

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 269 916 A1

4(51) G 01 N 27/52
G 01 N 35/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 311 862 5

(22) 30.12.87

(44) 12.07.89

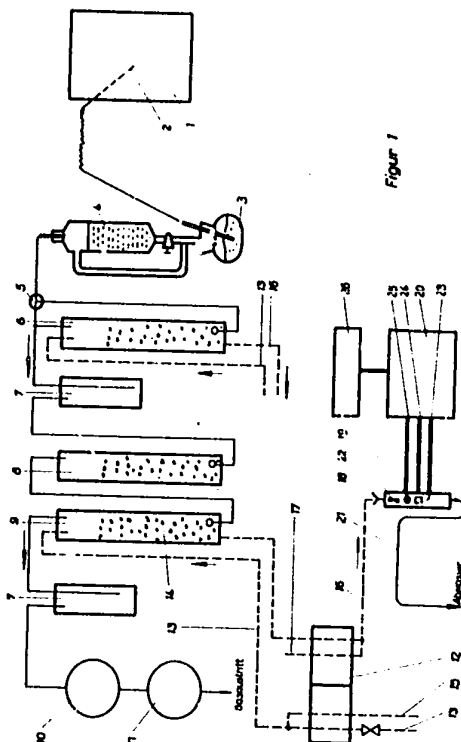
(71) VEB Dampferzeugerbau Berlin, Behrenstraße 21/22, Berlin, 1086, DD

(72) Broers, Jörg, Dr.-Ing.; Fredrich, Karlheinz, Dipl.-Chem.; Nagel, Horst, DD

(54) Verfahren zur quasi-kontinuierlichen Messung von Schwefeldioxid und Stickoxiden in Rauchgasen

(55) Schwefeldioxid-Absorber, Stickstoffdioxid-Absorber, Natronlauge, verdünnte Alkalilauge, Flüssigkeitsabscheider, Oxydator, potentiostatische Meßzelle, Essigsäure, Gaszählwerk, Eichung, konzentrierte Phosphorsäure, Eisenchlorid-Salzsäure-Lösung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quasi-kontinuierlichen Messung von Schwefeldioxid und Stickoxiden in Rauchgasen, um an Hand dieser Ergebnisse die Kesselfahrweise entsprechend beeinflussen zu können. Die Anwendung dieses Verfahrens ist auch bei Emissionsmessungen möglich. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das zu analysierende Rauchgas einem SO₂-Absorber sowie nach vorheriger Oxydation der NO-Bestandteile, einem NO₂-Absorber zugeführt wird, wobei das Rauchgas jeweils im Gegenstrom zu einer Absorptionslösung fließt und die Erfassung des SO₂-, NO_x-Gehaltes durch eine automatische, sich ständig wiederholende Aufnahme potentiostatischer Kurven von den den Absorbern entnommenen und konditionierten Analyselösungen und durch Messung der Höhe der Grenzströme für die elektrochemische SO₂- bzw. NO₂-Oxydation erfolgt, und dabei der SO₂- und NO_x-Gehalt auf das Volumen des durch die Meßanlage strömenden Rauchgases bezogen wird.
Fig. 1



Patentansprüche:

1. Verfahren zur quasi-kontinuierlichen Messung von Schwefeldioxid und Stickoxiden in Rauchgasen, bei dem potentiostatische Messungen vorgenommen werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß das zu analysierende Rauchgas einem SO₂-Absorber (6) sowie nach vorheriger Oxydation der NO-Bestandteile einem NO₂-Absorber (9) zugeführt wird, wobei das Rauchgas jeweils im Gegenstrom zu einer Absorptionslösung fließt und die Erfassung des SO₂-, NO_x-Gehaltes durch eine automatische, sich ständig wiederholende Aufnahme potentiostatischer Kurven von den den Absorbern entnommenen und konditionierten Analyselösungen und durch Messung der Höhe der Grenzströme für die elektro-chemische SO₂- bzw. NO₂-Oxydation erfolgt, und dabei der SO₂- und NO_x-Gehalt auf das Volumen des durch die Meßanlage strömenden Rauchgases bezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Messung im Rhythmus von einer zur anderen Analyselösung wechselt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Absorptionslösung verdünnte Alkalilauge ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Analyselösung vor der Messung Essigsäure zugesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stickstoffdioxid-Absorption ohne vorgeschaltete Schwefeldioxid-Absorption betrieben wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quasi-kontinuierlichen Messung von Schwefeldioxid und Stickoxiden, insbesondere in Rauchgasen, um an Hand dieser Ergebnisse die Kesselfahrweise entsprechend beeinflussen zu können. Die Anwendung dieses Verfahrens ist auch bei Emmissionsmessungen möglich.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die kontinuierliche Bestimmung von Bestandteilen des Rauchgases ist es bereits bekannt, optische Methoden anzuwenden. Dazu gehören die nichtspezifische Infrarotabsorptionsmethode (NDIR) und die Chemoluminiszenzmethode. Die erste Methode wird zur Schwefeldioxidbestimmung und die zweite Methode zur Stickoxidbestimmung eingesetzt (DE-Betriebsanalysenmeßtechnik, VDE-Verlag GmbH 1981, S. 115 Tab. 2).

Der Nachteil der Infrarotabsorptionsmethode besteht vor allem darin, daß ihr eine Reihe von Querempfindlichkeiten zu anderen Rauchgaskomponenten anhaftet. So wird die Messung durch die Anwesenheit von Wasserdampf, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid gestört. Auch die Chemoluminiszenzmethode ist von Querempfindlichkeiten zu bestimmten Rauchgasbestandteilen nicht frei.

Neben diesen Gasmeßverfahren, die trocken arbeiten, ist es auch bereits bekannt, zur Feststellung von Bestandteilen wässriger Lösungen elektrochemische Meßmethoden anzuwenden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein kostengünstiges und zuverlässiges Meßverfahren für die Bestimmung von Schwefeldioxid und Stickoxiden in Rauchgasen zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein einfaches, spezifisch wirkendes Meßverfahren aufzuzeigen, das eine quasi-kontinuierliche Messung von Schwefeldioxid und Stickoxiden im Rauchgas gestattet und keine Querempfindlichkeiten zu anderen Rauchgaskomponenten aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem das zu analysierende Rauchgas einem SO₂-Absorber sowie nach vorheriger Oxydation der NO-Bestandteile einem NO₂-Absorber zugeführt wird, wobei das Rauchgas jeweils im Gegenstrom zu einer Absorptionslösung fließt und die Erfassung des SO₂- und NO_x-Gehaltes durch eine automatische, sich ständig wiederholende Aufnahme potentiostatischer Kurven von den den Absorbern entnommenen und konditionierten Analyselösungen und durch Messung der Höhe der Grenzströme für die elektrochemische SO₂- bzw. NO₂-Oxydation erfolgt und dabei der SO₂- bzw. NO_x-Gehalt auf das Volumen des durch die Meßanlage strömenden Rauchgases bezogen wird.

Die Stickstoffdioxid-Absorption kann auch ohne vorgeschaltete Schwefeldioxidabsorption betrieben werden.

Nach einem weiteren erfinderischen Merkmal wechselt die Messung im Rhythmus von einer zur anderen Analyselösung, d. h. die Messung wird in einem Zeitintervall an der dem Schwefeldioxid-Absorber entnommenen und konditionierten Analyselösung

und im darauffolgenden Zeitintervall an der entsprechenden Analyselösung aus dem Stickstoffdioxid-Absorber vorgenommen.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird sowohl bei der Schwefeldioxid- als auch bei der Stickstoffdioxid-Absorption als Absorptionslösung verdünnte Alkallauge eingesetzt, der nach dem Passieren der Absorber vor Eintritt in die potentiostatische Meßzelle zur Konditionierung Essigsäure zugesetzt wird, so daß die Aufnahme der potentiostatischen Kurven in einem gepufferten, schwach essigsäuren Medium erfolgt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden. In der zugehörigen Zeichnung zeigen:

Fig. 1: die zum Verfahren zur quasi — kontinuierlichen Messung von Schwefeldioxid und Schwefeloxid verwendete Meßeinrichtung als Prinzipschaltbild und

Fig. 2: die prinzipiellen Meßkurven der SO_2 - und NO_x -Bestimmung

Im Feuerraum des Kessels 1 ist, wie aus Fig. 1 hervorgeht, die Rauchgas-Entnahmesonde 2 angebracht, die mit dem Kolben 3 in Verbindung steht. In diesen Kolben 3 führt eine absperzbare Gasbürette 4, die gasseitig umkehrbar geschaltet ist. Der Rauchgasweg führt weiter über einen Dreiwegehahn 5 in den Boden des Schwefeldioxid-Absorbers 6, von diesem über den Flüssigkeitsabscheider 7, danach von unten in den Oxydator 8 und anschließend, ebenfalls von unten, in den Stickstoffdioxid-Absorber 9. An diesen schließt sich ein weiterer Flüssigkeitsabscheider 7 sowie die Gaspumpe 10 mit einem Gaszählwerk 11 an, das mit dem Atmosphärendruck kommuniziert. Von einer Mehrkanalschlauchpumpe 12 führen Leitungen 13 für destilliertes Wasser zu den Absorberzellen, die ebenso wie der Oxydator 8 mit Glaskugeln 14 gefüllt sind. Die in den SO_2 - bzw. NO_x -Absorber 9 führenden Leitungen 13 für destilliertes Wasser nehmen außerdem jeweils eine Zugabeleitung 15 für Natronlauge auf. Den von der Mehrkanalschlauchpumpe 12 kommenden Leitungen 16 für die Analyselösung sind die Zugabeleitungen 17 für Essigsäure angeschlossen. Die Leitungen 16 ragen in den Trichter 18 der Meßzelle 19 des Potentiostaten 20, dessen Abfluß 21 zum Abwasserkanal führt. Die Meßzelle 19 ist mit einem Rührwerk 22 versehen. Der Potentiostat 20 ist mit einer Kalomelvergleichselektrode 23, einer Platinarbeitselektrode 24 und einer Platinhilfselektrode 25 ausgestattet. Des Weiteren ist an dem Potentiostaten 20 ein Schreiber 26 angeschlossen.

Die Arbeitsweise der Meßeinrichtung ist folgende:

Bei der Schwefeldioxidmessung wird das Rauchgas durch entsprechende Einstellung des Dreiwegehahns 5 über den Schwefeldioxid-Absorber 6 und weiter über die gesamte Anordnung nach Fig. 1 geleitet. Die Gaspumpe 10 wird auf 1 Liter pro Minute (Normalbetrieb) eingestellt. An der Mehrkanalschlauchpumpe 12 wird die Förderleistung so eingestellt, daß pro Minute 10 ml destilliertes Wasser über die Leitung 13 gefördert werden, dem druckseitig über einen anderen Kanal der Schlauchpumpe 12 0,2 ml molarer Natronlauge über die Zugabeleitung 15 pro Minute zudosiert werden. Das so eingestellte natronalkalische Waschwasser gelangt von oben in den Schwefeldioxid-Absorber 6 und fließt über die Glaskugeln 14 verteilt dem aufsteigenden Rauchgas entgegen. Vom Boden des Schwefeldioxid-Absorbers 6 wird das nunmehr natriumsulfithaltige Waschwasser durch die Mehrkanalschlauchpumpe 12 abgezogen und druckseitig über die Zugabeleitung 17 mit 10 ml 5%iger Essigsäure pro Minute versetzt. Die so vorbereitete Analyselösung fließt in einen auf der senkrecht aufgestellten Meßzelle 19 befindlichen offenen Trichter 18 zur Kohlendioxid-Abscheidung und gelangt danach in die Meßzelle 19, welche wegen des nachgeschalteten wieder aufsteigenden Abflusses 21 immer mit Flüssigkeit gefüllt ist. In v. g. Weise werden im Fünf-Minuten-Zyklus aufeinanderfolgend die potentiostatischen Kurven aufgenommen, aus deren Maximum bzw. Stufe die Schwefeldioxid-Konzentration, wie in Fig. 2 dargestellt, abgelesen werden kann. Der Potentiostat 20 hält die vorgegebene Potentialdifferenz zwischen der Kalomelvergleichselektrode 23 und Platinarbeitselektrode 24 ein, und der dabei auftretende Strom von der Platinarbeitselektrode 24 zur Platinhilfselektrode 25 wird auf dem Schreiber 26 graphisch dargestellt. Bei Variation der vorgegebenen Potentialdifferenz ergeben sich die in Fig. 2 dargestellten Kurven für die Schwefeldioxid- bzw. Stickoxid-Bestimmung, je nachdem, ob die zubereitete Analyselösung des Schwefeldioxid-Absorbers 6 oder des Stickstoffdioxid-Absorbers 9 der Meßzelle 19 zugeführt wird.

Die Variation der Potentialdifferenz zwischen Kalomelvergleichs- 23 und Platinarbeitselektrode 24 erfolgt mit einem im Potentiostat 20 befindlichen Variator, der nicht weiter gekennzeichnet ist, automatisch. Dabei wird die Potentialdifferenz von -1 V nach $+1\text{ V}$ in einem Zeitraum von 5 Minuten gleichmäßig durchfahren. Nach dem Abfahren der v. g. Potentialdifferenz beginnt der Zyklus von neuem, so daß alle fünf Minuten ein Meßwert vorliegt. Durch den Einkoordinatenschreiber 26 werden die in Fig. 2 dargestellten Kurven erhalten, wobei der Meßbereichskasten einen Minus- und einen Plusbereich enthält. Wie aus dieser Zeichnung weiter hervorgeht, sind Stufen bzw. Maxima zu erkennen, deren Höhe (i_{SO_2} bzw. i_{NO_x}) den Grenzstrom für die elektrochemische Oxydation von SO_2 (SO_3^{2-}) bzw. NO_x (NO_2^+) darstellt und der Konzentration von SO_2 und NO_x proportional ist. Die Stufenanfangspotentiale liegen, von negativen Potentialen ausgehend, bei Verwendung einer gesättigten Kalomelelektrode als Vergleichselektrode für SO_2 bei $-0,5$ bis $-0,4\text{ Volt}$ und für NO_x bei $-0,2$ bis $-0,1\text{ Volt}$.

Bei der Stickoxid-Bestimmung gelangt das Rauchgas durch entsprechende Einstellung des Dreiwegehahnes 5 direkt vom Flüssigkeitsabscheider 7 in den Oxydator 8 und danach in den Stickstoffdioxid-Absorber 9. Der Oxydator 8 enthält eine Oxydationslösung, welche 15%ig an Phosphorsäure und 2%ig an Kaliumpermanganat ist. Im Oxydator 8 wird das im Rauchgas enthaltene Stickoxid (NO) zu Stickstoffdioxid oxydiert. Dieses gelangt zusammen mit dem ursprünglich im Rauchgas enthaltenen Stickstoffdioxid in den Stickstoffdioxid-Absorber 9, wo es unter Disproportionierung als Natriumnitrit und Natriumnitrat absorbiert wird.

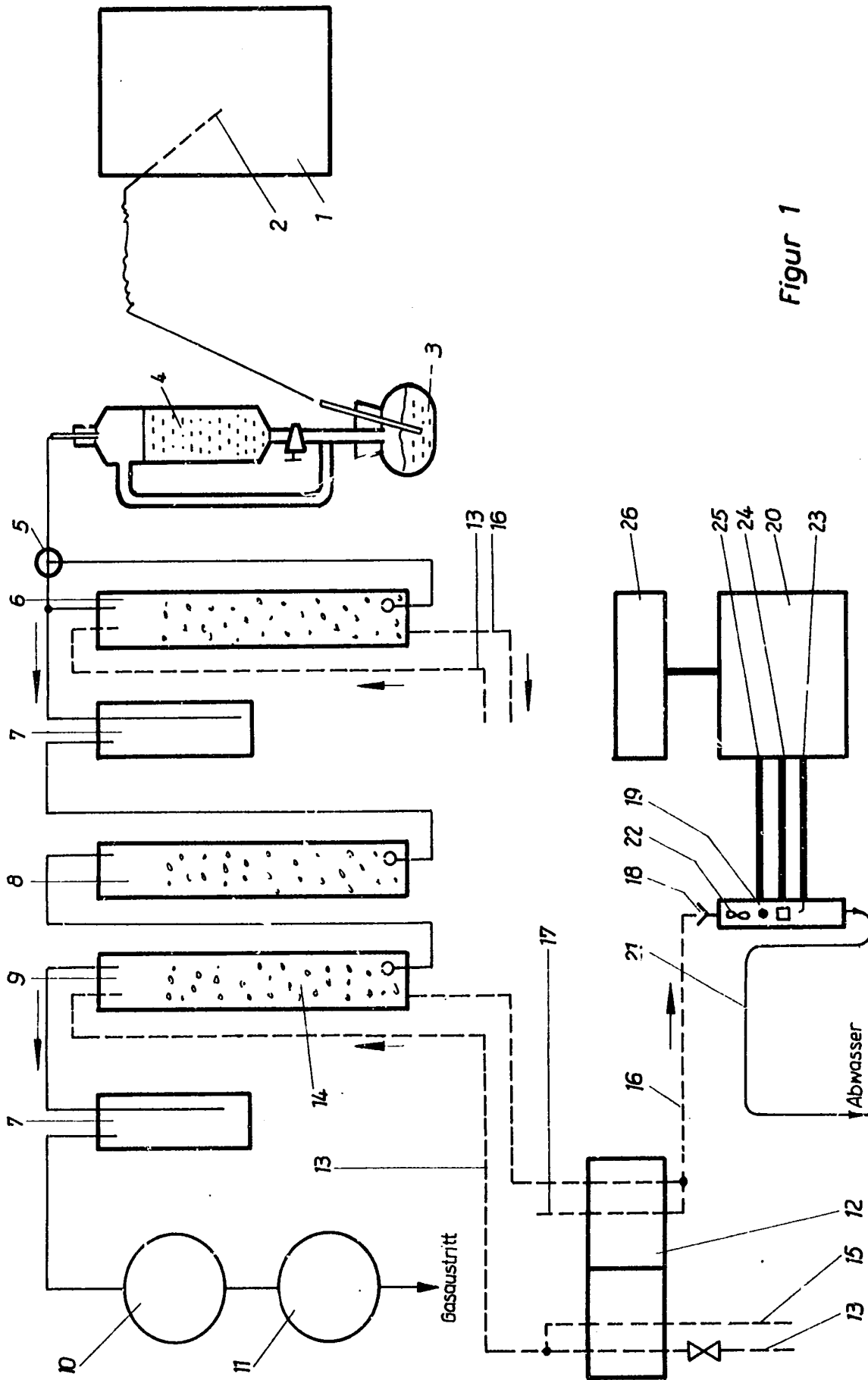
Die Absorptionslösung für den Stickstoffdioxid-Absorber 9 wird in der gleichen Weise aufbereitet, transportiert, für die Messung vorbereitet und gemessen, wie es bei der Schwefeldioxid-Bestimmung beschrieben wurde.

Bei der Eichung dieser Meßeinrichtung wird wie folgt verfahren:

Für die Schwefeldioxid- bzw. Stickoxid-Eichung wird die Gasbürette 4 mit 100 ml einer 10^{-2} -molaren Natriumbisulfid- bzw. Natriumnitritlösung gefüllt. In den Kolben 3 werden etwa 30 ml konzentrierte Phosphorsäure bei der Schwefeldioxid-Eichung bzw. 30 ml Eisenchlorid- (FeCl_2 — 5%) — Salzsäure (HCl — 5%) — Lösung bei der Stickoxid-Eichung vorgelegt. Das

Gaseinleitungsrohr muß in die Vorlage tauchen. Nachdem 20 ml der 10^{-2} -molaren Bisulfit- bzw. Nitritlösung aus der Gasbürette 4 in den Kolben 3 eingelassen wurden, wird die bei der Schwefeldioxid- bzw. Stickoxid-Eestimmung beschriebene Prozedur mit Luft statt mit Rauchgas durchgeführt. Das Schwefeldioxid aus der Eichlösung ist nach etwa 10 Minuten in den Schwefeldioxid-Absorber 6 übergetrieben worden. Bei der Stickoxid- (NO) Eichung ist solange Luft durch die Vorlage zu saugen, bis die beim Einleiten der Nitritlösung in die salzsaure FeCl_2 -Lösung entstandene dunkle Braunfärbung des Nitrosyleisenkations $(\text{FeNO})^{++}$ wieder verschwunden ist, also alles Stickoxid (NO) in den Oxydator 8 bzw. in den Stickstoffdioxid-Absorber 9 übergetrieben wurde.

Die auf dem Schreiber 26 angezeigte Stufenhöhe entspricht dem Schwefeldioxid- bzw. dem Stickoxid- (NO) Gehalt aus der 20 ml Eichlösung plus einem Blindwert, der ebenfalls gemäß der Eichprozedur, aber ohne Eichlösung, angefertigt wird. Der Vorteil dieser Lösung besteht darin, daß die Absorptionslösung die Rauchgase im Gegenstrom auswäscht und, am Kolonnenboden entnommen, ständig durch die automatische Aufnahme von potentiostatischen Kurven auf den Gehalt von Schwefeldioxid oder Stickoxiden untersucht wird. Mit dieser kostengünstig arbeitenden Meßeinrichtung werden beide Rauchgasbestandteile ohne Querempfindlichkeit zu weiteren Rauchgaskomponenten festgestellt und es entfallen aufwendige Kompensationsmaßnahmen.



Figur 1

Figur 2

