

# Photoakustisches Gasmesssystem zur Bestimmung des Schwefeldioxidgehaltes in Schiffsabgasen

Mahmoud El-Safoury<sup>1</sup>, Miguel Dufner<sup>1</sup>, Christian Weber<sup>1</sup>, Katrin Schmitt<sup>1,2</sup>, Hans-Fridtjof Pernau<sup>1</sup>, Bert Willing<sup>3</sup> und Jürgen Wöllenstein<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Heidenhofstr. 8, 79110 Freiburg, Deutschland

<sup>2</sup> Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Lehrstuhl für Gassensoren, Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg, Deutschland

<sup>3</sup>RÜEGER SA, Ch. de Mongevon 9, 1023 Crissier, Schweiz

## Zusammenfassung

Ab dem Jahr 2020 gelten weltweit auf den Ozeanen strengere Grenzwerte für die Emission von SO<sub>2</sub> in Schiffsabgasen. Diese können entweder über schwefelarmen Treibstoff oder durch den Einbau von Filteranlagen erreicht werden, wobei in letzteren der SO<sub>2</sub>-Ausstoß permanent gemessen werden muss. Wir präsentieren erste Feldtest-Messungen eines photoakustischen SO<sub>2</sub>-Messsystems, das seit August 2018 auf einem Schiff auf der Ostsee unterwegs ist.

**Keywords:** SO<sub>2</sub>-Sensorik, Gassensorik, photoakustischer Sensor, maritime Sensorsysteme

## Motivation

Der Transport von Waren per Schiff ist nur auf die CO<sub>2</sub> Bilanz bezogen sehr umweltfreundlich. Schaut man aber auf andere Emissionen wie NO<sub>x</sub>, Feinstaub oder SO<sub>2</sub> ist der Schiffsverkehr für einen Löwenanteil der im Transportwesen emittierten Schadstoffe verantwortlich. Bereits 2005 wurden daher strengere Abgasrichtwerte für Schiffe festgelegt die final 2020 in Kraft treten sollen, um weltweit auch auf hoher See den SO<sub>2</sub>-Ausstoß deutlich zu begrenzen. Speziell in einigen Küstenregionen Europas und den USA gelten diese strengeren Regeln bereits jetzt und werden 2020 nochmals verschärft. War 2012 noch bis zu 4,5% (Massenprozent) Schwefel im Kraftstoff erlaubt, werden es 2020 nur noch 0,1% sein. Schiffseigner müssen also bis 2020 auf deutlich teureren schwefelarmen Kraftstoff umstellen oder sie installieren eine Abgasreinigungsanlage, die das Schwefeldioxid aus dem Abgas wäscht. Der SO<sub>2</sub>-Gehalt im gefilterten Abgas, das aus diesen Scrubbern genannten Gaswäschern emittiert wird, muss aber permanent gemessen werden [1]. Benötigt wird also eine robuste, günstige und dennoch genaue Messmethode, um diese Aufgaben zu erfüllen.

Die hier vorgestellten Arbeiten entstanden im Eurostars Projekt MASUM, das Ende März 2019 abgeschlossen wurde.

## Resonante Photoakustik

Der photoakustische Effekt wurde bereits 1880 von Alexander Graham Bell beschrieben [2]

und kann dazu verwendet werden, um ein robustes und kostengünstiges Messsystem für die Messung von SO<sub>2</sub> zu realisieren. Genutzt wird dabei, dass Festkörper, Gase und Flüssigkeiten bei charakteristischen Wellenlängen Licht besonders stark absorbieren. Durch die Absorption von Photonen mit diesen charakteristischen Wellenlängen wird der Stoff intern angeregt, relaxiert dieser aus dem angeregten Zustand über Rotations- und Vibrationsübergänge erwärmt sich dabei der Stoff und dann seine Umgebung. Bei einem in einem festen Volumen eingeschlossenen Gas kann dies als Druckerhöhung registriert werden. Regt man das Gas mit einer modulierten Lichtquelle der Frequenz  $f$  an, kann das periodisch entstehende Drucksignal als Schallwelle derselben Frequenz über ein Mikrophon nachgewiesen werden. Die Amplitude des gemessenen Schallsignals ist dabei proportional zur Konzentration des Zielgases im Volumen [3]. Wie in einem Musikinstrument kann das akustische Signal durch ein gezieltes Design des Messvolumens (Messzelle) verstärkt werden. Stimmt die Anregungsfrequenz  $f$  mit der akustischen Resonanzfrequenz der Messzelle überein, ist eine Verstärkung des akustischen Signals um mehrere Größenordnungen möglich [4–6]. Der prinzipielle Aufbau einer solchen resonanten photoakustischen Messzelle ist in Abbildung 1 dargestellt.

Durch den Einsatz von Finite-Elemente Simulationswerkzeugen kann die Messzelle für den jeweiligen Einsatzzweck optimiert werden

[6]. Leistungsstarke Silizium-Mikrophone, wie sie in Mobiltelefonen zum Einsatz kommen, und LED's als Lichtquellen ermöglichen den Bau von photoakustischen Messsystemen für Gase, für die bisher teure laserbasierten Messsysteme zum Einsatz kamen [7,8].

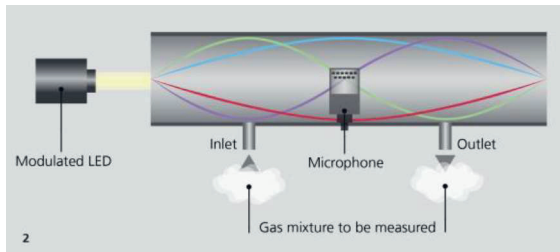


Abb. 1: Prinzip einer resonanten photoakustischen Messzelle. Die Modulationsfrequenz der LED als Lichtquelle stimmt mit der akustischen Resonanzfrequenz der Messzelle überein, dadurch bilden sich stehende akustische Wellen im Resonator, welche zu einer Verstärkung des akustischen Signals um mehrere Größenordnungen führen können.

## Das Messsystem

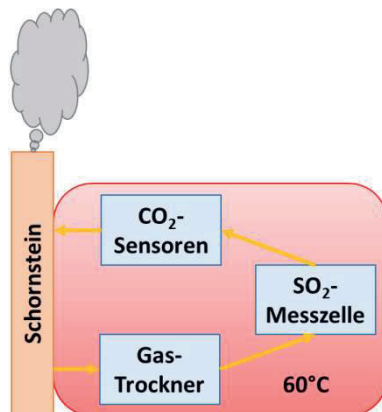


Abb. 2: Schematischer Aufbau des MASUM-Messsystems auf dem Testschiff. Das Abgas wird aus dem Schornstein entnommen und durch einen Gastrockner geleitet, dabei kühlt es auf 60°C ab. Es durchläuft dann die SO<sub>2</sub>-Messzelle und zwei CO<sub>2</sub>-Sensoren bevor es wieder in den Schornstein zurückgeleitet wird.

In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau des MASUM-Messsystems dargestellt, Abbildung 3 zeigt den realen Aufbau. Nach der Entnahme aus dem Schornstein durchläuft das

Gas einen Gastrockner (MircoGass von Perma Pure), bevor es erst durch die SO<sub>2</sub>-Messzelle und dann durch zwei CO<sub>2</sub>-Sensoren [9] geleitet wird. Das gemessene Gas wird dann wieder in den Schornstein zurückgeleitet. Die Temperatur des Gases wird innerhalb des gesamten Messprozesses auf 60°C gehalten. Das gesamte Messsystem befindet sich im Schornsteinturm des Testschiffes. Dies ist ein halboffenes Treppenhaus neben dem Schornstein (siehe Abbildung 6) und bietet nur bedingt Schutz vor Wind und Wetter. Die Temperaturen am Aufstellort schwanken von -30°C bis 50°C, bei laufendem Motor herrschen starke Vibrationen und eine Umgebungslautstärke von bis zu 80 dBA. Zum Schutz des Gesamtaufbaus wurden alle Einzelkomponenten in einen Schaltschrank verbaut, der die Komponenten vor Regen und Vogelkot schützt. Der installierte Schaltschrank ist in Abbildung 3 zu sehen.

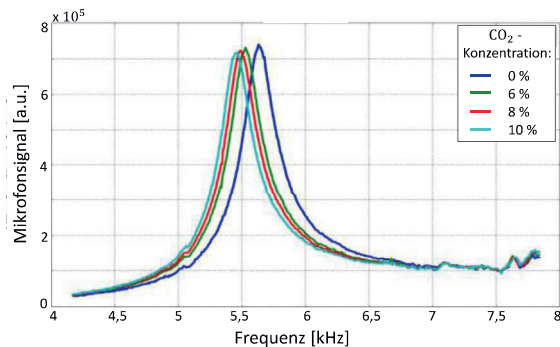


Abb. 3: MASUM-Messsystem im Schaltschrank auf dem Testschiff. Oben links im Schaltschrank befindet sich der Gastrockner von Perma Pure, daneben die Steuerung des beheizten Gasentnahmeschlauches sowie die 24V Versorgung der Elektronik, darunter sieht man B2 und B3 die CO<sub>2</sub>-Sensoren; unten links befindet sich das SO<sub>2</sub>-Messsystem und die Auswerteelektronik mit einem Display zur direkten Überprüfung des Messsignals.

Oben links im Schaltschrank befindet sich der Gastrockner daneben die Steuerung des beheizten Gasentnahmeschlauches sowie die 24V Versorgung der Elektronik, darunter sieht

man B2 und B3 die CO<sub>2</sub>-Sensoren; unten links befindet sich das SO<sub>2</sub>-Messsystem und die Auswertelektronik mit einem Display zur direkten Überprüfung des Messsignals.

Die ermittelten Daten werden mittels RS458 Schnittstelle gemäß dem NMEA 183 Protokoll an einen zentralen Rechner übertragen, der die Speicherung der Daten des MASUM-Systems sowie eines installierten Referenzsystems IMR 7500 und der Antriebszustandsdaten des Schiffes übernimmt.



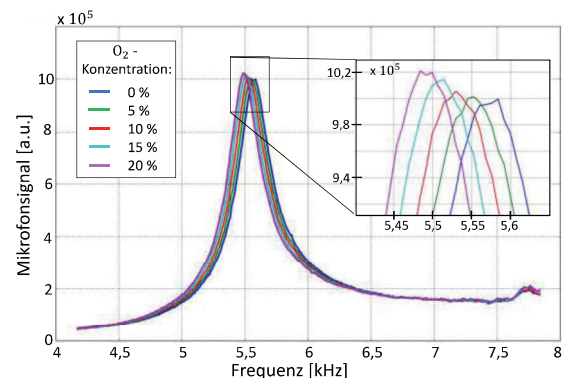
**Abb. 4:** Mikrofonsignal in der Messzelle über die Modulationsfrequenz der Lichtquelle. Mit steigender CO<sub>2</sub>-Konzentration sinkt das Messsignal ebenso wie die Resonanzfrequenz der Messzelle.

Die verwendeten Komponenten wurden vor dem Einbau im Schiff ausführlich im Labor getestet [7], trotzdem ist ein aufwendiger Feldtest notwendig ist.

Das Abgas eines Schiffes lässt sich nur rudimentär im Labor aus den Hauptkomponenten Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Spurengasen wie Schwefeldioxid nachstellen. Bereits im Laborversuch mit ternären Mischungen auf Basis von Stickstoff hatte sich gezeigt, dass Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalt eine Auswirkung auf das Messsignal hatten. Mit steigender Kohlendioxidkonzentration nimmt bei konstantem Schwefeldioxidgehalt die Amplitude des Messsignals sowie dessen Resonanzfrequenz ab (siehe Abbildung 4). In Abbildung 5 sieht man den Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf das Messsignal, hier steigt die Amplitude leicht an, die Resonanzfrequenz sinkt dagegen.

Tests in der realen deutlich komplexeren Mischung des Abgases sind daher zwingend notwendig. Die bereits genannten rauen Umgebungsbedingungen am Aufstellort des Systems lassen sich genauso wenig im Labor simulieren. Ein weiterer zu klärender Punkt war der tatsächliche notwendige Messbereich für

Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes. Der Motor eines Autos wird so betrieben, dass der gesamte Sauerstoff in Kohlendioxid umgewandelt wird, der Motor eines Schiffes dagegen wird zur Reduzierung von NO<sub>x</sub> Emissionen mit einem variablen Luftüberschuss betrieben, dieser reduziert die Effizienz der Verbrennung und führt zu einem nicht vorhersehbaren Sauerstoff- und Kohlendioxidgehalt im Abgas. Parallel zum hier entwickelten Messsystem wurde auf dem Schiff ein Referenzsystem von IMR (IMR 7500) installiert. Das IMR 7500 misst den O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO und NO<sub>x</sub>-Gehalt des Abgases. Die Daten beider Systeme werden zentral von einem Rechner gespeichert, von diesem wird außerdem der Zustand des Motors (Leistung, Drehzahl, Verbrauch, usw.) und die Position und Geschwindigkeit des Schiffes mitaufgezeichnet.



**Abb. 5:** Mikrofonsignal in der Messzelle über die Modulationsfrequenz der Lichtquelle. Mit steigende Sauerstoffkonzentration steigt das Messsignal bei sinkender Resonanzfrequenz der Messzelle.

### Feldtest

Der Feldtest des MASUM-Messsystem fand auf dem Containerschiff MS Priamos statt. Dieses Containerschiff fährt überwiegend im Verkehr auf der Nord- und Ostsee und verbrennt daher standardmäßig schwefelarmen Kraftstoff, was zu Abgaskennzahlen wie bei einem vergleichbaren Schiff mit Abgasreinigungsanlage führt. Dieses Schiff, aus dem Jahr 2011, ist mit einer Gross Tonnage von 11550, einer Länge von 158 m und einer Breite von 23,5 m eher klein, aber genau die Kategorie von Schiff, die zukünftig von den strengeren Abgasnormen betroffen sein wird. Ein Bild der MS Priamos mit dem markierten Einbauort des Messsystems ist in Abbildung 6 zu sehen.



Die Installation des Messsystems erfolgte in mehreren Etappen zwischen Juli und August 2018, da diese im laufenden Betrieb des Schiffes durchgeführt werden musste. Seit August 2018 wurden dann kontinuierlich Daten aufgezeichnet die ausgewertet werden konnten.

Abbildung 7 und 9 zeigen typische Tage im Fahrbetrieb des Schiffes. Die Graphen sind zweigeteilt, im oberen Bereich sind die Daten den MASUM-System dargestellt, der untere Bereich zeigt die Messdaten des IMR-Systems und die Fahrdaten des Schiffes. Aufgetragen sind diese Daten über der Sweep- bzw. Messungs-Nummer, mit den derzeitigen Einstellungen misst das System etwa 120mal pro Tag.

In Abbildung 7 sind in die direkt auf dem System ausgewerteten Daten rot dargestellt, dazu wurden online aus den Messkurven, wie sie in Abbildung 4 und 5 zu sehen sind, die Höhe des Resonanzpeaks sowie die Resonanzfrequenz ermittelt. Die schwarze Kurve zeigt die Ergebnisse der nachträglichen Auswertung der Rohdaten, die aus dem System übertragen wurden, wie man sieht sind diese identisch, sodass im Folgenden nur noch die direkt ausgewerteten Daten betrachtet werden.



Abb. 6: Das Feldtestschiff MS Priamos; ca. 5 m unterhalb des Schornsteinendes ist das Messsystem im Schornsteinturm am Hauptschornstein verbaut.

Ist die  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  Konzentration bekannt, kann man aus der Stärke des Mikrofonsignals die  $\text{SO}_2$ -Konzentration ermitteln. Die Abbildungen 8 und 9 zeigen, dass die gemessenen  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Bereich von 0-30 ppm lagen.

In den dargestellten Messkurven aus den Abbildungen 7 und 9 sieht man einen deutlichen Versatz der MASUM-Messsignale gegenüber den Fahrdaten. Diese sind reproduzierbar und kommen aus dem Zusammenspiel von Gesamttinnenvolumen des Messsystems und der Fördermenge der Pumpe, mit der das Abgas aus dem Schornstein entnommen wird. Insbesondere der lange Probenentnahmeschlauch ist hier für diese Verzögerung verantwortlich. In der nächsten Entwicklungsstufe des Systems soll dieser ersatzlos entfallen.

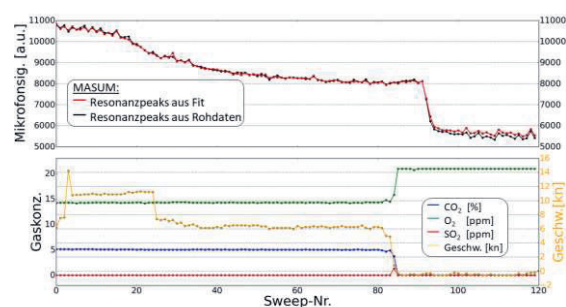


Abb. 7: Messdaten im Fahrbetrieb. Im oberen Graphen sind zwei Auswertungsvarianten der Messdaten des MASUM-Systems dargestellt. Rot die direkt auf dem System erfolgte Fit-Auswertung und schwarz die nachträgliche Auswertung der Rohdaten. Der untere Graph zeigt die vom IMR System aufgezeichneten Messdaten für  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  sowie Fahrdaten des Schiffes. Es besteht ein zeitlicher Versatz des  $\text{SO}_2$ -Messsignals des MASUM-Systems und dem Motorzustand.

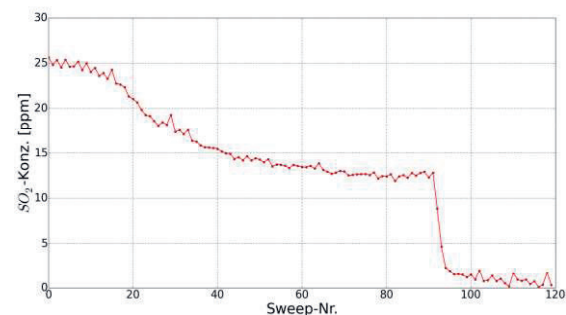


Abb. 8: Auswertung des  $\text{SO}_2$ -Messsignals aus Abbildung 7. Das Schiff hatte kurz vor dem Log-Beginn seine Leistung und Geschwindigkeit verringert, wodurch während der Aufzeichnung der  $\text{SO}_2$ -Gehalt von

25 ppm auf 12 ppm fällt. Nach dem Ausschalten des Motors geht das SO<sub>2</sub>-Signal etwas verzögert auf 0 ppm.

Alle gemessenen SO<sub>2</sub>-Werte im Fahrbetrieb lagen bei unter 30 ppm und damit im Bereich, den man beim Verbrennen von schwefelarmem Marinekraftstoff erwartet. Leider lieferte das Referenzsystem nur selten und dann nicht reproduzierbare SO<sub>2</sub>-Werte, zusammen mit dem Hersteller wird derzeit evaluiert warum dies der Fall war. Die vom Referenzsystem ermittelten Daten für Sauerstoff und Kohlendioxid sowie die verschiedenen Stickoxide waren alle plausibel und reproduzierbar.

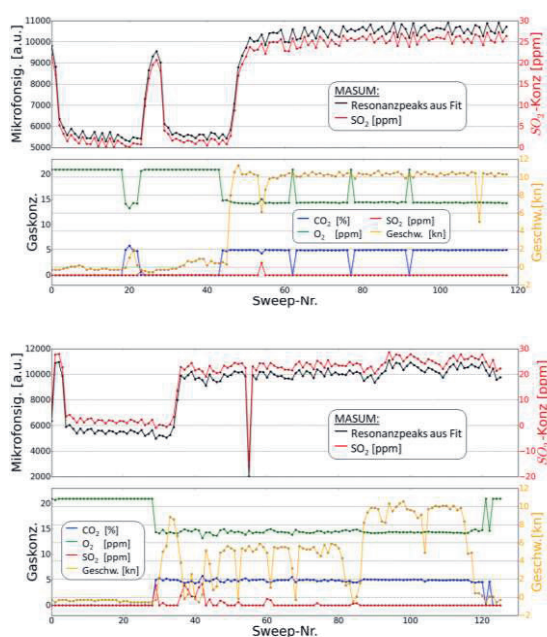


Abb. 9: Weitere Messdaten im Fahrbetrieb. Auch hier besteht ein zeitlicher Versatz des SO<sub>2</sub>-Messsignals des MASUM-Systems und den Fahrdaten, dieser Versatz ist reproduzierbar und lässt sich durch das Gesamtvolumen des Systems und die verwendete Pumpleistung erklären.

## Ausblick

Der Feldtest mit dem bestehenden System soll im Mai 2019 abgeschlossen werden, danach ist geplant basierend auf den gewonnenen Daten und Erkenntnissen einen Nullserienprototypen zu entwickeln und diesen mit dem Projektpartner Rüeger SA spätestens 2020 auf den Markt zu bringen.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert durch die Europäische Union und das deutsche Bundesministerium für Bildung und Forschung mit der Förderzeichen E! 9727-MASUM.

Wir danken Nadine und Kay Paschen sowie Christian Jessen von TXMarine für die Unterstützung bei der Durchführung des Feldtests.

## Literaturnachweis

- [1] I.M. Organisation, 2009 GUIDELINES FOR EXHAUST GAS CLEANING SYSTEMS MEPC 59/24/Add.1, New York, 2009.
- [2] A.G. Bell, J.G. Dingle, A. G. Bell's Photophon, Polytechnisches Journal 238 (1880) 409–413.
- [3] F.J.M. Harren, J. Mandon, S.M. Cristescu, Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd, 2006; doi: 10.1002/9780470027318.a0718.pub2.
- [4] Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection, Review of Scientific Instruments 67 (1996) 2914–2923; doi: 10.1063/1.1147072.
- [5] P. Hess, Resonant photoacoustic spectroscopy, in: Physical and Inorganic Chemistry, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1983, pp. 1–32; doi: 10.1007/3-540-12065-3\_1.
- [6] B. Parvitte, C. Risser, R. Vallon, V. Zéninari, Quantitative simulation of photoacoustic signals using finite element modelling software, Applied Physics B 111 (2013) 383–389; doi: 10.1007/s00340-013-5344-2.
- [7] M. El-Safoury, M. Dufner, C. Weber, K. Schmitt, H.-F. Pernau, B. Willing, J. Wöllenstein, Resonant Photoacoustic Gas Monitoring of Combustion Emissions, Proceedings 2 (2018) 962; doi: 10.3390/proceedings2130962.
- [8] J. Kapp, C. Weber, K. Schmitt, H.-F. Pernau, J. Wöllenstein, Resonant Photoacoustic Spectroscopy of NO<sub>2</sub> with a UV-LED Based Sensor, Sensors 19 (2019) 724; doi: 10.3390/s19030724.
- [9] J. Huber, J. Wöllenstein, S. Kolb, A. Dehé, F. Jost (Eds.), E6.3 - Miniaturized Photoacoustic CO<sub>2</sub> Sensors for Consumer Applications. AMA Service GmbH, P.O. Box 2352, 31506 Wunstorf, Germany, 2015; doi: 10.5162/SENSOR2015/E6.3.