

## Messung biogener Gase: Konzentrationsverschiebungen durch Auskondensation von Gasfeuchte

### *Measurement of Biogenic Gases: Shift of Concentrations due to Condensation of Humidity*

Peter Boeker, Thomas Rechenbach und Peter Schulze Lammers

Institut für Landtechnik der Universität Bonn

**Kurzfassung:** Emissionsmessungen biogener Gase bei hohen Quellentemperaturen und Feuchtegehalten stellen besondere Anforderungen an die Meßtechnik. Auf den Gaswegen zum Analysator kann es bei Absinken des Temperaturniveaus zu Taupunktunterschreitungen und damit zu Kondensationen kommen. Muß der Analysator aufgrund seines Meßprinzips bei niedrigen Temperaturen unterhalb des Taupunktes des Emissionsgases betrieben werden, ist eine Absenkung des Wassergehaltes erforderlich, um kondensierende Feuchte im Meßgerät zu vermeiden. Ein Weg zur Absenkung des Wassergehaltes ist der Einsatz eines Meßgaskühlers, in dem bei definierter Temperatur der Taupunkt durch Auskondensation abgesenkt wird. Auf zwei Weisen kann es dadurch zu Fehleinschätzungen der Emissionen kommen. Durch die Auskondensation des Wasseranteils wird der relative Anteil des Meßgases erhöht, die Konzentration steigt an. Umgekehrt wird bei löslichen Gasen ein Teil des Gases durch das Kondensat ausgewaschen, die Konzentration sinkt dadurch ab. Da Ammoniak in Wasser gut löslich ist, besteht die Erwartung, daß bei Kondensation des Wasseranteils in hohem Maß Ammoniak gelöst und ausgewaschen wird. Berechnungen auf Basis von Ansätzen der Luftzustände und der Löslichkeit von Ammoniak zeigen einen überraschenden Befund: unterhalb einer bestimmten Meßgaskühlertemperatur tritt eine Konzentrationsabsenkung, oberhalb tritt eine Konzentrationserhöhung auf. Zur Überprüfung wurden die berechneten Konzentrationskurven mit einer speziell zusammengestellten Apparatur nachgemessen. Die Meßergebnisse bestätigen mit hoher Genauigkeit die gewählten Ansätze und den Einfluß der Kondensation auf die Analytkonzentration. Zusätzlich können mit der experimentellen Methode Gaslöslichkeiten bei niedrigen Partialdrücken vermessen werden. Die berechneten und durch Messungen verifizierten Beziehungen ermöglichen die Auslegung und Betriebsweise von Meßgaskühlern, deren quantitativ festgelegte Konzentrationsverschiebungen sich korrigieren lassen.

**Deskriptoren:** Emissionen, Ammoniak, biogene Gase, Kondensation, Meßgaskühler, Gaslöslichkeit

*Abstract:* The measurement of biogenic emissions from high temperature sources and at high humidity levels makes special demands on the measuring equipment. If the temperature in the transfer lines from the source to the analyser falls below the dew-point, condensation will occur. In some cases, however, the temperature and the humidity level have to be lowered because of the specification of the analyser. One way of adjusting the temperature and the dew-point is the use of a gas-cooler. There are two different mechanisms that influence the concentration value measured by the analyser. As a result of condensation, the relative amount and thus the concentration of the assay component increases. Conversely, soluble assay components are washed out with the condensate, shifting the concentration to lower levels in the analyser. It is to be expected that ammonia especially with its very high solubility in water will be washed out to a great extent. Calculations on the basis of air conditions and equilibrium data for ammonia solubility show a surprising result. Below a certain gas cooler temperature the concentration is lowered as expected, whereas above this particular temperature the concentration increases. A special measurement set-up was used for the verification of these theoretical considerations. The results show an excellent correspondence with the predicted concentration effects. In addition, this experimental method makes it possible to measure gas solubility data at very low partial pressures. The given equations make it possible to calculate the shift in concentration. This is useful for the layout and the use of gas-coolers.

**Keywords:** emissions, ammonia, biogenic gases, condensation, gas cooling device, gas solubility

## 1 Einleitung

Emissionsquellen biologischen Ursprungs weisen durch mikrobielle Aktivität häufig ein hohes Temperaturniveau auf. Durch vorhandene Feuchtigkeit sind die Gase stark wassergesättigt. Die zum Nachweis der emittierten Gase abgezogenen Luftproben haben daher hohe Taupunkte. Ein Problem bei der Messung biogener Emissionsquellen sind deshalb kondensierende Wassermengen in der Meßkette bei Unterschreiten des Gastaupunktes. Dieser Vorgang findet bei ungenügender Isolierung oder fehlender Beheizung der Meßleitungen statt. Muß der Gasanalysator bauartbedingt bei einer Temperatur unterhalb des Gastaupunktes betrieben werden, ist die Absenkung des Wassergehaltes zwingend erforderlich, um kondensierende Feuchte im Meßgerät zu vermeiden. Prinzipiell kann der Wassergehalt durch einen Absorber vermindert werden. Im Fall des Ammoniaks als zu messendem Analyten muß aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Wasser und Ammoniak aber mit einer Parallelabsorption von Ammoniak gerechnet werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz eines Meßgaskühlers und Kondensatabscheiders, bei dem durch definierte Temperaturabsenkung der Wassergehalt auf einen neuen, der Kühler Temperatur entsprechenden, Taupunkt gesenkt wird.

Die unerwünschte, unkontrollierte Kondensation in den Gaswegen, wie die kontrollierte im Meßgaskühler haben Einfluß auf die im Gasanalysator gemessene Gaskonzentration. Zwei Mechanismen müssen berücksichtigt werden: das Phasengleichgewicht von Wasser in Luft und das Absorptionsgleichgewicht (Löslichkeitsgleichgewicht) des Analyten in Wasser.

Alle Konzentrationsmaße, ob volumen-, masse- oder teilchenzahlbezogene Konzentrationen, beziehen sich auf die Grundgesamtheit feuchte Luft. Wird durch Kondensation der Wasseranteil und damit die Grundgesamtheit verringert, so muß die Konzentration ansteigen. Je wärmer und feuchter der ursprünglich von der Emissionsquelle abgezogene Probenstrom ist, desto höher ist der potentielle Konzentrationsanstieg durch Kondensation.

Dem Effekt der Konzentrationserhöhung entgegen wirkt der zweite mit der Wasserkondensation verbundene Vorgang. Lösliche Gase, bei Gasen biologischen Ursprungs insbesondere Ammoniak, werden mit dem Kondensat dem Probegasstrom entzogen; es kommt zur Auswaschung. Durch den Entzug der Komponente sinkt die Konzentration, die am Analysator gemessen wird.

Die Gaslöslichkeit im Kondensat vermindert sich ebenso wie die kondensierende Wassermenge mit steigender Temperatur des Meßgaskühlers.

Bei der Bilanzierung von biogenen Emissionen sind die beiden dargelegten Einflüsse auf die tatsächlich gemessene Konzentration als mögliche Fehlerquellen zu beachten. Dieser Beitrag liefert die Beziehungen für eine kontrollierte Betriebsweise von Meßgaskühlern und gibt die Möglichkeit zur quantitativen Berechnung der Konzentrationsverschiebungen.

Am Beispiel des Ammoniaks, als dem maßgeblichen aus biogenen Quellen emittierten Schadgas, können die Vorgänge der simultanen Kondensation und Auswaschung berechnet und demonstriert werden. Die sehr gute Wasserlöslichkeit von Ammoniak wird in bekannten Experimenten der Chemie demonstriert [1]. Daher liegt intuitiv nahe, bei Kondensation eine (nahezu) quantitative Auswaschung anzunehmen. Es wird sich im folgenden zeigen, daß der theoretische und der experimentelle Befund dieser Intuition entgegensteht.

Im Gegensatz zu Ammoniak, das sich aufgrund seiner Polarität in Wasser sehr gut löst, ist die Löslichkeit von Methan in Wasser vernachlässigbar. Daher eignet sich Methan im Experiment als Referenzgas, um den reinen Effekt der Konzentrationserhöhung zu messen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Feuchte Luft

Die sogen. feuchte Luft ist in der technischen Literatur [2, 3] ausgiebig beschrieben. Der maximal mögliche Wassergehalt der Luft ist temperatur- und druckabhängig. Bei der relativen Feuchte von 100% beginnt die Kondensation des Wasseranteils bei weiterer Temperaturabsenkung. Der Sättigungsdampfdruck  $p_s$  stellt den maximalen Partialdruck des Wasseranteils in der Luftmatrix dar. Er liegt tabelliert vor oder ist in Form von Regressionsansätzen über weite Temperaturbereiche verfügbar.

Im VDI-Wärmeatlas [3] wird die folgende Beziehung für den Bereich von 0 bis 80°C angegeben:

$$p_s = 0.001 \cdot 10^{\left(8.3246 - \frac{1799.73}{9 + 238.734}\right)} \text{ [bar]} \quad (1)$$

Im Meßgaskühler erfolgt die Kondensation durch die Absenkung des Sättigungsdampfdrucks. Der Luftzustand nach dem Kühler ist durch eine relative Feuchte von

100% gekennzeichnet. Die Differenz des Wassergehaltes vor und nach dem Meßgaskühler wird als Kondensat abgeschieden.

**2.2 Löslichkeit von Ammoniak**

Die Löslichkeit von Ammoniak ist abhängig vom herrschenden Ammoniakpartialdruck. Bei reiner Ammoniakatmosphäre kann Wasser erhebliche Mengen Ammoniak lösen (35 % Ammoniak in Wasser bei 20°C [1]). Bei niedrigen Ammoniakpartialdrücken um 100 ppm (entspricht etwa 0,0001 bar) relativiert sich die Annahme guter Löslichkeit. Nach entsprechenden Tabellenwerte [4] ergibt sich eine Gleichgewichtskonzentration von nur ca.  $13 \cdot 10^{-3}$  Gew% bei 20°C.

Die Gaslöslichkeit, besonders für niedrige Partialdrücke, kann mit dem Henryschen Gesetz beschrieben werden.

$$c_{\text{NH}_3 \text{ in Lösung}} = \lambda(g) \cdot p_{\text{NH}_3} \tag{2}$$

Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration vom Partialdruck. Der Absorptionskoeffizient  $\lambda$  ist abhängig von der Temperatur. Meßwerte werden in [4] berichtet. Durch lineare Extrapolation und Anpassung einer Kurve erhält man den Ansatz für  $\lambda$  :

$$\lambda(g) = e^{\left(-9.7229 + \frac{4111.21}{g + 273}\right)} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{bar}} \right] \tag{3}$$

In Bild 1 ist der Verlauf des Absorptionskoeffizienten und damit der Löslichkeit über der Temperatur dargestellt. Die dicke Linie stellt die Ammoniaklöslichkeit nach den Angaben in [4] dar, die dünne Linie beruht auf eigenen Messungen, dazu weiter unten.

**2.3 Gleichgewichtseinstellung im Meßgaskühler**

Im Meßgaskühler muß eine Temperaturabsenkung auf ein definiertes Niveau erfolgen. Die Verweilzeit des Meßgases muß daher für einen Wärmetausch mit den Kühlflächen ausreichen. An den Kühlflächen und in deren unmittelbarer Umgebung wird die Temperatur unter den Taupunkt fallen und Kondensation auftreten. Durch die Kondensation aus der Gasphase in unmittelbarer Anwesenheit der löslichen Komponente ist die Annahme einer weitgehenden Gleichgewichtseinstellung gerechtfertigt, da die Phasengrenzfläche mit dem löslichen Gasanteil in unmittelbarem Kontakt steht. Für den

gewählten Ansatz ist von Bedeutung, daß das Kondensat im Gleichstrom aus dem Meßgaskühler abgezogen wird.

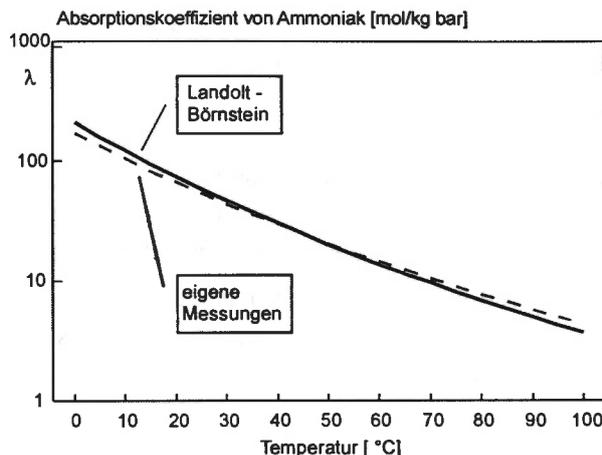


Bild 1: Löslichkeit von Ammoniak, Absorptionskoeffizient  $\lambda$

Fig. 1: Solubility of ammonia, absorption coefficient  $\lambda$

Wie in Bild 2 dargestellt, befindet sich das Kondensat dann im Gleichgewicht mit dem Meßgas am Ausgang des Kühlers. Diese Voraussetzung ist die Grundlage für die Bilanzierung im theoretischen Teil.

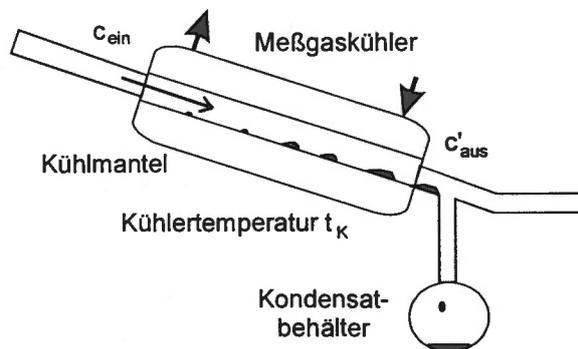


Bild 2: Kontrollierte Kondensation im Meßgaskühler

Fig. 2: Controlled condensation in gas cooling device

**3 Theoretische Ableitung**

Die Ableitung des Zusammenhanges zwischen Taupunktabsenkung und Konzentrationsänderung kann sequentiell über die Berechnung der Luftzustände und der Gaslöslichkeit in technischen Einheiten erfolgen. Eleganter ist jedoch die Ableitung eines geschlossenen Ausdrucks unter Heranziehung einer Teilchenbilanz. Dabei werden drei Bilanzen wirksam, die Wasser- und die Ammoniakbilanz sowie die Konstanz der den Meßgaskühler durchströmenden Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle.

In den folgenden Ableitungen stehen die Größen  $n_i$  und  $p_i$  für Teilchenzahlen und Partialdrücke der Komponenten. Die Zahl der Luftmoleküle (Gesamtzahl der Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle in mol), die pro Zeiteinheit durch den Meßgaskühler strömen, wird durch  $n_{\text{tr.Luft}}$  gegeben.

#### Wasseranteil vor dem Meßgaskühler

Der Partialdruck des Wassers vor der Kühlfalle beträgt  $p_d$ . Nach dem idealen Gasgesetz entspricht das Verhältnis der Teilchenzahlen dem Partialdruckverhältnis. Die Zahl der Wassermoleküle  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  berechnet sich aus dem Teilchenzahlverhältnis:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tr.Luft}}} = \frac{p_d}{p_{\text{ges}} - p_d - p_{\text{NH}_3}} \quad (4)$$

Im allgemeinen kann bei sehr niedrigen Ammoniakpartialdrücken der Wert  $p_{\text{NH}_3}$  vernachlässigt werden. Die Formel vereinfacht sich dann zu:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_d}{p_{\text{ges}} - p_d} \cdot n_{\text{tr.Luft}} \quad (5)$$

#### Ammoniakanteil vor dem Meßgaskühler

Die Ammoniakbilanz wird zweckmäßig nicht mit dem Partialdruck von Ammoniak, sondern über die Maßeinheit der Gasmeßtechnik, das Konzentrationsmaß ppm (oder vpm) formuliert. Die Einheit ppm ist als 'parts per million' definiert, d. h. als Volumenteil des Meßgases pro  $10^6$  Volumenteile des Trägergases. Für die Ableitung wird der Übersichtlichkeit halber das reine Volumenverhältnis von Meßgas zu Gesamtgas als Konzentration  $c$  definiert, wobei dieser Wert für die Umrechnung in ppm lediglich mit  $10^6$  multipliziert werden muß. Das ideale Gasgesetz besagt, daß das Volumenverhältnis proportional zu den Teilchenzahlen ist, die Ammoniakkonzentration berechnet sich daher durch:

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tr.Luft}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NH}_3}} \quad (6)$$

Mit  $n_{\text{NH}_3} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $n_{\text{NH}_3} \ll n_{\text{tr.Luft}}$  ergibt sich die Näherung:

$$n_{\text{NH}_3} = (n_{\text{tr.Luft}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot c_{\text{NH}_3} \quad (7)$$

Die Einsetzung der Wasserbilanz (Formel 5) führt zu:

$$n_{\text{NH}_3} = \left( 1 + \frac{p_d}{p_{\text{ges}} - p_d} \right) \cdot n_{\text{tr.Luft}} \cdot c_{\text{NH}_3} \quad (8)$$

#### Wasser- und Ammoniakanteil am Ausgang des Meßgaskühlers

Analoge Ausdrücke für die Wasser- und die Ammoniakbilanz gelten bei anderer Temperatur  $\vartheta_K$  am Ausgang des Meßgaskühlers, d. h. bei einem anderen Wasserpartialdruck  $p_d' = p_s(\vartheta_K)$ .

$$n'_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_s(\vartheta_K)}{p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta_K)} \cdot n_{\text{tr.Luft}} \quad (9)$$

$$n'_{\text{NH}_3} = \left( 1 + \frac{p_s(\vartheta_K)}{p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta_K)} \right) \cdot n_{\text{tr.Luft}} \cdot c'_{\text{NH}_3} \quad (10)$$

#### Gesamtbilanz des Wasseranteils

Durch die Temperaturabsenkung kondensiert ein Teil des Wassers aus dem Gasstrom aus. Die kondensierende Menge ergibt sich aus der Differenz der Wasserteilchenzahlen. In Masseneinheiten ausgedrückt, ergibt sich die Beziehung:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (n_{\text{H}_2\text{O}} - n'_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

Dabei ist  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,018$  kg/mol die Molmasse von Wasser.

#### Ammoniaklöslichkeit (Ammoniakabsorption) im Kondensat

Das Henrysche Gesetz formuliert einen linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration des gelösten (absorbierten) Ammoniaks  $c_{\text{NH}_3 \text{ gelöst}}$  (in mol/kg) und der Konzentration in der Gasphase  $c'$  (in mol/mol).

$$c_{\text{NH}_3 \text{ gelöst}} = \Lambda(\vartheta_K) \cdot c'_{\text{NH}_3} \quad (12)$$

Damit ist die Zahl der gelösten Ammoniakmoleküle:

$$n_{\text{NH}_3 \text{ gelöst}} = \Lambda(\vartheta_K) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c'_{\text{NH}_3}$$

### Umrechnung der Absorptionskoeffizienten

Die Umrechnung des Absorptionskoeffizienten  $\Lambda$  zum Absorptionskoeffizienten  $\lambda$  ergibt sich aus dem Vergleich von Formel 2 und Formel 12:

$$c_{\text{NH}_3 \text{ gelöst}} = \Lambda(\vartheta_K) \cdot c_{\text{NH}_3} = \lambda'(\vartheta_K) \cdot p_{\text{NH}_3} \quad (13)$$

und über das Molzahl- und Partialdruckverhältnis:

$$\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{ges}}} = c_{\text{NH}_3} \quad (14)$$

Damit lautet der Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \lambda \cdot p_{\text{ges}} \quad (15)$$

### Gesamtbilanz

Ein Teil des in die Kühlfalle eintretenden Ammoniaks wird im Kondensat gelöst. Daher lautet die Bilanz:

$$n_{\text{NH}_3 \text{ vor Kühler}} = n'_{\text{NH}_3 \text{ nach Kühler}} + n_{\text{NH}_3 \text{ gelöst}} \quad (16)$$

Mit den oben abgeleiteten Beziehungen ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{p_d}{p_{\text{ges}} - p_d}\right) \cdot n_{\text{tr.Luft}} \cdot c_{\text{NH}_3} &= \\ = \left(1 + \frac{p_s(\vartheta_K)}{p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta_K)}\right) \cdot n_{\text{tr.Luft}} \cdot c'_{\text{NH}_3} + &(17) \\ + \Lambda(\vartheta_K) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c'_{\text{NH}_3} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  und Auflösen nach  $c'_{\text{NH}_3}$  erhält man:

$$c'_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{ges}} - p_s(\vartheta_K)}{(p_d - p_s(\vartheta_K)) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Lambda(\vartheta_K) + p_{\text{ges}} - p_d} \cdot c_{\text{NH}_3} \quad (18)$$

Der Ausdruck beschreibt die Beziehung zwischen der Konzentration vor und nach dem Meßgaskühler in Abhängigkeit von der Temperatur des Kühlers  $\vartheta_K$ . Die Feuchtebelastung des Meßgases wird durch den Wasser-

dampfpartialdruck  $p_d$  repräsentiert, der sich über die relative Feuchte oder den Taupunkt aus der Beziehung  $p_d = p_s(\vartheta_{\text{Tau}})$  berechnen läßt.

### 4 Diskussion der Ergebnisse

In Bild 3 ist der Verlauf der Gaskonzentration am Ausgang des Meßgaskühlers über der Meßgaskühler-temperatur aufgetragen. Die beiden Kurvenscharen stehen für Ammoniak und ein unlösliches Gas bei jeweils verschiedenen Eingangsfeuchten, ausgedrückt durch den Taupunkt.

Der Verlauf der Kurven für Ammoniak erklärt sich durch die zwei gegenläufigen Effekte. Durch die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser wird ein Teil des Ammoniaks mit dem Kondensat ausgewaschen. Andererseits kommt es zu einer Volumenverminderung des Gesamtstromes durch die Auskondensation von Wasser. Der erste Effekt vermindert die Ammoniakkonzentration, der zweite führt zu einer relativen Erhöhung des Ammoniakanteils im Gasstrom.

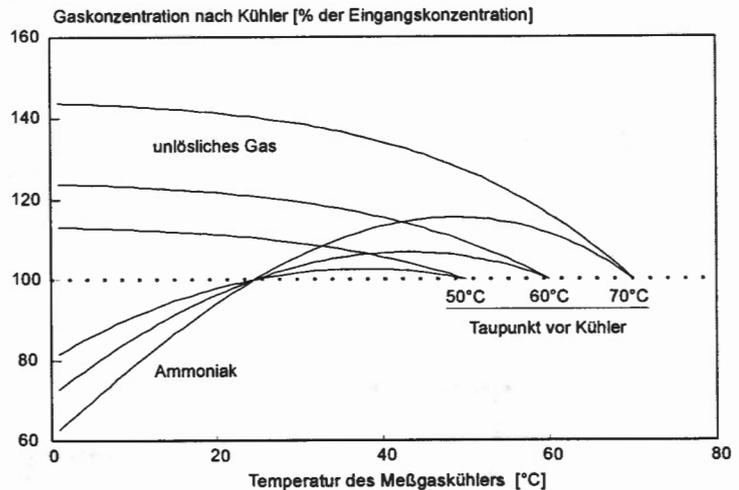


Bild 3: Gaskonzentration von Ammoniak und eines unlöslichen Gases am Ausgang des Meßgaskühlers in Abhängigkeit von der Meßgaskühler-temperatur

Fig. 3: Concentration of ammonia and of an insoluble gas as a function of the temperature of the gas cooling device

Bei einem speziellen Temperaturwert, der durch die Beziehung:

$$\Lambda(\vartheta_K) = \frac{1}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (19)$$

gekennzeichnet ist, heben sich beide Effekte gegenseitig auf, Formel 18 vereinfacht sich dann zu:

$$c'_{\text{aus}} = c_{\text{ein}} \quad (20)$$

Daher schneiden alle Kurven der Bild 3 die Linie von 100% beim gleichen Temperaturwert  $\vartheta_{\text{opt}}$ . Aus Formel (3), (15) und (19) erhält man für  $\text{NH}_3$ :

$$\vartheta_{\text{opt}} = \frac{4111.21}{\ln \frac{1}{p_{\text{ges}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} + 9.7225} - 273 [\text{°C}] \quad (21)$$

Für  $p_{\text{ges}} = 1.013 \text{ bar}$  und  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 0.018 \text{ kg/mol}$  berechnet sich  $\vartheta_{\text{opt}}$  zu  $26.45 \text{ °C}$ .

Nicht für alle löslichen Gase wird ein Temperaturwert  $\vartheta_{\text{opt}}$  existieren, wenn kein Löslichkeitswert  $\Lambda(\vartheta)$  in der Spanne zwischen 0 und  $100 \text{ °C}$  den Zahlenwert  $1/M_{\text{H}_2\text{O}}$  gemäß Formel (19) hat.

In diesen Fällen wird im gesamten Temperaturbereich bei geringer Löslichkeit eine Konzentrationserhöhung durch die Volumenverminderung des 'Trägergasstromes' und umgekehrt bei großer Löslichkeit eine Konzentrationsverminderung durch Auswaschung beobachtet werden.

Im Grenzfall vollständiger Unlöslichkeit der Gaskomponente im Kondensat tritt die in Bild 3 dargestellte Konzentrationserhöhung auf.

## 5 Experimentelle Überprüfung

### 5.1 Meßaufbau

Zur Verifikation der theoretisch hergeleiteten Abhängigkeiten wurde eine spezielle Meßapparatur aufgebaut (siehe Bild 4).

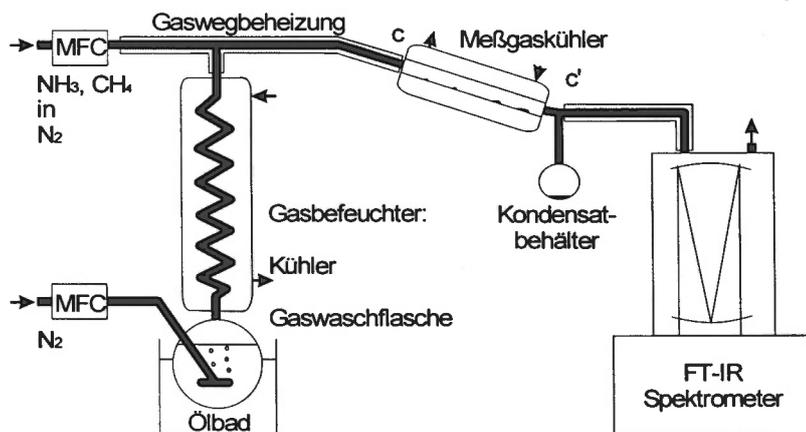


Bild 4: Meßaufbau zur Konzentrationsbestimmung nach einem Meßgaskühler

Fig. 4: Measurement set-up for determination of the gas concentration

Sie besteht aus drei Hauptteilen:

1. Erzeugung eines Prüfgasgemisches mit hohem Taupunkt
2. Variabel temperierbarer Meßgaskühler
3. FT-IR Gasanalysator bei hoher Betriebstemperatur

Das Prüfgasgemisch wird in einer Gasmischanlage mit Befeuchtungseinheit eingestellt. Mit kalibrierten digital-elektronischen Massenflußreglern (MFC: mass flow controller, Brooks 5850S) werden die einzelnen Gase dosiert. Die Befeuchtungseinheit ist eine beheizte Gaswaschflasche mit aufgesetztem Kühler. Durch Heizung der Gaswege können sehr hohe Taupunkte von bis zu  $80 \text{ °C}$  ohne Gefahr unkontrollierter Kondensationen eingestellt werden. Am Ausgang des Kühlers steht feuchte Luft zur Verfügung, die durch Zudosieren von Prüfgasen auf festgelegte Konzentrationen (Ammoniak und Methan) eingestellt wird.

Die feuchte Luft wird nun in einem Meßgaskühler, realisiert durch eine modifizierte Destillationsbrücke, auf niedrigere Temperatur gekühlt. Zur Kühlung wurde ein digital geregelter Laborkryostat (Haake C25) eingesetzt. Das entstehende Kondensat wird im Gleichstrom mit dem zum FT-IR Spektrometer abgezogenen Gas abgeleitet.

Um den gesamten Bereich von Taupunkten zu messen, bis zu sehr hohen Werten von  $80 \text{ °C}$ , wurde ein FT-IR Spektrometer mit einer auf  $100 \text{ °C}$  geheizten Meßzelle (Nicolet Protege 460 mit 10m Zelle) eingesetzt. Für die quantitative Spektrenauswertung wurde ein eigener Kalibrierspektrensatz bei  $100 \text{ °C}$  aufgenommen.

### 5.2 Durchführung der Messungen

Zur Prüfung der Zusammenhänge wurde mit der Anlage ein Prüfgasgemisch variabler Feuchte, bei Taupunkten von  $50, 60$  und  $70 \text{ °C}$ , und konstanter Ammoniak- und Methankonzentration von  $100 \text{ ppm}$  eingestellt. Für jeden der drei Taupunkte wurde mit dem Meßgaskühler eine Temperaturvariation von  $5 \text{ °C}$  bis zum jeweiligen Taupunkt durchfahren. Das entstehende Kondensat wurde kontinuierlich abgeleitet. Das FT-IR Spektrometer zeichnete die Konzentrationswerte auf. Bei konstanten Werten wurde am Kryostaten eine neue Meßgaskühlertemperatur eingestellt.

## 6 Diskussion der Meßergebnisse

Zur Prüfung des gewählten Ansatzes eignet sich das in Wasser unlösliche Gas Methan. Hier gehen in die theoretische Ableitung lediglich gesicherte Zusammenhänge der Zustände feuchter Luft ein. Die Abweichungen zwischen prognostizierter und gemessener Methankonzentration eignen sich daher als Test für die Arbeitsweise der Meßanlage. Undefinierte Temperaturen, Taupunktunterschreitungen vor dem Meßgaskühler oder Nachkondensation in den nachgeschalteten Gaswegen würden zu veränderten Konzentrationen führen.

Der Vergleich der berechneten und gemessenen Werte zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Bild 5 zeigt die berechneten Kurven und die gemessenen Werte. Das Mittel der Abweichungen beträgt nur 2,6 ppm.

Auch die Ammoniakmeßwerte, insbesondere der prognostizierte Kurvenverlauf und der gemeinsame Schnittpunkt, entsprechen den Vorhersagen der Theorie gut (siehe Bild 6). Bei niedrigen Kühlertemperaturen sind die Abweichungen höher, was durch die zugrundegelegte Löslichkeitsfunktion bedingt sein kann. Der Verlauf der Funktion mußte durch Extrapolation verfügbarer Daten aus [4] bestimmt werden, die Messungen legen eine leicht modifizierte Funktion nahe (siehe auch Bild 1). Die Konstanten in Gleichung (3) müssen damit von 4111.21 auf 3723.8 und von -9.7229 auf -8.508 geändert werden. Bei Ansatz der durch Optimierung bestimmten Temperaturfunktion der Ammoniaklöslichkeit in der Herleitung im theoretischen Teil stimmen die Prognose und die Messung mit einer mittleren Abweichung von 1,3 ppm überein.

## 7 Zusammenfassung

Der Betrieb von Meßgaskühlern bei feuchten und warmen Meßgasen hat einen erheblichen Einfluß auf die gemessene Konzentration am Analysator.

Entgegen der ersten Annahme treten auch bei dem gut löslichen Ammoniak nicht über allen Temperaturen Konzentrationsverminderungen auf, sondern es kommt bei verhältnismäßig hohen Temperaturen sogar zu Konzentrationserhöhungen. Je nach Bauart des Gasmeßgerätes kann der Kühler auch bei höheren Temperaturen betrieben werden, der Temperaturwert von 25°C steht

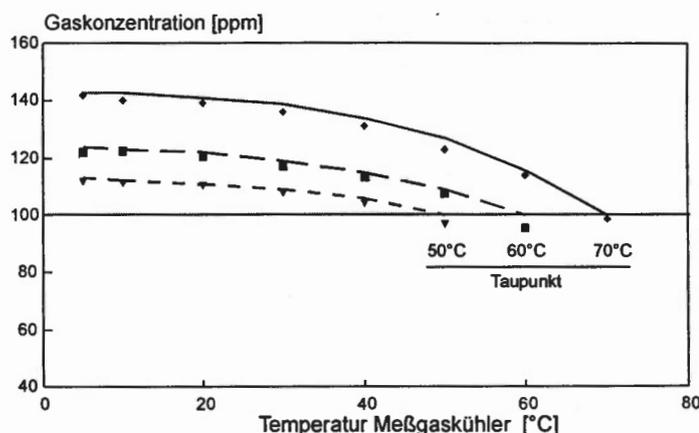


Bild 5: Berechnete und gemessene (Symbole) Methankonzentration nach dem Meßgaskühler

Fig. 5: Calculated and measured (symbols) concentration of methane

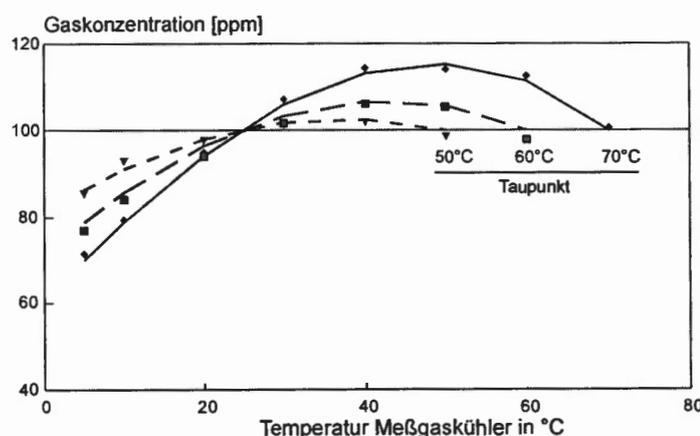


Bild 6: Berechnete und gemessene (Symbole) Ammoniakkonzentration nach dem Meßgaskühler

Fig. 6: Calculated and measured (symbols) concentration of ammonia

dabei für einen Betriebspunkt ohne Konzentrationsveränderung bei Ammoniak.

Die unlöslichen Gase erfahren in jedem Falle eine Konzentrationserhöhung, deren Höhe sich aber, wie für Ammoniak auch, mit den hergeleiteten Beziehungen berechnen und korrigieren läßt.

Der vorgestellte Meßaufbau ermöglicht zudem die Messung von Gaslöslichkeiten anderer biogener Gase bei niedrigen Konzentrationen. Dabei können auch Quereffekte erfaßt werden, die durch chemische Wechselwirkung basischer und saurer Komponenten ( $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ) im Kondensat möglich sind. Diese Untersuchungen werden noch durchgeführt.

**Verwendete Formelzeichen**

$p_{\text{ges}}$ :	[bar]	Gesamtdruck
$p_{\text{d}}$ :	[bar]	Partial-(Dampf)druck des Wassers
$p_{\text{s}}(\vartheta_{\text{K}})$ :	[bar]	Partial-(Sättigungs)druck nach dem Kühler
$p_{\text{NH}_3}$ :	[bar]	Partialdruck von Ammoniak
$n_{\text{tr.Luft}}$ :	[mol]	Molzahl des Stickstoff- und Sauerstoffanteils der Luft
$n_{\text{H}_2\text{O}}$ :	[mol]	Molzahl des Wassers in der Luft
$n_{\text{NH}_3}$ :	[mol]	Molzahl des Ammoniaks in der Luft
$c_{\text{NH}_3}$ :	[mol/mol]	Konzentration des Ammoniaks vor dem Kühler
$c'_{\text{NH}_3}$ :	[mol/mol]	Konzentration des Ammoniaks nach dem Kühler
$M_{\text{H}_2\text{O}}$ :	[kg/mol]	Molmasse von Wasser
$\Lambda$ :	[mol/kg]	Absorptionskoeffizient von Ammoniak in Wasser
$\lambda$ :	[mol/kg bar]	Absorptionskoeffizient von Ammoniak in Wasser
$\vartheta_{\text{K}}$ :	[°C]	Kühlertemperatur
$\vartheta_{\text{tau}}$ :	[°C]	Taupunktstemperatur
$\vartheta_{\text{opt}}$ :	[°C]	optimale Temperatur des Messgaskühlers ohne Konzentrationsveränderung

**Literatur**

- [1] Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Aufl. Berlin: de Gruyter, 1976
- [2] Baehr, H. D., Thermodynamik, 5. Aufl. Berlin: Springer, 1981
- [3] VDI-Wärmeatlas, 7. Aufl., Düsseldorf: VDI-Verlag, 1994
- [4] Landolt-Börnstein, 6. Aufl., Berlin: Springer Verlag, 1972

**Danksagung**

Die Arbeiten sind mit Mitteln des Projektes 'MULTIGAS', BMBF Projekt Nr. 16SV 533/0 durchgeführt worden.