

Absenkung des Messgastaupunktes

Konzentrationsänderungen und Auswaschung von Schadgasen und Geruchsstoffen

Mit Messgaskühlern wird der Taupunkt abgesenkt. Damit ist eine Kondensation der überschüssigen Wassermenge verbunden, der Gesamtgasstrom verringert sich, und die Konzentrationen der anderen Gaskomponenten steigen an. Bei wasserlöslichen Komponenten tritt allerdings zusätzlich eine Auswaschung durch Absorption im Kondensat auf. Die Konzentration dieser Komponenten verringert sich. Beide Effekte werden vom Grad der Taupunktsenkung und von der Temperatur im Kühler beeinflusst. Bei Geruchsstoffen ist der Auswaschungseffekt besonders zu berücksichtigen. Je nach Wasserlöslichkeit ergeben sich unterschiedliche Konzentrationsverschiebungen. Der resultierende Geruchseindruck kann sich durch die Veränderung der relativen Zusammensetzung daher stark ändern.

Dr. Peter Boeker ist Oberingenieur am Institut für Landtechnik der Universität Bonn, Nussallee 5, 53115 Bonn; e-mail: boeker@uni-bonn.de

Referierter Beitrag der LANDTECHNIK, die Langfassung finden Sie unter LANDTECHNIK-NET.com

Schlüsselwörter

Schadgase, Geruchsstoffe, Messtechnik

Keywords

Noxious gases, odorous substances, measuring technology

Literaturhinweise sind unter LT 01303 über Internet <http://www.landwirtschaftsverlag.com/landtech/local/fliteratur.htm> abrufbar.

Der Wasseranteil im Messgas muss bei Messungen gerade von biologischen Quellen immer berücksichtigt werden. Stets finden die Stoffbildungen und -freisetzungen in feuchtem Medium statt, dazu kommt ein erhöhtes Temperaturniveau durch die biologischen Stoffumsetzungen. Bei der Beprobung von emittierenden Kompostierungen oder Biofiltern können Temperaturen um 60 °C auftreten, die Messgasströme sind wassergesättigt mit entsprechenden Taupunkten. Mit beheizten Messgasleitungen kann das Gas ohne Kondensation weitergeleitet werden. Ein Problem tritt bei der Konzentrationsmessung immer dann auf, wenn der Gasanalysator bauart- und messprinzipbedingt bei einer unterhalb des Taupunktes liegenden Temperatur betrieben wird. Eine Verringerung der Gasfeuchte ist dann nicht zu vermeiden und muss kontrolliert durchgeführt werden. Die Standardmethode besteht im Einsatz eines Messgaskühlers, der bei intensivem Kontakt des Messgases mit gekühlten Wandflächen eine kontrollierte Absenkung des Taupunktes sicherstellt [1].

Absenkung des Gastaupunktes

Beim Betrieb von Messgaskühlern ist eine Temperatur von 5 °C häufig, wodurch eine weitgehende Kondensation des Wasseranteils sichergestellt wird. Bei 5 °C ist der Wasseranteil nur 0,54 %, bei 70 °C dagegen 21,74 % auf die gesamte Luftmasse (inklusive des Wassers) bezogen. Die Differenz, rund 21 %, wird durch Kondensation dem Messgasstrom entzogen. Der Molanteil, der dem Volumenanteil des Wassers proportional ist, ist durch den Molmassenunter-

Bild 1: Vergleich der Konzentrationsveränderungen von Ammoniak mit unlöslichen Gasen

Fig. 1: Comparing changes in concentration of ammonia with insoluble gases

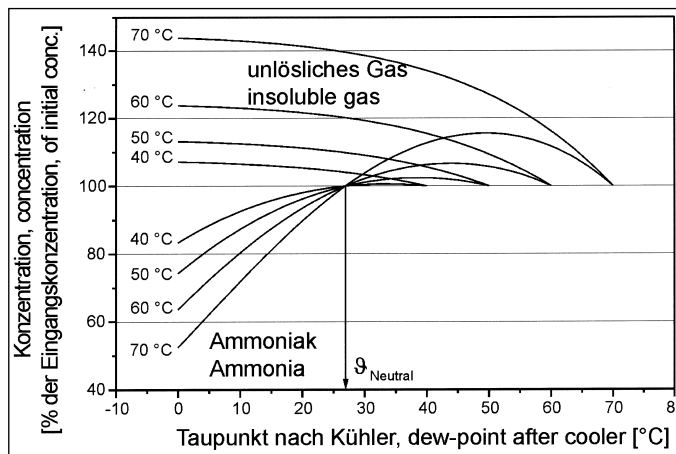
Verwendete Formelzeichen

p_{ges} [bar]	Gesamtdruck
$p_s(\delta)$ [bar]	Sättigungsdruck von Wasser bei Temperatur δ
p_d [bar]	Partialdruck von Wasser
p_{Gas} [bar]	Partialdruck des Gases
$c_{gel.Gas}$ [mol/kg]	Gleichgewichtskonzentration in Wasser
c_{ein} [m^3_{Gas}/m^3_{Luft}]	Konzentration des Messgases
c_{aus} [m^3_{Gas}/m^3_{Luft}]	Konzentration nach dem Kühler
$\lambda(\delta)$ [mol/kg bar]	Absorptionskoeffizient
$\Lambda(\delta)$ [mol/kg]	Absorptionskoeffizient
δ_K [°C]	Temperatur des Kühlers
δ_{Tau} [°C]	Taupunkt des Messgases
$\delta_{Neutral}$ [°C]	Neutraltemperatur (keine Konzentrationsänderung)

schied von 18 g/mol für Wasser zu 28,94 g/mol für trockene Luft, noch erheblicher. Bei 5 °C bestehen 0,87 Vol% des Gases aus Wasser, bei 70 °C dagegen bereits 44,52 Vol%. Der oben genannte Entzug von 21% der Gesamtmasse bedeutet deshalb sogar den Entzug von rund 44% des Gasvolumens. Da sich alle Konzentrationen von Schadgasen oder Geruchsstoffen auf das gesamte Gasvolumen beziehen, steigen diese Konzentrationen daher bei solch starken Taupunktabsenkungen erheblich an.

Auswaschung von Gaskomponenten

In dem bei der Absenkung des Taupunktes



entstehenden Kondensat können sich Gas-komponenten lösen. Physikalisch-chemisch entspricht der Vorgang der Auswaschung einer Absorption der Gase im Kondensat [4]. Die Absorption von Gasen wird mit dem Henry-Gesetz beschrieben, das eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration einer Gaskomponente über dem Absorbens und der sich ergebenden Gleichgewichtskonzentration annimmt.

$$c_{\text{Gel.Gas}} = \lambda(\delta) \cdot p_{\text{Gas}} \quad (1)$$

Der Henry-Absorptionskoeffizient λ ist von der Temperatur δ abhängig. Ein Exponentialansatz für λ lautet:

$$\lambda(\delta) = e^{\left(A + \frac{B}{\delta + 273,15} \right)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg bar}} \right] \quad (2)$$

Häufig findet man nicht die Koeffizienten A und B tabelliert, sondern einen Bezugswert für $\lambda_{25^\circ\text{C}}$ bei 25 °C und einen Koeffizienten $C = d(\ln(\lambda))/d(1/T)$, der den Verlauf des Henry-Koeffizienten mit der Temperatur beschreibt [5]. Die Umrechnung von $\lambda_{25^\circ\text{C}}$ und C in die Koeffizienten der Exponentialform lautet:

$$B = C \text{ und } A = \ln(\lambda_{25^\circ\text{C}}) - C/298,15 \text{ K} \quad (3)$$

Die Umrechnung der beiden Henry-Koeffizienten lautet [6]:

$$\Lambda = \lambda \cdot p_{\text{ges}} \quad (4)$$

Kondensation und Auswaschung

Das Verhältnis der beiden Vorgänge der Kondensation und der Auswaschung führt zu Konzentrationsänderungen beim Einsatz von Messgaskühlern.

Die Konzentrationsänderung eines löslichen Gases nach Taupunkt senkung ist durch die Beziehung (ausführliche Herleitung in [6]) gegeben:

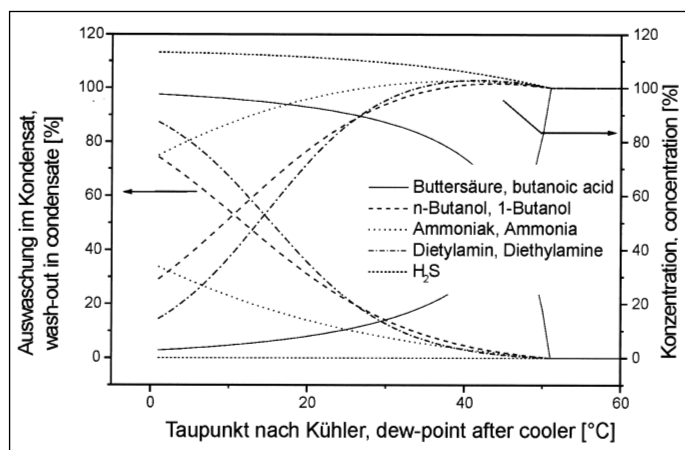


Bild 2: Konzentrationsänderungen bei Geruchsstoffen

Fig. 2: Changes in concentration of odorous substances

Tab. 1: Koeffizienten der Henry-Gleichung (Daten aus [5])

Koeffizient der Henry-Gleichung	Buttersäure	n-Butanol	NH ₃	Diethylamin	H ₂ S
B bzw. C	4000*	7200	4200	10000	2200
$\lambda_{25^\circ\text{C}}$	4700	130	58	130	0,1
A	-4,96	-19,28	-10,03	-28,76	-9,68
δ_{Neutral}	-	36,2	26,3	33,0	-

Table 1: Coefficients of the Henry-equation (data from [5])

* kein Wert verfügbar, Annahme

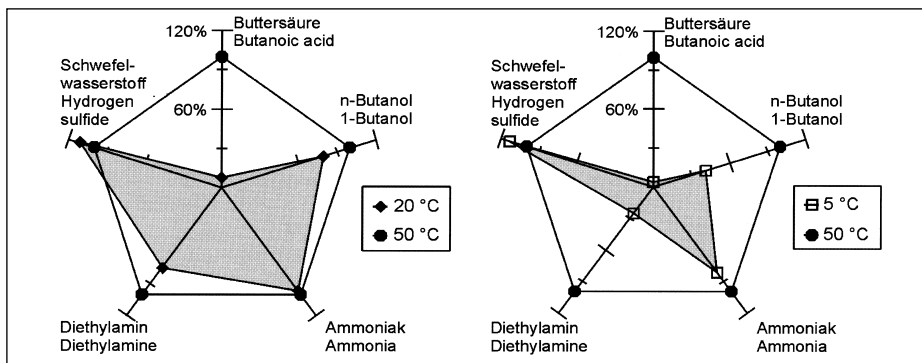


Bild 3: Verändertes Geruchsmuster durch Absenkung des Taupunktes von 50 °C auf 20 °C und 5 °C

Fig. 3: Change of odour pattern by lowering the dew-point from 50 °C to 20 °C and 5 °C

$$c_{\text{aus}} = \frac{p_{\text{ges}} - p_s(\delta_K)}{(p_s(\delta_{\text{Tau}}) - p_s(\delta_K)) \cdot M_{\text{Wasser}} \cdot \Lambda(\delta_K) + p_{\text{ges}} - p_s(\delta_{\text{Tau}})} \cdot c_{\text{ein}} \quad (5)$$

mit δ_{Tau} als dem Taupunkt des Messgases und δ_K als der Temperatur des Kühlers und der reduzierten Taupunkttemperatur.

Für einen bestimmten Wert von Λ stimmen die Eingangs- und die Ausgangskonzentration überein, da sich die Effekte des Auskondensierens und des Auswaschens gerade kompensieren. Der Wert von Λ berechnet sich zu:

$$\Lambda(\delta_K) = 1/M_{\text{Wasser}} \quad (6)$$

Auswaschung von Ammoniak

Die Löslichkeitskurve von Ammoniak schneidet den Kehrwert der Wassermolmasse bei 26,34 °C. In Bild 1 sind für vier verschiedene Eingangstaupunkte die Konzentrationsveränderungen mit Änderung der Messgaskühlertemperatur dargestellt. Oberhalb der Neutraltemperatur treten Erhöhungen der Konzentration auf, unterhalb dagegen eine Absenkung der Konzentrationen. Bei unlöslichen Gasen tritt durch die Verringerung des Gesamtgasmenge bei der Auskondensation von Wasser stets eine Erhöhung der Gaskonzentration auf, die um so

größer ist, je mehr Wasser durch Taupunktabsenkung kondensiert wird.

Der für die Zukunft zu erwartende Einsatz von mikrosensorischer Gasesstechnik ("elektronische Nasen") erfordert in der Regel die Konditionierung der Messgasströme. Die Sensoren können nicht direkt mit den Messgasen beaufschlagt werden, da der Feuchteanteil als Störkomponente wirksam ist. Sollen aber Geruchsmischungen von einem Geruchssensorsystem identifiziert werden, so muss der verändernde Einfluss der Gaskonditionierung, wie etwa eine Auswaschung, bekannt sein.

Geruchsstoffe müssen eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen, da die Aufnahme in der Riechschleimhaut die Voraussetzung zur Bindung an den Rezeptoren der Riechzellen ist. Diese Wasserlöslichkeit kann natürlich auch zur Auswaschung führen, wenn der Grad der Löslichkeit groß ist. In Tabelle 1 sind Stoffdaten für einige ausgesuchte Geruchsstoffe aufgelistet, mit der Berechnung der Koeffizienten der Henry-Gleichung, wie in Gleichung 2 und 3 definiert. In der letzten Zeile sind die berechneten Neutraltemperaturen angegeben.

Mit den Löslichkeitsdaten der Tabelle 1 ergeben sich Konzentrationsveränderungen, wie in Bild 2 exemplarisch für einen Eingangstaupunkt von 50 °C dargestellt. Insbesondere Buttersäure, aber auch n-Butanol wird zu sehr großen Anteilen ausgewaschen. Bei drei der hier dargestellten Geruchsstoffe gibt es eine Neutraltemperatur, beim bereits vorgestellten Ammoniak, beim n-Butanol und beim Diethylamin.

Die berechneten Konzentrationsänderungen führen zu Veränderungen der Zusammensetzung eines Geruchsstoffgemisches. Für die ausgewählten Geruchsstoffe sind in Bild 3 die Veränderungen anhand eines Radarplots für verschiedene große Taupunktabsenkungen aufgetragen. Das ursprüngliche Geruchsstoffgemisch weist jeweils 100% Ausgangskonzentration auf. Die Taupunktabsenkung wirkt sich unterschiedlich aus, die sehr löslichen Gase zeigen stark verringerte Konzentrationen, die weniger löslichen bis weitgehend unlöslichen Gase dagegen sogar Konzentrationszunahmen.