

Wi.Tec-Sensorik GmbH Wesel



Entwicklung eines Gasmessmoduls zur Analyse von SO₂/NO_x/CO₂ im Abgas von Hochseeschiffen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ:34031/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr. Gerhard Wiegleb

August 2019

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **34031/01**Referat **Klima**

Fördersumme

124.796 €

Antragstitel **Entwicklung eines innovativen Gasmessmoduls zur Analyse von SO₂/NO_x/CO₂ im Abgas von Hochseeschiffen**

Stichworte Gasanalyse, Abgasreinigung, MARPOL Richtlinie,

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

18 Monate**15.9.2017****15.3.2019**

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger Wi.Tec-Sensorik GmbH
Schepersweg 41-61
46485 Wesel

Tel 0281 206578-20

Fax

Projektleitung

Prof. Dr. G. Wiegleb

Bearbeiter

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Die Luftverschmutzung mit SO₂ und NO_x auf den Weltmeeren wird zu einem großen Teil durch den Einsatz von schwefelhaltigen Treibstoffen (Schweröl) hervorgerufen. In Summe erzeugen weltweit ca. 50000 Hochseeschiffe, im Vergleich zum Straßenverkehr, ein Vielfaches des Schwefeldioxids. Die Auswirkungen dieser Emissionen sind eine Versauerung und Überdüngung der Meere. Bereits heute sind die *Planetarischen Grenzen* für diese Belastung erreicht worden. Um eine ökologische Entlastung der Umwelt herbeizuführen, sollen spätestens ab 2020 Emissionsgrenzwerte von <19ppm SO₂ bzw. < 92ppm SO₂ erreicht werden. Dieses Ziel lässt sich wirtschaftlich durch den Einsatz von *Scrubbern* erreichen, die das SO₂ nahezu vollständig herauswaschen. Um die besonderen messtechnischen Herausforderungen (Vibrationen, Körperschall, Erschütterungen etc.) an die Überwachungsmessung erfüllen zu können, wird im Rahmen des Projektes ein innovatives, messtechnisches Gasmessmodul entwickelt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen des Projektes soll ein Gasfotometer, basierend auf der Grundlage der UV-Absorption (NDUV), entwickelt werden, um SO₂ und NO₂ selektiv im Abgas erfassen zu können. Weiterhin ist eine CO₂-Messung auf der Basis der IR-Absorption (NDIR) erforderlich, da sich die Emissionswerte auf den CO₂-Gehalt beziehen. Das UV-Fotometer soll mit einer Messstrecke von bis zu 1m konzipiert und durch eine gefaltete Optik realisiert werden. Dazu sind die entsprechenden optischen Komponenten wie Hochleistungs UV-LED, Umlenkspiegel, Strahlengang usw. anzupassen und mit einer leistungsstarken Auswerteelektronik zu verknüpfen. Die NO-Messung soll durch Gasphasentitration mit Ozon zu NO₂ erfasst werden. Auch dazu sind entsprechende empirische Untersuchungen erforderlich. Bei der Konzeption der kompletten Messeinrichtung wird auch eine zusätzliche Pneumatik Steuerung benötigt, mit der Magnetventile und Gaspumpen nach einem vorgegebenen Ablauf betätigt werden können. Zu diesem Zweck wird eine entsprechende Geräte-Software benötigt, die ebenfalls im Rahmen des Projekts entwickelt werden muss.

Das Gesamtsystem soll anhand mehrerer Prototypen (z.B. 5 Stück), im Rahmen von Laboruntersuchungen und einem Praxistest, hinsichtlich der Eignung für den Einsatz auf Hochseeschiffen eingehend untersucht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Zielvorgaben für das Vorhaben wurden im Rahmen des Projektes antragsgemäß erfüllt. Nach Abschluss liegt nun ein Gasmesssystem vor, das sämtliche Anforderungen für den Einsatz auf Hochseeschiffen einhält. Für die NO-Messung wurde eine direkte Messung im UV-Bereich bei 226nm realisiert, mit der man bessere Ergebnisse erzielt als bei einer NO-NO₂-Konvertierung. Weiterhin ist die Art der NO-Messung wesentlich schneller (<3 Sekunden), so dass auch neue Anwendungen im Bereich der Abgasanalyse von Kraftfahrzeugen möglich werden. Die messtechnischen Eigenschaften wie Nachweisgrenze, Querempfindlichkeiten, Temperaturfehler usw. werden mit dem System erfüllt, bzw. werden durch entsprechende Kompensationsverfahren angepasst. Die angestrebte Messstrecke von L=100cm wurde auf L=55cm reduziert, da die geforderten Messeigenschaften bereits damit erfüllt werden konnten.

Die praktische Erprobung des Gasmesssystem wurde im Rahmen des Projektes gestartet und läuft über die Projektzeit hinaus. Die zeitlichen Zusatzaufwendungen, für den Aufbau der NO_x-Sensorik, ließen keinen umfassenden Praxistest mehr zu. Diese Untersuchungen werden aber mit den Kooperationspartnern umgesetzt, die ohnehin einen besseren Zugang zu den entsprechenden Messstellen haben. Die Auswertung der Ergebnisse und Rückkopplungen auf das Design erfolgt dann zu einem späteren Zeitpunkt, im Laufe des Jahre 2019.

Die Umsetzung der Entwicklungsergebnisse zu einem vermarktungsfähigen Produkt sind bereits angelaufen. Die Resonanz am Markt ist recht groß, da die die zeitlichen Zielvorgaben (2020) immer näher rücken. Insbesondere im asiatischen Bereich (China, Korea, Japan) werden z.Z. mehrere Projekte bearbeitet, die auf den Ergebnissen des vorliegenden Projektes basieren.

Mit diesen Ergebnissen wurde eine Basis für weitere Projekte im Bereich der Umwelt- und Prozessmesstechnik geschaffen, die für zukünftige Entwicklungen richtungsweisend sind. Aktuell wird ein Folgeprojekt geplant, das eine Multi Sensor Plattform zum Ziel hat. Diese Plattform basiert dann auf den vorliegenden Ergebnissen. Als Ergebnis wird ein preiswertes, modulares Abgasmesssystem angedacht, das insbesondere für Entwicklungs- und Schwellenländer geeignet ist.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Vorstellung auf der Fachmesse SENSOR&TEST 2019 am 24.6.-27.6.19 in Nürnberg

Vorstellung auf der Fachmesse SENSOR EXPO 2019 am 2.9.-4.9.19 in Shanghai

Veröffentlichung in einer Fachzeitschrift

Fazit

Das antragsgemäße Ziel ein Gasmesssystem zu entwickeln, das für den Einsatz auf Hochseeschiffen geeignet ist, konnte umfangreich erfüllt werden. Der innovative Charakter führte zu exakteren Messergebnissen, mit einer deutlich geringeren Nachweisgrenze. Basierend auf den beschriebenen Ergebnissen, ist die Gasanalyse von Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlendioxid (CO₂) in den vorgegebenen Messbereichen möglich.

Die hervorragenden Nachweisgrenzen (<<1ppm) eröffnen zusätzliche Möglichkeiten für Anwendungen in der kontinuierlichen Emissionsmesstechnik (CEM) konventioneller Kraftwerke. Die zusätzlichen Funktionalitäten, wie z.B. die Auto-Zero-Funktion, unterstützen diese Einsatzmöglichkeiten.

Durch den Einsatz einer direkten, fotometrischen NO-Gasanalyse ließ sich u.a. das zeitliche Ansprechverhalten deutlich reduzieren. Somit besteht die Möglichkeit dieses Messsystem auch für andere Anwendungen, z.B. im Bereich der Kfz-Abgasanalyse, einzusetzen.

Das Bedien- und Anzeigekonzept wurde erfolgreich demonstriert. Die serientaugliche Umsetzung wird in einem weiteren Entwicklungsschritt erfolgen.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	5
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	6
Zusammenfassung.....	7
Einleitung.....	8
Auswahl der UV-Leuchtdioden.....	9
Auswahl optischer Komponenten.....	11
Design der LED Ansteuerung.....	12
Aufbau einer Testeinrichtung zur NO→NO ₂ Konvertierung.....	14
Untersuchungen zur NO→NO ₂ Konvertierung.....	15
Konzeptionierung der Ventilansteuerung.....	15
Auswahl der pneumatischen Komponenten.....	16
Design der Auswertelektronik.....	17
Erstellung einer angepassten Software.....	19
Designphase Fotometer.....	23
Designphase Gerät.....	25
Aufbau eines ersten Versuchsmusters.....	27
Untersuchungen der messtechnischen Eigenschaften.....	29
Praxistest der Prototypen.....	36
Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse.....	39
Fazit.....	41
Literaturverzeichnis.....	42
Anhang.....	43

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

- Abb. 1: Spektrale Verteilung der UVLED Emission bei unterschiedlichem LED-Strom
- Abb. 2: a. SMD UVLED auf der Leiterkarte montiert b. UVLED-Strahlung durch die Linse SMD c. UVLED im Adapterblock an den Strahlteilerblock montiert
- Abb. 3: Design des Hinterflächenspiegel zur Umlenkung der UV-Strahlung
- Abb. 4: Reflexionsverhalten im gewünschten Spektralbereich bei 285nm für SO₂ und 405nm für NO₂.
- Abb. 5: MEMS JSIR 350 von Micro-Hybrid GmbH
- Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Rohmesswerte im Bereich von 15°C bis 45°C (Zyklustest)
- Abb. 7: Versuchsaufbau für die erste orientierende Untersuchung zur Gasphasentitration von NO zu NO₂ mit Ozon
- Abb. 8: Aufbau und Abmaße des Magnetventils zur Umschaltung von Messgas auf Nullgas für die Auto-Zero-Funktion
- Abb. 9: Verschiedene Ausführungsformen der ausgewählten Membranpumpen zur Förderung des Nullgases aus der Umgebungsluft
- Abb. 10: Optionale Sensoren zur Sauerstoff-, Druck und Feuchtemessung
- Abb. 11: Optionen zur Thermostatisierung, Analogausgang und PC-Software
- Abb. 12: Gesamtaufbau (Labor) der Bedien- und Anzeigeeinheit mit Leistungselektronik zur Ansteuerung der Pumpe und Ventile, in Verbindung mit der SO₂/NO₂/CO₂ Gassensorik über die Basiselektronik
- Abb. 13: Erste Ebene (Data Logging) der Bediensoftware MARS-Tool
- Abb. 14: Zweite Ebene (Basic configuration) der Bediensoftware MARS-Tool
- Abb. 15: Dritte Ebene (Config CH1.....CH4) der Bediensoftware MARS-Tool
- Abb. 16: Vierte Ebene (Production) der Bediensoftware MARS-Tool
- Abb. 17: Erste Ebene (External Sensors) der Bediensoftware MARS-Tool
- Abb. 18: Mechanische Konstruktion des SO₂/NO₂/CO₂ Aufbaues mit Umlenkspiegel mit den maximalen Außenabmessungen
- Abb.19: Mechanische Konstruktion des SO₂/NO₂/CO₂ Aufbaues mit Umlenkspiegel in einer 3D-Darstellung (gerändert)
- Abb. 20: Modulgehäuse zur Integration der Gassensorik
- Abb. 21: Mechanische Abmessungen des Modulgehäuses
- Abb. 22: Prinzipaufbau der gefalteten Optik mit Umlenkspiegel
- Abb. 23: Prototyp mit gefalteter Optik zur Messung von SO₂ und NO₂ und einem zusätzlichem CO₂ Gassensor
- Abb. 24: Gasmessmodul zur Erfassung von SO₂, NO und NO₂.
- Abb.25: SO₂/NO/NO₂ Aufbau integriert in ein Thermogehäuse aus Kunststoff (3D-Druck)
- Abb. 26: Darstellung der drei Phasen nach dem erstmaligen Einschalten des Gasmessmoduls zur Messung von NO, NO₂ und SO₂.
- Abb. 27: Darstellung der drei Phasen nach dem erstmaligen Einschalten des Gasmessmoduls zur Messung von CO₂.
- Abb. 28: Driftverhalten und Signalrauschen im CO₂-Messkanal
- Abb. 29: Nullpunktrauschen der beiden UV-Messkanäle zur Erfassung von SO₂ und NO₂.
- Abb. 30: Driftverhalten im SO₂-Messkanal mit Auto-Zero-Funktion im Vergleich zu einer unkompenzierten Ausführungsform (berechnete Werte)
- Abb.31: Nachweisgrenzen der drei Messkanäle SO₂, NO und NO₂.
- Abb. 32: SO₂/NO₂/CO₂ Aufbau integriert in ein Analysengerät der Firma U-P-I (Japan)
- Abb. 33: Poster mit Ausstellungsstück auf der Sensor+Test 2019 in Nürnberg Messestand der Wi.Tec-Sensorik GmbH auf dem Gemeinschaftsstand Junger Unternehmer

Tabelle 1: Nachweisgrenzen

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

NDUV	Non Dispersive Ultra Violet
UVRAS	Ultra Violet Resonance Absorption Spectroscopy
UVLED	UV-Leuchtdiode
CEM	Continuous Emission Monitoring
MARPOL	Int. Übereinkommen zur Verhütung der Meeresverschmutzung durch Schiffe
SMD	Surface mounted devices
SilcaGel	Trocknungsmittel
MARS-Tool	Auswertesoftware (Wi.Tec)
SolidWorks	3D-Designsoftware (mechanische Konstruktion)
OEM	Original Equipment Manufacturer
CE	Qualitätssiegel der EU
EDL	Electrodeless Discharge Lamp

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes sollte ein Gasmessmodul entwickelt werden, mit dem eine simultane Analyse von SO₂, NO₂, NO und CO₂ im Abgas von Schiffsmotoren (Diesel-Kraftstoff) ermöglicht wird. Die Gasanalyse soll nach einer Reinigungseinheit (Scrubber) durchgeführt werden, um die Einhaltung der gesetzlich vorgegebenen Emissionsgrenzwerte zu überwachen. Die erforderlichen Messbereiche und Anforderungen ergaben sich aus den entsprechenden Richtlinien und Verordnungen, die weltweite Gültigkeit haben (MARPOL).

Die Zielvorgaben für das Vorhaben wurden im Rahmen Projektes antragsgemäß erfüllt. Nach Abschluss des Projektes liegt nun ein Gasmesssystem vor, das sämtliche Anforderungen für den Einsatz auf Hochseeschiffen einhält. Die im Projektantrag angegebene Vorgehensweise wurde weitestgehend eingehalten. Lediglich das Konzept der NO-Messung wurde maßgeblich modifiziert, da sich herausstellte, dass sich die quantitative Umwandlung von NO zu NO₂ als problematisch erwies. Bereits nach den ersten Vorversuchen wurde daher eine direkte NO-Messung [Got18] im UV-Bereich favorisiert und im weiteren Projektverlauf erfolgreich umgesetzt [Gün19]. Sämtliche Gaskomponenten, die für die Anwendung erforderlich sind, lassen sich somit sicher und zuverlässig erfassen.

Der innovative Charakter dieser Kombination stellte sich zielführend für die Anwendung auf Hochseeschiffen heraus. Insbesondere der robuste Aufbau ist ein wesentliches Kriterium für diese Art der Gasmesstechnik. Neben der stationären Gasanalyse lassen sich mit dem Modul auch mobile Gasmessgeräte konzipieren, bei denen die geringen Abmessungen und geringe Leistungsaufnahme von besonderem Interesse sind.

Weiterhin hat sich diese innovative Technik auch für andere Anwendungen als vorteilhaft herausgestellt. Im Bereich der Abgasanalyse von Fahrzeugen werden ebenfalls diese Gaskombinationen gewünscht, wobei das zeitliche Verhalten (t₉₀-Zeit) von besonderem Interesse ist. Das System erfüllt mit einer Anstiegszeit von <3 Sekunden alle internationalen Anforderungen für diesen Markt. Erste Installationen wurden bereits in Österreich und China erfolgreich absolviert.

Einleitung

Die Luftverschmutzung mit SO₂ und NO_x auf den Weltmeeren wird zu einem großen Teil durch den Einsatz von schwefelhaltigen Treibstoffen (Schweröl) in der Schifffahrt hervorgerufen. In Summe erzeugen weltweit ca. 50 000 Hochseeschiffe, im Vergleich zum Straßenverkehr, ein Vielfaches des Schwefeldioxids. Bei den Stickoxiden (NO_x) ergibt sich ein ähnliches Bild, wenn auch in abgeschwächter Form. Die Auswirkungen dieser Emissionen sind eine Versauerung und Überdüngung der Meere. Bereits heute sind die Planetarischen Grenzen für diese Belastung erreicht worden. Um eine ökologische Entlastung der Umwelt herbeizuführen, sollen spätestens ab 2020 Emissionsgrenzwerte von <19ppm SO₂ bzw. < 92ppm SO₂ erreicht werden. Dieses Ziel lässt sich wirtschaftlich durch den Einsatz von *Scrubbern* erreichen, die das umweltschädliche SO₂ nahezu vollständig herauswaschen. Um die besonderen messtechnischen Herausforderungen (Vibrationen, Körperschall, Erschütterungen etc.) an die Überwachungsmessung erfüllen zu können, wurde im Rahmen des Projektes ein innovatives, messtechnisches Konzept umgesetzt. Basierend auf einer bereits vorhandenen UV-Fotometer-Technologie (ULTRA.sens) wurde eine Messbereichserweiterung in Richtung kleinerer SO₂-Messbereiche realisiert. Weiterhin wurde auch eine messtechnische Lösung (UVRAS) gefunden, um die Summe der Stickoxide NO + NO₂ = NO_x zu erfassen. Um den erforderlichen Bezug auf die CO₂-Emission herleiten zu können, wurde eine IR-Messung zur Erfassung der CO₂ Konzentration im Bereich von 0-10 Vol.-% bzw. 0-20 Vol.-% CO₂ integriert.

Nach Abschluss des Projektes steht nun ein Messsystem zur Verfügung stehen, dass im Vergleich zu den etablierten Messgeräten die hohen, maritimen Anforderungen deutlich besser erfüllt. Ein weiterer Vorteil ist der kompakte Aufbau, der eine wichtige Voraussetzung für den mobilen Einsatz darstellt. Hieraus ergeben sich zusätzliche Anwendungsfelder in der Umweltmesstechnik. Exemplarisch lassen sich in diesem Zusammenhang die Kfz-Abgasanalyse und auch die zukünftigen Begrenzungen der SO₂ -und NO_x-Emissionen aus kleinen und mittelgroßen Feuerungsanlagen anführen. Die Überwachung dieser Grenzwerte, im Rahmen der MCP-Richtlinie, erfordert mobile Messeinrichtungen mit ähnlichen Messanforderungen wie in der vorliegenden Anwendung.

Ergebnisse

Auswahl der UV-Leuchtdioden

Es sollten unterschiedliche am Markt verfügbare UV-LED's ausgewählt werden. Kriterien waren Leistungsaufnahme, Strahlungsabgabe, spektrale Lage und Stabilität der Strahlungsemission. Die grundlegenden optischen Eigenschaften wurden zunächst mit einem Monochromator aufgezeichnet und ausgewertet.

Für die Analyse von Schwefeldioxid wird eine UVLED bei 275nm benötigt, während die NO₂ Messung bei 405nm erfolgt. Für beide Spektralbereiche stehen unterschiedliche Herstellungstechnologien zur Verfügung. Die absoluten Strahlungsintensitäten unterscheiden sich für beide Spektralbereiche daher signifikant. Bei 405nm kann man wesentlich höhere Strahlungsintensitäten erzielen als bei 275nm. Da beide UVLEDs sich in einem Strahlengang befinden und somit auch die gleichen Detektoren nutzen, müssen die Strahlungsintensitäten angepasst werden, um eine Übersteuerung zu vermeiden. Eine Unterschreitung des LED-Stromes <10% des maximalen Stromes muss aber aus Stabilitätsgründen verhindert werden. Daher wurde für die 405nm NO₂ Messung eine konventionelle UVLED (V-405-530-5 mm LED) eingesetzt, die eine vergleichsweise geringe Strahlungsleistung aufweist. SMD-Typen liegen um Größenordnungen darüber. Für die SO₂ Messung wurde die UVLED vom Typ CUD8GF1B Seoul Viosys (CA3535 Gehäuse) als vielversprechende Möglichkeit identifiziert und für die weiteren Messungen eingesetzt.

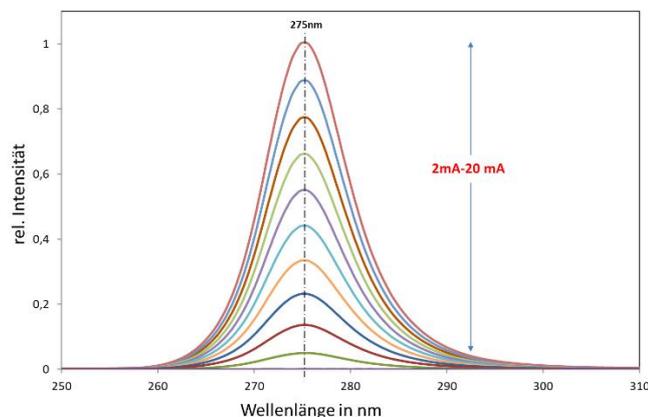
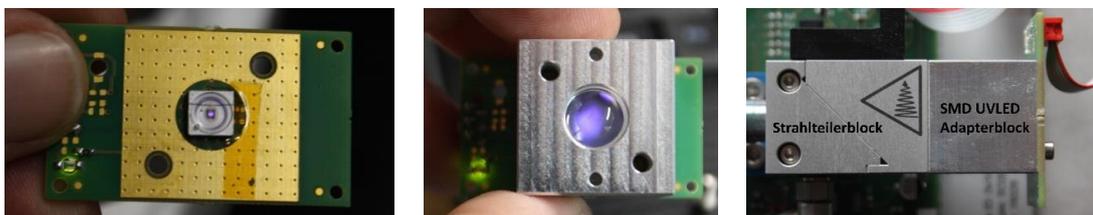


Abb. 1: Spektrale Verteilung der UVLED Emission bei unterschiedlichem LED-Strom

Die UVLED wurde mit einem Strom von 2-20mA betrieben und die spektrale Verteilung aufgenommen. Es zeigte sich das die spektrale Lage durch den LED-Strom nicht beeinflusst wird. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine stabile SO₂/NO₂-Messung.

Die SMD UVLED wurde auf eine Leiterkarte gelötet und in ein Metallgehäuse integriert in dem sich auch die optische Abbildung (Plankonvexe Quarz-Linse) befindet. Mit dieser Abbildung wird ein nahezu paralleler Strahlengang erzeugt, der eine effiziente Übertragung der UV-Strahlung zum Detektor ermöglicht.

Im Rahmen des Projektes stellte sich eine vergleichsweise große Drift der SO₂ Messsignale heraus, die ggf. durch Temperatureffekte hervorgerufen werden. Daher soll in weiteren Entwicklungsschritten auch eine temperaturgeregelt Variante untersucht werden, um die Sensorstabilität zu verbessern.



a.

b.

c.

Abb. 2: a. SMD UVLED auf der Leiterkarte montiert b. UVLED-Strahlung durch die Linse SMD c. UVLED im Adapterblock an den Strahlteilerblock montiert

Auswahl optischer Komponenten

Die Umlenkspiegel mussten für den beschriebenen Einsatz speziell hergestellt werden. Besonders wichtig ist die Stabilität der Reflexionsbeschichtung, da diese direkt dem Messgas ausgesetzt wird (Vorderflächenspiegel). Daher wurde der Spiegel so angepasst, dass das Messgas nicht mit der Reflexionsbeschichtung in Kontakt kommt. Der Spiegel wurde daher als Hinterflächenspiegel konzipiert. Das Substratmaterial musste für diesen Fall allerdings aus Quarzglas bestehen um die 2-malige Transmission durch das Glas zu ermöglichen.

Die Auswahl der Standardkomponenten, wie Quarz-Fenster und Quarz-Linsen war unproblematisch. Es standen mehrere Hersteller mit gleicher Qualität zur Verfügung.

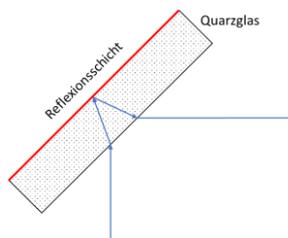


Abb. 3: Design des Hinterflächenspiegel zur Umlenkung der UV-Strahlung

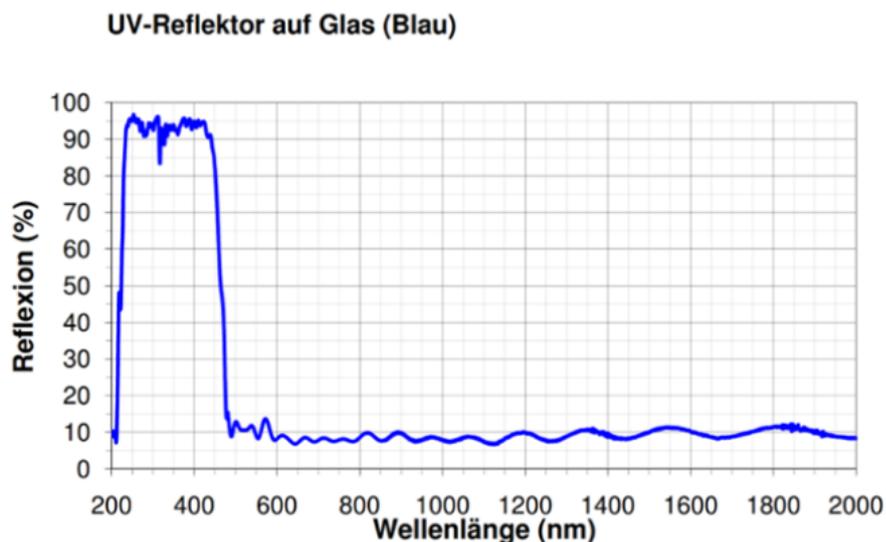


Abb. 4: Reflexionsverhalten im gewünschten Spektralbereich bei 285nm für SO₂ und 405nm für NO₂.

Für den Infrarot CO₂-Aufbau wurde zusätzlich eine elektrisch modulierbare IR-Strahlungsquelle mit Reflektor ausgewählt. Von der Firma Micro-Hybrid GmbH wird ein mikromechanischer IR-Strahler angeboten, der den gesamten IR-Bereich abdeckt und bis 10Hz moduliert werden kann. Zusätzlich gibt es diese Ausführungsform mit einem Reflektor zur besseren Strahlungsführung und optional mit einer hermetischen Kapselung (Schutzgasfüllung). Dies ist insbesondere für die CO₂ Analyse wichtig, da der CO₂ Gehalt in der Umgebungsluft (ca. 400-1000 ppm) die Messung stören kann. Bei einer Modulationsfrequenz von 5 Hz wird mit dieser Strahlungsquelle ein optimales Detektorsignal erzeugt, da der Frequenzgang der Strahler-Detektor-Kombination erst ab dieser Frequenz abnimmt.

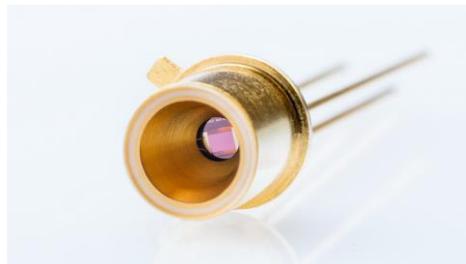


Abb. 5: MEMS JSIR 350 von Micro-Hybrid GmbH

Design der LED Ansteuerung

Die LED sollte eine Leistungssteuerung erhalten, da die Strahlungsemission von der Temperatur abhängt. Dazu musste eine entsprechende Hardware-Elektronik konzipiert werden, die mit der Software diese Funktionalität erfüllt. Zusätzlich sollte eine Temperaturmessung des LED-Chips integriert werden.

Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich eine reproduzierbare Abhängigkeit der UVLED-Strahlungsemission von der Umgebungstemperatur (T_U). Da die integrierte Referenzmessung auch diese Änderungen erfasst, kann der Temperatureinfluss nahezu vollständig verrechnet werden. Eine zusätzliche Regelung war daher nicht erforderlich.

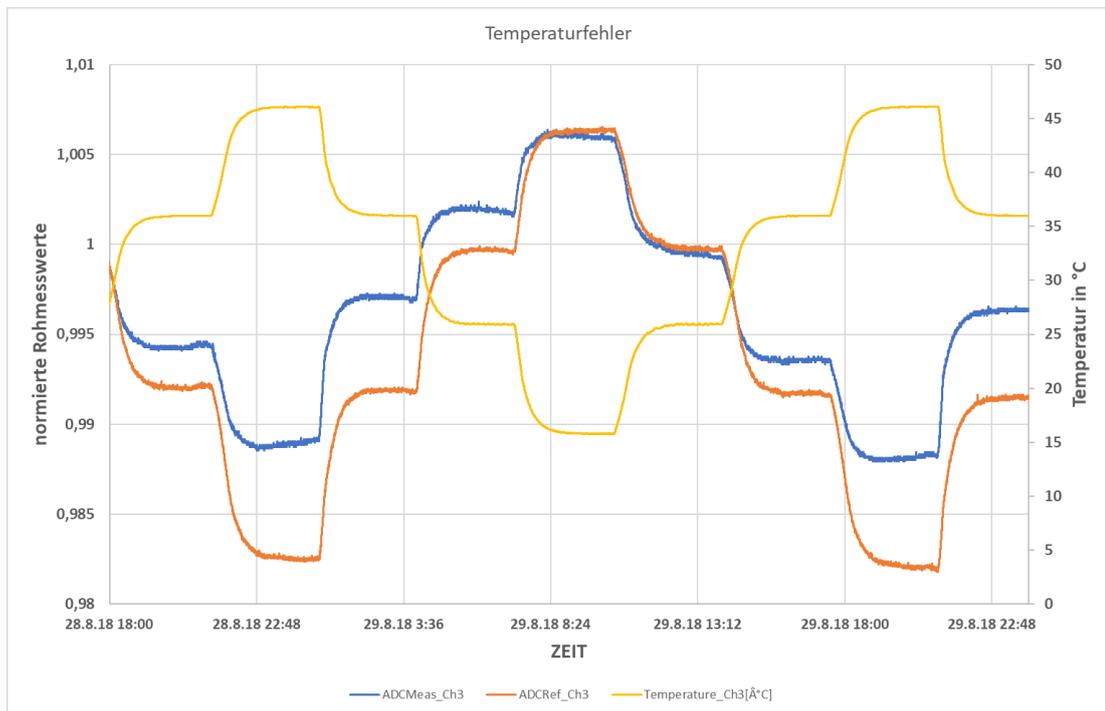


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Rohmesswerte im Bereich von 15°C bis 45°C (Zyklustest)

Die Berechnung der Konzentrationswerte erfolgt aus der Modulation [Wie16], die sich aus den Mess- und Referenzwerten ergibt:

$$Modulation = \frac{Ref. - Mess.}{Ref.}$$

Dazu werden die Mess- und Referenzwerte bei der Kalibrierung aus "1" normiert, so dass sich bei steigender Gaskonzentration ein Modulations-Wert zwischen 0 und 1 ergibt. Aus diesem Wert wird über ein Polynom höherer Ordnung die Konzentration des jeweiligen Messgases bestimmt.

Der Strom I der UVLED kann über die Geräte-Software (MARSTOOL) eingegeben werden, so dass bei konstanter Spannung U auch eine konstante Leistung P vorhanden ist.

Aufbau einer Testeinrichtung zur NO→NO₂ Konvertierung

Zunächst sollte die generelle Machbarkeit der NO→NO₂ Konvertierung im Bereich bis 100ppm untersucht werden. Dazu wurde ein Versuchsaufbau erstellt, mit dem diese Randbedingungen experimentell untersucht werden konnten. Die Umwandlung wird durch Zugabe von Ozon (O₃) realisiert. Dazu wurde Luft mit einem konstanten Volumenstrom V₁ über eine SilicaGel Vorlage vom Wasserdampf (Feuchtigkeit) befreit. Diese Maßnahme ist zwingend erforderlich, da die Umwandlungsrate sehr stark vom Wasserdampfgehalt abhängt. Danach erfolgte in einem Ozonisator die Umwandlung des Luftsauerstoffs (O₂) in Ozon (O₃). Die Volumenströme V₁ und V₂ lagen jeweils bei 0,375L/Minute. Die NO-Konzentration konnte in einer vorgeschalteten Mischeinheit im Bereich von 0-100ppm in 10ppm Schritten geändert werden.

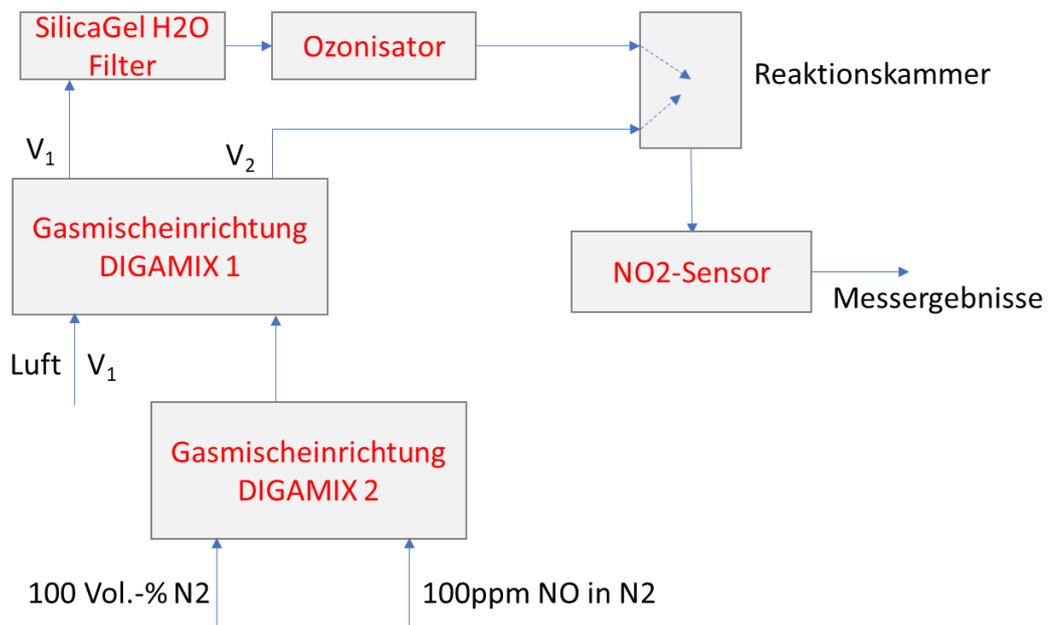


Abb. 7: Versuchsaufbau für die erste orientierende Untersuchung zur Gasphasentitration von NO zu NO₂ mit Ozon

Untersuchungen zur NO→NO₂ Konvertierung

Ansteuerung des Ozongenerators, Regelung der Ozonerzeugung, Durchflussverhältnisse und Konversionsrate. Zeitlicher Verlauf der Umwandlung. Größe des Reaktionsraumes. Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsrate. Einfluss unterschiedlicher Materialien (heterogene Katalyse). Einfluss der Luftfeuchtigkeit. Ggf. Einbau eines *Perma Pure Dreyers* (Nafion).

Mit der auf S. 14 beschriebenen Einheit wurden orientierende Messungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Umwandlung nicht konstant gehalten werden konnte. Es wurde vermutet, dass die Verweilzeit im Mischgefäß zu gering ist, um eine vollständige und konstante Umwandlung zu erreichen. Der Reaktionskammer wurde daher in einem zweiten Schritt eine Schlauchleitung (d=3mm) mit unterschiedlichen Längen vorgeschaltet. Bei einer Länge von 10m ergibt sich ein Volumen von 0,71L, sodass die Verweilzeit bei ca. 2s/10m liegt. Auch dadurch konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Die erforderliche Umwandlungsgenauigkeit geht dabei direkt in das Messergebnis ein, sodass eine >99%ige Umwandlung bzw. eine <1% Umwandlungsstabilität gefordert wird. Die Ergebnisse lagen aber bei ca. 10%, wodurch eine Konzentrationsänderung von ±5ppm bei einem Prüfgas von 100ppm NO beobachtet wurde. Dies war nicht ausreichend, um diesen Weg weiter zu beschreiten, zumal es keine Ansätze für eine Verbesserung gab.

Es wurde daher beschlossen diesen Weg zu verlassen und eine direkte NO Messung im UV-Bereich zu nutzen. Dazu war es erforderlich einen zusätzlichen Strahlengang für die NO Erfassung in dem Fotometer zu integrieren. Da in dem erforderlichen Spektralbereich der NO-Absorptionsbande bei λ=226nm keine kommerzielle UVLED zur Verfügung steht, wurde eine Gasentladungslampe [Her18] eingesetzt.

Konzeptionierung der Ventilansteuerung

Auswahl der passenden Magnetventile. Konzipierung des pneumatischen Ablaufes. Zeitliche Ansteuerung über die Auswerteelektronik. Treiberstufe für die Leistungsanpassung. Konzipierung der Ansterelektronik (Leistungsteil).

Für die Umschaltung von Luft auf Messgas wurden unterschiedliche Konzepte untersucht. Als vielversprechende Variante hat sich dabei das 3/2-Wege Ventil der Firma Bürkert herausgestellt. Das Ventil arbeitet mit einem Wippmagneten der ein leises Schalten (<20dB) mit hoher Frequenz (Schaltzeit 3ms) ermöglicht. Die kurze Schaltzeit ermöglicht auch eine schnelle Umschaltung wodurch die Zykluszeiten verkürzt werden können. Durch das leise Verhalten während des Schaltvorganges wird dieser Vorgang akustisch nicht wahrgenommen. Die Lebensdauer von ca. 10 Mio. Schaltvorgängen reicht in jeder Hinsicht aus. Die geringe Leistungsaufnahme von 1 Watt ist ebenfalls sehr vorteilhaft für eine mobile Anwendungstechnik (Akkubetrieb).

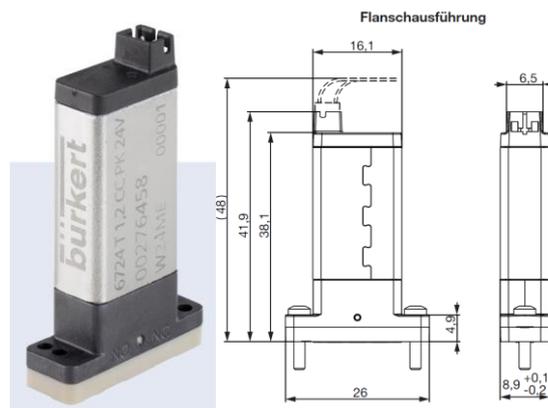


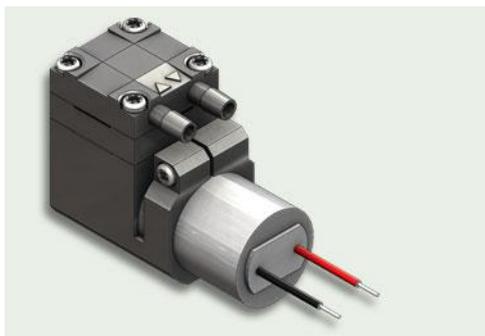
Abb. 8: Aufbau und Abmaße des Magnetventils zur Umschaltung von Messgas auf Nullgas für die Auto-Zero-Funktion

Auswahl der pneumatischen Komponenten

Auswahl der Pumpen zur Gasförderung. Auswahl der Filterelemente und ggf. einer Trockeneinheit. Sicherstellung eines konstanten Durchflusses ggf. mit kritischen Düsen. Sensorik zur Erfassung des Gasdurchflusses.

Die Pumpe wird für die Zugabe von Luft, während der Nullung (Auto-Zero-Funktion), benötigt. Als geeignet hat sich eine Exzenter-Membranpumpe der Firma Schwarzer vom Typ 100 EC herausgestellt. Bei einer Versorgungsspannung von 12 V liefert die Pumpe einen konstanten

Volumenstrom von >0,6L/Minute. Dies reicht aus, um die Analysenküvette (25cm Länge) innerhalb von <3 Sekunden vollständig mit Luft zu füllen. Für eine längere Analysenküvette (55cm) wird daher mehr als die doppelte Zeit benötigt. In diesem Fall kann auf das nächst höhere Modell Typ 500EC-LC umgestiegen werden [Han19].



100EC-LC



500EC-LC

Abb. 9: Verschiedene Ausführungsformen der ausgewählten Membranpumpen zur Förderung des Nullgases aus der Umgebungsluft

Design der Auswertelektronik

Auswertelektronik für bis zu 4 Messkanäle mit zusätzlicher Druck-, Feuchte- und Durchflusserfassung. Möglichkeit einer weiteren Bezugsgröße (z.B. paramagnetischer Sauerstoffsensoren). Anpassung der Datenausgänge digital/analog. Layout-Erstellung der Auswertelektronik. Möglichkeiten der Integration einer Bedien- und Anzeigeeinheit (Touch Panel) untersuchen.

Die vorhandene Basiselektronik wurde einem Redesign unterzogen und mit den zusätzlichen Funktionalitäten versehen. Es stehen somit eine Vielzahl von optionalen Messmöglichkeiten zur Verfügung, die für den Einsatz in der jeweiligen Anwendung konfektioniert werden können.



Abb. 10: Optionale Sensoren zur Sauerstoff-, Druck und Feuchtemessung



Abb. 11: Optionen zur Thermostatisierung, Analogausgang und PC-Software

Im Rahmen des Projektes wurde auch eine Verbindung der Basiselektronik mit einer externen Elektronik zur Bedienung und Anzeige untersucht. Diese Elektronik basiert auf einem Arduino Board, das mit einer eigenen Platine zur Ansteuerung der Magnetventile und der Pumpe verbunden ist. Die Kommunikation erfolgt über das integrierte CAN-Interface. Die Eingabe erfolgt über eine Folientastatur, die mit up-down Tasten eine Navigation im Menü erlaubt. Es lassen sich die Zykluszeiten für die Nullpunkteinstellung und die Spülzeiten eingeben. Weiterhin werden die Messwerte und die Programmphasen im Display angezeigt. Der dazugehörige Versuchsaufbau ist in der nachfolgenden Abbildung zu sehen. In einem nächsten Entwicklungsschritt soll dieser Aufbau in die Serie überführt und zukünftig als optionales Produkt angeboten werden.

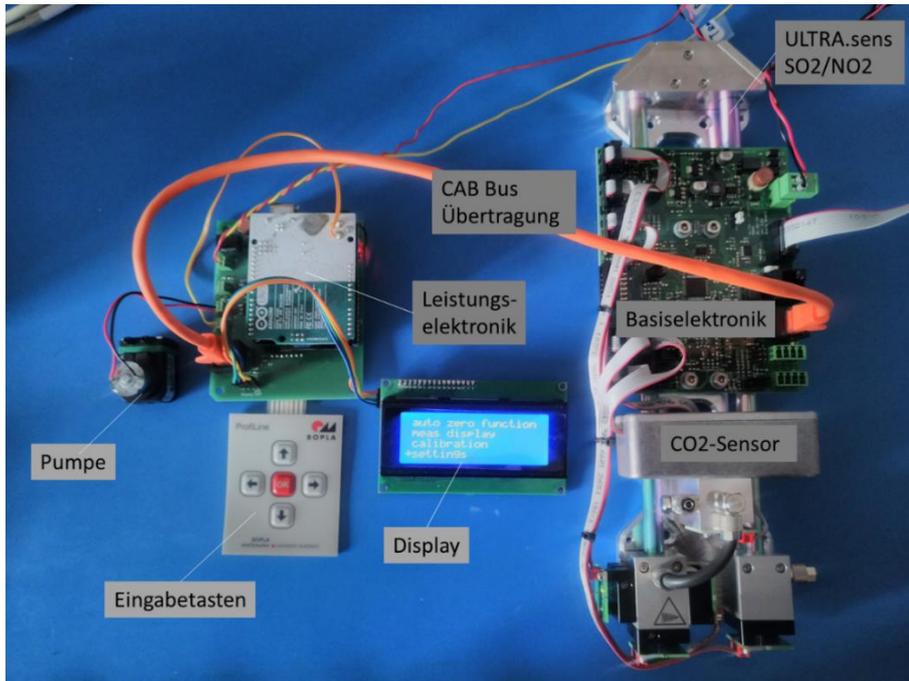


Abb. 12: Gesamtaufbau (Labor) der Bedien- und Anzeigeeinheit mit Leistungselektronik zur Ansteuerung der Pumpe und Ventile, in Verbindung mit der SO₂/NO₂/CO₂ Gassensorik über die Basiselektronik

Erstellung einer angepassten Software

Erstellung eines Ablaufschemas für die Ventilansteuerung, das per Software eingestellt wird (Zeitfolge). Implementierung der Auswertelgorithmen zur Linearisierung, Temperaturkompensation, Druckkompensation usw. Erstellung/Anpassung der Hostsoftware. Erstellung/Anpassung der Kalibrier- und Fertigungssoftware.

Die MARS-Software wurde für diese zusätzlichen Funktionalitäten angepasst und getestet. In den nachfolgenden Abbildungen sind die einzelnen Ebenen der Software zu sehen in denen die unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten vorhanden sind.

In der ersten Ebene sind alle Messwerte zu sehen, die bei einer Datenaufzeichnung gespeichert werden können. Dazu sind die entsprechenden Häkchen zu setzen, um die Aufzeichnung zu aktivieren. Die Aufzeichnungsrate kann von 200ms bis mehrere Stunden erfolgen. Für die Messungen innerhalb des Projektes wurden zumeist 1 bzw. 6 Sekunden gewählt. Bei Langzeituntersuchungen 60 Sekunden.

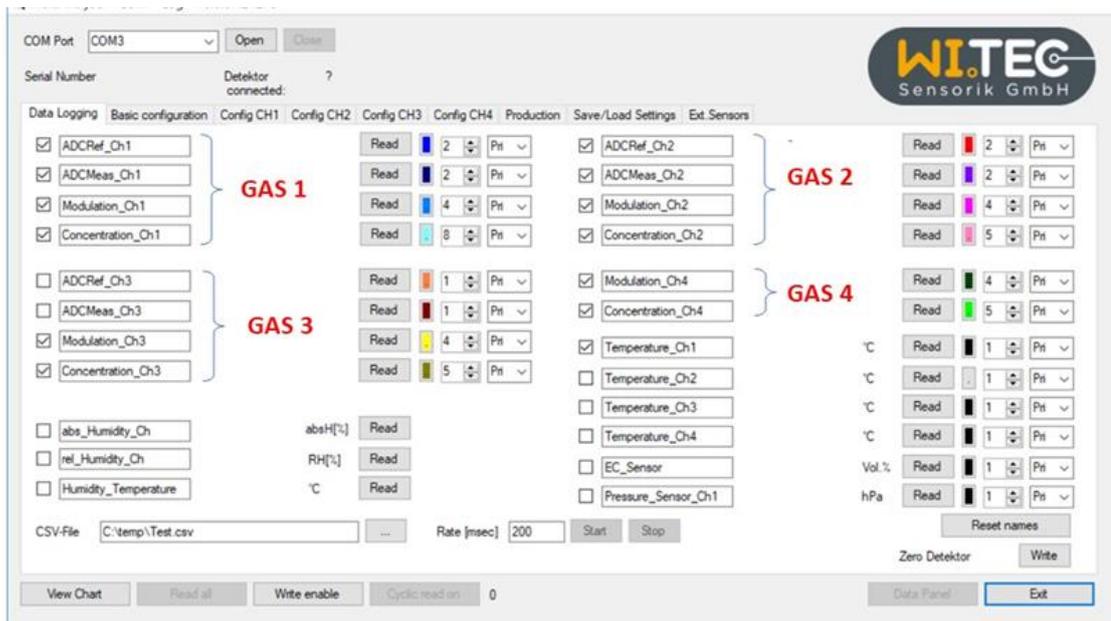


Abb. 13: Erste Ebene (Data Logging) der Bediensoftware MARS-Tool

In der zweiten Ebene können die einzelnen Sensoren konfiguriert werden. In dieser Ebene werden der Betriebsstrom für die UVLEDs eingestellt, die Auswahl zwischen AC- oder DC-Auswertung, Einstellung der Filterparameter usw..

Weiterhin kann ein Grenzwert eingegeben werden, um die Alterung der Lichtquellen anzuzeigen. Dies wird insbesondere bei Servicefällen von Nutzen sein.

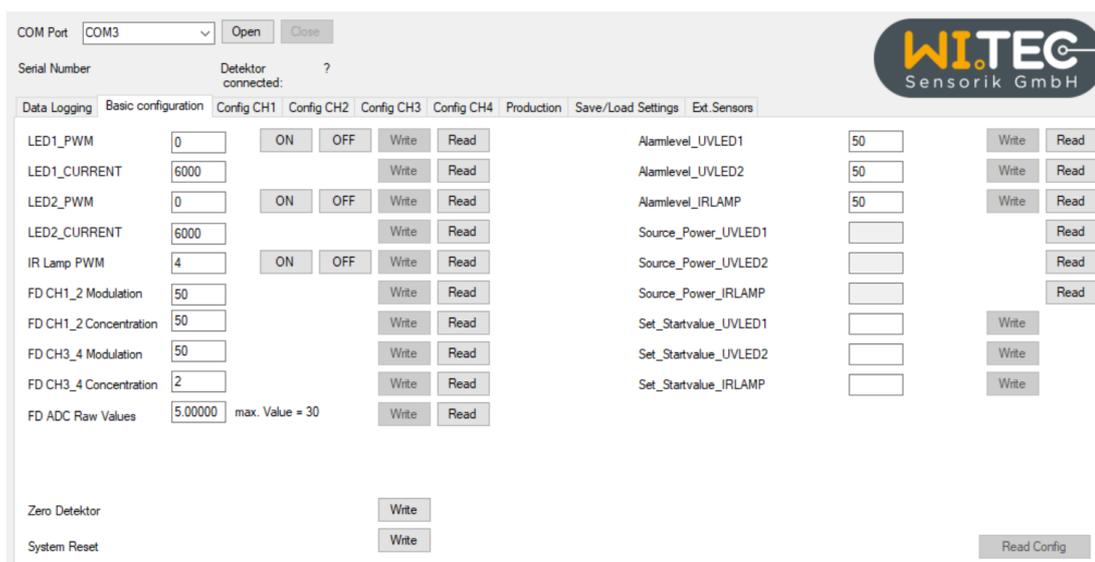


Abb. 14: Zweite Ebene (Basic configuration) der Bediensoftware MARS-Tool

In der dritten Ebene werden die Kennlinien und die Kompensationen für die einzelnen Gaskanäle (Ch1-Ch4) eingegeben. Dies sind insbesondere der Temperaturfehler (Null- und Endpunkt), Querempfindlichkeiten, Endpunktkalibrierung, Messbereichsangabe und Einheit, Druckkompensation, Feuchtekompensation.



Abb. 15: Dritte Ebene (Config CH1.....CH4) der Bediensoftware MARS-Tool

In der vierten Ebene werden die für die Produktion relevanten Kenndaten eingegeben und abgerufen. Die Angabe der LED_Hours sind für Service und Garantiezwecke hilfreich, da die Angabe der Betriebsstunden dafür erforderlich ist. Weiterhin kann für die Produktion eine weitere Ebene geöffnet werden, in der eine halbautomatische Aufnahme der Sensorkennlinie generiert wird (zusätzliches Passwort erforderlich!).

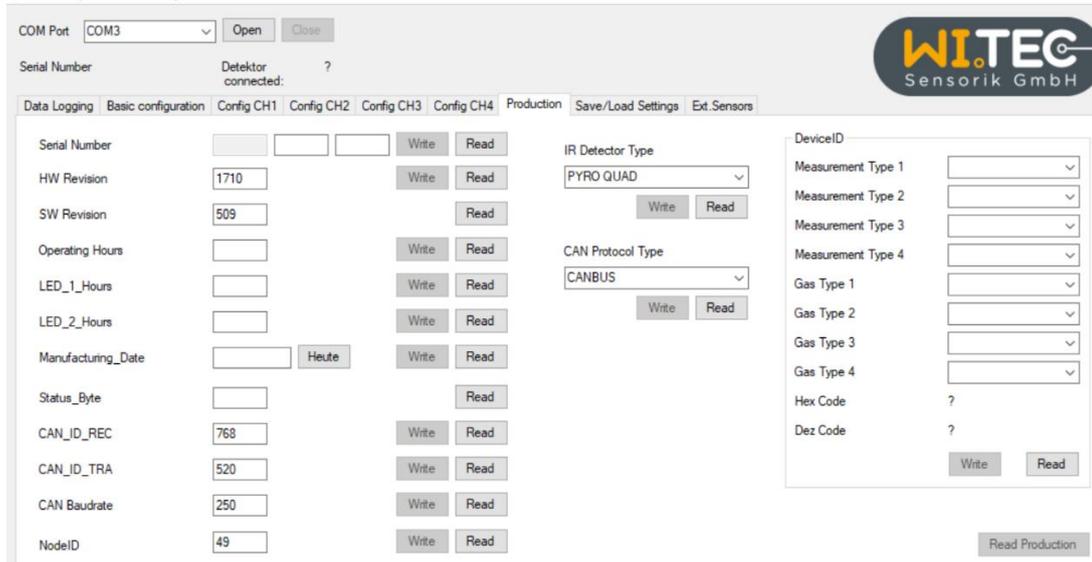


Abb. 16: Vierte Ebene (Production) der Bediensoftware MARS-Tool

In der fünften Ebene können zusätzliche Temperatursensoren und elektrochemische Gassensoren (z.B. O₂) konfiguriert werden.

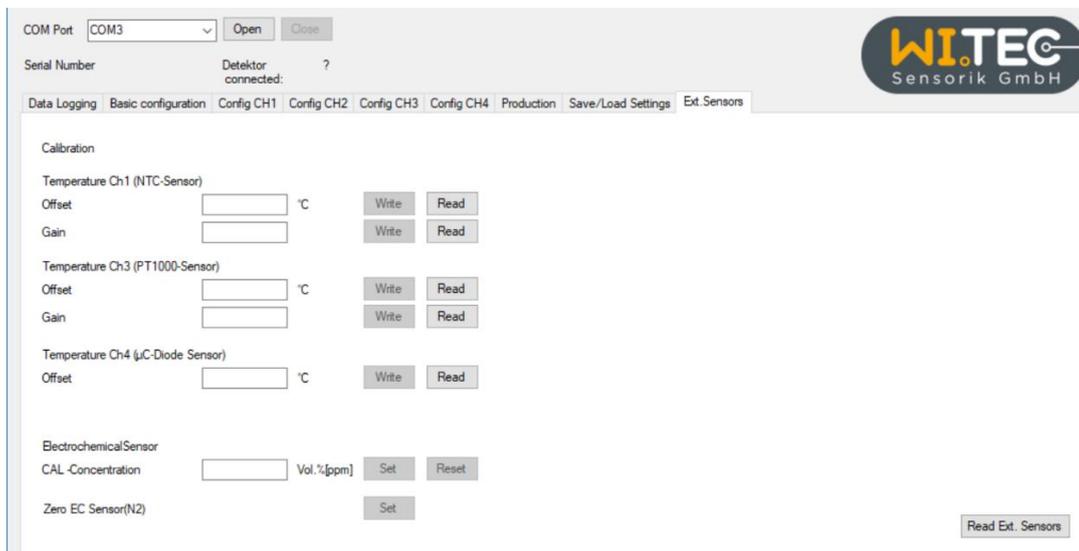


Abb. 17: Erste Ebene (External Sensors) der Bediensoftware MARS-Tool

Designphase Fotometer

Konstruktion des Fotometers auf der Basis der vorhandenen Mechanik. Konstruktion der optischen Umlenkeinheit. Integration der CO₂-Messoptik in die Umlenkeinheit.

Der gesamte optische Aufbau für eine SO₂/CO₂ Messung wurde auf einer massiven Aluplatte (10mm Dicke) platziert, um die erforderliche Stabilität des optischen Systems zu gewährleisten. Als Design Tool wurde das 3D-CAD Programm *SolidWorks* genutzt. Dies war vor allem für die SO₂ Messung erforderlich, da sich auch die Umlenkeinheit auf dieser Platte befand. Der CO₂ Sensor wurde als separate Einheit mit dieser Basisplatte verbunden. In gleicher Weise wurde auch so mit der Auswerteelektronik verfahren. Sie befindet sich oberhalb der beiden Küvettenrohre. Dadurch erhält man ein sehr kompaktes Gasmessmodul. Da sich in Gegenwart von NO₂ im Messgas eine Querempfindlichkeit von 1:10 zeigt, muss diese Komponente mitgemessen werden um eine entsprechende Verrechnung vornehmen zu können. 100ppm NO₂ erzeugen im SO₂ Kanal eine Anzeige von 10ppm. Umgekehrt (NO₂ auf SO₂) sind keine Querempfindlichkeiten feststellbar.

Die Umlenkspiegel lassen sich aus dem Aufbau ausbauen um ggf. bei Wartungsarbeiten oder im Fehlerfall (z.B. Kondensateinbruch) eine Reinigung vornehmen zu können. Die Fenster sind mit einer O-Ringverbindung zum Gasstrom abgedichtet.

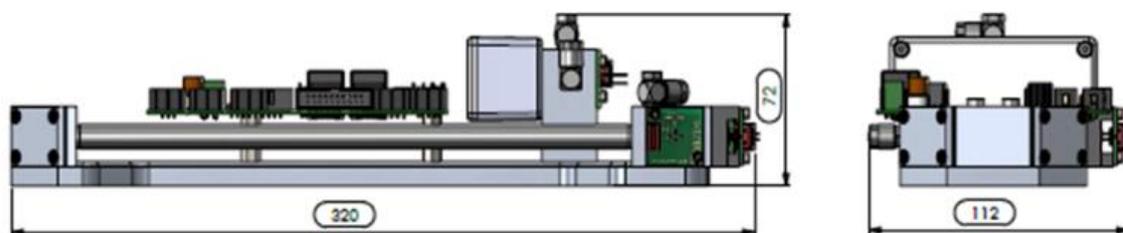


Abb. 18: Mechanische Konstruktion des SO₂/NO₂/CO₂ Aufbaues mit Umlenkspiegel mit den maximalen Außenabmessungen

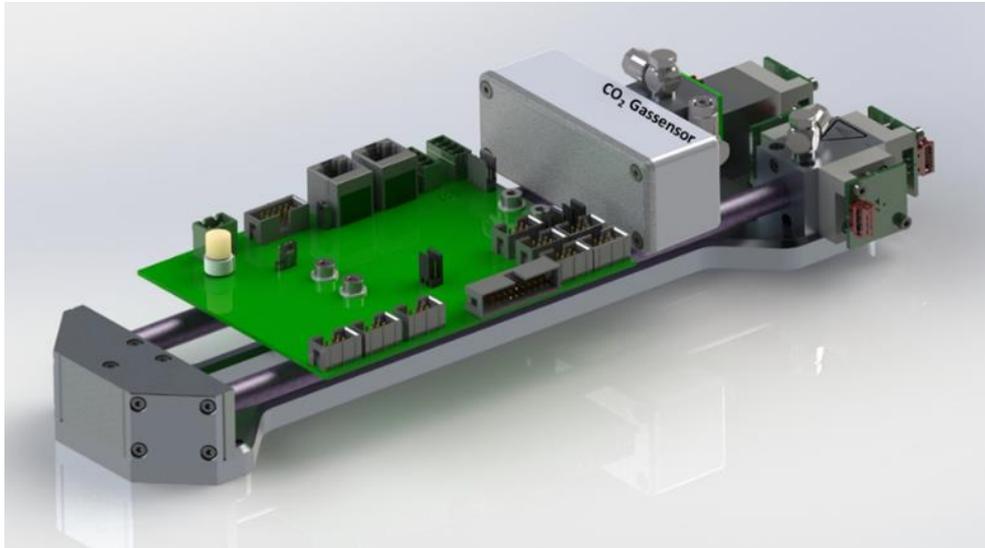


Abb.19: Mechanische Konstruktion des $\text{SO}_2/\text{NO}_2/\text{CO}_2$ Aufbaues mit Umlenkspiegel in einer 3D-Darstellung (gerändert)

Designphase Gerät

Auswahl eines Gehäuses zur Wandmontage und 19“-Integration. Konstruktion des Gesamtgerätes auf 3D-Basis. Integration der Fotometereinheit. Integration der Gasfördereinheit.

Im Laufe des Projektes zeigte sich ein deutlicher Trend zur Modulbildung, ohne das ein komplettes Systemgehäuse erforderlich ist. Das heißt der Anwender hat ein eigenes 19“-Gehäuse-System, in das dann die unterschiedlichen Module integriert werden können. Daher wurde ein Modul-Gehäuse konzipiert, das in ein 19“ System mit 3 Höheneinheiten passt. Das Gehäuse besteht aus einem 1mm dicken verzinktem Stahlblechgehäuse mit innenliegender Isolierung (8mm). Der Sensoraufbau wird auf eine Temperatur von 50°C beheizt, um Kondensation in der Küvette zu verhindern und die Temperaturstabilität zu verbessern. Die Leistungsaufnahme liegt bei 10 Watt im stationären Zustand und 30 Watt in der Aufheizphase. Die Aufwärmzeit (warm-up-time) beträgt 30 Minuten und wird mit einer aktiven Temperaturkompensation unterstützt.

Der Anwender kann das Metallgehäuse in zwei verschiedenen Einbaulagen betreiben (waagrecht und senkrecht). Dadurch hat er eine größere Flexibilität bei der Integration der Module. Die Befestigung erfolgt mit vier M4-Schrauben, die in Einpressgewinde geschraubt werden, die fest mit dem Metallgehäuse verbunden sind.

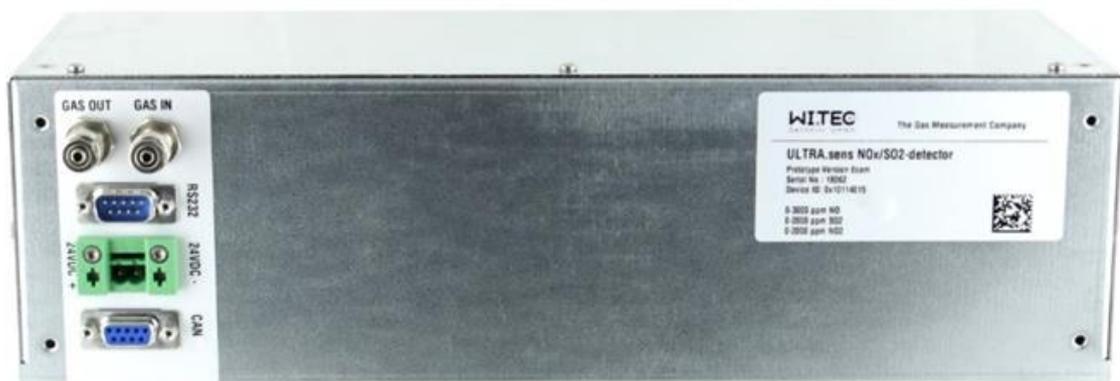


Abb. 20: Modulgehäuse zur Integration der Gassensorik

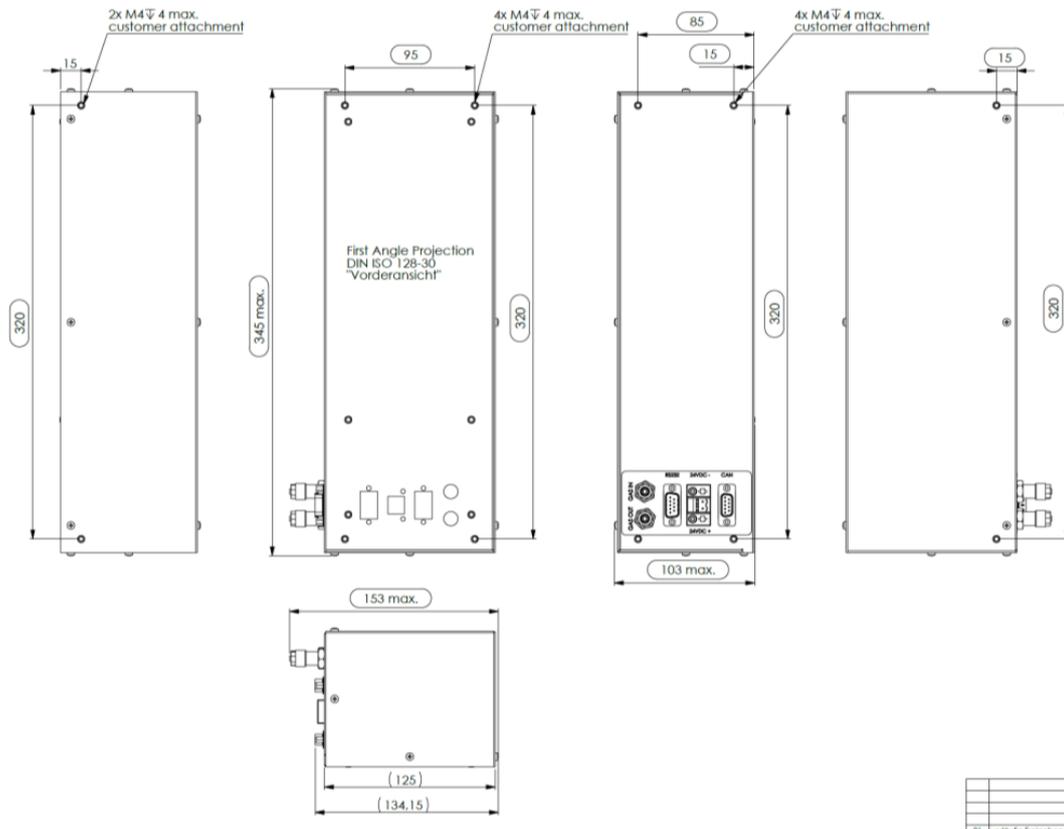


Abb. 21: Mechanische Abmessungen des Modulgehäuses

Um die Funktionssicherheit der Messeinrichtung gewährleisten zu können, musste in der Designphase darauf geachtet werden, dass die Bestimmungen zur Erlangung einer CE Konformität eingehalten werden. Daher flossen bereits in der frühen Designphase Informationen zur Einhaltung dieser Anforderungen ein. Durch eine externe Beratung wurden zusätzliche Maßnahmen getroffen, um dieses Ziel erreichen zu können.

Da es sich bei dem vorliegenden Gasmessmodul um ein OEM-Produkt handelt, ist eine CE Zertifizierung des Kompletterätes erforderlich. Die Prüfung wurde daher von den Geräteherstellern beantragt und durchgeführt. Die Prüfungen wurden alle ohne Beanstandung absolviert.

Aufbau eines ersten Versuchsmusters

Anfertigung der mechanischen Komponenten. Test der einzelnen Komponenten und Baugruppen. Test des gesamten Aufbaues.

Der optische Aufbau wurde antragsgemäß mit 2 Umlenkspiegeln versehen, um die prinzipielle Wirkung dieser gefalteten Optik zu analysieren. Eine 4-fach Umlenkung wurde zunächst zurückgestellt. Die Kombination bzw. die Integration der CO₂-Sensorik in die Umlenkeinheit gestalteten sich problematischer als ursprünglich angedacht. Weiterhin wird durch eine solche Integration die Flexibilität eingeschränkt. Wir haben uns daher dazu entschieden den CO₂-Sensor separat aufzubauen. Für ersten Aufbauten wurde der CO₂-Sensor zwischen den beiden Küvettenrohren des UV-Aufbaues platziert.

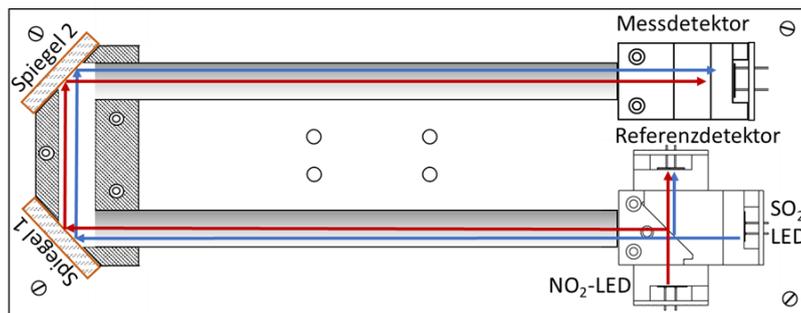


Abb. 22: Prinzipaufbau der gefalteten Optik mit Umlenkspiegel

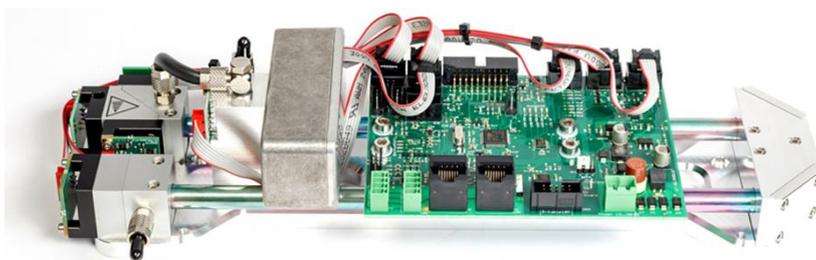


Abb. 23: Prototyp mit gefalteter Optik zur Messung von SO₂ und NO₂ und einem zusätzlichem CO₂ Gassensor

Anhand der Messergebnisse konnte gezeigt werden, dass sich die messtechnischen Eigenschaften mit zunehmender Küvettenlänge verbessern. Die gefaltete Optik hat eine gesamte optische, Messstrecke von 550mm und ist um den Faktor 2,2 besser im Vergleich zu einer 250 mm Küvette bzw., und den Faktor 5,5 gegenüber einer 100 mm Küvette. Hinsichtlich der Nachweisgrenze konnte im Projektverlauf eine deutliche Verbesserung durch die Auswertelektronik erreicht werden, so dass lediglich die Drift als beschränkender Faktor übrigblieb. Durch die Auto-Zero-Funktion wird aber auch dieser Nachteil ausgeglichen. Weiterhin zeigte sich ein großer Bedarf nach Systemen in denen auch NO miterfasst werden soll. Daher wurde diese Kombination mit einem Modul realisiert, das mit 100 mm Küvetten ausgestattet ist. In der nachfolgenden Abbildung ist dieser Aufbau zu sehen. Alle weiteren Messungen wurden daher mit diesem Aufbau durchgeführt.

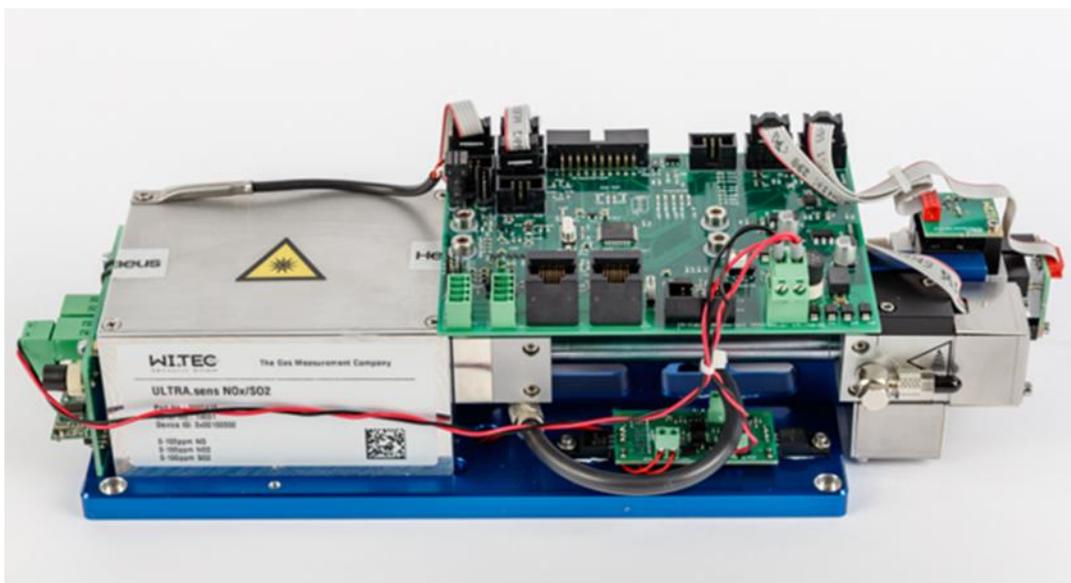


Abb. 24: Gasmessmodul zur Erfassung von SO₂, NO und NO₂.

Untersuchungen der messtechnischen Eigenschaften

Erfassung der Nachweisgrenze für die unterschiedlichen Komponenten NO, NO₂, SO₂ und CO₂. Ermittlung des Temperaturfehlers im Bereich von 0°C bis 50°C. Ermittlung der Drifteigenschaften im Nullpunkt und Endpunkt. Ermittlung des Einflusses barometrischer Druckänderungen (850-1200 hPa). Ermittlung von Querempfindlichkeiten für typische Begleitkomponenten.

Der Aufbau wurde zur Durchführung der einzelnen Messungen in eine Thermobox integriert. Dieses Isoliergehäuse wurde im 3D-Druckverfahren speziell für diese Untersuchungen konzipiert.

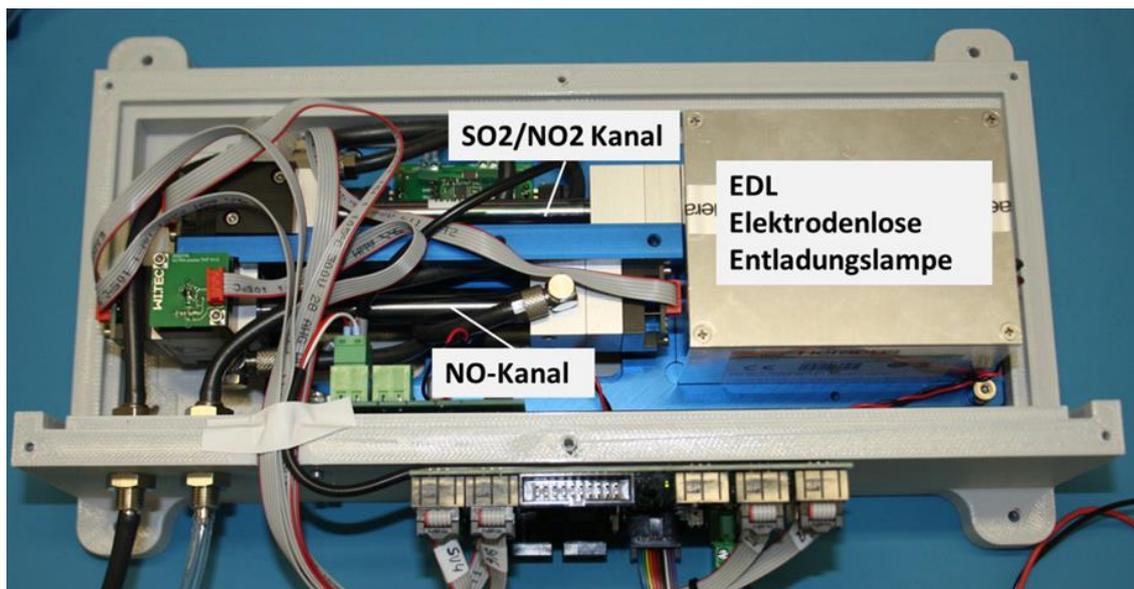


Abb.25: SO₂/NO/NO₂ Aufbau integriert in ein Thermogehäuse aus Kunststoff (3D-Druck)

Die Temperatur in der Box konnte mit einer Regelabweichung von $\pm 0,05\text{K}$ bei 45°C betrieben werden. Der Durchgriff bei äußeren Temperaturänderungen lag bei ca. 20:1. Der Temperaturfehler für die einzelnen Messkomponenten konnte daher mit einem Restfehler von $<1\%/10\text{K}$, bezogen auf den Messbereichsendwert realisiert werden. Dieses Ergebnis ist für den geplanten Einsatz vollkommen ausreichend, da sämtliche Anforderungen damit erfüllt werden können.

In der gesamten Testphase zeigte sich, dass sich die Messwerte erst nach einer mehr oder weniger langen Einlaufzeit stabilisieren. In der nachfolgenden Abbildung ist dieser Vorgang dokumentiert worden. Man kann daher den Signalverlauf in drei Teilbereiche unterscheiden:

1. Aufwärmphase (warm-up), in der der gesamte Aufbau von Raumtemperatur (z.B. 20°C o.äh.) auf 45°C aufgeheizt wird. Diese Phase dauert ca. 30 Minuten bis 1 Stunde.
2. Nach der Aufheizphase driften die Messwerte, nach der ersten Inbetriebnahme, über Stunden und ggf. auch Tage weg und stabilisieren sich erst danach langsam.
3. Diese dritte Phase kann auch noch einmal mehrere Tage betragen, wobei diese Driftrate dann zügig gegen den spezifizierten Wert geht (z.B. 1%/24h)

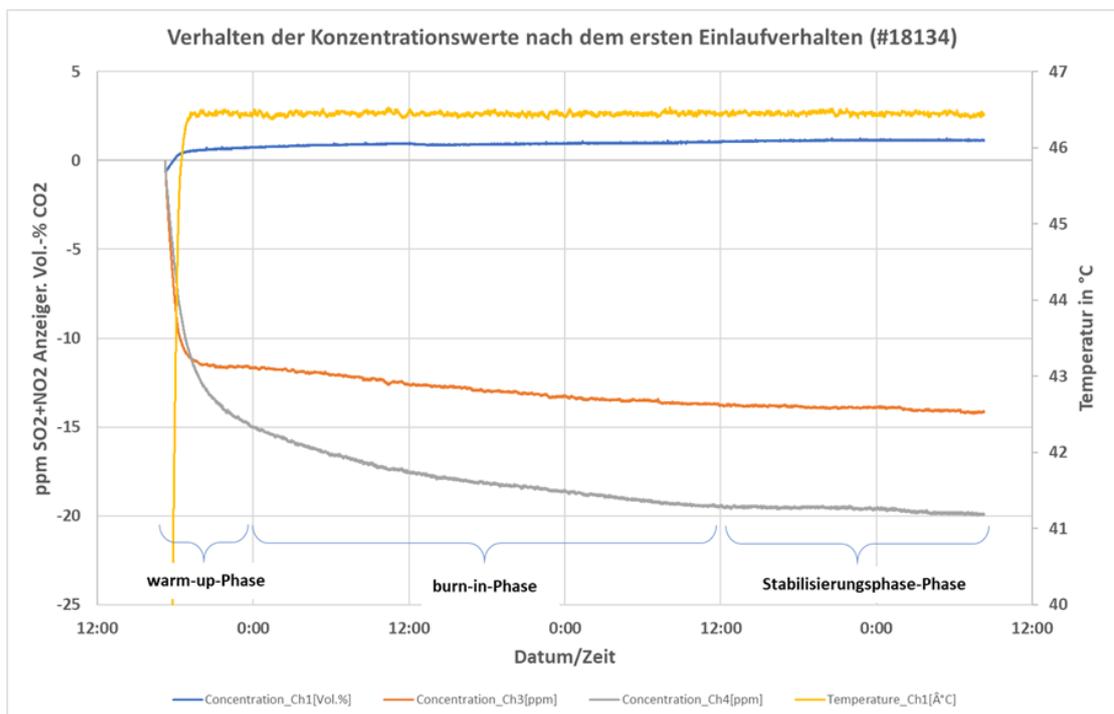


Abb. 26: Darstellung der drei Phasen nach dem erstmaligen Einschalten des Gasmessmoduls zur Messung von NO, NO₂ und SO₂.

In der nachfolgenden Abbildung ist der gleiche Vorgang für die CO₂-Messung dargestellt. Auch in diesem Fall lassen sich diese drei Phasen identifizieren.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich Schlussfolgerung ziehen, dass für die Fertigung dieser Gasmessmodule eine ausreichende Einbrennphase (burn-in) erforderlich ist. Diese sollte mindesten 3 Tage betragen.

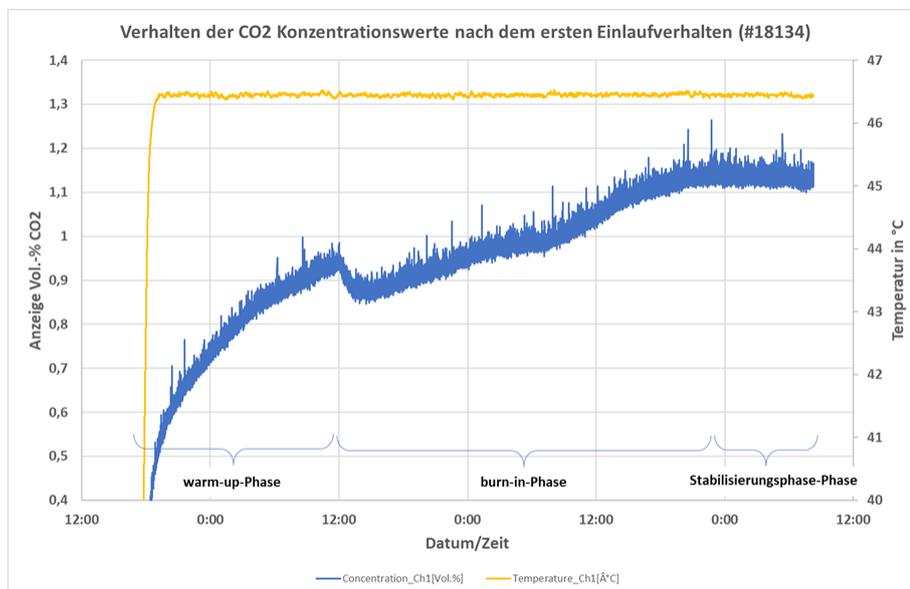


Abb. 27: Darstellung der drei Phasen nach dem erstmaligen Einschalten des Gasmessmoduls zur Messung von CO₂.

Nach dieser Einbrennphase sind die Messsignale nahezu stabil. In der nachfolgenden Abbildung ist ein Ausschnitt aus einer längeren Driftmessung im CO₂-Kanal dargestellt. Die Drift der CO₂-Messwerte lässt sich für den Zeitraum von 2 ½ Stunden nicht nachweisen und liegt deutlich unter der Nachweisgrenze von ± 0,02Vol.-% CO₂.

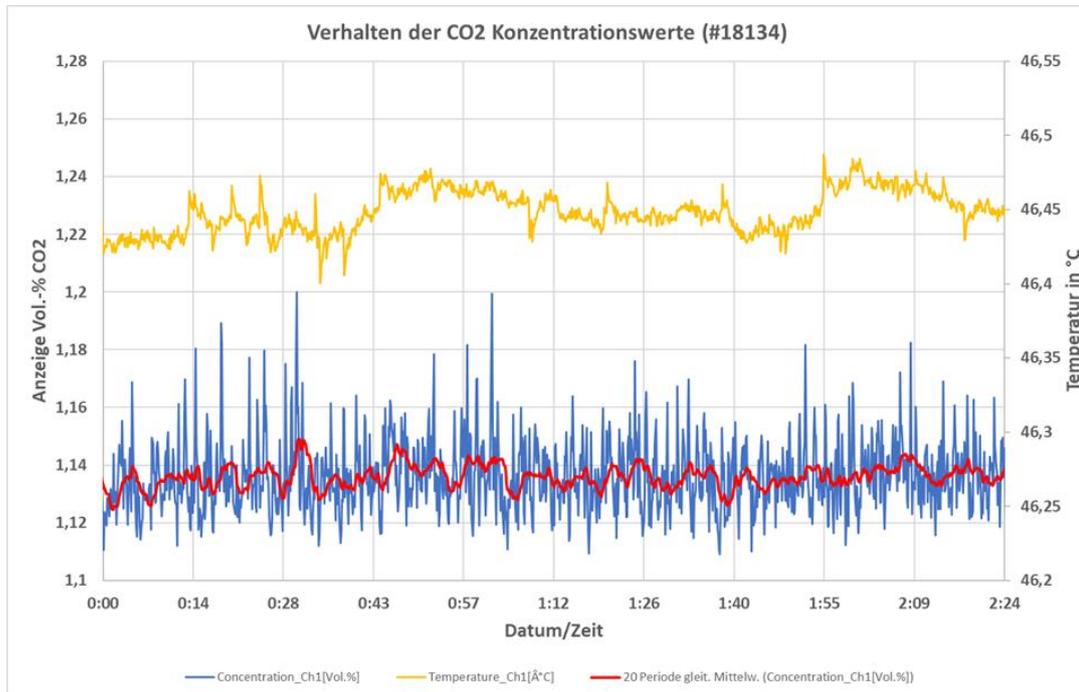


Abb. 28: Driftverhalten und Signalrauschen im CO₂-Messkanal

Das Verhalten SO₂- und NO₂-Messwerte ist in der folgenden Abbildung über den gleichen Zeitraum zu sehen. Die Messwerte zeigen eine scheinbar, hohe Fluktuation. Betrachtet man die Skalierung, so kommt man allerdings zu dem Ergebnis, dass diese Fluktuation lediglich $\pm 0,05$ ppm beträgt. Der eigentliche Rauschpegel liegt zudem um den Faktor 2 darunter. Auffallend ist in dieser Darstellung, dass die Fluktuationen beider Kanäle in Phase sind. Das heißt, die Quelle für diese Fluktuation muss die gleiche sein. Temperatureinflüsse konnten bisher ausgeschlossen werden. In weiteren Untersuchungen soll die Ursache für diese Fluktuation untersucht werden, um die Nachweisgrenze noch weiter herabzusetzen.

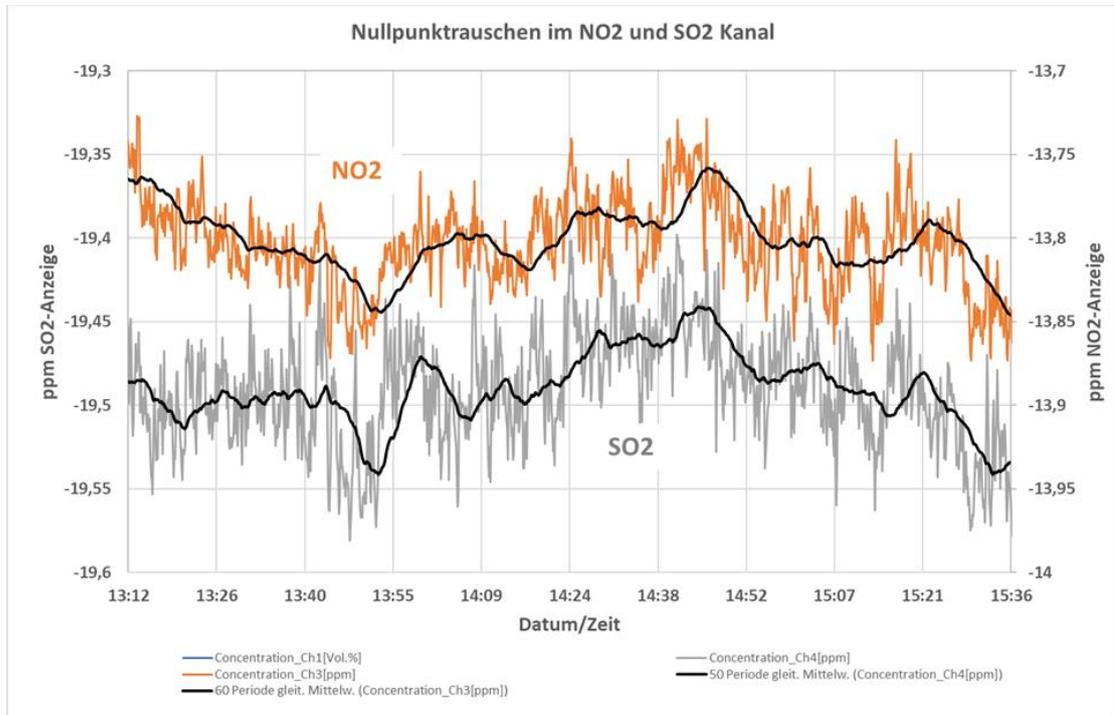


Abb. 29: Nullpunktrauschen der beiden UV-Messkanäle zur Erfassung von SO₂ und NO₂.

Wie bereits beschrieben ist die Drift im SO₂ Kanal höher als in den anderen Kanälen. Auch dieser Effekt wird Gegenstand weiterer Untersuchungen an dem System sein.

Durch die Auto-Zero-Funktion wird diese Drift allerdings deutlich reduziert. In der nachfolgenden Abbildung ist das Driftverhalten im SO₂ Kanal mit und ohne Auto-Zero-Funktion dargestellt. Über den Zeitraum von fast 3 Tagen driftete der SO₂ Kanal um 13ppm in die positive Richtung. Im Mittelwert sind das dann 0,21ppm/h. Wird allerdings die Auto-Zero-Funktion aktiviert und alle 6 Stunden genullt, so wird die Drift über diesen Zeitraum vollständig kompensiert. Die Drift im 6 Stunden-Intervall liegt deutlich < 2ppm.

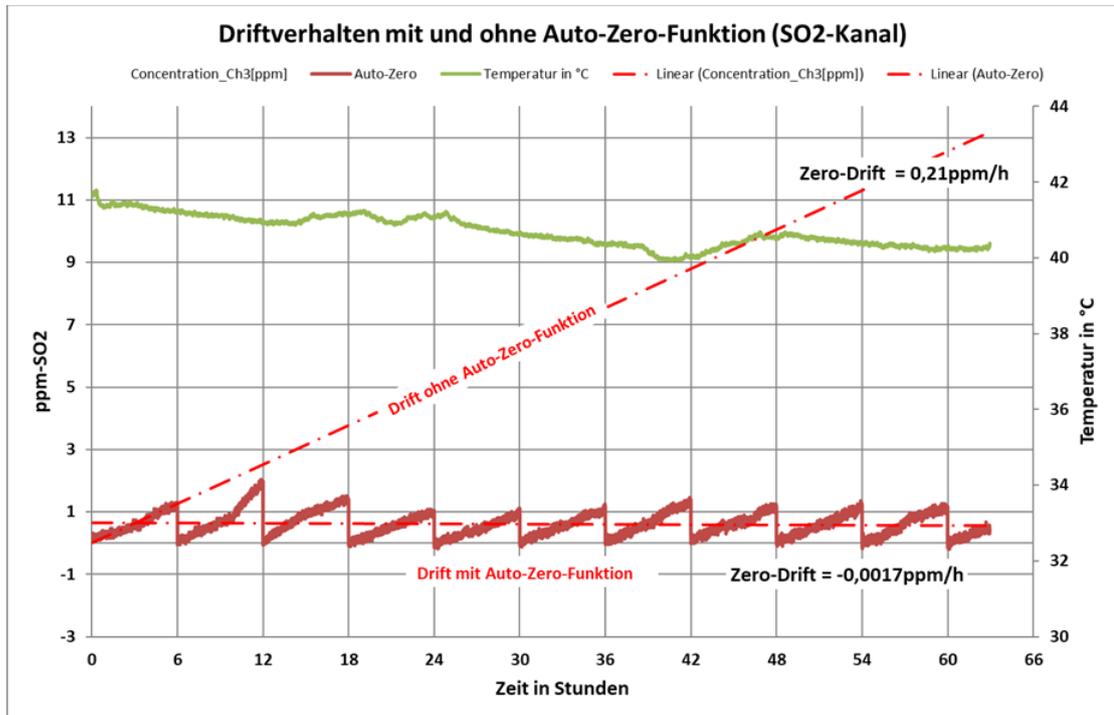


Abb. 30: Driftverhalten im SO₂-Messkanal mit Auto-Zero-Funktion im Vergleich zu einer unkompenzierten Ausführungsform (berechnete Werte)

Die aktuellen Nachweisgrenzen wurden über einen kurzen Zeitraum von 1 Stunde ermittelt und sind in der nachfolgenden Abbildung zu sehen. Dabei wurden von allen Messdaten in diesem Zeitraum die 3-fache Standardabweichung bestimmt, die dann äquivalent zur Nachweisgrenze ist.

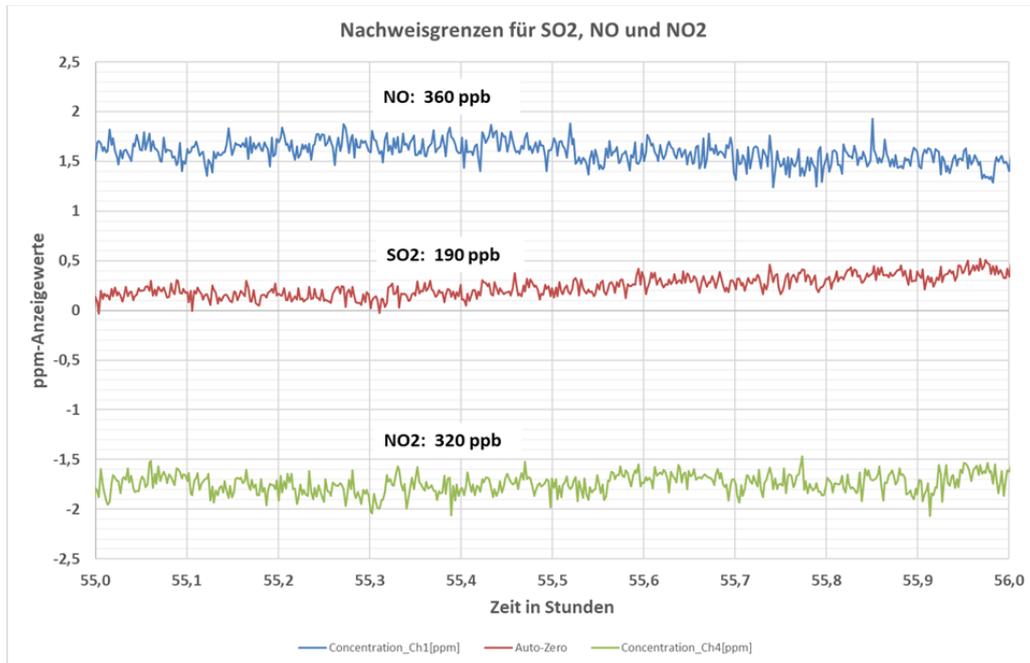


Abb.31: Nachweisgrenzen der drei Messkanäle SO₂, NO und NO₂.

Komponente	Nachweisgrenze
NO	360ppb = 0,36ppm
NO ₂	320ppb = 0,32ppm
SO ₂	190ppb = 0,19ppm
CO ₂	0,03 Vol.-% = 300ppm

Tabelle 1: Nachweisgrenzen

Praxistest der Prototypen

Messungen unter praktischen Bedingungen auf einem Schiff. Zu ermitteln sind die gleichen Größen wie unter Punkt 16 unter realen Bedingungen (Feldtest).

Als Partner für den Feldtest konnte die japanische Firma UPI gewonnen werden. Das Unternehmen ist seit vielen Jahren Zulieferer für messtechnische Komponenten in der Schiffsindustrie. Für die MARPOL-Anwendung wurde speziell ein neues Produkt entwickelt das als *SO_x Resolution Monitoring System* bezeichnet wird. Im Anhang finden sich weitere Informationen zu dem System. In diesem Messsystem befindet sich der beschriebene Aufbau zur Messung von SO₂ und CO₂ (siehe nachfolgende Abbildung). Die erforderlichen Messungen wurden von UPI in Eigenregie durchgeführt und hinsichtlich einer geplanten Zertifizierung dokumentiert. Die Ergebnisse stehen uns allerdings erst nach Abschluss der Zertifizierung zur Verfügung.

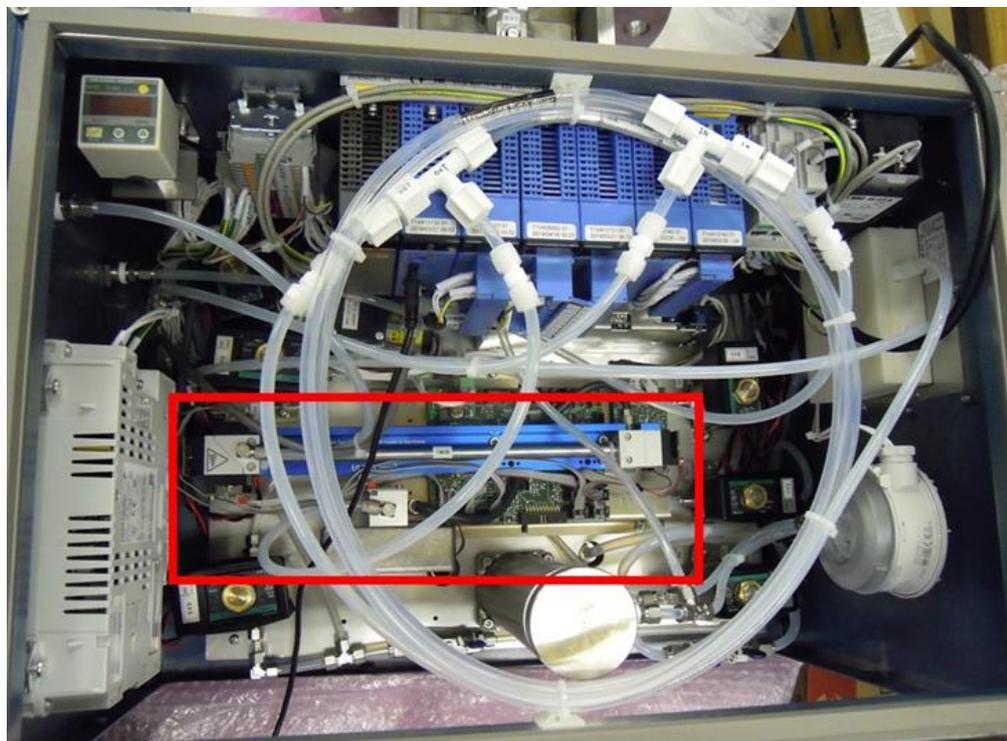


Abb. 32: SO₂/NO₂/CO₂ Aufbau integriert in ein Analysengerät der Firma U·P·I (Japan)

Das Problemfeld der Probennahme wurde mit zwei führenden Herstellern ausführlich analysiert. Dies waren die M&C TechGroup Germany GmbH und die Bühler Technologies GmbH. Gemeinsam wurden die Schlüsselherausforderungen in der maritimen Industrie definiert. Dies sind insbesondere folgende Punkte:

- Vibrationen mehrerer g
- mechanische Festigkeit
- Wasserdampf- Taupunkt, Säuretaupunkte
- Korrosion, extreme Temperaturen
- unterschiedlichste Stäube
- Gesetzgebungserfordernisse (auch Emissionsschutz)

Die Anwendungen und deren Ansprüche an die extraktive Gasanalytik sind sehr vielfältig. Ob Katalysatoren, Scrubber (Wäscher) oder Filteranlagen. Die Gasanalyse ist deshalb ein wichtiger Bestandteil der Prozesssteuerung. Deren Aufgabe ist es, die Verfahren effizient im Hinblick auf Energie- und Materialeinsatz sowie den Umweltschutz zu gestalten:

- Beurteilung von aktueller Lage und Beeinflussung des Umweltschutzes
- Abhängigkeit der zu bestimmenden Parameter von konkreter Aufgabenstellung
- hohe Relevanz der Gasmatrix z.B. für den Energieeinsatz (brennbare Gase/Sauerstoff)
- z.B. Information über entstehende toxische Gase, aber auch
- zusätzlich Kenntnis der Überschüsse von Produkt-Reaktionsgasen
- Information über anlagenschädigende korrosive Gase (Schwefeldioxid) etc.

Die Betriebsbedingungen laufen teilweise unter wechselnden oder extrem hohen Temperaturen, weitere Herausforderungen sind häufige Prozessfeuchte der Säuretaupunkte oder korrosive Gase, aber auch Prozesse mit hohen Staubkonzentrationen und unterschiedlichsten klebrigen Stäuben.

Anforderung der Probenaufbereitung

- konditionieren der Gase aus den Prozessen
- geeignete korrosionsfeste und temperaturbeständige Werkstoffe
- Filtrationstechniken für alle erwarteten Partikelgrößen
- Temperaturverlaufsanpassung an Wasserdampf- und Säuretaupunkt
- Erfüllung aller Kühlungs- und Säurefiltrationserfordernisse
- analysatorengeeichte Wasserdampfgehalt- und Säureanteileinstellung
- begleitender Einsatz erforderlicher Messgaspumpen, Feinfilter
- sowie Flüssigkeits- und Durchflussalarmgeber aus einer Hand

Die beiden Unternehmen sind mit den Industrieprozessen der Maritimen Industrie bzw. dem Schiffbau gut vertraut und in der Lage, die jeweilige Aufgaben- oder Problemstellungen zu erkennen und gemeinsam mit den Kunden Lösungen zu erarbeiten, die noch vor der eigentlichen Gasanalyse ansetzen. Besondere Merkmale sind:

- ein wartungsarmer, zuverlässiger Betrieb
- langlebige Produkte und Spezialsysteme
- besonders vorteilhafte Lebenszykluskosten
- moderne, hoch anwendungsorientierte Lösungen
- besondere Leistungsstärke: Bereich Explosionsschutz.

Insbesondere wurde mit der M&C Techgroup eine langfristige Zusammenarbeit vereinbart, die auch über die maritime Anwendung (MARPOL) hinausgeht.

Die erforderlichen Eignungsnachweise für die Gleichwertigkeit des verwendeten Messverfahrens (gem. ISO 8178-1) werden im Rahmen der Zertifizierung erbracht. Da sich während der Projektphase herausstellte, dass die Gasphasentitration nicht die erforderliche Genauigkeit bieten kann, wie eine direkte fotometrische Gasanalyse, wurde diese neuartige Methode nicht eingesetzt. Die fotometrische Gasanalyse von SO₂/NO/NO₂ findet hingegen in vielen nationalen und internationalen Richtlinien und Normen ihre Anwendung, so dass diese Methode als etabliert angesehen werden kann.

Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

- Auf der Sensor+Test 2019 (25.6.-27.6.19) in Nürnberg wurde auf den Stand der Wi.Tec GmbH das Produkt MARPOL.sens erstmalig der Öffentlichkeit vorgestellt. Die Resonanz war recht groß, obwohl die Messe nicht spezifisch auf den Markt der Erstausrüster für Zulieferer in der Schiffsindustrie abgestimmt ist. Im Nachgang zur Messe sollen diese Kontakte vertieft werden, um ggf. gemeinsame Projekte zur Umsetzung zu entwickeln.
- Unser chinesischer Vertriebspartner SIGAS hat ebenfalls Kunden gefunden, die für dieses Produkt in Frage kommen können. Auf der Sensor Expo in Shanghai (2.9.-4.9.19) soll der MARPOL.sens daher auch ausgestellt werden.
- Weiterhin ist eine Veröffentlichung zum MARPOL.sens geplant.

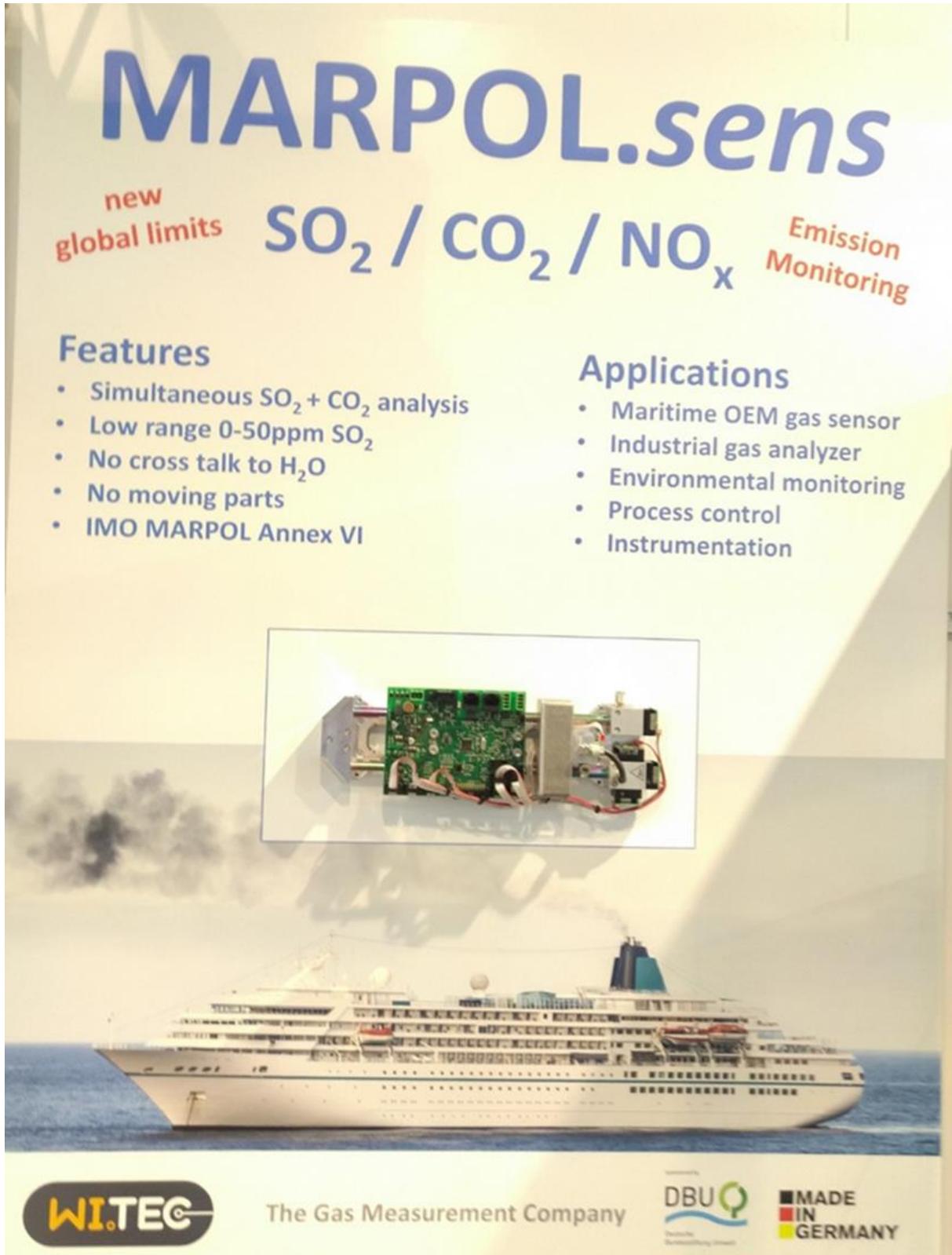


Abb. 33: Poster mit Ausstellungsstück auf der Sensor+Test 2019 in Nürnberg Messestand der Wi.Tec-Sensorik GmbH auf dem Gemeinschaftsstand Junger Unternehmer

Fazit

Das antragsgemäße Ziel ein Gasmesssystem zu entwickeln, das für den Einsatz auf Hochseeschiffen geeignet ist, konnte umfangreich erfüllt werden. Basierend auf den beschriebenen Ergebnissen, ist die Gasanalyse von Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO₂), Schwefeldioxid (SO₂) und Kohlendioxid (CO₂) in den vorgegebenen Messbereichen möglich.

Die hervorragenden Nachweisgrenzen (<<1ppm) eröffnen zusätzliche Möglichkeiten für Anwendungen in der kontinuierlichen Emissionsmesstechnik (CEM) konventioneller Kraftwerke. Die zusätzlichen Funktionalitäten, wie z.B. die Auto-Zero-Funktion, unterstützen diese Einsatzmöglichkeiten.

Durch den Einsatz einer direkten, fotometrischen NO-Gasanalyse ließ sich u.a. das zeitliche Ansprechverhalten deutlich reduzieren. Somit besteht die Möglichkeit dieses Messsystem auch für andere Anwendungen, z.B. im Bereich der Kfz-Abgasanalyse, einzusetzen.

Das Bedien- und Anzeigekonzept wurde erfolgreich demonstriert. Die serientaugliche Umsetzung wird in einem weiteren Entwicklungsschritt erfolgen.

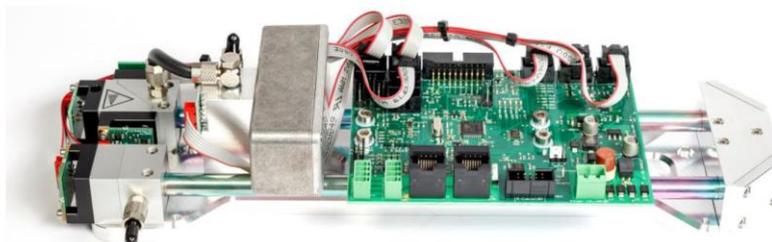
Literaturverzeichnis

- [Got18] Gottschewski, Jan: Entwicklung einer elektromotorischen Einrichtung zum sequentiellen Positionieren einer gasgefüllten Küvette im Strahlengang eines NDIR-Gasfotometers. Bachelorarbeit Technische Hochschule Georg Agricola, Bochum 1.6.2018.
- [Han19] Hante, Tobias: Bachelorarbeit Fachhochschule Dortmund 2019
- [Gün19] Günther, Sebastian: Bachelorarbeit Fachhochschule Dortmund 2019
- [Her18] Heraeus-Nobelight GmbH Hanau, Broschüre NO_x-Modul 2018
- [Wie16] Wiegleb, G.: Gasmesstechnik in Theorie und Praxis, Springer Vieweg 2016

Anhang



MARPOL.sens Innovative NDIR & NDUV Technology



- Sulfur Dioxide SO₂ NDUV
- Nitrogen Dioxide NO₂ NDUV
- Carbon Dioxide CO₂ NDIR

Description

The gas analysis based on the NDUV/NDIR techniques is a well-known method to determine the concentration in complex gas mixtures. For the combined detection of SO₂ and NO₂ two different UV light sources are integrated. We use a passive reflector to get the measurement range of < 50 ppm.

Exhaust gas emissions from maritime sources are regulated by IMO Marpol Annex VI. For this application the gas analyzer monitoring system needs also a CO₂-Sensor. The 20 Vol.-% CO₂ measurement is based on the NDIR technology (INFRA.sens) with a detection limit of 0.05 Vol.-% CO₂.

Features

- Response time, $t_{90} < 5$ s
- High dynamic range
- No cross talk to H₂O
- No moving parts
- Rugged sensor design
- Demountable construction
- Gas tight O-Ring sealing
- Low power consumption < 3 Watt
- Interfaces (RS 232, CANopen)
- Lifetime of the UV Radiation source > 20 000h
- MARS Software (Control and data logging)

Applications

- Maritime OEM gas sensor
- Industrial gas analyzer
- Environmental monitoring
- Process control
- Instrumentation

Specifications

	min.	max.
SO ₂ -range:	0 – 50 ppm	0-1000ppm
NO ₂ -range:	0 – 50 ppm	0-1000ppm
CO ₂ -range:	0 – 10 Vol.-%	0 – 20 Vol.-%
Linearity:	± 1% F.S. (Full Scale)	
Repeatability:	< 1% F.S.	
Barometric pressure influence:	± 0.15% / mbar	
Zero point stability:	± 2% F.S./24h	
Span drift:	± 2% F.S./6 month	
Detection limit (3-σ):	< 0.5% of span	
Operating Temperature:	5-50°C	
Temperature influence zero:	< 1% F.S./10K	
Temperature influence span:	< 2% F.S./10K	
Operating pressure:	800 – 1200 hPa	
Permissible gas flow:	0.2 – 1.5 l/min	
Influence of gas flow:	< 0.5 % F.S	
Response time:	$t_{90} < 5$ s	
Warmup time:	10 Minutes	
Storage Temperature:	20°C up to 70°C	
Power Supply:	15 – 30 VDC	

Wi.Tec - Sensorik GmbH
Schepersweg 41
46485 Wesel

Tel. : +49 (0)281 206578-20
info@witec-sensorik.de
www.witec-sensorik.de



VO.1-June-2019

A1: Datenblatt der Wi.Tec-Sensorik GmbH zum MARPOL Messmodul

Exhaust and Effluent Monitoring System

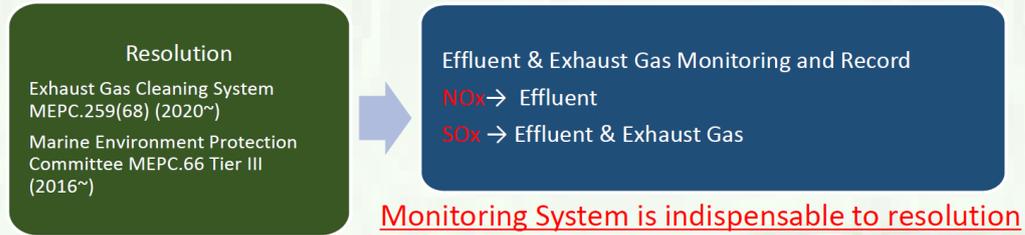


 U · P · I Co., Ltd.
YOKOHAMA JAPAN

URL: <http://www.u-p-i.co.jp>

A2: Werbebroschüre von U · P · I Yokohama Japan mit dem MARPOL.sens als messtechnische Basis

Background of development



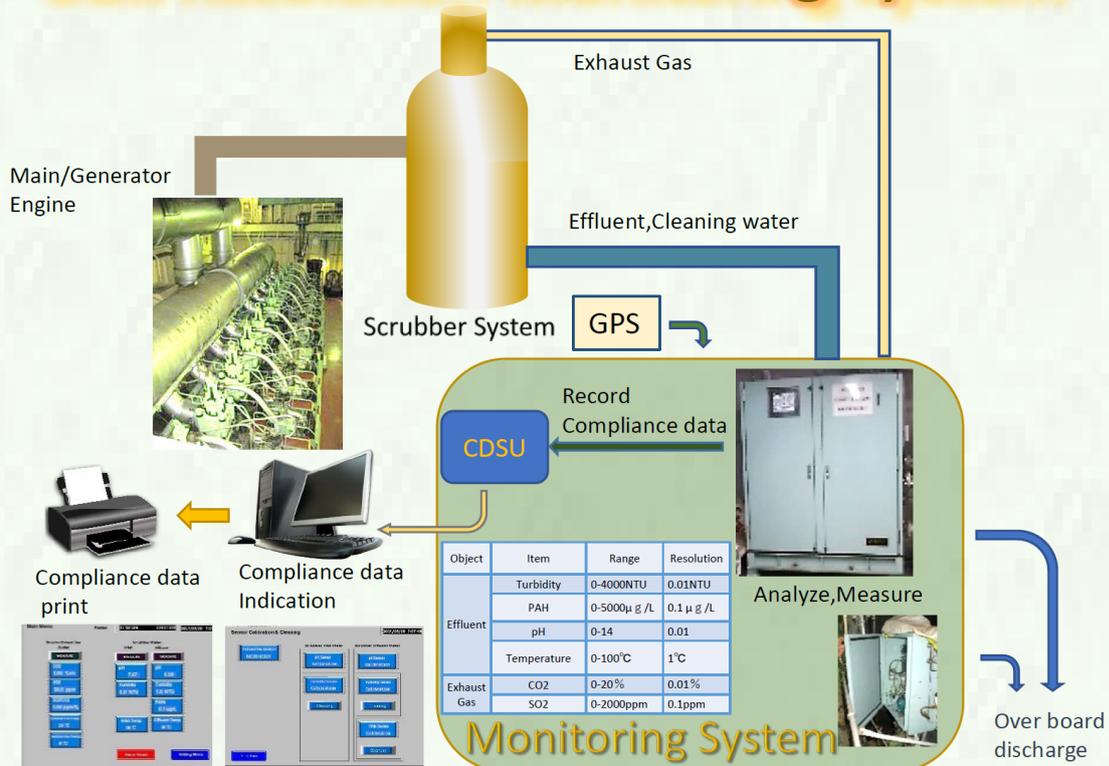
Demand resolutions

- Continuous Measurement
- Compliance data indication & print
- Restore compliance data for 18 months

Class NK Certificate



SO_x Resolution Monitoring System



A2: Werbebroschüre von U · P · I Yokohama Japan mit dem MARPOL.sens als messtechnische Basis