

Optische Messung von gelöstem Sauerstoff in Kraftwerken und Kesselanlagen

Einleitung

Gelöster Sauerstoff (DO) ist einer der Schlüsselp Parameter, der in Industriekraftwerken überwacht und kontrolliert werden muss, um die oxidationsbedingte Korrosion wirksam zu minimieren. Es existieren zahlreiche Richtlinien von Normungsorganisationen zu unterschiedlichen chemischen Verfahren, mit denen der Sauerstoffgehalt effektiv kontrolliert werden kann. Angewandte chemische Verfahren in fossilen Kraftwerken, wie die AVT-Fahrweise¹ mit Reduktion und Oxidation (AVT(R) und AVT(O)) oder die OT-Fahrweise mit Sauerstoffanreicherung, erfordern eine strikte Kontrolle des Sauerstoffgehalts, um die Korrosion möglichst gering zu halten.

Die Verwendung von LDO-Sensoren (Luminescent Dissolved Oxygen) zur Sauerstoffmessung ist seit Jahren von der VGB⁵ und jetzt auch nach ASTM II anerkannt. Das LDO-Messverfahren hat schnell Eingang in zahlreiche Branchen gefunden und wird weltweit tausendfach eingesetzt. Die optische Messung begann mit der Messung relativ hoher Sauerstoffkonzentrationen. Heute sind Messungen von Proben im ppm-Bereich weit verbreitet und werden online durchgeführt. Dank technologischer Fortschritte konnten Systeme für Messungen im ppb-Bereich entwickelt werden. Präzise und konsistente Messungen unterhalb von 10 ppb waren lange jedoch aufgrund der Genauigkeits- und Nachweisgrenze nur bedingt möglich. Seit 2009 sind präzise Messungen bis unterhalb von 1 ppb möglich.

Mit dem optischen Verfahren zur Messung von gelöstem Sauerstoff wurde eine Methode entwickelt, bei der die mit dem Prozess² verbundenen Nachteile herkömmlicher elektrochemischer (amperometrischer) Messmethoden entfallen. Solche Nachteile sind zum Beispiel die wegen des Oxidationsvorgangs fortschreitende Abnutzung der Anoden und die Abnahme der Elektrolytdichte.

Trends im Energiemanagement

In den vergangenen zehn Jahren haben in der Branche einige Trends und Tendenzen an Bedeutung gewonnen, die für Betriebsleiter und Betriebschemiker neue Anforderungen an die Messtechnik mit sich bringen:

- Gekürzte Budgets für Wartung und Betrieb haben zu Personaleinsparungen geführt. Dies zwingt das Betriebspersonal, die tägliche Arbeit weiter zu optimieren und die mit Wartungs- und Kalibrierungsaufgaben verbundene Arbeitsbelastung zu reduzieren. Zusätzlicher Zeitdruck entsteht durch die Umstellung von Labormessungen auf Inline- bzw. prozessinterne Messungen.
- Aufgrund der steigenden Kosten für den Bau neuer Energie- und Dampfversorgungslagen setzen viele Betreiber jetzt auf eine Verlängerung der Betriebsdauer als weniger kostspielige Lösung zur Erhöhung der Produktionskapazität. Neben den steigenden Baukosten fürchtet man auch die Kosten für bessere Kohlendioxid-Rückhaltesysteme, die für neue Anlagen oft verlangt werden. Voraussetzung für eine längere Betriebsdauer ist eine gute Verwaltung und Instandhaltung des Wasser-Dampf-Kreislaufs, dem Kernstück der Anlage.

Diese Trends und Tendenzen haben die Anforderungen an diese Anwendungen verändert. Davon ausgehend untersucht dieser Artikel die Möglichkeiten einer präzisen, zuverlässigen und stabilen Sauerstoffmessung, die vor allem wenig bis gar keine Wartung erfordert.

Messprinzip

Die LDO-Sensoren K1100 und 3100 bestehen im Wesentlichen aus zwei Komponenten:

- einem mit Luminophor beschichteten Sensor, aufgebracht auf einem transparenten Trägermaterial
- dem Sensorkörper mit einer blauen LED, einer Photodiode als Empfangseinheit und einer zusätzlichen roten LED, die als Referenzlichtquelle dient

Die blaue LED sendet einen Lichtimpuls aus, der nach dem Durchtritt durch das transparente Trägermaterial auf das Luminophor in der Sensorschicht trifft (siehe Abbildung 1). Dadurch wird ein Teil der Strahlungsenergie auf das Luminophor übertragen. Die Elektronen des Luminophors wechseln von einem energetischen Grundzustand in ein höheres Energieniveau. Dieses Niveau wird nach sehr kurzer Zeit wieder verlassen, und ein rotes Licht wird emittiert.

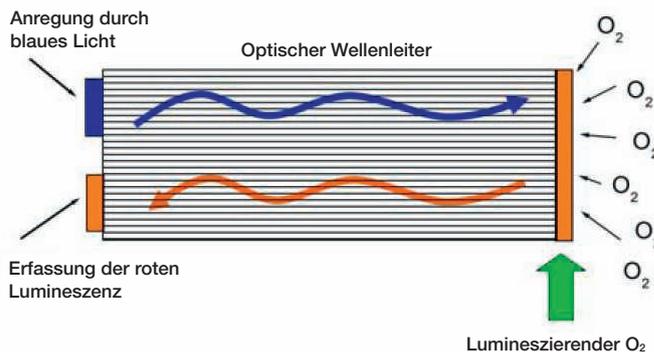


Abbildung 1: Einfache Darstellung des Systems zur Messung von lumineszierendem gelöstem Sauerstoff

Wenn Sauerstoffmoleküle mit dem Luminophor in Kontakt sind, können sie die Energie der Elektronen im höheren Energieniveau aufnehmen. Dadurch sind diese in der Lage, ohne Strahlungsemission (rotes Licht) zurück ins Grundniveau zu wechseln. Dieses Phänomen wird als Quenching (Löschung) bezeichnet (siehe Abbildung 2). Es hat zur Folge, dass die Strahlungsintensität des roten Lichts mit steigender Sauerstoffkonzentration signifikant sinkt. Zusätzlich verkürzt das Quenching die Dauer des energetisch angeregten Zustands. Das bedeutet, dass die Elektronen das höhere Energieniveau schneller verlassen. Das Vorhandensein von Sauerstoffmolekülen verringert also sowohl die Intensität als auch die Lebensdauer der emittierten roten Strahlung.

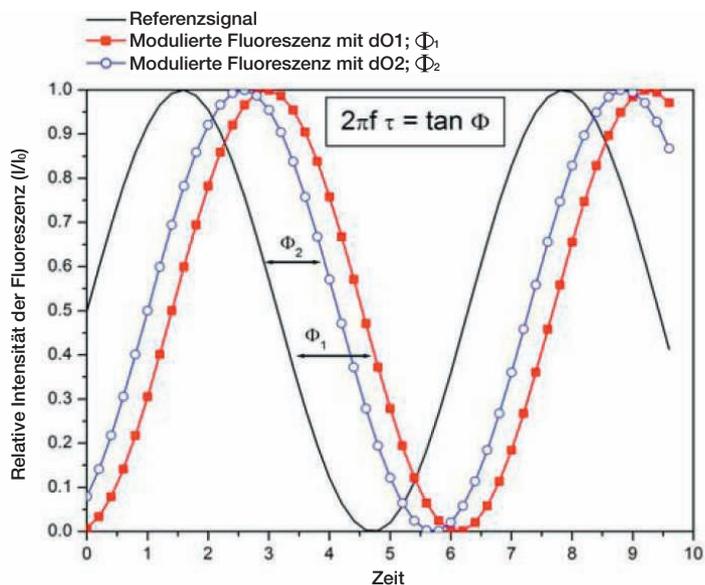
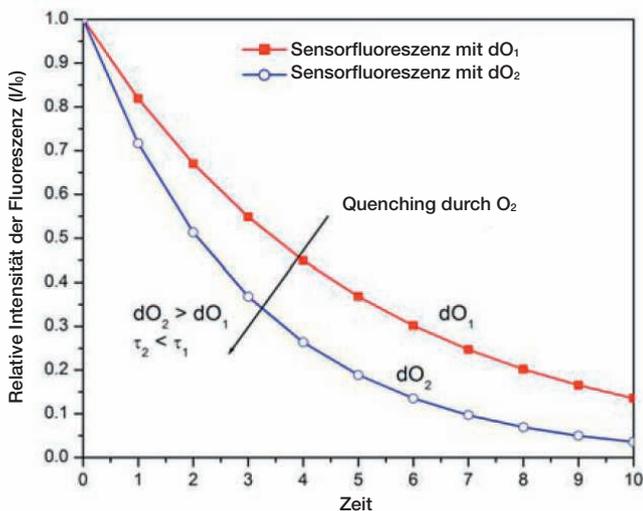


Abbildung 2: Phasenverschiebung der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Der zum Zeitpunkt $t = 0$ von der blauen LED ausgesendete Lichtimpuls trifft auf das Luminophor, das unmittelbar danach rotes Licht emittiert. Die maximale Intensität und die Abklingzeit der roten Strahlung hängen von der umgebenden Sauerstoffkonzentration ab. Die Abklingzeit T ist hier definiert als die Dauer zwischen der Anregung und dem Rückgang der roten Strahlung auf den ursprünglichen Maximalwert der Intensität. Um die Sauerstoffkonzentration zu ermitteln, wird die Lebensdauer T der roten Strahlung ausgewertet.

Mithilfe der im Sensor angebrachten roten LED findet ein ständiger Abgleich des Messsystems statt. Diese rote LED sendet vor jeder Messung einen Lichtstrahl mit bekannter Strahlungscharakteristik aus. So lassen sich Veränderungen im Messsystem ohne Zeitverzögerung feststellen.

Systemkalibrierung

Amperometrische Sauerstoffsensoren erfordern normalerweise eine Zweipunkt-Kalibrierung: Nullpunkt und Steigung (mittels einer Standard-Kalibrierprobe). Optische Sauerstoffsensoren erfordern eine Einpunkt-Kalibrierung (Nullpunkt). Mithilfe der Einpunkt-Kalibrierung wird der Nullpunkt festgelegt. Da hier das optische Signal am stärksten variiert, ist eine genaue Einstellung für präzise Messungen unterhalb von 1 ppb unerlässlich.

Die optische Kalibrierung hat den großen Vorteil, dass keine Chemikalien benötigt werden. Der Sensor kann mit einem reinen, sauerstofffreien Gas wie Stickstoff oder Kohlendioxid kalibriert werden. Zusätzliche Reinigungsflüssigkeiten sind nicht erforderlich, da der Sensor elektrolytfrei ist. Für die zuverlässige Kalibrierung muss nur die Messung einer Referenzprobe durch den Sensor erfolgen, um den Nullpunkt einzustellen. Für den Nullpunkt-Referenzwert wird die Verwendung eines Gases der Qualität 5.0 empfohlen, das mit einer Reinheit von 99,999 % präzise Messungen im unteren ppb-Bereich ermöglicht.

Abbildung 3 zeigt die Zeiten für Wartung, Kalibrierung und Stabilisierung sowie die Ansprechzeit eines optischen Sensors im Vergleich zu einem amperometrischen Sensor. Daraus lässt sich ablesen, dass die Wartungs- und Stabilisierungszeit eines optischen Sensors um 82 % kürzer ist als die eines typischen amperometrischen Sensors. Berücksichtigt man außerdem, dass die erforderliche Wartungshäufigkeit dreimal geringer ist als bei einem amperometrischen Sensor, ergibt sich eine um 95 % reduzierte Arbeitsbelastung für den Anwender. Für Anlagen mit einer Vielzahl an Sauerstoffsensoren bedeutet dies beträchtliche Einsparungen an Zeit und Kosten. Nach erfolgter Kalibrierung ist zudem die Reaktionszeit eines optischen Sensors von Luft auf 4 ppb, um 79 % kürzer ist als die eines typischen amperometrischen Sensors. Dadurch erhöht sich die Betriebszeit, und Eingriffe durch den Anwender müssen sehr viel seltener erfolgen.

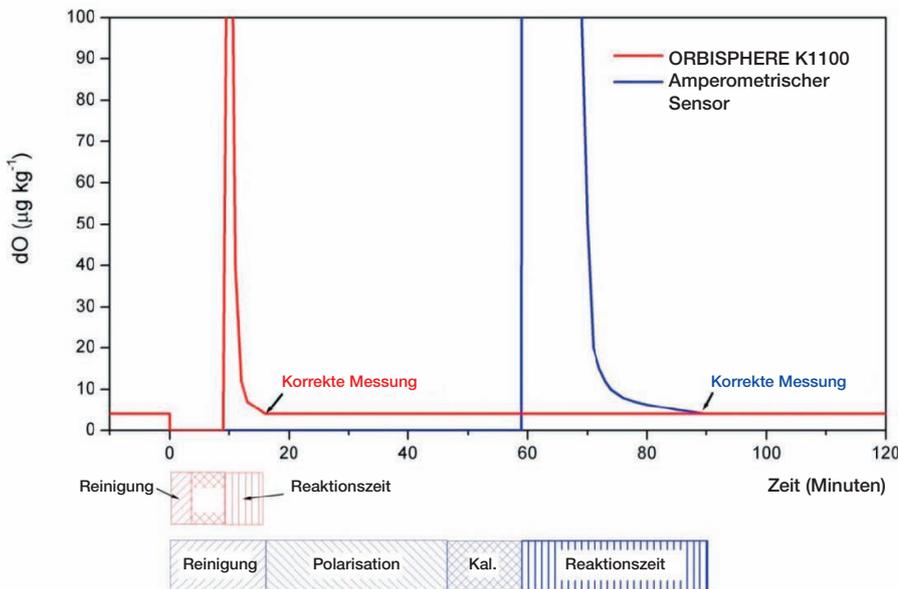


Abbildung 3: Zeitachse für Wartung, Kalibrierung und Stabilisierung beim Vergleich von optischem mit amperometrischem Sensor

Vergleichende Tests und Installation

Weltweit wurden zahlreiche unterschiedliche Tests in industriellen Umgebungen durchgeführt, um die erheblichen Vorteile aufzuzeigen, die durch den Einsatz optischer Sauerstoffsensoren im Vergleich zu amperometrischen Sensoren erzielt werden können. In Anwendungen, die hinsichtlich der Wasserchemie nach der AVT-Fahrweise verfahren, müssen im Vergleich zur OT-Fahrweise gewöhnlich Sauerstoffwerte in niedrigeren Konzentrationsbereichen gemessen werden. Aus diesem Grund müssen auch die Messungen präziser sein. Die in Anwendungen in fossilen Kraftwerken gewöhnlich auftretenden Sauerstoffkonzentrationen wurden bereits von Dooley und Shields besprochen.³ Bei solch variierenden Konzentrationen und unterschiedlicher Wasserchemie müssen die Faktoren, die sich auf die Systemleistung auswirken, unbedingt verstanden werden.

Stabilität

Einige amperometrische Sensoren können mit einer Präzision von 0,1 ppb messen. Dies ist jedoch mit einigen Nachteilen verbunden:

- Drift zwischen Wartungsmaßnahmen
- Kosten und Aufwand durch häufigere Kalibrierung und Wartung des Sensors, um durch die Drift bedingte Fehler zu minimieren

Aus diesem Grund müssen die zu messenden Sauerstoffkonzentrationen zusammen mit den Einschränkungen hinsichtlich Zeit und Systemzuverlässigkeit betrachtet werden.

Die Sensordrift ist für Anlagenbetreiber der größte Anlass zur Sorge, da sie zu übermäßigem Kalibrierungs- und Wartungsaufwand führen kann. Je stabiler ein System, desto mehr Vertrauen wird ihm langfristig entgegengebracht. Ein System mit signifikanter Drift gilt nie als vertrauenswürdige Datenquelle für die Prozesssteuerung. Bei einer Reihe von Systemen wird die Drift in den Messwerten mit $\pm 5\%$ ⁴ und bis zu ± 2 ppb pro Woche angegeben³. Dies macht häufige Kalibrierungsmaßnahmen durch den Anwender erforderlich und mindert das Vertrauen in das System. Für viele Betreiber ist eine Drift von bis zu ± 2 ppb pro Woche für den Anwendungsbereich unterhalb von 5 ppm inakzeptabel.

Systemleistung bei Durchflussschwankungen

In fast allen Kraftwerksanwendungen ist die Leistung des Probenahmesystems für die Präzision der analytischen Systeme maßgeblich. Wenn der Durchfluss den empfohlenen Minimalwert unterschreitet, wirkt sich dies auf die Präzision der Messsysteme aus. Abbildung 4 zeigt die Unabhängigkeit von Durchflussschwankungen, die der optische Sensor Orbisphere K1100 von Hach Orbisphere im Vergleich zu einem amperometrischen Sensor aufweist.

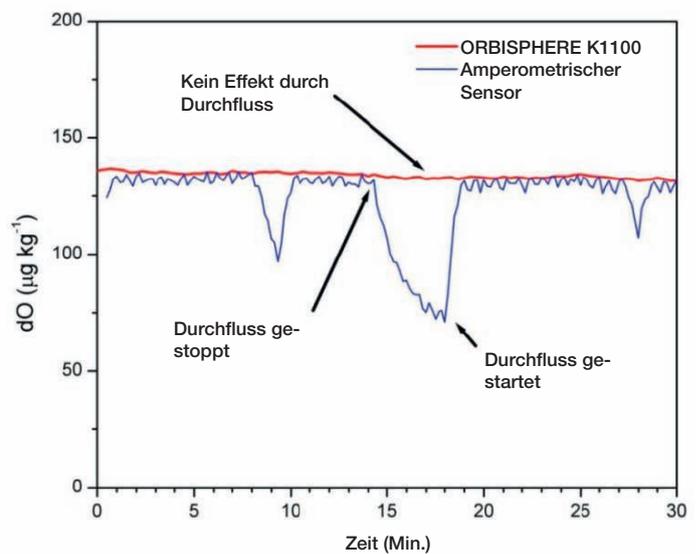


Abbildung 4: Vergleich eines amperometrischen Sensors mit dem K1100 von Hach Orbisphere bei Durchflussschwankungen

Bei einem optischen System muss der Durchfluss nur für eine frische Probe ausreichen. Demgegenüber haben amperometrische Sensoren einen Durchflussbereich, und bei Unterschreitung bestimmter Minimalwerte treten

Messfehler auf. Bei einer Durchflussrate, die um 30 % geringer ist als der empfohlene Minimalwert, können Messfehler von bis zu 10 % auftreten.

Zusammenfassung

Die Messung und Kontrolle von gelöstem Sauerstoff in Kraftwerken und Kesselanlagen ist heute wichtiger denn je. Die Zahl der qualifizierten Wartungstechniker wurde und wird stetig reduziert. Gleichzeitig wächst der wirtschaftliche Druck auf die Betreiber, den Betrieb der Investitionsgüter möglichst lange aufrechtzuerhalten. Infolgedessen kommt der Arbeitszeit, die dem Personal für die Wartung der Messtechnik zur Verfügung steht, immer mehr Bedeutung zu.

Der optische Sensor K1100 hat bewiesen, dass er mit einem Kalibrierungsintervall von 12 Monaten ohne zwischenzeitlichen Eingriff den amperometrischen Sensoren hinsichtlich

der Stabilität weit überlegen ist. Die in solchen Anwendungen häufig auftretenden Durchflussschwankungen wirken sich nicht negativ auf die Präzision der optischen Sauerstoffmessung aus. Dies ist ein entscheidender Vorteil, denn herkömmliche amperometrische Sensoren haben die Tendenz, bei Durchflussschwankungen zu niedrige Ergebnisse anzuzeigen. Dies ist insbesondere bei sehr niedrigen Fließgeschwindigkeiten der Fall.

Die Ansprechzeit des K1100 war nach erfolgter Kalibrierung und Wiederinbetriebnahme bis zum Erreichen einer Sauerstoffkonzentration von 4 ppb um ca. 79 % kürzer als die des schnellsten amperometrischen Sensors. Der Kalibrierungs- und Wartungsaufwand ist um bis zu 95 % geringer.

Insgesamt bietet der K1100 allen Anwendern kostengünstige und exakte Sauerstoffmessungen. Mit einer erwiesenen Wiederholbarkeit von $\pm 0,1$ ppb sowie der Möglichkeit, 12 Monate lang ohne zusätzliche Wartungsintervalle, Kalibrierungen oder sonstige Eingriffe zu messen, setzt der K1100 LDO-Sensor neue Standards für die Sauerstoffmessung in Kraftwerken und Kesselanlagen.

¹ Dooley, B., Shields, K.; *Cycle Chemistry for Conventional Fossil Plants and Combined Cycle/HRSGs – PPChem 2004*, 6(3).

² Hach Company; *Case History: Bristol-Myers Squibb/Hach Process Luminescence DO – S-P250*, 07/2004.

³ Dooley, B., Shields, K.; *Cycle Chemistry for Conventional Fossil Plants and Combined Cycle/HRSGs – PPChem 2004*, 6(3).

⁴ Waltron LLC ; *Dissolved Oxygen Analyzer: Aqualyzer® 9062 - 05/2009*.

⁵ VGB-Sonderdruck, *Optische Sauerstoffmessungen im Kraftwerk*, 92.Jahrgang-Heft 09/2012, Seite 119-124