

Konzentrationsmessung von Feststoffkomponenten in Rauchgasen auf Basis der Raman-Spektroskopie

Konstantinos Nalpantidis*, Peter Walzel, Helmut Wiggers, Volker Deckert, Helmut Herzog und Rüdiger Kuckuck

Die trockene Rauchgasentschwefelung, bei der Schwefeldioxid mittels disperser Kalkpartikel in einer Gas/Feststoff-Reaktion in einem Reaktionsrohr zu Gips umgesetzt wird, besitzt ein großes Potenzial zur Betriebsoptimierung. Voraussetzung dafür ist die detaillierte Kenntnis des Umsetzungsgerades, insbesondere bei sich ständig ändernden Betriebsparametern. Die vorgestellten Ergebnisse sind Vorversuche einer auf der Raman-Spektroskopie basierenden Messmethode, die als quasi Online-Verfahren die bisher üblichen diskontinuierlichen Probennahmen und zeitversetzten Laboranalysen ablösen soll.

1 Problemstellung

In zahlreichen industriellen Prozessen, bei denen Gas/Feststoff-Reaktionen eine Rolle spielen, ist zur optimalen Prozessführung die Kenntnis der Zusammensetzung der Feststoffkomponenten wünschenswert. Während die Analyse von Gasen, z. B. zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung, vergleichsweise unkompliziert ist, ist die Untersuchung der Feststoffkonzentration bzw. der chemischen Umsetzung meist mit einer aufwändigen Probenahme und anschließender Analyse im Labor verbunden. Der nachträgliche Reaktionsfortschritt in der Probe ist dabei besonders problematisch. Wichtige Kenngrößen der dispersen Feststoffphase stehen folglich für die Prozessführung nur ungenau und diskontinuierlich zur Verfügung.

Die Behandlung von schwefelhaltigen Rauchgasen, die in der Kraftwerkstechnik und bei anderen fossilen Verbrennungsprozessen entstehen, ist seit langer Zeit Gegenstand intensiver Forschung, die insbesondere durch immer strengere gesetzliche Auflagen vorangetrieben wird. Als gängiges Entschwefelungsverfahren hat sich die Entfernung gasförmiger Schwefeloxide mit Hilfe von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) durchgesetzt.

Zunächst wird das Rauchgas durch eine Vorabscheidung von staubförmigen Partikeln gereinigt. Bei den Trockenverfahren gelangt es anschließend in einen Reaktor, in dem das Additiv $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als feindisperses Pulver und Wasserdampf beigelegt wird. Beim direkten Kontakt der Reaktionspartner erfolgt die Schwefeldioxidabscheidung zum einen durch Absorption und zum anderen durch eine trockene SO_2 -Einbindung. Die Feststoffparti-

kel werden mit dem Gasstrom in eine Filterkammer transportiert und dort durch Filterschläuche zurückgehalten.

Zur Minimierung des Kalkverbrauchs wäre es wünschenswert, den entstehenden Reaktionsfortschritt zu kontrollieren. Da die Reaktion zwischen dem Calciumhydroxid und dem Rauchgas vergleichsweise träge ist, wird das teilverbrauchte Additiv oft im Kreislauf zurückgeführt [1, 2]. Das vom SO_2 gereinigte Gas, das beim Durchströmen des Filterkuchens noch eine Nachreaktion erfährt, kann dann als Abgas (Reingas) in die Umwelt entweichen.

Die genaue Kenntnis des Reaktionsfortschrittes im Reaktor ist entscheidend für die Einhaltung von Grenzwerten bei gleichzeitig möglichst wirtschaftlicher Prozessführung. An kontinuierlichen Meßmethoden stehen bisher nur solche zur Verfügung, die den Gehalt an SO_x in Gasen messen. Der Reaktionsfortschritt der Gas/Feststoff-Reaktion – also die Erfassung des dispersen Feststoffes im Gas und dessen Zusammensetzung – wird dagegen immer noch durch aufwändige Probenahme und Laboranalysen bewerkstelligt.

Mit der Raman-Spektroskopie können Aussagen über die Molekülstruktur an Partikeloberflächen gemacht werden, da sie Schwingungsübergänge untersucht [3, 4]. Daher liegt der Schwerpunkt der in diesem Artikel vorgestellten Methoden auf der Raman-Spektroskopie.

2 Versuchsdurchführung

Den grundlegenden Schritt zur Bestimmung der Zusammensetzung der Feststoffpartikel stellt die Charakterisierung der Raman-Spek-

In zahlreichen industriellen Prozessen, bei denen Gas/Feststoff-Reaktionen eine Rolle spielen, ist zur optimalen Prozessführung die Kenntnis der Zusammensetzung der Feststoffkomponenten wünschenswert.

Mit der Raman-Spektroskopie können Aussagen über die Molekülstruktur an Partikeloberflächen gemacht werden, da sie Schwingungsübergänge untersucht.

tren für die an dem Prozess beteiligten Feststoffe dar. Drei unterschiedlich komplexe Messbedingungen wurden betrachtet, um aus heutiger Sicht die Möglichkeiten bzw. Einsatzgrenze der Raman-Spektroskopie zu verdeutlichen.

Methoden a

Zuerst wurden die bei der trockenen Rauchgasreinigung auftretenden Substanzen $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 und CaSO_3 als Reinstoffe und auch als Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung in Form von Presslingen (Anpresskraft 5000 N) hergestellt. Der Durchmesser der Presslinge betrug jeweils 7 mm, wobei die mittlere Ausgangskorngröße des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei $d_{50} = 4,00 \mu\text{m}$ und die des CaSO_4 bei $d_{50} = 13,42 \mu\text{m}$ lag.

Die anschließende Bestrahlung erfolgte mit einem Diodenlaser (Kaiser Spektrometer: Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$, Leistung $P = 25 \text{ mW}$, Messzeit $t_{\text{Mess}} = 1 \text{ s}$). Die Anregung und Detektion wurden mittels einer Makrosonde in einer 180° -Anordnung durchgeführt. Das verwendete Mikroskop-Objektiv fokussierte den Laserstrahl auf die Oberfläche der Presslinge, wobei der Laserspot ca. $1 \mu\text{m}$ betrug.

Methoden b

Der zweite Schritt war die Untersuchung disperser bewegter Partikel in einem Fluid. Dazu wurden die Feststoffpartikel – CaSO_4 ($d_{50} = 13,42 \mu\text{m}$) und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($d_{50} = 4,00 \mu\text{m}$) – in einer flüssigen Phase suspendiert. Mit Hilfe eines Rührsystems konnten die Feststoffkom-

ponenten weitgehend gleichmäßig dispergiert und eine Agglomeration der Partikel vermieden werden. Als Flüssigkeit bot sich für die Versuche Chloroform an. Dieses Lösungsmittel ist zum einen den zu detektierenden Testsubstanzen CaSO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gegenüber chemisch inert und weist beiden Substanzen gegenüber ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt auf. Zum anderen liegen die charakteristischen Raman-Banden von Chloroform ausreichend versetzt zu denen der Feststoffe und führen zu keiner Überlagerung der Signale. Die Messung erfolgte auch hier durch das Kaiser Spektrometer in einer 180° -Anordnung bei einer Leistung von $P = 25 \text{ mW}$.

Methoden c

In einem dritten Schritt wurden Untersuchungen in einer Rieselskammer durchgeführt. Sie bilden eine Vorstufe zu direkten Messungen in einer Gasumgebung, da die Bedingungen in der Rieselskammer denen im Reaktionsrohr sehr nahe kommen. Die Rieselskammerversuche sollten zeigen, ob Raman-Messungen trotz der Bewegung der Partikel und einer geringen Partikelkonzentration dennoch möglich sind. In Abb. 1 ist der Rieselskammerversuch mit der spektroskopischen Versuchseinheit schematisch dargestellt.

Mit einem schwingenden Sieb, das über der Rieselskammer positioniert ist, wird eine dispergierte Staubwolke mit einem gleichmäßigen Partikelstrom erzeugt. Die rieselnde Staubgutwolke bildet im Strömungsrohr Zustände mit geringer Beladung nach. Vorteilhaft an diesem Prinzip ist, dass über die Stellgröße „Maschenweite“ M_w sukzessiv unterschiedliche Partikelbeladungen im Abwärtsstrom einstellbar sind.

Bei diesen Vorversuchen wurde CaSO_4 -Pulver ($d_{50} = 13,42 \mu\text{m}$) als Feststoff eingesetzt. Das Sieb war mit einem dünnen Blech abgedeckt, in dem sich eine Aussparung der Abmessung $10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ befand. Die Partikel konnten auf diese Weise mit einem Massenstrom von $0,12 \text{ g/min}$ ($M_w = 0,4 \text{ mm}$) durch das betrachtete Volumen hindurchrieseln. Die seitliche Ausdehnung des Partikelstromes war näherungsweise auf die Abmessung der Blende begrenzt.

Die Messungen wurden mittels einer 90° -Anordnung durchgeführt. Dieser Raman-Messaufbau besitzt im Gegensatz zur 180° -Messanordnung einen Streufaden (Laserspot ca. $100 \mu\text{m}$), so dass mehrere Partikel beleuchtet werden und ein ausreichendes Messsignal auftritt. Hier wurde ein wesentlich intensiverer Laser (Frequenzverdoppelter Nd-YAG-Laser, $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) mit einer maximalen Leistung von 4 W verwendet.

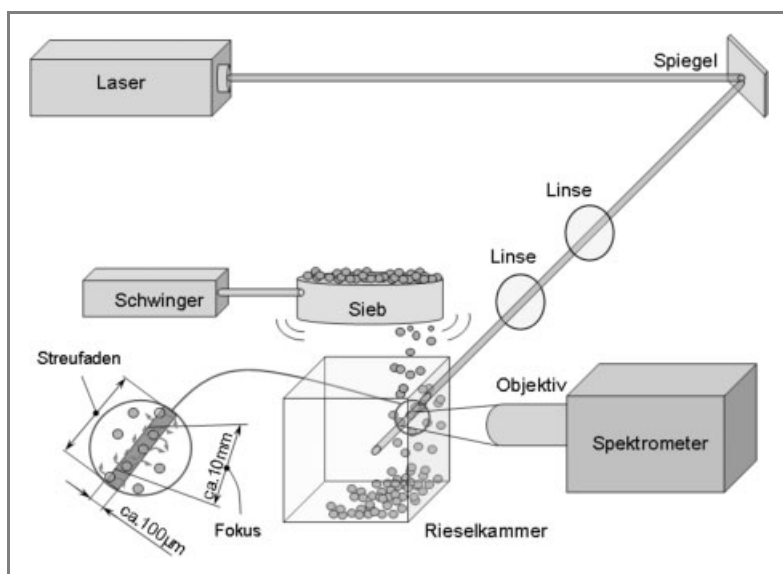


Abbildung 1. Schematischer Aufbau eines Rieselskammer-Versuches unter einer 90° -Messanordnung (Methode c).

3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2a) sind Raman-Spektren von Presslingen dargestellt, die aus verschiedenen Pulvermischungen ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaSO_4) hergestellt wurden (Methode a). Es ist vorteilhaft, zunächst geeignete Raman-Banden für die Analyse der verschiedenen Komponenten zu bestimmen. Im vorliegenden Fall kommen mehrere Wellenzahlbereiche der Spektren zur Charakterisierung der CaSO_4 - und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Substanzmengen in Frage. Die Abbildung zeigt, dass diese z. B. im Bereich $330\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ oder $975\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ liegen.

Die angegebenen Frequenzen in Wellenzahlen sind relativ zur Laserfrequenz, dem sogenannten Raman-Spektrum, angegeben. Bei der Auswertung der Raman-Spektren sind zwei Möglichkeiten anwendbar. Zunächst werden alle aufgenommenen Spektren in der Weise normiert, dass das messbedingte Grundrauschen abgezogen wird. Dies führte zu einer konstanten Nullpunktverschiebung für alle Kurven. Aufbauend darauf werden dann entweder die Intensitäten der relativen Bandenmaxima (L_∞ -Norm) ermittelt oder alternativ die Flächennormen (L_1 -Norm) der Banden über integrierte Wellenzahlbereiche berechnet und anschließend miteinander verglichen [5]. Abb. 2b) zeigt den Zusammenhang zwischen integrierter Fläche und Massenanteil an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ im Wellenzahlbereich $330\text{--}395\text{ cm}^{-1}$.

Es wird deutlich, dass eine Zunahme der Konzentration ein monotonen Anwachsen der Signalintensität zur Folge hat. Die Wertepaare Massenanteile/Flächennorm können durch mathematische Funktionen angepasst werden. Die Flächennorm ist ihrerseits direkt proportional zur Signalintensität. Es kann also ein eindeutiger mathematischer Zusammenhang zwischen Massenanteil bzw. Konzentration auf der einen Seite und Signalintensität bzw. Flächennorm auf der anderen Seite hergestellt werden. Dies ist eine Grundvoraussetzung für jedes quantitative Messverfahren.

Der hier festgestellte nichtlineare Zusammenhang zwischen Konzentration und Signalintensität kann an den unterschiedlichen Partikeldurchmessern und Strukturen der betrachteten Spezies liegen. Zudem ist ein Einfluss der Packungsstruktur denkbar, der mit Hilfe von REM (Raster-Elektronen-Mikroskopie) oder EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) analysiert werden kann.

In Abb. 3a) ist ein Raman-Spektrum verschiedener $\text{CaSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspensionen (Methode b) bei einer konstanten Belichtungszeit von 20 s dargestellt. Abb. 3b) zeigt den Zusammenhang zwischen der CaSO_4 -Menge und der Flächennorm sowie alternativ der In-

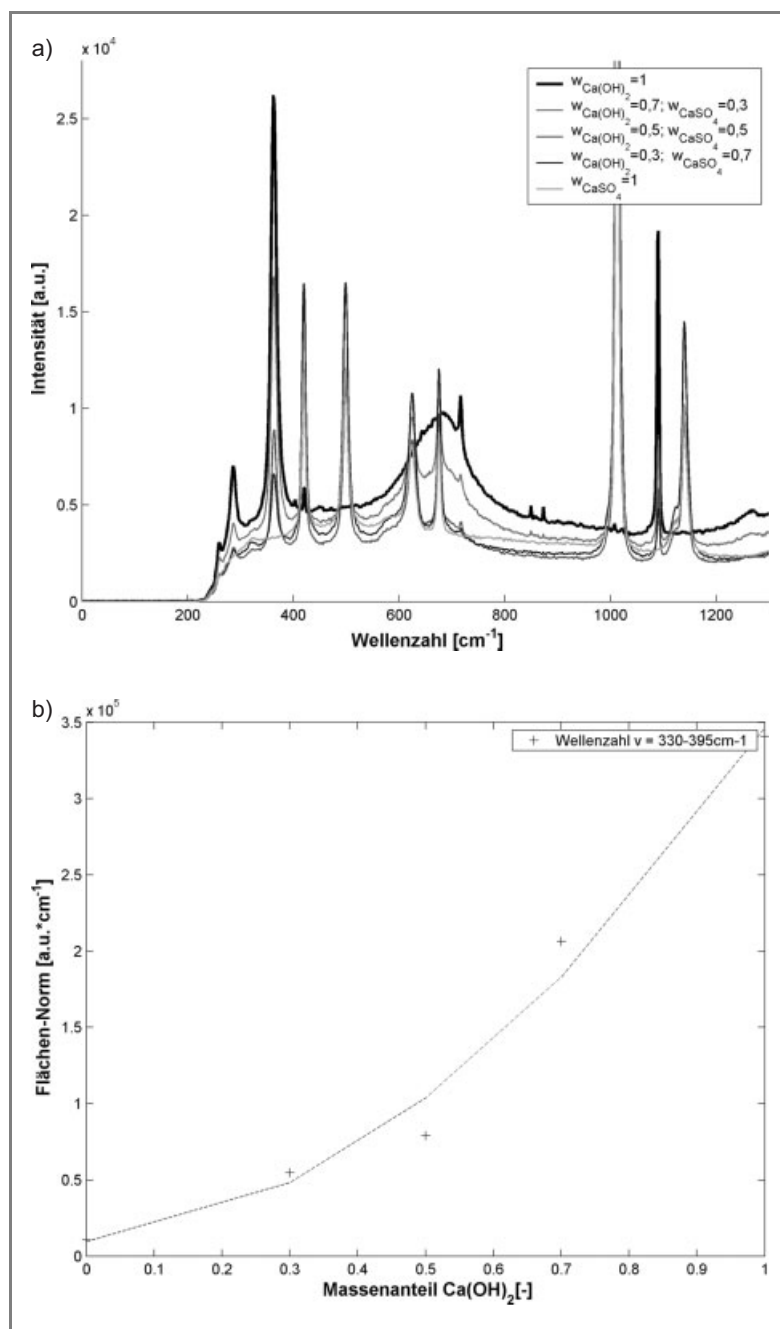


Abbildung 2. a) Raman-Spektren von Presslingen, die aus verschiedenen Pulvermischungen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaSO_4 hergestellt wurden. b) Zusammenhang zwischen Flächennorm und Massenanteil von Gemischen aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaSO_4 im Wellenzahlbereich $330\text{--}395\text{ cm}^{-1}$.

tensität der Streustrahlung. Für die Auswertung wurden die Maximum- (L_∞ -Norm) und die Flächennorm (L_1 -Norm) gewählt [5]. Beide Normen weisen einen ausgeprägt linearen Verlauf über die Einsatzkonzentration auf, so dass beide Auswertungsverfahren zur Analyse der Konzentration geeignet sind. In diesen Versuchen bewirkt das Rührsystem eine ständige Bewegung der Partikel. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, welchen Einfluss die durch die turbulente Vermischung der Partikel

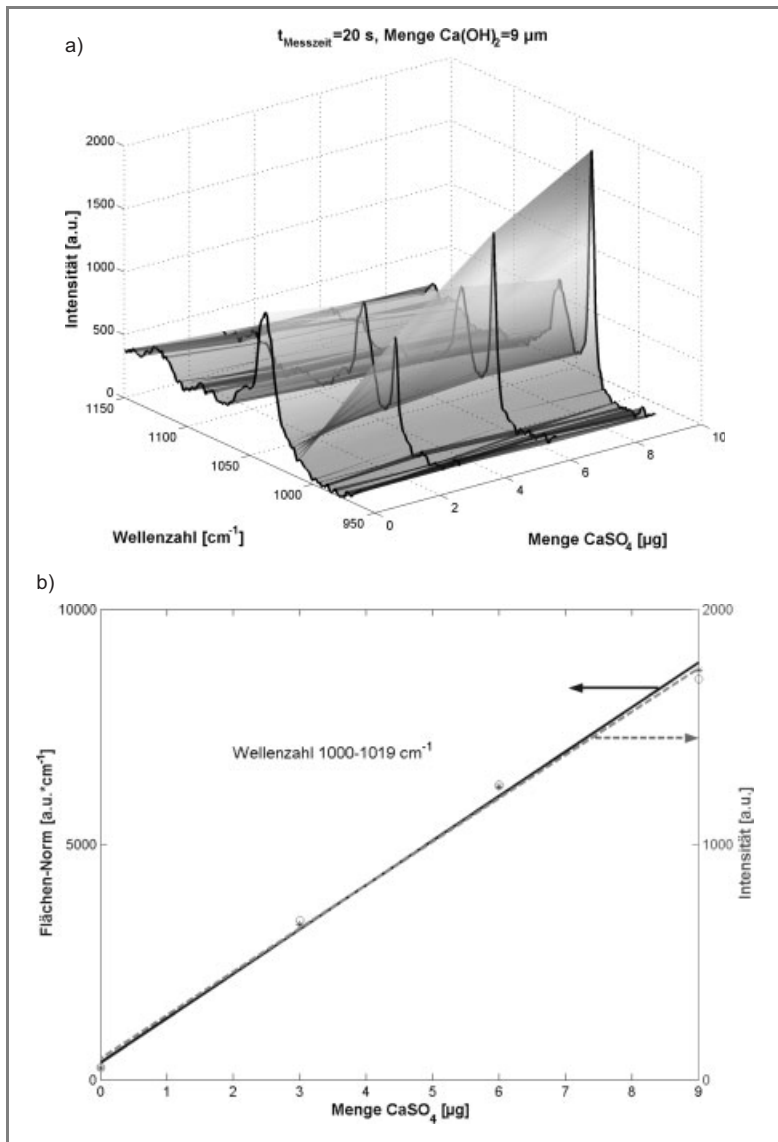


Abbildung 3. a) Ausschnitt eines Raman-Spektrums einer 3-mL- $\text{CaSO}_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension bei variierter Feststoffmenge und konstanter Belichtungszeit $t_{\text{Mess}} = 20$ s. b) Zusammenhang zwischen Flächennorm und Massenanteil CaSO_4 (*) sowie zwischen Maximumsnorm und Massenanteil CaSO_4 (○).

zu erwartende Fluktuation auf das Signal und letztendlich auf die L_∞ -Norm oder die L_1 -Norm hat. Sollte die Messwertaufnahme in Zukunft qualitativ schneller möglich sein, entsteht an dieser Stelle ein interessantes Forschungsfeld. Für Ergebnisse in dieser Arbeit lassen die dominierende Zeitskala der Messungen gegenüber den Skalen der Fluktuationen jedoch eine Mittelung erwarten. In jedem Fall kann festgehalten werden, dass Suspensionen mit bewegten Partikeln durch die Raman-Spektroskopie chemisch charakterisierbar sind.

In Abb. 4 sind das Raman-Spektrum eines „Siebversuches“ (Methode c) und das eines Presslings wiedergegeben. Im Raman-Spektrum des Siebversuches ist die charakteristische Bande für CaSO_4 im Wellenzahlbereich $1000\text{--}1012\text{ cm}^{-1}$ deutlich zu sehen, während die schwächeren Raman-Banden nur schwer zu erkennen sind. Die Signalqualität bzw. -intensität ist mit abnehmender Substanzmenge (Beladung) schwächer ausgeprägt. Für sehr geringe Beladungen kann die Signalqualität und -intensität mit einem stärkeren Laser kompensiert werden, wobei zu beachten ist, dass man mit der Laserleistung noch unterhalb der Zerstörungsgrenze des Materials bleiben sollte.

4 Schlussfolgerung

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen an Presslingen, Suspensionen und Stäuben zeigen unterschiedliche Komplexitäten in der Signalauswertung. Neben den stoffspezifischen Größen wie Morphologie, Mischgüte und Beladung ist auch das Raman-Messsystem für die Signalqualität bestimmend. Bei der Geräteauswahl kommen die Optik, die Messanordnung, die Laserleistung und der Aufbau des Spektrometers zum Tragen. Diese Parameter müssen je nach Anwendungsfall optimiert werden.

Im Anwendungsfall der trockenen Rauchgasentschwefelung wird gasförmiges umweltschädigendes Schwefeldioxid mit Hilfe von dispersen Kalkpartikeln in einer Gas/Feststoff-Reaktion in einem Reaktionsrohr zu Gips um-

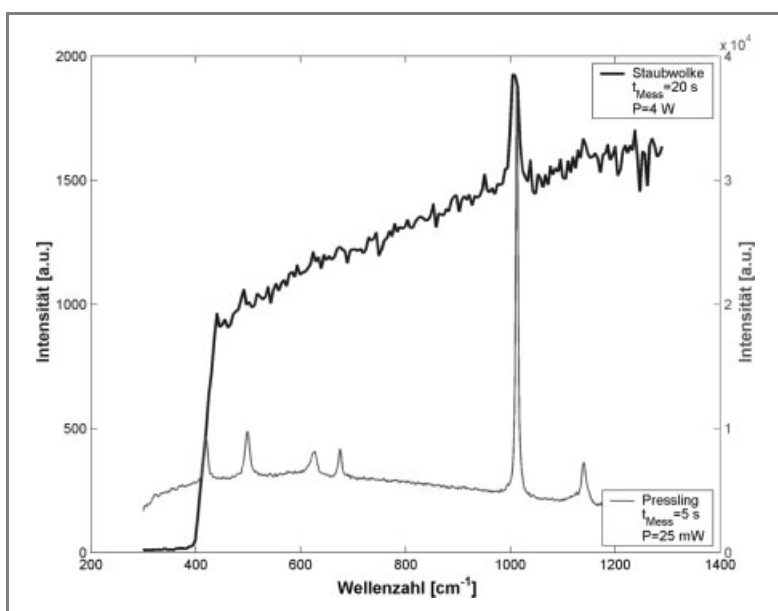


Abbildung 4. Raman-Banden von rieselnden CaSO_4 -Partikeln ($\lambda_0 = 532\text{ nm}$, $P = 4\text{ W}$, $t_{\text{Mess}} = 20\text{ s}$) und CaSO_4 -Presslingen ($\lambda_0 = 785\text{ nm}$, $P = 25\text{ mW}$, $t_{\text{Mess}} = 20\text{ s}$).

gesetzt. Aus praktischen Erfahrungen der Kraftwerksbetreiber ist bekannt, dass die trockene Rauchgasentschwefelung noch ein großes Potenzial zur effizienteren, d. h. eduktsparenderen, Auslegung besitzt. Unverzichtbare Grundlage für eine solche Effizienzsteigerung bzw. Betriebsoptimierung ist aber eine detaillierte Kenntnis des Umsetzungsgrades, insbesondere im Hinblick auf sich ständig ändernde Betriebsparameter.

Die ausgewählte Messmethode, basierend auf der Raman-Spektroskopie, sollte auf Basis der hier gezeigten Vorversuche die Möglichkeit bieten, die Zusammensetzung der Feststoffpartikel an fast beliebigen Stellen im Reaktionsrohr in-situ und verzögerungsfrei zu bestimmen. Die vorgestellte Messmethode soll als quasi Online-Verfahren die bisher übliche diskontinuierliche Probennahme und zeitversetzte Laboranalysen ablösen. In künftigen Untersuchungen soll die Penetrationstiefe des Messsignals in die Partikeloberfläche und deren Abhängigkeit von der Morphologie erfasst werden.

Eingegangen am 6. Mai 2005 [CIT 0069]

Dipl.-Ing. K. Nalpantidis

(k.nalpantidis@bci.uni-dortmund.de)

Prof. Dr. techn. P. Walzel,

Dr.-Ing. H. Wiggers,

Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen

(BCI), Mechanische Verfahrenstechnik (MV),

Universität Dortmund, Emil-Figge-Straße 68,

D-44227 Dortmund, Germany;

PD Dr. V. Deckert,

Dipl.-Ing. H. Herzog,

Dipl.-Ing. R. Kuckuck,

ISAS (Institute for Analytical Sciences),

Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-44139 Dortmund,

Germany.

Literatur

- [1] STEAG Aktiengesellschaft, *Strom aus Steinkohle*, Springer-Verlag, Berlin 1988.
- [2] K. J. Thome-Kozmiensky, *Thermische Abfallbehandlung*, 2. Auflage, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1994.
- [3] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Verlag Oldenburg 2002.
- [4] E. James Davis, G. Schweiger, *The Airborne Microparticle*, Springer-Verlag, Berlin 2002.
- [5] G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.