

Gasanalytik der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG

**Entwicklung einer kontinuierlichen Überwachung des  
Säuretaupunktes zur Erhöhung der Energieeffizienz in  
Industrieanlagen und zum Klimaschutz**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert durch dem Az: 33151/01-24/0 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Fanny Finger & Hagen Amboldt

Juni 2018

**Projektkennblatt  
der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>33151/01</b>	Referat	<b>24</b>	Fördersumme	<b>186.000,00 EUR</b>
----	-----------------	---------	-----------	-------------	-----------------------

**Antragstitel**      **Entwicklung einer kontinuierlichen Überwachung des Säuretaupunktes zur Erhöhung der Energieeffizienz in Industrieanlagen und zum Klimaschutz**

**Stichworte**

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>1,5 Jahre</b>	<b>01.11.2016</b>	<b>30.04.2018</b>	<b>1</b>

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG Zwenkauer Straße 159 04420 Markranstädt	Tel	034205/755-0
		Fax	034205/755-40
		Projektleitung Hagen Amboldt	
		Bearbeiter Dr. Fanny Finger	

**Kooperationspartner**      -

***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Bei der Energiegewinnung aus (Sekundär-)Brennstoffen entsteht Rauchgas, welches saure Gaskomponenten enthalten kann. Kondensierte Rauchgasbestandteile können zu einer Korrosion von metallischen Komponenten im Rauchgasweg führen. Um die Bildung korrosionsrelevanter Säuren im Rauchgas zu vermeiden, wird die Unterschreitung des (Säure-)Taupunktes vermieden. Dies ist mit einem dauerhaften und größtenteils unverhältnismäßigem Energieeintrag verbunden, um die Taupunktunterschreitung und damit die Schwefelsäurebildung im Rauchgas sicher zu vermeiden.

Mit einem kontinuierlichen Monitoring des Rauchgases und Steuerung der Rauchgastemperatur lassen sich der Energieeintrag und damit der Verbrauch von Ressourcen verringern.

Wesentlich dabei ist eine hohe Zuverlässigkeit der Bestimmung des Säuretaupunktes, um Korrosion an technischen Einrichtungen der Industrieanlage sicher auszuschließen.

***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Mit einem Verdampfungsgerät wurde unter standardisierten Bedingungen  $H_2SO_4$  verdampft, um reproduzierbare Konzentrationen im Testgas zu erzielen und damit die Absorptionsspektren für  $SO_2$ ,  $SO_3$  und  $H_2SO_4$  zu ermitteln. Für die Messung wurden geeignete Mess- und Referenzfilter selektiert und darauf aufbauend die Mess- und Kalibriermethode evaluiert.

Nach Fertigstellung des Prototyps erfolgten die Justierung und die softwareseitige Hinterlegung der Berechnung des Säuretaupunktes (empirische Formel) im Gerät.

Nach erfolgreichem Abschluss der Laborversuche wurde der Prototyp im Feld bei einem Industriepartner getestet. Mit dem Feldtest konnte gezeigt werden, dass sich die Methode für eine kontinuierliche Überwachung der  $SO_3$ -Konzentration im Prozessgas eignet. Im vorliegenden Fall wird das Prozessgas zur Nutzung der Abwärme in einen Abhitzeessel geleitet.

Aufgrund der im Rauchgas enthaltenen sauren Komponenten sind der Instandhaltungsaufwand und die Ausfallrate beim Industriepartner (Kupferproduzent) sehr hoch. Die Einbußen durch außerplanmäßige Stillstandzeiten (Produktionsausfall) und Aufwendungen für Maßnahmen zur Instandsetzung des Kessels liegen bei 250 bis 1.000 TEUR pro Jahr. Die aktuelle ineffiziente Vorgehensweise, d.h. eine manuelle, diskontinuierliche und indirekte Bestimmung der Rauchgasbeschaffenheit mittels Leitfähigkeitsmessung im Rauchgas, kann zukünftig durch eine qualifizierte kontinuierliche Überwachung ersetzt werden. Damit wird es möglich, die definierte Sollkonzentration für das  $\text{SO}_3$  im Rauchgas durch die Prozesssteuerung sicher zu unterschreiten und Korrosion im Abhitzekegel zu vermeiden. Damit werden die ökonomischen und ökologischen Aspekte des Produktionsprozesses deutlich verbessert.

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Es wurden die Spektralbereiche und Absorptionsspektren/-banden der rauchgastypischen schwefeligen Gaskomponenten ermittelt. Dabei wurden explizit die Absorptionsspektren für  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter standardisierten Bedingungen bestimmt.

Im ersten Schritt erfolgten mit der entwickelten Methode bzw. dem Prototypen umfangreiche Laborversuche. Um die Methodik auf Industrietauglichkeit zu testen, wurden Prozessbedingungen simuliert. Dem Analysator wurde eine Gasmatrix aus unterschiedlichen Komponenten und Konzentrationen zugeführt, welche dann vermessen wurde. Mit der entwickelten Methode konnten im Labor reproduzierbare Messwerte erzielt werden. Die erreichte Messgenauigkeit, insbesondere der schwefeligen Komponenten, entspricht den Anforderungen.

Durch eine Kompensation der Querempfindlichkeiten konnte das Konzentrationssignal noch präzisiert und die Messgenauigkeit erhöht werden. Anschließend wurde der Analysator (Prototyp) für die Komponenten, die für die Bestimmung des Säuretaupunkts relevant sind ( $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kalibriert.

Für den 6-monatigen Feldtest beim Industriepartner war es notwendig, aufgrund der betriebsbedingt sehr hohen Konzentrationen an sauren Gaskomponenten, eine Rauchgasverdünnung vorzuschalten. Dafür wurde eine Verdünnungseinheit in das Entnahmesystem integriert.

Für die Abtrennung von im Rauchgas enthaltenen Staubpartikeln haben sich Keramikfilter in der Entnahmesonde bewährt.

Im Feldversuch konnte der Nachweis einer qualifizierten Bestimmung des Säuretaupunkts durch Messung der Konzentration schwefelhaltiger Komponenten erbracht werden. Damit steht zukünftig eine Methodik zur Verfügung, um die Rauchgastemperatur zuverlässig zu regeln und die Unterschreitung des Taupunkts sicher zu gewährleisten.

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

Es ist geplant, die Ergebnisse des Vorhabens durch eine Applikationsschrift und redaktionelle Beiträge in relevanten Fachjournalen zu veröffentlichen. Eine Fachpublikation insbesondere zum Feldtest ist nicht geplant, da die Prozessangaben und mehrheitlich auch die Ergebnisse der Geheimhaltung unterliegen.

### ***Fazit***

Mit dieser Entwicklung ist es möglich, die Beschaffenheit von Rauchgas kontinuierlich zu überwachen, den Säuretaupunkt zu ermitteln und damit die Energiebilanz zu verbessern, für die Sicherstellung einer definierten Rauchgas-Temperatur zur Vermeidung von Korrosion. Der Feldtest beim Industriepartner belegt, dass das Einsparpotential signifikant ist.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>2.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
2.1	Ausgangssituation	8
2.2	Zielsetzung	10
2.3	Herangehensweise / Arbeitsplan	11
<b>3.</b>	<b>Vorhabendurchführung</b>	<b>14</b>
<b>4.</b>	<b>Vorhabenergebnisse</b>	<b>18</b>
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>25</b>
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>26</b>

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: Umwandlung von $\text{SO}_3$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur [Wan68].....	9
Abbildung 2: Zustandsdiagramm $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ [Mül59]. .....	9
Abbildung 3: Darstellung der Abhängigkeit der Abgastemperatur ( $T_{\text{Abg}}=170^\circ\text{C}$ ) vom Säuretaupunkt ( $\text{STP}=155^\circ\text{C}$ ) und der damit verbundenen Verlustenergie $\Delta Q_A$ . .....	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung der $\text{SO}_3$ -Erzeugung.....	14
Abbildung 5: Schematische Darstellung der $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verdampfung.....	15
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Messaufbaus während des Feldtests. ....	17
Abbildung 7: Innenansicht des Analysenschrankes mit dem Heißgasanalysator MCA 10s....	18
Abbildung 8: Absorptionsspektren von $\text{O}_3$ (blau), $\text{SO}_2$ (rot) und $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ (schwarz). In grau bzw. gelb dargestellt sind die Interferenzfilter zur Messung von $\text{SO}_2$ und $\text{SO}_3$ .....	19
Abbildung 9: Absorptionsspektrum von $\text{H}_2\text{SO}_4$ (rot) mit Interferenzfiltermessungen für das Messsignal (gelb) und Referenzsignal (schwarz).....	20
Abbildung 10: Konzentrationsmessung von $\text{SO}_2$ (blau), $\text{CO}_2$ (grau gestrichelt) und $\text{H}_2\text{O}$ (schwarz gestrichelt) auf der linken Achse, $\text{SO}_3$ (schwarz) und $\text{H}_2\text{SO}_4$ (rot) auf der rechten Achse, Beispielszeitraum von 0:00 bis 4:00 Uhr.....	21
Abbildung 11: Konzentrationsmessung von $\text{SO}_2$ (blau, linke Achse), $\text{SO}_3$ (schwarz, rechte Achse) und $\text{H}_2\text{SO}_4$ (rot, rechte Achse) von 0:00 bis 4:00 Uhr .....	22
Abbildung 12: Stoffmenge vom Gesamtanteil der schwefeligen Bestandteile $\text{SO}_x$ (blau, linke Achse), und der Summe von $\text{SO}_3$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ (rot, rechte Achse) von 0:00 bis 4:00 Uhr .....	22
Abbildung 13: Ermittelter Säuretaupunkt durch Berechnung nach Haase und Borgmann [Haa62]. .....	23
Tabelle 1: Projektstrukturplan mit Verteilung der Arbeitspakete .....	12

## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

AP :	Arbeitspaket
HWIR :	heiß – feucht – infrarot (hot wet infrared)
MCA 10 :	Mehrkomponentenanalysator (Multiple Component Analyser 10)
CO <sub>2</sub> :	Kohlenstoffdioxid
O <sub>3</sub> :	Ozon
SO <sub>2</sub> :	Schwefeldioxid
SO <sub>3</sub> :	Schwefeltrioxid
SO <sub>x</sub> :	Schwefeloxide
H <sub>2</sub> O :	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Schwefelsäure
Schwefelsäuretaupunkt :	Temperatur, bei dessen Unterschreitung bei konstantem Druck Schwefelsäure kondensiert
FTIR :	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
DIN EN 15267-3 :	Norm des VDI/DIN-Handbuchs „Reinhaltung der Luft“, Band 5 <i>Luftbeschaffenheit – Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen</i> <i>Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen</i>

## 1. Zusammenfassung

Kohlekraftwerke, metallurgische Industrieanlagen (z. B. Kupferhersteller) und andere Großfeuerungsanlagen (z. B. Müllverbrennungen) sind Hauptverursacher von umweltschädlichen Emissionen bei der Erzeugung und Bereitstellung von Energie. Durch die Verbrennung von Heizöl und Kohle werden Staub, Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Stickstoffoxide ( $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ ), Schwefeloxide ( $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ) und zum Teil das Schwermetall Quecksilber (Hg) emittiert. Die im Rauchgas enthaltenen Schwefeloxide setzen sich bei Anwesenheit von Wasser(-dampf) zu Schwefelsäure um. Dann wird vom Erreichen des Säuretaupunkts gesprochen. Bei Unterschreitung dieses Punktes kondensiert Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Korrosionen in den Abgaskanälen und den nachgeschalteten technischen Anlagenkomponenten sind die Folge. Der Instandhaltungsaufwand steigt und die Betriebsdauer sinkt. Um diesem Prozess gegenzusteuern, werden die Abgastemperaturen meist weit über dem Säuretaupunkt gehalten. Dies ist aus energetischer Sicht nicht sinnvoll, denn der Energieaufwand ist unverhältnismäßig hoch. Die Herausforderung der Industrie besteht darin, Industrieanlagen energietechnisch zu optimieren. Mit der kontinuierlichen Ermittlung und Überwachung des Säuretaupunktes sind eine Temperaturabsenkung des Ab-/Rauchgases sowie eine aktive Prozesssteuerung im Sinne einer effizienteren Betriebsweise erzielbar.

Im Projekt wurde auf der Basis des Gasanalysators MCA 10 der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG eine Gasmesstechnik für die Bestimmung des Säuretaupunktes in gereinigtem Rauchgas entwickelt. Es erfolgt die kontinuierliche Messung von Schwefelverbindungen unter Einsatz einer optischen Messmethode und durch Bestimmung des Säuretaupunktes mittels empirischer Berechnungen unter Einbezug weiterer relevanter Parameter (Partialdrücke).

Es wurden zunächst die Spektralbereiche für die zu verwendenden korrosionsbeständigen Interferenzfilter bestimmt. Nach der sich anschließenden Gerätejustierung im Labor wurden Messkampagnen im Technikum zur Linearität und Stabilität der Messungen und Querempfindlichkeiten durchgeführt. Im Anschluss daran erfolgte ein mehrmonatiger und kontinuierlicher Feldtest an einer Industrieanlage (Industriepartner ist ein namenhafter Kupferproduzent und -wiederverwerter in Deutschland). Bei diesem konnten die schwefeligen Komponenten im Ab-/Rauchgas kontinuierlich gemessen und der Säuretaupunkt ermittelt und ausgegeben werden.

## 2. Einleitung

### 2.1 Ausgangssituation

Die bereits existierenden Messgeräte zeigen, dass die Schwierigkeit nicht darin liegt, einmalig den Säuretaupunkt zu messen, sondern dass die Probleme hinsichtlich der Kontinuität und der Genauigkeit der Messung bzw. der Standzeit der Messgeräte bestehen. Je genauer die Messung und je zuverlässiger das Ergebnis (hohe Genauigkeit und geringere Querempfindlichkeit), desto mehr Energie und damit Betriebskosten können eingespart werden.

Die Hauptprobleme der messtechnischen Ansätze bestehen zusammengefasst in folgenden Punkten:

- korrosive Wirkung der Schwefelsäure
- Ablagerung von  $\text{SO}_3$  beim Austreiben von  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Störeinflüsse auf den Messvorgang durch Reaktionsprodukte von Rauchgasreinigung
- geringe Standzeiten von Messkammer, Messelektroden und Injektoren bedingt durch Staub
- bei anderen Verfahren wie IR-Spektroskopie mangelt es an genauen Absorptionsspektren für die zu ermittelnden Moleküle, zudem ist mit relativ hohen Entwicklungskosten zu rechnen
- die bisher aufwendigste und kostenintensivste Messmethode (FTIR-Spektroskopie) ist nicht für die Bestimmung des Säuretaupunktes konzipiert.

Um eine kontinuierliche Messung des Säuretaupunktes mit vertretbarem Aufwand zu realisieren, sollte ein möglichst einfaches, aber dennoch genaues und langzeitstabiles Messprinzip zum Einsatz kommen. In der praktischen Anwendung sollte es keine unverhältnismäßigen Aufwendungen für den Betrieb und für Wartung/Service erfordern. Dies ist darin begründet, dass in diesem Fall nur eine Applikation in der Industrie erzielbar wird. Denn die durch den Betreiber erzielbaren Einsparungen (Energiekosten) stehen den Investitions- und Betriebskosten der entwickelten Gasmesstechnik gegenüber. Das Risiko von Korrosionsschäden, durch Unterschreitung des Säuretaupunktes und damit Rauchgaskondensation, muss ausgeschlossen werden.

Die Basis der Entwicklung ist des Mehrkomponentenanalysators MCA 10 HWIR. Dieser enthält ein Infrarot-Photometer zur parallelen Messung von bis zu 12 gasförmigen Komponenten (z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  oder  $\text{CH}_4$ ). Es ist durchgängig bis auf  $200^\circ\text{C}$  beheizbar, um die Abscheidung von  $\text{SO}_2$  und anderen sauren Abgasbestandteilen zu verhindern.

Die Möglichkeit, neben den schwefelhaltigen Komponenten weitere Prozessgase zu detektieren, machte die Entwicklung einer Methodik zur Bestimmung des Säuretaupunktes grundsätzlich möglich. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen die Abhängigkeit des Säuretaupunktes von Temperatur und  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt.



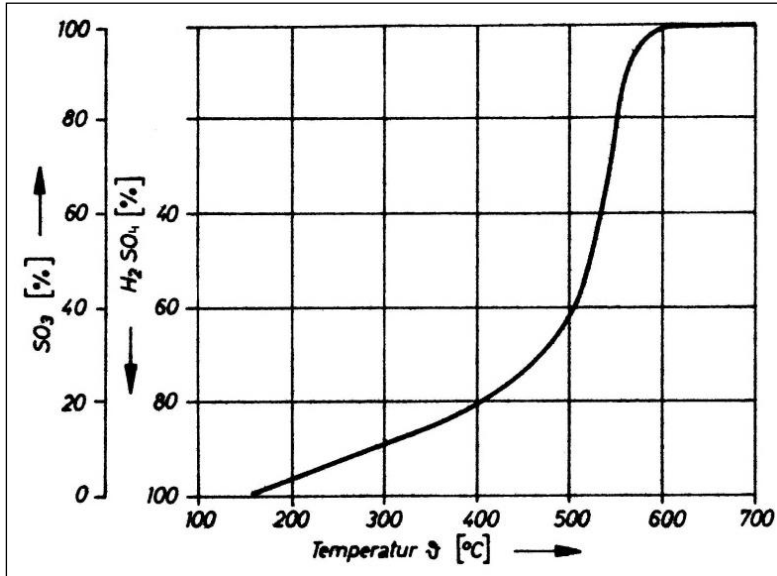


Abbildung 1: Umwandlung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur [Wan68].

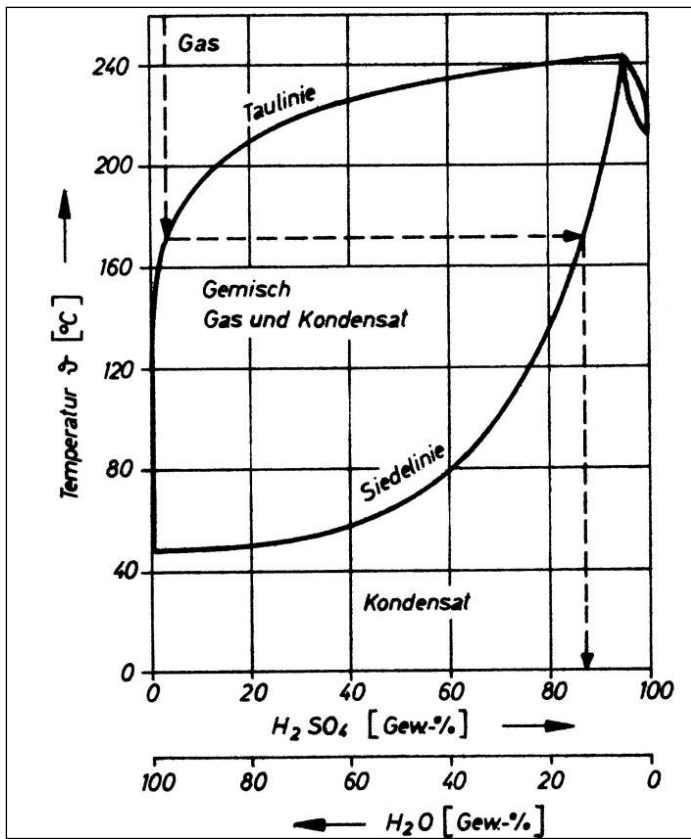


Abbildung 2: Zustandsdiagramm  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Mül59].

## 2.2 Zielsetzung

Die Zielsetzung des Vorhabens lag in der Entwicklung eines Messgerätes zur kontinuierlichen Ermittlung und Überwachung des Schwefelsäuretaupunkts in Rauchgas von Industrieanlagen (insbesondere Verbrennungsanlagen).

Im vorliegenden Fall wird vom Säuretaupunkt gesprochen, wenn die Sättigungsgrenze des Rauchgases hinsichtlich der enthaltenen Schwefeloxide und des Wasserdampfes erreicht ist.

Die Kenntnis des Säuretaupunktes erlaubt eine ökologisch sinnvolle Absenkung der Abgastemperatur, sowie eine aktive Prozesssteuerung im Sinne einer effizienteren Betriebsweise (siehe Abbildung 3). Dadurch lassen sich neben ökonomischen Zielen, wie beispielsweise einer Steigerung des Wirkungsgrades von Verbrennungsanlagen und einer Reduktion von Betriebsstoffen, auch umweltrelevante Ziele, wie die Reduzierung von klimaschädlichen Komponenten im Rauchgas (insbesondere  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_x$ ), erreichen.

Zu den Anwendungsgebieten der Technologieentwicklung zählen Kohlekraftwerke, metallurgische Industrieanlagen und andere Großfeuerungsanlagen. Diese zählen zu den Hauptverursachern von umweltschädlichen Emissionen bei der Erzeugung von Energie.

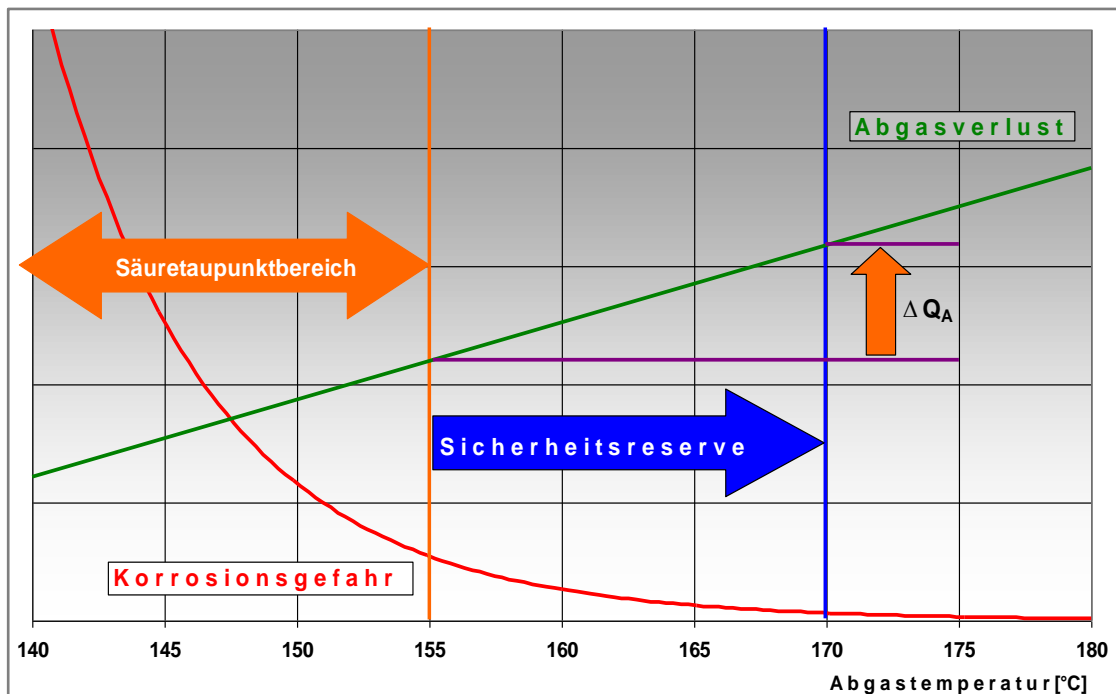


Abbildung 3: Darstellung der Abhängigkeit der Abgastemperatur ( $T_{\text{Abg}}=170^\circ\text{C}$ ) vom Säuretaupunkt (STP= $155^\circ\text{C}$ ) und der damit verbundenen Verlustenergie  $\Delta Q_A$ .

Die Entwicklung einer adäquaten Gasmesstechnik, die stationär und universell in industriellen Großanlagen einsetzbar ist, besitzt einen sehr hohen Innovationsgrad. Der Säuretaupunkt, im Gegensatz zu anderen relevanten Prozessgrößen wie Temperatur, Druck, Gasbestandteile oder Staub, konnte bisher nicht mit vertretbarem Aufwand kontinuierlich gemessen werden.

Innerhalb des Projektes sollte auf Basis des Heißgasanalysators MCA 10 der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG ein neues Gasanalysegerät für die anwendungsorientierte Messung von Schwefelverbindungen unter Nutzung der optischen Messmethode entwickelt werden. Basierend auf der bereits bestehenden Komponentenmatrix des Analysengeräts wurde eine Erweiterung um die Komponenten  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angestrebt.

Für die Berechnung des Säuretaupunkts ist die Konzentrationsmessung beider Gase zwingend erforderlich. Im Falle einer Unterschreitung des Säuretaupunktes kondensiert hochkorrosives  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , welches sich im vorhergehenden Abkühlprozess aus  $\text{SO}_3$  und Wasserdampf bildet und in der Folge Schäden an metallischen, abgasführenden Komponenten verursacht.

Im Anschluss an die Entwicklung und Adaption der Messmethode waren Justierungen der Gerätefunktionen, sowie Labor- und Felderprobungen hinsichtlich der Langzeitstabilität geplant, damit der MCA 10s (s = Index für Säuretaupunkt) in eine markt- und damit einsatzfähige Messtechnik überführt werden kann.

### **2.3 Herangehensweise / Arbeitsplan**

Mit dem Vorhaben wurde am 01.11.2016 begonnen. Alle Aktivitäten wurden planmäßig zum 30.04.2018 abgeschlossen.

Für die Entwicklung eines Gerätes, das den Säuretaupunkt kontinuierlich messen kann, musste die Komponentenmatrix des MCA 10 HWIR um die Komponenten  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erweitert werden.

Der in acht Arbeitspakete (AP) unterteilte Arbeitsplan ist in Tabelle 1 dargestellt und die wesentlichen Arbeitspakete zur Entwicklung der Messtechnik kurz untersetzt.

#### **AP 1: Vorbereitung (Gasgeneration)**

Ziel dieses AP lag in der Entwicklung einer geeigneten Methode zur gezielten Erzeugung von reproduzierbaren  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen, welche zur Charakterisierung der Absorptionsbanden bzw. Wellenlängen und zur späteren Justierung des Geräts erforderlich sind.

Anhand von Literaturrecherchen wurden die Spektralbereiche der Absorptionsbanden eingegrenzt und mithilfe von Laborversuchen die entsprechenden Wellenlängen spezifiziert.

#### **AP 2: Kalibrierequipment**

Unter Einsatz nachfolgender Geräte:

- Verdampfer für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Fa. IAS GmbH)
- Ozongenerator (Fa. IAS GmbH)
- Kalibriergasgenerator HovaCAL (Fa. IAS GmbH)
- Langwegmesszelle (Fa. IAS GmbH)

wurde eine reproduzierbare Kalibrierung des Prototyps angestrebt.

Tabelle 1: Projektstrukturplan mit Arbeitspaketen gemäß Antrag

Arbeitspakete	4. Quartal 2016	1. Quartal 2017	2. Quartal 2017	3. Quartal 2017	4. Quartal 2017	1. Quartal 2018	2. Quartal 2018
AP 0: Koordination	■	■	■	■	■	■	■
AP 1: Vorbereitung	■	■					
AP 2: Kalibrier-equipment		■	■				
AP 3: Entwicklung Messmethode			■	■			
AP 4: Beschaffung / Produktion				■	■		
AP 5: Justierung					■	■	
AP 6: Laborerprobung					■	■	
AP 7: Entwicklung und Erprobung Probe-nahme						■	■
AP 8: Feldmessungen							■

**AP 3: Entwicklung Messmethode für SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Die ausgewählten Spektralbereiche der Absorptionsbanden für SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und das Kalibrierequipment ermöglichten die experimentelle Bestimmung des Absorptionsverhaltens von SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zur genauen Spezifikation der entsprechenden Wellenlängen fanden zahlreiche Versuchsreihen zur Verdampfung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zur gezielten Herstellung von SO<sub>3</sub> im Labor statt. Unter Berücksichtigung möglicher Querempfindlichkeiten wurden geeignete Wellenlängen für beide Komponenten zur Bestimmung des Mess- und Referenzsignals ausgewählt.

**AP 4: Beschaffung / Produktion (Prototyp)**

Es wurde ein Prototyp des zu entwickelnden Gasmessgerätes gebaut. Bestimmte Bauteile wurden an die Gegebenheiten der Industrieanlagen des Industriepartners angepasst und die optischen Filter entsprechend der ermittelten Wellenlänge ausgewählt.

Es erfolgte die finale Montage des Prototyps und die Durchführung von Funktionstests.

### **AP 5: Justierung**

Zur Justierung wurden definierte Gaskonzentrationen genutzt, um Konzentrationskennlinien, unter Berücksichtigung der Querempfindlichkeiten, in der Gerätekonfiguration zu hinterlegen. Im Anschluss fand eine umfangreiche Endkontrolle statt, die zur Bestimmung der Messabweichung diente.

### **AP 6: Laborerprobung**

Im Vorfeld zu den Feldmessungen wurden in Anlehnung an die Mindestanforderungen der Emissionsvorgaben nach DIN EN 15267-3 verschiedene Prozessgaszusammensetzungen simuliert und der Prototyp erprobt. Bei Bedarf wurden notwendige Nachjustierungen am Gerät vorgenommen.

### **AP 7: Entwicklung und Erprobung Probenahme und Messgasaufbereitung**

Um das Gasmessgerät vor Verschmutzung zu schützen, sind Staubpartikel vor der Gasanalyse durch Einsatz von Filterelementen aus dem Rauchgas abzutrennen.

Dies führt potentiell zu Konzentrationsverlusten bei Schwefeloxiden und damit zu Minderbefunden. In Zuge dessen wurden verschiedene Filtermaterialien auf ihre Eignung hin untersucht (Standzeiten, katalytische Wirkung). Zur Reduzierung der Absorptions- und Adsorptionsvorgänge der Rauchgasbestandteile gilt es die Probengasgeschwindigkeit zu maximieren.

Eine zusätzliche Staubkonzentrationsbestimmung und chemische Analyse der mittels Filtereinrichtung gesammelten Stäube ermöglicht es, Rückschlüsse auf die im Rauchgas enthaltenen Komponenten zu ziehen.

### **AP 8: Feldmessungen (Feldtest)**

Der Prototyp wurde für den Feldtest an einer Industrieanlage installiert und in Betrieb genommen. Über mehrere Monate erfolgten Untersuchungen zur Langzeitstabilität und zur Optimierung der Systemparameter.

### 3. Vorhabendurchführung

Die in AP 1 erklärten Ziele wurden erreicht und die geplanten Aktivitäten wurden innerhalb der vorgesehenen Laufzeit von drei Monaten termingerecht beendet. Durch intensive Literaturrecherchen und der Durchführung von mehreren Laborversuchen ließen sich die spezifischen Spektralbereiche der Absorptionsbanden der schwefelhaltigen Komponenten bestimmen.

Für die Bereitstellung von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in geeigneter Form, als Mess- bzw. Testgas, kommen zwei Herstellungsmethoden zum Einsatz, jeweils auf die entsprechende Komponente abgestimmt

Bei der  $\text{SO}_3$ -Erzeugung wird  $\text{SO}_2$  mithilfe von Ozon ( $\text{O}_3$ ) zu  $\text{SO}_3$  oxidiert. Um ein Verhältnis mit  $\text{O}_3$ -Überschuss gegenüber  $\text{SO}_2$  zu erhalten, wird  $\text{SO}_2$  mittels des in AP2 bezogenen Kalibrierequipments (HovaGAS und HovaCAL\*) verdünnt. Die Herausforderung liegt dabei in der definierten und konstanten Erzeugung von  $\text{SO}_3$ , sodass später reproduzierbare Werte für die Gerätejustierung zur Verfügung stehen.

Die prinzipielle Methode zur gezielten Herstellung von  $\text{SO}_3$  ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Zur Ermittlung der Spektralbereiche von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird dieses unter Nutzung eines Schwefelsäure-Verdampfers als Testgas bereitgestellt. Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise ist in der Abbildung 5 skizziert.

\* HovaCAL® arbeitet nach dem Prinzip der kontinuierlichen Dosierung und dynamischen Verdampfung von Flüssigkeit und Zumischung von Trägergas. Durch die präzise Dosierung von Flüssigkeit und Gas sowie die vollständige Verdampfung im Verdampfer HovaPOR wird die Konzentration des Gasdampfgemischs bestimmt.

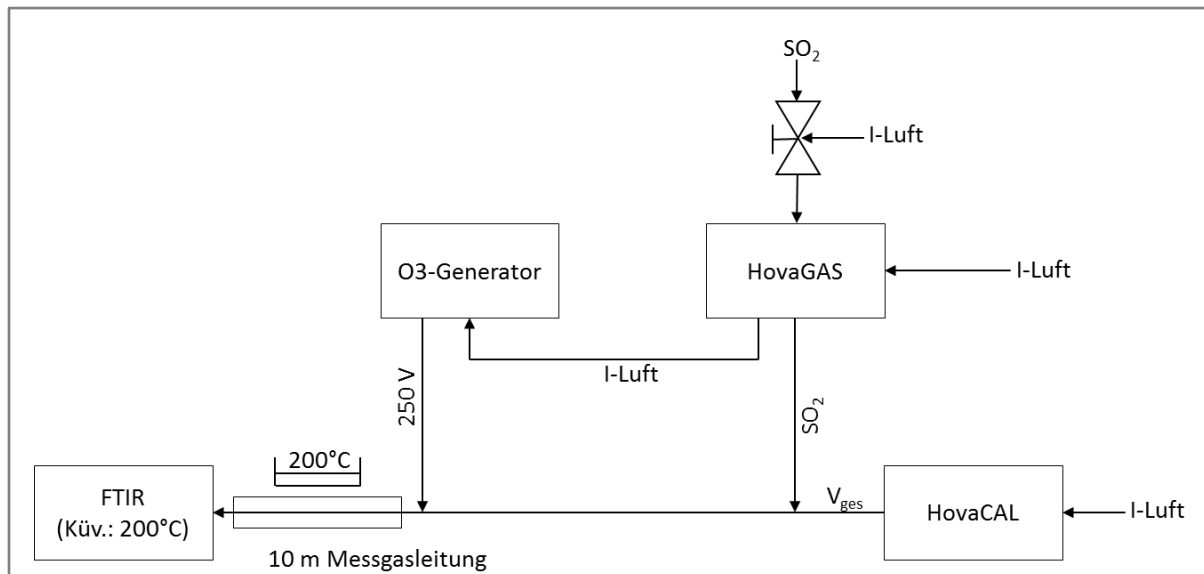


Abbildung 4: Schematische Darstellung der  $\text{SO}_3$ -Erzeugung.

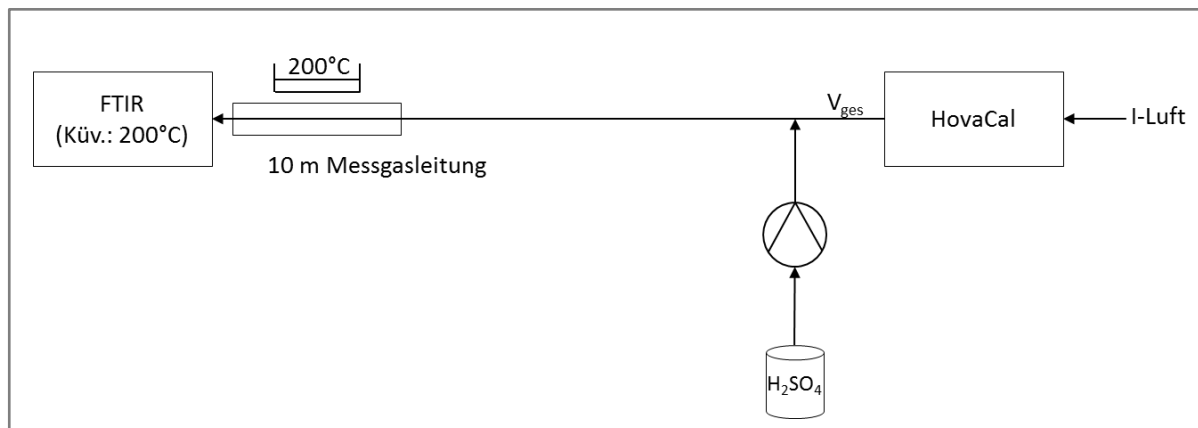


Abbildung 5: Schematische Darstellung der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verdampfung.

Apparaturen, die entsprechend der abgebildeten Methoden arbeiten, wurden im Labor aufgebaut und betrieben, sodass umfangreiche Tests zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens von SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durchgeführt werden konnten.

In den ersten Versuchen zur SO<sub>3</sub>-Erzeugung, wie in Abbildung 4, wurden zunächst zu hohe Konzentrationen an SO<sub>3</sub> generiert, was zu Schwefelablagerungen in der Apertur führte. Nach Reinigung der kontaminierten Bauteile wurden erneute Versuche mit geringeren SO<sub>3</sub>-Konzentrationen durchgeführt, mit denen positive Ergebnisse erzielt wurden. Die Schwierigkeit liegt grundsätzlich in der definierten und konstanten Erzeugung von SO<sub>3</sub>. Es handelt sich um ein sehr flüchtiges, reaktionsfreudiges Gas und Oxidationsmittel, welches sich bei der Anwesenheit von Sauerstoff zu SO<sub>2</sub> und bei kleinsten Wasserkonzentrationen zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umsetzt.

Bei Versuchen zur Dehydratisierung von Schwefelsäure, wie in Abbildung 5, konnte SO<sub>3</sub> als Anhydrat erzeugt werden.

Bei der Verdampfung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten hingegen erfolgreich definierte und reproduzierbare Konzentrationen erzeugt werden, welche die genaue Untersuchung des Absorptionsverhaltens ermöglichen. Erschwert werden die Laborversuche durch die stark ätzenden Eigenschaften der Schwefelsäure. Bereits nach wenigen Versuchen waren mehrere Teile des Messaufbaus zu reinigen und auszutauschen.

Mit der erfolgreichen Erprobung zur Bereitstellung von schwefelhaltigen Test-/Messgasen konnte AP3 beendet werden.

Für den Bau des Prototypen (AP 4) kamen, abweichend zum Aufbau des Ausgangsgerätes MCA10, säurefeste Dichtungen aus PTFE, zwei Referenz- und zwei Messfilter für die beiden Messkomponenten SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Einsatz. Die Temperaturexekution der im Projekt verwendeten Gasentnahmesonde wurde mit einer Maximaltemperatur von 320°C höher als in der Standardvariante ausgewählt, um Schäden am Probenahmesystem durch Kondensation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu verhindern. Zusätzlich wurde eine auf 200°C beheizte Messgasleitung mit einer Länge von 10 m für den Messaufbau bestellt.

Nach Fertigstellung des Prototyps wurde mit der Justierung (AP5) des Analysators für die Standardkomponenten CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O, CO, NO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> begonnen. Dazu wurden dem Prototyp im Labor definierte Testgaskonzentrationen zugeführt. Die aufgezeichneten Daten wurden unter Nutzung mathematischer Auswertungsmethoden als

Konzentrationskennlinien im Analysator hinterlegt und anschließend geprüft. Die zusätzliche Ausgabe der Standardkomponenten verschafft unter realen Messbedingungen einen besseren Überblick über die vorherrschende Gaszusammensetzung der Abgasprobe und lässt gleichzeitig Rückschlüsse auf mögliche Querempfindlichkeiten (insbesondere im Zusammenspiel mit  $\text{SO}_2$ ) zu. Durch eine Kompensation der Querempfindlichkeiten konnte das Konzentrationssignal präzisiert und die Messgenauigkeit erhöht werden.

Anschließend wurden die beiden Messkomponenten  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kalibriert. Hierfür wurden die in AP3 bereits untersuchten Methoden zur geeigneten Erzeugung beider Komponenten angewandt.

Bei Wiederholversuchen zur Dehydratisierung von Schwefelsäure konnte  $\text{SO}_3$  nicht konstant und reproduzierbar erzeugt werden. Jedoch wurde bei weiteren Tests zur Verdampfung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein konstanter Anteil von  $\text{SO}_3$  ermittelt. Bei der Verdampfung von Schwefelsäure höherer Konzentration führt der geringere Anteil an Wasser zu einem  $\text{SO}_3$ -Anteil, welcher sich stöchiometrisch bestimmen lässt.

In den sich anschließenden Laborversuchen (AP 6) wurde das System mittels Simulation der Prozessbedingungen auf Funktionalität und Stabilität getestet. Hierzu wurde dem Analysator eine Gasmatrix mit unterschiedlichen Komponenten und Konzentrationen zugeführt und vermessen. Die hierdurch mögliche Untersuchung der Messgenauigkeit, insbesondere der schwefeligen Komponenten bezüglich weiterer Querempfindlichkeiten, zeigte reproduzierbare Ergebnisse.

Die Entwicklung und Erprobung eines geeigneten Probenahmesystems war, aufgrund der stark ätzenden und korrosiven Eigenschaften von Schwefelsäure, besonders wichtig. Zur sicheren Überschreitung des Säuretaupunktes bei der extraktiven Entnahme der Probe aus dem Rauchgasstrom und innerhalb des Gasmessgerätes wurde die bereits erwähnte beheizte Entnahmesonde mit der Betriebstemperatur von  $320^\circ\text{C}$  eingesetzt.

Für den Feldtest musste zudem die besonders hohe Konzentration der schwefelhaltigen Komponenten berücksichtigt werden, um die im Prozessgas enthaltenen Komponenten präzise und dauerhaft messen zu können. Es wurde hierfür eine Verdünnungseinheit in das Entnahmesystem eingefügt.

Zur Reinigung des Probegases von Stäuben wurde ein Keramikfilter in der Entnahmesonde installiert. Entgegen der Erwartung, dass eine hohe Staubkonzentration zu Problemen bei der Probegasentnahme führt, konnten hier die herkömmlichen Materialien verwendet werden.

Das komplette System, bestehend aus Entnahmesonde, Verdünnungseinheit und Analysator, wurde im Technikum aufgebaut und getestet, bevor mit dem Feldtest begonnen wurde. Der Industriepartner, ein bedeutender Kupferproduzent, ermöglichte die Installation und das Betreiben des Analysensystems im Feldtest (AP 8).

Vor Ort wurden kontinuierliche Messungen der schwefeligen Komponenten  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in der Abluft durchgeführt (siehe Abbildung 6). Das Prozessgas wurde über die beheizte Entnahmesonde ( $320^\circ\text{C}$ ) dem Prozess entzogen und im Verhältnis 1:100 mit trockener und gereinigter Umgebungsluft verdünnt. Über eine auf  $200^\circ\text{C}$  beheizte Messgasleitung gelangte das verdünnte Prozess-/Rauchgas zur Messung der Konzentrationen in den Analysator (Prototyp).



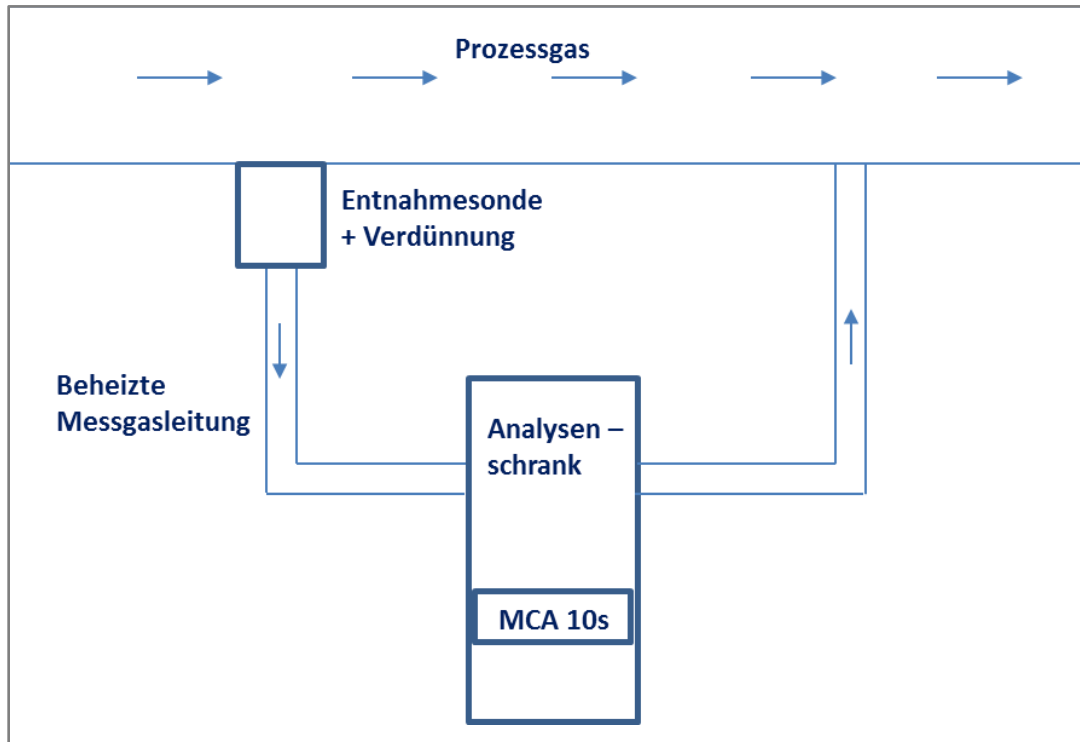


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Messaufbaus während des Feldtests.

Die Abbildung 7 zeigt die Innenansicht des Analysenschranks mit dem Prototypen (MCA 10s), der Verdünnungseinheit, den beheizten Messgasleitungen für die Zu- und Abführung des Messgases sowie die Spannungs- und Signalversorgung.

Im Feldtest konnten die schwefligen Komponenten  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Prozess-/ Rauchgas nachgewiesen und bezüglich ihres zeitlichen Verlaufs untersucht werden. Mittels der Messungen von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  konnte der Säuretaupunkt für den untersuchten Prozessbereich berechnet werden.

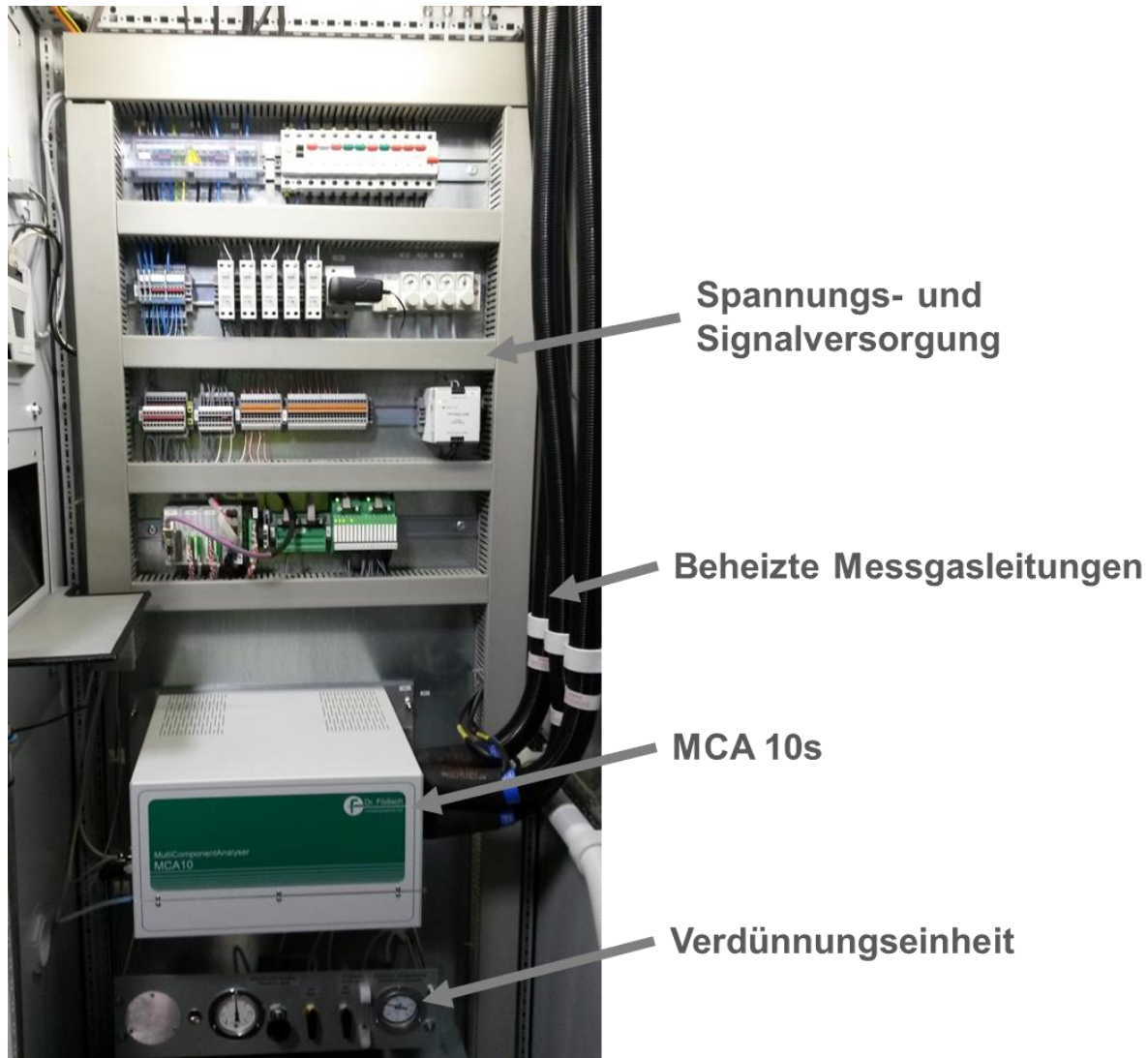


Abbildung 7: Innenansicht des Analysenschanks mit dem Heißgasanalysator MCA 10s

#### 4. Vorhabenergebnisse

##### 1) Spektralbereiche

Nachfolgend sind die ermittelten Absorptionsspektren zur Charakterisierung geeigneter Mess- und Referenzfilter dargestellt. Die in der Literatur ([Mak01], [Giv99], [Raw05]) angegebenen Spektralbereiche der Absorptionsbanden für  $\text{SO}_3$  liegen in einem Bereich von ca.  $1.350 - 1.450 \text{ cm}^{-1}$  und für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei etwa  $800 - 950 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Angaben decken sich mit den mittels FTIR gemessenen Werten (siehe Abbildungen 8 und 9).

Der Versuchsaufbau zur Erzeugung von  $\text{SO}_3$  ist in Abbildung 4 dargestellt. Dabei wurde  $\text{SO}_2$  mittels  $\text{O}_3$  zu  $\text{SO}_3$  teilweise oxidiert. Abbildung 8 zeigt die daraus resultierenden Absorptionsspektren von  $\text{SO}_2$  (rot) und  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  (schwarz) mit einem deutlichen Anstieg im Spektralbereich von  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , verursacht durch die Anwesenheit des  $\text{SO}_3$ . Der Spektralbereich

für den Interferenzfilter zur Messung des  $\text{SO}_3$ -Messsignals wurde daraufhin mit einem Zentralwert von  $1380\text{ cm}^{-1}$  festgelegt (graue Kurve in Abbildung 8).

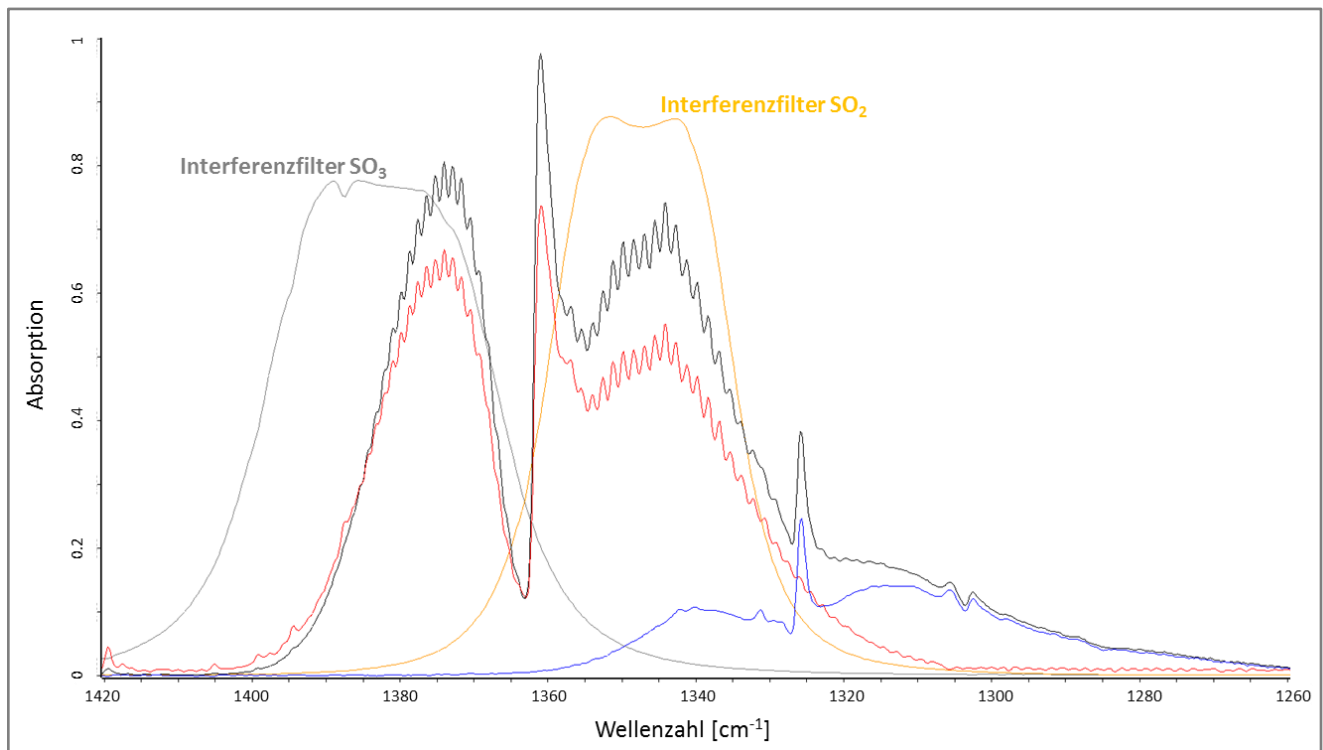


Abbildung 8: Absorptionsspektren von  $\text{O}_3$  (blau),  $\text{SO}_2$  (rot) und  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  (schwarz). In grau bzw. gelb dargestellt sind die Interferenzfilter zur Messung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ .

Zur Bestimmung des Messsignals von  $\text{SO}_2$  wurde der nebenliegende Peak mit einer Wellenzahl von  $1340\text{ cm}^{-1}$  bestimmt (gelbe Kurve in Abb. 8). Der Absorptionsanstieg wird hier durch das noch im Prozess vorhandene  $\text{O}_3$  verursacht, da es nur teilweise zur Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  verbraucht wird.

Mithilfe des Versuchsaufbaus zur Verdampfung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Abb. 5) konnten Absorptionmessungen durchgeführt werden. Abbildung 9 zeigt einen Ausschnitt aus dem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Spektrum (rot) mit einem Peak bei  $880\text{ cm}^{-1}$ . Entsprechend dieser Untersuchungen konnten die Positionen des Messfilters (schwarz) und des Referenzfilters (blau) bestimmt werden. Als Zentralwellenzahl wurde für den  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Messfilter  $880\text{ cm}^{-1}$  und für den Referenzfilter  $1.030\text{ cm}^{-1}$  festgelegt.

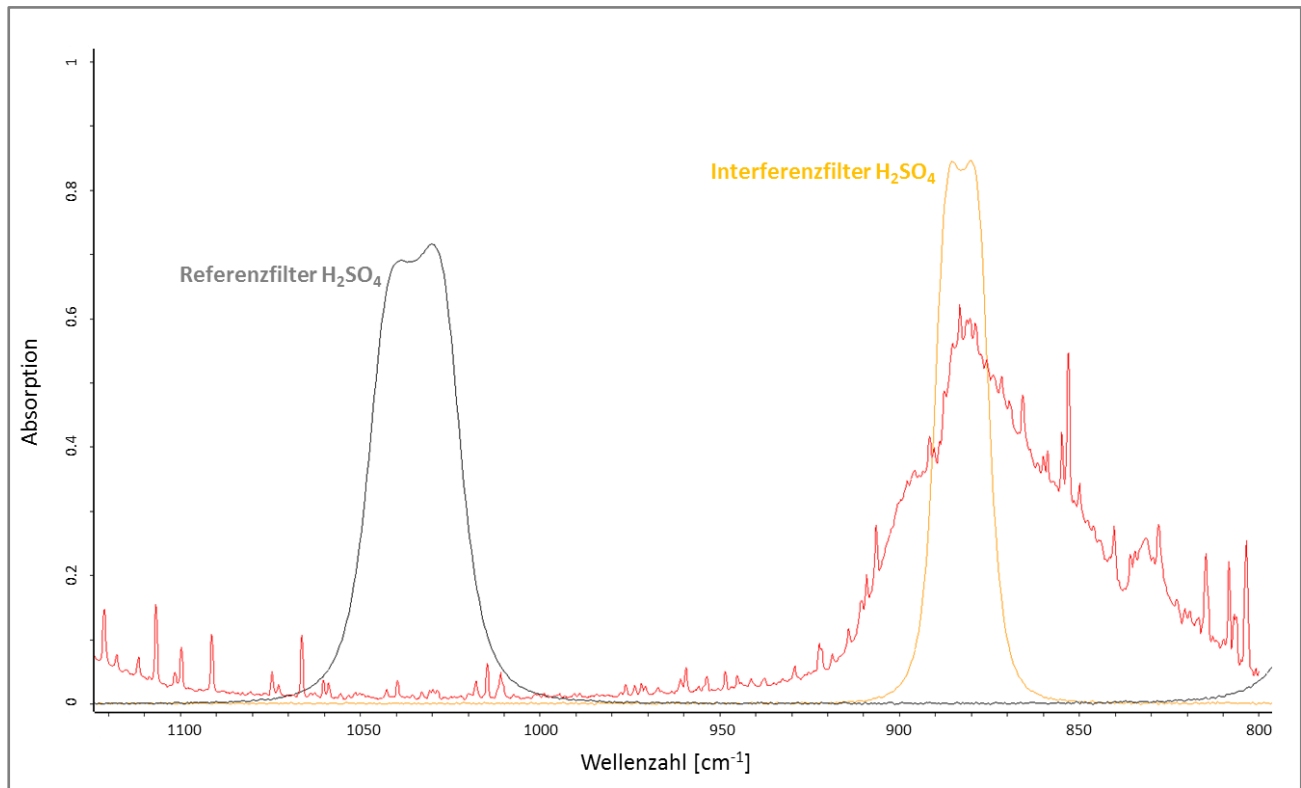


Abbildung 9: Absorptionsspektrum von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rot) mit Interferenzfiltermessungen für das Messsignal (gelb) und Referenzsignal (schwarz)

Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurden die Mess- und Referenzfilter angefertigt und in den Prototypen integriert. Anhand der durchgeführten Versuche konnte geschlossen werden, dass die Verdampfung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter der Voraussetzung von säurefestem Material realisierbar ist. Es konnten reproduzierbare Konzentrationen generiert werden.

## 2) Messung der schwefligen Komponenten

Es wurde ein mehrmonatiger und unterbrechungsfreier Feldtest bei einem Industriepartner durchgeführt.

Nach ersten Messungen im Anlagenbetrieb konnten alle schwefligen Komponenten nachgewiesen werden, wie Abbildung 10 zeigt. Es musste festgestellt werden, dass bei der Industrieanlage des Partners  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$  nur zeitlich begrenzt im Rauchgas auftritt.  $\text{SO}_2$  wird überwiegend mit konstanten Werten im Bereich von 25 bis 35 Vol.-% gemessen.  $\text{CO}_2$  bewegt sich im Bereich von 1.5 bis 2.5 Vol.-%, während ein Feuchtegehalt von 4 bis 6 Vol.-% detektiert wurde.

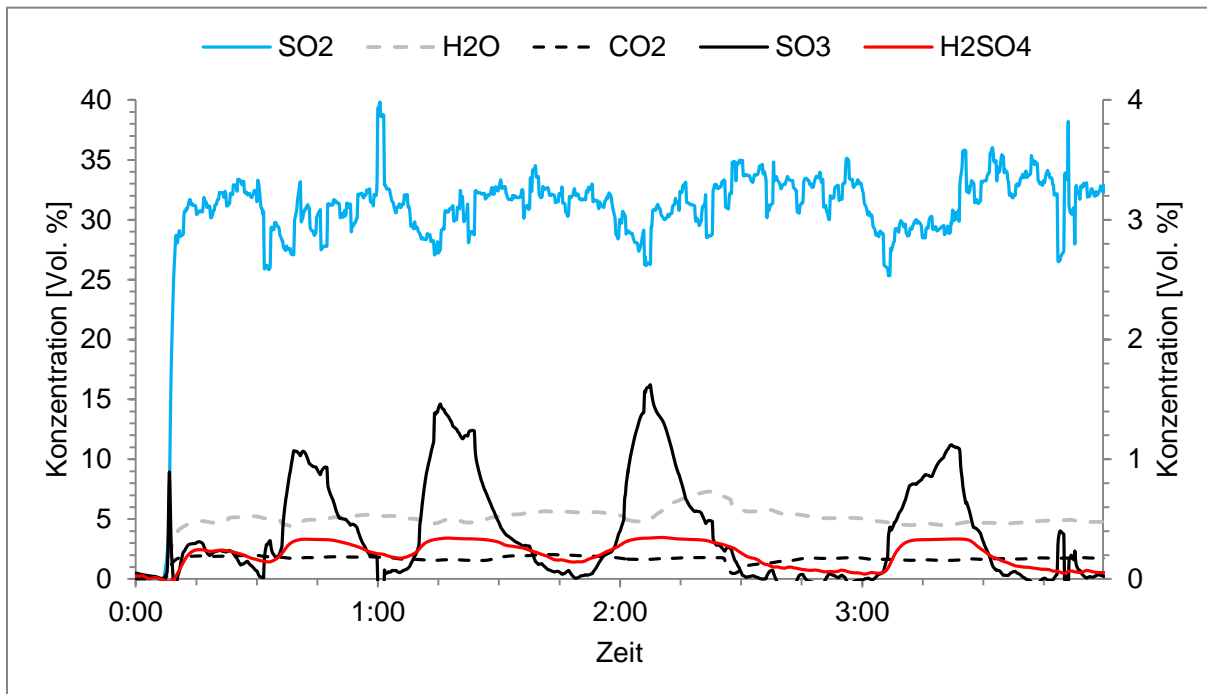
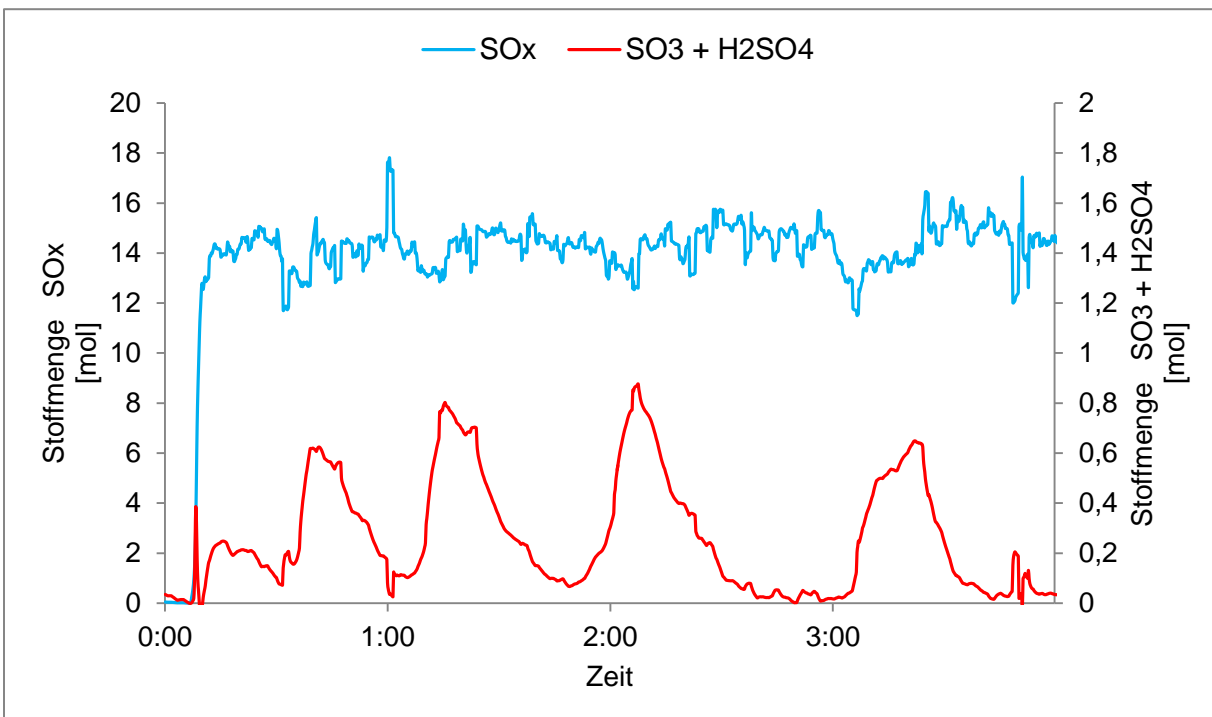
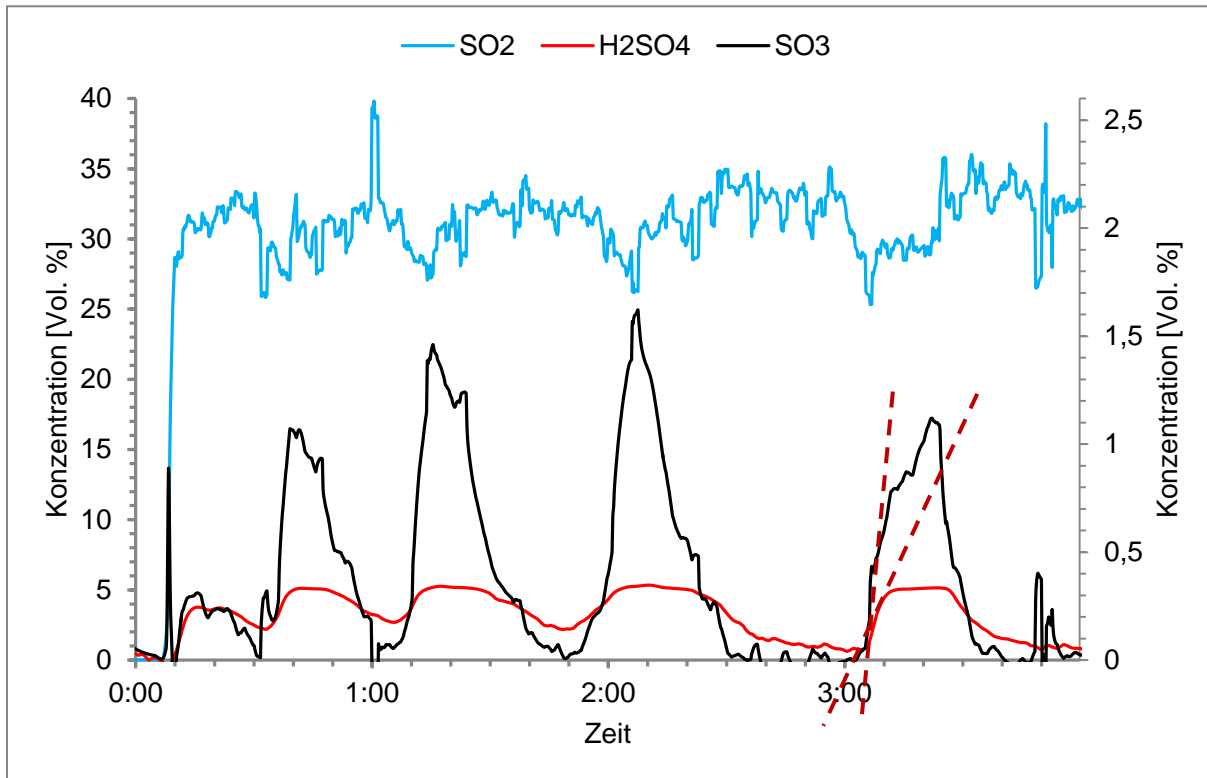


Abbildung 10: Konzentrationsmessung von  $\text{SO}_2$  (blau),  $\text{CO}_2$  (grau gestrichelt) und  $\text{H}_2\text{O}$  (schwarz gestrichelt) auf der linken Achse,  $\text{SO}_3$  (schwarz) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rot) auf der rechten Achse, Beispielszeitraum von 0:00 bis 4:00 Uhr.

Durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt im Prozess kann es zur Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommen. Das Verhältnis von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wiederum ist neben der Temperatur auch vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt im Abgas abhängig.

Wenn es im Prozess zur Oxidation von  $\text{SO}_2$  kommt, dann werden vom Analysator sowohl  $\text{SO}_3$ , als auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen ermittelt. Dies wurde während des Messbetriebes festgestellt, so in Abbildung 11 zu sehen, mit deutlich sichtbaren Anstiegen der Konzentration.

Während  $\text{SO}_2$  nur leichte Schwankungen in der Konzentration aufweist, zeigen  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deutliche Anstiege mit zueinander ähnlichen Trends. Der sprunghafte Anstieg deutet zudem darauf hin, dass das Vorhandensein dieser Komponenten qualitativ erfasst werden kann.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt einen leicht verzögerten Trend zum  $\text{SO}_3$ , das kann am Prozess selber liegen, aufgrund einer verzögerten Oxidation, oder durch das Messsystem bedingt sein.



Durch die zuverlässige, qualitative Detektion von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und deren Abhängigkeit voneinander, kann die Summe beider Komponenten auch als Gesamtanteil angegeben werden. Zusätzlich kann die Stoffmenge in mol bestimmt werden.

Die Abbildung 12 zeigt die Summe der Molmassen von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rot, rechte Achse) zur Gesamtmolmasse der schwefeligen Komponenten  $\text{SO}_x$  (blau, linke Achse). Das Maximum von  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  wird ca. 2:10 mit 0,9 mol erreicht, was 6,4 % von der Gesamtstoffmenge ausmacht. Davon sind 0,15 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , also ein Anteil von 1 % vom Gesamtgehalt.

### 3) Bestimmung des Säuretaupunkts

Unter der Verwendung der empirischen Formel von Haase und Borgmann [Haa62]:

$$\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 122,4 + 27,6 * \lg p_{\text{H}_2\text{O}} + 18,7 * \lg p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

wird mittels der gemessenen Konzentrationen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und den daraus resultierenden Dampfdrücken  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $p_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  der Säuretaupunkt  $\tau_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  berechnet.

In Abbildung 13 ist dieser für einen Messzeitraum von 2,5 Stunden beispielhaft gezeigt. Dabei variiert der Säuretaupunkt zwischen 166,7 – 177,8 °C, wobei das Minimum bei den niedrigsten Konzentrationen von  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auftritt und das Maximum mit deren Maxima zusammenfällt. Die Konzentrationsschwankungen der im Prozess vorhandenen Feuchte haben dabei einen untergeordneten Einfluss.

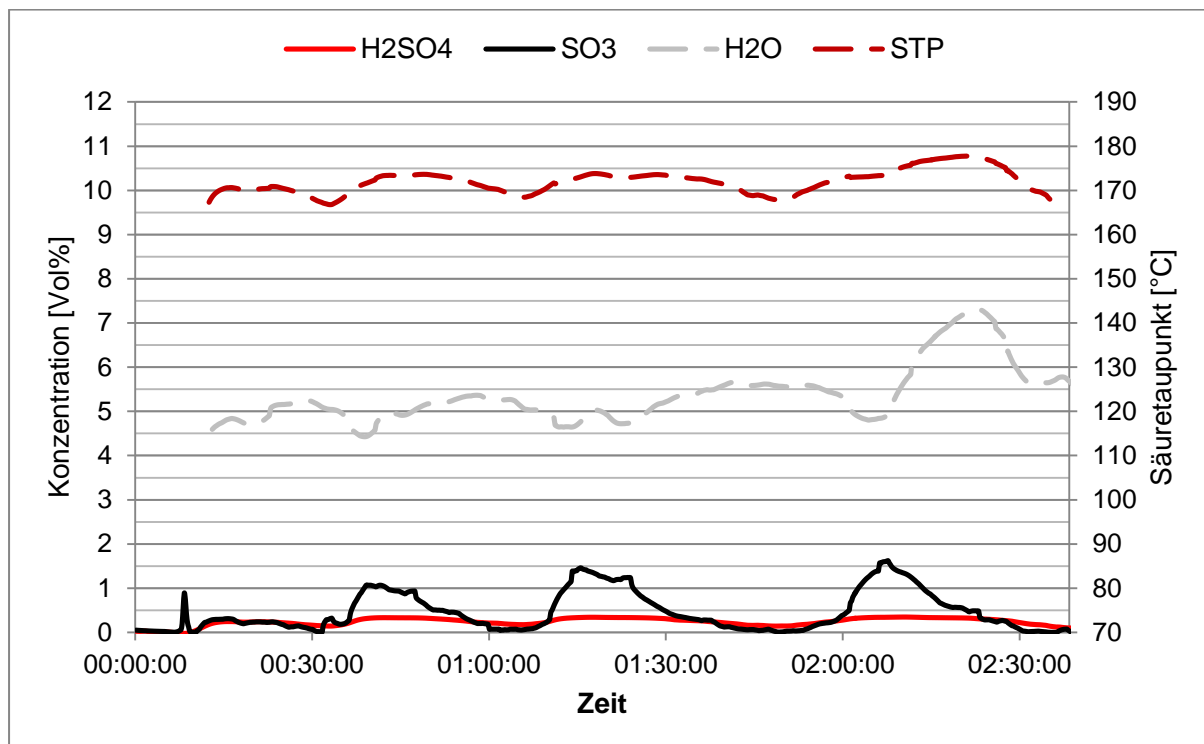


Abbildung 13: Ermittelter Säuretaupunkt durch Berechnung nach Haase und Borgmann [Haa62].

Der Säuretaupunkt schwefelhaltiger Brennstoffe wird in der Literatur für einen Bereich von 120 – 150 °C [Eff00] bzw. 100 – 180 °C [Röm00] angegeben. Die hier gemessenen Werte für den Säuretaupunkt liegen damit im oberen Viertel des Erwartungsbereichs.

Im Rahmen dieses Feldtests konnten somit die schwefeligen Komponenten SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Prozessgas nachgewiesen und der Schwefelsäuretaupunkt erfolgreich gemessen werden.

#### **4) Bewertung der Technologieentwicklung**

Im Folgenden wird die Technologieentwicklung, speziell anhand der Referenzanwendung beim Industriepartner, bezogen auf die ökologischen, technologischen und ökonomischen Aspekte, bewertet.

##### **- Ökologische Aspekte**

Eine kontinuierliche Überwachung des Taupunktes ist ein adäquates Mittel, um Energie einzusparen.

Die eingesparte Energie steht für anderweitige Prozesse zur Verfügung. Insgesamt führt dies zu einer verbesserten Ressourcennutzung.

Indirekt wird damit auch ein Beitrag zum Umwelt- und Klimaschutz geleistet. Dies bedarf einer Verbreitung der Technologie in Deutschland und darüber hinaus.

##### **- Technologische Aspekte**

Mit dieser Technologie ist es möglich, relevante Parameter zur Bestimmung des Säuretaupunktes zuverlässig zu messen und Industrieprozesse zu steuern.

Da die Bedingungen vor Ort deutlich variieren, ist eine einsatzspezifische Konfiguration (von der Entnahmesonde bis hin zur softwareseitigen Berechnung) vorzunehmen. Dafür sind je nach Anwendung kundenspezifische Kalibrierungen bzw. Justierungen notwendig.

Das Ergebnis der Messungen und der Säuretaupunkt werden vom Analysator direkt ausgegeben. Diese Werte können direkt zur Prozesssteuerung weitergeleitet und genutzt werden.

Die Technologie ist robust, wartungsarm (Wartungsintervall von 6 Monaten) und leicht nachrüstbar.



- **Ökonomische Aspekte**

Aktuell wird in der Praxis die Unterschreitung des Taupunktes von Rauchgas durch Zuführung von Energie vermieden. Um kein technisches Risiko einzugehen und Korrosionen zu riskieren, ist der Energieeintrag nicht unwesentlich. Dennoch ist dieses Vorgehen für Betreiber das Mittel der Wahl, da Korrosionsschäden und damit im Zusammenhang stehende Kosten geringer sind als die laufenden Betriebs-/Energiekosten.

Mit der Bereitstellung einer adäquaten Messtechnik, deren Werte zur Steuerung der energie relevanten Prozesse geeignet sind, ist ein Fortschritt in der Prozesssteuerung zu erwarten.

Die Investitionskosten für die Mess- und Auswertetechnik liegen zwischen 70 und 100 TEUR.

Diese Einmalinvestition amortisiert sich innerhalb kurzer Zeit (abhängig von Einsatzfall, in weniger als 5 Jahre) und dauerhaft.

## **5. Zusammenfassung und Ausblick**

Im Projekt „Entwicklung einer kontinuierlichen Überwachung des Säuretaupunktes zur Erhöhung der Energieeffizienz in Industrieanlagen und zum Klimaschutz“ wurde ein Messgerät entwickelt, welches durch Messung der schwefelhaltigen Komponenten  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Ab-/Rauchgas den aktuellen Säuretaupunkt ermittelt. Hierfür wurde der Heißgasanalysator MCA 10 der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG weiterentwickelt und in ein funktionierendes, kontinuierlich messendes Säuretaupunktgerät überführt.

Es wurden in Vorversuchen zunächst die Spektralbereiche für die zu verwendenden Interferenzfilter bestimmt.

Nach der Gerätejustierung im Labor und anschließenden Tests im Technikum zur Linearität und Stabilität der Messungen und Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Messkomponenten, wurde ein Feldtest durchgeführt. Bei diesem konnten erfolgreich die schwefeligen Komponenten im Ab-/Rauchgas gemessen und der daraus resultierende Säuretaupunkt kontinuierlich ermittelt und ausgegeben werden.

Es sind eine technische Weiterentwicklung des Messgeräts für spezielle Industrieanlagen (z.B. mit Ölfeuerung, wo ebenfalls  $\text{SO}_x$  entsteht) und Modifikationen zur Erlangung einer nationalen Zertifizierung erreicht wurden. Es wird bezüglich einer wirtschaftlichen Verwertung an den anvisierten Zielen festgehalten. Voraussetzung dafür ist die Überführung des Prototyps in eine Nullserie zur Erprobung der rationellen Fertigung und Funktionstüchtigkeit. Es ist geplant mit der Nullserie unmittelbar nach Projektabschluss zu beginnen. Es ist davon auszugehen, dass frühestens im 4.Quartal 2018 mit der Serienproduktion begonnen werden kann.

Die entwickelte Gasmesstechnik wird weltweit vermarktet werden. Zu den Applikationen zählen Verbrennungsanlagen wie Kohlekraftwerke, metallurgische Industrieanlagen (z. B. Kupferhersteller) und andere Großfeuerungsanlagen (z. B. Müllverbrennungen). Für spezielle Anwendungen wie in Zementwerken sind weitere empirische Erhebungen inklusive technischer Anpassungen notwendig.

Eine Fachpublikation unter Nutzung der im Feldtest erhobenen Daten ist nicht geplant.

Um eine schnelle Markteinführung der entwickelten Innovation zu erreichen, ist vorgesehen die Technologieentwicklung durch redaktionelle Beiträge, Vorstellen auf Messen und auf der firmeneigenen Internetseite bekannt zu machen.

Darüber hinaus werden die internationalen Vertriebspartner (derzeit in 13 Länder) geschult sowie mit entsprechenden Applikationsberichten und Produktdatenblättern ausgestattet, um die Technologie international zu vermarkten.

## 6. Literatur

- [Eff00] Effenberger, H.: *Dampferzeugung*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [Giv99] Givan, A., Loewenschuss, A., Nielsen, C.J.: *IR spectrum of molecular complexes of sulfuric acid with N<sub>2</sub> and NO trapped in solid argon*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 37-43, 1999.
- [Haa62] Haase, R., Borgmann, H.-W.: Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säuretaupunkten. *Mitteilungen der VGB*, 76, 16-19, 1962.
- [Mak01] Maki, A., Blake, T.A., Sams, R.L., Vulpanovici, N., Barber, J., Chrysostom, E.T.H., Masiello, T., Nibler, J.W., Weber, A.: *High-Resolution Infrared Spectra of the  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , and  $2\nu_3$  Bands of  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$* . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 210, 240-249, 2001.
- [Mül59] Müller, P.: *Beitrag zur Frage des Einflusses der Schwefelsäure auf die Rauchgas-Taupunkttemperatur*. *Chemie-Ing.-Technik*, 31, 345-351, 1959.
- [Raw05] Rawlins, W.T., Hensley, J.M., Sonnenfroh, D.M., Oakes, D.B., Allen, M.G.: *A Quantum Cascade Laser Sensor for SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> for Application to Combustor Exhaust Streams*. *Applied optics* 44.31, 6635-6643, 2005.
- [Röm00] Römer, W.: *Das Sanieren von Rauchgas-Reinigungsanlagen*. Krupp-VDM Druckschrift 569, 18, 2000.
- [Wan68] Wahnschaffe, E.: *Kontinuierliche SO<sub>3</sub>- und Taubereichsmessungen an ölgefeuerten Dampferzeugern*. *Mitt. VGB*, 48, 193-199, 1968.