

## **Datenerfassung und -analyse für diodenlasergestützte Absorptionsspektroskopie in industriellen Verbrennungsprozessen**

**T. Fernholz, H. Teichert, E. Schlosser, V. Ebert**

*Es wird eine schnelle, berührungsfreie Methode zur gleichzeitigen Messung mehrerer Gasspezies und der Temperatur im Brennraum von Verbrennungskraftwerken mittels Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie im nahen Infrarot vorgestellt. Diese Methode wird von uns in Hinblick auf eine On-line-Kontrolle und Optimierung industrieller Prozesse weiterentwickelt. Einen wesentlichen Teil des Spektrometers stellt die Datenaufnahme und Auswertung mithilfe der auf Basis von LabVIEW erstellten Software dar. Aufgrund des hohen Aufwands einer Messung in einem Kraftwerk und der begrenzten Meßzeit haben wir Programme entwickelt, die die Meßdatenerfassung, eine schnelle Vorabauswertung der Daten (on-line) während der Messung und gleichzeitig die Speicherung der Rohdaten ermöglichen. Ein weiterer Programmteil stellt die gespeicherten Rohdaten zu einem späteren Zeitpunkt (off-line) für eine umfassende Auswertung und Interpretation zur Verfügung.*

### **I. Motivation**

Für die On-line-Prozeßkontrolle besteht in einer Vielzahl industrieller Anlagen ein großer Bedarf an einer schnellen chemischen Analyse von Prozeßgasen. Bereits kleine Verbesserungen der Effizienz industrieller Prozesse, wie z.B. der Verbrennung von Erdgas, Kohle oder auch Müll, ermöglichen beachtliche Kosteneinsparungen. Die effiziente Kontrolle, Steuerung und Optimierung industrieller Produktionsverfahren ist also von bedeutendem Interesse für die Wirtschaft. Der Regelbedarf ist dann besonders hoch, wenn bei zentralen Prozeßparametern, wie Müllheizwert oder Müllfeuchte, Schwankungen auftreten. Die für die Überwachung und Kontrolle chemischer Vorgänge erforderlichen Speziessensoren zeichnen sich neben Zeitauflösung, Präzision und Stabilität durch eine hohe chemische Selektivität aus. Im Gegensatz zur bisher industriell eingesetzten, extraktiven -d.h. probennehmenden-Standard-Sensortechnik bieten lasergestützte absorptionsspektroskopische In-situ-Sensoren entscheidende Vorteile: Die hohe spektrale Auflösung des Lasers macht sie selektiver, also unempfindlicher gegen variable Beimischungen anderer Gaskomponenten. Sie arbeiten vollkommen berührungsfrei und sind somit absolut unempfindlich gegen Korrosion oder hohe Temperaturen, so daß die direkte In-situ-Messung des Gases im Prozeß, d.h. zum Beispiel im Brennraum, möglich wird. Durch den Verzicht auf eine Probenahme sind sie gleichzeitig deutlich schneller, besitzen eine längere Standzeit und vermeiden nicht nur die kostspielige und wartungsintensive Probenvorbereitung, sondern auch die insbesondere für reaktive, kondensierende oder adsorbierende Gase möglichen systematischen Meßfehler. Lasergestützte Verfahren sind weiterhin prädestiniert zur Überwachung sehr großer Meßvolumina, da mit dem Laserstrahl leicht große Distanzen überbrückt werden können. Durch die Mittelung entlang der Meßstrecke liefern sie auch bei inhomogenem Konzentrationsprofil einen wesentlich repräsentativeren Wert als lokal messende, probenahmebasierte Verfahren.

Diodenlaser sind in der Speziesanalytik besonders vielseitig einsetzbar. Bereits wenige Jahre nach der technischen Demonstration des ersten Lasers durch Maiman wurden Diodenlaser realisiert. Diese im mittleren Infrarot (MIR) arbeitenden flüssigstickstoff- oder heliumgekühlten Diodenlaser fanden schnell eine verbreitete Anwendung in der hochempfindlichen Gasanalyse, da ihr Emissionsbereich mit den starken Übergängen vieler Moleküle überlappt. Auch heute besitzt die Absorptionsspektroskopie auf Basis von MIR-Diodenlasern aufgrund der hohen Leistungsfähigkeit (Nachweisgrenzen bis zu einer Verdünnung von  $1:10^{12}$ ) und der breiten Einsatzmöglichkeiten für die quantitative Analyse von Gasmischungen in der grundlagennahen Forschung eine breite Anwendungsbasis. Trotz der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten der MIR-Laser ist es jedoch aufgrund der hohen Anschaffungs- und Betriebskosten eines solchen Laserspektrometers von einigen 100 TDM bis über 1 Mio. DM nicht gelungen, diese Methode einer breiten technischen Anwendung zuzuführen.

Neue vielversprechende technische Einsatzmöglichkeiten ergeben sich für einen anderen, im nahen Infrarot (NIR) arbeitenden Diodenlasertyp, der eigentlich für Anwendungen in der Informationstechnologie entwickelt wurde und der dort inzwischen weit verbreiteten Einsatz findet. Infolge dessen besitzt er die für einen technischen Einsatz erforderlichen Eigenschaften wie niedrige Beschaffungs- und Betriebskosten, geringen Platzbedarf, hohe optische Leistungen, Langzeitstabilität und vor allem Raumtemperaturbetrieb. Außerdem zeichnet er sich durch exzellente spektrale Eigenschaften hinsichtlich spektraler Leistungsdichte, Abstrahlverhalten und Abstimmbarkeit aus. Zwar sind im NIR die spezifischen Absorptionskoeffizienten der zu untersuchenden Moleküle kleiner als im MIR, dieser „Nachteil“ fällt jedoch bei vielen In-situ-Anwendungen nicht so schwer ins Gewicht, da hier große Absorptionslängen möglich sind (im Kraftwerk z.B. im Bereich um 10 m; im Vergleich zu Absorptionzellen der extraktiven Meßgeräte bis zu 20 cm).

Aufgrund dieser vielfältigen NIR-spezifischen Vorteile wurde (im Rahmen mehrerer öffentlich geförderter Vorhaben) ein diodenlasergestütztes In-situ-Absorptionsspektrometer zum berührungsfreien Nachweis eines oder mehrerer Gase und zur Bestimmung der Temperatur aufgebaut. Die schnelle Erfassung, Korrektur und Auswertung der durch Staub oder thermische Hintergrundstrahlung stark gestörten Absorptionssignale und die gesamte Steuerung des Spektrometers erfolgte dabei auf Basis verschiedener, modular verknüpfter LabVIEW-Programme. Das Spektrometer wurde eingehend unter industriellen Bedingungen in verschiedenen großtechnischen Anlagen zur Verbrennung von Erdgas, Kohle oder Müll getestet und in seiner maximalen Ausbaustufe zum simultanen Nachweis von vier Spezies (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) und der Temperatur eingesetzt. (vgl.[1-4])

## II. Meßprinzip

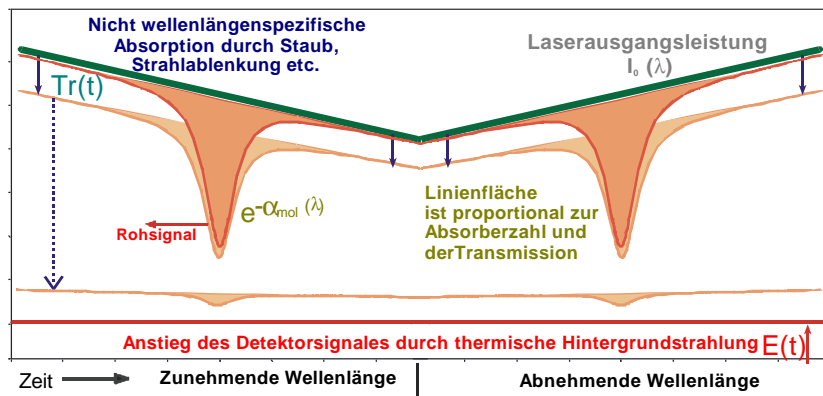
Das der Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern zugrundeliegende Meßprinzip beruht auf der schmalbandigen, selektiven Absorption von Infrarotstrahlung durch Atome oder Moleküle in der Gasphase. Nach dem Lambert Beer'schen Gesetz:

$$I(I) = I_0(I) \cdot e^{-a(I) \cdot N \cdot z}$$

fällt die Intensität  $I$  von monochromatischem Licht der Ausgangsintensität  $I_0$  beim Durchlaufen einer Meßstrecke der Länge  $z$ , in der sich eine Konzentration  $N$  absorbierender Teilchen befindet, exponentiell ab. Wird der substanzspezifische, wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient  $\alpha(\lambda)$  über alle Wellenlängen integriert, erhält man als Ergebnis die Linienfläche, die bei konstanter Wegstrecke und Temperatur proportional zur Absorberdichte, bzw. dem Partialdruck des Absorbers ist. Die Bestimmung der Linienfläche hat im Gegensatz zur Bestimmung der maximalen Absorption den Vorteil, daß sie unabhängig vom Verbreiterungsmechanismus ist.

Als Lichtquelle werden selektierte Diodenlaser eingesetzt, deren Emissionswellenlänge in spektraler Nähe zu einer Absorptionslinie der zu untersuchenden Spezies liegt. Durch Wahl der Betriebstemperatur der Diode wird die Wellenlänge des Lasers der Absorptionslinie angepaßt. Durch periodische Modulation des Betriebsstroms der Laserdiode im Kilohertzbereich wird die Emissionswellenlänge des Lasers schnell über die Absorptionslinie abgestimmt. Gleichzeitig ändert sich dabei die Lichtleistung des Lasers. Wird der Laser mit einer abwechselnd auf- und absteigenden Stromrampe moduliert, detektiert die Photodiode eine der Strommodulation proportionale Amplitudenmodulation.

Störend kann sich auswirken, daß ein Teil des Laserlichts, durch Streuung an Staubpartikeln oder durch Brechung den Detektor nicht erreicht ( $Tr(t)$ ). Andererseits kann fremdes Licht ( $E(t)$ ), z.B. aus der thermischen Strahlung den Meßwert verändern. Da jedoch beide Effekte breitbandig und relativ langsam im Vergleich zur Abstimmgeschwindigkeit des Lasers sind, können sie



unterdrückt bzw. kompensiert werden. Die mithilfe der direkten Absorptionsspektroskopie bestimmte Linienstärke und damit auch die Konzentration ist unabhängig von der Intensität des einfallenden Laserlichts.

Abbildung 1: Prinzip der direkten Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie

### III. Aufbau des Spektrometers

Das Diodenlaser-Absorptionsspektrometer konnte bereits in verschiedenen Verbrennungskraftwerken erfolgreich eingesetzt werden. Dabei wurden simultan innerhalb des gleichen Meßvolumens die Konzentrationen von bis zu vier Spezies ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ ) sowie die Gastemperatur gemessen.

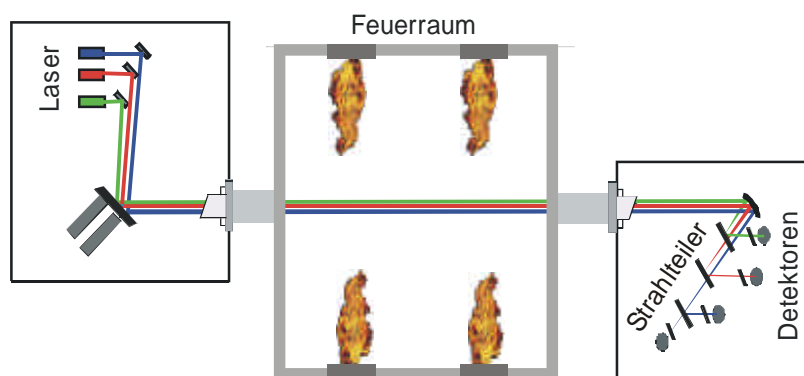


Abbildung 2: Schematischer Aufbau: Horizontaler Schnitt durch den Feuerraum. Links die Laserquelle (Sender), rechts die Strahlteiler-Detektor Anordnung (Empfänger).

Abbildung 2 zeigt schematisch den Aufbau in einem horizontalen Schnitt durch den Brennraum. Das Spektrometer besteht aus einem Sender und einem Empfänger, welche über gekühlte Flansche an der Kesselwand befestigt sind. Im Sender werden die Strahlen von bis zu drei Diodenlasern kollimiert und durch Spiegel überlagert. Über einen weiteren, elektrisch kippbaren Spiegel,

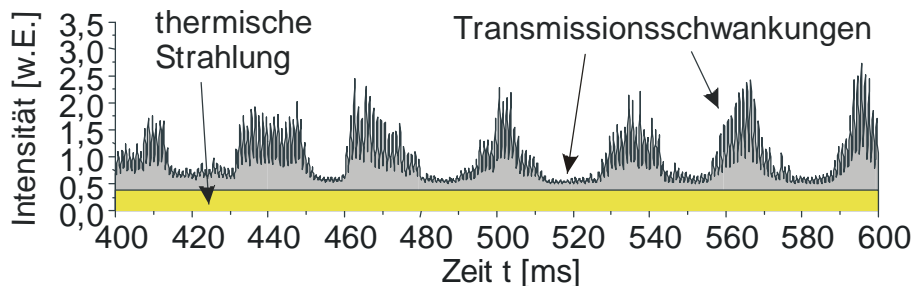
welcher der automatischen Strahlpositionierung dient, wird das Strahlenbündel durch ein Fenster in den Feuerraum eingekoppelt. An der gegenüberliegenden Kesselwand befindet sich ein weiteres Fenster, hinter dem der Empfänger angebracht ist. Im Empfänger lenkt ein fokussierender Spiegel das Strahlenbündel durch Interferenzfilter, so daß die thermische Hintergrundstrahlung stark unterdrückt wird. Dichroitische Strahlteiler spalten das Strahlenbündel in die drei ursprünglichen Einzelstrahlen auf. Diese treffen anschließend auf separate Photodetektoren, deren Signale verstärkt und digitalisiert werden, um anschließend mittels der hier vorgestellten Software gespeichert beziehungsweise ausgewertet zu werden.

### IV. Meßbeispiele

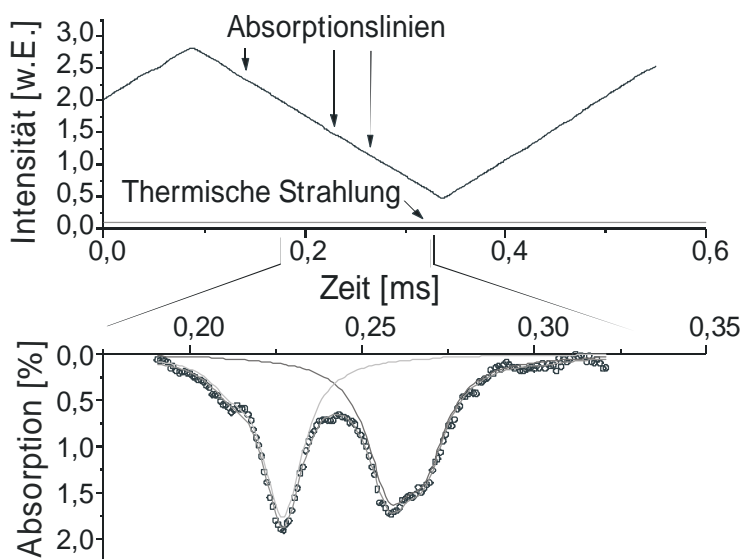
Neben mechanischen und elektronischen Einflüssen wird das Absorptionssignal bei In-situ-Messungen vor allem durch optische Effekte stark gestört. Heiße Ruß- oder Staubpartikel in den Verbrennungsgasen emittieren nicht nur selbst Licht in einem breiten Spektralbereich, sie können auch das einfallende Laserlicht streuen oder absorbieren, was sich auf die transmittierte Strahlungsleistung auswirkt. Weiterhin bewirken thermisch bedingte Dichtefluktuationen in den Verbrennungsgasen eine Brechung des Laserlichts, so daß dieses die Detektoren teilweise

nicht mehr erreichen kann. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, weisen diese Störungen in einem ungünstigen Fall zeitliche Variationen mit Frequenzen bis zu einigen hundert Hertz auf.

Durch die schnelle Durchstimbarkeit der Diodenlaser mit mehreren Kilohertz sind diese Störungen aber während eines einzelnen Meßzyklus weitgehend konstant und können durch eine geschickte Auswertung effizient unterdrückt werden.



**Abbildung 3:** Die Transmission wird durch Fluktuationen der Streuung, der Brechung und der breitbandigen Absorption durch Partikel beeinflusst. Besonders stark sind diese Störungen in Kohlekraftwerken, dort geht die transmittierte Laserleistung im Mittel auf  $10^{-4}$  der Ausgangsintensität zurück. Die thermische Strahlung heißer Partikel macht sich trotz entsprechender Filter als Offset im Signal bemerkbar. (vgl.[3]) Die schnelle Intensitätsmodulation auf diesem Signal resultiert aus der Amplitudenmodulation des Diodenlasers.



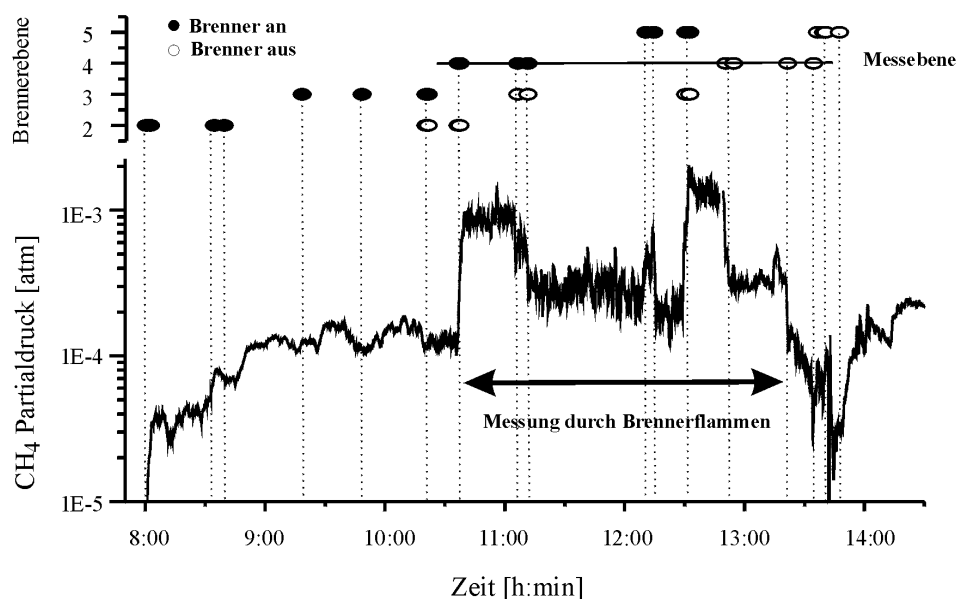
**Abbildung 4:** Oben: Zeitlich hoch aufgelöster Ausschnitt des Signalverlaufs aus Abbildung 3. Die Dreiecksform im Einzelmeßzyklus resultiert aus der mit dem Abstimmen von Diodenlasern einhergehenden Amplitudenmodulation. Die Absorptionslinien sind darauf kaum zu erkennen.

Unten: Nach Bearbeitung mit der Software: Das Signal ist von Intensitätsmodulation und Hintergrundemission befreit. Die durchgezogenen Linien sind die Anpassung an insgesamt vier  $H_2O$ -Absorptionslinien. Aus dem Verhältnis der Linienflächen wurde die Temperatur bestimmt.

Mithilfe der Software wird aus dem zeitlichen Verlauf der transmittierten Laserstrahlung für jeden Laser die Fläche der Absorptionslinie(n) bestimmt. Diese ist ein Maß für die optische Dichte der entsprechenden Absorber und damit bei Kenntnis der Absorptionsstrecke für die Konzentration bzw. den Partialdruck.

Die Linienfläche pro Absorber ist unabhängig vom Druck, jedoch nicht von der Temperatur. Da diese Temperaturabhängigkeit für verschiedene Absorptionslinien einer Gasspezies unterschiedlich ist, ist es möglich, die Temperatur aus dem Linienflächenverhältnis zweier Absorptionslinien zu bestimmen und bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Abbildung 5 zeigt als Beispiel die ermittelte Methankonzentration beim Kaltstart eines  $1\text{ GW}_{th}$  Gas-Kraftwerks (vgl. [1][2]).



**Abbildung 5:** In-situ-Messung des Methan-Partialdrucks im Brennraum eines 1 GW<sub>th</sub> Gaskraftwerk während eines Kaltstarts. Die Gas-Brenner, welche sich auf sich auf 5 Ebenen befinden, werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten gezündet (oben), was sich im Methangehalt widerspiegelt (unten). Hier konnte eine Auflösung von  $10^{-4}$  in der optischen Dichte erzielt werden. (vgl.[3])

## V. Datenverarbeitung

### Datenerfassung

Die Schnittstelle zwischen dem Diodenlaserspektrometer und dem Computer stellt eine Datenerfassungskarte dar, die von LabVIEW aus angesprochen wird. Für Anwendungen in Feuerungsprozessen ist typischerweise eine Modulationsfrequenz des Lasers von 1 kHz sinnvoll. Die Erfahrung zeigt, daß etwa 500 Datenpunkte auf einer Modulationsflanke erforderlich sind, um die Stärken auch mehrerer Absorptionslinien gut messen zu können. Es werden daher Datenerfassungskarten verwendet, die mit Abstraten von mindestens 1 Msample/s arbeiten können. Die Hersteller unserer Karten liefern LabVIEW-Treiber mit, die von uns in leicht bedienbare Module eingebunden wurden, um Karteneinstellungen vorzunehmen und Daten auf mehreren Kanälen gleichzeitig aufzunehmen. Ein einfaches Datenerfassungsprogramm dient dazu, die gemessenen Spektren nach einer schnellen Vorabwertung zu mitteln und zu speichern. Die Bewertung soll anhand der Modulation des Signals Totalausfälle der Transmission erkennen und nur solche Spektren zur Mittelung weitergeben, die einen ausreichenden Informationsgehalt aufweisen. Dadurch wird der Rauschanteil des Signals minimiert.

### Datenspeicherung

Ein wichtiger Punkt ist die Speicherung der so gewonnenen Rohdaten. Die meisten unserer Anwendungen befinden sich im Entwicklungsstadium und nicht alle Aspekte, die bei der Auswertung der Spektren relevant werden können, werden von Anfang an berücksichtigt. Weil eine Messung an einer industriellen Anlage einen vergleichsweise großen Aufwand darstellt, muß das Verhalten des Spektrometers später möglichst authentisch reproduziert werden können. Dazu werden die notwendigen Informationen, wie die genaue Uhrzeit und Einstellungen der Datenerfassung, in einem „Cluster“ verknüpft und zusammen mit den Rohdaten der einzelnen Kanäle in einer sequentiellen Datei abgespeichert. Bei der späteren Auswertung kann das Datenerfassungsmodul ganz einfach gegen den „Datenrekorder“

ausgetauscht werden, der sich wie eine Datenerfassungskarte verhält und bei jedem erneuten Aufruf für jeden Kanal ein weiteres Spektrum reproduziert. Diese Vorgehensweise ist auch dann sinnvoll, wenn relevante Prozeßparameter nicht sofort zugänglich sind, weil kein Anschluß an das Meßnetzwerk vorhanden ist. So beeinflußt beispielsweise der Anlagendruck die spektrale Breite der Absorptionslinien. Mithilfe der vom Prozeßrechner gespeicherten Druckdaten kann später die Auswertung der Spektren verlässlicher gestaltet werden, weil bei den erforderlichen Anpassungsrechnungen ein sonst freier Parameter eliminiert werden kann.

### *Datenauswertung*

Der Kern der Software besteht aus einer Regressionsrechnung, um geeignete Modellfunktionen an die gemessenen Spektrallinien anzupassen. Von LabVIEW werden dazu verschiedene, sogenannte „Least-Squares“-Methoden zur Verfügung gestellt, unter anderem der nicht-lineare Levenberg-Marquardt-Algorithmus und weitere lineare Verfahren, die auf Matrizenrechnungen wie z.B. der Singulärwertzerlegung basieren. Wir haben mithilfe von LabVIEW eine Benutzeroberfläche geschaffen, die es erlaubt, den Anpassungsprozeß zu verfolgen und notwendige Einstellungen vorzunehmen. Hierzu zählen in erster Linie die Art der Modellfunktion und Startparameter für die Anpassungsrechnung. Mit der Maus können verschiedene Spektralliniertypen ausgewählt und diese Modelllinien einzeln verschoben und in ihrer Breite variiert werden. Aus der Rechnung ergeben sich Maße für die einzelnen Linienstärken, die anhand von bekannten spektroskopischen und geometrischen Daten in die gewünschten Größen Konzentration und Temperatur umgerechnet werden können.

Bevor allerdings die eigentliche Anpassungsrechnung durchgeführt werden kann, müssen noch Korrekturen an den Rohdaten vorgenommen werden. Das richtige Maß für die Stärke einer Absorptionslinie ergibt sich aus dem Absorptionskoeffizienten, d.h. erst nach Normierung der detektierten Lichtleistung auf die ohne Absorption detektierbare Laserleistung. Wie bereits dargelegt wurde, beeinflussen aber schwankende Transmissionseigenschaften der In-situ-Absorptionsstrecke die Stärke des detektierten Signals beträchtlich. Zusätzlich verschiebt sich durch thermisches Leuchten aus dem Verbrennungsprozeß die Lage des detektierten Signals. Die Stärke einer Absorptionslinie läßt sich aber nur dann korrekt bestimmen, wenn beide Einflüsse bekannt sind. Diese können allerdings durch Auswertung der Amplitudenmodulation korrigiert werden. Dies geschieht entweder durch Vergleich einer kompletten Modulationsperiode mit einer Eichmessung, oder durch eine Korrelationsanalyse über einen längeren Zeitraum. Dem letzteren Verfahren liegt zugrunde, daß die Transmissionsstärke auf wesentlich kürzeren Zeitskalen variiert als das thermische Leuchten.

Wie sich gezeigt hat, ist es nicht immer sinnvoll, das allgemeinste aller Regressionsverfahren, den Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit allen freien Parametern zu verwenden, da das zu sehr stark rauschenden Ergebnissen führt. So ist die Linienbreite nur schlecht bestimmbar und weist eine starke Korrelation zur Linienstärke auf. Allerdings ändern sich die „nicht-linearen“ Parameter Linienbreite und Linienposition tatsächlich nur langsam und wenig, weshalb ein lineares Verfahren vorzuziehen ist. Das ist aber nur möglich, wenn die spektrale Lage und die spektrale Breite der Absorptionslinien vorgegeben werden. Deshalb sind verschiedene Methoden erdacht worden, um diese Parameter auf andere Weise zu bestimmen. So kann man zum Beispiel durch Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung an einen schmalen Ausschnitt aus dem Spektrum die Lage des Maximums einer Absorptionslinie verfolgen und nur langsame Änderungen zulassen. Die Linienbreite kann zum Teil aus gesondert ermittelten Prozeßparametern bestimmt werden, wie bereits beschrieben wurde.

In Abbildung 6 ist das Ablaufdiagramm des Meßprogramms dargestellt. Die einzelnen Module entsprechen den wesentlichen Schritten der Auswertung. Durch den modularen Aufbau ist es leicht möglich, einzelne Teile auszutauschen und das Evaluationsschema anzupassen.

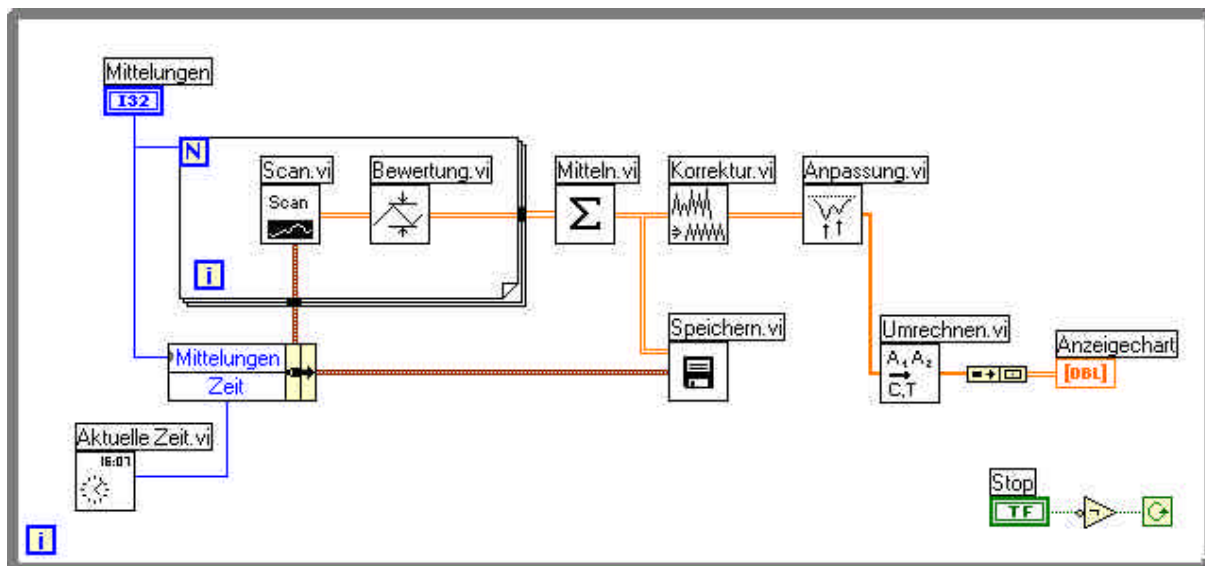


Abbildung 6: Ablaufdiagramm des Meßprogramms.

## VI. Literaturverweise

- [1] H. Pitz, T. Fernholz, C. Giesemann, V. Ebert, "Simultaner In-situ-Nachweis von CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O und der Temperatur mit NIR-Diodenlasern zur Überwachung von Zündvorgängen in Gaskraftwerken", VDI-Berichte Nr. 1551 (2000) "Optische Analysetechnik in Industrie und Umwelt" S. 61-66.
- [2] H. Pitz, T. Fernholz, C. Giesemann, V. Ebert, "Diode-Laser-Based In-situ-CH<sub>4</sub>-Detection for the Surveillance of Ignition Processes in Gas-fired Power-Plants" in *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC 2000), S. 111-113.
- [3] T. Fernholz, H. Pitz, V. Ebert, "In-situ monitoring of water vapor and gas temperature in a coal fired power-plant using Near-Infrared Diode Lasers", in *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC 2000), S. 77-79.
- [4] V. Ebert, J. Wolfrum, "Absorption spectroscopy" in "Optical Measurements- Techniques and Applications", 2<sup>nd</sup> edition, ed. F.Mayinger, Springer, Heidelberg, München (2000), 41 Seiten.