

Rauchgasanalyse mit dem BINOS-System

Stack gas monitoring with the BINOS system

Schlagwörter: Rauchgasanalyse, CO/CO₂-Messung, NO_x-Messung, SO₂-Messung, Prozeßphotometer (UV/VIS/IR), Hochtemperaturmessungen

Von G. WIEGLEB und K. MOOK

Es wird ein Meßsystem von Prozeßphotometern vorgestellt, das speziell für die Rauchgasanalyse optimiert worden ist. Neben den Standardmessungen für die CO/CO₂-Bestimmung werden ein neuer NO_x-Analysator und ein neues SO₂-Meßgerät beschrieben, die sich in einigen entscheidenden Merkmalen von anderen Rauchgasmeßgeräten abheben. Die Eigenschaften dieses Meßsystems wurden in mehrmonatigen Meßreihen an unterschiedlichen Verbrennungsprozessen ermittelt und mit anderen Gerätetypen verglichen. Die Eignung des BINOS-Systems konnte anhand der ermittelten Ergebnisse für die Rauchgasanalyse bestätigt werden.

A measuring system for process control photometers which was optimized for smoke gas analysis is presented. Standardized measurements for determining CO/CO₂ concentrations are described. A new NO_x analyzer and a new SO₂ measuring system are discussed, which are quite different in several important details from conventional smoke gas monitors. The properties of this new system were studied for quite a variety of combustion processes and compared with those of other gas analyzing instruments. The usefulness of the described BINOS system could be verified also for smoke gas analysis.

1 Einleitung

Die gezielte Emissionsmessung zur Überwachung von Großfeuerungsanlagen ist seit Jahren ein wichtiger Bestandteil der Umweltschutzaktivitäten der Regierungen. Die Schädigung der Natur durch Schadstoffe wie SO₂, NO_x, Cl₂ oder CO₂, die zum sauren Regen, zum CO₂-Problem oder zur Veränderung der stratosphärischen Ozonschicht führten, mußte durch verschärfte gesetzliche Emissionsgrenzwerte reduziert werden. Zur Überwachung dieser Grenzwerte sind präzise und langzeitstabile Analysatoren notwendig.

In dem folgenden Bericht wird ein Analysensystem beschrieben, das an unterschiedlichen Verbrennungsprozessen getestet worden ist. Die Einsatzgebiete beschränken sich jedoch nicht nur auf die Rauchgasmessung, sondern sie lassen sich auch auf andere kontinuierlich zu überwachende Prozesse übertragen.

2 BINOS-System

Für eine vollständige Analyse eines Prozeß- oder Rauchgases auf seine prozentuale Zusammensetzung hin, sind zum Teil recht unterschiedliche Meßverfahren, wie Absorptionsphotometer, Fluoreszenzanalysatoren, Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, Zirkondioxidzellen usw. notwendig, um eine fehlerfreie Aussage zu erreichen. Bei den nichtdispersiven Prozeßphotometern ergibt sich schon aus den unterschiedlichen Wellenlängenbereichen, die bezüglich der Gas- und Querempfindlichkeiten an die zu messenden Komponenten angepaßt sein müssen, eine große Gerätevielfalt. Dieser offensichtliche Nachteil kam dadurch zustande, daß die einzelnen Gerätetypen zu speziell für den jeweiligen Spektralbereich ausgelegt wurden. IR-Gasanalysatoren, die für den Spektralbereich von 2 µm–10 µm konstruiert worden waren, konnten deshalb auch nicht für UV- oder VIS-Messungen umgerüstet werden, da die physikalischen Aufbauten und die elektronische Signalverarbeitungen für derartige Messungen unbrauchbar waren. Weiterhin konnten die für den UV/VIS-Bereich ausgelegten Analysatoren nicht für eine IR-Messung herangezogen werden.

Mit den BINOS-Geräten gelang es erstmalig, ein System von Analysatoren herzustellen, das ausgehend von einem Grundprinzip, das sowohl den physikalischen Aufbau als auch die elektronische Signalverarbeitung beinhaltet, Messungen in einem Spektralbereich von 200 nm–12 µm vorzunehmen. Neben dieser spektralen Unabhängigkeit bietet das BINOS-System aber auch noch einige andere Vorteile. So lassen sich in einem BINOS-Gerät z. B. prinzipiell zwei Gase unabhängig voneinander analysieren, wodurch ein nicht unbedeutender Platz- und Kostenvorteil

Dipl.-Physiking. Gerhard Wiegleb und Ing. (grad.) Klaus Mook, Leybold-Heraeus GmbH, Geschäftsbereich Analysentechnik, Wilhelm-Rohn-Straße 25, D-6450 Hanau 1.

gegenüber zwei Einzelgeräten eintritt. Weiterhin ist auch eine Hochtemperatur-Messung (HT) bis 180 °C von Prozeßgasen und Dämpfen (z. B. 100 % H₂O) möglich. In einem derartigen Aufbau sind bis zu vier verschiedene Messungen möglich, die simultan und unabhängig voneinander erfolgen können.

3 Beschreibung der Meßgeräte

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Meßgeräte beschrieben, die für eine typische Rauchgasanalyse notwendig sind. Weiterhin wird unter Punkt 3.4 eine alternative Meßmöglichkeit von SO₂-Gehalten in Abgasen vorgestellt. Bei den beschriebenen Geräten handelt es sich um Standardgeräte aus der laufenden Fertigung. Lediglich der NO-BINOS, der durch einen neu entwickelten Meßaufbau hinsichtlich der Querempfindlichkeiten optimiert worden ist, lag in Form eines Prototypen vor.

3.1 CO/CO₂-Messung

Eine wichtige Information über den Wirkungsgrad eines Verbrennungsprozesses erhält man durch die Messung von CO- und CO₂-Gehalten im Abgas. Die CO₂-Konzentrationen liegen dabei im %-Bereich, während die CO-Konzentrationen für eine optimale Verbrennung im ppm-Bereich liegen. Der Aufbau der CO/CO₂-Messung ist im Bild 1 dargestellt.

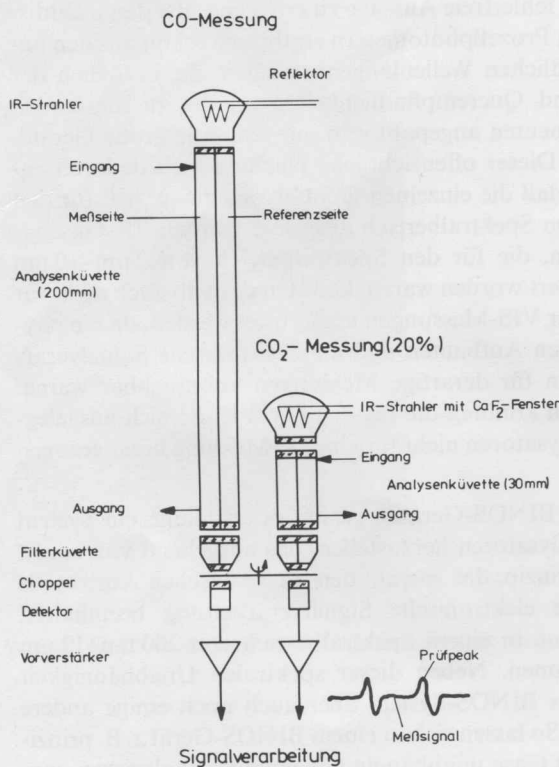


Bild 1. BINOS-Aufbau zur simultanen CO/CO₂-Messung im IR-Bereich.

Vom IR-Strahler ausgehend gelangt die Strahlung über den Reflektorspiegel in die geteilte Analysenküvette. Bei der Nullpunktseinstellung wird der Strahler so justiert, daß die Intensitäten für die Meß- und Referenzseite identisch sind. Hinter der Analysenküvette befindet sich die Gasfilterküvette, die zur Selektivitätssteigerung der Messung mit einem interferierenden Gas gefüllt und vakuumdicht abgeschlossen ist. Gleichzeitig ist die Filterküvette so ausgebildet, daß sie die IR-Strahlung über Reflexionen an der vergoldeten Innenwand auf den Detektor konzentriert. Zwischen der Filterküvette und dem Detektor befindet sich der Chopper, der über einen Wirbelstromantrieb in Bewegung versetzt wird. Der Chopper blendet nacheinander einmal die Meßseite und einmal die Referenzseite ab, wodurch ein Wechselspannungssignal von ca. 250 Hz entsteht, das mit einem phasenselektiven Detektor (PSD) in die eigentliche Meßspannung umgewandelt wird.

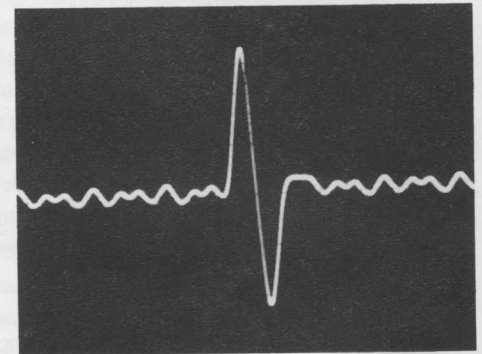


Bild 2. Prüfpeak-Meßzyklus.

Weiterhin befindet sich in der Chopperscheibe ein sogenannter Prüfzyklus, der einmal $\frac{1}{4}$ und einmal $\frac{3}{4}$ der Gesamtintensität abblendet. Durch diese Intensitätsmodulation entsteht ein Prüfpeak (Bild 2), der die Phasenbestimmung für die Motoransteuerung und den PSD liefert. Neben dieser Phasenregelung wird mit dem Prüfpeak auch die Empfindlichkeitsstabilität des Meßsystems erreicht, indem das zeitliche Integral des Prüfpeaks mit einer stabilen Referenzspannungsquelle verglichen wird. Bei einer Abweichung des integralen Wertes von der Referenzspannungsquelle wird ein Amplitudenregelverstärker solange nachgeregelt, bis beide Werte identisch sind. Durch diesen Regelprozeß fallen Intensitätsschwankungen der Strahlungsquelle und Verluste der Empfindlichkeit beim Detektor heraus [1]. Als Signalempfänger für den IR-Bereich wird ein pneumatischer Gasdetektor [2] eingesetzt, der mit dem zu messenden Gas gefüllt ist. Bei einer Beaufschlagung des Detektors mit IR-Strahlung absorbiert das in ihm befindliche Gas die Strahlungsenergie, was zu einer Druckerhöhung in der vakuumdicht abgeschlossenen Detektor-kammer führt. Diese Druckerhöhung induziert in dem Detektor wiederum eine Strömung, die mit Hilfe eines Mikroströmungsfühlers [3-6] und eines rauscharmen Vorverstärkers in das Meßsignal umgewandelt wird.

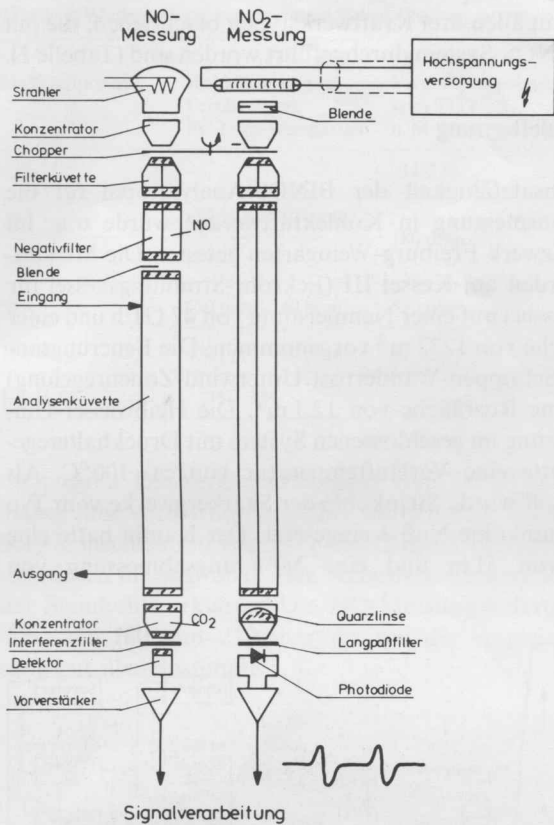


Bild 3. NO_x-Messung durch NO-Messung bei 5,3 μm und NO₂-Messung bei 400 nm.

3.2 NO_x-Messung

Bei einer NO_x-Messung für die Rauchgasanalyse sind in erster Linie die NO/NO₂-Konzentrationen gefragt, da sie den weitaus größten Teil der Stickoxydkonzentration darstellen.

Mit den herkömmlichen NO_x-Analytoren werden allerdings nur die NO-Konzentrationen gemessen, während die NO₂-Komponenten mit Hilfe eines thermischen Katalysators in NO umgewandelt und somit nur indirekt mit dem NO-Analysator nachgewiesen werden. Da diese Katalysatoren neben den technischen Problemen, wie hoher Wartungsaufwand, große Zeitkonstanten mit Verschleppungseffekten und unstabilen Umwandlungsgraden, auch einen erheblichen Kosten- und Platzfaktor darstellen, wurde beim BINOS-System ein anderer Weg beschritten.

Durch die direkte Messung von NO und NO₂ in unterschiedlichen Spektralbereichen lassen sich die beschriebenen Nachteile einer katalytischen Umwandlung ausräumen. Die NO-Messung erfolgt dabei im IR-Bereich (5,3 μm) mit einem modifizierten Negativfilteraufbau (Bild 3), während die NO₂-Messung die breitbandige Absorption der NO₂-Moleküle im UV/VIS-Bereich um 400 nm ausnutzt. Als Strahlungsquelle für den zuletzt genannten Spektralbereich wird eine Quecksilberniederdrucklampe benutzt, die ein breitbandiges Fluoreszenzspektrum aussendet, das mit dem Absorptionsspektrum

des NO₂ koinzidiert. Durch dieses Meßverfahren wird daher eine empfindliche und äußerst selektive NO₂-Messung erreicht, die in Kombination mit dem NO-BINOS eine exakte NO_x-Bestimmung ermöglicht.

3.3 SO₂-Messung

Die SO₂-Bestimmung im Abgas von Großfeuerungsanlagen ist im Hinblick auf die maximalen Emissionsgrenzwerte, wie sie in der neuen TA-Luft festgelegt worden sind, äußerst wichtig [8]. Der SO₂-BINOS wurde so ausgelegt, das mit ihm sowohl die alten Grenzwerte der TA-Luft (MB ca. 1000 ppm SO₂) als auch die neuen Grenzwerte (MB ca. 300 ppm SO₂) überwacht werden können.

Die SO₂-Messung mit dem BINOS-System erfolgt im mittleren UV-Bereich bei 285 nm. Als Strahlungsquelle wird wie bei der NO₂-Messung eine Hg-Niederdrucklampe eingesetzt, die allerdings ein Fluoreszenzmaximum bei 285 nm mit einer Bandbreite von 10 nm besitzt. Eine detaillierte Beschreibung der UV/SO₂-Messung ist in [1] gegeben.

3.4 Hochtemperatur-SO₂/H₂O-Messung

Für die Messungen, die in den Abschnitten 3.1–3.3 beschrieben worden sind, war es notwendig, das zu analysie-

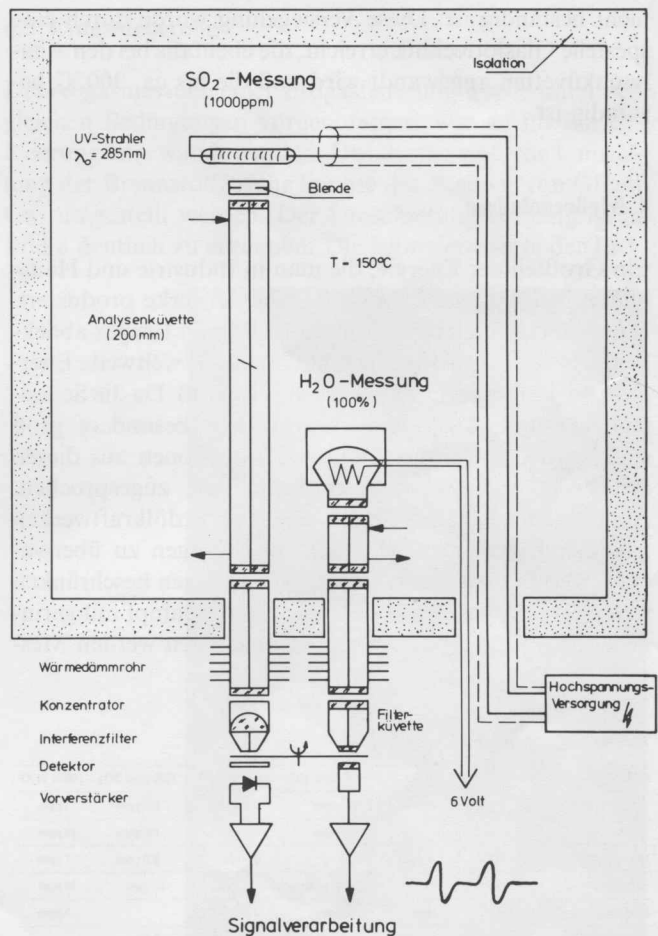


Bild 4. Hochtemperatur-BINOS-Aufbau für den Temperaturbereich von 80–180 °C.

Tabelle 2. Meßergebnisse bei unterschiedlichen Feuerungsarten.

Meßkomponente	3.3.83 Kohlefeuerung im Fernheizwerk Freiburg-Weingarten	9.2.-6.5.82 Vergleichsmessung vom TÜV n.M. Münster [7]	11.3.-14.3.83 Ölfeuerung im LH Werk Hanau	11.3.-14.3.83 Erdgasfeuerung im LH Werk Hanau	15.12.81-20.8.82 Kohlefeuerung im VEBA Kraftwerk Scholven
CO ₂	—	11,3%	13,3%-13,6%	9,2%-9,5%	Der UV/SO ₂ -BINOS wurde in verschiedenen Meßbereichen 200 ppm-1250 ppm bezüglich der Nullpunkts- und Empfindlichkeitsstabilität über einen Zeitraum von ca. 10 Monaten untersucht.
NO	180 ppm-210 ppm	180 ppm NO	100 ppm	50 ppm	
NO ₂	—		2 ppm	2 ppm	
SO ₂	650 ppm-740 ppm	510 ppm	142 ppm	2 ppm	
HT-SO ₂	650 ppm-740 ppm	—	150 ppm	3 ppm	
HT-H ₂ O	2%-3%	—	3%-4%	4%-5%	

tisch waren. Die Vergleichsmessung vom TÜV [7], die ein halbes Jahr vorher durchgeführt worden war, lieferte eine SO₂-Konzentration von 510 ppm. Dieser Unterschied läßt sich durch die schwankenden Schwefelkonzentrationen in der Steinkohle erklären. Die NO-Messung lieferte einen Wert von 180 ppm-210 ppm, der mit der Vergleichsmessung gut übereinstimmt.

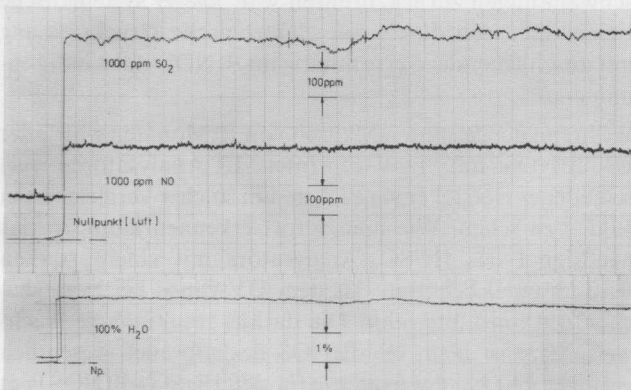


Bild 6. Meßprotokoll der SO₂-, NO- und H₂O-Messung am 3.3.83.

4.2 Ölfeuerung

Die Emissionsmessung einer Ölfeuerungsanlage wurde im LH-Werk (Hanau) durchgeführt. Der Brenner (Fa. Klöckner-Wärmetechnik, Typ KL 60 PGLII) hatte einen Öldurchsatz von 57-251 kg/h. Der Heizkessel mit 11500 l Fassungsvermögen lieferte eine maximale Leistung von 3000 KW. Die Vorlauftemperatur betrug während der Messung ca. 100 °C, bei einer Rücklauftemperatur von 90 °C und einer Abgastemperatur von 200 °C. Der Meßaufbau entsprach der Anordnung, wie sie im Fernheizwerk Freiburg-Weingarten eingesetzt wurde. Zusätzlich wurde noch ein NO₂-BINOS (60 °C - thermostatisiert) und ein CO₂-BINOS (unthermostatisiert) zu dem NO- und SO₂-BINOS in Reihe geschaltet (Bild 7). Infolge der höheren Wasserdampfkonzentrationen, die bei der Ölverbrennung anfallen (3-4%), und der längeren Meßdauer (4 Tage) kam es zu einer Differenzanzeige von 8 ppm SO₂ zwischen der HT-Messung und der SO₂-Messung. Diese Differenz läßt sich auf Absorption von SO₂-Gas im Kondensat des Kühlers

zurückführen. Weiterhin tritt ein Volumenverlust durch den Niederschlag des Wasserdampfes ein, der eine Konzentrationserhöhung des SO₂ im gekühlten Meßgas zur Folge hat. Die reale Differenz steigt dadurch auf 12 ppm SO₂. Die absolute SO₂-Konzentration war bei der Ölverbrennung ca. 150 ppm, die je nach Laststufe um ± 20 ppm schwankte (Bild 8). Die NO_x-Konzentration (Summe aus NO- und NO₂-Messung) betrug 100 ppm, wobei der NO₂-Anteil kleiner als 2% vom NO_x-Wert war. Der CO₂-Gehalt variierte im Bereich von 13,3-13,6%.

4.3 Erdgasfeuerung

Die Abgasmessung einer Erdgasfeuerung wurde unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie sie für die Ölfeuerung angewandt wurden. Durch eine einfache Umstellung der Brennstoffzufuhr konnte der Brenner von Öl auf Gas umgestellt werden. Der Umschaltvorgang ist in Bild 8 deutlich zu erkennen. Die Emissionswerte der Erd-

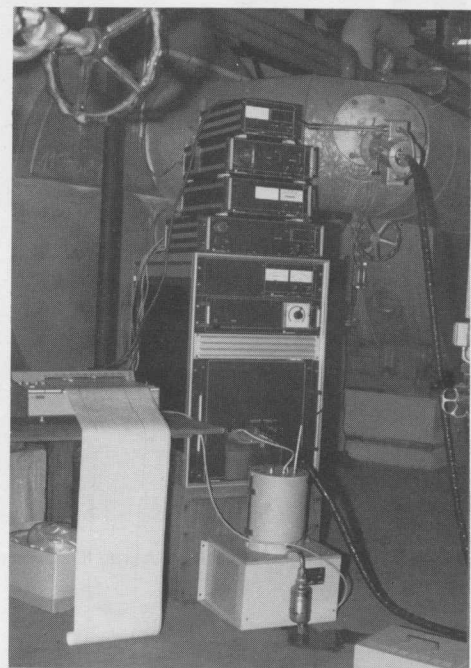


Bild 7. Versuchsaufbau für die Rauchgasanalyse im LH-Werk Hanau.

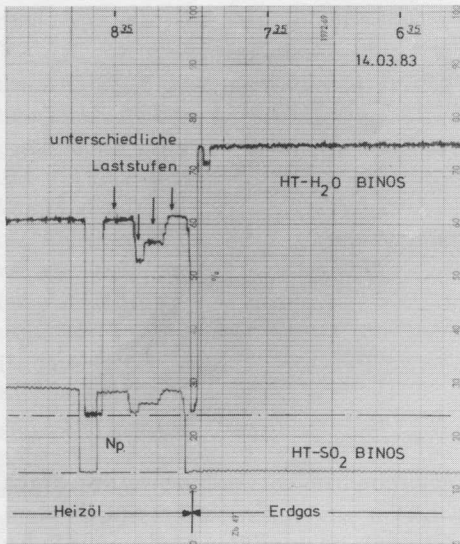


Bild 8. Meßprotokoll der HT-Messung bei Umschaltung von Erdgas auf Heizöl.

gasverbrennung lagen erheblich unter denen der vorher beschriebenen Verbrennungsarten. So war der SO_2 -Emissionswert mit 2 ppm weit unterhalb der maximalen Grenzwerte [9], die durch die geltenden Richtlinien vorgeschrieben wurden. Die NO_x -Konzentration lag mit 50 ppm NO und 2 ppm NO_2 ebenfalls unter den Emissionswerten

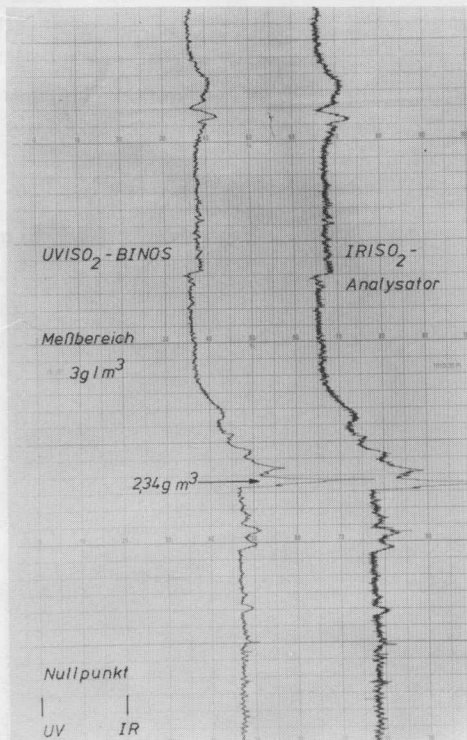


Bild 9. Vergleich des UV-BINOS mit einem Konkurrenzgerät (IR-Analysator).

aus anderen Verbrennungsprozessen. Die Erdgasverbrennung ist also mit Abstand die „sauberste“ Verbrennung, bei der fast nur CO_2 (9,5%) und Wasserdampf (4–5%) entsteht.

4.4 Langzeittest

Während eines Langzeittestes in einem Steinkohlekraftwerk, der sich vom 15. 12. 81 bis 20. 08. 82 erstreckte, wurde die Nullpunkt- und Empfindlichkeitsstabilität des UV/ SO_2 -BINOS in verschiedenen Meßbereichen von 200 ppm bis 1250 ppm untersucht. Die Messungen erfolgten in dem VKR-VEBA-Kraftwerk (Scholven) am Block F. Dieser Kraftwerksblock hatte eine Leistung von 740 MW und war mit einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) ausgestattet, deren Entschwefelungskapazität 185 MW entsprach. Bezüglich der Nullpunktstabilität ergab sich eine maximale Drift von 2%/Woche in einem Meßbereich von 1 g/m^3 . Die Empfindlichkeit zeigte demgegenüber kein ausgeprägtes Driftverhalten, sondern nur eine Schwankungsbreite von $\pm 1\%$, die in erster Linie auf Luftdruckschwankungen zurückzuführen war. Dieser systematische Fehler läßt sich durch eine elektronische Druckmessung mit anschließender Verrechnung im BINOS vollständig eliminieren.

Während der gesamten Meßzeit von 10 Monaten wurde der UV-BINOS mit TÜV-geprüften IR-Analysatoren verschiedener Hersteller verglichen. Ein solcher Vergleich ist in Bild 9 zu sehen. Wie man sofort erkennen kann, ist das Meßsignal des IR/ SO_2 -Analysators mit einem starken Rauschsignal behaftet, das dem UV-BinOS bei etwa gleicher Zeitkonstante fehlt. Die daraus resultierende Nachweisgrenze ist beim UV-BINOS deshalb auch wesentlich geringer. Die Nachweisgrenze für den IR/ SO_2 -BINOS liegt bei 10 ppm, während der UV/ SO_2 -BINOS eine Nachweisgrenze von 1 ppm besitzt. Diese hervorragende Eigenschaft erlaubte auch eine SO_2 -Messung mit dem BINOS hinter der REA-Anlage, die den SO_2 -Pegel auf wenige ppm reduziert.

Literatur

- [1] Wiegleb, G.; Randow, A.; Röß, R.: SO_2 -Messung mit dem neuen UV-BINOS. J J 6-2, Technisches Messen 50 (1983), H. 4, S. 143–150.
- [2] Schnuck, G.; Randow, A.: Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2720636.
- [3] Schnuck, G.: Schnelle Meßfühler für kleine Gasströme. Dissertation Universität Karlsruhe (1979).
- [4] Zehner, B.: Signal und Rauschen beim Differential-Hitzdrahtanemometer. Dissertation Universität Karlsruhe (1974).
- [5] Zehner, B.: Empfindlichkeit und Rauschen beim Differential-Hitzdrahtanemometer. Technisches Messen 48 (1981), H. 11, S. 367–374.
- [6] Schunck, G.; Randow, A.: Patentschrift Nr. 2656487.
- [7] Münster, M.: Technischer Bericht 3/82/1278, TÜV Baden (1982).
- [8] Schärer, B.: Ergebnisse des SO_2 -Berichts des Umweltbundesamtes Umwelt G (1981) 453.
- [9] Gemeinsames Ministerialblatt Nr. 24 (1974) 425, TA-Luft.