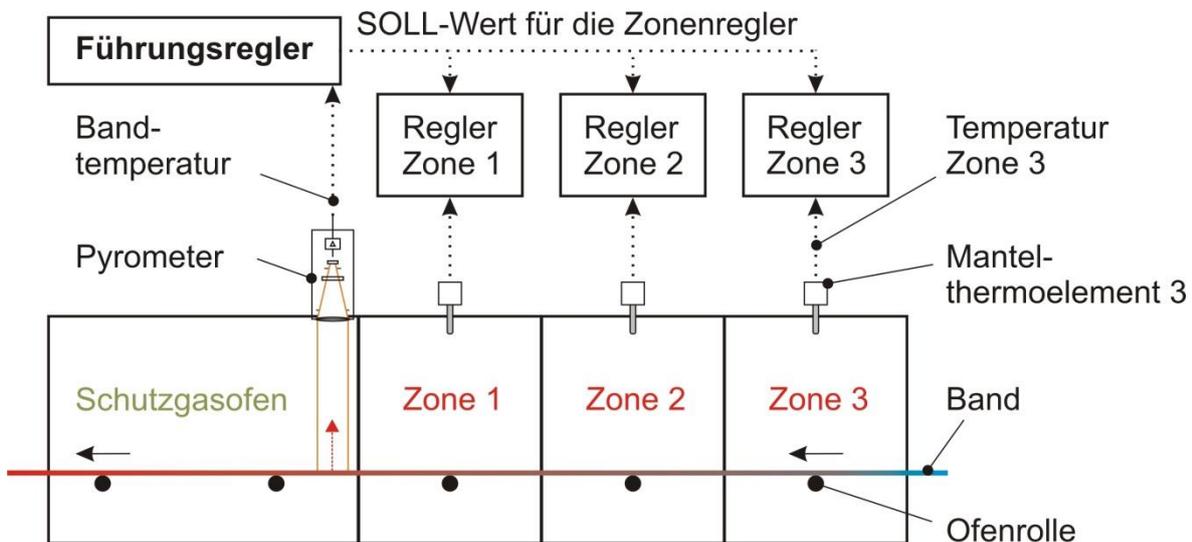


Abbildung 1-10: Schematische Darstellung des grundsätzlichen Aufbaus einer Kaskadenregelung

Auf künstliche neuronale Netze wurde nicht eingegangen, da diese an Wärmöfen zur Zeit nicht eingesetzt werden.

1.3 Reaktionsmechanismen an der Werkstoffoberfläche bei unterstöchiometrischer Wärmebehandlung

Nach DIN EN 10052 (1993) bedeutet Wärmebehandeln „ein Werkstück ganz oder teilweise Zeit-Temperatur-Folgen zu unterwerfen, um eine Änderung seiner Eigenschaften

und/oder seines Gefüges herbeizuführen. Gegebenenfalls kann während der Behandlung die chemische Zusammensetzung des Werkstoffs geändert werden.“

Um definierte Eigenschaften des metallischen Werkstückes zu erhalten, stehen unterschiedliche Verfahren zur Verfügung. In **Abbildung 1-11** sind die bekanntesten Wärmebehandlungsverfahren zusammengestellt, Merkblatt 236, (2009). Beim Glühen, Härten, Anlassen, Vergüten oder Bainitisieren wird der Werkstoffzustand gezielt über den gesamten Querschnitt verändert. Hingegen wird beim Randschichthärten, Nitrieren oder Nitrocarburieren nur eine Veränderung der Randschicht beabsichtigt. Es kommt aber auch vor, dass der Werkstoffzustand im gesamten Querschnitt beeinflusst wird. Dies trifft z.B. auf das Einsatzhärten oder auf die Diffusionsbehandlungen Chromieren und Borieren zu.

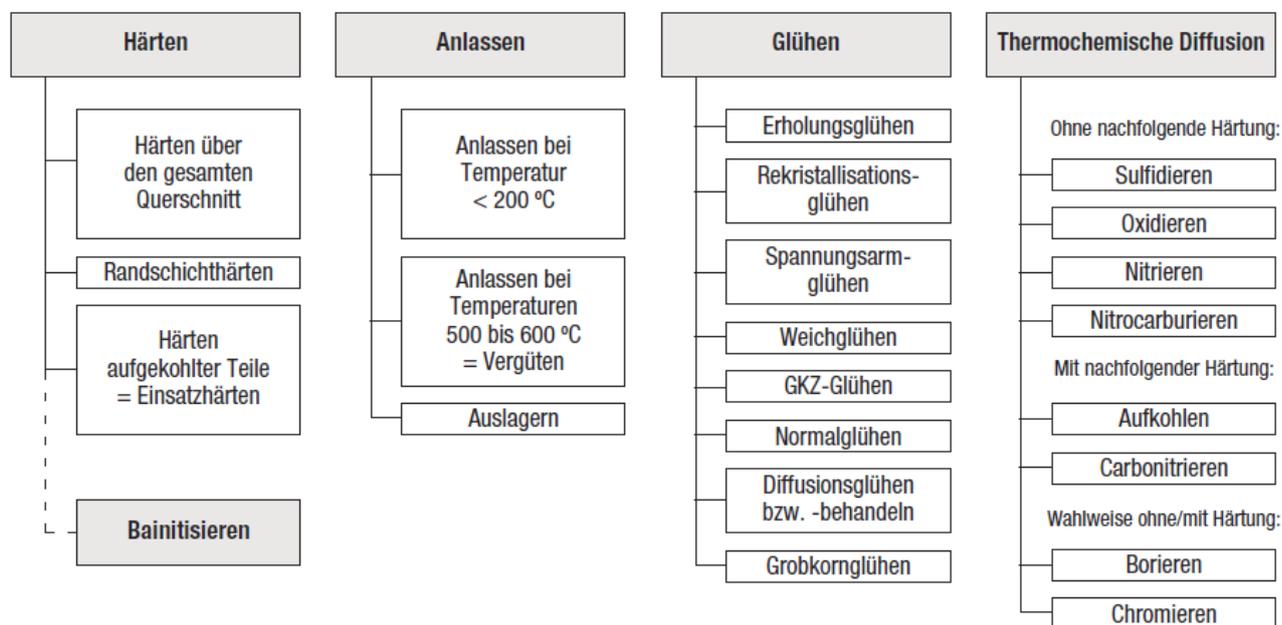
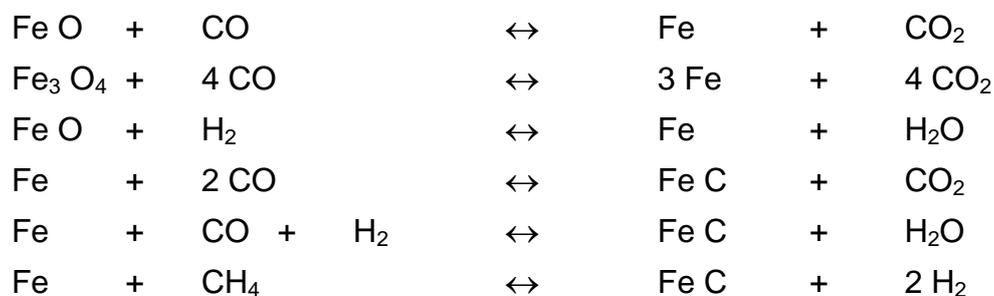


Abbildung 1-11: Wärmebehandlungsverfahren in der Eisen- und Stahlindustrie (Merkblatt 236, (2009))

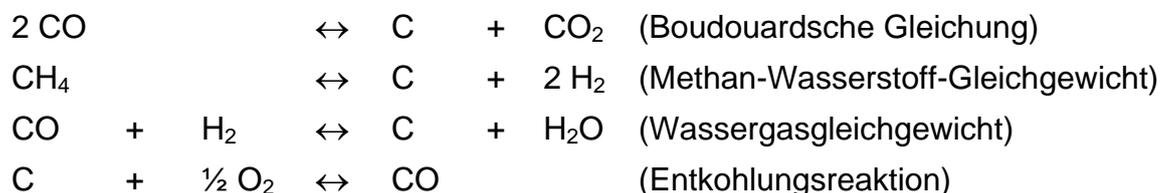
Zum gezielten Wärmebehandeln wird neben der vorgegebenen Temperatur u.a. eine definierte, z.B. reduzierende Heißgasatmosphäre, benötigt. Eine reduzierende Heißgasatmosphäre hat u.a. die Aufgabe, eine Oxidation des Metalls zu verhindern. Gleiches gilt für Schutzgasatmosphären. Beide sollen eine Zunderbildung und/oder Entkohlung teilweise oder ganz verhindern. Beim Blankglühen wird sogar eine vorhandene, sehr dünne Oxidschicht beseitigt. Wird die reduzierende Heißgasatmosphäre mittels einer Erdgasverbrennung erzeugt, befinden sich überwiegend folgende Bestandteile in der Atmosphäre: N₂, CO₂, CO, H₂ und H₂O. Stickstoff und Edelgase wirken neutral, lösen also keine Reaktionen an der Werkstoffoberfläche aus (ein Vakuum wirkt ebenfalls neutral). Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂) wirken reduzierend, d.h. sie gehen eine Verbindung mit freiem Sauerstoff (O₂) ein. Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) wirken oxidierend auf die Oberfläche von Eisen, d.h. sie können Sauerstoff für eine Oxidation

zur Verfügung stellen. CO und Methan (CH₄) haben eine aufkohlende, CO₂, H₂ und H₂O eine entkohlende Wirkung (Brunklaus, J. H.; Stepanek, F.J., (1986)).

Im Folgenden sind die vereinfachten temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktionen aufgestellt, die einen Einfluss auf die Werkstoffoberfläche haben (Brunklaus, J. H.; Stepanek, F.J., (1986)):



Diese Reaktionen können in beide Richtungen verlaufen, streben aber einem Gleichgewichtszustand zu. Der Gleichgewichtszustand ist abhängig von der Temperatur, dem Druck, der Anfangskonzentration, von der Zeit (die zur Ausbildung des Gleichgewichtszustandes zur Verfügung steht) und gegebenenfalls von der Anwesenheit wirksamer Katalysatoren. Des Weiteren sind noch die Gleichgewichtsreaktionen der Gase, die an einer Auf- und Entkohlungs beteiligt sein können, zu berücksichtigen (Bittner, H.-G.; Weber, H., 1992):



C ist der im Austenit gelöste Kohlenstoff und Eisen kann als Katalysator wirken und die Umsetzung nach der Boudouardschen Gleichung beschleunigen.

Um eine zunderfreie und entkohlungsfree Ofenatmosphäre für eine Wärmebehandlung sicherzustellen, ist es wichtig, die Verhältnisse der einzelnen Gasbestandteile der zuvor genannten Gleichgewichtsreaktionen, in Abhängigkeit der Temperatur, einzustellen. In **Abbildung 1-12** sind die Zusammenhänge dargestellt. Entlang der Kurven befinden sich die Komponenten im Gleichgewicht. In Richtung O findet eine Oxidation und in Richtung R eine Reduktion statt. Dem Pfeil A folgend findet eine Aufkohlung und dem Pfeil E folgend eine Entkohlung statt.

Des Weiteren sind bei hohen Temperaturwerten und bei Sauerstoffmangel (Lambda λ kleiner 1) die Reaktionen von unverbranntem Methan (CH₄) mit Reaktionsprodukten beispielsweise von CO₂ und H₂O von Bedeutung (Bittner, H.-G.; Weber, H., (1992)).

Zudem hat der Partialdruck der einzelnen Gaskomponenten einen Einfluss auf den Reaktionsablauf, der hier nicht weiter betrachtet wird.

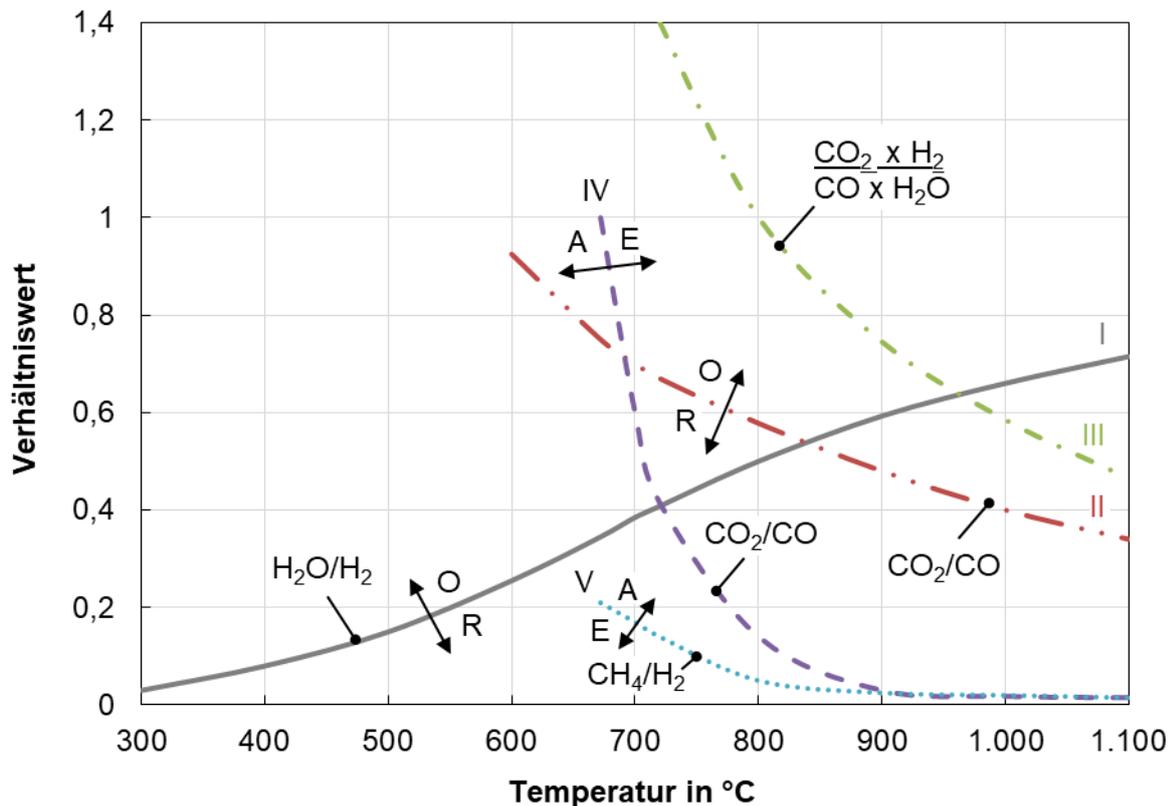


Abbildung 1-12: Gleichgewichtsverhältnisse für das Blank- und Entkohlungs-freieglühen (Brunklaus, J. H.; Stepanek, F.J., (1986))

Der Vollständigkeit halber wird darauf hingewiesen, dass ein weiterer Einfluss auf die Oberflächenqualität durch die Ablagerung von Rußteilchen, z.B. auf der Bandoberfläche, besteht. Ruß entsteht bei Feuerungen mit stark unterstöchiometrischer Verbrennung. Werden alle CH-Verbindungen der langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen zu C reduziert, liegt Ruß staubförmig in der Ofenatmosphäre vor. Vorprodukte des staubförmigen Rußes lagern sich an kühleren Stellen im Feuerungsraum oder am Band ab und kleben an den Oberflächen. Auf diesen klebrigen Oberflächen lagert sich der staubförmige Ruß ab. Aus den genannten Gründen werden rußende Flammen bei der Öl- und Kohlefeuerung zunehmend vermieden.

Es gab Prozesse, bei denen Ruß im Verlauf der Verbrennung speziell in der Öl- und Kohlefeuerung erwünscht war, da er sehr gute Strahlungseigenschaften aufweist. Der Emissionsgrad rußhaltiger Flammen liegt zwischen 0,5 und 1. Eine rußfreie Flamme mit CO₂ und H₂O als Strahler liegt bei kleiner 0,25.

Bei Feuerungen ist eine Rußbildung nicht erwünscht, da zur Einhaltung der Produktqualität eine definierte Ofenatmosphäre eingestellt werden muss. Die Zusammenhänge, unter welchen Bedingungen eine Rußablagerung stattfindet, werden hier nicht weiter dargestellt.

Neben den Reaktionen der Gasbestandteile mit den Werkstoffen auf der Bandoberfläche hat auch die Gefügebildung einen entscheidenden Einfluss auf die Bandqualität. Der Erfolg einer Wärmebehandlung hängt u.a. von der Temperatur, der Erwärmungsgeschwindigkeit, der Haltedauer und der Austenitbildung ab. Der Zusammenhang wird in sog. Zeit-Temperatur-Austenitisierungsdiagrammen (ZTA-Diagramme) für die jeweiligen Metallverbindungen ermittelt. Die Zusammenhänge sind in Läßple, V., (2006) dargestellt. Beispielhaft sind das ZTA-Diagramm und der Zusammenhang zum Zustandsdiagramm für unlegierte Stähle in **Abbildung 1-13** dargestellt.

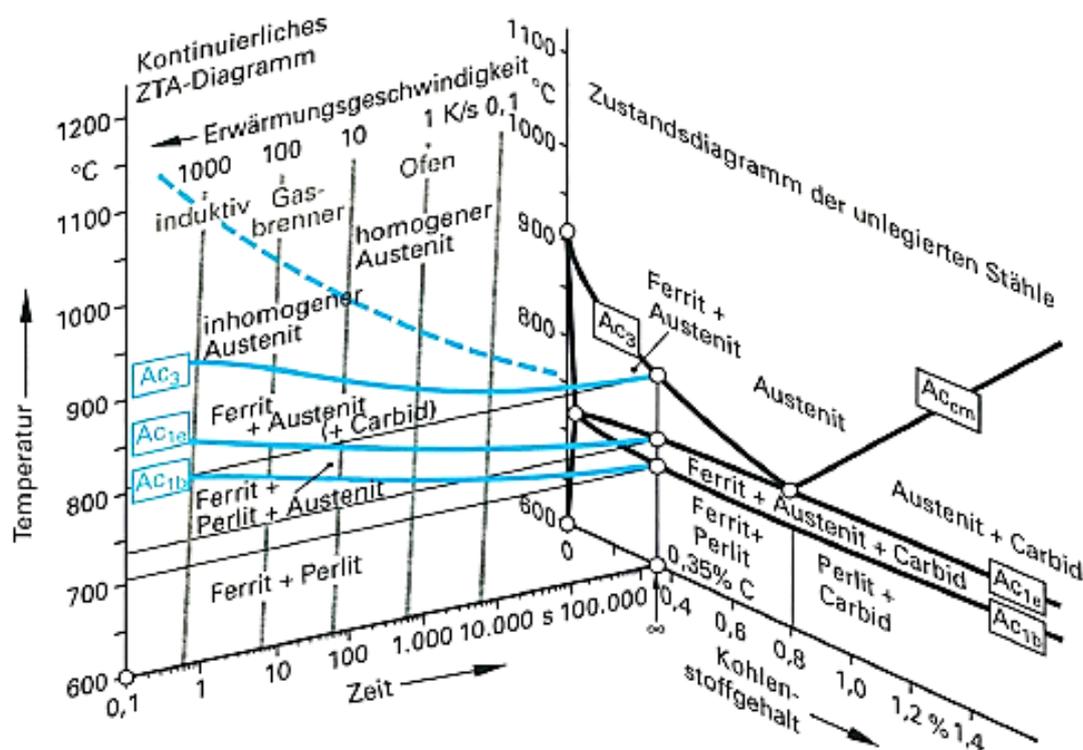


Abbildung 1-13: Zusammenhang zwischen ZTA und Zustandsdiagramm für unlegierte Stähle (Läßple, V., (2006))

Erhöht sich die Erwärmungsgeschwindigkeit, werden die Umwandlungslinien Ac1b (Beginn der Austenitbildung), Ac1e (Ende der Carbidauflösung bei den untereutektoiden Stählen bzw. Ende der Perlitumwandlung bei den übereutektoiden Stählen) und Ac3 (Ende der Ferritumwandlung) zu höheren Temperaturen verschoben. Für die notwendigen Diffusionsvorgänge, insbesondere des Kohlenstoffs, steht die notwendige Zeit nicht mehr zur Verfügung. Um bei der Wärmebehandlung, z.B. eines Bandes, die gewünschte Qualität zu erreichen, wird deshalb neben der Heißgasatmosphäre die Bandgeschwindigkeit definiert eingestellt.

Feuerverzinkte Bänder, z.B. für die Automobilindustrie, bestehen aus legierten Stählen mit speziellen Qualitätsanforderungen an die Weiterverarbeitung. Der Hauptbestandteil ist Eisen. Je nach Anforderung sind Mangan, Kohlenstoff und Aluminium weitere Bestandteile. Eine mögliche Zusammensetzung ist in **Tabelle 1-2** zusammengestellt.

Tabelle 1-2: Mögliche Zusammensetzung eines feuerverzinkten Bandes für die Automobilindustrie, Angaben in Gew.-%

Zusammensetzung	Chrom	Kupfer	Aluminium	Kohlenstoff	Mangan	Eisen	Summe
Band a	0,04	0,05	0,06	0,16	0,31	99,38	100
Band b	0,02	0,02	0,04	0,01	0,11	99,80	100

1.4 Folgerungen und Zielsetzungen für die Arbeit

Wärm- und Wärmebehandlungsöfen haben u.a. die Aufgabe, Nutzgüter definiert zu erwärmen. Hierfür stehen die in Kapitel 1.1.1 beschriebenen Messsysteme zur Erfassung der Temperaturwerte zur Verfügung. Mit Hilfe einer genauen Ofenregelung, vgl. Kapitel 1.2, können präzise Aufheizkurven mit Abweichungen von den SOLL-Werten kleiner 5 K gefahren werden. Vorgegebene Werkstoffgefüge können eingestellt werden. Neben der Einstellung einer bestimmten Temperatur in der Feuerungsanlage oder am Nutzgut ist die Sicherstellung einer definierten Heißgasatmosphärenzusammensetzung von entscheidender Bedeutung. Erst durch die aufeinander abgestimmte Fahrweise von Temperaturwerten und Heißgasatmosphärenzusammensetzung können bestimmte Nutzgüter mit höchsten und konstanten Qualitätsanforderungen produziert werden. Einen besonderen Stellenwert nimmt die präzise Einstellung einer unterstöchiometrischen Verbrennungszone ein, da u.a. Oxidation zuverlässig vermieden werden soll. Erzeugt wird die Atmosphäre, z.B. in Wärmebehandlungsöfen wie in Vorwärmöfen von Feuerverzinkungsanlagen, durch die Einstellung des Brenngas/Luft-Verhältnisses mit Brenngasüberschuss. Dieser Lambdawert ist kleiner 1 und aufgrund von Messabweichungen in der Volumenstrommessung von Brenngas und –luft sowie Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung nicht genau bekannt. Vorhandene Messsysteme werden in der Regel nicht eingesetzt, da sie zu teuer bzw. zu aufwendig sind. Zudem stellen sie kein Ausgangssignal entsprechend dem unterstöchiometrischen Brenngas/Luft-Verhältnis (Lambdawert) für eine Regelung zur Verfügung. Daher werden die Zonen in den Feuerungsanlagen zur Sicherheit mit einem überhöhten Brenngasüberschuss gefahren. Ein unnötig hoher Brennstoffverbrauch verbunden mit einem erhöhten Energiebedarf und

CO₂-Emissionen sowie die Abweichung der Heißgasatmosphärenzusammensetzung vom SOLL-Wert sind die Folgen.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein kostengünstiges Messgerät zur Erfassung des Lambdawertes in unterstöchiometrischen Verbrennungszonen von erdgasbetriebenen Feuerungsanlagen zu entwickeln, zu bauen sowie zu erproben. Es soll der lokale Lambdawert möglichst nahe am Nutzgut ermittelt werden. Des Weiteren soll das Messgerät ein dem Lambdawert entsprechendes Ausgangssignal für die Ofenregelung zur Verfügung stellen und den Anforderungen im Betrieb genügen.

Die wichtigsten Arbeitsschritte zur Erreichung des o.g. Ziels sind:

- Untersuchung des IST-Zustandes von Wärmöfen mittels Betriebsmessungen beispielhaft an einem unterstöchiometrisch erdgasbetriebenen Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage zur:
 - Erfassung der Heißgasatmosphärenzusammensetzung und Temperatur in den unterstöchiometrischen Verbrennungszonen an unterschiedlichen Positionen
 - Ermittlung der betrieblichen Anforderungen an das Messgerät, z.B. Umgebungstemperatur, Staubbelastung, Erschütterung, Handling,
- Entwicklung des Messgerätes mit folgenden Unterpunkten:
 - Zusammenstellung der Berechnungsgrundlagen
 - Auswahl, Beschreibung und Untersuchung der wichtigsten Komponenten
 - Auslegung und Bau des Messgerätes
- Untersuchung und Optimierung des Messgerätes im Labor und unter betriebsnahen Bedingungen im Technikum
- Erprobung des Messgerätes im Betrieb am Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage
 - Erprobung einer entwickelten Probennahmesonde für den Hochtemperaturbereich
 - Betriebstests einer entwickelten Probengasaufbereitungsanordnung

Das entwickelte Messgerät soll an groß- und kleintechnischen, erdgasbefeuerten sowie unterstöchiometrisch betriebenen Feuerungsanlagen zur effizienteren Beheizung und Sicherstellung der Produktqualität eingesetzt werden. Der Einsatz des Messgerätes führt zur Verminderung des fossilen Brennstoffeinsatzes und zu vermindertem Ausstoß von Abgasen, z.B. CO₂, in die Umwelt.

2. Erfassung einer unterstöchiometrischen Ofenatmosphäre am Beispiel eines Vorwärmofens einer Feuerverzinkungsanlage

Stellvertretend für den großen Bereich der Wärmebehandlungsöfen wurde zur Erfassung des IST-Zustandes einer Heißgasatmosphäre von einer unterstöchiometrisch betriebenen Feuerungsanlage ein direkt beheizter Vorwärmofen einer Feuerverzinkungs-

anlage ausgewählt. Feuerverzinkungsanlagen sind mit die wichtigsten Anlagen im Herstellungsprozess für feuerverzinkte Stahlbänder, u.a. weil sie am Ende des Herstellungsprozesses stehen. Die Stahlbänder werden u.a. im Automobilbau für den Außen- und Innenbereich benötigt. Sie müssen höchste Anforderungen an die Oberflächenqualität für die unterschiedlichsten Industriezweige erfüllen. Die Beschreibung von Feuerverzinkungsanlagen findet sich in vielfältiger Literatur (Mithaleshwar, Y., Sanat, B., Micheie, T., (2014); Maaß, P., Peißker, P., (1993); Hüttebräucker, K. F., Litzke, H., Rudolph, W. u.a., (1994); Merkblatt 229, (2004); Charakteristische Merkmale 095, (2006); Yanik, R., (2016)).

In **Abbildung 2-1** ist das Schema einer kontinuierlichen Feuerverzinkungsanlage dargestellt. Das zu verzinkende Band durchläuft die Feuerverzinkungsanlage als sog. Endlosband. Es wird von teilgereinigten sog. Coils abgewickelt und die Enden werden verschweißt. Über einen Bandspeicher, der zeitliche Verzögerungen beim Verschweißen der Bandenden kompensieren soll, gelangt es in den Vorwärmofen. Der Vorwärmofen ist direkt mittels Erdgasbrenner beheizt. Über einen anschließenden Schutzgasofen wird das Band im Zinkbad verzinkt, abgekühlt und zu Coils aufgewickelt.

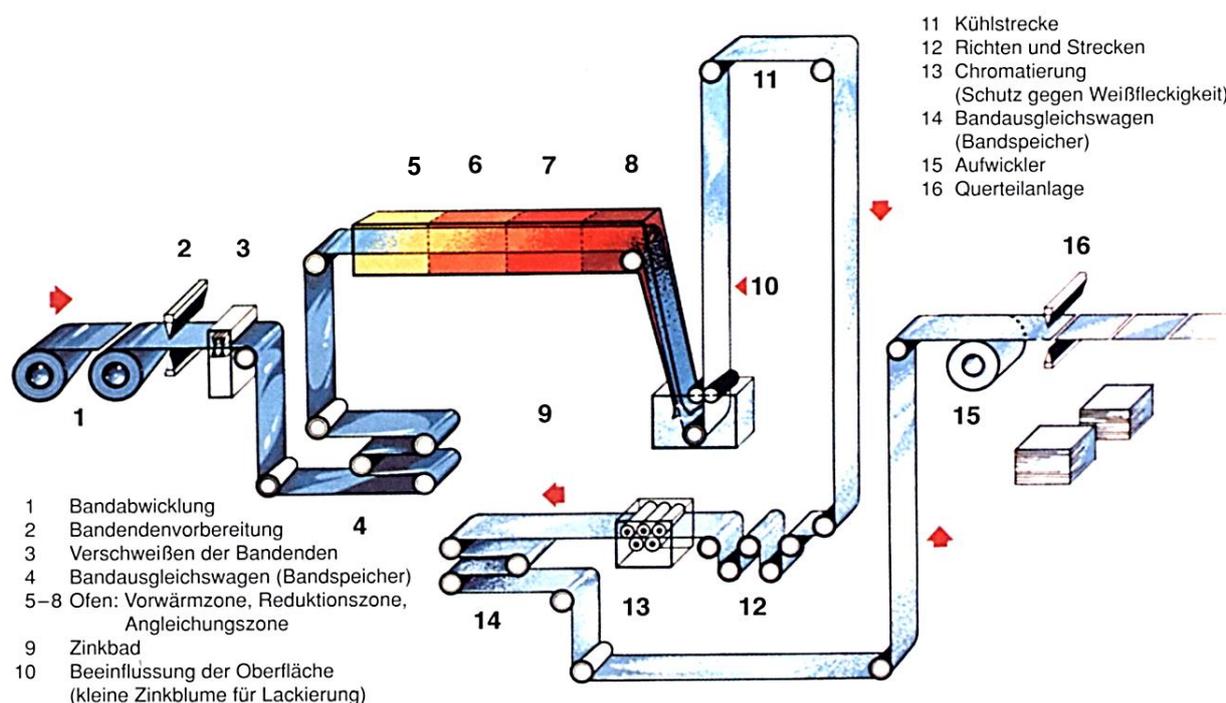


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung einer kontinuierlichen Bänderwärmungsanlage zur Bandverzinkung (Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.), (2002))

In den Abbildungspositionen 5 – 8 wird das Band definiert erwärmt und wärmebehandelt. Die Heißgasatmosphären in den unterstöchiometrischen Verbrennungszonen erreichen Temperaturwerte von bis zu 1.400 °C und das Band Temperaturwerte von rd. 800 °C. Da das Band nicht verzundern soll, werden die Zonen mit Lambdawerten von

0,85 bis 0,95 betrieben. Es besteht die Herausforderung für den Ofenbetreiber, die Ofenatmosphäre so zu regeln, dass zum einen die geforderte Bandtemperatur erreicht wird und zum anderen keine Oxidation oder Rußablagerungen an der Bandoberfläche entstehen. Der aktuelle unterstöchiometrische Lambdawert in den einzelnen Zonen im Vorwärmofen ist dem Ofenbetreiber mittels Volumenstrommessung von Brenngas und Brennluft nur ungenau bekannt. Daher wird tendenziell der Lambdawert in den Ofenzonen kleiner eingestellt. Das führt u.a. zu einem unnötig hohen Brennstoffbedarf.

In **Abbildung 2-2** ist beispielhaft der abgeschätzte Temperaturverlauf eines Bandes vom Vorwärmofen bis zum Verlassen des verzinkten Bandes dargestellt. Die wichtigsten Eckdaten sind: Bandgeschwindigkeit: 100 m/min (Dicke: 1 mm, Breite: 1.400 mm) und Band-SOLL-Temperatur nach dem Vorwärmofen: 800 °C. Das Band wird in rd. 45 s auf 840 °C erwärmt und verlässt nach rd. 94 s verzinkt mit einer Temperatur von rd. 460 °C die Feuerverzinkungsanlage.

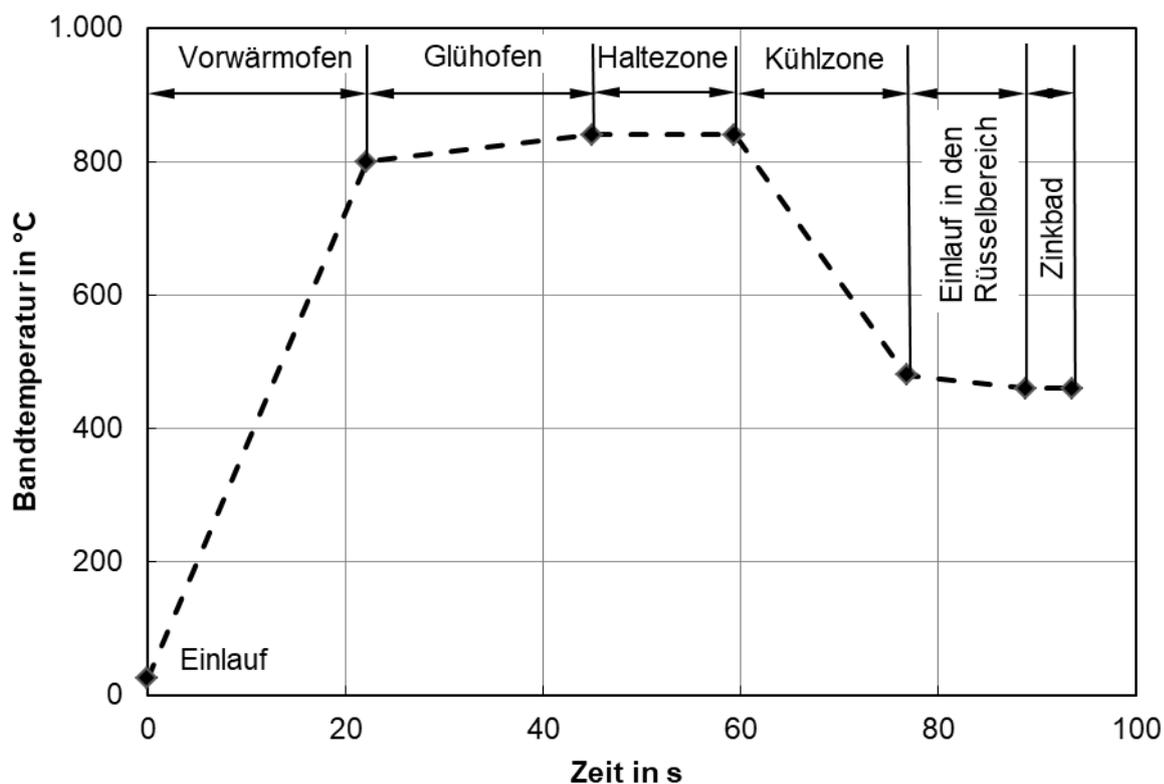


Abbildung 2-2: Beispielhafter Temperaturverlauf eines Bandes vom Einlauf bis zum Verlassen des Zinkbandes an einer Feuerverzinkungsanlage

Ein wichtiges Kriterium für die weitere Verarbeitung des feuerverzinkten Bandes ist die Oberflächenqualität. Einen entscheidenden Einfluss auf die Oberflächenqualität und die Erwärmung des Bandes hat die Ofenatmosphäre speziell im Bereich der heißen Vorwärmzonen und des Schutzgasofens. Der Einfluss der Transportrollen auf die Nutzguterwärmung bei geringeren Nutzgutgeschwindigkeiten als bei der Bandverzinkung

wird in folgender Literatur beschrieben Holzapfel, K.-U., (2000); Specht, E., Chmielowski, M., (2003); Sokolova, I., (2004); Chmielowski, M., (2005).

Abbildung 2-3 zeigt die fotografische und **Abbildung 2-4** die schematische Darstellung des Vorwärmofens der direktbefeuerten kontinuierlichen Feuerverzinkungsanlage, an dem die Betriebsmessungen durchgeführt wurden. Der Ofen hat zum einen die Aufgabe, das Band auf die erforderliche Temperatur zu erwärmen und zum anderen, es zu reinigen. Bei den Vorbehandlungsstufen werden Öle und Fette sowie andere brennbare Bestandteile eingesetzt, die vor dem Verzinken des Bandes entfernt werden müssen.



Abbildung 2-3: Fotografische Ansicht des untersuchten Vorwärmofens der Feuerverzinkungsanlage (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

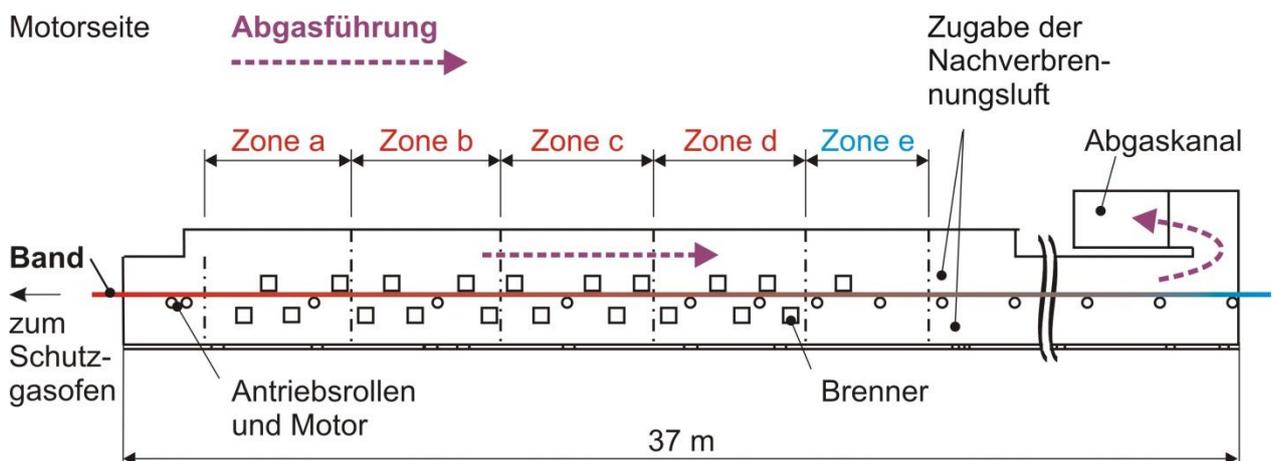


Abbildung 2-4: Schematische Ansicht des untersuchten Vorwärmofens der Feuerverzinkungsanlage

Der Vorwärmofen ist rd. 37 m lang, rd. 2,5 m hoch, rd. 3 m breit (innen rd. 2,2 m) und er wird unterstöchiometrisch in den Zonen a bis d mittels 38 Erdgasbrennern beheizt. Die Brenner sind gleichmäßig oberhalb und unterhalb im rechten Winkel zum Band angeordnet. Die Zone e ist nicht beheizt. Das Abgas wird beginnend von der Zone a gegen

die Bandlaufrichtung abgesaugt. Vor der Zone e wird zur vollständigen Verbrennung der Heißgasatmosphäre vorgewärmte Brennluft zugeführt.

Ziel des Vorwärmofens ist es, eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung und Heißgasatmosphärenzusammensetzung, speziell in Bandnähe, einzustellen. Der Ofen verfügt über vier unabhängig voneinander geregelte Verbrennungszonen. Zwei Ofenzonen werden überwiegend im oberen und zwei im mittleren sowie unteren Lastbereich gefahren. Die Nachverbrennungs- sowie Brennluft werden zentral auf rd. 400 °C vorgewärmt und über gedämmte Rohrleitungen zu den Brennern bzw. zur Nachverbrennungszone geleitet. Das Band wird mit Hilfe von wassergekühlten Ofenrollen mit bis zu 300 m/min durch den Ofen transportiert. Der Erdgasverbrauch des Vorwärmofens beträgt durchschnittlich rd. 1.300 m³_{i.N.}/h, der Ofendurchsatz beträgt rd. 450.000 t/a.

Da an dem Vorwärmofen die Bandsortimente in ihrer Abmessung (Länge, Breite und Dicke) sowie die Werkstoffzusammensetzung des Bandes in kurzen Zeitabständen wechseln können, wurden geeignete Bandsortimente für die Betriebsmessungen aus den Planungsdaten zusammengestellt. Nur so konnte sichergestellt werden, dass über einen längeren Zeitraum konstante Bedingungen in der Heißgasatmosphäre in den einzelnen Zonen vorlagen.

In der **Tabelle 2-1** sind die eingesetzten Sensoren bzw. Analysatoren zur Ermittlung der Temperatur- und Konzentrationswerte zusammengestellt. Die verwendeten Systeme sind Standardkomponenten, die sich in diversen Betriebseinsätzen in Bezug auf Messgenauigkeit und Zuverlässigkeit erfolgreich bewährt haben. Die Analysatoren wurden vor jeder Messkampagne kalibriert. Des Weiteren wurde ein Messwerterfassungssystem mit Anzeigefunktion zur Visualisierung und Speicherung der Mess- und Betriebsdaten eingesetzt.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung der eingesetzten Sensoren für Temperatur und Analysatoren für Konzentration

Messgröße	Einheit	Messprinzip	Typ	Messabweichung
Temperatur	°C	Thermospannung (Seebeck-Effekt)	Thermotrans 211 A7-0024	0,1 % v.E.
			Transmitter IP AQ-L	0,1 % v.E.
Konzentration				
O ₂	Vol.-%	Paramagnetismus	Magnos	1 % v.E.
CO, CH ₄ , CO ₂	Vol.-%	Infrarot-Prinzip	Uras	1 % v.E.
H ₂	Vol.-%	Wärmeleitfähigkeit	Caldos	2 % v.E.

Für die Probennahme in den Zonen wurde eine wassergekühlte Probennahmesonde direkt im jeweiligen Brenner positioniert. Hierfür wurde der entsprechende Brenner außer Betrieb genommen und die Sonde durch den Brenner an definierter Position in der Verbrennungszone installiert.

Die Probennahmesonde ist wie folgt aufgebaut: An der Spitze der Sonde wurde in einem keramischen Röhrchen ein Thermoelement installiert. Die Sonde ist aus drei Rohren aufgebaut: ein mittiges Probennahmerohr und zwei wasserführende Außenrohre zur Abkühlung des heißen Probengases auf Umgebungstemperatur. Durch das Abkühlen des Probengases wird verhindert, dass chemische Reaktionen auf dem Weg zu den Analysatoren stattfinden und damit das Messergebnis verfälschen.

Mittels Analysenpumpen wurde das heiße Probengas an dem Thermoelement vorbei über einen Messgaskühler zu den Analysatoren geleitet. Die **Abbildung 2-5** zeigt exemplarisch eine fotografische Ansicht einer Messstelle mit Probennahmesonde im Brenner am Vorwärmofen. In den Zonen wurden Messungen über der Ofenbreite im Abstand von 400, 700 und 1.000 mm von der Ofeninnenwandausmauerung durchgeführt.



Abbildung 2-5: Fotografische Ansicht einer Probennahme am Vorwärmofen der Feuerverzinkungsanlage (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

Während der Messungen wurden die Brenngas- und Brennluftvolumenströme für die Zonen in der Leitwarte aufgezeichnet. In der **Tabelle 2-2** sind beispielhaft die Lambda-werte der einzelnen Zonen, berechnet aus den Mittelwerten der Gas- und Luftvolumenströme pro Zone, zusammengestellt. Die Reihenfolge der Zonen ist in Bandlaufrichtung aufgetragen. Die Zone a wurde über den gesamten Messzeitraum mit dem niedrigsten

Lambdawert von durchschnittlich 0,91 je Brenner gefahren. Bei den Zonen b bis d wurden im Mittel Lambdawerte von 0,93 bis 0,95 ermittelt.

Tabelle 2-2: Mittelwerte der Volumenströme im Normzustand und der Lambdawerte λ je Messreihe für die einzelnen Ofenzonen

Lfd. Nr.	Zone d			Zone c			Zone b			Zone a		
	\dot{V}_B	\dot{V}_L	λ									
	m ³ /h	m ³ /h	–	m ³ /h	m ³ /h	–	m ³ /h	m ³ /h	–	m ³ /h	m ³ /h	–
1	116	1.051	0,96	314	2.825	0,95	332	2.908	0,93	309	2.659	0,91
2	143	1.294	0,96	348	3.122	0,95	318	2.786	0,93	292	2.510	0,91
3	124	1.129	0,96	325	2.921	0,95	301	2.650	0,93	291	2.500	0,91
4	162	1.457	0,95	371	3.316	0,95	288	2.547	0,94	267	2.325	0,92
5	382	3.342	0,93	442	3.922	0,94	345	3.021	0,93	319	2.741	0,91
6	393	3.436	0,93	439	3.897	0,94	343	3.008	0,93	314	2.706	0,91
7	249	2.208	0,94	395	3.522	0,94	330	2.892	0,93	304	2.622	0,91
8	184	1.646	0,95	356	3.193	0,95	310	2.731	0,93	297	2.564	0,92
9	184	1.655	0,95	398	3.548	0,95	288	2.544	0,94	288	2.482	0,91
10	202	1.805	0,95	408	3.628	0,94	415	3.633	0,93	325	2.792	0,91
11	400	3.490	0,92	442	3.922	0,94	366	3.200	0,93	316	2.716	0,91
12	235	2.093	0,94	421	3.745	0,94	348	3.047	0,93	314	2.697	0,91
13	99	903	0,96	99	911	0,97	172	1.554	0,96	257	2.253	0,93
14	99	903	0,96	141	1.288	0,97	291	2.586	0,94	318	2.728	0,91
Mittelwert	212	1887	0,95	350	3126	0,95	318	2793	0,93	301	2593	0,91

In **Abbildung 2-6** sind beispielhaft die Temperatur- und Konzentrationsverteilungen in der Zone d unterhalb des Bandes im Vorwärmofen dargestellt. Die Konzentrationswerte von CO und H₂ steigen zur Ofenmitte von rd. 1,4 Vol.-% auf rd. 1,6 Vol.-% und die CO₂-Konzentration verhält sich, wie erwartet, gegenläufig und liegt bei rd. 10,4 Vol.-%. Die Temperatur in der Zone d beträgt rd. 1.200 °C. Die Heißgasatmosphäre in den anderen beheizten Zonen, oberhalb sowie unterhalb des Bandes, unterscheidet sich nur geringfügig von der dargestellten Zone d.

In **Abbildung 2-7** und **Abbildung 2-8** sind beispielhaft die Ergebnisse der Betriebsmessungen in der Messposition 700 mm Entfernung von der Ofeninnenausmauerung in den Zonen a – d oberhalb und unterhalb des Bandes dargestellt.

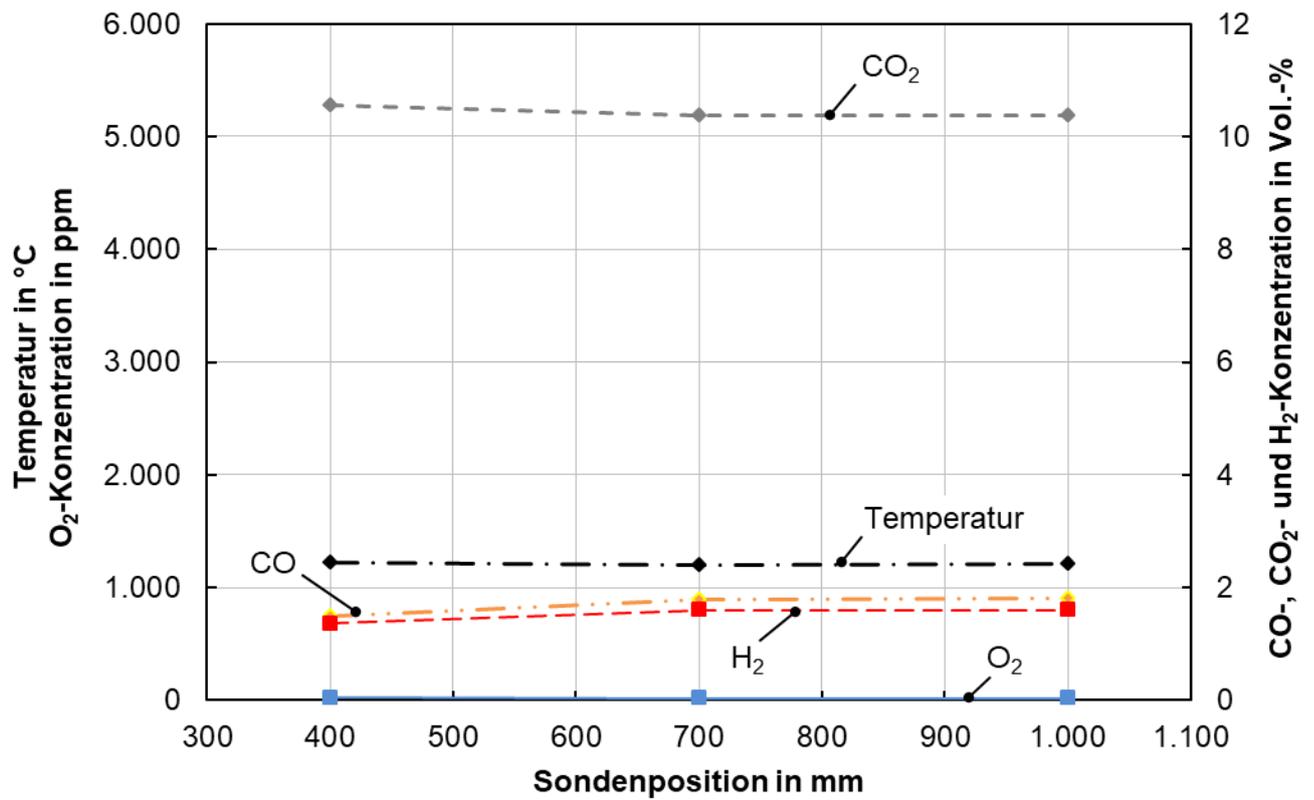


Abbildung 2-6: Temperatur- und Konzentrationsverlauf in einer Zone d des Vorwärmofens der Feuerverzinkungsanlage

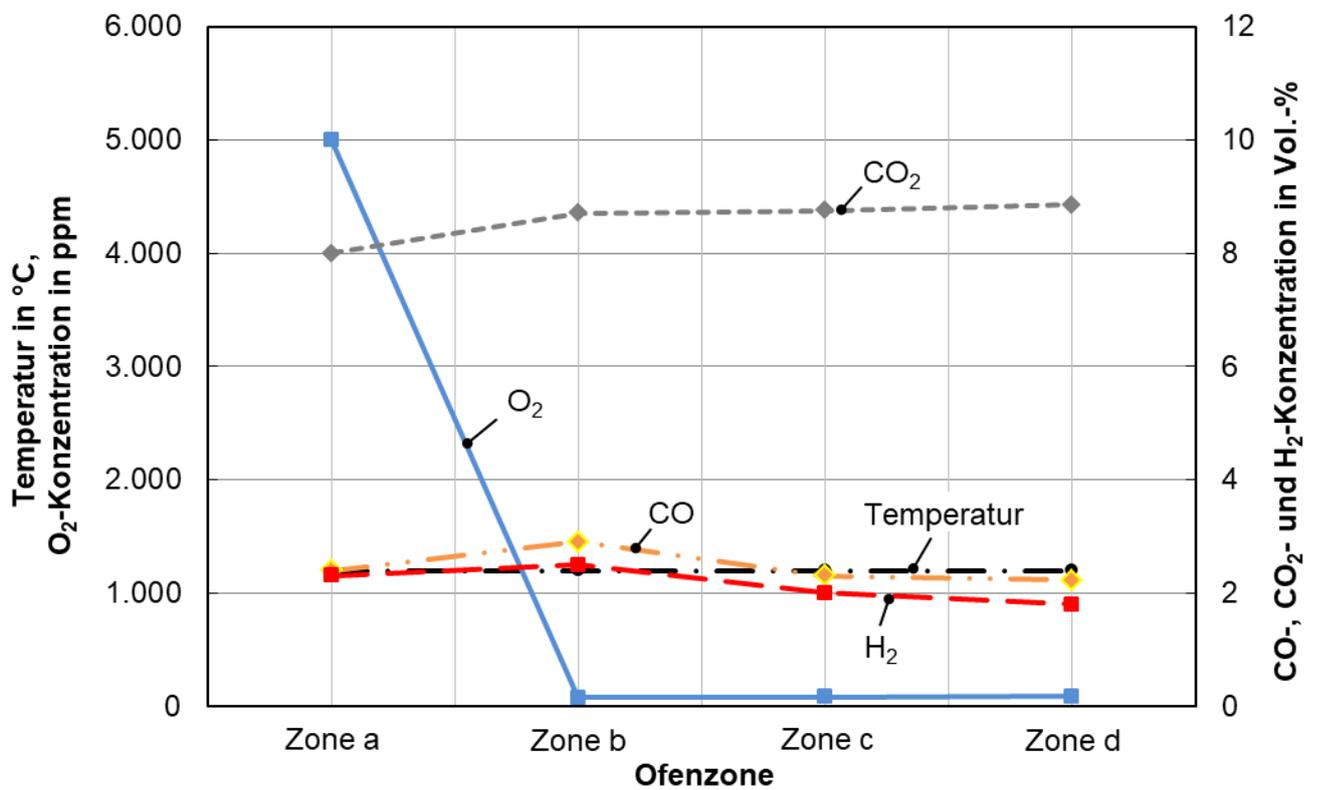


Abbildung 2-7: Konzentrations- und Temperaturverlauf in den Ofenzonen in 700 mm Entfernung von der Ofeninnenwand, Oberofen

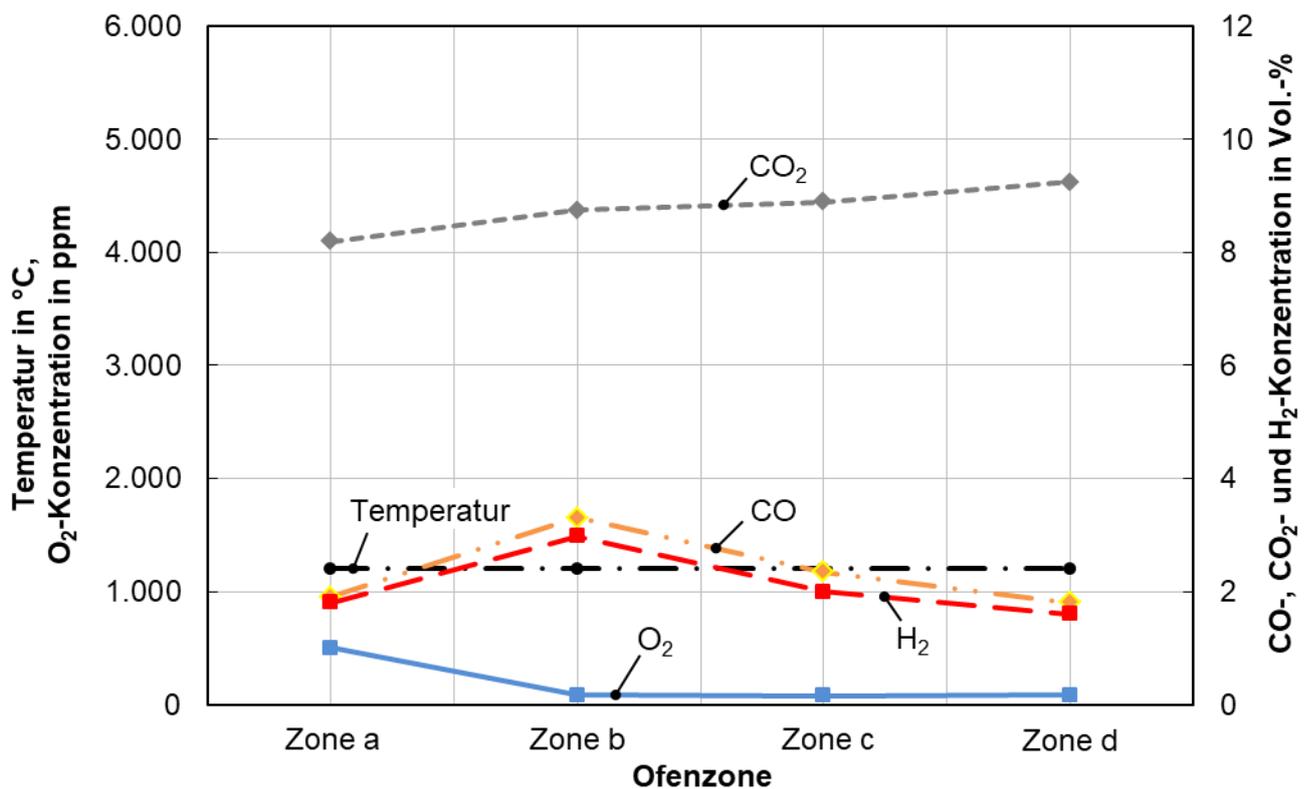


Abbildung 2-8: Konzentrations- und Temperaturverlauf in den Ofenzonen in 700 mm Entfernung von der Ofeninnenwand, Unterofen

Die Temperaturverläufe im Ober- und Unterofen sind bei diesem Bandsortiment in allen Zonen annähernd konstant bei rd. 1.200 °C. Die CO- und H₂-Konzentrationswerte liegen zwischen 1,8 und 3,4 Vol.-% und die CO₂-Konzentrationswerte zwischen 8 und 9,3 Vol.-%. Auffallend sind die hohen gemessenen Sauerstoffkonzentrationswerte in der Zone a im Oberofen, während in den anderen Zonen nur geringe O₂-Werte nachgewiesen werden konnten. Die Ursache hierfür war eine nicht luftdicht schließende Klappe in der Luftzuführung des außer Betrieb gesetzten Brenners. Die CO₂-Werte sind von Zone a bis d leicht ansteigend, während sich die CO- und H₂-Konzentrationen gegenläufig dazu verhalten. Dies lässt darauf schließen, dass der Lambdawert ebenfalls von der Zone a bis zur Zone d ansteigt.

Im Vorwärmofen wurden zeitgleich in zwei Zonen (davon eine Sonde ortsfest) die Konzentrationswerte von CO, CO₂, H₂ und O₂ sowie die Temperatur im Ober- bzw. Unterofen in der relevanten Messposition ermittelt. Durch die Verwendung von zwei Sonden konnten ggf. betriebsbedingte Veränderungen in der Heißgasatmosphäre erfasst und in der Auswertung der Messdaten mit berücksichtigt werden. Somit wurde sichergestellt, dass spontane Konzentrationsänderungen in den jeweiligen Messpositionen nicht fälschlich betriebsbedingten Änderungen zugeordnet werden. Um die Auswirkungen der Prozessdaten auf die Heißgasatmosphäre zu ermitteln, wurden parallel zu den Betriebsmessungen die Prozessdaten des Vorwärmofens erfasst und ausgewertet.

2.1 Bewertung der Betriebsmessungen

Der Lambdawert im untersuchten Vorwärmofen wird mit Hilfe von Messwerten der Volumenströme von Brenngas und Brennluft vom Ofenführungssystem/Anlagenfahrer eingestellt. Dieses ist eine gängige Praxis. **Abbildung 2-9** zeigt beispielhaft den gemessenen CO- und H₂-Konzentrationsverlauf über die Zeit in der Zone b oberhalb des Bandes. Gleichzeitig sind die Lambdawerte berechnet aus den Volumenströmen und den CO-/H₂-Konzentrationen mit aufgetragen.

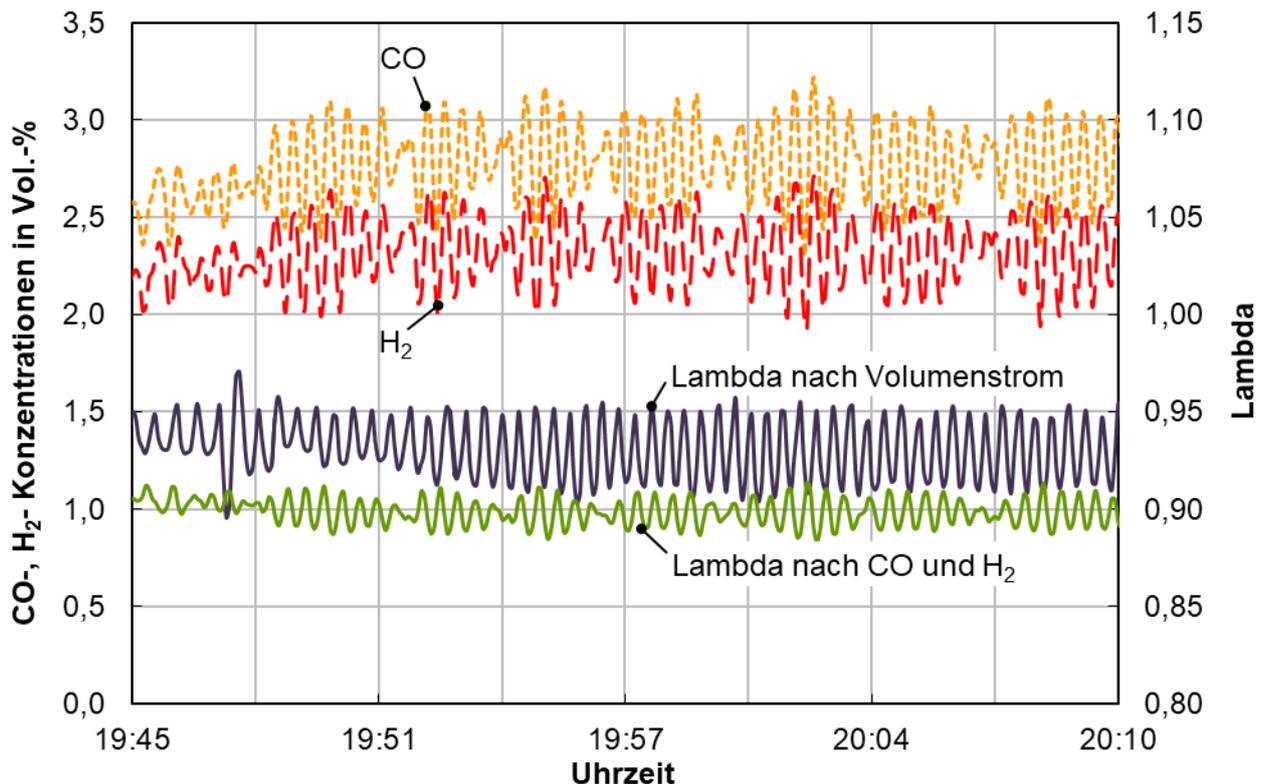


Abbildung 2-9: Konzentrations-, berechneter Lambda- und CO-Verlauf des Vorwärmofens

Der nach den Volumenströmen berechnete Lambdawert liegt im Mittel bei 0,93 und weist einen breiten Schwankungsbereich auf. Die Veränderungen im Lambdawert können minütlich auftreten. Der Volumenstrom wird an der zentralen Gaszufuhr zu der Zone b ermittelt und weist erfahrungsgemäß einen Messfehler von 3 – 5 % vom Endwert auf. Der nach den Konzentrationswerten bestimmte Lambdawert liegt bei rd. 0,9. Er ist deutlich niedriger und weist zudem eine niedrigere Schwankungsbreite auf. Der direkte Vergleich mit den Betriebsdaten aus **Tabelle 2-2** zeigt, dass diese nicht ganz mit den lokal in der Heißgasatmosphäre ermittelten Messdaten übereinstimmen. Es macht deutlich, dass aufgrund von z.B. Strahlenbildungen lokal in Nutzgutnähe andere, als über die Volumenströme von Brenngas und Brennluft eingestellte, Bedingungen/Lambdawerte vorliegen können.

Es können die folgenden Erkenntnisse zusammengefasst werden: In den Zonen ist eine stark unterstöchiometrische Verbrennung gewährleistet, die aber zu einem unnötig hohen Energiebedarf führt, da der Verbrennungsprozess mit einem lokal höheren Lambdawert zuverlässig gefahren werden könnte. Die Bestimmung des Lambdawertes nach den tatsächlich auftretenden Konzentrationswerten in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone nahe am Band ist die sinnvollere Methode. Sie liefert präzisere Ergebnisse von Lambdawerten als die Einstellung über die vorhandene Volumenstrommessung von Brenngas und Brennluft. Die lokalen Randbedingungen in Bandnähe sind entscheidend für die Einstellung der geforderten Qualität. Voraussetzung ist die richtige Positionierung der Messstellen in den Zonen.

2.2 Anforderungen an das Messgerät

Die Auswertung der Betriebsversuche macht deutlich, dass es sinnvoll ist, eine neue Messmethode zu entwickeln, die präzise und kostengünstig den unterstöchiometrischen Lambdawert für Wärmöfen ermittelt. Zur Kontrolle und Regelung der lokalen Ofenatmosphäre soll das neue Messgerät ein Regelsignal zur Verfügung stellen. Mit Hilfe des Signals kann die Gas/Luft-Verhältnisregelung den geforderten Lambdawert gezielt einstellen. Das Messgerät muss mindestens Lambdawerte von 0,87 bis 0,95 zuverlässig ermitteln können. Des Weiteren sollte das Messgerät folgende werksübliche Anforderungen erfüllen:

- robuste Ausführung
 - unempfindlich gegenüber leichter Erschütterung, Staub und Spritzwasser
 - beständig gegenüber vorherrschenden Temperaturbedingungen (0 bis 40 °C) und wetterbedingten Druck- und Feuchtigkeitsveränderungen an der Anlage
- einfach in der Bedienung
- hohe Genauigkeit (Messfehler kleiner 2 %) und geringe Ansprechzeit ($T_{90\text{-Zeit}} \leq 15 \text{ s}$)
- wartungsarm
- einfach im Aufbau zur schnellen und einfachen Wartung
- weitestgehende Verwendung von Standardbauteilen
- Baugröße nach Möglichkeit 19 Zoll-Einheit

3. Entwicklung des Messgerätes für unterstöchiometrische Ofenatmosphären

Mit Hilfe des neuen Messgerätes sollen Anlagenbetreiber von Wärm- und Wärmebehandlungsöfen der Prozessindustrie in die Lage versetzt werden, den unterstöchiometrischen Lambdawert an ausgewählten Positionen direkt in der Heißgasatmosphäre zu ermitteln. Dadurch ist es möglich, die Feuerungsanlagen oder einzelne Verbrennungs-

zonen präziser einzustellen und die z.T. ungenaue Volumenstrommessung, zur Ermittlung des Lambdas in den Anlagen, zu ergänzen.

Um die Anforderungen an das Messgerät zu erfüllen, vgl. Kapitel 2.2, wurden auf Basis von vorhandenen Erfahrungen mit der Entwicklung von Messgeräten folgende drei Hauptbestandteile ausgewählt, um sie in einer 19 Zoll-Einheit zu integrieren:

- eine beheizte Misch- und Reaktionskammer zur Nachverbrennung der zu untersuchenden unterstöchiometrischen Heißgasprobe:

Um definierte Aussagen über die Heißgasprobe und damit über den Lambdawert zu erhalten, könnte diese kostenintensiv vollständig analysiert werden. Kostengünstiger ist es, die Probe vollständig definiert zu verbrennen und dann auf Basis von verbrennungstechnischen Berechnungen sowie vorliegenden Werten auf den Lambdawert zurückzurechnen. Die Verbrennung der Heißgasprobe im Messgerät mit einer offenen Flamme ist in den Betrieben häufig unerwünscht. Zudem ist aufgrund der sicherheitstechnischen Anforderungen sowie des niedrigen Heizwertes ein zusätzlicher Brenngasbedarf erforderlich. Daher wurde eine beheizte Kammer mit definierter Zugabe eines Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisses ausgewählt. In der Kammer (kleintechnischer Reaktor) findet eine katalytisch unterstützte Verbrennung statt.

- eine Lambdasonde:

Um die Heißgasprobe definiert und vollständig zu verbrennen, müssten entweder, neben dem Volumenstromverhältnis, die Zusammensetzung von Brennluft und Brenngas bekannt sein oder die Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom. Für beides werden u.a. teure Analytoren eingesetzt. Aus Kostengründen wurde der Einsatz einer zuverlässigen und hinreichend genauen Lambdasonde gewählt.

- eine Steuereinheit:

Um die verbrennungstechnischen Berechnungen auf Basis der vorliegenden Werte kontinuierlich durchführen zu können, wurde eine robuste und kostengünstige Steuereinheit ausgewählt.

Das Verfahrenskonzept des neuen Messgerätes im Anlagenverbund ist in **Abbildung 3-1** schematisch dargestellt. Durch die Heißgasprobennahme direkt aus der unterstöchiometrischen Verbrennungszone werden Veränderungen in der Heißgasatmosphärenzusammensetzung erkannt.

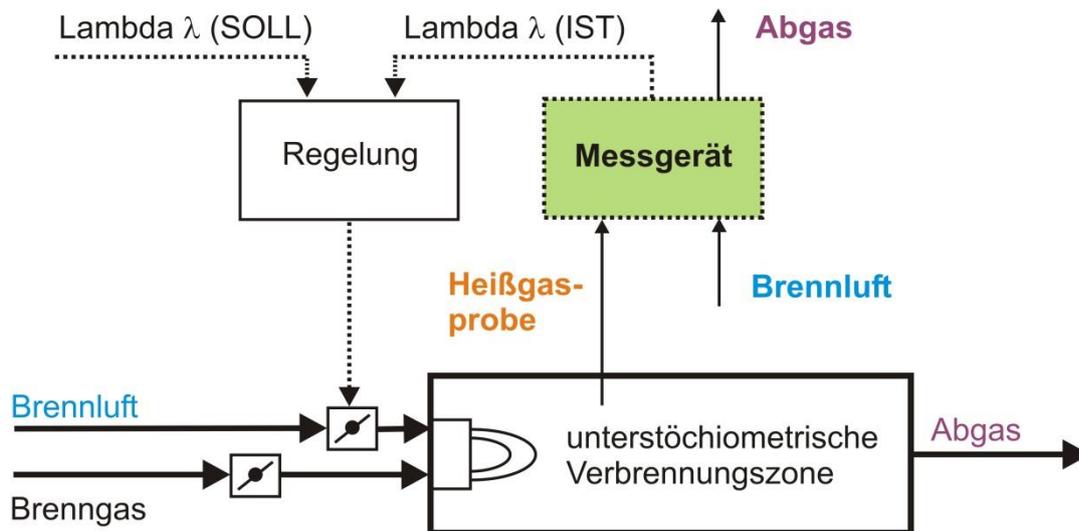


Abbildung 3-1: Verfahrenskonzept des neuen Messgerätes

Mit Hilfe des ermittelten Messergebnisses und des ausgegebenen Regelsignals wird dem Anlagenbetreiber die Möglichkeit gegeben, die gewünschte Heißgasatmosphärenzusammensetzung bzw. den Lambdawert in Produktnähe präziser einzustellen.

Funktionsprinzip:

Durch die direkte Probennahme aus der unterstöchiometrischen Heißgasatmosphäre befinden sich in der Heißgasprobe zum Messgerät unverbrannte Gasbestandteile. Diese sind bei einer Erdgasverbrennung überwiegend CO und H₂. Da das Messgerät an Feuerungsanlagen installiert wird, an denen Personen in der Nähe arbeiten, ist es u.a. aus sicherheitstechnischen Gründen erforderlich, die unverbrannten Gasbestandteile, speziell CO, zuverlässig zu verbrennen. CO ist ein Hämotoxin (Blutgift), da es den Sauerstofftransport im Blut unterbindet, indem es eine festere Bindung mit dem Hämoglobin eingeht als O₂. Der Grenzwert am Arbeitsplatz in Deutschland für CO liegt bei 30 ppm (Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), (2016)). Zur vollständigen Verbrennung der Heißgasprobe wurde die Zugabe von Verbrennungsluft zum Messgerät vorgesehen.

Zur vollständigen Nachverbrennung von CO und H₂ ist neben dem richtigen Volumenstromverhältnis die Zufuhr der notwendigen Zündenergie erforderlich. Die Zündtemperatur von Kohlenmonoxid liegt bei 605 °C und die von Wasserstoff bei 560 °C (Brandes, E.; Möller, W., (2003)). Demnach müsste das Gas/Luftgemisch mindestens auf 560 °C erwärmt werden. Aus sicherheitstechnischen Gründen und zur Vermeidung von hohen Temperaturwerten im Messgerät wurde anstatt einer konventionellen Verbrennung eine katalytisch unterstützte Verbrennung gewählt. Diese Verbrennung benötigt wesentlich weniger Energie und der kleintechnische Reaktor im Messgerät wird nicht so heiß. Zudem sind bei einer Erdgasverbrennung keine Katalysatorgifte zu erwarten, die die Lebensdauer oder den Wirkungsgrad negativ beeinflussen könnten. Der vereinfachte Aufbau des kleintechnischen Reaktors des neuen Messgerätes, bestehend aus Gaszufuhr,

Heizung, Mischkammer, Katalysator und Lambdasonde, ist in **Abbildung 3-2** schematisch dargestellt.

Um die katalytisch unterstützte Verbrennung effizient durchzuführen, muss der Katalysator bei seiner optimalen Betriebstemperatur betrieben werden. Zudem muss der Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstrom möglichst vollständig vermischt und gleichmäßig verteilt über den Querschnitt auf den Katalysator geleitet werden. Als Messgröße für den Ausbrand des Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstroms ist am Ende des kleintechnischen Reaktors, nach dem Katalysator, ein robuster und günstiger Sauerstoff-sensor notwendig. Da diese Aufgabe im Automobilbereich mittels einer preiswerten sog. Lambdasonde zuverlässig erfüllt wird, wurde diese im Reaktor eingebaut.

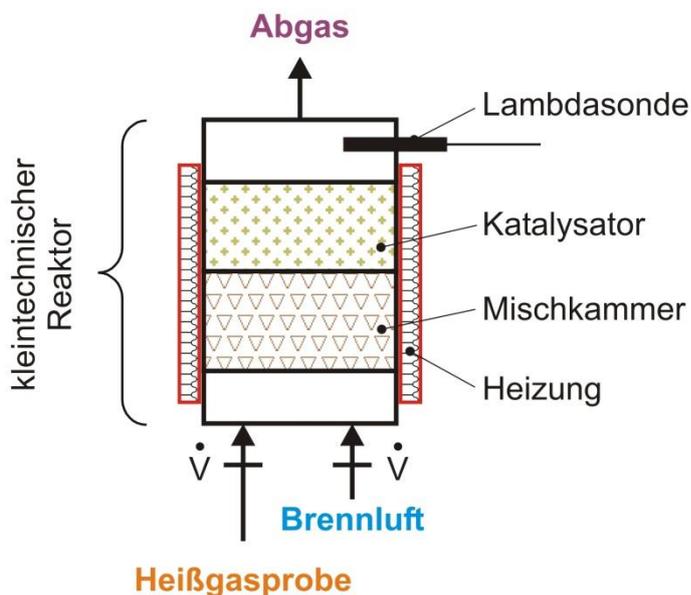
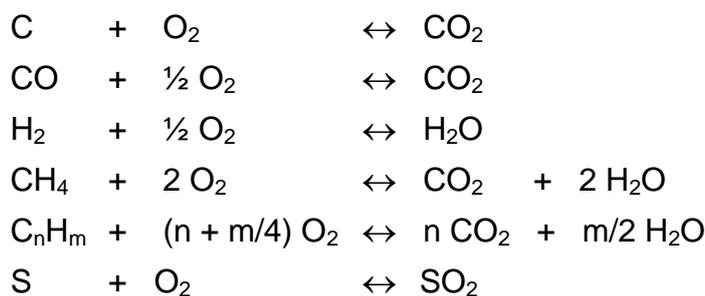


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des kleintechnischen Reaktors

3.1 Berechnungsalgorithmen zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes

Mit Hilfe des Messgerätes soll der unterstöchiometrische Lambdawert einer Erdgasverbrennung ermittelt werden. Um den Lambdawert zu bestimmen, sind verbrennungstechnische Grundlagen erforderlich. Die wichtigsten werden im Folgenden kurz beschrieben.

Der Sauerstoff wird für die oxidierbaren Bestandteile in dem Brennstoff benötigt. Diese sind:



Die Oxidation von Schwefel kann vernachlässigt werden, da die Konzentration in Brenngasen wie z.B. Erdgas sehr gering ist. Im Prinzip kann der Sauerstoffbedarf direkt aus den o.g. Bruttoreaktionsgleichungen ermittelt werden. Es gilt für trockene Gasgemische:

Für den Mindestsauerstoffbedarf (vgl. Günther, R., (1984)):

$$[O_2]_{\min} = \frac{1}{2} \cdot [CO] + \frac{1}{2} \cdot [H_2] + \left(m + \frac{n}{4}\right) \cdot [C_m H_n] - [O_2] \quad 3-1$$

$[O_2]_{\min}$: Mindestsauerstoffbedarf in $m^3_{O_2}/m^3_B$,

$[CO]$: Volumenanteil von CO im Brenngas z.B. für ein Brenngas aus CO, H₂ und N₂:

$$\text{Volumenanteil von CO} = \frac{\text{Vol.-% von CO}}{\text{Vol.-% von CO} + \text{Vol.-% von H}_2 + \text{Vol.-% von N}_2} \quad 3-2$$

$[H_2]$: Volumenanteil von H₂ im Brenngas,

$[C_m H_n]$: Volumenanteil von höheren Kohlenwasserstoffverbindungen im Brenngas,

$[O_2]$: Volumenanteil von O₂ im Brenngas

Für den Mindestluftbedarf (vgl. Günther, R., (1984)):

$$l_{\min} = \frac{[O_2]_{\min}}{0,21} = 4,76 \cdot [O_2]_{\min} \quad 3-3$$

l_{\min} : Mindestluftbedarf in m^3_L/m^3_B (Sauerstoffanteil in der Luft: 21 Vol.-%)

Das Verbrennungsverhältnis Lambda (vgl. Günther, R., (1984)):

$$\lambda = \frac{\text{tatsächliche zugeführte Luftmenge}}{\text{stöchiometrisch benötigte Luftmenge}} \quad 3-4$$

λ : Lambda

Lambda kann über die zugeführten Volumenströme von Brenngas und Brennluft ermittelt werden:

$$\text{Lambda}_{\text{berechnet}} = \frac{\dot{V}_{\text{Brennluft}}}{\dot{V}_{\text{Brenngas}} \cdot l_{\min}} \quad 3-5$$

$\dot{V}_{\text{Brennluft}}$: Volumenstrom Brennluft, $\dot{V}_{\text{Brenngas}}$: Volumenstrom Brenngas,

l_{\min} : Mindestluftbedarf

Eine Verbrennung mit Lambda kleiner 1 wird als reduzierend bezeichnet; es herrscht Brenngasüberschuss. Die Verbrennung mit Lambda größer 1 wird als oxidierend bezeichnet; es liegt ein Brennluftüberschuss vor.

Verwendete Berechnungsalgorithmen im Messgerät

Wie in **Abbildung 3-1** dargestellt, wird der zu untersuchende Heißgasprobenstrom aus der unterstöchiometrisch betriebenen Verbrennungszone entnommen und zusammen mit Brennluft im Messgerät katalytisch unterstützt nachverbrannt. Die sich einstellende Sauerstoffkonzentration im Abgasstrom des Messgerätes wird mit Hilfe einer Lambdasonde zuverlässig ermittelt. Durch die Zugabe von ausreichend Brennluft zur Heißgasprobe wird diese überstöchiometrisch, also mit Lambda größer eins, verbrannt. Die Verschiebung des Messpunktes im Messgerät ist anschaulich in **Abbildung 3-3** dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass sich Sauerstoff im Abgas des Messgerätes befindet. Dieser Sauerstoff kann mit Hilfe der Lambdasonde gemessen werden. Damit ist es möglich, den unterstöchiometrischen Lambdawert in einer Feuerungsanlage zu ermitteln.

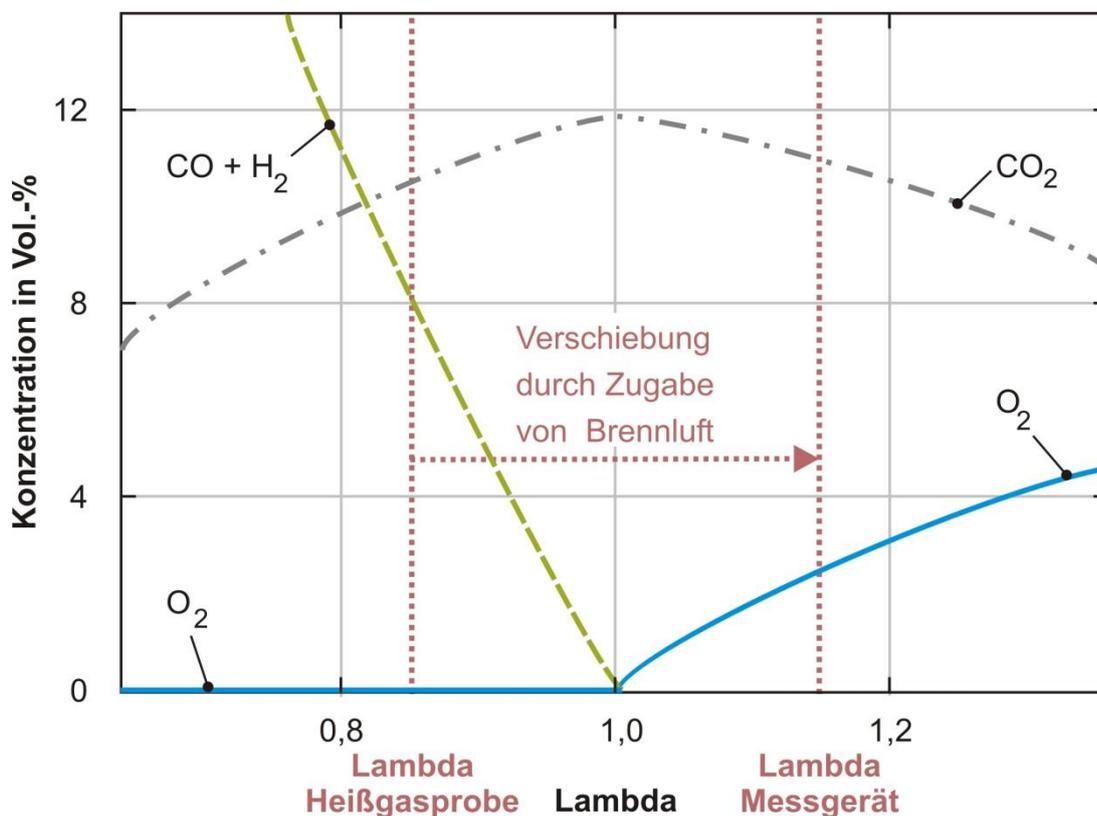


Abbildung 3-3: Darstellung der Verschiebung des Messpunktes im Messgerät

In **Abbildung 3-4** sind in Ergänzung zum o.g. Zusammenhang die Medienströme schematisch dargestellt. Brenngas (Bg) und Brennluft (Bl) werden in der Verbrennungszone unterstöchiometrisch verbrannt. Die unterstöchiometrische Heißgasprobe (Hgp) mit unverbrannten Gasbestandteilen aus der Verbrennungszone wird über einen Probengaskühler/Messgaskühler zum Messgerät geleitet und unter Zugabe von Brennluft, katalytisch unterstützt verbrannt. Im Probengaskühler wird die Heißgasprobe abgekühlt und Wasser kondensiert.

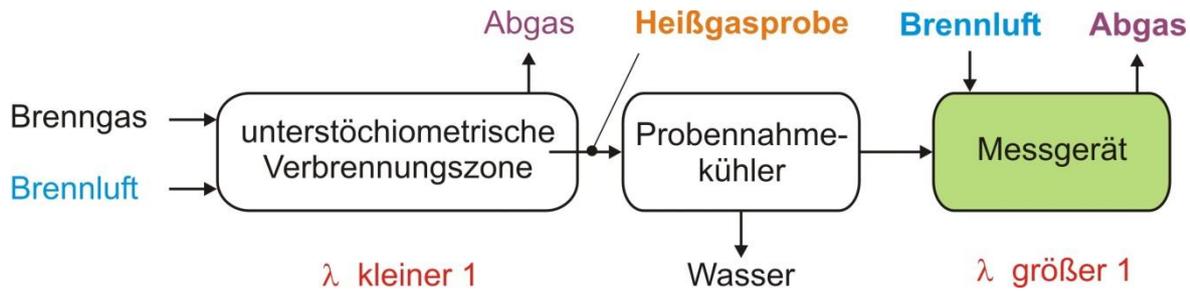


Abbildung 3-4: Vereinfachte schematische Darstellung der Medienströme zum Messgerät

Für die Bruttoreaktionsgleichung in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone (uVz) (λ kleiner 1) gilt folgende Molenbilanz:

$$\begin{aligned}
 & a \cdot C + b \cdot H + d \cdot N + e \cdot O + \lambda_{\text{uVz}} \cdot \left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2} \right) \cdot O_2 + \lambda_{\text{uVz}} \cdot \left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2} \right) \cdot \frac{0,79}{0,21} \cdot N_2 \\
 \leftrightarrow & \alpha \cdot CO_2 + \beta \cdot CO + \gamma \cdot H_2 + \delta \cdot H_2O + \lambda_{\text{uVz}} \cdot \left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2} \right) \cdot \frac{0,79}{0,21} \cdot N_2 + \frac{d}{2} N_2
 \end{aligned}
 \tag{3-6}$$

C : Kohlenstoff, H : Wasserstoff, O : Sauerstoff, N_2 : Stickstoff,
 CO_2 : Kohlendioxid, CO : Kohlenmonoxid, H_2O : Wasser,
 $a, b, d, e, \alpha, \beta, \gamma, \delta$: Molenanteile,
 λ_{uVz} : Lambda in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone

Des Weiteren gilt:

$$a = \alpha + \beta, \quad b = 2 \cdot (\gamma + \delta)$$

$$a = \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{Bg}} = \frac{\psi_{Bg,CO_2} + \psi_{Bg,CH_4} + 2 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + \psi_{Bg,CO}}{2 + \psi_{Bg,CO_2} + 3 \cdot \psi_{Bg,CH_4} + 6 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + \psi_{Bg,H_2O}}
 \tag{3-7}$$

$$b = \frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{Bg}} = \frac{4 \cdot \psi_{Bg,CH_4} + 6 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + 2 \cdot \psi_{Bg,H_2} + 2 \cdot \psi_{Bg,H_2O}}{2 + \psi_{Bg,CO_2} + 3 \cdot \psi_{Bg,CH_4} + 6 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + \psi_{Bg,H_2O}}
 \tag{3-8}$$

$$d = \frac{\dot{n}_N}{\dot{n}_{Bg}} = \frac{2 \cdot \psi_{Bg,N_2}}{2 + \psi_{Bg,CO_2} + 3 \cdot \psi_{Bg,CH_4} + 6 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + \psi_{Bg,H_2O}}
 \tag{3-9}$$

$$e = \frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{Bg}} = \frac{2 \cdot \psi_{Bg,CO_2} + 2 \cdot \psi_{Bg,O_2} + \psi_{Bg,CO} + \psi_{Bg,H_2O}}{2 + \psi_{Bg,CO_2} + 3 \cdot \psi_{Bg,CH_4} + 6 \cdot \psi_{Bg,C_2H_6} + \psi_{Bg,H_2O}}
 \tag{3-10}$$

ψ_i : Volumenanteil des jeweiligen Stoffes, \dot{n}_i : Molenstrom des jeweiligen Stoffes

Da im Abgasstrom des Messgerätes die Sauerstoffkonzentration $\psi_{O_2,Ab,f}$ bei bekanntem Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis Z gemessen wird, folgt für den

Mindestluftbedarf der feuchten Heißgasprobe:

$$L_{\min, H_{gp}, f} = \frac{0,21 \cdot Z - \psi_{O_2, Ab, f} \cdot (1 + Z)}{0,21 \cdot (1 - \psi_{O_2, Ab, f})} \quad 3-11$$

Für den Lambdawert in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone gilt:

$$\lambda_{uVz, f} = \frac{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2}\right) - 0,21 \cdot L_{\min, H_{gp}, f} \cdot \left(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2}\right)}{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2}\right) \cdot (1 + L_{\min, H_{gp}, f} \cdot 0,79)} \quad 3-12$$

Wie in **Abbildung 3-4** dargestellt, befindet sich vor dem Messgerät ein Probennahmekühler, in dem Wasser kondensiert. Dieses muss in **Formel 3-11** berücksichtigt werden. Zur Berechnung des Teilkondensationsverhältnisses muss die Wasserdampfkonzentration im feuchten Heißgasprobenstrom bekannt sein. Diese ist abhängig von der Temperatur in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone, da sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Bestandteilen einstellt. Es wurden verschiedene Berechnungen durchgeführt und die Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration vom Lambdawert und der Temperatur in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 3-5** dargestellt. Mit steigender Temperatur und Lambdawert nimmt die Wasserdampfkonzentration zu. Der Einfluss der Erdgaszusammensetzung, z.B. Erdgas H und L, auf die Wasserdampfkonzentration ist sehr gering.

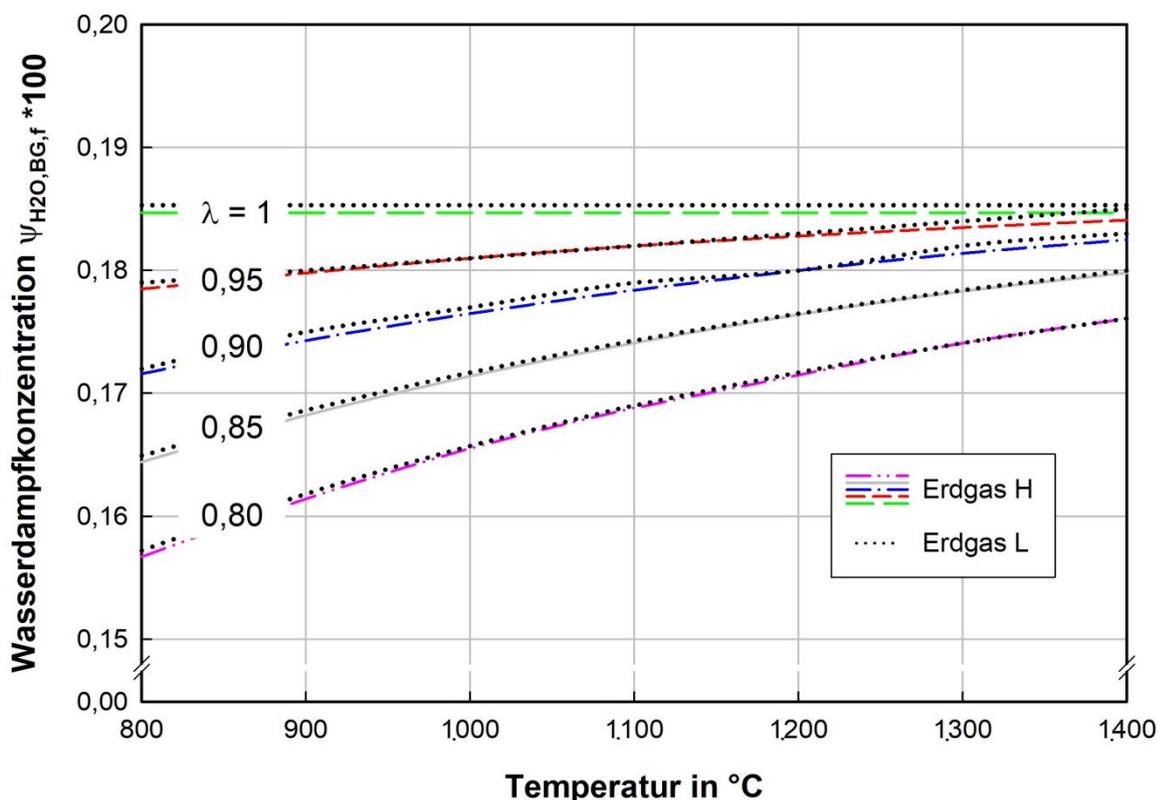


Abbildung 3-5: Abhängigkeit der Wasserdampfkonzentration in der Heißgasprobe von der Temperatur und vom Lambdawert

Zur Abschätzung der Wasserdampfkonzentration in einer unterstöchiometrischen Verbrennungszone wurde die folgende Gleichung aufgestellt. Sie gilt nur für das obige Diagramm, d.h. für den Temperaturbereich von 800 °C bis 1.400 °C und bei Lambdawerten zwischen 0,8 und 1:

$$\psi_{H_2O, Bg, f} = \vartheta_{Bg, uVz} \cdot 10^{-5} \cdot \left(14,2 - \lambda_{uVz, f} \cdot 14 \right) - 0,2 \cdot \lambda_{uVz, f}^2 + 0,599 \cdot \lambda_{uVz, f} - 0,2165 \quad \mathbf{3-13}$$

$\psi_{H_2O, Bg, f}$: Volumenanteil des Wassers im Brenngas,

$\vartheta_{Bg, uVz}$: Temperatur des Brenngases in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone

Das im Probengaskühler ausfallende Wasser kann mit Hilfe der Magnus-Formel ermittelt werden:

$$p_{S, H_2O} = 6,11 \cdot \exp \left[\frac{17,81 \cdot t}{243,12 + t} \right] \quad \mathbf{3-14}$$

t : Temperatur in °C

Das Gesetz von Dalton über die Partialdrücke besagt, dass die Summe aller Teildrücke/Partialdrücke p_i bei idealen Gasen gleich dem Gesamtdruck p_{Gesamt} des Gasgemisches ist:

$$\frac{p_i}{p_{Gesamt}} = \frac{n_i}{n_{Gesamt}} = \psi_i \quad \mathbf{3-15}$$

Der Stoffmengenanteil des Wasserdampfes entspricht dem Verhältnis des Sättigungsdampfdrucks p_i zum Gesamtdruck p_{Gesamt} des Heißgasprobenstroms. Dieser kann näherungsweise gleich dem Normdruck $p_N = 101325 \text{ Pa}$ gesetzt werden. Es folgt:

$$\psi_{H_2O, Hgp, k} = \frac{6,11}{p_{Hgp, k}} \cdot \exp \left[\frac{17,81 \cdot (T_K - 273,15)}{T_K - 38,975} \right] \quad \mathbf{3-16}$$

$\psi_{H_2O, Hgp, k}$: Volumenanteil des ausgefallenen Wassers aus der Heißgasprobe am Kühler,

$p_{Hgp, k}$: Gasdruck der Heißgasprobe, T_K : Temperatur im Kühler in K

Das Teilkondensationsverhältnis beträgt:

$$w_{H_2O} = \frac{\Delta \dot{n}_{H_2O, Hgp}}{\dot{n}_{Hgp, f}} = \frac{\psi_{H_2O, Hgp, f} - \psi_{H_2O, Hgp, k}}{1 - \psi_{H_2O, Hgp, k}} \quad 3-17$$

w_{H_2O} : Teilkondensationsverhältnis

Es folgt für den Mindestluftbedarf des teilkondensierten Heißgasprobenstroms:

$$L_{\min, Hgp, k} = \left(1 - w_{H_2O} \right) \cdot \frac{0,21 \cdot Z - \psi_{O_2, Ab, k} \left(1 + Z \right)}{0,21 \cdot \left(1 - \psi_{O_2, Ab, k} \right)} \quad 3-18$$

Und schließlich für den Lambdawert in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone:

$$\lambda_{uVz} = \frac{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2} \right) - 0,21 \cdot L_{\min, Hgp, k} \cdot \left(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2} \right)}{\left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{2} \right) \cdot \left(1 + L_{\min, Hgp, k} \cdot 0,79 \right)} \quad 3-19$$

In **Abbildung 3-6** ist ein Fließschema über die eingesetzten Formeln im Messgerät zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes dargestellt.

In den Kreisen sind die in das Messgerät eingehenden Werte dargestellt. Diese sind:

- Sauerstoffkonzentration im Abgas des Messgerätes
- Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis
- Zusammensetzung des eingesetzten Erdgases in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone
- Temperatur in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone
- Gasdruck in der Leitung im Messgerät von der Heißgasprobe
- Temperatur des Probengaskühlers

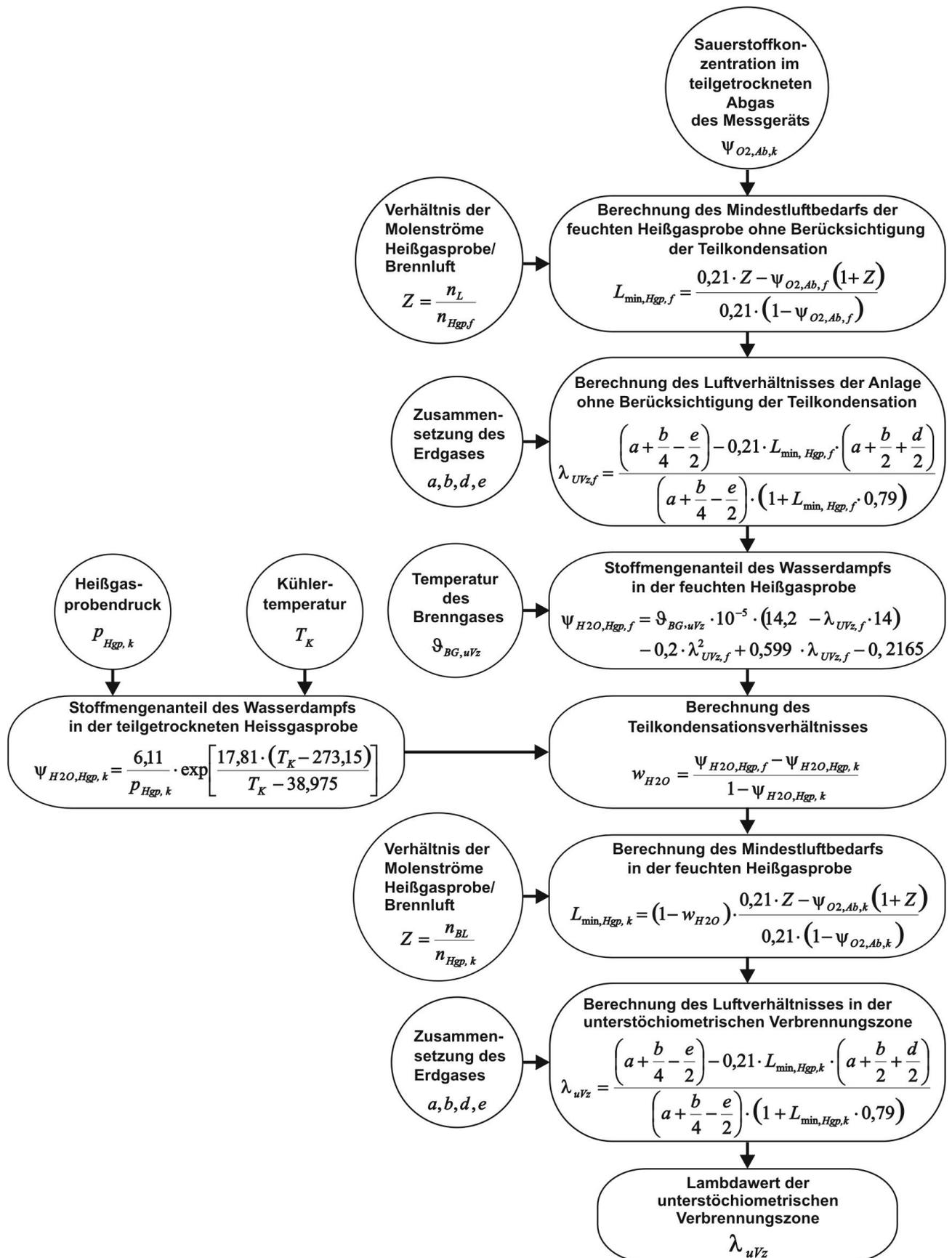


Abbildung 3-6:

Fließschema der verwendeten Formeln zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawerts mit Hilfe des Messgerätes

3.2 Erläuterungen zur katalytischen Verbrennung und Auswahl eines geeigneten Katalysators

Eine chemische Reaktion kann nur dann stattfinden, wenn kleinste Teilchen zusammenstoßen. Dieses alleine reicht für eine Reaktion nicht aus, denn sonst müssten alle Stoffe beim Vermischen miteinander reagieren. Weitere Voraussetzungen sind, dass die kleinsten Teilchen von ihrem Aufbau eine Verbindung zulassen und sie mit ausreichender Energie zusammenstoßen. Die Energie, die eine Reaktion auslöst, nennt man Aktivierungsenergie. Wurde die Reaktion aktiviert, streben die Produkte und Edukte einem Gleichgewichtszustand an. Das heißt, es findet eine Hin- und Rückreaktion statt. Wenn die Hin- und Rückreaktion mit derselben Geschwindigkeit ablaufen, befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Eine Reaktion, die noch nicht den Gleichgewichtszustand erreicht hat, ihn aber anstrebt, wird als spontan bezeichnet.

Die Lage des Gleichgewichts wird durch die Reaktionsbedingungen Temperatur, Druck und Konzentration der beteiligten Stoffe beeinflusst. Die Gleichgewichtskonstante K gibt die Lage des Gleichgewichts an. Sie beschreibt, wie viele Produktmoleküle auf ein Eduktmolekül kommen. Ist die Gleichgewichtskonstante sehr groß ($K \gg 1$), liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Produktseite. Ist hingegen die Gleichgewichtskonstante sehr klein ($K \ll 1$), liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Eduktseite.

Katalysatoren verringern im Allgemeinen die Aktivierungsenergie einer Reaktion, so dass die Reaktion schneller ablaufen kann, siehe **Abbildung 3-7**. Um die Aktivierungsenergie zu senken, muss ein anderer Reaktionsweg oder –mechanismus gefunden werden. Ein Katalysator kann die Reaktion aber auch verlangsamen, hemmen oder verhindern, man spricht dann von Inhibitoren.

Durch den Katalysator werden die Hin- und Rückreaktion in gleicher Weise beschleunigt. Der Katalysator hat keinen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante oder auf den nach der Reaktion erreichten Gleichgewichtszustand. Mit seiner Hilfe wird nur ein Weg eröffnet, auf dem eine spontane, aber langsame Reaktion den Gleichgewichtszustand schneller erreichen kann. Sollte die Reaktion nicht spontan ablaufen können, ist ein Katalysator unwirksam. Der Katalysator liegt nach der Reaktion in unverändertem Zustand vor.

Bei der Katalyse wird zwischen der homogenen und der heterogenen Katalyse unterschieden. Von einer homogenen Katalyse wird gesprochen, wenn der Katalysator und die Edukte in derselben Phase oder im selben Aggregatzustand vorliegen. Hingegen liegen bei der heterogenen Katalyse der Katalysator und das Edukt in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor.

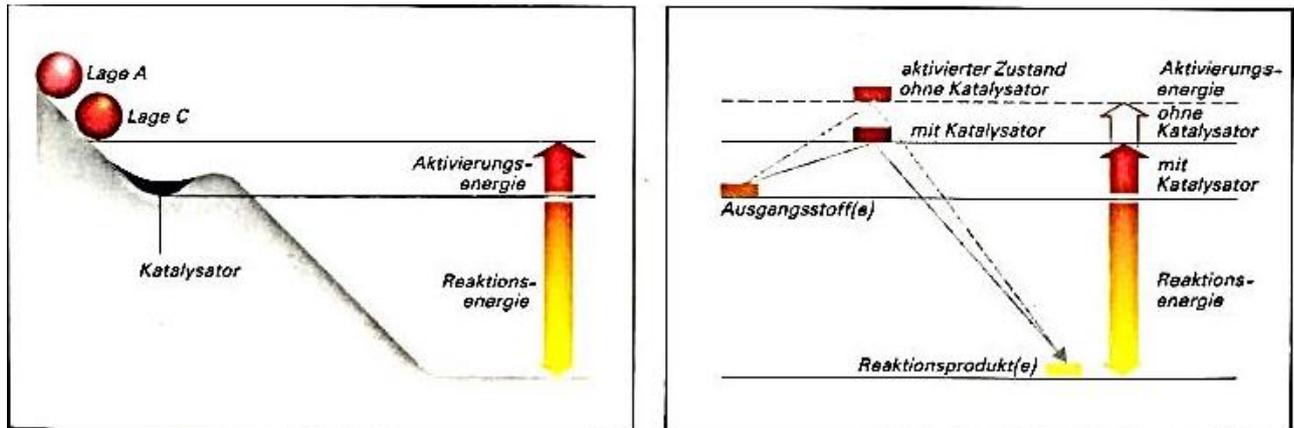


Abbildung 3-7: Einfluss eines Katalysators auf die Aktivierungsenergie einer Reaktion (Greb, E.; Kemper, A.; Quinzler, G., (1980))

Die Reaktionen finden an der Oberfläche des Katalysators statt. Entscheidend für die Reaktion sind Diffusionsprozesse, Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge der Edukte und Produkte. Ein bekanntes Beispiel für eine heterogene Katalyse ist der Prozess im Abgaskatalysator am Auto.

In dem hier betrachteten Fall handelt es sich um eine heterogene Katalyse. Die Heißgasprobe liegt in der Gasphase und der Katalysator in fester Form vor. Die Reaktionen finden an der Katalysatoroberfläche statt. Folgende Abläufe finden bei einer heterogenen Katalyse statt (Reschetilowski, W., (2015)):

1. Stoffübergang der Reaktionspartner aus der Hauptströmung durch die hydrodynamische Grenzschicht an die Oberfläche des Katalysators
2. Transport der Reaktionspartner zum Reaktionsort durch einen Diffusionsvorgang von der äußeren Oberfläche in die Poren des Katalysators
3. Adsorption eines oder mehrerer Reaktanten an der inneren Oberfläche (aktives Zentrum) des Katalysators
4. Oberflächenreaktion der adsorbierten Spezies miteinander oder mit Reaktionspartnern aus der umgebenden fluiden Phase unter Bildung von Reaktionsprodukten
5. Desorption der Reaktionsprodukte von der Katalysatoroberfläche
6. Transport der Reaktionsprodukte durch einen Diffusionsvorgang von der inneren Oberfläche an die äußere Oberfläche des Katalysators
7. Stoffübergang der Reaktionsprodukte von der äußeren Oberfläche des Katalysators durch die hydrodynamische Grenzschicht in die Hauptströmung

Wichtig ist in der heterogenen Katalyse vor allem die Bildung eines Komplexes an der Oberfläche sowie Transportphänomene in die Poren des Katalysators. In dem hier betrachteten Fall (siehe **Abbildung 3-2**) werden Heißgasprobe und Brennluft gemischt und anschließend auf den Katalysator geleitet. Durch Zugabe der notwendigen Aktivierungsenergie findet eine katalytisch unterstützte Verbrennung statt. Die Gesamtreaktionsge-

schwindigkeit der Verbrennung wird durch zwei physikalische Mechanismen bestimmt: zum einen von der Diffusionsgeschwindigkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe und zum anderen von der Oberflächenkinetik des Katalysators. Bei niedriger Temperatur dominiert die Oberflächenkinetik des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion. Bei hoher Temperatur ist die Diffusion die dominierende Komponente. Der Zusammenhang ist in **Abbildung 3-8** anschaulich dargestellt (Bröckerhoff, P.; Emonts, B., (1997)).

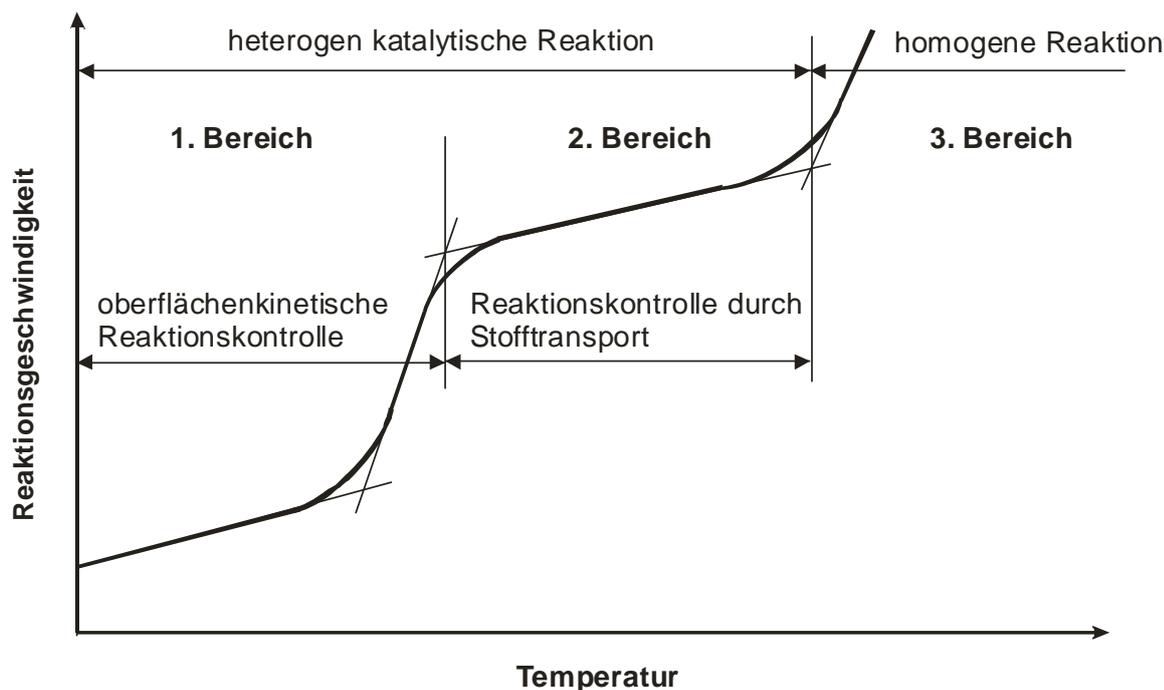


Abbildung 3-8: Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen katalytischen Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur

Im ersten Bereich wird die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch die Oberflächenkinetik bestimmt. Mit steigender Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit so stark zu, dass nicht mehr genügend Brennstoff/Luftgemisch zum Katalysator hin bzw. Reaktionsprodukte vom Katalysator weg transportiert werden können. Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Bereich durch den Stofftransport bestimmt. Bei weiterem Anstieg der Temperatur findet aufgrund steigender Gastemperatur eine Gasphasenreaktion (Flammenverbrennung) zusätzlich am Katalysator statt. Hierbei handelt es sich nicht mehr um eine heterogen katalytische Verbrennung, sondern um eine Mischform aus heterogener und homogener Verbrennung. Diese wird als katalytisch unterstützte Verbrennung bezeichnet (dritter Bereich).

In der katalytischen Verbrennung werden aktive Edelmetallbeschichtungen, die auf z.B. Platin, Palladium, Rhodium oder Vanadium basieren, verwendet. Sie werden in unterschiedlich großen Mengen, z.B. auf keramische oder metallische Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche, aufgetragen. Typische Trägermaterialien sind

Aluminiumoxid (Al_2O_3), Siliciumoxid (SiO_2), Alumosilikate, aber auch Metalle. Durch eine große Oberfläche können hohe Umsatzraten mit Hilfe des Katalysators auf kleinstem Raum erreicht werden. Manche Katalysatoren benötigen eine bestimmte Betriebstemperatur, um optimale Umsatzraten zu erzielen.

Auswahl und Erprobung eines geeigneten Oxidationskatalysators

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, gibt es unterschiedliche Katalysatoren. Für den vorliegenden Anwendungsfall wird ein Katalysator benötigt, der eine möglichst vollständige Oxidation der unverbrannten Gasbestandteile in der Heißgasprobe unterstützt.

Die für die Auslegung eines Katalysators bzw. die Berechnung des erforderlichen Katalysatorvolumens maßgeblichen Größen sind die sog. Raumgeschwindigkeit und der Umsatz in Abhängigkeit von der Anfangs- bzw. Eintrittstemperatur. Der Druckverlust über Kugelschüttungen ist hierbei von geringer Bedeutung, da die Transportmechanismen zwischen Heißgasprobenstrom und dem Katalysator einen größeren Einfluss auf den Umsatz haben. Die Umsatz-Temperaturkurven werden in der Praxis meistens experimentell bestimmt. Die Raumgeschwindigkeit v_R ist wie folgt definiert:

$$v_R = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Kat}} = \frac{1}{r} \quad \text{3-20}$$

Sie beschreibt das Verhältnis vom Normvolumenstrom \dot{V}_{Gas} des aufgegebenen Gases zum Katalysatorschüttungsvolumen V_{Kat} . Der Kehrwert der Raumgeschwindigkeit ist die Verweilzeit r .

In Laborversuchen wurden unterschiedliche, prinzipiell geeignete Katalysatoren untersucht. Beispielhaft sind im Folgenden die Ergebnisse von zwei unterschiedlichen Edelmetallkatalysatoren (2-4 mm Aluminiumoxid (Al_2O_3)-Kugeln mit rd. 0,5 % Palladium beschichtet) dargestellt. Die Katalysatoren wurden mit Typ A und Typ B bezeichnet und unterscheiden sich leicht in der Kugelgröße und Beschichtungsmenge. Für beide Katalysatoren wurden vom Hersteller eine minimale Eintrittstemperatur von 180 °C und eine empfohlene Raumgeschwindigkeit von 2.000 h^{-1} angegeben. Als Anwendungsgrenze gilt eine Heißgasprobentemperatur von 600 °C und ein Staubgehalt von 3 $\text{mg}/\text{m}^3_{i.N.}$. Die Höhe der Katalysatorschüttung für die Versuche wurde so gewählt, dass der kleinere der beiden untersuchten Volumenströme in etwa der empfohlenen Raumgeschwindigkeit des Herstellers entsprach.

In **Abbildung 3-9** ist der Versuchsaufbau zur Untersuchung unterschiedlicher Katalysatoren schematisch dargestellt. Die verschiedenen Heißgasprobengemische wurden mit Hilfe von synthetischen Reingasen aus Flaschen hergestellt. Die Luft wurde aus der Umgebung entnommen. Die Volumenströme wurden mit Hilfe von Rotametern und

Druckreglern definiert eingestellt. Das aufzugebene Gemisch wurde in einer Bypassleitung mit Standard-Analysatoren kontinuierlich überprüft. Das Gasgemisch nach dem Katalysator wurde über einen Messgaskühler ebenfalls zu Standard-Analysatoren geleitet und kontinuierlich analysiert. Alle Abgase wurden über einen Kamin abgeleitet. Die Temperaturwerte vor und nach dem Katalysator, die Druckwerte der Einzelgase sowie deren Gemisch wurden kontinuierlich gemessen und nahezu konstant eingestellt. Die Misch- und Reaktionskammer (kleintechnischer Reaktor) hat eine Höhe von 0,37 m, einen Durchmesser von 0,05 m und der Katalysator eine Schütthöhe von 0,1 m. Durch Wiederholung der Versuchsreihen konnte die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse nachgewiesen werden.

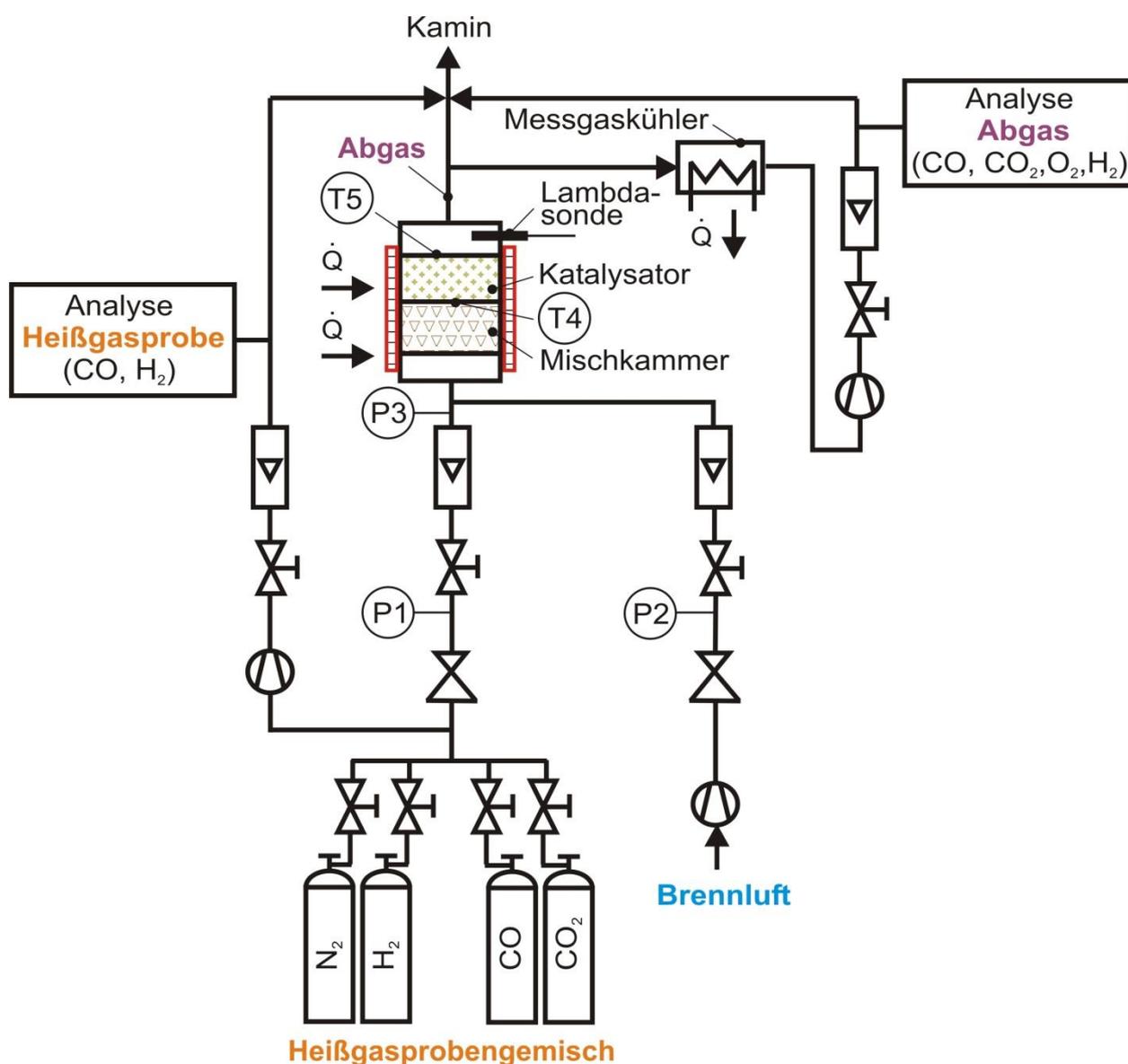


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Untersuchung unterschiedlicher Katalysatoren

Das Messprogramm ist in **Tabelle 3-1** dargestellt. Die Katalysatoren wurden innerhalb einer Messreihe mit konstanten Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnissen

beaufschlagt. Die Gasmischtemperaturen wurden konstant gehalten. Die Konzentration von CO und H₂ sowie die Eintrittstemperatur in den Katalysator wurden für jede Versuchsreihe neu eingestellt. Die Konzentrationen von CO und H₂ wurden auf Basis der Erkenntnisse aus den Betriebsmessungen (siehe **Abbildung 2-8, Abbildung 2-9**) in Kapitel 2 gewählt.

Tabelle 3-1: Messprogramm für die Auswahl eines geeigneten Katalysators

Raumgeschwindigkeit v_R in 1/h	N ₂ -Konzentration im Gas (Rest: CO und/oder H ₂) in Vol.-%	Gemischtemperatur am Katalysatoreintritt in °C
1.000	98 (1 CO, 1 H ₂)	200
	96 (2 CO, 2 H ₂)	250
	94 (3 CO, 3 H ₂)	300
	92 (4 CO, 4 H ₂)	350
	90 (5 CO, 5 H ₂)	400
2.000	98 (2 H ₂)	200
	97 (3 H ₂)	250
	96 (4 H ₂)	300
	95 (5 H ₂)	350
		400

Entscheidend für die Genauigkeit des Messgerätes ist ein möglichst vollständiger Umsatz an brennbaren Gaskomponenten im kleintechnischen Reaktor. Nur bei vollständiger oder bekannter Oxidation/Teiloxidation der Gaskomponenten lässt sich aus einer Sauerstoffbilanz um den Reaktor der Brennluftbedarf der Heißgasprobe aus der unterstöchiometrischen Verbrennungszone direkt ermitteln. Zur Beurteilung der untersuchten Betriebsparameter wurden aus den Messdaten die jeweiligen Umsätze U_i für die Komponenten CO und H₂ im Reaktor nach folgender Gleichung berechnet:

$$U_i = \frac{\dot{V}_{Hgp} \cdot \Psi_{i,Hgp} - \dot{V}_{Abg} \cdot \Psi_{i,Abg}}{\dot{V}_{Hgp} \cdot \Psi_{i,Hgp}} = 1 - a_{tr} \cdot \frac{\Psi_{i,Abg}}{\Psi_{i,Hgp}} \quad \mathbf{3-21}$$

Ψ_i : Volumenkonzentration, a_{tr} : spezifische Abgasmenge, trocken,
 \dot{V}_{Abg} : Volumenstrom Abgas, \dot{V}_{Hgp} : Volumenstrom Heißgasprobe

Die ermittelten Umsätze wurden in Umsatz-Temperaturkurven über der Eintrittstemperatur des Heißgasprobengemisches mit der Raumgeschwindigkeit und der Konzentration brennbarer Gasbestandteile als verbundene Messpunkte aufgetragen. In **Abbildung 3-10** und **Abbildung 3-11** sind die mit den verschiedenen Katalysatoren erzielten CO-Umsätze bei einer Raumgeschwindigkeit von 1.000 h⁻¹ gegenübergestellt.

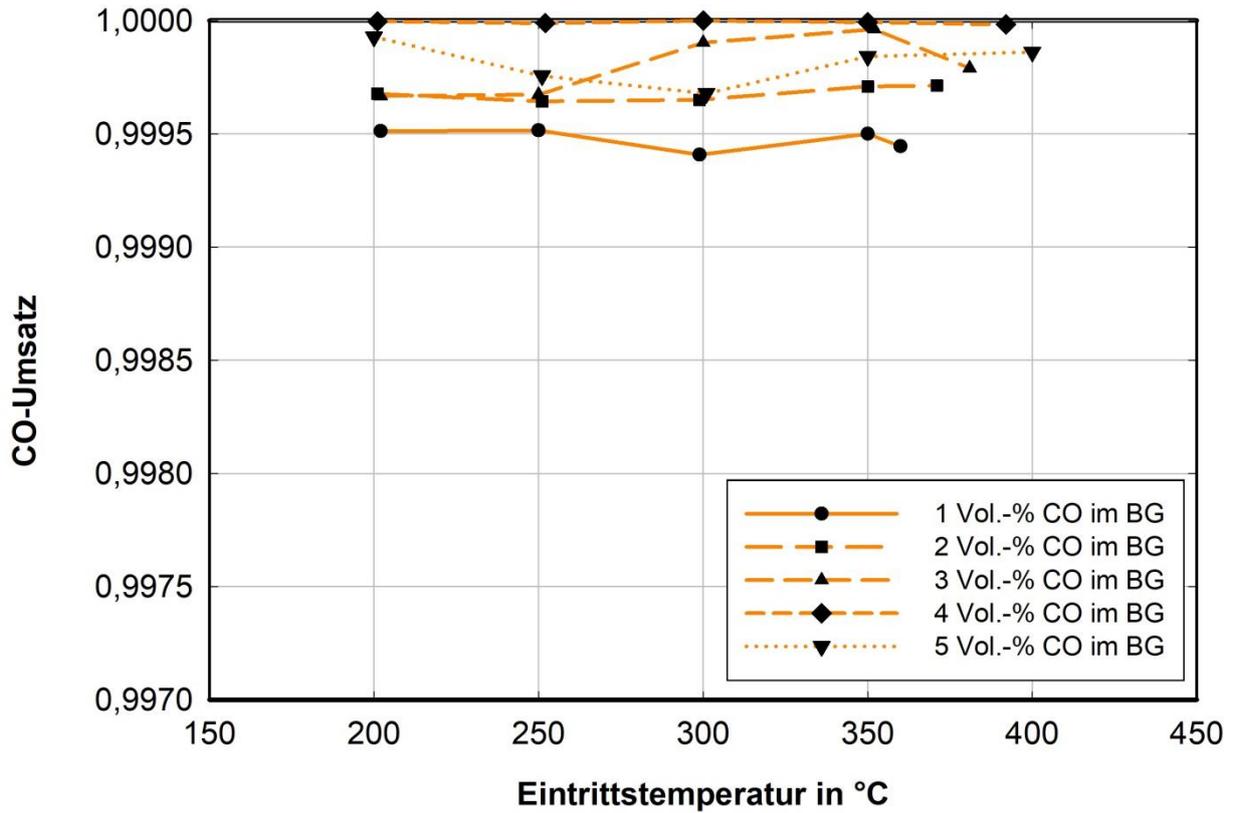


Abbildung 3-10: Erzielte CO-Umsätze des Katalysators vom Typ A bei einer Raumgeschwindigkeit von 1.000 h⁻¹

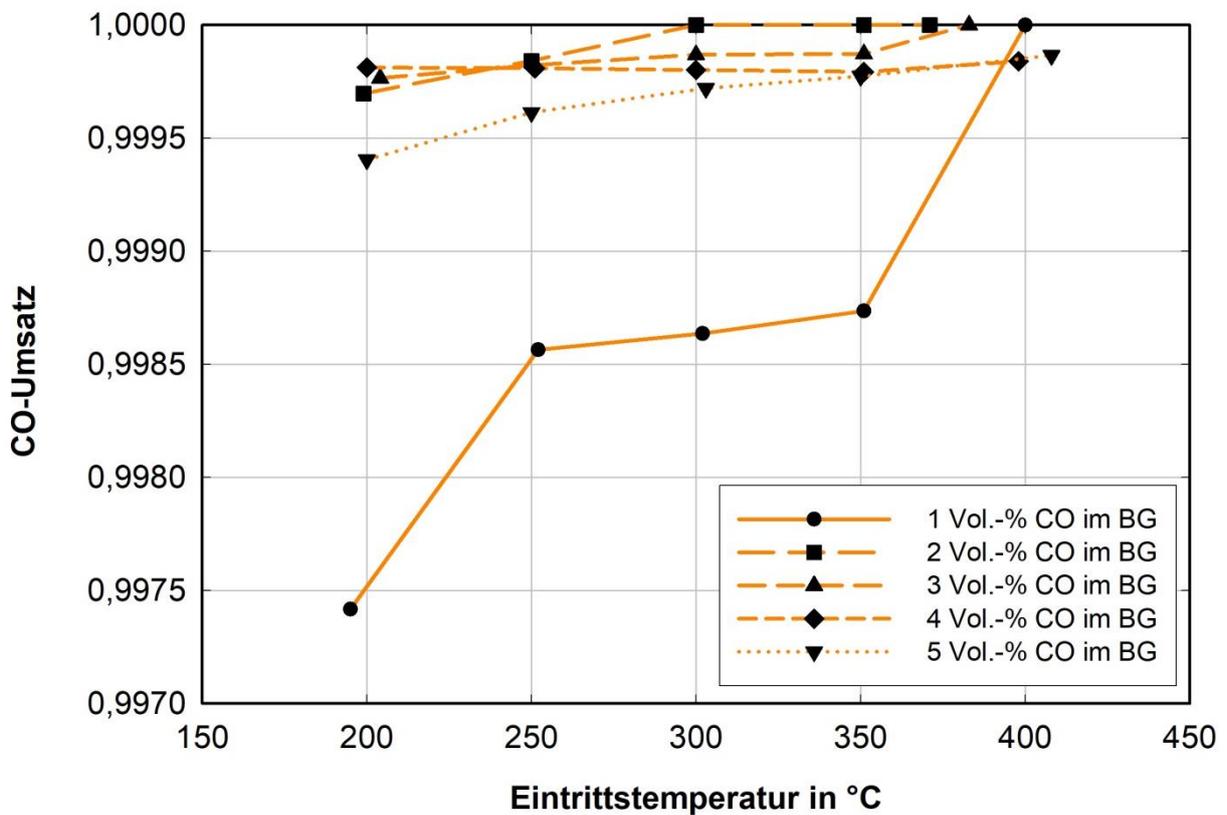


Abbildung 3-11: Erzielte CO-Umsätze des Katalysators vom Typ B bei einer Raumgeschwindigkeit von 1.000 h⁻¹

Bei geringen CO-Konzentrationswerten (1 Vol.-%) ist der Temperatureinfluss stärker als bei höheren Konzentrationswerten. In beiden Fällen liegt der minimale Umsatz über 99,73 %. Die Messwerte lagen in einem Größenbereich von wenigen ppm und somit im Bereich der Messgenauigkeit. Systematische Abhängigkeiten lassen sich daher nicht ableiten. Ursprünglich sind die Katalysatoren für den Umsatz von flüchtigen, organischen Verbindungen (z.B. Benzol, Toluol) entwickelt worden.

Für die gleichen Randbedingungen sind die H₂-Umsätze in **Abbildung 3-12** und **3-13** dargestellt. Ein direkter Vergleich der Umsätze zeigt, dass mit Unterstützung der Katalysatoren H₂ schlechter umgesetzt werden kann als CO. Der minimal ermittelte Umsatz liegt bei einem Wert von etwa 98,3 %. Bei näherer Betrachtung der Umsätze wird deutlich, dass die Variation der Eintrittstemperatur nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz hat, dieser aber mit der Konzentration brennbarer Komponenten im Gasgemisch überproportional ansteigt. Es ist zu vermuten, dass sich die Diffusionsvorgänge durch Änderung der Gasdichte und/oder bei der Oxidation freigesetzte Wärme, die Umsetzung der brennbaren Komponenten begünstigt.

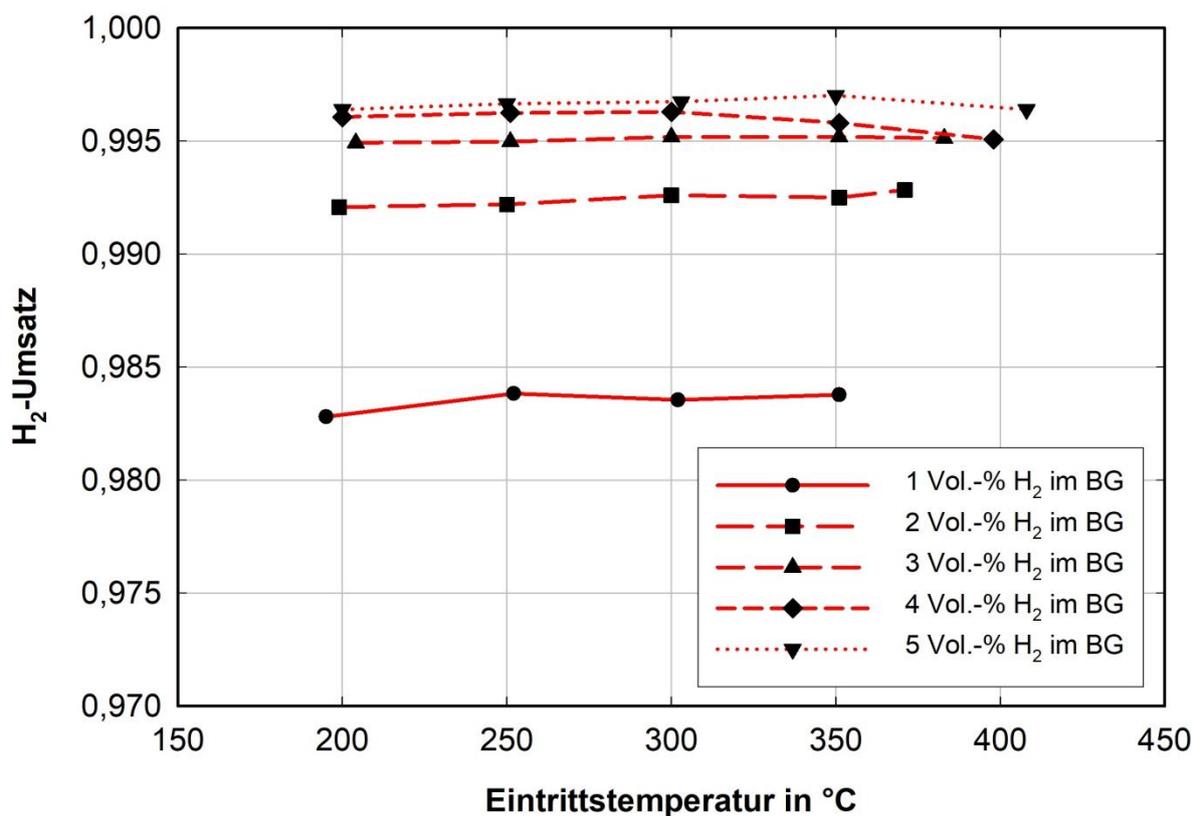


Abbildung 3-12: Erzielte H₂-Umsätze des Katalysators vom Typ A bei einer Raumgeschwindigkeit von 1.000 h⁻¹

Um die Umsatzraten von H₂ zu steigern, wurden weitere Untersuchungen mit verschiedenen Raumgeschwindigkeiten durchgeführt. Eine beispielhafte Darstellung der H₂-Umsätze für eine höhere Raumgeschwindigkeit (2.000 h⁻¹) in **Abbildung 3-14** zeigt, dass sich der Umsatz (insbesondere für geringe Konzentrationen) noch erhöhen lässt.

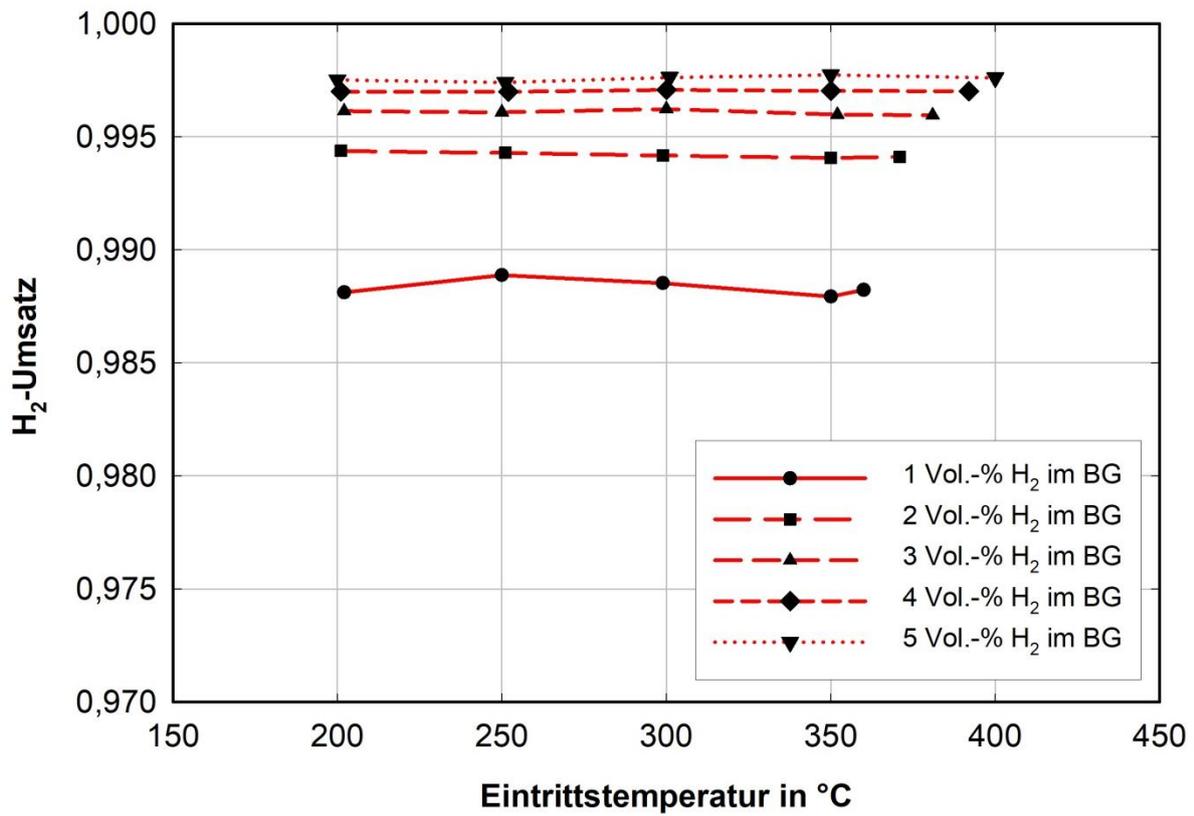


Abbildung 3-13: Erzielte H₂-Umsätze des Katalysators vom Typ B bei einer Raumgeschwindigkeit von 1.000 h⁻¹

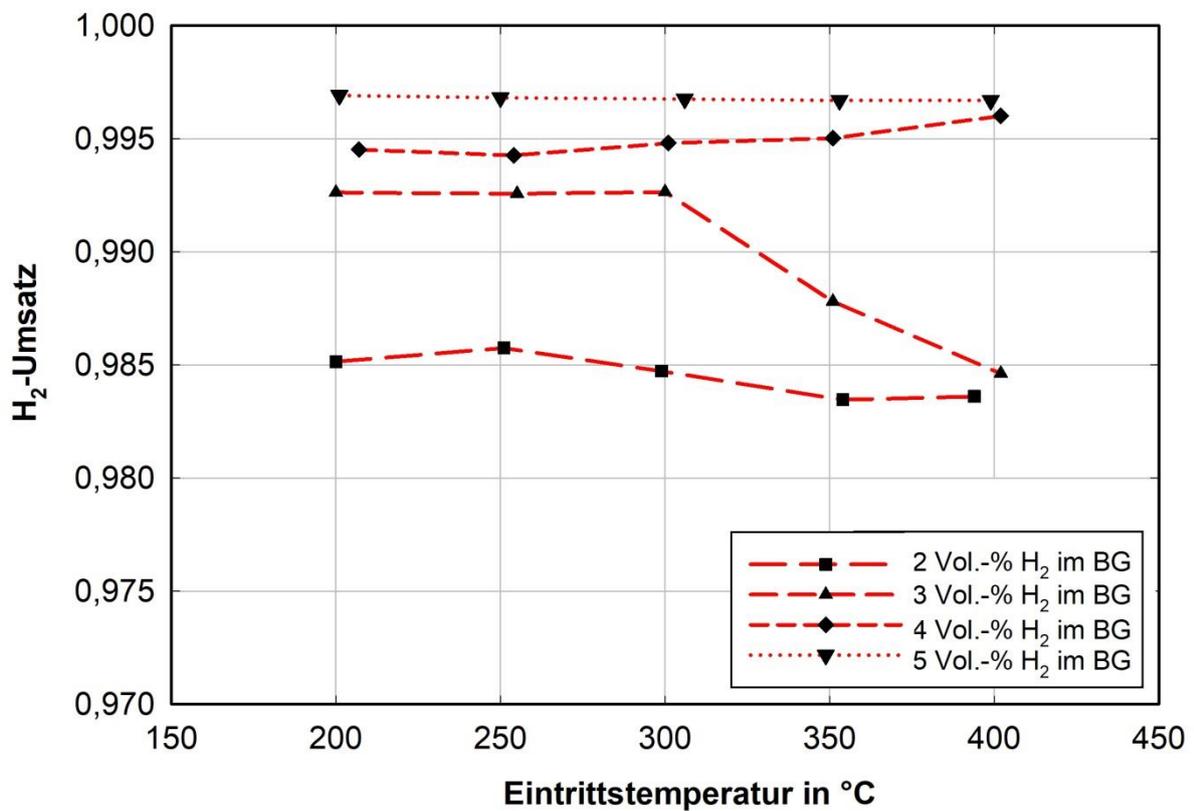


Abbildung 3-14: Erzielte H₂-Umsätze des Katalysators vom Typ A bei einer Raumgeschwindigkeit von 2.000 h⁻¹

Bei der hier untersuchten maximalen Konzentration von 5 % H₂ in der Heißgasprobe ist der maximale Umsatz durch eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit offensichtlich bereits erreicht. Er liegt bei maximal rd. 99,7 %. Bei niedrigen H₂-Konzentrationswerten und bei höherer Temperatur wird der Umsatz schlechter. Das legt die Vermutung nahe, dass die Transportbedingungen zur Katalysatoroberfläche gehemmt werden.

Als Ergebnis der Untersuchungen lässt sich festhalten, dass der Katalysatortyp B von den getesteten Katalysatoren am besten für das neue Messgerät geeignet ist. Für die Konzeptionierung des Messgerätes musste beachtet werden, dass der Umsatz offenbar nur unwesentlich durch die Erhöhung der Eintrittstemperatur der Heißgasprobe von rd. 200 °C auf 400 °C beeinflusst werden kann. Zudem wurde deutlich, dass bei höheren Konzentrationen von CO und H₂ die Umsatzraten steigen. Des Weiteren konnte kein negativer Einfluss des Katalysatorumsatzes bei Zugabe von CO, H₂, CO₂ sowie N₂ in der Heißgasprobe festgestellt werden. Die Schütthöhe des Katalysators von rd. 0,1 m hat sich bewährt.

3.3 Funktionsprinzip einer Lambdasonde

Den Grundstein zur Entwicklung der Lambda-Technik legte Professor W. Nernst, der 1889 die Nernst'sche Gleichung beschrieb. Nur deren Kenntnis machte die Entwicklung der Lambdasonde erst möglich. Im Jahre 1976 wurde die Sonde mit Hilfe der Firma Bosch erstmals in den USA im Volvo der Baureihe 240/260 für den US-Markt serienmäßig verbaut. Die Lambdasonde ist der zentrale Sensor im Regelkreis der Lambdaregelung zur katalytischen Abgasreinigung. Ziel ist es, die Schadstoffemissionen (Stickoxide, Kohlenwasserstoff und Ruß) in den Autoabgasen zu vermindern. Der Einsatz in den Automobilen wurde u.a. in folgender Literatur beschrieben Thomä, M., (2016); Wiedermann, H.-M., Raff, L., Noack, R., (1984) und Robert Bosch GmbH (Hrsg.), (2011).

Der Einsatz von Lambdasonden hat sich ebenfalls in Feuerungsanlagen zur Wärmebehandlung von Stahl und NE-Metallen sowie beim Brennen von Porzellan, Keramik und bei der Glasherstellung bewährt, da mit Hilfe ihres Messsignals die überstöchiometrischen Ofenatmosphären eingestellt werden können. Der Einsatz von ZnO₂-Sonden in der Prozessindustrie ist beispielhaft in folgenden Literaturstellen beschrieben (Weisohn, K. H., (1982)), (Hemmann, P.; Kosmalla, K., (1996)), (Vogel, A.; Baier, G.; Weber, H., (1995)).

In **Abbildung 3-15** ist der schematische Aufbau einer typischen Lambdasonde (Zirkondioxid (ZrO₂)-Sonde) dargestellt. Im Inneren befindet sich ein Heizelement (z.B. aus Wolfram), um die Sonde möglichst schnell auf eine konstante Betriebstemperatur zu erwärmen. Es folgen eine poröse Referenzelektrode (z.B. aus Platin), die Zirkondioxid-Keramik (Festelektrolyt) und die poröse Messelektrode (z.B. ebenfalls aus Platin). Eine

weitere poröse Keramikschiicht sowie ein Metallgehäuse dienen dem Schutz vor Verbrennungsrückständen in dem zu messenden Heißgas. Da bei Platinelektroden das Platin eine katalytische Wirkung hat, müssen diese vor Katalysatorgiften zuverlässig geschützt werden.

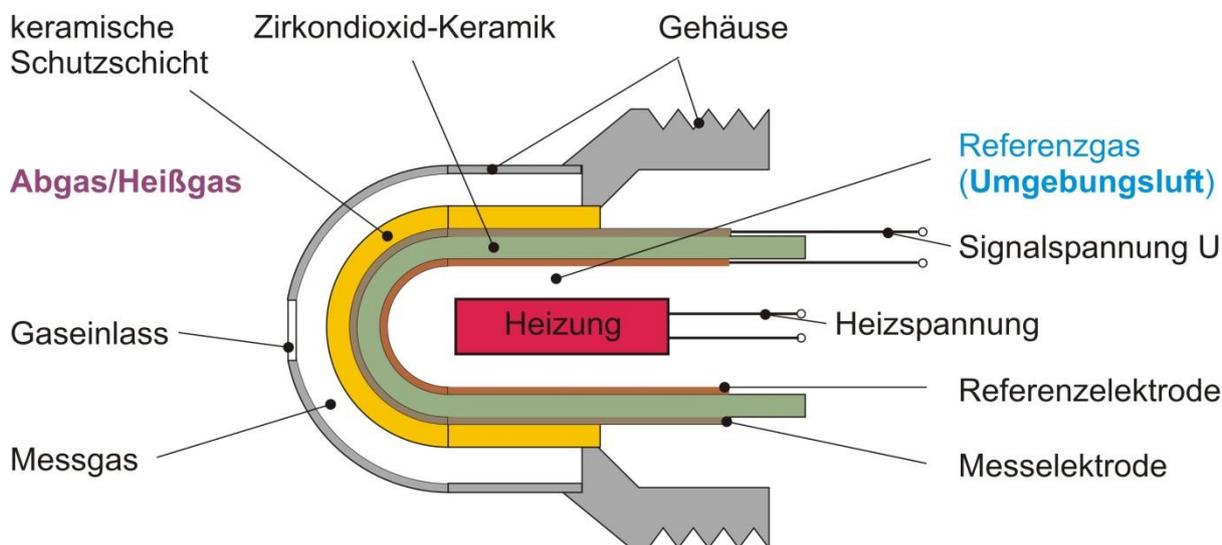


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung einer typischen Zirkondioxid-Sonde

Das zu messende Abgas gelangt durch den Gaseinlass zum Inneren der Sonde. Die Zirkondioxid-Keramik dient als Membran. Sie wurde dotiert, d.h. es wurden Additive zugegeben wie z.B. Y_2O_3 , MgO , CeO_2 die die Gitterstruktur so verändern, dass sie für Sauerstoffionen durchlässig ist. Zirkondioxid weist eine ähnliche Wärmedehnung wie Eisen auf ($\alpha = 11 \cdot 10^{-6} /K$), sehr niedrige Wärmeleitfähigkeit (rd. 3 W/mK) und eine hohe Risszähigkeit ($3 - 20 \text{ MPa m}^{1/2}$) (Kollenberg, W. (Hrsg.), (2009)).

Ab einer Temperatur von rd. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ hat Zirkondioxid die Eigenschaft, Sauerstoffionen elektrolytisch zu transportieren. Durch den Konzentrationsunterschied von Sauerstoff zwischen Umgebungsluft und Abgas diffundieren Sauerstoffionen unter Abgabe von Elektronen durch den Elektrolyten (ZrO_2). Dabei entsteht ein Ladungsunterschied (Spannung).

Die Messgenauigkeit hängt u.a. von der konstanten Diffusionsgeschwindigkeit, der Temperatur der Zirkondioxid-Keramik und der Reinheit der sich im Inneren der Sonde befindenden Umgebungsluft ab. Eine Verunreinigung der Umgebungsluft, z.B. durch CO_2 , CO , Wasser oder Öle, muss vermieden werden, da diese zu einer Verringerung der Sondenspannung und damit zu Messfehlern führt.

Die sich zwischen den Elektroden einstellende Potenzialdifferenz (Signalspannung U in mV) ist eine Funktion vom Partialdruck des Restsauerstoffgehalts im Abgas (bei λ größer 1) und der im Abgas vorhandenen oxidierbaren Bestandteile (überwiegend CO und H_2). Die Zirkondioxid-Sonde liefert ein Signal E , das dem Logarithmus aus dem Sauerstoffpartialdruckverhältnis zwischen Umgebungsluft und Abgas proportional ist.

Die Kennlinien unterscheiden sich je nach Sondenausführung. Beispielsweise lautet ein möglicher Zusammenhang (Weissohn, K. H., (1998)):

$$E = 0,0496 \cdot T \cdot \log \frac{pO_2(1)}{pO_2(2)} \quad \text{3-22}$$

T : Temperatur in K, $pO_2(1)$: Sauerstoffpartialdruck Abgas,
 $pO_2(2)$: Sauerstoffpartialdruck Umgebungsluft

Die Zirkondioxid-Sonden sind gut geeignet, um in überstöchiometrischen Verbrennungsgasen (1,05 kleiner λ kleiner 1,5) die Sauerstoffkonzentration zu messen. In unterstöchiometrischen Atmosphären können sie theoretisch ebenfalls eingesetzt werden. Aufgrund der verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen besteht auch bei einer O_2 -freien Gasatmosphäre ein O_2 -Restpartialdruck, der gemessen werden kann. Die Schwierigkeit liegt in dem nichtlinearen Verlauf des Spannungssignals, das bei $\lambda \approx 1$ einen Sprung zwischen 200 und 800 mV aufweist (siehe **Abbildung 3-16**) (Weissohn, K. H., (1998)). Die Ursache hierfür ist, dass sich der Gleichgewichtssauerstoffgehalt an der katalytisch aktiven Elektrode beim Übergang von Lambda 0,98 auf 1,02 um mehrere Zehnerpotenzen ändert. Deshalb sind Zirkondioxid-Sonden im nahstöchiometrischen Bereich ($\lambda = 1 \pm 0,05$) für Regelungszwecke nur schwer einsetzbar. Hinzu kommt noch, dass die Platinbeschichtung der ZrO_2 -Sonde als Oxidationskatalysator wirken kann und damit zu einer Verfälschung des Messwertes führt. Auch im stark unter- (λ kleiner 0,7) und überstöchiometrischen (λ größer 1,5) Bereich ist eine Regelung nur schwer möglich, da die Kennlinien nahezu waagrecht verlaufen.

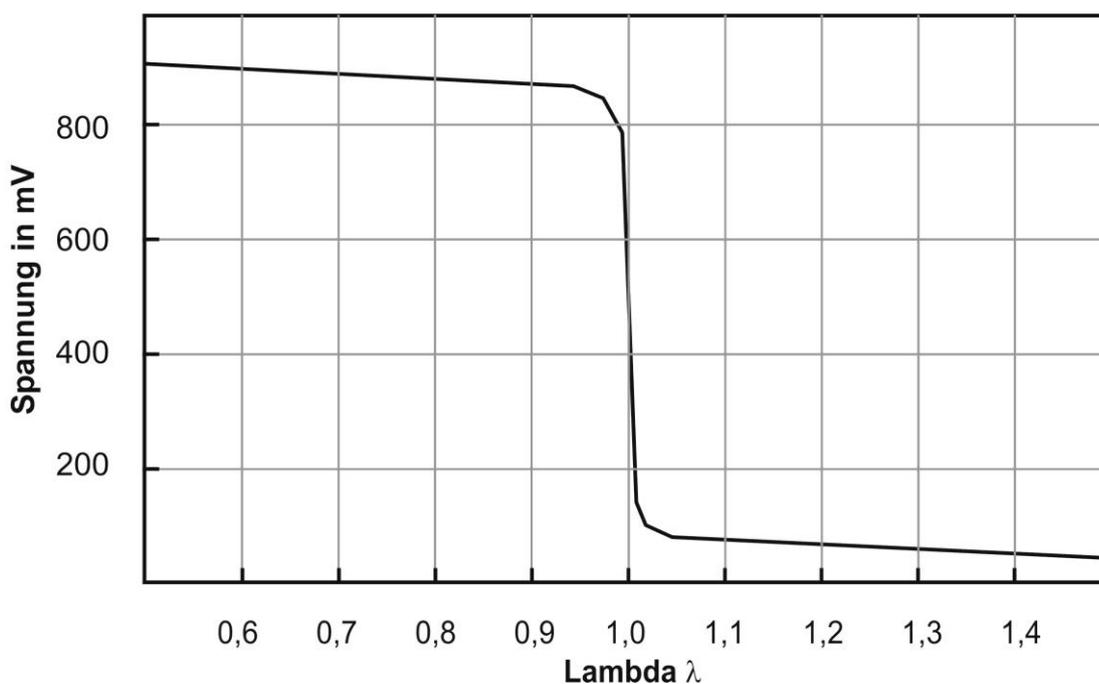
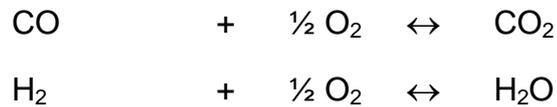
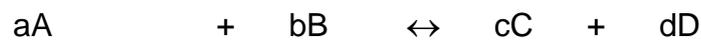


Abbildung 3-16: Kennlinie einer Lambdasonde

Das Spannungssignal der Lambdasonde ist proportional zum Partialdruck des Restsauerstoffgehalts im Abgas (bei Lambda größer 1) und der im Abgas vorhandenen oxidierbaren Bestandteile (überwiegend CO und H₂). Da sich in den Ofenatmosphären CO, CO₂, H₂ und H₂O in unterschiedlichen Konzentrationen befinden, finden u.a. die folgenden Reaktionen statt:



Aus diesen Reaktionsgleichungen lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes



$$K_1 = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{3-23}$$

die folgenden Gleichungen für die Gleichgewichtskonstanten K₁ – K₂ und die Sauerstoffpartialdrücke pO₂ ableiten.

$$K_1 = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \leftrightarrow \quad p_{\text{O}_2} = \left[\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot K_1} \right]^2 \quad \text{3-24}$$

$$K_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad \leftrightarrow \quad p_{\text{O}_2} = \left[\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot K_2} \right]^2 \quad \text{3-25}$$

3.4 Entwicklung und Auslegung der Misch- und Reaktionskammer

Die Misch- und Reaktionskammer ist der kleintechnische Reaktor des entwickelten Messgerätes, siehe **Abbildung 3-9**. Sie hat zwei Aufgaben: Zum einen die intensive Durchmischung der Heißgasprobe mit der Brennluft und zum anderen deren gleichmäßige Verteilung über den Rohrquerschnitt und damit über den Katalysator. Nur wenn der Katalysator möglichst gleichmäßig angeströmt wird, liegen ideale Bedingungen für die katalytisch unterstützte Verbrennung vor. Misch- und Reaktionskammer wurden in einem Standard-Zylinder (rd. 370 x 50 mm) angeordnet. Vorteile des Zylinders sind die leichte Handhabung, Erwerb, Installation und Befüllung sowie die unkomplizierte Beheizung.

Für eine gute Durchmischung von zwei Gasen ohne Mischkammer ist eine turbulente Strömung in der Rohrleitung die notwendige Voraussetzung. Ob eine Rohrströmung turbulent ist oder nicht, hängt von der Reynolds-Zahl ab. Für eine Rohrströmung muss die Reynolds-Zahl größer als 2.320 sein, um als turbulent eingestuft zu werden.

Im vorliegenden Fall berechnet sich die Reynolds-Zahl R_e in der Kammer ohne Mischvorrichtung und Katalysator nach folgender Formel (VDI-Wärmeatlas, (2006)):

$$R_e = \frac{u_i \cdot \rho \cdot d}{\eta} \quad \text{3-26}$$

u_i : mittlere Strömungsgeschwindigkeit, ρ : Dichte, d : Rohrleitungsdurchmesser,
 η : dynamische Viskosität (dynamische Viskosität $\eta = \nu \cdot \rho$)

Die Berechnungen zur Abschätzung der Reynolds-Zahl wurden mit Luft ($T = 20 \text{ °C}$) als Gas durchgeführt. Da bei höheren Temperaturwerten die Werte für die Dichte kleiner und für die dynamische Viskosität größer werden, würde die Reynolds-Zahl ebenfalls kleiner werden. Die Abschätzung ist somit sehr konservativ. In **Tabelle 3-2** sind die Randbedingungen und das Ergebnis zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Randbedingungen und Ergebnis zur Ermittlung der Reynolds-Zahl in der Kammer ohne Mischvorrichtung und Katalysator

Randbedingungen	Wert	Reynolds-Zahl
η in kg/m*s	$1,82 \cdot 10^{-5}$	97,3
ρ in kg/m ³	1,18	
u_i in m/s	0,03	
d in m	0,05	

Mit einer Reynolds-Zahl von rd. 97 ist die Strömung nicht turbulent, daher ist eine Mischvorrichtung erforderlich. Als Mischvorrichtung wurde eine Glaskugelschüttung gewählt, da sich diese in vergleichbaren Anwendungsfällen bewährt hat. Aufgrund des erhöhten Strömungswiderstandes baut sich an der Kugelschüttung ein erhöhter Gegen- druck auf, der eine rasche Aufweitung des in die Mischkammer eintretenden Brenn- luft-/Heißgasprobenvolumenstroms bewirkt. Der Druckverlust Δp über der Kugelschüt- tung kann mit der sog. Ergun-Gleichung, **Formel 3-27**, ermittelt werden (VDI- Wärmeatlas, (2006)). Der erste Term beschreibt den laminaren Anteil und der zweite den turbulenten Anteil in der Schüttung.

$$\frac{\Delta p}{\Delta L} = 160 \cdot \frac{(1 - \psi)^2}{\psi^3} \cdot \frac{\eta \cdot \nu}{d_p^2} + 3,1 \cdot \frac{1 - \psi}{\psi^3} \cdot \frac{p_f \cdot \nu^2}{d_p} \cdot \left[\frac{\eta \cdot (1 - \psi)}{p_f \cdot \nu \cdot d_p} \right]^{0,1} \quad \text{3-27}$$

ψ : Leervolumen der Schüttung, η : dynamische Viskosität des Fluides,
 p_f : Dichte des Fluides, ν : Leerrohrgeschwindigkeit, d_p : Durchmesser der Kugeln,
 ΔL : Höhe der Schüttung

Die Randbedingungen und das Ergebnis zur Ermittlung des Druckverlustes über der Glaskugelschüttung als Mischkammer sind in **Tabelle 3-3** zusammengestellt. Zur Abschätzung wurde Luft (T = 20 °C) als Gas angenommen.

Tabelle 3-3: Randbedingungen und Ergebnis zur Ermittlung des Druckverlustes über der Glaskugelschüttung

Randbedingungen	Wert	Druckverlust Δp in mbar
η in kg/m*s	$1,82 \cdot 10^{-5}$	1,2
p_f in kg/m ³	1,18	
v in m/s	0,03	
d_p in m	0,05	
ΔL in m	0,03	
ψ in m ³	0,70	

Aufgrund der vorhandenen Erfahrungen am Institut sollte ein Druckverlust von 1,2 mbar ausreichend sein, um das Strömungsprofil annähernd kolbenförmig aufzuweiten. Der Hohlraum zwischen den Kugeln sorgt für eine gleichmäßigere Verteilung der Strömung in radialer Richtung und für eine intensive Durchmischung von Heißgasprobe und Brennluft durch Wirbelbildung. Daher sollte eine gute Vermischung eintreten. In Strömungsrichtung folgt nach der Mischvorrichtung der Katalysator. Dieser ist ebenfalls eine Kugelschüttung mit den gleichen Randbedingungen. Der Druckverlust über den Katalysator beträgt 4,2 mbar bei einer Schütthöhe von rd. 0,1 m. In Summe ergibt sich ein Druckverlust von 5,4 mbar.

Zur Überprüfung der Gaseintrittsbedingungen am Katalysator wurde die Qualität der Strömung nach der Glaskugelschüttung in einem Strömungsversuch mit Hilfe von Rauch und dem Lichtschnittverfahren visualisiert. Für den Versuch wurde ein Plexiglasrohr gleichen Innendurchmessers verwendet. Repräsentativ für den Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstrom wurde Luft mit Rauch versetzt und über ein T-Stück mit der Luft gemischt. Dieses entspricht der Verschaltung im Messgerät. Anschließend durchströmte das Gemisch die Glaskugelschüttung. Der Lichtschnitt durch die Rohrachse ist in **Abbildung 3-17** dargestellt. Auf der Abbildung ist zu erkennen, dass eine sehr gleichmäßige Verteilung des Rauchsleiers über den Rohrdurchmesser eintritt. Es ist davon auszugehen, dass die Mischkammer gut geeignet ist, eine gleichmäßige Beaufschlagung des Katalysators zu realisieren. Es wurde auch der Einsatz eines dichten Drahtgeflechts untersucht. Die Ergebnisse waren vergleichbar, allerdings ist die Installation aufwendiger.

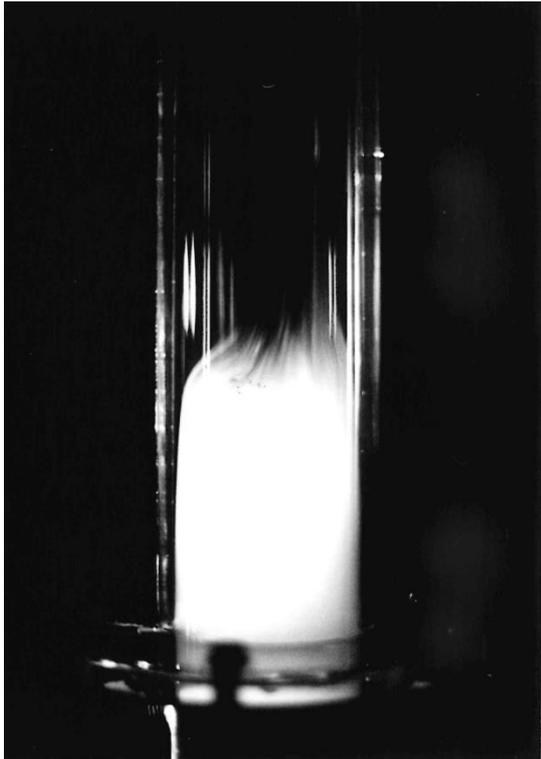


Abbildung 3-17: Lichtschnitt durch die Rohrachse beim Rauchgasversuch (Stranzinger, B.; Metz, S., (2000))

Der Katalysator muss für die katalytisch unterstützte Verbrennung auf eine optimale Betriebstemperatur von mindestens 200 °C erwärmt werden, siehe Kapitel 3.2.1. Hierfür wurde eine elektrische Heizung mit 500 W ausgewählt.

Eine Energiebilanz des kleintechnischen Reaktors ist in **Abbildung 3-18** schematisch dargestellt. Mit Hilfe der elektrischen Beheizung werden die Kammer und das Innere erwärmt. Durch die beheizte Lambdasonde und die Verbrennung der unverbrannten Gasbestandteile in der Heißgasprobe wird Wärme in der Kammer freigesetzt. Der Abgasstrom sowie die Wärmeverluste über die gesamte Kammer sorgen für eine Wärmesenke.

Die Lambdasonde ist in Strömungsrichtung nach dem Katalysator positioniert und erzeugt eine Heizleistung von rd. 18 W in der Kammer. Die Oberflächentemperatur der Lambdasonde beträgt rd. 300 °C. Damit findet die Wärmeübertragung in der Kammer hauptsächlich konvektiv statt. Erst ab ca. 800 °C dominiert der Strahlungsanteil die Wärmeübertragung gegenüber der Konvektion.

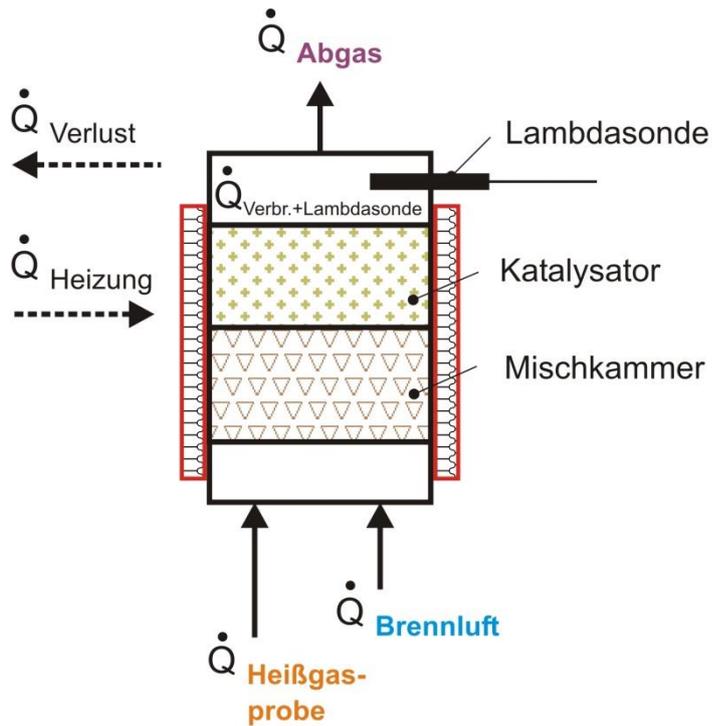


Abbildung 3-18: Energiebilanz des kleintechnischen Reaktors

Die Bilanzierung erfolgt über die **Formel 3-28** und entsprechend der eingebrachten chemisch gebundenen Energie nach **Formel 3-29**:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \mathbf{3-28}$$

\dot{Q} : Wärmestrom, \dot{m} : Massenstrom, c_p : spez. Wärmekapazität, ΔT : Temperaturdifferenz

$$\dot{Q} = H_u \cdot \dot{V} \quad \mathbf{3-29}$$

\dot{Q} : Wärmestrom, H_u : Heizwert, \dot{V} : Volumenstrom

Die wichtigsten Randbedingungen und Berechnungsergebnisse sind in der **Tabelle 3-4** zusammengestellt. Zur Abschätzung wurde Luft ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) als Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstrom eingesetzt. Die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme wurde für unterschiedliche Heißgasprobengemische berechnet. Als Bezugstemperatur wurde $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Daher wurden die eingebrachten Wärmeströme der Heißgasprobe und Brennluft mit Null Watt angesetzt.

Tabelle 3-4: Randbedingungen und Berechnungsergebnisse zur energetischen Bilanzierung der Misch- und Reaktionskammer

Volumenstrom Heißgasprobe	0,155 m ³ _{i.N./h}
Volumenstrom Brennluft	0,070 m ³ _{i.N./h}
Volumenstrom Abgas	0,225 m ³ _{i.N./h}
Masse Reaktionskammer	2,5 kg
Masse Katalysator	0,5 kg
Masse Mischkammer (Glaskugelschüttung)	0,148 kg
Wärmekapazität Reaktionskammer	500 J/kg*K
Wärmekapazität Katalysator	900 J/kg*K
Wärmekapazität Mischkammer (Glaskugelschüttung)	750 J/kg*K
Wärmestrom der Heizung	bis 500 W
Notwendige Wärmemenge zum Aufheizen der Misch- und Reaktionskammer mit Katalysator auf min. 200 °C	327 kJ
Wärmestrom zur Beheizung der Gasströme auf 200 °C	15 W
Freiwerdende Wärme bei 1 Vol.-% CO und 1 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 0,23 MJ/m ³)	5 W
Freiwerdende Wärme bei 2 Vol.-% CO und 3 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 0,5 MJ/m ³)	9 W
Freiwerdende Wärme bei 4 Vol.-% CO und 4 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 0,9 MJ/m ³)	18 W
Freiwerdende Wärme bei 6 Vol.-% CO und 6 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 1,41 MJ/m ³)	27 W
Freiwerdende Wärme bei 8 Vol.-% CO und 8 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 1,9 MJ/m ³)	36 W
Freiwerdende Wärme bei 10 Vol.-% CO und 10 Vol.-% H ₂ im Heißgas (H _u = 2,3 MJ/m ³)	46 W
Wärmestrom der Lambdasonde	18 W
Wärmestrom Abgas	- 14 W
Wärmeverluste (abgeschätzt)	- 50 W

Der Heizwert der zu untersuchenden Heißgasprobe ist nicht ausreichend, um die elektrische Beheizung vollständig abzuschalten. Die Konzentrationswerte von CO und H₂ liegen unterhalb der Explosionsgrenze (CO rd. 10 Vol.-%, H₂ rd. 4 Vol.-%), so dass eine selbstständige Verbrennung nicht stattfinden würde (Brandes, E.; Möller, W., (2003)). Die Berechnungsergebnisse zeigen, dass ab einem Heizwert der zu untersuchenden Heißgasprobe von rd. 0,9 MJ/m³ die Heizintervalle der elektrischen Beheizung theoretisch verkürzt werden könnten, da die freiwerdende Wärme aus der Verbrennung aus-

reicht, um den Gesamtgasstrom auf die notwendige Temperatur von min. 200 °C zu erwärmen. Die ausgewählte elektrische Heizung von 500 W benötigt mit Unterstützung der beheizten Lambdasonde rd. 12 Minuten, um die Kammer und damit den Katalysator auf mindestens 200 °C zu erwärmen. Das ist eine angemessene Zeit, um das Messgerät nach dem Anschalten in den betriebsbereiten Zustand zu versetzen.

Eine Vorrichtung zur Oxidation der oxidierbaren Anteile einer Brenngasprobe zur Qualitätsbestimmung des Brenngases wurde zum Patent angemeldet. Im Jahr 2017 wurde das Patent erteilt (Stranzinger, B.; Thülig, R., (2017)).

3.5 Auslegung und Bau des Messgerätes

Das Messgerät wurde auf Basis von theoretischen Berechnungen und am Institut vorhandenen praktischen Erfahrungen zur Entwicklung von vergleichbaren Messsystemen dimensioniert (Stranzinger, B.; Kotzich, S., (2012)), Bauteile wurden ausgewählt und fertiggestellt. Aufgrund der betrieblichen Anforderungen an das Messgerät, siehe Kapitel 2.2, wurde die Baugröße auf eine 19 Zoll-Einheit festgelegt. Es wurde ein Standard-Zylinder als Misch- und Reaktionskammer, der elektrisch von außen beheizt wird, ausgewählt.

Je länger die Verweilzeit der zu untersuchenden Heißgasprobe im Messgerät, desto höher die Totzeit bzw. $T_{90\text{-Zeit}}$ (Zeit bis 90 % des theoretischen Messwertes erreicht wird). Daher sollte die Verweilzeit möglichst kurz sein, um schnell Veränderungen in der Zusammensetzung der Heißgasprobe zu erfassen. Heißgasprobe und Brennluft werden über Rohre mit 6 mm Außendurchmesser (4 mm Innendurchmesser) zur Kammer geleitet. Die Abmessung der Abgasleitung ist identisch. Mit folgender **Formel 3-30** wurden die Strömungsgeschwindigkeiten in den Rohrleitungen berechnet:

$$v = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{V} \cdot 4}{d_i^2 \cdot \pi} \tag{3-30}$$

v : Strömungsgeschwindigkeit, \dot{V} : Volumenstrom,
 A : Strömungsquerschnitt, d_i : Rohrinne Durchmesser

Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3-5** zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Geschwindigkeiten in den Rohrleitungen des Messgerätes

Geschwindigkeit Heißgasprobe	3,43 m/s
Geschwindigkeit Brennluft	1,55 m/s
Geschwindigkeit in der Misch- und Reaktionskammer	0,03 m/s
Geschwindigkeit Abgas	4,97 m/s

Mit den berechneten Geschwindigkeiten und Rohrlängen kann die Verweilzeit der Heißgasprobe abgeschätzt werden. Sie beträgt rd. 12 s und liegt damit unterhalb des selbst

vorgegebenen Wertes von 15 s. Ähnliche Messgeräte wie z.B. Heizwertmessgeräte haben Verweilzeiten von 10 bis 20 s.

Des Weiteren wurde der Druckverlust über die Rohrleitungen abgeschätzt, um die Eintrittsbedingungen der in das Messgerät eintretenden Heißgasprobe und Brennluft besser einordnen zu können. Die Druckverluste Δp in den Rohrleitungen wurden mit **Formel 3-31** abgeschätzt (VDI-Wärmeatlas, (2006)).

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{l}{d_i} \cdot \frac{\rho \cdot u_i^2}{2} \quad \text{3-31}$$

ζ : Widerstandsbeiwert, l : Länge der Rohrleitung, ρ : Dichte des Fluids, u_i : Mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d_i : Rohrleitungsdurchmesser

Die Randbedingungen, Rohrleitungslängen und Ergebnisse zur Ermittlung der Druckverluste in den Rohrleitungen sind in **Tabelle 3-6** zusammengestellt. Zur Abschätzung wurden Luft (T = 20 °C) als Heißgasprobe und Brennluft angenommen.

Tabelle 3-6: Randbedingungen und Ergebnisse zur Ermittlung des Druckverlustes in den Rohrleitungen

	Randbedingungen	Wert	Druckverlust Δp in mbar
Zuleitung Brennluft	Re	402	0,36
	$\zeta = 64 / Re$ (laminare Strömung)	0,159	
	l in m	0,64	
Zuleitung Heißgasprobe	Re	890	0,80
	$\zeta = 64 / Re$ (laminare Strömung)	0,07	
	l in m	0,64	
Kammer ohne Misch- und Katalysatorschüttung	Re	97	$3 \cdot 10^{-5}$
	$\zeta = 64 / Re$ (laminare Strömung)	0,66	
	l in m	0,37	
Abgasleitung	Re	1.289	0,29
	$\zeta = 64 / Re$ (laminare Strömung)	0,05	
	l in m	0,16	
Summe Δp Brennlufteintritt bis Abgasaustritt (0,36+5,4+ $3 \cdot 10^{-5}$ +0,29)			6,1
Summe Δp Heißgasprobeeintritt bis Abgasaustritt (0,8+5,4+ $3 \cdot 10^{-5}$ +0,29)			6,5

Es ergibt sich ein Druckverlust inklusive der Glas- und Katalysatorschüttung, vgl. Kapitel 3.4, von rd. 6,1 mbar auf der Brennluft- und rd. 6,5 mbar auf der Heißgasproben-Seite.

Zur präzisen Einstellung der Volumenströme von Heißgasprobe und Brennluft wurden im Messgerät zwei Blenden, eine in die Heißgasproben-Leitung und eine in die Brennluft-Leitung, eingebaut. Der Druckverlust über einer Blende kann mit **Formel 3-32** ermittelt werden (DIN EN ISO 5167-1/A1, (2003)).

$$\dot{V} = \alpha \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}} \quad \mathbf{3-32}$$

\dot{V} : Volumenstrom, α : Durchflusszahl, ε : Expansionszahl,
 d : Durchmesser der Blende, Δp : Wirkdruckdifferenz, ρ : Dichte des Gases

Da von den eingebauten Blenden keine Kennlinien über den Volumenstrom in Abhängigkeit des Druckes vorlagen, wurden Messungen zur Ermittlung der Blendenkennlinien durchgeführt. Nach Formel 3-32 hängt der Durchfluss der Blende u.a. von der Geometrie sowie vom Druck ab. Zur Ermittlung der Blendenkennlinien wurden ein Druckregler, eine Druckmessstelle, eine Blende, eine zweite Druckmessstelle, ein Kugelhahn und ein Rotameter in Reihe geschaltet. Es wurden jeweils die Kennlinien der Heißgasproben-Blende und die der Brennluft-Blende bestimmt. Vor dem Druckregler wurde ein Vordruck von 200 mbar eingestellt. Der Druckregler wurde über die Federspannung so eingestellt, dass der Druck nach dem Regler 22 mbar betrug. Die Werte wurden auf Basis von Erfahrungen mit ähnlichen Systemen gewählt. Bei einer Abweichung wurde der Druck durch Anpassung der Federspannung korrigiert. Über zwei Messstellen, jeweils vor und nach der Blende, wurde der Differenzdruck (Druck über der Blende) mit einem Handdruckmessgerät bestimmt. Der Volumenstrom über der Blende wurde schrittweise erhöht und mit dem nachgeschalteten Rotameter messtechnisch erfasst. In **Abbildung 3-19** sind die Messergebnisse, Differenzdruck aufgetragen über den Volumenstrom, dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Differenzdruck von beiden Blenden bei Erhöhung des Volumenstromes quadratisch ansteigt.

Der Differenzdruck an der Heißgasproben-Blende (\varnothing : 1,5 mm) beträgt bei 100 l/h ca. 2 mbar und bei 275 l/h ca. 12 mbar. An der Brennluft-Blende (\varnothing : 1 mm) steht bei 50 l/h ca. 3 mbar und bei 125 l/h ca. 17 mbar Differenzdruck an. Der Druckanstieg an der Brennluft-Blende ist aufgrund des kleineren Durchmessers höher.

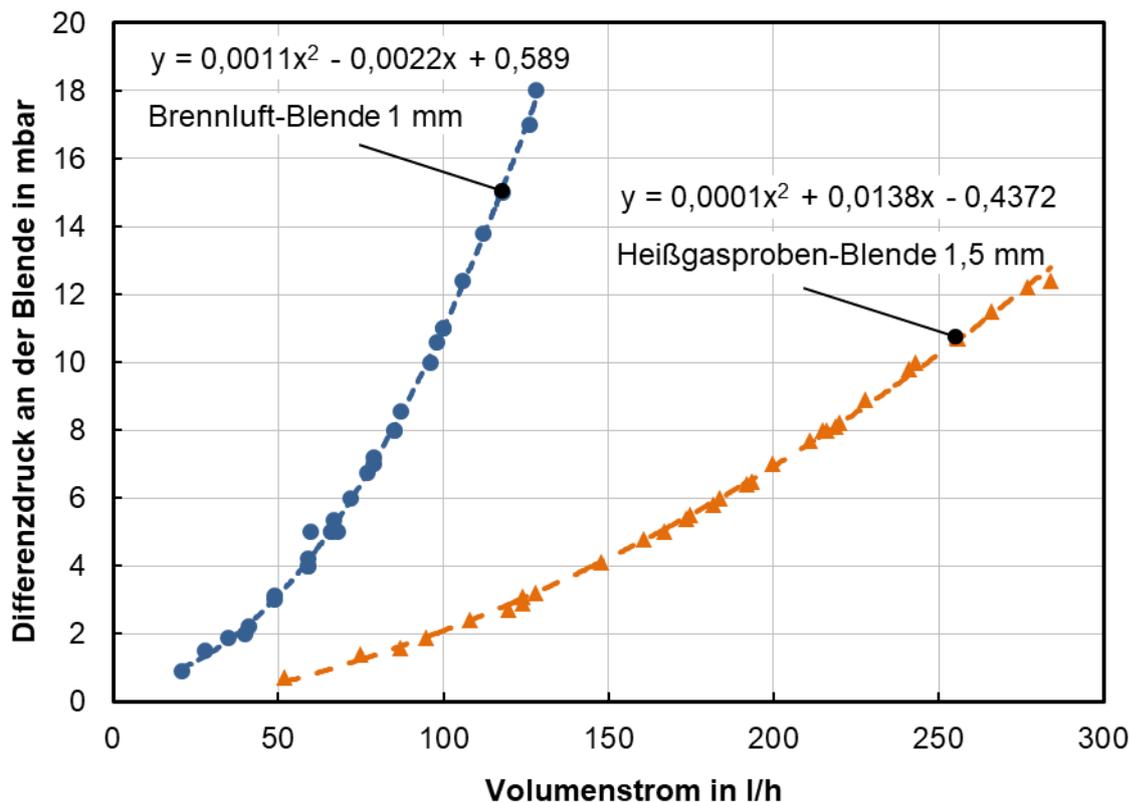


Abbildung 3-19: Messergebnisse zur Ermittlung der Blendenkennlinien von Brennluft und Heißgasprobe

Des Weiteren wurden die Kennlinien der Druckregler ermittelt. Es wurde der gleiche Versuchsaufbau wie zur Bestimmung der Blendenkennlinien verwendet.

In **Abbildung 3-20** sind die Volumenströme über dem Vordruck aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Heißgasproben-Sollwerte von 170, 200 und 230 l/h erst bei ca. 75 mbar Vordruck konstant eingehalten werden können. Die Brennluft-Sollwerte von 60, 70 und 80 l/h können bei Vordruckwerten von 50 mbar eingehalten werden. Erst durch die Ermittlung der Kennlinien ist es möglich, das Volumenstromverhältnis von Heißgasprobe und Brennluft präzise einzustellen.

Es stellt sich ein Druck von rd. 12,1 mbar (6,1 + rd. 6 mbar bei 70 l/h) auf der Brennluftseite und rd. 10,9 mbar (6,5 + rd. 4,4 mbar bei 155 l/h) auf der Heißgasprobenseite nach dem Druckregler ein, vgl. Tabelle 3-6 und Abbildung 3-19. Heißgasprobe und Brennluft werden über ein T-Stück in die Misch- und Reaktionskammer geleitet. Der entstehende Druckverlust wurde mit dem Berechnungsprogramm Flowmaster abgeschätzt und ist vernachlässigbar. Auch der Druckverlust an den Messstellen für Temperatur und Druck ist vernachlässigbar. Für das Messgerät wurden die Vordrücke auf 150 mbar festgelegt. Vergleichbare Messsysteme werden mit Druckwerten von 100 bis 200 mbar beaufschlagt.

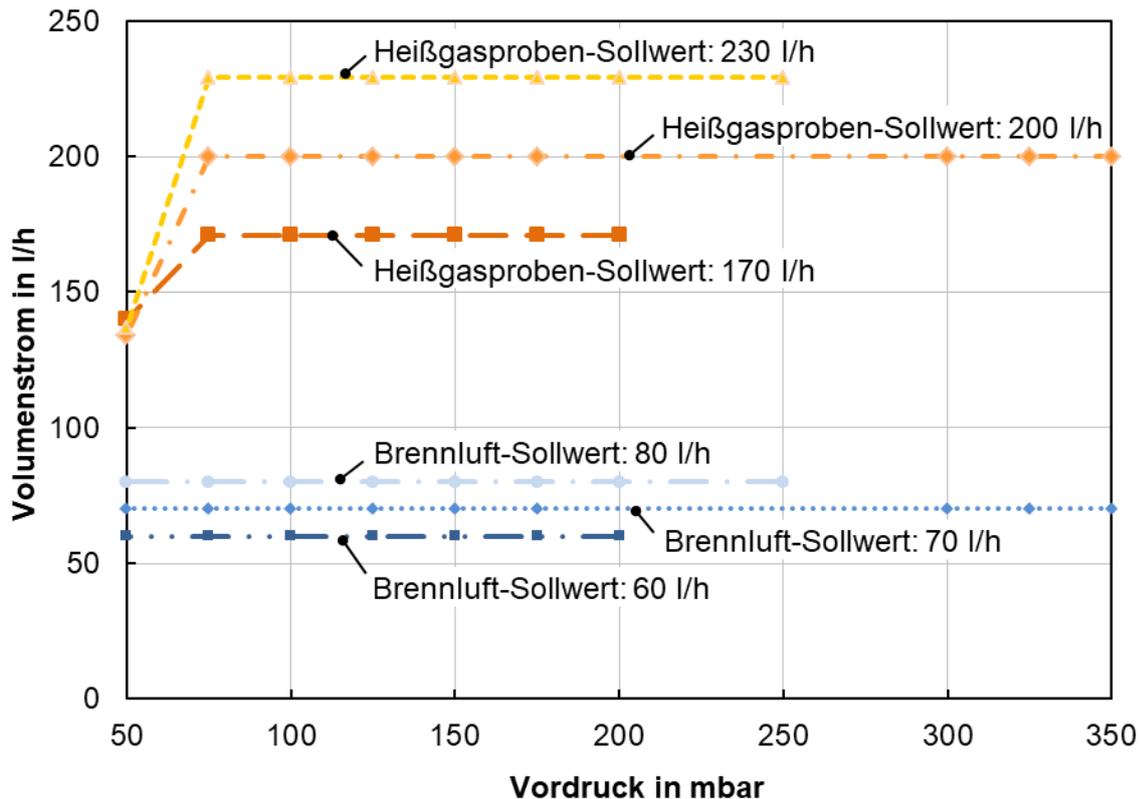
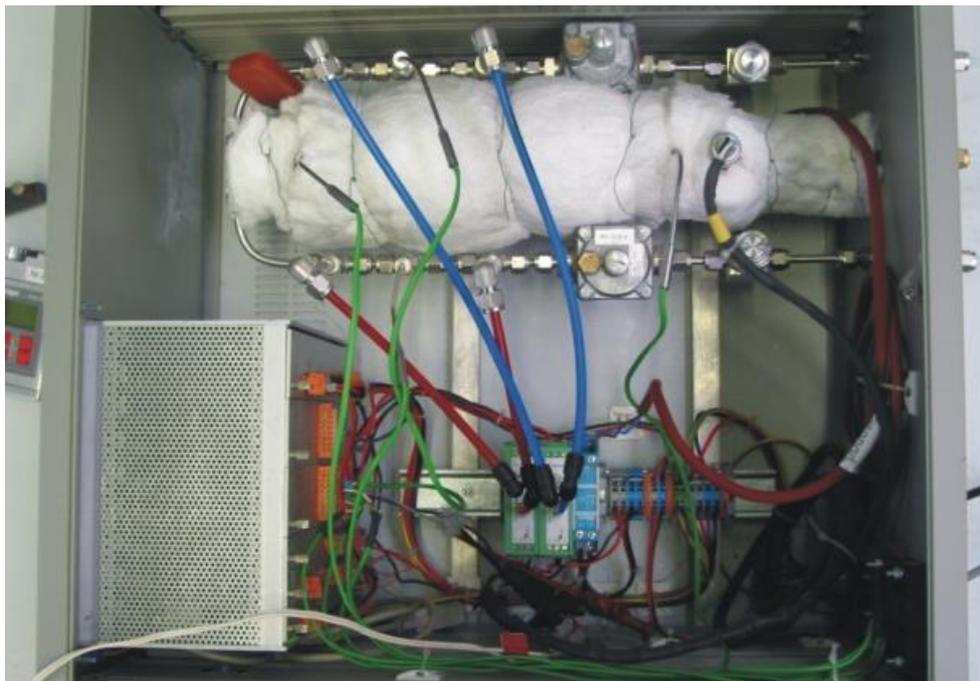


Abbildung 3-20: Messergebnisse zur Ermittlung der Druckreglerkennlinien von Brennluft und Heißgasprobe

Zur Verarbeitung der Berechnungsgleichungen und Anzeige der Messsignale sowie zur Ausgabe des Lambda-Regelsignals wurde eine Steuereinheit der Firma SABO, Baugruppe PLM 544-1 mit Display und Tastenfeld, eingesetzt. Weitere Eckdaten der Baugruppe sind Netzteil-Baugruppe 48 W, 2 x 24 V (NTB 555.50), Analog-Ausgang-Baugruppe (AAB 550.00), Analog-Eingang-Baugruppe (AEB 550.00), Digitalkarte-Baugruppe In/Out (DKB 510.00), Mikroprozessor-Baugruppe (MPB 533.50) und Netzteil-Baugruppe (25 W frei programmierbar) (NTB 512.00).

In der Reaktionskammer befindet sich der Katalysator. Dieser muss, wie zuvor beschrieben, für den optimalen Umsatz auf eine Betriebstemperatur von min. 200 °C beheizt werden. Zum Schutz der elektronischen Bauteile, speziell der Steuereinheit vor Überhitzung (T_{\max} : rd. 60 °C), wurde die Reaktionskammer gedämmt und weitestgehend abgetrennt in der 19 Zoll-Einheit positioniert. In **Abbildung 3-21** ist die fotografische Innenansicht des entwickelten Messgerätes dargestellt.



← Brennluft

→ Abgas

← Heißgas-
probe

Abbildung 3-21: Fotografische Innenansicht des entwickelten Messgerätes (Stranzinger, B.; Bender, W., (2004))

Der Heißgasproben- und Brennluftvolumenstrom werden aus sicherheitstechnischen Gründen kurz vor der Misch- und Reaktionskammer über ein T-Stück eingeleitet. Dadurch wird sichergestellt, dass erst kurz vor der Kammer ein zündfähiges Gemisch entstehen kann. Die Ströme gelangen über Feinfliter, Druckregler, Blenden und Temperaturmessstellen in die Kammer. Der sog. Differenzdruck wird über der Blende gemessen. Die Druckverhältnisse im Gesamtsystem wurden so gewählt, dass ein Rückströmen der Gase zuverlässig verhindert wird. In der Kammer werden die beiden Volumenströme von Heißgasprobe und Brennluft unter präziser Einhaltung ihres Verhältnisses über eine Temperaturmessstelle und eine Mischkammer zum beheizten Katalysator geleitet. Die Druckwerte werden kontinuierlich überwacht. Nach dem Katalysator befindet sich noch eine zusätzliche Temperaturmessung. Die Messergebnisse beider Temperaturmessstellen, vor und nach dem Katalysator, dienen als Kontroll- und Justiergröße für die Katalysatorbeheizung. Am Ende der Reaktionskammer befindet sich die Lambda-Sonde zur Ermittlung des Restsauerstoffgehalts im Abgas des Messgerätes.

Um dem Lambdasonden-Ausgangssignal einen eindeutigen Sauerstoffwert zuzuordnen, wurde das Messgerät mit unterschiedlichen Sauerstoff/Stickstoffgemischen systematisch beaufschlagt. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt, um eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu erzielen. In **Abbildung 3-22** sind die Messergebnisse in einem Diagramm beispielhaft zusammengefasst dargestellt. Der angestrebte Messbereich liegt zwischen 1,5 und 12 Vol.-% Sauerstoff im Abgas des Messgerätes. Der Verlauf der Kennlinie wurde in einer Formel näherungsweise abgebildet.

Die Formel (Sauerstoffwert in Anhängigkeit von der Lambdasonden-Spannung) lautet wie folgt:

$$U_{Sonde} = -11,5385 + \left(\frac{1}{0,0488} \cdot \ln \left(\frac{X_{2Luft}}{X_{2Abgas}} \right) \right) \quad \text{3-33}$$

U_{Sonde} : Ausgangssignal der Lambdasonde in mV, X_{2Abgas} : gemessener Sauerstoffwert, X_{2Luft} : Sauerstoffkonzentration in der Luft (rd. 21 Vol.-%)

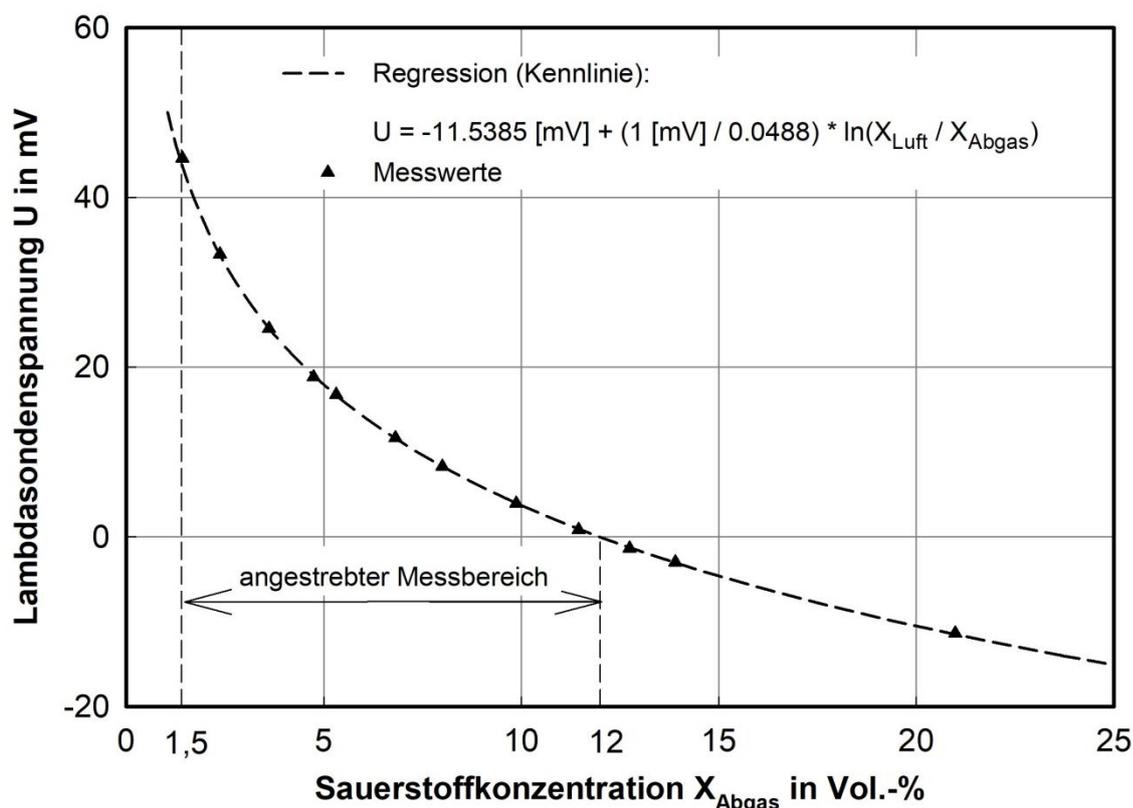


Abbildung 3-22: Ermittelte Kennlinie der Lambdasonde in Abhängigkeit des gemessenen Sauerstoffwertes

3.5.1 Optimierung des Messgerätes

Zur präzisen Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes in einer Feuerungsanlage muss am Messgerät ein konstantes bzw. bekanntes Verhältnis von Brennluft/Heißgasprobenvolumenstrom eingestellt werden. Nur so kann auf den unterstöchiometrischen Lambdawert zurückgerechnet werden. Zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses wurden unterschiedliche Heißgasgemische, die einer unterstöchiometrischen Erdgasverbrennung entsprechen, mittels einer Gasmischstation hergestellt. Das Messgerät wurde mit den Gemischen beaufschlagt und verschiedene Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisse eingestellt. Beispielsweise 70 l/h Brennluft und 155 l/h zu untersuchende Heißgasprobe, was einem Verhältnis von 0,45 entspricht. Die sich einstellenden Sauerstoffwerte im Abgasstrom des Messgerätes und die zugehörigen

Lambdasondenspannungen wurden gemessen. Beispielhaft sind die Ergebnisse in **Tabelle 3-7** dargestellt. Mit zunehmendem Verhältnis steigt die Sauerstoffkonzentration im Abgas des Messgerätes.

Tabelle 3-7: Messergebnisse zur Optimierung des Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisses im Messgerät

Lambdawert Erdgasverbrennung ($T_{\text{Brennluft}}$: 400 °C, T_{Brenngas} : 25 °C, T_{Abgas} : 1.000 °C)	Mindestluftbedarf in $\text{m}^3_{\text{i.N. Bl}}/\text{m}^3_{\text{i.N. Hgp}}$	Verhältnis $\dot{V}_{\text{Bl}}/\dot{V}_{\text{Hgp}}$ in $\text{m}^3_{\text{i.N. Bl}}/\text{h} /$ $\text{m}^3_{\text{i.N. Hgp}}/\text{h}$	Sauerstoff im Abgas in Vol.-%	Signal der Lambdasonde in mV
0,80	0,249	0,40	2,47	32,50
0,85	0,180	0,40	3,51	25,19
0,90	0,116	0,40	4,44	20,34
0,95	0,056	0,40	5,30	16,60
0,80	0,249	0,45	3,15	27,39
0,85	0,180	0,45	4,16	21,60
0,90	0,116	0,45	5,00	17,83
0,95	0,056	0,45	5,84	14,65
0,80	0,249	0,50	3,79	23,59
0,85	0,180	0,50	4,72	19,09
0,90	0,116	0,50	5,58	15,58
0,95	0,056	0,50	6,36	13,02

Da die Zusammensetzung in unterstöchiometrischen Verbrennungszonen, u.a. aufgrund von Veränderungen in der Erdgaszusammensetzung, Schwankungen unterliegen, wurde ein Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis von 0,45 gewählt. Bei diesem Verhältnis liegen die Messwerte für die Lambdasonde gut im angestrebten Messbereich von 1,5 -12 Vol.-% Sauerstoff, vgl. Abbildung 3-22.

Die Messergebnisse der Lambdasonde wurden auch verwendet, um die ermittelte Lambdasondenkennlinie, vgl. Formel 3-33, zu überprüfen. Die relative Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Lambdasonden-Signalen lag unter 1 %.

Nach Einstellung des optimalen Verhältnisses $\dot{V}_{\text{Bl}}/\dot{V}_{\text{Hgp}}$ wurde das Messgerät vor dem Einsatz an der Brennversuchsanlage vorab im Labor untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Druckregler eine zu starke Temperaturabhängigkeit aufweisen. Daher wurden die Druckregler, basierend auf einer Metallfeder, durch Druckregler, die mit einer Membran arbeiten, ersetzt. Diese sind besser geeignet, da ihre Temperaturabhängigkeit wesentlich geringer ist. Des Weiteren wurde festgestellt, dass trotz vorhandener Belüftungsschlitze in der 19 Zoll-Einheit und mehrfacher Verbesserungen an der Dämmung

von der Misch- und Reaktionskammer die Temperatur im Messgerät bei längerem Betrieb (ab 2 Stunden) für die verbaute Elektronik, mit Temperaturwerten von über 50 °C, zu hoch wird. Daher musste die Misch- und Reaktionskammer in einer separaten 19 Zoll-Einheit verbaut werden.

Zur Bestimmung der Messgenauigkeit des optimierten Messgerätes wurden verschiedene Versuche, z.B. mit unterschiedlichem Brennluft/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis, durchgeführt. Das Messgerät wurde auf Betriebstemperatur erwärmt, kalibriert und anschließend mit unterschiedlichen Heißgasprobengemischen getestet. Die Messergebnisse des Messgerätes wurden mit Ergebnissen aus theoretischen Berechnungen verglichen. Zudem wurde die O₂-Messung der Lambda-Sonde den O₂-Analysenwerten des Sauerstoffanalysators gegenübergestellt. In **Abbildung 3-23** sind beispielhaft drei Versuchsreihen zur Bestimmung der Messgenauigkeit des Messgerätes dargestellt. Das Brennluft/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis betrug rd. 0,55. Es sind die O₂-Konzentrationen und der Lambdawert über drei Versuche aufgetragen.

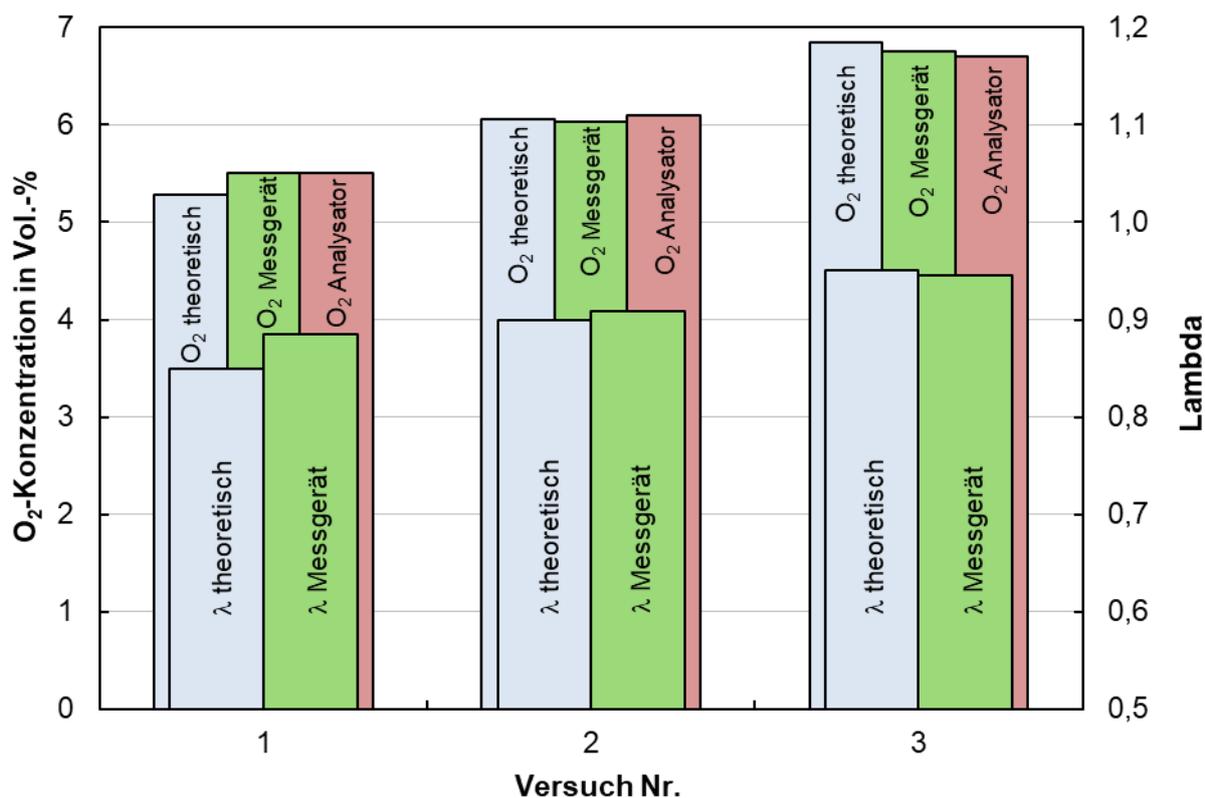


Abbildung 3-23: Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Messgenauigkeit des Messgerätes

Bei diesen Versuchsreihen wurde das Messgerät mit einem Prüfgas kalibriert, das in seiner Zusammensetzung einer unterstöchiometrischen Erdgaszusammensetzung von $\lambda = 0,9$ entsprach. Die Messergebnisse zeigen, dass die Abweichung des Messgerätes zum theoretischen λ -Wert nur 0,008 (Anzeige $\lambda = 0,908$) beträgt. Die Sauerstoffmessung der Lambda-Sonde im Abgas des Messgerätes weicht um rd. 0,03 Vol.-% von der

Gasanalyse ab. Somit liegt der absolute Kalibrierfehler, bezogen auf den Sauerstoffwert, für den λ -Wert unter 1 %. Im Folgenden wurde das Messgerät mit zwei unterschiedlichen Heißgasprobengemischen, die oberhalb ($\lambda = 0,95$) und unterhalb ($\lambda = 0,85$) des kalibrierten Wertes von $\lambda = 0,9$ lagen, beaufschlagt. Die Abweichungen betragen 0,004 (Anzeige: $\lambda = 0,946$) bei $\lambda = 0,95$ und 0,035 bei $\lambda = 0,85$ (Anzeige: $\lambda = 0,885$). Der maximale Messfehler beträgt ca. 4 % bei $\lambda = 0,85$. Da die Lambdasonde und der Analysator gleiche Messwerte anzeigten, lag vermutlich ein minimaler Leckagestrom im System bei dem zweiten Analysensystem vor. Die Messungen wurden wiederholt und anschließend wurde ein Messfehler von unter 1 % ermittelt, bezogen auf das Messergebnis der Analysatoren. Die gleiche Messgenauigkeit wurde auch bei einem Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis von 0,45 erreicht. Genauere Hinweise zur Messgenauigkeit des Messgerätes sind im folgenden Kapitel beschrieben.

Bei einem Vorabversuch wurde die $T_{90\text{-Zeit}}$ des Messgerätes bestimmt. Hierfür wurde eine Sprungfunktion auf das Messgerät aufgegeben und die Zeit ermittelt, bis 90 % des endgültigen Messwerts erreicht wurde. Zum Messgerät wurde reiner Stickstoff geleitet und nach rd. 5 min ein Gasgemisch aus 4 Vol.-% Wasserstoff und 96 Vol.-% Stickstoff aufgegeben. Der Versuch wurde wiederholt und eine $T_{90\text{-Zeit}}$ von rd. 15 s ermittelt.

3.5.2 Messgenauigkeit

Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, liegt der Messfehler des Messgerätes im Labor unter 1 %. Die Messfehler wurden auf Basis von Analysedaten der eingesetzten Gasanalysatoren ermittelt. Es wurden also die Messergebnisse von dem Messgerät sowie der Analysatoren verglichen und der Messfehler ermittelt. Es ist für die Ermittlung des Messfehlers des entwickelten Messgerätes zu berücksichtigen, dass die Analysatoren selbstverständlich ebenfalls einen Messfehler aufweisen. Die Messabweichungen der eingesetzten Analysatoren sind in **Tabelle 2-1** zusammengestellt. Sie betragen laut Herstellerangaben für Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Kohlendioxid 1 % vom Endwert (v.E.) und für Wasserstoff 2 % v.E.. Das bedeutet, dass bei einem Messbereich von 0 bis 100 Vol.-% der Messfehler 1 bzw. 2 Vol.-% betragen kann. Die Kalibrierung der eingesetzten Analysatoren erfolgte mit Kalibriergasgemischen. Die Zusammensetzung der Kalibriergasgemische entsprach dem zu messenden Abgas einer unterstöchiometrischen Erdgasverbrennung. Das Kalibriergasgemisch wird mit einer Genauigkeit von rd. 99,9 % (Summe absoluter Fehler/Messwert) hergestellt. Mit den entsprechenden Kalibriergasen wurden die Analysatoren vor jeder Messung kalibriert.

Zur Abschätzung des Einflusses einzelner Randbedingungen am Messgerät auf den Messfehler wurden mehrere Berechnungen durchgeführt. Hierfür wurde u.a. die unter Kapitel 3.1.1 hergeleitete Formel 3-19 zur Ermittlung des Lambdawertes bei einzelnen Randbedingungen angewendet. Dabei wurde der direkte Vergleich zum theoretischen Wert gezogen. Es wurde der relative Fehler (= absoluter Fehler/Messwert) ermittelt.

Die Messgenauigkeit des Messgerätes hängt im Wesentlichen von folgendem ab:

- Veränderungen des Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisses
 Wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, ist das Einstellen eines konstanten Verhältnisses von entscheidender Bedeutung für die präzise Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes. In **Tabelle 3-8** sind beispielhaft die Werte zur Ermittlung des relativen Fehlers zusammengestellt. Es wurden u.a. die Berechnungsalgorithmen aus Kapitel 3.1.1 verwendet. Liegt zum Beispiel beim Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis der absolute Fehler bei 10 %, so würde dieses zu einem relativen abgeschätzten Messfehler am Messgerät von rd. 3,4 % führen.

Tabelle 3-8: Zusammenstellung der Werte zur Ermittlung des relativen Messfehlers beim entwickelten Messgerät

Verhältnis SOLL	absoluter Fehler in %	Verhältnis IST	Lambda SOLL	Lambda ermittelt vom Messgerät	relativer absoluter Fehler des Lambdawerts ermittelt vom Messgerät in %
0.45	0	0,4500	0,85	0,850	0,00
0,45	1	0,4455	0,85	0,853	0,33
0,45	2	0,4410	0,85	0,856	0,66
0,45	3	0,4365	0,85	0,858	1,00
0,45	4	0,4320	0,85	0,861	1,34
0,45	5	0,4275	0,85	0,864	1,67
0,45	6	0,4230	0,85	0,867	2,01
0,45	7	0,4185	0,85	0,870	2,35
0,45	8	0,4140	0,85	0,873	2,70
0,45	9	0,4095	0,85	0,876	3,04
0,45	10	0,4050	0,85	0,879	3,38

- Zusätzlicher Sauerstoff in der zu messenden Heißgasprobe durch Leckagen
 Durch Leckagen in der Probennahmeleitung von der unterstöchiometrischen Verbrennungszone zum Messgerät kann Sauerstoff in die zu messende Heißgasprobe gelangen. Des Weiteren können Sauerstoffstrahlen an der Messposition in der Verbrennungszone zu erhöhten Sauerstoffwerten führen. In beiden Fällen führt der Sauerstoff zu einem Messfehler, da die Berechnungsalgorithmen bei einer unterstöchiometrischen Verbrennung von nahezu keinem Sauerstoff ausgehen. Bei einem absoluten Fehler in der Sauerstoffkonzentration von 10 % führt dies zu einem abgeschätzten relativen Messfehler von rd. 2,4 % am Messgerät.

- Temperaturveränderungen in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone
Die Temperatur in der zu messenden unterstöchiometrischen Verbrennungszone hat einen Einfluss auf die sich einstellende Wasserdampfkonzentration bei bekannter Erdgaszusammensetzung. Die Erdgaszusammensetzung muss am Messgerät eingegeben werden. Im Mittel wird bei den Berechnungsalgorithmen von einer Temperatur in der Verbrennungszone von 1.000 °C ausgegangen. Bei einem absoluten Fehler von rd. 100 K führt dies zu einem relativen Messfehler am Messgerät von rd. 0,04 %.
- Druckveränderungen in den Leitungen im Messgerät
Veränderungen im Gasdruck (Druck der zu messenden Heißgasprobe, Druck der Brennluft) zum und im Messgerät führen zu einer Verschiebung des Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisses. Beispielsweise wurde der relative Messfehler am Messgerät bei einem absoluten Fehler in den Druckwerten von 10 % mit rd. 0,01 % abgeschätzt. Veränderungen im Umgebungsdruck beeinflussen ebenfalls die Druckregler und können das Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis verändern. Der Einfluss auf den relativen Messfehler wurde in der gleichen Größenordnung wie bei dem zuvor gezeigten Beispiel abgeschätzt.
- Temperaturveränderungen am Probennahmekühler
In der Probennahmeleitung zum Messgerät wird die zu messende Heißgasprobe über einen Kühler geleitet, vgl. Abbildung 3-4. Die Temperatur im Probennahmekühler hat direkten Einfluss auf den Wassergehalt in der zu messenden Heißgasprobe zum Messgerät. Bei einem absoluten Fehler von 10 K führt dies zu einem relativen Messfehler am Messgerät von rd. 0,01 %.

Der Messfehler des Messgerätes liegt unter 1 %. Er wurde mit Hilfe von vergleichenden Messergebnissen der eingesetzten Analysatoren ermittelt. Dabei wurde der Messfehler der Analysatoren mit $\leq 0,10$ % abgeschätzt.

Den größten Einfluss auf die Messgenauigkeit des Messgerätes haben die Veränderungen des Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnisses und der Sauerstoff in der zu messenden Heißgasprobe durch Leckagen. Beträgt deren absoluter Fehler jeweils ≤ 2 %, was realistisch ist, so liegt der relative Messfehler des Messgerätes unter 1 %. Temperaturveränderungen in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone, Druckveränderungen in den Leitungen im Messgerät und Temperaturveränderungen am Probennahmekühler haben einen wesentlich geringeren Einfluss auf den relativen Messfehler.

3.6 Untersuchung des Messgerätes an der Brennersuchsanlage

Vor dem Einsatz des Messgerätes im Betrieb wurde es an der sog. Brennersuchsanlage des Instituts untersucht. An dieser Anlage können die Betriebsbedingungen von großtechnischen Feuerungsanlagen nachgebildet werden. Das Messgerät konnte durch die betriebsnahe Erprobung ideal auf den Einsatz im späteren Betrieb vorbereitet werden.

3.6.1 Beschreibung der Brennersuchsanlage

Die VEDh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI) betreibt auf dem Werksgelände der Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (HKM) in Duisburg eine Brennersuchsanlage. Die Anlage besteht aus einer Brennkammer mit zugehörigen Versorgungs- und Regelarmaturen. Die Brennkammer ist im Querschnitt 2 x 2 m und 8 m lang. In **Abbildung 3-24** ist die Anlage fotografisch dargestellt. Diese kann mit Erdgas und den Prozessgasen Hochofen- und Koksofengas sowie deren Gasgemische befeuert werden. Mit Hilfe einer angeschlossenen Gasmischstation können gezielte Veränderungen in der Brenngaszusammensetzung, wie sie im Betrieb auftreten können, erzeugt werden. In **Abbildung 3-25** ist der schematische Versuchsaufbau der Brennersuchsanlage mit Einbindungen des Messgerätes in den Anlagenverbund dargestellt.



Abbildung 3-24: Fotografische Ansicht der Brennersuchsanlage des BFI auf dem Werksgelände von HKM (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

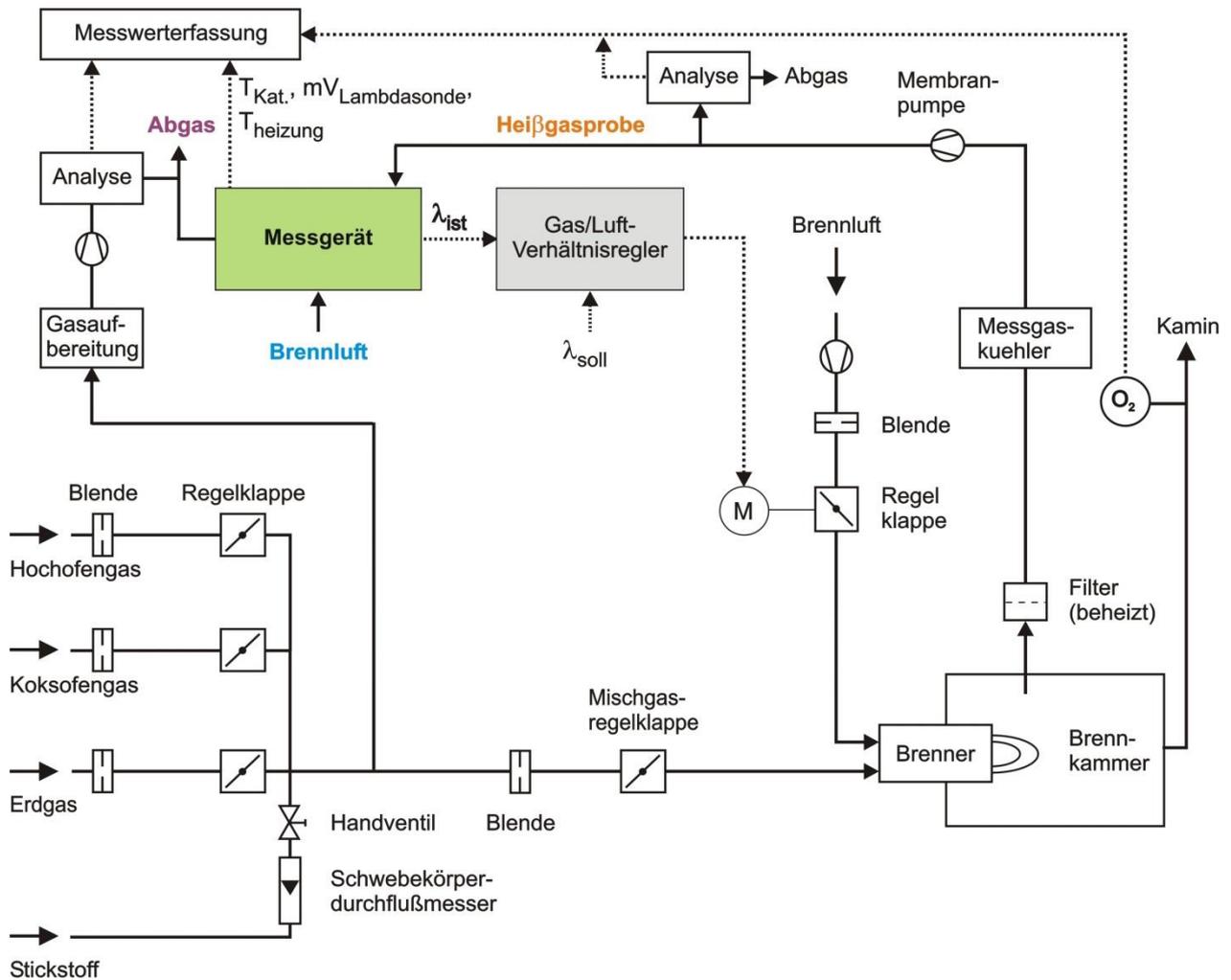


Abbildung 3-25: Schematische Darstellung der Brennerversuchsanlage mit Einbindung des Messgerätes

Die einzelnen Volumenströme von Brenngas und Brennluft an der Brennerversuchsanlage werden mit Hilfe von Blenden gemessen und über Regelklappen eingestellt. Zur eventuellen Absenkung des Heizwertes besteht die Möglichkeit, Stickstoff dem Brenngas zuzuführen. Dieses erfolgt über einen Schwebekörperdurchflussmesser, der über ein Handventil eingestellt werden kann. Das Mischgas und die Brennluft werden anschließend mit Hilfe eines Brenners gemischt und in der Brennkammer verbrannt.

In **Abbildung 3-26** ist das Messgerät an der Brennerversuchsanlage des BFIs fotografisch dargestellt. Die Anlage wurde, wie im realen Produktionsbetrieb, unterstöchiometrisch betrieben. Die Brennluft wurde auf eine Temperatur von rd. 350 °C vorgewärmt. Zur Erfassung von Temperatur- und Konzentrationswerten sind Messgeräte fest installiert. Mit Hilfe dieser Geräte wurde an unterschiedlichen Positionen in der Anlage die Heißgasatmosphärenzusammensetzung und –temperatur ermittelt. Damit konnte die Atmosphäre in der Anlage kontinuierlich überprüft werden.

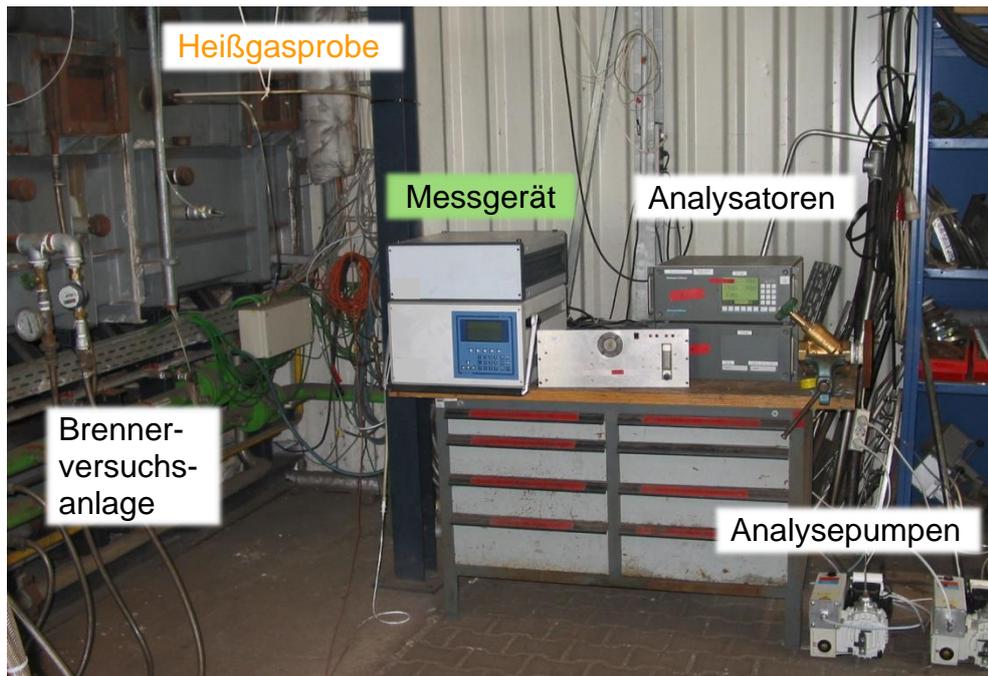


Abbildung 3-26: Fotografische Ansicht des Messgerätes an der Brennerversuchsanlage des BFIs (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

Die zu messende Heißgasprobe für das Messgerät wurde mit Hilfe einer Analysenpumpe über eine Probennahmesonde zum Messgerät geleitet. Zur Überprüfung der Messwerte des Messgerätes wurden parallel Analysatoren für die Bestimmung u.a. der CO- und H₂-Konzentrationswerte installiert. Mit Hilfe einer Messwerterfassung wurden alle Werte über den gesamten Versuchszeitraum aufgezeichnet und anschließend die Ergebnisse bewertet.

3.6.2 Bewertung der Ergebnisse

Die Brennerversuchsanlage wurde, wie im realen Produktionsbetrieb, unterstöchiometrisch betrieben. Abweichend vom realen Produktionsbetrieb wurden die Lambda-Sollwerte schnell (Zeit zur Anpassung des Brennluftvolumenstroms rd. 20 s) verändert. Ein wesentliches Ziel der Untersuchungen war, nachzuweisen, dass das Messgerät zeitnah die unterschiedlichen Lambdawerte erfassen und ein Regelsignal ausgeben kann. Des Weiteren sollten die Zustände in der Anlage nahe des Brenners erfasst werden, da die Messpositionen in den Betrieben ebenfalls in diesem Bereich installiert sind.

Die Ergebnisse der betriebsnahen Erprobung des Messgerätes bei schnell wechselnden Veränderungen in der nahstöchiometrischen Ofenatmosphäre sind in **Abbildung 3-27** dargestellt. In dem Diagramm sind der Lambdawert λ , die O₂-, CO-, H₂- und CO₂-Konzentrationswerte über die Zeit aufgetragen. Die Kurven "Lambda berechnet aus \dot{V}_{BL} und \dot{V}_{BG} " sowie "Lambda berechnet aus CO und H₂" wurden mit Hilfe der Formeln 3-5 bzw. 3-19 ermittelt.

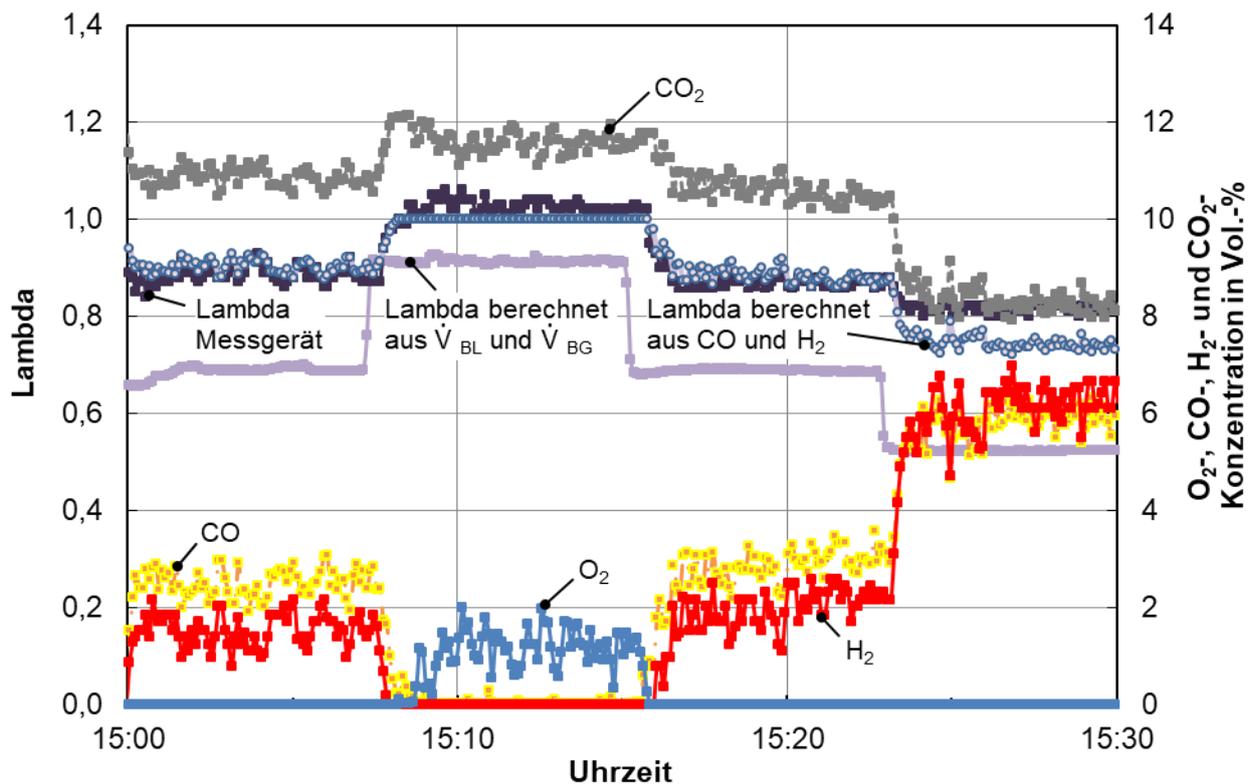


Abbildung 3-27: Ergebnisse der Erprobung des Messgerätes bei schnell wechselndem Betrieb der Brennersuchsanlage

Die Kurve Lambda Messgerät gibt die ermittelten Messergebnisse des Messgerätes über die Zeit an einer lokalen Position im Feuerungsraum wieder; ebenso die einzelnen Konzentrationswerte.

Die Lambda-Soll-Werte an der Brennersuchsanlage, die mit Hilfe des Messgerätes zeitnah ausgeregelt werden sollten, wurden verändert. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Messgerät zeitnah auf die Regelabweichungen im Lambdawert des Ofens reagiert. Beispielsweise steigt um 15:07 Uhr der Lambdawert des Messgerätes von ca. 0,9 auf 1,05. Kurz zuvor fallen die CO- und H₂-Konzentrationswerte von ca. 2,6 bzw. 1,8 Vol.-% auf 0 Vol.-%. Die O₂-Konzentration steigt von 0 auf 1,5 Vol.-% und die CO₂-Konzentration von ca. 11 auf 12 Vol.-%. Die Messergebnisse des Messgerätes stimmen bei CO- und H₂-Konzentrationswerten von 0 bis 4 Vol.-% gut mit den berechneten Lambdawerten aus CO und H₂ überein. Bei erhöhten CO- und H₂-Konzentrationswerten von bis zu 7 Vol.-% ist die Abweichung größer. Daher wurden die programmierten Berechnungsalgorithmen in der Steuereinheit erneut überprüft und die Fehler behoben.

Bei näherer Betrachtung der berechneten Lambdawerte aus den Volumenströmen von Brenngas und Brennluft wird deutlich, dass hier eine Abweichung zu den ermittelten Messwerten des Messgerätes vorliegt. Die Fehleranalyse ergab, dass die Werte für die Volumenstrommessung nicht korrekt waren. Auch wenn die Messwerte genauer gewesen wären, wäre eine Abweichung zu erwarten gewesen. Der Ausbrand in der Nähe

vom Brennermund ist häufig durch Strahlenbildung nicht vollständig. Werden Messungen in diesem Bereich durchgeführt, weichen die Ergebnisse von den theoretisch berechneten Werten ab.

Zusammenfassend können aus den Untersuchungen mit dem Messgerät folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- lokale Schwankungen im Lambdawert werden zeitnah und zuverlässig erfasst (t kleiner 15 s)
- schnelle Lambda-Veränderungen können sicher ausgegletzt werden
- die integrierten Berechnungsalgorithmen arbeiten unter betriebsnahen Bedingungen zuverlässig
- ein Vergleich von gemessenen λ -Werten und Analysenwerten von CO und H₂ zeigt, dass eine gute Übereinstimmung besteht
- ein Vergleich mit der lokal gemessenen O₂-Konzentration zeigt, dass sich an der Messposition nahe des Brenners zeitweise O₂-Strahlen gebildet haben
- das Messverfahren ist gut geeignet, den lokalen Lambdawert in einer unterstöchiometrischen Verbrennungszone messtechnisch zu erfassen

Des Weiteren wurden Versuche durchgeführt, bei denen sich der Lambdawert über einen längeren Zeitraum (rd. 30 min) kaum verändert, um das Langzeitverhalten des Messgerätes zu untersuchen. Die Messposition für das Messgerät in der Brennerversuchsanlage wurde in Strömungsrichtung im hinteren Bereich, d.h. weiter entfernt vom Brenner, gewählt, wo erfahrungsgemäß keine Strahlenbildung mehr vorliegt. Zudem wurde die Genauigkeit der Volumenstrommessung verbessert.

Der Lambdawert in der Brennerversuchsanlage konnte nur annähernd konstant eingestellt werden, da sich z.B. die Brenngaszusammensetzung oder die Volumenströme im Laufe der Zeit leicht verändern. **Abbildung 3-28** zeigt beispielhaft die gemessenen CO und H₂-Konzentrationswerte sowie die Lambdawerte, aufgetragen über die Zeit.

Der mit dem Messgerät ermittelte Lambdawert stimmte mit den berechneten Lambdawerten gut überein und lag bei Lambda 0,88. Die Abweichungen lagen im Mittel unter 2 % bei einem Messfehler in der Volumenstrommessung von 2 – 3 %. Die Messergebnisse zeigen, dass das Messgerät über einen längeren Messzyklus gute Ergebnisse lieferte.

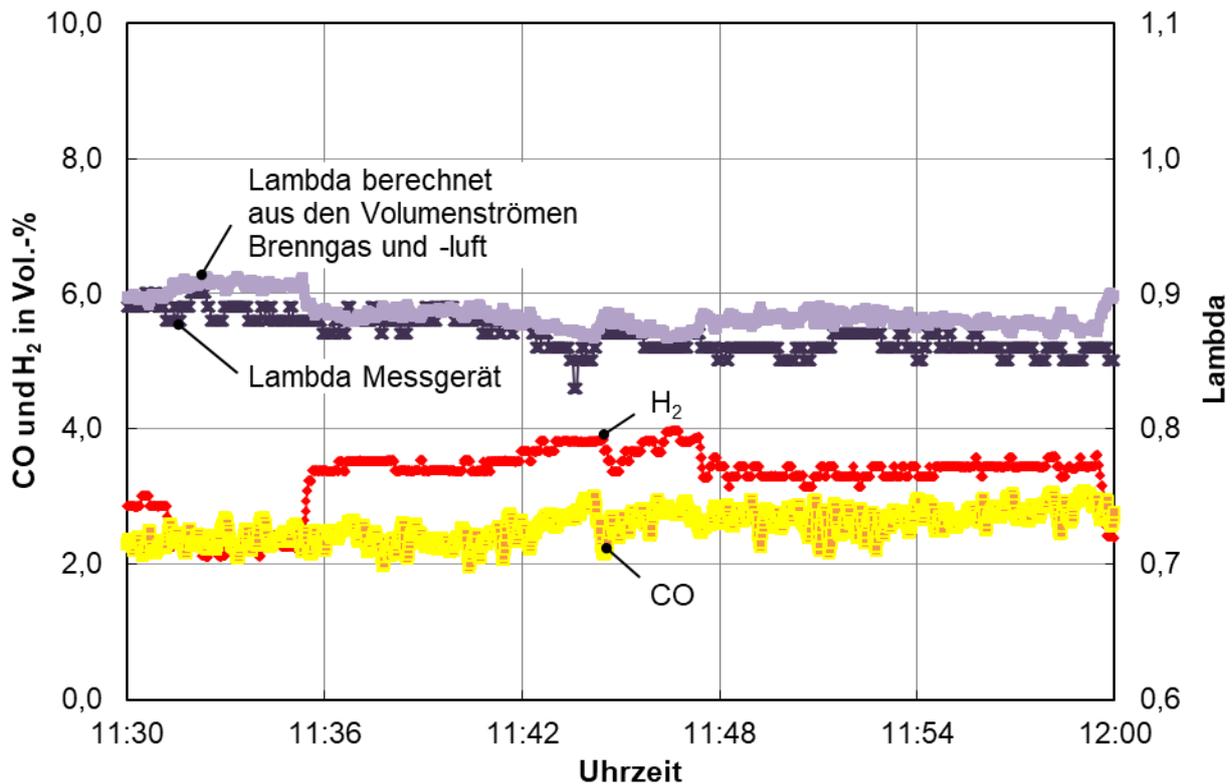


Abbildung 3-28: Ergebnisse der Erprobung des Messgerätes an der Brennerversuchsanlage

3.6.3 Erkenntnisse aus der Erprobung

Bei der Erprobung des Messgerätes an der Brennerversuchsanlage wurde festgestellt, dass die Messgenauigkeit des Gerätes stark abhängig ist von schnellen Druckveränderungen in der Probennahmeleitung. Durch Veränderungen im Druck wird das Verhältnis von der zu untersuchenden Heißgasprobe sowie der Brennluft im Messgerät verändert und führt dadurch zur Senkung der Messgenauigkeit. Der Einsatz von Membranpumpen zur Heißgasprobennahme verursacht schnelle Druckschwankungen in der Probennahmeleitung. Puffervolumen können die Druckschwankungen zwar dämpfen, sorgen aber für eine unerwünschte Erhöhung der Totzeit. Daher wurden für die Probennahme Drehschieberpumpen eingesetzt, die wesentlich geringere Druckschwankungen verursachen.

3.7 Vergleich des Messgerätes mit einer Breitbandlambdasonde

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurde untersucht, ob vergleichbare Messsysteme auf dem Markt verfügbar sind. Die Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawertes für Industrieofenprozesse wurde in den vergangenen Jahren hauptsächlich von den Firmen Robert Bosch GmbH und NGK Spark Plug Europe GmbH als Marktpotenzial erkannt. Mit der sog. Breitbandlambdasonde für Feuerungsanlagen in der Prozessindustrie erweitern die genannten Firmen ihre Produktpalette. Bei der Entwicklung der Sonde wurden die langjährigen Erfahrungen beim Einsatz der Lambdasondentechnik im Auto-

mobereich genutzt, vgl. Kapitel 3.3. Breitbandlambdasonden können bei Diesel-, Benzin- und Gasmotoren nicht nur Lambda gleich 1-Gemische, sondern auch magere (Lambda größer 1) und fette Gemische (Lambda kleiner 1) messen. Die Kennlinie einer Breitbandlambdasonde ist in **Abbildung 3-29** beispielhaft dargestellt. Mit Hilfe der Kennlinie und einer notwendigen Elektronik kann der Sondenspannung eindeutig ein Lambdawert im unter- und überstöchiometrischen Bereich zugeordnet werden. Bei Lambda gleich 1 ist keine Sprungfunktion, wie sie bei der Standard-Lambdasonde auftritt, vorhanden, vgl. Abbildung 3-16.

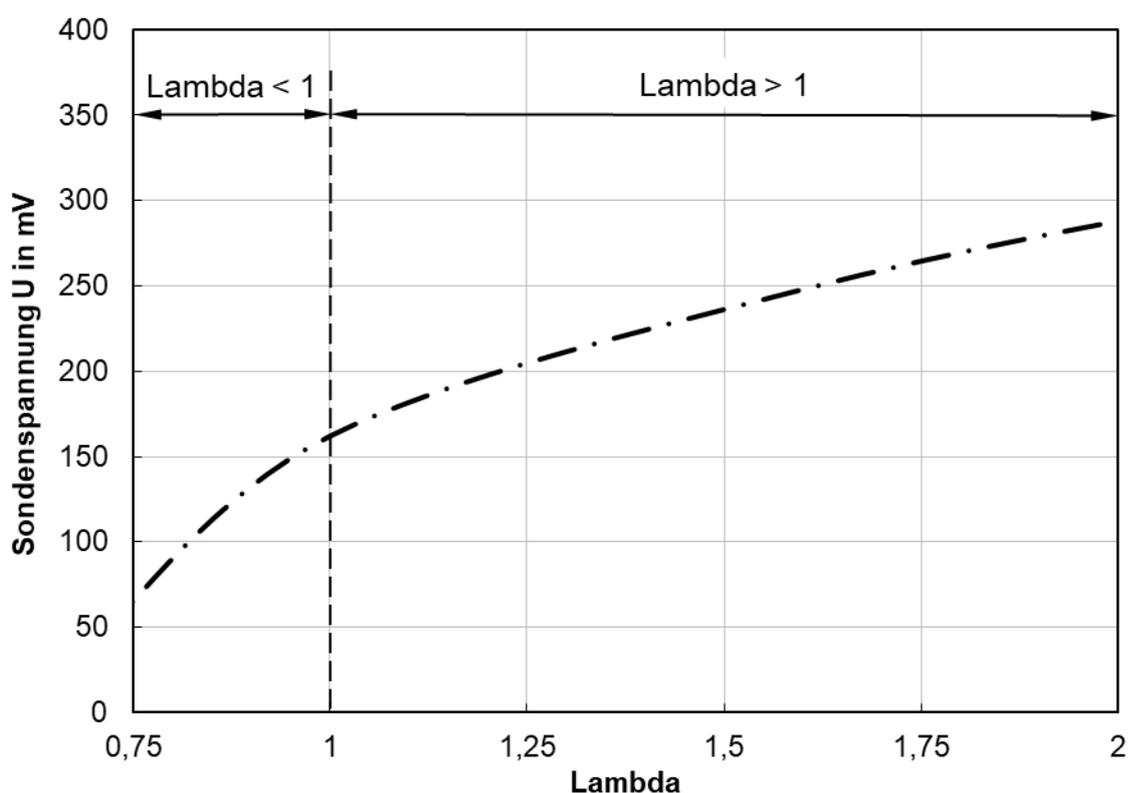


Abbildung 3-29: Kennlinie einer Breitbandlambdasonde

Die Messtechnik der Breitbandlambdasonde unterscheidet sich grundlegend von der des entwickelten Messgerätes, vgl. Abbildung 3-30. In der Messkammer der Breitbandlambdasonde wird mit Hilfe der Pumpzelle ein Lambdawert von eins eingestellt. Die Pumpzelle kann, je nach Lambdawert, Abgas in die Messzelle hinein oder das Gasgemisch aus der Messzelle hinauspumpen. Der Lambdawert in der Messkammer wird beeinflusst durch das zu messende Abgas und der Sauerstoffdifferenz mit der Umgebungsluft. Je nach Sauerstoffkonzentration in der Messkammer gelangen Sauerstoffionen über die Nernstzelle in die Messkammer. Der Pumpstrom wird durch einen Regler so eingestellt, dass über den Diffusionskanal der Lambdawert in der Messkammer konstant bei eins gehalten wird. Ein Lambdawert von Eins stellt sich ein, wenn die Spannung an der Nernstzelle 0,45 V beträgt. Die Pumpzelle pumpt bei fettem Gemisch (Lambda kleiner 1) Sauerstoffionen in die Messzelle hinein, bei magerem Gemisch

(Lambda größer 1) heraus. Mit Hilfe des Vorzeichens und der Größe des sich einstellenden Stromes kann der Lambdawert im Abgas ermittelt werden.

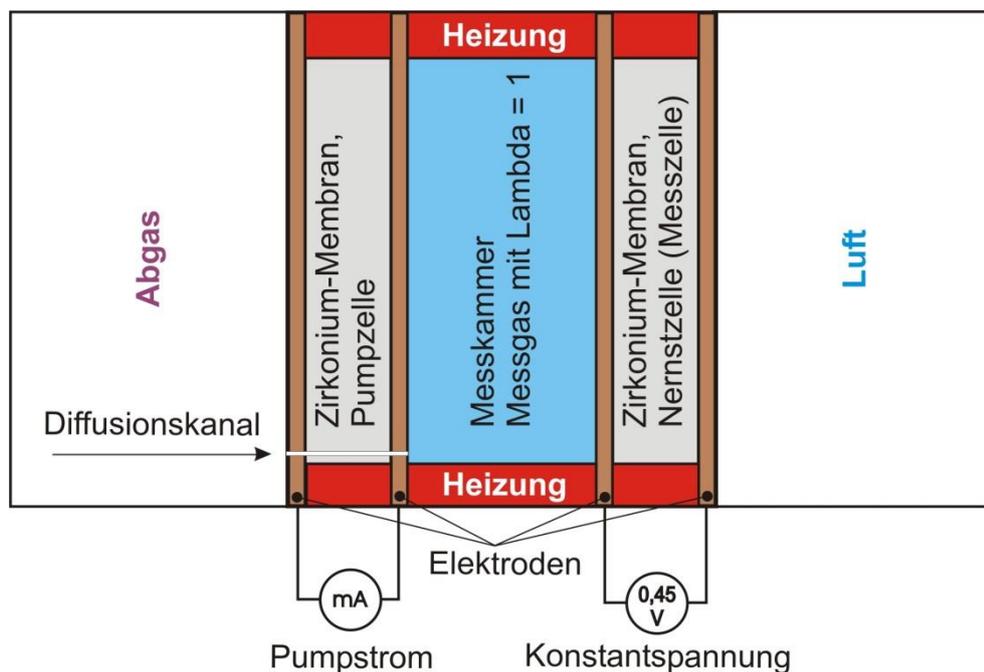


Abbildung 3-30: Schematische Darstellung des Messprinzips einer Breitband-lambdasonde

Obwohl, wie dargestellt, sich das Messprinzip der Breitbandlambdasonde von dem des entwickelten Messgerätes unterscheidet, wurden im Rahmen einer Messkampagne direkte Vergleichsmessungen zur Messgenauigkeit durchgeführt. Hierfür wurden mit Hilfe einer Gasmischstation Gasgemische hergestellt, die unterstöchiometrischen Lambdawerten einer Erdgasverbrennung entsprechen. Die Vorgabe des Lambda-SOLL-Wertes wurde von 0,85 bis 1,0 schrittweise erhöht. Die Messergebnisse sind in **Abbildung 3-31** dargestellt. Es sind deutliche Messabweichungen der Breitbandlambdasonde und wesentlich geringere Abweichungen beim entwickelten Messgerät gegenüber dem SOLL-Wert erkennbar. Die Messabweichungen betragen bei der Sonde 0,5 – 13,6 % und beim Messgerät im Mittel kleiner 1 % vom SOLL-Wert. Es wird deutlich, dass das entwickelte Messgerät im unterstöchiometrischen Bereich um bis zu einer Zehnerpotenz genauere Messergebnisse liefert.

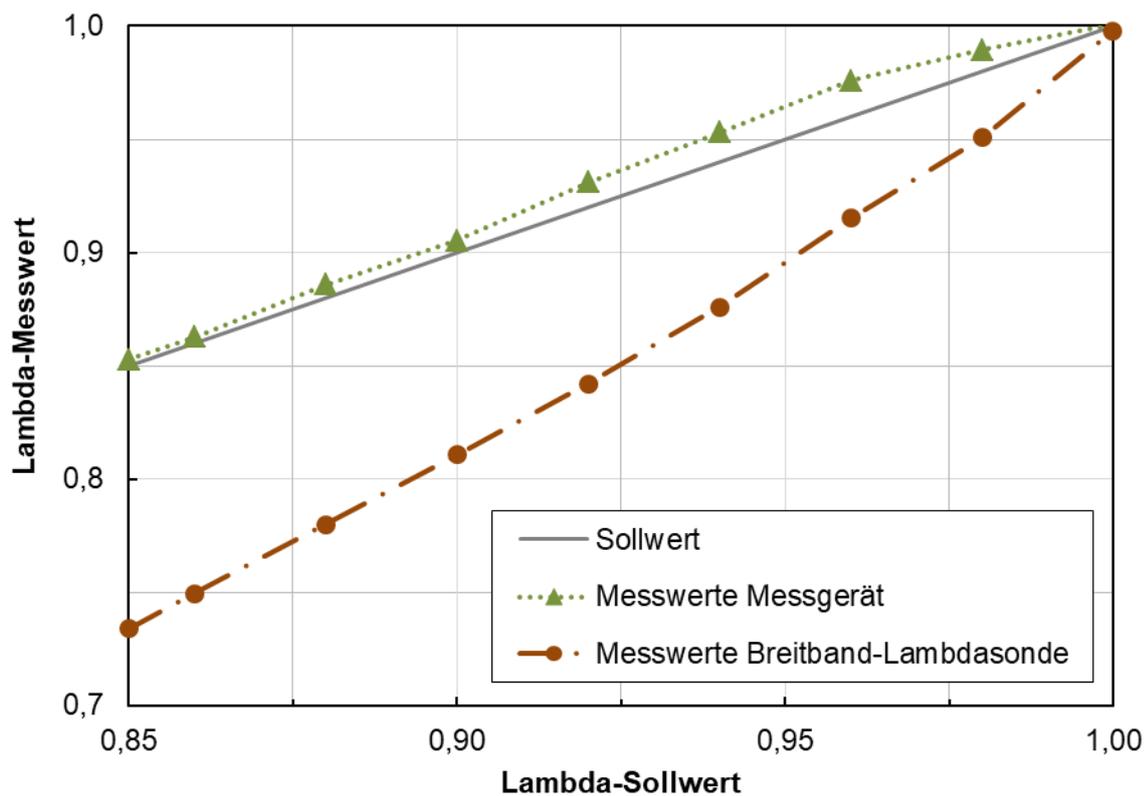


Abbildung 3-31: Messergebnisse des Lambdawertes, Vergleich Breitbandlambdasonde und Messgerät

4. Erprobung des Messgerätes am Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage

Nach erfolgreicher Erprobung des Messgerätes an der Brennersuchsanlage des BFIs wurde es an einem direkt beheizten, unterstöchiometrisch betriebenen Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage über einen Zeitraum von rd. sechs Monaten betrieblich erprobt (siehe Kapitel 2, vgl. Abbildung 2-3).

Zu Beginn der betrieblichen Erprobung wurden in jeder Zone geeignete Probennahmesonden installiert. Die Sonden müssen über einen längeren Zeitraum der reduzierenden Ofenatmosphäre, Temperaturwerten von bis zu 1.350 °C und diskontinuierlichen Schwingungen durch den Bandtransport standhalten. Metallische Probennahmesonden kommen unter den genannten Bedingungen an ihre Belastungsgrenzen. Es wurde eine neue Sonde entwickelt. Um die neue Sonde in der Ofenausmauerung gegen mechanische Beanspruchung aufgrund der thermischen Ausdehnung der Ofenausmauerung zu schützen, wurde die Sonde in diesem Bereich metallisch und anschließend keramisch ausgeführt. Das metallische Führungsrohr besteht aus Edelstahl (Werkstoff: 1.4571) und das keramische Probennahmerohr aus Alsint 99.7 (Werkstoff: 99,7 % Al₂O₃ Rest im Wesentlichen MgO und SiO₂) und ist bis 1.800 °C in reduzierenden Atmosphären einsetzbar. Die beiden Rohre wurden mit einem Keramikkleber aus Thermoguss 2000

(Werkstoff: anorganische Klebstoff- und Einbettmasse), der bis 1.090 °C einsetzbar ist, verklebt. Das metallische Rohr wurde am Ende mit einer Edelstahl-Swagelok-Verbindung gasdicht verbunden.

In **Abbildung 4-1** sind die entwickelten Probennahmesonden vor dem Einbau fotografisch und in **Abbildung 4-2** im eingebauten Zustand mit keramischem Führungsrohr im Ofen dargestellt.

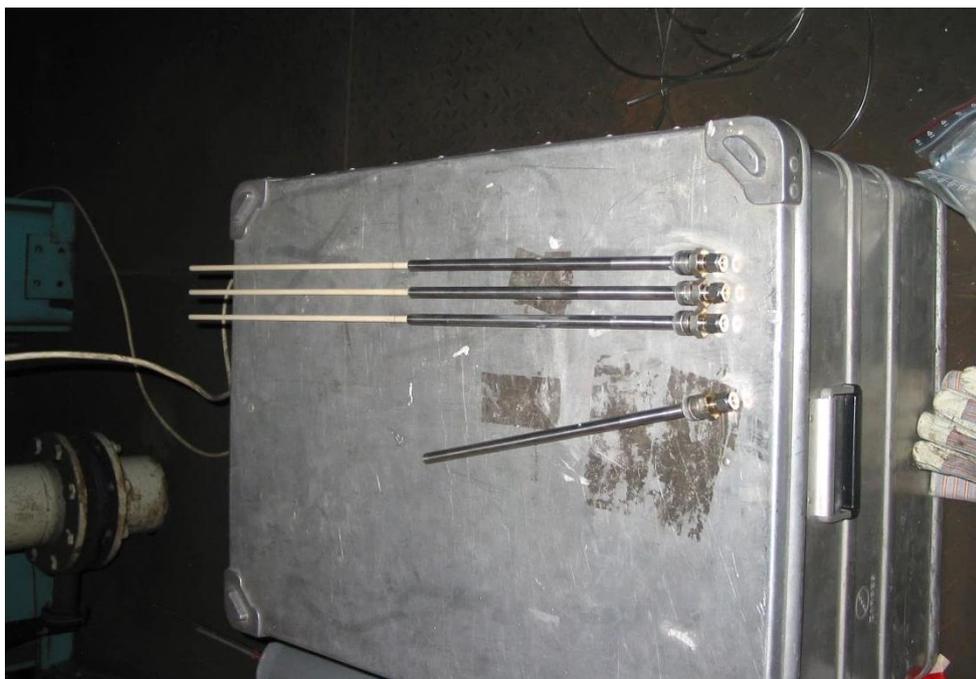


Abbildung 4-1: Probennahmesonden in fotografischer Ansicht vor dem Einbau (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

Das Führungsrohr hat einen Durchmesser von rd. 3,5 cm und eine Länge im Ofen von ca. 14,5 cm. Im eingebauten Zustand ragt die Spitze der Probennahmesonde rd. 2,5 cm aus dem Führungsrohr heraus.

Die Probennahmesonden wurden in allen vier Zonen rd. 25 cm oberhalb des Bandes installiert. Je nach Bandbreite beträgt der Abstand zwischen der Öffnung der Probennahmesonde und der Bandkante rd. 17 – 63 cm (Bandbreite rd. 600 – 1.520 mm). In **Abbildung 4-3** ist beispielhaft eine Probennahmesonde außen am Ofen im eingebauten Zustand mit Verrohrung fotografisch dargestellt. Ein Absperrhahn ermöglicht die Trennung der Heißgasprobennahme und die gezielte Überprüfung jeder Probennahmeposition auf Funktion und Dichtheit der Probennahmeleitungen. Den Probennahmesonden sind zum Schutz der folgenden Messinstrumente ein Kondensatabscheider und ein Staubfilter direkt nachgeschaltet. Anschließend wird das zu messende Probengas aus dem Ofen über Probennahmeleitungen zu den Analysatoren bzw. dem Messgerät gepumpt.



Abbildung 4-2: Fotografische Ansicht der eingebauten Probennahmesonde mit keramischem Führungsrohr im Ofen (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))



Abbildung 4-3: Fotografische Ansicht einer Probennahmemessstelle mit eingebauter Probennahmesonde am Vorwärmofen (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

Der Versuchsaufbau mit Messgerät, Analysatoren, Messwerterfassung und Umschalt-einheit mit Absaugvorrichtung ist in **Abbildung 4-4** fotografisch dargestellt.



Abbildung 4-4: Fotografische Ansicht des neuen Messgerätes mit Analysenturm, Messwerterfassung, Umschalteinheit mit Absaugvorrichtung (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011))

Über eine Umschalteinheit wurde die jeweilige Heißgasprobe aus der Ofenzone zum Messgerät geleitet. Mit Hilfe eines Ausgabesignals der Umschalteinheit erfolgt die Zuordnung der Heißgasprobe zu den entsprechenden Ofenzonen. In **Abbildung 4-5** ist die Einbindung des Messgerätes am Vorwärmofen vereinfacht dargestellt. Das Ausgangssignal des Messgerätes, entsprechend dem jeweiligen Lambdawert in der Zone a - d, wurde dem Ofenführungssystem/Anlagenfahrer als Entscheidungshilfe zur Verfügung gestellt. Der Lambdawert in den jeweiligen Ofenzonen wurde durch Veränderung der Klappenstellung von Brenngas und/oder -luft angepasst. Jede Zone ist mit einer eigenen Brenngas-/Luftregelung und jeweiligen Klappen für Brenngas und Brennluft ausgestattet.

In **Abbildung 4-6** sind beispielhaft die Messergebnisse des Messgerätes und der Analysensysteme dargestellt. Es sind der ermittelte Lambdawert, die CO- sowie H₂-Konzentrationswerte und der aus den CO- und H₂-Konzentrationswerten berechnete Lambdawert beispielhaft über die Zeit von fünf Tagen aufgetragen. Das Messgerät zeigt kontinuierlich einen leicht niedrigeren Lambdawert als der aus den CO- und H₂-Werten berechnete Wert an. Da der Vorwärmofen mit Erdgas direkt beheizt wird und geringe Mengen von unverbrannten Kohlenwasserstoffverbindungen in der Heißgasatmosphäre vorhanden sind, war diese leichte Abweichung nachvollziehbar und zeigt, dass der tatsächliche Lambdawert in der Ofenzone mit dem Messgerät gut ermittelt wurde.

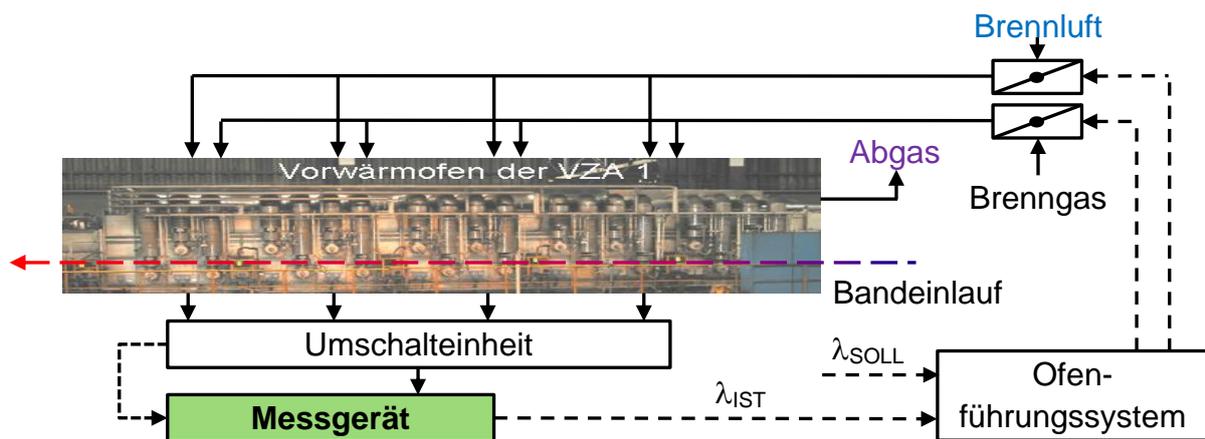


Abbildung 4-5: Vereinfachte Darstellung der Einbindung des Messgerätes am Vorwärmofen der Feuerverzinkungsanlage

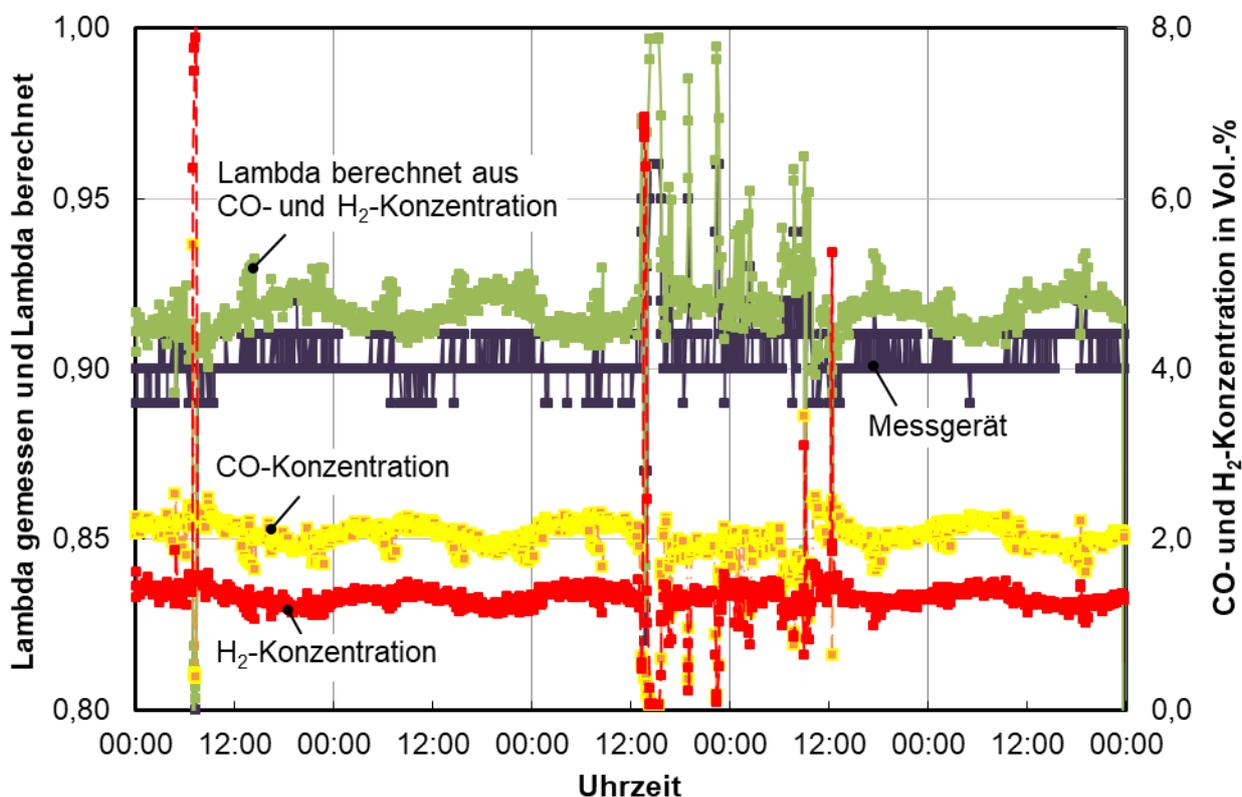


Abbildung 4-6: Messergebnisse des Lambdawertes, der CO- und H₂-Konzentrationswerte sowie des daraus berechneten Lambdawertes in der Zone b

Das Ausgangssignal des Messgerätes für den Lambdawert wurde auf Wunsch des Anlagenbetreibers auf die zweite Nachkommastelle gerundet. Daher gibt es keinen zeitlich kontinuierlichen Messwert. Die Abweichung beträgt im Mittel 1,6 %.

Das Messgerät hat sich bei der Langzeiterprobung über einen Zeitraum von rd. sechs Monaten als zuverlässig und robust gegenüber Erschütterungen, Temperaturverände-

rungen sowie einem aufgetretenen Stromausfall gezeigt. Die Ausgangssignale sind genau und langzeitstabil, auch die Umschalteneinheit funktioniert einwandfrei. Das Messgerät hat sich im praktischen Betrieb gut bewährt.

Am Vorwärmofen der Feuerverzinkungsanlage wurden zusätzliche Betriebsmessungen zum Nachweis der Erdgaseinsparung durch Anhebung des understöchiometrischen Lambdawertes durchgeführt (Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; u.a. (2011)). Der Lambdawert in den Zonen a - d des Vorwärmofens wurde hierzu stufenweise von 0,91 auf 0,98 angehoben. Die übrigen Betriebsparameter (z.B. Bandgeschwindigkeit, -abmessung, -material, Temperaturregelung und Gasqualität) des Vorwärmofens blieben konstant. Der Gesamtbrenngasvolumenstrom, der Durchsatz und die Erdgaseinsparung sind in **Abbildung 4-7** dargestellt. Durch die Anhebung von $\lambda = 0,91$ auf $\lambda = 0,93$ konnte eine Einsparung von 1,1 % festgestellt werden. Eine weitere Anhebung auf $\lambda = 0,96$ ergab in Bezug zu $\lambda = 0,93$ eine Einsparung von 2,36 %. Im Vergleich $\lambda = 0,96$ und $\lambda = 0,98$ wurden 0,7 % Erdgas eingespart. Insgesamt konnte durch die Anhebung des Lambdawertes von 0,91 auf 0,98 rd. 4 % Erdgas eingespart werden. Das entspräche einer Einsparung von rd. 107.000 €/a (EG-Verbrauch: 1.300 m³/h, Betriebszeit: 8.300 h/a, Heizwert: 36 MJ/m³, EG-Preis: 6,9 €/GJ). Die CO₂-Einsparung betrüge rd. 1 Mio kg/a. Wäre die Erdgaseinsparung nur 0,5 % im Jahr, so betrüge die Amortisationszeit für das Messgerät rd. ein Jahr.

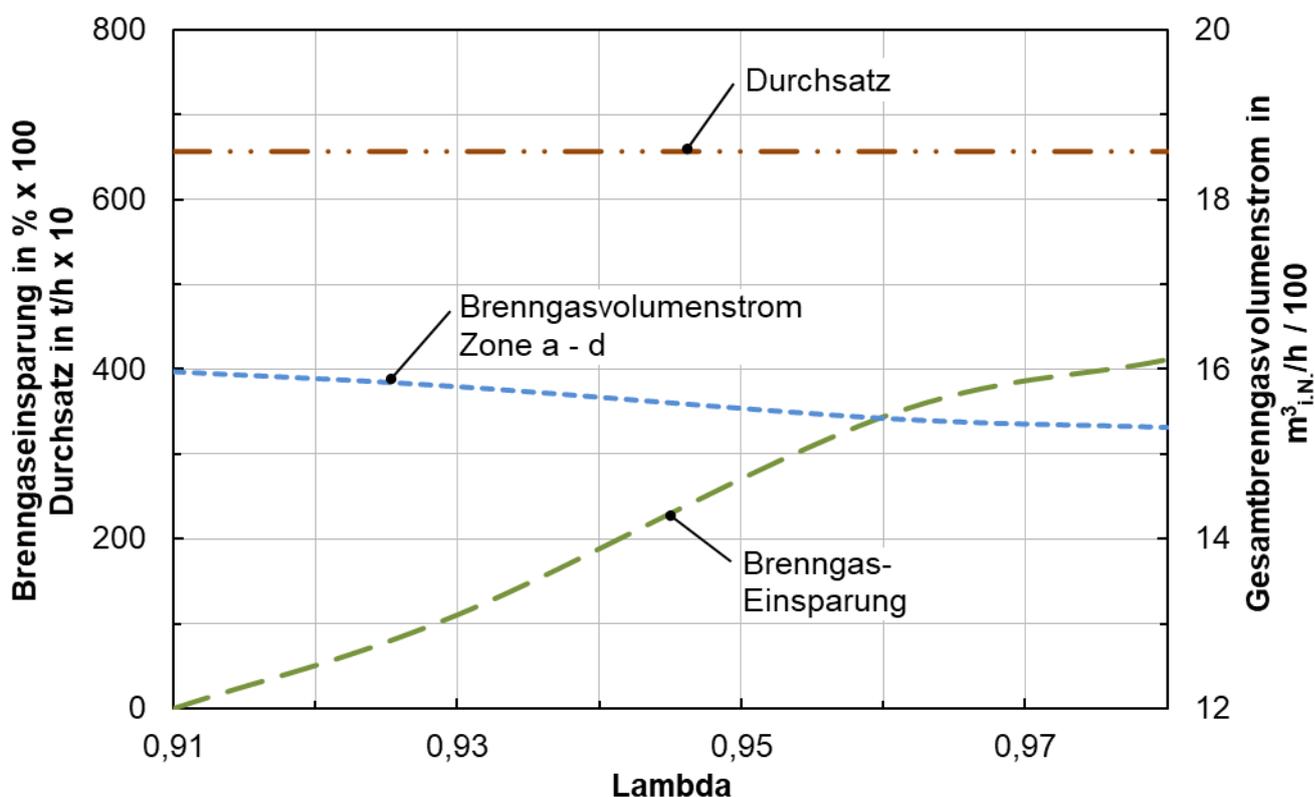


Abbildung 4-7: Erdgaseinsparung bei Erhöhung des Lambdawertes im Vorwärmofen

5. Weitere mögliche Einsatzgebiete des Messgerätes

Das Messgerät wurde zur Erfassung des unterstöchiometrischen Lambdawerts von Gasfeuerungen entwickelt, speziell für Erdgase. Es kann, wie beschrieben, in Wärm- und Wärmebehandlungsprozessen der eisenverarbeitenden Industrie zuverlässig eingesetzt werden.

Ein weiteres Einsatzgebiet sind erdgasbetriebene Brennöfen in der Ziegelindustrie. Das Brennen der Ziegel in einer unterstöchiometrischen Atmosphäre verändert die Oxidationsstufe des Eisens (Fe_2O_3 in FeO) und führt bei den tonhaltigen Ziegeln zu einem Farbwechsel. Des Weiteren wird die Viskosität des FeO in der Schmelzphase verringert, was zu einer Verbesserung der Produktqualität führt (Hauck, D.; Hilker, E.; Ruppik, M., (1992)).

In der Glasindustrie wird ebenfalls Erdgas als Brennstoff eingesetzt. Der Einfluss einer unterstöchiometrischen Atmosphäre auf die Produktqualität ist auch hier entscheidend. Ein Beispiel: Je reduzierender die Ofenatmosphäre ist, desto schneller läuft die Reaktion von $\text{SO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ ab und eine unerwünschte Blasenbildung an der Schmelzoberfläche wird vermieden (Jebsen-Marwedel, H.; Brückner, R., (2011)). Durch den Einsatz des Messgerätes könnte die Ofenatmosphäre zuverlässig überwacht werden.

Die eingesetzten Brennstoffe in der chemischen/petrochemischen Industrie sind in ihrer Zusammensetzung vielfältig. Daher ist mit einer größeren Bandbreite in der Abgaszusammensetzung zu rechnen. Die anfallenden Schwachgase sind H_2 - sowie CO -haltig und können zur weiteren thermischen Nutzung eingesetzt werden (Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M., (2015)). Zur effizienteren Nutzung der Schwachgase kann das Messgerät einen Beitrag leisten.

Die Erzeugung von Schutzgas mittels Gasmotoren-Abgas für Glühöfen, z.B. in der Aluminiumindustrie, kann mit Hilfe des Messgerätes überwacht werden. Abgase der Gasmotoren, die ursprünglich für die Notstromversorgung vorgesehen waren, werden katalytisch unterstützt aufbereitet, um den Restsauerstoffgehalt zuverlässig zu beseitigen (Fotouki, N.; Jung, G., (1990)). Anschließend werden die Abgase in den Öfen eingesetzt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Messgerät zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawerts u.a. zur Anwendung in Wärm- und Wärmebehandlungsöfen entwickelt, gebaut und getestet. An einem Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage wurde es erfolgreich betrieblich erprobt. Es wurden die folgenden Aufgaben bearbeitet.

Um die Anforderungen an das Messgerät zu ermitteln, wurden Betriebsmessungen beispielhaft an einem Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage durchgeführt. Es wurde

in den unterstöchiometrischen Verbrennungszonen in Nutzgutnähe gemessen und zeitgleich wurden Betriebsdaten mit aufgenommen. Die Messergebnisse ergaben u.a. CO- und H₂-Konzentrationswerte bis zu 3,4 Vol.-% und minimale Lambdawerte von 0,87. Die Temperaturwerte in den Zonen lagen bei rd. 1.200 °C. Die ermittelten Lambdawerte mittels Volumenstrommessung von Brenngas und Brennluft hatten eine Abweichung von den lokal ermittelten Messwerten. Absolutwerte und Schwankungsbreiten der lokalen Messwerte in den Zonen sind niedriger. Des Weiteren lieferten die Randbedingungen vor Ort zusätzliche Hinweise auf Anforderungen an das Messgerät. Die wichtigsten sind:

- zuverlässige Ermittlung des Lambdawertes
- hohe Genauigkeit (Messfehler kleiner 2 %) und geringe Ansprechzeit ($T_{90\text{-Zeit}} \leq 15 \text{ s}$)
- robuste Bauweise als 19-Zoll-Standardeinheit

Es wurden Berechnungsgleichungen zur Ermittlung des unterstöchiometrischen Lambdawerts auf Basis der am Messgerät notwendigerweise vorliegenden Werte entwickelt. Die benötigten Werte sind:

- Zusammensetzung des eingesetzten Erdgases in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone
- Temperatur in der unterstöchiometrischen Verbrennungszone
- Temperatur des Probengaskühlers vor dem Messgerät
- Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis im Messgerät
- Gasdruck der Heißgasprobe in der Leitung im Messgerät
- Sauerstoffkonzentration im Abgas des Messgerätes

Im Messgerät findet eine katalytisch unterstützte Verbrennung statt. Es wurden unterschiedliche Katalysatoren ausgewählt und im Hinblick auf Umsatz der unverbrannten Gasbestandteile in der zu messenden Heißgasprobe bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen untersucht. Es konnte ein geeigneter Katalysator, basierend auf Aluminiumoxid und Palladium, mit Umsatzraten von bis zu 99,7 % ermittelt werden. Die optimale Betriebstemperatur des Katalysators beträgt rd. 200 °C. Des Weiteren wurde eine Misch- und Reaktionskammer für das Messgerät zur optimalen Vermischung, Beheizung und Verbrennung der Heißgasprobe mit Brennluft entwickelt, gebaut und erfolgreich getestet. In diesem Zusammenhang wurde ein Patent angemeldet und 2017 die Urkunde vom Patentamt ausgestellt.

Vorabberechnungen und Untersuchungen haben ergeben, dass die Aufheizzeit des Messgerätes rd. 12 min beträgt und dass das Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis 0,45 (70 l/h Brennluft und 155 l/h Heißgasprobe) betragen sollte. Der Eingangsgasdruck wurde auf 150 mbar festgelegt.

Das gebaute Messgerät wurde im Labor untersucht und optimiert. Des Weiteren wurden Einflüsse auf die Messgenauigkeit bewertet. Die wichtigsten Erkenntnisse waren:

- Einbau von Druckreglern mit einer Membran, da diese bei Temperaturveränderungen den Druck präziser regeln als Druckregler mit einer Metallfeder
- Aufteilung des Messgerätes auf zwei 19 Zoll-Einheiten, um die elektronischen Bauteile vor zu hoher Temperatur, verursacht durch die Beheizung der Misch- und Reaktionskammer, zu schützen
- mit Hilfe der Messergebnisse der Untersuchungen konnte ein Messfehler im Labor von kleiner 1 % und eine $T_{90\text{-Zeit}}$ von rd. 15 s bestimmt werden
- den größten Einfluss auf die Messgenauigkeit haben Veränderungen im Brennluft-/Heißgasprobenvolumenstromverhältnis und Sauerstoff in der zu messenden Heißgasprobe durch Leckagen

Zur Vorbereitung des Messgerätes auf den betrieblichen Einsatz wurde es an einer Brennersuchsanlage betriebsnah getestet. Schnelle Veränderungen der Lambdawerte von 0,8 bis 1 konnten zeitnah und zuverlässig ausgeregelt werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass der Einsatz von Membranpumpen zur Heißgasprobennahme zu vermeiden ist, da sie zu große Druckschwankungen verursachen. Die Messgenauigkeit wird negativ beeinträchtigt. Drehschieberpumpen sind besser geeignet.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurde untersucht, ob vergleichbare Messsysteme auf dem Markt verfügbar sind. Sogenannte Breitbandlambdasonden basieren auf einem anderen Messprinzip als das entwickelte Messgerät und können den unterstöchiometrischen Lambdawert ermitteln. Es wurden vergleichende Messungen durchgeführt. Das entwickelte Messgerät liefert um bis zu einer Zehnerpotenz genauere Messergebnisse.

Abschließend wurde das Messgerät über einen Zeitraum von rd. sechs Monaten an einem unterstöchiometrisch betriebenen Vorwärmofen einer Feuerverzinkungsanlage betrieblich erprobt. Die extremen Betriebsbedingungen an der Anlage erforderten die Entwicklung einer Probennahmesonde. Diese besteht aus einem metallischen Führungsrohr und einem keramischen Probennahmerohr. Die Heißgasprobennahme erfolgte in den vier geregelten Ofenzonen über eine installierte Umschalteneinheit. Die ermittelten Lambdawerte der vier Ofenzonen wurden dem Ofenführungssystem/Anlagenfahrer als Entscheidungshilfe zur Verfügung gestellt. Das Messgerät hat sich bei der Langzeiterprobung gut bewährt und konnte alle Anforderungen erfüllen.

In einer zusätzlichen Messkampagne wurde das Erdgaseinsparpotenzial am Vorwärmofen der Feuerverzinkungsanlage durch Anhebung des unterstöchiometrischen Lambdawertes mittels Betriebsmessungen ermittelt. Der Lambdawert wurde hierzu in den vier Ofenzonen stufenweise von 0,91 auf 0,98 angehoben. Es konnte ein Erdgaseinsparpo-

tenzial von rd. 4 % nachgewiesen werden. Die Amortisationszeit für das Messgerät beträgt bei einer jährlichen Erdgaseinsparung von 0,5 % rd. ein Jahr.

Das Messgerät wurde zur Ermittlung der Lambdawerte von unterstöchiometrischen Erdgasverbrennungen erfolgreich entwickelt. Es besteht dennoch weiteres Entwicklungspotenzial. An vielen Feuerungsanlagen finden unter- und überstöchiometrische Verbrennungsprozesse statt. Durch die Erweiterung des Messbereichs auf den überstöchiometrischen Lambdabereich könnten mit Hilfe einer intelligenten Umschalteinheit alle Zonen mit dem Messgerät optimal eingestellt werden. An den Feuerungsanlagen vorhandene teure Analytoren könnten auf ein Minimum reduziert werden.

Wärmöfen in der Eisen- und Stahlindustrie werden mit einem Brenngasgemisch aus Erd- und Prozessgasen (Gicht-, Koksofen- und Konvertergas) betrieben. Hier könnte das Messgerät durch entsprechende Modifikationen, in Ergänzung der z.T. vorhandenen Messtechnik zur Bestimmung von Veränderungen in der Brenngasqualität, eingesetzt werden. Die vorgegebene Heißgasatmosphärenzusammensetzung in den Öfen könnte präziser eingestellt werden.

Ein zukünftiger Einsatz eines modifizierten Messgerätes in Öl- oder Kohlefeuerungen wäre theoretisch möglich. Beispielsweise erfordert die Low-NO_x-Feuerung im Strahlraum eines Kessels eine unterstöchiometrische Verbrennung. Diese könnte mit Hilfe des Messgerätes überwacht werden. Allerdings müsste vorab untersucht werden, ob die Heißgasatmosphäre in den Feuerungsprozessen Katalysatorgifte enthält. Staub und Schwefelverbindungen müssten bei der Probennahme entfernt werden.

7. Literaturverzeichnis

- Beneke, F.; Nacke, B.; Pfeifer, H., (2012): Handbook of Thermoprocessing Technologies, Vulkan Verlag, S. 2
- Bittner, H.-G.; Weber, H., (1992): Schutzgasfreie Schnellerwärmung mit einem neuen Rollenverfahren. Gaswärme International 41 Nr. 12, S. 545/550
- Brandes, E.; Möller, W., (2003): Sicherheitstechnische Kenngrößen, Band 1: Brennbare Flüssigkeiten und Gase, S. 270 u. 486
- Bröckerhoff, P.; Emonts, B., (1997): Entwicklung und Untersuchung eines katalytischen Strahlungsbrenners zur schadstoffarmen Verbrennung von Erdgas. Gaswärme International 46, Nr. 4/5, S. 243-251
- Brunklaus, J. H.; Stepanek, F. S., (1994): Industrieöfen Bau und Betrieb, Vulkan Verlag, S. 478 ff, 740
- Brunklaus, J. H.; Stepanek, F.J., (1986): Industrieöfen - Bau und Betrieb - , 5. Auflage, Vulkanverlag Essen, S. 475 ff
- Charakteristische Merkmale 095, (2006): Schmelztauchveredeltes Band und Blech, Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.)
- Chmielowski, M., (2005): Modellierung der unter- und oberseitigen Wärmeübertragung an plattenförmiges Gut in Rollenöfen, Dissertation, Otto von Guericke Universität Magdeburg
- Davy, H., (1840): Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, the collected works of Sir Humphrey Davy (j. Davy ed.), Vol. 6, (1840), Smith Elder and Co., Cornhill London, S. 81-888
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), (2016): MAK- und BAT-Werte-Liste 2016, Mitteilung 52, Wiley-VCH Verlag, S. 100
- DIN 19226 Teil1, (1994): Regelungstechnik und Steuerungstechnik; Begriffe und Benennungen
- DIN EN 10052, (1993): Vocabulary of heat treatment terms for ferrous products
- DIN EN 60584-1, (2014): Thermoelemente - Teil 1: Thermospannungen und Grenzabweichungen. Beuth Verlag
- DIN EN 60738-1, (2010): Direkt geheizte temperaturabhängige Widerstände mit positivem Temperaturkoeffizienten - Teil 1: Fachgrundspezifikation. Beuth Verlag
- DIN EN ISO 5167-1/A1, (2003): Durchflussmessung von Fluiden mit Drosselgeräten in voll durchströmten Leitungen mit Kreisquerschnitt - Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Anforderungen. Beuth Verlag
- Fischedick, M.; Görner, K.; Thomeczek, M., (2015): CO₂: Abtrennung, Speicherung, Nutzung, Springer-Verlag, S. 242
- Fotouki, N.; Jung, G., (1990): Verwendung von Gasmotoren-Abgas als Schutzgas in Glühöfen der Aluminiumindustrie. Gaswärme International 39, Nr. 8, S. 351/353
- GESTIS-Stoffdatenbank, (2015): (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)), [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0) (28.02.2015)

- Greb, E.; Kemper, A; Quinzler, G, (1980): Umwelt: Chemie, Ernst Klett Verlag, S. 39
- Gruber, A.; Biedermann, F.; von Roon, S., (2015): Industrielles Power-to-Heat Potenzial, 9. Internationale Energiewirtschaftstagung an der TU Wien, Vienna, Austria
- Günther, R., (1984): Verbrennung und Feuerung, Springer-Verlag, S. 18 ff, 47 ff
- Hauck, D.; Hilker, E.; Ruppik, M., (1992): Zum Einfluss der Brennraumatmosphäre auf Ziegeleigenschaften, Institut für Ziegelforschung Jahrbuch 1992, S. 16 - 30
- Hemann, P.; Kosmalla, K., (1996): Optimierung des Energieverbrauchs und Verringerung der Schadstoffemissionen an Glasschmelzwannen, Gaswärme International 45, Heft 7/8, S. 329 - 334
- Holzapfel, K.-U., (2000): Einfluss der Transportrolle auf den Wärmeübergang in Rollenöfen, Dissertation, Otto von Guericke Universität Magdeburg
- Hüttebräucker, K. F.; Litzke, H.; Rudolph, W. u.a., (1994): Die neue Feuerverzinkungsanlage der Krupp Hoesch Stahl AG in Bochum, Stahl und Eisen, Nr. 114, H. & S. 193 – 200
- Jebsen-Marwedel. H.; Brückner, R., (2011): Glastechnische Fabrikationsfehler, Springer-Verlag, S. 233 - 234
- Kollenberg, W. (Hrsg.), (2009): Technische Keramik (Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik), Vulkan-Verlag GmbH, S. 53 ff, 124
- Kühn, F. (Hrsg.), (2017): Handbuch Schutz- und Reaktionsgastechnik, Vulkan Verlag, S. 334 ff, 364 ff
- Kunert, M.; Kaltenmaier, A.; Dörr, H.; Senner, J.; Burmeister, F.; Feldpausch-Jägers, S.; Leicher, J.; Giese, A.; Werschy, M.; Franke, S., (2014): Vorstudie zur Untersuchung des Einflusses von dauerhaft wechselnden Wobbe-Indizes von H- Gasen auf häusliche und industrielle Gasanwendungstechnologien mit Fokus auf die derzeit betriebenen Technologien, Abschlussbericht, DVGW-Forschungsprojekt G 1/03/12
- Läpple, V., (2006): Wärmebehandlung des Stahls, Verlag Europa-Lehrmittel, S. 140
- Leicher, J.; Giese, A.; Naendorf, B.; Roemer, S.; Kronenberger, M.; Albus, R.; Görner, K., (2016): Auswirkungen der L -/H-Gas Marktraumumstellung auf die Thermoprozesstechnik. Gaswärme International Nr. 4, S. 65 - 71
- Maaß, P.; Peißker, P., (1993): Handbuch Feuerverzinken, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- Merkblatt 229, (2004): Beschichten von oberflächenveredeltem Stahlblech, Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.)
- Merkblatt 236, (2009): Wärmebehandlung von Stahl – Randschichthärten, Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.)
- Mithaleshwar, Y.; Sanat, B.; Micheie, T., (2014): Most Modern Hot Rolled Coil Galvanizing Line With Turboflo~ Piekling, IRON & STEEL REVIEW, Vol. 58 NO.4, S. 121 -126
- Reschetilowski, W., (2015): Einführung in die Heterogene Katalyse, Springer-Verlag, S. 47 - 48
- Robert Bosch GmbH (Hrsg.), (2011): Kraftfahrtechnisches Taschenbuch. 27. Auflage, Vieweg +Teubner, S. 481 ff., 559 ff.

- Sokolova, I., (2004): Einfluss der Transportrollen auf die Guterwärmung in Rollenöfen, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg
- Specht, E.; Chmielowski, M., (2003): Einfluss der Transportrollen auf den Wärmeübergang in Rollenöfen. GASWÄRME Int. 52, S. 451-455.
- Specht, E., (2014): Wärme- und Stoffübergang in der Thermoprozesstechnik, Vulkan Verlag, S. 5
- Stranzinger, B.; Bender, W., (2004): Neues Verfahren zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre an understöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen, Schlussbericht, AiF-Förderkennzeichen: 13317 N/1
- Stranzinger, B.; Giese, R.; Mintus, F.; Bender, W.; Gosemann, D.; Drodowsky, U., (2011): Senkung von Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß an Wärmöfen mit understöchiometrischer Heißgas-Atmosphäre durch ein innovatives Ofenführungskonzept mit kontinuierlichem Ausbrand-Messsystem (OFUSTÖ), Schlussbericht, BMWi-Förderkennzeichen: 0327380
- Stranzinger, B.; Kotzich, S., (2012): Steigerung der Energieeffizienz an Prozessfeuerungen durch erweitertes universelles Brenngas-Messgerät, Schlussbericht, AiF-Förderkennzeichen: 16155 N/1
- Stranzinger, B.; Metz, S., (2000): Neues Verfahren zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung der Heißgasatmosphäre an understöchiometrisch betriebenen Wärmebehandlungsöfen, Schlussbericht, AiF-Förderkennzeichen: 11721 N/1
- Stranzinger, B.; Thülig, R., (2017): Vorrichtung zur Oxidation der oxidierbaren Anteile einer Brenngasprobe zur Qualitätsbestimmung des Brenngases, Patent, DE 10 2011 106 373 84, 2017.02.09.
- Technische Regel – Arbeitsblatt, DVGW G 206 (A), (2013): DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V. (Hrsg.), S. 28
- Thomä, M., (2016): Presse-Information, Bosch-Lambdasonde: Der Kontrolleur im Abgasstrang wird 40, Pressebild: 1-AA-22297, <http://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/bosch-lambdasonde-der-kontrolleur-im-abgasstrang-wird-40-44894.html>, (04.03.2017)
- Tschapowetz, E., (2010): Höchstleistung für Energietechnik, stahl und eisen, Special: Industrieöfen, S. 2
- VDI-Wärmeatlas, (2006): Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) (Hrsg.), Springer- Verlag Berlin Heidelberg, Laf, Lab
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.), (2002): Stahlfibel, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, S. 125
- Vogel, A.; Baier, G.; Weber, H., (1995): ZrO₂-Gassensoren und ihre Anwendung, Technisches Messen 62 (4), S. 136 - 144
- Weissohn, K. H., (1982): Messen und Regeln von Ofenatmosphären bei der Wärmebehandlung unter Einsatz von Sauerstoffmeßzellen. Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung, Vol. 20, Nr. 9, S. 636/638
- Weissohn, K. H., (1998): Der Sauerstoffpartialdruck – Hilfsgröße zur Regelung von Wärmebehandlungsatmosphären, Gaswärme International 47, Heft 9, S. 447 - 455

- Wendt, P.; Zwickel, G.; Witke, H., (2015): The world's first batch annealing plant with fully automatic crane operation ensures optimal use of energy, MPT International 3/2015, S. 136 - 141
- Wiedermann, H.-M.; Raff, L.; Noack, R., (1984): Beheizte Zirkondioxid-Sonde für stöchiometrische und magere Luft-Kraftstoff-Gemische, Bosch Techn. Berichte 7 (5), S. 210 - 219
- Wiegand, G., (1995): Industrielle Gasanalyse, C) Wärmeleitfähigkeitsverfahren, Technisch Messen 62, S. 352 - 355
- Wiegand, G.; Marx, W. R., (1995): Industrielle Gasanalyse, B) Paramagnetische Verfahren, Technisch Messen 62, S. 31 - 37
- Yanik, R., (2016): Einfluss der Glühatmosfera auf die Grenzschichtausbildung von schmelztauchbeschichtetem Galvannealed-Feinblech, Dissertation, RWTH-Aachen, Aachen

Im Rahmen dieser Arbeit erschienene Fachartikel, Konferenzvorträge und Publikationen:

Stranzinger, B.; Sucker, D., (2001): Neuartige schnelle Ausregelung von Brenngas-Qualitätsschwankungen sowie unterstöchiometrischer Heißgasatmosphären industrieller Thermoprozessanlagen, 20. Deutscher Flammentag, VDI-Berichte, Nr. 1629

Stranzinger, B., (2004): Vorstellung von BFI-Arbeitsgebieten im Bereich der "Wärme-, Feuerungs- und Gastechnik" für Feuerverzinkungsanlagen, Kaltwalzausschuss, Arbeitskreis Feuerverzinken

VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (Hrsg.), (2003/2004): Atmosphärenregelung in unterstöchiometrischen Heißgasen, BFI-Tätigkeitsbericht, S. 39

VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (Hrsg.), (2005/2006): Höhere Oberflächenqualität durch Einhaltung einer definierten reduzierenden Atmosphäre, BFI-Tätigkeitsbericht, S. 65 – 66

Stranzinger, B.; Jelali, M.; Müller, T., (2007): Hohe Oberflächengüte bei der Bandverzinkung durch verbesserte Atmosphären- und Temperaturregelung in Wärmebehandlungsöfen, BFI-Kolloquium

Stranzinger, B., (2009): Optimierung des Einsatzes von Erd- und Prozessgasen, BDG-Ausschuss für Stahlguss

VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (Hrsg.), (2009/2010): Senkung von Energieverbrauch und CO₂-Ausstoß an Wärmeföfen mit unterstöchiometrischer Heißgas-Atmosphäre durch ein innovatives Ofenführungskonzept mit kontinuierlichem Ausbrandmesssystem, BFI-Tätigkeitsbericht, S. 56 - 57

Anhang

Ergänzende Informationen zum Messgerät

Angabe	Größe	Einheit	Hinweis
Betriebstemperatur	10 – 50	°C	Zum Schutz der elektronischen Bauteile darf die Temperatur im Messgerät 60 °C nicht überschreiten.
relative Feuchtigkeit im Jahresmittel	< 75	%	Zum Schutz aller Bauteile vor Korrosion.
Transport und Lagerbedingung	-25 bis +65	°C	
Stromanschluss	230 50	V Hz	
Stromaufnahme	max. 6,6	A	
Absicherung Zuleitung	16	A	
Eingangsdruck	max. 1,5	bar	
Ausgangssignal für den Lambdawert	4 - 20	mA	
Leistungsaufnahme	< 1.000	W	
Gewicht	rd. 10	kg	
Wartezeit nach längerem Stillstand	30	min	Nach einem längeren Stillstand muss der Katalysator wieder auf Betriebstemperatur gebracht werden.
gelegentlicher Stromausfall			Unkritisch, Gerät fährt in den betriebsbereiten Zustand wieder zurück.
zu untersuchendes Messgas			Da das Messgas in der Regel vor Eintritt in das Messgerät über einen Messgaskühler geführt wird, werden Staubpartikel weitestgehend zurückgehalten. Dennoch können Katalysatorgifte im Messgas verbleiben, die es zu vermeiden gilt, um die Messgenauigkeit und Lebensdauer nicht negativ zu beeinträchtigen.
Wartung			Trotz seiner robusten Ausführung sollte das Messgerät einmal im Jahr gewartet werden.

Einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit des Messgerätes hat das Durchflussverhältnis Z , welches für die Summe der Volumenströme von Heißgasprobe und Brennluft steht. Dieses Verhältnis wird durch die Kalibrierung des Messgerätes ermittelt. Dazu wird ein Prüfgas (PG) mit bekannter Zusammensetzung mit Hilfe des Katalysators umgesetzt/verbrannt und die Restsauerstoffkonzentration im Abgas mit der Lambda-Sonde gemessen.

Es ergibt sich mit der gemessenen Sauerstoffkonzentration im Abgas $\psi_{O_2, Ab, Kal}$ für das Durchflussverhältnis Z_{Kal} bei der Kalibrierung der folgende Zusammenhang:

$$Z_{Kal} = \frac{L_{min, PG} \cdot 0,21 \cdot (1 - \psi_{O_2, Ab, Kal}) + \psi_{O_2, Ab, Kal}}{(0,21 - \psi_{O_2, Ab, Kal})}$$

Der Mindestluftbedarf des Prüfgases lässt sich aus der Prüfgaszusammensetzung bestimmen.

$$L_{\min,PG} = \frac{\dot{n}_{L,\text{stöch}}}{\dot{n}_{PG}} = \left(a_{PG} + \frac{b_{PG}}{4} - \frac{e_{PG}}{2} \right) \cdot \frac{1}{0,21}$$

Das durch Kalibrierung bestimmte Durchflussverhältnis Z_{Kal} muss zur Berechnung des Luftverhältnisses der Anlage korrigiert werden, da vor allem die Lufttemperatur und die Temperatur des Probengases von den Kalibrierbedingungen abweichen können. Es wird vorausgesetzt, dass die Brenngaseigenschaften (Molmasse, Viskosität) weitestgehend mit denen des Prüfgases übereinstimmen. Bei der Wahl des Prüfgases und dessen Zusammensetzung ist dies zu berücksichtigen.

Der Volumenstrom eines Gases durch eine Blende lässt sich wie folgt ermitteln:

$$\dot{V} = \alpha \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}}$$

Der Molenstrom des Gases lässt sich mit dem idealen Gasgesetz berechnen, und es ergibt sich unter Einbeziehung des Volumenstroms:

$$\dot{n} = \frac{p \cdot \dot{V}}{R_m \cdot T} \quad \Rightarrow \quad \dot{n} = \frac{p}{R_m \cdot T} \cdot \alpha \cdot \varepsilon \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}}$$

Für das Durchflussverhältnis Z_{Kal} während der Kalibrierung lässt sich damit der folgende Zusammenhang herleiten:

$$Z_{Kal} = \frac{\dot{n}_{L,Kal}}{\dot{n}_{PG,Kal}} = \frac{\frac{p_{L,Kal}}{T_{L,Kal}} \cdot \alpha_{L,Kal} \cdot \varepsilon_{L,Kal} \cdot d_{L,Kal}^2 \cdot \sqrt{\frac{\Delta p_{L,Kal}}{\rho_{L,Kal}}}}{\frac{p_{PG,Kal}}{T_{PG,Kal}} \cdot \alpha_{PG,Kal} \cdot \varepsilon_{PG,Kal} \cdot d_{PG,Kal}^2 \cdot \sqrt{\frac{\Delta p_{PG,Kal}}{\rho_{PG,Kal}}}}$$

Für das Durchflussverhältnis gilt:

$$Z = Z_{Kal} \cdot \sqrt{\frac{T_{L,Kal}}{T_L}} \cdot \sqrt{\frac{T_{BG}}{T_{PG,Kal}}}$$

Die hierfür notwendigen Annahmen sind in der **Tabelle a** aufgelistet.

Tabelle a: Annahmen für die Kalibrierung des Durchflussverhältnisses Z_{Kal} am Messgerät

Luft	Brenngas/Prüfgas	notwendige Messwerte
$d_L = d_{L,Kal}$	$d_{BG} = d_{PG,Kal}$	T_L
$p_L \approx p_{L,Kal}$	$p_{BG} \approx p_{PG,Kal}$	$T_{L,Kal}$
$\alpha_L \approx \alpha_{L,Kal}$	$\alpha_{BG} \approx \alpha_{PG,Kal}$	T_{BG}
$\varepsilon_L \approx \varepsilon_{L,Kal}$	$\varepsilon_{BG} \approx \varepsilon_{PG,Kal}$	$T_{PG,Kal}$
$\Delta p_L \approx \Delta p_{L,Kal}$	$\Delta p_{BG} = \Delta p_{PG,Kal}$	
$\frac{\rho_L}{\rho_{L,Kal}} \approx \frac{T_{L,Kal}}{T_L}$	$\frac{\rho_{BG}}{\rho_{PG,Kal}} \approx \frac{T_{PG,Kal}}{T_{BG}}$	

Lebenslauf

Name: Bernhart Stranzinger
Anschrift: Zedernweg 18 b
41352 Korschenbroich
Geburtsdatum: 19.10.1971
Geburtsort: Wien
Staatsangehörigkeit: Österreich
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Schulische Ausbildung

August 1978 – Juli 1982 Grundschole Mühlenberg in Quickborn
August 1982 – Juli 1988 Realschole II in Quickborn
August 1988 – Juli 1992 Technisches Gymnasium in Hamburg,
Abitur 1992, Gesamtabschlussnote: gut

Studium

Oktober 1992 – Juli 1999 Technische Universität Hamburg-Harburg,
Studium der Verfahrenstechnik und
Chemietechnik,
Diplom 1999, Gesamtabschlussnote: gut

Beruflicher Werdegang

August 1999 – bis heute Angestellt bei der VDEh-
Betriebsforschungsinstitut GmbH
August 1999 – September 2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
in der Abteilung Feuerungs- und Gastechnik
September 2001 – September 2011 Stellvertretender Abteilungsleiter
in der Abteilung Feuerungs- und Gastechnik
September 2002 – September 2011 Projektgruppenleiter der Gastechnik
in der Abteilung Feuerungs- und Gastechnik
September 2011 – Dezember 2016 Abteilungsleiter der Abteilung
Gastechnik und Energiewirtschaft
Dezember 2016 – bis heute Abteilungsleiter der Abteilung
Energie-, Gas- und Industrieofentechnik

Korschenbroich, den 06.10.2017