

Een laser Stark spectrometer voor het meten van ammoniak in rookgassen.

R.A. Rooth
KEMA Nederland B.V

Inleiding

Dit artikel beschrijft de ontwikkeling en de werking van een op een CO₂laser gebaseerde Stark spectrometer voor het meten van de ammoniakslip door DeNO_x reactoren van kolengestookte elektriciteitscentrales. In een dergelijke reactor wordt NO_x verwijderd uit het rookgas door middel van een katalytische reactie tussen NO_x en NH₃ onder vorming van stikstof en waterdamp. Een goed afgestelde reactor verwijdert ongeveer 80 % van de stikstofoxiden. De reactie vindt plaats bij een temperatuur van 300 à 450 °C. Als er ammoniak door de reactor komt kan dit leiden tot problemen als verstopping en corrosie doordat de ammoniak in leidingen met een lagere temperatuur reageert met zwaveloxiden onder vorming van ammoniumzouten. Directe meting van deze ammoniakslip is dus gewenst. Ammoniakmetingen vinden op dit moment overwegend nog plaats op chemische wijze via monsternamen en laboratoriumanalyse. Continue bewaking is op die manier niet mogelijk. De hier beschreven spectrometer heeft meer dan 1000 uur gewerkt op centrales, in een vliegverwerkende fabriek en in een chemische fabriek. Het instrument is mobiel en kan ammoniak detecteren met een bereik van 0,5-1000 ppmv. Het is zeer selectief, er is geen interferentie door kooldioxide en waterdamp in het rookgas, noch door zwaveldioxide, stikstofoxiden of koolmonoxide.

Voor praktische toepassing in een kolencentrale moet de ammoniak gemeten wor-

den in rookgas met een temperatuur van ongeveer 300 °C en met een hoog stofgehalte (> 10 g/m³). Als de temperatuur van het gas onder de 250 °C zakt gaan zich ammoniumzouten vormen. Het meetinstrument moet dus kunnen werken met gas van ongeveer 300 °C. Andere meetinstrumenten die in de literatuur^{1,2,3} zijn beschreven hebben deze mogelijkheid niet. Monsternamen vindt plaats via keramische filters in de rookgasleiding. De kleine hoeveelheid stof die hier toch doorheen komt is geen probleem. Transmissiemetingen in-situ lijken aantrekkelijk in verband met de monsternamen problematiek (alle leidingen tot en met het meetinstrument moeten een temperatuur van 250 °C of hoger hebben), maar stuiten in kolengestookte centrales op ernstige problemen.

Ammoniak is berucht om zijn adhesie-eigenschappen hetgeen een zorgvuldige keuze van de wandmaterialen van leidingen en meetsysteem noodzakelijk maakt. Voor buitenlucht toepassingen met NH₃ concentraties in het ppb bereik wordt gebruik gemaakt van fluorpolymeren^{4,5}. In het ppm bereik is de adhesie minder belangrijk, mits er voor voldoende hoge stroomsnelheden wordt gezorgd. Bij temperaturen van 300 °C en debieten van 5 l/minuut of meer zijn kwarts en glasgecoat roestvrij staal geschikte materialen.

De gevoeligheid van het instrument is direct gekoppeld aan de vorm van de spec-

traallijnen van ammoniak en daarom afhankelijc van druk en temperatuur. Voor het Stark effect is het elektrisch veld van belang. Tijdens de metingen worden deze parameters constant gehouden, maar het is van belang de afhankelijkheden te kennen. In dit artikel zal de theoretische achtergrond worden gegeven. Er worden metingen gepresenteerd betreffende deze afhankelijkheden en er wordt een praktijkmeting getoond.

Fysische achtergrond

Voor een verstandig gekozen ammoniak absorptielijn zijn kooldioxide en waterdamp de enige twee andere componenten uit het rookgas die de straling van de CO₂ laser absorberen. Deze komen in het rookgas in grote hoeveelheden voor (ongeveer 10%). Bij aanbrengen van een elektrisch veld over het te meten gas verandert de absorptiecoëfficiënt voor deze moleculen niet, maar voor ammoniak dankzij het Stark effect wel.

Ueda en Iwahori⁶ hebben de energieniveaus van de v₂ band van ammoniak bepaald inclusief de Stark verschuiving van de spectraallijnen onder invloed van een elektrisch veld. De belangrijkste bijdrage aan dit Stark effect is de frequentie verschuiving van de grondtoestand. In een lineaire benadering wordt deze gegeven door^{7,8}:

$$\Delta\nu(E) = \pm \frac{1}{2} \nu_{inv} [(1 + x^2)^{1/2} - 1], \quad (1)$$

met
$$x = \frac{2\mu EKM}{h\nu_{inv}J(J+1)}.$$

De inversiefrequentie ν^{inv} is 23,8 GHz of 0,8 cm⁻¹. Het dipoolmoment μ is 1,47 Debye (4,9 * 10⁻³⁰ cm.) In vergelijking 1 is het plusteken van toepassing ingeval sprake is van een sa overgang, het minteken ingeval van een as overgang. Als E wordt gegeven in Volt/meter dan levert dit voor de Stark verschuiving:

$$\Delta\nu(E) = \pm 11.893$$

$$\times \left[\left[1 + \left(6.22 \times 10^{-7} E \frac{KM}{J(J+1)} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{GHz}). \quad (1a)$$

In de limiet voor kleine elektrische velden is de verschuiving evenredig met M². De spectraallijnen met een hoog quantumgetal M hebben dus verreweg de grootste Stark verschuiving. Om de absorptiecoëfficiënt van het gas bij de lasergolflengte te bepalen moeten we een aanname doen voor de lijnvorm. Deze is in ons geval de Lorentz vorm omdat alle experimenten zullen plaatsvinden bij drukken boven 20 kPa. De Stark verschuiving voor elke component met quantumgetal M wordt gegeven door vergelijking 1. De absorptiecoëfficiënt bij de lasergolflengte ν_1 is dan

$$\alpha(\nu_1, E) = \sum_{M=0}^J \frac{S_M}{\pi} \frac{\gamma_L}{\gamma_L^2 + [\nu_1 - \nu_0 - \Delta\nu_M(E)]^2}. \quad (2)$$

met S_M de lijnsterkte van een component van de spectraallijn. Bij de signaaldetectie wordt gebruik gemaakt van sinusvormige modulatie van het elektrische veld, $E = E_0 \sin(\omega t)$. In de benadering voor kleine velden, met $\nu_2 = \nu_{inv}/4$ en $x_0 = 6,22 * 10^{-7} * E_0 KM/(J(J+1))$ wordt vergelijking 2

$$\alpha(\nu_1, t) = \sum_{M=0}^J \frac{S_M}{\pi} \frac{\gamma_L}{\gamma_L^2 + (\nu_1 - \nu_0 - \nu_2 x_0^2 \sin^2 \omega t)^2}. \quad (3)$$

De componenten α_M uit vergelijking 3 worden ontwikkeld in harmonischen van de opgelegde frequentie.

$$\alpha_M(v_1, t) = \alpha_0 + \alpha_2 \cos 2\omega t + \alpha_4 \cos 4\omega t, \quad (4)$$

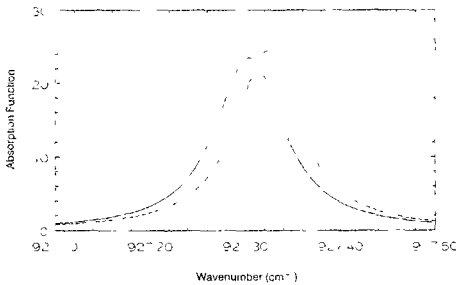
waarin de gemeten coëfficiënt α_2 wordt gegeven door:

$$\alpha_2 = \frac{S_M}{\pi\gamma_L} \left\{ -\frac{[(v_1 - v_0)v_2 x_0^2]}{\gamma_L^2} + \frac{v_2^2 x_0^4}{2\gamma_L^2} \right\}. \quad (5)$$

Als voorbeeld zijn de bijdragen van de diverse M componenten aan de asQ(6,6) overgang in de v_2 band van ammoniak gegeven in tabel 1. Figuur 1 geeft de berekende vorm van de asQ(6,6) overgang bij 1 atmosfeer en 573 K.

Table 1 Stark Splitting of asQ(6, 6)

asQ(6, 6, M)	Relative Strength	E Field for $v_1 - v_0 = 0$ (kV mm ⁻¹)	Line Shift for $E = 0.64$ kV mm ⁻¹ (cm ⁻¹)	Contribution to α_2 at $E_0 = 0.64$ kV mm ⁻¹
6	0.40	0.64	0.0227	0.607
5	0.27	0.77	0.0157	0.262
4	0.18	0.97	0.0101	0.097
3	0.10	1.29	0.0057	0.028
2	0.04	1.93	0.0026	0.005
1	0.01	3.86	0.0006	0.001
0	0.00	—	—	—



Figuur 1 asQ(6,6) overgang bij 573 K en 100 kPa (gestreepte curve) en de som van de Stark verschoven componenten bij een elektrisch veld van 710 V/mm (getrokken curve). Voor dit elektrisch veld is het maximum van de som der Stark componenten verschoven over $0,0227 \text{ cm}^{-1}$ zodat het samenvalt met de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn. De verschillende verschuivingen veroorzaken een kleine asymmetrie in het totale profiel. Dit leidt tevens tot een kleine verlaging van het maximum.

In onze situatie is het nu mogelijk de tweede harmonische van de intensiteit van de laserbundel te schrijven als:

$$I_2 = I_0 \exp(-\alpha_0 cl) \times \alpha_2 cl \cos 2\omega t. \quad (6)$$

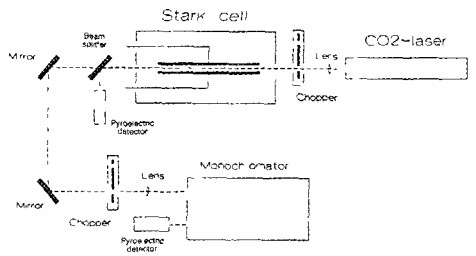
met I_0 de intensiteit van de invallende laserbundel en c de ammoniakconcentratie in de cel. Als de intensiteit van de laserbundel $I = I_0 \exp(-\alpha_0 cl)$ ook gemoduleerd wordt met frequentie 2ω dan is de verhouding gelijk aan $\alpha_2 cl$ en dus evenredig met de ammoniakconcentratie.

In het vervolg zullen we de evenredigheidsconstante $A_2 = \alpha_2 I$ de ammoniakgevoeligheid noemen. Deze drukken we uit in $10^{-6}/\text{ppmv NH}_3$.

De ammoniakgevoeligheid is afhankelijk van de temperatuur en de druk. Een beschrijving van deze afhankelijkheid past echter niet in dit artikel, zie hiervoor ref. 9.

De laser Stark spectrometer

De spectrometer bestaat uit een RF-geëxciteerde, waveguide CO_2 laser, een verwarmde meetcel, een chopper, pyroelektrische detectoren en een monochromator, zie figuur 2. De zg. Stark cel wordt gebruikt bij een temperatuur van 300°C . Een kwarts buis past precies tussen twee



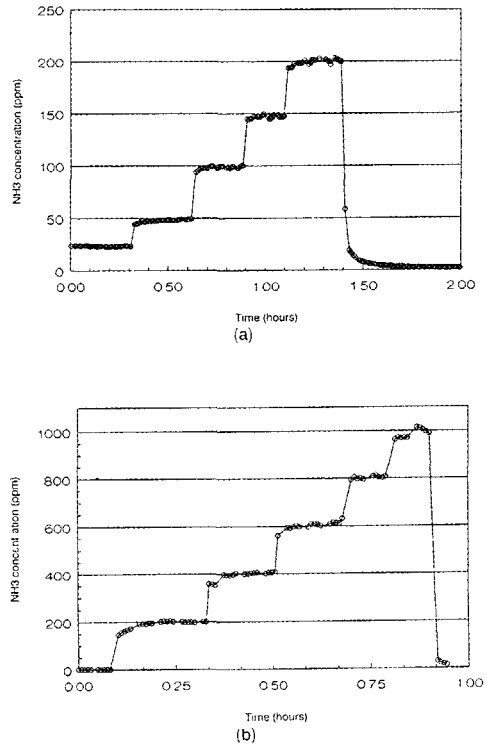
Figuur 2 Schematisch overzicht van de laser Stark spectrometer. De Stark cel heeft een lengte van 50 cm. De elektroden hebben een lengte van 30 cm.

30 cm lange, vlakke elektroden op een afstand van 11 mm van elkaar. Het elektrisch veld dat bij 300 °C nog toelaatbaar is is 0,77 kV/mm. Dit veld wordt opgewekt door een 90 Hz hoogspanningsgenerator. De laser wordt afgestemd door middel van een tralie. Interne stabilisatie houdt de laser op de geselecteerde lijn. De monochromator dient ter controle van de golflengte. Als de laser niet goed meer is afgestemd dan wordt deze automatisch bijgesteld.

Als er zich ammoniak in de meetcel bevindt dan wordt de transmissie gemoduleerd met 180 Hz door het elektrisch veld met de frequentie van 90 Hz. (Dit komt doordat de positieve en negatieve piek van het E-veld dezelfde Stark verschuiving veroorzaken). Deze modulatie wordt gedetecteerd met een pyroelektrische detector door via een deelspiegel ongeveer 5% van de laserbundel op deze detector te richten. Het signaal wordt selectief versterkt met behulp van een lock-in versterker (2f detectie). De gekozen modulatiefrequentie is een optimum wat betreft de laserruis en de gevoeligheid van de detector. Elke 30 seconden worden 10 samples gemiddeld en omgerekend in een ammoniakconcentratie. Na 5 van deze metingen wordt de laserbundel gechopt (100 % modulatie). Deze modulatie wordt gemeten met dezelfde pyroelektrische detector en levert zo een normalisatie signaal. De draaiende chopper wordt door een mechanisme dat met de computer wordt bestuurd in enkele seconden in en uit de laserbundel bewogen.

De verhouding tussen het signaal als gevolg van 1 ppmv ammoniak en de volledig gemoduleerde intensiteit is van de orde van 10^{-5} . In het laboratorium wordt de detectielimiet bepaald door de ruis in het laser vermogen bij 180 Hz. Deze bedraagt ongeveer $4 \cdot 10^{-6}$. De ruis van de detector is een factor 10 minder. In de praktijk spelen trillingen bij industriële installaties ook een rol. Bij 300 °C is de totale ruis bij gebruik van de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn tussen 1 en $1,5 \cdot 10^{-5}$. Dit bepaalt de detectielimiet, die bij gebruik van deze laserlijn op ongeveer 0,4 ppmv ligt. De spectrometer is gebouwd

in een krat met afmetingen 150*55*50 cm. Randapparatuur is in een tweede krat gebouwd. Het instrument wordt gecalibreerd met een gecertificeerd gasmengsel van 1000 ppmv ammoniak in stikstof. Verdunning vindt plaats met een aantal mass flow controllers. De response is linear tussen de detectielimiet en 1000 ppmv ammoniak. Figuur 3 geeft een calibratiecurve voor de $^{12}\text{CO}_2$ 10R8 lijn.



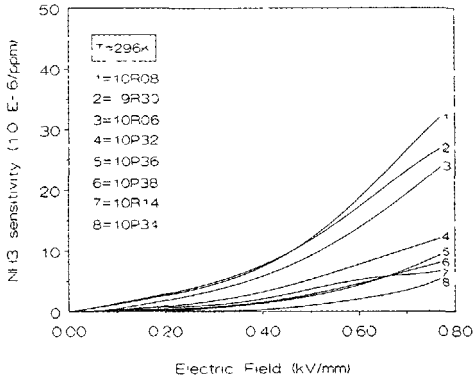
Figuur 3

Calibratie van de spectrometer. De concentratie wordt in stappen verhoogd

- Eerste stap 25 ppmv, daarna 50 ppmv, 100 ppmv etc. dan weer droge stikstof
- Vijf stappen van 200 ppmv ammoniak, dan weer droge stikstof.

Bij concentraties boven de 200 ppmv wordt verzwakking van de bundel merkbaar, normalisatie vindt plaats na vijf metingen. Dit veroorzaakt de kleine stapjes in de respons.

Overzicht van het Stark effect van ammoniak overgangen met de $^{12}\text{CO}_2$ laser
 Voor een groot aantal lijnen uit het $^{12}\text{CO}_2$ laser spectrum is de verandering in absorptie door de ammoniaklijnen als gevolg van de Stark verschuiving bepaald. Deze metingen werden uitgevoerd bij kamertemperatuur en atmosferische druk. Bij veldsterkten tot 0,8 kV/mm werd voor 8 lijnen een ammoniakgevoeligheid van meer dan $5 \cdot 10^{-5}$ /ppmv gevonden, zie figuur 4. Bij

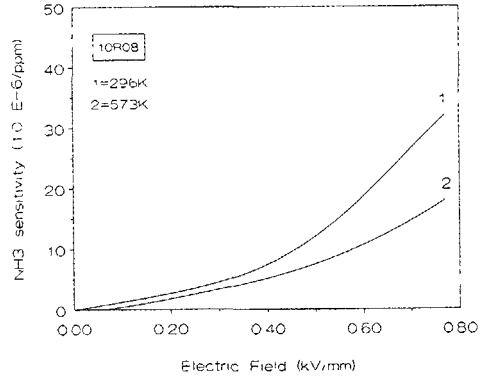


Figuur 4

De lijnen uit het $^{12}\text{CO}_2$ laser spectrum die de hoogste gevoeligheid geven voor het meten van ammoniak met het Stark effect. De gemeten gevoeligheden als functie van de veldsterkte zijn gemeten bij kamertemperatuur en atmosferische druk

kamertemperatuur geeft de 10R8 lijn de hoogste gevoeligheid, de 9R30 en de 10R6 zijn goede alternatieven. Bij 573 K is de ammoniakgevoeligheid aanzienlijk kleiner dan bij 296 K. Dit wordt met name veroorzaakt door de afname van de absorptiecoëfficiënt met de temperatuurstijging. Herverdeling van de rotatiedistributie doet de lijnsterkte dalen. Het kleiner worden van de lijnbreedte, wat een verhoging van de ammoniakgevoeligheid tot gevolg heeft, is meestal niet voldoende om dit te compenseren. De 10R8 is gekozen als lijn bij metingen met een $^{12}\text{CO}_2$ laser. Hoewel de gevoeligheid met een factor twee afneemt als de temperatuur van 296 K naar 573 K

gaat, kan 1 ppmv ammoniak gedetecteerd worden (bij een druk van 100 kPa), zie figuur 5

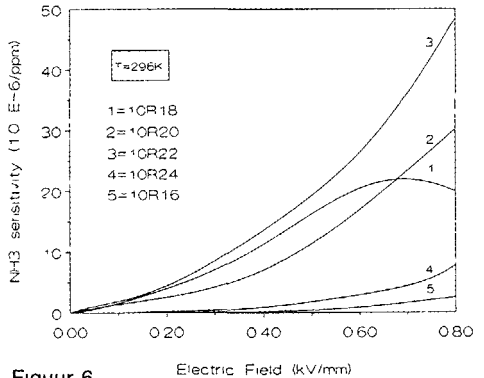


Figuur 5

Ammoniakgevoeligheid versus het elektrisch veld voor de $^{12}\text{CO}_2$ 10R8 lijn bij kamertemperatuur en 300 °C en atmosferische druk

Ammoniak metingen met de $^{13}\text{CO}_2$ laser

Het emissiespectrum van de $^{13}\text{CO}_2$ biedt aanvullende mogelijkheden omdat de lijnen verschoven zijn ten opzichte van de koolstof-12 isotoop. In de 10 R band zijn er 6 lijnen met een aanzienlijke ammoniakabsorptie en een meetbaar Stark effect binnen de grenzen van toelaatbare veldsterkten bij atmosferische druk. Vijf van deze lijnen staan in figuur 6, de zesde is de 10R26

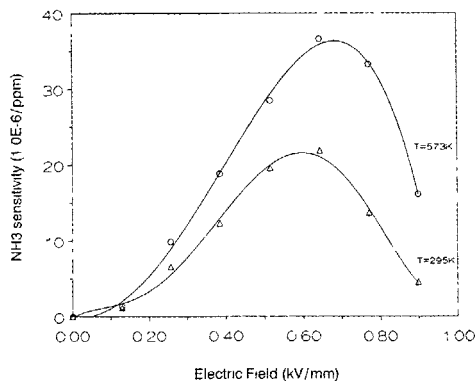


Figuur 6

Gemeten ammoniakgevoeligheden bij gebruik van de $^{13}\text{CO}_2$ laser. De gemeten gevoeligheden als functie van de veldsterkte zijn gemeten bij kamertemperatuur en atmosferische druk

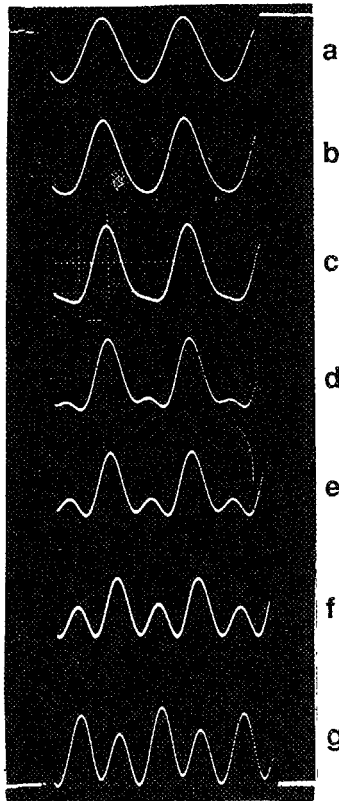
lijn, maar hieraan is niet gemeten. De 10R18 lijn valt bijna samen met het maximum van de asQ(6,6) overgang, terwijl de 10R20 en de 10R22 worden geabsorbeerd bij ongeveer de halve hoogte van de asQ(5,5) en de asQ(4,4) lijn. Het steilere lijnprofiel bij hogere temperaturen biedt interessante mogelijkheden voor het 10R18-asQ(6,6) paar. Figuur 6 geeft de ammoniakgevoeligheid als functie van de veldsterkte voor de vijf sterkste lijnen. Let op de opvallende vorm van de gevoeligheid voor de 10R18 lijn. Deze wordt veroorzaakt door het kleine verschil in positie van de laserlijn en ammoniaklijn ($927,3003 \text{ cm}^{-1}$ en $927,3230 \text{ cm}^{-1}$). Het centrum van de $M=6$ Stark component schuift bij een veld van $0,64 \text{ kV/mm}$ precies op de laserlijn, bij een grotere veldsterkte neemt daardoor de ammoniakgevoeligheid weer af. In figuur 7 is te zien hoe de signaalvorm verandert met het toenemen van de veldsterkte. Het is duidelijk dat bij het toenemen van het veld de vierde harmonische (zie vergelijking 4) sterk toeneemt.

Figuur 8 geeft aan hoe de ammoniakge-



Figuur 8

Ammoniakgevoeligheid versus het elektrische veld voor de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn bij kamertemperatuur en 300°C en atmosferische druk. Let op de verschuiving van het maximum bij 573 K ten opzichte van dat bij kamertemperatuur. De individuele Stark componenten zijn smaller bij hoge temperatuur, dus de totale lijnform is sterker asymmetrisch, zie ook figuur 1.

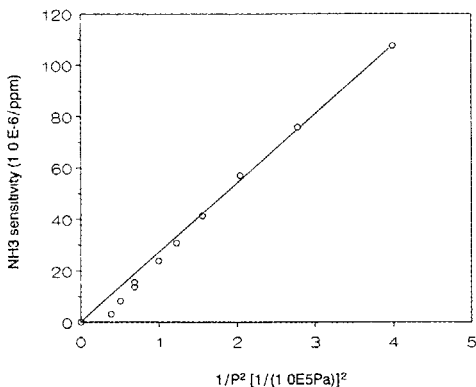


Figuur 7

Oscillogrammen van het signaal van de pyroelektrische detector als functie van de elektrische veldsterkte. Voor spoor a geldt $f = 180 \text{ Hz}$ en de amplitude is 5 mV_t . De veldsterkten E_0 zijn (in kV/mm) a) $0,57$, b) $0,71$, c) $0,79$, d) $0,85$, e) $0,91$, f) $0,96$ en g) $1,06$. Omstandigheden kamertemperatuur en atmosferische druk.

voeligheid bij gebruik van de 10R18 lijn verandert bij een hogere temperatuur. De hogere temperatuur heeft een positief effect op de gevoeligheid omdat de laserlijn dicht bij de ammoniakovergang ligt. Het opscherpen van de lijn overtreft het negatieve effect van het lager worden van het maximum. Een consequentie van de tem-

peratuurafhankelijkheid van de ammoniakgevoeligheid is de noodzaak van een goede temperatuurregeling van de Stark cel. Om die reden is deze uitgevoerd als een oven met een standaard temperatuur van 300 °C. Het gas waaraan gemeten wordt passeert een voorverwarmde buis met een inwendige glaslaag voordat het in de cel komt. Op deze manier heeft ook gas dat wordt gebruikt ter calibratie dezelfde temperatuur als het te meten rookgas. De drukafhankelijkheid van de ammoniakgevoeligheid wordt gegeven in figuur 9. Om-

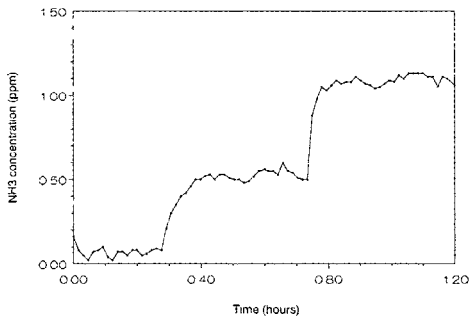


Figuur 9
Gemeten ammoniakgevoeligheid voor de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn als functie van de druk

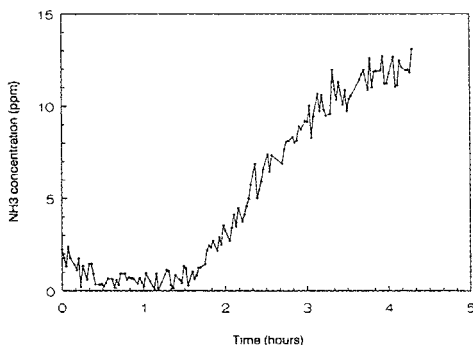
dat bij calibratie en eigenlijke metingen de druk iets kan verschillen kan met behulp van de gemeten afhankelijkheid voor de drukverschillen worden gecorrigeerd. Figuur 10 geeft een voorbeeld van een calibratiemeting met gasconcentraties dicht bij de detectie limiet.

Praktijkmetingen

In 1991 tot en met 1993 zijn met het instrument metingen verricht in elektriciteitscentrales. Figuur 11 geeft de ammoniakslip achter een DeNo_x reactor in een kolen-gestookte centrale na het aanzetten van de ammoniakinjectie (dit is niet de responsnelheid van het instrument, die is veel hoger, zie de calibratiemetingen).



Figuur 10
Calibratie van de laser Stark spectrometer met ammoniakconcentraties dicht bij de detectielimiet. Achtereenvolgens zijn 0, 0,5 en 1 ppmv ammoniak in stikstof gedoseerd. Laserlijn is de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn, de celtemperatuur is 300 °C



Figuur 11
Ammoniakslip door de DeNo_x reactor van een kolengestookte elektriciteitscentrale na aanzetten van de ammoniakinjectie. De vlieggasconcentratie is 16 g/m³. Het gas werd gefilterd met behulp van een keramisch filter met poriën van 2 μm

Conclusies

Dit artikel beschrijft de theoretische achtergrond en ontwikkeling van een laser Stark spectrometer voor het meten van ammoniak in rookgasen bij een temperatuur van 300 °C. Bij gebruik van een $^{12}\text{CO}_2$ laser is de 10R8 lijn bij 10,33 μm het meest geschikt, de detectielimiet is dan ongeveer 1 ppmv. Bij gebruik van de $^{13}\text{CO}_2$ laser is de

10R18 lijn de beste keus De detectielimiet is dan 0,4 ppmv De werking van het instrument wordt beïnvloed door de volgende parameters 1) De sterkte van het aangelegde elektrische veld, 2) de temperatuur van het gas en 3) de druk.

Voor de $^{13}\text{CO}_2$ 10R18 lijn is de ammoniakgevoeligheid maximaal bij een veld van 0,7 kV/mm. Dit resulteert in een stabiel werkpunt bij een aantrekkelijke veldsterkte De temperatuur van 300 °C leidt tot een verhoging van de ammoniakgevoeligheid ten opzichte van die bij kamertemperatuur Voor andere lijnen leidt een hogere temperatuur over het algemeen tot een lagere gevoeligheid

De gevoeligheid van het instrument neemt af met een toenemende druk van het gas Continue drukregistratie is noodzakelijk

- 6) Y Ueda and J Iwahori, "Laser Stark spectroscopy; a case study in ν_2 fundamental band of $^{14}\text{NH}_3$ ", J. Mol. Spectrosc vol 110, 191-213 (1986)
- 7) C H Townes and A L. Schawlow, Microwave Spectroscopy (McGraw-Hill, New York, 1955)
- 8) P Minguzzi, M Tonelli, and A Carrozzi, "Optoacoustic laser Stark spectroscopy in the ν_2 band of $^{14}\text{NH}_3$ ", J.Mol Spectrosc. vol 96, 294-305 (1982).
- 9) A.J.L Verhage, R.A. Rooth, and L W Wouters, "Laser Stark spectrometer for the measurement of ammonia in flue gas", Appl Opt vol 32, 5856-5866 (1993).

Deze studie is gefinancierd door de Nederlandse Electriciteits Productie Bedrijven

Referenties

- 1) T Uzumi and K Nakamura, "Continuous measurement of ammonia in stack gas by wavelength derivative spectroscopy", Anal Chem vol. 53, 782-786 (1981)
- 2) A Stein, T R Todd and B N. Perry, "Carbon dioxide laser monitor for NH_3 in flue gas", Appl Opt vol. 22, 3378-3381 (1983)
- 3) J Paulus, "Selektives messen in der Prozessanalytik mit dem Mikrowellen prozessanalysator MIPAN", Tech Mess. vol. 58, 433-438 (1991)
- 4) S.M. Beck, "Cell coatings to minimize sample (NH_3 and N_2H_2) adsorption for low level photoacoustic detection", Appl. Opt. vol.24, 1761-1763 (1985)
- 5) R.A. Rooth, A J L Verhage, and L.W. Wouters, "Photoacoustic measurement of ammonia in the atmosphere: influence of water vapor and carbon dioxide", Appl Opt vol. 29, 3643-3653 (1990).