

HVG-Mitteilung Nr. 2156

Entwicklung eines Echtzeitanalyse-Systems zur Charakterisierung von Brenngasgemischen

T. Seeger, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Siegen

S. C. Eichmann, A. Leipertz, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Erlangen

J. Kiefer, School of Engineering, Aberdeen

1. Einleitung

Die schnelle Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen ist für eine Vielzahl von Applikationen von großer Bedeutung. Ein wichtiger Bereich in diesem Zusammenhang ist die Überwachung von Edukten und Produkten in der chemischen Industrie und anderen verfahrenstechnischen Anwendungen. In verbrennungstechnischen Anlagen im Bereich der Energietechnik betrifft dies vor allem die Analyse der Brenngase und Abgase. Technische Brenngase, wie beispielsweise Erdgas, sind typischerweise keine Reinstoffe, sondern bestehen aus einer Vielzahl von Einzelkomponenten und unterliegen durch den natürlichen Ursprung Schwankungen abhängig vom Förderort und Förderzeitraum [1]. Die Zusammensetzung kann sowohl hinsichtlich der Konzentration der Komponenten als auch der enthaltenen Stoffe selbst schwanken. Eine Einteilung erfolgt gemäß DVGW-Arbeitsblatt 260 in Gasfamilien [2]. Aktuell ist dabei die 2. und 3. Gasfamilie von Relevanz. So unterscheidet man beispielsweise innerhalb der 2. Gasfamilie zwischen Erdgas LL (L-Band) und Erdgas E (E-Band) [2]. Erdgas LL enthält deutlich weniger Methan, dafür mehr Stickstoff, der sich inert verhält und somit die aus einer definierten Gasmenge gewinnbare Energie im Vergleich zu Erdgas E verringert. Diese Variation hat Auswirkungen auf den Verbrennungsprozess und damit auf den technischen Anlagenbetrieb. Aufgrund der zunehmenden Verknappung der natürlichen Ressourcen fossiler Brennstoffe sowie eines gestiegenen Umweltbewusstseins besteht eine zunehmende Nachfrage nach alternativen

gasförmigen Energieträgern. Neben Flüssigerdgas (LNG) und sogenannten niederkalorischen "Low-BTU"-Gasen werden in diesem Zusammenhang verstärkt Biogase genannt, die bei der Vergärung verschiedenster Formen von Biomasse entstehen. Allerdings führt diese starke Diversifizierung zu einer großen Bandbreite der Gasbeschaffenheit. So liegt z.B. der Anteil an Inertgas im Biogase je nach verwendeten Rohstoffen und Herstellungsverfahren zwischen 25% und 55% [3]. Dies führt zu enormen Schwankungen des Heizwertes bzw. des Wobbeindex und somit auch der Verbrennungstemperatur.

Um einen effizienten und störungsfreien Verbrennungsprozess zu gewährleisten, ist es somit unbedingt erforderlich, die Zusammensetzung dieser Brenngase schnell und quasi-online zu bestimmen. Eine Messtechnik, die für diese Anwendung gut geeignet ist, ist die lineare Ramanstreuung. Sie ermöglicht eine simultane Detektion einer Vielzahl von Spezies mit einer hohen Genauigkeit bei Messzeiten im Sekundenbereich. Ein geeignetes Sensor-Konzept wird vorgestellt und beispielhaft werden Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

2. Messprinzip

Tritt Laserlicht in ein Gasvolumen ein, so kommt es neben elastischen Streuprozessen auch zu inelastischen Streuprozessen wie z. B. zur Ramanstreuung. Das dabei resultierende Ramansignal ist im Vergleich zum einfallenden Laserstrahl zu höheren oder niedrigen Frequenzen verschoben. Die Frequenz des Ramansignals ν_R ergibt sich dabei nach Gl. (1)

$$\nu_R = \nu_0 \pm \Delta \tilde{\nu}_R \quad (1)$$

mit der Frequenz des eingestrahlteten Laserlichts ν_0 und der Ramanverschiebung $\Delta \tilde{\nu}_R$. Die Ramanverschiebung ist stoffspezifisch, so dass eine simultane Detektion einer Vielzahl von Spezies möglich ist. Gleichzeitig ist die Intensität des Ramansignals direkt proportional zur Anzahlteilchendichte, siehe Gl. 2.

$$I_R = k l_0 n_i L \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) \Omega \quad (2)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des eingestrahlteten Streulichts, n_i die Anzahlteilchendichte, L die Länge des Probenvolumens, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ der Streuquerschnitt und Ω der Raumwinkel. Dadurch ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Ramanintensität von den vorliegenden Moleküldichten der betrachteten Gaskomponenten, die direkt zur Konzentrationsmessung technisch genutzt werden kann.

3. Sensorkonzept

Ein Ramanaufbau bestehend aus einer Strahlquelle, einem Spektrometer mit implementierten CCD-Chip und einer Gaszelle wurde in den oberen Bereich eines kompakten Sensorsystems integriert. Als Strahlquelle wurde ein kontinuierlich betriebener, diodengepumpter frequenzverdoppelter NdYVO₄ mit einer maximalen Leistung von 5 W eingesetzt. Das Spektrometer ermöglicht die Aufnahme von Ramansignalen mit einer Ramanverschiebung von 300 cm⁻¹ bis 4300 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 0,7 nm. Somit können die Ramanverschiebungen aller relevanten Biogasbestandteile detektiert werden. Die Gaszelle wurde für Drücke bis zu 70 bar ausgelegt und mit einer Heizung ausgestattet. Dies ermöglicht die Aufnahme von Ramanspektren verschiedener Gasgemische in einem Druckbereich von 1 bis 70 bar und einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200°C. Zudem kann durch die Beheizung die Kondensation von Wasserdampfanteilen im Biogas verhindert werden. Im unteren Bereich des Sensors sind die Stromversorgung sowie verschiedene elektronische Bauteile zur Steuerung des Lasers und der Ventile untergebracht. Die Steuerung erfolgt über eine LabView-basierende Software. Die Auswertung erfolgt mittels eines Konturfit, welcher auch in die Steuerungssoftware integriert wurde. Hierbei werden experimentelle Spektren mit theoretisch berechneten Spektren verglichen. Dieses Verfahren hat gegenüber anderen Auswertetechniken den Vorteil, dass es auch bei spektral überlappenden Ramanspektren eingesetzt werden kann. Anhand der ermittelten Konzentrationen werden direkt Heizwert und Wobbeindex berechnet. Die Auswertzeit liegt dabei abhängig vom Betriebsdruck bis zu unter 1 s.

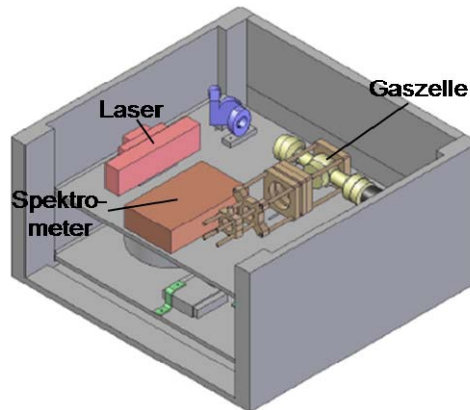


Abbildung 1: Prinzipskizze des Sensorsystems

4. Ergebnisse

Das Potential dieses Systems zur Konzentrationsbestimmung in Gasgemischen wird im Folgenden am Beispiel von verschiedenen Anwendungen aufgezeigt. Exemplarisch werden Anwendungen an einer Gasturbine und an einer Biogasanlage gezeigt.

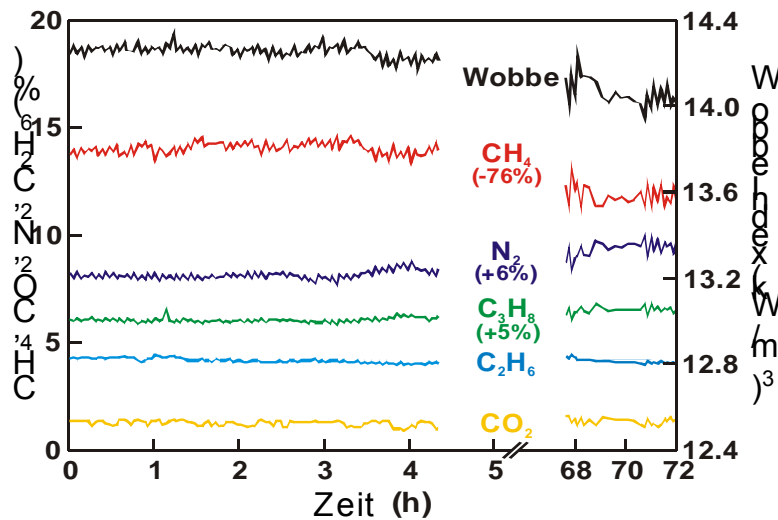


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf von Wobbeindex und Spezieskonzentrationen gemessen an der Versorgungsleitung einer Gasturbine [4]

Um die industrielle Tauglichkeit des Sensors sowie die Vorteile im Einsatz gegenüber einem herkömmlichen Gaschromatographen zu demonstrieren, wurde im

Rheinhafen – Dampfkraftwerk Karlsruhe der EnBW Kraftwerke AG eine fünftägige Messphase durchgeführt. Dazu wurde der Sensor an die Erdgaszuleitung einer Gasturbine der 250-MW-Klasse gekoppelt und ein Messprogramm gestartet. Im Abstand von einer Minute wurden Proben gezogen und 30 Sekunden lang analysiert. Abbildung 5 zeigt die Entwicklung der Methankonzentration sowie des Wobbeindex. Deutlich ist zu erkennen, dass der Methangehalt von anfänglich über 92 % auf einen Wert um 89 % Volumenanteil absank. Dies bedingte auch eine Verringerung des Energiegehaltes des Gases von 14,6 kWh/m³ zu Beginn der Messphase auf rund 14,0 kWh/m³ gegen Ende der Woche. Weiterhin sind die aufgetretenen zeitlichen Schwankungen zu beachten, bei denen sich innerhalb von weniger als einer Stunde die Methankonzentration um mehr als einen Prozent-Punkt veränderte.

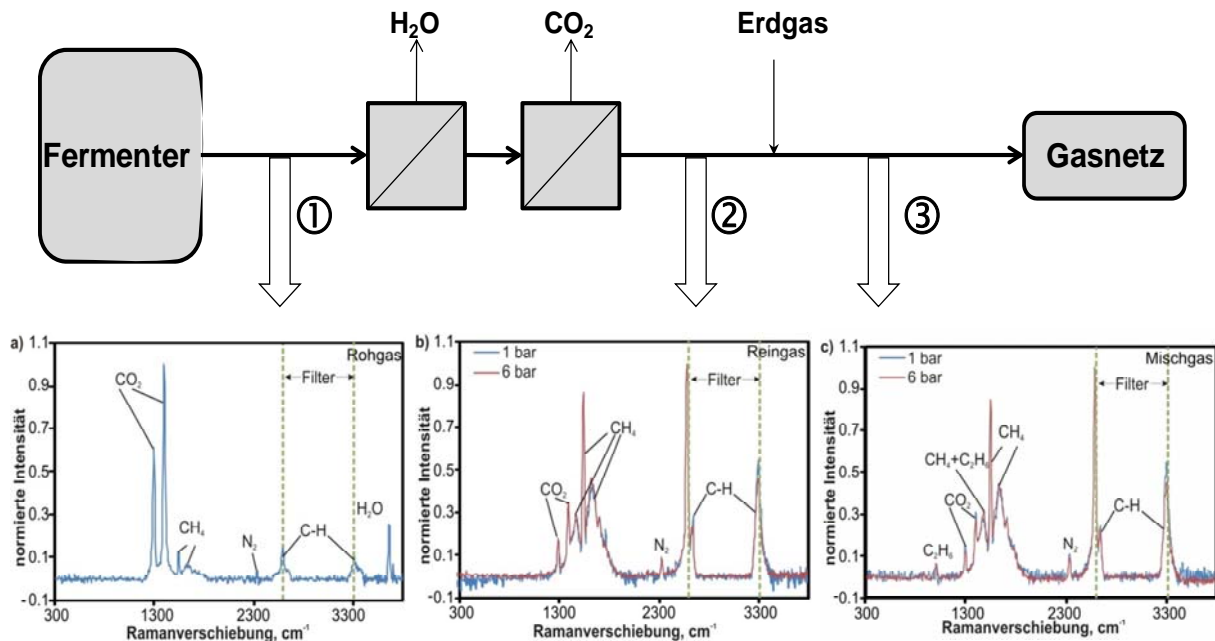


Abbildung 3: Zeitlicher Verlauf von Wobbeindex und Spezieskonzentrationen gemessen an der Versorgungsleitung einer Gasturbine

Die Nutzung des Sensors zur Biogasanalyse wurde an einer Anlage der Erdgas Süd-West in Laupheim getestet. Gemessen wurde an drei verschiedenen Stellen innerhalb des Gesamtprozesses. Messungen wurden direkt hinter dem Fermenter (1), nach H₂O und CO₂ Abscheidung (2) und nach der Aufbereitung durch Zumischung von Erdgas (3) durchgeführt. In Abbildung 3 sind deutliche Unterschiede

in den jeweiligen Spektren zu erkennen. Nach dem Fermenter wurden deutliche Anteile von H₂O und CO₂ detektiert, die bis auf geringe Anteile von CO₂ an Messposition 2 abgetrennt wurden. Nach Zumischung von Erdgas (3) sind dann deutlich höhere Kohlenwasserstoffe zu erkennen.

5. Zusammenfassung

In diesem Beitrag wurde ein Sensorsystem für eine schnelle Bestimmung der Gemischzusammensetzung von gasförmigen Brennstoffen vorgestellt und charakterisiert. Anhand verschiedener technisch relevanter Einsatzbereiche wurde die Nutzbarkeit demonstriert. Das System basiert auf dem Prinzip der linearen Ramanstreuung und ist in der Lage, alle relevanten Gasbestandteile zu detektieren. Der einfache Zusammenhang zwischen Signalintensität der Ramanstreuung und Teilchenzahldichte ermöglicht dabei eine schnelle Konzentrationsauswertung verschiedenster Brenngase, die mittels eines Konturfits realisiert wurde.

6. Literaturverzeichnis

- [1] T. Seeger, J. Egermann und A. Leipertz, Konzeption eines Gasanalysegerätes auf Basis auf der linearen Raman-Streuung, VDI Berichte Nr. 1667, 41–46 (2002).
- [2] DVGW-G 260: Gasbeschaffenheit (Ausgabe 01/2000). Hrsgg. vom DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V., Bonn.
- [3] Deublein, D., Steinhauser, A.: Biogas: from waste and renewable resources. Weinheim: Wiley-VCH 2010
- [4] J. Kiefer, , S. Steuer, , S. Schorsch, , T. Seeger, , A. Leipertz,: Design and characterization of a Raman-scattering-based sensor system for temporally resolved gas analysis and its application in a gas turbine power plant, Meas. Sci. Technol., 19 (2008) 085408