

Ermittlung des Säuretaupunktes im Rauchgas des Kraftwerkes der voestalpine Stahl GmbH

Andreas Niederhauser, BSc

Linz, April 2018



Andreas Niederhauser, BSc

Ermittlung des Säuretaupunktes im Rauchgas des Kraftwerkes der voestalpine Stahl GmbH

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof., Dipl.-Ing., Dr.techn., Matthäus Siebenhofer

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Industrielle Betreuung

Thomas Moser BSc, Ing. Roland Bogenhuber

Linz, April 2018

Masterarbeit
für
Herrn Andreas Niederhauser

Aufgabenstellung

Die voestalpine Stahl GmbH betreibt ein Kraftwerk mit sechs Blockanlagen mit einer installierten Leistung von 400 MWel. Die Kessel werden hauptsächlich mit den Prozessgasen Gichtgas, Kokereigas und Konvertergas beheizt. Zusätzlich kann als Notbrennstoff bei allen Kraftwerksblöcken Erdgas und bei Block 07 Heizöl Leicht verfeuert werden.

Nachdem bei den Kesseln alle Brennstoffe allein und in jeder Kombination verfeuert werden können, hat dies einen großen Einfluss auf die Abgaszusammensetzung. Durch eine exakte Ermittlung und Einstellung der minimalen Rauchgastemperatur können die Kesselverluste minimiert werden und es kommt zu keinen Verschmutzungen beziehungsweise Korrosionen im Luft-Rauchgassystem.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

date

(signature)

Danksagung

Vor der eigentlichen Masterarbeit, möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während der Durchführung und Verfassung der Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer bedanken, der mir während der Arbeit bei vielen Problemen helfend und klärend zur Seite stand und auch die freiwillige Betreuung der Masterarbeit übernommen hat.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Thomas Moser BSc und Ing. Roland Bogenhuber. Diese haben die Betreuung seitens der Industrie übernommen und mich stets mit wichtigen Daten und Kennwerten versorgt. Außerdem haben sie mir bei sämtlichen Problemen, die während der Arbeitszeit aufgetreten sind, geholfen und Lösungsansätze vorgeschlagen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Martin Grübler MSc und Ing. Christian Ebner bedanken. Diese haben mich intensiv bei der Korrektur und bei der Informationsbeschaffung während der Arbeitszeit unterstützt.

Außerdem möchte ich mich bei den anderen Angestellten der voestalpine Stahl GmbH, vor allem den freundlichen Mitarbeitern innerhalb des Schichtbetriebes, und den anderen Kollegen innerhalb des Kraftwerkes bedanken, die mir tatkräftig bei der Untersuchung und Ausarbeitung der Themen beigestanden haben.

Zusätzlich möchte ich mich bei meinen Studienkollegen bedanken, die mich während des gesamten Studiums bei den verschiedensten Problemen motivierend unterstützt haben.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken, die mir das Studium ermöglicht haben, mir in schwierigen Situationen Rückhalt gegeben haben und mich bei dieser Arbeit maßgeblich unterstützt haben.

Kurzfassung

Die Verfeuerung von Kuppelgasen wird im Kraftwerk genutzt, um thermische Energie zu gewinnen. Diese wird in Generatoren in elektrische Energie umgewandelt und innerhalb des Betriebes genutzt. Die Prozessgase enthalten schwefelhaltige Substanzen, die bei der Verbrennung in Schwefeldioxid umgewandelt werden. Durch mehrere ausschlaggebende Faktoren wandelt sich das Schwefeldioxid in Schwefeltrioxid und dieses in weiterer Folge in Schwefelsäure um. Wird dem Rauchgas bei den weiteren Schritten zu viel Wärme entzogen, kann es zur Unterschreitung des Säuretaupunktes kommen und die gasförmige Schwefelsäure setzt sich als Flüssigkeit auf den Kesselwänden und den Heizflächen der Wärmetauscher ab. Dadurch ist das System Korrosion ausgesetzt.

In dieser Arbeit wird im Rahmen eines angehenden Forschungsprojektes der voestalpine Stahl GmbH das Thema Säuretaupunkt thematisiert und zu den derzeitigen Berechnungsalgorithmen werden Alternativen, die sich als sehr effektiv herausgestellt haben, vorgestellt. Ausgehend von bestimmten Faktoren, die die Entstehung von Schwefeltrioxid begünstigen, wurde die Kinetik dieser Substanz untersucht. Für die Beschreibung dieser Entstehung wurde jedoch kein geeignetes Ergebnis gefunden. Weiters wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe von neuronalen Netzwerken, einen Zusammenhang für Säuretaupunktformeln zu finden, der auf andere Kraftwerksblöcke übertragbar ist. Es wurden einige Ansätze aufgestellt, die auf Basis von bereits bekannten Formeln erstellt worden sind. Diese müssen im angehenden Forschungsprojekt untersucht und auf Ihre Anwendbarkeit überprüft werden. In weiterer Folge wurden Algorithmen untersucht, welche das Temperatur- und Korrosionsprofil des Luftvorwärmers in einem Kraftwerksblock beschreiben. Einige dieser Ansätze konnten direkt berechnet werden. Andere benötigen weitere Parameter, die im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung standen oder auf komplexen Berechnungen beruhen, die nicht durchgeführt werden konnten. Zuletzt wurden Messgeräte untersucht, die den Säuretaupunkt und die Taupunkttemperatur des Rauchgases beschreiben und dokumentieren können. Mit Hilfe einer Nutzwertanalyse wurden diese bewertet und Empfehlungen für einen Ankauf angedacht.

Abstract

The combustion of process gas is used in power plants to obtain thermal energy. The energy is converted in generators to electric energy and used within the company. These process gases contain sulfuric components which are converted to sulphur dioxide during combustion. Various factors influence the oxidation of sulphur dioxide to sulphur trioxide. Later on, the sulphur trioxide is converted to gaseous sulfuric acid. If the installed heat exchangers in the flue gas system withdraw too much heat the acid dew point is fallen short of and liquid sulfuric acid forms on the heating surfaces and the boiler walls. If this step takes place, corrosion can harm the walls and heating surfaces of the heat exchangers.

This thesis is a preliminary study for an ongoing research project in the voestalpine Stahl GmbH. The acid dew point is characterized and alternative formulas for calculation, which have proven useful, are shown. Additionally, the kinetics of sulphur trioxide is investigated. However, no accurate solutions to this problem were found. Next, so called neural networks for various acid dew point formulas are investigated in order to find similarities between the power plant units in voestalpine Stahl GmbH. These formulas require further investigation in order to apply them. Furthermore, algorithms which describe temperature –and corrosion profiles on the air preheaters of the power plant units are checked. Some of them could be calculated straight ahead; however, others could not be calculated due to missing parameters or the complexity of the algorithm. Last but not least, monitoring systems for acid dew points detection are checked. By using a list of criteria, the systems were evaluated and the devices which fit best were recommended in this thesis.

Inhalt

1. Der Dampfkraftprozess eines Kraftwerks	1
1.1 Rauchgassystem	3
2. Prozessgase in der voestalpine Stahl GmbH	4
2.1 Begriffsbestimmung von Heizwert und Brennwert	4
2.2 Hochofenprozess	4
2.2.1 Rohgichtgas	6
2.3 Koksherstellung	7
2.3.1 Kokereigas	8
2.4 Stahlerzeugung	9
2.4.1 Konvertergas (Tiegelgas)	10
3. Luftvorwärmer	11
3.1 Regenerative Luftvorwärmer	12
3.1.1 Der Ljungström-LUVO	13
3.1.2 Der Rothemühle-LUVO	14
3.2 LUVO-Risiken	15
3.2.1 Andere Einflussfaktoren	16
3.3 Blechmitteltemperatur	18
3.3.1 Blechmitteltemperatur-Ansatz der Firma Andritz AG	19
4. Schwefel	20
4.1 Schwefeldioxid	20

4.2	Schwefeltrioxid.....	22
4.3	Schwefelsäure	30
4.3.1	Schwefelsäuremessverfahren	31
4.4	Kinetischer Zusammenhang zwischen SO_2 und SO_3	32
4.4.1	Theoretischer Hintergrund der Berechnung	32
4.4.2	Berechnung eines kinetischen Ansatzes.....	39
5.	Säuretaupunkt	45
5.1	Empirische Säuretaupunktberechnung	49
5.1.1	Aktueller Berechnungsstandard in der voestalpine Stahl GmbH für Block 07	49
5.1.2	Andere Ansätze zur Berechnung des Säuretaupunktes.....	53
5.1.3	Taupunktansatz von Blanco und Pena.....	56
5.1.4	Eigener Ansatz zum Säuretaupunkt.....	57
5.1.5	Graphische Berechnung nach Müller	58
5.2	Berechnung des Säuretaupunktes mit verschiedenen Ansätzen	60
5.3	Diskussion zu den Messergebnissen und Abweichungen	63
6.	Neuronale Netzwerke	65
6.1	Einführung in HeuristicLab und Messverfahren	65
6.2	Durchgeführte Messversuche	67
6.2.1	Ansatz zur Berechnung von Feuchte im Rauchgas in Abhängigkeit der Umwelt-Parameter und Gasströme	68
6.2.2	Säuretaupunktansatz nach Firma Andritz AG	72

6.2.3	Ansatz für die Säuretaupunktformel nach Pierce	79
6.3	Diskussion der Ergebnisse der neuronalen Netzwerke	82
7.	Bestimmung des Korrosionspotentials von Rauchgas-Luftvorwärmern.....	84
7.1	Korrosionsbereich nach Blanco und Pena	84
7.2	Diskussion über Ergebnisse der Korrosionswinkel	90
7.2.1	Block 03	90
7.2.2	Block 04 und Block 05.....	91
7.2.3	Block 07	91
7.2.4	Schlussfolgerung zu Ansatz von Blanco und Pena	92
7.3	Temperaturprofil nach Preimess.....	95
7.3.1	Schlussfolgerung für den Ansatz von Preimess	98
7.4	Temperaturprofil nach Willmott und Hausen.....	98
7.4.1	Stufenverfahren nach Willmott	102
7.4.2	Stufenverfahren nach Hausen.....	103
7.4.3	Schlussfolgerungen der Stufenverfahren	104
7.5	Ersatzsysteme für derzeitigen LUVVO-Betrieb	104
7.5.1	Schleusluftgebläse	104
7.5.2	Zweistufiger LUVVO	106
8.	Säuretaupunktmessgeräte	107
8.1	Problemstellung	107
8.2	Messverfahren	108
8.2.1	Leitzellenverfahren.....	108

8.2.2	Bifrequenzmessverfahren	108
8.2.3	Gasfilterkorrelation	109
8.2.4	Zirkoniumdioxidzelle.....	110
8.2.5	Andere Messverfahren.....	110
8.3	Nutzwertanalyse	112
8.4	Auswahl der Säuretaupunktmessgeräte	113
8.4.1	Land - Lancom 200	113
8.4.2	Dr. Födisch MCA 14.....	114
8.4.3	Ansynco – Gasmeter FTIR FCX-Serie	115
8.4.4	SICK – MCSO ₃ -Gasanalysegerät	116
8.4.1	Pentol SO ₃ -Monitor	117
8.4.2	Breen AbSensor – SO ₃	118
8.4.1	Pronova – Monitor 5000.....	118
8.5	Ergebnisse des Nutzwertvergleiches.....	120
9.	Zusammenfassung, Erkenntnisse und Aussicht	122
9.1	Fehlerquellen und Lösungsansätze	127
9.1.1	Säuretaupunktberechnung.....	127
9.1.2	Optimierung mittels HeuristicLab	129
9.1.3	LUVO-Berechnungsansätze.....	129
9.1.4	Schwefeltrioxidkinetik.....	129
9.1.5	Säuretaupunktmessgeräte	130

10. Anhang	131
10.1 Gaszusammensetzung	131
10.2 Säuretaupunktberechnungen.....	132
10.2.1 Eigener Säuretaupunktansatz.....	132
10.2.2 Empirische Berechnung der untersuchten Formeln	133
10.3 Heizflächen der verschiedenen Blöcke für Kinetik	134
10.4 HeuristicLab Ergebnisse und Formeln.....	136
10.4.1 Ansätze von HeuristicLab	136
10.4.2 Vergleich Taupunkte Block 03, Leitsystem und Block 01	158
10.5 LUVO-Berechnungen	159
10.5.1 Drehzahlen der LUVOs	159
10.5.2 Korrosionswinkel nach Blanco und Pena	159
10.5.3 Wärmestromrechnungen nach Willmott und Hausen	168
10.6 Messgerätebewertung	171
10.7 Sonstige Angaben	173
10.7.1 NO _x -Belastung aller Blöcke	173
10.7.2 Schemata Dampfkraftprozess und GuD-Prozess.....	173
10.8 Literaturverzeichnis.....	175
10.9 Abbildungsverzeichnis	179
10.10 Tabellenverzeichnis	184

1. Der Dampfkraftprozess eines Kraftwerks

Im Kraftwerk der voestalpine Stahl GmbH werden die Prozessgase aus der Stahlherstellung verfeuert. Dadurch werden elektrische Energie, thermische Energie, die als Fernwärme verwendet wird, und Prozessdampf gewonnen.

Diese Prozessgase, auch Kuppelgase genannt, fallen im Zuge der Stahlproduktion an. In Kapitel 2 wird genauer auf deren Entstehung und deren Zusammensetzung eingegangen.

Da das Rohgichtgas, welches in Hochöfen als Nebenprodukt entsteht, einen zu geringen Heizwert für eine kontrollierte Verfeuerung besitzt, wird dieses in sogenannten Mischgasstationen aufgefettet. Die Auffettung wird durch die Vermischung mehrerer Prozessgase und, falls nötig, mit Erdgas durchgeführt. Daher variiert die Zusammensetzung des Mischgases je nach Verfügbarkeit der Kuppelgase. Die folgenden Gase werden für den Kraftwerksbetrieb genutzt:

- Gichtgas (vor der Auffettung auch Rohgichtgas genannt)
- Kokereigas
- Tiegelgas
- Erdgas

Am Standort der voestalpine Stahl GmbH werden sechs Dampferzeuger und zugehörige Dampfturbinen betrieben. Zusammen bilden diese jeweils einen Kraftwerksblock. Einer dieser Blöcke (Block 01) hat eine Gasturbine vor dem Dampferzeuger zugeschaltet. Dieser Block kann dadurch sowohl im GuD-Betrieb, als auch im reinen Frischluftbetrieb betrieben werden.

In Abbildung 1 ist eine schematische Darstellung eines Kraftwerksblocks dargestellt. Außerdem sind die Hauptbestandteile, sowie der Wasser- und Rauchgaskreislauf des Blocks zu sehen

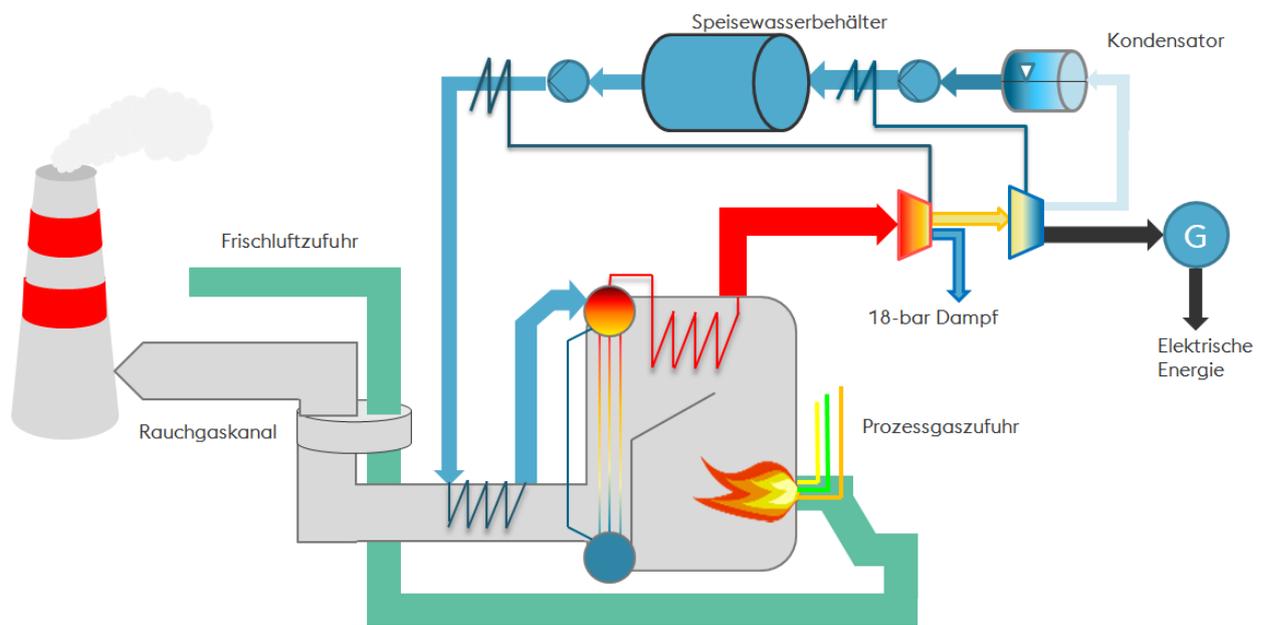


Abbildung 1 Schema eines Dampfkraftprozesses

Das aufgefettete Mischgas wird zusammen mit Kokereigas und Erdgas in den Dampferzeugern verfeuert. Die Abwärme wird genutzt, um Wasser zu verdampfen und überhitzten Dampf für die Turbine zu produzieren. In dieser wird der Dampf entspannt. Dadurch wird die thermische Energie des Dampfes in kinetische Energie umgewandelt. Je nach Block wird außerdem 18-bar Dampf entweder am Ende der Hochdruckstufe, oder bei der Niederdruckstufe der Turbinen entnommen und einer Prozessdampfschiene zugeführt. Nach der Turbine wird aus der kinetischen Energie in einem Generator elektrische Energie gewonnen.

Der abgearbeitete Dampf wird danach kondensiert und dem Prozess erneut zugeführt. Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erreichen, werden Kondensat und Speisewasser in mehreren Stufen vorgewärmt. Dies geschieht über Dampf-Anzapfungen aus dem Turbinengehäuse. Im Speisewasserbehälter wird das Speisewasser zusätzlich erwärmt und außerdem entgast. Das durch die Dampfauskopplung aus dem System ausgeschleuste Speisewasser muss dem System wieder zugeführt werden.

1.1 Rauchgassystem

In der Brennkammer werden die Brenngase oxidiert und hauptsächlich in CO_2 , SO_2 und H_2O umgewandelt. Durch die hohe Temperatur wird außerdem inerter Stickstoff in NO_x -Verbindungen umgesetzt. Im Kessel wird das Rauchgas genutzt, um Speisewasser zu erwärmen und zu verdampfen. Durch diesen Prozess wird dem Rauchgas thermische Energie entzogen.

Nach der Brennkammer, die auch als Feuerraum bezeichnet werden kann, sind mehrere sogenannte Überhitzerbündel angeordnet. In diesen wird der aus dem Speisewasser entstandene Sattdampf überhitzt. Nach dem letzten Überhitzer beträgt die Rauchgastemperatur ungefähr $450\text{ [}^\circ\text{C]}$.

Nachdem das Rauchgas das letzte Überhitzerbündel passiert hat, wird die noch vorhandene Wärme von mehreren Wärmetauschern entzogen. Zu diesen zählen unter anderem einige Economiser und ein Luftvorwärmer.

Die Economiser dienen zur Speisewasservorwärmung. Durch die Abgabe der thermischen Energie auf die ECO-Heizflächen wird das Abgas auf etwa $250\text{ [}^\circ\text{C]}$ abgekühlt. Durch die Eindüsung von flüssigem Ammoniak in das Rauchgas werden Stickstoffoxide in der sogenannten DENOX-Anlage zu Stickstoff reduziert.

Zuletzt durchströmt das abgekühlte Abgas den Rauchgas-Luftvorwärmer. Dort wird die Temperatur bis zum Säuretaupunkt abgekühlt und die Wärme auf die für den Verbrennungsprozess benötigten Frischluft übertragen. Nach dem LUVO gelangt das abgekühlte Rauchgas in den Rauchgaskanal, der dieses in den Kamin leitet. Von dort emittiert es in die Umwelt.

2. Prozessgase in der voestalpine Stahl GmbH

Die Prozessgase der voestalpine Stahl GmbH werden direkt bei der Produktion gewonnen. Diese Prozessgase werden auch Kuppelgase genannt und setzen sich aus Kokereigas, Gichtgas und Konvertergas (auch Tiegelgas genannt) zusammen. Diese Gase werden in sogenannten Mischgasstationen vermischt, um einen konstanten Heizwert für die Verfeuerung in den Blöcken zu erhalten. Ein Richtwert für den Heizwert des somit entstandenen Mischgases liegt bei etwa einem Zehntel von Erdgas. Im Folgenden wird genauer auf den Heizwert und die verschiedenen Prozessgase inklusive der Entstehungsorte eingegangen.

2.1 Begriffsbestimmung von Heizwert und Brennwert

Der Heizwert eines Rauchgases ist definiert durch die maximal verfügbare Wärmemenge, die bei einer Verbrennung freigesetzt wird. Dabei wird die mögliche Verdampfungswärme des im Rauchgas enthaltenen Wassers nicht miteinbezogen. Berücksichtigt man diese mit, spricht man vom sogenannten Brennwert. Früher wurde dieser Wert auch als oberer Heizwert (H_o) bezeichnet. Dementsprechend wurde der Heizwert als unterer Heizwert (H_u) bezeichnet. [1]

Da in industriellen Anwendungsbereichen keine Kondensation von Wasserdampf im Rauchgas stattfindet wird der Heizwert als wichtigerer Wert angesehen. Die Dimension für beide Werte ist $[kJ/(kmol \cdot K)]$

2.2 Hochofenprozess

Eisenerz besteht zum Großteil aus Eisen-Sauerstoff-Verbindungen und oft noch anderen Elementen. Die gängigsten Eisenerzsorten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 1 Erzsorten, die für den Hochofenprozess geeignet sind [2]

Erzsorte	Chemische Bezeichnung	Fe-Anteil theoretisch [%]	Fe-Anteil real [%]
Magneteisenstein	Fe_3O_4	78,4	50 – 65
Roteisenstein	Fe_2O_3	70	30 – 55
Brauneisenstein	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	60	25 – 45
Spateisenstein	FeCO_3	48,3	30 – 40

Damit aus Eisenerz Roheisen entsteht, müssen diese chemischen Verbindungen aufgelöst werden. Dieser Schritt erfolgt mit Hilfe eines Reduktionsmittels. In der voestalpine Stahl GmbH wird Koks als Reduktionsmittel eingesetzt. Durch die Reduktion des Erzes gehen die unerwünschten Stoffe, die abgetrennt werden sollen, in die Schlacke über. Diese Reduktion des Erzes findet im Hochofen statt. Das Schema des Hochofens ist in Abbildung 2 dargestellt.

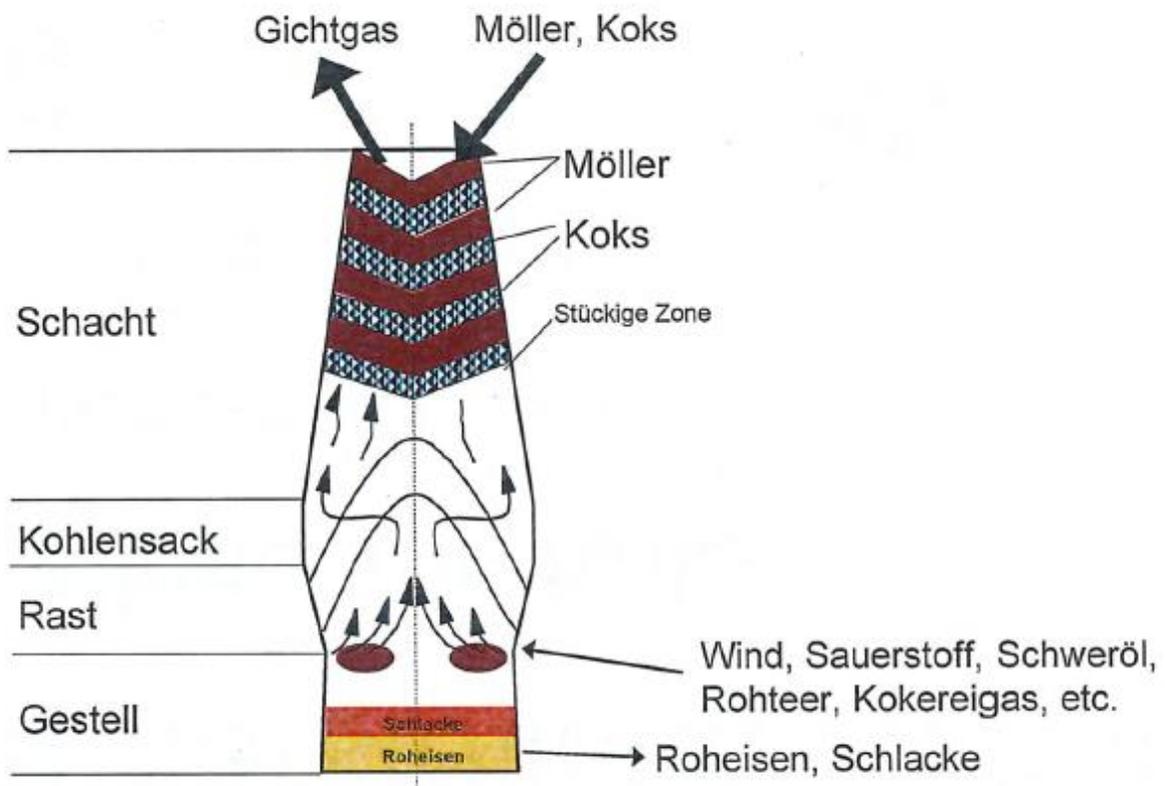
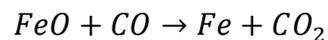


Abbildung 2 Schematische Darstellung eines Hochofenprozesses [3]

Wie zu sehen ist, besteht der Hochofen aus mehreren Bereichen. Ein Hochofen arbeitet im sogenannten Gegenstromprinzip. Das bedeutet, dass von oben die Befüllung des Erzgemisches (auch Möller genannt) und dem Reduktionsmittel stattfindet. Von der anderen Seite strömt Heißluft durch den Hochofen und startet die Reduktion des Eisenerzes. Die Heißluft wird in sogenannten Winderhitzern aufgeheizt und dadurch auf eine bestimmte Temperatur gebracht, die diese Reaktion ermöglichen. Für eine optimale Roheisengewinnung werden je eine Schicht Koks und eine Schicht Eisenerz eingetragen. Da der Koks zu einem Großteil aus Kohlenstoff besteht, reagiert das Erz in den unteren Schichten des Hochofens zu sogenanntem Wüstit (FeO). Dieser reagiert mit dem CO zu Roheisen.



Das verbleibende Material wird Schlacke genannt und sammelt sich auf dem flüssigen Roheisen. Bei einem Abstich werden beide Stoffe abgezogen und weiterverarbeitet.

Das aufströmende Gas, welches nicht mehr im System zur Reduktion eingesetzt wird, strömt danach über die sogenannte Gicht in das Gasssystem. Bevor dieses weiterverwendet werden kann, wird es noch in einem Gichtgaswäscher gereinigt. Das gereinigte Gas, auch Rohgichtgas genannt, wird für viele Teilprozesse in der voestalpine Stahl GmbH verwendet. Unter anderem kann es für die Winderhitzer im Hochofen zur Luftherwärmung genutzt werden. Ein weiterer Einsatzbereich ist das Kraftwerk. Dort wird es als Mischgas verfeuert und für die Erzeugung von Energie und Prozessdampf genutzt.

2.2.1 Rohgichtgas

Rohgichtgas entsteht beim Hochofenprozess und besteht größtenteils aus Stickstoff, CO, CO₂ und Wasserstoff. Eine Aufteilung der Bestandteile ist in Tabelle 2 zu sehen. Die genaue Zusammensetzung des Rohgichtgases ist im Anhang ersichtlich

Tabelle 2 Grobe Zusammensetzung von Rohgichtgas [4]

Bestandteil	Chemische Bezeichnung	[Vol-%] feucht	[Vol-%] trocken
Stickstoff	N ₂	44,18	45,5
Kohlendioxid	CO ₂	21,51	26,74
Kohlenmonoxid	CO	25,97	22,15
Wasserstoff	H ₂	5,37	5,53
Methan	CH ₄	0,07	0,07
Ethen	C ₂ H ₄	0,01	0,01
Wasser	H ₂ O	2,89	0

Der Heizwert von Rohgichtgas beträgt etwas weniger als ein Zehntel des Heizwertes von Erdgas (Erdgas hat einen ungefähren Heizwert von 10 [kWh/Nm³]). Grundsätzlich sollten in Rohgichtgas keine Schwefelanteile oder andere korrosive Bestandteile enthalten sein. Durch die neu genutzte Technik der Kohlestaubeinblasung und dem eingebrachten Koks wurden jedoch geringe Anteile von organischen Schwefelverbindungen und Schwefelwasserstoffe im Hochofenprozess nachgewiesen. Außerdem wird zwar in den Gichtgaswäschern nach dem Hochofenprozess ein Großteil der Staubpartikel und Verunreinigungen abgeschieden, aber geringe Teile von Schwebstoffen und Staubpartikeln gelangen trotzdem in das weitere Gasnetz. Diese Partikel enthalten ebenfalls schwefelige Anteile.

2.3 Koksherstellung

Koks wird bei der Verkokung von Kohle gewonnen. Die Verkokung findet als trockene Destillation statt. Eine spezielle Kohlemischung wird unter Luftabschluss in einem Ofen stark erhitzt. Durch diese Erhitzung bleibt nach dem Prozess reiner Koks zurück. Die flüchtigen Bestandteile werden durch die Erhitzung aus der Kohle ausgetrieben und in sogenannten Kokskammern aufgefangen. Diese Bestandteile bilden das Koksgas, welches in den Mischgasstationen zur Auffettung des Gichtgases dient. Das Koksgas wird auch für andere Zwecke verwendet. Unter anderem wird es zusätzlich zum Mischgas in die Kraftwerksblöcke geliefert und zusammen mit dem

Mischgas verfeuert. Der Koks hat einen ungefähren Reinheitsgrad von 97 [%] und dient zur Reduktion des Eisenerzes im Hochofen. [5]

2.3.1 Kokereigas

Kokereigas (kurz „Koksgas“) entsteht bei der Verkokung von Kohle für den Hochofenprozess. Dabei werden die flüchtigen Bestandteile der Kohle bei einer Temperatur von 1000 [°C] pyrolysiert. Diese werden abgesaugt und aufbereitet. Bevor das Kokereigas für weitere Zwecke verwendet werden kann, wird es gereinigt. Unter anderem wird es entstaubt, entschwefelt und von anderen unerwünschten Substanzen getrennt. In Tabelle 3 ist eine grobe Zusammensetzung von Kokereigas ersichtlich. Für die genaue Zusammensetzung des Reingases wird erneut auf den Anhang verwiesen.

Tabelle 3 Grobe Zusammensetzung von Kokereigas [4]

Bestandteil	Chemische Bezeichnung	[Vol-%] feucht	[Vol-%] trocken
Wasserstoff	H ₂	65,19	66,46
Methan	CH ₄	21,35	21,76
Kohlenmonoxid	CO	5,6	5,71
Stickstoff	N ₂	2,21	2,25
Ethen	C ₂ H ₄	1,78	1,81
Kohlendioxid	CO ₂	1,18	1,2
Ethan	C ₂ H ₆	0,52	0,53
Propen	C ₃ H ₆	0,1	0,1
Sauerstoff	O ₂	0,07	0,07
Benzol	C ₆ H ₆	0,06	0,06
Ammoniak	NH ₃	0,03	0,03
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	0,02	0,02
Wasser	H ₂ O	1,9	0

Der Heizwert von Koksgas beträgt etwa die Hälfte vom Erdgasheizwert. Kokereigas wird in den verschiedensten Bereichen der voestalpine Stahl GmbH eingesetzt. Hauptsächlich wird es für die Auffettung von niederqualitativem Rohgichtgas verwendet. Dazu wird es in die bereits beschriebenen Mischgasstationen geleitet und dort mit anderen Kuppelgasen der voestalpine Stahl GmbH vermischt. Da Kokereigas ein hochwertiger Brennstoff ist, wird es zusätzlich im Reingaszustand in den Blöcken verfeuert. Außerdem wird es für einige andere Prozesse innerhalb der voestalpine Stahl GmbH genutzt.

2.4 Stahlerzeugung

Das im Hochofenprozess gewonnene Roheisen hat einen hohen Kohlenstoffgehalt. Um qualitativ hochwertigen Stahl zu produzieren, muss der Kohlenstoffanteil verringert werden. Dies geschieht im sogenannten LD-Verfahren, welches von der voestalpine Stahl GmbH entwickelt wurde. In einem sogenannten Konverter werden Roheisen, Schrott und Kalk vermischt. Der Schrott dient zur Kühlung und der Kalk wird für die Bindung der Schlacke beigemischt. Auf dieses Gemisch wird nun mit einer Lanze Sauerstoff geblasen. Es findet eine Durchmischung der Substanzen statt. Dadurch wird der Kohlenstoffanteil im Roheisen auf einen Restwert von etwa 0,05 [%] reduziert. Die entstandene Schlacke schwimmt auf dem flüssigen Stahl und kann somit leicht abgetrennt werden. Das dabei als Nebenprodukt entstandene Konvertergas kann aufgefangen und weiterverwendet werden. Ein Schema des LD-Verfahrens und eines zugehörigen Konverters ist in Abbildung 3 dargestellt. [2]

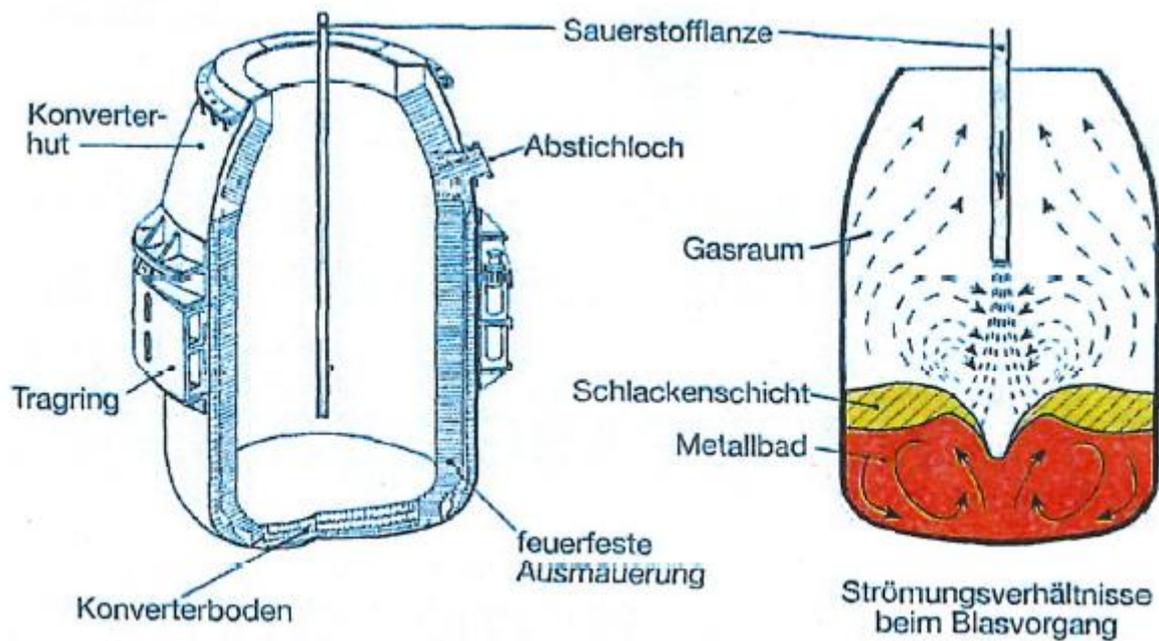


Abbildung 3 Schema eines Konverters und des LD-Verfahrens [3]

2.4.1 Konvertergas (Tiegelgas)

Konvertergas (auch Tiegelgas genannt) ist das Gas, das bei dem LD-Verfahren aus den Tiegeln entströmt und gespeichert wird. Tiegelgas besitzt einen höheren Heizwert als Gichtgas. Dieser liegt bei etwa 20 [%] vom Normheizwert von Erdgas. Daher ist Tiegelgas ein wertvolles Nebenprodukt in der Stahlerzeugung. Da das LD-Verfahren ein sogenannter Batch-Prozess ist, (dies bedeutet, dass der Prozess diskontinuierlich abläuft) steht nur eine begrenzte Menge an erzeugtem Tiegelgas zur Verfügung. Das Gas wird hauptsächlich zur Auffettung in den Mischgasstationen verwendet. Einen weiteren Einsatzbereich bilden die Winderhitzer beim Hochofen. Die genaue Zusammensetzung von Tiegelgas ist im Anhang ersichtlich.

3. Luftvorwärmer

Der Rauchgas-Luftvorwärmer (kurz auch „LUVO“ genannt) ist der letzte Wärmetauscher im Abgaskanal eines Kraftwerksblocks. Im LUVO wird ein Teil der Rauchgaswärme gespeichert und auf die Frischluft, die für die Verfeuerung der Prozessgase im Block benötigt wird, übertragen. Nach dem LUVO wird das abgekühlte Rauchgas über den Kamin freigesetzt.

Es gibt zwei große Arten von Wärmetauschersystemen für Rauchgaswärmenutzung:

- Regenerative Wärmetauscher
- Rekuperative Wärmetauscher

Bei rekuperativen Wärmeüberträgern werden die Fluide von einer Wand getrennt. Diese Wand dient auch gleichzeitig als Wärmeübertragungsfläche. Beispiele für rekuperative Wärmeüberträger sind der Plattenwärmeübertrager und der Rohrwärmeübertrager.

Beim Plattenwärmeübertrager werden der Rauchgas- und Luftstrom durch Platten geführt. Diese werden vom Rauchgas und von der Frischluft durchströmt. Dabei findet ein Wärmeaustausch zwischen Rauchgas und Frischluft statt. Beim Rohrwärmeübertrager werden mehrere Rohrbündel eingesetzt. Durch die Rohrbündel kann entweder das Rauchgas oder die Luft strömen. Quer dazu strömt das jeweils andere Medium. Dadurch findet ein Wärmeaustausch statt. In Abbildung 4 sind schematische Darstellungen von einem Platten- und Rohrwärmeübertrager ersichtlich. [6]

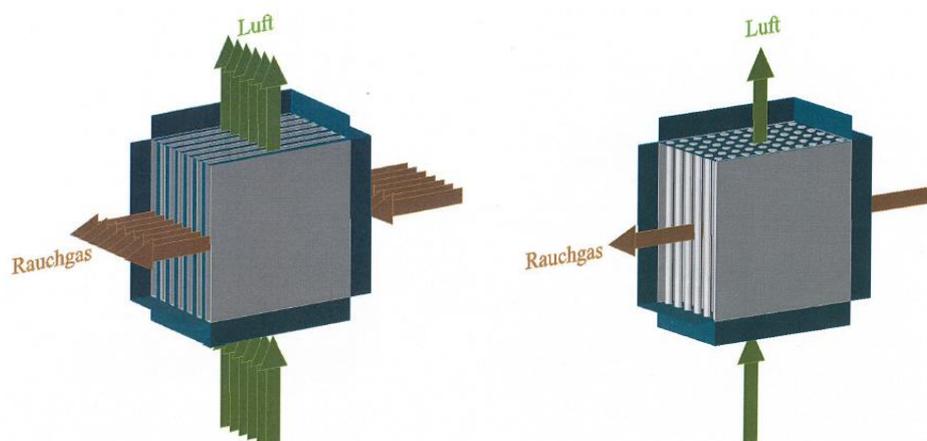


Abbildung 4 Schema eines Platten- und Rohrwärmeübertragers [6]

3.1 Regenerative Luftvorwärmer

Regenerative Wärmetauscher (auch Regeneratoren genannt) werden dadurch charakterisiert, dass die Fluidströme durch eine Speichermasse getrennt werden. Um den kontinuierlichen Betrieb eines Regenerators durchführen zu können, müssen daher zwei Kammern verwendet werden. In einer Kammer werden die Heizflächen durch das heiße Rauchgas aufgeheizt und in der anderen wird die vorgewärmte Speichermasse von kalter Frischluft abgekühlt. Ein Schema dieses Vorgangs wird in Abbildung 5 dargestellt.

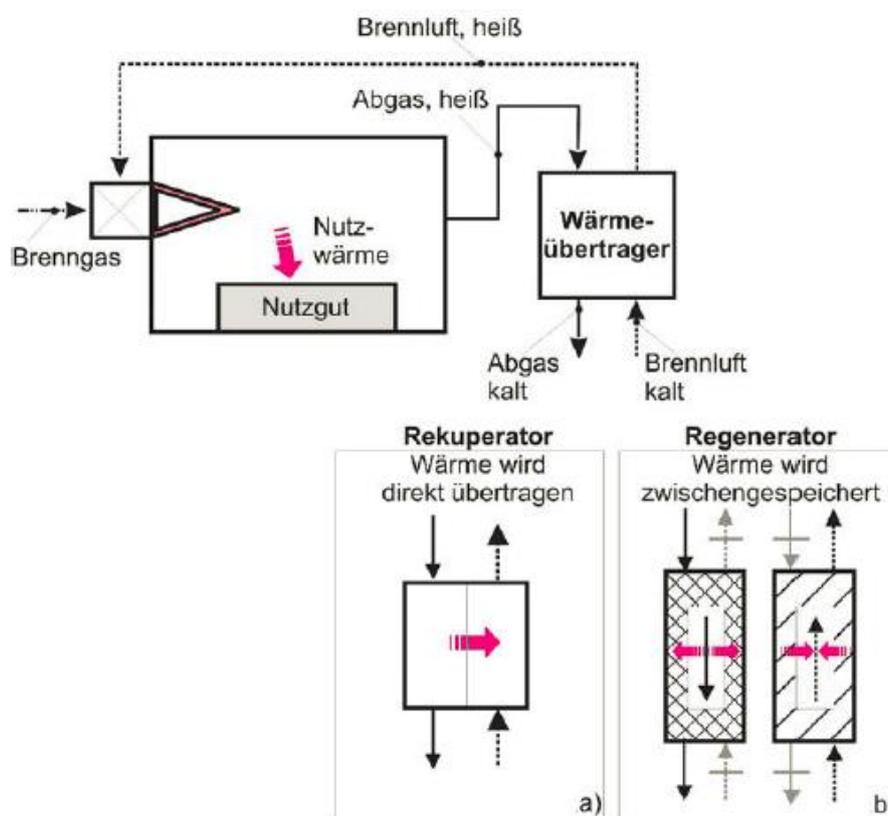


Abbildung 5 Schema des Wärmerückgewinnungssystems [7]

Regenerative Wärmetauscher werden eingesetzt, wenn es darum geht, möglichst viel Energie schnell rückzugewinnen. Ein Vorteil der Regeneratoren liegt vor allem darin, dass die Speichermassen thermisch stark belastbar sind und dadurch mehr thermische Energie aus dem Abgasstrom wiederverwendet werden kann. [7]

3.1.1 Der Ljungström-LUVO

Ein Beispiel für einen Regenerator in der Kraftwerkstechnik ist der Ljungström-Luftvorwärmer. Der Rotor des LUVOs hat in der Regel eine Geschwindigkeit von einer Umdrehung pro Minute. Dieser hat die Aufgabe die Heizflächen in zeitlich gleichmäßigen Abständen einmal der Rauchgasseite und einmal der Frischluftseite zuzuführen. Während einer Umdrehung strömt zunächst heißes Rauchgas, welches vom Kessel kommt, über die Speichermasse. Dabei wird, wie bereits erwähnt, Wärme vom Rauchgas auf die Heizbleche übertragen. Nach einer halben Umdrehung gelangen die Heizflächen auf die Frischluftseite. Dort wird die gespeicherte Wärme auf den Frischluftstrom übertragen. Der gesamte Zyklus dauert etwa eine Minute. Um eine Vermischung von Rauchgas und Frischluft zu verhindern, befindet sich zwischen den beiden Kanälen eine Abdichtung. Eine schematische Darstellung eines LJ-LUVOs ist in Abbildung 6 ersichtlich. Die markierten Bauteile aus Abbildung 6 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

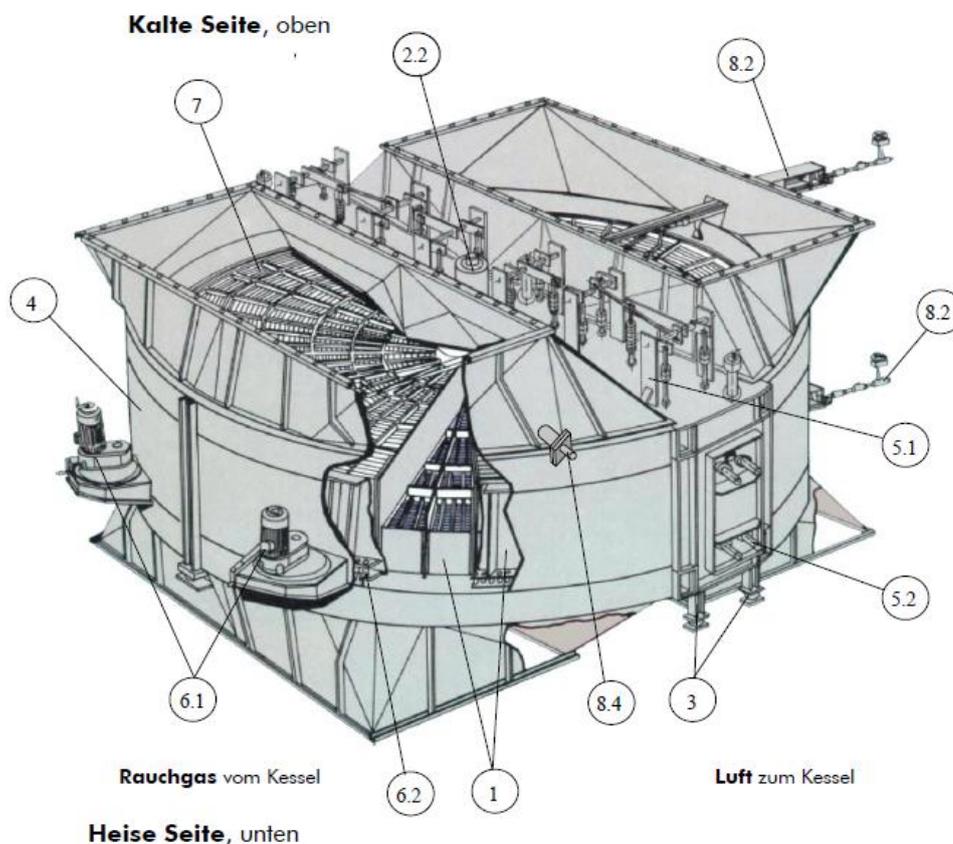


Abbildung 6 Schema eines Ljungström-Luftvorwärmers [8]

Tabelle 4 Bauteile des LJ-LUVOs [8]

Pos.	System	BGR	Pos.	System	BGR
1	Rotor	10	5.3	Umfangsabdichtung	54
2	Rotorlagerung	20	6	Rotorantrieb	60
2.1	Traglager unten (nicht sichtbar)	22	6.1	Rotorantriebe	62
2.2	Führungslager oben	23	6.2	Bolzenkranz	64
3	Tragkonstruktion	30	7	Speichermasse	70
3.1	Rotorhebwerk (nicht sichtbar)	33	8	Nebeneinrichtung	80
4	Gehäuse	40	8.1	Drehüberwachung (siehe 2.2)	82
5	Abdichtsysteme	50	8.2	Reinigungseinrichtung	84
5.1	Radialabdichtung	51	8.3	Feuer-Löscheinrichtung (nicht sichtbar)	86
5.2	Mantelabdichtung	53	8.4	Brandalarmeinrichtung	87

3.1.2 Der Rothemühle-LUVO

Es gibt noch andere Arten von regenerativen Wärmetauschern. Dazu zählt zum Beispiel der Rotationswärmeübertrager der Firma Rothemühle.

Bei dieser Bauart ist die Speichermasse fix montiert. Dabei wird das System einmal von Rauchgas und einmal von Frischluft durchströmt. Dieser Vorgang kommt dadurch zustande, dass die beweglichen Luftstutzen über einen externen Antrieb gedreht werden. Die Rauchgasstutzen sind hingegen fixiert. Das System wird auch Statorsystem genannt. Wie beim Ljungström-LUVO erfolgt die Erwärmung der Heizflächen durch das Rauchgas. Danach wird die Frischluft mithilfe der in den Heizblechen gespeicherten Energie erwärmt. Ein Schema dieser Bauart ist in Abbildung 7 zu sehen. [9]

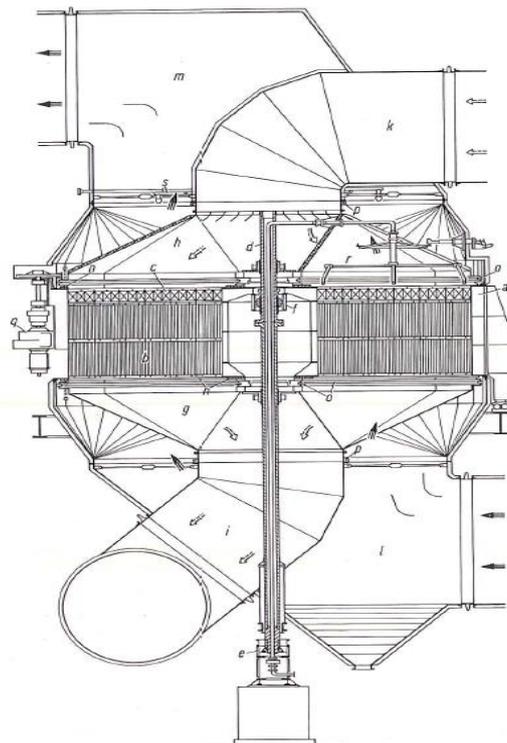


Abb. 168. Längsschnitt durch einen Rothemühle-Regenerativ-Luftvorwärmer

<i>a</i> Heizflächenträger	<i>k</i> Kaltluftkanal
<i>b</i> Heizblechpakete	<i>l</i> Rauchgaseintrittskanal
<i>c</i> Keramische Heizkörper	<i>m</i> Rauchgasaustrittskanal
<i>d</i> Welle	<i>n</i> Dichtleistenrahmen
<i>e</i> Traglager	<i>o</i> Dehnungsmanschette
<i>f</i> Führungslager	<i>p</i> Halsdichtung
<i>g</i> Heißlufthaube	<i>q</i> Antrieb
<i>h</i> Kaltlufthaube	<i>r</i> Rußbläser
<i>i</i> Heißluftkanal	<i>s</i> Wasch- und Feuerlöschanlage

Abbildung 7 Schema eines RG-LUVOs der Firma Rothemühle [9]

3.2 LUVO-Risiken

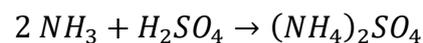
Da der LUVO die letzte Heizfläche vor dem Kamin ist, treten hier die niedrigsten Rauchgastemperaturen auf. Durch die schwefelhaltigen Substanzen, die in den Rauchgasen vorkommen (Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid), kann es zu sogenannten Säuretaupunktunterschreitungen und dadurch zu Korrosion auf den Heizblechen des LUVOs kommen. Wird der Säuretaupunkt weit genug unterschritten, können sich noch andere korrosive Medien (z.B.: Salzsäure und Chlorwasserstoffe) als Flüssigkeiten auf den Heizflächen absetzen.

Schwefelsäure und schwefelige Säure (siehe Kapitel 0) besitzen den höchsten Taupunkt, daher muss man die Rauchgastemperatur dementsprechend anpassen. Die Einflussfaktoren für den Säuretaupunkt werden in Kapitel 4.4 genauer behandelt.

3.2.1 Andere Einflussfaktoren

Durch die vorgeschaltete SCR-Anlage, (Selektiv-Katalytische-Reduktion – in dieser werden mit Hilfe von katalytischen Effekten Stickstoffoxide reduziert) die für die Entstickung der Rauchgase zuständig ist, (durch Eindüsung von flüssigem Ammoniak wird das Stickstoffoxid zu Stickstoff reduziert) kann es neben der bereits erwähnten Schwefelsäurebildung auch zur Bildung von Ammoniumsulfaten kommen. Diese können entstehen, wenn bei der Stickstoffoxidreduzierung ein Ammoniaküberschuss besteht.

Durch diesen Überschuss an Ammoniak kommt es zur Reaktion zwischen gasförmiger Schwefelsäure und diesem. Da die Reaktion nur ab einer bestimmten Temperatur stattfindet, sollte dies unbedingt verhindert werden.



Dieses Ammoniumsulfat bildet einen weißlich-gelblichen Staub und setzt sich auf den Heizflächen des LUVOs ab. Dadurch sinkt der Wärmeübergang auf der Fläche. Durch die Verringerung des Wärmeübergangs wird auch der thermische Wirkungsgrad des Blocks herabgesetzt. Daher ist die Entstehung dieser Substanz zu vermeiden. In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind Ammoniumsulfat-Ablagerungen in Block 03 zu sehen. Im ersten Bild sind Ablagerungen direkt nach der SCR-Anlage zu sehen. In diesem Abschnitt fallen diese direkt als gelblicher Staub aus.



Abbildung 8 Ammoniumsulfat-Ablagerungen in Block 03

Im zweiten Bild sind weiße Ablagerungen zwischen den Heizblechen des LUVOs von Block 03 zu sehen. Diese verstopfen die Heizflächen im Laufe der Zeit und verringern die Effizienz des LUVOs.

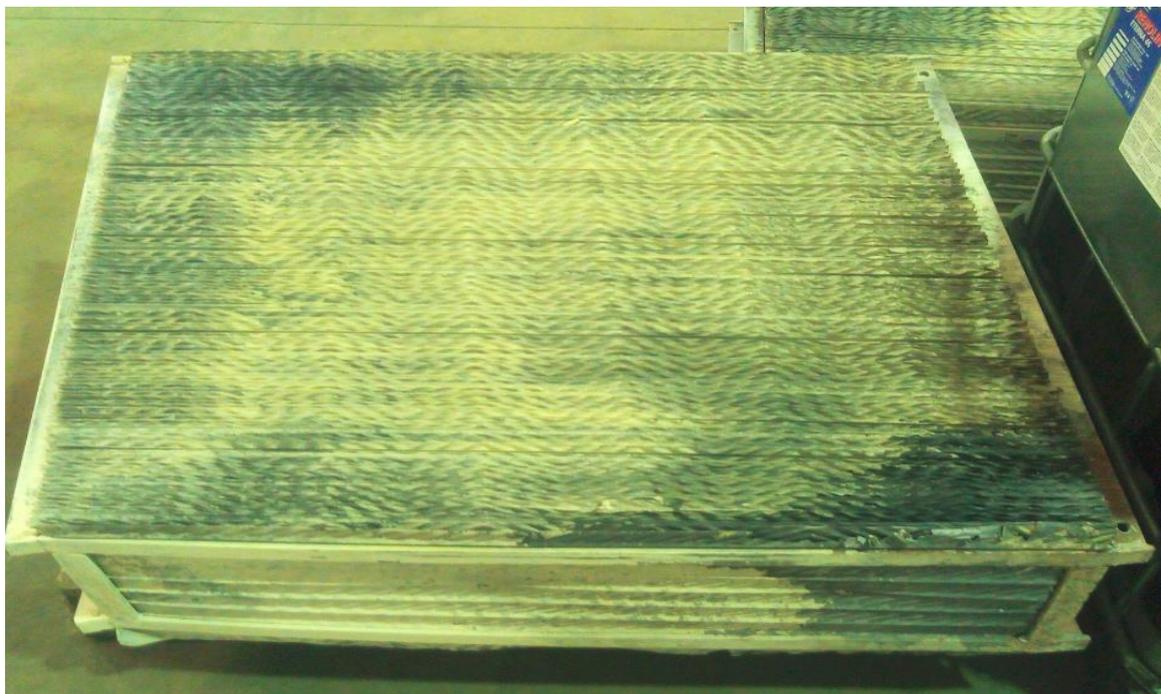


Abbildung 9 Ablagerungen auf Heizblechen des LUVOs

3.3 Blechmitteltemperatur

Die Blechmitteltemperatur (kurz T_{BM} [°C]) ist ein Vergleichswert für den Säuretaupunkt. Diese beschreibt die Temperatur, die die Heizflächen haben dürfen, damit eine ideale Fahrweise des LUVOs gewährleistet wird. Unterschreitet die Rauchgas-temperatur die Blechmitteltemperatur, besteht die Gefahr, dass der Säuretaupunkt unterschritten wird und somit Korrosionsschäden entstehen könnten. Diese Korrosionsschäden verringern den Wärmeübergang und beeinflussen somit die Lebensdauer eines Blocks signifikant. Wird die Blechmitteltemperatur korrekt eingehalten, tritt nahezu keinerlei Korrosion in den gefährdeten Bereichen des LUVOs auf.

Abbildung 10 ist ein Schema von mehreren verschiedenen LUVO Temperaturen angegeben. Diese wurden mit einem Rechenprogramm berechnet. Es sind diverse Temperaturfunktionen während der Heiz- und Kühlperiode dargestellt. In dieser Arbeit ist jedoch nur der unterste Temperaturbereich interessant, da das Rauchgas in der Regel vor dem LUVO-Eintritt nicht wärmer als 300 [°C] sein sollte.

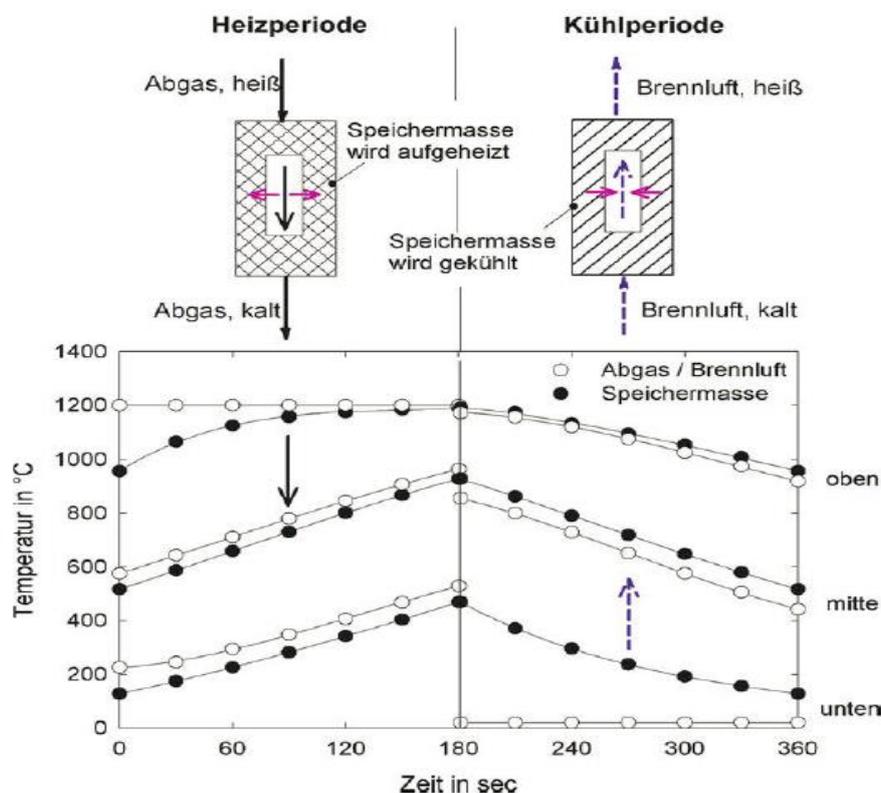


Abbildung 10 Berechnete LUVO-Temperaturfunktionen [7]

Es gibt mehrere Möglichkeiten, um die Blechmitteltemperatur beziehungsweise die gefährdeten Bereiche des LUVOs zu berechnen und anzunähern. Diese Berechnungen basieren oft auf Mittelwerten der Temperaturen oder auf geometrischen Annahmen. Diese Berechnungsversuche werden in Kapitel 7 genauer erläutert.

3.3.1 Blechmitteltemperatur-Ansatz der Firma Andritz AG

Die Blechmitteltemperatur kann laut der Firma Andritz AG mit einigen Varianten berechnet werden. Die erste Variante bezieht sich auf die Temperatur des Rauchgases. [10]

$$T_{BM} [^{\circ}C] = T_{RG} - \frac{T_{RG} - T_{LU}}{1 + \frac{\dot{V}_{RG}^{0,75}}{\dot{V}_L^{0,75}}}$$

Wobei T_{RG} für die Temperatur des Rauchgases steht, T_L für die Temperatur der Frischluft und V_L und V_{RG} für die Volumenströme der beiden Gasströme. Somit kann die Blechmitteltemperatur über die Temperaturen von Frischluft, Rauchgas und den Volumenströmen der selbigen ermittelt werden.

Die zweite Variante bezieht sich auf die Lufttemperatur. [10]

$$T_{BM} [^{\circ}C] = T_L + \frac{T_{RG} - T_L}{1 + \frac{\dot{V}_L^{0,75}}{\dot{V}_{RG}^{0,75}}}$$

Die Indizes sind die gleichen, wie bei der vorigen Formel.

Weitere Ansätze für die Blechmitteltemperatur werden in Kapitel 7 vorgestellt.

4. Schwefel

Schwefel besitzt die Ordnungszahl 16 und zählt zu den Nichtmetallen. Schwefel kommt in den verschiedensten Formen in der Natur vor, hauptsächlich in Form von Sulfiden und Sulfaten. Sulfide werden je nach Aussehen als Kies, Glanz oder Blende bezeichnet. Schwefel befindet sich in organischer Form auch in Lebewesen. Zu den wichtigsten Schwefelverbindungen zählen unter anderem Schwefelwasserstoff (H_2S), Schwefeldioxid (SO_2) und Schwefelsäure (H_2SO_4). [11]

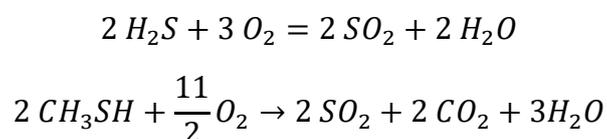
4.1 Schwefeldioxid

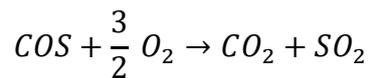
Schwefeldioxid ist ein farbloses, nicht brennbares Gas. Es ist sehr giftig und durch seinen stechenden Geruch und sauren Geschmack charakterisiert. In der Industrie wird es hauptsächlich für die Weiterverarbeitung zu Schwefelsäure verwendet. Es findet sich außerdem in der Papier-, Textil- und Nahrungsmittelindustrie wieder. [12]

Die chemischen Eigenschaften von Schwefeldioxid sind unter anderem in [12] und [11] aufgelistet. Schwefeldioxid ist eine sehr beständige Substanz. Eine thermische Dissoziation findet erst ab etwa 2000 [°C] statt. Die wichtigste Reaktion von Schwefeldioxid ist die Umwandlung zu Schwefeltrioxid. Diese wird im folgenden Kapitel genauer beschrieben.

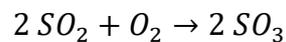
Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Substanzen, Außerdem kann es bei der Oxidation von Sulfiden entstehen. [12] Zu diesen Verbindungen zählen im Fall der voestalpine Stahl GmbH unter anderem Schwefelwasserstoff H_2S , sowie organische und anorganische Schwefelverbindungen (Carbonylsulfid COS und Methanethiol CH_3SH).

Schwefelwasserstoffe befinden sich hauptsächlich im Kokereigas. Durch die Kohlestaubeinblasung in den Hochofenprozess findet es sich außerdem in Rohgichtgas und somit auch im aufgefetteten Gichtgas. Durch die Verbrennung der Prozessgase im Kraftwerk werden schwefelhaltige Stoffe vollständig in SO_2 umgewandelt.

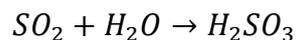




Weil eine vollständige Verbrennung durchgeführt wird, daher kann davon ausgegangen werden, dass sämtliche schwefelhaltigen Substanzen in SO_2 und andere Nebenprodukte umgewandelt werden. Das Schwefeldioxid wandelt sich unter bestimmten Bedingungen in Schwefeltrioxid um. Die möglichen Einflussfaktoren werden ebenfalls im nächsten Kapitel erwähnt. Die Umwandlung zu SO_3 wird „ SO_2 -Konversion“ genannt. In der Regel ist die Umwandlungsrate zu Schwefeltrioxid geringer als 5 %. [13]



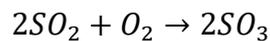
Schwefeldioxid ist für sauren Regen verantwortlich. Außerdem wandelt sich Schwefeldioxid zusammen mit Wasserdampf ab einer bestimmten Temperatur in schweflige Säure um. Der Taupunkt dieser Säure liegt unter dem der Schwefelsäure.



Der Säuretaupunkt ist für gewöhnlich auf den Taupunkt von Schwefelsäure bezogen. In der Literatur wurden keine Stellen gefunden, die sich auf den Taupunkt von schwefeliger Säure beziehen. In Abbildung 24 wird die Korrosionsintensität in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt. Der genaue Taupunkt von schwefeliger Säure wurde nicht genauer untersucht und ist auch in der Literatur nicht genauer definiert. Daher wird davon ausgegangen, dass das Korrosionsmaximum in der Abbildung auch auf die Kondensation von flüssiger schwefeliger Säure zurückzuführen ist.

4.2 Schwefeltrioxid

Schwefeltrioxid (kurz SO_3) ist ein unerwünschtes Nebenprodukt bei der Verbrennung von schwefelhaltigen Brennstoffen. Unter Normbedingungen entsteht dieses nicht, jedoch durch diverse Einflussfaktoren, wie die Oxidierung von SO_2 .



Mögliche Einflussfaktoren für die Entstehung dieser Substanz sind:

- Brennstoffzusammensetzung
- Luftüberschuss bei der Verbrennung
- Katalytische Effekte
- Betriebsweise der Kessel

Schwefeltrioxid entsteht ausschließlich aus Schwefeldioxid. Weil sämtliche schwefelhaltigen Substanzen bei der Verfeuerung zu SO_2 oxidiert werden, ist die eingetragene Menge an Schwefelsubstanzen der Haupteinflussfaktor auf die entstehende SO_3 -Menge. Schwefelige Substanzen werden hauptsächlich durch Kokereigas eingetragen.

Die Umwandlung von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid wird unter anderem auch durch den Sauerstoffgehalt des Rauchgases beeinflusst. Der Sauerstoff, der für eine vollständige Verbrennung der Gase benötigt wird, wird in Form von Frischluft geliefert. Bei einem zu hohen Frischluftanteil kann es zu einem Sauerstoffüberschuss im Rauchgas kommen. Würde das Prozessgas ohne Luftüberschuss verfeuert werden, bestünde die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung und damit einem erhöhten Anfall von schädlichen Substanzen wie z.B. CO. In Abbildung 11 ist die Umwandlungsrate von SO_2 zu SO_3 ersichtlich. Je höher der Sauerstoffgehalt des Abgases ist, umso höher ist in der Theorie die Schwefeltrioxidkonzentration. Außerdem ist ersichtlich, dass der Schwefeltrioxidgehalt mit sinkender Temperatur ansteigt. Sinkt die Temperatur unter 400 [°C] sollte daher das gesamte SO_2 zu SO_3 konvertieren. Diese Reaktion läuft jedoch sehr langsam ab, daher findet diese Umwandlung ohne Anwesenheit von Substanzen, die katalytische Effekte auf diese Reaktion haben, kaum bis gar nicht statt. Deswegen liegt wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben die Umsetzungsrate zu Schwefeltrioxid nicht über 5 [%]. [13]

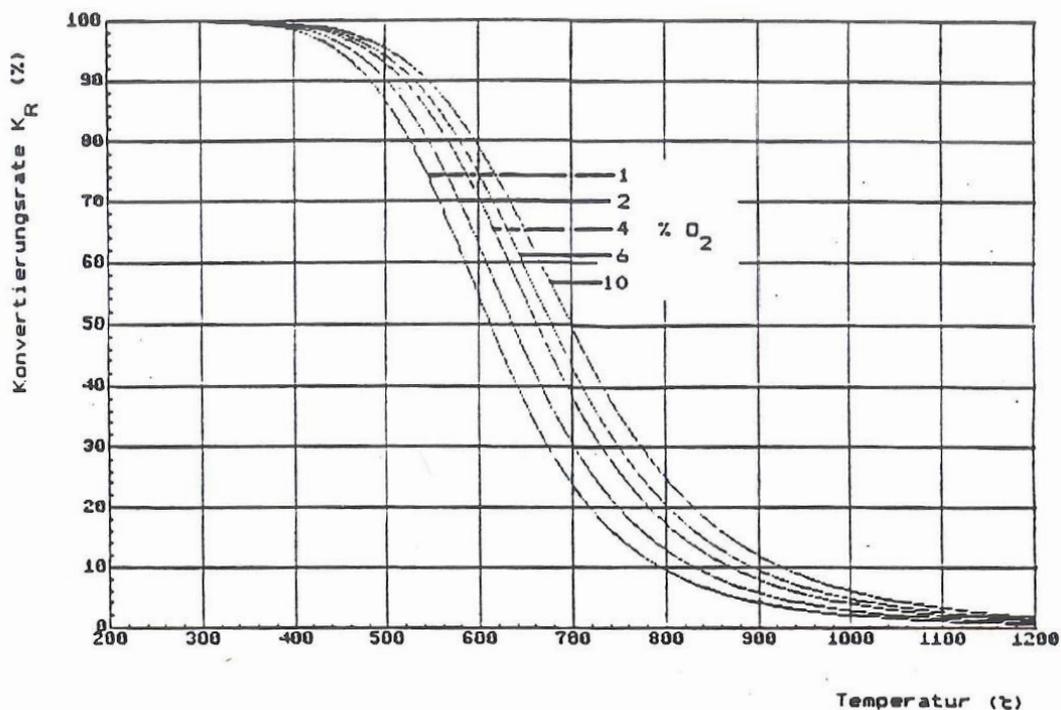


Abbildung 11 Konvertierungsrate von SO_2 zu SO_3 in Abhängigkeit vom Luftüberschuss [14]

Katalytische Effekte sind im Bereich der Kraftwerkstechnik ein wichtiger Einflussfaktor. Einen großen Effekt hat unter anderem die DENOX-Anlage. In dieser werden die bei der Verfeuerung entstandenen Stickstoffoxide mit Hilfe von Ammoniak katalytisch verringert. Ein Teil der DENOX-Anlage ist die SCR-Anlage (SCR – Selektive katalytische Reduktion). In dieser Anlage werden unter anderem Vanadium-Verbindungen eingesetzt. Diese haben einen katalytischen Effekt auf die Umwandlung zu Schwefeltrioxid. Genannt wird diese Umwandlung SO_2 -Konversion. [15] untersuchte diesen Einfluss und stellte einen linearen Anstieg der SO_3 -Konzentration fest. Dieser Anstieg ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Lagen beschreiben die SCR-Anlage. Die SCR-Katalysatoren basieren im Normalfall auf TiO_2 -Basis. Als Dotierung für die Anlage wird Vanadiumpentoxid (V_2O_5) eingesetzt. Diese Substanz hat einen oxidierenden Effekt auf Rauchgasbestandteile. Durch die Vanadiumverbindung wird somit die Entstickung, aber auch die SO_2 -Konversion gefördert. Dadurch wird von einem linearen Anstieg der SO_3 -Konzentration in der DENOX-Anlage ausgegangen. [16]

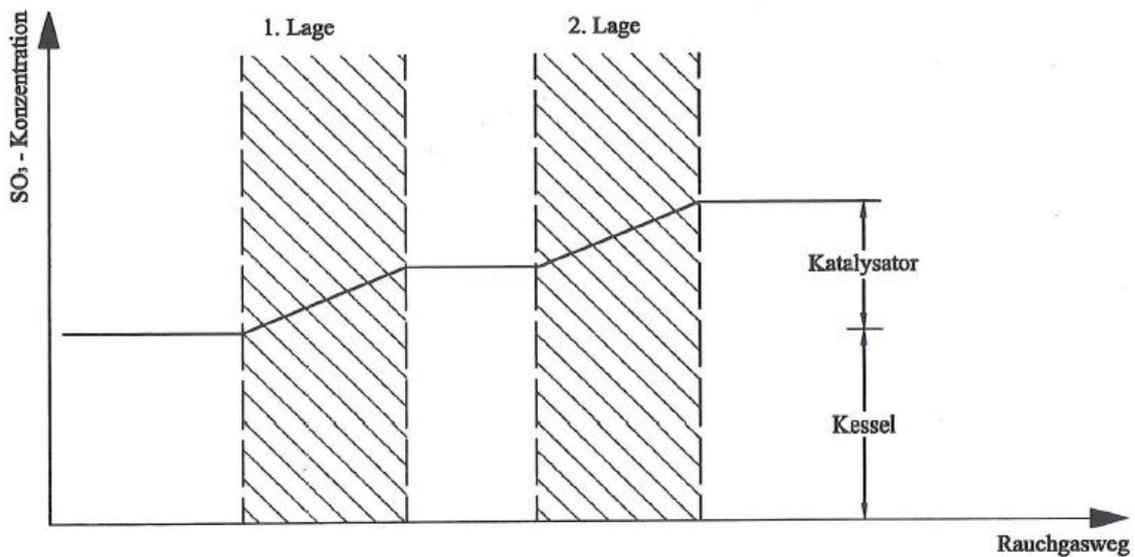


Abbildung 12 SO₃-Umwandlung in der DENOX-Anlage [15]

Außerdem wurden Abhängigkeiten von der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas und von der Schwefeldioxidkonzentration gefunden. Diese Einflussfaktoren sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 ersichtlich. Durch den niedrigen Sauerstoffüberschuss (etwa 3-4 [Vol-%]) im Rauchgas hat der Sauerstoff keinen enormen Einfluss auf die SO₃-Umwandlung. Durch den niedrigen Schwefelgehalt in den Abgasen ist dieser, laut [15], der entscheidende Faktor. In Abbildung 14 ist klar ersichtlich, dass der SO₂-Gehalt bei niedrigen Konzentrationen einen enormen Einfluss auf die Umwandlungsrate hat.

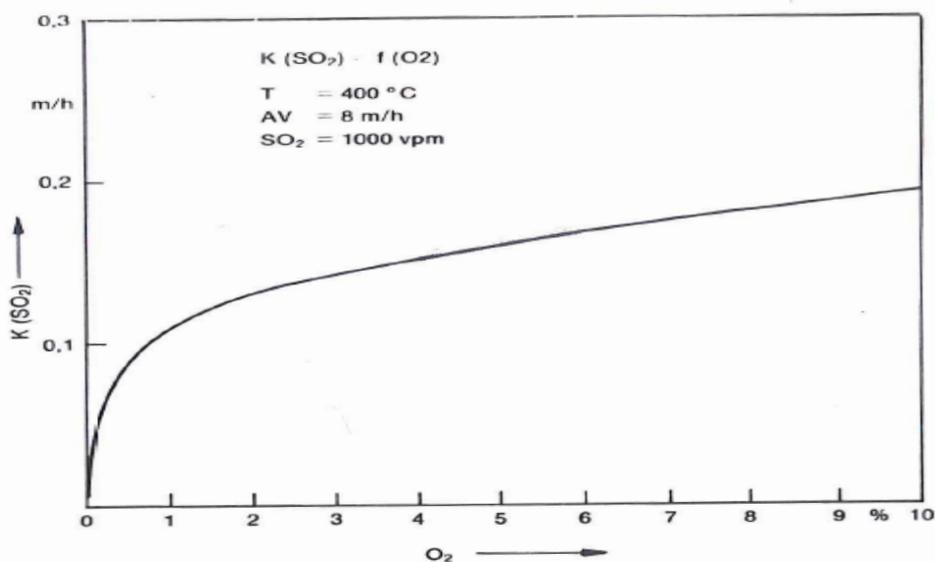


Abbildung 13 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf SO₂-Konversion [15]

In Abbildung 14 wird der Einfluss der Schwefelkonzentration im Rauchgas auf die Konversionsrate dargestellt. Außerdem wird ein fixierter Sauerstoffgehalt von 5 [Vol-%] und eine Rauchgastemperatur von 400 [°C] angenommen. Unterhalb von 2000 [mg/Nm³] Schwefeldioxid im Rauchgas kann ein stetiger Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration im Abgas und der Konversionsrate verzeichnet werden. Über dieser Grenze kann man keinen Zusammenhang feststellen. Da in den Blöcken in etwa SO₂-Konzentrationen bis 100 [mg/Nm³] im Rauchgas gemessen werden, sollte es einen klaren Zusammenhang zwischen SO₂ und der Konversion in der DENOX-Anlage geben.

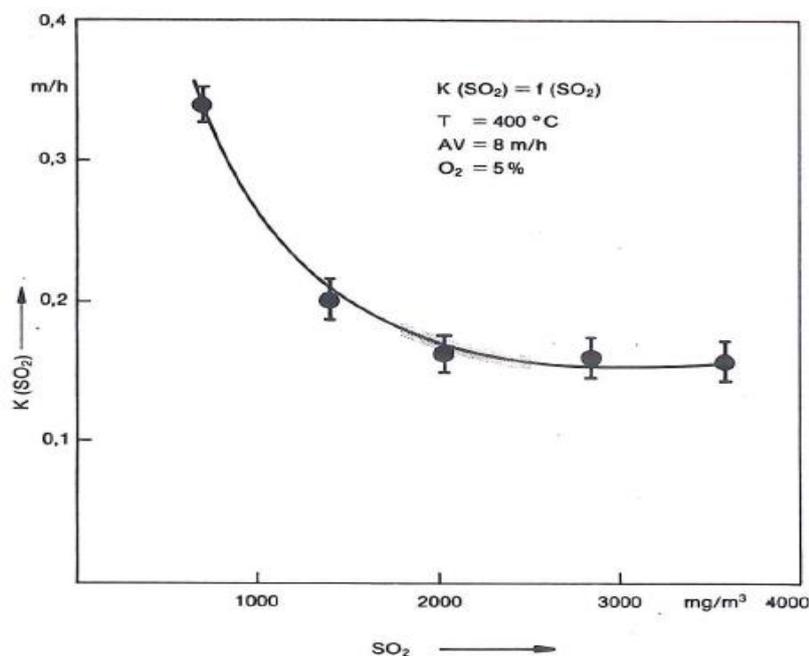
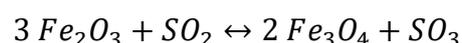


Abbildung 14 Einfluss der Schwefeldioxid-Konzentration auf die SO₂-Konversionsrate [15]

Einen weiteren katalytischen Effekt haben Staubpartikel und Kesselwände. Die Wände werden im Laufe der Zeit oxidiert und ermöglichen folgende chemische Reaktion: [16]



Durch die Reaktion mit der Kesselwand wird jedoch auch die Rückreaktion ermöglicht, bei der Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid rückreagiert.

Staubpartikel haben einen wesentlichen katalytischen Effekt auf die Umwandlung von SO₂. Diese bestehen unter anderem aus Asche und auch Eisen und daher kann

auf den Partikeln eine chemische Umwandlung stattfinden. Der Staub wird durch die Prozessgase in die Blöcke eingetragen.

Die bei der Verfeuerung entstehenden Stickstoffoxide bewirken ebenfalls eine chemische Umwandlung zu Schwefeltrioxid. Der in der Frischluft und in den Brenngasen enthaltene Stickstoff wandelt sich dabei in NO_x -Verbindungen um.

Je nach Temperatur der Flamme und Verweilzeit in der Flamme entstehen unterschiedliche Mengen an Stickstoffoxiden. In Abbildung 15 sind diese Einflüsse gut ersichtlich. In der Brennkammer werden die Prozessgase, in denen unter anderem Stickstoff enthalten ist, verfeuert. Dieser reagiert während der Verbrennung, je nach Verweilzeit bei der Flamme, zu einer bestimmten Stickstoffoxidmenge. Da die Flammtemperatur 1000 [°C] nicht überschreitet, dürfte keine große Menge an Stickstoffoxid entstehen. Laut Abbildung 15 entstehen nur geringe Mengen an Stickstoffoxiden (<500 [ppm]). Diese müssen mit Hilfe der DENOX-Anlage minimiert werden, um die gesetzlichen Emissionsgrenzen einhalten zu können.

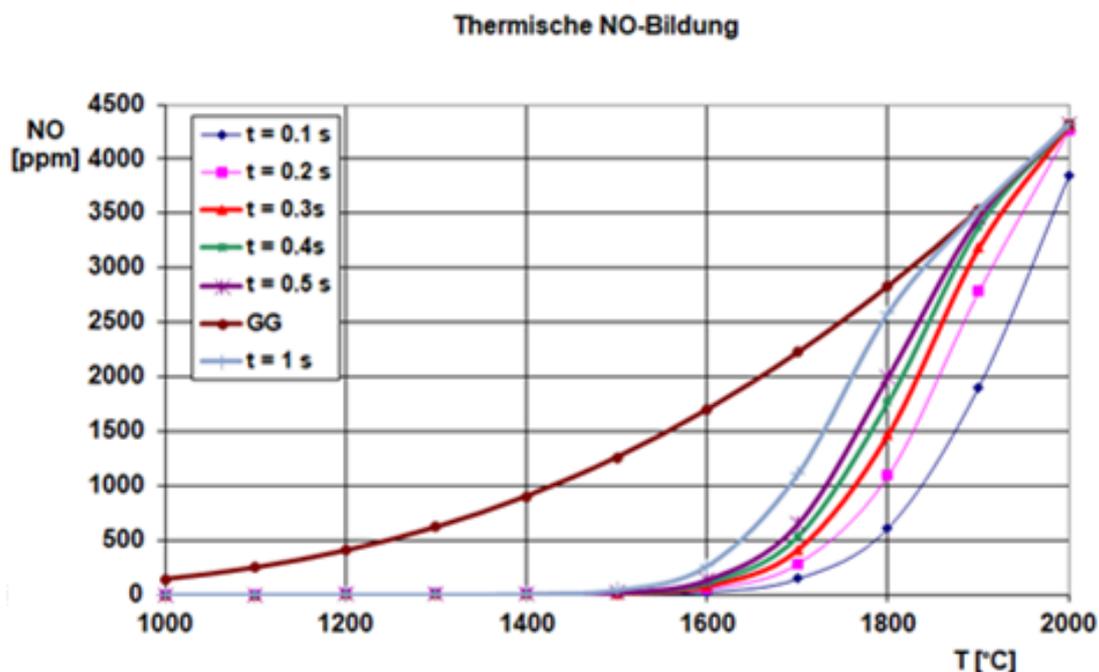


Abbildung 15 NO_x -Entstehung in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Temperatur bei den Brennern

[17]

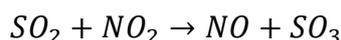
Durch die DENOX-Anlage werden die Stickstoffoxidbelastungen minimiert. Folgende Stickstoffoxidbelastungen wurden mit Hilfe von Messdaten berechnet:

Tabelle 5 Stickstoffoxidbelastung im Rauchgaskanal (nach DENOX-Anlage)

Mittelwerte der NO-Belastung der Blöcke				
Block 07	Block 05	Block 04	Block 03	Block 01
[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
20,11	28,06	19,66	25,11	23,45

Für die Berechnung wurde angenommen, dass die Stickstoffoxide ausschließlich aus NO bestehen. Im Anhang ist ein Diagramm für den Zeitraum Jänner 2017 bis Dezember 2017 angeführt, auf dem die Belastung für jeden Block dargestellt ist.

Durch die Stickstoffoxide findet folgende Reaktion statt:



Dieser Effekt ist jedoch nur in einem Temperaturbereich ab etwa 700 [°C] stabil. [14] Weitere chemische Reaktionen zwischen Stickstoffoxiden und Schwefeldioxid sind in Abbildung 16 dargestellt. In dieser Abbildung ist ein $\Delta G/T$ -Diagramm in Abhängigkeit von SO_2 aufgetragen. ΔG beschreibt die freie Gibbs-Enthalpie der Reaktion. Dieser Wert beschreibt, in welche Richtung die Reaktion abläuft. Die Bedeutung der Gibbs-Enthalpie wird in Tabelle 6 erklärt.

Tabelle 6 Bedeutung der Gibbs-Enthalpie [18]

ΔG [kJ/mol]	Reaktionsablauf
$\Delta G < -60$	Irreversible Reaktion
$-60 < \Delta G < 0$	Produkte überwiegen im Gleichgewicht
$0 < \Delta G < 60$	Edukte überwiegen im Gleichgewicht
$\Delta G > 60$	Keine Reaktion

Bei den angegebenen Temperaturen in den Blöcken (zwischen 1000 und 150 [°C]) finden fast alle beschriebenen Reaktionen statt. Es ist auch ersichtlich, dass die Standardreaktion für die SO_3 -Entstehung (gelbe Linie) erst bei Temperaturen unter 800 [°C] stattfindet.

Sämtliche Stickstoffoxidreaktionen mit Schwefeldioxid finden im gesamten Temperaturbereich der Blöcke statt. Somit ist das bei den Brennern entstandene Stickstoffoxid ein Faktor, der ebenfalls die Schwefeltrioxidentstehung fördert. Da die NO_x-Werte nach der DENOX-Anlage stark abnehmen, haben diese jedoch nur im Bereich zwischen Überhitzerbündel und DENOX-Anlage einen essentiellen Effekt auf die Umwandlung.

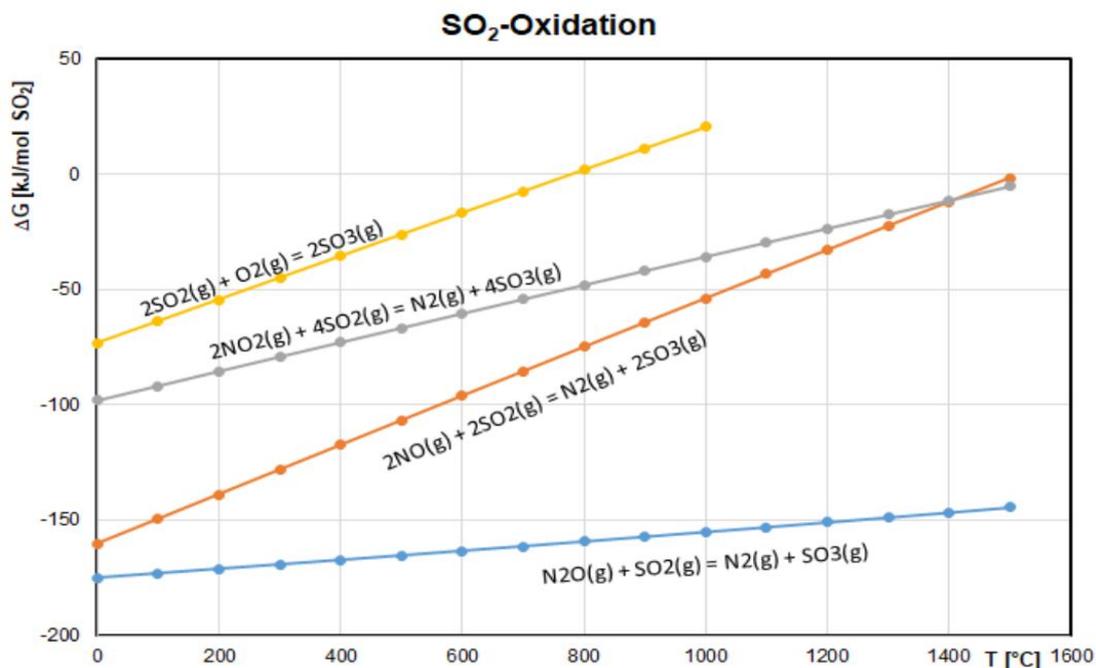


Abbildung 16 Reaktionsaktivität von Stickoxiden und Schwefeldioxid [17]

Der letzte große Einflussfaktor auf die Schwefeltrioxid-Entstehung ist die Betriebsweise des Kessels. Diese beeinflusst viele katalytische Effekte (z.B. Stickstoffoxid-Entstehung). Je nach der Prozessgaszusammensetzung herrschen in der Brennkammer unterschiedliche Temperaturen. Die Temperatur hat einen enormen Einfluss auf die Umwandlung von SO₂. Hier wird erneut auf Abbildung 11 verwiesen. Die theoretische Umwandlung ist im Temperaturbereich von etwa 1000 [°C] bis 500 [°C] möglich. In Temperaturbereichen darunter sollte keine Umwandlung mehr stattfinden. In Abbildung 17 wird die Abhängigkeit der Umwandlung in der DENOX-Anlage von der Temperatur gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Konversion bei steigender Temperatur rasant zunimmt.

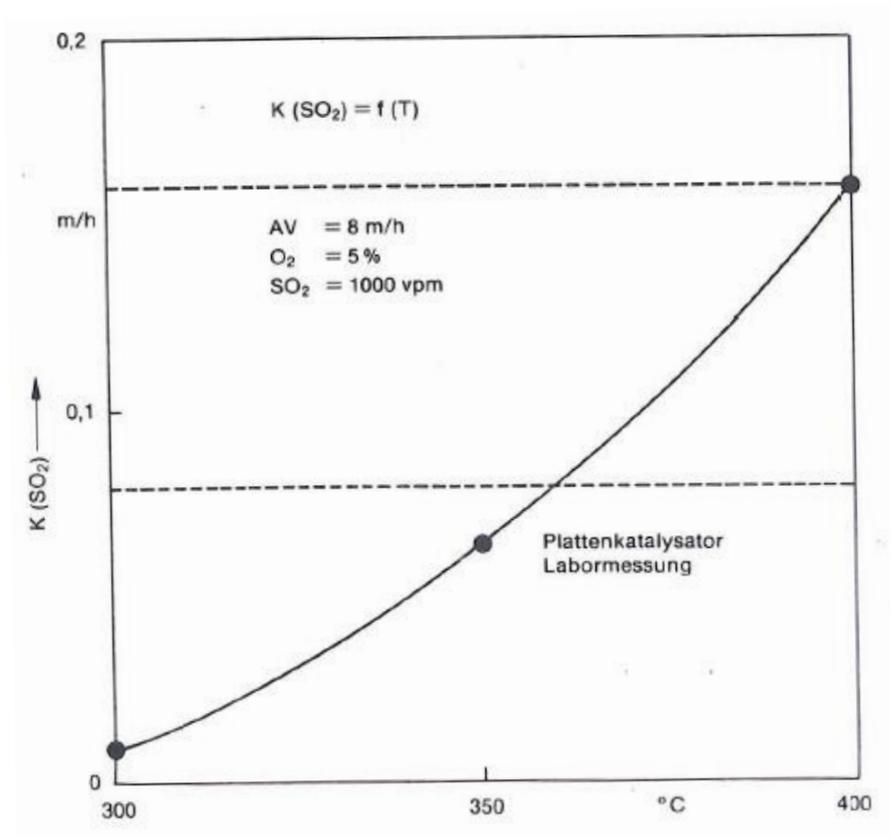


Abbildung 17 Temperaturabhängigkeit von SO₂-Umwandlung [15]

Alle beschriebenen Einflussfaktoren fördern die Entstehung von SO₃ im Kessel. Brennstoffzusammensetzungen, Temperaturen, Staubeintrag, Sauerstoffüberschuss und viele weitere Faktoren variieren ständig, dies erschwert die Berechnung der tatsächlichen Schwefeltrioxidbelastung im Kessel. Daher wird oft auf die Berechnung der Belastung auf Basis von Mittelwerten zurückgegriffen. Diese erlauben zwar eine ungefähre Betrachtung der SO₃-Belastung, beinhaltet aber einen Risikofaktor, da Abweichungen möglich sind. Der exakte Wert kann mit Hilfe von Messgeräten erfasst werden. Auf diese wird in Kapitel 8 näher eingegangen.

4.3 Schwefelsäure

Schwefelsäure (H_2SO_4) ist eine farblose, wasserhelle und schwach viskose Flüssigkeit. Sie ist eine sehr starke, zweibasige Säure. Reine Schwefelsäure wird hergestellt, indem man Schwefeltrioxid in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. [12]

Schwefelsäure kann in zwei Untergruppen unterteilt werden, in Schwefelsäure und Oleum. Oleum ist dadurch charakterisiert, dass konzentrierte Schwefelsäure eine beliebige Menge an SO_3 lösen kann. Oleum wird auch als rauchende Schwefelsäure bezeichnet. [12]

Der azeotrope Punkt eines Schwefelsäure-Wassergemisches liegt bei 98,3 %. Das Phasengleichgewicht und der azeotrope Punkt sind in Abbildung 18 ersichtlich. [12]

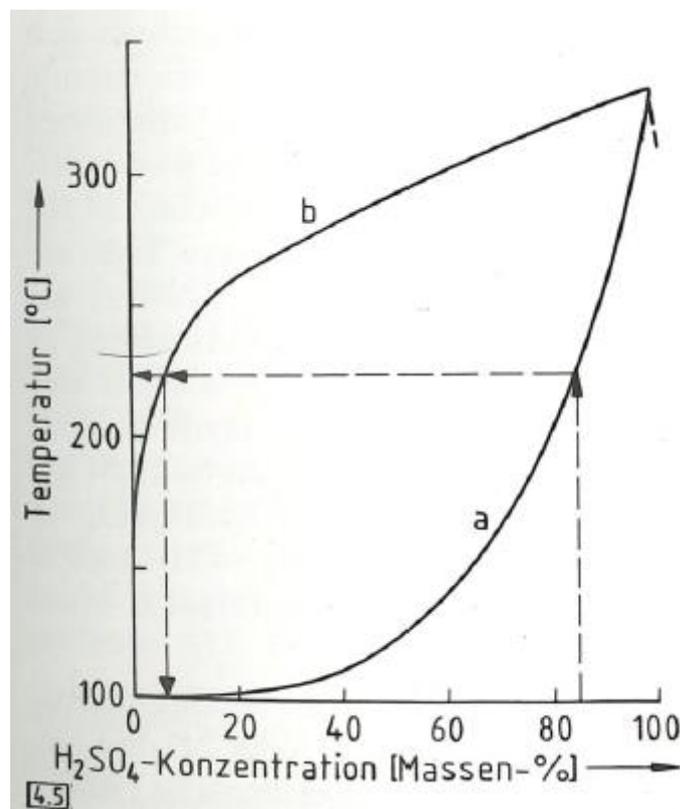
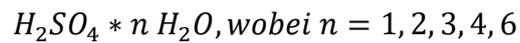


Abbildung 18 Phasengleichgewicht eines Schwefelsäure-Wassergemisches [12]

In diesem Diagramm beschreibt a die Siedekurve und b die Zusammensetzung des Dampfes bei Siedegleichgewicht. [12]

Schwefelsäure zeichnet sich durch ihre starke oxidierende Wirkung aus. Die Säure hat die Eigenschaft, anderen Stoffen Wasser zu entziehen. Dies ist auf eine Hydratbildung zurückzuführen. Diese Hydrate können wie folgt aufgeschrieben werden:



Je höher die Hydratanzahl n ist, umso geringer ist die Konzentration der Schwefelsäure. Reine Schwefelsäure hat einen geringen Dissoziationsgrad. Die Leitfähigkeit sinkt daher. Bei steigender Verdünnung erhöht sich der Dissoziationsgrad. Verdünnte Schwefelsäure kann alle unedlen Metalle unter der Bildung von Wasserstoffen auflösen. [12]

Beständige Werkstoffe gegen Schwefelsäure sind unter anderem Blei, unlegierter Stahl, Graphit, Kunststoffe, Glas und Email. [12]

4.3.1 Schwefelsäuremessverfahren

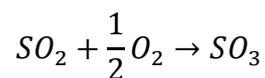
Schwefelsäure kann mit Hilfe verschiedenster Messverfahren nachgewiesen werden. Ein einfaches Messverfahren ist die Bestimmung der Konzentration mit Hilfe einer Dichtemessung durch eine Dichtespindel. Diese Methode ist für Schwefelsäurekonzentrationen bis zu 95 [Vol-%] geeignet. Für Konzentrationen darüber und Oleum werden definierte Probemengen analysiert. [12]

Weitere Messverfahren messen die Leitfähigkeit oder die Radioaktivität von Schwefelsäure. Analytisch kann Schwefelsäure mit Hilfe von Titration oder mittels Gravimetrie gemessen werden. [12]

Für aktuelle Messsysteme und Messverfahren, die in der Kraftwerkstechnik einsetzbar sind, wird auf Kapitel 8 verwiesen.

4.4 Kinetischer Zusammenhang zwischen SO_2 und SO_3

Für diese Berechnung wurden Grundlagen aus der Reaktionstechnik herangezogen. Es wurde ein Ansatz gesucht, um ein Modell für die Umwandlungsrate von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid im Block 07 in Abhängigkeit von verschiedensten Substanzen zu erstellen. Die Reaktionsgleichung von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid wird an dieser Stelle noch einmal angeschrieben:



4.4.1 Theoretischer Hintergrund der Berechnung

Der kinetische Zusammenhang zwischen den beiden Stoffen kann mit Hilfe eines sogenannten Zeitgesetzes beschrieben werden. Zeitgesetze beinhalten die Reaktionsgeschwindigkeit $-r_a$, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k und eine Reaktionsordnung n . Außerdem werden je nach Art des Zeitgesetzes ein oder mehrere Konzentrationsterme c_i benötigt. Die Zeitgesetze können wie folgt angesetzt werden:

$$-r_a = k * c_a^n$$

$$-r_a = k * c_a^\alpha * c_b^\beta$$

$$-r_a = \frac{k * c_a}{1 + k * c_a}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit $-r_a$ beschreibt, wie schnell sich die Substanz a in der Reaktion zu einer anderen Substanz umsetzt (deshalb das negative Vorzeichen). Die Dimension der Reaktionsgeschwindigkeit ist $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}\right]$. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch als Änderung der Konzentration über die Zeit angeschrieben werden. $-r_a = -\frac{dc_a}{dt}$. Die Dimension der Geschwindigkeitskonstante k ist abhängig von der Reaktionsordnung. Diese besitzt die Allgemeine Form $\left[\frac{\text{mol}^{(1-n)}}{\text{l}^{(1-n)}\text{s}}\right]$. Die Reaktionsordnung n ist die Summe aller Exponenten, die die Konzentrationen im Zeitgesetz berücksichtigen. [19]

Diese hat bei komplexen Reaktionen die folgende Form:

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

Bei reversiblen Reaktionen finden Hin- und Rückreaktionen zwischen Produkten und Edukten statt. Die Zeitgesetze dieser Reaktionen haben die folgende Form:

$$-r_a = k_1 * c_a - k_2 * c_b$$

Die Oxidierung von SO_2 und SO_3 läuft in beide Richtungen der Reaktion ab. Das bedeutet, dass ein Teil des oxidierten Schwefeltrioxids wieder zu Schwefeldioxid zurückreagiert. Dies findet in einem bestimmten Temperaturbereich statt. Dieser ist in Abbildung 19 dargestellt. In diesem Diagramm sind auf der Abszisse die Temperatur in [K] und auf der Ordinate der Umsatz von SO_2 zu SO_3 in [%] aufgetragen. Innerhalb des Bereiches zwischen 600 und 1100 [K] finden sogenannte Hin –und Rückreaktionen zwischen den beiden Komponenten statt. Je nach Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Pro- und Edukten ein. Beispielhaft wird hier das Gleichgewicht bei 800 [°C] erklärt. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen ist, wird das Gasgemisch zu 60 [%] aus SO_3 bestehen und nur noch zu 40 [%] aus SO_2 .

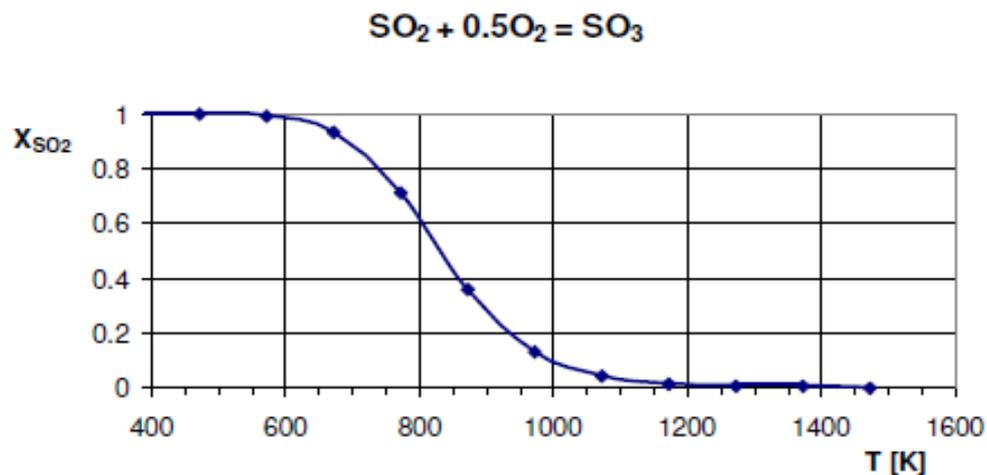


Abbildung 19 Reaktionsgleichgewicht zwischen SO_2 und SO_3 abhängig von der Temperatur [19]

Bei dieser Berechnung wurden Rückreaktionen zu Schwefeldioxid vernachlässigt. Es wurden nur die bereits dargestellten „einfachen“ Zeitgesetze, die keine Rückreaktionen berücksichtigen, in Betracht gezogen.

Für die Ermittlung eines Zeitgesetzes müssen die Reaktionsordnung n und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ermittelt werden. Diese können mit den verschiedensten Methoden ermittelt werden.

- Integralmethode: [19]

Die Integralmethode ist sowohl ein graphisches, als auch ein empirisches Verfahren. Bei der graphischen Methode werden die Konzentration des gesuchten Stoffes und ein zeitlicher Verlauf in einer Funktion aufgetragen. Diese werden je nach gewählter Reaktionsordnung unterschiedlich festgehalten. Wählt man eine Reaktion nullter Ordnung trägt man die Konzentration gegen die Zeit auf. Wird die Reaktion auf die erste Ordnung hin untersucht, trägt man die Konzentration logarithmiert auf. Bei einer Reaktion zweiter Ordnung wird der reziproke Wert der Konzentration gegen die Zeit aufgetragen.

Besitzt die Funktion der gewählten Reaktionsordnung einen annähernd linearen Verlauf, so ist die Reaktionsordnung richtig gewählt. Die Steigung der entstandenen Funktion beschreibt die Geschwindigkeitskonstante k . Ist der Funktionsverlauf nicht linear, sondern zum Beispiel exponentiell, ist die gewählte Reaktionsordnung falsch und eine andere Ordnung muss untersucht werden.

Bei der empirischen Methode werden die Konzentration und die Zeit tabelliert. Mit Hilfe dieser Werte wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ermittelt. Schwankt diese bei einer angenommenen Reaktionsordnung bei allen Messwerten um einen Mittelwert treffen die beiden Werte zu.

Die Integralmethode darf nur für Umsätze von ~ 80 [%] oder höher angewandt werden. [19] Ist der Umsatz niedriger, ergibt jeder Graph passende Ergebnisse, die das Ergebnis verfälschen.

- Näherung über Differenzenquotient: [19]

Bei dieser Methode werden Zeitgesetze entwickelt, indem man die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Zeit angenähert. Dabei wird der Term $-\frac{dc_a}{dt} = \frac{\Delta c_a}{\Delta t}$ gesetzt. Dadurch kann für jeden Zeitschritt eine Konzentrationsänderung berechnet werden. Mit der allgemein bekannten Beziehung $-r_A = -\frac{dc_a}{dt}$ kann so ein Zeitgesetz für die Reaktion aufgestellt werden. Es wird eine Reaktionsordnung n angenommen. Erhält man mit dem angenommenen Zeitgesetz konstante (also um einen Mittelwert schwankende Werte) Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , trifft die Reaktionsordnung für dieses Gesetz zu.

Bei dieser Berechnungsmethode muss ebenfalls ein hoher Umsatz erzielt werden. Außerdem ist diese Methode für die Ermittlung von Zeitgesetzen für komplexe Reaktionen geeignet.

- Graphische Bestimmung mit Hilfe eines Differentialquotienten (Differentialanalyse): [19]

Bei dieser Methode wird ebenfalls ein graphischer Zusammenhang gesucht. Es werden erneut die Konzentrationen und Zeitpunkte der Messungen benötigt. Für die Analyse werden die Differenzen der Konzentrationen und Zeitpunkte ermittelt. Diese haben die Form $\frac{\Delta c}{\Delta t}$. Auf Basis dieser Werte wird ein Diagramm in zeitlich aufsteigender Reihenfolge erstellt. Je nach Reaktionsordnung werden verschiedene Dimensionen für die Achsen, die bereits bei der Integralmethode erklärt wurden, gewählt. Mit Hilfe der entstandenen Diagramme können die Differentialquotienten an den oberen Zeitgrenzen abgelesen und ein kinetischer Zusammenhang kann aufgestellt werden.

Für die Bestimmung eines Zeitgesetzes gibt es noch einige andere Berechnungsverfahren. Diese basieren unter anderem auf Regressionen, computergestützten Berechnungen und Polynomfits.

Bei der Bestimmung des Zeitgesetzes wurde bei dieser Arbeit die sogenannte Differentialanalyse angewandt. Diese ähnelt dem dritten vorgestellten Berechnungsverfahren. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein Block in der voestalpine Stahl GmbH einem Rohrreaktor ähnelt.

Die Allgemeine Dimensionierung eines Rohrreaktors kann wie folgt aufgeschrieben werden: [19]

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_a}$$

Hier beschreibt V das Volumen des Reaktors in $[\text{m}^3]$, $F_{A,0}$ den Eingangsstrom einer betrachteten Substanz in $[\text{m}^3/\text{h}]$, X_A den Umsatz der Substanz während der Reaktion in $[\%]$ und $-r_a$ die Reaktionsgeschwindigkeit.

Weil es sich bei der SO_3 -Entstehung um eine heterogene katalytische Reaktion handelt, muss die Bilanzgleichung des Reaktors angepasst werden: [19]

$$\frac{A_{Kat}}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_a''}$$

Nun wird statt dem Volumen des Reaktors, die Fläche des Katalysators A_{Kat} in der Gleichung berücksichtigt. Die Variable $-r_a''$ beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatorfläche. Die Formel kann auch auf eine Katalysatormasse M_{Kat} und auf das Volumen des Katalysators (kurz V_{Kat}) bezogen werden: [19]

$$\frac{M_{Kat}}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_a'} \quad \text{und} \quad \frac{V_{Kat}}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_a'''}$$

Die Bilanzgleichung, die die Katalysatorfläche berücksichtigt, wird nun an die Gegebenheiten innerhalb der voestalpine Stahl GmbH angepasst:

$$\frac{A_{Kat}}{F_{A,SO_2}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A''}$$

A_{Kat} beschreibt Oberfläche der Heizflächen von Block 07. F_{A,SO_2} beschreibt den Volumenstrom des Schwefeldioxids (welcher über eine Bilanz berechnet werden kann). X den Umsatz von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid. $-r_A''$ beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Heizflächen.

Leitet man diese Formel ab erhält man die folgende Gleichung:

$$d\left(\frac{A_{Kat}}{F_{A,SO_2}}\right) = d\left(\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_a''}\right)$$

$$-r_a'' = \frac{dX_A}{d\left(\frac{A_{Kat}}{F_{A,SO_2}}\right)}$$

Über die gezeigte Umformung erhält man eine Gleichung, die die Reaktionsgeschwindigkeit $-r_a''$ beschreibt. Außerdem kann man die Reaktorgleichung graphisch darstellen. Im Idealfall erhält man eine Funktion, die das gesuchte Umformverhalten beschreibt. Ein Versuch dieser Berechnung ist in Abbildung 20 dargestellt.

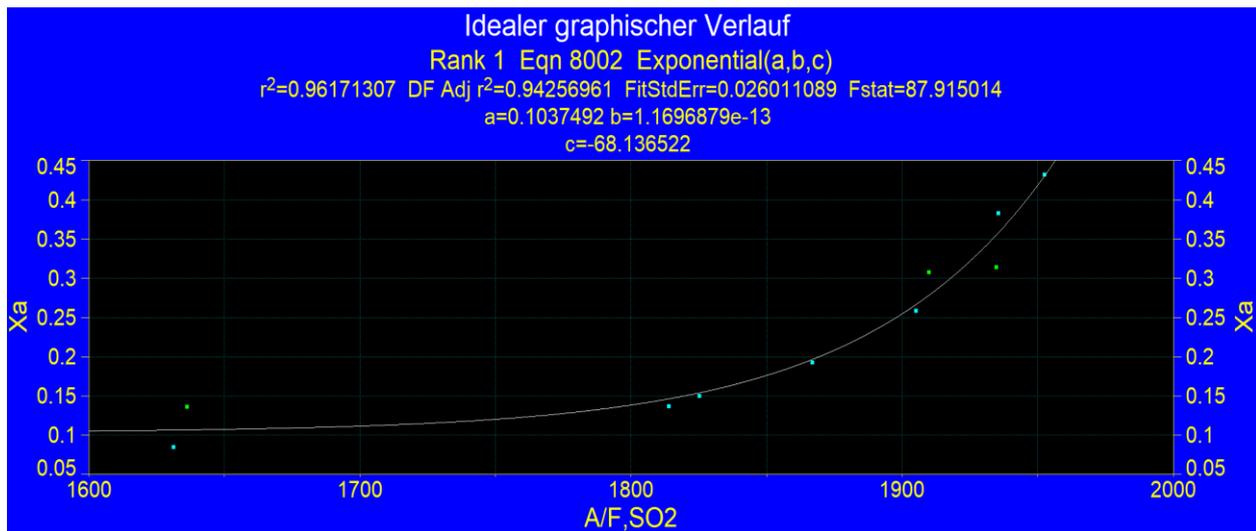


Abbildung 20 Funktion für Reaktorkinetik

Leitet man die erstellte Funktion ab, wird eine Funktion für die Reaktionsgeschwindigkeit $-r_a''$ ausgegeben. Mit Hilfe dieses Wertes und einer Überprüfung kann der folgende Term, der ein einfaches Zeitgesetz beschreibt, dargestellt werden:

$$-r_a'' = k'' * c_a^n$$

Um die Ordnung der Reaktion zu erfahren gibt es mehrere Möglichkeiten:

Man nimmt ein Zeitgesetz und eine Ordnung an und stellt die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Konzentration der integrierten Geschwindigkeitsgleichung gegenüber. Ist das Ergebnis konstant oder schwankt um einen Mittelwert, wurde die Ordnung n richtig gewählt. Ist der Verlauf nicht linear muss eine andere Reaktionsordnung gewählt werden und der Versuch erneut durchgeführt werden.

Eine weitere Methode, die rasch die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante liefert, ist die Auswertung der logarithmierten Geschwindigkeitsgleichung. Ein derartiger Versuch ist in Abbildung 21 dargestellt.

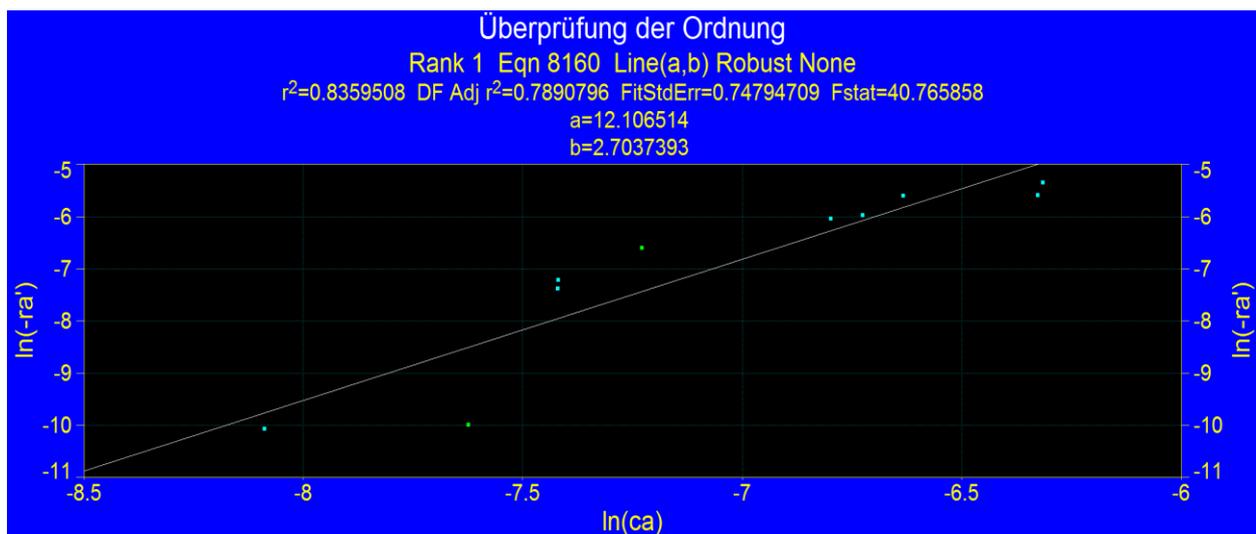


Abbildung 21 Überprüfung der Reaktionsordnung

Aus dieser Darstellung kann man über die Steigung direkt die Reaktionsordnung n und aus der Ordinate die Geschwindigkeitskonstante k bestimmen.

$$n = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

$$\ln(-r'_a) = \ln(k'') + n * \ln(c_a)$$

Eine analytische Lösung der Gleichung ist eine weitere Möglichkeit das Zeitgesetz zu bestimmen.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k kann außerdem über die Gleichung von Arrhenius bestimmt werden. Diese Gleichung berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k : [19]

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

R beschreibt die ideale Gaskonstante, T die Temperatur in Kelvin, A beschreibt die sogenannte Aktionskonstante. Die Dimension der Aktionskonstante A ist dieselbe wie die von k . Daher muss auf die Reaktionsordnung geachtet werden. E_A ist die sogenannte Aktivierungsenergie. Diese besitzt die Dimension $\left[\frac{J}{mol}\right]$. Ein logarithmisches Temperaturmittel konnte ermittelt werden. Da für diese Reaktion jedoch keine Referenzwerte für die Aktionskonstante und die Aktivierungsenergie gefunden wurden, konnte dieser Ansatz nicht angewandt werden.

Sobald man den Wert k berechnet hat und die Reaktionsordnung n bekannt ist, hat man ein Zeitgesetz, welches die Oxidationskinetik in Abhängigkeit von Schwefeldioxid beschreibt. Diese Funktion kann man auch auf Basis anderer Werte aufstellen. Unter anderem könnte man das Gesetz in Abhängigkeit von Schwefeldioxid und Sauerstoff aufstellen. Hier muss man darauf achten, dass sich die Reaktionsordnung wie folgt aufteilt:

$$-r_a'' = k'' * c_{SO_2}^\alpha * c_{O_2}^\beta$$
$$n = \alpha + \beta + ..$$

Eine weitere Darstellung eines Zeitgesetzes erfolgt über die folgende Beziehung:

$$-r_a'' = k'' * \frac{a * SO_2 * O_2}{1 + a * SO_2}$$

Diese Beziehung wird auch „Langmuir-Hinshelwood Kinetik“ genannt. [20]

All diese Möglichkeiten, ein Zeitgesetz aufzustellen, müssten untersucht werden, um den am besten passenden Zusammenhang zu finden. Ist ein passendes Gesetz aufgestellt, könnte untersucht werden, ob zwischen den Blöcken ähnliche Kinetikzusammenhänge herrschen. Trifft dies nicht zu, kann für jeden Block ein eigenes Zeitgesetz aufgestellt werden.

4.4.2 Berechnung eines kinetischen Ansatzes

Das Gasleitungssystem der voestalpine Stahl GmbH ist sehr komplex verschaltet, daher wurde die folgende Vereinfachung getroffen: Es wurde davon ausgegangen, dass das gesamte Gas aus der Mischgasstation 2 ausschließlich in den Block 07 läuft. Da in der MGST2 aber tatsächlich weniger Gas vermischt wird, als bei Block 07 zugeführt wird, wurde ein Verhältnissfaktor aufgestellt, um dies zu berichtigen.

Als nächster Schritt wurde der theoretische Schwefel-Eintrag über die Brenngase berechnet. Dafür wurden Monatswerte der Gaszusammensetzungen herangezogen und mit den Gasvolumenströmen verknüpft. Damit konnte der theoretische Eintrag an Schwefelwasserstoffen und Methanethiol berechnet werden. Da diese beiden Stoffe bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid oxidiert werden, wurden nur diese betrachtet. Die restlichen Stoffe der Prozessgase wurden daher vernachlässigt. In Ta-

belle 7 sind die Gaszusammensetzungen von Gichtgas (von der MGST2) und Koke-
reigas (bereits gereinigt) aufgelistet. Die gesamte Gaszusammensetzung ist im An-
hang dargestellt.

Tabelle 7 Schwefelbestandteile der Prozessgase in Monatsmittelwerten

	Kokereigas		GG Aufgefettet	
	H ₂ S	CH ₃ SH	H ₂ S	CH ₃ SH
	[%]	[%]	[%]	[%]
Mittelwert 2017	0,017	0,0001	0,00014	8,1E-07
Januar 2017	0,015	0,0001	0,00015	1,0E-06
Februar 2017	0,018	0,0001	0,00020	1,2E-06
März 2017	0,019	0,0001	0,00025	1,4E-06
April 2017	0,019	0,0001	0,00013	7,4E-07
Mai 2017	0,015	0,0001	0,00016	1,1E-06
Juni 2017	0,015	0,0001	9,4E-05	6,1E-07
Juli 2017	0,015	0,0001	0,00004	2,7E-07
August 2017	0,016	0,0001	0,0001	6,8E-07
September 2017	0,018	0,0001	0,00016	7,5E-07
November 2017	0,020	0,0001	0,00012	6,2E-07
Dezember 2017	0,016	9,9E-05	0,00008	4,8E-07

Mit Hilfe dieser Gaszusammensetzungen, den Durchsätzen an Prozessgasen im Block 07, der molaren Massen und der Dichte der Komponenten, konnte für jeden Monat die voraussichtlich entstehende Menge an SO₂ berechnet werden. Durch einen Vergleich mit der gemessenen Schwefeldioxidkonzentration am Kamin stellte sich jedoch schnell heraus, dass die Berechnung fehlerhaft ist. Der Vergleich ist in Tabelle 8 ersichtlich. Der gleiche Versuch wurde auch mit den Durchflüssen und Messwerten von anderen Mischgasstationen durchgeführt, jedoch ohne Erfolg.

Tabelle 8 Vergleich Berechneter Schwefeleintritt und Schwefelaustritt in Block 07

Monat (2017)	Eintritt	Austritt	Maßeinheit
Jänner	1,41	18,55	[Nm ³ /h] SO ₂
Feb	1,83	19,84	[Nm ³ /h] SO ₂
März	1,75	15,86	[Nm ³ /h] SO ₂
April	1,72	15,00	[Nm ³ /h] SO ₂
Mai	1,63	17,77	[Nm ³ /h] SO ₂
Juni	1,72	12,76	[Nm ³ /h] SO ₂
Juli	1,81	15,76	[Nm ³ /h] SO ₂
August	1,87	17,15	[Nm ³ /h] SO ₂
September	2,02	17,67	[Nm ³ /h] SO ₂
Oktober	1,91	22,13	[Nm ³ /h] SO ₂
November	1,54	18,66	[Nm ³ /h] SO ₂

Nach längerer Recherche wurde ein anderer Bericht gefunden, in dem weitere Schwefelkomponenten (Carbonylsulfid COS) im Rohgichtgas nachgewiesen wurden. Außerdem wurden bei einem älteren Bericht der Firma Andritz AG große Mengen an Staubpartikeln im Rohgichtgas nachgewiesen. Diese Partikel enthalten unter anderem schwefelhaltige Komponenten. Sie wurden jedoch vernachlässigt, da in den Staubpartikeln auch Zinkanteile enthalten sind, die den Schwefel an sich binden und dieser dadurch nicht länger an der Verbrennung teilnimmt.

Mit Hilfe des neuen Messberichtes (siehe Tabelle 9 – der Begriff „NWG“ bedeutet Nachweisgrenze) konnte eine neue Schwefelbilanz aufgestellt werden. Anhand dieser neuen Bilanz (siehe Tabelle 10) wurde der Versuch gestartet, die Kinetik zwischen Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid zu untersuchen.

Tabelle 9 Schwefelbelastung in Gichtgas [21]

Gichtgas HO-A		H ₂ S	COS	CS ₂	CH ₃ SH
		mg/m ³ i.N	mg/m ³ i.N	mg/m ³ i.N	mg/m ³ i.N
2017-03-06	09:45 - 10:15	12	148	< NWG	< NWG
2017-03-06	10:15 - 10:45	19	171	< NWG	< NWG
2017-03-06	10:45 - 11:15	22	171	< NWG	< NWG
2017-03-24	06:05 - 06:35	38	297	< NWG	< NWG
2017-03-24	06:35 - 07:05	35	283	< NWG	< NWG
2017-03-24	07:05 - 07:35	35	295	< NWG	< NWG
2017-03-28	11:30 - 12:00	25	193	< NWG	< NWG
2017-03-28	12:00 - 12:30	27	178	< NWG	< NWG
2017-03-28	12:30 - 13:00	28	160	< NWG	< NWG
2017-05-02	12:30 - 13:00	23	131	< NWG	< NWG
2017-05-02	13:00 - 13:30	42	210	< NWG	< NWG
2017-05-02	13:30 - 14:00	37	164	< NWG	< NWG
2017-08-29	10:30 - 11:00	28	164	< NWG	< NWG
2017-08-29	11:00 - 11:30	26	204	< NWG	< NWG
2017-08-29	11:30 - 12:00	27	211	< NWG	< NWG
2017-09-26	12:30 - 13:00	40	214	< NWG	< NWG
2017-09-26	13:00 - 13:30	45	222	< NWG	< NWG
2017-09-26	13:30 - 14:00	45	234	< NWG	< NWG
2017-10-10	12:00 - 12:30	27	166	< NWG	< NWG
2017-10-10	12:30 - 13:00	39	216	< NWG	< NWG
2017-10-10	13:00 - 13:30	29	162	< NWG	< NWG

Tabelle 10 Schwefelbilanz Block 07

	Schwefeleintritt	Schwefelaustritt	Maßeinheit	Umsatz
Jänner	21,48	18,55	[Nm ³ /h]	0,14
Februar	21,67	19,84	[Nm ³ /h]	0,08
März	25,72	15,86	[Nm ³ /h]	0,38
April	21,68	15,00	[Nm ³ /h]	0,31
Mai	22,02	17,77	[Nm ³ /h]	0,19
Juni	22,47	12,76	[Nm ³ /h]	0,43
Juli	22,98	15,76	[Nm ³ /h]	0,31
August	23,13	17,15	[Nm ³ /h]	0,26
September	13,48	17,67	[Nm ³ /h]	-0,31
Oktober	25,64	22,13	[Nm ³ /h]	0,14
November	21,96	18,66	[Nm ³ /h]	0,15

Für die folgende Kinetikberechnung wurden erneut einige Vereinfachungen angenommen:

Der gesamte „fehlende“ Schwefel in der Bilanz setzt sich ausschließlich in Schwefeltrioxid um. Somit wurde die Umwandlung zu Ammoniumsulfaten und die Anlagerung bei anderen Stoffen vernachlässigt. Dadurch lässt sich der Umsatz einfacher berechnen und das Zeitgesetz leichter aufstellen.

Weil die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion hat, aber nicht jedes Segment des Blocks einzeln betrachtet werden kann, wurde ein logarithmisches Mittel eingeführt. Es wurde davon ausgegangen, dass bei den Brennern eine Rauchgastemperatur von ~ 1000 [°C] herrscht. Am Ende des LUVOs hat das Rauchgas eine Temperatur von ~ 140 [°C]. Mit Hilfe dieser Werte konnte das logarithmische Mittel berechnet werden.

$$T_{Mittel} = \frac{1000 - 140}{\ln\left(\frac{1000}{140}\right)} = \sim 437 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Trotz der vielen Vereinfachungen konnte aufgrund von mangelnden Unterschieden bei den Schwefeleintrittsmessungen kein geeignetes Zeitgesetz aufgestellt werden. Die in Abbildung 20 als Beispiel dargestellte Kurve wurde nicht aufgestellt, da die Messungen zu konstant waren und zu nahe bei einander lagen. Die tatsächlich erstellte Kurve ist in Abbildung 22 dargestellt. Man erkennt sofort, dass hier keine Funktion erstellt wurde. Dadurch konnte keine Differentialanalyse durchgeführt werden. Sollten bei Untersuchungen andere Schwefelmessungen verfügbar sein, wäre es empfehlenswert, die Kinetik der Trioxid-Entstehung zu untersuchen. Mit Hilfe dieser könnte eine genaue Entstehungsrate des unerwünschten Schwefeltrioxids vorausgesagt werden. Die Vorgehensweise der Untersuchung ist dieselbe, wie die bereits beschriebene.

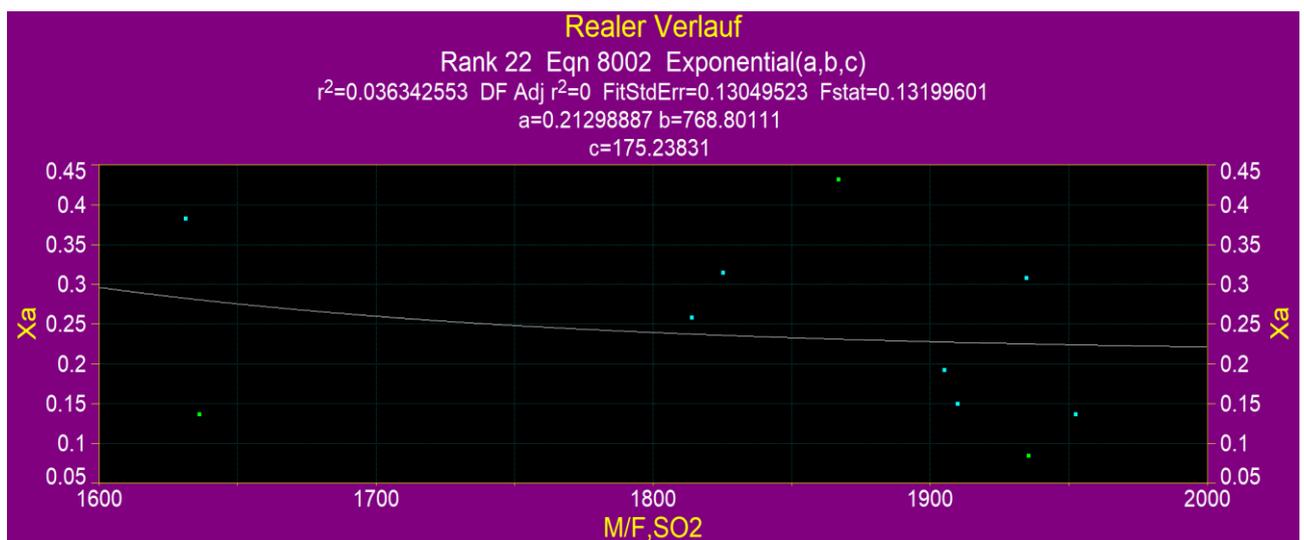


Abbildung 22 Realer Kurvenverlauf für Reaktorkinetik

5. Säuretaupunkt

Der Säuretaupunkt beschreibt die Temperatur, bei der gasförmige Schwefelsäure, die sich zuvor aus Schwefeltrioxid und Wasserdampf gebildet hat, kondensiert und sich als Flüssigkeit auf Wänden und Heizflächen absetzt. Die Aggressivität der Schwefelsäure ist abhängig von ihrer Konzentration. Je weiter der Säuretaupunkt unterschritten wird, umso weniger konzentriert ist die Schwefelsäure. Dadurch nimmt ihre Korrosivität zu. Setzt sich Säure auf Wänden ab, beginnt sie mit dem Metall zu reagieren und Metallsulfate zu bilden. Die Neigung zu Korrosion in Abhängigkeit von der unterschrittenen Temperatur ist in Abbildung 24 ersichtlich. Hier ist zu sehen, dass ein Maximum der Korrosion bei einer Taupunktunterschreitung von etwa 30-35 [°C] entsteht. Folgende Faktoren haben einen entscheidenden Einfluss auf den Säuretaupunkt:

- Luftüberschuss
- Feuchtigkeit des Rauchgases
- Anlagenkonstruktion
- Betriebsweise des Kessels
- Brennstoffzusammensetzung

Der Luftüberschuss hat nur indirekt einen Einfluss auf den Säuretaupunkt. Dieser ist ein Faktor für die Entstehung von SO_3 . Bei hohen Sauerstoffgehalten im Abgas erhöht sich auch die Schwefeltrioxidbelastung. Dieses Thema wurde bereits in Kapitel 0 beschrieben.

In Abbildung 23 wird der Einfluss vom Sauerstoffgehalt auf die Säuretaupunkttemperatur dargestellt. Ist kein Sauerstoff im Rauchgas enthalten, sinkt die Säuretaupunkttemperatur rapide ab. Da eine exakte stöchiometrische Verbrennung jedoch technisch, aufgrund von schwankenden Gaszusammensetzungen und verschiedenen verfügbaren Gasen nicht realisierbar ist, muss immer ein gewisser Sauerstoffüberschuss für die Verfeuerung eingesetzt werden. Wird dem Prozess zu wenig Sauerstoff zugeführt, besteht die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung und die Entstehung von giftigen Substanzen (z.B. CO).

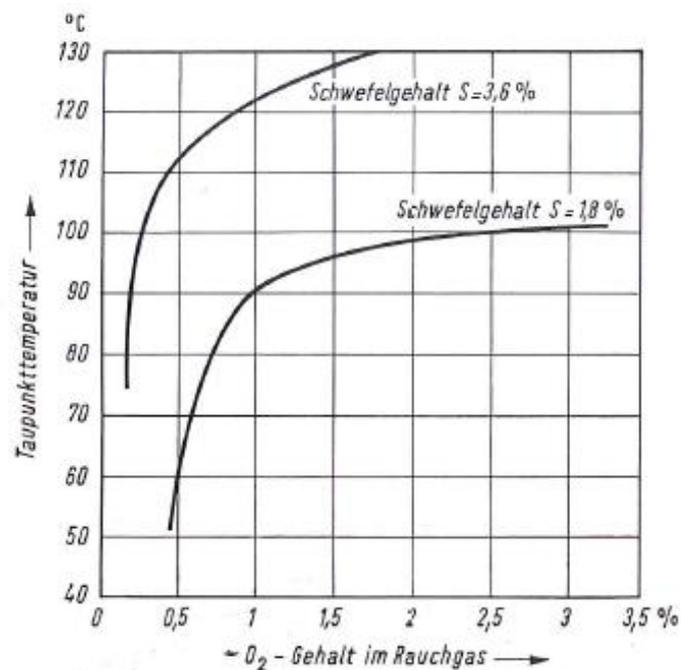


Abbildung 23 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Säuretaupunkttemperatur [9]

Die Feuchte im Rauchgas beschreibt dessen Wasserdampfanteil. Da sich Schwefeltrioxid mit Hilfe von Wasserdampf zu Schwefelsäure umsetzt, ist die Feuchtigkeit des Abgases ein wichtiges Indiz für die Untersuchung des Säuretaupunktes

Die Anlagenkonstruktion, im Speziellen die Anordnung der einzelnen Anlagenbauteile, beeinflusst die Entstehung schwefelhaltiger Säuren maßgeblich. Ein wichtiger Faktor für die SO₃-Entstehung ist die DENOX-Anlage. Ein Teil dieser Anlage ist die SCR-Anlage, in welcher der Stickstoffoxid-Gehalt verringert wird. In Abbildung 12 beschreibt Gutberlet, dass in dieser der SO₃-Gehalt linear zunimmt. Daher ist eine SCR-Anlage zwar gut geeignet, um Stickstoffoxide zu reduzieren, allerdings fördert sie die Entstehung von anderen schädlichen Substanzen maßgeblich. [15]

Die Einflüsse des Kesselbetriebes und die Brennstoffzusammensetzung auf die SO₃-Umwandlung wurden bereits in Kapitel 0 besprochen. Nähere Informationen sind diesem Kapitel zu entnehmen.

In den Rauchgasen sind auch noch andere Stoffe enthalten, die Korrosion hervorrufen können. Allerdings haben diese einen niedrigeren Taupunkt als Schwefelsäure. Eine dieser Substanzen ist die schwefelige Säure (H₂SO₃). Je nach Rauchgaszusammensetzung können auch andere schädliche Substanzen (zum Beispiel Salzsäu-

re oder Chlorwasserstoffe – da in den Prozessgasen der voestalpine Stahl GmbH aber keine chlorhaltigen Substanzen enthalten sind, werden diese nur als Beispiel angegeben) ausfallen. Daher wird der Schwefelsäuretaupunkt auch allgemein als Säuretaupunkt bezeichnet.

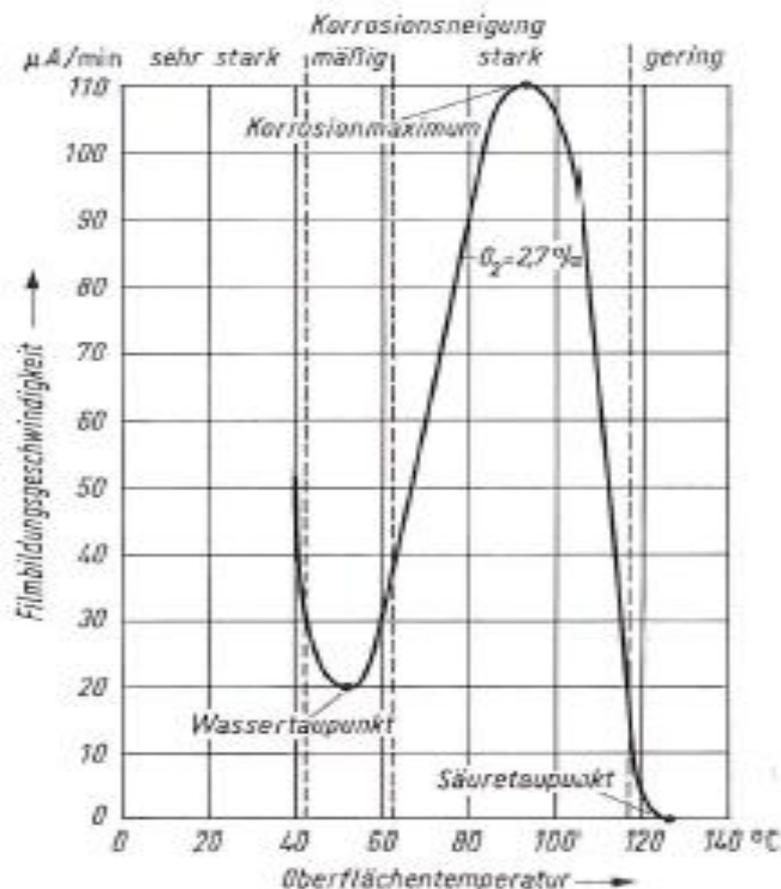


Abbildung 24 Korrosionsintensität abhängig von der Temperatur [9]

Sobald der Säuretaupunkt unterschritten wird, bildet sich hoch konzentrierte Schwefelsäure. Die Konzentration der Säure nimmt mit sinkender Temperatur ab. Je geringer die Konzentration ist, umso korrosiver wirkt die Säure. Zusätzlich kondensieren andere schädliche Medien, die ebenfalls die Kesselwände beeinträchtigen. Ein Korrosionsmaximum findet, wie in Abbildung 24 gezeigt wird, bei einer Taupunktunterschreitung von 30 [°C] statt.

Zusätzlich hängt die Konzentration der Säure von der Wasserbeladung des Rauchgases ab. In Abbildung 25 wurde die Konzentration von Schwefelsäure in Abhängigkeit von den verschiedenen Beladungen und der Temperatur aufgetragen.

Im Fall der voestalpine Stahl GmbH finden bei allen Blöcken sehr geringe Taupunktunterschreitungen statt. Die Taupunktunterschreitungen werden in Kapitel 7.2.4 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass in Block 03 eine Taupunktunterschreitung von bis zu 14 [°C] stattfindet. Dies würde laut Abbildung 24 eine ungefähre Säure-Filmbildungsgeschwindigkeit von bis zu 60 [$\mu\text{A}/\text{min}$] (A steht für Ångström) hervorrufen. Weil diese Taupunktunterschreitungen vom Sauerstoffgehalt im Abgas abhängen und die Zeit der Taupunktunterschreitung sehr kurz ist, hat dies keinen großen Effekt auf die Heizbleche. Findet diese Unterschreitung aber über einen längeren Zeitraum statt, werden Korrosionsschäden bemerkbar sein.

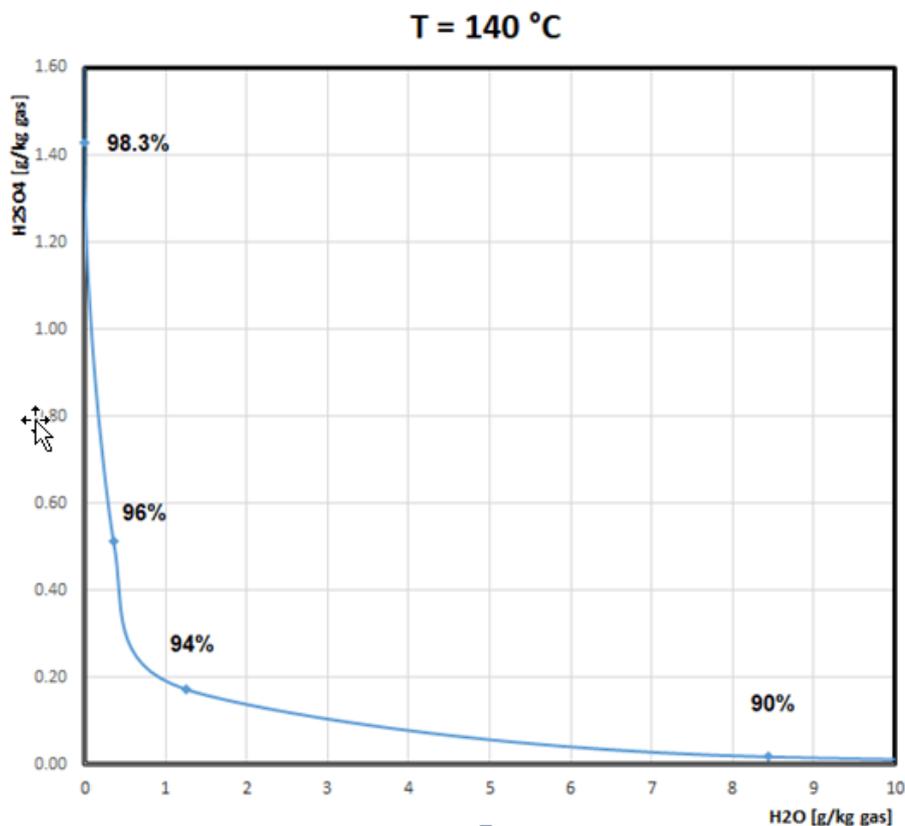


Abbildung 25 Konzentration von Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Wasser- und Schwefelsäurebelastung bei einer definierten Rauchgastemperatur [17]

Die Rauchgasfeuchte wird derzeit nur indirekt im Block 07 gemessen. Für die anderen Blöcke wurde in Kapitel 6.2.1 ein Ansatz für den Messwert „Sauerstoffgehalt im Rauchgas – Feucht“ angegeben. Dieser Ansatz muss jedoch erst im künftigen Forschungsprojekt untersucht und verifiziert werden. Eine Umrechnung ergab eine Wasserbelastung von 0,165 [g/kg] Wasser im Rauchgasstrom von Block 07. Durch dieses

Ergebnis kann man davon ausgehen, dass die Schwefelsäure annähernd die maximale Konzentration aufweisen wird und dadurch kaum Schäden auftreten werden.

5.1 Empirische Säuretaupunktberechnung

Es ist schwierig, Schwefeltrioxid mit einer gewöhnlichen Messmethode nachzuweisen. Daher wird oft nur eine Annäherung des SO₃-Gehalts in Rauchgasen berechnet. Die aktuellen Messverfahren sind durch einige VDI-Richtlinien festgelegt:

Die erste Möglichkeit der SO₃-Messung wird in VDI 2462 – Blatt 2 (1985-03) dokumentiert. Eine weitere und auch weit aktuellere Möglichkeit ist durch VDI 2462 – Blatt 7 (2011-11) definiert.

Die Taupunkttemperatur kann mit verschiedenen empirischen Ansätzen, die in der Folge vorgestellt werden, berechnet werden. Die Ergebnisse und eine Diskussion finden nach der Vorstellung und Erläuterung der Berechnungsansätze statt.

5.1.1 Aktueller Berechnungsstandard in der voestalpine Stahl GmbH für Block 07

Im Rahmen eines älteren Forschungsprojektes bei der Entstehung des Blocks 07 wurde die Firma Andritz beauftragt, eine geeignete Formel für den Säuretaupunkt zu erstellen. [22] Diese basiert auf einer Messung des Sauerstoffgehalts im feuchten und trockenen Zustand. Mit beiden Messwerten wird die Feuchte des Rauchgases bestimmt. Ein weiterer Faktor für die Berechnung ist Schwefeldioxid. Mit diesen Werten wurde eine empirische Formel entwickelt, die die Menge an Schwefeltrioxid abschätzen soll und damit den Säuretaupunkt berechnet. Die benötigten Parameter werden kontinuierlich von Messsonden erfasst.

$$SO3_f \left[\frac{mg}{Nm^3} \right] = SO2_f * (0,0223 + 0,011 * \ln(O2_f))$$

Nach dieser Berechnung kann auch der Säuretaupunkt (kurz T_{dp}) rechnerisch ermittelt werden.

$$T_{dp} [^{\circ}C] = T_{tw} + (154 - 1,2 * v_W) - \frac{(95,8 + 0,55 * v_W)}{SO3_f^{0,2}}$$

T_{tw} bezeichnet den Taupunkt von Wasser. Dieser kann über die Wasserfeuchte (v_w) des Rauchgases ermittelt werden.

$$T_{tw} [^{\circ}C] = 11,02 * (5,303 + \ln(v_w))^{1,2993}$$

Die Feuchte des Abgases wird mit der folgenden empirischen Formel berechnet.

$$v_w [Vol - \%] = (1 - \frac{O_{2f}}{O_{2tr}})$$

Sämtliche Formeln und Ansätze wurden [10] entnommen.

5.1.1.1 Einfluss von Parametern auf den Säuretaupunkt

Auf Basis des Berechnungsstandards der Firma Andritz wurde untersucht, ob die ermittelte Wasserfeuchte oder der Schwefeldioxidanteil im Rauchgas einen stärkeren Einfluss auf den Säuretaupunkt haben. Dafür wurde ein Messpunkt der benötigten Parameter zur Taupunktberechnung aus dem Messsystem entnommen. Danach wurde beim ersten Versuch schrittweise der SO_2 -Anteil im Rauchgas erhöht. Die restlichen Parameter wurden konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 ersichtlich.

Tabelle 11 Einflussversuch 1 – Schwefelanteil im Rauchgas

SO₂	O ₂ -tr	O ₂ -f	Feuchte	Wassertp	SO ₂ -f	SO ₃ -f	T _{dp}
[mg/Nm³]	[Vol-%]	[Vol-%]	[Vol-%]	[°C]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[°C]
35	2,51	2,31	0,08	41,7	33,06	1,04	100,7
43	2,51	2,31	0,08	41,7	40,61	1,8	104,6
51	2,51	2,31	0,08	41,7	48,17	1,52	107,6
59	2,51	2,31	0,08	41,7	55,72	1,75	110,2
67	2,51	2,31	0,08	41,7	63,28	1,99	112,3
75	2,51	2,31	0,08	41,7	70,84	2,23	114,2
83	2,51	2,31	0,08	41,7	78,39	2,47	115,8
91	2,51	2,31	0,08	41,7	85,95	2,71	117,3
99	2,51	2,31	0,08	41,7	93,50	2,94	118,6
107	2,51	2,31	0,08	41,7	101,06	3,18	119,8
115	2,51	2,31	0,08	41,7	108,61	3,42	120,9
123	2,51	2,31	0,08	41,7	116,17	3,66	121,9
131	2,51	2,31	0,08	41,7	123,73	3,90	122,8
139	2,51	2,31	0,08	41,7	131,28	4,13	123,7
147	2,51	2,31	0,08	41,7	138,84	4,37	124,4
155	2,51	2,31	0,08	41,7	146,39	4,61	125,2

Als zweiter Versuch wurde der Feuchtegehalt stetig erhöht. Die Ergebnisse werden in Tabelle 12 vorgestellt.

Tabelle 12 Einflussversuch 2 - Feuchtegehalt im Rauchgas

SO₂	O ₂ -tr	O ₂ -f	Feuchte	Wassertp	SO ₂ -f	SO ₃ -f	T_{dp}
[mg/Nm³]	[Vol-%]	[Vol-%]	[Vol-%]	[°C]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[°C]
112	2,51	2,3	0,03	23,6	111,62	3,51	103,1
112	2,51	2,3	0,04	28,6	110,46	3,48	107,9
112	2,51	2,3	0,05	32,6	109,31	3,44	111,9
112	2,51	2,3	0,06	36,0	108,16	3,41	115,1
112	2,51	2,3	0,07	38,9	107,01	3,37	117,9
112	2,51	2,3	0,08	41,5	105,86	3,33	120,3
112	2,51	2,3	0,09	43,8	104,71	3,30	122,5
112	2,51	2,3	0,10	45,9	103,56	3,26	124,4
112	2,51	2,3	0,11	47,8	102,41	3,22	126,1
112	2,51	2,3	0,12	49,6	101,26	3,19	127,7
112	2,51	2,3	0,13	51,2	100,11	3,15	129,2
112	2,51	2,3	0,14	52,7	98,96	3,12	130,5
112	2,51	2,3	0,15	54,2	97,81	3,08	131,8
112	2,51	2,3	0,16	55,5	96,66	3,04	132,9
112	2,51	2,3	0,17	56,8	95,51	3,01	134,0
112	2,51	2,3	0,18	57,9	94,36	2,97	135,0

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, dass die Rauchgasfeuchte einen größeren Einfluss auf den Säuretaupunkt des Rauchgases hat. Durch diesen Vergleich der Einflussparameter lässt sich also darauf schließen, dass eine geringere Rauchgasfeuchte auch zu wesentlich niedrigeren Taupunkttemperaturen führt. Eine Entfeuchtung der Brenngase und der Frischluft wird den Säuretaupunkt daher wesentlich herabsetzen. Durch einen niedrigeren Taupunkt der Schwefelsäure kann dem Abgas mehr Wärme entzogen werden und der Wirkungsgrad des Blocks wird erhöht.

5.1.2 Andere Ansätze zur Berechnung des Säuretaupunktes

Pierce beschrieb die Ermittlung des Schwefelsäuretaupunktes mit der folgenden empirischen Methode. Berücksichtigung findet dabei nur das Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid wird nicht direkt in die Berechnung miteinbezogen. Er versuchte die Umwandlung direkt in die Formel zu berücksichtigen. Dadurch entstand der folgende empirische Ansatz: [23]

$$T_{dp} [^{\circ}C] = \frac{1000}{1,7842 + 0,0269 * B - 0,1029 * A + 0,0329 * A * B} - 273$$

Wobei A und B mit den Formeln berechnet werden:

$$A = \log\left(\frac{SO_2 * PB}{10^9}\right)$$

$$B = \log\left(\frac{H_2O * PB}{10^5}\right)$$

SO₂ wird in [ppm] eingesetzt und der Wassergehalt H₂O wird in [Vol-%] einberechnet. „PB“ beschreibt den Druck im System in [hPa].

Da der Schwefeldioxid-Gehalt in [mg/Nm³] gemessen wird, muss dieser umgerechnet werden. Dies geschieht mit der folgenden Formel:

$$X_i = \frac{\beta_i * R * T}{0,1 * M * p}$$

X_i beschreibt die Konzentration einer Substanz in [ppm]. β_i ist die Konzentration in [mg/Nm³]. R beschreibt die ideale Gaskonstante. Diese wurde mit 8,3144 [J/(mol*K)] eingesetzt. M ist die molare Masse der Substanz und p der Systemdruck in [mbar].

Weitere mögliche Berechnungsmethoden des Säuretaupunktes werden nun aufgelistet.

Ohtsuka [24]

$$T_{dp} = 20 * \log(V) + A$$

Ohtsukas Berechnung des Säuretaupunktes ist relativ simpel. Dieser wird über die Koeffizienten V und A bestimmt. V beschreibt die Konzentration von Schwefelsäure

im Abgas in [Vol-%]. A ist eine Systemkonstante, die von der Feuchte im Rauchgas abhängt.

Neubauer [25]

$$T_{dp} = T_s + (290,53 - 30,79 * P) * p^{(0,0959+0,1430*P-0,1669*P^2)}$$

Neubauer beschrieb seinen Ansatz zur Berechnung des Säuretaupunktes mit den folgenden Variablen: T_s beschreibt den Wassertaupunkt. p beschreibt den Partialdruck der Schwefelsäure und P den Gesamtdruck des Schwefelsäure-Wasserdampf-Systems.

Verhoff/Banchero [26]

$$T_{dp} = \frac{1000}{[15,13 - 0,2943 * \ln(pH_2O) - 0,858 * \ln(C * pSO_2) + 0,062 * \{6,633 - \ln(C * pSO_2)\} * \{6,633 - \ln(pH_2O)\}]}$$

pH_2O und pSO_2 beschreiben die Partialdrücke der jeweiligen Substanz im System. C beschreibt die Umsetzungsrate von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid in Volumenprozent.

Pierce /Mueller /Okkes [24]

$$T_{dp} = 203,25 + 27,6 * \log(pH_2O) + 10,86 * \log(C * pSO_2) + 1,06 * (\log(C * pSO_2) + 8)^{2,19}$$

Dieser Berechnungsansatz wurde durch die Zusammenarbeit von verschiedenen Wissenschaftlern entwickelt. Die Indizes sind die gleichen, wie bei der Formel von Verhoff und Banchero.

Einige weitere Formeln für die Säuretaupunktberechnung, die jedoch als veraltet angeführt wurden, sind noch angegeben. Diese wurden [27] entnommen.

Müller [27]

$$T_{dp} = 116,5515 + 16,06329 * \log(pSO_3) + 1,05377 * (\log(pSO_3))^2$$

Halstead [27]

$$T_{dp} = 113,0219 + 15,0777 * \log(pH_2SO_4) + 2,0975 * (\log(pH_2SO_4))^2$$

Okkes-A [27]

$$T_{dp} = 10,8809 + 27,6 * \log(pH_2O) + 10,83 * \log(pSO_3) + 1,06 * (\log(pSO_3 + 2,9943))^{2,19}$$

Okkes-B [27]

$$T_{dp} = 203,25 + 27,6 * \log(pH_2O) + 10,83 * \log(pSO_3) + 1,06 * (\log(pSO_3 + 8))^{2,19}$$

Verhoff-A [27]

$$\frac{1000}{T_{dp} + 273,15} = 1,7842 + 0,0269 * \log(pH_2O) - 0,1029 * \log(pSO_3) + 0,0329 * \log(pH_2O) * \log(pSO_3)$$

Verhoff-B [27]

$$\frac{1000}{T_{dp} + 273,15} = 2,9882 - 0,1376 * \log(pH_2O) - 0,2674 * \log(pSO_3) + 0,03287 * \log(pH_2O) * \log(pSO_3)$$

Japan Institute of Electric Power Industry [27]

$$T_{dp} = 20 * \log(pSO_3) + a - 80$$

a ist eine Systemkonstante, die vom Partialdruck des Wassers im Rauchgas abhängt (Referenzwerte wurden bei [27] angegeben).

Correlation contained experimental constants [27]

$$T_{dp} = t_{dp} + B * (pH_2SO_4)^n$$

B und n sind Korrelationen, die vom Druck des Schwefelsäure-Schwefeltrioxid Gemisch abhängen.

Haase [27]

$$T_{dp} = 255 + 18,71 * \log(pH_2O + 27,6 * \log(pSO_3))$$

Bapayoda [27]

$$T_{dp} = 186 + 20 * \log(pH_2O) + 26 * \log(pSO_3)$$

5.1.3 Taupunktansatz von Blanco und Pena

Blanco und Pena führten einen Zusammenhang zwischen der SO_3 -Konzentration im Rauchgas und dem Säuretaupunkt ein. Durch experimentelle Vorarbeit wurde die folgende Kurve erstellt (siehe Abbildung 26). Diese kann folgendermaßen interpretiert werden [28]:

Der Verlauf der Kurve ist annähernd logarithmisch. Bis zu einem SO_3 -Gehalt von 5 [ppm] steigt die Kurve stark an. Ab 5 [ppm] flacht die Kurve ab und nimmt einen annähernd linearen Verlauf an.

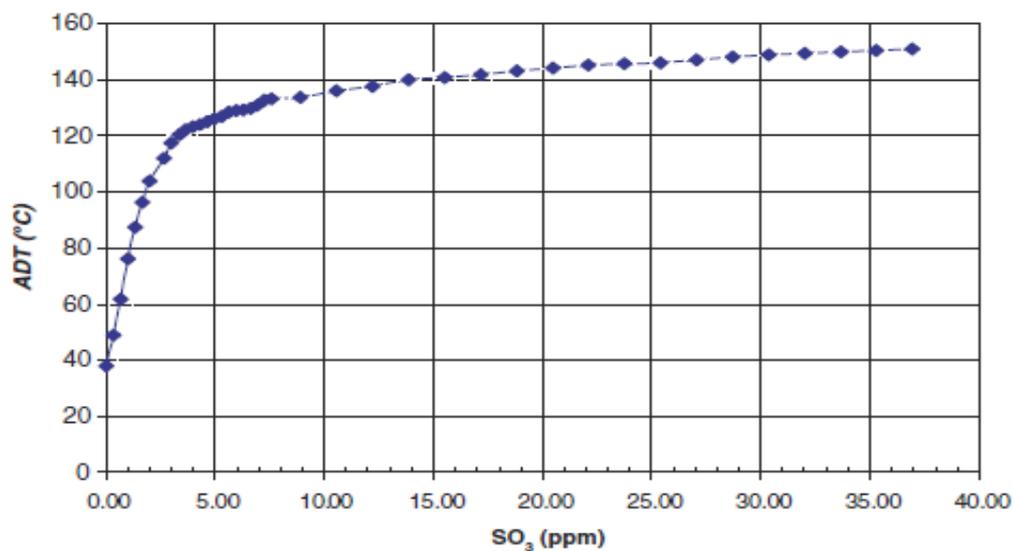


Abbildung 26 Zusammenhang zwischen SO_3 -Konzentration im Rauchgas und der Höhe des Säuretaupunktes [28]

Blanco und Pena untersuchten bei diesem Funktionsgraphen zwei Teilbereiche:

- 1. Bereich: SO_3 -Konzentration < 5 [ppm]:

Für diesen Bereich wurde von Blanco folgender Ansatz für den Säuretaupunkt aufgestellt:

$$T_{dp} = 12,065 * \ln(p\text{SO}_3) + 107,46 \text{ [pSO}_3 \text{ in ppm]}$$

- 2. Bereich: SO_3 -Konzentration >5 [ppm]:

Der Ansatz für diesen Abschnitt lautet:

$$T_{dp} = 0,1297 * (p\text{SO}_3)^4 - 0,7236 * (p\text{SO}_3)^3 - 5,2273 * (p\text{SO}_3)^2 + 45,912 * (p\text{SO}_3) + 36,269$$

In allen untersuchten Blöcken ist die (berechnete-) SO_3 -Konzentration niedriger als 5 [ppm]. Eine Nachrechnung der beiden Formeln ergab für die erste Formel gute Ergebnisse. Die SO_3 -Konzentration wurde mit Hilfe des Berechnungsstandards der Firma Andritz berechnet. Bei der zweiten Formel wurden schlechte Ergebnisse ausgegeben. Die möglichen Gründe für die Abweichungen und die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 gezeigt und diskutiert.

5.1.4 Eigener Ansatz zum Säuretaupunkt

Auf Basis von Abbildung 26 wurde eine eigene Formel für den Säuretaupunkt aufgestellt, die die beiden Bereiche von Blanco vereinen sollte. Die Messpunkte wurden händisch nachgemessen und im Programm TableCurve gefittet. Damit konnte folgende Funktion für den Säuretaupunkt aufgestellt werden:

$$f(x) = \frac{a + cx^{0,5} + ex + gx^{1,5} + ix^2 + kx^{2,5}}{1 + bx^{0,5} + dx + fx^{1,5} + hx^2 + jx^{2,5}}$$

Die Werte der Systemkonstanten sind in Abbildung 27 und im Anhang in ersichtlich.

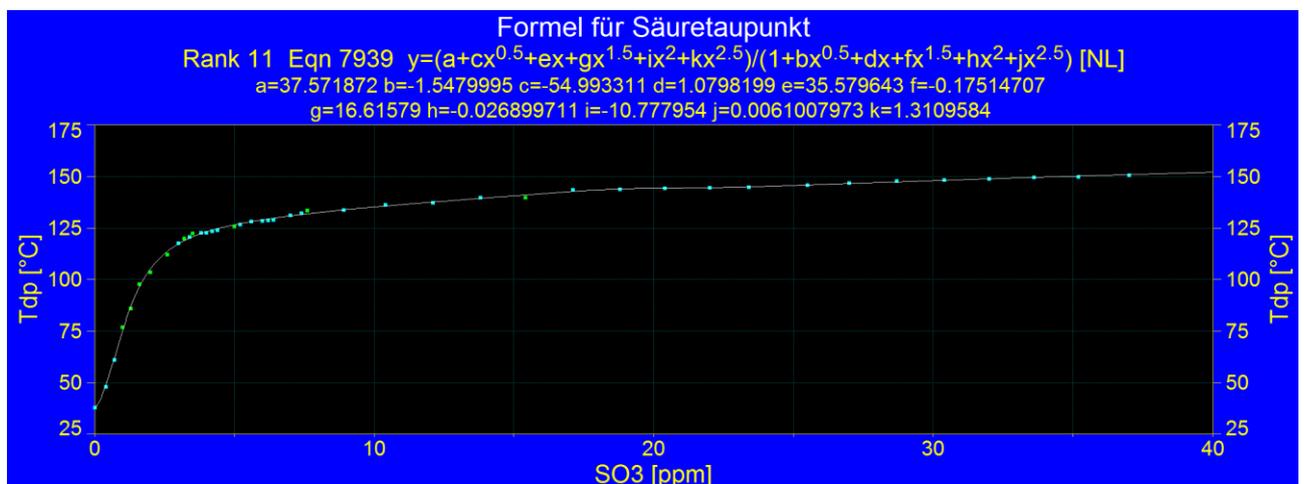


Abbildung 27 Eingespeiste Messpunkte und Kurvenverlauf

Der Gesamtansatz wurde für den trockenen und den feuchten Zustand nachgerechnet. Dabei wurden zur Standardformel von Andritz, stark abweichende Ergebnisse erzielt, nämlich Taupunkttemperaturen unter 100 [°C]. Da diese bis zu 20 [°C] unter den Ansätzen von Pierce und der Firma Andritz liegen, wurde der Gesamtansatz als nicht sinnvoll eingestuft. Die berechneten Ergebnisse sind im Anhang dargestellt. Diese wurden zusammen mit den Ergebnissen der anderen berechneten Säuretaupunktansätze angeführt.

5.1.5 Graphische Berechnung nach Müller

Müller versuchte 1959 den Säuretaupunkt thermodynamisch und graphisch darzustellen. Dazu berechnete er zuerst mit Hilfe von H_2SO_4 - und H_2O -Dampfdrücken einen Zusammenhang zwischen diesen. Sie wurden in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen (siehe Abbildung 28). Bei diesem Diagramm ist zu beachten, dass die Drücke in [Torr] angegeben sind und somit umgerechnet werden müssen. Der Partialdruck von Schwefelsäure darf laut Müller mit dem Partialdruck von SO_3 gleichgesetzt werden. Dadurch kann das Verhältnis $\frac{p_{H_2SO_4}}{p_{H_2O}}$ berechnet werden und in Abbildung 29 eingefügt werden. [29]

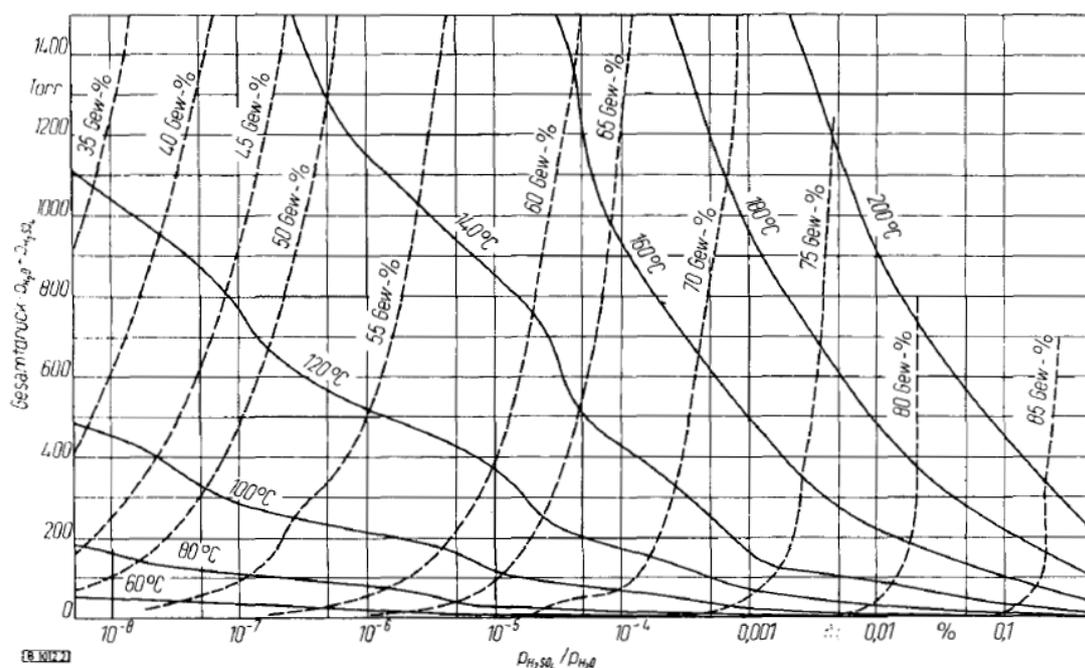


Abbildung 28 Graphischer Zusammenhang zwischen Schwefelsäure- und Wasserdampfdrücken [29]

Mit Hilfe von bereits berechneten Messreihen kann dieses Druckverhältnis in Abbildung 29 aufgetragen und damit eine Wasserdampftaupunkterhöhung ermittelt werden. Die weitere Vorgehensweise verlangt die Berechnung des Wassertaupunktes. Dieser kann mit Wasserdampf Tafeln ermittelt werden. Addiert man diesen Taupunkt und den ermittelten Wert aus Abbildung 29 erhält man den Säuretaupunkt. Zusätzlich kann man in Abbildung 28 nun die Konzentration der Schwefelsäure bei der berechneten Temperatur ablesen.

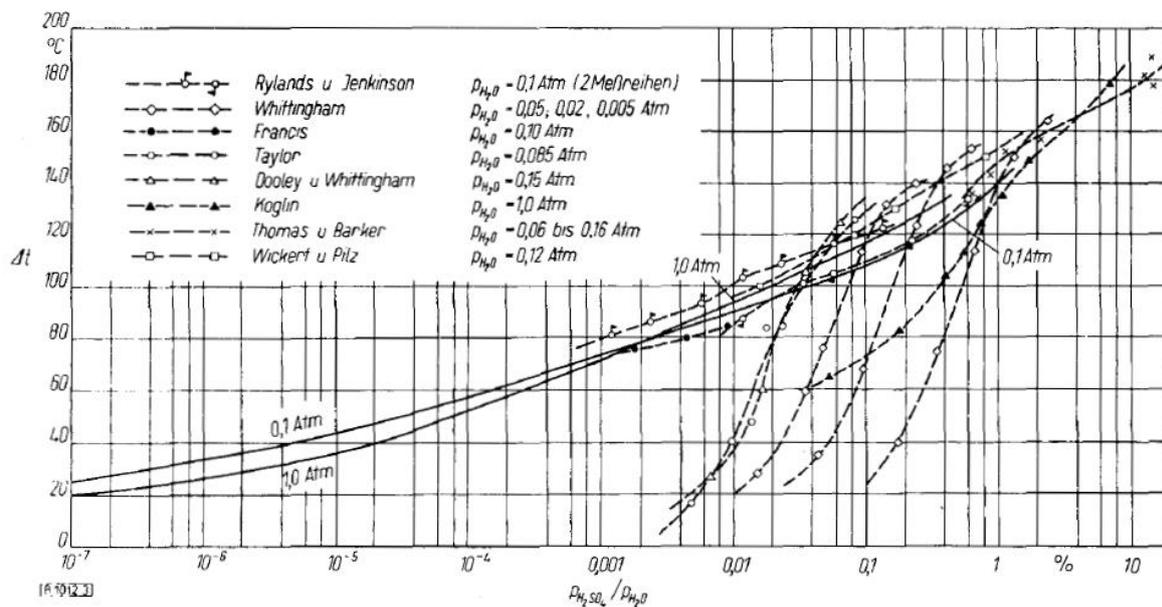


Abbildung 29 Zusammenhang zwischen Wasserdampftaupunkt und dem berechneten Druckverhältnis
(inklusive Messergebnissen von Versuchen) [29]

Die graphische Berechnungsmethode des Säuretaupunktes wurde nachgerechnet, ergab aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Diese Methode ist auf hohe Schwefelsäurekonzentrationen ausgelegt, wie sie bei Öl- und Kohlekraftwerken üblich ist, daher ist diese Art der Berechnung nicht für Gaskraftwerke mit niedrigen Schwefelausstoßwerten geeignet.

5.2 Berechnung des Säuretaupunktes mit verschiedenen Ansätzen

Am Beginn der Versuche wurden einige der bereits angegebenen Formeln untersucht und auf Ihre Tauglichkeit für das System der voestalpine Stahl GmbH getestet. Falls bei einer Formel der SO_3 -Gehalt gefragt war, wurde der Ansatz für SO_3 aus Kapitel 5.1.1 genutzt. Formeln, die einen Partialdruck der Schwefelsäure verlangen und Formeln mit unklaren Indizes, aufgrund mangelnder Beschreibung, wurden aus den Berechnungsversuchen ausgenommen. Es wurde eine Untersuchung der Ansätze im Zeitraum vom 01.07.2016 bis zum 01.09.2017 durchgeführt.

Für die Berechnung wurden interne Messwerte der voestalpine Stahl GmbH verwendet. Bedingt durch zeitweilige Messinterferenzen, mussten diese aus der Berechnung ausgliedert werden. Dafür wurden die Messpunkte als Funktion dargestellt und willkürliche Grenzen eingeführt, in denen die Messparameter liegen müssen. Messwerte, die außerhalb dieser Grenzen lagen, wurden nicht in die Berechnung miteinbezogen. In Abbildung 30 ist als Beispiel der zeitliche Verlauf des Schwefeldioxidgehaltes im Abgas von Block 07 dargestellt. Darin ist zu sehen, dass die Messwerte schwanken. Außerdem sind in der graphischen Darstellung Messabweichungen zu erkennen (zum Beispiel Messwerte die unter $0 \text{ [mg/Nm}^3\text{]}$ fallen). Diese Abweichungen sind unter anderem auf Blockstillstände, Kalibrierungen der Messgeräte oder Wartungen der Messgeräte zurückzuführen.

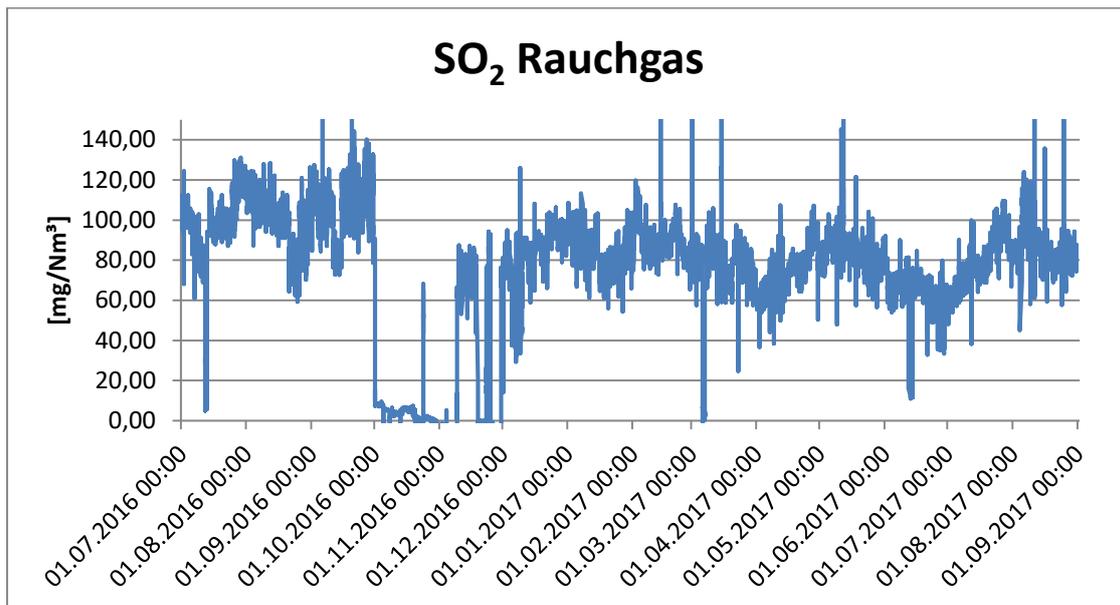


Abbildung 30 Graphische Darstellung von SO₂-Emissionen im Kamin von Block 07

Mit Hilfe der graphischen Darstellung konnte ein Wertebereich ermittelt werden, in dem sich die Messparameter im Mittel bewegen. Alle anderen Messwerte, die außerhalb eines definierten Wertebereichs lagen, wurden mit dem Wert „#NV“ versehen. Diese wurden dadurch aus der graphischen Darstellung ausgeschlossen. In Abbildung 31 ist eine korrigierte Version des SO₂-Verlaufes dargestellt. Hier wurde eine Messobergrenze von 110 [mg/Nm³] gewählt. Die Untergrenze betrug 55 [mg/Nm³].

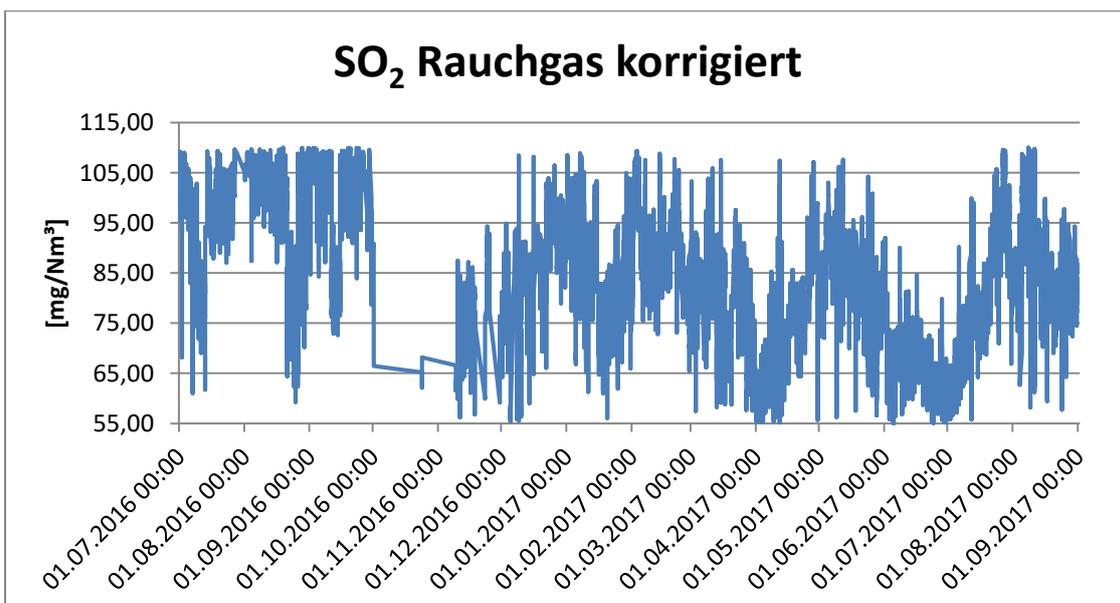


Abbildung 31 Korrigierte Version der SO₂-Emissionen im Kamin von Block 07

Dieser Schritt wurde bei sämtlichen Messparametern, die für die Berechnung des Säuretaupunktes und der Blechmitteltemperatur benötigt wurden, durchgeführt. Danach wurde der Taupunkt mit den verschiedenen Ansätzen berechnet.

Die graphischen Ergebnisse aller untersuchten Taupunktansätze sind im Anhang dargestellt. Auf Basis der Formel der Firma Andritz AG (siehe Kapitel 5.1.1) ergab die Berechnung, dass nur die Formeln nach Pierce und Blanco (siehe Kapitel 5.1.2 und Kapitel 5.1.3) ähnliche Ergebnisse erzielten. In Tabelle 13 werden die gemessenen Werte inklusive der Einheiten und der Messpunktbezeichnungen für die Berechnung des Ansatzes von Pierce gezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 und Tabelle 15 ersichtlich. Die angegebenen Ergebnisse wurden für den 02.07.2016 von 02:00 bis 03:00 als Mittelwert ausgegeben. Die sogenannte KKS-Nummer beschreibt die Messbezeichnung innerhalb der voestalpine Stahl GmbH.

Tabelle 13 Messwerte vom 02.07.2016 um 02:00 Uhr inklusive KKS-Nummer für Block 07

	SO ₂ -Rauchgas	O ₂ -RG tr	O ₂ -RG f	Druck
Einheit	[mg/Nm ³]	[Vol-%]	[Vol-%]	[mbar a]
KKS-Nummer	07HNE10CQ002	07HNA10CQ004	07HNA10CQ001	07HNE10CP001
Wert	101,45	2,87	2,69	982,88

Tabelle 14 Messergebnisse der Säuretaupunktansätze Teil 1

Andritz	Pierce	Müller	Okkes-A	Okkes-B	Verhoff-A	Verhoff-B
[°C]						
114,7	113,9	136,1	129,4	128,6	160,8	158,9

Tabelle 15 Messergebnisse der Säuretaupunktansätze Teil 2

Japan	Haase	Blanco 1	Blanco 2	Eigener Ansatz
[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
129,3	125,5	111,5	88,9	90,5

Vergleicht man die Messergebnisse miteinander weichen alle Messergebnisse, bis auf den Messansatz von Pierce und der erste Ansatz von Blanco, stark von der Ausgangsformel der Firma Andritz AG ab. Daher wurden diese Ansätze über einen längeren Zeitraum untersucht und verglichen.

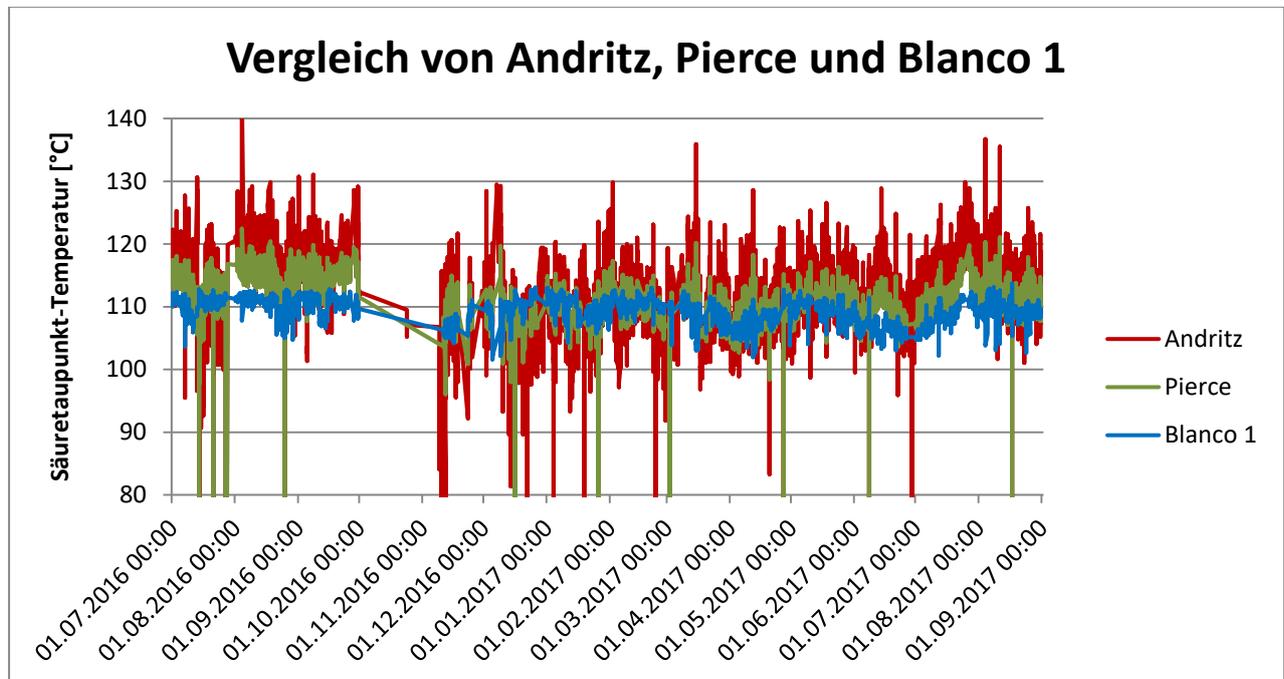


Abbildung 32 Säuretaupunktvergleich Andritz, Pierce und Blanco 1

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der drei Ansätze dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Taupunkttemperaturen der Formel Andritz stärker schwanken, als die von Pierce und Blanco. Alle Ergebnisse sind ungefähr im gleichen Temperaturbereich (± 10 [°C]). Die starken Schwankungen der Formel nach der Firma Andritz AG könnten ein Indiz dafür sein, dass diese Formel von zu vielen verschiedenen Parametern abhängig ist. Weitere Indizien für die Unterschiede werden im folgenden Kapitel diskutiert.

5.3 Diskussion zu den Messergebnissen und Abweichungen

In Tabelle 14 und Tabelle 15 wurden die Messergebnisse von verschiedenen Ansätzen aufgelistet. In diesen ist klar zu sehen, dass fast alle Ansätze starke Abweichungen zu der Basisformel der Firma Andritz AG haben. Die Gründe dafür können vielfältig sein.

Die meisten der Formeln wurden für kohle- und ölbefeuerte Kraftwerke ausgelegt. Die Blöcke der voestalpine Stahl GmbH werden jedoch mit Gas betrieben. Da in den Abgasen der Stahlproduktion im Vergleich zu anders betriebenen Kraftwerken ein relativ niedriger Schwefelgehalt in den Abgasen festgestellt wird, können diese Formeln nicht angewendet werden.

Ein weiterer Faktor ist die tatsächliche Umwandlungsrate von SO_2 zu SO_3 . Da diese von den in Kapitel 0 genannten Faktoren abhängt, ist es schwierig eine genaue Umwandlungsrate empirisch zu berechnen. Durch die kontinuierliche Messung mit Hilfe eines Messgerätes wäre es möglich, über einen längeren Zeitraum einen Umsatzwert zu mitteln.

Der Taupunktansatz von Pierce rechnet ausschließlich mit Werten, die bereits von Messgeräten erfasst werden. Dieser Ansatz beinhaltet in der Formel bereits eine Umwandlung zu Schwefeltrioxid. Es ist jedoch nicht bekannt, wie diese Umsetzung angesetzt wurde. Da jedoch alle Messwerte in einem ähnlichen Temperaturbereich liegen, dürfte dieser Umwandlungsansatz annähernd dem der Firma Andritz AG sein.

Schlussendlich ist zu sagen, dass die meisten untersuchten Formeln keine zufriedenstellenden Ergebnisse erbringen konnten. Ob die Ergebnisse der Ansätze der Firma Andritz AG, Pierce und Blanco den tatsächlichen Säuretaupunkten entsprechen, muss über Online-Messsysteme bestätigt werden. Da diese Ansätze empirisch sind und von verschiedenen Faktoren abhängen, muss geprüft werden, ob diese auch den tatsächlichen Gegebenheiten und den Säuretaupunkten der Kraftwerksblöcke der voestalpine Stahl GmbH entsprechen.

6. Neuronale Netzwerke

In diesem Kapitel wird der Versuch, nicht-physikalische Zusammenhänge zwischen verschiedenen Variablen zu finden, genauer erläutert. Diese Verknüpfungen werden auch „neuronale Netzwerke“ genannt. Die Aufgabenstellung war es, neue mögliche Zusammenhänge zwischen verschiedenen Stoffwerten und anderen Messwerten zu finden. Der Vorgang wurde über das Programm „HeuristicLab“ durchgeführt.

6.1 Einführung in HeuristicLab und Messverfahren

In HeuristicLab können verschiedene mathematische Algorithmen trainiert und simuliert werden. Unter anderem können auch sogenannte neuronale Netzwerke erstellt werden. Bei dieser Operation werden alle Messparameter in das System eingespeist, die für das Netzwerk benötigt werden, inklusive der vorher ermittelten Ergebnisse, die durch das Netzwerk ausgedrückt werden sollen.

Nachdem die Parameter eingespeist wurden und der zu berechnende Wert eingestellt wurde, beginnt das Programm mit verschiedensten mathematischen Operationen einen Zusammenhang zwischen den Werten zu finden. Dies wird in mehreren Iterationsschritten, bis zu 500, durchgeführt. Nachdem das Programm einen möglichen Zusammenhang gefunden hat, versucht es diesen bei weiteren Messwerten anzuwenden und die Genauigkeit des Ergebnisses zu untersuchen. Trifft dieses nicht zu, wird ein neuer Zusammenhang gesucht. Am Ende werden der beste Zusammenhang, die durchgeführten mathematischen Operationen, die genutzten Messparameter und die Genauigkeit des Zusammenhangs ausgegeben. Außerdem wird der Einfluss von jedem Parameter auf das ausgegebene Ergebnis angegeben.

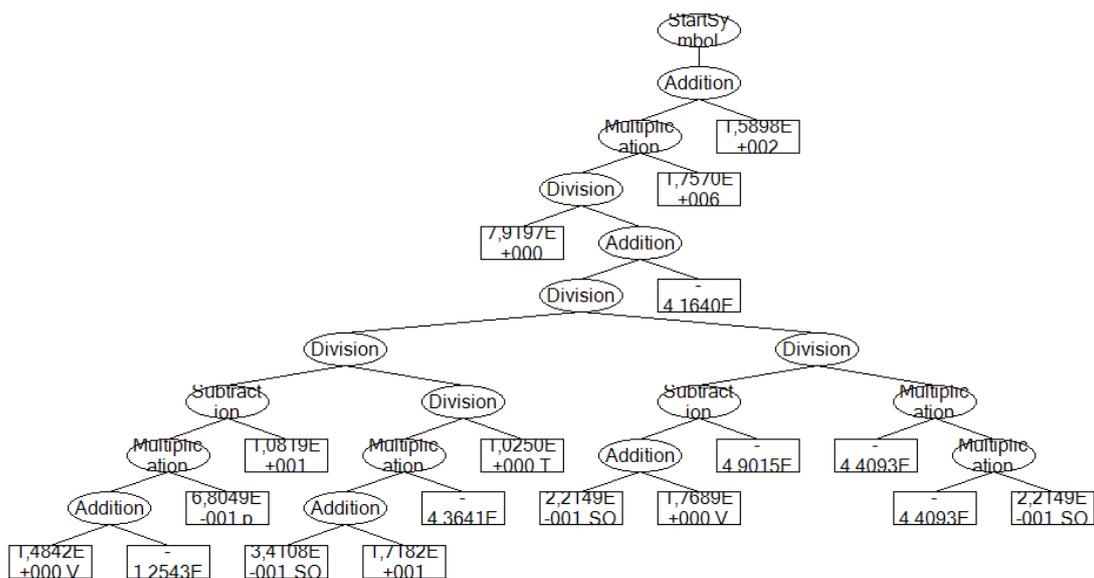


Abbildung 33 Schema der mathematischen Operationen eines Versuchs mit HeuristicLab

In Abbildung 33 ist das Schema der mathematischen Operationen während eines durchgeführten Versuches dargestellt. Zusätzlich wurde bei den meisten Versuchen die Genauigkeit des Ergebnisses überprüft. Die Darstellung einer solchen Genauigkeitsanalyse ist in Abbildung 34 dargestellt. Die beiden Diagramme gehören nicht zum gleichen Algorithmus.

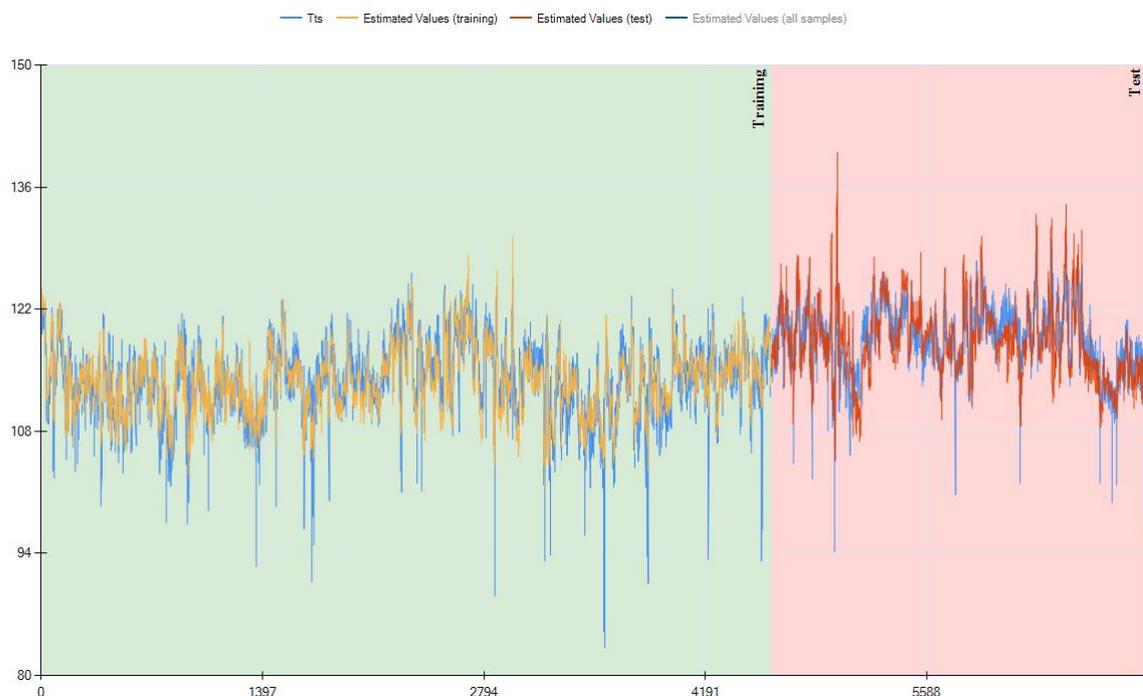


Abbildung 34 Schema für eine Genauigkeitsanalyse eines Versuches

In diesem Diagramm wurde der Säuretaupunkt in einem bestimmten Zeitbereich untersucht. Es wurden verschiedene Input-Werte eingegeben. Die blauen Linien beschreiben den zuvor empirisch berechneten Säuretaupunkt. Im grünen Bereich startete das Programm den Versuch, einen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Eingabeparametern und dem Säuretaupunkt zu finden. Im roten Bereich wurde mit der iterativ erstellten Formel versucht, die berechneten Werte möglichst genau nachzurechnen. Dies ist in diesem Versuch nicht vollständig gelungen. Bei anderen Versuchen wurden bessere Ergebnisse erzielt. Diese werden nun vorgestellt.

6.2 Durchgeführte Messversuche

Das Ziel dieser Versuche war es, Annäherungen für die bereits bekannten Formeln von Block 07 zu finden und diese bei den anderen Blöcken anzuwenden. Folgende Formeln wurden untersucht und mit Hilfe des Programms angenähert:

- Zusammenhang zwischen „Außenwerten“, Messwerten der Prozessgase und Feuchte des Rauchgases
- Säuretaupunktzusammenhang für verschiedene Monate und ein ganzes Jahr bei Block 07 mit der Formel der Firma Andritz AG
- Optimierung der Säuretaupunktformel von Pierce mit Standardwerten und anderen Variationen

6.2.1 Ansatz zur Berechnung von Feuchte im Rauchgas in Abhängigkeit der Umwelt-Parameter und Gasströme

Die Feuchte im Prozessgas hängt vom Prozess selbst und von der Witterung ab. Um die Feuchte zu berechnen wurden Messwerte (Volumenströme und Temperaturen) für die verschiedenen Prozessgasströme (exklusive Erdgas), Witterungsparameter (Außentemperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck) und der gemessene trockene Sauerstoffgehalt in Block 07 genutzt. Da in der voestalpine Stahl GmbH nur die relative Luftfeuchtigkeit gemessen wird, musste außerdem mit Hilfe einer Umrechnung die absolute Luftfeuchte berechnet werden. Diese wurde mit Hilfe der in Tabelle 16 angegebenen Konstanten und Messwerten berechnet. Die Systemkonstanten wurden [30] entnommen.

Tabelle 16 Messwerte und Systemkonstanten für die Berechnung der absoluten Feuchte [30]

Bezeichnung	Messgröße	Messeinheit
Relative Feuchte φ	Je nach Messpunkt	[Vol-%]
Temperatur T	Je nach Messpunkt	[°C]
Systemkonstante a	7,5	Dimensionslos
Systemkonstante b	237,4	Dimensionslos
Temperatur T_K	Je nach Messpunkt	[K]
Gaskonstante R	8314,3	[J/kmolK]
Molare Masse von Wasser	18,016	[kg/kmol]

Für die Berechnung wurden folgende Formeln angewendet:

Zuerst wurde der Sättigungsdampfdruck von Wasser in [hPa] berechnet. [30]

$$\text{Sättigungsdampfdruck [hPa]} = 6,1078 * 10^{\frac{a*T}{b+T}}$$

Danach der allgemeine Dampfdruck in [hPa]. [30]

$$\text{Partialdruck [hPa]} = \frac{\varphi}{100} * \text{Sättigungsdampfdruck}$$

Mit Hilfe dieser Werte konnte die absolute Feuchte der Luft in $\left[\frac{\text{g Wasserdampf}}{\text{m}^3 \text{Luft}}\right]$ berechnet werden. [30]

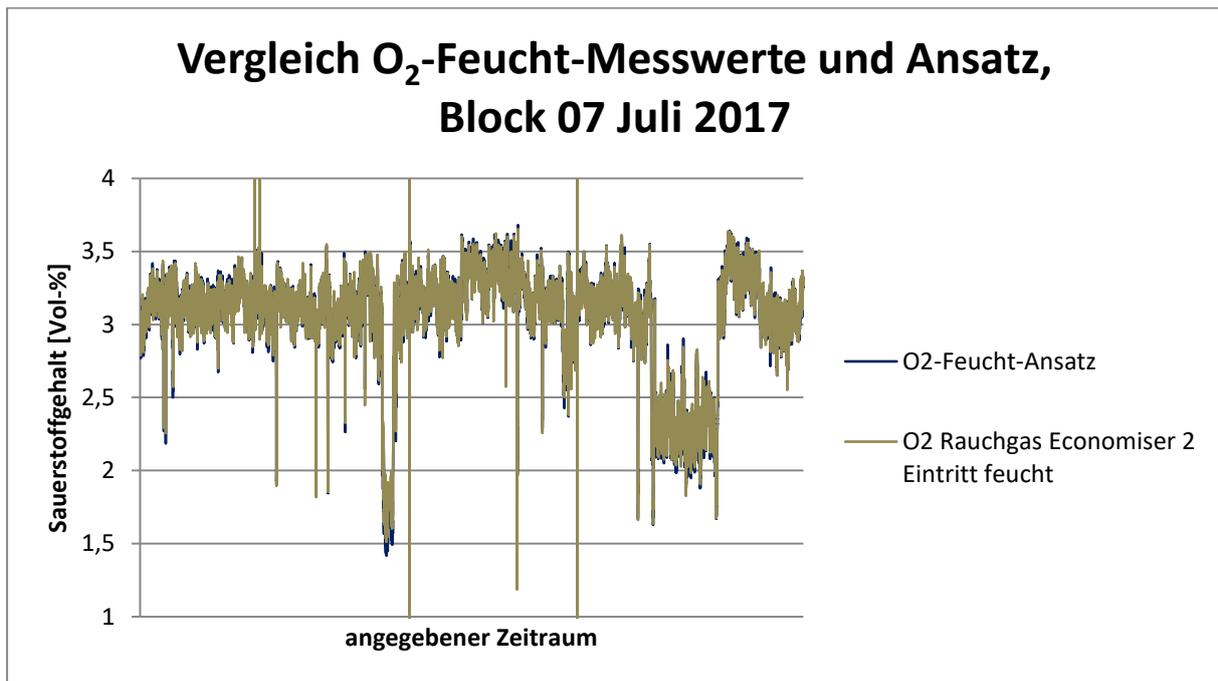
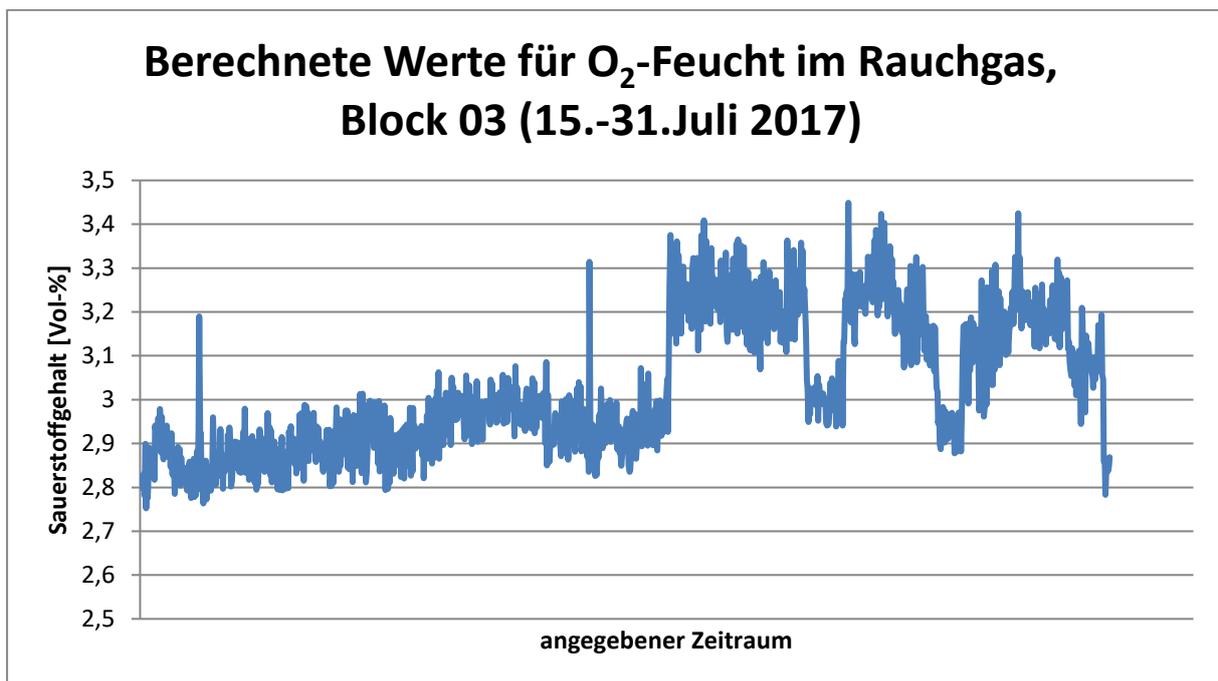
$$\text{Absolute Feuchte} = 10^5 * \frac{MM_W}{R} * \frac{\text{Dampfdruck}}{T_K}$$

Nach der Berechnung der absoluten Luftfeuchte wurden folgende Messwerte in das Programm HeuristicLab eingespeist:

Tabelle 17 Input-Werte für O₂-Feucht-Ansatz

Messwert	Messeinheit
O ₂ -Trocken vor ECO Block 07	[Vol-%]
Volumenstrom Kokereigas in Block 07	[Nm ³ /h]
Volumenstrom Gichtgas in Block 07	[Nm ³ /h]
Temperatur Außenluft	[°C]
Absolute Luftfeuchtigkeit	[g Wasserdampf / m ³ Luft]
Luftdruck	[mbar]
Temperatur Gichtgas in Kraftwerk	[°C]
Temperatur Kokereigas in Kraftwerk	[°C]

Zusätzlich wurden die Messwerte der O₂-Feucht-Messung von Block 07 in das Programm eingespeist. Das Ergebnis der Optimierung und der Messwert wurden in Abbildung 35 dargestellt. Für Block 07 wurde dadurch ein sehr guter Vergleich erzielt. Die ausgegebene Formel wurde nun bei Block 03 getestet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt. Die resultierende Rauchgasfeuchte dieser Berechnung ist in Abbildung 37 ersichtlich.

Abbildung 35 Vergleich von O₂-Feucht-Messwert und Ansatz Block 07Abbildung 36 O₂-Feucht Wert mit Hilfe des Ansatzes

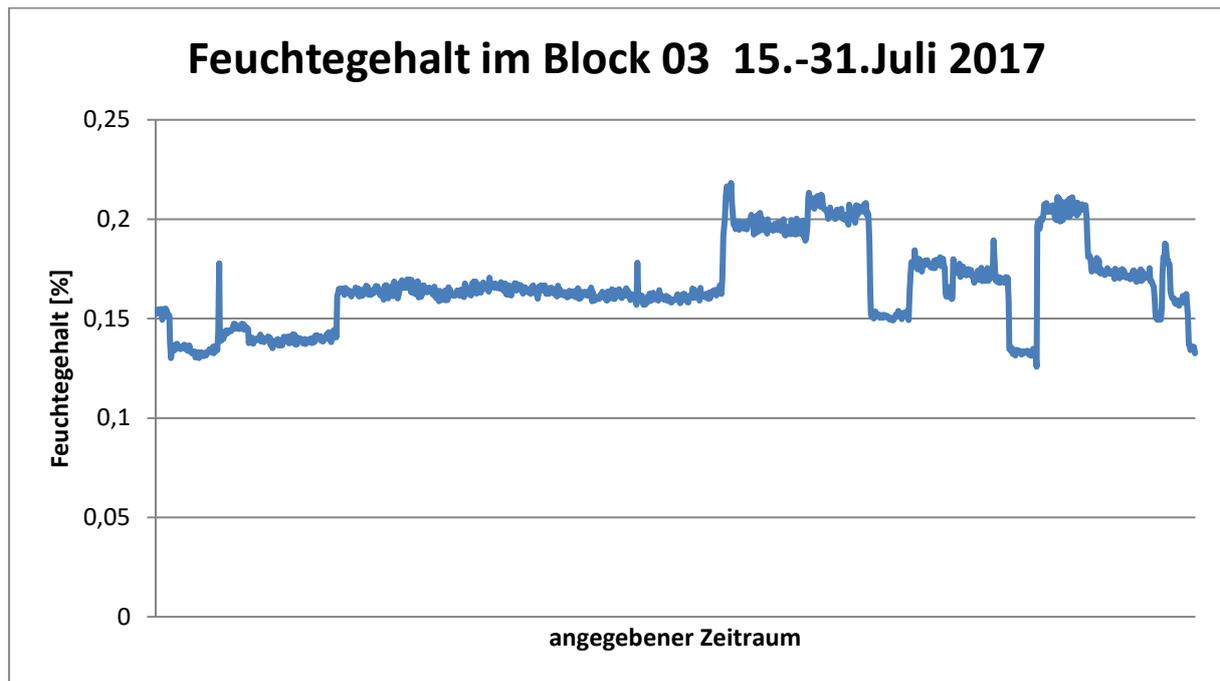


Abbildung 37 Feuchte des Rauchgases durch Ansatz

Bei Block 03 wurde ein Feuchtemittel von 0,17 [Vol-%] mit Hilfe des ausgegebenen Ansatzes berechnet. Bei Block 07 besteht ein Feuchtemittel von 0,08 [Vol-%]. Die ausschlaggebenden Komponenten für diesen Unterschied könnten entweder die Brennstoffzusammensetzung, oder der Brennstoffinput sein. Da in jeden Block unterschiedliche Gasmengen eingespeist werden, könnte man dadurch die Unterschiede bei der Berechnung der Rauchgasfeuchte begründen. Die Abhängigkeit des Ansatzes von den verschiedenen Messparametern ist im Anhang aufgelistet. Die Messwerte von Erdgas wurden dabei nicht berücksichtigt, da Erdgas nur als „Notbrennstoff“ eingesetzt wird.

Bei diesem Ansatz ist zu überprüfen, ob die berechneten Werte der tatsächlichen Rauchgasfeuchte entsprechen könnten oder überarbeitet werden müssten. Dies kann durch die Installation einer Rauchgasfeuchte-Messung oder einer Sauerstoff-Feucht-Messung in den verschiedenen Blockanlagen, bei denen noch keine Messung integriert ist, bewerkstelligt werden.

6.2.2 Säuretaupunktansatz nach Firma Andritz AG

Die Basis dieses Versuches ist der Taupunktansatz der Firma Andritz AG (Formeln siehe Kapitel 5.1.1). Hier wurde zuerst der Säuretaupunkt für den Block 07 mit der Standardformel nach Andritz für ein ganzes Jahr und dann für zwei verschiedene Monate empirisch berechnet. Die Jahreswerte wurden in Stundenmittelwerten ausgegeben und die Monatswerte als Fünf-Minuten-Mittelwerte. Danach wurden die benötigten Messwerte (siehe Tabelle 18) für die Berechnung des Säuretaupunktes, inklusive der berechneten Ergebnisse in das Programm HeuristicLab eingespeist.

Tabelle 18 Messwerte für Säuretaupunkt- und Blechmitteltemperaturberechnung

Messwerte	Messeinheit
SO ₂ -Kamin	[mg/Nm ³]
O ₂ -trocken im Rauchgas	[Vol-%]
O ₂ -feucht im Rauchgas	[Vol-%]
Temperatur Rauchgas nach LUVO	[°C]
Temperatur Frischluft vor LUVO	[°C]
Volumenstrom Abgas	[Nm ³ /h]
Volumenstrom Frischluft	[Nm ³ /h]
Umgebungsdruck	[mbar]

Dadurch wurde für die verschiedenen Zeiträume ein Ansatz des Säuretaupunktes iterativ berechnet. Die folgenden Zeiträume wurden untersucht:

- Messwerte für das gesamte Jahr 2017
- Monatswert für Juni 2017
- Monatswert für September 2017

Für den Parameter „O₂-Feucht im Rauchgas“ wurde in Kapitel 6.2.1 ein neuer Zusammenhang ermittelt. Dieser wurde bei den Blöcken 03, 04 und 05 angewendet, um die Formel nach Andritz als Vergleichswert zeigen zu können. Alle anderen Zu-

sammenhänge wurden ohne diesen Parameter ermittelt, da dieser Messwert nur in Block 07 erfasst wird.

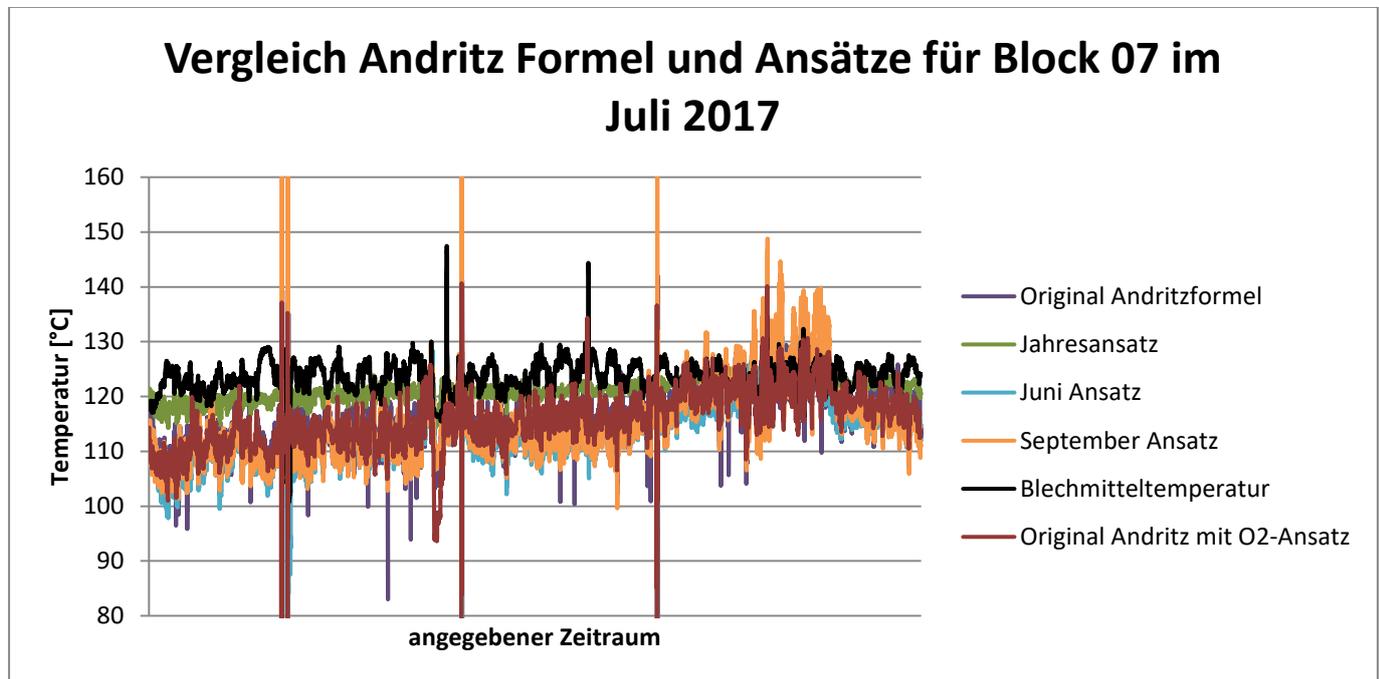


Abbildung 38 Vergleiche von Andritz Ansätzen, Blechmitteltemperatur und Originalformel

Alle ermittelten Ansätze für den Säuretaupunkt (nach Firma Andritz AG) wurden auf den Juli 2017 angewandt, um einen Vergleich der verschiedenen optimierten Formeln zu ermöglichen. In Abbildung 38 ist zu sehen, dass die Monatswerte für den Säuretaupunkt bei Block 07 leicht variieren. Alle Ansätze unterschreiten zu fast jeder Zeit die Blechmitteltemperatur (schwarzer Funktionsverlauf). Das bedeutet, dass alle Ansätze auf den Block 07 anwendbar wären. Bei dieser Auswertung erweist sich der „Jahresansatz“ als sehr konstant und überschreitet nur selten die Blechmitteltemperatur. Dieser sollte beim Forschungsprojekt genauer untersucht werden. Die Gründe für Schwankungen bei den anderen Ansätzen sind vielseitig und werden später erläutert. Die ausgegebenen Ansätze wurden nun auf die anderen Blöcke angewandt. Die Temperaturkurven der Vergleiche werden nun vorgestellt.

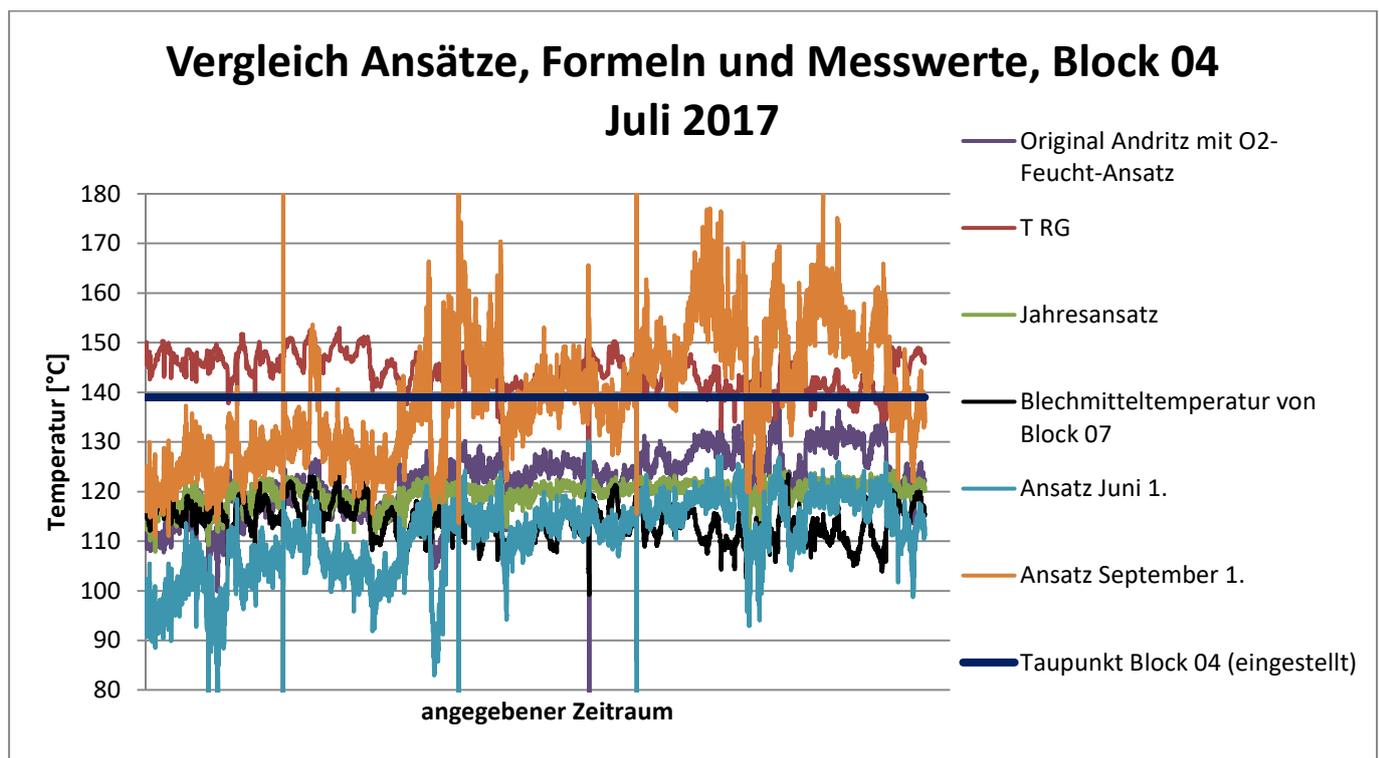


Abbildung 39 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten und der Originalformel von Andritz bei Block 04 – Juli 2017

In Abbildung 39 ist klar zu sehen, dass einige der berechneten Monatsformeln stark schwanken und vom genäherten Wert der Originalformel und vom Jahresansatz von Andritz abweichen. Die berechneten Werte des Jahresansatzes sind hingegen erneut, wie bei Block 07, relativ konstant. Die Gründe für diese starken Schwankungen könnten unter anderem Messfehler, schwankende Gasparameter oder die Witterung (die Luftfeuchtigkeit hat einen Einfluss auf die Rauchgasfeuchte), welche jeden Monat variiert, sein. Die Rauchgas-Temperatur und die eingestellte Säuretaupunkttemperatur (diese basiert auf einem Algorithmus seitens des LUVO-Herstellers) sind zusätzlich im Diagramm aufgetragen, um eine genauere Analyse durchführen zu können. Es ist ersichtlich, dass bei jedem Ansatz (außer September 1.) der eingestellte Taupunktansatz zu hoch angesetzt wäre. Vergleicht man hingegen die Blechmitteltemperatur mit den anderen Verläufen, ist zu sehen, dass diese den eingestellten Säuretaupunkt und die Rauchgastemperatur weit unterschreitet. Wird der Ansatz der Blechmitteltemperatur von Block 07 auf Block 04 übernommen, müsste dadurch starke Korrosion am LUVO auftreten. Da dies nicht der Fall ist, ist es fragwürdig, ob die Blechmitteltemperatur von Block 07 auf andere Blöcke anwendbar ist. Bei den Tau-

punktansätzen ist hingegen zu überprüfen, welche der Formeln für eine Säuretaupunktmessung am besten geeignet ist. Dies könnte mit Hilfe einer Online-Messung durch Säuretaupunktmessgeräte durchgeführt werden. Da auf den Heizflächen der Luftvorwärmer von Block 04 und Block 05 bei der letzten optischen Untersuchung nahezu keinerlei Korrosion nachgewiesen wurde, ist dies außerdem ein Indiz dafür, dass die Rauchgastemperatur und der eingestellte Säuretaupunkt zu hoch angesetzt sind. Trifft dies tatsächlich zu, könnte dem Rauchgas bei den Heizflächen mehr Wärme entzogen werden und für eine verstärkte Vorwärmung der Frischluft genutzt werden. Dadurch wird der thermische Wirkungsgrad des Blocks erhöht und die Effizienz des Blocks gesteigert.

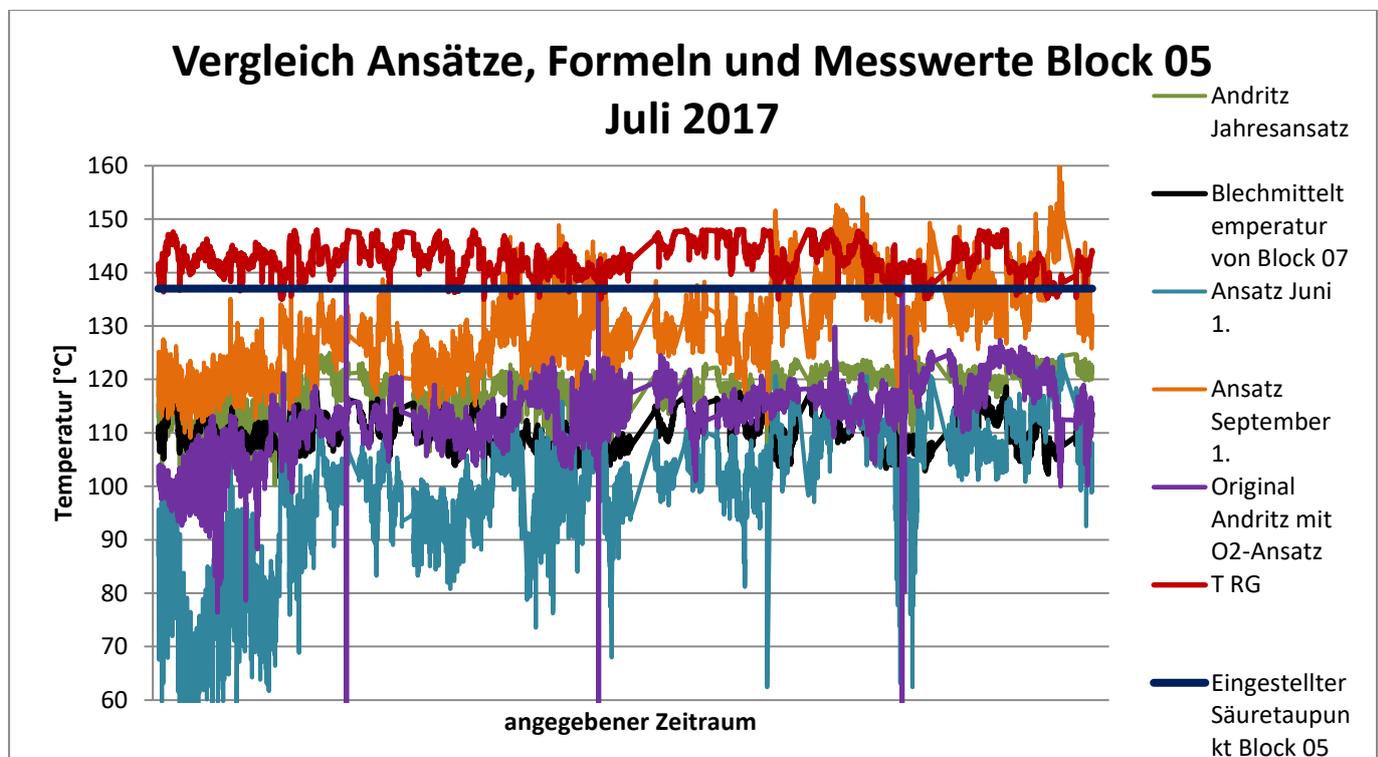


Abbildung 40 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten und der Originalformel von Andritz bei Block 05 – Juli 2017

In Abbildung 40 ist der graphische Vergleich von Block 05 dargestellt. Erneut ist klar zu sehen, dass alle Formeln, bis auf den Ansatz von September, den von LUVO-Hersteller angegeben eingestellten Taupunkt, unterschreiten. Der erstellte Jahresansatz erweist sich hier erneut als sehr konstant. Wie bei Block 04 scheint die Formel für die Blechmitteltemperatur von Block 07 ineffizient zu sein. Es wird erneut darauf verwiesen, dass eine Online-Messung mit Hilfe von Messgeräten einen klaren Be-

weis liefern könnte, welcher der Ansätze für einen möglichen Einsatz am besten geeignet wäre. Außerdem gilt für Block 05 dasselbe Potential bei der Herabsetzung der Rauchgastemperatur. Dadurch wird, wie bei Block 04, der thermische Wirkungsgrad des Blocks angehoben und die Wärmeverluste, die durch zu hohe Rauchgasendtemperaturen verursacht werden, herabgesetzt. Sollte sich, zum Beispiel, der Jahresansatz als sinnvoll erweisen, wäre eine Herabsetzung der Rauchgastemperatur um bis zu 30 [°C] möglich.

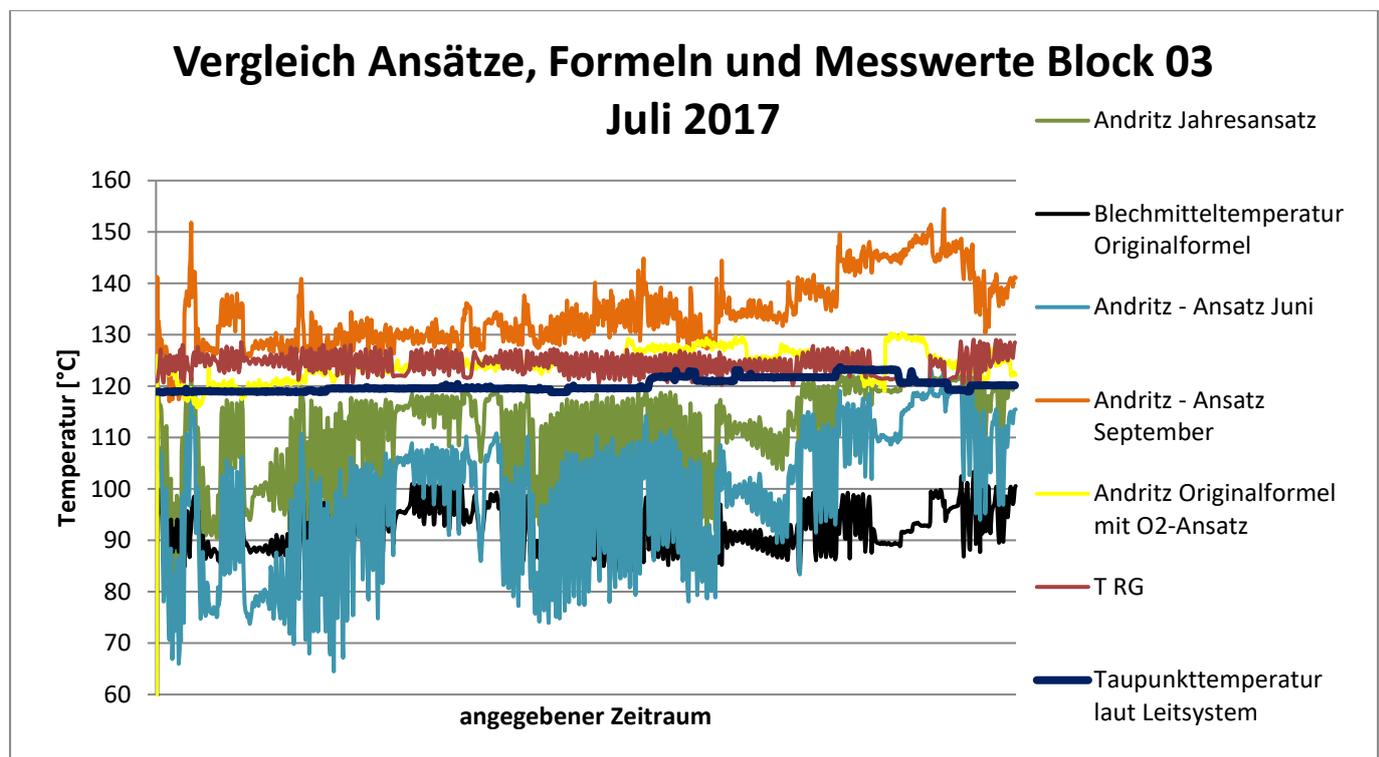


Abbildung 41 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten, Originalformeln und Leitsystemberechnung bei Block 03 - Juli 2017

In Abbildung 41 ist der letzte Vergleich der Taupunktansätze bei Block 03 veranschaulicht. Bei diesem Block schwankt die Funktion des Jahresansatzes (grüner Verlauf) sehr stark. Unter anderem ist dies auf stark schwankende Schwefeldioxidkonzentrationen und Frischlufttemperaturen zurückzuführen. Bei der Auswertung der Messergebnisse wurden die Schwankungen dieser beiden Messwerte nachgewiesen. Da sich diese über den gesamten untersuchten Bereich ziehen, konnten sie bei der Bereinigung der Werte nicht entfernt werden. Die anderen Taupunktansätze sind von anderen Parametern abhängig und besitzen daher weniger stark schwankende Werte. Die Formeln sind für einen Vergleich im Anhang hinterlegt.

Bei dieser Untersuchung war die Blechmitteltemperatur besonders niedrig. Ein möglicher Grund dafür ist die niedrige Frischlufttemperatur nach dem Dampf-LUVO. Da diese in die Berechnung der Blechmitteltemperatur einfließt, schlägt sich diese auch auf das Ergebnis nieder. Diese ist stellenweise fast 20 [°C] kühler als der niedrigste Säuretaupunktansatz (siehe Tabelle 19). Sollte diese Formel von Block 07 auf Block 03 angewendet werden, würden enorme Taupunktunterschreitungen stattfinden und die Heizbleche starker Korrosion ausgesetzt sein.

Bei diesem Block ist außerdem eine eigene Säuretaupunktmessung integriert („Taupunkttemperatur laut Leitsystem“ – ein Schema des Algorithmus ist im Anhang hinterlegt). Diese basiert hauptsächlich auf den Gasströmen, die in den Block eingespeist werden. Die Rauchgastemperatur und die Frischluftansaugung in Block 03 werden auf Basis dieser berechneten Temperatur geregelt. Der Originalansatz der Firma Andritz AG und der September-Ansatz liegen über dieser Taupunkttemperatur. Alle anderen Ansätze befinden sich unter diesem. Daher ist es nicht sicher, ob diese Temperaturberechnung richtig ausgelegt wurde oder zu hoch beziehungsweise zu niedrig angesetzt ist. Wegen der in Block 03 auftretenden Korrosion, sollte die aktuelle Berechnung der Säuretaupunkttemperatur überdacht werden.

Zusätzlich zu diesen Versuchen wurde ein Säuretaupunktansatz von Block 01 herangezogen. Dieser basiert auf der Formel von Block 07. Die berechneten Temperaturniveaus dieses Ansatzes bei Block 03 sind im Anhang zu finden. Da dieser Algorithmus auf Basis der Formel von Block 07 erstellt wurde, ergibt er ähnliche Ergebnisse, wie die erstellten Ansätze aus HeuristicLab.

Als Letztes wurden die Blechmitteltemperaturen der verschiedenen Blöcke in einem Diagramm gegenübergestellt (siehe Abbildung 42). Bei Block 07 wurden kaum Taupunktunterschreitungen festgestellt. Die anderen Blöcke hingegen haben eine wesentlich niedrigere Blechmitteltemperatur. Da die Formel der Blechmitteltemperatur für Block 07 ausgelegt wurde, ist es fragwürdig, ob dieser Ansatz auf die anderen Blöcke, die andere Frischlufttemperaturen und Rauchgas- und Frischluftvolumenströme besitzen, anwendbar ist.

In Tabelle 19 sind die gemessenen Frischlufttemperaturen vor dem Rauchgas-LUVO und die Rauchgastemperatur nach dem LUVO aufgetragen. Außerdem sind die Ver-

hältnisse von Frischluft zu Rauchgas aufgelistet. Es ist klar ersichtlich, dass bei Block 03 und Block 04 andere Gasverhältnisse herrschen, als bei Block 07. Außerdem ist keines der Temperaturniveaus gleich. Durch diese Faktoren wird die Formel für die Blechmitteltemperatur bei den anderen Blöcken verfälscht.

Tabelle 19 Frischluft- und Rauchgastemperaturen und Gasverhältnisse bei den Blöcken

	Frischlufftemp. [°C]	Rauchgastemp [°C]	Verhältnis FL/RG
Block 03	53,7	125,3	0,70
Block 04	72,4	144,6	0,65
Block 05	67,5	142,8	0,54
Block 07	84,9	148,4	0,56

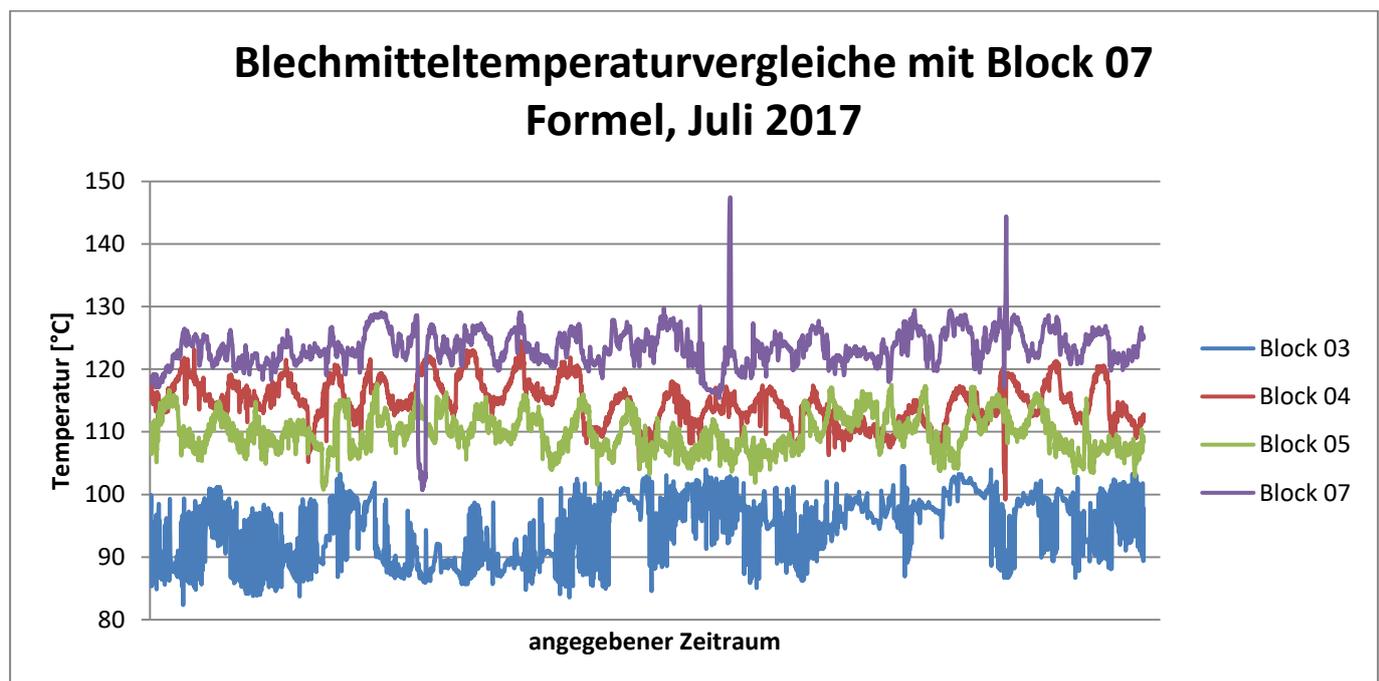


Abbildung 42 Vergleich der Blechmitteltemperatur mit Block 07-Ansatz

6.2.3 Ansatz für die Säuretaupunktformel nach Pierce

Wegen der unterschiedlichen Ergebnisse, die die Ansätze von Kapitel 6.2.2 für alle Blöcke lieferten, wurde die Formel von Pierce ebenfalls in HeuristicLab untersucht. Die Input-Daten sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Tabelle 20 Benötigte Messparameter für Pierce-Ansatz

Messwerte	Messeinheit
SO ₂ -Kamin	[mg/Nm ³]
O ₂ -Trocken vor ECO Block 07	[Vol-%]
O ₂ -Feucht vor ECO Block 07	[Vol-%]
Luftdruck	[mbar]
Temperatur Rauchgas nach LUVO	[°C]

Die mathematischen Operationen, die Formel und die Genauigkeit, welche von HeuristicLab für diese Formel ausgegeben wurden, sind im Anhang dargestellt. Die Versuche für die Formel von Pierce wurden erneut für einen Jahresschnitt und mehrere Monate (Jänner, März und Mai 2017) durchgeführt. Die Zeitschritte waren dieselben, wie in den vorherigen Versuchen (Jahresversuch in Stundenmittelwerten und Monatsversuche in Fünf-Minuten-Mittelwerten). Bei der Optimierung der Formel stellte sich heraus, dass die Rauchgas-Temperatur für das Rechenprogramm unerheblich war und bei der bestmöglichen Formel nicht aufscheint. Die Ansätze wurden mit der Blechmitteltemperatur von Firma Andritz AG verglichen und danach auf Block 03 angewendet. Der Wert O₂-Feucht wurde bei Block 03 mit dem Ansatz aus Kapitel 6.2.1 berechnet. Außerdem wurden die Formeln für die verschiedenen Zeiträume bei Block 07 graphisch untersucht.

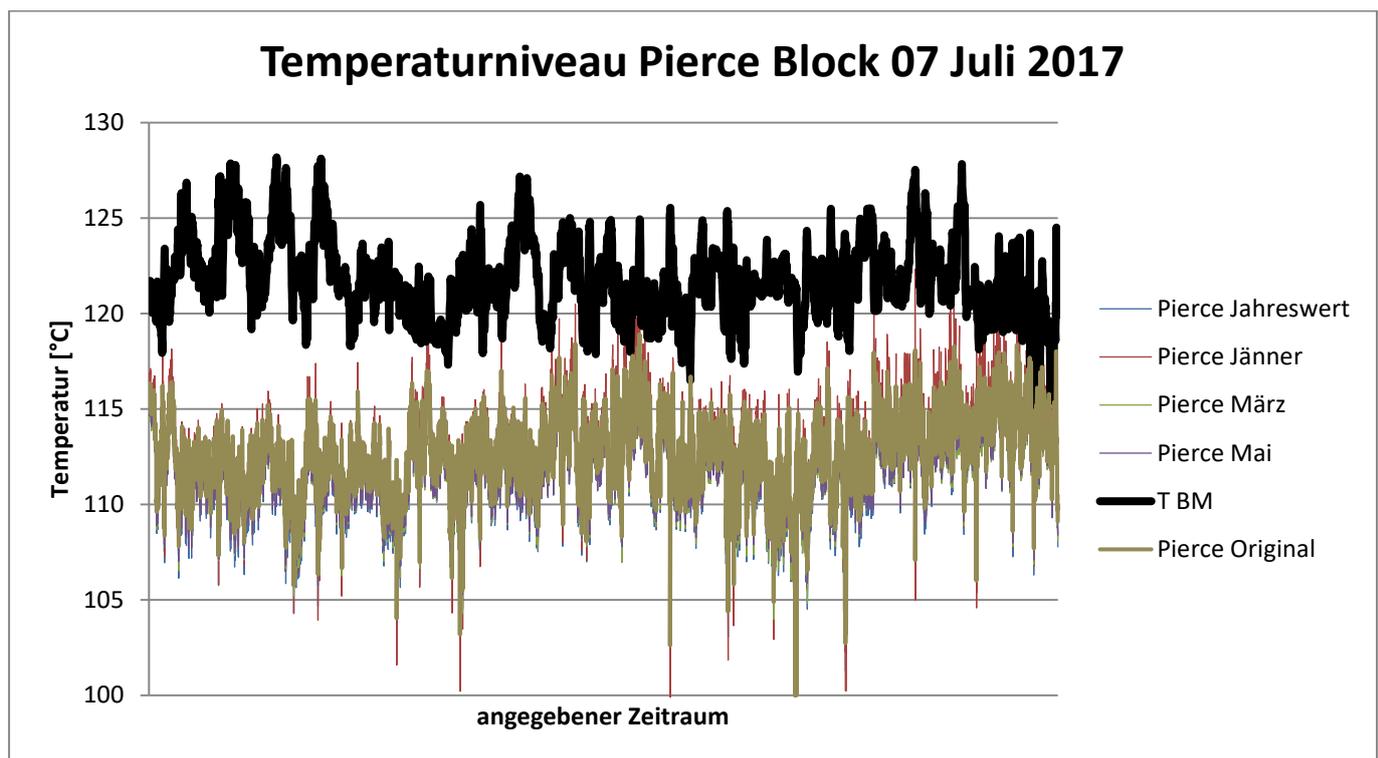


Abbildung 43 Vergleich der Ansätze von Pierce bei Block 07

Alle Ansätze nach Pierce folgen beinahe dem gleichen Temperaturverlauf. In dem Diagramm ist außerdem zu sehen, dass alle diese Taupunktformeln die Blechmitteltemperatur von Block 07 unterschreiten – dies ist ein positives Indiz, dass demnach diese einzelnen Ansätze bei Block 07 einen guten Algorithmus darstellen würden. Messungen könnten herangezogen werden, um zu vergleichen, ob der Berechnungsstandard von Pierce besser für die Säuretaupunktberechnung geeignet ist, als der, der Firma Andritz AG. Hier wäre ein enormes Einsparungspotential gegeben, weil alle Ansätze von Pierce die aktuelle Blechmitteltemperatur um bis zu 9,5 [°C] unterschreiten.

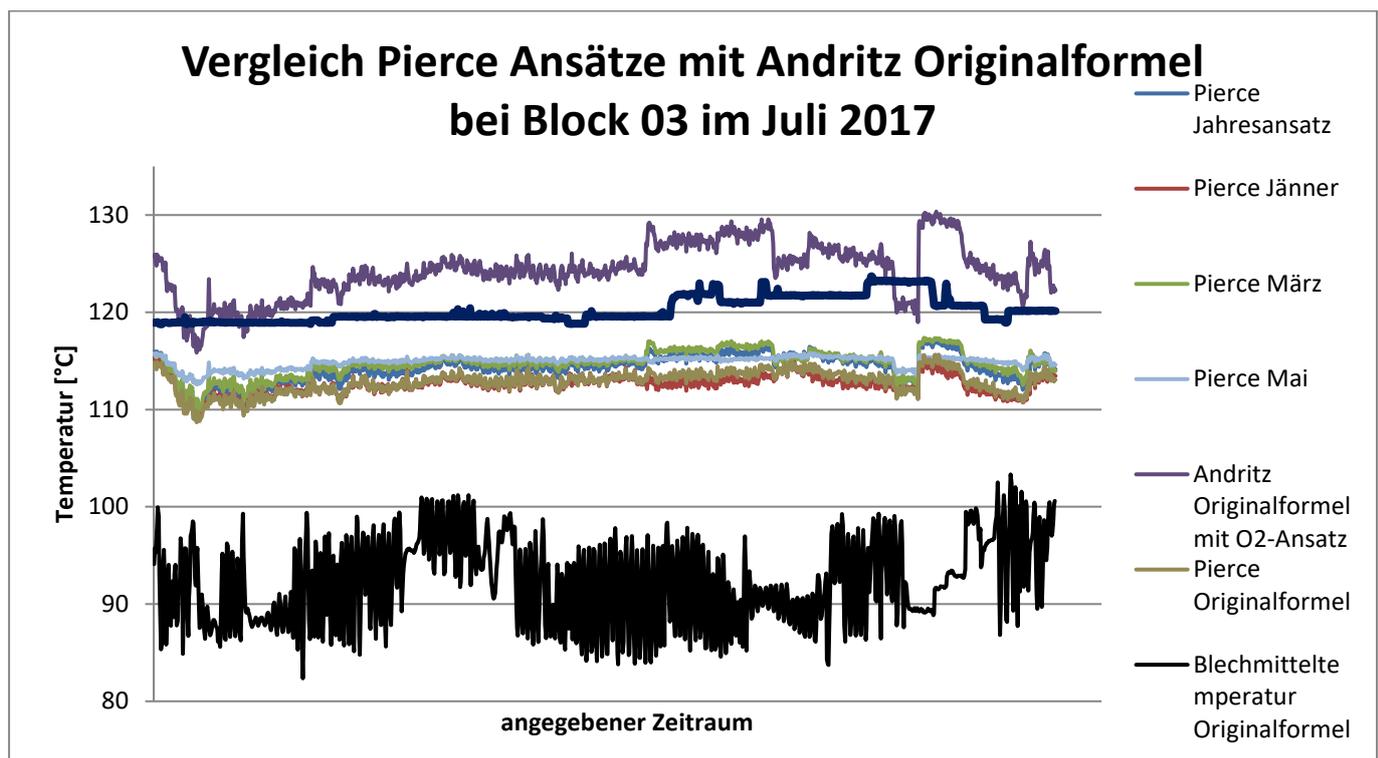


Abbildung 44 Anwendung Pierce-Ansätze und Vergleich auf Block 03

Abbildung 44 zeigt, dass bei Block 03 die neuronalen Ansätze von Pierce ebenfalls ziemlich konstant bleiben und keine starken Schwankungen, wie bei den vorher vorgestellten Ansätzen von Andritz, besitzen. Zum Vergleich sind die berechnete Blechmitteltemperatur mit dem Ansatz der Firma Andritz AG und die nachgerechnete Originalformel derselben angegeben. Die Blechmitteltemperatur unterschreitet die Taupunkttemperaturen von Pierce im Schnitt um bis zu 19,5 [°C] und den Original-Andritz-Ansatz um bis zu 29,8 [°C]. Starke Korrosion wäre das Resultat bei einer Anwendung des Blechmitteltemperaturansatzes von Block 07.

Untersuchungen der Pierce Ansätze wurden bei den anderen Blöcken nicht durchgeführt. Abschließend ist zu sagen, dass die Ansätze nach Pierce immer konstant bleiben und scheinbar unabhängig von der Witterung und den Brennstoffzusammensetzungen sind. Es ist mit Hilfe einer realen Säuretaupunktmessung zu überprüfen, welcher der beiden Ansätze (Pierce oder Andritz) besser geeignet ist, um den Säuretaupunkt empirisch zu berechnen. In Verbindung mit einer realen Säuretaupunktmessung kann auch die Tauglichkeit der regressiv erstellten Ansätze überprüft werden.

6.3 Diskussion der Ergebnisse der neuronalen Netzwerke

In den letzten Abschnitten wurden die Ergebnisse der neuronalen Netzwerke in den verschiedenen Blöcken gezeigt und auch erläutert. Dabei wurde festgestellt, dass bei einigen Blöcken starke Schwankungen von bestimmten Formeln vorgekommen sind und bei anderen Blöcken wiederum dieselben Formeln konstante Ergebnisse erzielten. Ein möglicher Grund für diese Schwankungen sind die Messparameter des jeweiligen Blocks. Außerdem hat sich herausgestellt, dass die Formel für die Blechmitteltemperatur, die bei Block 07 eingesetzt wird, nicht für andere Blöcke geeignet ist. Gründe dafür sind unterschiedliche Gasdurchflüsse und verschiedene Frischlufttemperaturen nach der Erwärmung durch den Dampf-LUVO.

Bei den Ansätzen der Taupunktformel der Firma Andritz AG ergaben sich für jeden regressiven Optimierungsversuch unterschiedliche Ergebnisse. Die Anwendung des Jahresansatzes ergab bei Block 04 und Block 05 konstante Ergebnisse, die kaum Abweichungen und Schwankungen aufwiesen. Die anderen Ansätze schwanken und haben stellenweise große Abweichungen von der Originalformel der Firma Andritz AG. Bei Block 03 schwankt der Jahresansatz sehr stark und andere Formeln haben konstante Verläufe. Die Anwendbarkeit der Ansätze ist mit Hilfe von Messsystemen zu verifizieren.

Die Blechmitteltemperatur der Firma Andritz AG wurde bei jedem Block als Referenzwert hinzugefügt. Die Formel ist auf den Block 07 ausgerichtet, daher ist sie auch an dessen Gasströme und Temperaturströme angepasst. Bei jedem Block herrschen unterschiedliche Gasdurchsätze und bei manchen Blöcken auch andere Temperaturverhältnisse. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sich andere Zahlen für die Blechmitteltemperatur ergeben, wenn die Formel auf andere Blöcke angewandt wird. Die Anwendung der Formel würde bei allen Luftvorwärmern, außer bei Block 07, starke Korrosion hervorrufen. Es ist daher zweifelhaft, ob die Blechmitteltemperatur von Block 07 auf andere Blöcke übertragbar ist.

Die Formeln nach Pierce waren, im Vergleich zu den meisten Andritz-Ansätzen, konstanter. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der allgemeine Ansatz von weniger Parametern abhängig ist, als der der Firma Andritz. Diese Ansätze müssten mithilfe der bereits erwähnten Messgeräte bestätigt oder widerlegt werden.

Dasselbe gilt beim Ansatz des Feuchtegehaltes im Rauchgas. Da bei diesem Ansatz relativ viele Komponenten (unter anderem die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur des Mischgases) für das Netzwerk als unwichtig eingestuft wurden, muss mithilfe von Messungen überprüft werden, ob die Ergebnisse des Ansatzes der Realität entsprechen.

Einige neuronale Netzwerke wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrmals vermessen. Es wurden die Ansätze „Andritz – September 2017“ und „Andritz – Juni 2017“ erneut untersucht, um die Abhängigkeiten der Formel von den Parametern zu erhalten. Dabei musste festgestellt werden, dass ein erneuter Berechnungsversuch der Ansätze zwar erfolgreich war, aber bei keinem Berechnungsversuch dieselbe Formel ausgegeben wurde. Die Formeln der neuen Ansätze sind im Anhang aufgelistet. Diese wurden nicht für die Säuretaupunktbestimmung eingesetzt.

Am Ende dieses Kapitels wird erneut darauf verwiesen, dass sämtliche ausgegebenen Ansätze im Rahmen des folgenden Forschungsprojektes untersucht werden müssen. Sollten einige der Ansätze annähernd gleiche Ergebnisse erzielen wie Messungen, können diese über einen längeren Zeitraum untersucht werden und sogar in das Leitsystem eingebettet werden. Dadurch könnten Einsparungen erzielt und die Wirkungsgrade der Blöcke erhöht werden.

7. Bestimmung des Korrosionspotentials von Rauchgas-Luftvorwärmern

Während der Untersuchungen hat sich ergeben, dass es neben dem Berechnungsansatz für die Blechmitteltemperatur der Firma Andritz AG nur wenige andere rechnerische Ansätze gibt. Im Rahmen dieses Kapitels wurde eine intensive Literaturrecherche durchgeführt, um andere Ansätze zu finden und zu untersuchen. Die gefundenen Ansätze werden nun vorgestellt.

7.1 Korrosionsbereich nach Blanco und Pena

Blanco und Pena beschreiben den ersten Lösungsansatz für die Blechmitteltemperatur. Diese stellten eine Funktion auf, die den Säuretaupunkt in Abhängigkeit vom SO₃-Gehalt im Rauchgas darstellt (siehe Kapitel 5.1.3). Danach berechneten sie korrosionsgefährdete Bereiche am LUVVO auf Basis der thermischen Energiegleichung. Außerdem haben sie mit Hilfe von Temperaturansätzen beschrieben, wie groß die Unterschreitung ist. [28]

Basierend auf der eindimensionalen Energiegleichung wurde der Wärmetransport innerhalb eines Rauchgas-LUVOS beschrieben. In diesem Fall beschreiben θ die Temperatur, t die Zeit und x den Abstand im LUVVO.

$$\frac{d\theta}{dt} = a * \frac{d^2\theta}{dx^2}$$

Aufgelöst nach den Bedingungen, die am Rauchgas-LUVVO herrschen, ergibt die Energiegleichung am LUVVO den folgenden Ausdruck:

$$(\theta - \theta_m) = (\theta_{\max} - \theta_{av}) \cdot e^{-x\sqrt{\frac{\pi}{a \cdot T}}} \cdot \cos \left[x \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a \cdot T}} - \frac{2\pi}{T} \cdot t \right]$$

Dieser Ausdruck beschreibt einerseits, dass die Temperaturkurve einen sinusförmigen Verlauf annimmt, die über die Distanz x (die Distanz x beschreibt den Weg entlang der LUVVO-Wand) absorbiert wird (also nimmt die Amplitude der Sinuskurve über die Zeit ab). Außerdem werden Temperaturschwankungen beschrieben, die mit dem Abstand x von der Oberfläche abnehmen. Die Temperatur-Abstand-Funktion ist in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

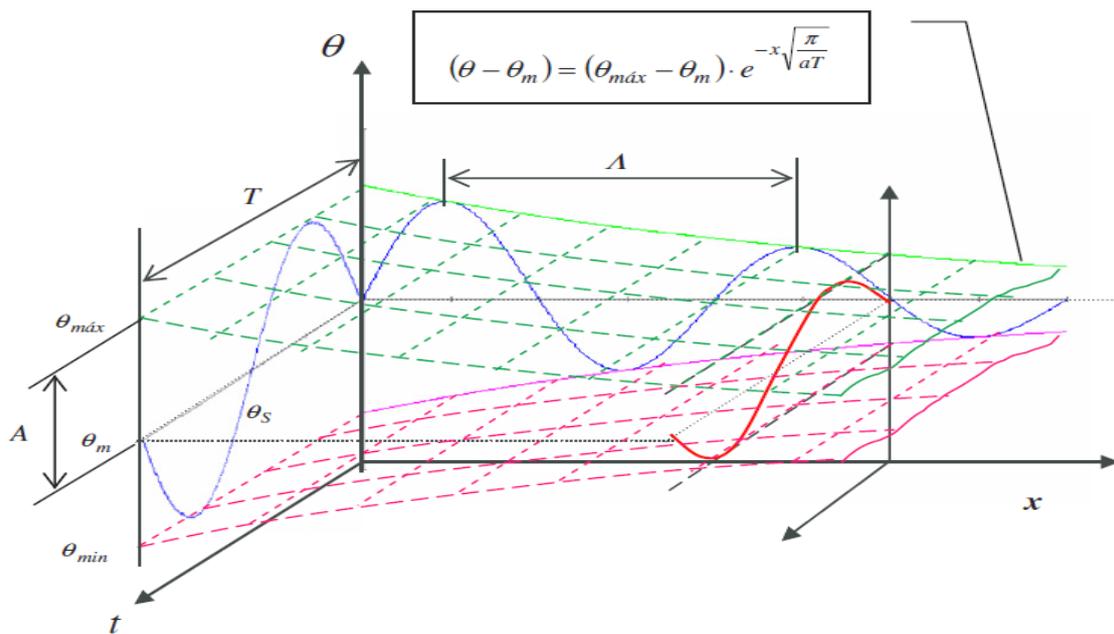


Abbildung 45 Temperaturfunktion in Abhängigkeit von der Zeit und dem Querschnitt am LUVO [28]

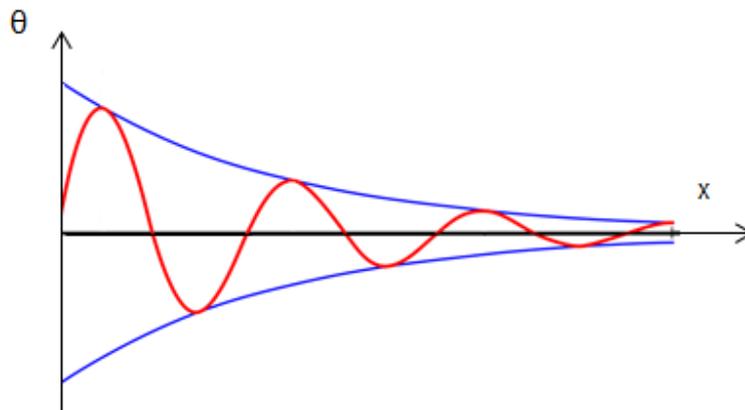


Abbildung 46 Genäherte Temperaturfunktion des LUVOs mit zunehmendem Abstand

In der Realität entstehen jedoch keine sinusförmigen Verläufe, sondern logarithmische Verläufe, die in Abbildung 47 zu sehen sind und im Folgenden genauer erläutert werden.

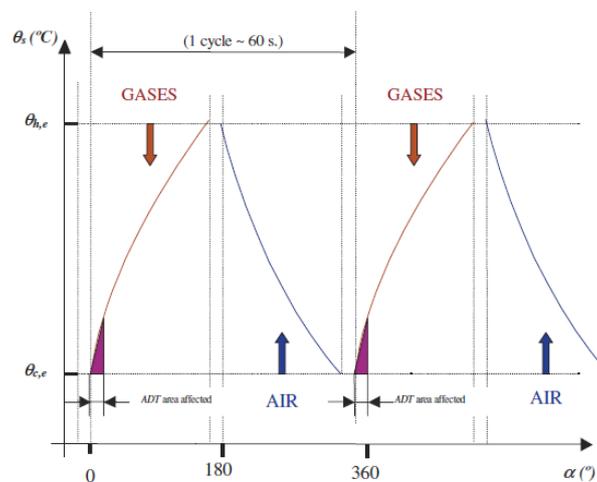


Abbildung 47 Schema eines Temperaturverlaufs in Abhängigkeit vom Drehwinkel im LUVO [28]

In Abbildung 47 beschreibt die Abszisse den Winkel des Dreh-LUVOS. Auf der Ordinate wird die Temperatur aufgetragen. Der LUVO dreht sich in dieser Veranschaulichung mit etwa einer Umdrehung pro Minute. Durch die Abdichtpakete beginnt die Untersuchung bei 15 [°] und endet bei 165 [°]. Bis zur Dichtung bei 165 [°] strömt zunächst heißes Rauchgas durch den Luftvorwärmer. Dabei erwärmen sich die Heizflächen. Nachdem der Rotor die warmen Heizflächen auf die Frischluftseite gedreht hat, werden die Heizflächen durch die Frischluft abgekühlt. Die niedrigsten Temperaturen auf den Heizflächen werden am sogenannten kalten Ende (siehe Abbildung 48 „ADT-Bereich“) erreicht. Dieses befindet sich direkt am Anfang des LUVOs. Strömt nun erneut heißes Rauchgas auf die abgekühlten Heizflächen, findet eine Taupunktunterschreitung statt. Diese ist in Abbildung 47 und Abbildung 48 als roter Bereich dargestellt.

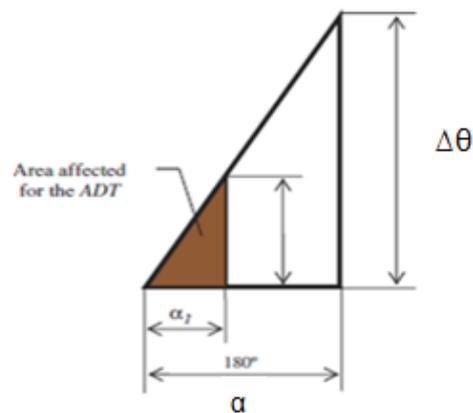


Abbildung 48 Vereinfachtes Schema des Temperaturverlaufs im LUVU [28]

Die beschriebene Temperaturkurve kann vereinfacht als Dreieck dargestellt werden (siehe Abbildung 48). Mit Hilfe der Informationen über die Geometrie des LUVOS und der Kenntnis über die Temperaturen an der warmen und der kalten Seite ist es möglich, nun den Bereich zu ermitteln, wo Korrosion auftreten kann.

Die warme Seite wird über den Mittelwert der Temperaturen von Rauchgas-Einstrom und Frischluft-Aus-Strom berechnet. Die kalte Seite kann über das Gegenstück (Rauchgas-Aus -und Frischluft-Ein-Strom) berechnet werden. Nun muss die Differenz zwischen warmer und kalter Seite berechnet werden, um den mathematischen Ansatz anwenden zu können.

$$\Delta\theta_w = \frac{(T_{RG\text{ein}} + T_{LU\text{aus}})}{2} \quad \Delta\theta_k = \frac{T_{RG\text{aus}} + T_{Lu\text{ein}}}{2}$$

$$\Delta\theta = \Delta\theta_w - \Delta\theta_k$$

Die Temperaturdifferenz zwischen kalter Seite und Säuretaupunkt kann ebenfalls ermittelt werden. Der Winkel α_1 (dieser beschreibt den beschriebenen Winkel, an dem die Korrosion im LUVU stattfinden kann) kann nun über die folgende Berechnung ermittelt werden:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta T_{dp}} = \frac{180}{\alpha_1}$$

Je geringer der Wert α_1 ist, umso besser ist das Ergebnis. Idealerweise beträgt er Null. Trifft dies zu, tritt keinerlei Korrosion auf den LUVU-Heizflächen auf. Der nächste ausschlaggebende Parameter ist die Temperaturunterschreitung. Eine negative

Temperatur bedeutet, dass die Temperatur am kalten Ende unter dem Säuretaupunkt liegt. Dadurch kann außerdem bestimmt werden, wie schädlich die Säure wirken wird. Je höher die Unterschreitung, umso stärker wird die Aggressivität der Säure.

Im restlichen Bereich des Luftvorwärmers tritt keine Korrosion auf. Das Zeitfenster, in dem die Heizflächenschädigung auftritt, ist sehr kurz. Durch die rasche Erwärmung der Flächen durch das heiße Rauchgas, verdampft die kondensierte Schwefelsäure schnell wieder und verlässt den LUVVO. Je nach Temperaturunterschied kann dieser kurze Zeitbereich über einen langen Zeitraum hinweg enorme Schäden an den Heizflächen hervorrufen. Bei der Großrevision in Block 03 wurden sämtliche Heizbleche des LUVVOs zur Reinigung ausgebaut. In Abbildung 49 sind in der linken Abbildung weiß-gelbliche Ablagerungen und stellenweise (hauptsächlich an den Rändern) abrasive Schäden zu erkennen. Solche sind auch im rechten Bild in der Mitte der Heizbleche zu sehen. Die Heizbleche werden durch Säuretaupunktunterschreitungen mit Schwefelsäure benetzt. Dabei reagieren die Heizbleche mit der Säure und diese werden abgenutzt und korrodieren. Bei einer Begehung der Anlage wurde eine Wandstärkenreduktion der Speichermassenbleche festgestellt. Teile der Heizbleche waren bereits so stark abgetragen, dass diese durch leichte Berührungen zerstört wurden. Man muss jedoch unterscheiden: Die Blechpakete werden in regelmäßigen Abständen mit Hilfe einer Dampfzange gereinigt. Befindet sich das Heizblech nahe an der Mitte des LUVVO-Querschnitts kann diese Abnutzung durch die Belastung durch die Dampfzange entstehen. Ist das Blechpaket jedoch nicht in der Mitte des LUVVOs, ist die Abnutzung dieser eher korrosionsbedingt.

Die gelblichen Ablagerungen sind Ammoniumsulfat. Diese Substanz hat zwar keinen schädlichen Effekt auf die Bleche selbst, allerdings blockiert er den Zwischenraum zwischen den Blechen. Dadurch sinkt der Wärmeübergang des LUVVOs. Es sind auch leichte orange Verfärbungen im oberen linken Bereich der Heizbleche zu erkennen. Diese Stellen wurden aufgrund von Taupunktunterschreitungen korrodiert und verfärbt. Im rechten Bild sind die Heizbleche nach einer Reinigung mit Wasser dargestellt. Aufgrund der Reinigung mit Wasser sind die Heizbleche stark verrostet. Dadurch sinkt der Wärmeübergang ebenfalls signifikant. Aufgrund der hohen Tempe-

raturen des Rauchgases wird der Rost auf den Heizflächen allerdings reduziert und die Heizflächen sollten wieder rostfrei sein.



Abbildung 49 LUVO-Heizbleche von Block 03

In Abbildung 50 sind dieselben Verfärbungen der Heizbleche zu sehen. Im linken Bereich des Heizblechsegments sind ebenfalls korrodierte Abschnitte ersichtlich. Im rechten Bereich ist die Originalfarbe der Bleche zu sehen. Die restlichen Bereiche dieses Segments sind entweder durch Ablagerungen oder Korrosion beeinträchtigt.

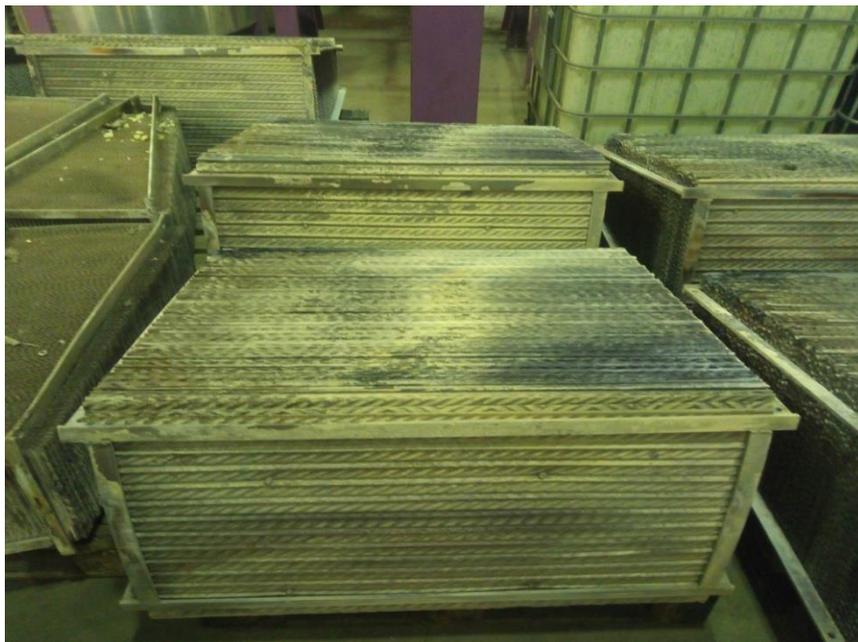


Abbildung 50 LUVO-Heizbleche von Block 03

Die Ergebnisse für die Blöcke 03, 04 und 07 sind in Tabelle 21 aufgelistet. Alle Vergleiche mit den korrosionsbehafteten Bereichen wurden mit der Formel zur Säuretaupunktbestimmung nach Blanco berechnet.

Die Diskussion zu den Ergebnissen jedes Blocks findet im nächsten Kapitel statt. Zusätzlich wurde die Berechnung für die Temperaturniveaus und die korrosionsbehafteten Bereiche für den Andritz-Algorithmus -und nach Pierce berechnet. Diese Vergleichsdiagramme davon sind im Anhang zu finden.

Tabelle 21 Ergebnisse der Berechnung für die Bereiche, in denen Korrosion auftreten kann (Mittelwerte)

	$\Delta T_{\text{heiß}}$ [°C]	ΔT_{kalt} [°C]	ΔT [°C]	Säure [°C]	T_{BM} [°C]	LUVVO-Drehzahl [U/min]	ΔT_{dp} [°C]	α [°]
Block 03	206,1	90,6	115,9	104,5	94,4	1,3	-13,5	20,8
Block 04	208,1	108,3	99,8	104,4	114,7	1,5	3,8	9,1
Block 05	207,2	105,2	102,0	101,0	109,9	1,5	4,1	8,9
Block 07	203,4	112,2	91,2	110,1	123,3	1,7	-1,3	5,9

7.2 Diskussion über Ergebnisse der Korrosionswinkel

7.2.1 Block 03

In Block 03 wird im Gegensatz zu den anderen Blöcken die Frischluft am Dampf-LUVVO weniger vorgewärmt. Dies spiegelt sich in den Ergebnissen der Berechnung wieder. Laut dieser tritt eine ständige Temperaturunterschreitung des Säuretaupunktes am kalten Ende auf.

Die Begründung für die niedrigen Dampf-LUVVO Temperaturen beruht auf den geometrischen Dimensionen des Dampf-LUVVOs und des Rauchgas-LUVVOs. Er werden annähernd gleiche Rauchgas-Austrittstemperaturen wie bei den anderen Blöcken erreicht, deshalb liegt das Problem bei der (im Vergleich zu den anderen Blöcken) niedrigen Frischlufttemperatur nach dem Dampf-LUVVO.

Die Ergebnisse dieses Ansatzes besagen, dass die Temperaturregelung des Blocks überdacht werden sollte. Eine Möglichkeit der Verbesserung ist eine andere Rege-

lung am Dampf-LUVO. Die zweite Möglichkeit ist eine schnellere LUVO-Drehzahl. Diese verringert den korrosionsgefährdeten Bereich.

Im Rahmen der Verbesserungsvorschläge beim Dampf-LUVO wird auch darauf verwiesen, dass es Probleme bei der Regelung des Dampf-Luftvorwärmers gibt. Dieser wird bei Block 03 über mehrere verschiedene Regelkreise gleichzeitig gesteuert. Der erste Regelkreis ist die Rauchgastemperatur am Rauchgas-Luftvorwärmer. Über diesen wird die Zufuhr des Dampfes für die Luftvorwärmung geregelt. Zusätzlich wird in einem anderen Regelkreis dafür gesorgt, dass der Dampf nach der Frischluftvorwärmung nicht vollständig kondensiert. Passiert dies, wird die Regelklappe vor dem Vorwärmer erneut beeinflusst. Durch diese Faktoren wird die Temperatur der Frischluft nach dem Dampf-LUVOs ständig beeinflusst. Dadurch ist die Frischluftregelung einigen Restriktionen ausgesetzt und dadurch schwer regelbar. Eine Änderung des Regelkreises würde die Regelung des Dampf-LUVOs deutlich vereinfachen und auch Möglichkeiten zur einer besseren Frischluftvorwärmung ermöglichen.

7.2.2 Block 04 und Block 05

Die Blöcke 04 und 05 haben die gleiche Bauweise haben, daher ist es nicht verwunderlich, dass die Ergebnisse der beiden Blöcke annähernd gleich sind. Durch eine konstant gehaltene Fahrweise der Gastemperaturen wird eine Taupunktunterschreitung weitgehend vermieden. Dabei geht jedoch ein Teil der nutzbaren Rauchgaswärme verloren. Durch eine Untersuchung, welche Kosten den größeren Ausschlag machen (entweder Korrosion am LUVO oder der Wärmeverlust beim Rauchgas) kann entschieden werden, welche der beiden Varianten kostengünstiger ist, beziehungsweise sich über einen längeren Zeitraum eher rentiert. Diese Untersuchung war jedoch nicht Teil der Arbeit.

7.2.3 Block 07

Die Ergebnisse bei Block 07 sind nahezu optimal. Es kommt zwar im Mittel zu leichten Unterschreitungen des Säuretaupunktes. Diese sind jedoch minimal und der LUVO dürfte kaum korrodieren. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Rauchgastemperatur zu warm aus dem Block ausströmt. Eine Möglichkeit der effizienteren Rauchgaswärme-Nutzung wäre ebenfalls, eine andere Regelung am Dampf-LUVO.

Durch die vorherige Überlegung, dass eine sehr geringe Taupunktunterschreitung kaum Korrosionsschäden hervorruft, müsste der LJ-LUVO von Block 07 weitgehend korrosionsfrei sein. Durch Anlagenbegehungen seitens des Personals wurde dies bestätigt.

Die guten Ergebnisse bezüglich des Korrosionsbereichs sind ein Indiz, dass sogar noch mehr Wärme entzogen werden könnte. Dies kann durch eine andere Betriebsweise am Dampf-LUVO bewerkstelligt werden.

7.2.4 Schlussfolgerung zu Ansatz von Blanco und Pena

Dieser Ansatz basiert hauptsächlich auf geometrischen Überlegungen und Mittelwerten. Da in der Realität die Temperaturen, von berechneten Mittelwerten, stark abweichen können, wird dieser Ansatz nicht immer den tatsächlichen Bedingungen entsprechen. In Abbildung 51 und Abbildung 52 sind die berechneten Temperaturniveaus und korrosionsgefährdeten Bereiche aller Luftvorwärmer dargestellt. Die einzelnen Diagramme sind im Anhang zu finden. Außerdem wurden die Bereiche mit den Säuretaupunkten nach dem Andritz-Algorithmus -und nach Pierce vermessen. Die Vergleiche dieser sind ebenfalls im Anhang zu finden.

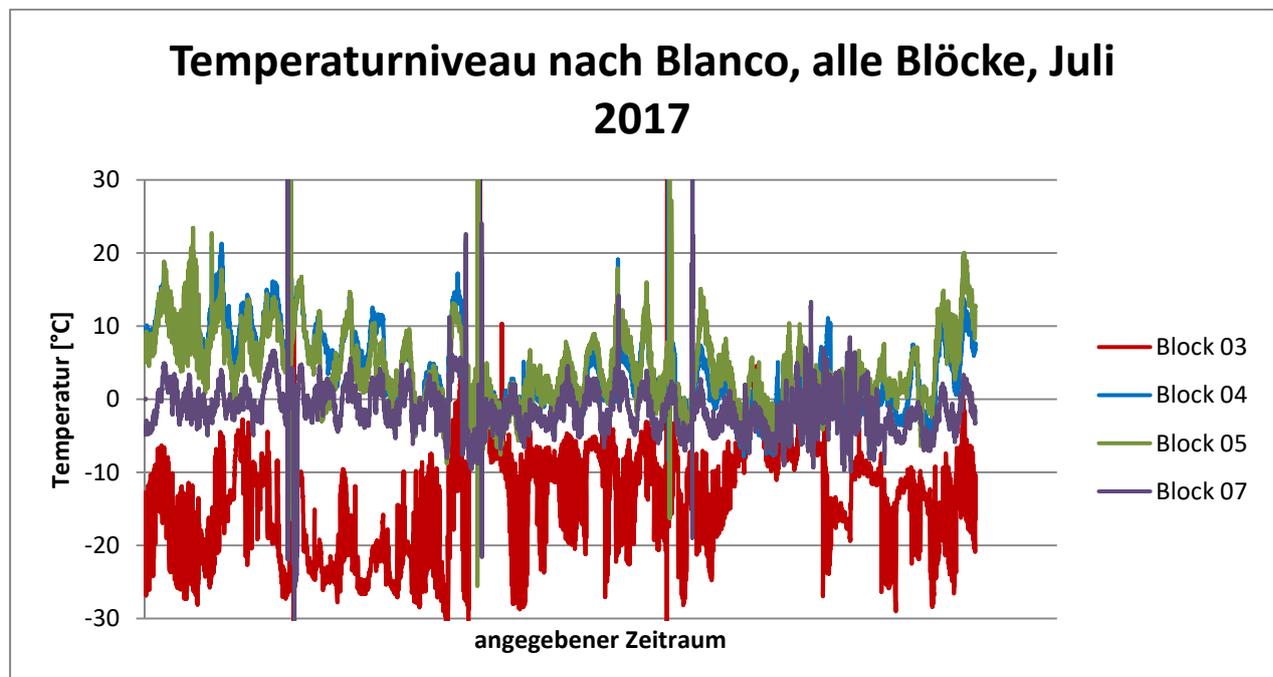


Abbildung 51 Berechnete Temperaturdiagramme nach Blanco für alle Blöcke

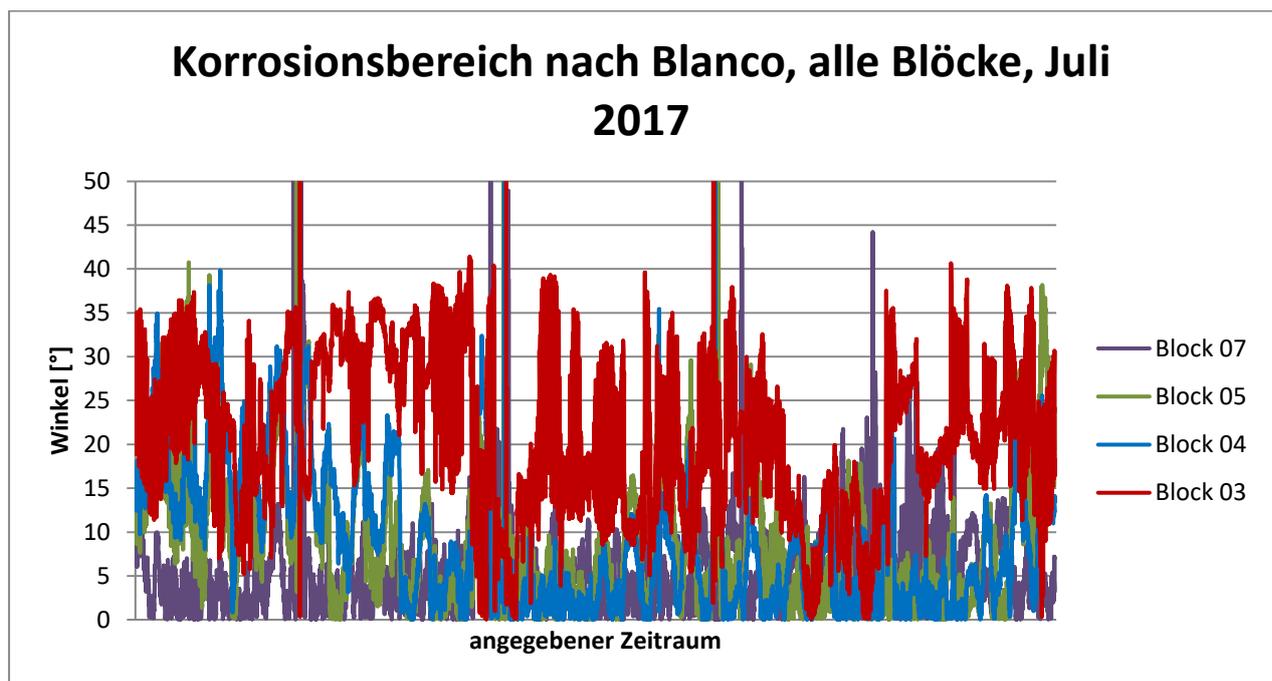


Abbildung 52 Berechnete Korrosionswinkel nach Blanco für alle Blöcke

Bei einigen Versuchen wurden negative korrosionsgefährdete Bereiche errechnet. Da ein Winkelbereich nicht negativ sein kann, wurde bei der Berechnung daher eine Betragsrechnung durchgeführt. Dadurch steigen auch die Winkel bei Block 04 und Block 05 an. Je höher also die Temperaturüber- und unterschreitung ist, umso größer wird der korrosionsbehaftete Bereich in dieser Berechnung.

Außerdem wurden bei der Berechnung der „Korrosionswinkel“ die Abdichtungen, welche die zwei Kammern trennen, nicht berücksichtigt. Damit sich der Luft- und Abgasstrom nicht vermischen, werden zwischen den Kammern Radialabdichtungen verbaut. Diese verkleinern den Bereich, der effektiv für den Wärmeaustausch genutzt werden kann. Sie wurden zwar in den Grafiken aufgenommen, aber nicht in die Berechnung einbezogen. Dieser mögliche Fehler müsste ausgebessert und berücksichtigt werden. Eine Berechnung mit den angepassten Winkeln ergab, dass der betroffene Winkel im Mittel um weniger als 1 [°] sinkt.

Ansonsten ist die Überlegung eine sehr gute Möglichkeit für die Berechnung der Gefährdungszone für Korrosion am LUVO. Außerdem gibt sie gut Auskunft, ob überhaupt Korrosion auftritt, und wenn, in welchem Maß und mit welcher Intensität.

Wird die Drehzahl eines LUVOs erhöht (zum Beispiel verdoppelt) müsste sich der Funktionsverlauf (siehe Abbildung 47) abflachen.

Dies hat zur Folge, dass die Frischlufttemperatur nach dem Luftvorwärmer sinkt und die Rauchgastemperatur am Austritt steigt. Dadurch geht ein Teil der nutzbaren thermischen Energie des Rauchgases verloren. Dafür sinkt auch die korrosionsgefährdete Fläche. Durch diese Betriebsweise finden doppelt so viele Umdrehungen, als im derzeitigen Standardbetrieb statt. Dadurch könnte der Wärmeverlust kompensiert werden. Eine einfache Veranschaulichung (basierend auf Abbildung 47) wurde erstellt, um dies zu erläutern.

Durch eine schnellere Drehzahl des Luftvorwärmers sinkt der Wärmeübergang auf den Heizflächen, aber die Strömungsgeschwindigkeit steigt. Außerdem wird bei einer erhöhten Drehzahl die Frischlufttemperatur nach dem LUVO verringert. Dadurch verringert sich, nach der idealen Gasgleichung, sowohl das Volumen der Frischluft, als auch des Gasgemisches. Bei einem geringeren Rauchgasvolumen wird eine geringere Speisewassermenge verdampft und somit weniger thermische Energie und elektrische Energie erzeugt. Dadurch sinkt auch der Wirkungsgrad des Blocks. Dieser Wärmeverlust könnte durch die Erhöhung der LUVO-Drehzahl jedoch kompensiert werden.

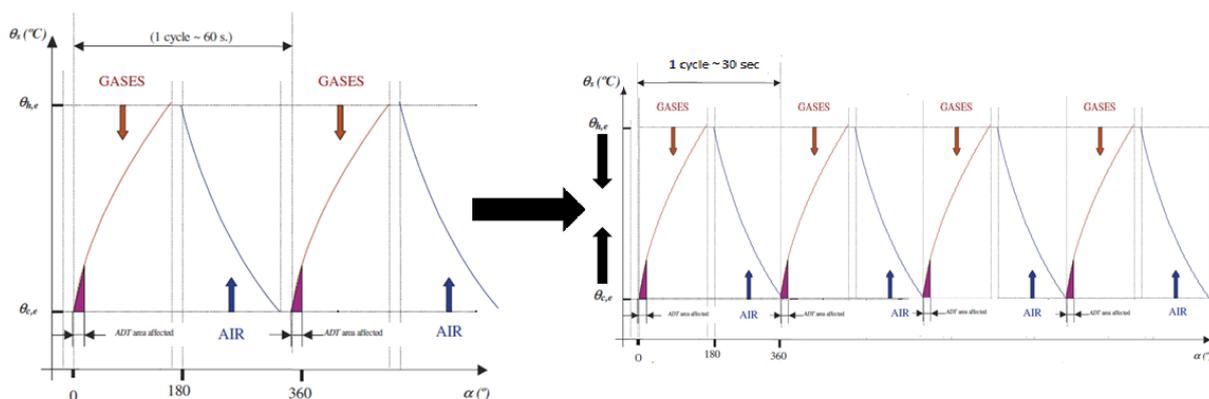


Abbildung 53 Einfaches Schema des Effektes von höheren LUVO-Drehzahlen [28]

Wird die Drehzahl hingegen reduziert (zum Beispiel halbiert) müsste, theoretisch gesehen, der gegenteilige Effekt eintreten. Dadurch könnte eine höhere Frischlufttemperatur und eine niedrigere Rauchgastemperatur erzielt werden. Allerdings steigt bei dieser Überlegung der Bereich, in dem Korrosion auftreten kann, da die Heizbleche

am kalten Ende eine niedrigere Temperatur aufweisen. In der Überlegung finden nur halb so viele Umdrehungen statt, als im Normalbetrieb. Dadurch kann zwar mehr Wärme entzogen werden, aber die Gefahr von Korrosion wird größer. Zusätzlich steigt, laut der letzten Überlegung, die produzierte Menge an thermischer und somit auch elektrischer Energie.

Mit Hilfe von Simulationen könnte eine optimale Drehzahl des LUVOs berechnet werden. Eine andere Möglichkeit ist ein Testbetrieb des LUVOs mit verschiedenen Drehzahlen. Durch die Regelung der Drehzahl mit Hilfe eines Frequenzumwandlers könnte die Drehzahl des Luftvorwärmers eingestellt werden. Die Integrierung dieses Systems verlangt jedoch eine Änderung der Lagerung des LUVOs.

7.3 Temperaturprofil nach Preimess

Ein weiterer Ansatz für ein Temperaturprofil am LUVO wird in der Arbeit von Preimess ([16]) beschrieben. Dabei wurde eine Überlegung zur Berechnung des Profils auf einer Blechplatte angesetzt. Durch eine zusätzliche Überlegung von H. Hausen, nachzulesen in [16], darf für das Temperaturprofil ein lineares Zeitgesetz eingeführt werden. Dies ist jedoch nur bei dünnen, etwa 1 [mm] Blechdicke, Blechen gültig. Bei dickeren Heizblechen darf dieser Ansatz nicht angewendet werden. [16]

Gemäß den technischen Datenblättern der LUVO-Hersteller betragen die Blechdicken der Heizbleche zwischen 0,5 und 1 [mm]. Bei diesen Dimensionen darf der lineare Ansatz von H. Hausen, laut Preimess, angewendet werden.

Entlang des Rauchgas-Luftvorwärmers befinden sich wie bereits in Kapitel 7.1 beschrieben verschiedene Temperaturgradienten. Die Erkenntnisse von Preimess bestätigen diese These:

Am LUVO werden ständig Drehungen um die eigene Rotationsachse durchgeführt. Dadurch schloss Preimess darauf, dass das Temperaturprofil die Form einer Wendel annehmen muss. Damit konnte der folgende Zusammenhang aufgestellt werden (wobei T die Temperaturen, t die Zeit und k die sogenannte Temperaturspreizung beschreiben). Ein Schema dazu ist auch in Abbildung 54 dargestellt. [16]

$$T_2 - T_1 = k * (t_2 - t_1)$$

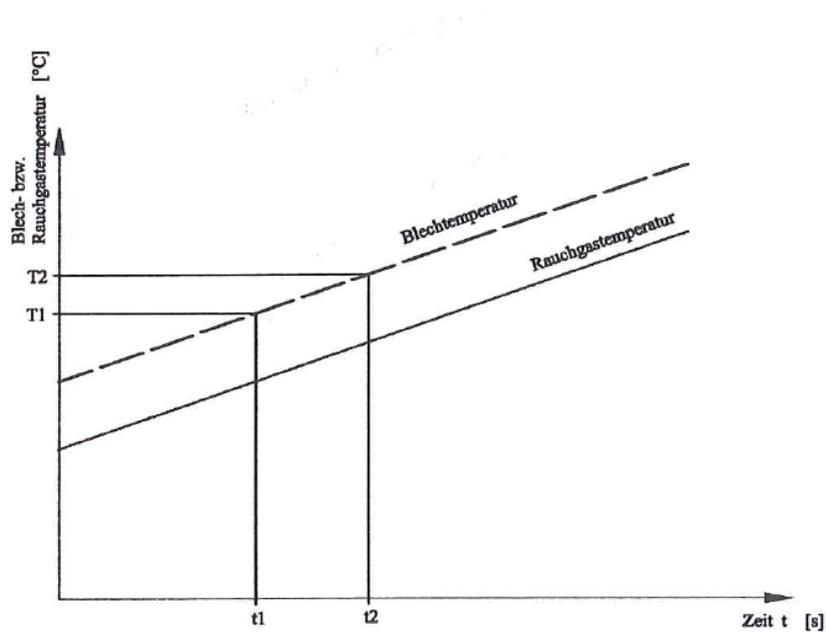


Abbildung 54 Schematische Darstellung des linearen Zusammenhangs des Temperaturunterschieds [16]

Hier ist der beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Zeit gezeigt. Die Temperaturspreizung beschreibt den Temperaturunterschied am LUVO selbst. Dieser wurde in Abbildung 55 schematisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Temperaturspreizung der höchste Temperaturwert am LUVO (LUVO-Austritt) minus den niedrigsten Wert (LUVO-Eintritt) ist.

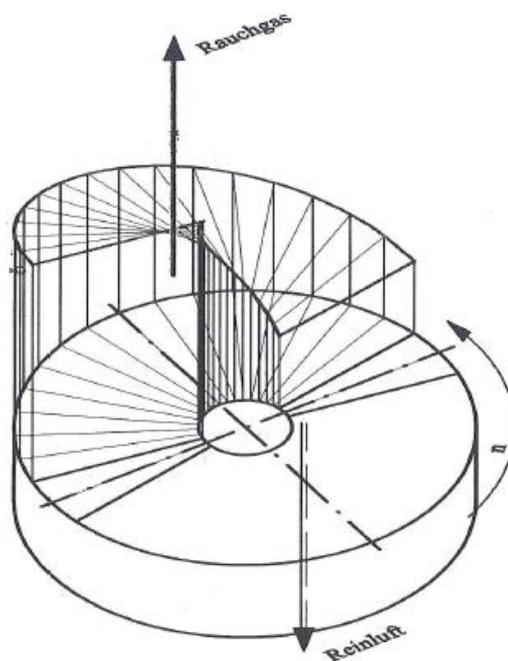


Abbildung 55 Temperaturfeld am Rauchgas-LUVO [16]

Unter der Annahme, dass die Winkelgeschwindigkeit konstant bleibt, (der LUVVO wird mit einer konstanten Drehzahl betrieben) können laut Preimess, statt der Zeit die Drehwinkel verwendet werden. Damit kommt man auf folgende neue Gleichung: [16]

$$T_2 - T_1 = \frac{k}{\omega} * (\varphi_2 - \varphi_1)$$

Diese Gleichung bestätigt, dass es einen Zusammenhang zwischen den Temperaturen und der Drehzahl des LUVVOs gibt.

Der LUVVO besitzt eine kreisförmige Fläche. Dadurch kann man das Temperaturprofil entlang eines Halbkreis-Querschnitts berechnen. Weil die Luftströme so gut wie möglich gegeneinander abgedichtet werden müssen, sollten die Systeme ausreichend voneinander abgeschirmt werden. Das geschieht durch Abdichtpakete oder sogenannte Trennsektoren. Diese beanspruchen bei allen untersuchten LUVVOs der voestalpine Stahl GmbH (Block 03, Block 04, Block 05 und Block 07) einen Winkel von jeweils 15 [°] in jede Richtung. Dadurch schrumpft der untersuchte Bereich des Temperaturprofils auf jeweils 150 [°] (180 - 2*15). Mit Hilfe der gemessenen (absoluten-) Temperaturspreizung entlang des LUVVO-Querschnitts kann nun eine (relative-) Temperaturspreizung errechnet werden: [16]

$$\Delta T_{rel} = \frac{\Delta T_{abs}}{\tilde{\varphi}}$$

Wobei sich die Variablen ΔT_{abs} und $\tilde{\varphi}$ folglich berechnen lassen: [16]

$\Delta T_{abs} = \text{absolute Temperaturspreizung} * \text{Querschnittswinkel mit Abdichtungen}$

$\tilde{\varphi} = \text{Querschnittswinkel ohne Abdichtungen} * \pi$

Die relative Temperaturspreizung beschreibt eine Änderung der Temperatur pro Grad (des LUVVO-Winkels). Durch das Einsetzen dieser relativen Spreizung kann nun eine Funktion für die lineare Temperaturfunktion erstellt werden: [16]

$$T_{\tilde{\varphi}} = T_0 + \Delta T_{rel} * \tilde{\varphi}$$

T_0 beschreibt die Rauchgastemperatur am Austritt des LUVVOs am kalten Ende. Dadurch wird das Profil vom kältesten Punkt weg erstellt und berechnet.

Eine Berücksichtigung der Wärmeströme kann lt. Preimess vernachlässigt werden. Bei dieser Temperaturfunktion wurden jedoch keine Leckageverluste berücksichtigt.

Diese kann bei regenerativen Wärmetauschern stets auftreten, daher dürfte die reale Funktion abweichen. Eine weitere Annahme von Preimess war, dass die Heizflächen sich gleichmäßig von Anfang an erwärmen. Das Rauchgas erwärmt aber zu Beginn zuerst die unteren Flächen und die oberen erst etwas später, deshalb bewirkt dies ebenfalls eine mögliche Änderung der Funktion. [16]

7.3.1 Schlussfolgerung für den Ansatz von Preimess

Der Ansatz von Preimess kann für die Bestimmung der optimalen Fahrweise eines Rauchgas-LUVOs sehr wertvoll sein. Außerdem gibt es die Möglichkeit, die Drehzahl in das System miteinzubeziehen. Weil die Winkelgeschwindigkeit und die Drehzahl in direktem Zusammenhang stehen, kann man diesen Ansatz verwenden, um auch neue Temperaturprofile zu erstellen.

Um dies durchführen zu können, müssen jedoch neue Messtechnikelemente am LUVO angebracht werden. Derzeit wird nur ein Mittelwert der verschiedenen Fluidtemperaturen bestimmt, deswegen kann das Temperaturprofil derzeit nicht aufgestellt werden. Es müssen Temperatursonden an den Enden des LUVOs installiert werden. Sobald die Messergebnisse dieser verfügbar sind, kann die Temperaturspreizung am LUVO berechnet und mit anderen Messungen verknüpft werden, um eine optimale LUVO-Temperaturkurve zu erstellen.

7.4 Temperaturprofil nach Willmott und Hausen

Willmott und Hausen fanden zwei separate Berechnungsverfahren für ein Temperaturprofil des Regenerators. Die Grundlage der Berechnungen ist die Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizient k für den Regenerator. Dieser Wert ist jedoch nur ein idealer Koeffizient. Nach der folgenden Begriffserklärung wird die Berechnung des realen Koeffizienten k beschrieben. [7]

$$k = \frac{Q_{per}}{A * (t_1 + t_2) * \Delta T_m}$$

Q_{per} beschreibt die Wärme, die in den Speichermassen des LUVOS gespeichert wird. A ist die Übertragungsfläche. t beschreibt die Dauer der Heiz- und Kühlperioden. ΔT_m

ist der Temperaturunterschied der Gasströme. Dieser Temperaturunterschied kann im Idealfall als logarithmischer Mittelwert berechnet werden. [7]

Die Wärme, die von den Heizflächen durch den Rauchgasstrom aufgenommen und danach wieder an die Frischluft abgegeben wird, muss über beide Seiten berechnet werden können. Für die folgende Formel beschreibt ΔT daher den Temperaturunterschied zwischen Eingangs- und Ausgangsstrom. [7]

$$Q_{per} = \dot{M}_n * \bar{c}p_n * t_n * \Delta T_n$$

Die Wärme wird auf der Speichermasse über einen Massenstrom \dot{M} , eine mittlere spezifische Wärmekapazität $\bar{c}p$ und die Dauer der Periode eines Durchgangs t berechnet. [7]

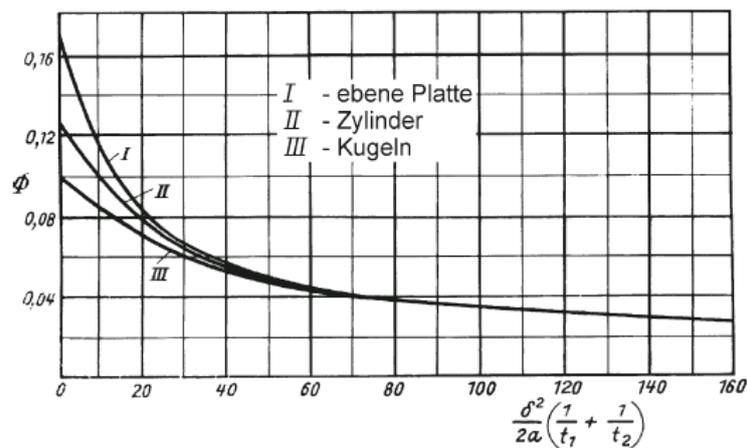
Der Wärmedurchgangskoeffizient k sowohl einen Wärmeübergang an der Oberfläche, als auch eine Wärmeleitung in den Heizflächen beschreibt, muss nun ein zweiter Schritt, die Berechnung von k_0 , berücksichtigt werden: [7]

$$\frac{1}{k_0} = (t_1 + t_2) * \left[\frac{1}{\alpha_1 * t_1} + \frac{1}{\alpha_2 * t_2} + \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) * \frac{\delta}{\lambda_s} \phi \right]$$

Darin beschreibt α die Wärmeübertragung, δ die Wanddicke der Heizfläche und ϕ eine Funktion, die von der Geometrie der Heizfläche und dem Term $\frac{\delta^2}{2a} * \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right)$ abhängt. Für die Wanddicke kann ein Wert mit der folgenden Formel errechnet werden:

$$\delta_{gl} = \frac{\delta}{2} + \frac{V_s}{A} [7]$$

λ_s beschreibt die Wärmeleitfähigkeit der Speichermasse und a die Temperaturleitfähigkeit der Speichermasse. Für die Bestimmung von ϕ wurde eine Funktion entwickelt, aus der der Wert abgelesen werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 56 ersichtlich. [7]

Abbildung 56 Funktion zur graphischen Ermittlung von ϕ [7]

Mit Hilfe dieser Werte kann der reale Wärmedurchgangskoeffizient k in weiterer Folge bestimmt werden. Er wird über das Verhältnis von $\frac{k}{k_0}$ berechnet. Dieses Verhältnis kann ebenso aus einem Diagramm entnommen werden. Dafür müssen zuerst die reduzierte Regeneratorlänge Λ und die reduzierte Periodendauer Π berechnet werden. [7]

$$\Lambda = 2 * \frac{k_0 * (t_1 + t_2) * A}{C_{per}}$$

$$\Pi = 2 * \frac{k_0 * (t_1 + t_2) * A}{C_s} = \frac{C_{per}}{C_s} * \Lambda$$

$$C_{per} = \frac{1}{2} * (\dot{M}_1 * \overline{cp}_1 * t_1 + \dot{M}_2 * \overline{cp}_2 * t_2)$$

C_s beschreibt die Wärmekapazität der Heizbleche. Mit Hilfe dieser Werte kann das Verhältnis $\frac{k}{k_0}$ aus der folgenden Abbildung graphisch ermittelt werden.

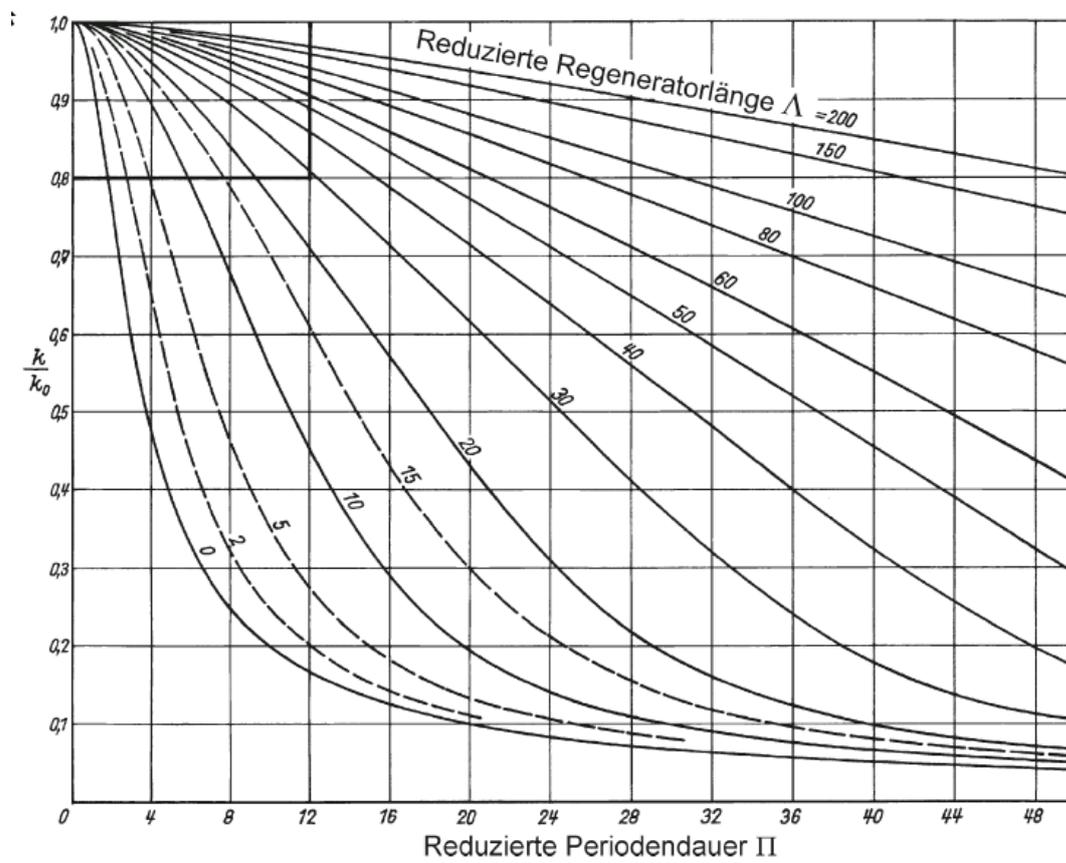


Abbildung 57 Diagramm zur graphischen Ermittlung von k/k_0 [7]

Diese Methode ermöglicht die angenäherte Berechnung eines regenerativen Wärmetauschers auf Basis eines rekuperativen Wärmetauschers. Allerdings wird mit der Wärmekapazität im idealen Zustand gerechnet. Für die Berechnung eines Temperaturprofils mit der Berücksichtigung dieser Methoden haben Wilmott und Hausen jeweils ein Stufenverfahren entwickelt, welches verschiedene Zeitschritte miteinbezieht. [7]

Wilmott berücksichtigt bei seiner Berechnung bei jedem Zeitschritt die Temperatur der Heizflächen und der Gase. Bei dem Verfahren von Hausen werden nur die Temperaturänderungen der Heizflächen ermittelt. Für die weitere Berechnung muss bei dicken Speichermassen ein mittlerer Wärmeübertragungskoeffizient ermittelt werden. Dieser bezieht sich auf die Differenz zwischen der Gastemperatur und der mittleren Heizflächentemperatur. Ansonsten kann der Wert α aus der bereits durchgeführten Berechnung übernommen werden. [7]

$$\frac{1}{\alpha_m} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\delta}{\lambda_s} \phi$$

7.4.1 Stufenverfahren nach Willmott

Die benötigten Parameter sind aus den vorherigen Berechnungen zu entnehmen. Der Wert ϕ kann erneut aus Abbildung 56 abgelesen werden. Mit Hilfe dieses neuen Wertes kann das erste Stufenverfahren berechnet werden. Anhand von Abbildung 58 wird das Stufenverfahren von Willmott erklärt.

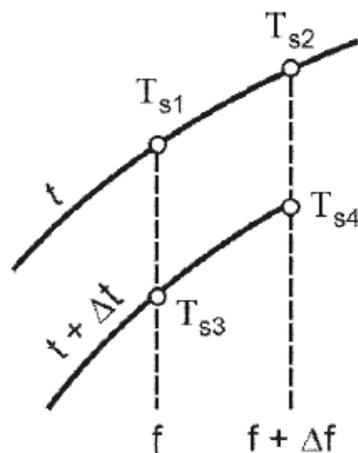


Abbildung 58 Schematische Erklärung des Stufenverfahrens nach Willmott [7]

Es werden ein Orts- und ein Zeitraster eingeführt. f beschreibt die wärmeübertragende Fläche des Teils der Heizbleche, der sich zwischen dem Gaseintritt und der betrachteten Stelle des Regenerators befindet. In Abbildung 58 werden die Koordinaten T_{s1} und T_{s2} gezeigt. Bei diesen Koordinaten handelt es sich um Temperaturen während einer Kühlperiode. Diese befinden sich an den örtlichen Koordinaten f zur Zeit t und $f + \Delta f$ zum Zeitpunkt $t + \Delta t$. Wenn die Temperatur T_{s3} an der Stelle f bekannt ist, kann dadurch die Temperatur T_{s4} an der Stelle $f + \Delta f$ berechnet werden. Um Verwechslungen zu vermeiden wurden die Gastemperaturen T_{g1} , T_{g2} , T_{g3} und T_{g4} im Diagramm nicht eingezeichnet. Nach dem Verfahren von Willmott können die gesuchten Temperaturwerte T_{s4} und T_{g4} mit den folgenden Formeln berechnet werden: [7]

$$T_{s4} = \frac{\left(\frac{2\dot{W}}{\alpha_m \Delta f} + 1\right) * \left[T_{g2} + \left(\frac{2}{\alpha_m \Delta t} \frac{dC_s}{df} - 1\right) T_{s2}\right] + \left(\frac{2\dot{W}}{\alpha_m \Delta f} - 1\right) T_{g3} + T_{s3}}{\left(\frac{2\dot{W}}{\alpha_m \Delta f} + 1\right) * \left(\frac{2}{\alpha_m \Delta f} \frac{dC_s}{df} + 1\right) - 1}$$

$$T_{g4} = T_{g3} + \frac{T_{s3} + T_{s4} - 2T_{g3}}{\frac{2\dot{W}}{\alpha_m \Delta f} + 1}$$

In diesen Formeln beschreibt \dot{W} den Wärmekapazitätsstrom der Gasmenge. C_s , wie bereits zuvor, die Wärmekapazität der Speichermasse und dC_s den Teil, der der Teilfläche df zugeordnet wird. Mit Hilfe eines Rechenprogramms wurden mehrere Temperaturkurven eines LUVOs mit dem Stufenverfahren von Willmott erstellt. Diese sind in Abbildung 59 dargestellt. [7]

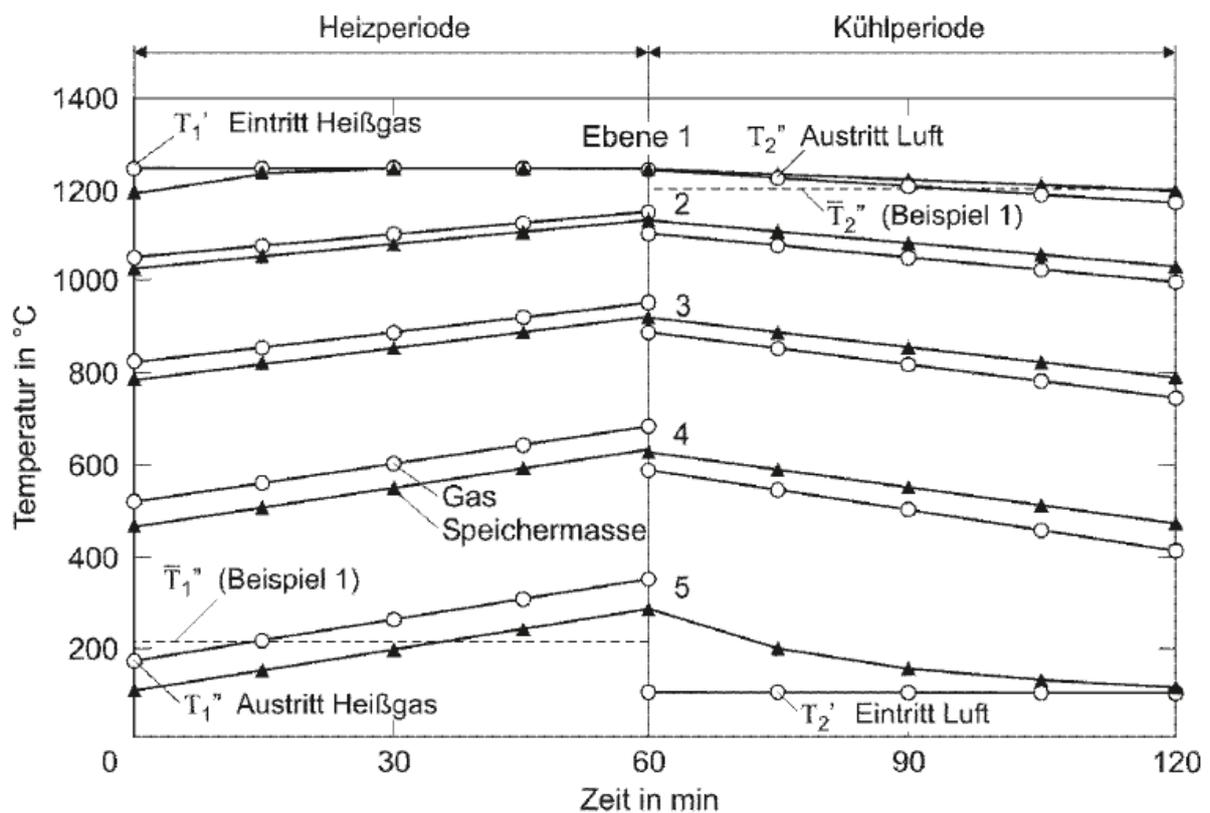


Abbildung 59 Berechnete Temperaturverläufe für das Gas und die Speichermasse nach Willmott [7]

7.4.2 Stufenverfahren nach Hausen

Beim Stufenverfahren nach Hausen wird nur die Temperatur der Speichermasse berechnet. Diese kann folglich ermittelt werden, wobei die gleichen Variablen, wie im Stufenverfahren nach Willmott verwendet wurden. Falls der Gastemperaturverlauf berechnet werden soll, kann man auf die Formel von Willmott zurückgreifen. [7]

$$T_{s4} = T_{s1} + \frac{(T_{s2} + T_{s3} - 2T_{s1}) + \frac{\alpha_m}{2} \left[\frac{\Delta f}{W} - \frac{df}{dC_s} \Delta t \right] * (T_{s2} - T_{s3})}{1 + \frac{\alpha_m}{2} \left[\frac{\Delta f}{W} + \frac{df}{dC_s} \Delta t \right]}$$

7.4.3 Schlussfolgerungen der Stufenverfahren

Die beiden Stufenverfahren erlauben die Berechnung eines Temperaturverlaufes entlang eines LUVOs in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. Allerdings benötigt man viele schwer zugängliche werkstoffspezifische Informationen. Die Berechnung eines solchen Temperaturprofils wird ausdrücklich (lt. [7]) nur mit einem zugehörigen Rechenprogramm empfohlen, da bei jedem Rechenschritt die Variablen neu definiert werden müssen und dadurch bei einer händischen Berechnung Folgefehler auftreten können.

7.5 Ersatzsysteme für derzeitigen LUVO-Betrieb

Regenerative Wärmetauscher besitzen gegenüber anderen Wärmetauschersystemen einige Nachteile. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um diese weitgehend auszugleichen und das System zu verbessern. In diesem Abschnitt werden einige Möglichkeiten der Verbesserung des LUVOs vorgestellt. [9]

7.5.1 Schleusluftgebläse

Der LJ-LUVO ist ein Regenerator und besitzt Undichtheiten. Diese werden zwar durch die Trennsektoren und Dichtungen weitgehend ausgeglichen, können aber nicht gänzlich vermieden werden. Durch die Drehbewegung des Rotors gelangt Luft in den Rauchgaskanal beziehungsweise umgekehrt.

Eine Möglichkeit der Minimierung dieses Problems ist der Einbau eines Schleusluftgebläses. Mit diesem Gebläse wird die sogenannte Schleusluft (diese ist die Luft, die durch die Undichtheit in den jeweils anderen Gasstrom strömen würde) abgesaugt und wieder in den zugehörigen Gaskanal zurückgeführt. Durch das Bewegungsspiel zwischen Rotor und den Abdichtungen findet auch die sogenannte Leckluft ihren Weg in den jeweils anderen Gasstrom. Dadurch verringert sich der Kesselwirkungsgrad. (lt. [9] um etwa 0,1-0,2 %). Schematische Darstellungen dieses Schleusluftge-

bläses und der Strömungs- und Wärmeübergangsverhältnisse von so einem System sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt. [9]

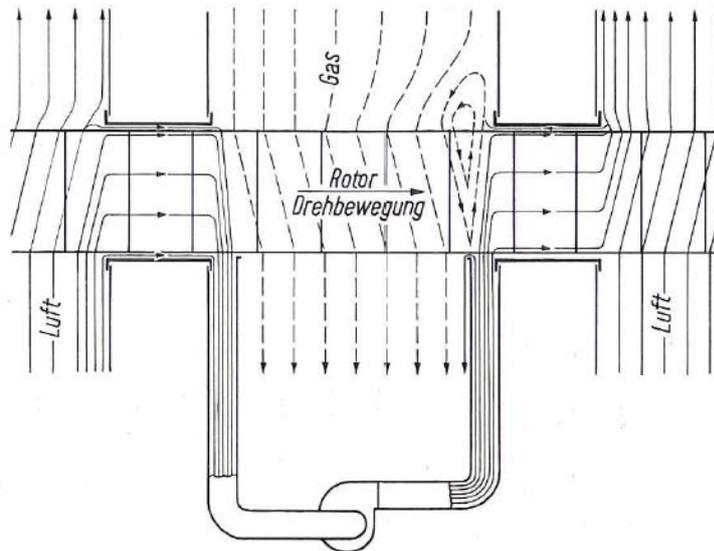


Abbildung 60 Schema eines Schleusluftgebläses beim LUVO [9]

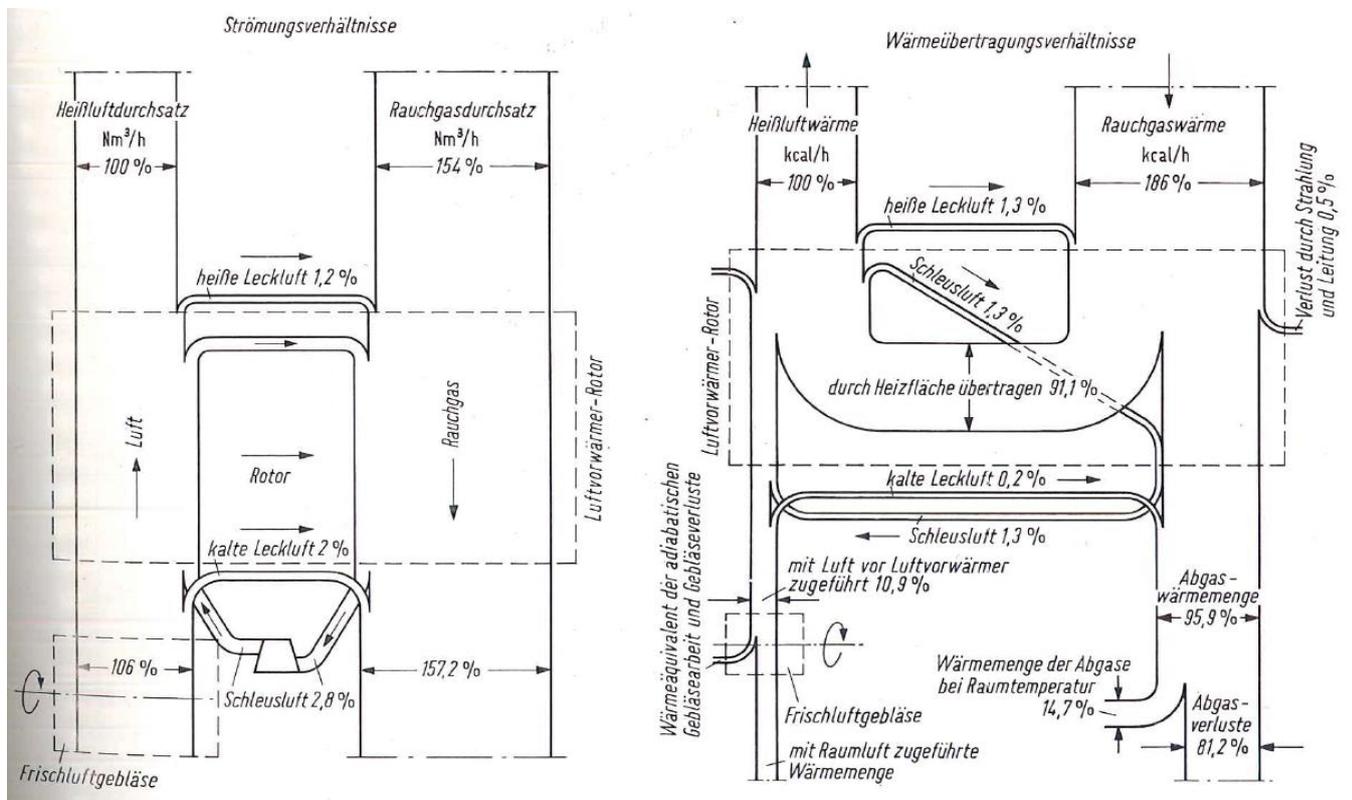


Abbildung 61 Strömungs- und Wärmeverhältnisse beim Zubau eines Schleusluftgebläses [9]

7.5.2 Zweistufiger LUVO

Durch einen einstufigen-LUVO kann ein Frischluftstrom annähernd (etwa 20-30 [°C] darunter) auf die Temperatur des Rauchgasstromes erwärmt werden. Die einstufige Führung senkt die Effizienz des Luftvorwärmers. Wird eine dementsprechend hohe Frischlufttemperatur gewünscht, kann diese nicht eingehalten werden, da zwischen dem Rauchgas und der Luft ein gewisses Temperaturgefälle herrscht. Durch die Zwischenschaltung eines ECOs wird das Rauchgas in Teilströme aufgespaltet. Die Menge der Aufteilung kann über Klappen oder Ventile geregelt werden. Dadurch entsteht eine höhere Temperaturlinie des Abgases. Durch diese Zwischenstufe können auch höhere Lufttemperaturen erreicht werden. Allerdings wird bei dieser Bauweise nur ein Teilstrom der Luft höher aufgewärmt. Ein Schema ist in Abbildung 62 abgebildet. [9]

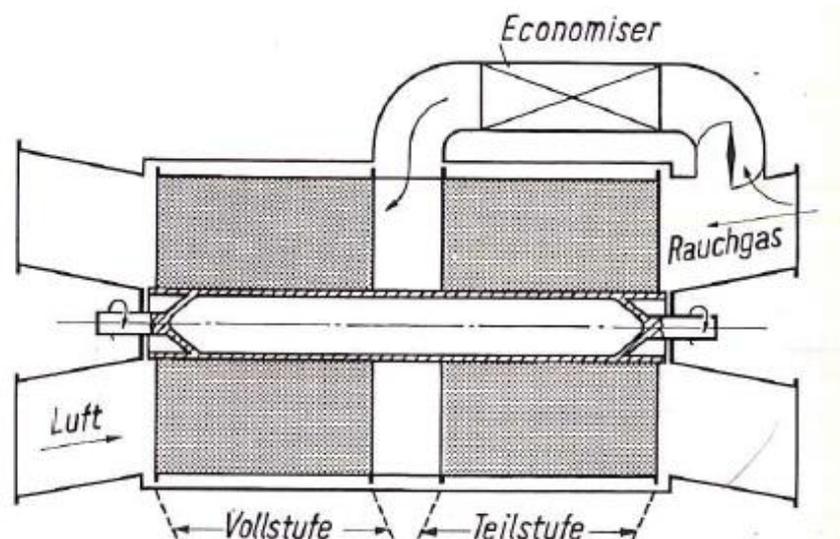


Abbildung 62 Schema eines zweistufigen Luftvorwärmers [9]

8. Säuretaupunktmessgeräte

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Suche nach geeigneten Messgeräten für die Erfassung der Schwefeltrioxidkonzentration und dem Säuretaupunkt von Rauchgas. In der Folge werden einige Geräte vorgestellt und eine Nutzwertanalyse aufgestellt. Am Ende wird das am besten geeignete Messgerät für den Kraftwerksbetrieb der voestalpine Stahl GmbH vorgestellt.

8.1 Problemstellung

Es muss ein geeignetes Messgerät gefunden werden, welches für den kontinuierlichen Kraftwerksbetrieb geeignet ist und die notwendigen Parameter (zumindest SO_3) in regelmäßigen Abständen messen kann. Die Geräte müssen den Ansprüchen der Anlagenfahrweise entsprechen und dürfen keine großen Abweichungen von den Bedingungen haben.

An die Messgeräte werden folgende Anforderungen gestellt:

- Eine möglichst direkte Messung des Säuretaupunktes und genaue Angaben zur Berechnung
- Mindestens die Messung von SO_3 , idealerweise eine direkte Messung des H_2SO_4 -Gehaltes im Rauchgas inklusive der Ausgabe eines genauen Säuretaupunktes
- Messbereiche zwischen 0,5 und 5 [ppm] SO_3 oder H_2SO_4 beziehungsweise eine genaue Temperaturengabe bis 0,5 [°C] Abweichung.
- Eignung für Gaskraftwerke und deren Staubkonzentrationen und Schadstoffgrenzen
- Eine Messung sollte, wenn möglich, nicht länger als 10 Minuten dauern

Mit Hilfe des ausgewählten Geräts kann danach die Temperatur des Rauchgases eingestellt und angepasst werden, um eine möglichst energieeffiziente Fahrweise der Anlage zu ermöglichen.

8.2 Messverfahren

8.2.1 Leitzellenverfahren

Beim Leitzellenverfahren wird die Leiteigenschaft von Säuren ausgenützt. Bei der Kondensation von schwefelhaltigen Stoffen aus dem Abgas kann auf einem Detektor, der aus zwei Elektroden besteht, ein Stromfluss nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieses Stromflusses kann die genaue Säureentstehung dokumentiert werden. [31]

Außerdem kann die genaue Taupunkttemperatur erfasst werden, wenn ein Thermoelement hinzugefügt wird. Wenn die Sonde einem Gasstrom ausgesetzt ist und durch Luft gekühlt wird, fällt die Temperatur des Detektors auf eine geregelte Temperatur. Erreicht diese einen bestimmten Punkt, den Säuretaupunkt, beginnt die Schwefelsäure auf dem Detektor zu kondensieren. Dadurch kann die Säuretaupunkttemperatur des Gases genau bestimmt und dokumentiert werden. Das Leitzellenverfahren ist schematisch in Abbildung 63 dargestellt. [31]

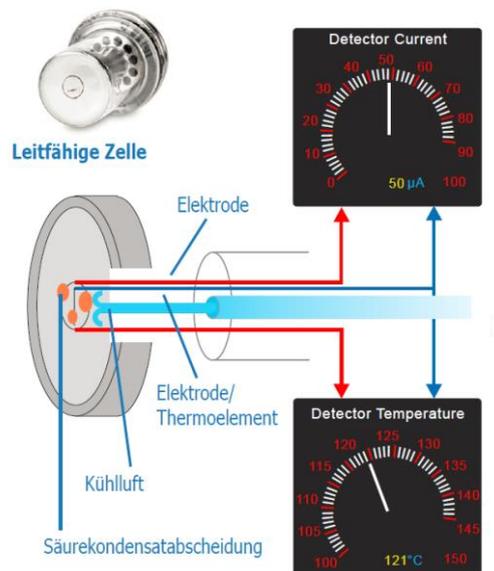


Abbildung 63 Schema des Leitzellenverfahrens [31]

8.2.2 Bifrequenzmessverfahren

Bei diesem Verfahren werden ein Messfilter und ein Referenzfilter in einem Strahlengang verbaut. Das gesamte Verfahren beruht auf den Absorptionswellenlängen von Substanzen durch Infrarotstrahlung. Der Messfilter hat einen definierten Bereich, der

eine bestimmte Wellenlänge von der gesuchten Substanz passieren lässt. Dieser Bereich wird auch Durchlassbereich genannt. Der Referenzfilter lässt nur Wellenlängen außerhalb dieses Durchlassbereichs zum Empfänger. Damit können die Lichtintensitäten mit und ohne Gasbeeinflussung bestimmt werden. Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 64 dargestellt. [32]

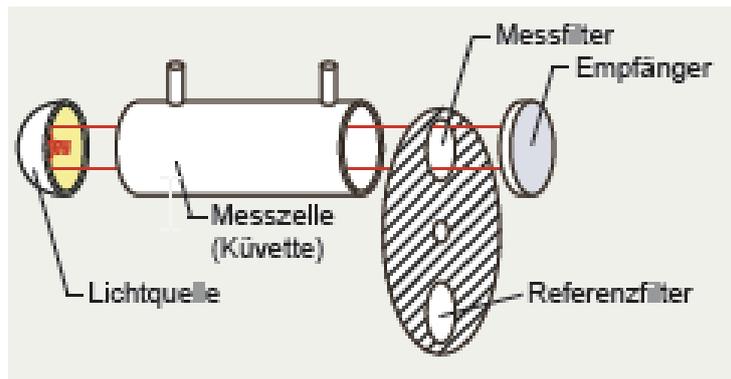


Abbildung 64 Schema des Bifrequenzverfahrens [33]

8.2.3 Gasfilterkorrelation

Dieses Messverfahren ähnelt stark dem Bifrequenzmessverfahren. Allerdings hat der Referenzfilter denselben Durchlassbereich wie der Messfilter. Außerdem liegt auf dem Referenzfilter ein Gasfilter, der mit dem zu messenden Gas gefüllt ist. Dieses Gas wird benötigt, um eine Sättigung bei der Infrarotabsorption zu erlangen. Mit Hilfe dieses Gasfilters kann dann das definierte Spektrum des Stoffes aus dem Infrarotlicht ausgeblendet und nachgewiesen werden. Das Schema eines Gasfilterkorrelationsmessapparates ist in Abbildung 65 ersichtlich. [32]

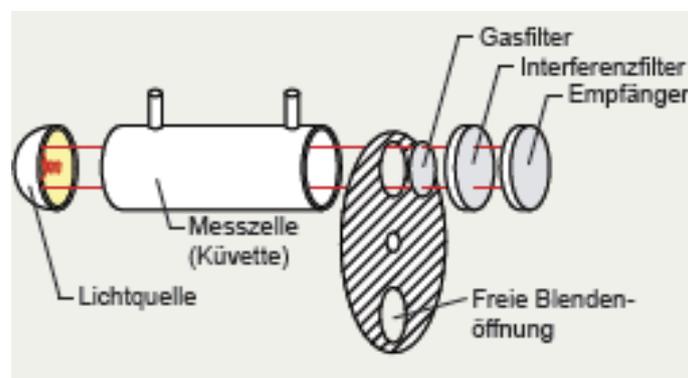


Abbildung 65 Schema der Gasfilterkorrelation [33]

8.2.4 Zirkoniumdioxidzelle

Mit dieser Messzelle wird die Sauerstoffkonzentration von Gasen gemessen. Im Inneren dieser Zelle befindet sich ein Messgas, welches über eine Zirkoniummembran von einem Referenzgas getrennt ist. Das Referenzgas ist normale Umgebungsluft. Bei der Anwendung dieses Verfahrens entsteht eine Sauerstoffionenbewegung durch die Membran. Die Bewegung ist abhängig vom Partialdruck des Sauerstoffs. Dadurch entsteht eine elektrische Potentialdifferenz. Um eine konstante Sauerstoffkonzentration gewährleisten zu können, wird zum bestehenden System eine Pumpzelle hinzugefügt. Die Energie, die für diese gleichbleibende Konzentration aufzuwenden ist, stellt ein Maß für die Sauerstoffkonzentration im Gas dar. Ein Schema der Zirkoniumdioxidzelle ist in Abbildung 66 ersichtlich. [34]

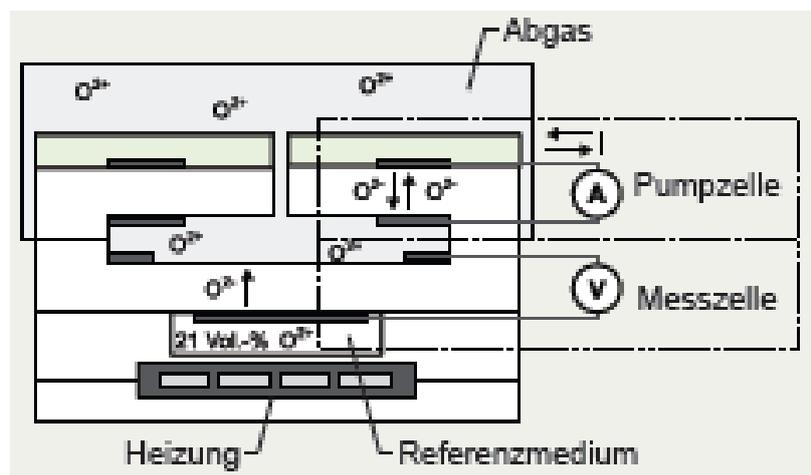


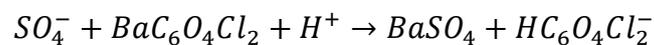
Abbildung 66 Schema einer Zirkoniumdioxidzelle zur Sauerstoffmessung [34]

8.2.5 Andere Messverfahren

Eine weitere Methode für die Bestimmung des SO_3 -Gehaltes in Rauchgasen ist das Auswaschen des Stoffes in einer wässrigen Isopropyl-Alkohol-Lösung. Für die Durchführung wird eine Probe des Rauchgases genommen und in einen Glasbehälter gebracht. Dieser Behälter ist gekühlt und mit der bereits erwähnten Isopropyl-Lösung gefüllt. Durch die kühle Umgebung kondensiert das gasförmige SO_3 als flüssige Schwefelsäure. Die Oxidation von SO_2 zu SO_3 wird durch das gewählte Isopropyl-Gemisch verhindert. Dadurch werden Verfälschungen der Messergebnisse weitgehend verhindert. [35]

Die entstandene Schwefelsäure (und die noch verbleibenden Schwefeltrioxidreste) werden nun in einem wässrigen Isopropanol-Gemisch absorbiert. Dadurch entstehen Sulfationen (SO_4^-). Durch eine konstante Durchflussmenge von Abgas und Absorbti- onsgemisch ist die Annahme erlaubt, dass die Menge an Sulfationen der Schwe- feltrioxidkonzentration im Abgas entspricht. [35]

Die Menge an Sulfationen kann nicht direkt gemessen werden, deshalb wird das Gemisch nun durch ein Barium-Chloranilat-Bett geführt. Darin findet die folgende Reaktion statt: [35]



Die dadurch entstandenen Säure-Chloranilat-Ionen entsprechen dem SO_3 -Gehalt im Rauchgas. Die Konzentration der Ionen kann in einem Photometer erfasst werden. Mit Hilfe der photometrischen Ergebnisse kann die Schwefeltrioxidmenge im Rauch- gas bestimmt werden. [35]

Da die Oxidation von Schwefeldioxid nicht immer gänzlich vermieden werden kann, besitzt diese Messmethode einen Risikofaktor und kann bereits bei minimaler Oxida- tion von SO_2 zu SO_3 falsche Ergebnisse liefern. [35]

8.3 Nutzwertanalyse

Für die Bestimmung des idealen Messgerätes wurde eine Nutzwertanalyse erstellt. Dabei wurden die angegebenen Daten mehrerer Gerätehersteller untersucht und auf ihre Tauglichkeit für die gegebenen Bedingungen verglichen. Zusätzlich wurden ein Punktesystem und K.o.-Kriterien eingeführt.

In Tabelle 22 ist der Kriterienkatalog zu sehen. Sämtliche Kriterien wurden mit einer Priorität versehen. „1“ bedeutet, dass dieses Kriterium ein wichtiger Faktor bei der Auswahl ist. „3“ bedeutet, dass dieses Kriterium weniger wichtig ist.

Tabelle 22 Bewertungsfaktoren für Messgeräte

Kriterium	Priorität
Messverfahren	2
Messparameter	1
Messergebnisse und Messgrenzen	1
Genauigkeit	1
Zusätzlich benötigte Medien	2
Kundenseitige Anzeige	2
Zulässige Rauchgastemperatur	2
Zulässige Umgebungstemperatur	3
Eignung für Gaskraftwerk	1
Eignung für kontinuierlichen Betrieb	1
Weitere Messmöglichkeiten	3
Messdauer für einen Zyklus	1
Kosten	3
Gewicht des Messgerätes	3
Abmessung des Gerätes	3

Pro Kriterium wird je nach Priorität eine maximal mögliche Punktezahl vergeben. Bei Priorität „1“ können bis zu 10 Punkte erreicht werden, „2“ kann maximal 5 Punkte bringen. Bei der letzten Stufe „3“ können bis zu 2 Punkte vergeben werden.

Ist ein Gerät durch seine Eigenschaften oder durch mangelnde Informationsbereitstellung seitens der Hersteller nicht in der Lage die Anforderungen zu erfüllen, scheidet dieses bei der Auswahl durch K.o.-Kriterien aus.

8.4 Auswahl der Säuretaupunktmessgeräte

In diesem Kapitel werden die untersuchten Messgeräte vorgestellt. Es werden Vor- und Nachteile aufgelistet und, falls bereitgestellt, Schemata der Messgeräte gezeigt. Ist das Gerät nicht für den Betrieb geeignet, wird dies direkt bei der Vorstellung begründet.

8.4.1 Land - Lancom 200

Dieses Messgerät basiert auf dem in Kapitel 8.2.1 beschriebenen Leitzellenverfahren. Dabei wird laut Hersteller über eine Sonde bei konstantem Stromfluss direkt der Säuretaupunkt gemessen.

Der Säuretaupunkt wird über eine Edelstahlsonde ermittelt. Dies geschieht über Elektroden, die die Säureentstehung über elektrische Impulse messen können. Durch geregelte Detektorkühlung kondensiert Schwefelsäure. Wenn diese kondensiert, wird zwischen den Elektroden ein Stromfluss messbar. Dadurch diesen kann der Säuretaupunkt genau bestimmt werden und damit auch die Schwefelsäurekonzentration im Gas. [31]

Ist der Säuretaupunkt bestimmt, wird mit Hilfe einer Feuchtemessung und der bereits bestimmten Schwefelsäurekonzentration der SO_3 -Gehalt des Rauchgases berechnet. Zusätzlich zum Messverfahren werden die Blechmitteltemperatur und ein Korrosionspotential ausgegeben. Für die Ausgabe der Blechmitteltemperatur wird ein vom Nutzer definierter Sicherheitsfaktor eingegeben. Dadurch wird ein sicherer Betrieb gewährleistet.

Die ersichtlichen Vor- und Nachteile des Gerätes, die auf durch direkte Herstellerinformationen gewonnen wurden sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23 Erste Eindrücke von Lancom 200 durch Herstellerwebseite

Vorteile	Nachteile
Direkte Berechnung der benötigten Daten	Keine kontinuierliche Betriebsweise
Genaue Analyse und Auflösung	H ₂ O-Konzentration benötigt
Umgebungs- und Rauchgastemperaturgrenzen	Druckluftversorgung notwendig
Zusätzliche graphische Ausgabe des Messverlaufs am Gerät	

8.4.2 Dr. Födisch MCA 14

Dieses Gerät ermöglicht die Mehrkomponentenanalyse in Prozessgasen. Eine Messung der notwendigen Parameter (H₂O, O₂, SO₂) ist gleichzeitig möglich, allerdings keine Messung von SO₃. Das Gerät ist für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt und kann in Schaltschränken verbaut werden. [33]

Die Messprinzipien sind das Bifrequenzmessverfahren, die Gasfilterkorrelation und die Messung von Sauerstoff mittels Zirkoniumdioxidzelle. Alle Verfahren beruhen auf der Infrarotabsorption. Die Messsonde ist ein Photometer.

Tabelle 24 Messbereiche von MCA 14 [33]

Messgröße	Messbereich 1	Messbereich 2
Sauerstoff	0-15 [Vol-%]	0-5 [Vol-%]
Wasser	0-25 [Vol-%]	0-40 [Vol-%]
Schwefeldioxid	Bis 50 [mg/m ³]	Bis 2500 [mg/m ³]

Tabelle 25 Erste Eindrücke von MCA 14

Vorteile des Geräts	Nachteile des Geräts
Kontinuierliche Betriebsweise	Keine direkte Ermittlung des Taupunktes bzw. der SO ₃ -Konzentration
Messung der benötigten Parameter für	Maximal 200 [°C] Gastemperatur
Hoher Messbereich	Heißgasanalyse
Gleichzeitige Messung aller Parameter	Benötigt 20-35 [°C] Umgebungstemperatur (muss im Winter beheizt werden)
Zusätzliche Erfassung anderer Parameter	

Dieses Gerät wurde durch ein K.o.-Kriterium frühzeitig aus der Auswahl ausgeschieden, weil es Schwefeltrioxid nicht messen kann, ist es für den Betrieb in der voestalpine Stahl GmbH nicht geeignet.

8.4.3 Ansynco – Gasmet FTIR FCX-Serie

Die Gasanalytoren von Ansynco arbeiten nach dem FTIR-Messprinzip. Dieses Messprinzip basiert auf Interferenzen zwischen Messstrahlen. Danach werden diese Interferenzen über eine Fourier-Transformation ausgewertet. Laut Hersteller kann das Gerät bis zu 50 Komponenten in einer sehr kurzen Zeit analysieren. [36]

Ein weiterer Vorteil dieses Gerätes ist die (lt. Hersteller angegeben) direkte Messmöglichkeit von SO₃, SO₂ und H₂O. Mit Hilfe der SO₃-Messung kann die direkte Umsetzung von SO₃ zu H₂SO₄ berechnet werden und somit auch der Schwefelsäuretaupunkt ermittelt werden.

Tabelle 26 Erste Eindrücke des Gasmet FTIR

Vorteile	Nachteile
Direkte SO ₃ -Messung	Täglicher Nullpunktgleich notwendig
Zusätzliche Erfassung anderer Parameter	Großer Aufbau – benötigt viel Platz
Hohe Abtastrate des Spektrometers	Keine definierten Abmessungsbereiche

8.4.4 SICK – MCSO₃-Gasanalysegerät

Das Gasanalysegerät von SICK ist laut Herstellerangaben speziell für den Kraftwerksbetrieb ausgelegt und verfügt über die Möglichkeit H₂SO₄, SO₃, SO₂, H₂O und O₂ direkt zu messen. Außerdem können bei Bedarf der Salzsäure- und der Ammoniakgehalt im Rauchgas ermittelt werden. [37]

Das System verfügt über zwei Messbereiche, die manuell eingestellt werden können. In der folgenden Abbildung ist ein Schema des Gerätes vom Betrieb zur Verfügung gestellt worden.

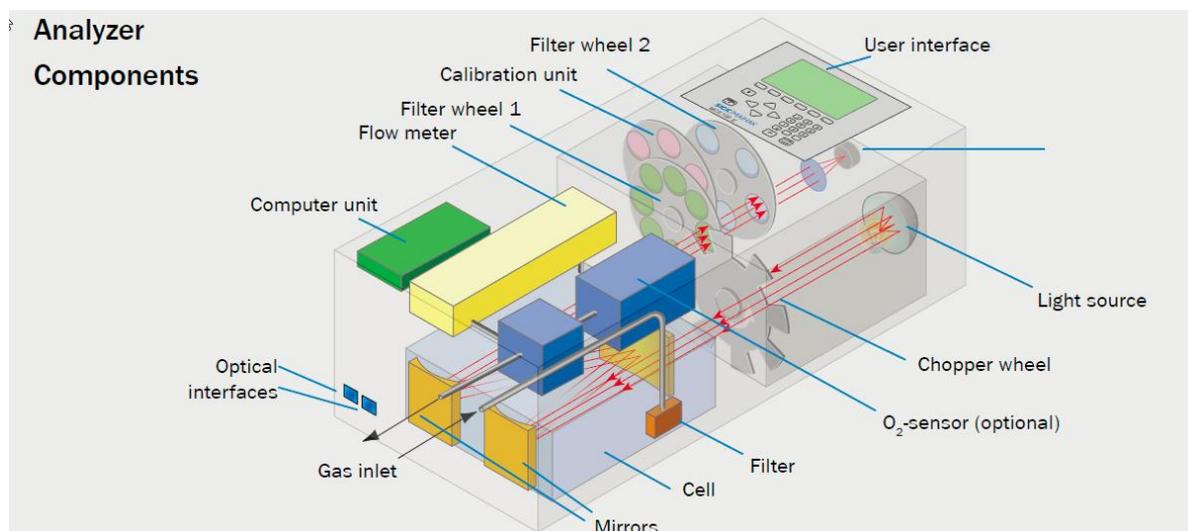


Abbildung 67 Schema des Messgerätes "MCSO3" [37]

Tabelle 27 Erste Eindrücke des SICK MCSO3

Vorteile	Nachteile
Direkte Messung der benötigten Parame-	Lange Bestimmungsdauer
Lt. Hersteller für Kraftwerksbetrieb ge-	Sehr schweres und großes Gerät
Erfassung anderer Parameter möglich	Abmessungsbereiche nicht gegeben
Automatischer Nullpunktgleich	Alle drei Monate Wartung nötig
On-line Messsystem	
Mehrere Messbereiche	

8.4.1 Pentol SO₃-Monitor

Der Pentol SO₃-Monitor kann entweder den SO₃- oder den H₂SO₄-Gehalt in einem Gas messen. Sulfationen werden dafür in einer wässrigen 2-Propanol-Lösung absorbiert. Diese Lösung wird danach durch ein Barium-Chloranilat Becken geführt. In diesem Becken bilden sich Säure-Chloranilationen. Die entstandenen Ionen können mit Hilfe eines Photometers erfasst werden. [38]

Durch einen konstanten Gas- und 2-Propanolstrom kann mit Hilfe der Ionenanzahl die Sulfatkonzentration direkt bestimmt werden. Mit dieser Sulfatkonzentration kann die SO₃-Konzentration berechnet werden. Vom Hersteller wird eine Säuretaupunkttemperatur von mehr als 130 [°C] verlangt, um dieses Gerät nutzen zu können. [38]

Tabelle 28 Erste Eindrücke von Pentol SO₃-Monitor

Vorteile	Nachteile
Direkte SO ₃ Messung	Lange Analysezeit
Geringste Konzentrationen können gemessen werden	Keine Angabe zu Wartung und Rekalibrierung
Analysemodul kompakt auf 19"	Keine Messung unter 130 [°C] möglich
Datenaufzeichnung inkludiert	

Dieses Gerät wurde vorzeitig aufgrund eines K.o.-Kriteriums ausgeschieden. Weil die maximale Rauchgastemperatur stets mehr als 130 [°C] betragen muss und dieses Kriterium im Betrieb nicht immer gewährleistet ist, wird das Gerät nicht weiter untersucht.

8.4.2 Breen AbSensor – SO₃

Die Firma Breen verspricht mit ihrem Gerät eine genaue Ermittlung der Säuretaupunkttemperatur und der SO₃-Konzentration. Das Gerät ermittelt diese Werte mit Hilfe von Sonden. Die Oberflächen dieser werden mit Hilfe von Luft gekühlt. Bei Kondensation von Schwefelsäure stellt sich ein Widerstand zwischen zwei Elektroden ein. Wenn die vorhandene Schwefelsäure kondensiert, hat man den Säuretaupunkt erreicht. Dieser wird vom Gerät aufgezeichnet. Die Konzentration des Schwefeltrioxids wird in weiterer Folge über den Säuretaupunkt berechnet. [39]

Nach diesem Prozess wird die kühlende Luftzufuhr blockiert und die Sonde wird wieder auf Gastemperatur erwärmt. Durch die Erwärmung kann die Siedetemperatur des Gasgemisches ermittelt werden. Dies geschieht durch Elektrodenwiderstände. Nachdem dieser berechnet wurde, beginnt das Gerät mit einer neuen Analyse. [39]

Tabelle 29 Erste Eindrücke des Breen - AbSensor-SO₃

Vorteile	Nachteile
Direkte Messung von Säuretaupunkt und SO ₃ -Konzentration	Misst in Grad Fahrenheit
Direkte Übermittlung der Daten an	Benötigt Luftzufuhr
Für Kraftwerksbetrieb ausgelegt	Keine Angabe zu Kalibrierung und Wartung

8.4.1 Pronova – Monitor 5000

Das Messprinzip dieses Gerätes beruht auf elektrochemischen Messungen. Es werden drei Gasdiffusionselektroden in einem Elektrolyten zusammengeführt. Die Messung erfolgt entweder mittels Oxidation oder Reduktion der Gase. Für die O₂-Messung wird eine elektrochemische Elektrodenzelle eingesetzt. [40]

Der Hersteller verspricht hohe Genauigkeit, ebenso eine hohe Stabilität, hohe Linearität der Ergebnisse und eine kurze Messdauer. Außerdem gibt der Hersteller es zwei Messbereiche an. Der erste Bereich ist ein „normaler“ Messbereich für moderate

Konzentrationen. Der zweite ist ein „Sondermessbereich“ für sehr niedrige Konzentrationen. [40]

Tabelle 30 Erste Eindrücke von Pronova Monitor 5000

Vorteile	Nachteile
Mehrere Messbereiche für sehr geringe Stoffkonzentrationen	Keine direkte Ermittlung des SO ₃ -Gehalts
Ermittlung anderer Substanzen möglich	Keine Angabe zu Wartung
Keine „Querempfindlichkeiten“	Keine maximale Rauchgastemperatur
	Speziell für Müllverbrennungsanlagen

Dieses Gerät wurde auch aufgrund von mangelnden Messungen aus dem Entscheidungskatalog ausgeschieden. Da es Schwefeltrioxid nicht messen kann, wurde das Gerät nicht weiter untersucht.

8.5 Ergebnisse des Nutzwertvergleiches

Tabelle 31 Ergebnisse des durchgeführten Nutzwertvergleiches für Messgeräte

Messsystem	Prio- rität	Max. Punk- teanzahl	Lancom 200	Gasmet FTIR	MCSO ₃	AbSensor
Messverfahren	2	5	5	?	5	5
Messparameter	1	10	10	6	10	10
Messergebnisse	1	10	10	?	?	10
Genauigkeit	1	10	9	7	7	7
zusätzliche Medien	2	5	2	?	?	4
kundenseitige Anzeige	2	5	3	5	5	5
zulässige Rauchgastemp.	2	5	5	4	?	5
zulässige Außentemp.	3	2	1	2	1	2
Eignung für Gaskraftwerk	1	10	?	8	?	10
Eignung für kont. Betrieb	1	10	0	10	?	10
weitere Messmöglichkeiten	3	2	2	2	2	0
Berechnungsdauer	1	10	10	10	8	1
Kosten	3	2	2	1	?	?
Gewicht	3	2	2	1	0	?
Abmessungen des Geräts	3	2	2	1	0	?
Wartung / Kalibrierung	1	10	7	?	5	5
Signal -und Datenerfassung	2	5	4	4	?	3
Informationsvollständigkeit	2	5	4	2	1	3
Gesamtpunkteanzahl		110	78	63	44	77

In Tabelle 31 ist der durchgeführte Nutzwertvergleich aufgelistet. Darin konnten sich klar zwei Messsysteme beweisen.

Für einen Testbetrieb hat sich das Messsystem „Lancom 200“ der Firma Ametek/Land qualifiziert. Das Gerät ermöglicht eine direkte Bestimmung des Säuretau-

punktes und gibt sogar einen Vorschlag der Blechmitteltemperatur und der Säureaufbaurrate aus. Wird ein Sicherheitsfaktors angegeben, kann die empfohlene Blechmitteltemperatur direkt am Gerät abgelesen werden. Leider ist das Gerät nicht für einen kontinuierlichen Betrieb ausgelegt. Für das angehende Forschungsprojekt ist es jedoch bestens geeignet und könnte wertvolle Ergebnisse und Erkenntnisse liefern. Für den Betrieb des Gerätes muss für die korrekte Funktionsweise eine Rauchgas-Feuchtemessung bereitgestellt werden. Außerdem benötigt das Gerät eine Druckluftversorgung.

Als zweites Gerät hat sich das Messgerät „AbSensor-SO₃“ der Firma Breen klar hervorgehoben. Das Gerät ermöglicht ebenfalls eine direkte Messung des Säuretaupunktes und des Schwefelgehaltes. Das Gerät ist für den kontinuierlichen Betrieb in einem Kraftwerk geeignet und könnte auch für den Dauerbetrieb eingesetzt werden. Leider benötigt das Messgerät eine sehr lange Zeit für die Vermessung des Säuretaupunktes. Ein Messzyklus dauert in der Regel (laut Hersteller) zwischen 10 und 30 Minuten. Zu Beginn der Gerätesuche wurde eine maximale Messdauer von 10 Minuten festgelegt, daher sollte dieses Gerät daher aus dem Vergleich fallen. Da es jedoch eine direkte Vermessung des Säuretaupunktes und der Schwefelkonzentrationen ermöglicht, wurde es im Katalog behalten.

9. Zusammenfassung, Erkenntnisse und Aussicht

Diese Masterarbeit dient als Vorarbeit für das angehende Forschungsprojekt im Kraftwerk der voestalpine Stahl GmbH. Bei diesem Forschungsprojekt werden neue Regelungstechniken von Wärmetauschern und mögliche Verbesserungen bei der Taupunktmessung und somit der Wirkungsgradsteigerung eines Blocks untersucht.

In dieser Arbeit wurden der Säuretaupunkt und die Spezifikation des Luftvorwärmers untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass dieses Thema bei den gegebenen Bedingungen (Gaskraftwerk, unbekannte Staubkonzentrationen, kompliziertes Gasleitungssystem, ...) ein sehr komplexes Themengebiet ist.

Die Suche nach einer geeigneten Säuretaupunktformel für die Kraftwerksblöcke der voestalpine Stahl GmbH war schwer, da Gaskraftwerke (spezifiziert durch relativ niedrige Schwefeldioxidbelastungen im Abgas) in der Vergangenheit kaum untersucht wurden. Außerdem gehen die meisten Berechnungsansätze von einer bekannten Schwefeltrioxidkonzentration beziehungsweise einer bekannten Schwefelsäurekonzentration im Rauchgas aus. Diese Messung war im Kraftwerk der voestalpine Stahl GmbH bisher nicht integriert. Deshalb musste man empirische Ansätze anwenden, die sich dem Wert für das entstehende Schwefeltrioxid annähern. Diese Ansätze wurden für Block 07 von der Firma Andritz AG bereitgestellt. Das Problem bei dieser Berechnung war, dass nie klar war, ob diese empirische Berechnung auch tatsächlich mit der Wirklichkeit korreliert. Dadurch wurde der Säuretaupunkt von Anfang als ein gewisser Risikofaktor berechnet. Es wurde aber davon ausgegangen, dass dieser Ansatz den realen Umständen entspricht.

Der Säuretaupunktansatz von Pierce ist hierzu eine geeignete Alternative. Dieser empirische Ansatz hängt ausschließlich von der Rauchgasfeuchte, dem Luftdruck und der Schwefeldioxidbelastung ab. Bei einem Vergleich mit dem Ansatz der Firma Andritz AG stellte sich heraus, dass die Formel von Pierce annähernd gleiche Ergebnisse liefert, aber auf eine unsichere Annäherung der Schwefeltrioxidkonzentration verzichtet. Der Ansatz von Pierce weist außerdem einen konstanteren Verlauf auf, als der der Firma Andritz AG auf. Als weitere Alternative zur Formel der Firma Andritz AG stellte sich die Formel von Blanco heraus. Diese ist ausschließlich von der Schwefeltrioxidkonzentration abhängig. Blanco lieferte mit den berechneten Konzent-

rationen nach Andritz auch gute Ergebnisse. Alle anderen Formeln, welche für Säuretaupunkte entworfen wurden, weichen stark von der Formel der Firma Andritz AG ab. Diese sind für höhere Schwefeldioxidkonzentrationen im Rauchgas ausgelegt und daher für gasbefeuerte Kraftwerke nicht geeignet.

Als Alternative wurde der Versuch gestartet, Mess- und Kennwerte die bei Block 07 mittels Algorithmen (zum Beispiel der Säuretaupunktansatz der Firma Andritz AG) gemessen werden, mit Hilfe von Regressionen und Iterationen als neuronale Netzwerke auszugeben. Diese sollten bei den anderen Blöcken untersucht werden.

Beim ersten Versuch wurde ein Ansatz für den Messwert „O₂-Feucht im Rauchgas“ beziehungsweise der Feuchte des Prozess- und Rauchgases gesucht. Dabei wurden Temperaturen und Durchflussmengen der Prozessgase miteinbezogen. Außerdem wurden diverse Umweltparameter berücksichtigt. Als Referenzwert wurde der Wert „O₂-Feucht“ im Rauchgas von Block 07 gewählt. Die Formel wurde für einen Jahreszeitraum untersucht. Bei der Anwendung auf Block 03 wurden konstante Ergebnisse erzielt. Ob das Ergebnis der tatsächlichen Rauchgasfeuchte in Block 03 entspricht, muss mit Hilfe von zusätzlichen Messungen im Block untersucht werden. Dafür müsste ein Rauchgasfeuchte-Messgerät herangezogen werden.

Als Nächstes wurde der Versuch gestartet, den Ansatz der Firma Andritz AG als neuronales Netzwerk darzustellen. Dafür wurden die berechneten Ergebnisse und die verwendeten Parameter in das Programm eingespeist. Das Programm berechnete in mehreren Iterationsschritten mit Hilfe einer Regression einen nicht-physikalischen Zusammenhang zwischen den Messparametern und dem Ergebnis von Block 07. Diese Ansätze wurden für verschiedene Zeiten ausgegeben (gesamtes Jahr 2017, Juni 2017 und September 2017). Die berechneten Zusammenhänge wurden auf andere Blöcke angewandt und untersucht; die Resultate dieser Vergleiche waren je nach Block unterschiedlich. Einige Formeln ergaben konstante und zufriedenstellende Ergebnisse für einen Block, aber schwankende und stark abweichende Verläufe für einen anderen Block. Die erstellten Ansätze der Firma Andritz AG müssten daher genauer mit Hilfe von Messungen untersucht werden.

Zuletzt wurde derselbe Versuch für die Formel von Pierce gestartet. Die untersuchten Zeiträume waren das gesamte Jahr 2017, Jänner 2017, März 2017 und Mai

2017. Bei der Untersuchung dieser Zusammenhänge wurde festgestellt, dass alle Ansätze bei der Anwendung auf Block 03 einen annähernd konstanten und gleichen Verlauf, wie der der Originalformel von Pierce, ergaben. Es ist auf jeden Fall in Erwägung zu ziehen, diese Ansätze weiter zu untersuchen und diese mit Hilfe von Messgeräten zu verifizieren. Sollten die daraus resultierenden Messergebnisse tatsächlich Ähnlichkeiten mit den Ansätzen von Pierce besitzen, kann dieser Algorithmus in der weiteren Form als Säuretaupunktformel angewendet werden.

Das Thema neuronale Netzwerke war ein langwieriges Thema, da sämtliche Messwerte in den besagten Zeiträumen sortiert werden mussten und sämtliche „Ausreißer“ aus der Berechnung ausgenommen werden mussten. Schlussendlich müssen Messungen an den Anlagen durchgeführt werden, um beweisen zu können, ob diese Ansätze anwendbar sind oder angepasst werden müssten. Sind die Ansätze mit den Ergebnissen der Feuchte- und Taupunktmessung kompatibel, ist es auf jeden Fall vorteilhaft, diese in das Leitsystem der voestalpine Stahl GmbH zu integrieren.

Bei einem Testversuch wurde festgestellt, dass die von HeuristicLab ausgegebenen Formeln stets variieren. Basierend auf den verschiedenen Rechenoperationen, die von der Software durchgeführt werden, ändern sich die ausgegebenen Formeln für die Netzwerke. Dadurch erhält man nie dasselbe Ergebnis. Durch diese Erkenntnis ist darauf zu schließen, dass sich die Fehlerquoten und die Abhängigkeiten der Variablen bei jedem Versuch ändern. Deswegen wurden einige Ansätze öfter mit denselben Werten untersucht. Diese sind im Anhang veranschaulicht.

Das nächste Thema war die Untersuchung des LUVOs und der Korrosionsgefahr im Betrieb. Es gibt nur wenige Ansätze, die die Temperaturprofile von Luftvorwärmern beschreiben.

Der erste Ansatz beschreibt den Bereich im LUVO-Querschnitt, auf dem Korrosion auftreten kann. Dieser Ansatz basiert auf Mittelwerten der gemessenen Temperaturen und auf geometrischen Überlegungen. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann man die Temperaturunterschreitung am sogenannte kalten Ende des LUVOs berechnen und den Winkelbereich am Querschnitt, auf dem Schwefelsäure kondensieren wird. Bei der Berechnung wurde festgestellt, dass fast alle Luftvorwärmer die meiste Zeit knapp bei dem berechneten Säuretaupunkt in Betrieb sind. Bei Block 03 wurden

massive Probleme festgestellt. Laut dem Ansatz müsste am kalten Ende des LUVOs von Block 03 starke Korrosion und Verschmutzungen auftreten. Diese Annahme hat sich durch Anlagenbegehungen seitens des Personals bewahrheitet. Alle anderen Luftvorwärmer sind relativ frei von Korrosion. Außerdem wurden Überlegungen zur Drehzahl des Wärmetauschers durchgeführt. Dabei wurden Argumente und Gegenargumente für eine höhere Drehzahl aufgelistet. Eine Simulation einer optimalen Drehzahlregelung müsste mit Hilfe von Rechenprogrammen durchgeführt werden.

Der zweite Ansatz beschreibt ausschließlich das Temperaturprofil am LUVO. Außerdem beinhaltet diese Überlegung eine Berücksichtigung der Drehzahl des Rotors. Durch die Kenntnis der sogenannten Temperaturspreizung (Temperaturdifferenz der Temperatur am kalten und am warmen Ende des LUVOs) kann unter der Annahme, dass sich der Luftvorwärmer überall konstant aufwärmt, ein lineares Temperaturprofil erstellt werden. Da die Temperaturspreizung nicht gemessen werden konnte, wurde die Berechnung dieses Ansatzes genau dokumentiert, um eine Berechnung bei der Erfassung dieser möglichst einfach zu machen. Bei diesem Versuch wurden Leckageverluste am LUVO vernachlässigt. Außerdem wurde die Annahme getroffen, dass sich alle Bereiche des Luftvorwärmers gleichzeitig erwärmen. Diese Annahmen entsprechen nicht dem tatsächlichen Verhalten im Betrieb, daher kann dieses Temperaturprofil vom realen Verlauf abweichen. Eine Messung mit Hilfe von Temperatursonden kann die reale Temperaturfunktion des LUVOs korrekt darstellen.

Beim letzten Versuch wird mit Hilfe der Wärmeströme, Wärmetransportkoeffizienten und werkstoffspezifischen Daten ein Temperaturprofil erstellt. Dieser Ansatz basiert sowohl auf rechnerischen, als auch auf graphischen Beziehungen. Zuerst wird der Wärmestrom, welcher auf die Heizflächen übertragen wird, berechnet. Mit Hilfe von Werkstoffdaten der Heizflächen kann danach eine Lösung aus Diagrammen abgelesen werden. Hat man dies durchgeführt, kann man die Speichermassentemperatur berechnen. Diese kann mit zwei verschiedenen Varianten ermittelt werden. Bei der einen werden die Gastemperatur des Rauchgases und die Heizflächentemperatur ermittelt. Bei der anderen wird lediglich die Speichermassentemperatur berechnet. Für die Berechnung dieses Ansatzes wird ausdrücklich die Anwendung eines Rechenprogramms empfohlen. Da sich die Parameter bei jedem Berechnungsschritt ändern, ist es sehr kompliziert dies ohne Simulationsprogramme durchzuführen. Es

wurde bis zu den Wärmedurchgangskoeffizienten k eine händische Berechnung durchgeführt. Danach scheiterte die weitere Berechnung aufgrund von fehlenden werkstoffspezifischen Daten.

Eine weitere Abhilfe beim Thema Korrosion am LUVO ist der Umbau in zweistufige Anlagen. Dadurch wird die Effizienz des Luftvorwärmers gesteigert und dem Rauchgas kann mehr thermische Energie entzogen werden. Außerdem können die Undichtheiten, die bei regenerativen Wärmetauschern kaum zu unterdrücken sind, mit Hilfe eines sogenannten Schleusluftgebläses vermieden und die Gasvermischung weitgehend gestoppt werden.

Das Thema LUVO und seine Unterpunkte stellten sich im Laufe der Zeit als Hauptthema der Arbeit heraus. Da es bei diesem Thema kaum frei zugängliche Literatur beziehungsweise wissenschaftliche Ansätze gibt, wurden alle gefundenen Ansätze in dieser Arbeit vorgestellt. Eine Untersuchung des Luftvorwärmers mit Hilfe der Berechnungen und von Messungen erlaubt es, die optimale Betriebsweise von diesem zu ermitteln. Durch eine ideale Betreuung des Rauchgas-Luftvorwärmers kann die Gefahr von Korrosion verringert und der thermische Wirkungsgrad des Blocks erhöht werden. Die Ansätze können außerdem ermitteln, ob das Rauchgas weiter abkühlbar ist und dadurch mehr thermische Energie genutzt werden kann.

Ein weiterer Punkt dieser Arbeit war die Untersuchung der Kinetik der chemischen Umwandlung von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid in Block 07. Um diese Untersuchung durchführen zu können, musste entweder die exakte Menge an entstandenem SO_3 im Block bestimmt oder eine ungefähre Bilanz aufgestellt werden. Daraus könnte ein Zeitgesetz aufgestellt werden, welches die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und die Ordnung der Reaktion enthält. Mit Hilfe dieses Zeitgesetzes könnte zu jeder Zeit der (in der Theorie) entstandene Schwefeltrioxidanteil bestimmt werden. Außerdem könnte man dieses Zeitgesetz auf die anderen Blöcke anwenden und untersuchen, ob diese ein ähnliches SO_3 -Bildungsverhalten aufweisen. Auf Basis von Prozessgasauswertungen konnte ein Schwefeleintrag berechnet werden. Dieser wurde der Messung im Kamin gegenübergestellt. Daraus sollte der Umsatz zu SO_3 bestimmt werden. Da hier variierende

Werte benötigt wurden (diese aber kaum vorhanden waren) konnte keine genaue Lösung des Problems ermittelt werden.

Ein Ergebnis hätte wertvolle Erkenntnisse für die Ansätze der Schwefeldioxidumwandlung gebracht. Dadurch hätte der Ansatz der SO_3 -Berechnung der Firma Andritz AG untersucht werden können. Wäre der Kinetik-Ansatz erfolgreich ermittelt worden, hätte es möglicherweise genügt, diesen anzuwenden und auf Messgeräte zu verzichten.

Der letzte Punkt dieser Arbeit umfasst die Suche nach einem geeigneten Messgerät für die Säuretaupunktbestimmung in den verschiedenen Blöcken der voestalpine Stahl GmbH. Es wurden eigens bestimmte Kriterien und Anforderungen für das Gerät definiert. Außerdem wurden die Kriterien nach Ihrer Relevanz gewichtet. War eines der wichtigsten Kriterien zur Gänze nicht erfüllt, wurde das Messgerät aus der Auswahl ausgeschlossen. Durch diese sogenannten „K.o.-Kriterien“ wurden einige Geräte, die zu Beginn der Suche als gute Messgeräte eingestuft wurden, aus der Auswahl ausgeschlossen. Am Ende der Untersuchung wurden zwei Messgeräte, die die Anforderungen annähernd gleich erfüllen, empfohlen. Eines der Geräte eignet sich mehr für das Forschungsprojekt und eines mehr für den kontinuierlichen Betrieb.

Während der laufenden Untersuchungen für die Arbeit wurde festgestellt, dass die Themen Säuretaupunktbestimmung in Kraftwerken und die Untersuchung von Luftvorwärmern sehr komplizierte Gebiete sind. Es gibt viele verschiedene Faktoren, die den Säuretaupunkt beeinflussen können. Einige dieser bereits benannten Einflussfaktoren wurden bisher im Kraftwerk der voestalpine Stahl GmbH nicht genauer untersucht.

9.1 Fehlerquellen und Lösungsansätze

9.1.1 Säuretaupunktberechnung

Es wurde festgestellt, dass die Messungen der Prozessgase unvollständig sind. In den Prozessgasen befinden sich Staubpartikel, von denen ein Großteil zwar in den Waschanlagen abgeschieden wird, aber trotzdem ein relevanter Anteil in das Gasnetz strömt. Da diese Partikel unter anderem Schwefelstoffe und andere unerwünschte Substanzen enthalten, wird die Bilanz des Schwefels verfälscht. Außerdem

wurden im Gichtgas, welches als annähernd schwefelfrei gilt, anorganische Schwefelverbindungen nachgewiesen. Dies ist auf die kürzlich in Betrieb genommene Kohlestaubeindüsung für den Hochofen zurückzuführen. Der Kohlestaub ist fein gemahlener Koks, welcher als Zusatzreduktionsmittel im Hochofenprozess eingesetzt wird. Im Koks befindet sich trotz des Austreibungsprozesses in der Kokerei weiterhin Schwefel. Dadurch findet sich Schwefel im Kohlestaub und im Koks beim Hochofenprozess wieder. Da diese Bestandteile im Rohgichtgas kaum gemessen werden, scheinen diese auch in den Messberichten nicht auf. In genaueren Messungen wurden diese Schwefelstoffe jedoch nachgewiesen. Das aufgefettete Mischgas macht etwa 90 [Vol-%] des Prozessgases aus, dadurch gelangen enorme Mengen an Schwefelstoffen in die Gasleitungen und zu den Verbrauchern. Eine genaue Vermessung der Schwefelbestandteile im Rohgichtgas ist daher für eine korrekte Schwefelbilanz essentiell. Zusätzlich sollte der Staub, welcher die Gaswäscher passiert, analysiert und vermessen werden.

Aus dem SO_3 -Konvertierungsansatz der Firma Andritz AG geht nicht klar hervor, auf welchen Annahmen und Berechnungen dieser basiert, daher muss von Fehlern und Ungenauigkeiten bei den Ergebnissen ausgegangen werden. Da die Konvertierung zu Schwefeltrioxid von sehr vielen Faktoren abhängt, ist es schwer, eine exakte Umwandlung zu bestimmen. Hier würden Messgeräte eine Abhilfe leisten. Diese könnten die empirischen Berechnungen der Konvertierung ersetzen und möglicherweise genauere Ergebnisse liefern.

Einige der angegebenen Taupunktansätze konnten nicht berechnet werden, da die Schwefelsäurekonzentration im Rauchgas gefordert war. Einige Wissenschaftler meinen, dass man die Schwefeltrioxidkonzentration und die Schwefelsäurekonzentration gleichsetzen darf (z.B. [29]). Da dies jedoch nur eine Annahme ist, wurden die Ansätze nicht nachgerechnet. Außerdem wurden bei einigen Berechnungsansätzen neue Systemfaktoren und Konstanten eingeführt. Zu diesen findet man kaum Hintergrunddaten beziehungsweise Angaben. Daher war deren Bedeutung nicht immer bekannt. Deshalb wurden diese Ansätze nicht berechnet. Sollte die Schwefelsäurekonzentration berechnet werden, kann man einige der Ansätze nachrechnen und untersuchen.

9.1.2 Optimierung mittels HeuristicLab

Am Ende der Untersuchungen wurde bei der Verwendung von HeuristicLab festgestellt, dass die Regressionen nie dieselben Formeln und Ansätze ausgeben. Daher arbeitet man bei diesem Programm mit einem gewissen Risikofaktor. Die ausgegebenen Formeln müssen deshalb mit Hilfe von realen Messungen untersucht werden.

9.1.3 LUVO-Berechnungsansätze

Zwei der drei Ansätze für die genauere LUVO-Untersuchung konnten aufgrund von fehlenden Messdaten nicht berechnet werden. Bei einem der Ansätze fehlt die sogenannte Temperaturspreizung am LUVO. Diese könnte mit Hilfe von Messsonden ermittelt werden. Ist dieser Messwert bekannt, kann der Ansatz ohne größere Probleme berechnet werden.

Beim dritten Ansatz (Willmott und Hausen) fehlen wichtige werkstoffspezifische Daten, um das Temperaturfeld zu berechnen. Diese konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Außerdem wird ausdrücklich empfohlen, diese Berechnung über Rechenprogramme durchzuführen. Mögliche Berechnungsprogramme wurden nicht genannt. Sollten die benötigten Werkstoffdaten gefunden und in das Programm eingespeist werden, kann man den Ansatz berechnen und wertvolle Ergebnisse erhalten.

Der erste Ansatz wurde berechnet. Dieser besitzt jedoch einige Fehler. In der Beschreibung des Ansatzes wurden die Trennsektoren zwischen den Kammern berücksichtigt. Bei der Berechnung der Bereiche, in denen Korrosion auftreten kann, wurden diese aber nicht miteinbezogen. Eine Nachrechnung des veränderten Winkels wurde durchgeführt. Dadurch verkleinern sich die Bereiche, in denen Korrosion auftreten kann. Welche dieser Berechnungen nun tatsächlich stimmt, ist nicht bekannt. Eine ausführliche Überprüfung der Heizbleche bei Revisionen kann Abhilfe leisten.

9.1.4 Schwefeltrioxidkinetik

Bei der Untersuchung der Schwefeltrioxidkinetik wurde mit einigen Vereinfachungen gerechnet, die in der Realität nicht gegeben sind. Unter anderem wurde die Annahme getroffen, dass Block 07 ausschließlich mit Mischgas aus der Mischgasstation 2

versorgt wird. Da Block 07 von allen Mischgasstationen (1,2 und 4) versorgt wird, ändert sich die Gaszusammensetzung und das gesamte Ergebnis wird verfälscht.

Das Gasnetz der voestalpine Stahl GmbH ist sehr komplex aufgebaut und da eine Bilanzierung von diesem nicht Teil der Arbeit war, wurde diese Vereinfachung getroffen. Sollte das Gasnetz bilanziert werden, kann die exakte Berechnung der Schwefeltrioxidkinetik unter Umständen durchgeführt werden.

9.1.5 Säuretaupunktmessgeräte

Die Untersuchung der Messgeräte konnte nicht vollständig durchgeführt werden, da einer der Hersteller, der in Betracht gezogen wurde, nicht auf die Anfrage geantwortet hatte. Manche Fragen blieben bis auf weiteres unbeantwortet, unter anderem die Kosten einer Neuanschaffung. Diese müssen vor einem Kauf des Geräts nachgefragt werden und eventuell ein Mietpreis für das Forschungsprojekt vereinbart werden.

Es wird ausdrücklich empfohlen, den Ansatz von Pierce im Rahmen des Forschungsprojektes bei den Blöcken zu testen. Durch die Ausgabe der Taupunkte beziehungsweise Schwefeltrioxidkonzentration bei Messgeräten kann überprüft werden, ob Pierce ähnlich gute Ergebnisse liefert oder ob dieser nicht für die Säuretaupunktbestimmung geeignet ist.

10. Anhang

10.1 Gaszusammensetzung

Tabelle 32 Gaszusammensetzung - Prozessgase voestalpine Stahl GmbH Linz [41]

Medium/Monat	ReinGG	Kokereigas	Tiegelgas	Mischgas	Erdgas
Heizwert	992,30	4842,19	1900,99	1131,75	10177,11
Brennwert	1012,22	5474,40	1904,54	1162,08	11281,83
Dichte [kg/Nm ³]	1,37	0,39	1,371	1,36	0,75
N ₂ [%]	48,57	2,75	26,02	46,34	0,50
O ₂ [%]	0	0,09	0	0,001	0
CO ₂ [%]	22,61	1,27	19,71	22,26	0,41
CO [%]	25,16	5,76	53,61	26,59	0
CH ₄ [%]	0	22,35	0	0,68	96,00
H ₂ [%]	3,65	65,16	0,65	4,07	0
H ₂ S [%]	0	0,017	0	0,0002	0
NH ₃ [%]	0	0,02	0	0,0003	0
C ₂ H ₄ [%]	0	1,86	0	0,02	0
C ₂ H ₆ [%]	0	0,52	0	0,02	2,58
C ₃ H ₆ [%]	0	0,12	0	0,002	0
C ₃ H ₈ [%]	0	0	0	0,001	0,35
C ₄ H _{10i} [%]	0	0	0	0,0003	0,07
C ₄ H _{10n} [%]	0	0	0	0,0002	0,05
C ₅ H _{12i} [%]	0	0	0	5,5E-05	0,01
C ₅ H _{12n} [%]	0	0	0	4,23E-05	0,01
C ₆ H ₆ [%]	0	0,06	0	0,001	0
C ₁₀ H ₈ [%]	0	0,002	0	2,3E-05	0
CH ₃ SH [%]	0	0,0001	0	1,33E-06	0

10.2 Säuretaupunktberechnungen

10.2.1 Eigener Säuretaupunktansatz

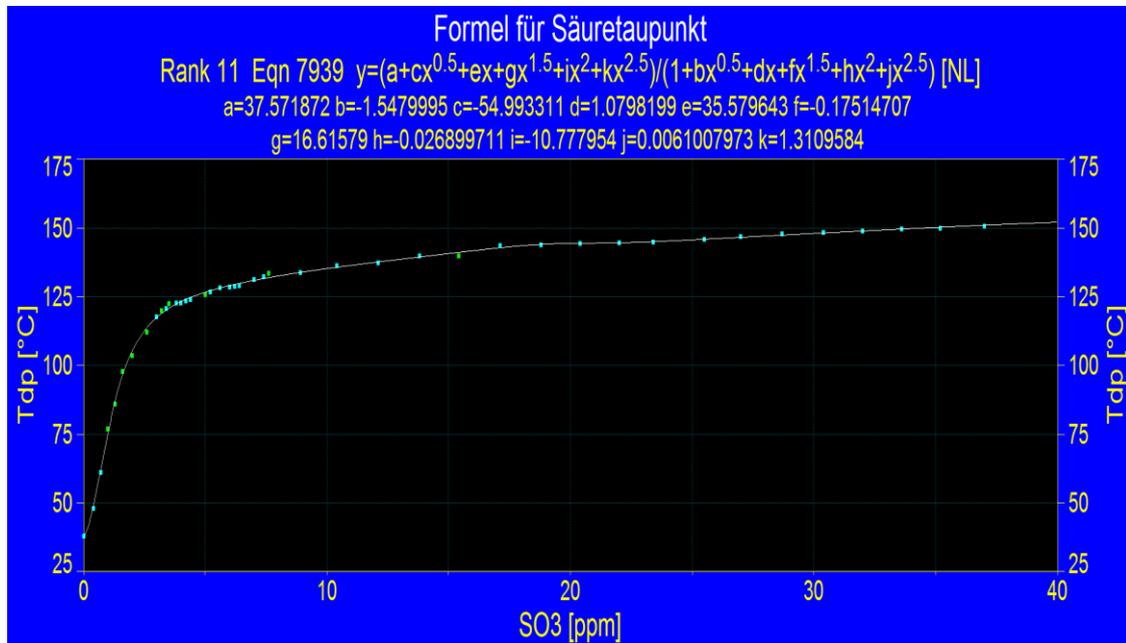


Abbildung 68 Eigener Taupunktansatz inklusive Formelausgabe

Tabelle 33 Parameter des eigenen Taupunktansatzes

Parameterbezeichnung	Wert
a	37,57
b	-1,55
c	-54,99
d	1,08
e	35,58
f	-0,17
g	16,66
h	-0,027
i	-10,78
j	0,006
k	1,31

10.2.2 Empirische Berechnung der untersuchten Formeln

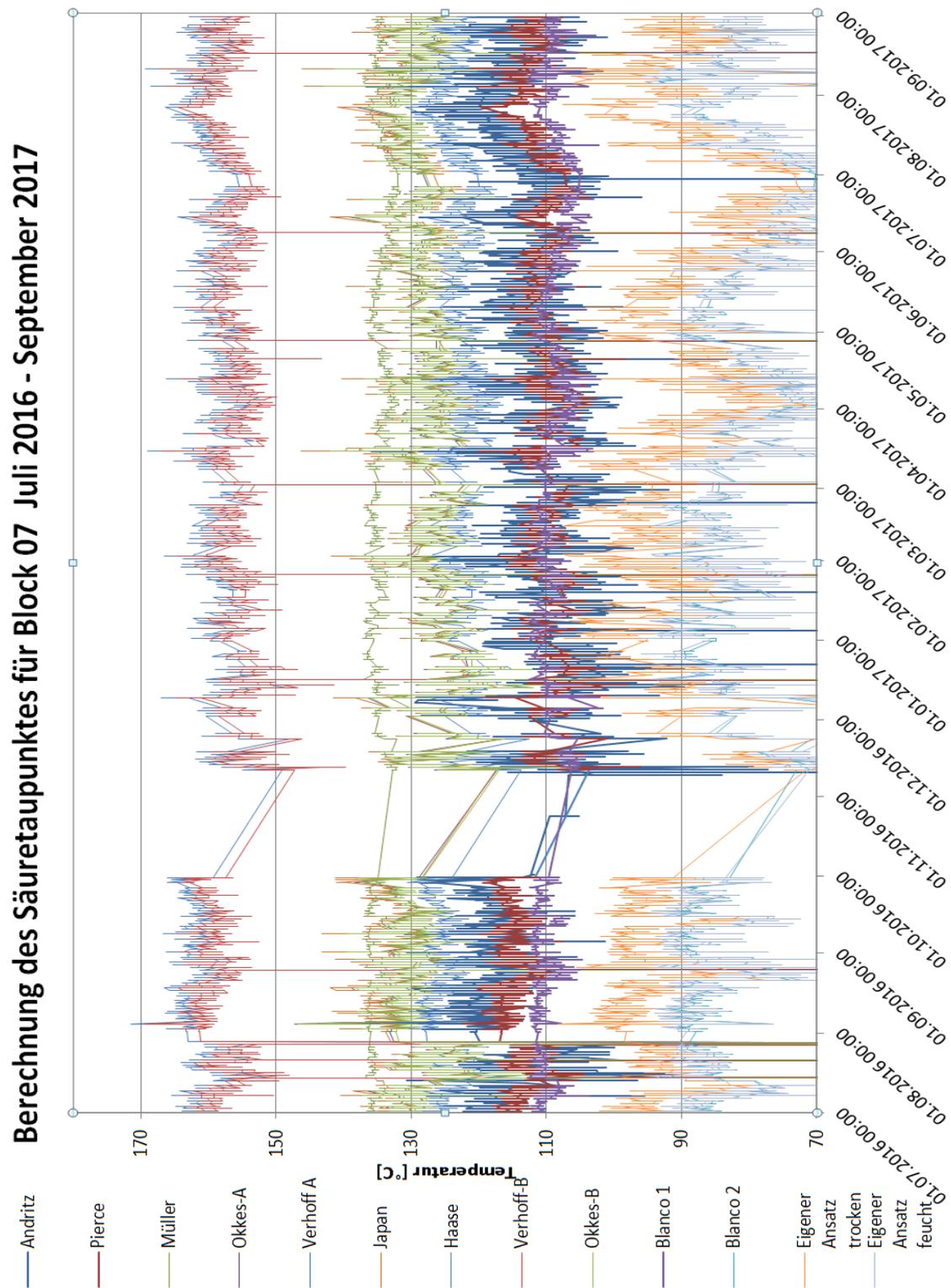


Abbildung 69 Verlauf aller berechneten Säuretaupunktansätze

10.3 Heizflächen der verschiedenen Blöcke für Kinetik

Die Heizflächengrößen wurden aus den jeweiligen Betriebshandbüchern der Blöcke und aus den technischen Datenblättern der Luftvorwärmer entnommen.

Block 03

Tabelle 34 Heizflächen - Block 03

Heizfläche	Größe [m²]
Membranwände	530
Verdampferbündel	1370
Überhitzer	880
Economiser	4820
LJ-LUVO	3700
Summe	11350

Block 04 und Block 05

Tabelle 35 Heizflächen - Block 04 und Block 05

Heizfläche	Größe [m²]
ECO 1 + 2	4743
Verdampfer	1335
Überhitzer gesamt	795
LJ-LUVO	3300
Summe	10173

Block 07

Tabelle 36 Heizflächen - Block 07

Heizfläche	Größe [m²]
ECO	12588
Überhitzer und Zwischenüberhitzer	8229
Wärmeverschubsystem	10034
LJ-LUVO	11100
Summe	41951

10.4 HeuristicLab Ergebnisse und Formeln

10.4.1 Ansätze von HeuristicLab

Ansatz für O₂-Feucht

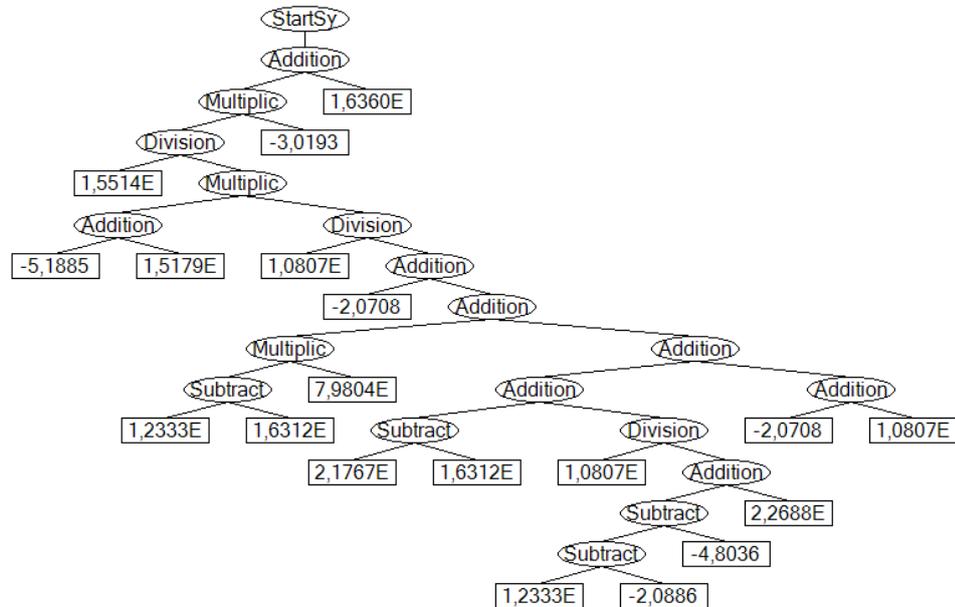
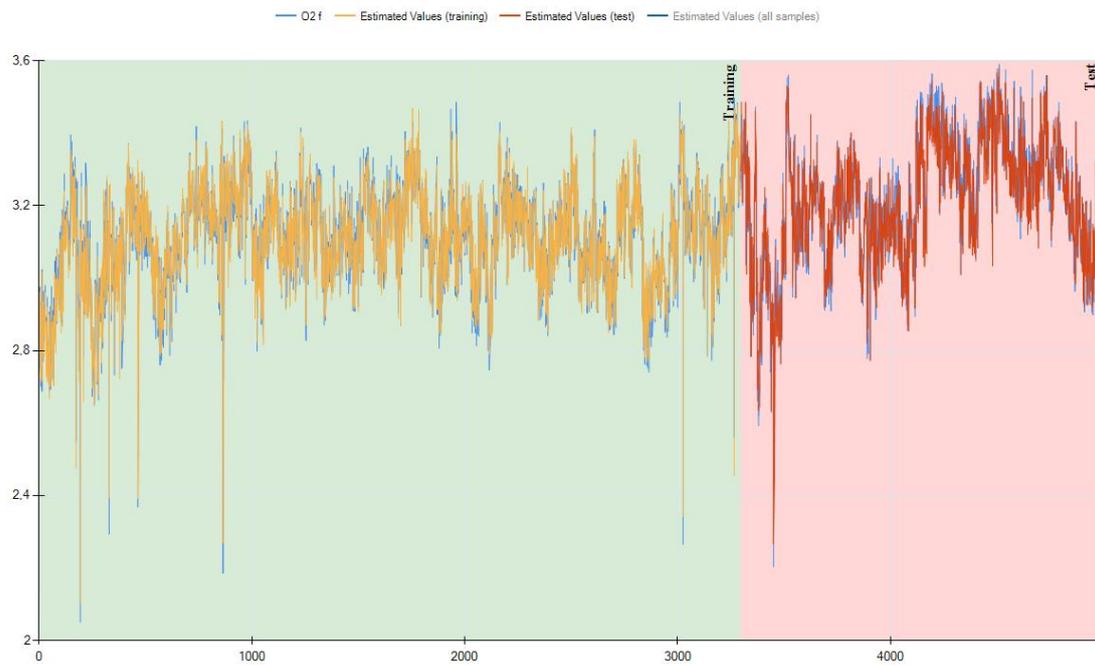


Abbildung 70 Berechnungsvorgang O₂-Feucht-Ansatz

$$=(1.551 * \$A1 / ((-0.5188 * \$D1 + 15.179) * 1.081 * \$C1 / ((-0.207 * \$B1 + ((1.233 * \$E1 - 1.631 * \$D1) * 0.798 * \$A1 + (((0.022 * \$B1 - 1.631 * \$D1) + 1.081 * \$C1 / (((1.233 * \$E1 - 20.886) - 4.804) + 2.269)))) + (-0.207 * \$B1 + 1.081 * \$C1)))))) * -301.933 + 0.016)$$

Tabelle 37 Input Werte O₂-Feucht-Ansatz

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	O ₂ Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,324
B	Durchfluß Koksgas	07HHH00FF910	0,138
C	Durchfluß Gichtgas	07HHJ00FF910	0,085
D	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,211
E	KW - KG-Temperatur	GASKW_0020T	0,065

Abbildung 71 Genauigkeitsanalyse O₂-Feucht-AnsatzTabelle 38 Fehlerquote O₂-Feucht-Ansatz

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,970
Pearson's R ² (test)	0,983

Ansatz für Andritz – Jahreswert 2017

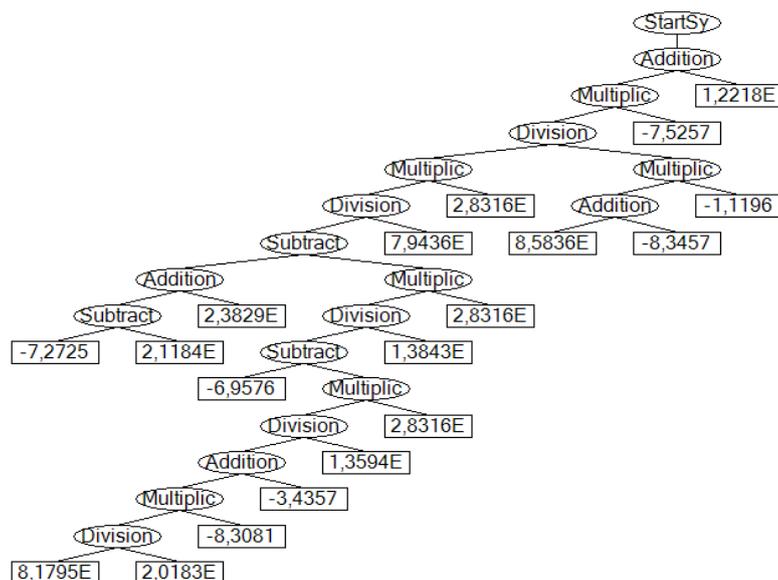


Abbildung 72 Berechnungsvorgang Andritz - Jahresansatz

$$\begin{aligned}
 &= ((((-0.727 * \$A1 - 2.118 * \$B1) + 2.383 * \$C1) - (-0.696 * \$A1 - (0.818 * \$G1 / (2.0183 * \$D1)) * \\
 &8.308 + \\
 &3.436) / (1.359 * \$E1) * 2.831 * \$F1) / (1.384 * \$E1) * 2.831 * \$F1) / (0.794 * \$B1) * 2.832 * \$F1 / ((0. \\
 &858 * \$D1 + -8.346) * -1.120 * \$A1) * -0.0007 + 122.1806)
 \end{aligned}$$

Tabelle 39 Input Werte Andritz - Jahresansatz

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	-
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	-
C	Temperatur Rauchgas LJ-Luvo Austritt MW	07HNA30FT910	-
D	Temperatur Frischluft Dampflluvo Austritt MW	07HLA50FT910	-
E	Durchfluß Frischluft	07HHL00FF910	-
F	F Brennstoffe/Rauchgas	07HNA00FF910	-
G	Druck Umgebung	07HNE10CP001	-

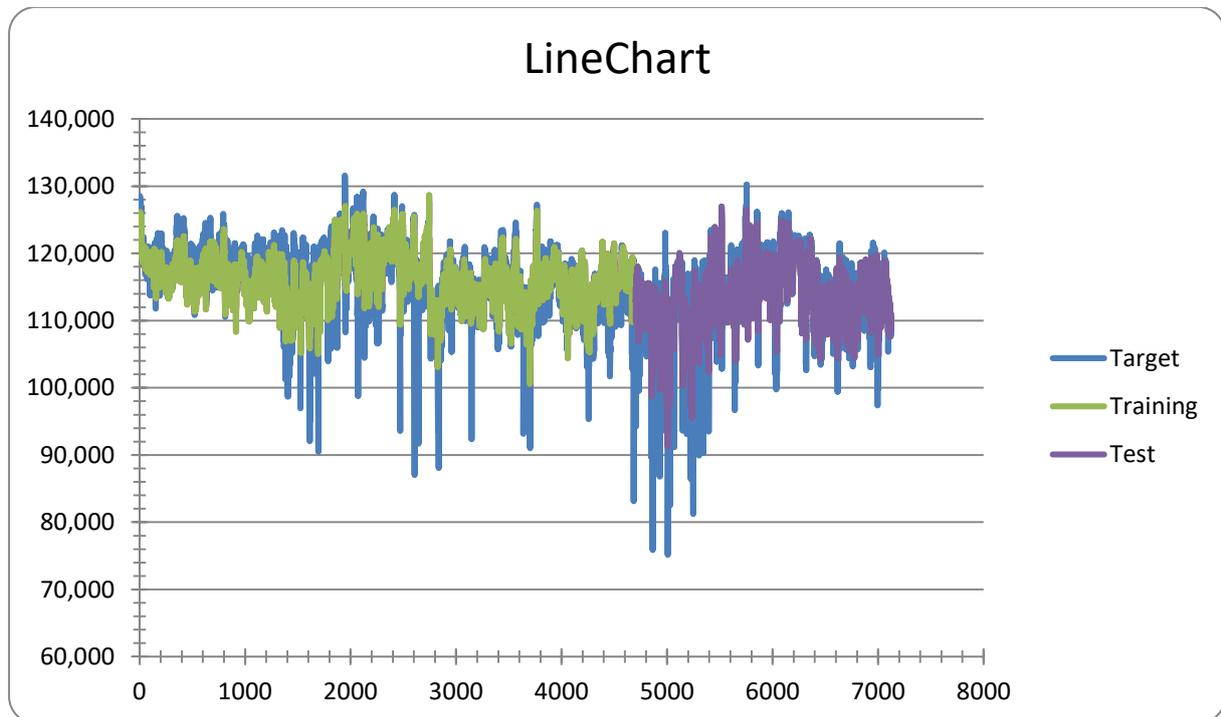


Abbildung 73 Genauigkeitsanalyse Andritz - Jahresansatz

Tabelle 40 Fehlerquote Andritz - Jahresansatz

Fehlerquote	
Pearson's R^2 (training)	0,641
Pearson's R^2 (test)	0,682

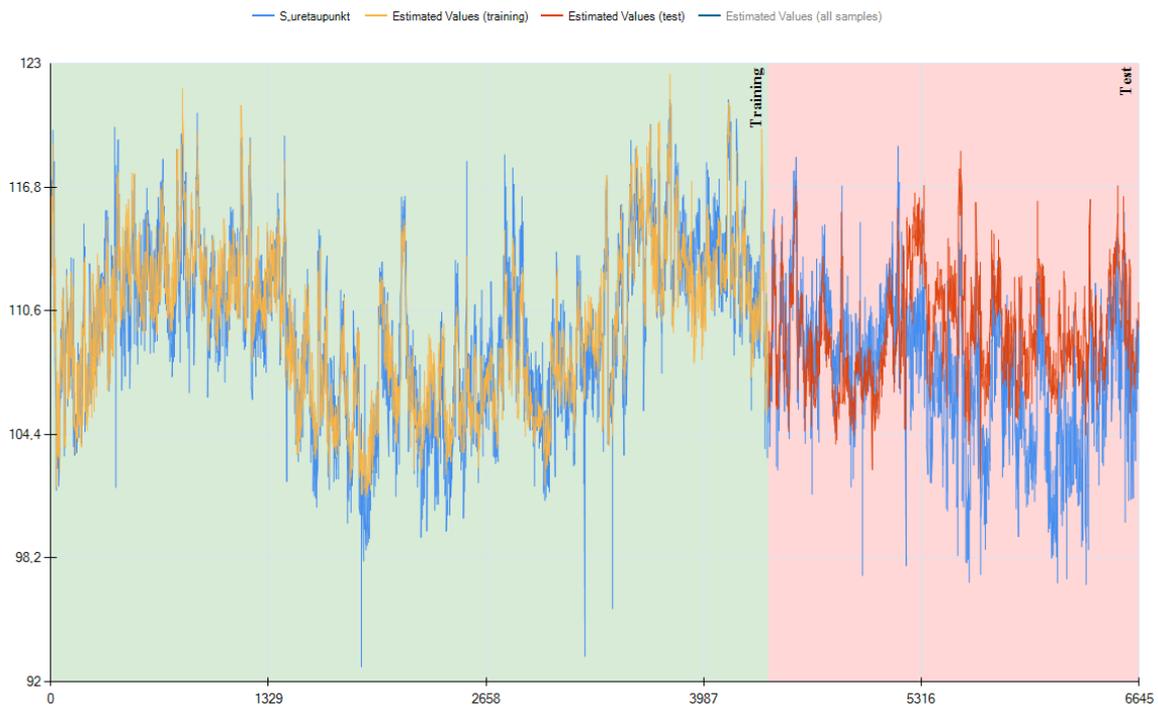


Abbildung 75 Genauigkeitsanalyse Andritz - Juni 1.

Tabelle 42 Fehlerquote Andritz - Juni 1.

Fehlerquote	
Pearson's R^2 (training)	0,826
Pearson's R^2 (test)	0,317

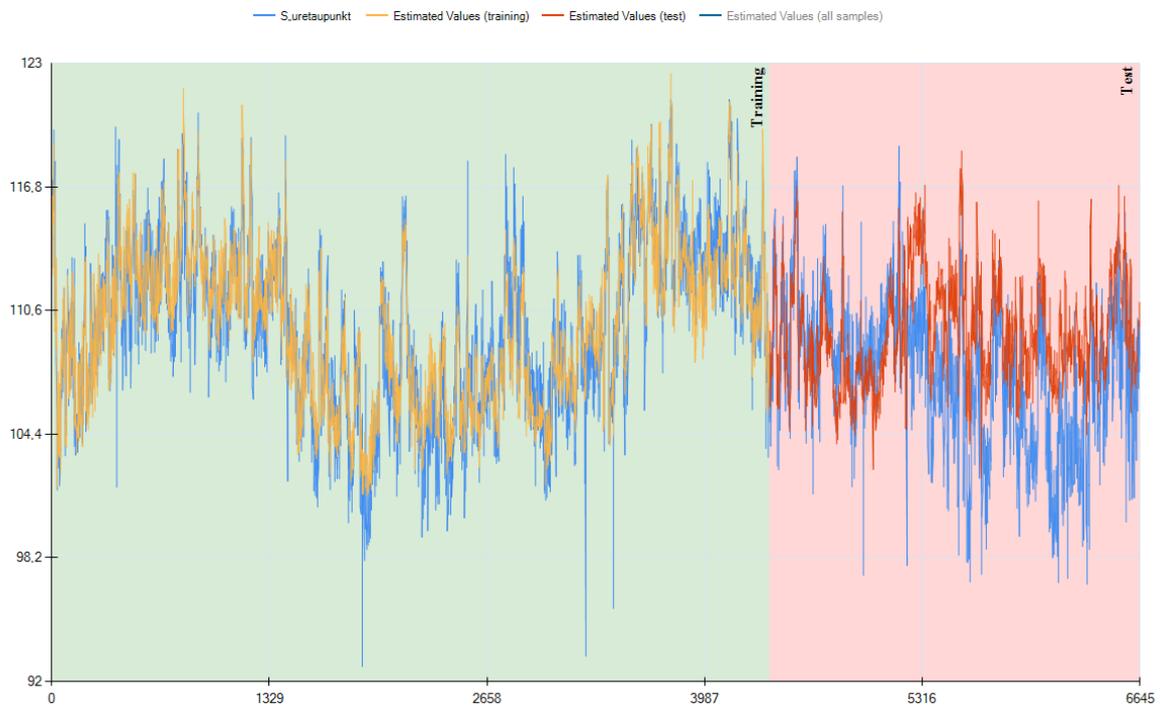


Abbildung 77 Genauigkeitsanalyse Andritz - Juni 2.

Tabelle 44 Fehlerquote Andritz - Juni 2.

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,826
Pearson's R ² (test)	0,317

Ansatz für Andritz – September 2017 – 1.Versuch

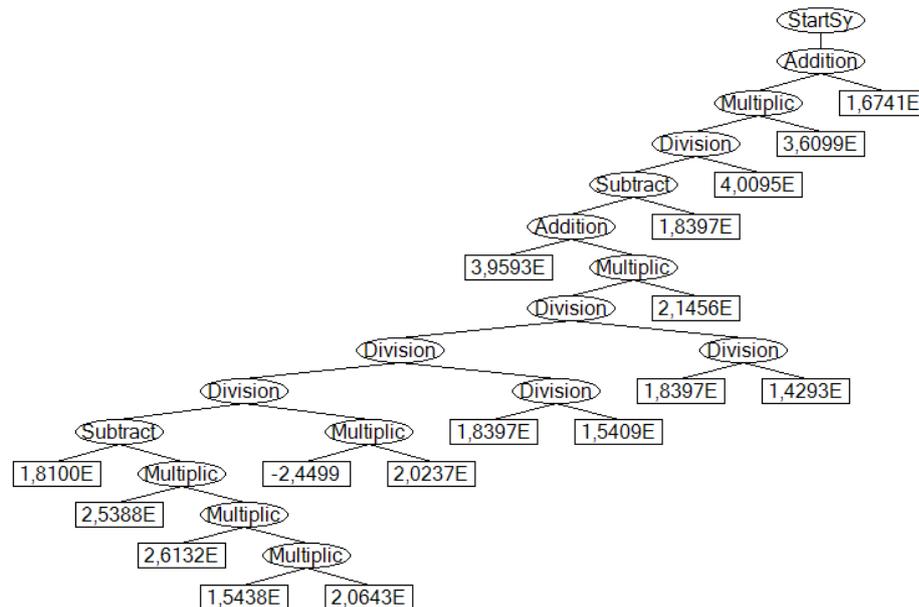


Abbildung 78 Berechnungsvorgang Andritz - September 1.

$$=(((0.396*\$B1+(1.81*\$E1-0.254*\$A1*2.613*1.544*\$A1*0.206*\$C1))/(-0.245*0.202*\$D1))/(1.839*\$F1/(15.409))/(1.84*\$F1/(14.292))*2.146*\$F1)-1.839*\$F1)/(0.401*\$F1)*3609.945+16740.707)$$

Tabelle 45 Input Werte Andritz - September 1.

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002
B	Temperatur Rauchgas LJ-Luvo Austritt MW	07HNA30FT910
C	Temperatur Frischluft Dampfluvo Austritt MW	07HLA50FT910
D	Durchfluß Frischluft	07HHL00FF910
E	F Brennstoffe/Rauchgas	07HNA00FF910
F	Druck Umgebung	07HNE10CP001

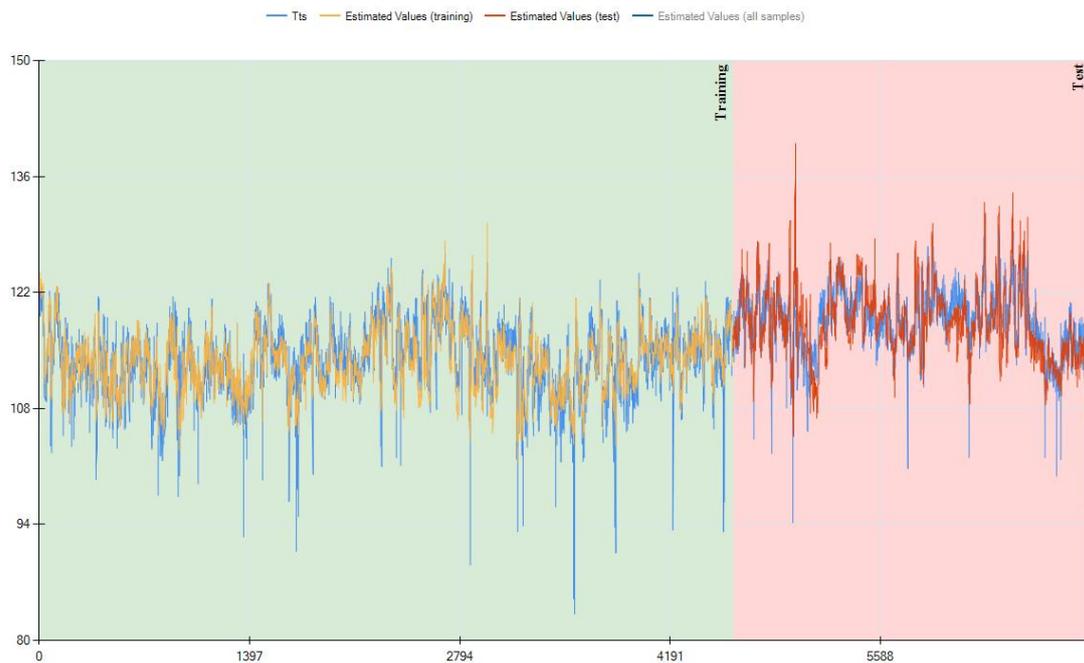


Abbildung 79 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 1.

Tabelle 46 Fehlerquote Andritz - September 1.

Fehlerquote	
Pearson's R^2 (training)	0,701
Pearson's R^2 (test)	0,709

Ansatz für Andritz – September 2017 – 2. Versuch

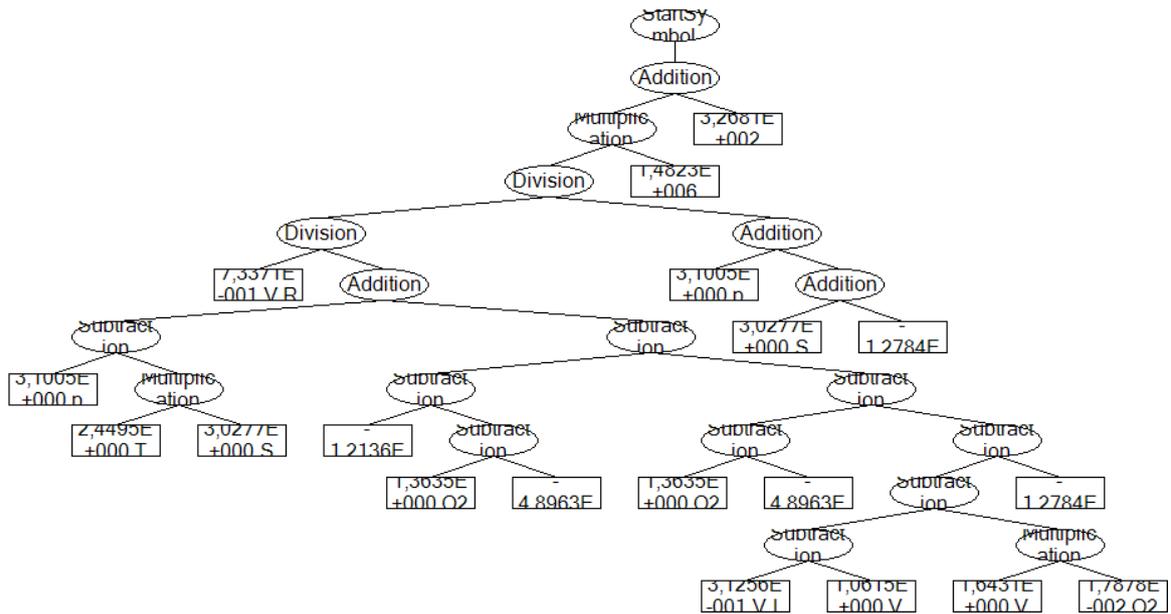


Abbildung 80 Berechnungsvorgang Andritz - September 2.

$$\begin{aligned}
 &= (0.734 * \$E1 / (((3.10 * \$F1 - 2.45 * \$C1 * 3.028 * \$A1) + ((-0.121 * \$D1 - (1.363 * \$B1 - \\
 &0.489 * \$E1)) - ((1.363 * \$B1 - 0.489 * \$E1) - (((0.313 * \$D1 - 1.062 * \$D1) - \\
 &1.643 * \$D1 * 0.018 * \$B1) - 1.278 * \$A1)))))) / ((3.10 * \$F1 + (3.028 * \$A1 + \\
 &1.278 * \$A1))) * 1482335.270 + 326.808)
 \end{aligned}$$

Tabelle 47 Input Werte Andritz - September 2.

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,186
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,076
C	Temperatur Frischluft Dampfhuvo Austritt MW	07HLA50FT910	0,094
D	Durchfluß Frischluft	07HHL00FF910	0,206
E	F Brennstoffe/Rauchgas	07HNA00FF910	0,2
F	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,131

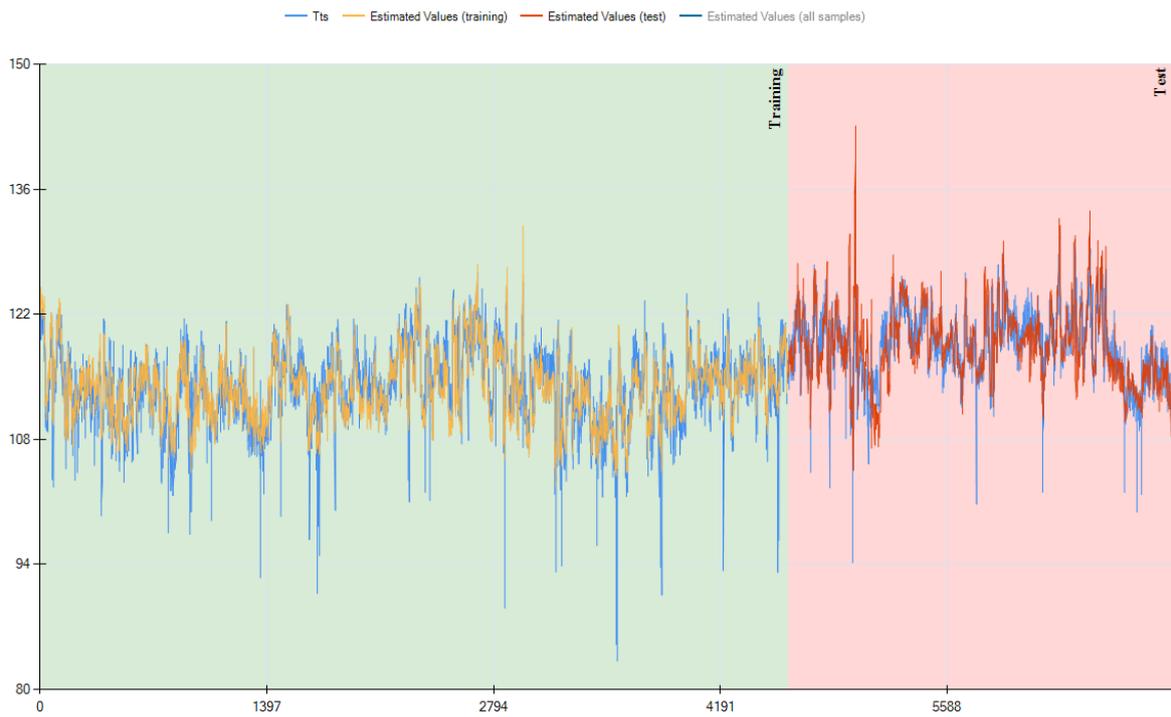


Abbildung 81 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 2.

Tabelle 48 Fehlerquote Andritz - September 2.

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,702
Pearson's R ² (test)	0,725

Ansatz für Andritz – September 2017 – 3. Versuch

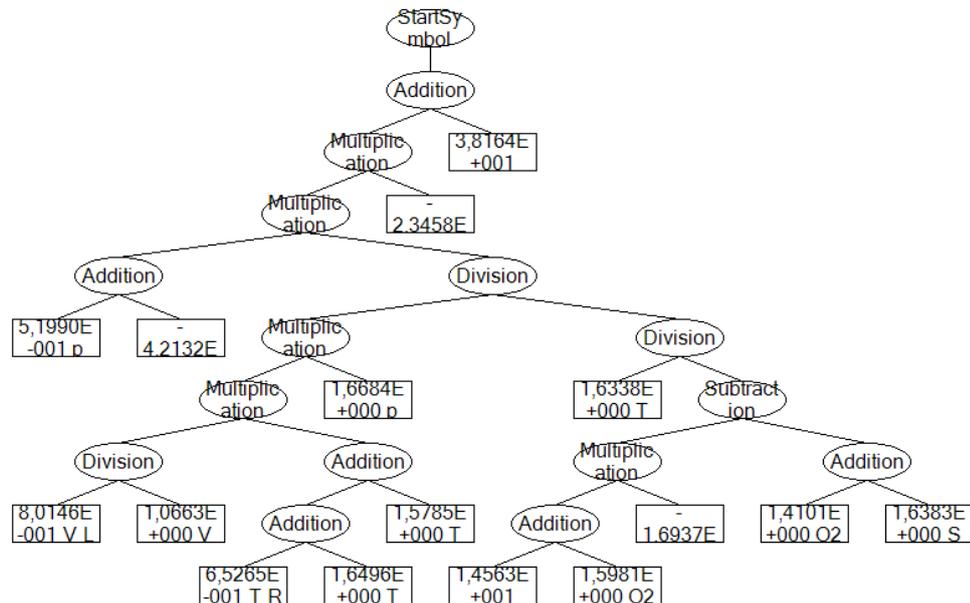


Abbildung 82 Berechnungsvorgang Andritz - September 3.

$$= ((0.520 * \$G1 + 4.213) * 0.801 * \$E1 / (1.066 * \$F1) * ((0.653 * \$C1 + 1.650 * \$C1) + 1.578 * \$D1) * 1.670 * \$G1 / (1.634 * \$C1 / (((14.563 + 1.598 * \$B1) * -16.937 - (1.410 * \$B1 + 1.638 * \$A1)))) * -2.3E-07 + 38.164)$$

Tabelle 49 Input Werte Andritz - September 3.

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,189
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,072
C	Temperatur Rauchgas LJ-Luvo Austritt MW	07HNA30FT910	0,093
D	Temperatur Frischluft Dampflluvo Austritt MW	07HLA50FT910	0,109
E	Durchfluß Frischluft	07HHL00FF910	0,184
F	F Brennstoffe/Rauchgas	07HNA00FF910	0,186
G	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,167

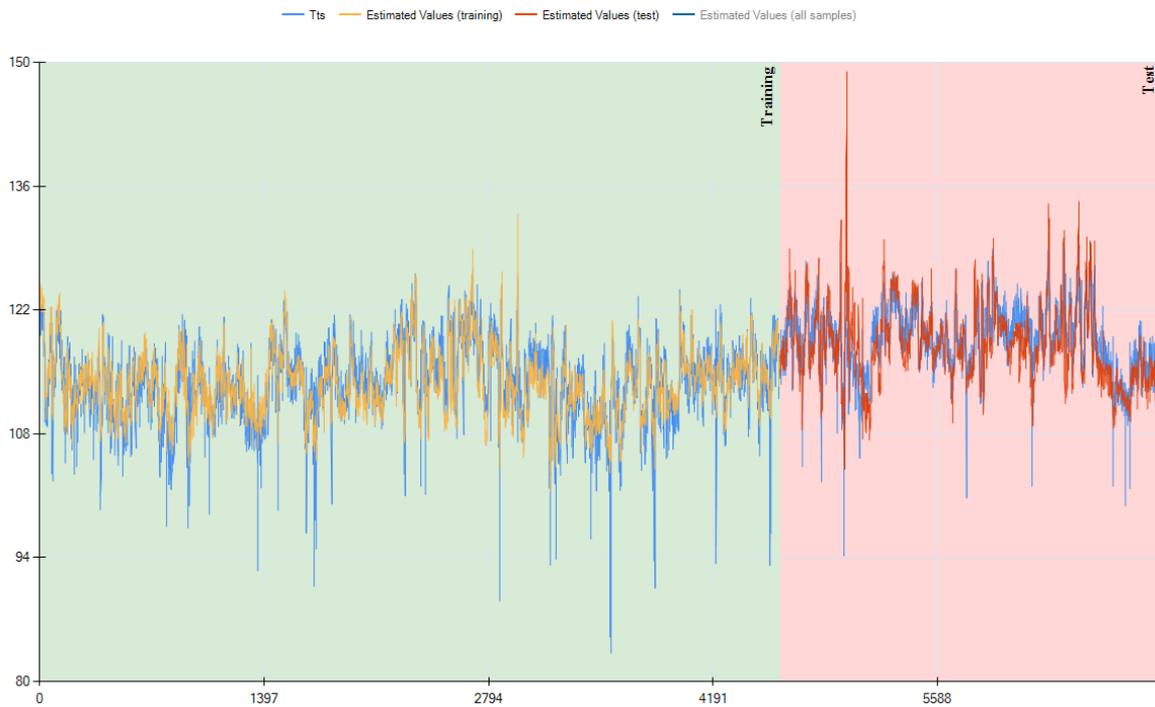


Abbildung 83 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 3.

Tabelle 50 Fehlerquote Andritz - September 3.

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,697
Pearson's R ² (test)	0,701

Ansatz für Pierce – Jahreswert 2017

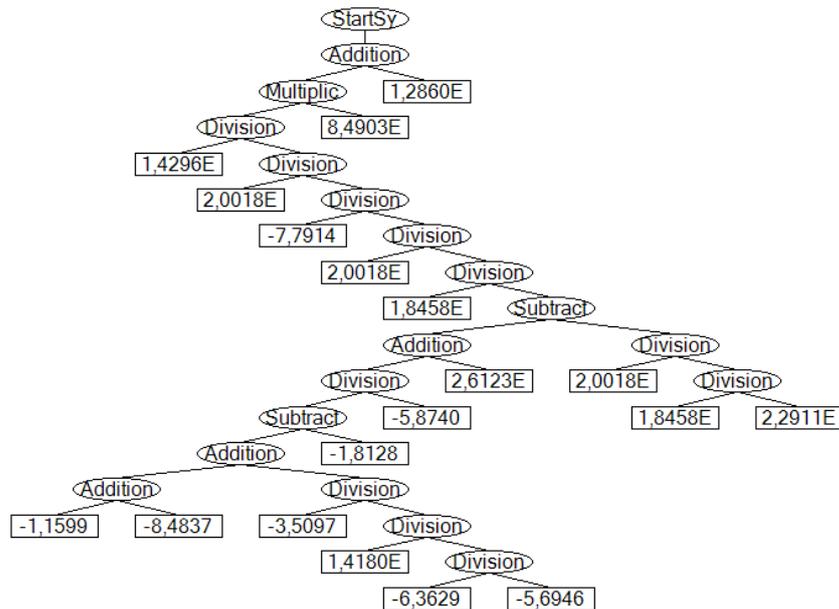


Abbildung 84 Berechnungsvorgang Pierce - Jahresansatz

$$= (14.296 / (2.002 * \$C1 / (-0.779 * \$C1 / (2.002 * \$C1 / (1.846 * \$B1 / (((((-1.160 * \$C1 + 8.484) + -0.351 * \$D1 / (1.418 * \$B1 / (-6.363 / (-0.569 * \$A1)))))) - 1.813 * \$B1) / (-5.874) + 2.612 * \$A1) - 2.002 * \$C1 / (1.846 * \$B1 / (2.291 * \$A1)))))) * 84.903 + 128.597$$

Tabelle 51 Input Werte Pierce - Jahresansatz

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,208
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,269
C	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt feucht	07HNA10CQ001	0,292
D	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,113



Abbildung 85 Genauigkeitsanalyse Pierce - Jahresansatz

Tabelle 52 Fehlerquote Pierce - Jahresansatz

Fehlerquote	
Pearson's R^2 (training)	0,993
Pearson's R^2 (test)	0,992

Ansatz für Pierce – Jänner 2017

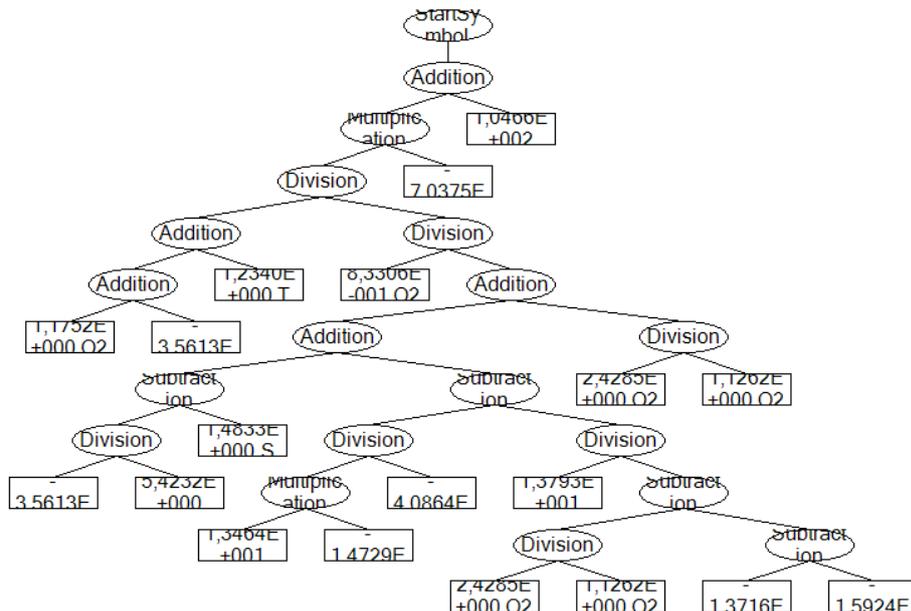


Abbildung 86 Berechnungsvorgang Pierce - Jänner

$$=(((1.175 * C1 + -0.356 * A1) + 1.234 * D1) / (0.833 * C1 / ((((-0.356 * A1 / (5.423) - 1.483 * A1) + (13.464 * -0.147 * B1 / (-0.408 * E1) - 13.793 / ((2.428 * C1 / (1.126 * B1) - (-13.716 - 15.924)))))) + 2.428 * C1 / (1.126 * B1)))) * -0.0007 + 104.665)$$

Tabelle 53 Input Werte Pierce - Jänner

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,228
B	O2 Rauchgas Economi-	07HNA10CQ004	0,234
C	O2 Rauchgas Economi- ser 2 Eintritt feucht	07HNA10CQ001	0,265
D	Temperatur Rauchgas LJ-Luvo Austritt MW	07HNA30FT910	0,117
E	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,157

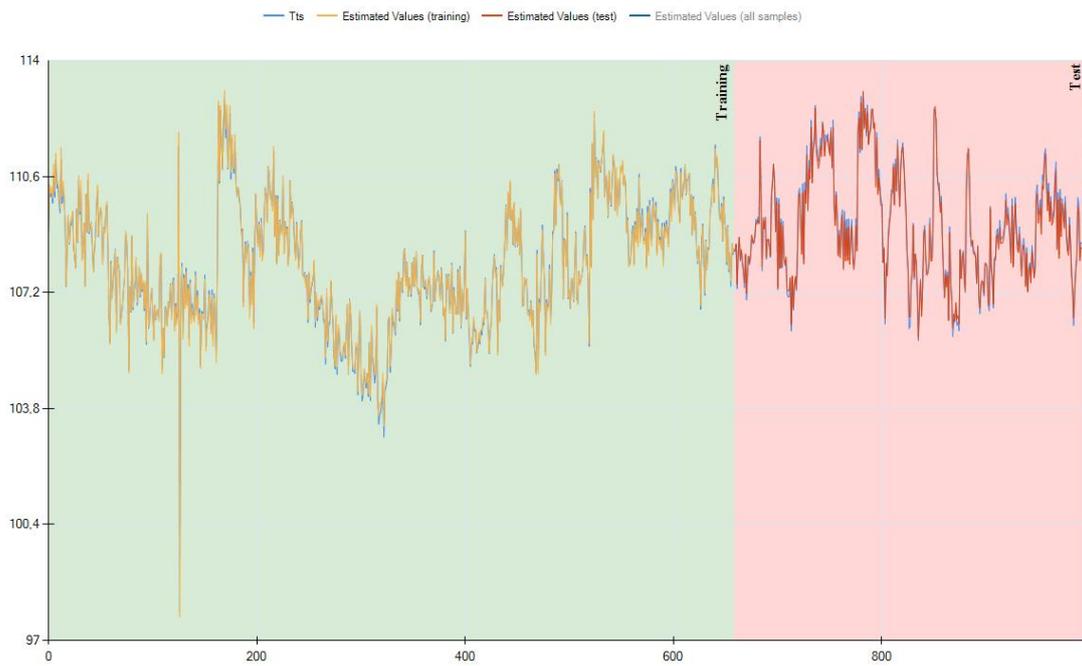


Abbildung 87 Genauigkeitsanalyse Pierce - Jänner

Tabelle 54 Fehlerquote Pierce - Jänner

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,997
Pearson's R ² (test)	0,996

Ansatz für Pierce – März 2017

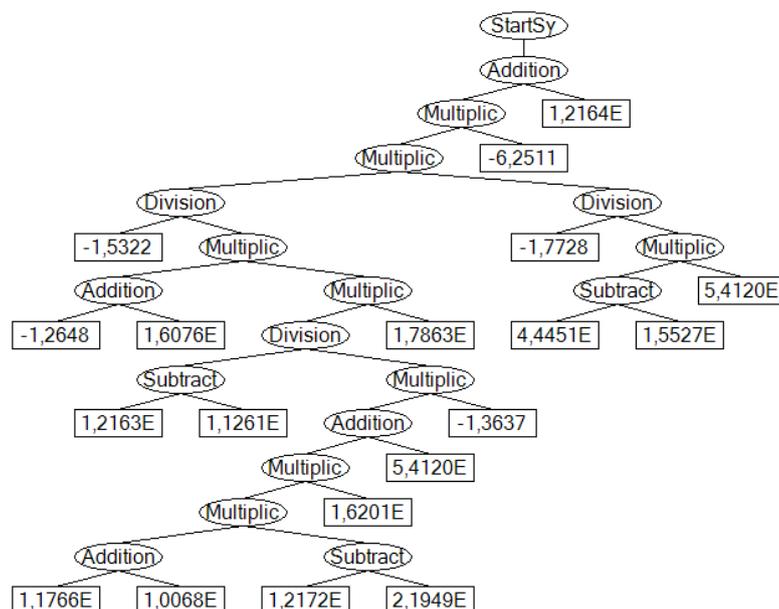


Abbildung 88 Berechnungsvorgang Pierce - März

$$\begin{aligned}
 &= (-15.322 / ((-12.648 + 1.608 * \$D1) * (1.216 * \$B1 - \\
 &1.126 * \$C1)) / (((1.177 * \$D1 + 10.068) * (1.217 * \$B1 - 2.195 * \$C1) * 1.620 + 0.541 * \$D1) * \\
 &13.637) * 1.786 * \$E1) * -17.728 / ((0.445 * \$A1 - 1.553 * \$B1) * 0.541 * \$D1) * \\
 &6251.085 + 121.643)
 \end{aligned}$$

Tabelle 55 Input Werte Pierce - März

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,206
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,267
C	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt feucht	07HNA10CQ001	0,31
D	Temperatur Rauchgas LJ-Luvo Austritt MW	07HNA30FT910	0,117
E	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,101

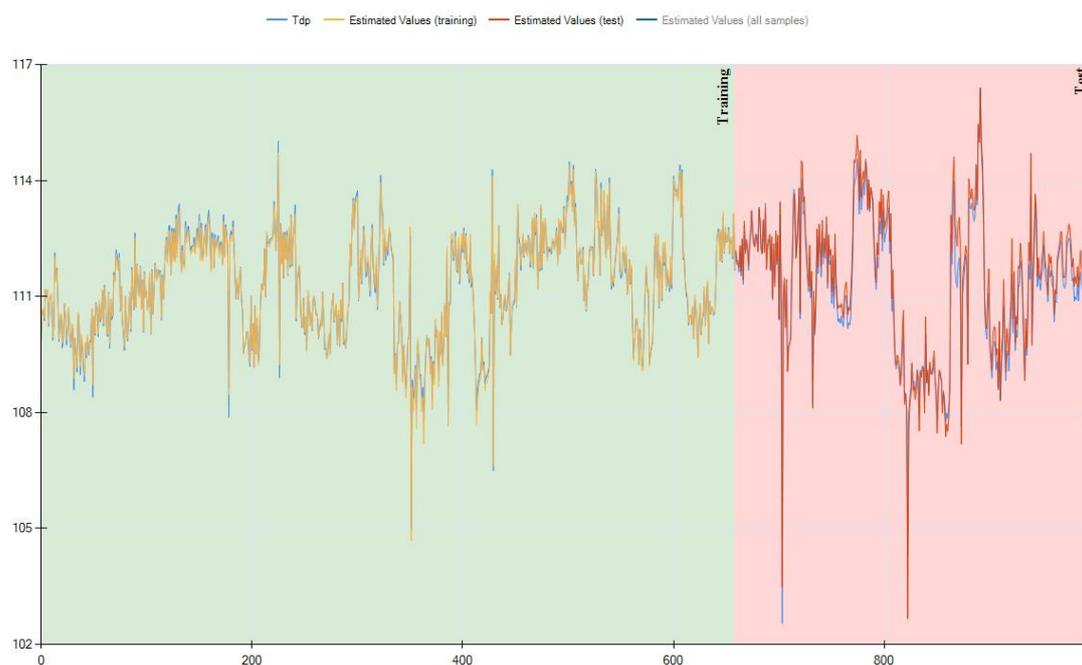


Abbildung 89 Genauigkeitsanalyse Pierce - März

Tabelle 56 Fehlerquote Pierce - März

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,994
Pearson's R ² (test)	0,980

Ansatz für Pierce – Mai 2017

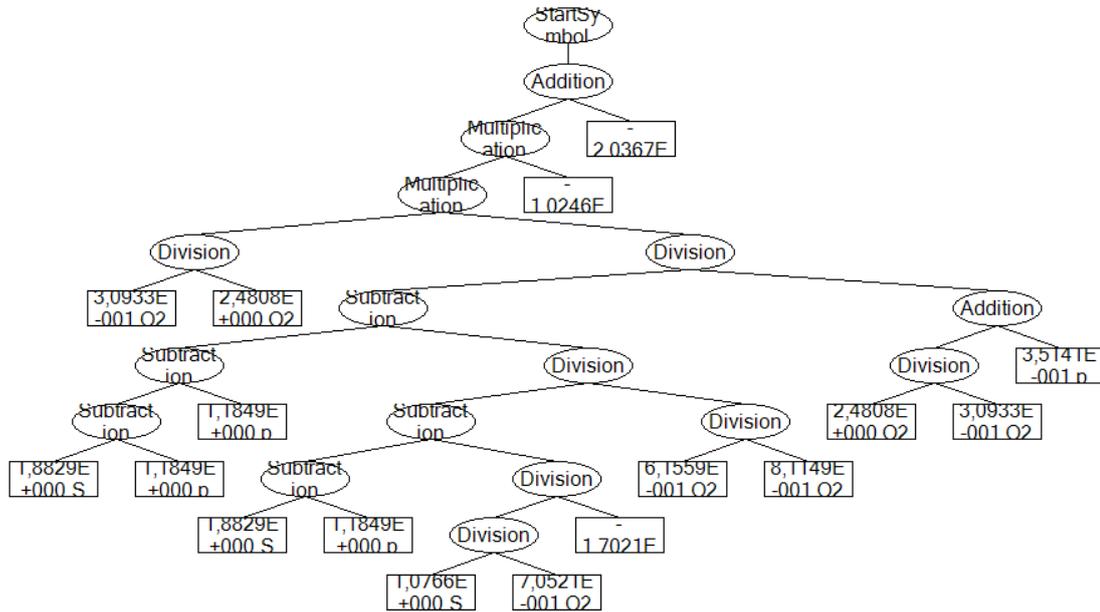


Abbildung 90 Berechnungsvorgang Pierce - Mai

$$\begin{aligned}
 &= (0.309 * \$C1 / (2.481 * \$B1)) * (((1.883 * \$A1 - 1.185 * \$D1) - 1.185 * \$D1) - ((1.883 * \$A1 - \\
 &1.185 * \$D1) - 1.077 * \$A1 / (0.705 * \$C1)) / (- \\
 &17.021)) / (0.616 * \$B1 / (0.811 * \$C1))) / ((2.481 * \$B1 / (0.309 * \$C1) + 0.351 * \$D1)) * - \\
 &1024.603 + -203.668)
 \end{aligned}$$

Tabelle 57 Input Werte Pierce - Mai

Bezeichnung - HeuristicLab	Parameterbezeichnung	KKS-Nummer	Variablenrelevanz
A	SO2 Rauchgas Kamin	07HNE10CQ002	0,231
B	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt trocken	07HNA10CQ004	0,248
C	O2 Rauchgas Economiser 2 Eintritt feucht	07HNA10CQ001	0,27
D	Druck Umgebung	07HNE10CP001	0,151



Abbildung 91 Genauigkeitsanalyse Pierce - Mai

Tabelle 58 Fehlerquote Pierce - Mai

Fehlerquote	
Pearson's R ² (training)	0,988
Pearson's R ² (test)	0,897

10.4.2 Vergleich Taupunkte Block 03, Leitsystem und Block 01

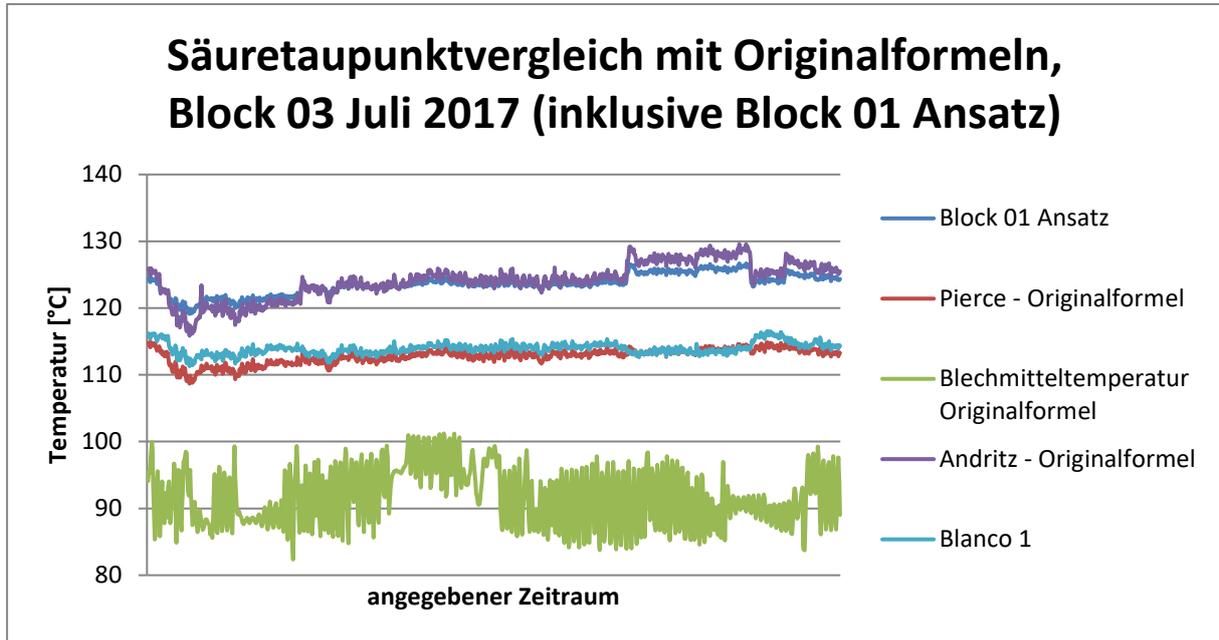


Abbildung 92 Säuretaupunktvergleich mit Block 01 Ansatz

SEL-R: K=1 ⇒ OUT = 1NO
 K=0 ⇒ OUT = 1W1

SIMATIC Block03\KESSEL\LRG0_Luft_Rauchgas\MES\03HSA50FT901\TaupunktTemp\03HSA50FT901 19.03.2018 13:32:31

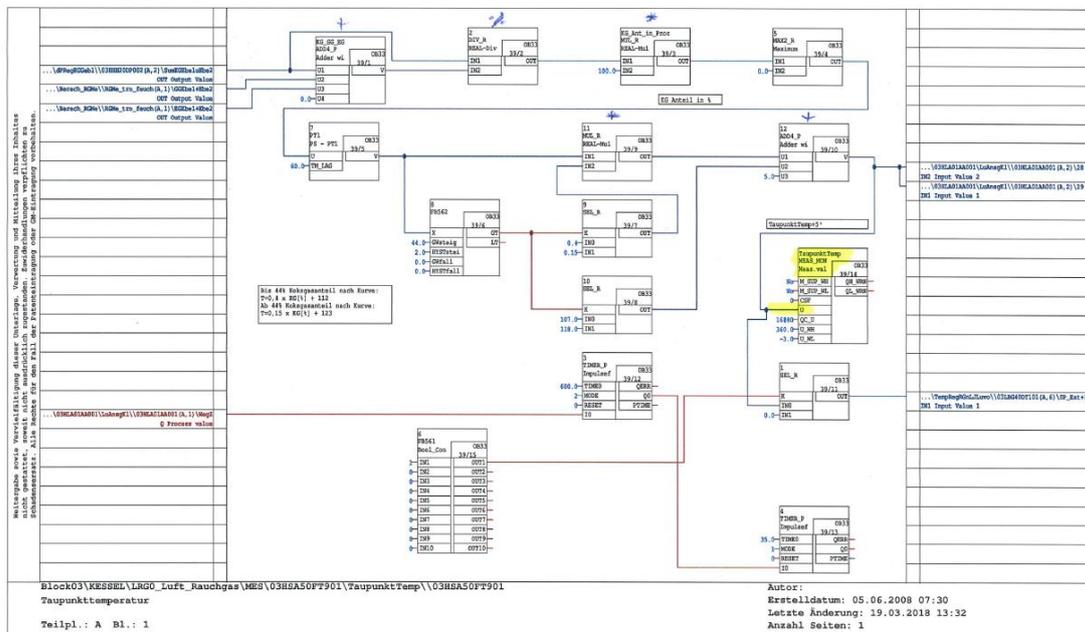


Abbildung 93 Integrierte Taupunktberechnung Block 03

10.5 LUVO-Berechnungen

10.5.1 Drehzahlen der LUVOs

Tabelle 59 Drehzahlvergleich aller Blöcke

	LUVO-Drehzahl [U/min]
Block 03	1,3
Block 04	1,5
Block 05	1,5
Block 07	1,7

10.5.2 Korrosionswinkel nach Blanco und Pena

Block 03

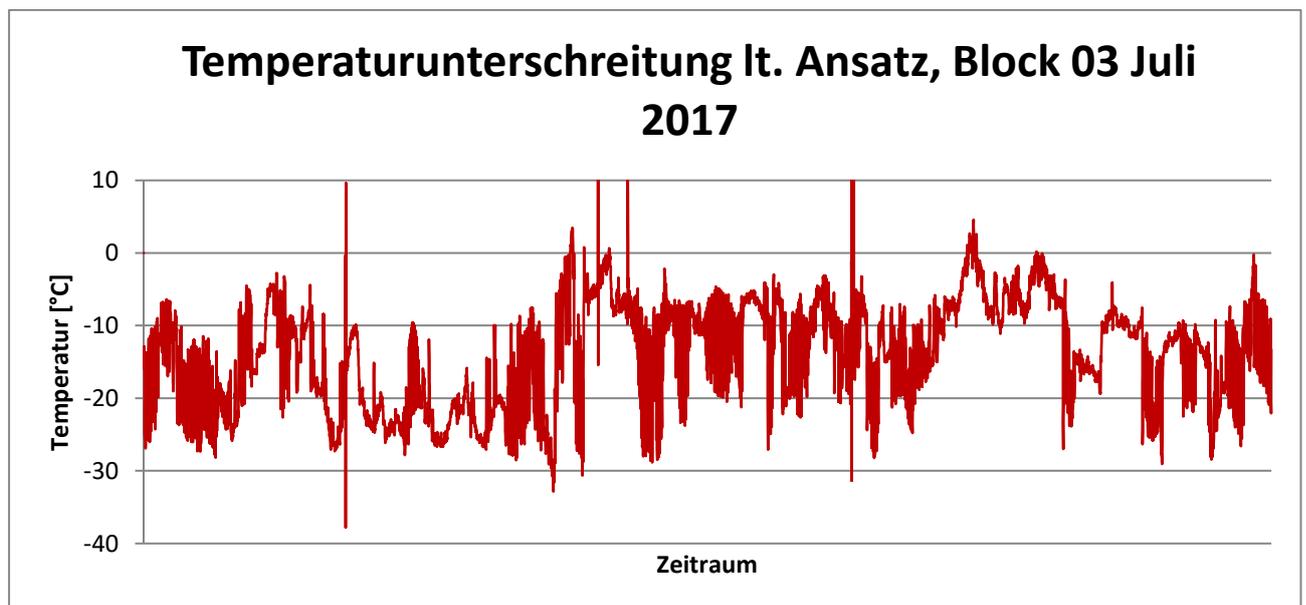


Abbildung 94 Temperaturniveau - Block 03

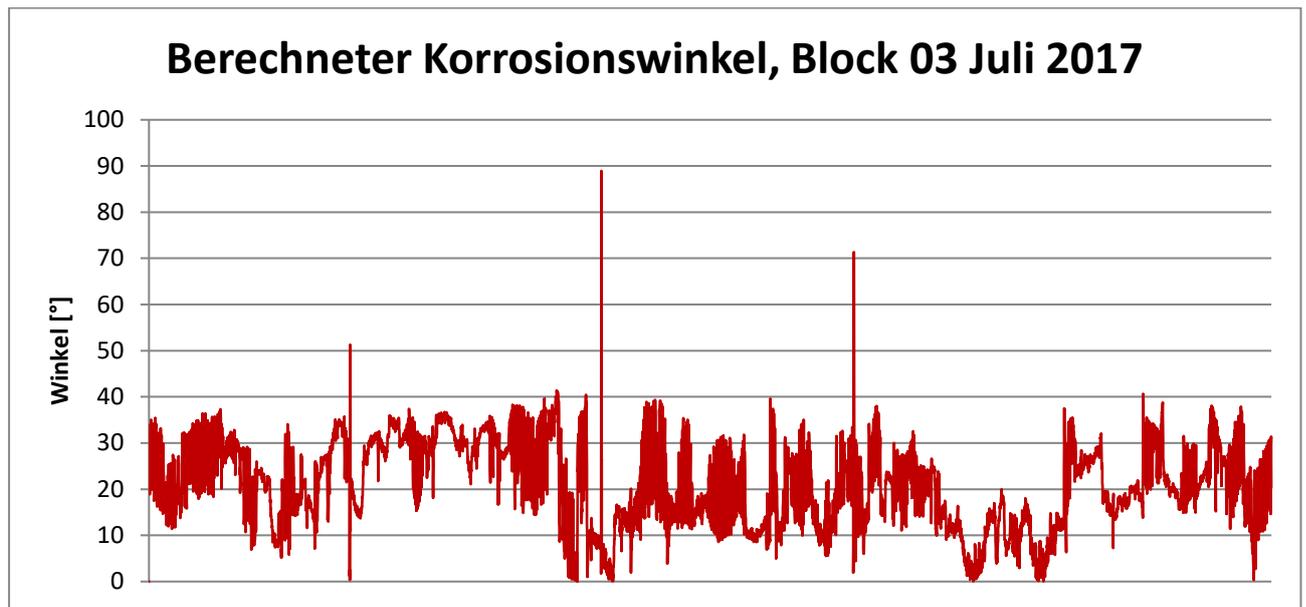


Abbildung 95 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 03

Tabelle 60 Gemittelte Werte - Blanco - Block 03

Mittlerer Winkel	20,88	[°]
Mittlerer Temperaturunterschied	-13,85	[°C]

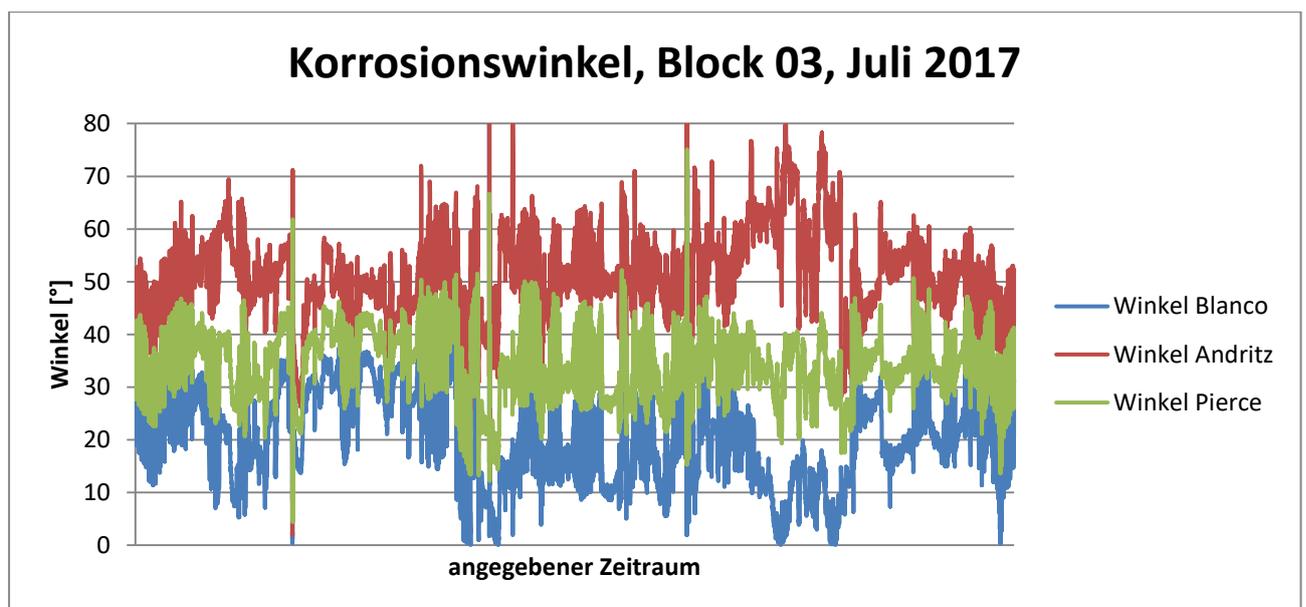


Abbildung 96 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 03

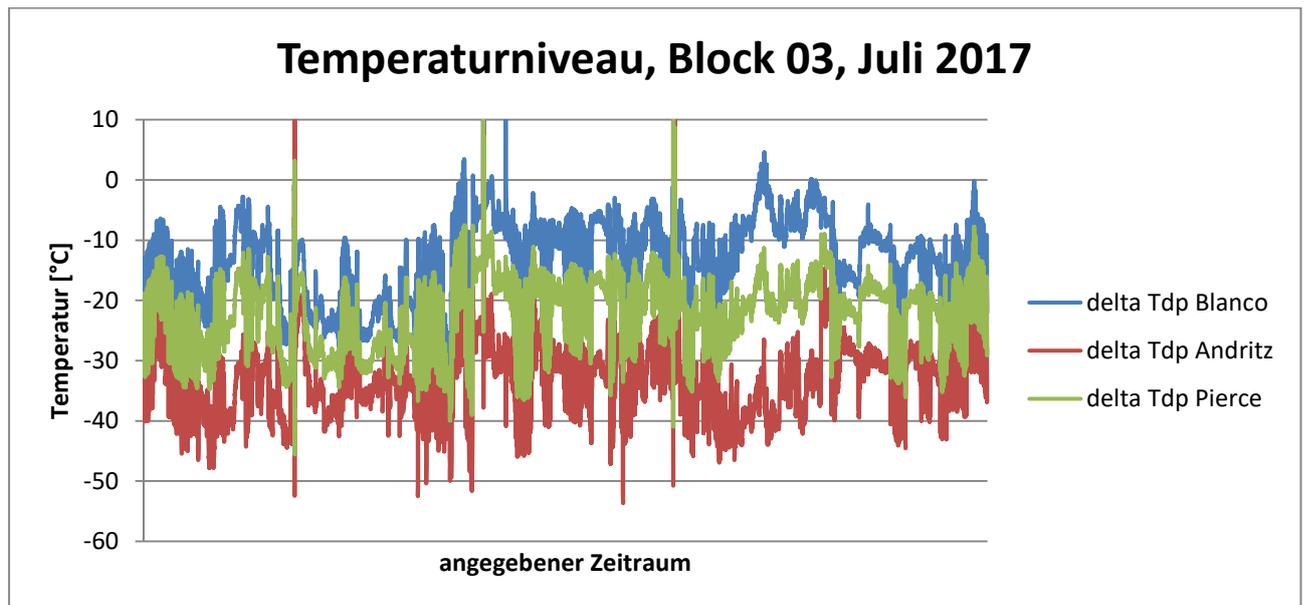


Abbildung 97 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 03

Tabelle 61 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 03

Bezeichnung	Winkel [°]	Temperaturbereich [°C]
Blanco	20,88	-13,85
Andritz	50,99	-32,80
Pierce	34,20	-22,24

Block 04

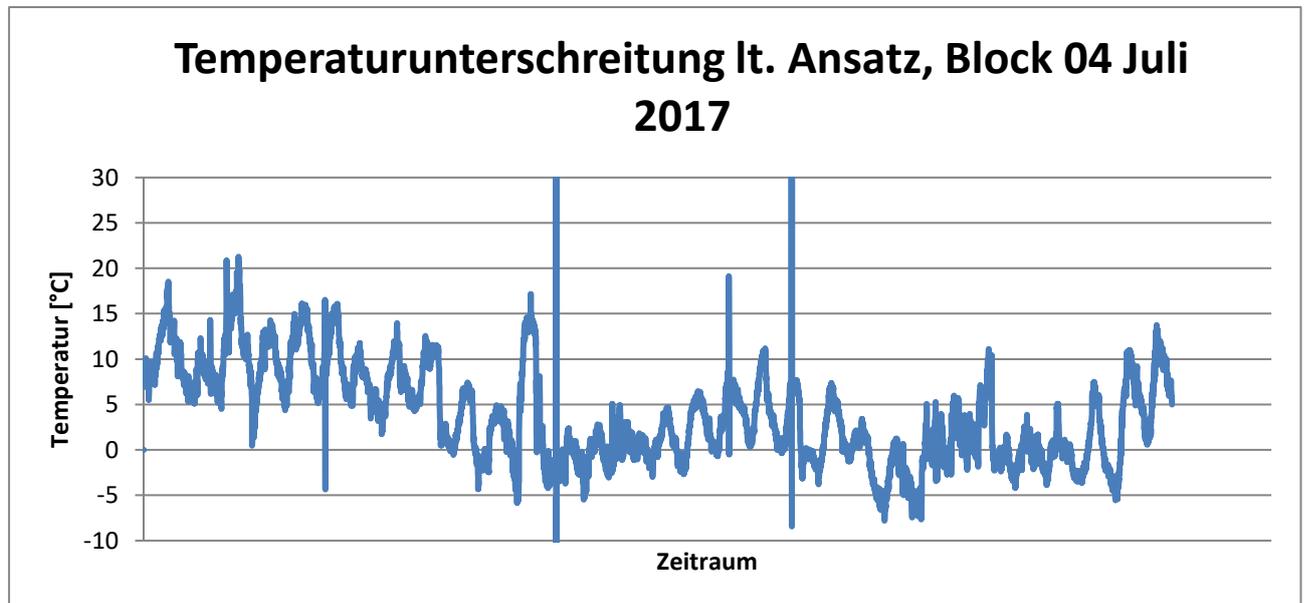


Abbildung 98 Temperaturniveau - Block 04

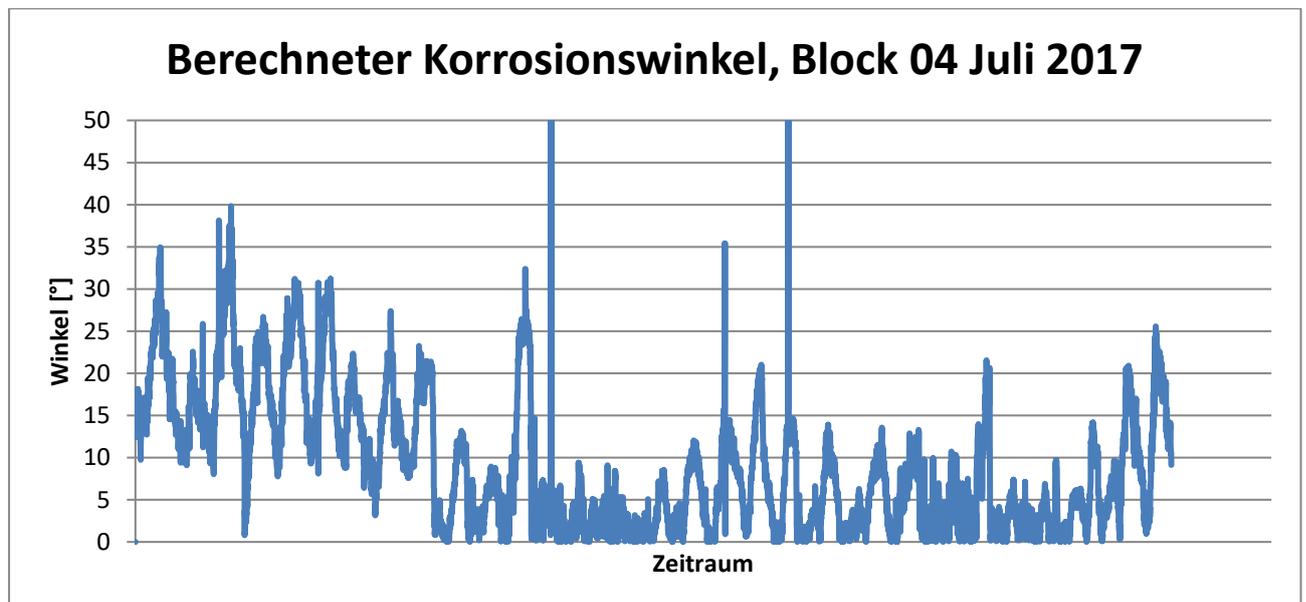


Abbildung 99 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 04

Tabelle 62 Gemittelte Werte - Blanco - Block 04

Mittlerer Winkel	9,10	[°]
Temperaturunterschied	3,86	[°C]

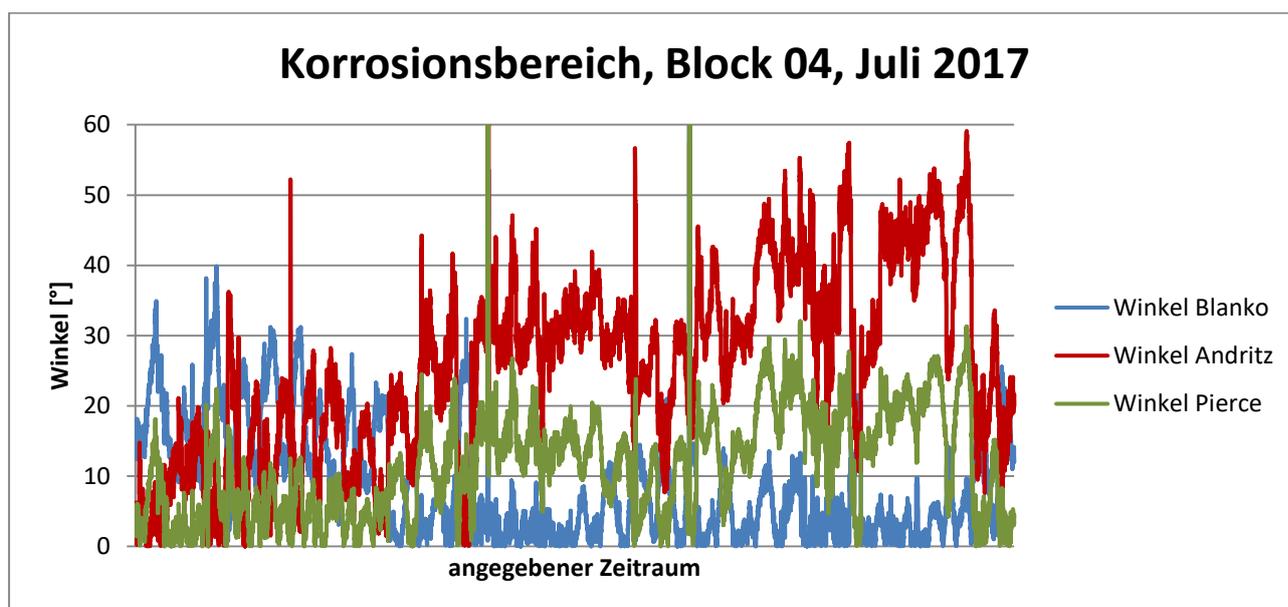


Abbildung 100 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 04

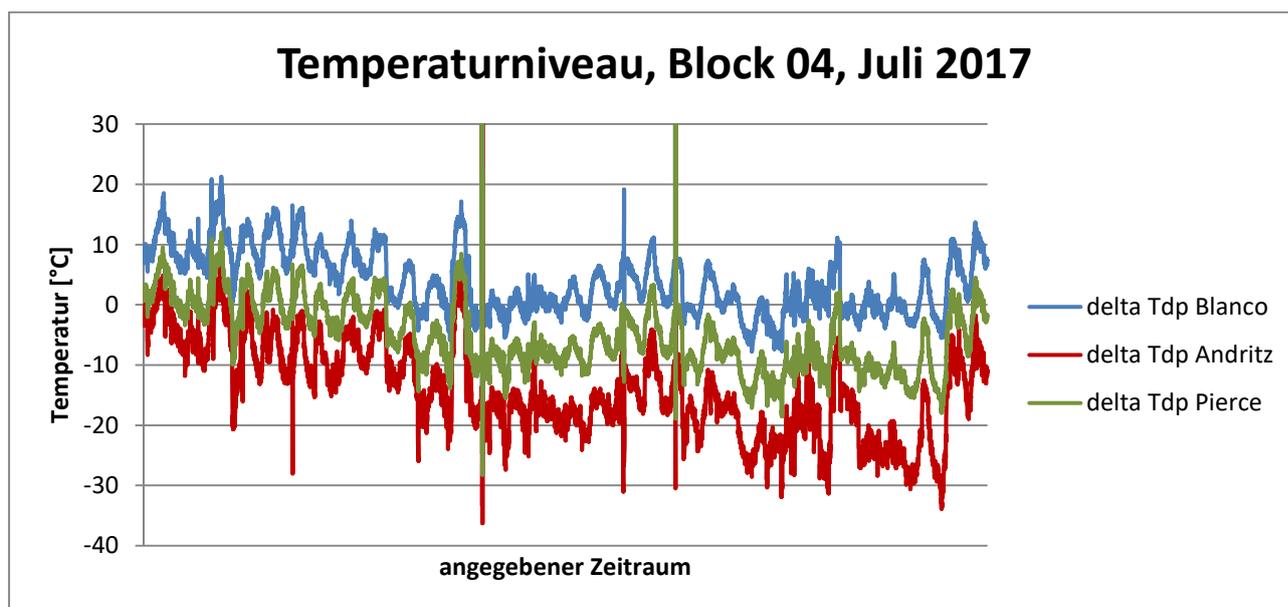


Abbildung 101 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 04

Tabelle 63 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 04

Bezeichnung	Winkel [°]	Temperaturbereich [°C]
Blanco	9,10	3,86
Andritz	25,37	-13,95
Pierce	11,51	-5,04

Block 05

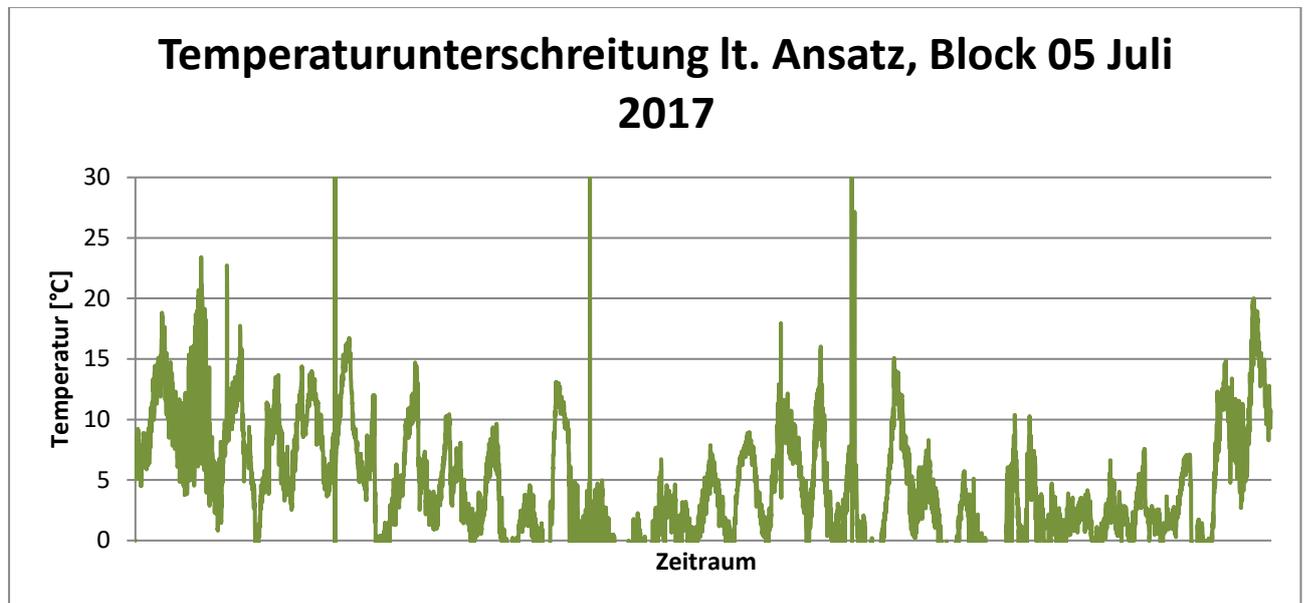


Abbildung 102 Temperaturniveau - Block 05

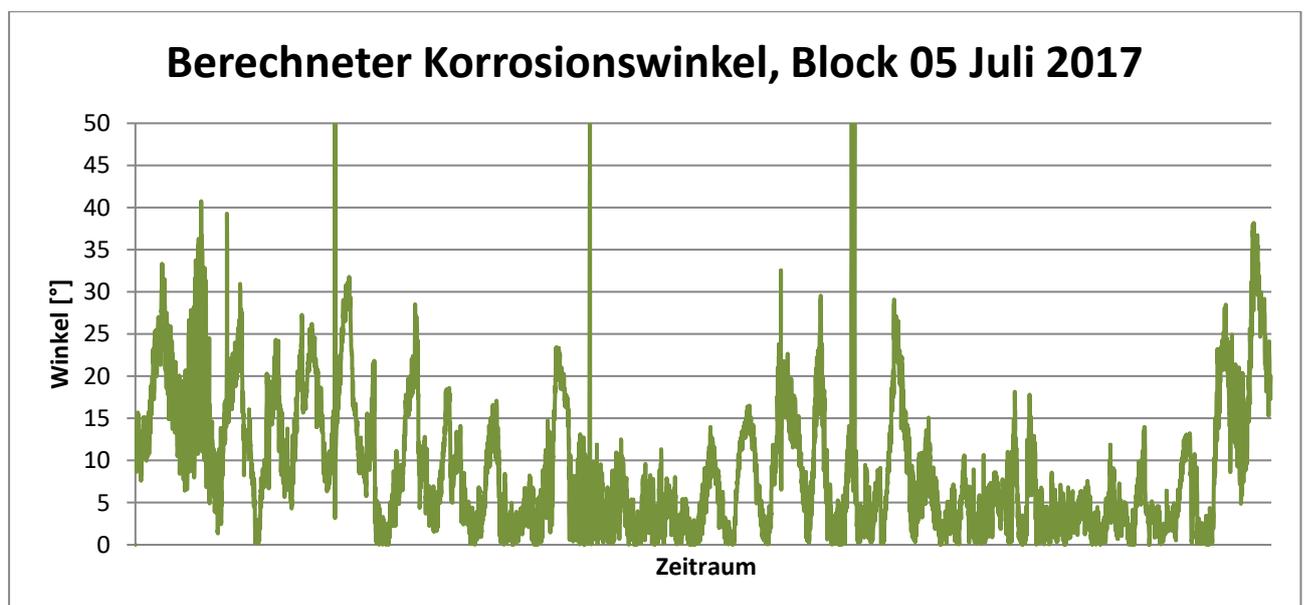


Abbildung 103 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 05

Tabelle 64 Gemittelte Werte - Block 05

Mittlerer Winkel	8,97	[°]
Temperaturunterschied	4,14	[°C]

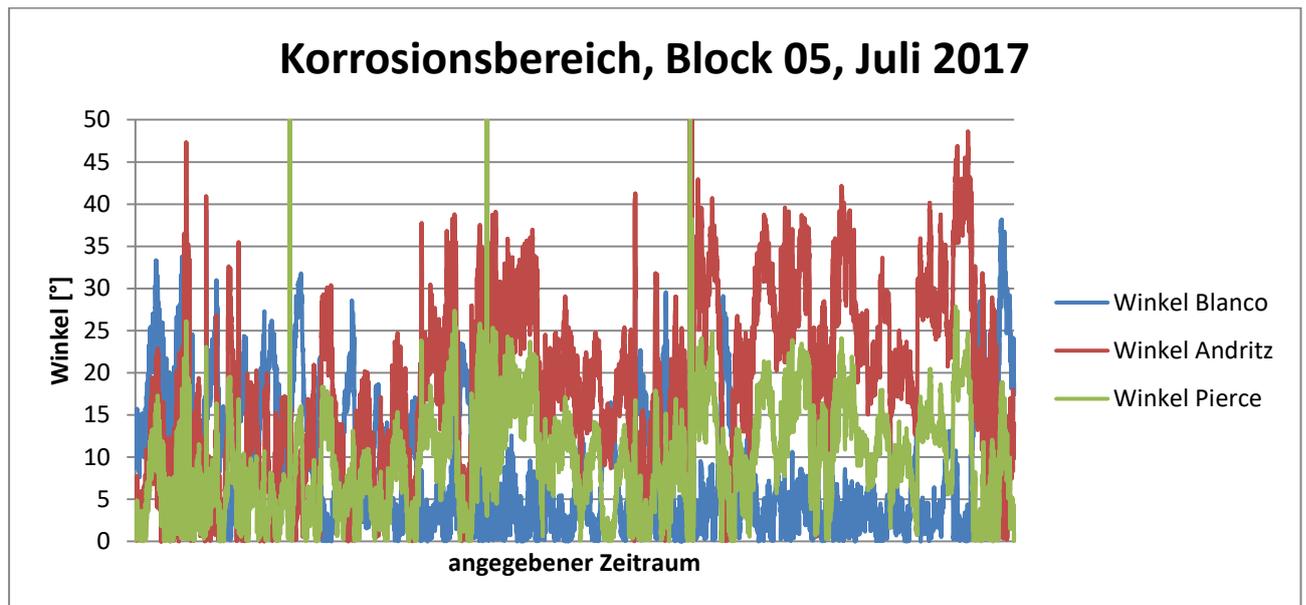


Abbildung 104 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 05

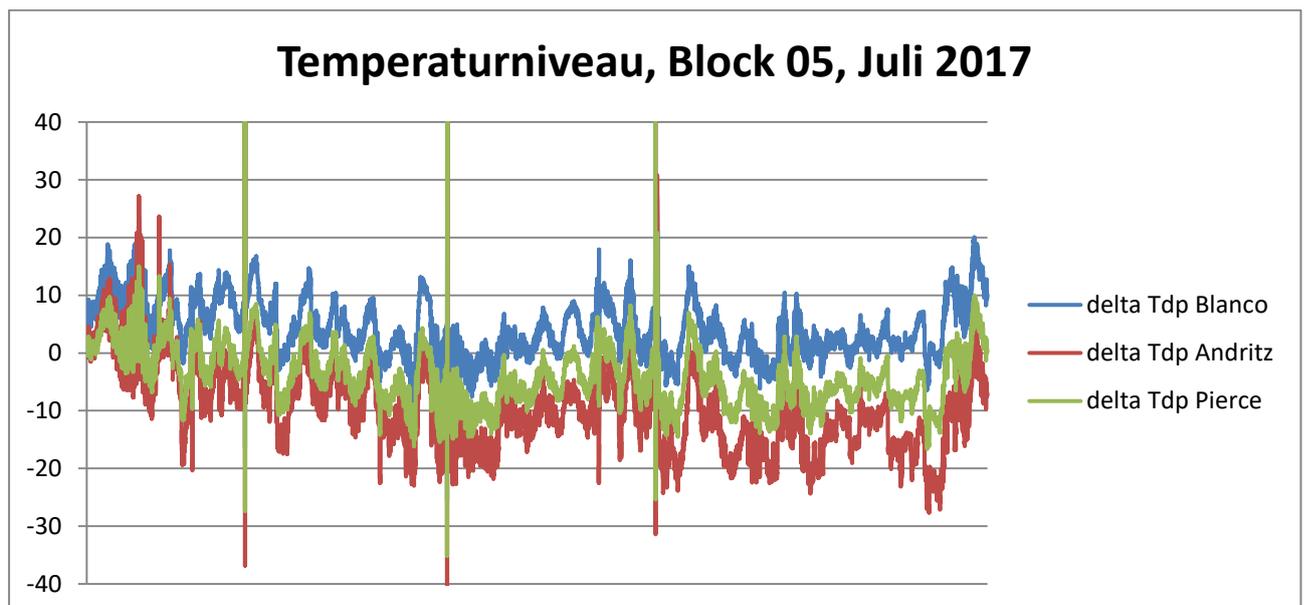


Abbildung 105 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 05

Tabelle 65 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 05

Bezeichnung	Winkel [°]	Temperaturbereich [°C]
Blanco	8,97	4,14
Andritz	18,29	-9,47
Pierce	9,54	-4,05

Block 07

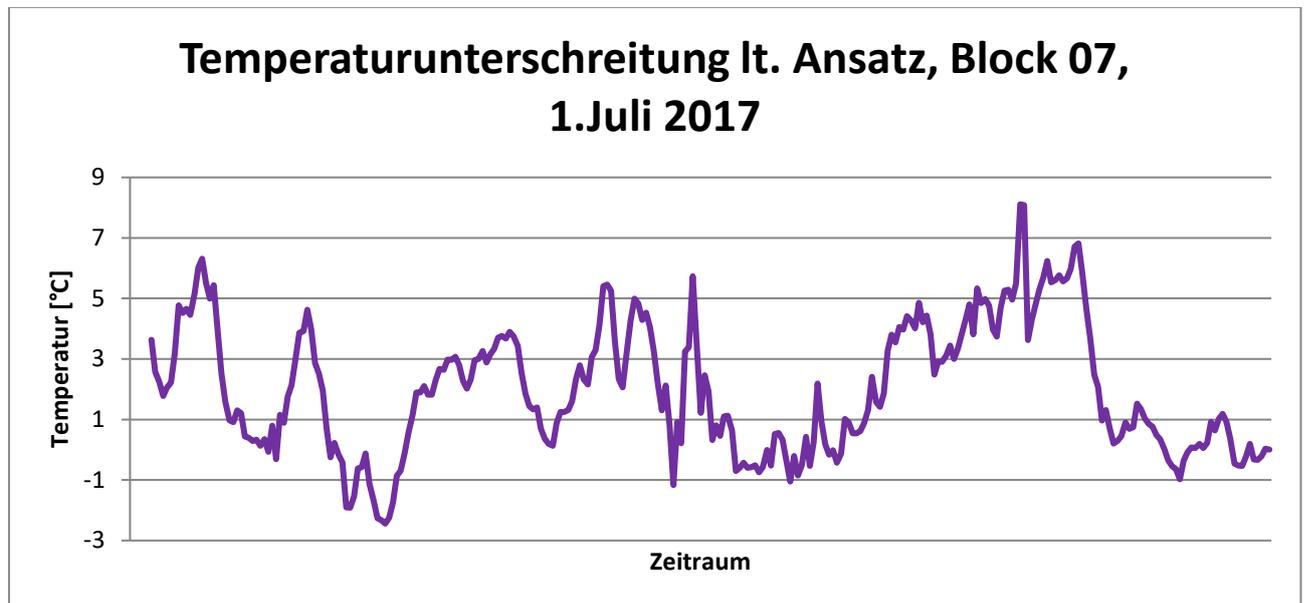


Abbildung 106 Temperaturniveau - Block 07

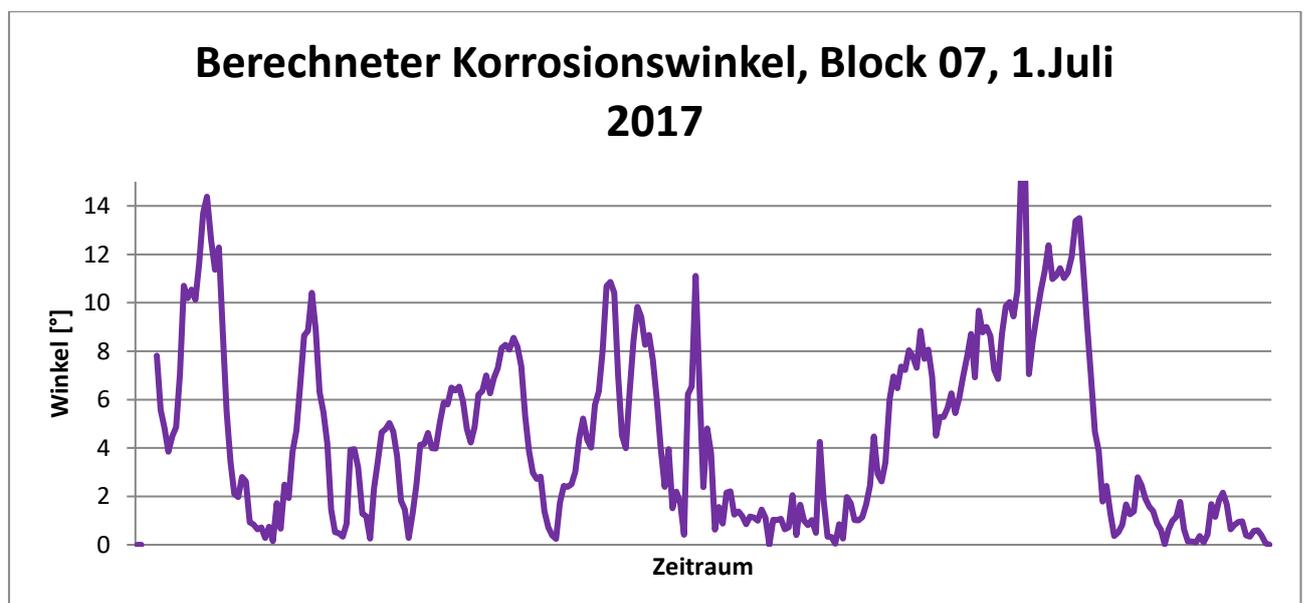


Abbildung 107 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 07

Tabelle 66 Gemittelte Werte - Block 07

Mittlerer Winkel	5,95	[°]
Temperaturunterschied	-1,33	[°C]

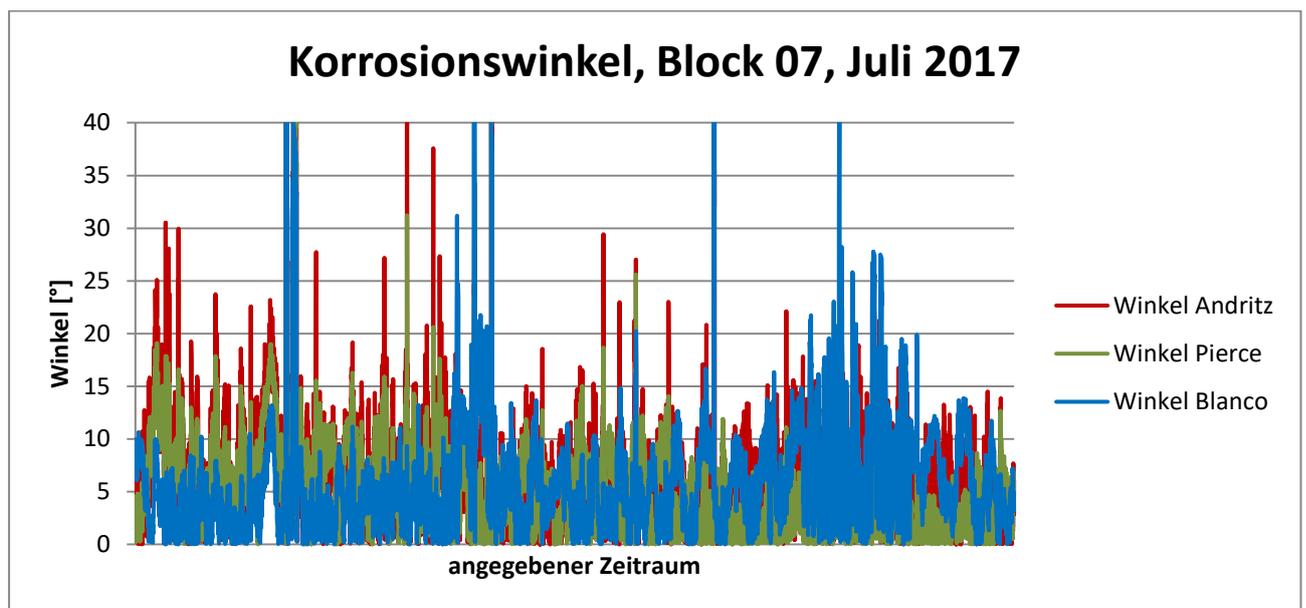


Abbildung 108 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 07

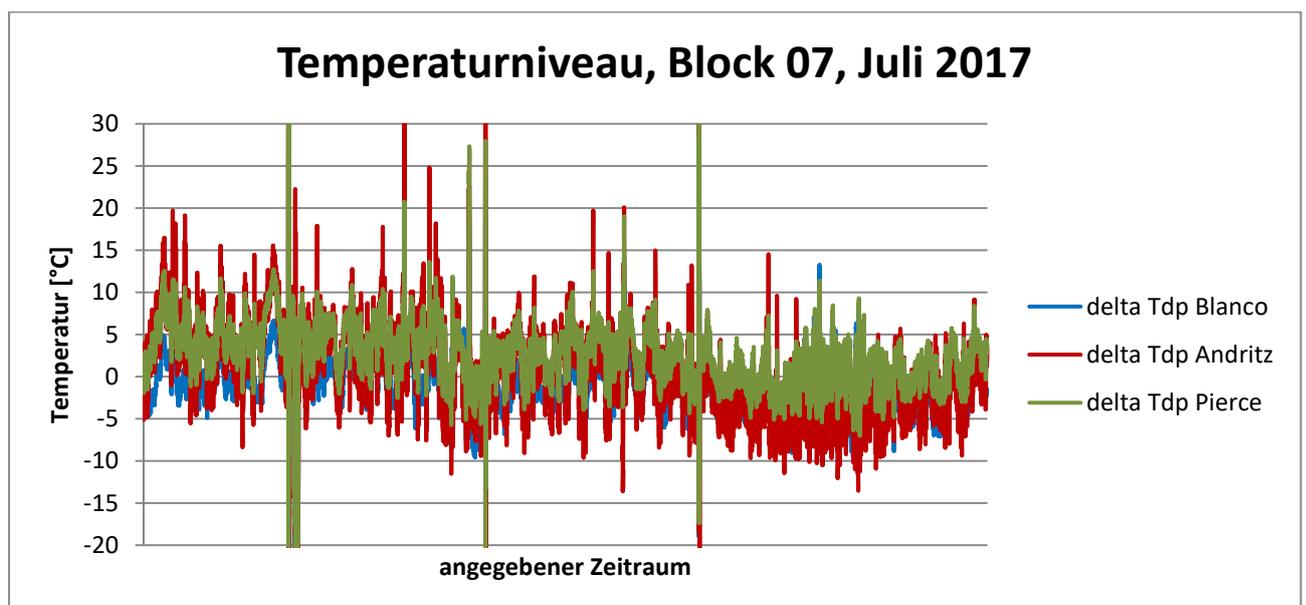


Abbildung 109 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 07

Tabelle 67 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 07

Bezeichnung	Winkel [°]	Temperaturbereich [°C]
Blanco	5,94	-1,33
Andritz	6,54	0,68
Pierce	5,28	2,47

10.5.3 Wärmestromrechnungen nach Willmott und Hausen

Wärmestrom Block 03

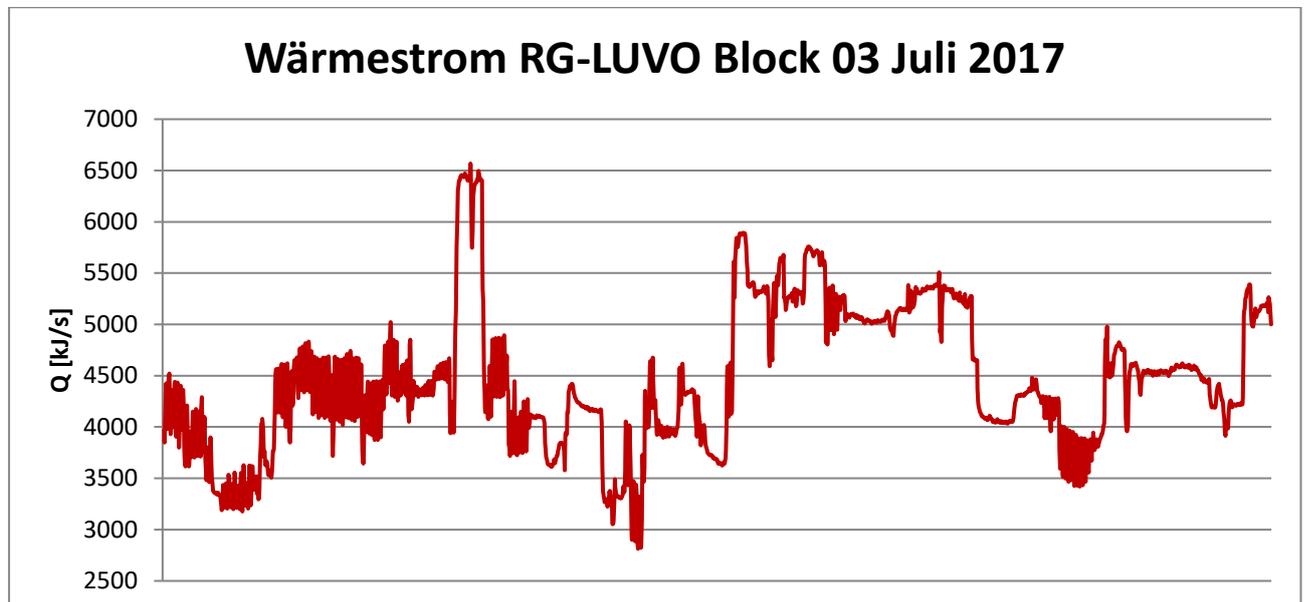


Abbildung 110 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 03

Wärmestrom Block 04

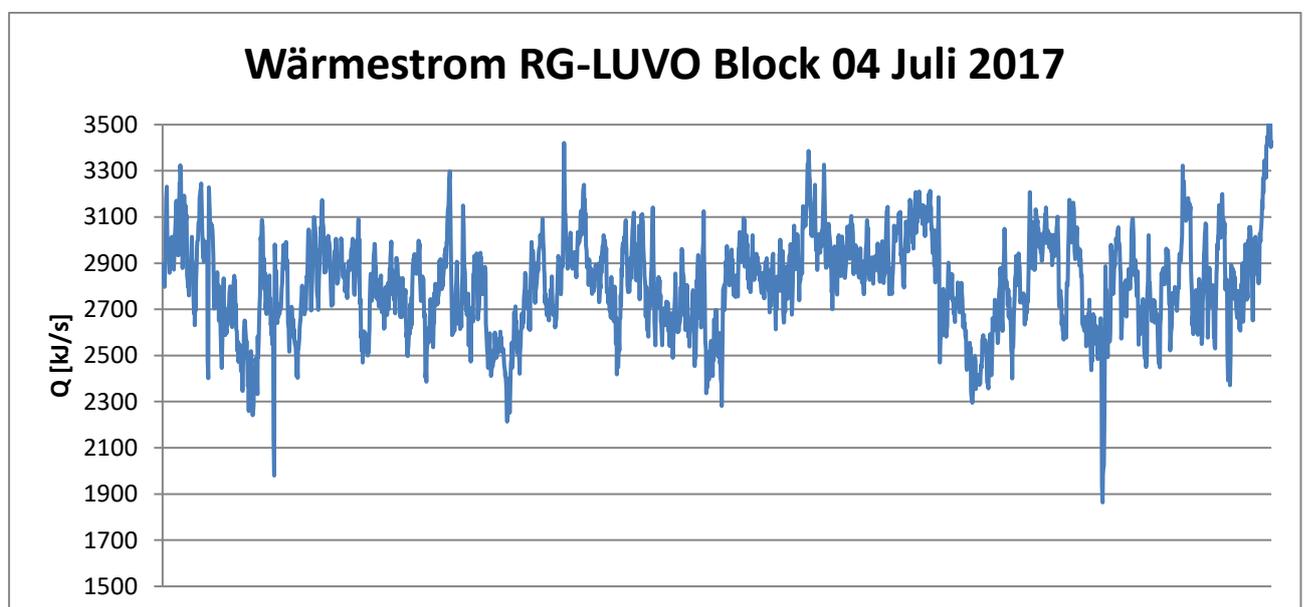


Abbildung 111 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 04

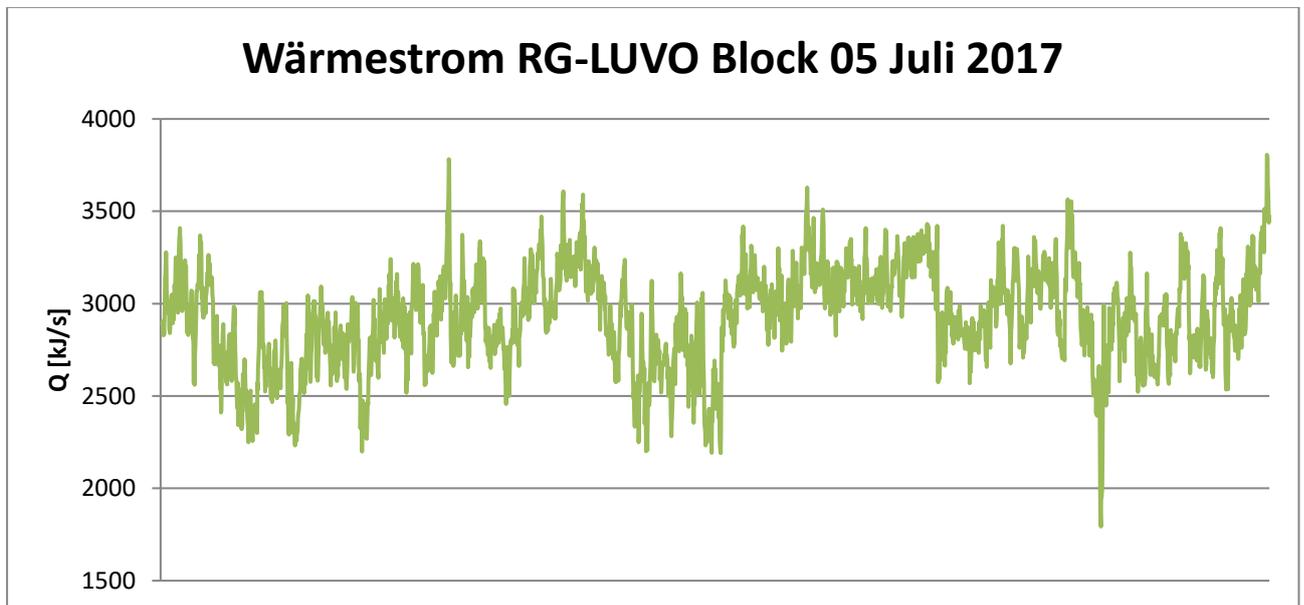
Wärmestrom Block 05

Abbildung 112 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 05

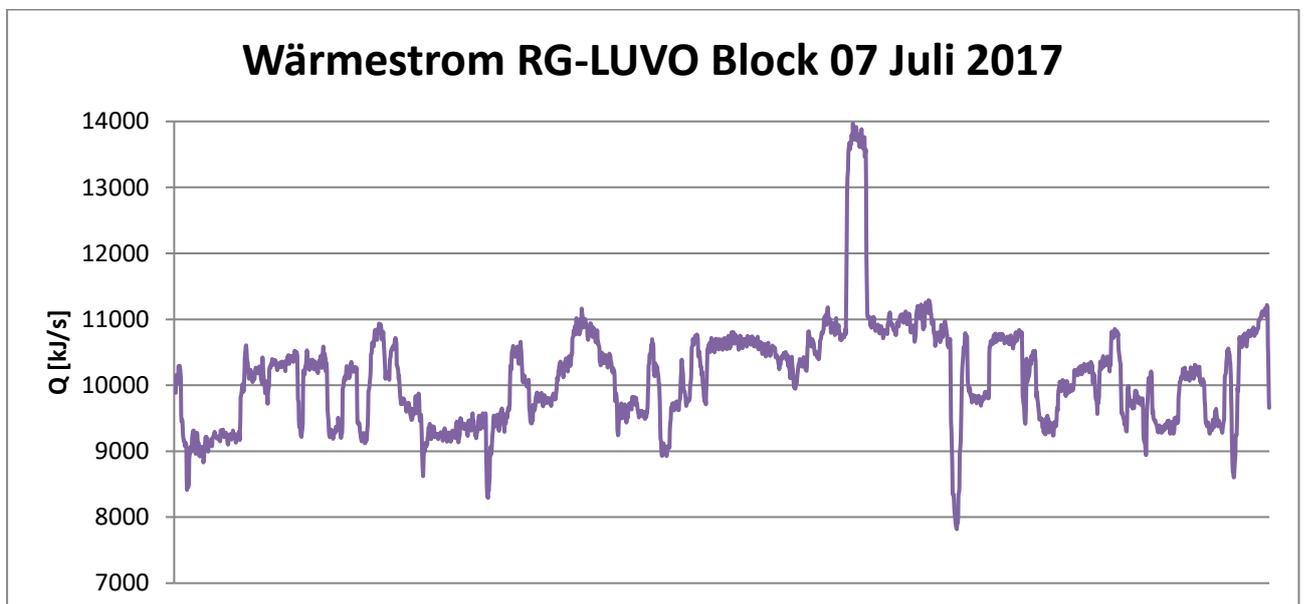
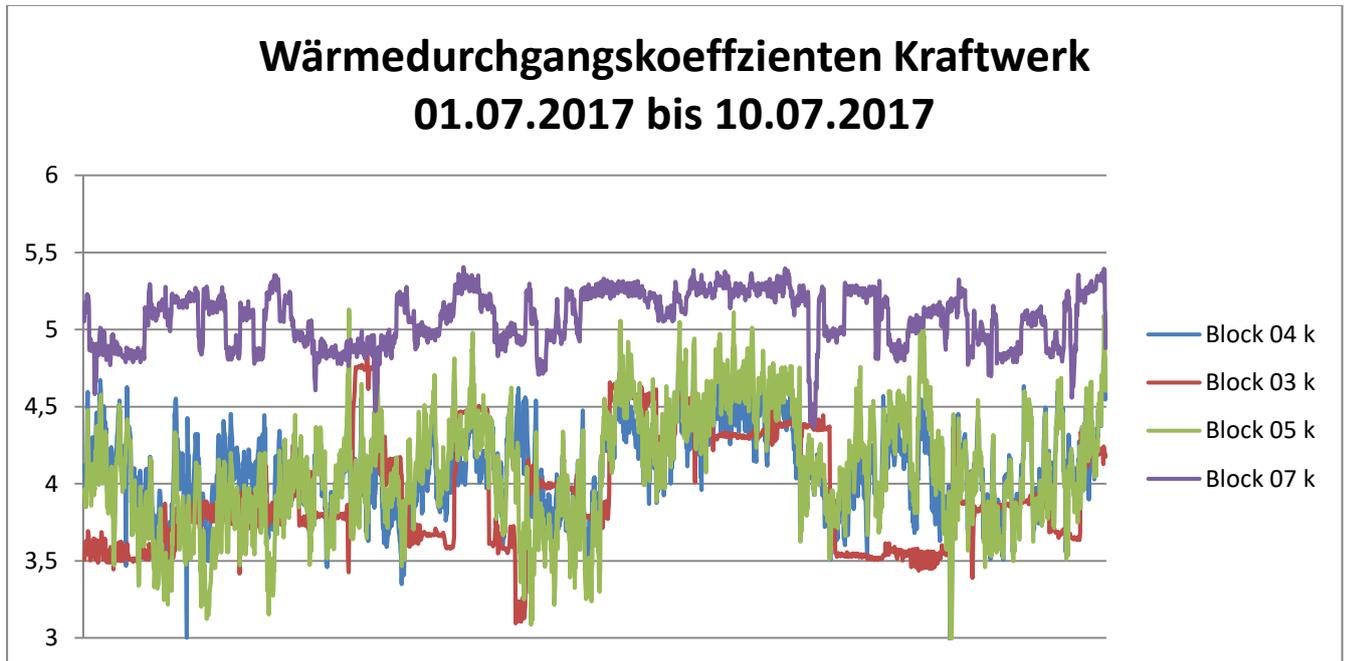
Wärmestrom Block 07

Abbildung 113 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 07

Wärmedurchgangskoeffizienten – alle Blöcke**Abbildung 114 Wärmedurchgangskoeffizienten Rauchgas zu Frischluft - alle Blöcke**

10.6 Messgerätebewertung

Definition der Kriterien und KO-Kriterien

Messverfahren: Das Messverfahren wird genauer untersucht. Dabei wird überprüft, ob dieses im Gaskraftwerk anwendbar ist oder weniger geeignet ist.

Messparameter: Kann das Gerät die geforderten Substanzen messen? Kann es die Taupunkttemperatur oder nur Schwefelkonzentrationen ausgeben?

Messergebnisse: Bei diesem Kriterium werden die Messgrenzen (zum Beispiel SO₃ 0,3-10 [ppm]) untersucht.

Genauigkeit: Die Genauigkeit spielt einen wichtigen Faktor bei der Auswertung und Umsetzung der Ergebnisse.

Zusätzliche Medien: Bei der Kategorie "zusätzliche Medien" wird überprüft, ob das Gerät selbstständig arbeitet oder das Gerät weitere Medien oder zusätzliche Messungen benötigt (Strom ausgeschlossen).

Kundenseitige Anzeige: Die Messergebnisse müssen für das Bedienungspersonal gut ersichtlich dargestellt werden. Falls es nicht möglich ist diese extern anzuzeigen, ist dieses Gerät nicht für den Betrieb geeignet.

Zulässige Rauchgastemperatur: Die zulässige Rauchgastemperatur möglichst über 150 [°C] liegen. Falls das Messgerät keine Rauchgase über 150 [°C] vermessen kann, ist das Gerät auch nicht für den Betrieb geeignet.

Zulässige Außentemperatur: Manche Geräte können unter einer bestimmten Umgebungstemperatur nicht arbeiten. Hier ist ebenfalls zu beachten, dass im Maschinenraum gewisse Temperaturen herrschen und das Gerät beeinflussen können.

Eignung für Gaskraftwerk: Eines der wichtigsten Kriterien ist die mögliche Eignung, ob das Messgerät überhaupt für den Betrieb in einem Gaskraftwerk anwendbar ist.

Eignung für kontinuierlichen Betrieb: Das Gerät sollte über einen längeren Zeitraum gesehen kontinuierlich arbeiten können.

Weitere Messmöglichkeiten: In dieser Kategorie wird überprüft, ob das Gerät (falls benötigt) noch weitere Stoffe und Substanzen vermessen und ermitteln kann.

Berechnungsdauer: Die Berechnungsdauer ist ein wichtiger Aspekt, da die Rauchgaseigenschaften sich ständig verändern. Ein Messzyklus sollte nicht länger als 10 Minuten dauern.

Kosten: Der Kostenfaktor hat bei dieser Untersuchung eine untergeordnete Rolle.

Gewicht: Das Gewicht spielt in diesem Fall eine unwichtige Rolle, da das Gerät nur bei der Inbetriebnahme beziehungsweise beim Abbau versetzt werden muss.

Abmessungen des Geräts: In den Kesselräumen ist nur begrenzt Platz für zusätzliche Messgeräte. Daher dürfen diese nicht zu groß sein.

Wartungs- und Kalibrierungsintervall: Dieser Faktor ist wichtig, da durch eine falsche Kalibrierung des Gerätes grobe Messabweichungen auftreten können. Außerdem wird ein Auge auf die Wartungsintervalle geworfen.

Signal- und Datenausgabe: Die gemessenen Daten sollten mit der in der voestalpine angewendeten Datenkonfiguration abrufbar sein.

Informationsqualität: Hier wird darauf geachtet, ob die benötigten Informationen genau und vollständig von den Firmen bereitgestellt wurden.

10.7 Sonstige Angaben

10.7.1 NOx-Belastung aller Blöcke

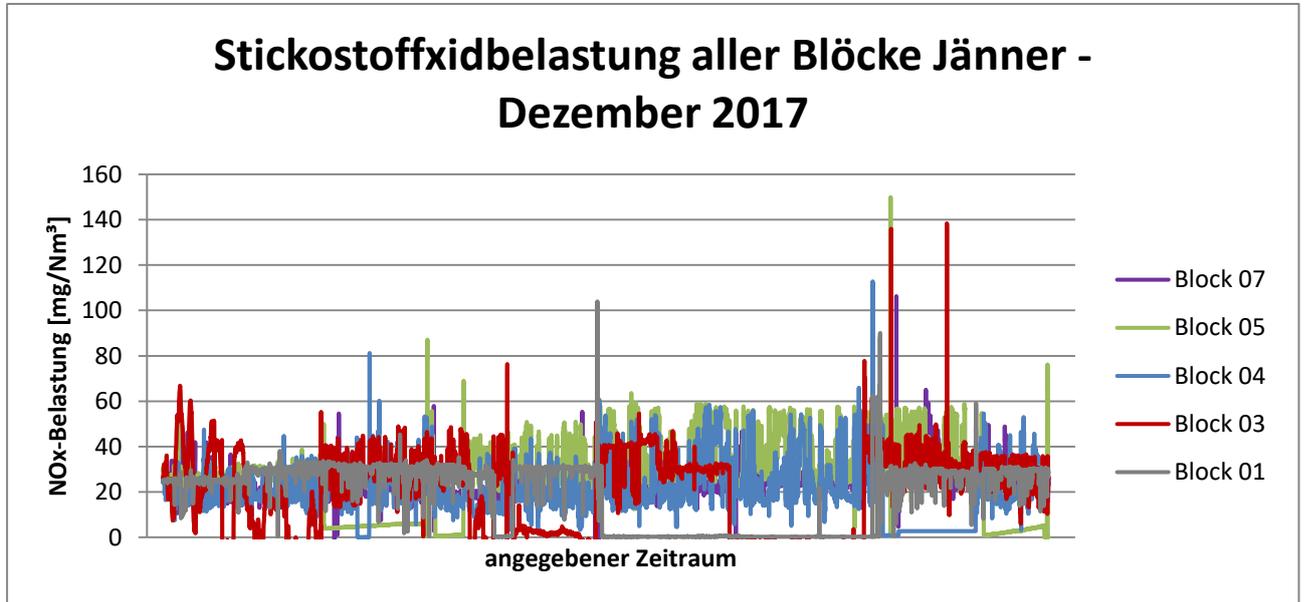


Abbildung 115 Stickstoffoxidbelastung - alle Blöcke

10.7.2 Schemata Dampfkraftprozess und GuD-Prozess

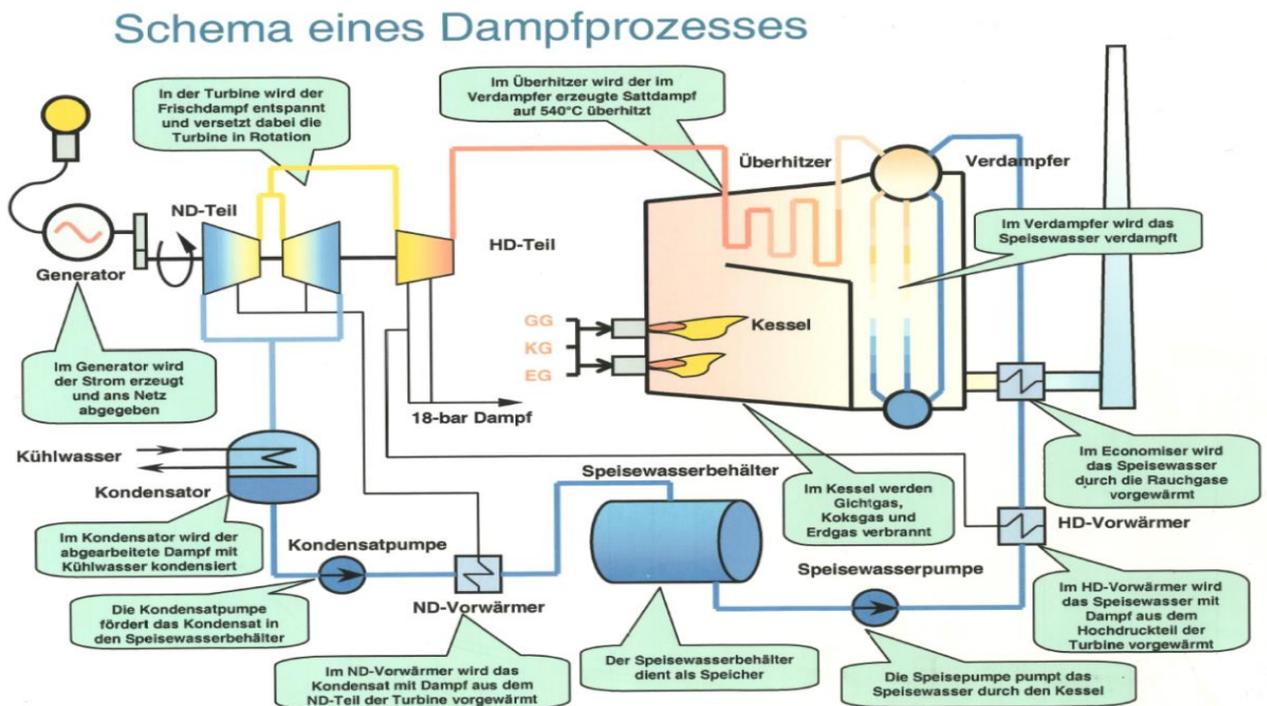


Abbildung 116 Schema eines Dampfkraftprozesses [42]

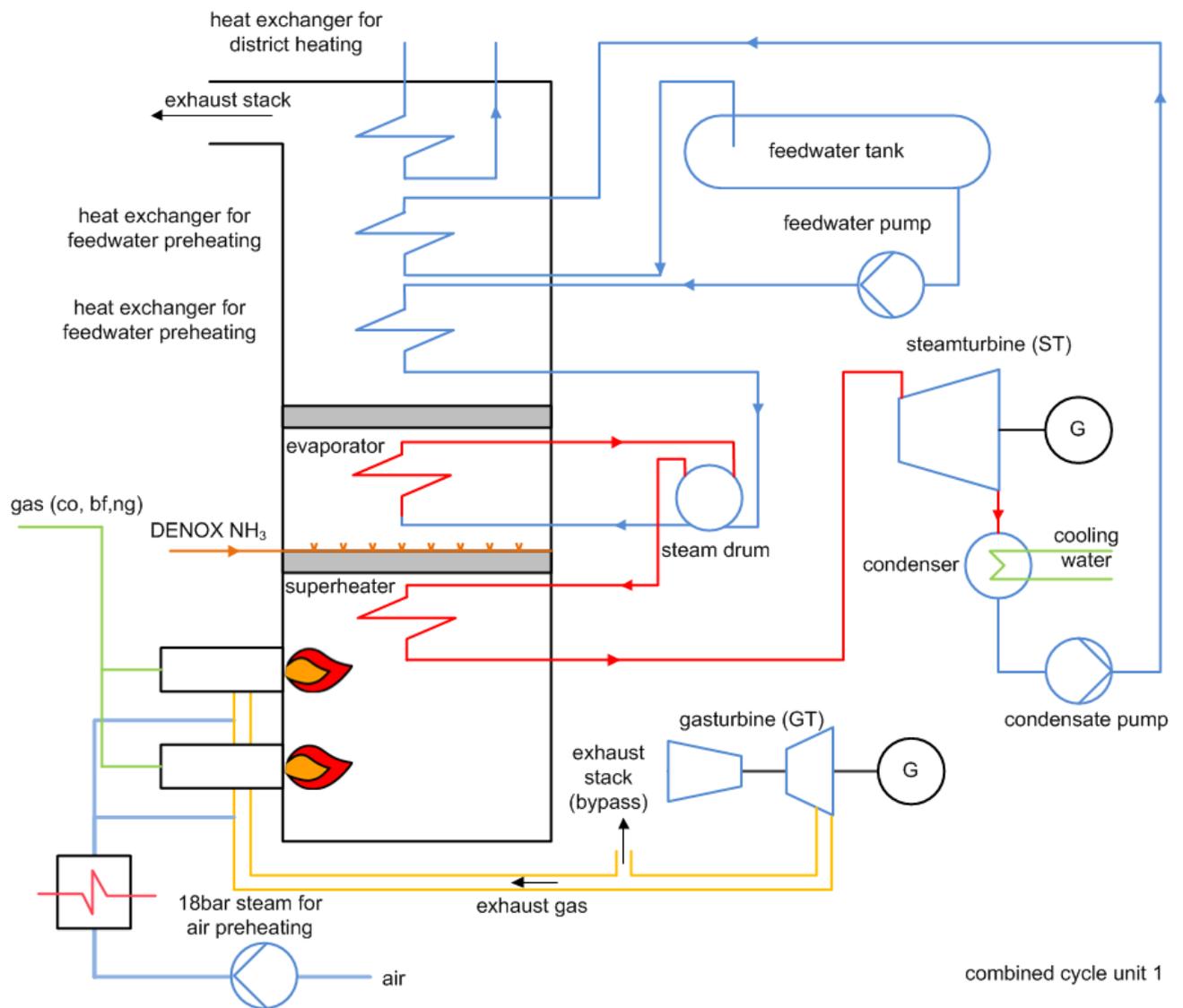


Abbildung 117 Schema eines Dampfkraftprozesses mit Gasturbine [43]

10.8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Eichlseder und P. Sturm, *Thermodynamik Vorlesung*, Graz: TU Graz, 2015, p. 178.
- [2] C. Sommitsch, *Werkstoffkunde*, Graz: TU Graz, 2016.
- [3] S. Schuster, *Eisenhüttenkunde - Grundlagen Eisen-und Stahlherstellung*, Linz: voestalpine Giesserei Linz GmbH.
- [4] voestalpine Stahl GmbH, „Gaseigenschaften Mischgasstation 4,“ voestalpine, Linz, 2014.
- [5] voestalpine Rohstoffbeschaffung GmbH, „voestalpine Unternehmen,“ voestalpine, [Online]. Available: <http://www.voestalpine.com/rohstoffbeschaffung/de/rohstoffe/kohle-und-koks/>. [Zugriff im September 2017].
- [6] M. Glößl, *Auswahl und Gestaltung rauchgasbeheizter Systeme zur Luft- und Brennstoffvorwärmung*, Graz, 2009.
- [7] VDI Gesellschaft, *VDI-Wärmeatlas*, Berlin-Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 1595-1602.
- [8] Alstom Power, „Betriebs- und Wartungshandbuch - Originalteile und Sicherheit,“ Alstom Power, Linz, 2007.
- [9] K. Schröder, *Große Dampfkraftwerke*, Bd. 3A, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 1966, pp. 171-177.
- [10] Firma Andritz AG, *Taupunktsberechnung für BL07 Linz*, Linz.
- [11] Holleman/Wiberg, *Anorganische Chemie*, Bd. 1, Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2017.
- [12] F. Ullmann, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 21, Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1982.

- [13] Wei Wei, Fengzhong Sun, Yuetao Shi und Lei Ma, „Theoretical prediction of acid dew point and safe operating temperature of heat exchanger for coal-fired power plants,“ *Elsevier*, pp. 1-3, 2017.
- [14] H. Briel, Schwefeltrioxidmessung in Rauchgasen, Graz: TU Graz, 1995.
- [15] H. Gutberlet , „SO₂ - Konversionsrate von DENOX - Katalysatoren,“ *VGB*, Nr. Heft 11, 1990.
- [16] H.-J. Preimess, Säuretaupunkt von Rauchgasen und Korrosionsgeschwindigkeit niedriglegierter Kohlenstoffstähle in der Nähe des Taupunktes, Lendorf, 1999.
- [17] M. Siebenhofer, „voest Kesselkorrosion,“ Graz, 2017.
- [18] S. Lux, D. Painer und M. Siebenhofer, *Reaktionstechnik 1*, Graz: TU Graz, 2013, p. Folie 23.
- [19] M. Siebenhofer, „Chemical Reaction Engineering 2,“ Graz, 2017.
- [20] Fogler, Elements of chemical reaction engineering, 4 Hrsg., Edinburgh: Pearson, 2014, p. 668.
- [21] voestalpine Stahl GmbH, „Gichtgas Hochofen A,“ voestalpine, Linz, 2017.
- [22] Andritz AG, „Säuretaupunktmessung Block 07,“ Graz, 2009.
- [23] M. Siebenhofer, *Luftreinhaltung und Abluftreinigung*, Graz: TU Graz, 2016.
- [24] IAPWS, „Dew Point for Flue Gas of Power-Plant Exhaust,“ IAPWS, Japan, 2012.
- [25] W. Gumz, Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik, Berlin: Springer-Verlag, 1962, p. 349.
- [26] Verhoff and Banchemo, „Predicting dew points of flue gases,“ *Chemical Engineering Progress*, Nr. 8, pp. 71-72, 1974.
- [27] Xiang et al., „Predicting acid dew point with a semi-empirical method,“ *Applied Thermal Engineering* 106, Beijing, 2016.
- [28] F. P. J.M. Blanco, Increase in the boiler's performance in terms of the acid dew, Bilbao: Elsevier, 2007.

- [29] Müller P, „Beitrag zur Frage des Einflusses der Schwefelsäure auf die Rauchgas-Taupunkttemperatur,“ *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 31, pp. 348-349, Mai 1959.
- [30] „Wetterochs,“ [Online]. Available: <http://www.wetterochs.de/wetter/feuchte.html>. [Zugriff im November 2017].
- [31] LAND Ametek, „Lancom 200,“ 2006-2013. [Online]. Available: <https://www.landinst.com/documents/1215?1493975998>. [Zugriff am September 2017].
- [32] Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, „Dr Födisch Gasanalytik - Mobile Gerätevarianten - MCA14m,“ 2002-2017. [Online]. Available: <https://www.foedisch.de/gasanalytik/mobile-gerätevarianten/>. [Zugriff im September 2017].
- [33] Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, „Dr. Födisch Heißgasanalyse - MCA14,“ 2002-2017. [Online]. Available: <https://www.foedisch.de/heißgasanalyse/>. [Zugriff im September 2017].
- [34] Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, „Dr. Födisch Gasanalytik - Betriebsmessung - OMD14,“ 2002-2017. [Online]. Available: <https://www.foedisch.de/gasanalytik/betriebsmessung/>. [Zugriff im September 2017].
- [35] R. J. Jaworowski und S. S. Mack, „Evaluation of Methods for Measurement of SO₃/H₂SO₄ in Flue Gas,“ *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1979. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1979.10470750>. [Zugriff im März 2018].
- [36] Ansynco, „Gasmeter FCX-Serie FTIR-Gas Analyse,“ Ansynco, [Online]. Available: [http://www.ansynco.de/images/tiedostot/product-downloads/Gasmeter_FCX-Series_Technical_Data_\(v1.5\).pdf](http://www.ansynco.de/images/tiedostot/product-downloads/Gasmeter_FCX-Series_Technical_Data_(v1.5).pdf). [Zugriff im September 2017].
- [37] SICK Process Automation Division, SICK, [Online]. Available: <https://www.sick.com/media/pdf/0/30/830/IM0058830.PDF>. [Zugriff im September 2017].
- [38] PENTOL, „Pentol SO₃ Monitor,“ Pentol GmbH, [Online]. Available: http://www.pentol.net/_pdf/so3monitor-EN.pdf. [Zugriff im 2017 September].

-
- [39] Breen, „Breen AbSensor-SO3,“ Breen, [Online]. Available: <http://breenes.com/wp-content/uploads/2014/05/BREEN-AbSensor-SO3-web.pdf>. [Zugriff im September 2017].
- [40] Pronova, „Pronova Analysetechnik,“ Pronova, [Online]. Available: http://www.pronova.de/sites/default/files/webfm/uploads/Monitor_5000.pdf. [Zugriff im September 2017].
- [41] voestalpine Stahl GmbH, „EC-Bericht: Gaszusammensetzung inklusive Brenngase,“ Linz, 2017.
- [42] voestalpine Stahl GmbH, „Schema eines Dampfprozesses,“ voestalpine.
- [43] voestalpine Stahl GmbH, „Schema Block 01,“ Linz.

10.9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schema eines Dampfkraftprozesses	2
Abbildung 2 Schematische Darstellung eines Hochofenprozesses [3]	5
Abbildung 3 Schema eines Konverters und des LD-Verfahrens [3].....	10
Abbildung 4 Schema eines Platten- und Rohrwärmeübertragers [6]	11
Abbildung 5 Schema des Wärmerückgewinnungssystems [7]	12
Abbildung 6 Schema eines Ljungström-Luftvorwärmers [8]	13
Abbildung 7 Schema eines RG-LUVOs der Firma Rothemühle [9]	15
Abbildung 8 Ammoniumsulfat-Ablagerungen in Block 03	17
Abbildung 9 Ablagerungen auf Heizblechen des LUVOs	17
Abbildung 10 Berechnete LUVO-Temperaturfunktionen [7]	18
Abbildung 11 Konvertierungsrate von SO_2 zu SO_3 in Abhängigkeit vom Luftüberschuss [14]	23
Abbildung 12 SO_3 -Umwandlung in der DENOX-Anlage [15]	24
Abbildung 13 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf SO_2 -Konversion [15]	24
Abbildung 14 Einfluss der Schwefeldioxid-Konzentration auf die SO_2 -Konversionsrate [15]	25
Abbildung 15 NO_x -Entstehung in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Temperatur bei den Brennern [17].....	26
Abbildung 16 Reaktionsaktivität von Stickoxiden und Schwefeldioxid [17].....	28
Abbildung 17 Temperaturabhängigkeit von SO_2 -Umwandlung [15].....	29
Abbildung 18 Phasengleichgewicht eines Schwefelsäure-Wassergemisches [12]....	30
Abbildung 19 Reaktionsgleichgewicht zwischen SO_2 und SO_3 abhängig von der Temperatur [19].....	33
Abbildung 20 Funktion für Reaktorkinetik	37

Abbildung 21 Überprüfung der Reaktionsordnung.....	38
Abbildung 22 Realer Kurvenverlauf für Reaktorkinetik	44
Abbildung 23 Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Säuretaupunkttemperatur [9]	46
Abbildung 24 Korrosionsintensität abhängig von der Temperatur [9]	47
Abbildung 25 Konzentration von Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Wasser- und Schwefelsäurebelastung bei einer definierten Rauchgastemperatur [17].....	48
Abbildung 26 Zusammenhang zwischen SO ₃ -Konzentration im Rauchgas und der Höhe des Säuretaupunktes [28]	56
Abbildung 27 Eingespeiste Messpunkte und Kurvenverlauf	57
Abbildung 28 Graphischer Zusammenhang zwischen Schwefelsäure- und Wasserdampfdrücken [29].....	58
Abbildung 29 Zusammenhang zwischen Wasserdampftaupunkt und dem berechneten Druckverhältnis (inklusive Messergebnissen von Versuchen) [29]	59
Abbildung 30 Graphische Darstellung von SO ₂ -Emissionen im Kamin von Block 0761	
Abbildung 31 Korrigierte Version der SO ₂ -Emissionen im Kamin von Block 07.....	61
Abbildung 32 Säuretaupunktvergleich Andritz, Pierce und Blanco 1	63
Abbildung 33 Schema der mathematischen Operationen eines Versuchs mit HeuristicLab.....	66
Abbildung 34 Schema für eine Genauigkeitsanalyse eines Versuches	66
Abbildung 35 Vergleich von O ₂ -Feucht-Messwert und Ansatz Block 07	70
Abbildung 36 O ₂ -Feucht Wert mit Hilfe des Ansatzes	70
Abbildung 37 Feuchte des Rauchgases durch Ansatz	71
Abbildung 38 Vergleiche von Andritz Ansätzen, Blechmitteltemperatur und Originalformel	73
Abbildung 39 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten und der Originalformel von Andritz bei Block 04 – Juli 2017.....	74

Abbildung 40 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten und der Originalformel von Andritz bei Block 05 – Juli 2017.....	75
Abbildung 41 Vergleich von optimierten Ansätzen, Rauchgasmesswerten, Originalformeln und Leitsystemberechnung bei Block 03 - Juli 2017	76
Abbildung 42 Vergleich der Blechmitteltemperatur mit Block 07-Ansatz	78
Abbildung 43 Vergleich der Ansätze von Pierce bei Block 07	80
Abbildung 44 Anwendung Pierce-Ansätze und Vergleich auf Block 03.....	81
Abbildung 45 Temperaturfunktion in Abhängigkeit von der Zeit und dem Querschnitt am LUV0 [28].....	85
Abbildung 46 Genäherte Temperaturfunktion des LUV0s mit zunehmendem Abstand	85
Abbildung 47 Schema eines Temperaturverlaufs in Abhängigkeit vom Drehwinkel im LUV0 [28].....	86
Abbildung 48 Vereinfachtes Schema des Temperaturverlaufs im LUV0 [28].....	87
Abbildung 49 LUV0-Heizbleche von Block 03.....	89
Abbildung 50 LUV0-Heizbleche von Block 03.....	89
Abbildung 51 Berechnete Temperaturdiagramme nach Blanco für alle Blöcke	92
Abbildung 52 Berechnete Korrosionswinkel nach Blanco für alle Blöcke	93
Abbildung 53 Einfaches Schema des Effektes von höheren LUV0-Drehzahlen [28]	94
Abbildung 54 Schematische Darstellung des linearen Zusammenhangs des Temperaturunterschieds [16].....	96
Abbildung 55 Temperaturfeld am Rauchgas-LUV0 [16]	96
Abbildung 56 Funktion zur graphischen Ermittlung von φ [7]	100
Abbildung 57 Diagramm zur graphischen Ermittlung von k/k_0 [7]	101
Abbildung 58 Schematische Erklärung des Stufenverfahrens nach Willmott [7]	102

Abbildung 59 Berechnete Temperaturverläufe für das Gas und die Speichermasse nach Willmott [7].....	103
Abbildung 60 Schema eines Schleusluftgebläses beim LUVVO [9].....	105
Abbildung 61 Strömungs- und Wärmeverhältnisse beim Zubau eines Schleusluftgebläses [9].....	105
Abbildung 62 Schema eines zweistufigen Luftvorwärmers [9].....	106
Abbildung 63 Schema des Leitzellenverfahrens [31].....	108
Abbildung 64 Schema des Bifrequenzverfahrens [33].....	109
Abbildung 65 Schema der Gasfilterkorrelation [33]	109
Abbildung 66 Schema einer Zirkoniumdioxidzelle zur Sauerstoffmessung [34].....	110
Abbildung 67 Schema des Messgerätes "MCSO3" [37]	116
Abbildung 68 Eigener Taupunktansatz inklusive Formelausgabe	132
Abbildung 69 Verlauf aller berechneten Säuretaupunktansätze	133
Abbildung 70 Berechnungsvorgang O ₂ -Feucht-Ansatz	136
Abbildung 71 Genauigkeitsanalyse O ₂ -Feucht-Ansatz	137
Abbildung 72 Berechnungsvorgang Andritz - Jahresansatz	138
Abbildung 73 Genauigkeitsanalyse Andritz - Jahresansatz.....	139
Abbildung 74 Berechnungsvorgang Andritz - Juni 1.....	140
Abbildung 75 Genauigkeitsanalyse Andritz - Juni 1.....	141
Abbildung 76 Berechnungsvorgang Andritz - Juni 2.....	142
Abbildung 77 Genauigkeitsanalyse Andritz - Juni 2.....	143
Abbildung 78 Berechnungsvorgang Andritz - September 1.....	144
Abbildung 79 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 1.....	145
Abbildung 80 Berechnungsvorgang Andritz - September 2.....	146

Abbildung 81 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 2.....	147
Abbildung 82 Berechnungsvorgang Andritz - September 3.....	148
Abbildung 83 Genauigkeitsanalyse Andritz - September 3.....	149
Abbildung 84 Berechnungsvorgang Pierce - Jahresansatz	150
Abbildung 85 Genauigkeitsanalyse Pierce - Jahresansatz	151
Abbildung 86 Berechnungsvorgang Pierce - Jänner	152
Abbildung 87 Genauigkeitsanalyse Pierce - Jänner	153
Abbildung 88 Berechnungsvorgang Pierce - März	154
Abbildung 89 Genauigkeitsanalyse Pierce - März	155
Abbildung 90 Berechnungsvorgang Pierce - Mai.....	156
Abbildung 91 Genauigkeitsanalyse Pierce - Mai	157
Abbildung 92 Säuretaupunktvergleich mit Block 01 Ansatz.....	158
Abbildung 93 Integrierte Taupunktberechnung Block 03	158
Abbildung 94 Temperaturniveau - Block 03.....	159
Abbildung 95 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 03	160
Abbildung 96 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 03	160
Abbildung 97 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 03.....	161
Abbildung 98 Temperaturniveau - Block 04.....	162
Abbildung 99 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 04	162
Abbildung 100 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 04 ..	163
Abbildung 101 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 04.....	163
Abbildung 102 Temperaturniveau - Block 05.....	164
Abbildung 103 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 05	164
Abbildung 104 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 05 ..	165

Abbildung 105 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 05.....	165
Abbildung 106 Temperaturniveau - Block 07.....	166
Abbildung 107 Korrosionsgefährdeter Bereich - Block 07	166
Abbildung 108 Korrosionsgefährdeter Bereich - alle Taupunktansätze - Block 07 ..	167
Abbildung 109 Temperaturniveau - alle Taupunktansätze - Block 07.....	167
Abbildung 110 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 03.....	168
Abbildung 111 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 04	168
Abbildung 112 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 05	169
Abbildung 113 Wärmestrom Rauchgas zu Frischluft - Block 07	169
Abbildung 114 Wärmedurchgangskoeffizienten Rauchgas zu Frischluft - alle Blöcke	170
Abbildung 115 Stickstoffoxidbelastung - alle Blöcke.....	173
Abbildung 116 Schema eines Dampfkraftprozesses [42]	173
Abbildung 117 Schema eines Dampfkraftprozesses mit Gasturbine [43].....	174

10.10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Erzsorten, die für den Hochofenprozess geeignet sind [2].....	5
Tabelle 2 Grobe Zusammensetzung von Rohgichtgas [4].....	7
Tabelle 3 Grobe Zusammensetzung von Kokereigas [4].....	8
Tabelle 4 Bauteile des LJ-LUVOs [8].....	14
Tabelle 5 Stickstoffoxidbelastung im Rauchgaskanal (nach DENOX-Anlage).....	27
Tabelle 6 Bedeutung der Gibbs-Enthalpie [18].....	27
Tabelle 7 Schwefelbestandteile der Prozessgase in Monatsmittelwerten	40
Tabelle 8 Vergleich Berechneter Schwefeleintritt und Schwefelaustritt in Block 07...41	

Tabelle 9 Schwefelbelastung in Gichtgas [21]	42
Tabelle 10 Schwefelbilanz Block 07	43
Tabelle 11 Einflussversuch 1 – Schwefelanteil im Rauchgas	51
Tabelle 12 Einflussversuch 2 - Feuchtegehalt im Rauchgas	52
Tabelle 13 Messwerte vom 02.07.2016 um 02:00 Uhr inklusive KKS-Nummer für Block 07	62
Tabelle 14 Messergebnisse der Säuretaupunktansätze Teil 1	62
Tabelle 15 Messergebnisse der Säuretaupunktansätze Teil 2	62
Tabelle 16 Messwerte und Systemkonstanten für die Berechnung der absoluten Feuchte [30]	68
Tabelle 17 Input-Werte für O ₂ -Feucht-Ansatz	69
Tabelle 18 Messwerte für Säuretaupunkt- und Blechmitteltemperaturberechnung ...	72
Tabelle 19 Frischluft- und Rauchgastemperaturen und Gasverhältnisse bei den Blöcken	78
Tabelle 20 Benötigte Messparameter für Pierce-Ansatz	79
Tabelle 21 Ergebnisse der Berechnung für die Bereiche, in denen Korrosion auftreten kann (Mittelwerte)	90
Tabelle 22 Bewertungsfaktoren für Messgeräte	112
Tabelle 23 Erste Eindrücke von Lancom 200 durch Herstellerwebseite	114
Tabelle 24 Messbereiche von MCA 14 [33]	114
Tabelle 25 Erste Eindrücke von MCA 14	115
Tabelle 26 Erste Eindrücke des Gasmeter FTIR	115
Tabelle 27 Erste Eindrücke des SICK MCSO ₃	116
Tabelle 28 Erste Eindrücke von Pentol SO ₃ -Monitor	117
Tabelle 29 Erste Eindrücke des Breen - AbSensor-SO ₃	118

Tabelle 30 Erste Eindrücke von Pronova Monitor 5000.....	119
Tabelle 31 Ergebnisse des durchgeführten Nutzwertvergleiches für Messgeräte ...	120
Tabelle 32 Gaszusammensetzung - Prozessgase voestalpine Stahl GmbH Linz [41]	131
Tabelle 33 Parameter des eigenen Taupunktansatzes	132
Tabelle 34 Heizflächen - Block 03	134
Tabelle 35 Heizflächen - Block 04 und Block 05.....	134
Tabelle 36 Heizflächen - Block 07	135
Tabelle 37 Input Werte O ₂ -Feucht-Ansatz	136
Tabelle 38 Fehlerquote O ₂ -Feucht-Ansatz	137
Tabelle 39 Input Werte Andritz - Jahresansatz.....	138
Tabelle 40 Fehlerquote Andritz - Jahresansatz	139
Tabelle 41 Input Werte Andritz - Juni 1.	140
Tabelle 42 Fehlerquote Andritz - Juni 1.....	141
Tabelle 43 Input Werte Andritz - Juni 2.	142
Tabelle 44 Fehlerquote Andritz - Juni 2.....	143
Tabelle 45 Input Werte Andritz - September 1.....	144
Tabelle 46 Fehlerquote Andritz - September 1.....	145
Tabelle 47 Input Werte Andritz - September 2.....	146
Tabelle 48 Fehlerquote Andritz - September 2.....	147
Tabelle 49 Input Werte Andritz - September 3.....	148
Tabelle 50 Fehlerquote Andritz - September 3.....	149
Tabelle 51 Input Werte Pierce - Jahresansatz.....	150
Tabelle 52 Fehlerquote Pierce - Jahresansatz	151

Tabelle 53 Input Werte Pierce - Jänner	152
Tabelle 54 Fehlerquote Pierce - Jänner	153
Tabelle 55 Input Werte Pierce - März	154
Tabelle 56 Fehlerquote Pierce - März	155
Tabelle 57 Input Werte Pierce - Mai	156
Tabelle 58 Fehlerquote Pierce - Mai.....	157
Tabelle 59 Drehzahlvergleich aller Blöcke.....	159
Tabelle 60 Gemittelte Werte - Blanco - Block 03	160
Tabelle 61 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 03	161
Tabelle 62 Gemittelte Werte - Blanco - Block 04	162
Tabelle 63 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 04	163
Tabelle 64 Gemittelte Werte - Block 05	164
Tabelle 65 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 05	165
Tabelle 66 Gemittelte Werte - Block 07	166
Tabelle 67 Gemittelte Werte - alle Taupunktansätze - Block 07	167