

## Schnelltests zur Überprüfung der Funktion von Sauerstoffsonden in Aufkohlungsatmosphären

### Einführung

Beim Messen und Regeln von Gasaufkohlungsatmosphären kommen in der Mehrzahl der installierten Anlagen In-Situ-Sauerstoffsonden zum Einsatz. Aus dem SONDENSIGNAL, der Gaszusammensetzung (CO-Gehalt) und der Temperatur der Ofenatmosphäre wird dabei die für das Aufkohlen maßgebliche Kenngröße C-Pegel abgeleitet. In Abhängigkeit von der Abweichung zwischen Soll- und Istwert erfolgt entweder eine Zugabe von Kohlenwasserstoffen, wie Erdgas oder Propan, um den C-Pegel zu erhöhen, oder eine Zugabe von Luft, um den C-Pegel abzusenken.

Der ermittelte aktuelle Messwert bzw. genauer, der unter Annahme von Gasgleichgewichten berechnete Wert, wird typischerweise entweder über eine Folienprobe oder eine unabhängige Messung von z.B. CO<sub>2</sub>, CO und in manchen Fällen zusätzlich auch CH<sub>4</sub> überprüft und im Mess- und Regelgerät auf dem jeweiligen Arbeitspunkt über Offsets und/oder Faktoren abgeglichen. Dennoch kann es bei der Messung zu unerwarteten Abweichungen kommen, die durch unterschiedliche Einflüsse verursacht sein können.

Das vorliegende Papier soll dem Anwender eine Hilfestellung bieten, um bei Abweichungen auf einfache Weise festzustellen, welcher Fehler vermutlich vorliegt, und wie dieser ggf. abgestellt werden kann.

### Aufkohlungsreaktionen und Bezug zum Sauerstoffpartialdruck

Bei der Gasaufkohlung kommen im Wesentlichen drei unterschiedliche Aufkohlungsreaktionen zum Tragen, die parallel ablaufen.



Üblicherweise wird in der Praxis angestrebt, dass im Prozessgas möglichst nur geringe Anteile an Restmethan vorhanden sind. In diesem Fall spricht man dann von Gleichgewichtsaufkohlung. Dabei stehen die Gase CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O miteinander in einem über die Temperatur bestimmten Verhältnis. Dieses kann über das sogenannte Wassergasgleichgewicht berechnet werden.



In diesem Fall sind die Kohlenstoffaktivitäten aus der Boudouard Reaktion und der heterogenen Wassergasreaktion betragsmäßig gleich, und es ist damit möglich, dass aus der

Ermittlung der Kohlenstoffaktivität  $a_c$  aus jeder der beiden Reaktionen auf den wirksamen C-Pegel geschlossen werden kann.

Nach DIN 17 022 Teil 3 ergeben sich die Kohlenstoffaktivitäten zu:

$$\lg a_c = \lg \left( \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}} \right) + \frac{8817}{T} - 9,071 \quad (a_c \text{ aus Boudouard Reaktion})$$

$$\lg a_c = \lg \left( \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) + \frac{7100}{T} - 7,496 \quad (a_c \text{ aus het. Wassergasreaktion})$$

Die Partialdrücke sind in Bar, die Temperatur in Kelvin einzusetzen. Die Umrechnung der Aktivität in den C-Pegel kann dann über die nachstehende Formel vollzogen werden.

$$\lg a_c = \frac{2300}{T} - 2,21 + 0,15 \cdot CP + \lg CP$$

Aus den Oxidationsreaktionen von CO zu CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O und den damit gegebenen Gleichgewichten zu O<sub>2</sub> ergibt sich dann die Berechnung des C-Pegels über den Sauerstoffpartialdruck:

$$p_{O_2} = 10^c; c = \left( -\frac{16454}{T} + 2 \cdot \lg p_{CO} - 13,510 - 0,30 \cdot CP - 2 \cdot \lg CP \right)$$

## Funktionsweise

Eine Sauerstoffsonde (vgl. Bild 1) besteht vereinfacht aus einem geschlossenen Keramikrohr aus Zirkondioxid. Diese Funktionskeramik hat die Eigenschaft, dass sie für Sauerstoffionen durchlässig ist. Liegen an den beiden Seiten der Keramik unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke an, stellen sich an den beiden Seiten unterschiedliche elektrische Potentiale ein, die vom Messgerät über eine geeignete Kontaktierung als eine Spannung abgegriffen werden.

Will man den Sauerstoffpartialdruck einer Ofenatmosphäre messen, muss der Sauerstoffpartialdruck auf der sogenannten Referenzseite bekannt sein. Aus diesem Grund verwendet man typisch Umgebungsluft (20,9 % Sauerstoff), die in das Innere des Messrohres gepumpt wird. Zur Ermittlung benötigt man zusätzlich die Temperatur am Messpunkt der Keramik. Diese wird in vielen Fällen über ein innen liegendes Thermoelement erfasst. Bei Sonden ohne eingebautes Thermoelement wird üblicherweise die Ofentemperatur verwendet.

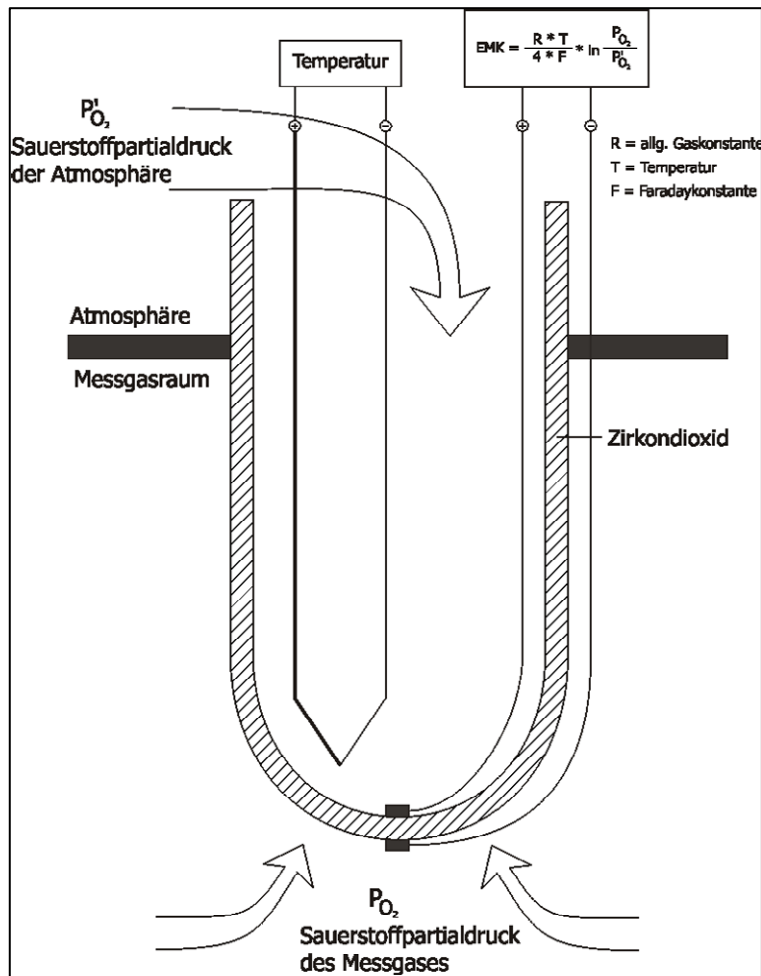


Bild 1: Prinzip der Wirkungsweise der Sauerstoffsonde  
 (AWT FA 5, Die Prozessregelung beim Gasaufkohlen  
 und Einsatzhärten; Expert-Verlag 1997)

Das Signal der Sonde (elektromotorische Kraft EMK) ergibt sich nach Nernst unter Normbedingungen zu:

$$EMK = 0,0496 \cdot T \cdot \lg \frac{pO_2}{0,209}$$

Mit EMK in mV, T in Kelvin,  $pO_2$  in bar. Hinweis: die Formel berücksichtigt keine Druckunterschiede.

Auf den C-Pegel schließt man nach DIN 17 022 Teil 3 über den Zusammenhang:

$$EMK = 0,0992 \cdot T \cdot (\lg pCO - 1,995 - 0,15 \cdot CP - \lg CP) - 816,1$$

Mit EMK in mV, T in Kelvin,  $pCO$  vereinfacht als Vol-% CO / 100% im Prozessgas und CP in Masse-% Kohlenstoff gelöst in Eisen.

Technisch ist eine Sonde zusätzlich mit einem Schutzrohr aus Keramik oder Metall versehen. Bei metallischen Schutzrohren wird dieses oftmals als (Außen-) Elektrode verwendet.

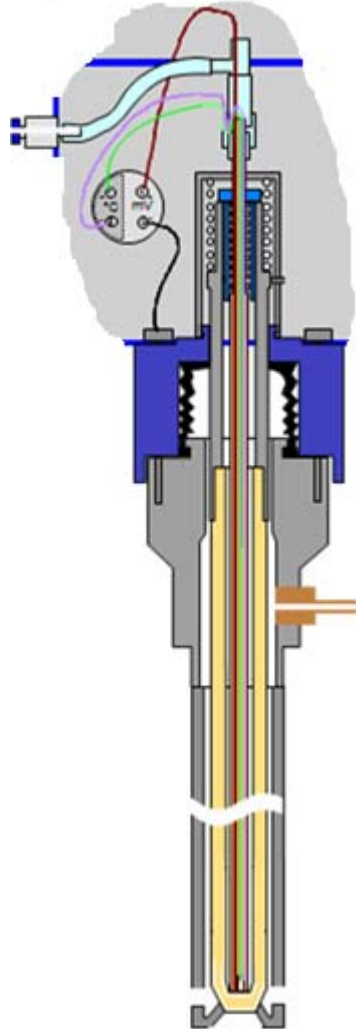


Bild 2: Schema einer technischen Sauerstoffsonde zum Einsatz in Aufkohlungsöfen

Bild 2 zeigt schematisch eine mögliche technische Ausführung mit einem Sondenkopf mit Anschlüssen für das mV-Signal, das Thermoelement und die Referenzluft. Die gezeigte Sonde hat ein metallisches Außenrohr, ein geschlossenes Zirkonoxidrohr, in das über ein weiteres Keramikrohr die Referenzluft zur Messspitze geleitet wird, und in dem sich die Innenelektrode sowie das Thermoelement befinden. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten werden über ein Federsystem ausgeglichen.

Das Außenrohr hat an der Messspitze mehrere Bohrungen, über die das Ofengas an das Zirkonoxidrohr gelangt. Bei hohen C-Pegeln kann es an diesen Durchführungen zu Rußablagerungen kommen. Deshalb können Sonden, die beim Aufkohlen verwendet werden zusätzlich zur Referenzluftversorgung eine sogenannte Spüllufteinrichtung aufweisen. Am Außenrohr ist dazu dann ein weiterer Anschluss vorgesehen, über den Luft in den Spalt zwischen Zirkonoxidrohr und Außenrohr eingeleitet wird. Die Luft entweicht dann durch die

Durchführungen an der Messspitze in den Ofenraum und der Luftsauerstoff führt bei richtiger Dosierung der zugeführten Luftmenge zu einer Verbrennung des Ofengases sowie etwaiger Ruß- und anderer Ablagerungen unter Flammenbildung.

*Hinweis: Technische Sonden können im Design stark von den Darstellungen in Bild 1 und 2 abweichen. Einige Hersteller arbeiten z. B. nicht mit einem geschlossenen Zirkonoxidrohr (Bild 3 links, violett) sondern verwenden andere Keramikmaterialien für das Rohr (braun), an dessen Messspitze ein Messelement aus Zirkondioxid (violett) angebracht ist. Dieses kann entweder mechanisch eingedichtet (gepresst) oder mit einem speziellen Zement (2. von rechts, schwarz) eingeklebt sein.*

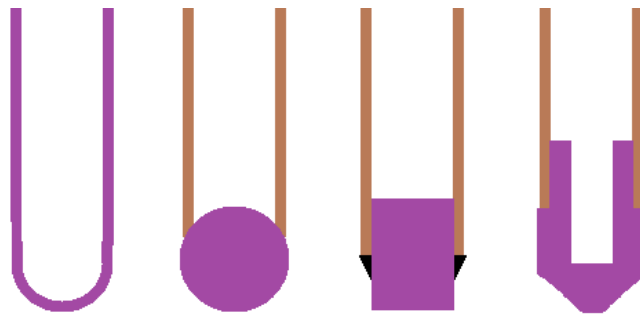


Bild 3: Schematische Darstellung der technischen Ausführung von Sauerstoffsonden

## Allgemeine Hinweise zum Umgang mit Sauerstoffsonden

Neben dem Beachten der vom Hersteller vorgegebenen Einbau- und Wartungsvorschriften sind im Folgenden einige Punkte aufgelistet, die regelmäßig bzw. im Bedarfsfall überprüft werden sollen:

- 1.) **Prüfen Referenzluftdurchfluss:** sollte den Vorgaben des Herstellers entsprechen.
- 2.) **Variieren (+/- 50 %) des Referenzluftdurchflusses:** sollte Signal nicht beeinflussen.
- 3.) **Prüfen der Referenzluftqualität:** sollte keine Abgase oder Dämpfe etc. enthalten.
- 4.) **Prüfen des Referenzluftfilters:** muss vorhanden und sauber sein. Speziell bei der Verwendung von Pressluft ist darauf zu achten, dass der Filter so beschaffen ist, dass Ölrückstände nicht in die Sonde geraten können.
- 5.) **Signale an der Sonde messen:** Thermospannung (wenn vorhanden) und EMK-Signal mit den Werten an der Anschlussklemme am Regler (Schaltschrank, wenn auf Klemmen aufgelegt) und der Anzeige der Rohwerte im Regler vergleichen: hier darf es keine Abweichung geben.
- 6.) **Prüfen des mechanischen Kontakts der Innenelektrode** (bei Sonden mit Federsystem): Dazu den Deckel öffnen und das System mit der Innenelektrode in die Sonde von Hand anheben und wieder schnappen lassen: sollte hörbaren Kontakt ergeben. Achtung: Diese Prüfung funktioniert nicht bei allen Sonden-Typen oder nur noch bedingt nach längerem Einsatz. Bei einer Sonde, die schon länger in Betrieb ist, kann der Kontakt der Innenelektrode am Zirkonoxid bzw. an der Platinkontaktierung festkleben und wird dann durch das Anheben beschädigt.

**7.) Einbausituation prüfen:**

- a. Dichtigkeit der Verbindung von Sonde und Flansch. Dies kann unterschiedlich gelöst sein: mit Ermeto-Verschraubung bzw. Schraubgewinde. Muss dicht sein.
- b. Sonde sollte in den Ofenraum ragen und keinesfalls im Mauerwerk bzw. oberhalb der Muffel enden, Löcher müssen mindestens 5 cm innerhalb des Chargenraums sein.
- c. Bei waagrechttem Einbau von Sonden mit metallischem Außenrohr kann es nach längerem Betrieb bei hohen Temperaturen zu einer Durchbiegung kommen. Sonden sollten ca. alle 14 Tage um 90° gedreht werden.

**8.) Prüfen der Dichtheit des Spülluftventils:** Schlauch abziehen und in Wasser halten: Es darf nicht zu Bläschenbildung kommen.

Im nächsten Abschnitt werden einige typische Fehlerursachen besprochen, wie man sie erkennt und ggf. abstellen kann. Dabei wird davon ausgegangen, dass der tatsächliche C-Pegel über eine Kontrollmessung z.B. mittels einer Folienprobe bekannt ist.

## **Was tun, wenn das SONDENSIGNAL (der gemessene C-Pegel) zu niedrig ist?**

### **Möglicher Fehler: Sonde verrußt**

Aktivieren Sie manuell eine Sondenspülung. Dabei wird Luft im Spalt zwischen dem keramischen Innenrohr und dem außen liegenden Schutzrohr eingeleitet. Tritt die Luft an den Bohrungen an der Sondenspitze aus, werden etwaige Rußablagerungen mit dem Luftsauerstoff verbrannt. Dass eine Verbrennung stattfindet kann, bei eingebautem Thermoelement, an einer Erhöhung des Temperaturmesswertes festgestellt werden. Das Millivolt-Signal der Sonde sollte bei erfolgtem Abbrand deutlich abfallen und, je nach Sondenhersteller, gegen Null<sup>1</sup> gehen. Überprüfen Sie gegebenenfalls die Einstellung der Sonden-Spülintervalle, übliche Einstellungen sind drei bis sechs Stunden.

### **Möglicher Fehler: Sonde zu träge nach Sondenspülung**

Nach dem Abbrennen von Ruß; d.h. nach dem Spülen kommt das Messsignal nur träge wieder auf den ursprünglichen Wert. Nach dem Ende der Brennphase ist der Hohlraum zwischen Außenrohr und Messrohr mit Verbrennungsgasen gefüllt. Bei waagrechttem Einbau werden diese normalerweise schnell ausgespült; bei senkrecht eingebauten Sonden kann dieser Vorgang bis zu 15 Minuten dauern.

Zur Überprüfung ziehen Sie den Spülluftanschluss ab. Jetzt werden die Verbrennungsgase über den Ofendruck mit Ofengas ausgespült und die Sonde sollte dann innerhalb ca. 20 Sekunden auf dem erwarteten Wert sein. Bringen Sie dann den Spülluftanschluss wieder an!

---

<sup>1</sup> Bitte erfragen Sie den zulässigen Wertebereich bei Ihrem Sondenhersteller.

Eine mögliche Fehlerursache könnte dadurch gegeben sein, dass die Sonde nicht weit genug in den Ofenraum ragt und damit mit zu wenig Ofengas angeströmt wird bzw. die Messstelle strömungstechnisch unvorteilhaft gewählt ist. Zusätzlich führen Verschmutzungen des Außenrohrs von innen zu deutlich längeren Spülzeiten.

Abhilfe: Mit Hilfe eines Drei-Wegeventils (Rückspüleinrichtung) kann nach dem Spülen für wenige Sekunden der Spülluftanschluss nach außen geöffnet werden. Das entweichende Ofengas wird dann über einen Schlauch in die Fackel bzw. in die Absaugung geleitet. Kommt die Sonde trotz Rückspüleinrichtung nicht innerhalb ca. 20 Sekunden auf den alten Wert, sollte sie fachgerecht gereinigt und fehlerhafte bzw. gealterte Teile sollten ausgetauscht werden (für nähere Informationen, wenden Sie sich bitte an den Hersteller).

### **Möglicher Fehler: Undichtiges Spülluft Ventil**

Schließt das Spülluftventil nicht mehr korrekt, kommt es zu einem geringen Luftstrom zwischen Messrohr und Außenrohr. Der eingeleitete Sauerstoff führt zu einem geringeren mV-Signal und damit konstant zu einem zu niedrigen C-Pegel.

Ziehen Sie den Spülluftschlauch ab und tauchen Sie ihn in ein Gefäß mit Wasser. Wenn Sie eine Bläschenbildung beobachten, ist vermutlich das Ventil undicht.

Abhilfe: Austauschen des Ventils.

### **Möglicher Fehler: Messrohr (Zirkondioxidbauteile) der Sonde ist undicht.**

Wird das Messrohr undicht, z.B. durch einen Bruch der Zirkonoxidkeramik, eine schleichend zunehmende Porosität der Zirkonoxidkeramik, Haarrisse oder Fehler (Undichtigkeiten) an der Kontaktstelle von Keramikrohr und Zirkonoxidelement, kann Referenzluft aus dem Inneren des Messrohrs nach außen gelangen. Die Sonde sieht dann einen höheren Sauerstoffgehalt, als in der Ofenatmosphäre gegeben, das Messsignal und der daraus abgeleitete C-Pegel sind dann zu niedrig.

Zur Überprüfung schließen Sie die Referenzluftzufuhr manuell. Ist die Sonde funktionsfähig, darf sie dann nur wenige Millivolt pro Minute verlieren. Fällt das Signal schneller oder geht das Signal nach oben ist die Sonde undicht. Angaben über die maximal zulässigen Werte können vom jeweiligen Hersteller bezogen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Referenzluftzufuhr zu erhöhen; auch in diesem Fall darf das Signal nicht signifikant fallen.

Bei manchen Bauformen kann es zu einer Beschädigung (Alterung) von Dichtungen z.B. durch Ammoniak kommen. Zur Überprüfung leiten Sie Stickstoff über den Referenzluftanschluss ein. Steigt die gemessene Spannung an, existiert ein gas-technischer Kurzschluss, der auf eine defekte Dichtung hinweist.

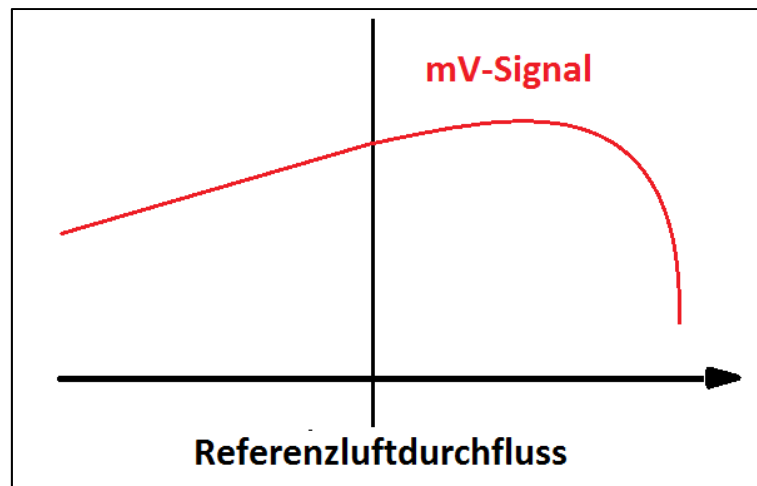


Bild 4: Schematischer Signalverlauf bei undichtigem Messrohr

### **Möglicher Fehler: Unzureichende Referenzluftversorgung**

Technisch ausgeführte Sonden können einen geringen Verbrauch an Referenzluft haben, da der in ihr enthaltene Sauerstoff in die Zirkonoxidkeramik eindiffundiert und der Sauerstoffpartialdruck dadurch geringer wird. Um diesen Effekt zu vermeiden, werden vom Hersteller konstante Durchflussmengen für die Referenzluft vorgegeben. Ist dieser Durchfluss zu gering bzw. fließt keine Referenzluft in die Sonde, dann wandert das Messsignal langsam aber stetig zu geringeren Werten.

Zur Überprüfung erhöhen Sie den Durchfluss manuell. Steigt das Signal dann an, könnte dies die Ursache für einen zu niedrig ermittelten C-Pegel sein. Prüfen Sie im Anschluss zusätzlich auf Undichtheit.

### **Möglicher Fehler: Referenzluft verschmutzt**

Die Referenzluft muss vor Eintritt in die Sonde gefiltert sein, anderenfalls kann es zu Verbrennung und Ablagerungen von z.B. Ölrückständen an der Innenseite der Sonde kommen.

Filter prüfen. Ist keiner vorhanden oder ist der Filter verschmutzt, installieren Sie einen neuen Filter und erhöhen Sie dann die Referenzluftzufuhr. Steigt das Signal bzw. folgt das Signal der zugegebenen Referenzluftmenge liegt vermutlich bereits eine Verschmutzung vor. In diesem Fall ist die Sonde zu tauschen.



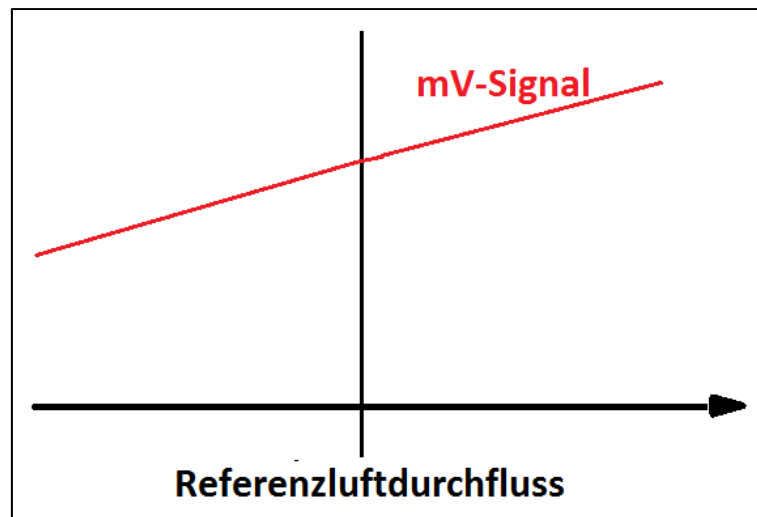


Bild 5: schematischer Signalverlauf bei brennbaren Ablagerungen im Inneren des Messrohrs

### Möglicher Fehler: Innenwiderstand zu hoch

Elektrisch betrachtet handelt es sich bei einer Sauerstoffsonde um eine Spannungsquelle (Bild 6).

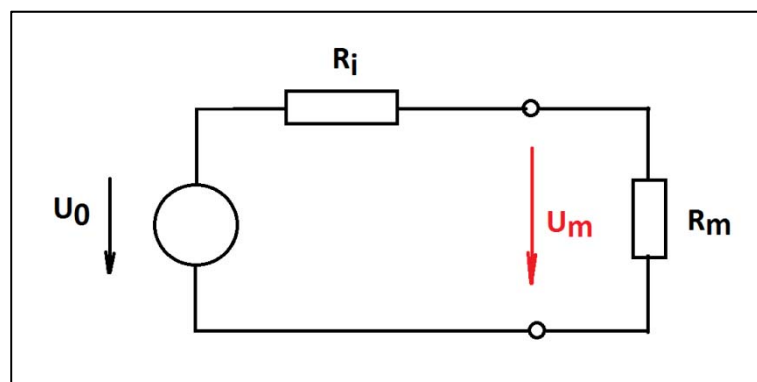


Bild 6: Schema einer Spannungsquelle mit Leerlaufspannung  $U_0$  und Innenwiderstand  $R_i$ . Die tatsächlich gemessene Spannung  $U_m$  wird maßgeblich beeinflusst durch die Größe des Messwiderstandes  $R_m$ .

Dabei ist zu beachten, dass der Innenwiderstand einer Sauerstoffsonde stark von der Temperatur, aber auch von der Dicke und Dichte der verwendeten Keramik abhängt. Typischerweise bewegt sich der Innenwiderstand einer intakten Sauerstoffsonde im Bereich von 1 bis 50 k $\Omega$ . Die Anforderungen an die Impedanz des analogen Eingangs des Messgerätes sind damit vergleichsweise hoch. Arbeitet die Sonde z.B. bei 50 k $\Omega$  und die Leerlaufspannung liegt bei 1000 mV muss der Innenwiderstand des Messgerätes mindestens tausendmal höher, also 50 M $\Omega$  betragen, um eine Genauigkeit von +/- 1 mV sicherzustellen.

Durch Alterung der Keramik, d.h. Belegung mit Rückständen, Eindiffusion von Elementen aber auch durch Alterung der Elektroden erhöht sich der Innenwiderstand der Sonde im Laufe ihres Einsatzes.

Eine einfache Überprüfung kann dazu wie folgt vorgenommen werden:

Nehmen Sie ein handelsübliches Spannungsmessgerät und messen Sie die Spannung an der Anschlussstelle (z.B. am Sondenkopf oder auch an der Anschlussklemme im Schaltschrank). Schließen Sie dann die Klemme elektrisch kurz. Die Anzeige am Messgerät zeigt dann Null an. Lösen Sie dann den Kurzschluss. Eine intakte Sonde sollte dann innerhalb ca. 30 Sekunden wieder den ursprünglichen Messwert +/- 10 mV anzeigen. Steigt das Signal deutlich langsamer an, ist der Innenwiderstand der Zirkonoxidkeramik zu hoch.

Eine weitere Ursache für einen gemessenen zu hohen Innenwiderstand kann durch eine schlechte Kontaktierung der Elektroden verursacht sein. Überprüfen Sie dazu die korrekte Funktionsweise des Federsystems wie oben angegeben bzw. nach Vorgaben des Herstellers.

### **Fehler nicht gefunden: Mit Gasanalysator gegenprüfen**

Zeigt die Sonde zu niedrige mV Signale und keiner der oben aufgeführten Fehler konnte festgestellt werden, dann kann die Fehlmessung auch durch andere Ursachen ausgelöst sein.

Zur Überprüfung schließen Sie einen CO / CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> – Analysator an und entnehmen Sie das Prüfgas über ein dünnes keramisches Entnahmerohr (hohe Strömungsgeschwindigkeit). Die Entnahme des Gases sollte in unmittelbarer Nähe der Messspitze der Sonde erfolgen. Damit stellen Sie sicher, dass der Analysator das gleiche Gas wie die Sonde misst.

Sollten Sie keine Möglichkeit haben, ein Entnahmerohr an dieser Stelle zu platzieren, können Sie das Messgas auch über den Spülluftanschluss der Sonde entnehmen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die dann relativ geringe Strömungsgeschwindigkeit sowie die katalytische Wirkung eines metallischen Außenrohres zu einer Aufspaltung von Kohlenwasserstoffen sowie einer Verschiebung der Gasgleichgewichte führen können.

*Hinweis: Bei der Verwendung von Analysatoren gilt es, stets die Fehlertoleranz zu beachten! Insbesondere bei einer C-Pegelberechnung über den CO<sub>2</sub> Gehalt kann dies zu erheblichen Fehlern führen. Beispielsweise könnte ein Analysator für CO<sub>2</sub> mit einem Messbereich von 0 bis 5 Volumenprozent (Vol.-%) eine Fehlertoleranz von +/- 1,0 % (Feldmessgerät) vom Messbereichsendwert aufweisen (Bitte in der Dokumentation des Gerätes nachprüfen). Dieses bedeutet einen absoluten Fehlerwert von +/- 0,05 Vol.-% CO<sub>2</sub>. Bei einer Aufkohlungsatmosphäre mit 20 Vol.-% CO bei 930°C ergibt sich ausgehend von einem C-Pegel von 1.0% ein CO<sub>2</sub> Gehalt von 0,1019 Vol.-%. Wird die Fehlertoleranz aber nach unten und oben ausgeschöpft, ergibt das einen Messwert zwischen 0,0519 und 0,1519 Vol.-% CO<sub>2</sub> und entsprechend einen berechneten C-Pegel zwischen 1,57% C und 0,739% C, wobei der Analysator innerhalb seiner zulässigen Toleranzen arbeitet.*

*Bitte beachten Sie zusätzlich, dass eine Definition des C-Pegels über CO<sub>2</sub> ebenfalls nur näherungsweise möglich ist und speziell bei taktenden Öfen und bei Bandöfen nur ungenügende Ergebnisse liefern. Ebenso ist zu beachten, dass bei direkt begasten Trägergasvarianten, wie N<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH oder CH<sub>4</sub>-Luft die aus dem Gasgleichgewicht ermittelten CP-Werte nur näherungsweise oberhalb 900 °C korrekt sind. Bei Eintropfern (flüssige Kohlenwasserstoffe) geht das gar nicht. Die angeführten Messungen mit Analysator sind damit als Indikatoren für mögliche Fehlerursachen zu sehen.*

CO-Gehalt zu niedrig:

Zur Ermittlung des C-Pegels muss dem Regler der CO-Gehalt des Prozessgases bekannt sein. In vielen Fällen wird dabei mit einem Festwert gerechnet, der aus der Zusammensetzung des Trägergases entnommen ist (z.B. 20 Vol.-% CO bei Endogas aus Erdgas und Luft). Weicht der CO-Gehalt ab, kommt es zu einer Fehlmessung im CP. Faustformel: +/- 3 Vol.-% CO ergeben +/- 0,1 % CP.

Gerade am Beginn der Aufkohlung kann es durch eine vergleichsweise geringe Trägergasmenge zu einer CO-Verarmung kommen; solange der Randkohlenstoffgehalt nicht mit dem C-Pegel ausgeglichen ist, nehmen die Teile viel Kohlenstoff auf. Dies stellt aus Prozesssicht kein Problem dar, sie sollten jedoch entweder zu Beginn der Charge mit einer höheren Gasmenge fahren oder eine kontinuierliche CO-Messung installieren, die dem C-Pegel Regler den aktuellen Istwert zuführt.

Bei einer Stickstoff-Methanol Begasung könnte der geringe CO-Gehalt auch durch ein falsch eingestelltes Verhältnis von Stickstoff zu Methanol gegeben sein.

CH<sub>4</sub>-Gehalt im Ofengas zu hoch:

Bei der Gasaufkohlung wird typisch davon ausgegangen, dass nur wenig Restmethan im Prozessgas vorhanden ist. Bei Verwendung von Endogas liegt dieser Wert deutlich unter 1 Vol.-%. Das eingeleitete Kohlungsgas (Erdgas oder Propan) sollte strömungstechnisch so geführt sein, dass es an den Heizstrahlrohren bzw. an der heißen Retortenwand nahezu vollständig gespalten wird und mit den CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Molekülen zu CO und H<sub>2</sub> reagiert.

Kommt es zu erhöhten CH<sub>4</sub>-Gehalten (>> 1% / 2.5% / 5% etc.) in der Messung, kann dies mehrere Ursachen haben:

- 1) Der Kohlungsgasdurchfluss (Anfettungsgas) ist zu hoch eingestellt, damit kann das Kohlungsgas nicht vollständig ausreagieren. Die CP-Regelung wird häufig über Festmengen und Ventilsteuerung realisiert. Die empfohlenen Durchflussmengen für Zudosierungsgase bezogen auf die Trägergasmenge sind max. 3 % für Propan, max. 7 % für Erdgas und max. 10 % für Luft.
- 2) Bei Direktbegasung mit Stickstoff und Methanol kann es bereits in der Methanollanze zu einer teilweisen Aufspaltung des Methanols kommen. In diesem Fall kommt es gleichzeitig zu starker Rußbildung im Ofen. Ursächlich hierfür ist häufig eine zu tief in den Ofenraum eingeführte Methanollanze oder eine zu weite Bohrung für die Lanze

in der Ofenausmauerung. Hierdurch kommt es zu einer vorzeitigen Erwärmung des Methanols in der Lanze. *Bitte die Einbauhinweise des Herstellers beachten.*

Bei erhöhten CH<sub>4</sub>-Gehalten im Prozessgas kommt es neben der Aufkohlung über CO (Boudouard- und heterogene Wassergasreaktion) zu einer zusätzlichen Aufkohlung über CH<sub>4</sub>, die bei höheren Temperaturen an Bedeutung zunimmt. Dieser Effekt wird bei der CP-Berechnung üblicherweise nicht berücksichtigt.

Abhilfe: Beheben der konstruktiven bzw. eingestellten Schwachstellen oder Verwenden einer CP-Berechnung, die zusätzlich die Methanaufkohlung berücksichtigt. Dies verlangt jedoch neben der Sauerstoffsonde ein ständiges Messen von CO und CH<sub>4</sub>.

### **Was tun, wenn das Sondensignal (der gemessene C-Pegel) zu hoch ist?**

#### **Möglicher Fehler: Methan/ Propan Spaltung am metallischen Außenrohr nahe der Messstelle**

Konstruktiv kann die Sonde an einer Stelle positioniert sein, bei der sie Frischgasanteile sieht. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Sondenspitze nahe einer Durchführung in z.B. der Muffel liegt oder nicht bis in den Chargenraum reicht.

Ungespaltene Kohlenwasserstoffe (Methan / Methanol / Erdgas oder Propan und deren Spaltprodukte) können bei Kontakt mit der Außenelektrode katalytisch in Kohlenstoff und Wasserstoff aufspalten. Dabei kann es lokal zu einer Verschiebung des Partialdruckverhältnisses von Wasserdampf zu Wasserstoff kommen, die Sonde zeigt dann einen zu hohen mV-Messwert an. Dieser wird als ein höherer C-Pegel interpretiert, als er tatsächlich in der Anlage gegeben ist.

Dieser Fehler ist tückisch, weil die Abweichung sowohl von der Temperatur als auch von der aktuellen Situation der Regelung abhängt. Fehler dieser Art treten bevorzugt auf, wenn die Temperatur verhältnismäßig gering ist und/oder der Prozess eine hohe Kohlungsgasmenge erfordert, z.B. zu Beginn der Aufkohlungsphase. Damit ist eine Kalibrierung auf einen oder mehrere Arbeitspunkte nur schlecht durchzuführen.

Abhilfe: Position / Messtiefe der Sonde ändern, Durchführungen mit geeigneten Maßnahmen abdichten, damit die Temperatur an der Sondenspitze nicht soweit absinkt.

#### **Möglicher Fehler: Thermospannung über Elektroden (Außenelektrode zu Innenelektrode)**

Sind Außen- und Innenelektrode nicht aus dem gleichen Metall gefertigt, kommt es zu Thermospannungen, die das Messergebnis beeinflussen.

Eine Überprüfung ist im laufenden Betrieb schlecht möglich. Sie äußern sich über einen Offset, der von der Temperatur abhängt. Fragen Sie hierzu bitte den Hersteller.

## **Was tun, wenn Anlage nicht auf den angeforderten C-Pegel kommt?**

### **Möglicher Fehler: Wassereinbruch über z.B. Umwälzerkühlung**

Durch eintropfendes Wasser wird die Ofenatmosphäre mit Wasserdampf angereichert, die Sonde zeigt dann ein zu niedriges Signal.

Überprüfen Sie hierzu visuell (z.B. durch das Schauglas), ob es zu einer Dampfentwicklung unterhalb des Umwälzers kommt.

### **Möglicher Fehler: Eindringen von Verbrennungsgasen aus defektem Heizstrahlrohr**

Bei gasbeheizten Anlagen kann es zu Defekten an den Heizstrahlrohren kommen. In diesem Fall treten Verbrennungsgase in den Ofeninnenraum ein. Der hohe freie und gebundene Sauerstoffanteil der Verbrennungsgase führt zu einer deutlichen Erniedrigung des C-Pegels, der unter Umständen mit vermehrter Zugabe von Kohlengas nicht ausgeglichen werden kann.

### **Möglicher Fehler: Chargenoberfläche zu groß bzw. Trägergasmenge oder Fettungsgasmenge zu klein**

Bei der Gasaufkohlung ist das Kohlenmonoxid, das über das Trägergas bereitgestellt wird, der eigentliche Kohlenstoffspender. Ist die Trägergasmenge zu niedrig eingestellt, so dass es bei großen Chargenoberflächen zu einer Verarmung an CO kommt, kann es dazu führen, dass der gewünschte C-Pegel nicht erreicht werden kann.

Prüfen Sie hierzu die Gaszusammensetzung mit einem Analysator. Liegt der gemessene CO deutlich unterhalb des erwarteten CO-Gehaltes, der sich aus der Trägergaszusammensetzung ergibt, sollte die Trägergaszufuhr erhöht werden. Die Einstellungen für die Kohlengasmenge bzw. Luftmenge müssen dann entsprechend angepasst werden.

Faustregel: Bei Fettung mit Propan max. 3 % der Trägergasmenge  
Bei Fettung mit Erdgas max. 7 % der Trägergasmenge  
Einstellung für Luftzugabe max. 10 % der Trägergasmenge

### **Möglicher Fehler: Chargen zu stark voroxidiert oder Bauteile verrostet**

Nach kurzen Produktionsunterbrechungen auf Voroxidationstemperatur kann es zu einer stärkeren Oxidation der Chargenoberflächen kommen. Beim Aufkohlen werden daher zunächst die Oxide reduziert, was zu erhöhten Anteilen an Wasserdampf und Kohlendioxid führt. Diese können dann u. U. durch das Fettungsgas nicht mehr ausreichend zu

Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt werden. Der gleiche Effekt ergibt sich, wenn die Teile verrostet in die Anlage gefahren werden.

#### **Möglicher Fehler: Schwankender CO<sub>2</sub> – Gehalt im Erdgas**

Bei Anfetten mit Erdgas ist mit einer schwankenden Erdgaszusammensetzung zu rechnen. Insbesondere spielt der CO<sub>2</sub> – Gehalt eine Rolle, der zeitweise so hoch werden kann, dass bestimmte C-Pegel nicht erreicht oder überschritten werden. Falls möglich sollte der CO<sub>2</sub> – Gehalt des Erdgases mittels eines entsprechenden Analysators überprüft werden. (Es wurden schon signifikante Schwankungen binnen 5 Minuten beobachtet.)

Alternativ kann die Anfetten auch mit Propan oder anderer definierter Kohlenwasserstoffe vorgenommen werden.

#### **Möglicher Fehler: Zu hoher Wassergehalt im Methanol**

Bei Stickstoff-Methanol Begasung kann es bei mangelhafter Lagerung oder Lieferung minderwertigen Methanols zu einem zu hohen Wassergehalt im Methanol kommen. Der hohe Wasserdampfanteil führt dann dazu, dass der C-Pegel nicht mehr erreicht werden kann.

#### **Möglicher Fehler: zu hoher Taupunkt des Endogases**

Ein zu hoher Wasserdampfanteil im Endogas kann ebenfalls dazu führen, dass ein hoher C-Pegel nicht mehr angefahren werden kann. Überprüfen Sie hierzu das Endogas am Generatorausgang mit einem Taupunktmessgerät oder einem Analysator.

#### **Möglicher Fehler: Wassereintrag über die Charge**

Werden die Teile nach dem Vorwaschen nicht ausreichend getrocknet, kommt es ebenfalls zu einem zu hohen Wasserdampfanteil im Prozessgas.

#### **Weitere Hinweise zum Betreiben der Sauerstoffsonde**

Eine Leckage des Spülventil führt nicht ausschließlich zu konstant niedrigeren C-Pegeln, sondern durchaus auch zu Schwankungen im ermittelten C-Pegel.

Bei langen Haltezeiten (ca. 20 Stunden) und hohem C-Pegel sollte die Sonde zyklisch gespült werden, um ein Driften des Messsignals zu verhindern.