

Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen bei der Roheisenerzeugung

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Physikerin
Adriane Therese Brysch
aus
Hindenburg, Polen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Poprawe M. A.
Univ.-Prof. Dr. Ing. D. Senk

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Teil I – Einordnung und Methodik

1	Einleitung	7
1.1	Motivation	7
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise	8
2	Stahlerzeugung – Stand der Technik.....	10
2.1	Wirtschaftliche Bedeutung und Verfahren	10
2.2	Hochofenprozesse und Prozesskontrolle	11
2.3	Einfluss der Kreislaufstoffe auf den Hochofen	14
3	Partikelanalyse – Stand der Technik.....	19
3.1	Anwendungsbereiche	19
3.2	Ex-situ Verfahren	21
3.3	In-situ Verfahren	21
3.4	Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse	23
4	Laser-Emissionsspektroskopie	26
4.1	Plasmaerzeugung und lokales thermodynamisches Gleichgewicht	26
4.2	Plasmaeigenschaften bei großen Drücken.....	29
4.2.1	Linienverbreiterung und Linienverschiebung	29
4.2.2	Sättigung und Selbstabsorption	37
5	Experimenteller Aufbau	39
5.1	Anwendungsspezifische Anforderungen.....	39
5.1.1	Probenbeschreibung	39
5.1.2	Gichtgasrohr-Spezifikationen.....	44
5.2	Lasermesssystem	46
5.2.1	Aufbau im Labor	46
5.2.2	Laser und Laserpulsmodulation	48
5.2.3	Strahlführung, Strahlformung und Detektion der Plasmaemission	49
5.2.4	Spektroskopiesystem	54
5.2.5	Elektronische Signalauswertung	55
5.3	Experimentelle Simulation der betrieblichen Bedingungen.....	56

Teil II – Ergebnisse und Diskussion

6	Partikel- und Gasanalyse bei großen Drücken	61
6.1	Spektrale Emissionseigenschaften als Funktion des Drucks	61
6.1.1	Linienintensität	61
6.1.2	Stossquerschnitt	64
6.1.3	Signal-zu-Untergrund-Verhältnis	66
6.1.4	Linienverbreiterung und Verschiebung	69
6.1.5	CN-Banden	78
6.2	Druckabhängigkeit des Emissionsspektrums bei Laserpulsmodulation	82
6.2.1	Linienintensität	82
6.2.2	Linienverbreiterung und Linienverschiebung	84
6.2.3	CN-Banden	86
6.2.4	Interpulsabstand und Pulsenergie-Verhältnis	87
6.3	Diskussion	90
7	Feldtests	92
7.1	Aufbau am Hochofen	92
7.1.1	Messplatz und optischer Zugang	92
7.1.2	Technische Anforderungen und Arbeitsschutz	93
7.1.3	Schnittstellen und Messperipherie	95
7.1.4	Staubanalyse	97
7.2	Beobachtung zyklischer Hochofenprozesse	97
7.3	Beobachtung von Einzelereignissen	101
7.4	Kohlenstoffanalyse am Hochofen	102

Teil III – Zusammenfassung und Ausblick

8	Zusammenfassung und Ausblick	109
----------	---	------------

Teil IV – Anhang

Teil I

Einordnung und Methodik

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Stahlunternehmen der Europäischen Union (EU 15) nehmen im Jahre 2003 nach der Volksrepublik China die Spitzenposition in der Rohstahlherstellung ein [1]. Diese Position im steigenden internationalen Wettbewerb verantwortungsbewusst, d.h. im Rahmen einer nachhaltigen Entwicklung [2], zu erhalten und zu verbessern, ist das erklärte Ziel der Europäischen Stahlindustrie. Dieses Ziel fordert eine stetige Verbesserung der Arbeitsproduktivität durch effiziente Prozesse und die Einsparung von Energie und Rohstoffen. Erreicht wird dieses Ziel durch die Weiterentwicklung der Produktionsverfahren und die Modellierung und Optimierung von Prozessen bei der Roheisenerzeugung, wobei der Trend zu einer umfassenden Prozesskontrolle und zu automatisierten Verfahren geht.

Hier wird zunehmend der Einsatz von schnellen sensorischen und diagnostischen Verfahren interessant, die in die Prozesskette integriert werden können und so zu einer umfassenden Prozesskontrolle beitragen.

Das Verfahren der Laser-Emissionsspektroskopie (LIBS = Laser-induced Breakdown Spectroscopy) ermöglicht eine berührungslose, schnelle Elementanalyse ohne zusätzliche Vorbehandlung des zu analysierenden Materials. LIBS bietet damit ein breites Anwendungspotenzial für die Online-Analyse in der Industrie zur Kontrolle stoffabhängiger Prozesse und für Qualitätssicherungsaufgaben.

Durch die Weiterentwicklung und kommerzielle Verfügbarkeit von Laserstrahlquellen in den letzten Jahren wird die Laser-Emissionsspektroskopie bereits zunehmend für industrielle Aufgabenstellungen vom Machbarkeitstest bis zum Prototypen eingesetzt. Beispiele hierzu sind die Verwechslungsprüfung von Rohrkomponenten, die Stahlreinheitsanalyse oder die Analyse von Schlackeproben und verzünderten Produktionskontrollproben [3].

Um LIBS für die Prozesskontrolle zu nutzen, sind in einigen Produktionsbereichen der Stahlindustrie in-situ Analysen bei Gasdrücken oberhalb von 1 bar erforderlich.

Ein konkreter Anwendungsfall ist die Überwachung von Prozessgasen am Hochofen: Bei der Roheisenherstellung beeinflussen Kreislaufstoffe wie Na, K, Zn und Pb die Energie- und

Stoffprozesse im Hochofen. Pro Kilogramm Alkalien und Tonne Roheisen entsteht ein zusätzlicher Koksverbrauch von 3.5 kg bis 75 kg [13]. Der Anteil der Kreislaufstoffe, der den Hochofen über den im Gichtgas enthaltenen Gichtstaub verlässt, wird nicht kontinuierlich überwacht und entgeht so der Prozesskontrolle des Hochofens.

Eine Online-Analyse des Gichtstaubs am Gichtgasrohr gab es bisher nicht.

Der im Gichtgas vorliegende Druck von 2 bis 4 bar stellt für die in-situ Analyse eine messtechnische Herausforderung dar, da mit zunehmendem Druck die Eigenschaften des laserinduzierten Plasmas durch Stoß- und Relaxationsprozesse der Teilchen verändert werden und zu einer Abnahme des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses sowie zu einer Linienverbreiterung, einer Linienverschiebung oder der Selbstabsorption der Emissionslinien führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methoden erarbeitet, um das Verfahren der Laser-Emissionsspektroskopie bei Gasdrücken bis zu 4 bar einzusetzen und so den Schritt vom Labor in die industrielle Umgebung des Hochofens zu ermöglichen.

Um bei den LIBS-Messungen eine geringe Linienprofil-Änderung und ein großes Signal-Untergrund-Verhältnis zu erreichen, werden die dynamischen Zustände des Plasmas durch Einsatz zeitlich modulierter Laserpulse mit Interpulsabständen im Nanosekunden-Bereich beeinflusst. Die so modifizierten Plasmazustände schaffen die notwendige Voraussetzung für eine Elementanalyse bei hohen Drücken. Eine hinreichende technische Voraussetzung für in-situ Messungen am Gichtgasrohr stellt der auf die Anwendung zugeschnittene Messaufbau dar, der den optischen Zugang zum Gichtgasrohr mittels einer Sonde schafft. So kann die Einsatzfähigkeit der Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen in Feldtests untersucht werden.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die Online Gichtstaub-Überwachung erweitert das industrielle Applikationsfeld der Laser-Emissionsspektrometrie. Ferner stellt sie eine Weiterentwicklung des wissenschaftlichen Standes dar, da der Einfluss von Drücken > 1 bar auf das laserinduzierte Plasma bisher nur wenig und der Einfluss der Doppelpuls-Anregung auf die Druckabhängigkeit der Plasmaemission bei Drücken > 1 bar soweit bekannt noch nicht untersucht wurde, siehe Bild 4.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss der zeitlichen Laserpulsmodulation auf die Druckabhängigkeit der spektralen Emissionseigenschaften des laserinduzierten Plasmas zu

untersuchen, zu bewerten und die gewonnenen Erkenntnisse für eine prozessorientierte Weiterentwicklung des LIBS Verfahrens für Vor-Ort Experimente am Hochofen zu nutzen.

Die Vorgehensweise zur Erreichung dieses Ziels wird in der Gliederung der Arbeit deutlich:

Im ersten Teil der Arbeit „Einordnung und Methodik“ wird in den Kapiteln 2 bis 4 die wirtschaftliche Bedeutung der Stahlerzeugung dargestellt und die Rolle der Gichtstaubüberwachung durch einen kurzen Abriss des metallurgischen Hintergrunds vergegenwärtigt. Der Stand der Messtechnik am Hochofen und bei der Partikelanalyse wird erläutert und eine kurze Einführung in die anwendungsspezifischen physikalischen Grundlagen von LIBS gegeben. In Kapitel 5 sind die Anforderungen an den Messaufbau, das daraufhin erarbeitete Konzept und die Realisierung des Aufbaus beschrieben.

Im zweiten Teil „Ergebnisse und Diskussion“ wird in Kapitel 6 der Einfluss des Gasdrucks auf die vom Plasma emittierte Strahlung gezeigt und die Änderungen der Druckabhängigkeit der Plasmastrahlung bei Verwendung von Doppelpulsen im Nanosekunden-Bereich untersucht und dargestellt. In Modellrechnungen werden die experimentell gewonnenen Spektren mit theoretisch berechneten Spektren verglichen. Die gewonnenen Erkenntnisse werden für die Durchführung von Feldtests am Hochofen genutzt. In Kapitel 7 wird die Einsatzfähigkeit von LIBS für die Gichtstaub-Überwachung untersucht.

Im dritten Teil der Arbeit "Zusammenfassung und Ausblick" werden die Ergebnisse zusammengefasst und das Potenzial der Laser-Emissionsspektroskopie für die Prozesskontrolle am Hochofen erörtert.

2 Stahlerzeugung – Stand der Technik

2.1 Wirtschaftliche Bedeutung und Verfahren

Stahl gehört zu den wichtigsten Rohstoffen in der Welt, siehe Tabelle 1. Die Weltrohstahlproduktion nahm in den letzten Jahren zu und erreichte im Jahre 2002 mit erstmals über 900 Millionen Tonnen einen neuen Höchststand.

Deutschland ist dabei einer der größten Stahlhersteller. In der Produktion nimmt es innerhalb der Europäischen Union mit etwa 45 Millionen Tonnen Rohstahl (2003) eine Spitzenposition ein und liegt im weltweiten Vergleich an sechster Stelle hinter China, Japan, USA, Russland und Südkorea [1]. Mehr als 50% des in Deutschland erzeugten Stahls wird in das Ausland exportiert. Mit einem Gesamtumsatz von fast 21 Milliarden Euro im Jahre 2002 stellt die Stahlindustrie einen der wichtigsten wirtschaftlichen Zweige Deutschlands dar.

Tabelle 1: Daten zur weltweiten Rohstofferzeugung

Rohstoff	Jahr, Quelle	Produktion weltweit [Mio. t]	Produktion EU [Mio. t]	Produktion Deutschland [Mio. t]
Rohstahl	2002 [4], 2003 [1]	902, 964	159, 160	45, 45
Roheisen	2002 [4], 2003 [1]	608, 655	90, 92	29, 29
Zement	2000 [5]	1602	193.9	35.2
Braunkohle	2001 [6]	4563	327.4	167.7
Steinkohle				33.6
Erdöl	2001 [6]	3584	323.7	3.1
Aluminium	2001 [7],	24.52	4.17	0.74
Holz (Zellstoff, Papier)	2000 [8]	511	100.4	20.3

Der Rohstoff Stahl wird in den verschiedensten Bereichen - vom Automobil bis zum Luxusdampfer - eingesetzt. Von den 36 Millionen Tonnen Walzstahl, die im Jahre 2002 in Deutschland verwendet wurden, ist der größte Teil in Metallwaren (8.1 Mio. t), in die Stahlumformung (6.8 Mio. t) und in die Automobilindustrie (5.9 Mio. t) gewandert [1].

Die Herstellung von Rohstahl findet über zwei Hauptverfahren statt [9][10]. Beim Blasverfahren wird der Kohlenstoffgehalt von Roheisen durch Zugabe von Luft oder reinem

Sauerstoff erniedrigt („gefrischt“), wobei aufgrund des exothermen Oxidationsprozesses in der Regel keine äußere Wärmezufuhr notwendig ist. Hierzu gehören das Thomas-Verfahren und das Linz-Donawitz-Verfahren, mit dem weltweit zur Zeit der meiste Stahl hergestellt wird. In der sekundärmetallurgischen Nachbehandlung (Vakuum-Entgasung, Nachheizen, Legierungs- und Reinheitsgradnachstellung) kann dann eine Feinbehandlung des Flüssigstahls für das anschließende Stranggießverfahren durchgeführt werden.

Neben den Blasverfahren gibt es die Herdfrischverfahren wie das Siemens-Martin-Verfahren, wo der Kohlenstoffgehalt im Roheisen durch eine Direktreduktion erniedrigt wird. Hierbei wird das flüssige Roheisen zusammen mit Schrott und eventuell Eisenerz in einem Frischherd geschmolzen. Als Reduktionsmittel dient der Sauerstoff aus dem zugesetzten Schrott bzw. dem Eisenerz.

Ein Verfahren, bei dem zum Teil auf den Gebrauch von Roheisen verzichtet werden kann, ist das Elektrostahl-Verfahren. Hierbei wird in einem Lichtbogenofen Eisenschrott bei hoher Wärmezufuhr reduziert. Temperaturen um 3000°C werden durch einen Lichtbogen geliefert, der sich zwischen der Metallschmelze im Schmelzofen und den über der Schmelze befindlichen Graphitelektroden bei Anlegen eines Stroms aufbaut. Für die Stahlherstellung ist das Elektrostahlverfahren neben dem Linz-Donawitz-Verfahren das heute gängigste Verfahren.

Der Weg zum Rohstahl führt über das Roheisen, das aufgrund seines hohen Kohlenstoffgehaltes nicht schweißbar und nicht walzbar ist. Von den im Jahr 2002 geschätzten 608 Millionen Tonnen Roheisen, die weltweit produziert wurden, stammen etwa 90 Millionen Tonnen aus der Europäischen Union. Ein Drittel davon wird allein in Deutschland produziert [1]. Roheisen wird im Hochofen erzeugt.

2.2 Hochofenprozesse und Prozesskontrolle

Bei dem Hochofen handelt es sich um einen kontinuierlich arbeitenden Schachtofen mit einem Gestelldurchmesser von bis zu 15 m und einer Höhe von bis zu 35 m, die mit Begichtungsanlage und Gichtgasleitungen eine Gesamthöhe von über 100 m erreichen kann. Über die Begichtungsanlage werden Eisenerz (Sinter, Pellets oder Stückerz) und Zuschlagsstoffe (Kalkstein, Dolomit) schichtweise mit dem Reduktionsmittel Koks in den Hochofen eingebracht („chargiert“), siehe Bild 1. Die für die Reduktion benötigte 1000 °C - 1300 °C heiße mit Sauerstoff versehene Luft wird über die Heißwindanlage mit Drücken von bis zu 4 bar eingeblasen. Das durch die Reduktion gewonnene und mit Schlacke bedeckte

Roheisen sammelt sich unten im Hochofen, wo es von der Schlacke getrennt abgezogen und dann weiterverarbeitet wird („Abstich“). Beim Abstich wird die aufgrund verschiedener Dichten vorhandene Unlöslichkeit zwischen der flüssigen Schlacke und dem flüssigen Roheisen zur Trennung ausgenutzt [9] [10].

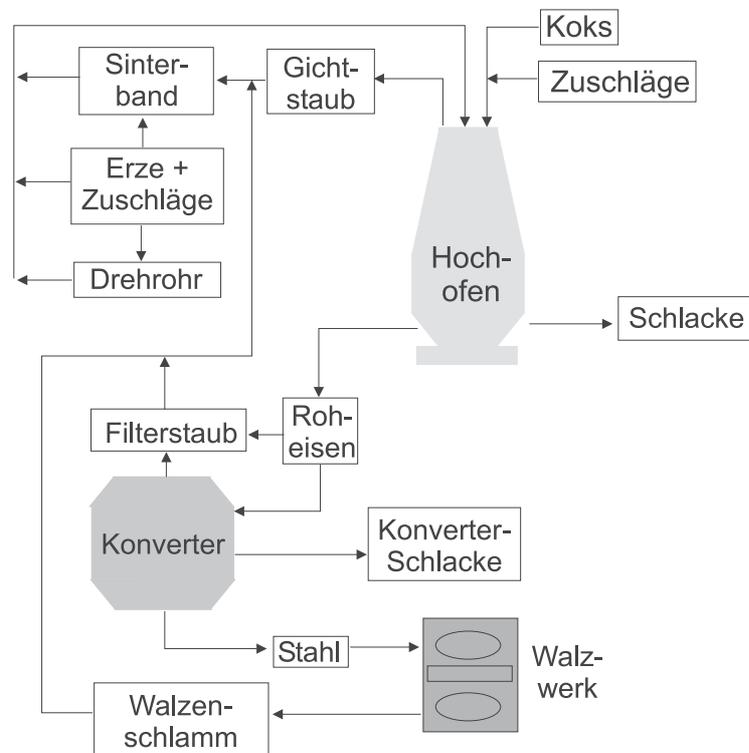


Bild 1: Schema eines Hüttenwerks [9]

Ein weiteres Produkt ist das bei der Reduktion entstehende Gichtgas, das über die Gichtgasrohre im oberen Bereich des Hochofens entweicht. Es enthält den Gichtstaub, der in der Gichtgasreinigung abgeschieden wird. Der Staub wird etwa zu 87% in der Sinteranlage agglomeriert und als Fe-Träger wieder in den Hochofen gebracht. Die Wiederverwertbarkeit hängt dabei von der Zink- und Bleibeladung des Gichtstaubs ab, der zumeist auf Feinpartikeln $< 25 \mu\text{m}$ zu finden ist und erst bei der Nasswäsche als Schlamm herausgetragen werden kann. Das Gichtgas wird energetisch genutzt, so wird etwa 40% des Gichtgasvolumens in Winderhitzern verwendet [11].

Ein Ziel der Stahlindustrie ist die Verbesserung der Arbeitsproduktivität, d.h. Produktionserhöhung und Kostensenkung durch Einsparung von Rohstoffen und Energie, um international wettbewerbsfähig zu bleiben. In Deutschland hat sich die Arbeitsproduktivität, gemessen als die spezifische Rohstahlproduktion in Tonnen je Beschäftigtem (t/B), in den letzten 40 Jahren mehr als verfünffacht und lag im Jahre 2003 bei 474 t/B [1]. Erreicht wird

dies neben der Weiterentwicklung der Produktionsverfahren durch Modellierung und Optimierung der Prozesse. Durch eine umfassende Prozesskontrolle werden Kenntnisse über maximal mögliche Stoffumsätze, über die Geschwindigkeit der ablaufenden Vorgänge und über günstige Verfahrensprinzipien gewonnen.

Am Hochofen werden bereits eine Vielzahl von Messtechniken für die Prozesskontrolle eingesetzt, wie am Beispiel des Hochofens Schwelgern 1 in Duisburg bei der ThyssenKrupp Stahl AG zu sehen, siehe Bild 2.

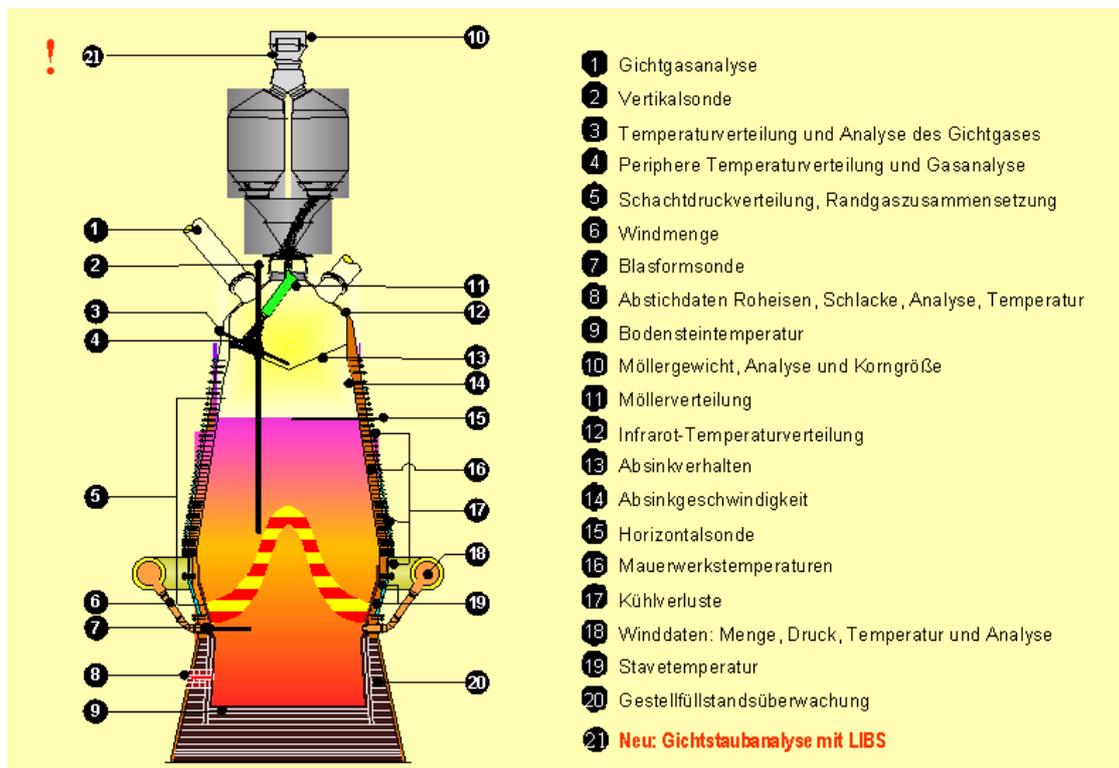


Bild 2: Stand der in die Prozesskette integrierten Messtechnik am Hochofen Schwelgern 1 der ThyssenKrupp Stahl AG in Duisburg [12]. Mit dem Aufbau eines lasergestützten Messsystems zur Gichtstaubanalyse (21) kann eine weitere Lücke zur Prozesskontrolle bei der Roheisenerzeugung geschlossen werden

Ein Bereich, der am Hochofen bisher nicht der Prozesskontrolle unterliegt, ist die kontinuierliche Analyse des Gichtstaubs am Gichtgasrohr, siehe Punkt 21 in Bild 2.

Im Gichtstaub enthalten sind Kreislaufstoffe, die die Energie- und Stoffströme im Ofen beeinflussen [13]. Neben dem Roheisen und der Schlacke werden diese Stoffe durch die Gicht ausgetragen. Der Anteil der Kreislaufstoffe, der mit dem Gichtstaub entweicht, konnte bisher nur vereinzelt durch Entnahme von Staubproben am Staubabscheider und Wirbeler und

anschließende nasschemische Analyse bestimmt werden. Diese Analyse ist nur bedingt repräsentativ, da beispielsweise der Feinstaub im Grobabscheider nicht erfasst wird. Eine kontinuierliche Analyse des Gichtstaubs direkt am Gichtgasrohr stand bisher nicht zur Verfügung. Die in-situ Analyse des Gichtstaubs erweitert die Möglichkeit der Prozesskontrolle am Hochofen und ist die angestrebte industrielle Applikation, die ausgehend von den in dieser Arbeit entwickelten Methoden erreicht werden soll.

2.3 Einfluss der Kreislaufstoffe auf den Hochofen

Zu den Kreislaufstoffen gehören die Elemente Na, K, Zn und Pb. Sie gelangen als Begleitelemente der Einsatzstoffe (Möllerstoffe, Koks und eingeblasene Kohle) in den Hochofen, wo sie Kreisläufe ausbilden. Unterschieden wird dabei zwischen dem äußeren Kreislauf, wo durch Recycling von Stäuben und Schlämmen diese Elemente dem Hochofen wieder zugeführt werden, siehe Bild 3, und den inneren Kreisläufen, die sich im Hochofen selbst ausbilden.

Solche innerprozesslichen Zirkulationen sind chemische Abläufe, die sich in unterschiedlichen Temperaturregionen des Hochofens in Abhängigkeit der Kondensations- und Verdampfungspunkte des jeweiligen Kreislaufstoffs ergeben. Die Aufenthaltsdauer der Kreislaufstoffe im Hochofen kann daher deutlich länger als die mittlere Durchsatzzeit der Einsatzstoffe sein, wie Versuche mit radioaktiv markiertem Kalium beweisen [14]. Mit der Zeit erhöht sich die Konzentration der Kreislaufstoffe im Hochofen und kann um ein Vielfaches höher liegen als der Eintragswert.

Im folgenden sind die Kreisläufe der Alkalien (Natrium und Kalium) sowie der Elemente Zink und Blei näher erläutert.

Innerer Alkalikreislauf

Alkalien (Natrium und Kalium) gelangen vorwiegend als Silikatverbindung durch den Einsatzstoff Koks in den Hochofen. Ein geringer Anteil wird als Oxide, Karbonate und Halogenide durch das Eisenerz eingebracht. Die Höhe des Alkalieneintrags hängt vom verwendeten Koks im Stahlwerk ab und erreicht Werte von 2 kg bis 12 kg pro Tonne Roheisen (kg/tRE) [15] [16]. Die Alkalienverbindungen werden erst im Gestell des Hochofens bei Temperaturen > 1300 °C reduziert und verdampft. Der gebildete Alkalidampf reagiert mit Kohlenstoff und Stickstoff zu Zyaniden. Ein Teil des Zyanidgases steigt mit dem Schachtgas auf, wo es mit Kohlendioxid zu Karbonaten reagiert, während die restlichen

Zyanide das im Ofen befindliche Eisenoxid unter der Bildung von Oxiden reduzieren, die dann durch den Gichtstaub ausgetragen werden können. Die Alkalikarbonate kondensieren in den oberen, kälteren Regionen des Hochofens an Erz und Koks und gelangen so erneut in den Kreislauf. Der Alkaliaustrag erfolgt mit mehr als 80% für Na_2O bzw. 60% für K_2O überwiegend über die Schlacke [14]. Der Anteil im Gichtstaub teilt sich auf in den Gichtstaub aus Abscheider und Wirbler, das Waschwasser und den Gichtschlamm. Er liegt für Na_2O bei etwa 16% und bei K_2O bei etwa 37% [14]. Die Alkalikonzentration im Roheisen kann demgegenüber vernachlässigt werden. Bild 3 zeigt eine schematische Skizze der chemischen Kreisläufe für das Element Kalium. Die drei voneinander abhängigen Kreisläufe der Karbonate, Zyanide und Silikate sind nach steigender Stabilität bzw. fallender Temperatur dargestellt, siehe Bild 3, Mitte. Darüber hinaus gibt es einen weiteren Kreislauf, der sich zwischen Koks- und Kaliumdampf einstellt, siehe Bild 3, rechts.

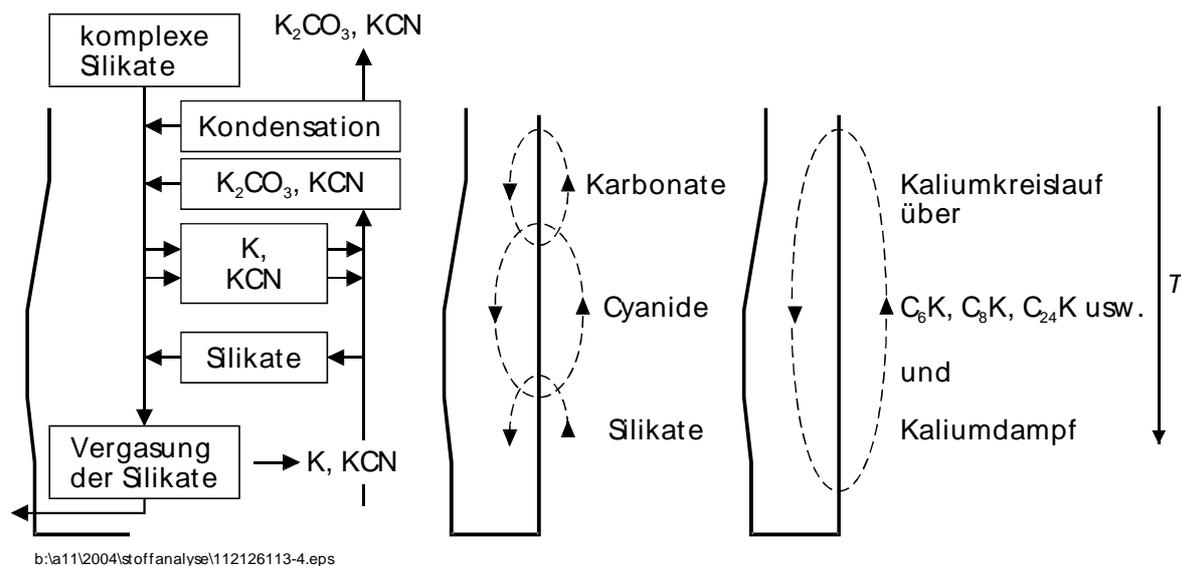


Bild 3: Modell des inneren Alkalikreislaufs am Beispiel des Elementes Kalium [17]

Aufgrund der chemischen Eigenschaften der Alkalielemente ist der Kreislauf besonders im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1300 °C ausgeprägt.

Innerer Zinkkreislauf

Etwa 20-30 kg Zink pro Tonne Roheisen (kg/tRE) gelangt mit dem Möller als Oxide, Ferrite oder Silikate in den Hochofen. Der Zinkeintrag über die Koksasche ist mit etwa 0.01 kg/t RE vernachlässigbar klein. Mit dem Absinken des Möllers werden die Zinkverbindungen zu elementarem Zink reduziert, das gasförmig nach oben steigt, wo es oxidiert. Ein Teil des so entstandenen Zinkoxids wird über den Gichtstaub ausgetragen während der Rest absinkt und

so erneut in den Kreislauf gelangt. Der Austrag von Zink erfolgt über die Gicht sowie über die Schlacke und das Roheisen. Der Zinkkreislauf ist zwischen 400°C und 1200°C im Ofen zu finden, wobei er im Temperaturbereich zwischen 800°C bis 1200°C besonders ausgeprägt ist [9][15][18].

Innerer Bleikreislauf

Im Vergleich zu Zink ist der Bleigehalt im Hochofen mit einem Eintrag von 0.01-0.05 kg/tRE gering [19] [20]. Das Blei gelangt mit dem Möller als Begleitelement des Eisens in den Hochofen. Er liegt hauptsächlich als Oxid-Verbindung vor, kann jedoch mit den Zuschlagsstoffen auch als Bleisulfit bzw. Bleisulfat auftreten. Ähnlich wie beim Zinkkreislauf wird das Bleioxid im unteren Teil des Hochofens bei 1000°C–1200°C zu elementarem Blei reduziert, das gasförmig in den höheren und kälteren Temperaturbereich aufsteigt, um dort zu reoxidieren. Ein Teil des Bleioxids kondensiert an den Chargierungsstoffen und erneuert den Kreislauf. Der Austrag von Blei erfolgt über die Gicht. Messungen mit der Vertikalsonde eines Hochofens zeigten eine Anreicherung im Staub des Schachtgases bei einer Temperatur von etwa 1000°C auf.

Der Einfluss der Kreislaufstoffe auf den Hochofen und seine metallurgischen Prozesse zeigt sich auf vielfältige Weise. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Eigenschaften ist in Tabelle 2 zu finden. Im Folgenden werden die Einflüsse der unterschiedlichen Elemente näher beschrieben.

Einfluss der Alkalien

Zu den positiven Eigenschaften der Alkalien gehört die Erhöhung der Aktivität der in der Wirbelzone eingeblasenen Kohle und die damit verbundene Erhöhung des Verbrennungsgrades. Daneben wirken diese Kreislaufstoffe katalytisch auf den Möller und erhöhen die Reduktion des Eisenerzes zu Eisen [14].

Die Liste der negativen Eigenschaften ist wesentlich länger [15][21][22]. Alkalis erniedrigen aufgrund ihrer hohen Aktivierungsenergie die Ofentemperatur. Sie erniedrigen die Siedetemperatur des Kokses und erhöhen dadurch seine Porosität. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der Ofendurchgasung und damit zu einem erhöhten Energieverbrauch des Hochofens. Darüber hinaus können Alkalien durch verstärktes Schwellen die Zerfallsneigung der Möllerstoffe erhöhen. Sie bauen sich in das Eisenoxidgitter ein und bewirken anomales Diffusions- und Reduktionsverhalten. Sowohl auf den Möller als auch auf die Gangart wirken

sie schmelzpunkterniedrigend, was zu einer Erhöhung des Verlustes im Ofenschacht und einem Anstieg der Stauchungshäufigkeit führen kann.

Alkalien beeinflussen das Hochofenprodukt Schlacke. Kalium senkt die Schlackeviskosität, so dass die Eisenkörner umhüllt und die zur Verfügung stehende Reduktionsfläche vermindert wird.

Die Folge des durch die Alkalien verursachten zusätzlichen Energieverbrauchs [23] sind entsprechend erhöhte Produktionskosten und eine größere Umweltbelastung. Die Steigerung des Koksverbrauchs ist koks- und hochofenspezifisch und kann pro eingebrachtes Kilogramm Alkalien Werte zwischen 3.5 bis 75 kg/tRE annehmen [13] [24].

Zusätzlich führen Alkalien zu einer Ansatzbildung oberhalb der Rast im unteren Schachtbereich des Ofens, so dass der Ofenquerschnitt vermindert wird und Störungen des Ofengangs auftreten. Weiterhin werden Feuerfestvermauerungen, die einen hohen Korundanteil besitzen, durch Alkaliverbindungen wie Oxide, Chloride, Fluoride und Sulfate zerstört. Die Verbindungen kondensieren und wandern in die Poren der Steine, wo sie die Wärmeausdehnungskoeffizienten verändern und zu Abplatzungen führen [14].

Einfluss des Zinks

Ähnlich wie Alkalien führt Zink zu einer Erniedrigung der Hochofentemperatur und dadurch zu einem erhöhten Brennstoffverbrauch. Zinkoxide erniedrigen zwar die Porosität von Koks erniedrigt und schützen daher vor einer vorzeitigen Verbrennung, doch auch die Porosität des Erzes wird erniedrigt, d.h. eine verschlechterte Gasdurchlässigkeit liegt vor, so dass die Reduktion zu Eisen erschwert wird. Dadurch steigt wiederum der Verbrauch an Koks und damit die Produktionskosten für Roheisen. Zu den weiteren Einflüssen zählen wie bei den Alkalien die Ansatzbildung im Ofen und die Zerstörung der Feuerfestvermauerung [15] [25].

Einfluss des Bleis

Blei beeinflusst vornehmlich die Möllerstoffe. In flüssiger Form lagert es sich in die Poren der Erzkörner ein und verschlechtert so die Durchgasung. Weiterhin kommt es wie bei den anderen Kreislaufstoffen zu Ansatzbildungen und zur Beschädigung der Feuerfestvermauerung im oberen, kälteren Schachtbereich des Ofens. Blei kann sich aufgrund des höheren spezifischen Gewichts von der Schlacke trennen und in der Herdsohle sammeln, wo es durch Eindringen in die Bodensteine zu Beschädigungen führen kann [9].

Einen positiven Effekt hingegen hat Blei auf die Umwandlung von Hämatit zu Magnetit. Das kondensierte Blei auf der Pelletoberfläche wirkt keimfördernd und erhöht so den

Reduktionsgrad [15][25]. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften der Elemente Natrium, Kalium, Zink und Blei auf den Hochofen und den Hochofenbetrieb zusammengefasst.

Tabelle 2: Einfluss der Kreislaufstoffe auf den Hochofen

Kreislaufstoff	positive Eigenschaften	negative Eigenschaften
Natrium, Kalium	<ul style="list-style-type: none"> - Aktivität der eingeblasenen Kohle wird erhöht - Verbrennungsgrad von Koks wird erhöht - Reduktionsgeschwindigkeit des Eisenerzes wird erhöht 	<ul style="list-style-type: none"> - Ofentemperatur wird erniedrigt - Porosität der Kohle wird erhöht - Zerfallsneigung der Möllerstoffe wird erhöht - Druckverminderung im Schacht durch Schmelzpunkterniedrigung der Möllerstoffe - Viskosität der Schlacke wird erniedrigt - Zerstörung der Feuerfestausmauerung - Verringerung des Ofenquerschnitts durch Ansatzbildung an der Ofenwand
Zink	<ul style="list-style-type: none"> - Porosität von Koks wird erniedrigt 	<ul style="list-style-type: none"> - Ofentemperatur wird erniedrigt - Verringerung der Durchgasung von Eisenerz - Ansatzbildung
Blei	<ul style="list-style-type: none"> - Erhöhung des Reduktionsgrades von Hämatit zu Magnetit 	<ul style="list-style-type: none"> - Durchgasung des Eisenerzes wird verschlechtert - Beschädigung der Bodensteine - Zerstörung der Feuerfestausmauerung im oberen Schachtbereich. - Ansatzbildung

Die Kreislaufstoffe beeinflussen die Reduktion von Eisenerz und erhöhen den Koksverbrauch, sie bilden Ansätze und schädigen die Feuerfestmaterialien. Dadurch wird die Produktionseffizienz und die Lebensdauer des Hochofens erniedrigt. Da die Kreislaufstoffe über die Chargierungsstoffe in den Hochofen eingebracht werden, kann durch deren geeignete Wahl der Eintrag vermindert, jedoch nicht gänzlich vermieden werden. Durch eine kontinuierliche Beobachtung des Austrags an der Gicht wäre es möglich, die Massenbilanzen der Kreisläufe zu schließen und den Hochofenbetrieb anzupassen.

3 Partikelanalyse – Stand der Technik

3.1 Anwendungsbereiche

In Kapitel 2 wurde dargestellt, warum die Online Gichtstaubanalyse für die Stahlindustrie von Nutzen ist. Gichtstaubanalyse bedeutet in erster Linie eine Partikelanalyse, bei der die Elementkonzentrationen von Na, K, Zn und Pb kontinuierlich beobachtet werden. Im Folgenden wird erläutert, welche Methoden für die Partikelanalyse in Frage kommen und warum die Methode der Laser-Emissionsspektroskopie für diese Aufgabenstellung geeignet ist.

Partikel sind Teilchen mit Durchmessern von wenigen Submikrometern bis hin zu Millimetern. Sie spielen sowohl für industrielle Prozesse wie auch für die Umwelt eine große Rolle. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis wird mit abnehmendem Partikeldurchmesser größer, so dass Partikel im Submikrometerbereich entscheidend physikalische, chemische und biologische Prozesse beeinflussen. Insbesondere Nanopartikel gewinnen zunehmend an Bedeutung. Im Umweltschutz sind sie aufgrund ihrer Lungengängigkeit und im Falle von ultrafeinen Partikeln durch das Eindringen in die Mitochondrien von Interesse, während sie in der Chemie als hochreaktive Katalysatoren eingesetzt werden [26] [27].

Für die Partikelanalyse gibt es je nach Größe der Teilchen eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden, die auf den jeweiligen Anwendungsbereich abgestimmt sind. Dieser Anwendungsbereich lässt sich in drei Felder einteilen:

a) Produktentwicklung und -kontrolle

Das Anwendungsfeld reicht von der Agrarindustrie, wo mikroverkapselte Insektizide für den gezielten Pflanzenschutz eingesetzt werden [27], über die Chemieindustrie, wo beispielsweise Mikropartikel bei der Herstellung von Kunststoffen in Emulsions- und

Suspensions-Polymerisationsverfahren verwendet werden [28], bis hin zur Pharmaindustrie, die Mikrokapseln als Arzneiform einsetzt [29].

Da für viele Anwendungen eine Untersuchung von Einzelpartikeln notwendig ist, werden für die Analyse empfindliche Methoden mit hohem technischen Aufwand zur Separierung der Partikel eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Massen- und Ramanspektroskopie in Verbindung mit optischer und elektrischer Levitation oder der optischen Pinzette [30][31][32].

b) Hygiene und Luftüberwachung

In diesem Anwendungsfeld finden sich neben der Halbleiterindustrie, wo die Reinraumüberwachung bei der Bearbeitung von Wafern entscheidend für die Produktionsqualität ist [33], auch staatliche Einrichtungen, die sich mit Luftüberwachung im Rahmen des Umweltschutzes befassen [34] [35]. Die Bedeutung von Mikropartikeln für das lokale und globale Klima wird anhand von Beispielen wie der Bildung des sauren Regens und des Ozonabbaus in den polaren stratosphärischen Wolken deutlich [36]. Typische Messmethoden sind die Aerosol-Massenspektrometrie (AMS) und Light Detection and Ranging (LIDAR) [37][38].

c) Prozesskontrolle

In dieses Anwendungsfeld gehören Industriezweige, in denen Verbrennungs- und Reduktionsprozesse eine wichtige Rolle spielen. Beispiele hierfür sind Müllverbrennungsanlagen, Verbrennungsmotoren und Gaskraftwerke [39]-[43]. In dieses Feld gehört ebenso die Gichtstaubanalyse für die Stahlindustrie.

Anders als bei den zuvor genannten Anwendungsfeldern zeichnen sich hier Analysemethoden aus, die in die Prozesskette integriert werden können, d.h. die eine Online Analyse von Partikeln ermöglichen. In Fällen wie der Prozesskontrolle in Druckkohlestaub-Feuerungsanlagen (DKFS) oder bei der Gichtstaubanalyse am Hochofen wird darüber hinaus eine Methode gefordert, die in der Lage ist, Partikel bei hohen Gasdrücken zu analysieren [43] [9].

3.2 Ex-situ Verfahren

Die traditionelle Bestimmung der Partikelzusammensetzung ist die Sammlung von Partikeln mit Hilfe von Filtern oder Impactoren und die anschließende nasschemische Analyse [44] [45]. Bei chemischen Verfahren wie der Gravimetrie oder der Titrimetrie ist eine Analyse erst ab einer bestimmten Probenmenge möglich, die bei etwa 10 bis 20 mg liegt [46]. Geringere Mengen und die Bestimmung von Spurenelementen können massenspektroskopisch sowie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) oder wellenlängendispersiver Röntgenanalyse (WDX) nachgewiesen werden und erlauben Nachweisgrenzen im ppb- und ppm-Bereich [47][48][49]s.

Im Falle des Gichtstaubs wurde bisher eine nasschemische Analyse durchgeführt, d.h. am Staubabscheider wurde per Filter eine ausreichende Menge Staub gesammelt und in die Laboratorien des Stahlwerks transportiert.

Aufgrund der notwendigen Probenentnahme und -präparation sind diese Methoden jedoch nicht für Partikelanalysen in der Prozesskontrolle und daher nicht für die Online-Gichtstaubanalyse geeignet.

3.3 In-situ Verfahren

Für die in-situ Partikel-Analyse stehen eine Reihe von optischen und lasergestützten Verfahren zur Verfügung [50] [51]. Neben neuen Ansätzen wie der Verwendung von ultrakurzgepulster Laserstrahlung für LIDAR (Light Detection and Ranging) [52] und Aerosolmassenspektrometrie, zählen die Infrarot (IR)- bzw. Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR) [53]-[56], die Ramanspektroskopie [57]-[60] und die Laser-Emissionsspektroskopie (LIBS) [61][62] zu den meist verbreiteten Methoden.

Sowohl LIBS als auch die Raman- sowie die IR- Spektroskopie sind prinzipiell für die Online-Analyse am Gichtgasrohr geeignet. Zwar bieten die IR- und Ramanspektroskopie den Vorteil, dass Informationen über den Gehalt chemischer Verbindungen gewonnen werden können, dies spielt bei der Gichtstaubanalyse keine Rolle, da primär die Kenntnis der elementaren Kreislaufstoffe Na, K, Pb und Zn untersucht werden soll. Für eine über diesen Umfang hinausgehende Prozesskontrolle, wie der Analyse der Koks- zu Kohlekonzentration im Gichtstaub kann die Kenntnis der vorliegenden chemischen Verbindung von Vorteil sein, siehe Kapitel 7.4.

Die IR-Spektroskopie wird bereits für die in-situ Prozesskontrolle eingesetzt. Beispiele hierzu finden sich bei der Ethylenherstellung, bei der Überwachung von Zündvorgängen in Gaskraftwerken oder bei der Befüllung von Tanklagern [39][63]. IR-Spektroskopie für die Online-Analyse von Gichtgas und Gichtstaub ist mit folgenden Nachteilen verbunden:

- Schwankungen der Gichtgastemperatur und der Außentemperatur erfordern die regelmäßige Aufnahme eines Hintergrundspektrums. Dies ist am Hochofen, der Temperaturschwankungen unterliegt und kontinuierlich betrieben wird, nicht möglich. Der technische Aufwand erhöht sich im Vergleich zu LIBS deutlich, da für einen Einsatz am Hochofen mindestens zwei Öffnungen am Gichtgasrohr benötigt werden.
- Die Anwesenheit von Wasser im Gichtgasrohr ist auch bei Gichtgastemperaturen $> 100\text{ °C}$ aufgrund der Kondensation am optischen Zugang (Fenster oder Sonde) nicht auszuschließen. Wasser ist ein sehr starker Absorber im infraroten Spektralbereich von 1400 bis 2000 cm^{-1} und 3000 bis 4000 cm^{-1} und wirkt daher besonders für die Analyse der niedrig konzentrierten Kreislaufstoffe störend [64]: Verbindungen wie Natrium- und Kaliumkarbonat sowie Natrium- und Kaliumchlorid weisen dort charakteristische Banden auf [65].
- Die Eignung der Verfahren LIBS und FTIR wurde 1994 von H. Zhang bei der Charakterisierung von Verbrennungsprodukten untersucht, wobei sich die durch LIBS gewonnenen Spektren im Vergleich zu FTIR als geeigneter für eine Prozesskontrolle erwiesen [66].

Bei der Ramanspektroskopie ist die Eignung für die Einzelpartikelanalyse ebenfalls verifiziert und kommerzialisiert [67]. Da die diesem Verfahren zugrunde liegenden molekül-theoretischen Grundlagen mit der IR-Spektroskopie übereinstimmen, muss mit ähnlichen Nachteilen bei einer Anwendung für die Online-Analyse des Gichtstaubs gerechnet werden:

- Die Vielzahl der im Gichtstaub zu findenden Elemente und Verbindungen begünstigt spektrale Interferenzen. So wurden beispielsweise bei der Analyse von Rauchgas, die weniger Verbindungen enthält als das Gichtgas und der Gichtstaub, spektr. Interferenzen zwischen CO und N_2 im Spektralbereich zwischen 2125 cm^{-1} bei 2225 cm^{-1} beobachtet, die das Detektionslimit von CO auf 250 ppm begrenzen [71].

- Im Vergleich zu LIBS ist für die Raman-Spektroskopie eine höhere spektrale Auflösung und eine Signalverstärkung notwendig. Arbeiten von Vickers und Mann et al. zeigen, dass insbesondere die spektrale Auflösung sowie die Position des Gitterspektrometers die Genauigkeit der Ramanspektroskopie und damit die quantitative Auswertung beeinflussen [69][70].
- Wie bei der IR-Spektroskopie kann die Anwesenheit von Wasser die Messung beeinflussen. Ein Beispiel ist die quantitative Analyse von Chloriden, z.B. KCl, in Wasser, bei der die Bandenform des Wassers (O-H-Band bei 3000 cm^{-1}) mit der Konzentration der Elektrolyte verändert wird [71]. Bei der Online-Messung am Hochofen ändert sich die Staubkonzentration innerhalb weniger Minuten, siehe Kapitel 7.2 und die Staubfeuchte innerhalb weniger Tage, so dass der zu erwartende Aufwand für die Auswertung der Spektren entsprechend hoch ist.

3.4 Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse

Die Laser-Emissionsspektroskopie (LIBS) wird seit den 60er-Jahren für die Analyse von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen [72] sowie für die Aerosol- und Partikelanalyse untersucht. Beispiele für die Partikelanalyse sind Arbeiten von D. Hahn et al und J. Singh et al, in der LIBS für die Abfallbehandlung und Luftreinheitsanalyse eingesetzt wird [73] [74] [75].

Weitere Beispiele sind der Einsatz von LIBS zur Charakterisierung von Europium-Kolloiden [76] oder Silberpartikeln in der Photographie [77].

Dabei wurden Nachweisgrenzen im ppb-Bereich erreicht, so z.B. bei der Luftreinheitsanalyse von Schwermetallen in Feinpartikel auf Filtern im Bereich von $0.01\text{-}0.91\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$, was einem Volumen-Detektionslimit von $0.02\text{-}2.73\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Luft entspricht [78]. Bei der in-situ Partikelanalyse von Emissionsquellen lag die noch detektierbare Masse für die Elemente Ca und Mg bei $3\text{ fg}/\text{Nm}^3$ in Stickstoff [79].

Neben Untersuchungen unter Laborbedingungen, wird die Laser-Emissionsspektrometrie als Multi-Element Analyseverfahren zunehmend für industrielle Aufgabenstellungen eingesetzt [80] - [83]. Die Eignung dieser Methode für Online-Analysenaufgaben zur Kontrolle stoffabhängiger Prozesse und für Qualitätssicherungsaufgaben wurde vielfach verifiziert [84]. Beispiele hierzu sind LIBS

an kleinen Flüssigkeitsmengen für die Speziationsanalytik, die Verwechslungsprüfung von Rohrkomponenten, die Analyse von Flüssigstahl und die Charakterisierung technischer Kunststoffe zum werkstofflichen Recycling. Dabei konnte in einigen Bereichen der Bau von Prüfsystemen für den Routinebetrieb realisiert werden [85]. LIBS wird bereits in verschiedenen Bereich der Stahlindustrie eingesetzt [86] [87], z.B. für die Stahlreinheitsanalyse [88], für die Analyse von Schlackeproben [89] und von verzünderten Produktionskontrollproben [90].

Online-Gichtstaubanalyse bedeutet Partikelanalyse bei hohem Umgebungsdruck. Dieser erschwert die Analyse mittels LIBS, da durch Stoß- und Relaxationsprozesse der Teilchen das Messsignal deutlich verringert wird, siehe Kapitel 6. Entsprechend finden sich in der Literatur nur wenig Beispiele in denen laser-induzierte Plasmen bei Überdruck untersucht worden sind, siehe Bild 4. Zu diesen gehören die Untersuchungen der Firma Mitsubishi Heavy Industries in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Deguchi et al, die mit LIBS den Kohlenstoffgehalt zur Prozesskontrolle von Kohleverbrennungsanlagen analysiert [91]. Der größte Teil der Arbeiten hingegen beschäftigt sich mit der Laser-Emissionsspektroskopie unterhalb ([92]- [94]) oder bei Atmosphärendruck ([95] - [98]) unter Verwendung von Einzelpulsen.

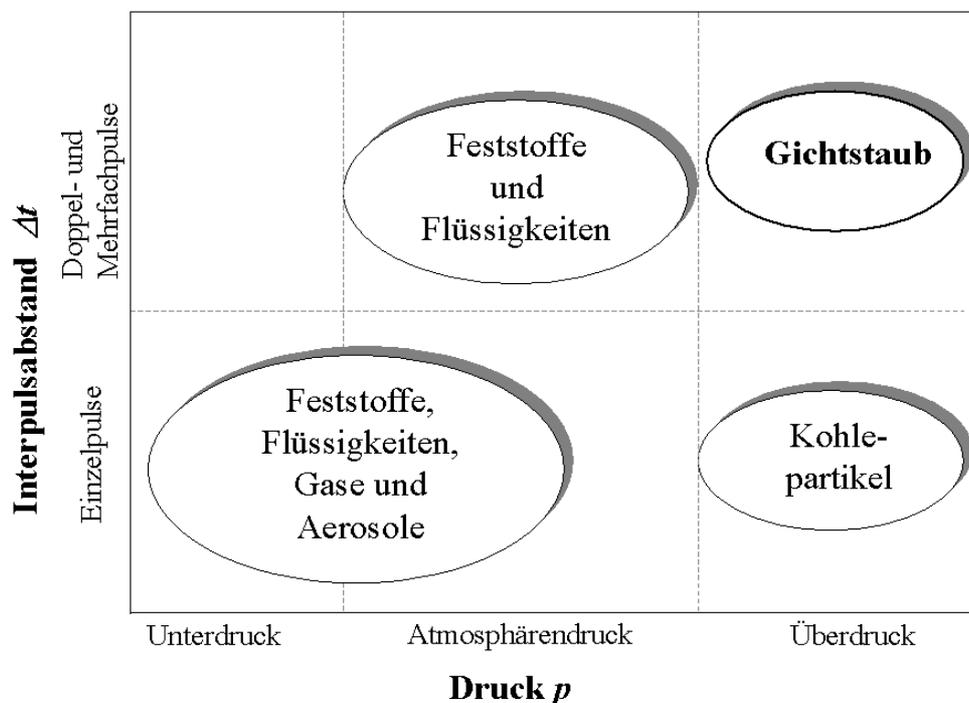


Bild 4: An die Arbeit angrenzende Forschungsgebiete.

Die Arbeitsgruppen Deguchi et al in Kooperation mit der Firma Nagasaki bildet eine Ausnahme mit der Erzeugung laserinduzierter Plasmen bei Gasdrücken von bis zu 29 bar [91], [105], [106]. Deguchi beobachtete in seinen Untersuchungen eine Abnahme der gemessenen Linienintensität sowie eine Verschlechterung des S/U-Verhältnisses. Er erreichte eine Verbesserung dieses Verhältnisses bei der atomaren Kohlenstofflinie C I 247 nm durch Verringerung der Pulsenergie und der dadurch erniedrigten Plasmatemperatur. Allerdings spielte in seinen Untersuchungen die Abhängigkeit der Linienintensität von der Laserpulsenergie nur eine geringfügige Rolle, da der Kohlenstoff in hoher Konzentration vorlag, da etwa 15% des Messvolumens aus CO₂ bestand. Für die Analyse der im Gichtstaub niedrigkonzentrierten Kreislaufstoffe, siehe Kapitel 5.1, Tabelle 6, muss ein anderer Lösungsweg gefunden werden.

Ein weiterer Verfahrensansatz ist die Verwendung zeitlich modulierter Laserpulse, d.h. durch eine Pulsfolge (Burst) mit einem zeitlichen Interpulsabstand Δt unterhalb der Repetitionsdauer der Laserpulse. Durch zeitlich modulierte Laserpulse wie Doppel- und Mehrfachpulse wird die analytische Leistungsfähigkeit für die Multi-Elementanalyse durch eine Vergrößerung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses (S/U) erhöht [87].

Dieser Ansatz, d.h. die Plasmaerzeugung durch Doppelpuls-Anregung, wurde für die Untersuchungen in Kapitel 6 und 7 gewählt, um die Plasmaeigenschaften zu modifizieren und so die Sensitivität des LIBS-Verfahrens bei Drücken von bis zu 4 bar zu erhöhen.

Die Vorteile der zeitlichen Laserpulsmodulation sind bekannt und eingehend erforscht [99] - [104]. Während die meisten Untersuchungen sich auf die Analyse von Feststoffen bei Atmosphärendruck beschränken, gibt es jedoch nur wenige Forschungsarbeiten für LIBS im Überdruckbereich und bisher keine, die den Einfluss der zeitlichen Laserpulsmodulation auf die Emissionseigenschaften von Plasmen im Überdruckbereich zum Gegenstand haben. Ebenso ist die Analyse von Gichtstaub mit LIBS bislang nicht in der Literatur erwähnt. Die innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse betreffen ein bisher nicht wissenschaftlich untersuchtes Forschungsgebiet, wie in Bild 4 schematisch dargestellt wird.

4 Laser-Emissionsspektroskopie

4.1 Plasmaerzeugung und lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Erzeugung eines laserinduzierten Plasmas

LIBS ermöglicht die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen durch die spektrale Analyse eines laserinduzierten Plasmas. Während die Frequenz der vom Plasma emittierten Linienstrahlung von der Energiedifferenz zweier Niveaus abhängt, ist ihre Intensität von der Besetzung des angeregten Niveaus und der Wahrscheinlichkeit des Überganges abhängig [107]

Ein notwendiges Kriterium zur Erzeugung eines Plasmas ist die Anwesenheit freier Elektronen. Diese Initialelektronen können durch verschiedene Prozesse entstehen, die von Materialparametern, wie der Ionisierungsenergie, den Absorptionseigenschaften und von Laserparametern, wie Wellenlänge, Intensität und Strahlprofil, abhängen. Zu diesen Prozessen gehören neben der Multiphotonenionisation [108] und dem Tunneleffekt [109] auch die thermische Freisetzung von Elektronen, die für die in dieser Arbeit verwendeten gütegeschalteten Nd:YAG-Lasern ausschlaggebend ist.

Die zum optischen Luftdurchbruch, d.h. zur Bildung eines Plasmas in Umgebungsluft, benötigte Leistungsdichte ist wellenlängenabhängig und beträgt für die fundamentale Wellenlänge von 1064 nm eines Nd:YAG-Lasers etwa 1 GW/cm^2 , während sie bei der CO_2 -Laserstrahlung von $10.6 \mu\text{m}$ bei 10 MW/cm^2 liegt [110].

In dieser Arbeit wird zur Plasmaerzeugung die Pulsfolge (Burst) zweier Nd:YAG-Laser verwendet, siehe Kapitel 5. Im Fokus einer Linse ($f = 200 \text{ mm}$) wird dabei eine Intensität von etwa $6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ für etwa 6 ns erreicht. Die Schwellenintensität für die Plasmabildung ist stark abhängig vom Staubanteil im Fokolvolumen, der als „Keimzelle“ für die Initialelektronen und damit für das Plasma fungiert [111].

Wird eine mittlere Partikelgröße d von 0.075 mm (Hochofen in Finnland, siehe Abschnitt 5.1.1) bzw. 1.0 mm (Hochofen in Deutschland, siehe Abschnitt 5.1.1) angenommen, so kann bei einem abgeschätzten Plasmavolumen V_P von 0.1 cm^3 , einer mittleren Staubkonzentration χ_{ST} von etwa 10 g/m^3 und einer mittleren spezifischen Dichte der Staubpartikel ρ von 1 g/cm^3 [15] die Anzahl der Partikel im Plasma abgeschätzt werden [74]:

$$\mu = \frac{6\chi_{ST} V_P}{\pi \rho d^3} \quad (4-1)$$

μ	Anzahl der Partikel
χ_{ST}	Staubkonzentration
ρ	Teilchendichte der Staubpartikel
V_P	Plasmavolumen
d	Teilchendurchmesser

Die abgeschätzte Partikelanzahl liegt im Falle des finnischen Hochofens bei $\mu = 5$, und im Falle des deutschen Hochofens bei $\mu = 0.02$, da die Partikel hier im Schnitt größer sind als das Plasmavolumen. Die Partikel verdampfen im zweiten Fall nicht gänzlich, was eher einer Analyse von festen Substanzen als einer Analyse von Aerosolen entspricht.

Nach Entstehung der Initialelektronen kommt es zu einer weiteren Ionisierung der Atome durch Multiphotonenionisierung und durch inverse Bremsstrahlung, was zu einem lawinenartigen Anwachsen der Elektronen und schließlich zum optischen Durchbruch führt [112]. Der Absorptionskoeffizient der inversen Bremsstrahlung hängt von der Wellenlänge der Laserstrahlung (proportional zu λ^3) ab und steigt mit wachsendem Druck an. Im vorliegenden Fall, d.h. bei großer Wellenlänge und hohem Druck, dominiert die Stoßionisation.

Lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTG)

Ohne Wechselwirkung mit der Umgebung kann ein Plasma als abgeschlossenes System betrachtet werden, das sich im *vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG)* befindet. In diesem Fall kann die Besetzungsdichte der Energieniveaus über eine Boltzmann-Verteilung und die emittierte Strahlung als Plancksche Hohlraumstrahlung beschrieben werden. Das Verhältnis von Emissionskoeffizient zu

Absorptionskoeffizient ist gleich der Planckschen Strahlungsfunktion (Kirchhoffscher Satz). Wird die Wechselwirkung mit der Umgebung berücksichtigt, folgt die Plasmastrahlung keineswegs einer Planckschen Verteilung, da sie durch Strahlung, Diffusion und Wechselwirkung mit der Umgebung ständig Energie verliert. Ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht liegt nicht vor [107] [117].

Unter bestimmten Randbedingungen kann jedoch ein *lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTG)* vorliegen. Unter der Annahme, dass Übergänge in höheren Niveaus durch Stöße wesentlich häufiger auftreten als die Entvölkerung durch Strahlung, wird die Besetzung der höheren Niveaus durch die Stoßrate bestimmt. Ab einer *kritischen Elektronendichte* führen die Lösungen der Ratengleichungen zu einer Besetzungsdichte, bei der die Strahlungstemperatur gleich der kinetischen Temperatur der Elektronen ist. Die Anregung von Atomen und Elektronen kann dann wie beim VTG gemäß der Boltzmannstatistik, die Elektronengeschwindigkeit über die Maxwellverteilung und die Ionisation über die Saha-Gleichung mit der Temperatur der freien Elektronen beschrieben werden.

Zur Abschätzung dieser kritischen Elektronendichte n_{kr} muss zunächst unterschieden werden, ob für den betrachteten Übergang ein *optisch dünnes* Plasma vorliegt, bei der die Absorption der Photonen kleiner ist als die Emission, oder ob ein *optisch dichtes* Plasma vorliegt, bei der die Absorption der Photonen größer ist als die Emission.

Da beim optisch dünnen Plasma die unteren Zustände gegenüber den oberen stärker besetzt sind, ist die erforderliche kritische Elektronendichte höher als beim optisch dichten Plasma. Für die hier erzeugten optisch dünnen Plasmen kann die kritische Elektronendichte über [87] bestimmt werden:

$$n_{kr} = 1.6 \cdot 10^{12} \sqrt{T_e} (E_k - E_i)^3 \quad (4-2)$$

n_{kr} : kritische Elektronendichte in cm^{-3}

T_e : Elektronentemperatur in eV

$E_k - E_i$: Energiedifferenz zwischen oberem und unterem Zustand in eV

Zur Berechnung wird die in Kapitel 6.3 für Gichtstaub experimentell bestimmte Elektronentemperatur von etwa 9400 K (≈ 0.8 eV) und eine Energielücke von 5.8 eV (Staubelement Zink, vgl. Tabelle 10, S. 55) angenommen und n_{kr} auf $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ abgeschätzt. Die experimentell bestimmten Elektronendichten liegen oberhalb der

kritischen Elektronendichten, so dass die Annahme eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts näherungsweise gerechtfertigt ist. Die experimentell erzeugten Plasmen können so durch die Größen *Elektronentemperatur* T_e und *Elektronendichte* n_e per Boltzmannplot bzw. näherungsweise über die Starkverbreiterung charakterisiert werden [116][117].

4.2 Plasmaeigenschaften bei großen Drücken

Bei der Spektroskopie eines atomaren Übergangs ist das resultierende Linienspektrum einer Reihe von linienprofilverändernden Effekten unterworfen.

4.2.1 Linienverbreiterung und Linienverschiebung

Zu den wichtigsten Verbreiterungsmechanismen gehören die *natürliche Linienverbreiterung*, die *Opazitätsverbreiterung*, die *Intensitätsverbreiterung*, die *Apparateverbreiterung*, die *Dopplerverbreiterung* und die *Druckverbreiterung*. Im Folgenden werden diese Mechanismen kurz erläutert und die zugehörige Verbreiterung $\Delta\lambda_i$ abgeschätzt.

i) *natürliche Linienverbreiterung (Strahlungsdämpfung)*

Werden Spektrallinien von nahezu ruhenden Atomen des Plasmas emittiert, so bestimmen nach der Heisenbergschen Unschärferelation [117] nur die mittleren Lebensdauern τ der kombinierenden Terme die Energiebreite der Terme und damit das Linienprofil. Der Verbreiterungsmechanismus wird als natürliche Linienbreite bezeichnet und ist im wesentlichen durch den Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission bestimmt [118]:

$$\Delta\lambda_N \propto \frac{1}{\tau} \quad (4-3)$$

$\Delta\lambda_N$ Halbwertsbreite der natürlichen Linienverbreiterung
 τ mittlere Lebensdauer des Zustandes

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Spektrallinien, siehe Abschnitt 5.2.4, Tabelle 10, hat die Spektrallinie von Zn bei 334.50 nm mit etwa 7 ns die kürzeste mittlere Lebensdauer und weist eine Halbwertsbreite $\Delta\lambda_N$ von 8.5×10^{-15} m auf. Die natürliche

Linienverbreiterung kann daher gegenüber anderen Mechanismen der Linienverbreiterung, die im Folgenden beschrieben werden, vernachlässigt werden.

ii) *Opazitätsverbreiterung*

Die Opazitätsverbreiterung $\Delta\lambda_o$ resultiert aus der Reabsorption der Photonen im Plasma und ist abhängig von der optischen Dichte des Plasmas τ_γ . Bei Erhöhung der optischen Dichte τ_γ nimmt die Opazitätsverbreiterung gegenüber der Stoßverbreiterung zu. Bei den hier erzeugten optisch dünnen Plasmen $\tau_\gamma < 1$ überwiegt die Stoßverbreiterung gegenüber der Opazitätsverbreiterung [116][119], so dass diese gegenüber der Stoßverbreiterung vernachlässigt werden kann.

iii) *Apparateverbreiterung*

Die in Kapitel 6 beschriebenen Untersuchungen der spektralen Emissionseigenschaften wurden unter Verwendung eines Echelle-Spektrometer bzw. eines Paschen-Runge-Spektrometers durchgeführt. Die Apparateverbreiterung $\Delta\lambda_A$ der Spektrometer liegt zwischen 5 pm und 18 pm und ist damit kleiner als die gemessene Doppler- und Druckverbreiterung.

iv) *Dopplerverbreiterung*

Die gerichtete Bewegung strahlender Atome führt zu einer Wellenlängenverschiebung der emittierten Spektrallinie (Dopplerverschiebung). In einem LTG-Plasma rufen die statistisch möglichen Richtungen und Beträge der Geschwindigkeiten der Teilchen eine Emission der Strahlungsleistung der Linien nach einem Gauß-Profil hervor. Die Halbwertsbreite $\Delta\lambda_D$ hängt von der Emissionswellenlänge, von der Plasmatemperatur und von der Atommasse ab [117][123]:

$$\Delta\lambda_D \approx 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot \sqrt{\frac{T_e}{m}} \quad (4-4)$$

$\Delta\lambda_D$ Halbwertsbreite der Dopplerverbreiterung
 m Atommasse in u
 T_e Elektronentemperatur in K

Die Plasmatemperatur wird auf ca. 10^4 K abgeschätzt, wobei die Atommasse der für die Rechnung hinzugezogenen Elemente von 12 u (C) bis 207 u (Pb) reicht. Dies führt zu einer Abschätzung der Dopplerverbreiterung auf $\Delta\lambda_D = 2.0 - 5.1$ pm. Für das Element Eisen mit 56 u wird eine Dopplerverbreiterung von etwa 9 pm erreicht.

iv) *Druckverbreiterung*

Die Druckverbreiterung resultiert aus der Wechselwirkung der emittierenden Atome mit Störteilchen im Plasma. Je nach Art der Wechselwirkung kommt es zu unterschiedlichen Verbreiterungsmechanismen, wie beispielsweise der Resonanzverbreiterung, der van-der-Waals-Verbreiterung oder der Stark-Effekt-Verbreiterung. Daneben können Effekte wie Frequenzverschiebung, Linienasymmetrie sowie das Auftauchen verbotener Linien auftreten.

ELASTISCHER/INELASTISCHER STOß

Für die Berechnung der Druckverbreiterung wird zunächst zwischen dem elastischen und dem inelastischen Stoß unterschieden. Während bei dem ersten die Energieniveaus des betrachteten emittierenden Atoms nach ihrer Verschiebung in ihre ursprüngliche Lage zurückkehren, kann beim inelastischen Stoß die Energie des Stoßpartners teilweise in Anregungsenergie umgewandelt werden. Die effektive Lebensdauer wird durch die Stöße verkürzt, wodurch die Linienbreite größer wird. Sie ist bei inelastischen Stößen proportional zum Druck p bzw. zur Teilchendichte N . Im Falle der elastischen Stöße werden zur Beschreibung des Störvorganges die Störteilchen meist als klassische Partikel betrachtet, die sich mit der Geschwindigkeit v dem emittierenden Teilchen auf den Abstand ρ_C , dem sogenannten Stoßparameter, nähern.

Die Zeitdauer der Störung t_o kann über

$$t_o \approx \frac{\rho_C}{v} \quad (4-5)$$

t_o Zeitdauer der Störung
 ρ_C Stoßparameter
 v Geschwindigkeit des Störteilchens

beschrieben werden.

Zwei Grenzfälle werden dabei unterschieden:

STOßTHEORIE/QUASISTATISCHE THEORIE

In der klassischen Stoßtheorie (impact approximation) wird angenommen, dass die Störung kurz ist gegenüber der Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen τ_C , also $t_0 \ll \tau_C$, und das strahlende Atom wird näherungsweise als harmonischer Oszillator betrachtet. Bei einer Störung erzeugt das Störteilchen auf seiner Bahn unterhalb des Abstandes R_W eine Phasenänderung der Schwingung des Oszillators. Der Abstand R_W , unterhalb dem ein Stoß eine Phasenänderung verursacht, wird als Weißkopf Radius bezeichnet [116]. Die Fourier-Analyse der phasengestörten Schwingung des Oszillators liefert als Linienprofil ein Dispersionsprofil der Halbwertsbreite $\Delta\nu_C$, d.h. eine Lorentzfunktion mit einer Frequenzverschiebung $\Delta\omega_S$ des Linienmaximums gegenüber der ungestörten Linie ν_0 :

$$I(\nu) \propto \frac{\Delta\nu_C / 2\pi}{(\nu - \nu_0 - \Delta\nu_S)^2 + (\Delta\nu_C / 2)^2} \quad (4-6)$$

$I(\nu)$ Intensität der Emissionslinie
 ν_0 Eigenfrequenz der Linie
 $\Delta\nu_S$ Frequenzverschiebung der Linie
 $\Delta\nu_C$ Halbwertsbreite der Linie

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_C$ hängt von der Störteilchendichte und dem Weißkopf-Radius ab:

$$\Delta\nu_C \propto n_{Dichte} \nu R_W^2 \quad (4-7)$$

$\Delta\nu_C$ Halbwertsbreite
 n_{Dichte} Anzahldichte der Störteilchen
 ν mittlere Geschwindigkeit der Störteilchen
 R_W Weißkopf-Radius

Stöße können zu einer Verzerrung der Energieniveaus führen. Unter Annahme der adiabatischen Näherung, d.h. Störungen der oberen Energieniveaus verursachen keinen strahlenden Übergang, hängt die Verzerrung der Energieniveaus vom Abstand R der Stoßpartner ab und kann zu einer Frequenzshift der Line $\Delta\lambda_{shift}$ führen, siehe Bild 5.

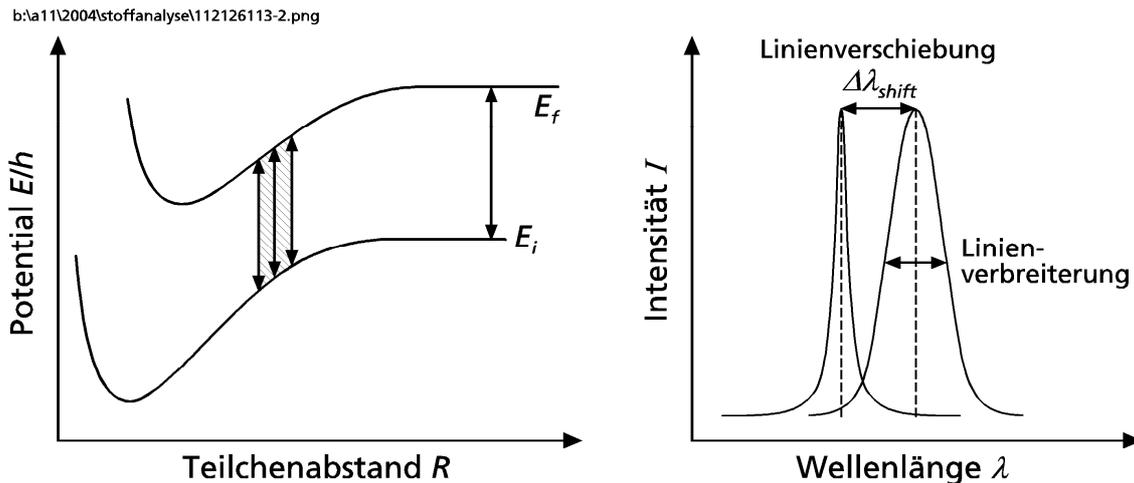


Bild 5: Links: Potentialkurven des Stoßpaares in Abhängigkeit des Teilchenabstandes R .
Rechts: Linienverbreiterung und Verschiebung aufgrund eines Stoßvorganges.

Die Verbreiterung kann über das jeweilige Störpotential gewonnen werden. Der Wert des Weißkopf-Radius und die Halbwertsbreite $\Delta\nu_C$ hängt daher von der Art der vorhandenen Wechselwirkung ab. In der klassischen Stoßtheorie wird R_w berechnet über

$$R_w \propto \frac{1}{v^{n-1}} \quad (4-8)$$

v mittlere Geschwindigkeit der Störteilchen
 n Variable zur Beschreibung der Wechselwirkung

Bei Plasmen mit hoher Neutralteilchendichte (geringem Ionisationsgrad) dominiert die *Resonanz-* bzw. *Van-de-Waals-Verbreiterung*. Die *Resonanzverbreiterung* beschreibt die Störungen zwischen identischen Atomen, wo die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit $n = 3$ dominiert. Diese Form der Störung äußert sich in homogen verbreiterten, nicht frequenzverschobenen Linien. Nach Formel (4-8) ergibt sich für die Halbwertsbreite:

$$\Delta\nu_R \propto n_{Dichte} (v^{-1/2})^2 v = n_{Dichte} \quad (4-9)$$

$\Delta\nu_R$ Halbwertsbreite der Resonanzverbreiterung
 v mittlere Geschwindigkeit der Störteilchen
 n_{Dichte} Anzahldichte der Störpartner

Damit ist die Resonanzverbreiterung von der Geschwindigkeit, respektive von der Temperatur unabhängig.

Im Falle von Störungen durch neutrale Teilchen muss die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Form der *van-de-Waals-Verbreiterung* mit $n = 6$ beachtet werden, so dass hier neben der Anzahldichte die Geschwindigkeit der Störteilchen in die Halbwertsbreite eingeht:

$$\Delta\nu_{vdW} \propto n_{Dichte} (v^{-1/5})^2 v = n_{Dichte} v^{3/5} \quad (4-10)$$

Für die vorliegenden Laserplasmen wird in Einklang mit der klassischen Theorie die Druckverbreiterung durch Stöße in einem idealen Gas sowie die Druckverbreiterung durch geladene Teilchen abgeschätzt.

Die Halbwertsbreite $\Delta\nu_C$ der Druckverbreiterung durch Stöße in einem idealen Gas hängt von der Elektronentemperatur T_e , dem Druck p in Pascal, der Teilchenmasse m und vom Stoßquerschnitt ab σ_{ST} [117], [122].

$$\Delta\nu_C = \frac{1}{\pi} n_{Dichte} v \sigma_{ST} = \frac{p}{\pi k T_e} \cdot \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}} \cdot \sigma_{ST} \quad (4-11)$$

Bei höheren Ionisationsgraden überwiegt die Störung durch geladene Teilchen, hier dominiert die *Stark-Effekt-Verbreiterung* mit $n = 2$ (Wasserstoff) bzw. $n = 4$ (alle anderen Atome), die einen Dämpfungseffekt beschreibt [117]:

$$\Delta\nu_{C, Stark} \propto C_W^{2/3} v^{1/3} n_e \quad (4-12)$$

C_W Stark-Wechselwirkungskonstante
 v mittlere Relativgeschwindigkeit zwischen störenden Elektronen und strahlenden schweren Teilchen

Bei einem kleinem Abstand R der Elektronen liegt eine Abstoßung durch Überlappung der Elektronenwolken vor. Bei großem Abstand R dominiert hingegen die Stark- und Resonanzwechselwirkung. Um in einem idealen Gas sowohl die repulsiven als auch die attraktiven Kräfte zu berücksichtigen wird hier der Vollständigkeit halber auf das Lennard-Jones-Potential verwiesen [121].

Bei den vorliegenden Plasmen wird der Hauptbeitrag zur Starkverbreiterung durch die Elektronen hervorgerufen. Die Berechnung der Starkverbreiterung $\Delta\lambda_C$ und der Starkverschiebung $\Delta\lambda_{shift}$ kann dann näherungsweise durch folgende zugeschnittene Größengleichungen erfolgen [116]

$$\Delta\lambda_C = 2 \frac{W}{\text{\AA}} \left(\frac{n_e}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right) nm \quad (4-13)$$

$$\Delta\lambda_{SHIFT} = \frac{D}{\text{\AA}} \left(\frac{n_e}{10^{17} \text{ cm}^{-3}} \right) nm \quad (4-14)$$

W Starkverbreiterungsparameter (eng.: electron impact width) in Angström
 D Starkverschiebungsparameter (eng. electron impact shift) in Angström
 n_e Anzahldichte der Elektronen in cm^{-3}

Für den Fall des Stickstoffgases werden die in Kapitel 6 ermittelten Werte der Elektronendichte $n_e = 2.08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und der Elektronentemperatur $T_e = 10000 \text{ K}$ bei 1 bar im Plasmakern verwendet. Unter der Annahme, dass die Elektronendichte in erster Näherung linear mit dem Druck (1 bis 4 bar) zunimmt und die Elektronentemperatur konstant bleibt, liefert das ein Intervall für n_e von 2.08 bis $8.32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Die Stark-Effekt-Verbreiterung und die Stark-Effekt-Verschiebung kann dann mit $D = 0.0508 \times 10^{-10} \text{ m}$ [116] und $W = 0.0477 \times 10^{-10} \text{ m}$ [116] für die Emissionslinie N (I) 746.83 nm bzw. die mittlere Wellenlänge des Multipletts bei 745.2 nm, zu $\Delta\lambda_C = 0.020 \text{ nm} - 0.079 \text{ nm}$ und $\Delta\lambda_{shift} = 0.021 \text{ nm} - 0.085 \text{ nm}$ abgeschätzt werden.

Die Stoßtheorie ist jedoch nur in der Lage, das Linienzentrum korrekt zu beschreiben und versagt im Flügelbereich der Linie. Einen alternativen Ansatz zur Beschreibung linienverbreiternder Effekte im Plasma bietet die quasistatische Näherung (Quasistatic Approximation) mit $t_o \gg \tau_C$. Hierbei ist das emittierende Atom fortwährend unter dem Einfluss der Wechselwirkung, so dass die Störer näherungsweise ein resultierendes E-Feld erzeugen. In der quasistatischen Näherung ist die Halbwertsbreite von der Teilchenanzahl in Form von

$$\Delta\nu_C \propto n_{Dichte}^{2/3} \quad (4-15)$$

abhängig [107] und führt zu einer inhomogenen Verbreiterung der Spektrallinie, die sich oftmals in Form von „satellites“ an dem zu längeren Wellenlängen hin orientierten Linienflügel bemerkbar machen. Die Näherung wird verwendet bei hohen Dichten und niedrigen Temperaturen [114]. Sie ist jedoch nur in der Lage begrenzte Bereich des Linienflügels korrekt wiederzugeben [124].

Während die Dopplerverbreiterung beim laserinduzierten Plasma bei hohen Temperaturen zunimmt, d.h. primär von der Elektronentemperatur abhängt, ist die Druckverbreiterung hauptsächlich von der Anzahl der Stoßpartner und damit auch von der Elektronendichte des Plasmas abhängig.

Eine Zusammenfassung der Verbreiterungsmechanismen ist in

Tabelle 3 zu finden. Aufgrund der abgeschätzten Halbwertsbreiten wird deutlich, dass die Apparateverbreiterung gegenüber den Mechanismen der Doppler- und Druckverbreiterung vernachlässigt werden kann und für die Form der Spektren ausschlaggebend ist. Entsprechend berücksichtigen die in Kapitel 6 durchgeführten Modellrechnungen der Linienverbreiterung und Linienverschiebung nur die Verbreiterungsmechanismen des Dopplereffekts und des Stark-Effekts.

Tabelle 3: Primäre Verbreiterungsmechanismen bei der Laser-Emissionsspektroskopie

NAME	MECHANISMUS	HALBWERTSBREITE $\Delta\lambda_i$
natürliche Linienbreite	Heisenbergsche Unschärferelation	< 0.01 pm
Apparateverbreiterung	Spektrometerauflösung	5 - 18 pm
Dopplerverbreiterung	Bewegung der Teilchen im Plasma	2 - 9 pm
Druckverbreiterung	Teilchen-Teilchen- Wechselwirkung im Plasma	20 - 79 pm (Stark-Effekt Verbreiterung im Plasmakern)

4.2.2 Sättigung und Selbstabsorption

Die hohen Gaskonzentrationen bei der Gichtstaubanalyse führen dazu, dass bei den gemessenen Spektren Effekte wie Sättigung, Selbstabsorption, Linienumkehr [125] [126] oder die Bildung von kurzlebigen CN-Banden auftreten.

Bei Plasmen mit hoher Teilchendichte kann es zur Selbstabsorption der Emissionslinien kommen, was in einer Sättigung der Kalibrationskurven $I(c)$ bei hohen Konzentrationen deutlich wird. Handelt es sich ferner um ein inhomogenes Plasma, so können Bereiche auftreten in denen ist die Anzahl der der absorbierenden Teilchen größer ist als die der emittierenden Teilchen. Im Spektrum der Emissionslinie tritt dann eine Linienumkehr auf.

Die Intensität einer Emissionslinie mit Selbstabsorption kann beschrieben werden über

$$I_{\lambda} = k_{\lambda} \cdot R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot c_{\lambda} \cdot q + b_{\lambda} \quad (4-16)$$

I_{λ}	Intensität der Emissionslinie bei λ
k_{λ}	Kalibrationskonstante
R_{λ}	Emissionsrate
S_{λ}	Funktion der Selbstabsorption
c_{λ}	Elementkonzentration
q	Pulsrate
b_{λ}	Untergrundintensität

Mit Hilfe des Modells von West-Human wird das Selbstabsorptionsverhalten einer Emissionslinie abgeschätzt [125]: Das Selbstabsorptionsverhalten S_{λ} wird näherungsweise gleich dem Selbstabsorptionsverhalten am Linienzentrum S_L gesetzt, das abhängig von der optischen Weglänge, der Dichte der absorbierenden Teilchen und dem effektiven Absorptionsquerschnitt ist.

$$S_L \propto \sigma_L \cdot n_L \cdot l_L \quad (4-17)$$

S_L	Funktion der Selbstabsorption am Linienzentrum
σ_L	effektiver Absorptionsquerschnitt am Linienzentrum
n_L	Anzahldichte der absorbierenden Atome
l_L	optische Weglänge

Der effektive Absorptionsquerschnitt am Linienzentrum kann im Falle der Dopplerverbreiterung dargestellt werden als

$$\sigma_L = \sqrt{\frac{\pi}{2 k \ln(2)}} \cdot \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e c} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \lambda \cdot f_{ik} = 1.7 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot \lambda \cdot f_{ik} \quad (4-18)$$

k	Boltzmann-Konstante
e	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
m_e	Elektronenmasse
c	Lichtgeschwindigkeit
M	Masse des emittierenden Atoms bzw. Ions
f_{ik}	Oszillatorstärke für die Absorption von Niveau i zu Niveau k

Die Oszillatorstärke f_{ik} kann über

$$f_{ik} = 1.50 \cdot \left(\frac{g_k}{g_i} \right) \cdot A_{ki} \cdot \lambda^2 \cdot 10^{-8} \quad (4-19)$$

bestimmt werden [127], wobei der Einsteinkoeffizient A_{ki} in der Einheit 10^8 s^{-1} und die Wellenlänge λ in Angström eingesetzt wird.

Der Absorptionsquerschnitt σ_L wird mit den in Tabelle 10 zu findenden Werten für die Emissionslinien C (I) 247.85 nm und Pb (I) 405.78 nm zu $0.02 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ bzw. $2.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ abgeschätzt. Untersuchungen zeigen, dass Emissionslinien mit einem Absorptionsquerschnitt $\sigma_L > 0.025 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, zu der die Bleilinie bei 405.78 nm gehört, ein messbares, hohes Selbstabsorptionsverhalten aufweisen. Die betrachtete Kohlenstofflinie weist im Vergleich zu der Bleilinie einen bedeutend niedrigeren Absorptionsquerschnitt, d.h. eine zu vernachlässigende Selbstabsorption auf. Die in Kapitel 6 dargestellten Kalibrationskurven für die Kohlenstofflinie C (I) 247.85 nm werden daher weniger durch Selbstabsorption als durch die Bildung von CN-Banden beeinflusst.

5 Experimenteller Aufbau

Um den Schritt von der Staubanalyse im Labor zur in-situ-Staubanalyse am Hochofen zu gehen, wurden zunächst die technischen und physikalischen Randbedingungen ermittelt. Diese ergeben sich zum einen durch die Proben selbst, z.B. bei der Linienauswahl und spektralen Auflösung des Spektrometers, zum anderen durch die Einbindung in den industriellen Prozess, wie bei der Konstruktion der Messsonde.

Nach Definition der Randbedingungen, wurden Messreihen im Labor schrittweise den betrieblichen Bedingungen am Gichtgasrohr genähert: Zunächst sind die Analytlinien in reiner Gasatmosphäre bzw. von Festproben in Luftatmosphäre untersucht worden. Um von der Festprobe zum Partikelstrom zu gelangen, wurden danach Gichtstaub-Abscheidungen auf Filtern und schließlich turbulente Ströme von Staubpartikeln in Luft als Aerosolprobe untersucht. Schließlich wurde als Umgebungsgas synthetisches Gichtgas statt Luft bei einem Gasdruck ≤ 5 bar verwendet. Eine Beschreibung der verwendeten Probenkammern ist in Kapitel 5.3 zu finden. Der Lasermessaufbau für die Untersuchungen im Labor ist in Kapitel 5.2 beschrieben

Auf Basis der gewonnenen Ergebnisse wurde eine Verfahrensentwicklung mit dem Ziel einer hochempfindlichen Detektion der Staubelemente bei Gasdrücken bis zu 5 bar erzielt, so dass der entsprechend aufgerüstete, experimentelle Aufbau direkt für Feldtests an Hochöfen eingesetzt werden konnte, siehe Kapitel 7.1.

5.1 Anwendungsspezifische Anforderungen

5.1.1 Probenbeschreibung

Gichtstaub besteht aus einer Vielzahl von Elementen, die zumeist in oxydischer Form vorliegen. Die chemische Analyse zeigt, dass neben den Matrixelementen Fe und C und den für die Prozesskontrolle relevanten Kreislaufstoffen Na, K, Zn und Pb, weitere Elemente quer durch das periodische System zu finden sind: Mg und Ca aus der Gruppe der Erdalkalimetalle, Cl und F aus der Halogengruppe, N und P aus der

Stickstoffgruppe, O und S aus der Gruppe der Chalkogene, Al aus der Borgruppe und die Übergangsmetalle Cr, Cu, Mn, Ni, Si, Ti und V. Die Entstehung und die metallurgische Bedeutung des Gichtstaubes ist in Kapitel 2 beschrieben.

Während das Gichtgas an unterschiedlichen Hochöfen eine vergleichsweise ähnliche chemische Zusammensetzung aufweist (Tabelle 4), ist die Konzentration der Kreislaufstoffe im Gichtstaub (Tabelle 6) und die Größenverteilung der Staubpartikel (Tabelle 5) abhängig von den Chargierungsstoffen bzw. vom Hochofen.

Tabelle 4: Zusammensetzung des Gichtgases zweier europäischer Hochöfen [128] ermittelt anhand von massenspektroskopischen Daten.

Gichtgaszusammensetzung eines Hochofens in Deutschland					
Gas	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	Summe
mittlere Konzentration [Vol. -%]	48	24	24	4	100
Gichtgaszusammensetzung eines Hochofens in Finnland					
Gas	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	Summe
mittlere Konzentration [Vol. -%]	49	23	23	5	100

Tabelle 5: Durch Probenentnahme und anschließende Siebung ermittelte Größenverteilung der Gichtstaubpartikel zweier europäischer Hochöfen [128][130] .

Größenverteilung der Staubpartikel an einem Hochofen in Deutschland							
Partikelgröße [mm]	< 0.125	0.125 - 0.315	0.315 - 1.00	1.00 - 3.150	3.15 - 6.300	> 6.300	Summe
mittlere Verteilung [Masse-%]	10.94	19.41	22.74	23.30	23.50	0.11	100
Größenverteilung der Staubpartikel an einem Hochofen in Finnland							
Partikelgröße [mm]	< 0.075	0.075 - 0.125	0.125 - 0.25	0.25 - 0.50	0.50 - 1.00	> 1.00	Summe
mittlere Verteilung [Masse-%]	47.53	27.27	20.83	4.08	0.3	0	100

Das Stahlunternehmen Rautaruukki Oyj untersuchte die Staubverteilung entlang des Querschnittes des Gichtgasrohrs am Hochofen in Finnland. Die gewonnenen Ergebnisse zeigten eine näherungsweise homogene Größe- und Dichteverteilung des Gichtstaubs innerhalb des Gichtgasrohrs [129]. Im Fall des finnischen Hochofens ist eine orts aufgelöste Messung nicht erforderlich, da eine beliebige Messposition innerhalb des Rohrquerschnittes für eine repräsentative Analyse des Gichtstaubs gewählt werden kann. Die für die Feldversuche ausgewählten Hochofen in Deutschland und Spanien besitzen im Gegensatz zum finnischen Hochofen gewinkelte Gichtgasrohre, in denen keine über den Querschnitt homogene Staubverteilung vorhanden ist. In diesen Fällen ist eine Messung an unterschiedlichen Positionen innerhalb des Gichtgasrohrs erforderlich, um eine für die Prozesskontrolle repräsentative Messposition zu finden.

Durch die Entnahme von Staubproben am Gichtgasrohr und durch anschließende nasschemische Analyse wurde die Staubzusammensetzung und die Konzentration der Kreislaufstoffe im Staub ermittelt (Anhang B). Anders als bei der ex-situ-Analyse, wo durch Probenentnahme eine für die naßchemische Analyse ausreichende Staubmenge gesammelt wird, ist bei der in-situ-Analyse des Gichtstaubs eine Probenpräparation nicht möglich. Hier ist die Konzentration der Kreislaufstoffe innerhalb des Messvolumens c_{actual} ein notwendiges Kriterium für die erforderliche analytische Sensitivität des Messaufbaus.

Zur Bestimmung der Konzentration c_{actual} wird die durch Probenentnahme bestimmte Konzentration der Kreislaufstoffe im Gichtstaub auf das Messvolumen im Gichtgasrohr bezogen. Laut Auskunft der Stahlfirmen [128] liegt die mittlere Staubdichte zwischen 5 g/Nm^3 (finnischer Hochofen) bzw. 8 g/Nm^3 (deutscher Hochofen). Der Bezug zwischen einer Konzentration im Normvolumen c_{trocken} laut DIN 1343 [131] und der Konzentration im Messvolumen ist durch Gleichung (5-1) gegeben.

$$c_{\text{trocken}} = \frac{T \cdot 1.01325 \text{ bar}}{273.15 \text{ K} \cdot p} \frac{1}{1 - x_w} c_{\text{actual}} \quad (5-1)$$

c_{trocken}	Normvolumen, trocken; $[c_{\text{trocken}}] = \mu\text{g}/\text{Nm}^3$
c_{actual}	Messvolumen; $[c_{\text{actual}}] = \mu\text{g}/\text{m}^3$
T	Temperatur des Gases
p	Druck des Gases
x_w	molare Konzentration des Wassers (Feuchte)

Die Feuchte des Gichtstaubs hängt von der Feuchte der Chargierungsstoffe und damit von deren Lagerung bei den vorliegenden Witterungsverhältnissen ab. Für die Bestimmung von c_{trocken} wird zunächst von trockenem Staub ausgegangen sowie von einem absoluten Gasdruck von 3.4 bar und einer Gastemperatur von 120°C bei dem deutschen Hochofen bzw. einem absoluten Gasdruck von 2.7 bar und einer Gastemperatur von etwa 180°C bei dem finnischen Hochofen

In Tabelle 6 ist die Konzentrationsverteilung der Kreislaufstoffe und ausgewählter Matrixelemente des Gichtstaubs zweier europäischer Hochofen aufgelistet.

Tabelle 6: Konzentrationsverteilung der Kreislaufstoffe und Matrixelemente des Gichtstaubes zweier europäischer Hochofen. Hierzu wurden in Finnland Staubproben direkt am Gichtgasrohr und in Deutschland am Staubabscheider entnommen und anschließend nasschemisch untersucht [128].

Konzentration der Kreislaufstoffe und Matrixelemente an einem Hochofen in Deutschland						
Element	Na	K	Zn	Pb	C	Fe
mittlere Konzentration c_{trocken} [g/m ³]	1.27×10^{-3}	0.72×10^{-2}	0.79×10^{-2}	1.13×10^{-3}	1.48	1.37
mittlere Konzentration bezogen auf Gichtgas [$\mu\text{g/g}$]	0.92	5.23	5.73	0.82	1071	996
Konzentration der kreislaufstoffe und Matrixelementean einem Hochofen in Finnland						
Element	Na	K	Zn	Pb	C	Fe
mittlere Konzentration c_{trocken} [g/m ³]	3.59×10^{-3}	3.29×10^{-3}	2.19×10^{-3}	2.29×10^{-4}	0.85	-
mittlere Konzentration bezogen auf Gichtgas [$\mu\text{g/g}$]	2.64	2.42	1.61	0.16	625	-

Die Angaben in $\mu\text{g/g}$ erfolgen unter der Annahme der in Tabelle 4 angegebenen Gichtgaszusammensetzung und der Normdichte der Gase im Gichtgas laut DIN 1871 [132], siehe Anhang B. Die Werte für Na, K, Zn und Pb liegen im Bereich weniger $\mu\text{g/g}$, was den Anforderungen bei der Stahlreinheit entspricht [133] und niedrige

Bestimmungsgrenzen des Lasermesssystems erfordert. Um eine niedrige Erfassungsgrenze zu gewährleisten, wurde mit zeitlich modulierten Laserpulsen gearbeitet und beim Aufbau des Lasermesssystems auf eine hochempfindliche Detektion Wert gelegt.

Bei den Labormessungen wurden von der Stahlindustrie zur Verfügung gestellte Staubproben, siehe Bild 6, Reingase und synthetisches Gichtgas (Tabelle 7) untersucht.



Bild 6: Auf Quarzfiltern aufgetragener Gichtstaub für die lasergestützte Elementanalyse im Labor.

Tabelle 7: Liste der für die spektroskopische Analyse im Labor verwendeten Gase

GAS	BESCHREIBUNG*
CO ₂	Qualität 4.5
N ₂	Qualität 5.0
Formiergas	95% N ₂ , 5 % H ₂
synthetisches Gichtgas	45.36% N ₂ (Qualität 3.0), 29.9% CO (Qualität 2.0), 20.10% CO ₂ (Qualität 4.5), 3.63% H ₂ (Qualität 3.0), 1.01% CH ₄ (Qualität 3.0)

* Qualität 5.0 entspricht einer Gasreinheit ≥ 99.999 Vol% und Qualität 2.0 einer Reinheit ≥ 99 Vol%.

Die Auswahl der Emissionslinien für die Analyse erfolgte anhand von Abschätzungen der Linienintensitäten durch Tabellenwerke ([134],[135]) und durch Messungen an Staubproben. Für die spektroskopische Analyse wurden neben den Elementen Na, K, Zn und Pb der Kreislaufstoffe, die Gichtgaselemente C, N, O, H und die Staubelemente Fe und Ca zur internen Standardisierung für die Analyse gewählt. Eine Liste der ausgewählten Elementlinien und ihrer Eigenschaft ist in Kapitel 5.2.4 zu finden.

5.1.2 Gichtgasrohr-Spezifikationen

Eine technische Anforderung für die Prozesskontrolle ist der Online-Einsatz des Messverfahrens, d.h. die Analyse des Gichtstaubs soll direkt am Gichtgasrohr erfolgen. Messungen an einem Bypass sind nicht repräsentativ, da der Gichtgasstrom, die Staubdichte und möglicherweise die Grössenverteilung der Staubpartikel verändern würde. Eine Alternative ist die Verwendung eines Fensters im Gichtgasrohr als optischer Zugang für die Laserstrahlung und die Plasmadetektion, was aber aufgrund der zu erwarteten starken Staubablagerung und der damit verbundenen aufwendigen Reinigungstechnik verworfen wurde. Der optische Zugang erfolgt daher über eine Messsonde, die durch einen Flansch in das Gichtgasrohr eingeführt wird, siehe Bild 47.

Jeder Zugang zum Gichtgasrohr (Durchmesser ca. 3 m) erfordert einen hohen technischen und sicherheitstechnischen Aufwand. Um diesen so gering wie möglich zu halten, wurde der Sondendurchmesser auf 80 mm begrenzt. Ferner wurde ein experimenteller Aufbau gewählt, bei der das laserinduzierte Plasma in Rückrichtung beobachtet wird, so dass sowohl die Laserstrahlung als auch die Plasmastrahlung über die gleiche Sonde geführt werden und nur ein Zugang benötigt wird.

Für die Entwicklung des Lasermesssystems wurde eine Datensammlung von für die Analyse relevanten Hochofenkenndaten erarbeitet [136], von denen die wichtigsten in Tabelle 8 aufgeführt sind. Diese betrieblichen Bedingungen wurden primär bei der Sondenauslegung und bei der Untersuchung der Plasmaeigenschaften berücksichtigt. So sieht das Konzept der Sonde eine druckfeste, korrosionsbeständige und bezüglich Kohlenmonoxid gasdichte Auslegung vor. Die Detektion des Plasmas erfolgt in Rückrichtung, so dass nur ein Flansch für die Plasmaanregung und die Detektion der Plasmastrahlung benötigt wird. Auf diese Weise wurde gewährleistet, dass das Lasermesssystem ohne weitere Modifizierung an dem jeweiligen Hochofen eingesetzt werden konnte.

Tabelle 8: Größen, die im Konzept des Messaufbaus berücksichtigt werden.

GRÖSSEN	DATEN
mittlerer Gichtgasdruck	2.3 -3.3 bar
mittlere Gichtgastemperatur	115 - 180 °C
mittlere Gasegeschwindigkeit	10 -15 m/s
Durchmesser des Gichtgasrohrs	2.32 – 3.12 m
Wandstärke des Gichtgasrohrs	25 – 120 mm
mittlere Staubkonzentration	5 - 10 g/m ³
Gichtgasstrom	135 000 –726.000 Nm ³ /h mit 22 –24% CO
Plattform für die Installation am Gichtgasrohr	Höhe: 42 –46 m, freie Fläche: 15 – 30 m ²
Außentemperatur	- 30°C - +30 °C

5.2 Lasermesssystem

5.2.1 Aufbau im Labor

Eine schematische Übersicht des Versuchsaufbaus für die meisten Labormessungen zeigt Bild 7.. Der Versuchsaufbau wurde später in den Messaufbau am Hochofen integriert.

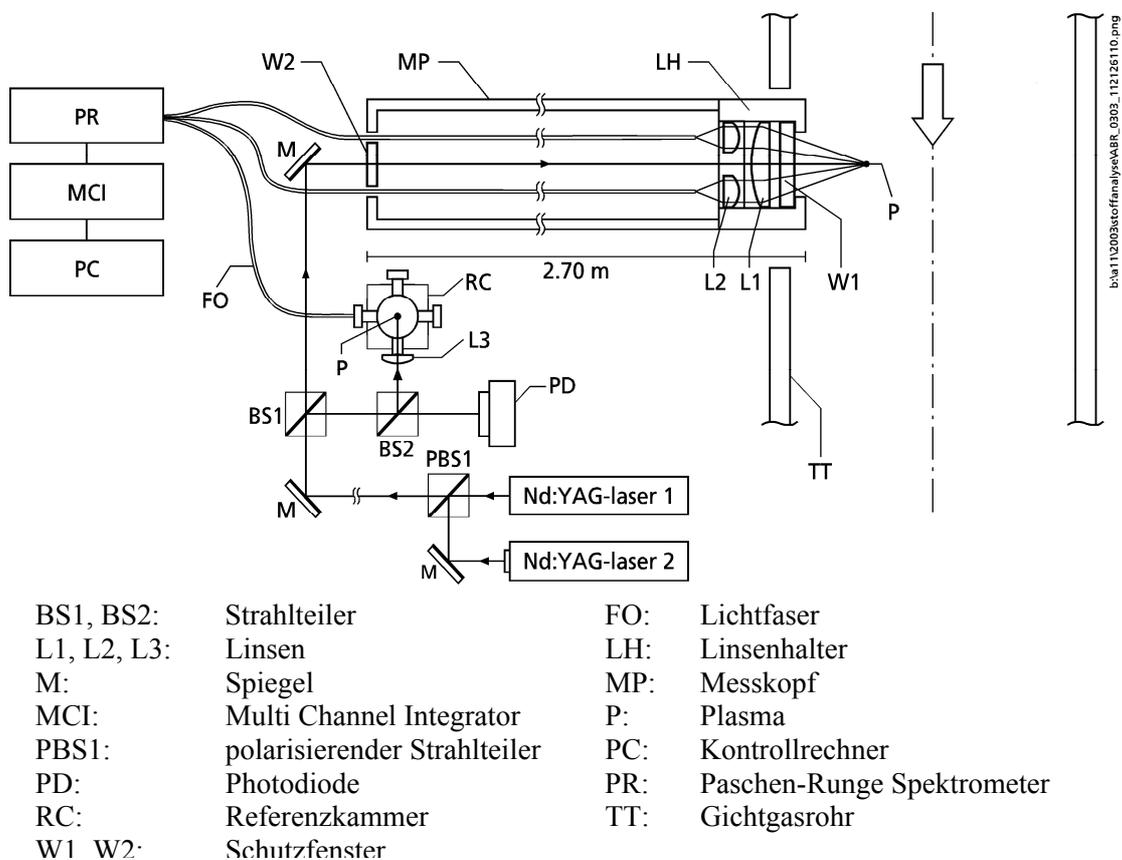


Bild 7: Skizze des experimentellen Aufbaus für die Analyse von Aerosolen und Gasen. Der Aufbau wurde durch Messungen im Labor verifiziert und später in den Messaufbau am Hochofen zur Durchführung von Feldtests integriert.

Der Versuchsaufbau besitzt zwei gütegeschaltete Nd:YAG-Laser, die jeweils Strahlung einer Wellenlänge von 1064 nm emittieren. Die Strahlung der Laser wird senkrecht zueinander polarisiert, mit Hilfe von Optiken (PBS1, M) räumlich überlagert und über Umlenkspiegel durch einen Messkopf (MP) geleitet. Für die Feldtest am Hochofen wird der Messkopf in die Messsonde eingeführt, die zur Führung im Gichtgasrohr und zur

Spülung mit Stickstoff verwendet wird. Eine detaillierte Beschreibung der Messsonde und der Messperipherie am Hochofen ist in Kapitel 7.1. zu finden.

Eine plankonvexe Linse (L1) im vorderen Teil des Messkopfes fokussiert den Laserstrahl, so dass eine Energiedichte von etwa $6 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ entsteht, die zur Bildung eines Gas- bzw. Staubplasmas (P) führt, das elementspezifische Linienstrahlung emittiert. Die Detektion der Plasmastrahlung erfolgt in Rückrichtung durch die Linse L1 und wird über eine Anordnung von Sammellinsen (L2) in auf einem Kreis angeordnete Fasern (FO) fokussiert.

Der Lichtwellenleiter (FO) besteht aus sechs Fasern zur Übertragung des Emissionsspektrums des Plasmas. Eine weitere Faser, kann an eine Referenzkammer (RC) gekoppelt werden, die ein definiertes Gas beinhaltet. Ein Strahlteiler (BS2) koppelt etwa 4% der Laserstrahlung aus, die mit Hilfe einer weiteren Sammellinse (L3) ein zweites Plasma (P) zu Referenzierungszwecken in der Kammer zündet.

Laserpulsenergie, zeitlicher Pulsverlauf und Abstand der Pulse werden über eine Photodiode (PD) beobachtet. Die induzierte Elementstrahlung wird in ein Paschen-Runge-Spektrometer (PR) geführt, wo sie spektral zerlegt und von Photomultipliern detektiert wird, deren Ströme von einer Signalelektronik (MCI) verarbeitet werden. Wahlweise kann statt eines Paschen-Runge-Spektrometers ein Echelle- oder Czerny-Turner-Spektrometer verwendet werden. Ein Personalcomputer (PC) steuert das Lasersystem und die MCI und zeichnet die Linienintensitäten auf.

5.2.2 Laser und Laserpulsmodulation

Für die LIBS-Messungen wurden zwei unterschiedliche Nd:YAG-Systeme verwendet. Zum einen wurde ein gütegeschalteter, gepulster und modifizierter Laser der Fa. Lumonics, Typ HY 1200, eingesetzt. Das System ist mit einer Pulsmodulationseinheit ausgerüstet, die eine stufenweise Erhöhung der an der Pockelszelle anliegenden Spannung und damit der Resonatorgüte in eins bis sechs Stufen, also in Pulsfolgen (Bursts) mit eins bis sechs Pulsen, ermöglicht. Das System wurde zur Erzeugung von Einzel- und Doppelpulsen mit einer Repetitionsrate von 10 Hz benutzt. Mit Doppelpulsen wird eine Pulsfolge, d.h. ein Burst bezeichnet, bei dem zwei Laserpulse mit einem zeitlichen Abstand innerhalb der Leuchtdauer der Blitzlampe des Lasers emittiert werden. Die Energie des ersten Laserpuls wird im Folgenden mit E_1 und die des zweiten Laserpulses mit E_2 bezeichnet. Als Burstenergie E_B wird die Summe aller Pulsenergien innerhalb einer Pulsfolge bezeichnet.

Da die Doppelpulserzeugung per Schaltung der Pockelszelle erfolgt, ist der Interpulsabstand auf minimal $2 \mu\text{s}$ beschränkt und die Pulsenergien durch die Aufteilung der Burstenergie auf die einzelnen Pulse ist nicht frei wählbar.

Nachdem aus ersten Messungen deutlich wurde, dass für die Partikelanalyse bei einem Umgebungsdruck größer 1 bar der Einsatz von Doppelpulsen notwendig ist und bei einem geringen Interpulsabstand von wenigen Mikrosekunden größere Intensitäten der Linienemissionen zu beobachten sind. Ein weiteres Lasersystem wurde verwendet, das Interpulsabstände im Nanosekundenbereich ermöglicht. Das System besteht aus zwei Nd:YAG-Lasern der Fa. Continuum, Surelite I-10, deren Strahlung senkrecht zueinander polarisiert wurde und mit Hilfe eines Spiegels und eines polarisierenden Strahlteilers überlagert wurde. Dies hat den Vorteil, dass voneinander unabhängige Doppelpulse erzeugt werden können, bei denen die Pulsenergie (0 - 340 mJ) und der Interpulsabstand (-35 ns bis +50.000 ns) in weiten Bereichen frei wählbar sind. Die Synchronisation der Pulse erfolgte elektronisch, indem ein Laser („Slave“) extern anhand des Sync-out-Signals der Pockelszelle des zweiten Lasers („Master“) getriggert wird. Bild 8 zeigt einen - mit einer Photodiode beobachteten - Burst des Zwei-Laser-Systems.

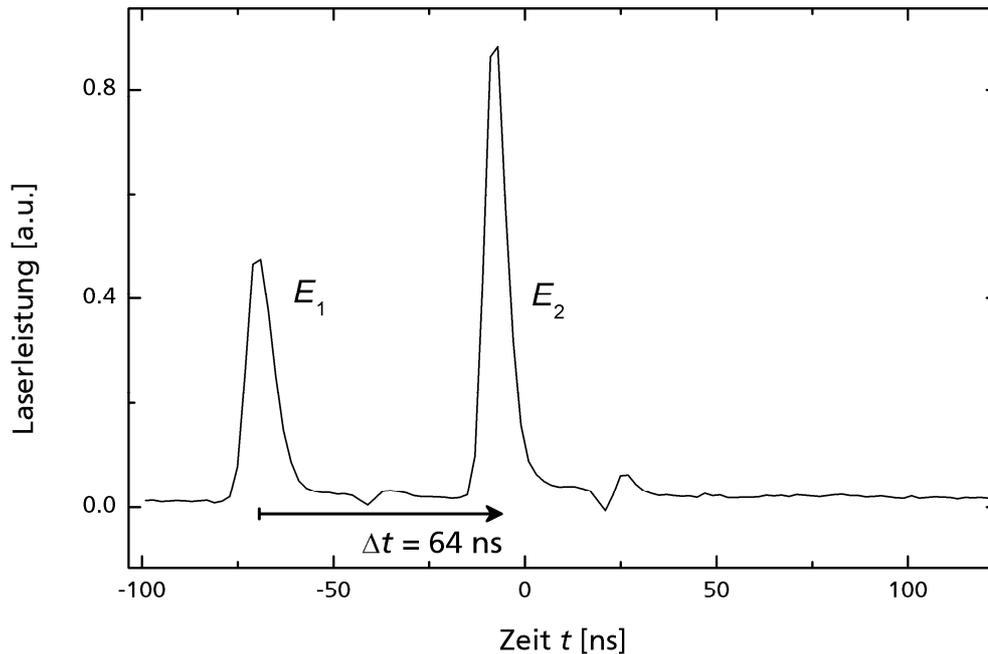


Bild 8: Zeitverlauf eines Doppelpulses, der mit dem 2-Laser-System erzeugt wurde. Der Interpulsabstand Δt ist der zeitliche Abstand zwischen Puls 1 und Puls 2 und beträgt hier 64 ns.

5.2.3 Strahlführung, Strahlformung und Detektion der Plasmaemission

Der Messkopf hat die Aufgabe, den Laserstrahl in den Gichtgasstrom zu leiten, zu fokussieren und das induzierte Plasmalicht zum Spektrometer zurückzuleiten. Seine zylindrische Form hat eine Länge von 2.70 m, einem Durchmesser von 60 mm. Der Messkopf kann in eine Messsonde eingeführt werden, die innerhalb der Sondenführung beweglich ist [128]. Dadurch ist es möglich, orts aufgelöste Messungen entlang des Rohrdurchmessers durchzuführen. Die Auslegung des Messkopfs und der Messsonde wurde den betrieblichen Bedingungen angepasst, wobei die CO-Dichtigkeit und Druckfestigkeit bis 4 bar Überdruck in umfangreichen Tests verifiziert wurde [146].

Der Aufbau im Inneren des Messkopfes ist so konzipiert, dass der Laserstrahl entlang der Symmetrie in einem zylindrischen Volumen von etwa 40 mm Durchmesser auf die Mitte der Fokussierlinse geführt wird. In einer konzentrischen Anordnung um die Zylinderachse sind sechs Führungsrohre aus Aluminium montiert, die die Lichtleiter schützen. Bild 9 zeigt eine Fotografie der Komponenten des Messkopfes.

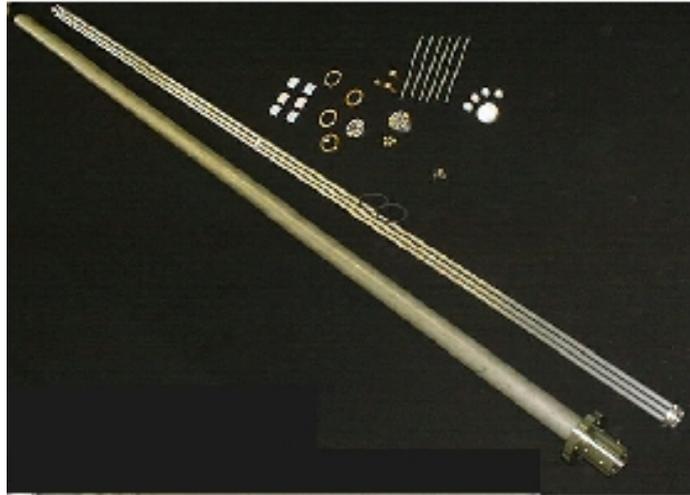


Bild 9: Bauelemente des Messkopfs für den optischen Zugang am Gichtgasrohr. Die Lichtwellenleiter werden durch die Aluminiumrohre geführt und geschützt. Die Länge des Messkopfs ist 2.7 m.

Die konvexe Linse am vorderen Ende des Messkopfes besteht aus unbeschichtetem Quarzglas und hat einen Durchmesser von 50 mm. Sie fokussiert den Laserstrahl, kollimiert die zurückzuführende Plasmastrahlung und dichtet den Messkopf gegen die Umgebungsatmosphäre ab.

Das Einbringen der Sonde in den Gichtgasstrom führt zu der Erzeugung von Turbulenzen in der Strömung. Um an einem für die Prozesskontrolle repräsentativen Messort außerhalb der Eigenturbulenzen das Plasma zu zünden, wird die Brennweite der Linse an die Strömungsverhältnisse angepasst. Hierzu wurden in Zusammenarbeit mit einem Stahlwerk die Strömungsverhältnisse bei Einführung der Sonde in den Gichtgasstrom per Software simuliert [137]. Dabei wurde eine mittlere Gasgeschwindigkeit von 10 m/s, ein Sondendurchmesser von 60 mm und eine Mindesteindringtiefe im Gichtgasrohr von 150 mm angenommen. In diesem Fall entspricht in einem Abstand von etwa 227 mm vom Ende der Sonde die Geschwindigkeit der Strömung der mittleren Gasgeschwindigkeit, d.h. die Strömungsverhältnisse sind unbeeinträchtigt von der eingeführten Messsonde, siehe Bild 10. Für die Feldtests wurde eine Linsenbrennweite von 200 mm ausgewählt.

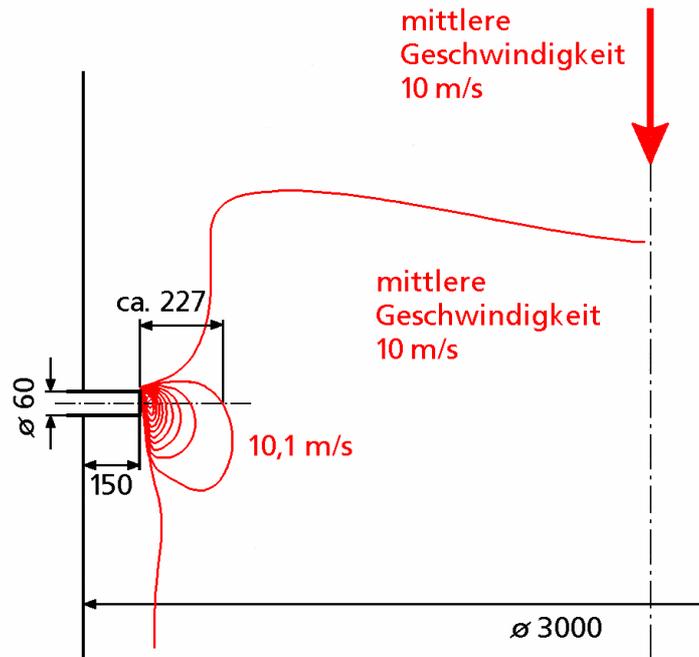


Bild 10: Computersimuliertes Bild der Strömungsverhältnisse im Gichtgasrohr nach Einführung der Messsonde. Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurde eine für die Fokussierlinse der Messsonde eine Brennweite von 200 mm gewählt.

Ein Linsenhalter mit sechs plankonvexen Linsen (\varnothing 12.4 mm, $f = 25.4$ mm) ist zur Einkopplung des vom Plasma emittierten Lichtes unmittelbar hinter der Linse angeordnet, siehe Bild 11.

Der Zweck des Linsenhalters besteht darin, das Plasma innerhalb eines grossen Raumwinkels zu detektieren. Die konzentrische Anordnung der Fasern hat dabei den Vorteil, dass bei Schwankungen der Plasmaposition in der Fokalebene, z.B. durch Vibrationen des Gichtgasrohrs und damit der Messsonde, der mittlere optische Weg zwischen Plasma und Empfangsoptiken näherungsweise konstant bleibt. Ferner findet durch die Linsenanordnung eine Kollimation und anschließende Fokussierung der Plasmastrahlung statt, so dass der Anteil der von den Fasern detektierten Plasmastrahlung im Vergleich zu einem Aufbau ohne Linsen vergrößert wird.

Die Fasern werden mit SMA-Steckern an den Linsenhalter gekoppelt, die über Abstandshalter in der Fokalebene der Linsen positioniert werden. Durch die ringförmige Anordnung der Linsen wird das von der Fokussierlinse kollimierte Plasmalicht großflächig gesammelt und in die Fasern fokussiert.

Die Konstruktion des Linsenhalters, die Wahl der Linsengröße und Brennweite wurde im Hinblick auf die numerische Apertur der Fasern, die chromatische Abberation der Linsen und das Verhältnis zwischen zur Verfügung stehender Detektionsfläche und

Gesamtfläche optimiert. Die Detektionsfläche ist durch die Durchmesser der Linsen im Ring gegeben während die Gesamtfläche durch den Durchmesser der Fokussierlinse abzüglich der Fläche für den Laserstrahl gegeben ist. Die Detektionsfläche nimmt etwa 37% der Gesamtfläche ein.

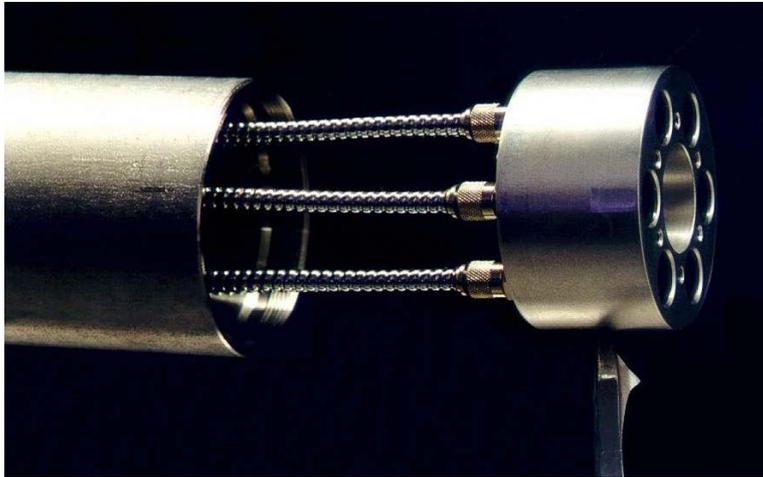


Bild 11: Im Messkopf integrierter Linsenhalter (Durchmesser 54 mm) mit konzentrischer Anordnung für Linsen und Lichtfasern.

Der im Messkopf integrierte Lichtwellenleiter ist eine Spezialanfertigung der Firma CeramOptec. Seine Gesamtlänge beträgt 5 m, wobei er aus sieben separaten Armen (Metallschlauch) mit je einer Quarzfasern mit einem Kerndurchmesser von jeweils 600 μm besteht. Die mit SMA-Steckern und PG-7-Durchführungen versehenen Fasern sind nach etwa 400 mm zu einem Bündel zusammengeführt. Dieses hat eine Länge von 100 mm und endet in einer 4-mm-breiten Metallhülse mit PG-7-Durchführung, wo die polierten Faserenden linear zur gleichmäßigen Ausleuchtung des Eintrittsspalts des Paschen-Runge-Spektrometers angeordnet sind. Eine Skizze mit Fotografie des Lichtwellenleiters zeigt Bild 12.

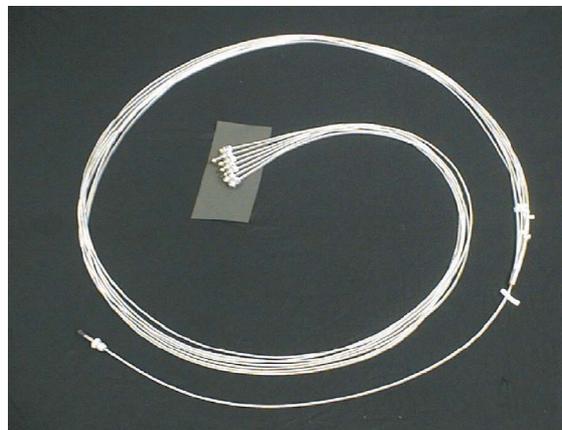
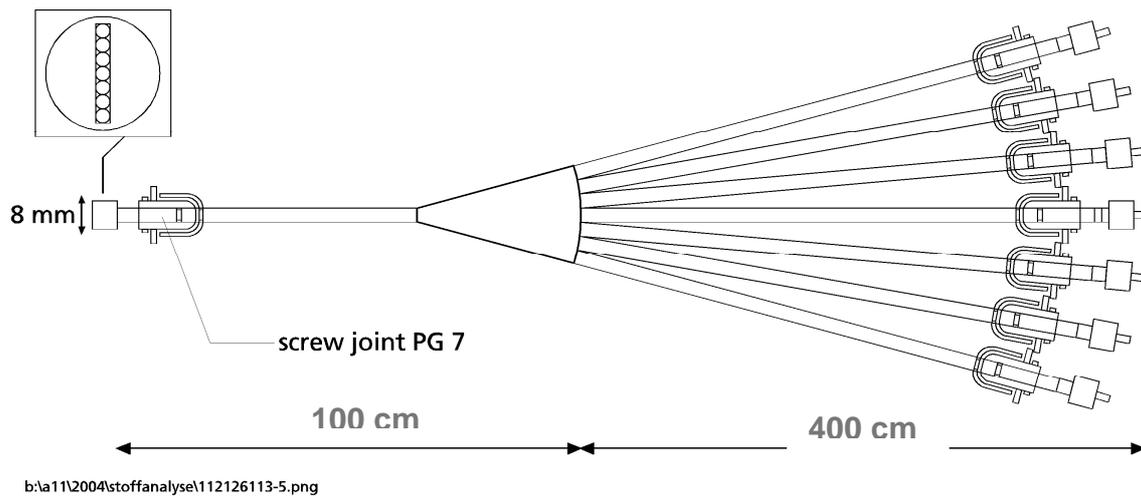


Bild 12: Skizze und Fotografie des Lichtwellenleiters.

Weitere Lichtwellenleiter, die im Rahmen der Arbeit zur Plasmadetektion genutzt wurden, sind im Anhang C aufgeführt.

5.2.4 Spektroskopiesystem

Die in der Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden mit unterschiedlichen Spektroskopiesystemen gewonnen. Für die ersten Untersuchungen und zur Linienauswahl wurde ein Czerny-Turner-Spektrometer verwendet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Paschen-Runge-Spektrometer für den Anwendungsfall am Hochofen angefertigt. Einen Überblick der Spektroskopiesysteme zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9: Liste der eingesetzten Spektroskopiesysteme

Spektrometerart	Typ, Hersteller	Beschreibung	Detektionsvorrichtung
Czerny-Turner	HR 320/HR 640, Jobin-Yvon GmbH, München	Gitter: 600/1200/2400 mm ⁻¹ Spektralbereich: 200-700 nm bei Verwendung des 2400 mm ⁻¹ -Gitters Brennweite: 640 mm Auflösung: 0.032 nm bei Verwendung des 2400 mm ⁻¹ -Gitters	Photodiodenarray mit vorgeschalteter Mikrokanalplatte (MCP) von Spectroscopy Instruments
Paschen-Runge	Spectrotest F, Spectro GmbH, Kleve	Für die laserinduzierte Emissionsspektroskopie umgebautes Modell. Linienanzahl: 11 und 0. Ordnung Eintrittsspalt: 15 µm Durchmesser Rowlandkreis: 750 mm Auflösung ≤ 30 pm	Side-On Photomultiplier (PMT), siehe Tabelle 10. Die Spannungsversorgung liegt zwischen 800 und 1000 Volt und kann mit Hilfe von Zener Dioden angepasst werden.
Echelle	ESA 3000, LLA Instruments GmbH, Berlin	Spektrometer mit Querdispersion Spektralbereich: 200 –780 nm Brennweite: 250 mm Auflösung: $\lambda/\Delta\lambda = 40000$	CCD-Kamera 3000 C mit vorgeschalteter MCP (1024 x 1024 Pixel)

Das Paschen-Runge-Spektrometer ist als mobiles, temperaturstabilisiertes Gerät ausgeführt. Es erlaubt die simultane Detektion von elf Elementlinien zuzüglich der 0. Ordnung. Die Spektralsignale werden von Photomultipliern registriert, deren Kathodentyp in Anlehnung an die zu erwartende Linienintensität (Matrix- oder Analytlinie) ausgesucht wurde, siehe Tabelle 10. Darüber hinaus wurde für die Untersuchung der Linienverschiebung und Verbreiterung ein Echelle-Spektrometer eingesetzt.

Tabelle 10: Für die Laser-Emissionsspektroskopie ausgewählte Emissionslinien, die in das Paschen-Runge Spektrometer eingebaut wurden. PMT: Photomultiplier

Nr.	Element	Wellenlänge λ [nm]	Oberes Energieniveau E [eV]	Einstein-Koeffizient A [10^7 s^{-1}]	Oszillatorstärke $\log(gf)$	Stat. Gewichts-Faktor g_k (k: oberes Niveau)	PMT -Typ
1	Na(I)	588.99	2.10	6.289	0,117	4	1P28
2	K(I)	766.49	1.62	3.827	0.13	4	R928
3	Pb(I)	405.78	4.38	9.124	-0.17	3	1P28
4	Zn(I)	334.50	7.78	15.00	0.246	7	1P28
5	Zn(I)	213.86	5.80	70.39	0.161	3	R1527
6	C(I)	247.85	7.69	1.8	-1.303	3	R1527
7	N(I)	746.83	12.0	1.605	-2.70	4	R928
8	O(I)	777.19	10.74	3.325	0.324	7	R928
9	H $_{\alpha}$	656.28	12.09	13.23	0.710	6	R928
10	Ca(II)	393.37	3.15	14.66	0.134	4	1P28
11	Fe(II)	271.44	5.55	5.475	-0.440	6	1P28
12	0. Ordnung						

5.2.5 Elektronische Signalauswertung

Die Signalauswertung der Photomultiplier des Paschen-Runge-Spektrometers erfolgt über die vom Fraunhofer-Institut für Lasertechnik (ILT) entwickelte Signalelektronik MCI (Multi-Channel-Integrator). Sie hat die Aufgabe, die analogen Photomultipliersignale innerhalb eines synchronisierten Integrationsfensters zu erfassen, zu digitalisieren und an den Steuerrechner zu senden. Die hier verwendete MCI erlaubt die simultane Integration von bis zu 16 Photomultipliersignalen mit definierten und voneinander unabhängigen Zeitfenstern bei jeweils zwei unterschiedlichen Empfindlichkeitsstufen. Im Gegensatz zu dem intensivierten Photodiodenarray bzw. der CCD-Kamera ist es dadurch möglich, die Empfindlichkeit und das Zeitfenster für die zu verarbeitenden Spektrosignale auf die einzelnen Linien und ihre Linienintensität abzustimmen. Eine detaillierte Beschreibung der technischen Spezifikationen ist im Anhang D zu finden.

5.3 Experimentelle Simulation der betrieblichen Bedingungen

Die schrittweise Annäherung an die im Hochofenbetrieb vorliegende Phase der zu analysierenden Probe, von reinen Gasatmosphären wie Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bis hin zum Partikel im Gichtgas, erfordert den Einsatz unterschiedlicher Probenkammern, die im folgenden mit A, B und C bezeichnet werden.

Für die Untersuchung von Gasen und deren Plasmaeigenschaften bei unterschiedlichen Drücken wurde ein mit Vakuumpumpe versehener Rezipient (A) verwendet, so dass Gasgemische unterschiedlicher Konzentrationen und Partialdrücke eingestellt werden können, siehe Bild 13. Für die laserspektroskopischen Messungen befand sich Rezipient A in der Fokalebene des Messkopfs in Bild 7.

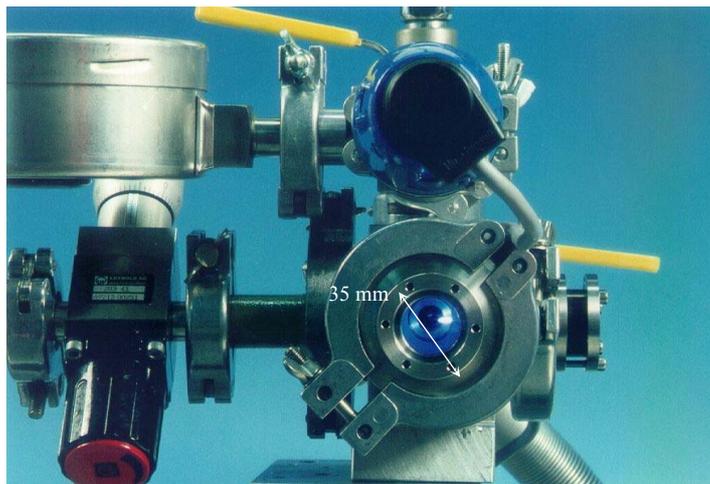


Bild 13: Rezipient A zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Plasmastrahlung von Gasgemischen. Der Laserstrahl wird von rechts eingekoppelt. Im Beobachtungsfenster ist das laser-induzierte Plasma zu erkennen.

Eine Probenkammer, Rezipient B, wurde verwendet, in der Festproben in unterschiedlichen Gasatmosphären bei verschiedenen Drücken untersucht werden können, siehe Bild 14. Hierzu werden die Proben in einen Halter gesteckt und das laser-induzierte Plasma per Scraper-Spiegel analysiert. Der experimentelle Aufbau ist in Bild 15 dargestellt.

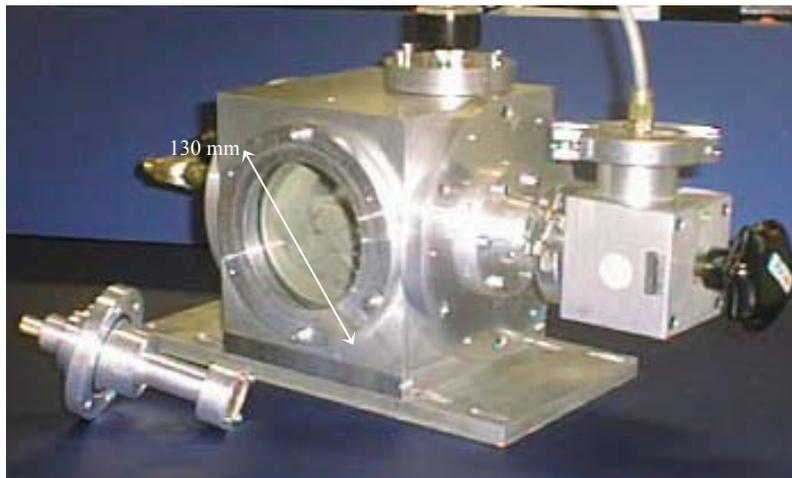


Bild 14: Rezipient B für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Plasmastrahlung von Festproben. Links unten: Edelstahlhalter zum Einbringen von Tabletten und Metallfolien in die Kammer. Durch Drehung des Probenhalters können unterschiedliche Probenstellen untersucht werden.

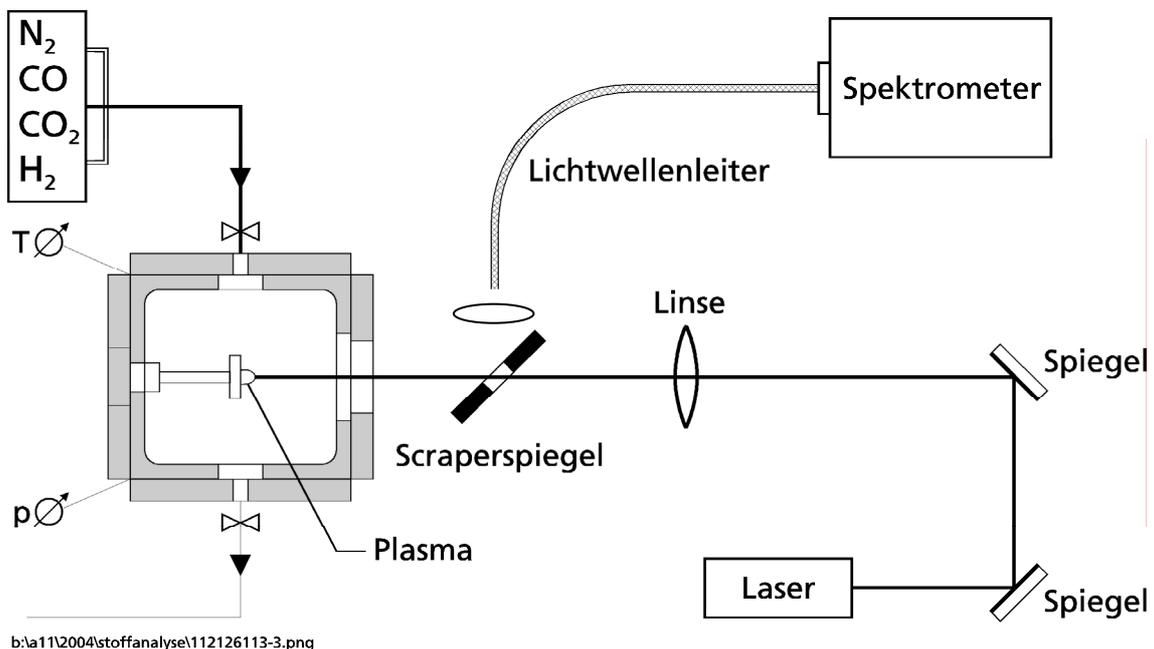


Bild 15: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus mit Rezipient B

Eine dritte Probenkammer, Rezipient C, wurde für die Untersuchung von Partikeln verwendet, siehe Bild 16. Mit Hilfe eines kleinen Propellermotors wird innerhalb des Rohrbogens eine definierte Staubmenge verwirbelt, so dass Staubpartikel in turbulenter Gasatmosphäre analysiert werden können. Für die Plasmaanregung wurde die

Laserstrahlung aus dem Messkopf in Bild 7 mit einem Spiegel in die Probenkammer geführt und das vom Plasma emittierte Licht in Rückrichtung detektiert.



Bild 16: Rezipient C (Durchmesser 100 mm) für die Staubverwirbelung zur Untersuchung von Staubpartikel in einer Gasatmosphäre.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

6 Partikel- und Gasanalyse bei großen Drücken

Ein Transfer des LIBS-Verfahrens vom Labor in die industrielle Umgebung erfordert im Fall der Gichtstaubanalyse Messungen bei Gasdrücken von bis zu 4 bar. Der große Gasdruck kann zu Änderungen der spektralen Emissionseigenschaften des Plasmas führen, wie in Kapitel 4.2 dargestellt wurde, und damit die analytische Sensitivität des LIBS-Verfahrens beeinflussen. Im Folgenden wird die Druckabhängigkeit der spektralen Emissionseigenschaften kurz am Beispiel der Linienintensität, des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses, des Linienprofils und der Bildung von CN-Banden untersucht (Kapitel 6.1).

In Kapitel 6.2 wird gezeigt, inwiefern diese Druckabhängigkeit durch eine zeitliche Modulation der Laserpulse, respektive durch die Anregung eines Plasmas durch Doppelpulse, geändert wird.

6.1 Spektrale Emissionseigenschaften als Funktion des Drucks

6.1.1 Linienintensität

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Linienintensität wurde zunächst für die im Gichtgas enthaltenen Gase Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff durchgeführt und dann auf die Feststoffe Natriumchlorid, Kaliummetabisulfat, Zink und Blei erweitert.

Hierzu wurde der in Bild 13 dargestellte Rezipient A mit Gas gefüllt und der Gasdruck sukzessiv erhöht. LIBS Spektren der Gase wurden für unterschiedliche Drücke gemessen, wobei die Laserparameter ($E_1 = 130$ mJ, $E_2 = 145$ mJ, $\Delta t = 40$ ns) und das Detektionsfenster der MCI ($t_{\text{delay}} = 1.5$ μs , $t_{\text{int}} = 6$ μs) für jede Messung konstant waren. Die spektrale Trennung der Linien erfolgte mit einem Paschen-Runge-Spektrometer.

In Bild 17 ist die Druckabhängigkeit der Intensität der Gaslinien H_{α} bei 656.28 nm und O I 777.19 nm dargestellt. Für diese Messung wurde der Rezipient A mit Formiergas (95% N_2 , 5% H_2) bzw. mit CO_2 (100%) gefüllt. In den Graphen ist jeweils der Mittelwert der

Signale von fünf Messungen mit jeweils 30 Bursts, d.h. aus insgesamt 150 Bursts, aufgetragen. Bei einer Erhöhung des Gasdrucks nimmt die vom Plasma emittierte Intensität ab. Dieser Verlauf wurde für die untersuchten Emissionslinien N I 746.83 nm, C I 247.85nm, O I 777.19 nm und H_{α} beobachtet. Der Verlauf der Punkte ist elementspezifisch und folgt einem exponentiellen Abfall erster Ordnung (siehe Fit-Kurve).

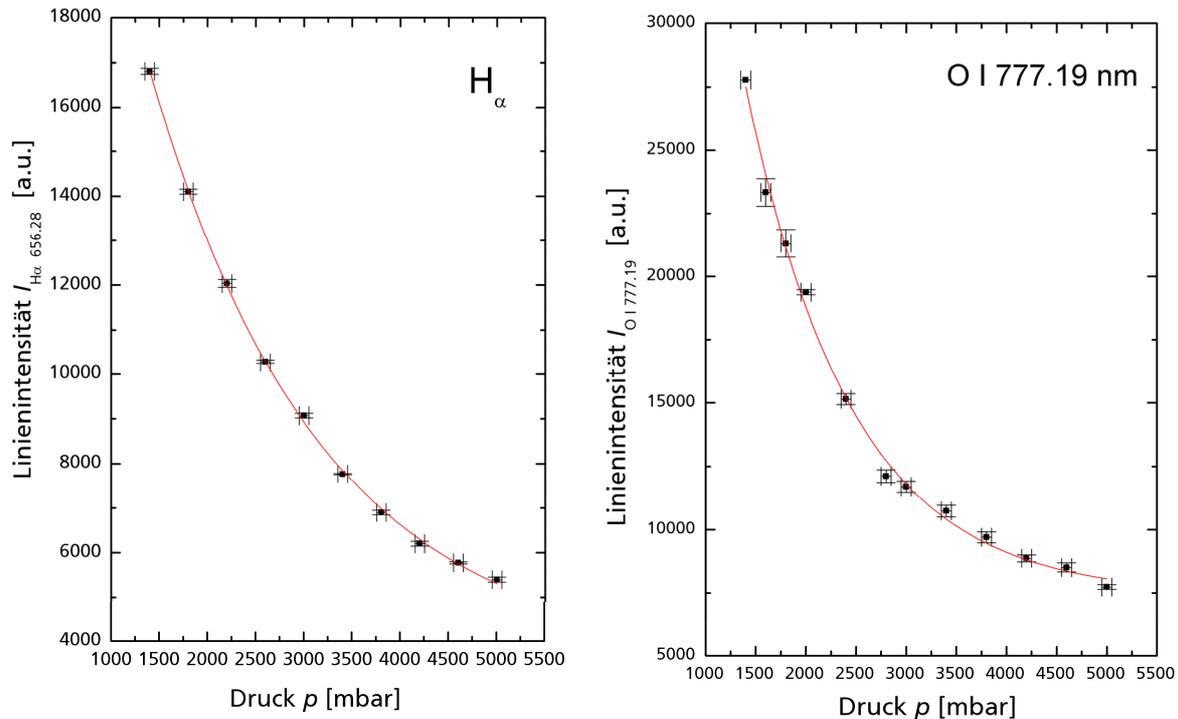


Bild 17: Intensität der Emissionslinien H_{α} und O I 777.19 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks im Rezipienten A. Eine Erhöhung des Drucks führt zu einem exponentiellen Abfall erster Ordnung der Linienintensität.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei Gichtstaub-Messungen für die quantitative Auswertung der Linienintensitäten I , neben der interessierenden Konzentrationsabhängigkeit $I(c)$ auch die Druckabhängigkeit $I(p)$ berücksichtigt werden muss.

Für den verwendeten experimentellen Aufbau kann eine konstante Konzentration der Gaselemente c angenommen werden, so dass der Verlauf der Linienintensitäten als Funktion des Drucks näherungsweise wie folgt beschrieben werden kann:

$$I(c, p) = I(c) \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{p - p_0}{b}\right) \quad (6-1)$$

c relative Elementkonzentration = Analytmasse/Gesamtmasse
 p Druck [mbar]
 p_0, a, b Fitvariablen

Die experimentell bestimmten Fitvariablen für die Gaselemente H, C, N und O sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Fitvariable b beschreibt die Stärke des Abfalls. Je kleiner b ist, desto steiler der druckbedingte Abfall der Intensität. Die Variable b hat für das leichte Element Wasserstoff den größten Wert und für das Element Sauerstoff, das die größte relative Atommasse besitzt, den kleinsten Wert. Ein möglicher Zusammenhang zwischen der Variable b zu Größen wie dem Teilchenradius und dem Stossparameter ist in Kapitel 6.1.2 beschrieben.

Tabelle 11: Fitvariablen zur Beschreibung von $I(p)$ für LIBS-Messungen an H_2 , N_2 und CO_2 .

Element	H	C	N	O
relative Atommasse [u]	1.008	12.011	14.007	15.999
p_0 [mbar]	1400	1400	1400	1400
a [1]	13213	26003	17612	20144
b [mbar]	1758.8	1536.5	1490.3	1053.8

Für die Staubelemente Na, K, Zn und Pb wurde die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Linienintensität an Festkörpern (Tabletten und Metallfolien), durchgeführt. Exemplarisch zeigt Bild 18 die Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natriumdupletts bei 589.29 nm. Hierbei wurde eine NaCl-Tablette in den mit Stickstoff gefüllten Rezipienten B, siehe Bild 14 gebracht. Der Gasdruck des Stickstoffs ist bei konstanter Laserpulsenergie ($E = 289$ mJ, Einzelpulse) und konstantem Detektionsfenster ($t_{\text{delay}} = 1$ μs , $t_{\text{int}} = 2.76$ μs) schrittweise erhöht worden, wobei die Messwerte jeweils über 20 Bursts gemittelt sind.

Wie bei den Gas-Elementen nimmt auch die Linienintensität der Staubelemente mit Zunahme des Drucks ab, wobei $I(p)$ wieder über einen exponentiellen Abfall beschrieben werden kann, siehe Bild 18.

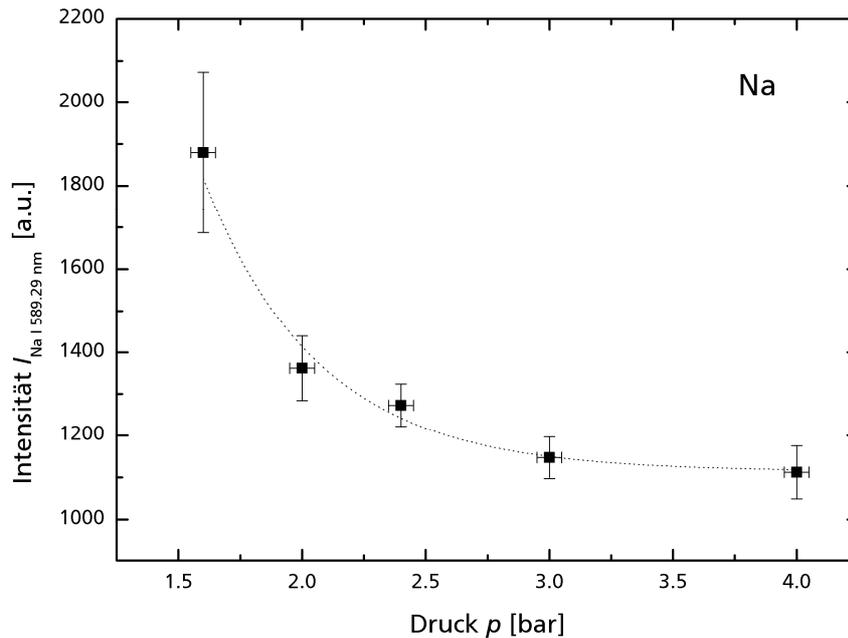


Bild 18: Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natrium-Liniendupletts bei 589.29 nm gemessen mit einer Festkörperprobe in mit Stickstoff gefülltem Rezipienten 3.

6.1.2 Stossquerschnitt

Die Plasmaemission wird durch Stoßprozesse der Plasmateilchen beeinflusst. Die Zeitdauer einer Störung ist maßgeblich und wird durch den Stossquerschnitt bestimmt, siehe Gleichung (4-11), der in der Impact Approximation durch das Quadrat der Teilchenradien genähert werden kann.

Die beobachtete Druckabhängigkeit der Linienintensität, die näherungsweise über Gleichung (6-1) beschrieben werden kann, sollte demnach vom Stossquerschnitt bzw. vom Atom-/ Ionenradius abhängig sein. Der Begriff des Atomradius ist nicht klar definiert. In der Literatur wird je nach Bindung zwischen ionischen, kovalenten, van-de-Waals und Atomradien für Metallbindungen unterschieden [138][139]. So liegt der Atomradius von Wasserstoff für die Van-de-Waals Bindung bei 1.2 Å während er im Falle der kovalenten Bindung nur 0.37 Å beträgt. Da die Teilchen im LTG Plasma als ideales Gas, d.h. ohne Bindungen vorliegen, werden für die folgende Betrachtung die von J. C. Slater empirisch bestimmten Atomradien sowie die von E. Clementi errechneten Atomradien verwendet. Slaters Satz von Atomradien wurde durch Vergleich der Bindungslänge von 1200 chemischen Bindungen in ionischen, metallischen, kovalenten Kristallen und von Molekülen gewonnen [140]. E. Clementi berechnete seinen Satz von Atomradien unter der Verwendung von selbstkonsistenten Feldfunktionen [141].

Der elementspezifische Abfall der Linienintensität mit zunehmendem Gasdruck wird durch die Fitvariable b in Gleichung (6-1) beschrieben. Um den Einfluss der Teilchenradien r_i darzustellen, wurde nach Normierung der Linienintensität bezüglich der größten gemessenen Intensität die gewonnene Variable b für verschiedene Gas- und Staubelemente in Abhängigkeit von r_i dargestellt, siehe Bild 19.

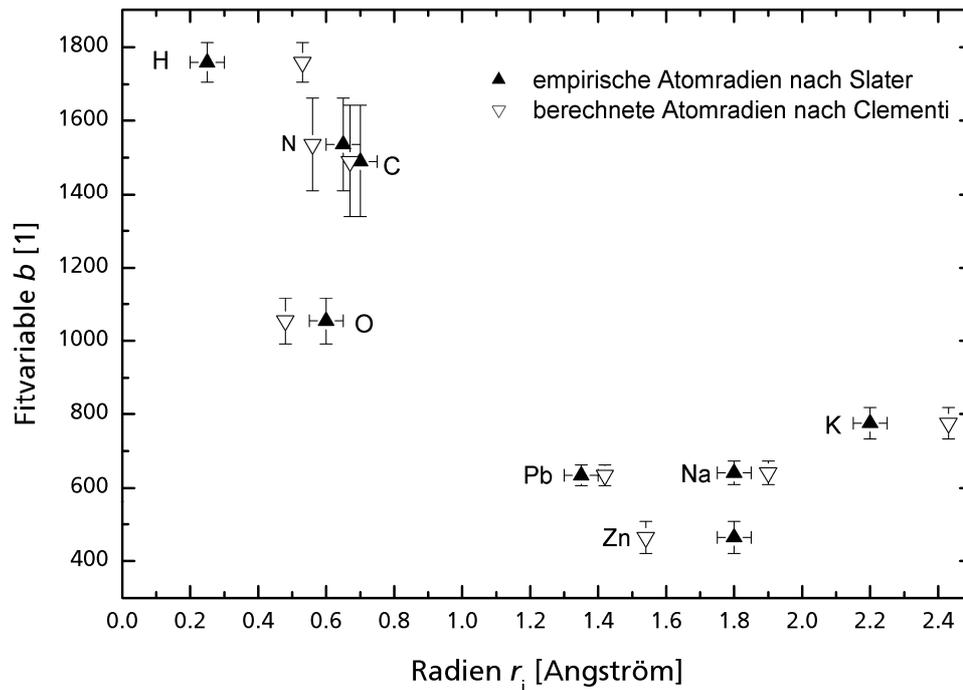


Bild 19: Fitvariable b des exponentiellen Abfalls der LIBS-Intensitäten in Abhängigkeit der Teilchenradien verschiedener Elemente.

Die Messungen an den Gaselementen H, C, N und O wurden mit Einzelpulsen der Energie 280 mJ am gleichen Rezipienten wie in Kapitel 6.1.1 durchgeführt. Die Messungen an den Staubelementen erfolgten an einem experimentellen Aufbau des IEHK der RWTH Aachen mit Einzelpulsen der Energie 350 mJ bei gleicher Fokussierung.

Bei Vergleich der normierten Linienintensitäten wird der Trend erkennbar, dass mit steigendem Radius r_i der Stossquerschnitt und damit näherungsweise der druckbedingte exponentielle Abfall der Linienintensität zu nimmt.

6.1.3 Signal-zu-Untergrund-Verhältnis

Die Emission eines Plasmas setzt sich im LTG aus der atom- bzw. ionenspezifischen Linienstrahlung und der Kontinuumstrahlung zusammen, die sich aus Brems- und Rekombinationsstrahlung ergibt. Um den Einfluss des Gasdrucks auf das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis S/U zu untersuchen, wurde am Beispiel einer Stickstofflinie die Druckabhängigkeit von Kontinuumstrahlung und Linienstrahlung verglichen.

Zu diesem Zweck wurde das Gas Stickstoff in den Rezipienten A gefüllt. Der Gasdruck wurde durch schrittweises Auffüllen von 50 mbar auf 2 bar erhöht. Ein Plasma wurde im Gas bei unterschiedlichen Drücken gezündet und die vom Plasma emittierte Strahlung in ein Paschen-Runge Spektrometer gekoppelt. Für die Bestimmung der Zeitfenster der Kontinuumstrahlung und der Linienstrahlung wurde der zeitliche Verlauf des Photomultiplierstroms bei einer Wellenlänge von 746.83 nm mit Hilfe eines Oszilloskops aufgenommen. Die weitere Signalverarbeitung des Photomultiplierstroms erfolgte über die MCI unter Verwendung zweier unterschiedlicher Integrationsfenster in Anlehnung an die zuvor bestimmten Zeitfenster für Kontinuum- und Linienstrahlung.

Das erste Integrationsfenster mit $t_{\text{delay}} = 0$ ns und $t_{\text{int}} = 170$ ns dient zur Detektion des Kontinuum-Anteils bei 746.83 nm während das zweite Integrationsfenster mit $t_{\text{delay}} = 1500$ ns und $t_{\text{int}} = 4000$ ns die Linienstrahlung bei 746.83 nm detektiert. Da die Signalelektronik MCI aus technischen Gründen erst etwa 300 ns nach dem Triggersignal des Lasers - also außerhalb des Zeitfensters der Kontinuumstrahlung - messbereit ist, wurde das Triggersignal für die MCI zeitlich auf den zweiten Puls des jeweils nachfolgenden Bursts verschoben.

So konnte die Druckabhängigkeit der Kontinuumstrahlung unabhängig von der Linienstrahlung untersucht werden. Das Plasma, das vom ersten Burst erzeugt wird, geht aufgrund der zeitlichen Verschiebung des Triggersignals der MCI nicht in die Messung ein.

Bild 20 zeigt die gemessenen normierten Intensitäten in Abhängigkeit des Gasdrucks bei den Laserpulspulparametern $E_1 = 130$ mJ, $E_2 = 145$ mJ und $\Delta t = 40$ ns. Die Werte der eingetragenen Messpunkte für die charakteristische Linienintensität sind über 30 Bursts und für die Kontinuumstrahlung über 29 Bursts gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Mittelwerts aus drei aufeinanderfolgenden Messungen.

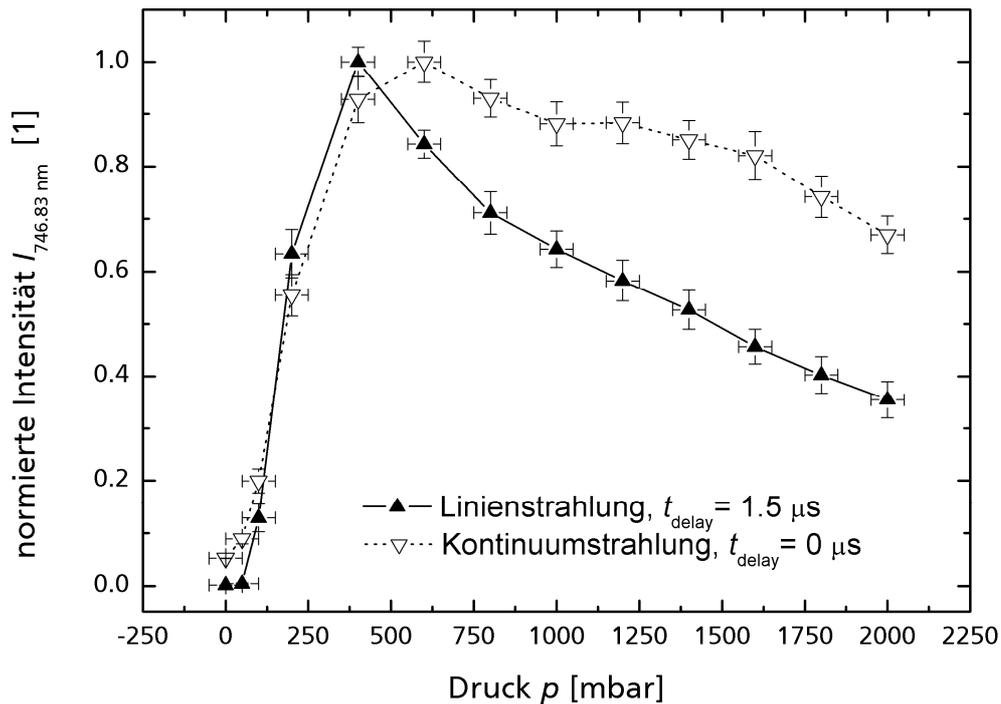


Bild 20: Untersuchung der Druckabhängigkeit der Intensität bei 746.85 nm auf unterschiedliche Anteile der Plasmastrahlung.

Die Prozesse der Plasmastrahlung sind für Kontinuumstrahlung und für die Linienstrahlung unterschiedlich, so dass erwartungsgemäß die Druckabhängigkeit beider Anteile einem unterschiedlichen Verlauf folgt. Während die Linienstrahlung schon bei 400 mbar ein Maximum aufweist, liegt es bei der Kontinuumsstrahlung bei 600 mbar.

Die druckabhängige Intensitätsabnahme ist oberhalb von $p = 600$ mbar für die Linienstrahlung ausgeprägter als für die Kontinuumsstrahlung. In linearer Näherung ergibt sich für die Kontinuumstrahlung eine Steigung von $-0.21 \pm 0.02 \text{ bar}^{-1}$ während sie für die Linienstrahlung bei $-0.38 \pm 0.02 \text{ bar}^{-1}$ liegt, also etwa doppelt so hoch ist.

In Bild 21 ist das normierte Verhältnis der Linien-zu-Kontinuumintensität $S/U_{746.83 \text{ nm}}$ der normierten Linienintensität $NI_{746.83 \text{ nm}}$ in Abhängigkeit des Drucks p gegenübergestellt. Beide Kurven fallen mit steigendem Gasdruck unterschiedlich ab, wobei das Maximum der $S/U_{746.83 \text{ nm}}(p)$ -Kurve bei 200 mbar, also um 200 mbar gegenüber der maximalen Linienintensität verschoben ist. Der Verlauf von $S/U_{746.83 \text{ nm}}(p)$ spiegelt daher nicht die Druckabhängigkeit der Linienintensität wider.

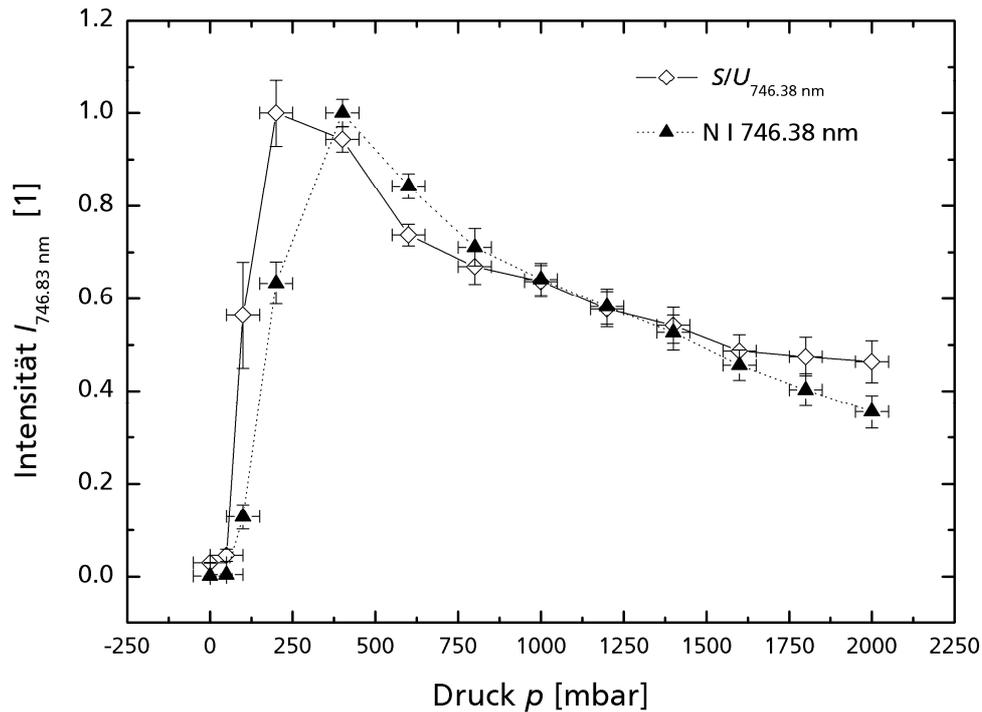


Bild 21: Vergleich der Druckabhängigkeit des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses S/U zu derjenigen der Linienintensität bei 746.36 nm.

Die Signalverarbeitung unter Verwendung der MCI erlaubt es, jeder zu detektierenden Emissionslinie ein eigenes Integrationsfenster zuzuordnen. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung eines Echellespektrometers oder eines Czerny-Turner-Spektrometers mit Photodiodearray nicht möglich. Hier wird ein Integrationsfenster für alle Emissionslinien gesetzt. Je nach spezifischem Zeitverlauf einer Emissionslinie ist der Anteil der Kontinuumsstrahlung der mit der Linienstrahlung detektiert wird, unterschiedlich groß. In diesem Fall muss beachtet werden, dass je nach vorliegendem Gasdruck in den gemessenen Spektren das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis durch den Anteil der Kontinuumsstrahlung verändert wird.

6.1.4 Linienverbreiterung und Verschiebung

Wie in Kapitel 4.2.1 gezeigt wurde, sind die Doppler-Verbreiterung, die Stark-Effekt-Verbreiterung $\Delta\lambda_C$ und die Stark-Effekt-Verschiebung $\Delta\lambda_{\text{shift}}$ die dominierenden Effekte für Änderungen des Linienprofils. Die in Kapitel 4 berechneten Linienverbreiterungen und -verschiebungen liegen dabei oberhalb der Apparateverbreiterung der eingesetzten Spektrometer.

Bei einer Zunahme des Umgebungsdrucks, ändert sich die Plasmadynamik und führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Elektronendichte und wahrscheinlich zu einer Erhöhung der Elektronentemperatur, die in einer Änderung des Linienprofils deutlich wird. Diese Linienprofiländerung konnte im Experiment beobachtet werden. Ein Beispiel ist die Siliziumlinie bei 288 nm, siehe Bild 22. Beide Spektren sind jeweils über 50 Bursts gemittelt und die Linienintensitäten sind auf den höchsten Wert normiert. Dargestellt ist das Echellespektrum von Gichtstaub in Luft unter Atmosphärendruck und bei etwa 3.4 bar. Das Detektionsfenster und die MCP-Verstärkung sind für beide Spektren gleich gewählt.

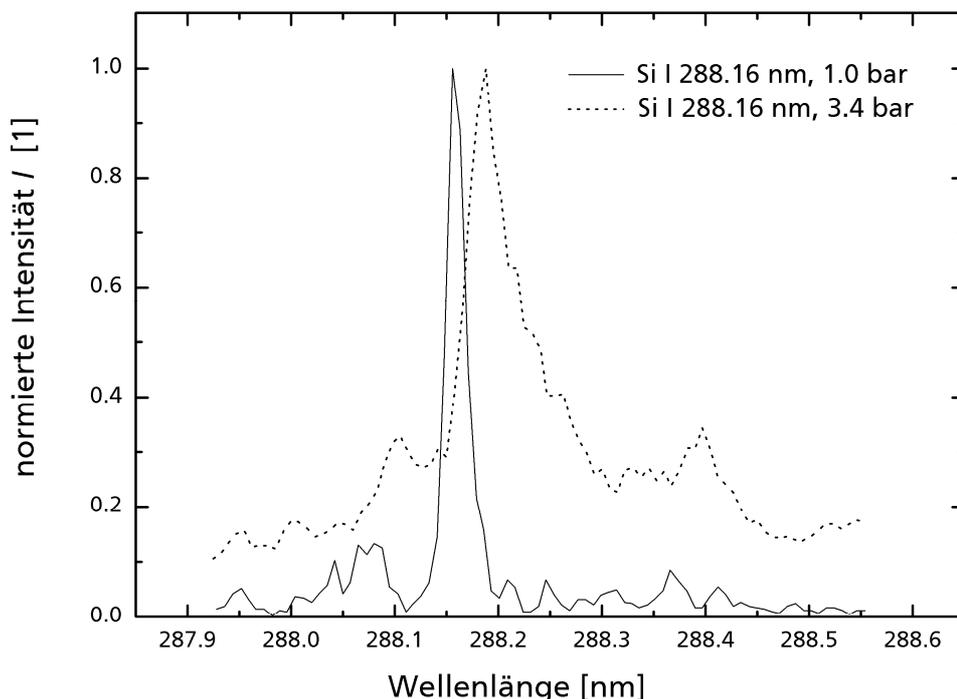


Bild 22: Siliziumlinie Si I 288.16 nm von Gichtstaub in Luft bei 1 bar (durchgezogene Kurve) und von Gichtstaub in Gichtgas bei etwa 3.4 bar (gepunktete Kurve). Parameter: $E_1 = 215$ mJ, $E_2 = 338$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1000$ ns, $t_{\text{int}} = 10$ μ s (durchgezogene Kurve); $E_1 = 281$ mJ, $E_2 = 308$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1000$ ns, $t_{\text{int}} = 7.2$ μ s (gepunktete Kurve).

Eine quantitative Untersuchung der druckabhängigen Profiländerung wurde für die Stickstofflinie N I 746.83 nm durchgeführt, siehe Bild 23. Hierzu wurde der Rezipient A mit

Stickstoff bei unterschiedlichen Gasdrücken gefüllt und LIBS-Spektren bei konstanter Burstenergie (Einzelpulse mit $E = 298$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1$ μs , $t_{\text{int}} = 2.76$ μs) aufgenommen. Jedes Spektrum ist über 50 Bursts gemittelt. Die Stickstofflinie eines jeden Spektrums wurde mit einer Lorentzfunktion genähert und die ermittelten Werte der Halbwertsbreite und der Lage des Linienmaximums sind in Abhängigkeit des Gasdrucks dargestellt.

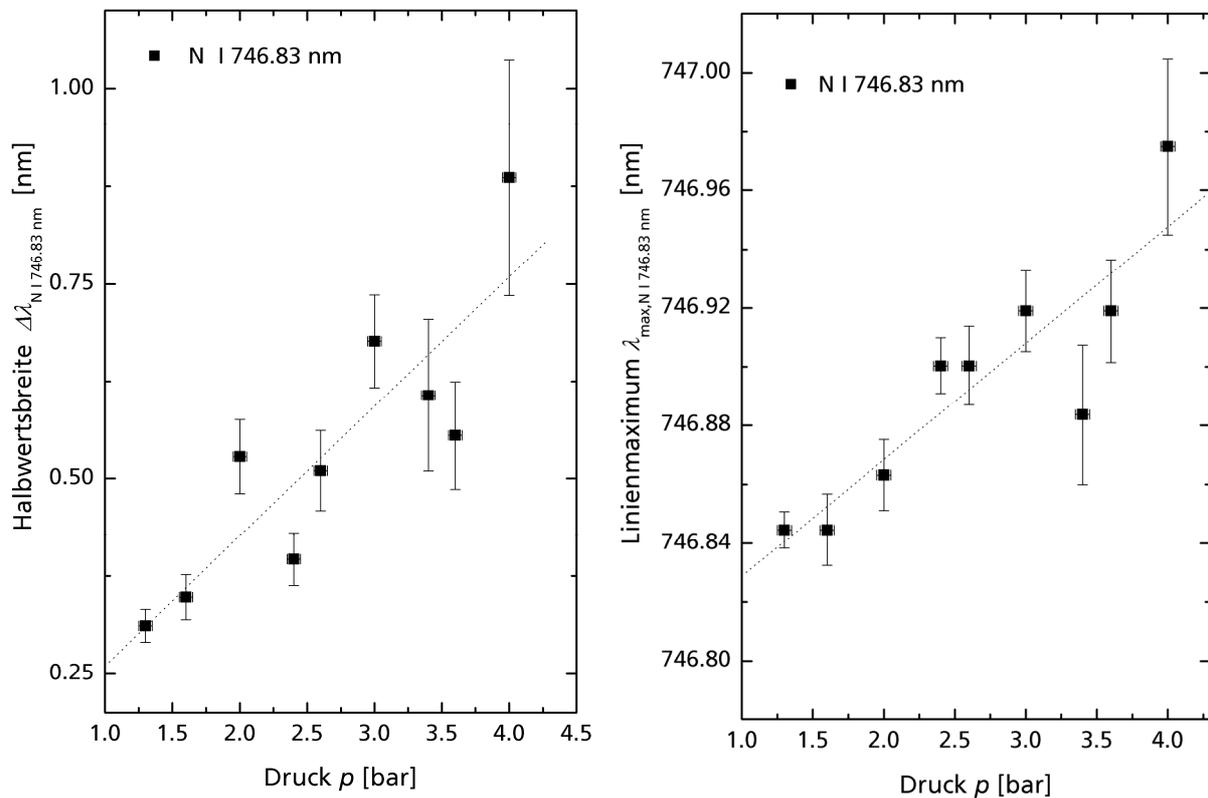


Bild 23: Links: Halbwertsbreite der Stickstofflinie N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks. Rechts: Spektrale Lage des Linienmaximums von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks. Mit zunehmendem Druck ist eine Erhöhung der Linienverbreiterung und einer Verschiebung des Linienmaximums zu höheren Wellenlängen zu beobachten.

Bei einer Erhöhung des Stickstoffdruckes von 1.3 bar auf 4 bar ist eine Zunahme der Linienverbreiterung um 0.57 nm bzw. eine Linienverschiebung von 0.13 nm zu beobachten. Beim dem für die Feldtests eingesetzten Paschen-Runge-Spektrometer ist die analytische Empfindlichkeit durch die spektrale Breite seiner Kanäle, d.h. durch die Apertur des Eintrittspaltes und die Apertur des vor den Photomultipliern befindlichen Austrittspaltes beschränkt. Bei einer Druckänderung bzw. Druckerhöhung kann daher durch Änderung des Linienprofils die analytische Sensitivität und damit auch die Nachweisempfindlichkeit reduziert werden.

Vergleich mit Modellrechnungen

Um die im Experiment beobachtete Linienprofiländerung von Stickstoff bei 746.83 nm theoretisch zu beschreiben, werden mit Hilfe der Simulationssoftware SPES (Spectra Evaluation and Simulation) Modellrechnungen durchgeführt. SPES berücksichtigt für die Berechnung der Emissionslinie neben der Dopplerverbreiterung auch die Stark-Effekt-Verbreiterung und Stark-Effekt-Verschiebung der Linie.

Wird das in Kapitel 6.1.4 vermessene Stickstoffgas als ideales Gas betrachtet, so erhöht sich mit zunehmendem Druck proportional die Teilchenanzahl im Volumen des Rezipienten A und damit die Elektronendichte im Plasma. Unter der Annahme, dass ein homogenes, kugelförmiges Plasma vorliegt, dessen Temperatur bei Erhöhung des Gasdrucks konstant bleibt, wird die Linienverschiebung von N I 746.83 nm allein durch den Stark-Effekt hervorgerufen. Für die berechneten Emissionslinien wird eine Elektronentemperatur von 10^4 K angenommen und das Temperatur- und Dichtemaximum bei einem Zeitpunkt von 2 ns angesetzt. Die Dichte der Stickstoffatome bei 1 bar beträgt ca. $5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$. Die von SPES berechneten Emissionslinien werden in Anlehnung an die Messung in Kapitel 6.1.4 über ein Zeitfenster von $t_{\text{delay}} = 1 \text{ } \mu\text{s}$ und $t_{\text{int}} = 3 \text{ } \mu\text{s}$ integriert. Bild 24 zeigt die zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm für einen Gasdruck von $p = 1 \text{ bar}$, 4 bar und 10 bar.

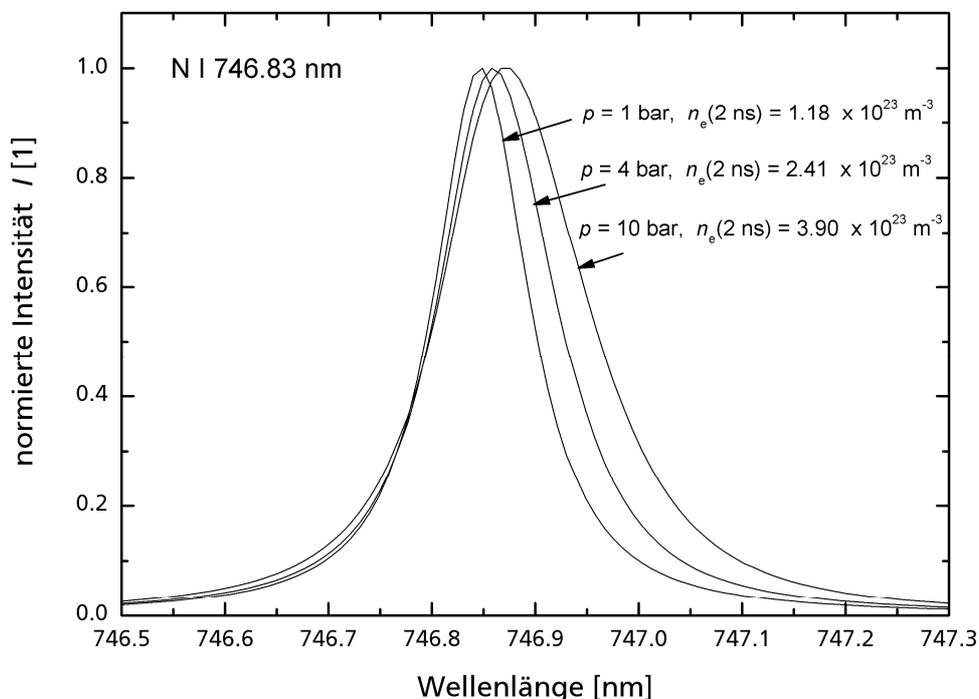


Bild 24: Mit SPES berechnetes Linienprofil der Emissionslinie N I 746.83 nm für unterschiedliche Elektronendichten bei einer Elektronentemperatur von 10000 K. Die zeitintegrierten Emissionslinien sind auf die maximal berechnete Intensität normiert.

Wie im Experiment beobachtet, führt eine Änderung des Gasdrucks zu einer Verbreiterung der Stickstofflinie und zu einer Verschiebung des Linienmaximums zu größeren Wellenlängen. Durch die Erhöhung des Gasdrucks von 1 bar auf 4 bar erhöht sich die Elektronendichte zum Zeitpunkt der maximalen Elektronentemperatur $t = 2$ ns um $1.23 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ und führt zu einer Linienverschiebung von etwa $+ 0.020$ nm und einer zusätzlichen Linienverbreiterung von $+ 0.025$ nm, die jedoch unterhalb der experimentell beobachteten Werten der Linienverbreiterung für Stickstoff liegt (vgl. Bild 23).

Bisher wurde die Modellrechnung für eine konstante Elektronentemperatur $T_e = 10^4$ K durchgeführt. Die Elektronentemperatur spielt für die Linienverbreiterung eine wichtige Rolle, da eine Änderung der Elektronentemperatur mit einer Änderung der Elektronendichte im integrierten Zeitintervall von $t_{\text{delay}} = 1 \mu\text{s}$ bis $t_{\text{int}} = 3 \mu\text{s}$ und einer Erhöhung der Dopplerverbreiterung verbunden ist. Um den Einfluss der Elektronentemperatur darzustellen, wurde mit SPES die Berechnung der zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm für eine Elektronentemperatur von $T_e = 9000$ K und $T_e = 11000$ K wiederholt. Bild 25 und Bild 26 zeigen die volle Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ und die Position des Linienmaximums λ_{max} der berechneten, zeitintegrierten und auf maximale Intensität normierten Emissionslinien in Abhängigkeit des Drucks p .

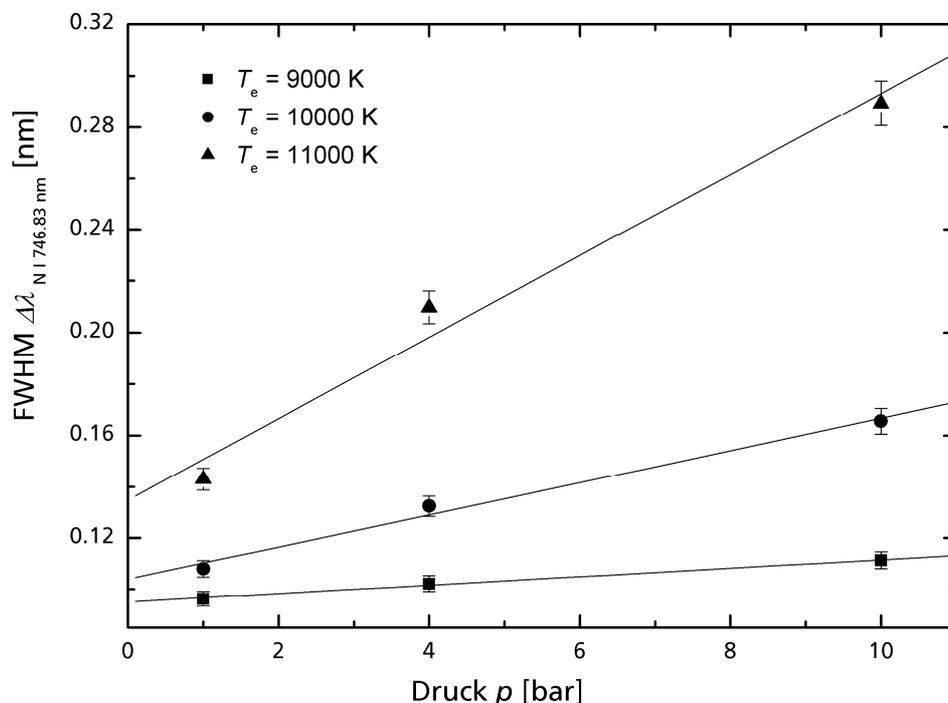


Bild 25: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Drucks p , respektive der Dichte der Stickstoffatome im Rezipienten A.

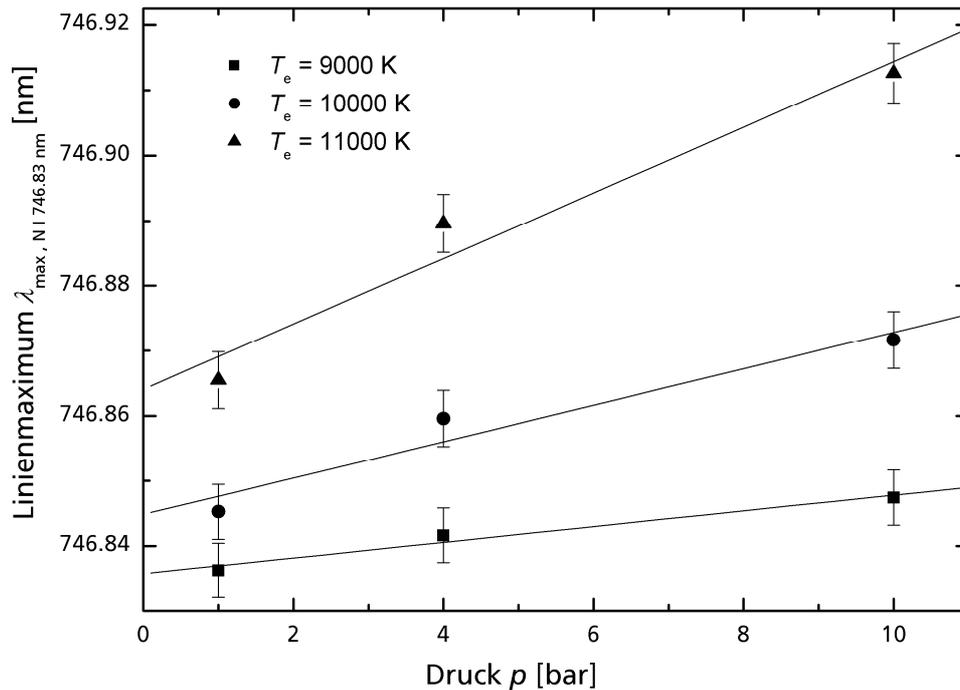


Bild 26: Position des Linienmaximums λ_{\max} der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Drucks p , respektive der Dichte der Stickstoffatome im Rezipienten A.

Erhöht sich beispielsweise mit einer Zunahme des Gasdrucks von 1 bar auf 4 bar zusätzlich die Elektronentemperatur von 9000 K auf 11000 K, so beträgt die Linienverschiebung bereits 0.05 nm und die Linienverbreiterung 0.12 nm. Die Werte der simulierten Linienverbreiterung und Linienverschiebung liegen aber immer noch unterhalb der experimentell beobachteten Linienprofiländerung.

Bisher wurde im Modell das Plasma als homogene Kugel betrachtet, wobei die Elektronendichte und Elektronentemperatur im Plasmakern dem der Plasmaschale entsprechen. Nach Zündung des Plasmas durch einen Laserpuls breitet sich eine Stoßwelle vom Plasmakern aus, die nahe legt, dass die Teilchen im Randbereich des Plasmas durch Stöße eine höhere Temperatur als im Plasmakern aufweisen. Wird der Druck erhöht, liegen mehr Stoßpartner vor, so dass die Plasmaschale stärker aufgeheizt wird. In der folgenden SPES-Simulation wird dieses Verhalten anhand eines Schalenmodells mit kern- und schalenabhängiger Elektronentemperatur berücksichtigt. Für das Plasma wird im Kern weiterhin eine Temperatur von $T_e(2 \text{ ns}) = 10^4 \text{ K}$ angenommen, während für die Plasmaschale eine höhere Elektronentemperatur, die sich mit zunehmendem Druck, d.h. mit zunehmender Teilchendichte vergrößert: $T_e(2 \text{ ns}, 1 \text{ bar}) = 12000 \text{ K}$, $T_e(2 \text{ ns}, 2 \text{ bar}) = 12400 \text{ K}$, $T_e(2 \text{ ns}, 3 \text{ bar}) = 12800 \text{ K}$ und $T_e(2 \text{ ns}, 4 \text{ bar}) = 13000 \text{ K}$. Bei Berücksichtigung eines Schalenmodells mit unterschiedlicher Elektronentemperatur im Plasmakern und in der

Plasmaschale, liegen schließlich die simulierten Werte für die Linienverbreiterung in der Größenordnung der experimentell beobachteten Linienprofiländerung und zeigen den gleichen Verlauf der Druckabhängigkeit wie im Experiment, siehe Bild 27. Dieser Verbreiterungs-Effekt tritt nur unter Annahme eines Schalenmodells auf und kann bei Annahme eines homogenen Plasmas nicht allein über die Temperaturerhöhung erreicht werden.

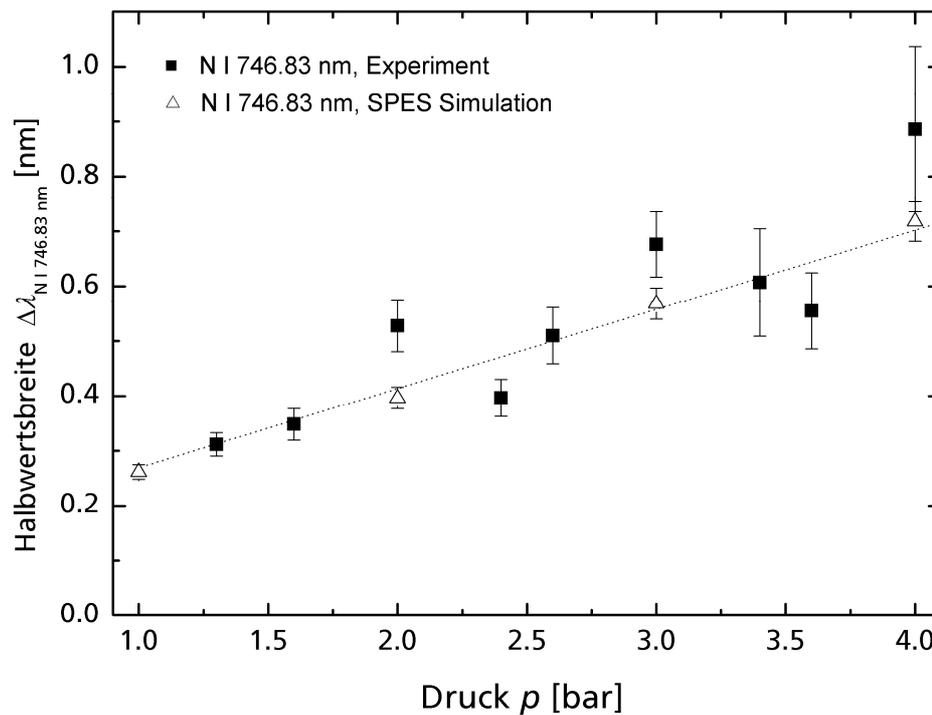


Bild 27: Vergleich der experimentell ermittelten Druckabhängigkeit der Halbwertsbreite der Emissionslinie N I 746.83 nm mit den von SPES berechneten Werten. Als Grundlage der Simulation diente ein Schalenmodell des Plasmas, bei der die Plasmatemperatur in der Schale größer ist als im Plasmakern.

Für die Linienverschiebung weisen die simulierten Werte in etwa den gleichen druckabhängigen Verlauf auf, sie sind jedoch gegenüber den experimentellen Werten im Mittel um 0.05 nm verschoben, siehe Bild 28.

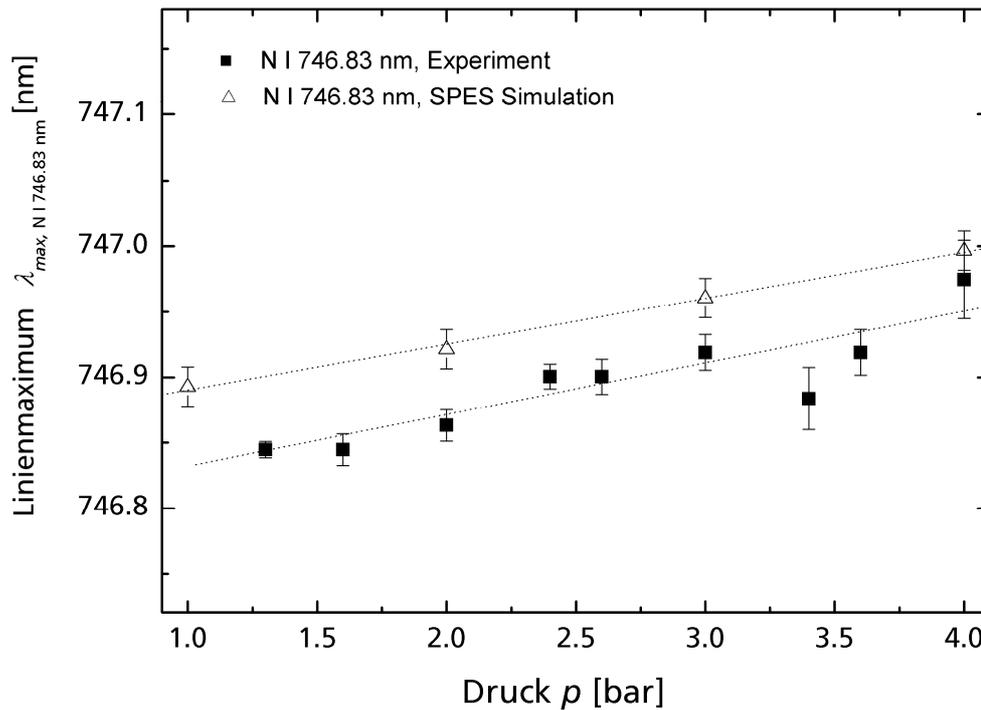


Bild 28: Vergleich der experimentell ermittelten Druckabhängigkeit des Linienmaximums der Emissionslinie N I 746.83 nm mit den von SPES berechneten Werten.

Zu beachten ist ferner, dass die Linienverschiebung und Linienverbreiterung nicht nur von den Parametern Elektronendichte und Elektronentemperatur abhängen, sondern auch vom Zeitpunkt der Beobachtung abhängig sind. Bei einem festen Beginn des Integrationsfensters, d.h. t_{delay} ist konstant, hat eine Änderung der Integrationszeit t_{int} keinen nennenswerten Einfluss auf die Position und die Halbwertsbreite der Emissionslinie, siehe Bild 29 und Bild 30. Das Linienprofil ist bei einer konstanten Integrationszeit t_{int} vom Beginn des Integrationsfensters t_{delay} abhängig, siehe Bild 31 und Bild 32.

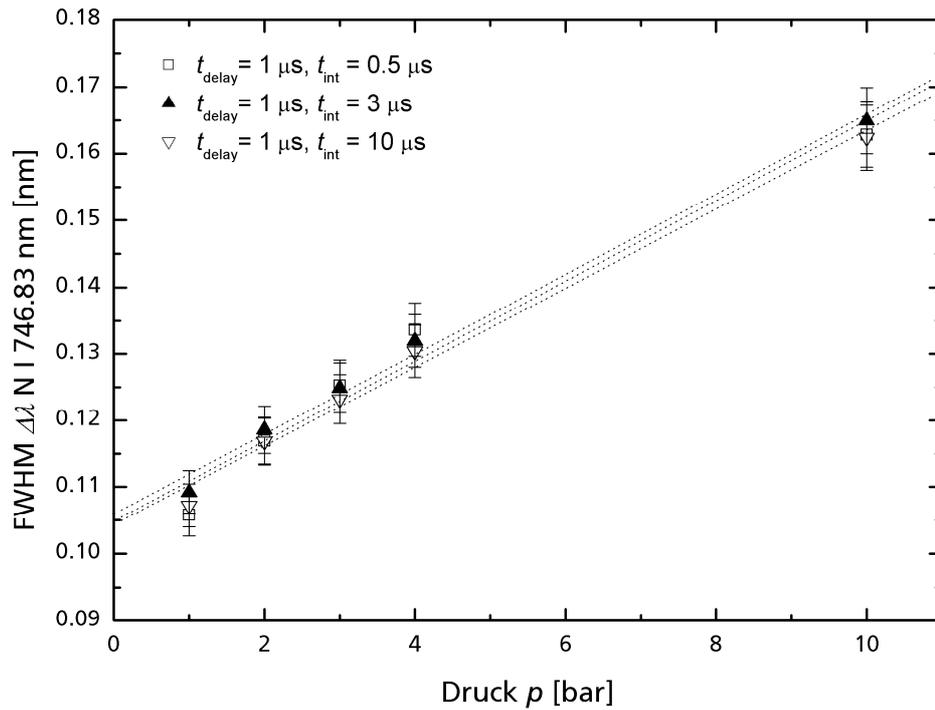


Bild 29: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Integrationszeiten t_{int} bei festem Beginn des Integrationsfensters.

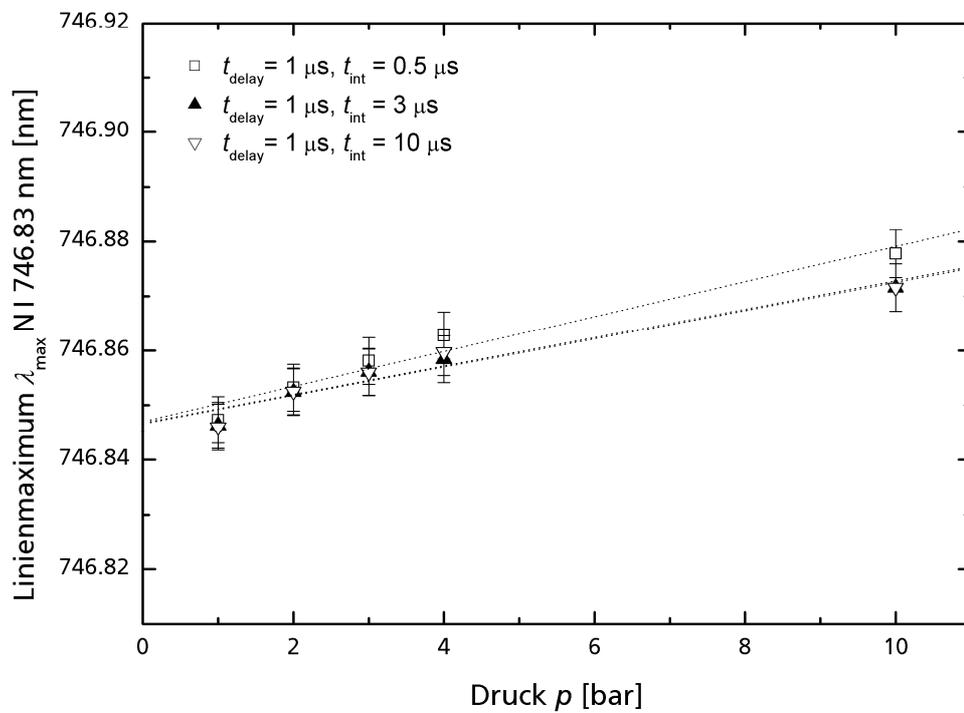


Bild 30: Linienmaximum λ_{max} der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Integrationszeiten t_{int} bei festem Beginn des Integrationsfensters..

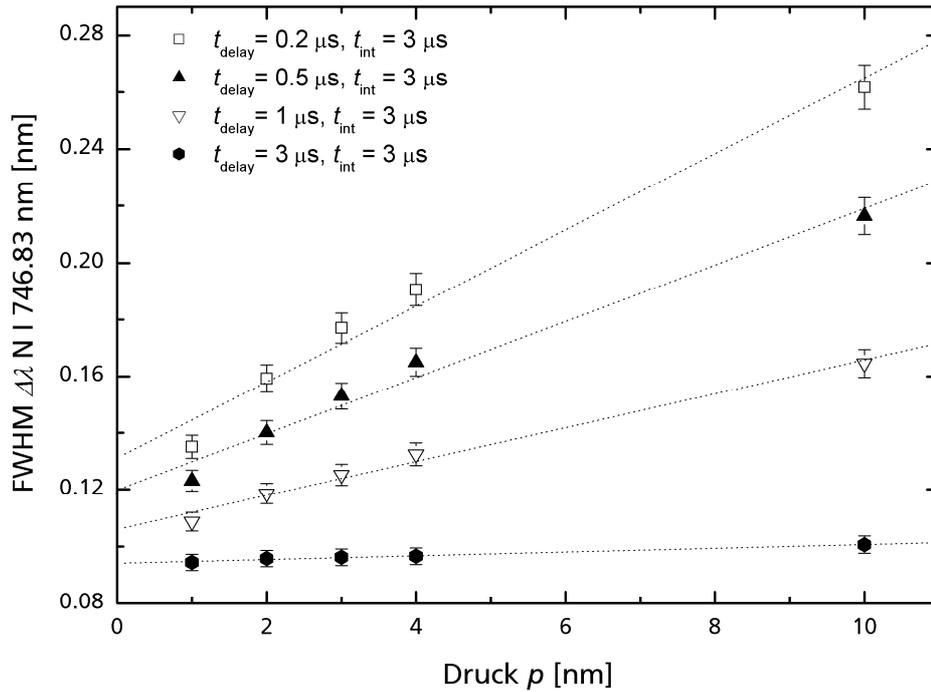


Bild 31: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinie von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Werte von t_{delay} bei konstanter Integrationszeit.

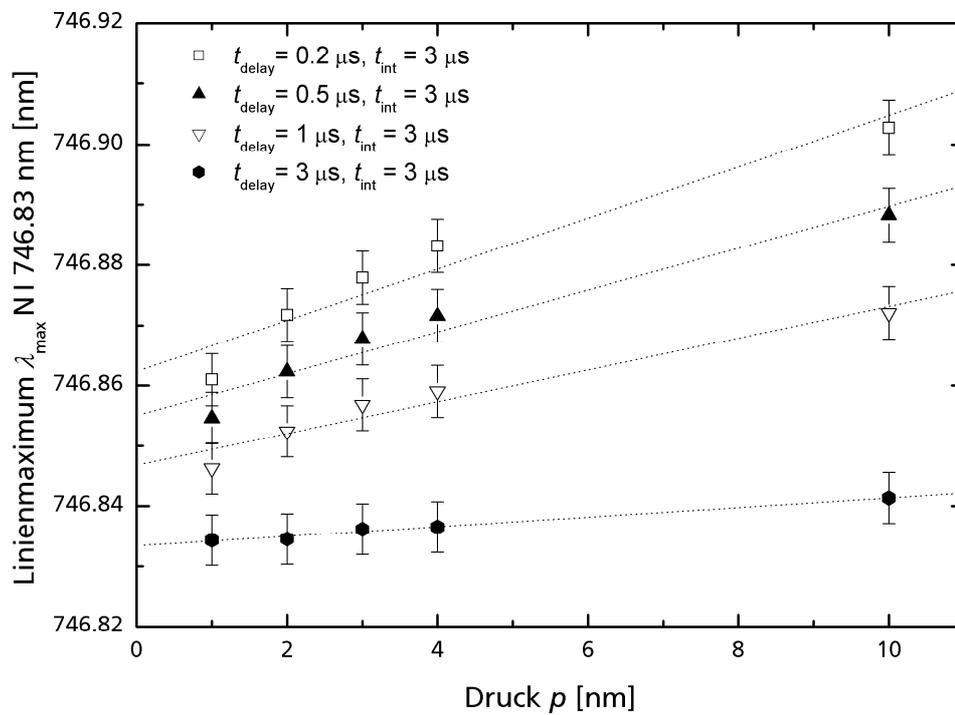


Bild 32: Position des Linienmaximums λ_{max} der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinie von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Werte von t_{delay} bei konstanter Integrationszeit.

Die SPES-Berechnungen legen nahe, den Beginn des Integrationsfensters zu höheren Zeiten ($\geq 3 \mu\text{s}$) zu legen, um eine geringe Änderung des Linienprofils zu bewirken. Im Experiment muss jedoch t_{delay} so gewählt werden, dass ein Kompromiss zwischen der Unterdrückung von Linienprofiländerungen und einer für die Analyse ausreichend hohen integrierten Linienintensität gewählt wird.

6.1.5 CN-Banden

Wird in den Laborversuchen der Gasdruck im Rezipienten von 1 bar auf bis zu 4 bar erhöht, vergrößert sich die Konzentration der Gaselemente. Bei den gemessenen Spektren werden entsprechend konzentrationsabhängige Effekte wie Sättigung, Selbstabsorption, Linienumkehr und die Bildung von kurzlebigen CN-Banden beobachtet. Ein Beispiel für das Auftreten einer Linienumkehr im Gichtstaubspektrum, d.h. Selbstabsorption der Plasmateilchen bei inhomogenen Plasmen, ist in Bild 33 dargestellt.

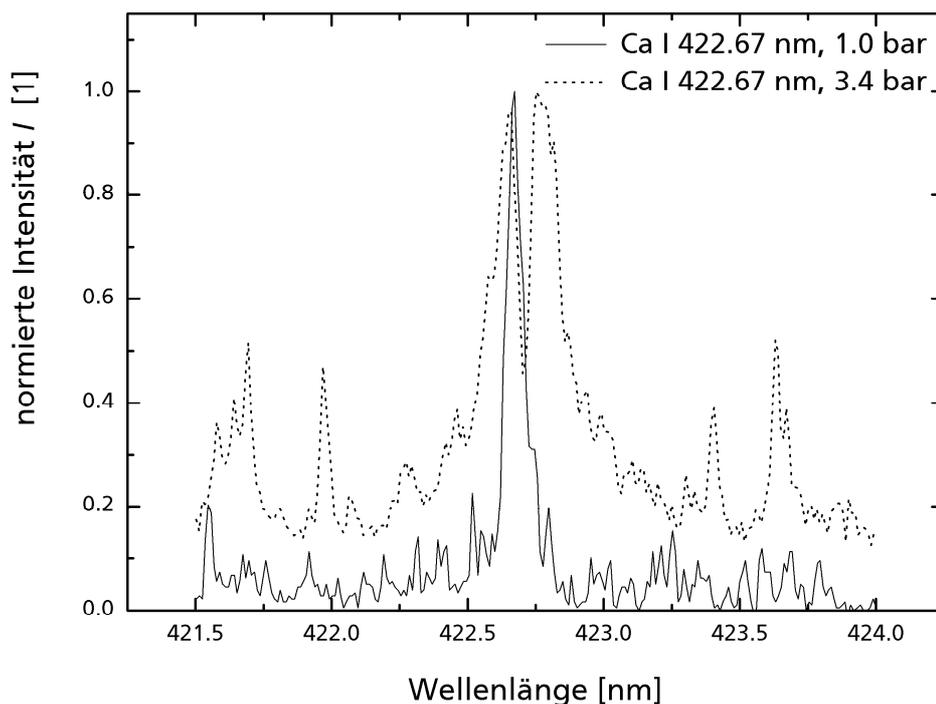


Bild 33: Kalziumlinie Ca I 422.67 nm von Gichtstaub in Luft bei 1 bar (durchgezogene Kurve) und von Gichtstaub in Gichtgas bei etwa 3.4 bar (gepunktete Kurve). Parameter wie in Bild 22.

Für die Laser-Emissionsspektroskopie an Gichtgas wurden Kalibrationskurven der Elemente C, N, O und H bestimmt und die gemessenen Spektren auf Selbstabsorption und Linienumkehr untersucht. Hierzu wurde der Rezipient A jeweils mit einem Gemisch der Gase N_2 und CO_2 in unterschiedlichen Verhältnissen gefüllt. Die spektrale Trennung und Detektion erfolgte mit dem Paschen-Runge-Spektrometer und der Signalelektronik MCI. Die

Laserparameter ($E_1 = 130$ mJ, $E_2 = 145$ mJ, $\Delta t = 40$ ns) und das Detektionsfenster der MCI ($t_{\text{delay}} = 1500$ ns, $t_{\text{int}} = 6000$ ns) wurden konstant gehalten. In Bild 34 und 35 sind die Kalibrationskurven für die Emissionslinien C I 247.85 nm und N I 746.38 nm bei einem Gasdruck von $p = 1$ bar bzw. $p = 2$ bar dargestellt.

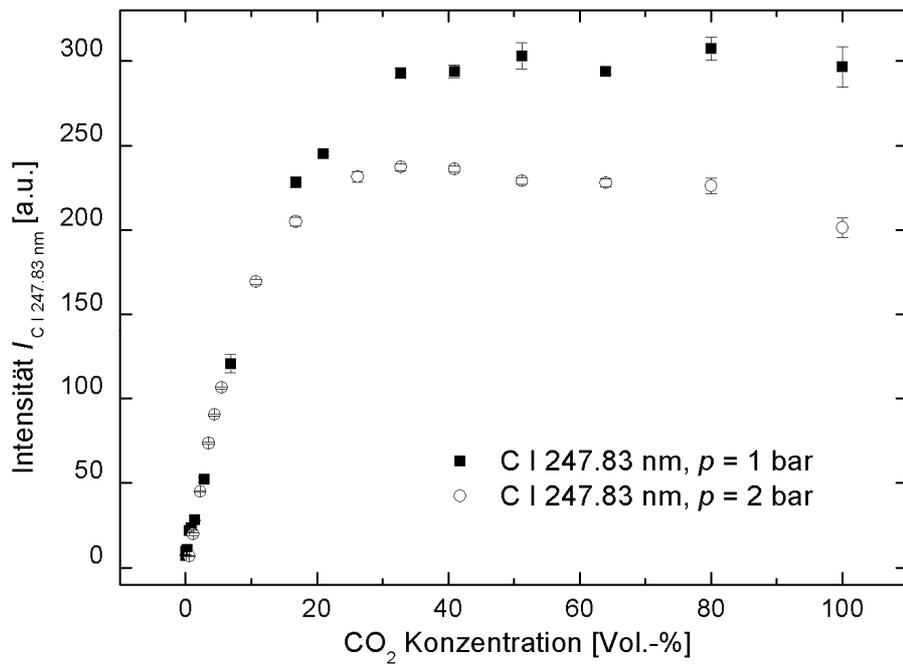


Bild 34: Kalibrationskurve für das Element Kohlenstoff. Aufgetragen ist die Linienintensität von C I 247.85 nm als Funktion der CO₂ Konzentration im CO₂/N₂-Gasmisch.

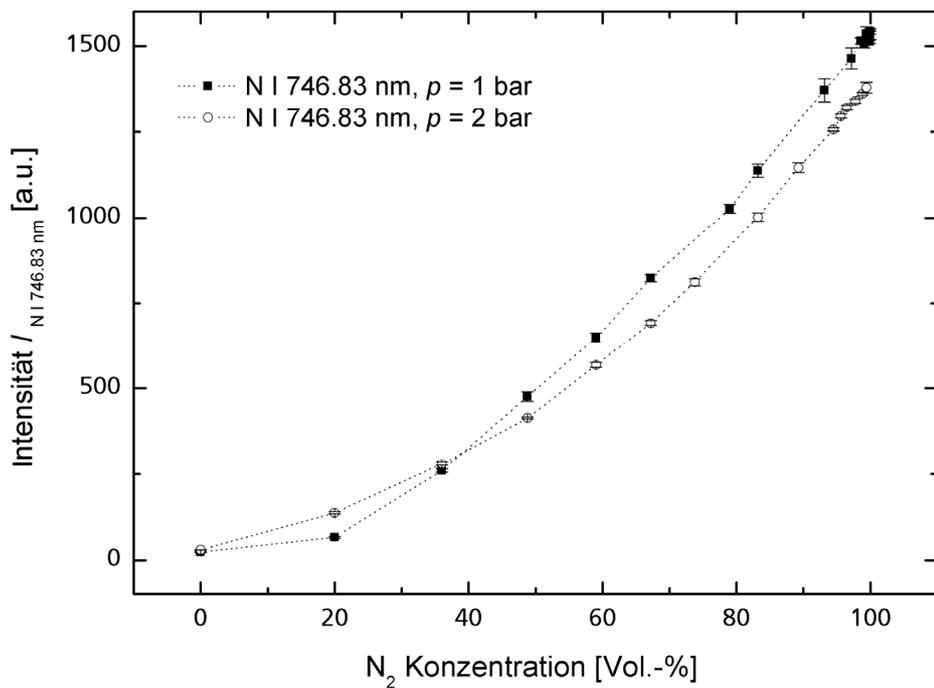


Bild 35: Kalibrationskurve für das Element Stickstoff. Aufgetragen ist die Linienintensität von N I 746.83 nm als Funktion der N₂ Konzentration im CO₂/N₂-Gasmisch.

Bei einer Volumenkonzentration $> 35\%$ verläuft die Kalibrationskurve von Kohlenstoff nicht länger linear und zeigt für eine hohe CO_2 -Konzentration ein vom Druck abhängiges Sättigungsverhalten, siehe Bild 34. Wird Kohlendioxid als ideales Gas betrachtet, so wird bei einer Verdopplung des Drucks die Anzahl der Kohlenstoffatome um einen Faktor 2 erhöht. Beispielsweise entspricht die Anzahl der Kohlenstoffatome für eine relative CO_2 -Volumenkonzentration von 80% bei 1 bar entspricht der Anzahl der Kohlenstoffatome für eine relative CO_2 -Volumenkonzentration von 40% bei einem Druck von 2 bar. Die gemessenen Werte für die Linienintensität sind jedoch nicht gleich, sondern unterscheiden sich um 30% , d.h. die Änderung der Linienintensität bei Erhöhung des Gasdrucks kann nicht allein über die Erhöhung der Anzahl der Kohlenstoffatome erklärt werden.

Eine Abschätzung des Selbstabsorptionsverhaltens dieser Emissionslinie über das Modell von West-Human, siehe Kapitel 4, Gleichung (4-17) und (4-18), weist lediglich einen geringen Selbstabsorptionsquerschnitt σ_L auf. Das beobachtete Verhalten könnte demnach durch die Bildung von CN-Banden bei Anwesenheit von Stickstoff zurückgeführt werden, siehe Bild 36.

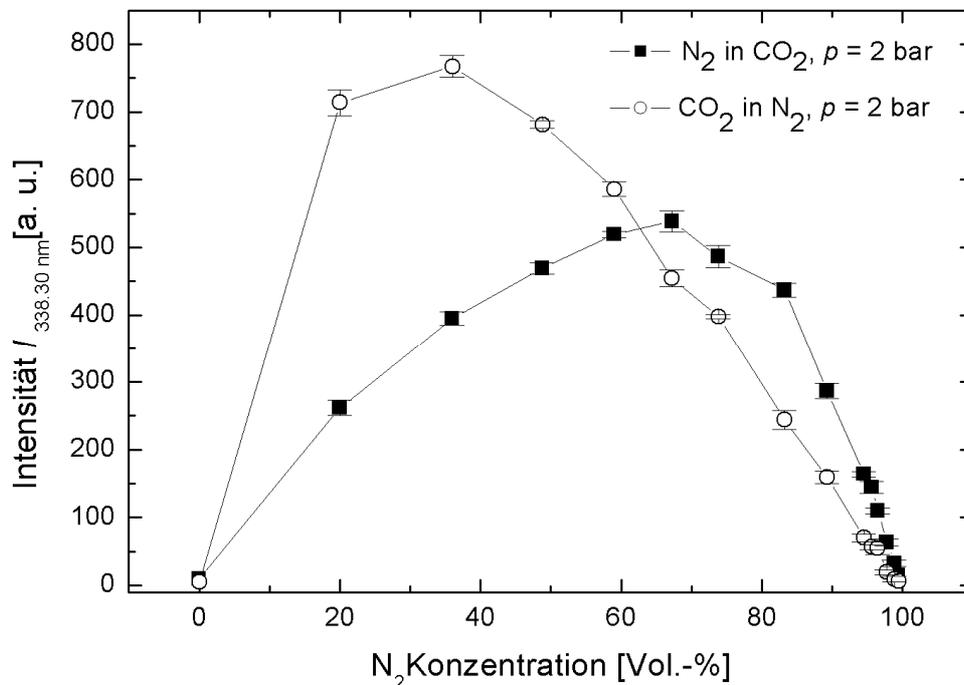


Bild 36: Verlauf der Intensität der CN-Banden bei 338.30 nm in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration im Gasmisch CO_2/N_2 .

In Bild 36 ist die mit dem Echelle-Spektrometer gemessene Intensität der CN Bande bei 338.30 nm in Abhängigkeit der Volumenkonzentration von Stickstoff innerhalb des Gasgemisches CO_2/N_2 dargestellt. Bei „ N_2 in CO_2 “ wurde der Rezipient A zunächst mit Kohlendioxid gefüllt. Im Falle von „ CO_2 in N_2 “ wurde der Rezipient A zunächst mit Stickstoff gefüllt. Detektionsfenster und Laserparameter entsprechen den Werten von Bild 34 und 35.

Mit zunehmendem Stickstoffgehalt innerhalb des CO_2/N_2 -Gasgemisches nimmt die Konzentration der CN-Banden zu und erreicht bei einer Stickstoffkonzentration von 36 Vol.% bzw. von 67 Vol.% ein Maximum. Der Verlauf der Linienintensität hängt empfindlich davon ab wie das CO_2/N_2 -Gasgemisch gebildet wurde, d.h. ob das Gas Kohlendioxid zu dem in der Probenkammer befindlichen Stickstoff zugegeben wurde oder ob Stickstoff in die mit Kohlendioxid gefüllte Probenkammer geleitet wurde. Pro Stickstoff-Molekül werden zwei Kohlendioxid-Moleküle benötigt werden, um zwei kurzlebige CN Moleküle zu bilden.

Im Gegensatz zu der Intensität der Emissionslinien zeigt sich im Intensitätsverlauf der gebildeteten CN-Banden keine nennenswerte abhängig vom Gasdruck, siehe Bild 37.

In Bild 37 wird der Verlauf der integrierten Intensität dreier CN Banden dem Verlauf der Linienintensität von C I 247.85 nm und O I 777.19 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks gegenübergestellt. Die Messparameter entsprechen denen von Bild 34 und Bild 35.

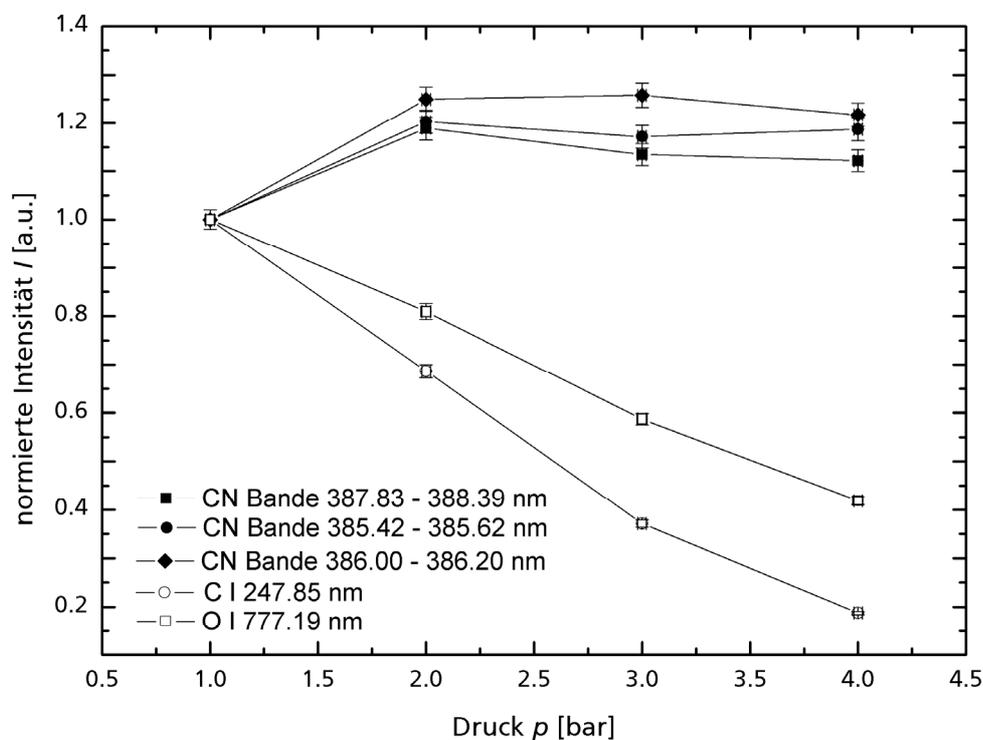


Bild 37: Verlauf der Intensität der Emissionslinien von Sauerstoff und Kohlenstoff und Verlauf der Intensität der parallel erzeugten CN Banden in Abhängigkeit des Drucks des CO_2/N_2 -Gasgemisches.

6.2 Druckabhängigkeit des Emissionsspektrums bei Laserpulsmodulation

In Kapitel 6.1 wurde dargestellt, dass der Gichtgasdruck (3.4 bar) die Dynamik des Plasmas und damit die Sensitivität der Gichtstaubanalyse beeinflusst.

Eine Möglichkeit die Druckabhängigkeit des Plasmas zu verringern und die analytische Sensitivität des LIBS-Verfahrens zu verbessern, ist die zeitliche Laserpulsmodulation. Die Emission von Pulsfolgen mit einem zeitlichen Abstand im μs -Bereich, d.h. unterhalb der Repetitionsdauer, erhöht nachweislich das Verhältnis von Linienintensität zu Kontinuumsstrahlung [87]. Im Folgenden wird die Plasmaemission bei Verwendung von Doppelpulsen und Einzelpulsen gegenübergestellt.

6.2.1 Linienintensität

Bild 38 zeigt das LIBS-Spektrum des Stickstoff-Tripletts bei einem Gasdruck von 4 bar für Einzel- und Doppelpuls-Anregung bei gleicher Burstenergie und gleichem Integrationsfenster. Für die spektrale Trennung der Emissionlinien wurde ein Czerny –Turner-Spektrometer verwendet.

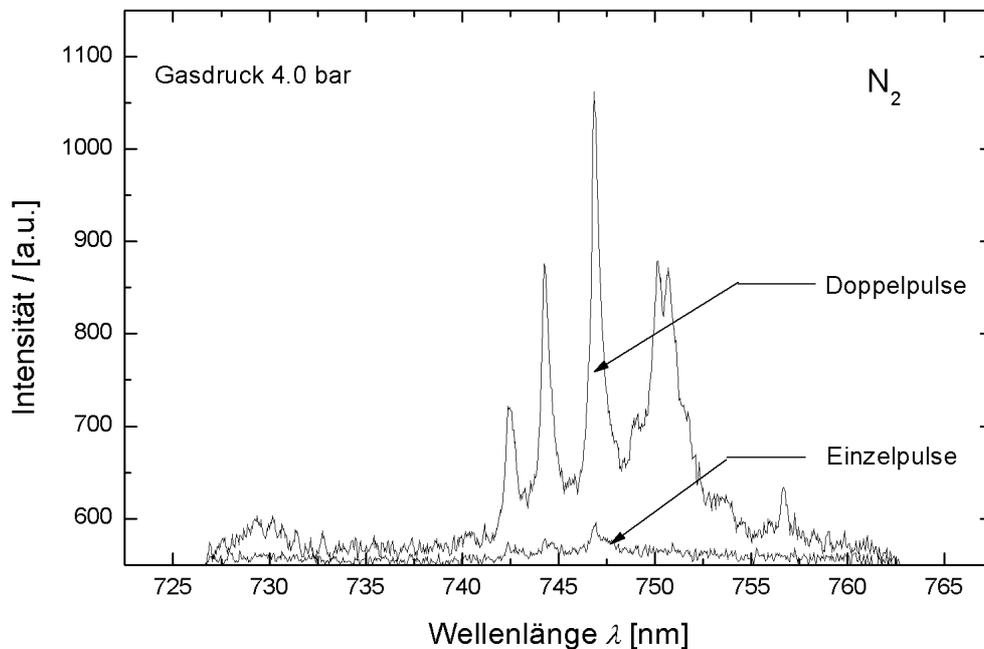


Bild 38: LIBS-Messung des Stickstoff-Tripletts ($p = 4$ bar) bei Einzelpuls-Anregung (durchgezogene Kurve) und Doppelpuls-Anregung (gepunktete Kurve). Die Burstenergie ist in beiden Fällen gleich.

Der druckbedingte Abfall der Linienintensität ist für Doppelpuls-Anregung niedriger als für Einzelpuls-Anregung. Das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis wird dabei um bis zu 75% erhöht, siehe Tabelle 12.

Tabelle 12: Vergleich des Signal-zu-Untergrund-Verhältnis S/U der Emissionslinie Na I 746. 38 nm bei Verwendung von Einzel- und Doppelpulsen.

Druck [bar]	1.3	2.0	2.4	2.6	3.0	3.4	3.6	4.0
S/U (Einzelpulse)	1.61	1.27	1.258	1.258	1.15	1.12	1.15	1.13
S/U (Doppelpulse)	1.99	2.07	1.97	1.99	1.98	1.96	1.87	1.79
S/U-Erhöhung durch Laserpulsmodulation	24%	63%	57%	59%	72%	75%	63%	58%

In Bild 39 ist die Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natriumdupletts bei 589.29 nm für Einzelpuls-Anregung ($E = 289$ mJ) und bei Doppelpulsanregung ($E_1 = 170$ mJ, $E_2 = 130$ mJ, $\Delta t = 6.3$ μ s) dargestellt. Das Integrationsfenster ($t_{\text{delay}} = 1$ μ s, $t_{\text{int}} = 2.76$ μ s) ist in beiden Fällen gleich. Für die Untersuchung des Emissionsspektrums von Natrium wurde eine NaCl-Tablette als Bulk-Material in dem mit Stickstoff gefüllten Rezipienten B positioniert.

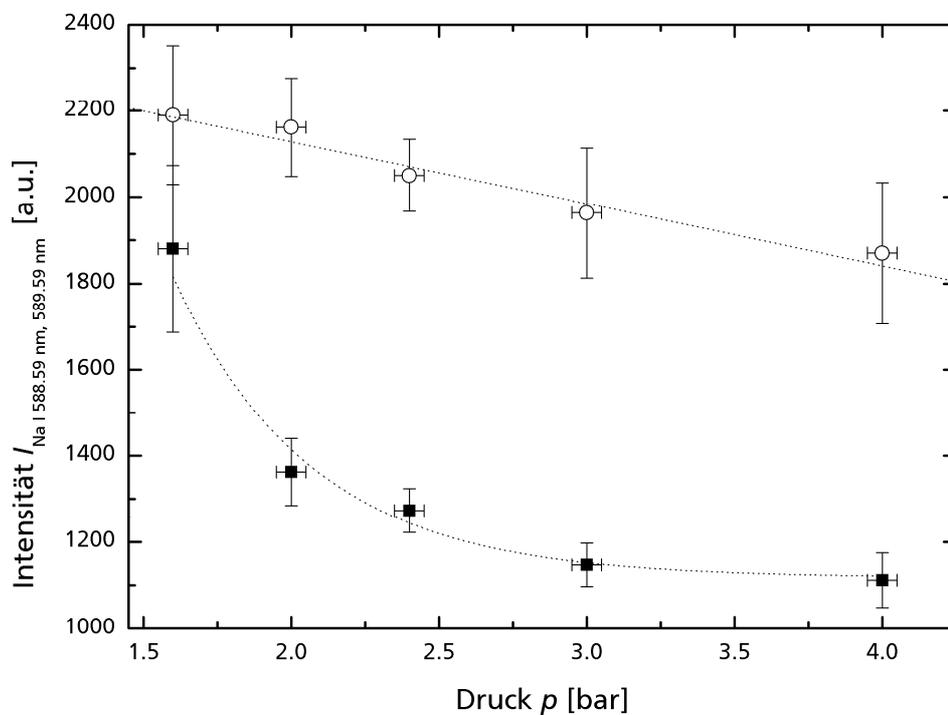


Bild 39: Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natrium-Liniendupletts (589.59 nm) bei Einzelpuls-Anregung (Quadrate) und Doppelpuls-Anregung (Kreise).

Die Emission von Doppelpulsen verringert den druckbedingten Abfall der Linienintensität und erhöht das Signal-zu-Untergrund Verhältnis, siehe Bild 38 und 39.

6.2.2 Linienverbreiterung und Linienverschiebung

Im Folgenden wird der Einfluss der zeitlichen Laserpulsmodulation auf die druckbedingte Linienverbreiterung bzw. Linienverschiebung untersucht. Hierzu wird die druckabhängige Profiländerung der Stickstofflinie N I 746.83 nm bei Doppelpuls-Anregung ($E_1 = 166$ mJ, $E_2 = 133$ mJ, $\Delta t = 1$ μ s, $t_{\text{delay}} = 1$ μ s, $t_{\text{int}} = 2.76$ μ s) mit der Profiländerung bei Einzelpuls-Anregung ($E = 298$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1$ μ s, $t_{\text{int}} = 2.76$ μ s) verglichen. Für die LIBS-Messungen wurde die Probenkammer A mit Stickstoff zu unterschiedlichen Drücken gefüllt. Die Burstenergie und das Integrationsfenster ist in beiden Fällen gleich.

Bild 40 zeigt die Linienverbreiterung der Stickstofflinie N I 746.83 nm als Funktion des Drucks für Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung. Die druckbedingte Linienverbreiterung wird durch zeitliche Modulation der Laserpulse erniedrigt. Bei Einzelpulsanregung liegt die Verbreiterung der Stickstofflinie N I 746.83 nm bei (0.166 ± 0.036) nm/bar, während die Doppelpuls-Anregung zu einer Linienverbreiterung von lediglich etwa (0.088 ± 0.009) nm/bar führt.

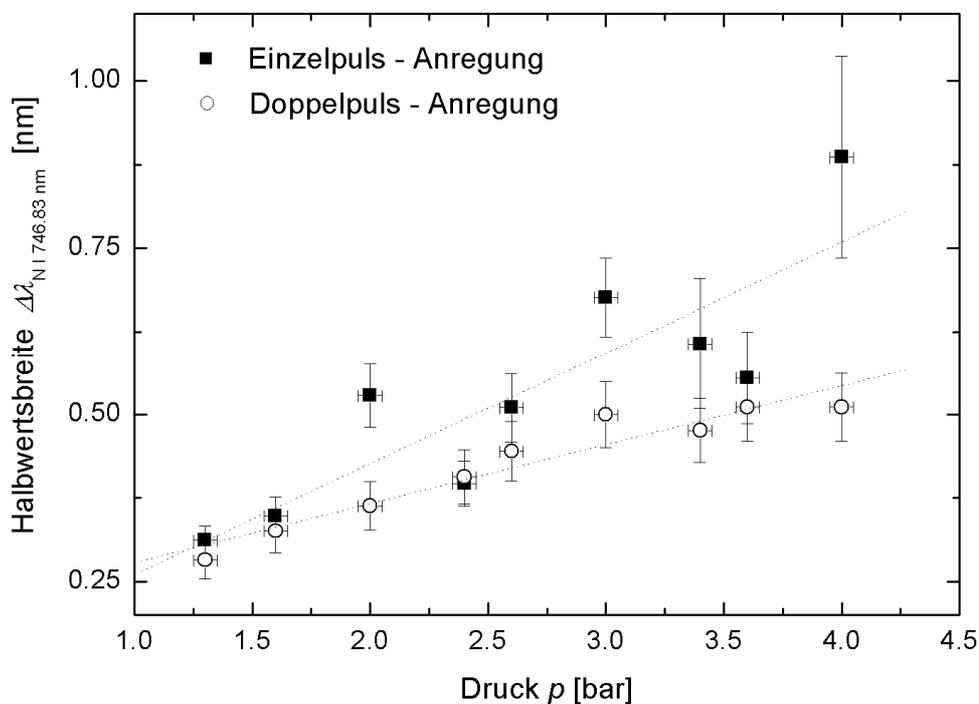


Bild 40: Halbwertsbreite der Stickstofflinie bei 746 nm in Abhängigkeit des Drucks bei Einzel- und Doppelpulsen gleicher Burstenergie.

Neben der druckbedingten Linienverbreiterung wird auch die druckbedingte Linienverschiebung reduziert, siehe Bild 41.

Für die Stickstofflinie N I 746.83 nm beträgt die druckbedingte Linienverschiebung unter Einzelpuls-Emission etwa (0.040 ± 0.008) nm/bar, während sie unter Doppelpuls-Emission bei etwa (0.031 ± 0.005) nm/bar liegt.

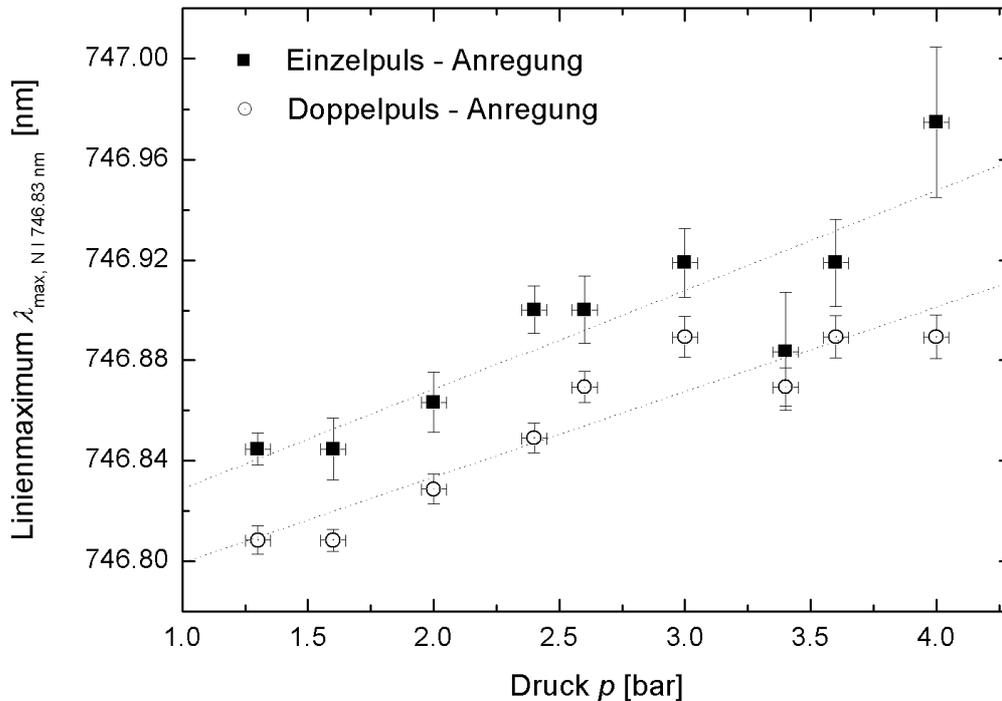


Bild 41: Linienverschiebung der Stickstofflinie bei 746 nm in Abhängigkeit des Drucks bei Einzel- und Doppelpulsen gleicher Burstenergie.

Durch zeitliche Laserpulsmodulation wird die druckbedingte Zunahme der Linienverbreiterung und der Linienverschiebung erniedrigt.

6.2.3 CN-Banden

Im Folgenden wird untersucht, ob die Laserpulsmodulation die Bildung von CN Banden beeinflusst. Hierzu werden in Anlehnung an die Experimente in Kapitel 6.1.5 LIBS-Messungen an unterschiedlichen Verhältnissen des Gasmisches CO_2/N_2 bei Doppelpuls-Anregung und Einzelpuls-Anregung durchgeführt. Bild 42 zeigt die gemessene Intensität der CN Bande bei 338.30 nm in Abhängigkeit von der Stickstoffkonzentration innerhalb des Gasmisches CO_2/N_2 bei einem Druck von 2 bar. Wie bei der gemessenen Intensität der Elementlinien ist die Intensität bei 338.30 nm für Doppelpuls-Anregung wie erwartet größer als bei Einzelpuls-Anregung gleicher Burstenergie.

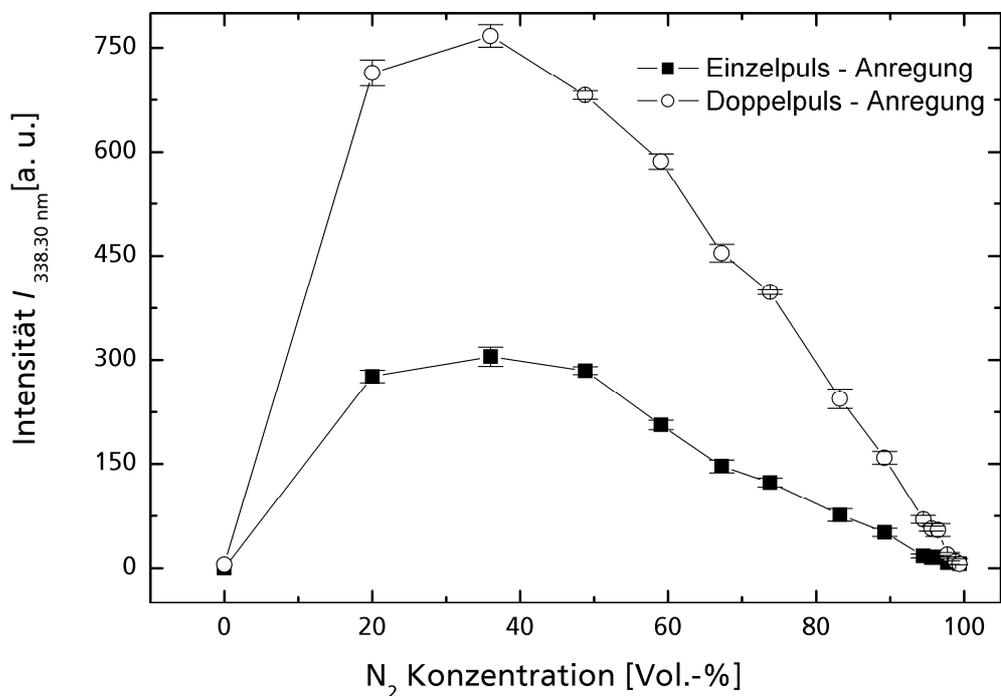


Bild 42: Bildung der CN-Banden in einem CO_2/N_2 -Gemisch bei einem Druck im Rezipienten von 2 bar. Untersucht wurde die Linienintensität bei 338.30 nm für Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung gleicher Burstenergie.

Werden die normierten Intensitäten beider Kurven verglichen, wird deutlich, dass hier die Laserpulsmodulation keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung der CN Banden hat, siehe Bild 43. Der Abfall der CN Intensität bei einer Stickstoffkonzentration oberhalb von 40 % ist nahezu gleich bei Einzelpuls-Anregung $[(-1.66 \pm 0.06) 1/\text{Vol.-%}]$ und Doppelpuls-Anregung $[(-1.68 \pm 0.06) 1/\text{Vol.-%}]$.

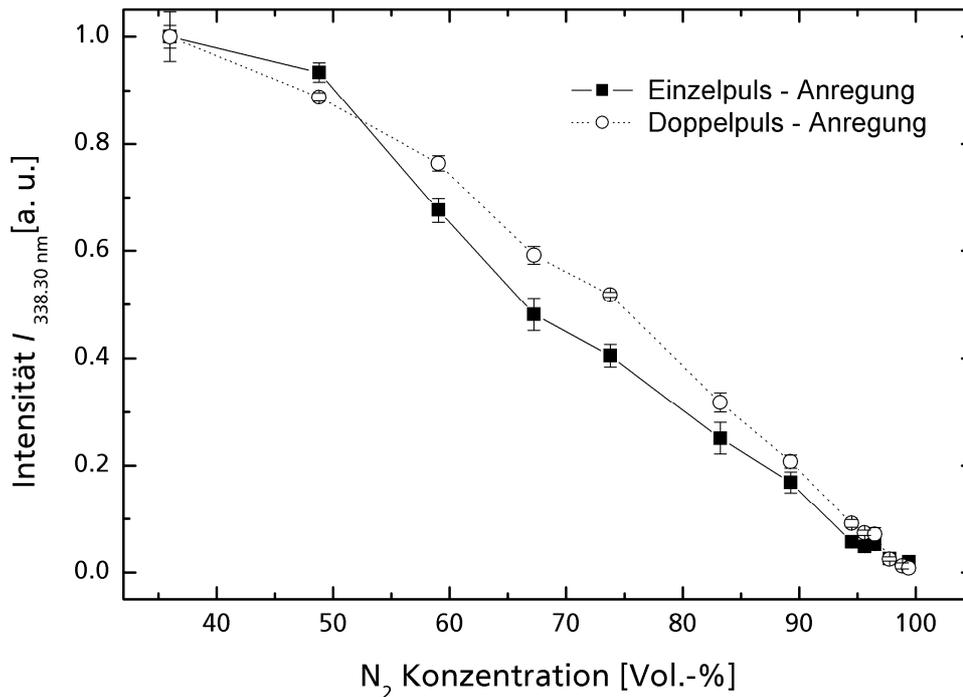


Bild 43: Vergleich der normierten Intensitäten der CN Bande bei 338.30 nm bei einem Druck von 2 bar. Der Abfall der Intensität mit zunehmender Stickstoffkonzentration verläuft für Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung nahezu gleich. Die Laserpulsmodulation hat scheinbar keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung der CN Banden.

Bei Betrachtung der auf maximale Intensität normierten Kalibrationskurven ist lediglich ein geringer Unterschied zwischen Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung festzustellen.

6.2.4 Interpulsabstand und Pulsenergie-Verhältnis

Die zeitliche Modulation der Laserpulse wird durch Parameter wie den Interpulsabstand Δt und das Energiepulsverhältnis E_1/E_2 bestimmt.

Um den Einfluss dieser Parameter auf die Emissionsspektroskopie zu untersuchen, wurden LIBS Messungen an Stickstoff bei einem Druck von 1 bar durchgeführt, wobei der Interpulsabstand Δt bei konstanten Messparametern ($E_1 = 250$ mJ, $E_2 = 200$ mJ, $t_{\text{delay}} = 0.5$ μs und $t_{\text{int}} = 2.8$ μs) innerhalb des Intervalls von -40 bis $+55.000$ ns variiert wurde.

Ein negativer Wert des Interpulsabstandes weist auf eine zeitlich umgekehrte Reihenfolge der vom Laser emittierten Laserpulse hin, d.h. der Puls mit der Energie E_2 wird zeitlich vor dem Puls der Energie E_1 emittiert. Das Integrationsfenster jeder Einzelmessung wurde so gelegt, dass die Integration jeweils 500 ns nach der Emission des letzten Laserpulses eines Bursts startet. Bild 44, links zeigt den Verlauf der gemessenen Linienintensität von N I 742.36 nm, N I 744.23 nm und N I 746.83 nm in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt .

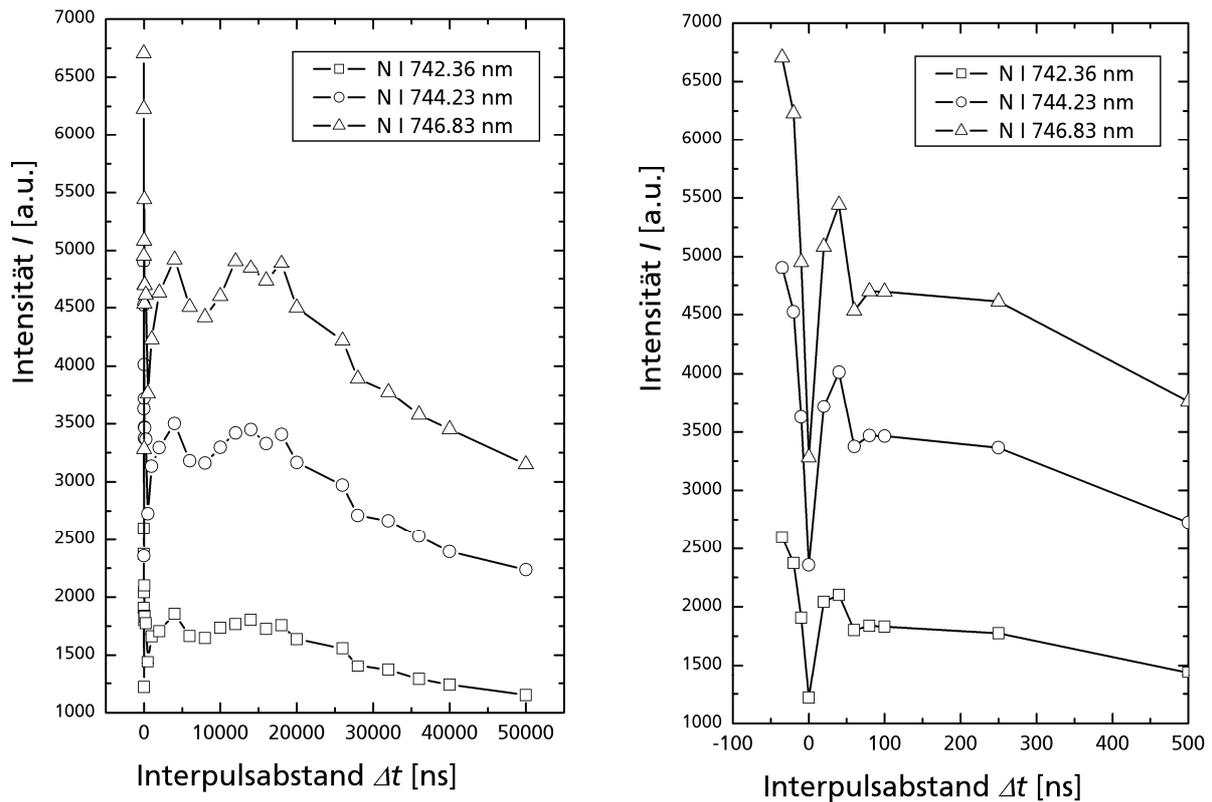


Bild 44: Intensität der Emissionslinien des Stickstoff-Tripletts N I 742.36 nm, N I 744.23 nm und 746.83 nm in Luft in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt bei konstant gehaltener Burstenergie und Elementkonzentration unter Atmosphärendruck.

Die Kurven des Linientripletts zeigen näherungsweise den gleichen Verlauf. Beste Resultate wurden für einen Interpulsabstand $< 20 \mu\text{s}$ und im ns-Bereich gefunden, beispielsweise erhöht sich die Intensität der Emissionslinie N I 746.83 nm um einen Faktor von 2.26 wenn der Interpulsabstand von $\Delta t = 50 \mu\text{s}$ auf $\Delta t = -35 \text{ ns}$ reduziert wird.

Bei einem Interpulsabstand von $\Delta t = 0 \text{ ns}$ überlappen sich beide Laserpulse und die Linienintensität weist ein lokales Minimum auf, siehe Bild 44, rechts.

Werden die Pulse in umgekehrter Reihenfolge emittiert, d.h. E_2 vor E_1 , wird eine weitere Zunahme der Linienintensität beobachtet. In diesem Fall wird innerhalb des Bursts der Laserpuls mit der niedrigeren Pulsenergie ($E_2 = 200 \text{ mJ}$) zeitlich vor dem Laserpuls der höheren Pulsenergie ($E_1 = 250 \text{ mJ}$) emittiert. Die gemessene Laserintensität ist damit vom Pulsenergie-Verhältnis innerhalb des Bursts abhängig. Eine hohe Energie des zuletzt emittierten Laserpulses im Burst führt zu einer Erhöhung der Linienintensität.

Die Untersuchung des Einflusses des Interpulsabstandes auf die gemessene Linienintensität wurde in Vor-Ort-Messungen am Hochofen Schwelgern 2 bei einem Gichtgasdruck von etwa 2.7 bar wiederholt. Hierzu wurde bei konstanter Burstenergie der Interpulsabstand Δt

zwischen -18 ns und $+316$ ns variiert. In Bild 45 ist die über 50 Bursts gemittelte Intensität der Emissionslinien C I 247.83 nm, Fe II 271.44 nm und O I 777.19 nm in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt dargestellt.

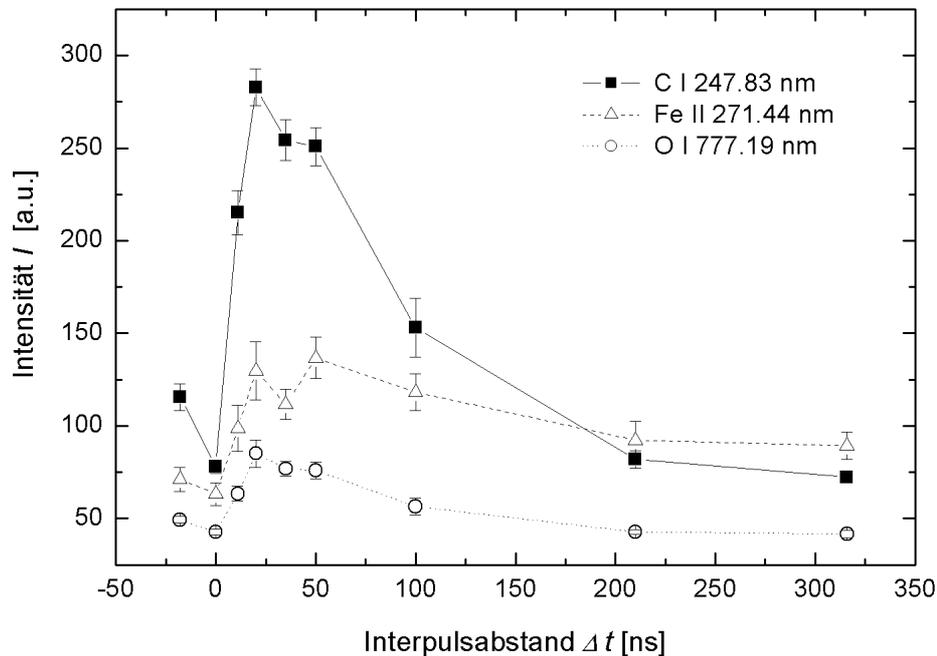


Bild 45: Intensität der Emissionslinien C I 247.85 nm, Fe II 271.44 nm und O I 777.19 nm von Gichtstaub am Hochofen Schwelgern 2 in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt bei einem Gichtgasdruck von 2.7 bar.

Wie in den Labormessungen ist ein lokales Minimum bei $\Delta t = 0$ ns zu beobachten, was dem Fall der Einzelpuls-Anregung entspricht. Der Kurvenverlauf ist für alle drei Linien näherungsweise gleich, d.h. der Verlauf $I(\Delta t)$ ist in dieser Messung nicht elementspezifisch. Für die Labormessung in Bild 44 ist ein lokales Maximum der Linienintensität bei einem Interpulsabstand von ca $\Delta t = 40$ ns zu finden, während dieses in Bild 45 bei etwa 20 ns liegt.

6.3 Diskussion

Die spektralen Emissionseigenschaften des laserinduzierten Plasmas hängen von der Elektronentemperatur und der Elektronendichte ab.

Beide Größen wurden für das laser-induzierte Plasma spektroskopisch anhand eines Boltzmann-Plots und der Stark-Effekt-Verbreiterung für laserinduzierte Plasmen in Gichtstaub bestimmt, siehe Anhang E. Bei einem Gasdruck von 1 bar ($E_{\text{Burst}} = 354$ mJ) ist anhand der Linien von Natrium, Eisen, Silizium und Magnesium eine mittlere Elektronentemperatur $T_e = 10760$ K \pm 776 K und eine mittlere Elektronendichte $n_e = (2.078 \pm 0.22) \times 10^{16}$ cm⁻³ ermittelt worden. Für LIBS-Messungen an Gichtstaub bei einem Gasdruck von 3.4 bar ($E_{\text{Burst}} = 430$ mJ) liegen die Werte bei $T_e = 9374$ K \pm 750 K und $n_e = (2.83 \pm 0.74) \times 10^{16}$ cm⁻³. Dies wurde anhand der Linien von Eisen, Kalzium und Zink bestimmt. Die Druckzunahme bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte um etwa 36 % während die Elektronentemperatur im Plasmakern innerhalb der Fehlergrenzen nur geringfügig erniedrigt wird.

Die Modellrechnungen in Kapitel 6.1.4 zeigen ferner, dass die beobachtete Linienprofiländerung über die Annahme eines Schalenmodells des Plasmas mit kern- und schalenabhängiger Elektronentemperatur über die Doppler- und Stark-Effekt-Verbreiterung bzw. Stark-Effekt-Verschiebung beschrieben werden kann. Eine Zunahme des Gasdrucks könnte zu einer Erhöhung der Elektronentemperatur in der Schale zu führen, so dass die Elektronendichte nicht nur durch die druckbedingte höhere Anzahl an Teilchen, sondern auch durch die größere Elektronentemperatur erhöht wird. In der Simulation wurde in Anlehnung an die oben ermittelten Werte eine Elektronentemperatur von 10^4 K im Plasmakern angesetzt. Die Werte der Elektronendichte lagen dann für einen Druck von 1 bar zum Zeitpunkt $t = 3$ μ s bei 0.5×10^{16} cm⁻³ im Plasmakern und 3.5×10^{16} cm⁻³ in der Plasmaschale. Für einen Druck von 3 bar und $t = 3$ μ s nahm die Elektronendichte auf 0.8×10^{16} cm⁻³ im Kern bzw. 12×10^{16} cm⁻³ in der Schale zu.

Bei Vergrößerung des Gasdrucks wird insbesondere in der Plasmaschale durch Stoß- und Relaxationsprozesse die Elektronentemperatur sowie die Elektronendichte erhöht. Die Änderung der Plasmaeigenschaften führt nachweislich zu einer Erniedrigung der Linienintensität, zu Linienprofiländerungen und damit zu einer Verringerung der analytischen Sensitivität, d.h. der Gasdruck beeinflusst die Dynamik des Plasmas und stellt einen wichtigen Parameter für die Analyse von Gasen und Partikeln dar.

Durch Doppelpulsanregung kann der druckbedingte Abfall der Linienintensität sowie der Anstieg der Linienverbreiterung und Linienverschiebung reduziert wird, siehe Kapitel 6.2.

Anders bei der Bildung von CN Banden. Da der Druck keinen nennenswerten Einfluss auf die Intensität der CN-Banden hat (Bild 37), hat die Laserpulsmodulation keinen erkennbaren Effekt auf deren Bildung.

Am Hochofen liegt ein mittlerer Gichtgasdruck von etwa 3.4 bar vor. Die Untersuchung der druckbedingten Profiländerung (Bild 40 und 41) zeigen, dass die Linienverschiebung für Doppelpuls-Emission bei $p = 3.4$ bar dem der Einzelpuls-Anregung bei etwa 2.37 bar entspricht. Bei der Linienverbreiterung liegt der vergleichbare Wert der Einzelpuls-Emission ebenfalls bei etwa 2.32 bar. Durch Laserpulsmodulation wird die druckbedingte Profiländerung reduziert, so als ob der im Gichtgas herrschende Druck für die Emissionsspektroskopie um ca. 1 bar auf einen effektiven Druck von etwa 2.4 bar gebracht wird.

Dies entspricht in den Modellrechnungen einer Änderung der maximalen Elektronendichte um bis zu 37 % bzw. 6×10^{16} Elektronen pro 1 cm^{-3} und einer Änderung der maximalen Elektronentemperatur in der Schale um 400 K.

Mittels eines 2-Laser-Systems wurden voneinander unabhängige Doppelpulse erzeugt, die durch den Interpulsabstand Δt und durch das Pulsenergie-Verhältnis E_1/E_2 definiert sind. Die Untersuchung des Interpulsabstandes zeigt, dass ein zeitlicher Abstand der Doppelpulse von wenigen μs und im ns-Bereich zu den größten gemessenen Linienintensitäten führt. Der Kurvenverlauf in Bild 44 ist für die betrachteten Stickstoff-Emissionslinien gleich, da diese trotz unterschiedlicher Lebensdauer die gleiche Anregungsenergie von 11.99 eV haben.

Tabelle 13 Lebensdauer der Emissionslinien des Stickstoff-Tripletts

EMISSIONSLINIE	ANREGUNGS- ENERGIE E (eV)	LEBENSDAUER
N I 742.36 nm	11.99	95 ns
N I 744.23 nm	11.99	190 ns
N I 746.83 nm	11.99	62 ns

7 Feldtests

7.1 Aufbau am Hochofen

Im Folgenden werden der experimentelle Aufbau für die Vor-Ort-Versuche am Hochofen und die im Rahmen eines europäischen FuE-Verbunds durchgeführten Feldtests beschrieben.

Der experimentelle Aufbau, Kapitel 5, wurde an drei Hochofen in Europa unter unterschiedlichen industriellen und klimatischen Bedingungen für die in-situ Analyse von Gichtstaub am Gichtgasrohr getestet.

7.1.1 Messplatz und optischer Zugang

Das Lasermesssystem wurde in einer Messkabine am jeweiligen Hochofen auf einer Plattform am Gichtgasrohr, respektive am Fallrohr vor dem Staubabscheider, installiert, siehe Bild 2.

Der optische Zugang zum Gichtgasrohr erfolgte über eine mechanische Messsonde, die über einen Flansch mit dem Gichtgasrohr verbunden war. Der in Kapitel 5 beschriebene Messkopf wurde in die Sonde und somit in den Gichtgasstrom eingeführt, wo ein Plasma gezündet und in Rückrichtung detektiert wurde. Um orts aufgelöste Messung durchzuführen, war es möglich, die Sonde um etwa 800 mm entlang des Rohrquerschnittes zu traversieren [144].

Eine Photographie der eingeführten Sonde im Gichtgasrohr eines deutschen Stahlherstellers ist in Bild 46 zu sehen. Die Messsonde ist zum einen mit dem Gichtgasrohr des Hochofens und zum anderen mit einem optischen Tisch verbunden, der innerhalb der Kabine auf Schienen verschoben werden kann. So wird die Anzahl der Freiheitsgrade der Sonde reduziert und ihr sicheres Traversieren gewährleistet.

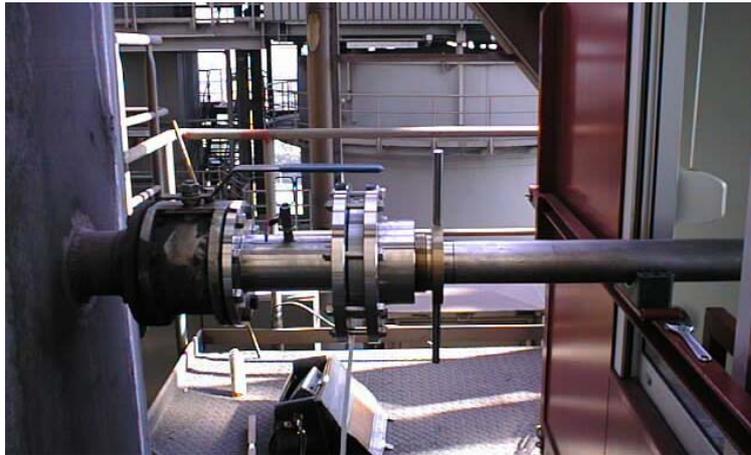


Bild 46: Detailansicht der Messkabine (rechts) und des Gichtgasrohrs (links) auf der Plattform eines Hochofens in Deutschland. Die Sonde ist in Betrieb, d.h. sie ist in den Gichtgasstrom eingeführt worden und liefert so den optischen Zugang für die Gichtstaubanalyse.

7.1.2 Technische Anforderungen und Arbeitsschutz

Der gesundheitsgefährdende Anteil von etwa 24% CO im Gichtgas (MAK-Wert: 30 ppm [145]) stellt hohe Anforderungen an die Gasdichtigkeit und Druckfestigkeit der Sonde, des Messkopfs und der Sondenführung. Die Sondenführung, bestehend aus Kugelhahn, Stickstoffzufuhr sowie einer mechanischen und pneumatischen Stopfbuchse, diente zur betriebsunabhängigen Entnahme der Sonde und Gewährleistung der CO-Gasdichtigkeit. Eine Skizze der Messsonde mit Messkopf und Sondenführung zeigt Bild 47. Ferner wurde der Raum zwischen Sonde und Messkopf mit Stickstoff geflutet, um das Quarzfenster am Kopf der Sonde von Staub frei zu halten und zusätzlich ein Eindringen von CO zu vermeiden.

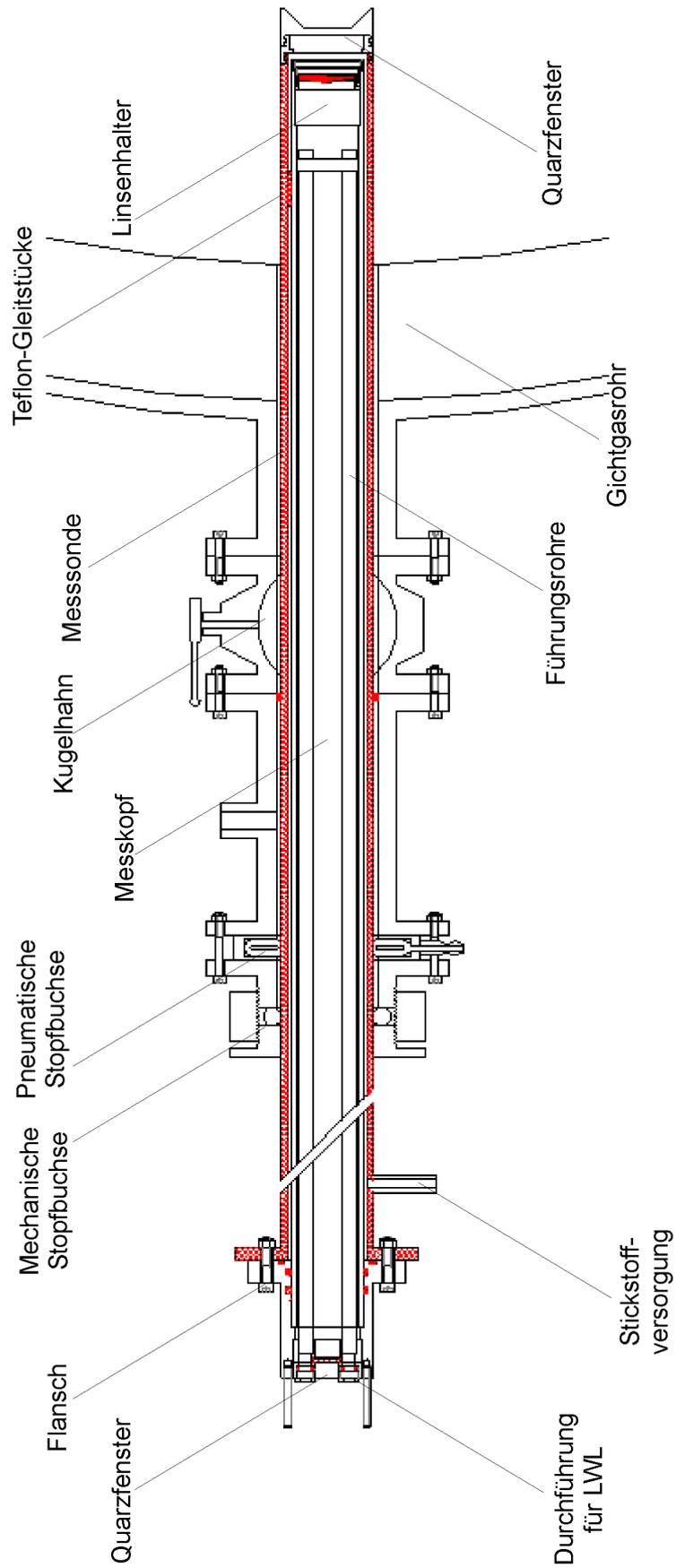


Bild 47: Skizze der Sonde und der Sondenführung am Gichtgasrohr.

Die Durchflussrate des Stickstoffs wurde in einer Reihe von Versuchen im Hinblick auf die Strömungsverhältnisse des jeweiligen Hochofens, der zu gewährleistenden Gasdichtigkeit und einer möglichst hohen Transmission des Beobachtungsfensters angepasst und lag bei etwa $30 \text{ m}^3/\text{h}$. Eine Ansicht des demontierten Fensterhalters zeigt Bild 48.



Bild 48: Ansicht des Fensterhalters am Kopf der Sonde. Der Raum zwischen Messsonde und Messkopf wird mit Stickstoff gespült, der durch die kreisförmigen, konzentrisch angeordneten Öffnungen (rechts) in den Fensterhalter geführt wird und durch die Spalten (links) gepresst wird, so dass das Beobachtungsfenster radial gespült wird.

Zehn konzentrisch angeordnete Spalte mit einer Länge von jeweils 5 mm ermöglichen eine Spülung des Fensters in radialer Richtung. Nachdem die Spalllänge des Fensterhalters auf ca. 8 mm erweitert wurde, konnte das Beobachtungsfenster kontinuierlich staubfrei gehalten werden, so dass die Dauer einer Messperiode und damit die Verweilzeit im Gichtgasrohr von 2 auf 10 Stunden verlängert werden konnte [144]. Die zeitliche Limitierung der Messperiode wird so lediglich durch die tarifliche Dauer einer Arbeitsschicht vorgegeben.

Vor Beginn der Vor-Ort-Tests wurde eine Gefahrenanalyse für das Messsystem durchgeführt und die Druckfestigkeit und Gasdichtigkeit der Sonde, des Messkopfes und der Sondenführung wurde in Labortests verifiziert [146][147]. Bei den Messungen am Hochofen lag der CO-Austritt dieser Bauelemente unterhalb von 0.4 ppm [128].

7.1.3 Schnittstellen und Messperipherie

In den Vor-Ort-Messkampagnen wurden an insgesamt 26 Tagen jeweils ein bis zwei Messperioden mit einer maximalen Dauer von zehn Stunden aufgenommen. Jeder aufgezeichnete Messpunkt ist über 100 Bursts gemittelt, d.h. bei einer Repetitionsrate der Lasersysteme von 10 Hz liefert das Lasermesssystem alle 10 s einen Messwert für die Staubanalyse. Im Vergleich dazu erfolgt die zeitliche Aufzeichnung der Hochofenkenndaten (Windmenge, Möllerniveau, Gichtgastemperatur u.a.) durch die Hochofenwarte im

Minutentakt. Um die Daten der Staubanalyse in Korrelation mit anderen Hochofenprozessen zu setzen, fand vor Beginn der Messungen ein Zeitabgleich mit der Hochofenwarte statt. Die Software der Signalelektronik wurde so programmiert, dass jedem einzelnen Messwert der Signalelektronik MCI der zugehörige Zeitpunkt zugeordnet und die so gewonnenen Linienintensitäts-Zeit-Paare mit Kenndaten des Hochofens synchronisiert werden.

Neben der Staubanalyse wurden begleitende Messungen durchgeführt, z. B. eine qualitative Bestimmung der Staubmenge am Gichtgasrohr mittels einer weiteren Sonde über den Ladungstransfer vorbei fliegender Partikel. Eine schematische Übersicht der Systemschnittstellen ist im Blockdiagramm in Bild 49 zu finden.

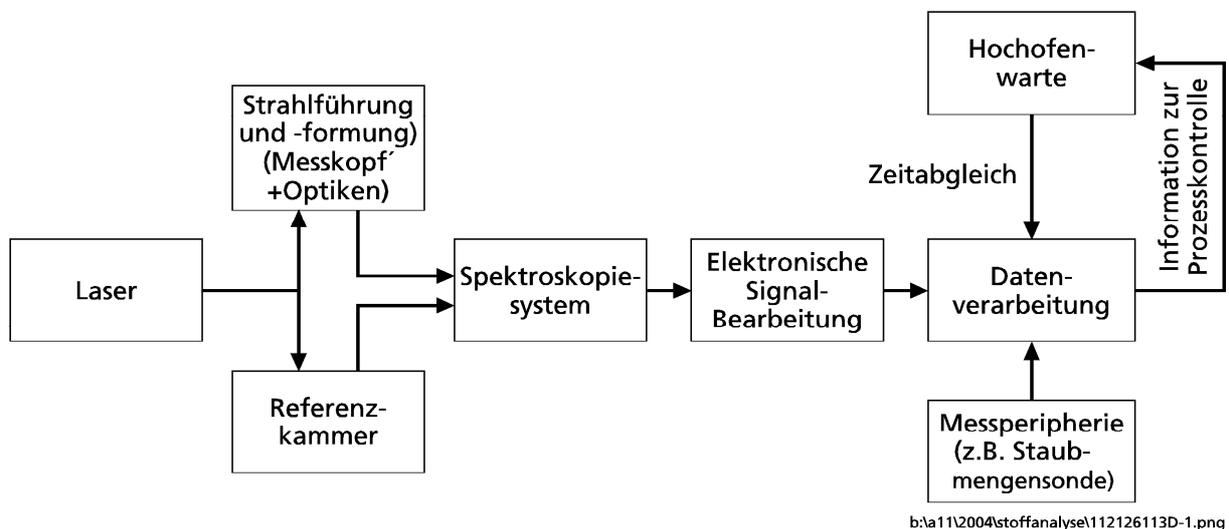


Bild 49: Blockdiagramm des Messsystems für die Vor-Ort Tests am Hochofen.

Eine Kalibrierung des Lasermesssystems am Hochofen, um die Intensitäten der Elementlinien in Elementkonzentrationen zu überführen, erfordert sowohl für die anfängliche als auch für die regelmäßig Rekalibrierung die Entnahme von Staubproben am Messort. Diese Entnahme muss zeitlich innerhalb der Chargierungsperioden des Hochofens, d.h. je nach Hochofen innerhalb von vier bis sieben Minuten liegen, um das Vorliegen von Proben mit hoher und niedriger Analytkonzentration zu gewährleisten. Der technische Aufwand hierfür ist groß, so dass die an den Vor-Ort-Tests beteiligten Stahlhersteller für die Machbarkeitstest auf eine quantitative Auswertung verzichteten. Eine stabile und automatisierte Kalibrierung stellt eine der größten Herausforderung für den Bau einer Pilotanlage dar.

7.1.4 Staubanalyse

Das am Hochofen implementierte Messsystem war in der Lage, die Elemente Na, K, Zn, Pb, C, N, O, H, Ca und Fe simultan und kontinuierlich im Gichtgas und Gichtstaub für die Prozesskontrolle an allen drei Hochöfen zu beobachten. Es wurde in der oben beschriebenen Form nacheinander an drei europäischen Hochöfen installiert. Die mittlere Konzentration der Kreislaufstoffe im Gichtstaub lag dabei zwischen 2.96 und $18.4 \times 10^{-3} \text{ g/Nm}^3$. Die relative Standardabweichung der Rohintensitäten wurde über jeweils 10 Messwerte d.h. über 1000 Bursts ermittelt. Sie ist elementspezifisch und liegt für die Kreislaufstoffe zwischen 2.3 und 7%. Korrelationen der Lasermessdaten zu Hochofenprozessen konnten gefunden werden, die die Eignung des LIBS Verfahrens für die Online- Prozesskontrolle bestätigen und im Folgenden an einem Beispiel erläutert werden.

7.2 Beobachtung zyklischer Hochofenprozesse

Eine erste Korrelation zwischen den laserspektroskopisch gewonnenen Daten und den Hochofenprozessen lieferte der Chargierungsprozess, bei dem abwechselnd Koks und Möller in den Hochofen eingebracht werden. Bild 50 und Bild 51 spiegeln den Chargierungsprozesse eines Hochofens in Deutschland wider: Die zeitliche Änderung der Linienintensitäten von Natrium (Na I bei 588.99 nm) und Kalium (K I bei 766.49 nm) korreliert mit dem Einbringen von Koks, während die zeitliche Änderung der Linienintensitäten von Zink (Zn I bei 334.50 nm) und Blei (Pb I bei 405.78 nm) von der Chargierung des Möllers herrührt. Die Chargierung erfolgt an diesem Hochofen etwa im 7-Minuten-Takt, d.h. etwa alle 14 Minuten wird Koks bzw. Möllers eingebracht. Entsprechend weist der zeitliche Verlauf aller Kreislaufstoffe eine periodische Konzentrationsänderung von 14 Minuten auf, wobei die Elemente des Möllers, Na und K, gegenüber den Elementen des Koks, Zn und Pb, um 7 Minuten zeitlich versetzt sind, siehe Bild 51.

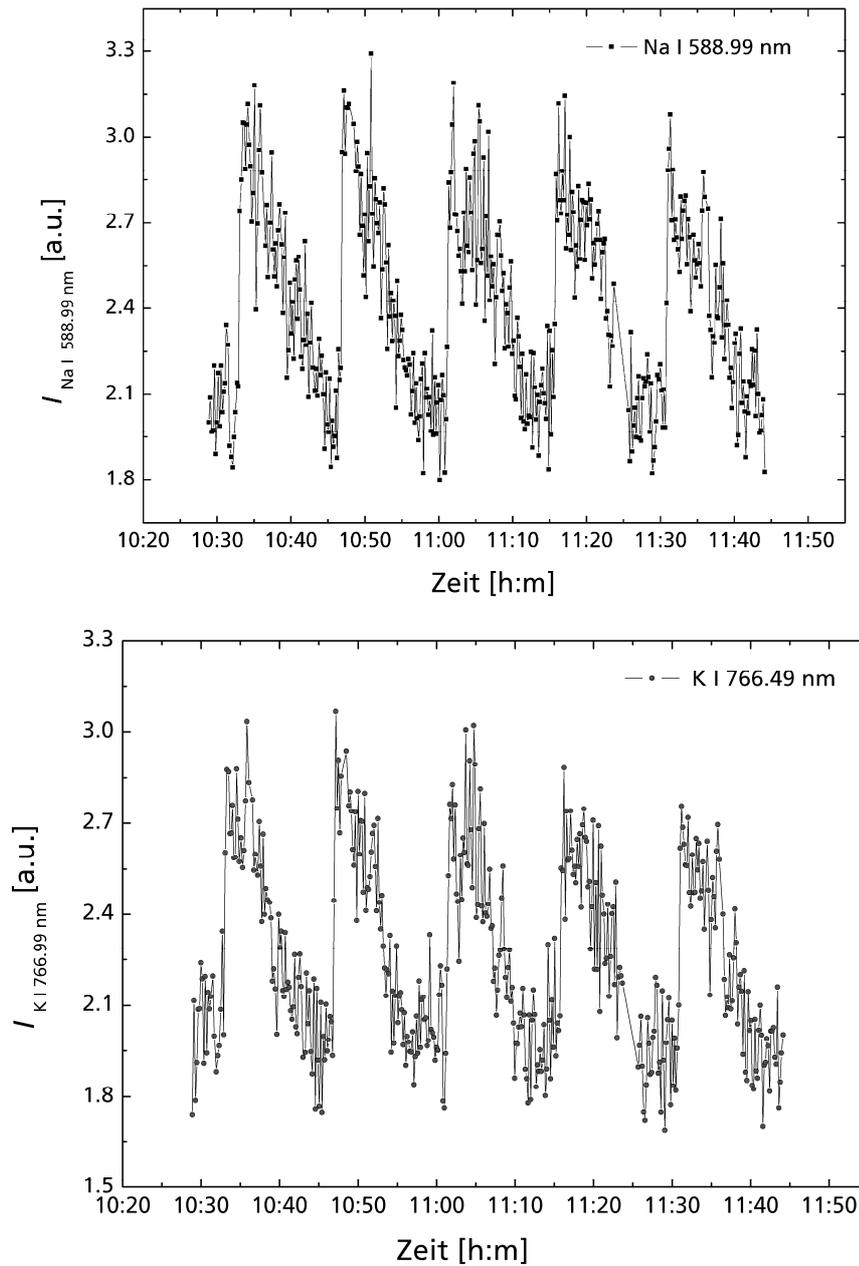


Bild 50: Zeitlicher Verlauf der Online Analyse von Natrium und Kalium im Gichtstaub. Die periodische Änderung der Linienintensitäten, d.h. der Elementkonzentration, ist auf die Chargierung von Koks zurückzuführen. Entsprechend liegt die Periode der Konzentrationsmaxima bei etwa 14 Minuten.

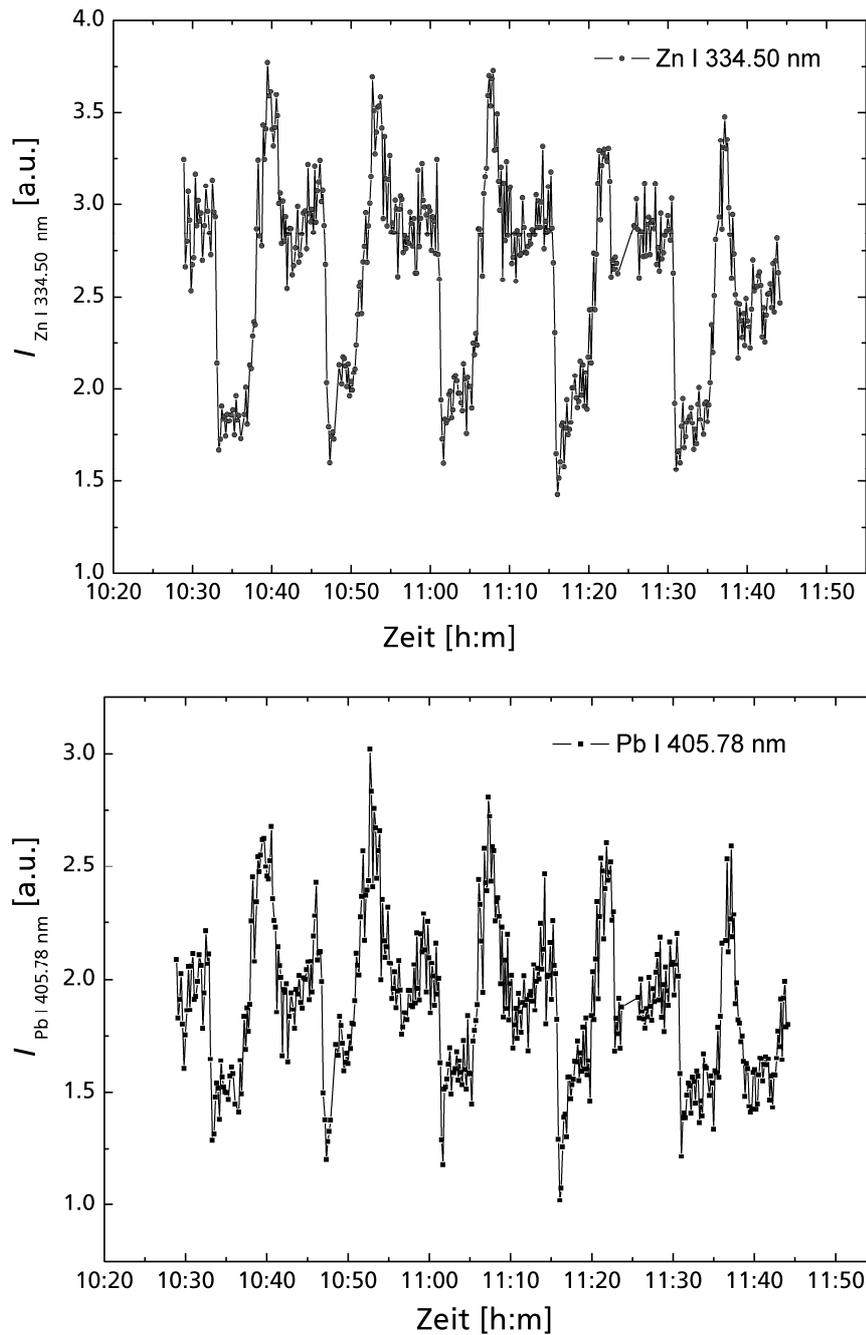


Bild 51: Zeitlicher Verlauf der Online Analyse von Blei und Zink im Gichtstaub. Die periodische Änderung der Linienintensität, d.h. der Elementkonzentration, ist auf die Chargierung von Möller zurückzuführen. Die Periode liegt ebenfalls bei 14 Minuten und ist aufgrund der abwechselnden Chargierung von Koks und Möller gegenüber der Periode der Alkalimetalle zeitlich um 7 Minuten verschoben.

Der Gichtgasdruck lag während der Messungen bei etwa 3.5 bar und änderte sich periodisch um etwa ± 0.1 bar. Durch Verwendung von Doppelpulsen mit Interpulsabständen von etwa 30 ns war es trotz des Überdrucks möglich, die Kreislaufstoffe über einen Zeitraum von 1.5 bis 10 Stunden pro Messtag kontinuierlich zu analysieren. Der Einfluss der Druckänderung konnte gegenüber der Chargierung vernachlässigt werden, siehe Bild 52. Das Bild zeigt, dass

die Extrema im zeitlichen Konzentrationsverlauf der Kreislaufstoffe nicht mit den Druckänderungen korrelieren, sie resultieren primär von der Chargierung.

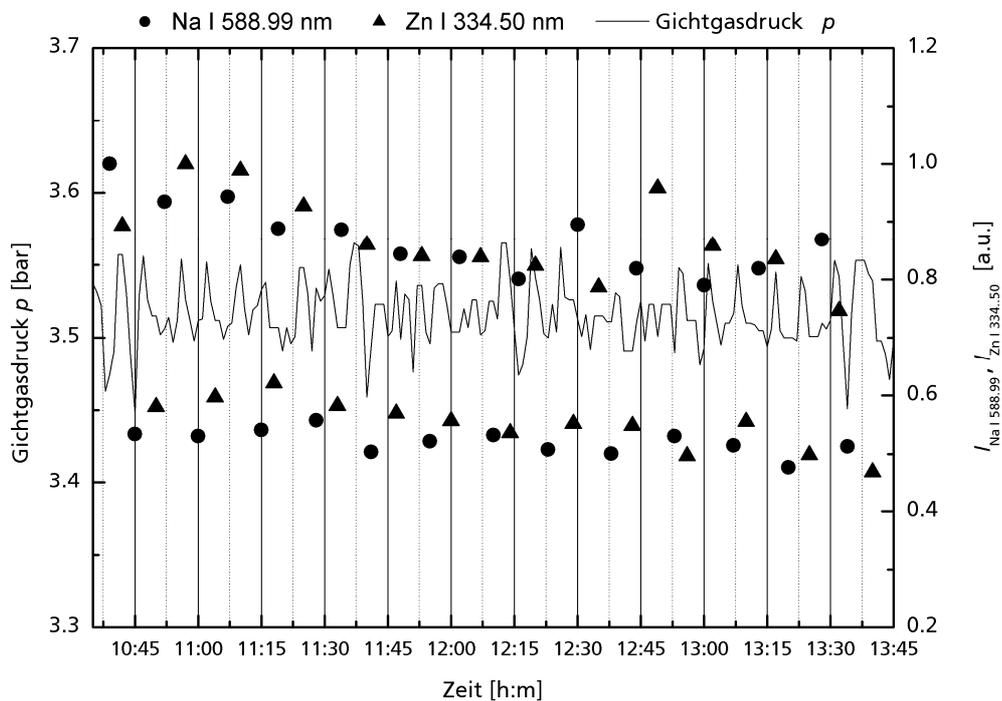


Bild 52: Der zeitliche Verlauf der Chargierung von Koks und Möller wird durch die Extrema der gemessenen Intensitäten von Natrium und Zink dargestellt (Punktdiagramm). Die durchgezogene Kurve gibt den Gichtgasdrucks im gleichen Zeitraum wider (Liniendiagramm). Er schwankt geringfügig um ± 0.1 bar und weist keine Korrelation zu den gemessenen Linienintensitäten auf, d.h. die periodische Änderung der Linienintensitäten von Natrium und Zink resultiert primär vom Chargierungsprozess.

Die Korrelation zwischen den Lasermessdaten und dem Chargierungsprozess wurde bei allen Hochöfen gefunden, ihr zeitlicher Verlauf ist aber je nach Chargierungsart des Hochofens unterschiedlich. Beispielsweise arbeitet ein Hochofen in Finnland mit einer offenen und unregelmäßigen Chargierung, die im Mittel etwa im 3-Minuten-Takt erfolgt.

Bild 53 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Eisenkonzentration im Gichtstaub dieses Hochofens, bei der die Maxima in der Eisenkonzentration mit der Einfuhr von Sinter in den Ofen konform gehen. Dabei wird zunächst ein Förderwagen mit Sinter und anschließend ein Förderwagen mit Sinter und Pellets gefahren. Die Korrelation wird aus den Abständen der Intensitätsmaxima der Linie Fe(II) bei 271.44 nm im Vergleich zu den Chargierungsabständen bei einer Beladung von etwa 13 Tonnen (erster Förderwagen) deutlich. Eine Beladung von etwa 8 Tonnen (zweiter Förderwagen) führt zu den Nebenmaxima im zeitlichen Verlauf der Linienintensität von Fe.

Da die Chargierung im Gegensatz zu dem deutschen Hochofen schneller und ungleichmäßig erfolgt, ist die zeitliche Periode der Konzentrationsänderung weniger scharf ausgeprägt. Die Minima im zeitlichen Verlauf der Linienintensität von Eisen resultieren aus der Chargierung von Koks, das im Vergleich zu Sinter keinen Eisengehalt besitzt.

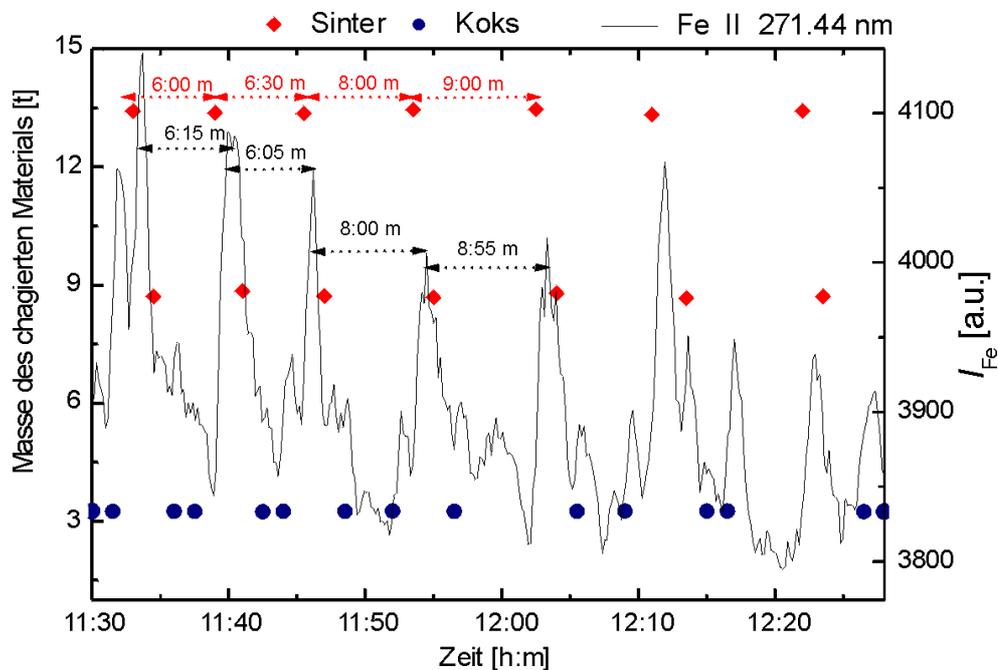


Bild 53: Der zeitliche Verlauf der Linienintensität von Eisen (durchgezogene Kurve) folgt primär der Chargierung von Sinter. Der Zeitpunkt des Einbringens von Sinter oder Kohle wird durch das Punktdiagramm markiert. Die Chargierung dieses Hochofens erfolgt im Gegensatz zum vorhergehenden Beispiel mit unregelmäßiger Periode von 3 -5 Minuten (Förderwagen-Betrieb).

7.3 Beobachtung von Einzelereignissen

Neben der Korrelation der Laserdaten zu betrieblichen Kenndaten wie dem Differentialdruck, der Windmenge und der Chargierung, gibt es auch Einzelereignisse außerhalb des regulären Hochofenbetriebs, die anhand der Staubanalyse beobachtet werden können. Ein Beispiel hierfür ist das schnelle Absacken des Möllerniveaus am Hochofen („burden level slipping“). Bild 54 zeigt ein solches Ereignis, bei dem das Möllerniveau an einem Hochofen in Finnland innerhalb von zwei Stunden um eine Höhendifferenz von 2 m bzw. 3.2 m abgerutscht ist. Das Absacken führt zu einem hohen Staub- und Gasaustrag, der vom Lasermesssystem erfasst wird. Als Beispiel ist der zeitliche Verlauf der Linienintensität von Wasserstoff (H_{α} - Linie bei 656.28 nm) dargestellt, wo nach Beginn eines slippings ein Anstieg der Konzentration beobachtet werden konnte.

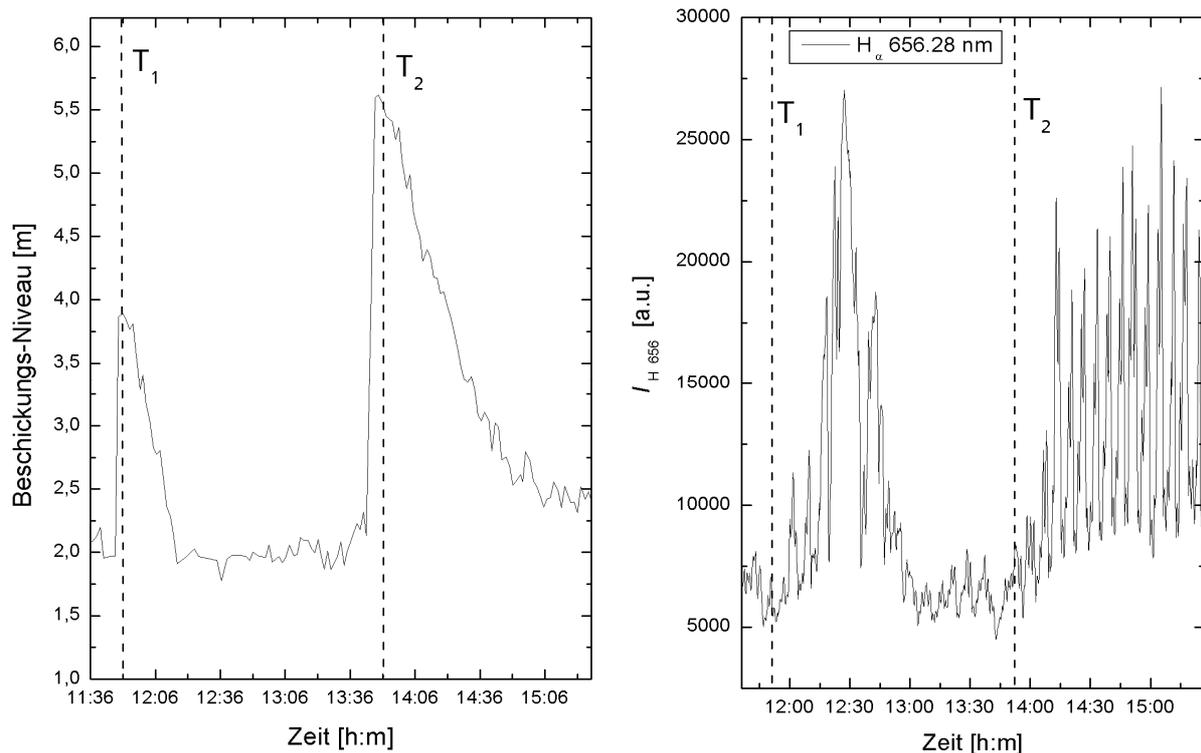


Bild 54: Links: Zeitlicher Verlauf des Möllerniveaus am Hochofen, bei dem zwei „slippings“, d.h. das Absacken der Hochofenschichten, zu sehen sind. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffkonzentration aufgenommen per Laser-Emissionsspektroskopie. Nach dem Absacken konnte ein hoher Gas und Staubaustrag am Gichtgasrohr beobachtet werden.

7.4 Kohlenstoffanalyse am Hochofen

Das wirtschaftliche Ziel der Prozesskontrolle, das mit der Verwendung der Lasermesstechnik für die Gichtstaubanalyse am Hochofen erreicht werden soll, ist in der Einsparung von Koks bei der Stahlherstellung zu sehen. Dies soll vornehmlich durch eine kontinuierliche Beobachtung des Alkaliengehaltes im Gichtstaub und frühzeitige Regulierung durch die Hochofenwarte erfolgen. Ein weiteres Potenzial der Staubanlyse liegt in der Beobachtung des Kohlenstoffgehaltes, der Aufschluss über den Wirkungsgrad der Koksverbrennung geben könnte.

Die Verwendung des LIBS Verfahrens ist dafür nur bedingt anwendbar, da durch die Zündung des Plasmas alle Moleküle dissoziiert werden und die Linienstrahlung den atomaren nicht aber den molekularen Gehalt widerspiegelt. In der Literatur gibt es stochastische Berechnungen, mit denen die molekulare Zusammensetzung bestimmt werden kann, dies ist jedoch beim Hochofen aufgrund der zu berücksichtigenden Vielzahl der Parameter, nicht praktikabel.

Um das LIBS-Potential für die Kohlenstoffanalyse abzuschätzen, wurde untersucht, ob das gemessene Kohlenstoffsignal dem Gichtgas (CO bzw. CO₂) oder dem Gichtstaub (Koks bzw. Kohle) zuzuordnen ist.

Zu diesem Zweck wurden Messperioden zweier unterschiedlicher Hochöfen betrachtet und die gemessene Kohlenstoffintensität mit den Intensitätswerten eines Elementes, das primär im Gas zu finden ist, H_α - Linie des Wasserstoffs bei 656.28 nm, und einer Staublinie, Na I 588.99 nm verglichen. Als Korrelationskoeffizient K wurde der Regressionskoeffizient des linearen Fits genommen, siehe Bild 55 - 58.

Die Ergebnisse für den Hochofen in Deutschland sind in den Bild 55 und 56 zu erkennen: In Bild 55 sind die normierten Intensitätswerte der Elementlinie von Kohlenstoff in Abhängigkeit von den normierten Intensitätswerten der Elementlinie von Wasserstoff aufgetragen. In Bild 50 sind die normierten Intensitätswerte von Kohlenstoff in Abhängigkeit der normierten Intensitätswerte von Natrium dargestellt. Die Verteilung der Intensitätswerte folgt in beiden Fällen mit $K_{C/H} = 0.85 \pm 0.06$ und $K_{C/Na} = 0.89 \pm 0.06$ einem linearen Verlauf. Das Gichtgas besteht zu 48% aus CO und CO₂, das entspricht ca. 0.048 mol/m³, d.h. etwa 3×10^{22} Kohlenstoffatome befinden sich in 1 m³ Gichtgas (Abschätzung siehe Anhang). Der Anteil der Kohlenstoffatome, der in Form von Kohle und Koks des Gichtstaubs in das Gichtgas eingebracht wird ist mehr als doppelt so groß, ca. 0,13 mol/m³ bzw. etwa 8×10^{22} Atome befinden sich in 1 m³ Gichtgas.

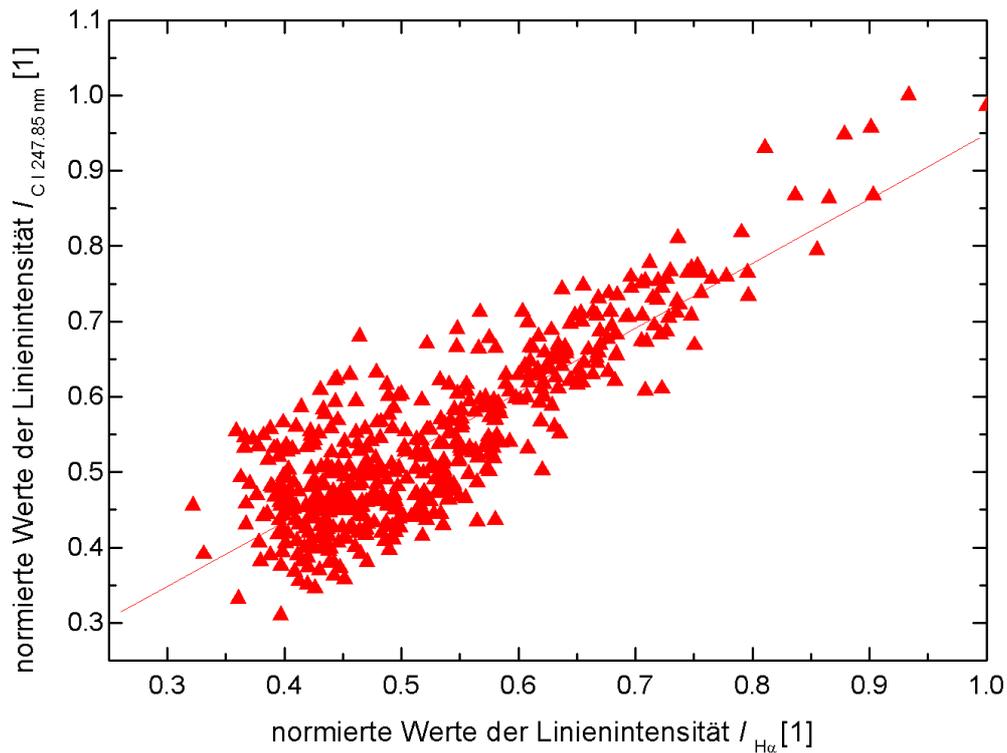


Bild 55: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Wasserstofflinie H_α während einer Messperiode an einem Hochofen in Deutschland.

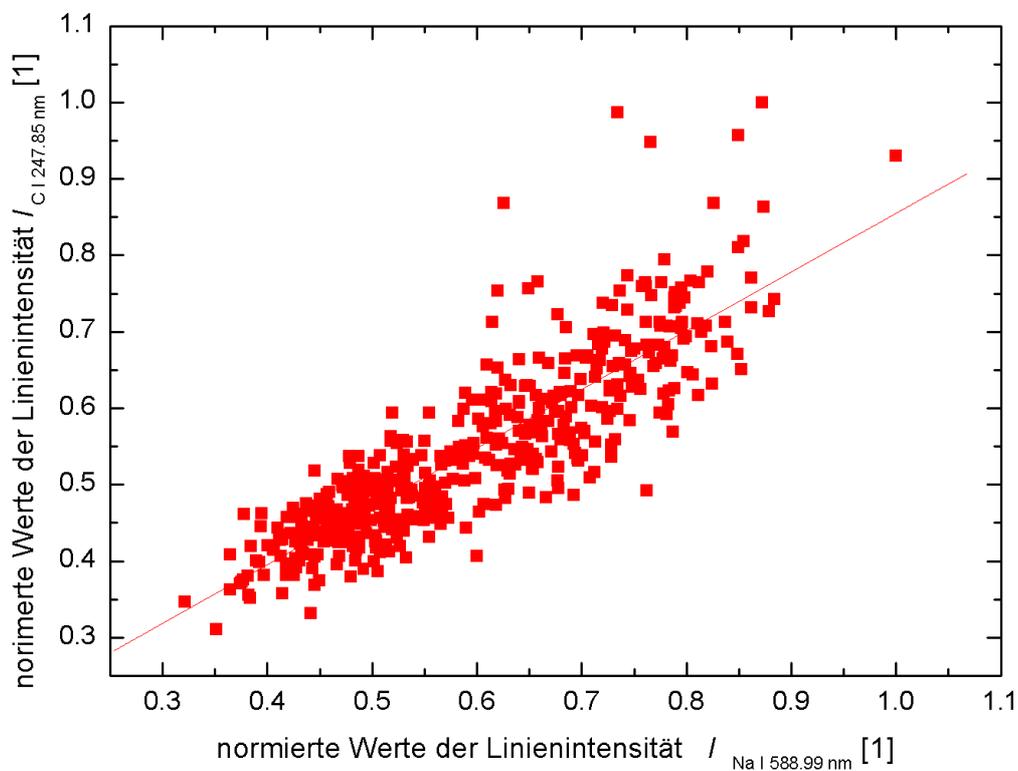


Bild 56: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Natriumlinie Na I 588.99 nm während einer Messperiode an einem Hochofen in Deutschland.

Die Gichtgaskonzentration am Hochofen ändert sich im Betrieb nur geringfügig, so dass der zeitliche Verlauf der Elementlinie C I 247.85 nm die Konzentrationsänderung des Kohlenstoffes im Staub widerspiegelt. Da die Gichtgaszusammensetzung an diesem Hochofen kontinuierlich anhand massenspektroskopischer Daten überwacht wird, wäre eine Überwachung des Koks- und Kohleaustrags durch das Gichtgas mit LIBS möglich - hier liegt eine weitere mögliche Applikation für die Hochofenprozesskontrolle vor.

Die beschriebene Anwendung ist so allerdings nicht für alle Hochöfen möglich. Bei dem untersuchten finnischen Hochofen ist die Anzahl der Kohlenstoffatome im Gichtstaub in einem Kubikmeter Gichtgas mit etwa 2.5×10^{22} Atomen niedriger und liegt in der Größenordnung der Kohlenstoffatome des Gichtgases (Abschätzung siehe Anhang). Schwankungen der Gichtgaszusammensetzung, wie sie während der Vor-Ort-Test beobachtet wurden, machen sich sofort bemerkbar, so dass sich hier eine Beobachtung des Koks- und Kohle-Austrags schwieriger gestaltet. Dies wird in Bild 57 und Bild 58 deutlich, wo die normierten Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm eine stärkere Korrelation zu den Intensitätswerten der Wasserstofflinie H_{α} des Gases ($K = 0.91 \pm 0.07$) als zu denen der Staublinie aufweisen.

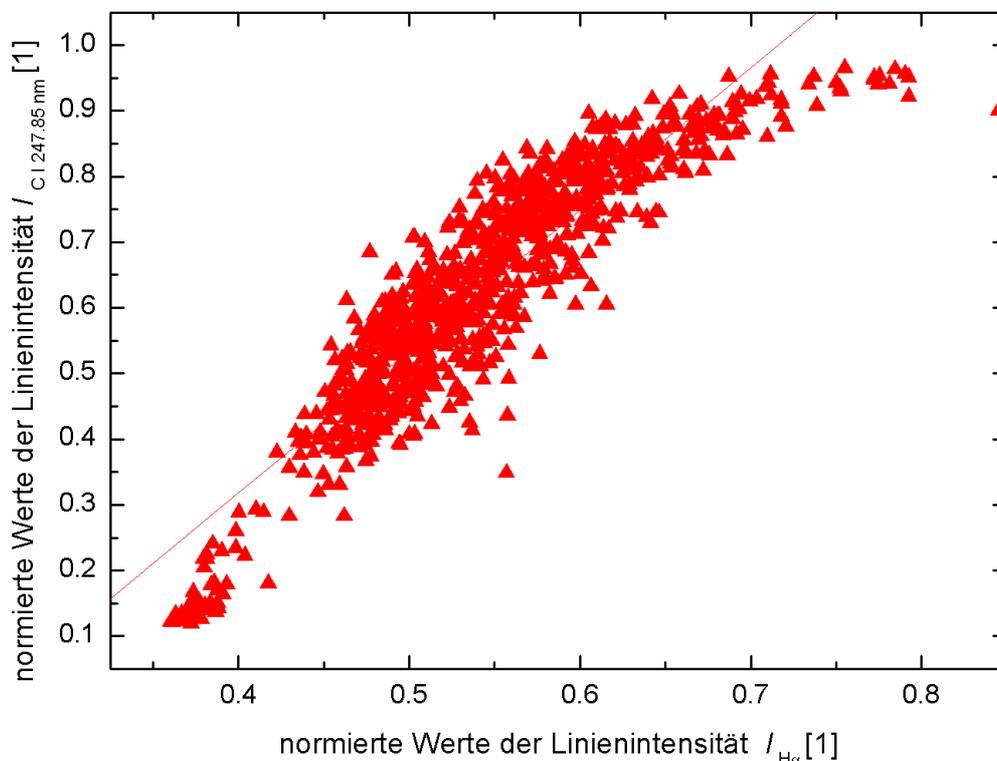


Bild 57: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Wasserstofflinie H_{α} während einer Messperiode an einem Hochofen in Finnland.

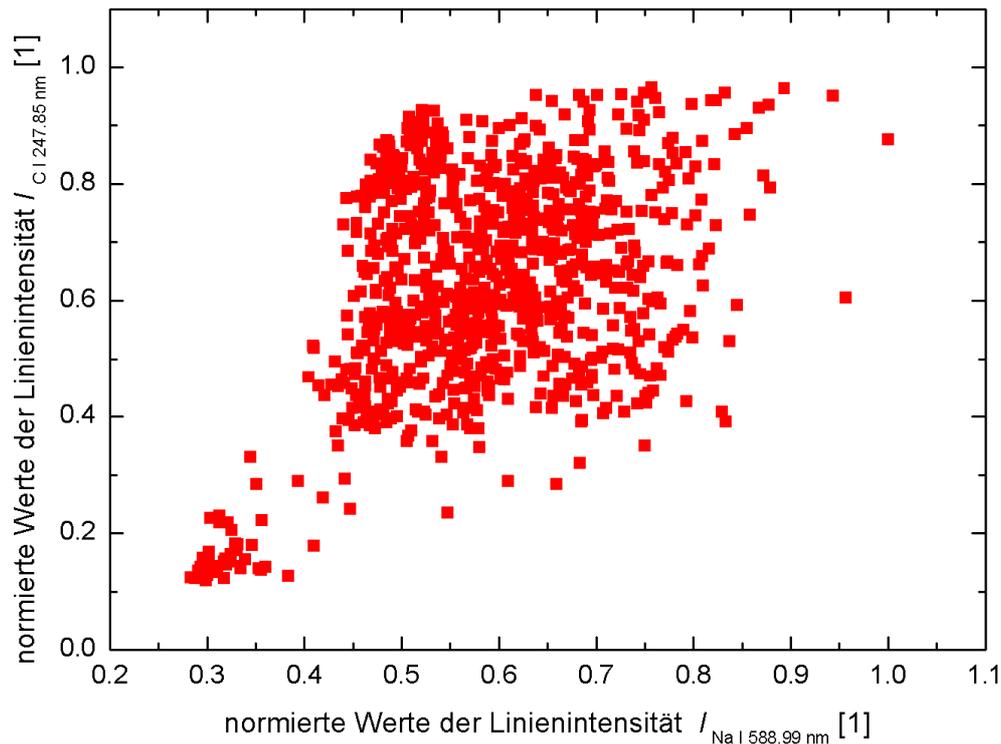


Bild 58: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Natriumlinie Na I 588.99 nm während einer Messperiode an einem Hochofen in Finnland.

Für die Kontrolle des Kohlenstoffaustrags gibt es Alternativen zu LIBS, wie die Raman-Spektroskopie, die die Beobachtung der Erzeugung und Vernichtung von Elementaranregungen möglich macht [148][149]. Unter Voraussetzung der Quasiimpulserhaltung sind diese Elementaranregungen nicht nur in Gasen sondern auch in Festkörpern beobachtbar. Die Position der Raman-Banden hängt dabei von der Modulation der Polarisierbarkeit ab, d.h. beim Gasmolekül von der molekularen Polarisierbarkeit α und im Festkörper von der elektrischen Suszeptibilität χ . Dadurch wäre nicht nur eine Unterscheidbarkeit zwischen Kohlenstoffatomen im Gas und denen im Festkörper möglich, sondern es könnte aufgrund der unterschiedlichen kristallinen Strukturen auch eine Unterscheidbarkeit zwischen den Kohlenstoffatomen im Koks und in der Kohle möglich sein. Untersuchungen hierzu konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Obwohl ein Einsatz der Ramanspektroskopie am Hochofen mit Nachteilen verbunden ist, siehe Kapitel 3.3, erscheint ein Hybrid-Aufbau kombiniert aus den Verfahren LIBS- und Raman vielversprechend für den Einsatz am Gichtgasrohr, da neben dem Alkaligehalt simultan der Kohleaustrag analysiert werden könnte.

Teil III

Zusammenfassung und Ausblick

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der industrielle Einsatz der Laser-Emissionsspektroskopie für die Partikelanalyse von Prozessgasen oberhalb Atmosphärendruck stellt eine messtechnische Herausforderung dar, da der im Gichtgas vorliegenden Druck von bis zu 4 bar die analytische Sensitivität des Verfahrens erniedrigt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zeigen, dass bei Vergrößerung des Gasdrucks die Elektronentemperatur sowie die Elektronendichte durch Stoß- und Relaxationsprozesse erhöht werden. Die Änderung dieser Plasmaeigenschaften führt nachweislich zu einer Erniedrigung der Linienintensität, zu Linienprofiländerungen und zu einer Verringerung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses, d.h. der Gasdruck beeinflusst die Dynamik des Plasmas und stellt einen wichtigen Parameter für die Analyse von Gasen und Partikeln dar. Die beobachtete Linienprofiländerung kann in Modellrechnungen über die Stark-Effekt-Verbreiterung und Stark-Effekt-Verschiebung unter Annahme eines Schalenmodells des Plasmas mit kern- und schalenabhängiger Elektronentemperatur beschrieben werden. Dabei wird die maximale Elektronentemperatur im Plasmakern mit etwa 10000 K als konstant angenommen, während sie in der Schale linear zum Druck von 12000 K auf 13000 K zunimmt.

Um die Linienintensität der LIBS Spektren zu erhöhen und die druckbedingte Linienprofiländerung einzuschränken, wird das zu analysierende Plasma durch Doppelpulse mit Interpulsabständen im ns-Bereich und einem Pulsenergie-Verhältnis < 1 vom ersten Puls zum zweiten Puls angeregt.

Der Effekt der Doppelpulse könnte wie folgt interpretiert werden. Der erste Puls modifiziert den lokalen Zustand des Gases und führt örtlich zu einer Erniedrigung der Teilchenanzahl und damit zu einer Erniedrigung der Elektronendichte im Plasma, während der zweite Laserpuls in die so vorbereitete Umgebung emittiert wird und den eigentlichen Analysepuls darstellt. Die Plasmaschale wird bei Doppelpuls-Anregung durch die geringere Anzahl an Stoßpartner weniger aufgeheizt, so dass die Elektronentemperatur und damit die Elektronendichte in der Schale geringer ist als bei Einzelpuls-Anregung.

Die Doppelpuls-Anregung führt zu einer Erhöhung des Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses der Spektren und reduziert die druckbedingten Änderungen des Linienprofils.

Bei einem mittleren Gichtgasdruck von etwa 3.4 bar wird durch Doppelpuls-Anregung die Linienverbreiterung und -verschiebung auf einen für die Spektroskopie effektiven Druck von etwa 2.4 bar gesenkt. Dies entspricht in den Modellrechnungen einer Änderung der maximalen Elektronendichte um bis 37 % bzw. 6×10^{16} Elektronen pro 1 cm^{-3} und einer Änderung der maximalen Elektronentemperatur in der Schale um 400 K.

Auf Basis der in den Labor-Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse wurde für Feldtests am Hochofen ein Aufbau entwickelt, der mit Hilfe eines 2-Laser-Systems die Emission von zueinander unabhängigen Doppelpulsen erlaubt. Der Zugang zum Gichtgasrohr wird durch eine Messsonde realisiert, die durch eine konzentrische Anordnung der im Messkopf integrierten Linsen und Lichtfasern über einen weiten Raumwinkel das Plasma detektiert.

Der Aufbau wurde in drei Feldtests an unterschiedlichen europäischen Hochöfen zur Multi-Element-Analyse eingesetzt und stellt eine weitere Applikation des LIBS-Verfahrens zur Prozesskontrolle in industrieller Umgebung dar.

Durch die Doppelpuls-Anregung konnte das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis der Emissionslinien verbessert werden und erleichterte so die Analyse der im Gichtgas vorliegenden Konzentration der Kreislaufstoffe von wenigen ppm. Die Reduktion der druckbedingten Linienverbreiterung und -verschiebung machte zudem eine Reprofilierung des Gerätes aufgrund der am Hochofen vorhandenen Druckschwankungen überflüssig. Zur Erreichung einer maximalen Linienintensität wurde der Interpulsabstand der Doppelpulse an den vorliegenden Gichtgasdruck von etwa 3 bar angepasst und liegt zwischen 20 ns bis 30 ns. Mit Hilfe des Aufbaus konnten die Kreislaufstoffe Na, K, Zn und Pb im Gichtstaub Online, simultan und kontinuierlich über einen Zeitraum von bis zu 10 Stunden überwacht werden. Die gemessenen spektroskopischen Daten wurden zeitlich mit Prozessen des Hochofenbetriebs - wie der Chargierung von Möller und Koks - korreliert.

Durch den in dieser Arbeit entwickelten Messaufbau wurde das Potenzial des LIBS-Verfahrens um die Möglichkeit einer weiteren Applikation erhöht.

Für den Bau eines Prototyps und den regulären Einsatz am Hochofen ist eine Automatisierung und eine betriebsnahe Kalibrierung des Aufbaus erforderlich. Gerade die Entwicklung einer Kalibrierungsmethode ist anspruchsvoll, da die regelmäßige Entnahme von Proben mit hoher und tiefer Konzentration der Kreislaufstoffe nur durch Probenentnahme einer für die chemische Analyse ausreichenden Gichtstaubmenge innerhalb der kurzen Chargierungsdauer von zwei bis sieben Minuten durchgeführt werden müsste. Durch Verwendung einer

Kalibrationszelle kann der Aufbau rekali­briert werden. Schwankungen der Gichtstaubeigenschaften, z.B. Feuchtigkeitsgehalt, Partikelgröße und Matrix­zusammensetzung, die durch Einsatz unterschiedlicher Kokssorten resultieren, werden dadurch jedoch nicht berücksichtigt. Eine vielversprechende Kalibrierungsmethode ist in den Arbeiten der Firma Mitsubishi zu finden, siehe Kapitel 3[91], wo die Intensitäten von Kohlendioxid und Sauerstoff über die Plasmatemperatur und Korrekturfaktoren für Plasmainhomogenität und Matrixeffekte analytisch kalibriert worden sind.

Eine Grenze des Messverfahrens liegt in der auf den Elementargehalt begrenzten Analyse. Ein Hybrid-Aufbau - wie beispielsweise über eine Raman-LIBS-Spektroskopie - würde die Analyse des Molekülgehalts ermöglichen und könnte neben dem Alkaligehalt simultan den Koks- und Kohleaustrag überwachen, was für den Hochofenbetrieb von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Internet-Seiten des VDEh, Stahl in Zahlen, zu finden unter www.stahl-online.de/wirtschafts_und_Politik/stahl_in_zahlen/stahl_in_zahlen.htm, Stand 2004
- [2] STAHL-ZENTRUM, „Leitbild Nachhaltigkeit - Stahl“, Informationsheft des Stahl-Zentrums, 2001
- [3] R. NOLL, F. HILBK-KORTENBRUCK, O. KLEIN, J. MAKOWE, V. STURM, H. BETTE, A. BRYSCH und J. VRENEGOR: „Online multi-elemental analysis using laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) – research fields, industrial applications and future perspectives“, ICALEO 2003, to be published
- [4] STAHL-ZENTRUM, „Aufgaben, Themen, Fakten 2002/03“, Broschüre des Stahl-Zentrums, GEM Ratingen, Druck + Logistik Bocholt, 2003
- [5] Statistik des Bundesverbands der Deutschen Zementindustrie <http://www.bdzement.de/statistik>, Stand: Mai 2003
- [6] BP Yearbook 2002, <http://www.bp.com/centres/energy2002> Bundesverband der Glasindustrie <http://www.bvglas.de/branchen/tab1.html>, Stand Mai 2003
- [7] Branchenbericht Metalle September 2002, IKB Deutsche Industriebank, zu finden unter http://www.ikb.de/objekte/Branchenberichte/september02_metalle.pdf, 2002
- [8] Food and agriculture organization of the UN – Forestry report <http://www.fao.org/forestry>, 2002
- [9] H. W. GUDENAU: „Eisenhüttenmännische Verfahrenstechnik Hochofen“, Materialsammlung zur Vorlesung, 174-176, Bibliothek des IEHK der RWTH Aachen
- [10] Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie des IEHK der RWTH Aachen, Auflage WS 1997/1998
- [11] F. ROBERT: „Einsatz der Lasermeßtechnik zur Untersuchung der Wirbelzone am Hochofen“, Dissertation, 25 - 28, RWTH-Aachen, Shaker Verlag, 1997
- [12] Von der ThyssenKrupp Stahl AG in Duisburg zur Verfügung gestelltes Schaubild, Stand 2002
- [13] H. W. GUDENAU, H.P. JOHANN und S. MEIMETH: „Entfernungen von Alkalien aus dem Hochofen“, Stahl und Eisen 116, Nr. 9, 1996
- [14] S. MEIMETH, „Energetische Nutzung von Kuppelgasen integrierter Hüttenwerke - Alkalienentfernung“ Dissertation RWTH Aachen, 1996
- [15] A. OPFERMANN, „Online-Messung von Natrium, Kalium, Zink und Blei im Gichtgas des Hochofens“ Dissertation, RWTH Aachen, 2003
- [16] B. K. GOSH, V. NARAYANAN, N. CHANDRA, R. N. SINGH und R. P. SHARMA, „Strategies for Operating Blast Furnaces Under High Alkali Load“, Steel India 22, Nr. 1, 20-26, 1999
- [17] J. M. STEILER, Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy, Kapitel 10, Academic Press London, 309-346, 1997
- [18] R. DEIKE und C. HILLMANN, „Das Verhalten von Zink beim Recycling von eisenhaltigen Stäuben und Schlämmen“, Stahl und Eisen, 199, Nr. 2, 53-58, 1999
- [19] Firmenangaben von Rautarrukki Oy, Finnland und ThyssenKrupp Stahl AG, Deutschland, 2001
- [20] Y. F. CHIU, T. F. YEH, T. H. HUNG, J. H. KUO, "A Study on Mass Balance of Zn and Pb in Ironmaking Plant at CSC", Mining and Metallurgy, 37, Nr. 1, 1993
- [21] E. Y. WEE, „Einfluss von Kreislaufstoffen (Zink und Alkalien) auf das Verhalten von Pellets und Sinter im Hochofen“, Dissertation, RWTH-Aachen, 1978
- [22] H.W. GUDENAU, M. AMATATSU und V. STUTZ, „Der Alkalienkreislauf im Hochofen“, Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung 20, Nr.1, 2-10, 1982

-
- [23] J. JANZ und H. MOHNKERN: „Einsatz von Koksen unterschiedlicher Alkaligehalte in einem Betriebshochofen“, Stahl und Eisen 114, Nr. 9, 1994
- [24] A. FORMOSO, F. A. LOPEZ, J. L. G. FIERRO, M. T. LARREA und A. CORES „Potassium retention by basic mineral (dunite) in blast furnace process“, Ironmaking and Steelmaking 24, Nr. 4, 288-292, 1997
- [25] W. WENZEL, H.W. GUDENAU, K. P. MEY, „Wirkung von Kreislaufstoffen im Hochofen“, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2824, 9-11, 1979
- [26] T. TRAN, "UCLA/USC Study Finds Damage to Human Cells that Exposed to Air Pollution", UCLA News, April 2003
- [27] S. SCHLÜCKER, V. ROMAN, W. KIEFER und J. POPP: „Detection of Pesticide Model Compounds in Ethanolic and Aqueous Microdroplets by Nonlinear Raman Spectroscopy“, Analytical Chemistry, Vol. 73, Nr. 13, 2001
- [28] J.MUSICK, J. POPP, M. TRUNK und W. KIEFER: „Investigations on Radical Polymerization and Copolymerization by Simultaneous Raman Spectroscopy, Mie Scattering and Radiation Pressure Measurements“, Applied Spectroscopy, Vol. 52, Nr. 5, 1998
- [29] S. SCHLÜCKER: „Charakterisierung pharmazeutisch relevante Mikrokapseln durch Raman-Spektroskopie und Mie-Streuung, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller Universität Jena, 1998
- [30] A. ASHKIN: „Acceleration and trapping of small particles by radiation pressure“, Physical Review Letters, Vol. 24, 154-159, 1970
- [31] A. ASHKIN: „Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers“, Proceedings of the National Academy of Sciences USA, 4853-4860, 1997
- [32] T. KAISER, G. ROLL und G. SCHWEIGER: „Investigation of coated droplets in an optical trap: Raman-scattering, elastic-light-scattering and evaporation characteristics“, Applied Optics, Vol. 35, Nr. 30, 1996
- [33] Werbebroschüre „Consulting“ der Siemens Axiva GmbH & Co. KG, S. 13, zu finden unter http://www.siemens-axiva.de/pdf/consulting_de.pdf
- [34] Internet-Seiten des Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen zum Thema „Analyse und Herkunftsermittlung von Staubbiederschlägen“ unter www.lua.nrw.de/luft/wirkungen/staubniederschlaege.html
- [35] D. L. FOX: „Air Pollution“, Analytical Chemistry, Vol. 71, Nr. 12, 1999
- [36] Internetseiten des LPAS (Air and soil pollution laboratory) in Lausanne, Schweiz unter <http://lpas.epfl.ch/lidar/>
- [37] M. BLÄSNER, A. G. WOLLNY, S. BORRMAN und D.S. McKENNA, „Airborne Mass-Spectrometer for Measurements of Single Particle Composition: Design and Instrument Characteristics“, Journal of Aerosol Science 31, 1, 715-716, 2000.
- [38] J. SCHNEIDER, N. HOCK, S. HENSELER und S. BORRMAN, „Ambient aerosol sampling using online mass spectrometry: Results from ground- and aircraft-based measurements“, European Aerosol Conference, Madrid, to be published, 2003
- [39] W. KASTEN: „Industrielle Anwendungen der online-NIR-Spektroskopie“, VDI-Berichte Nr. 1551, 7-11, 2000
- [40] A. MAYER: „Definition, Measurement and Filtration of ultrafine solid Particles emitted by Diesel engines“, ATW-EMPA-Symposium, 2002
- [41] N. GEORGIEV, M. ALDEN: Two-Dimensional Imaging of Flame Species Using Two-Photon Laser Induced Fluorescence; Applied Spectroscopy, 51, Nr. 8, 1997
- [42] K. SANDROWITZ, J. M. COOKE, N. G. GLUMAC: Flame Emission Spectroscopy for Equivalence Ratio Monitoring; Applied Spectroscopy, 52, Nr. 5, 1998

-
- [43] Internet-Seiten des Lehrstuhls für Wärmeübertragung und Klimatechnik der RWTH Aachen über Messmethoden an der DKSF-Anlage in Aachen, zu finden unter http://www.wuek.rwth-aachen.de/de/html/forschung/ergebnisse/energ/01_dksf.html
- [44] C. P. LYONS; Aerosol Sampling Guidelines, 32-60, 1998
- [45] J. SLANINA, H. M. TENBRINK und Y. BAI, Proceedings of 1st Int. Conf. Meas. Modell. Environ. Pollut, 343-357, 1997
- [46] Methodenkatalog des IFS/IFW Dresden, Abteilung Chemische Analytik, www.ifw-dresden.de/ifs/mk/33/mk_nass_d.htm
- [47] R. ZEISLER, N. HASELBERGER, M. MARKAREWICZ, R. OGRIS, R. M. PARR, S. F. STONE, O. VALKOVIC, V. VALKOVIC und E. WEHRSTEIN, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 217, 5-10, 1997
- [48] E. WOODS III, G. D. SMITH, R. E. MILLER und T. BAER: „Depth Profiling of Heterogeneously Mixed Aerosol Particles Using Single-Particle Mass Spectrometry“ Analytical Chemistry, Vol. 74, 7, 2002
- [49] J. R. BACON, J. S. CRAIN, A. W. McMAHON, J. G. WILLIAMS, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12, 407-448, 1997
- [50] U. BOESL, J. RINK, R. ZIMMERMANN und P. PÜFFEL: „Resonante Lasermassenspektrometrie: Neue Möglichkeiten für schnelle und mobile chemische Analytik in Industrie und Umwelt“, VDI-Berichte, Nr. 1551, 85 - 90, 2000
- [51] P. J. ZIEMANN: „Aerosol and Particulate Analysis“, Special Issue, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 17(6), 1998
- [52] H. WILLE, M. RODRIGUEZ, J. KASPARIAN, D. MONDELAIN, J. YU, A. MYSYROWICZ, R. SAUERBREY, J. P. WOLF und L. WÖSTE: „Teramobile: A mobile femtosecond-terawatt laser and detection system“, European Physical Journal, Applied Physics 20, 2002
- [53] H. M. HEISE: „Infrared Spectroscopy in Medical Diagnostics- Recent Developments in Instrumentation and Applications“, VDI-Berichte 1667, 57-62, 2002
- [54] R. INGEMEY: „MIR vs. NIR für Prozessapplikationen - Prozessoptimierung“, VDI-Berichte, Nr. 1551, 29 - 34, 2000
- [55] G. COLSON, J. DE RUYCK: FT-IR Spectroscopy for the in-Flame Study of a 15 MW Dual Fuel Gas/Oil Burner; Applied Spectroscopy, 53, Nr. 10, 1999
- [56] C.W. BROWN, A. MANGAL, S. M. BARNETT: Novel Sampling Device for Obtaining Process Near Infrared Spectra of High Pressure Gases; Applied Spectroscopy, 52, Nr. 5, 1998
- [57] S. P. MULVANEY und C. D. KEATING: „Raman Spectroscopy“, Analytical Chemistry, Vol. 72, Nr. 12
- [58] R. GEIGER: „Raman Spectroscopy in Process Control and Industrial Laboratory Applications“, VDI-Berichte, Nr. 1667, 81-85, 2002
- [59] S. B. HANSEN, R. W. Berg, E. H. STENBY: High-Pressure Measuring Cell for Raman Spectroscopy Studies of Natural Gas; Applied Spectroscopy, 55, Nr. 1, 2001
- [60] S. B. HANSEN, R. W. Berg, E. H. STENBY: Raman Spectroscopic Studies of Methane-Ethane Mixtures as a Function of Pressure; Applied Spectroscopy, 55,
- [61] J. E. CARRANZA, B. T. FISHER, G. D. YODER and D. W. HAHN, On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta B, Vol. 56, 851 – 864, 2001
- [62] H. A. ARCHONTAKI and S. R. CROUCH, Evaluation of an isolated droplet sample introduction system for laser-induced breakdown spectroscopy, Applied Spectroscopy, Vol. 42, 741 – 746, 1988

-
- [63] M. W. MARKUS, S. SEMER, M. WALTER, W. SCHÄFERS, L. SANDSTRÖM: „Feuerungsregelung einer Hausmüllverbrennungsanlage mittels In-Situ-Diodenlaser-Spektroskopie – Betriebserfahrung und Ausblicke“, VDI-Berichte Nr. 1551, 67-72, 2000
- [64] Infrarotspektren-Sammlung der Ansyco GmbH, Karlsruhe unter www.ansyco.de/IR-Spektren, 2003
- [65] R. A. NYQUIST, R. O. KAGEL: "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Volume 4, Academic Press Inc. , 1997
- [66] H. ZHANG: „Diagnostics for characterization of combustion products and heavy metal emissions“ Dissertation, Mississippi State University, Bestellnr. DA 9507545, 1994
- [67] O. K. VALET: „Schnelle Materialbestimmung von Mikrometerpartikeln“, GIT Laborfachzeitschrift, Nr. 45, 2001
- [68] P. C. KUMAR und J. A. WEHRMEYER: "Stack Gas Pollutant Detection Using Laser Raman Spectroscopy", Applied Spectroscopy, 51, 6, 849-855, 1997
- [69] A. W. FOUNTAIN III, T. J. VICKERS und C. K. MANN: "Factors that Affect the Accuracy of Raman Shift", Applied Spectroscopy, Vol. 52, 3, 462-468, 1998
- [70] J. VICKERS und C. K. MANN: "Chemical Analysis with a Low-Resolution Raman Spectrometer", Applied Spectroscopy, Vol. 54, 5, 742-746, 2000
- [71] H. WANG, C. WANG, C. K. MANN und T. J. VICKERS: "Effect of the Water Spectrum on the Determination of Dissolved Ammonia, Urea and Chloride Concentrations by Raman Spectroscopy", Applied Spectroscopy Vol. 52, 2, 240-249, 1998
- [72] J. SNEDDON et al., „Lasers in Analytical Spectroscopy“, New York, Wiley-Vch, 1997
- [73] D. W. HAHN, K. R. HENECKEN und H. A. JOHNSEN, „Performance Testing of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Based Continuous Metal Emissions Monitor at a Pyrolytic Waste Treatment Facility“, Sandia Report, SAND97-8279 UC-402, 1997
- [74] D. W. HAHN, W. L. FLOWER und K. R. HENECKEN, „Discrete Particle Detection and Metal Emissions Monitoring using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“, Applied Spectroscopy, Vol. 51, Nr. 12, 1836-1844, 1997
- [75] H. ZHANG, F.-Y. YUEH and J. P. SINGH; „Laser-induced breakdown spectrometry as a multimetal continuous-emission monitor“, Applied Optics, Vol. 38, Nr. 9, 1999
- [76] J.-I. YUN, T. BUNDSCHUH, V. NECK und J.-I. KIM, „Selective Determination of Europium (III) Oxide and Hydroxide Colloids in Aqueous Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“, Applied Spectroscopy, Vol. 55, Nr. 3, 273-278, 2001
- [77] D. ANGLOS, K. MELESANAKI, V. ZAFIROPULOS, M. J. GRESALFI und J. C. Miller, „Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the Analysis of 150-Year-Old Daguerreotypes“, Applied Spectroscopy, Vol. 56, Nr. 4, 423-432, 2002
- [78] U. PANNE, R. E. NEUHAUSER, M. THEISEN, H. FINK und R. NIESSNER, „Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy“, Spectrochimica Acta B 56, 839-850, 2001
- [79] D. W. HAHN und M. M. LUNDEN, „Detection and Analysis of Aerosol Particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“, Aerosol Science and Technology, Vol. 33, Nr. 1, 30-48, 2000
- [80] R. S. ADRAIN: „Some industrial uses of Laser-induced Plasmas“, Industrial Applications of Lasers, John Wiley & Sons Ltd., 135-176, 1984
- [81] A. JURADO-LOPEZ und M. D. LUQUE de CASTRO: "Chemometric Approach to Laser-Induced Breakdown Analysis of Gold Alloys", Applied Spectroscopy, Vol. 57 Nr 3, 349-352, 2003

- [82] B. L. CHADWICK und D. BODY: "Development and Commercial Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Chemical Analysis Technology in the Coal Power Generation Industry", Applied Spectroscopy, Volume: 56, Nr 1, 70 - 74, 2002
- [83] I. GOBERNADO-MITRE; A. C. PRIETO; V. ZAFIROPULOS; Y. SPETSIDOU; C. FOTAKIS: "On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence", Applied Spectroscopy, Volume: 51 Nr 8, 1125 -- 1129, 1997
- [84] R. NOLL, A. BRYSCH, F. HILBK-KORTENBRUCK, M. KRAUSHAAR, I. MÖNCH, L. PETER und V. STURM: „Laser-Emissionsspektrometrie - Anwendungen und Perspektiven für Prozesskontrolle und Qualitätssicherung“, LaserOpto, Nr.6, 83 –89, 2000
- [85] I. MÖNCH: „Entwicklung und Einsatz von Prüfmaschinen für die lasergestützte Materialerkennung von Edelmetallen“, Dissertation, RWTH Aachen, 2001
- [86] E. MULLER, G. GAMBAGE, B. ADAMSON, A. LAURITZEN und P. EGGIMANN: „Optical Emission Spectrometry in the Steel Industry – Present and Future“, 50th Chemists' Conference – Ashorne Hill May 4-6 1999, 133-143. 1999
- [87] R. SATTMANN, „Spektroskopische Analyse von Stahl durch optische Emissionsspektroskopie laserinduzierter Plasmen“, Dissertation, RWTH Aachen, 1997
- [88] H. BETTE, R. NOLL, “High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis”, J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004), 1281-1288
- [89] M. KRAUSHAAR, R. NOLL, H. – U. Schmitz, „Slag analysis with laser-induced breakdown spectrometry, Appl. Spectroscopy, 57 (2003), 1282-1287
- [90] V. STURM, J. VRENEGOR, R. NOLL, M. HEMMERLIN, „Bulk analysis of steel samples with surface scale layers by enhanced laser ablation and LIBS analysis of C, P, S, Al, Cr, Cu, Mn and Mo“, J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004), 451-456
- [91] M. KURIHARA, K. IKEDA, Y. JZAWA, Y. DEGUCHI, H. TARENI, ”Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown-spectroscopy”, Appl. Optics, 42 (2003), 6159-6165
- [92] R. BRENNETOT, J. L. LACOUR; E. VORS; A. RIVOALLAN, D. VAILHEN und S. MAURICS, „Mars Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (MALIS)..“, Applied Spectroscopy, Vol. 57, Nr. 7, 744-752, 2003
- [93] A. K. KNIGHT, N. L. SCHERBARTH; D. A. CREMERS; M. J. FERRI, „Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration“, Applied Spectroscopy, Vol. 54, Nr. 3, 331-340, 2000
- [94] H. KURNIAWAN, Y. ISHIKAWA, S. NAKAJIMA und K. KAGAWA, „Characteristics of the Secondary Plasma Induced by Focusing a 10-mJ XeCl Laser Pulse at Low Pressures“, Applied Spectroscopy, Vol. 51, Nr. 12, 1769-1780, 1997
- [95] A. MESSERER, R. NIESSNER und U. PÖSCHL, „Thermophoretic deposition of soot aerosol particles under experimental conditions relevant for modern diesel engine exhaust gas systems “ Journal of Aerosol Science, Vol 34, Nr. 8, 1009-1021, 2003
- [96] SIMEONSSON et al, Applied Physics B, Vol. 59, 1-9, 1994
- [97] YALCIN et al., Applied Physics B, Vol. 68, 121-130, 1999
- [98] DUDRAGNE et al, Applied Spectroscopy, Vol. 52, 1321-1327, 1998
- [99] L. St-ONGE et al., „Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double-pulse mode“, Spectrochimica Acta B. Vol. 53, Nr. 3, 407-415, 1998
- [100] D. A. CREMERS et al., Spectrochimica Acta B, Vol. 52, 25-39, 1997
- [101] R. NOLL et al., Applied Spectroscopy, Vol. 52, Nr. 3, 456-461, 1998
- [102] R. NOLL et al., SPIE Proceedings, Vol. 2248, 50-62, 1994
- [103] S. M. ANGEL et al. Fresenius` Journal of Analytical Chemistry, Vol.369, 320-327, 2001

-
- [104] S. M. ANGEL et al., „Dual-Pulse LIBS Using a Pre-ablation Spark for Enhanced Ablation and Emission“, *Applied Spectroscopy*, Vol. 54, Nr. 9, 1270-1274, 2000
- [105] M. NODA, Y. DEGUCHI, S. IWASAKI und N. YOSHIKAWA, „Detection of carbon content in a high-pressure environment using laser-induced breakdown spectrometry“, *Spectrochimica Acta, Part B*, Vol. 57, 701-709, 2002
- [106] P. M. WALSH, S. M. SICKAFOOSE, D. D. Scott, H. A. Johnsen, L. M. Bartone, R. DeSARO, W. E. FARTHING, E. C. LANDHAM and R. S. DAHLIN, „Prospects for Laser-Induced Breakdown Spectrometry as a Monitor for Particles and Alkali Metals in Coal-Derived Fuel Gases in Integrated Gasification/Combined Cycle Power Plant“, to be published, presentation at EMSLIBS II in Crete, 2003
- [107] H. FREY, *Vakuumbeschichtung 1, Plasmaphysik-Plasmadiagnostik-Analytik*, VDI-Verlag, 1995
- [108] L. J. RADZIEMSKI, D.A. CREMERS, *Laser-induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc., NY, 1989
- [109] G.M. WEYL, *Physics of laser-induced Breakdown: An update in Laser-induced Plasmas and Applications*, Marcel Dekker Inc., NY, 1989
- [110] M. v. ALLMEN, *Laser-beam Interactions with Materials*, Springer Verlag, 1987
- [111] G. H. CANAVAN, P.E. NIELSEN, *Focal Spot Size of Gas Breakdown induced by particulate Ionisation*, *App. Physi. Lett.*, 22, Nr. 8, 409-410, 1973
- [112] M. YOUNG, M. HERCHER, *Journal of Applied Physics*, 38, Nr. 11, 4393-4401, 1967
- [113] G. SCHRIEVER, „Laserproduzierte Plasmen als EUV-Strahlungsquellen“, Dissertation, RWTH Aachen, 1998
- [114] JABLONSKI, „General theory of pressure broadening of spectral lines, *Phys. Rev.* 68, 78, 1945
- [115] B.Y.MAN, „Particle velocity, electron temperature, and density profiles of pulsed laser-induced plasmas in air at different ambient pressure“, *App. Phy. B*, Volume 67, 1998, S. 241-245
- [116] H. R. GRIEM, „Spectral Line Broadening by Plasmas“, Academic Press, 1974
- [117] BERGMANN-SCHAEFER, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band IV, Teil 2*, ISBN 3-11-008075-3, 1980
- [118] I. H. HUTCHINSON:
„Principles of Plasma Diagnostics“, Cambridge University Press, 1987
- [119] K. BERGMANN:
Dissertation der RWTH Aachen, Shaker Verlag, 107 – 111, 1996
- [120] E. LINDHOLM, „Zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien, *Arkiv for Matematik, Astronomie och Fysik*, Bd 28 B, Nr. 3, 1949
- [121] A. THORNE, U. LITZEN und A. JOHANSSON, „Spectrophysics“, Springer Verlag, 1999
- [122] S.GASIOROWICZ, *Quantenphysik*, Oldenbourg, München (1987)
- [123] G. TRAVING, *Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1960
- [124] F. BOCK, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1999
- [125] R. PAYLING et al., „Glow Discharge Optical Emission Spectrometry“, Chichester: John Wiley & Sons, 1997
- [126] V. THOMSEN, „Modern Spectrochemical Analysis of Metals - an Introduction for Users of Arc/spark Instrumentation“, Materials Park, Oh, Usa: Asm International, 1996
- [127] P. S. DOIDGE, „A compendium and critical review of neutral atom resonance line oscillator strength for atomic absorption analysis“, *Spectrochimica Acta* Vol. 50 B, 3, 209-263, 1995

-
- [128] Abschlußbericht des EGKS-Projektes „Procssymo“, Vertragsnr. 7210-PA/128 (2003)
- [129] Messungen am Hochofen Masuuni 2 des Stahlwerks Rautaruukki Oyj, dargestellt im Annual Report für den Referenzzeitraum 01.07.-3.12.1999 für das Projekt „Procssymo“, Vertragsnr. 7210-PA/128 (1999)
- [130] Datenblatt zum Gichtstaub des Hochofens Schwelgern 2, zur Verfügung von der ThyssenKrupp Stahl AG, Stand 2000
- [131] DIN 1343: „Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen“, Stand: Januar 1990
- [132] DIN 1871: Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase - Dicht und andere volumetrische Größen, Stand Mai 1999
- [133] H. BETTE, R. NOLL, H.-W. JANSEN, H. MITTELSTÄDT, G. MÜLLER, C. NAZIKKOL, „Schnelle orts aufgelöste Materialanalyse mittels Laser-Emissionsspektrometrie (LIBS)“, LaserOpto 33, (2001)
- [134] A. N. ZAIDEL, V. K. PROKOF'EV, S. M. RAISKII, V. A. SLAVNYI und E. Y. SHREIDER, „Tables of spectral lines“, Ifi/Plenum (1970)
- [135] Kurucz Atomic Line Database, <http://cfa-www.harvard.edu/amdata/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [136] Annual Report für das EGKS-Projekt Procssymo, Referenzzeitraum: 01.07.1999 – 31.12.1999 (2000)
- [137] Simulation der Strömungsverhältnisse anhand der Software „Phoenix“ in Zusammenarbeit mit Herrn Horst Brinkmann von der ThyssenKrupp Stahl AG im Jahre 2000
- [138] Nachschlagewerk RÖMPP online, zu finden unter <http://www.roempp.com>
- [139] HOLLEMANN, WIBERG, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, WdeG Verlag, 1995
- [140] J.C. SLATER, J. Chem. Phys., 39, 3199 (1964)
- [141] E. Clementi, D. L. Raimondi und W. P. Reinhardt, J. Chem.Phys., 38, 2686 (1963)
- [142] R. Noll et al, Paper EMSLIBS II, 2003, to be published
- [143] A. Brysch, V. Sturm, R. Noll, H. Denecke-Arnold, H. Brinkmann, K. Mülheims, A. Opfermann, K. Mavrommatis, H.W. Gudenau, K. Heinänen, VDI-Berichte Nr. 1694 (2002)
- [144] Interim Report für das EGKS-Projekt „Procssymo“, Referenzzeitraum: 01.01.2001-30.06.2001 (2001)
- [145] Bundesarbeitsblatt 10/2000, TRGS 900, 34-63 (2000)
- [146] A. Brysch, „Sicherheitsprotokoll II, Thema: Druckstabilität und CO-Dichtigkeit der Procssymo-Sonde“, Datum: 20.04.2001
- [147] A. Brysch, „Entwurf: Gefahrenanalyse für den experimentellen Aufbau zur Gichtstaub- und Gichtgasanalyse mit Laser-Emissionsspektrometrie am Hochofen Schwelgern 2 bei der Thyssen Krupp Stahl AG in Duisburg“, Datum: 1.02.2001
- [148] D.A. LONG, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1977)
- [149] H. IBACH, H.LÜTH, Festkörperphysik, 5. Auflage, Springer Verlag (1999)

Teil IV

Anhang

ANHANG A

Tabelle der experimentellen Parameter, der innerhalb dieser Arbeit dargestellten Experimente. Die in der Tabelle aufgeführten Dateien sind unter P:\Proccsym\ABR_Dissertation_2004_04\ABR_Dissertation_Messungen zu finden.

BILD-Nr.	EXPERIMENTELLE PARAMETER	DATEI
8	$E_{\text{burst}} = 640 \text{ mJ}$, $\Delta t = 64 \text{ ns}$	B8_Laserpulse.opj
17/19	Formiergas (95% N ₂ , 5% H ₂), Kohlendioxid (Qualität 5.0), Stickstoff (Qualität 5.0), Doppelpulse $E_1 = 130 \text{ mJ}$, $E_2 = 145 \text{ mJ}$, $\Delta t = 40 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 1.5 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 6 \text{ }\mu\text{s}$ In den Graphen sind jeweils der Mittelwert der Signale von fünf Messungen mit jeweils 30 Bursts, d.h. aus insgesamt 150 Bursts, aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Mittelwerts aus fünf Messungen. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, SPECTRO Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI, Rezipient A, Messung IEHK an Gichtstaubproben im Vibrationsförderer, $E = 350 \text{ mJ}$, $f = 200 \text{ mm}$	B_25_Linienintensitaet_Stossquerschnitt.OPJ
18/39	Messung an Natriumchlorid-Festkörper in Stickstoff. Doppelpuls-Anregung $E_1 = 170 \text{ mJ}$, $E_2 = 130 \text{ mJ}$, $\Delta t = 6.3 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 2.76 \text{ }\mu\text{s}$ Einzelpulsanregung $E_{\text{burst}} = 298 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{width}} = 2.8 \text{ }\mu\text{s}$ Die Werte der eingetragenen Messpunkte sind über 20 Bursts gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Mittelwerts. Aufbau: Laser Lumonics HY 1200, Czerny-Turner Spektrometer mit MCP, Rezipient B	B17_Na_Druck.OPJ
20/21	Integrationsfenster des Kontinuum-Anteils $t_{\text{delay}} = 0 \text{ ns}$, $t_{\text{int}} = 170 \text{ ns}$ Integrationsfenster Linienstrahlung $t_{\text{delay}} = 1500 \text{ ns}$, $t_{\text{int}} = 4000 \text{ ns}$, Doppelpulse $E_1 = 130 \text{ mJ}$, $E_2 = 145 \text{ mJ}$, $\Delta t = 40 \text{ ns}$. Die Werte der eingetragenen Messpunkte für die charakteristische Linienintensität sind über 30 Bursts und für die Kontinuumstrahlung über 29 Bursts gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Mittelwerts aus drei aufeinanderfolgenden Messungen. Messung von Stickstoffgas bei unterschiedlichen Gasdrücken. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI, Rezipient A	B20_Kontinuum-Linien.OPJ
22/33	Messung von Silizium und Kalzium, Gichtstaub in Luft bei 1 bar (durchgezogene Kurve) und von Gichtstaub in Gichtgas bei etwa 3.4 bar (gepunktete Kurve). Doppelpulse $E_1 = 215 \text{ mJ}$, $E_2 = 338 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1000 \text{ ns}$, $t_{\text{int}} = 10 \text{ }\mu\text{s}$ (durchgezogene Kurve); Doppelpulse $E_1 = 281 \text{ mJ}$, $E_2 = 308 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1000 \text{ ns}$, $t_{\text{int}} = 7.2 \text{ }\mu\text{s}$ (gepunktete Kurve).	B22_Beispiel_Linienprofiländerung.OPJ
23/40/41	Messung an Stickstoff bei unterschiedlichen Gasdrücken Doppelpuls-Anregung $E_1 = 166 \text{ mJ}$, $E_2 = 133 \text{ mJ}$, $\Delta t = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 2.76 \text{ }\mu\text{s}$, Einzelpuls-Anregung $E = 298 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 2.8 \text{ }\mu\text{s}$ Die Werte der eingetragenen Messpunkte sind über 50 Bursts gemittelt. Die Fehlerbalken entsprechen dem Fehler des Mittelwerts aus drei aufeinanderfolgenden Messungen. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Echelle-Spektrometer, Rezipient A	B23_Linienprofiländerung.OPJ

34/35	Stickstoff-/ Kohlendioxid-Gemisch bei einem Druck von 1 bar bzw. 2 bar. Doppelpulsanregung: $E_1 = 130 \text{ mJ}$, $E_2 = 145 \text{ mJ}$, $\Delta t = 40 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 1.5 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 6 \text{ }\mu\text{s}$. Die Werte der eingetragenen Messpunkte sind über 50 Bursts gemittelt. Die Standardabweichung ist der Fehler des Mittelwertes Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI, Rezipient A	B34_Kalibrationsk urven_Druck.OPJ
36/42/4 3	Stickstoff-/ Kohlendioxid-Gemisch bei einem Druck von 1 bar bzw. 2 bar. Doppelpulsanregung: $E_1 = 130 \text{ mJ}$, $E_2 = 145 \text{ mJ}$, $\Delta t = 40 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 1.5 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 6 \text{ }\mu\text{s}$. Einzelpulsanregung $E = 250 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1.5 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 6 \text{ }\mu\text{s}$ Die Werte der eingetragenen Messpunkte sind über 50 Bursts gemittelt. Die Standardabweichung ist der Fehler des Mittelwertes. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI, Rezipient A. Im Falle der CN-Banden wurde parallel zur Messung das Plasma mit dem Echelle-Spektrometer bei gleicher Integrationszeit gemessen.	B36_Kalibrationsk urven_EP_DP.OPJ
37	Messung von CN-Banden im Stickstoff-/ Kohlendioxid-Gemisch, Doppelpulsanregung: $E_1 = 130 \text{ mJ}$, $E_2 = 145 \text{ mJ}$, $\Delta t = 40 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 1.5 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 6 \text{ }\mu\text{s}$. Die Werte der eingetragenen Messpunkte sind über 50 Bursts gemittelt. Die Standardabweichung ist der Fehler des Mittelwertes. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Echelle-Spektrometer	B37_CN- Banden_Druck. OPJ
38	Messung in Stickstoff bei einem Gasdruck von 4 bar. Doppelpuls-Anregung $E_1 = 166 \text{ mJ}$, $E_2 = 133 \text{ mJ}$, $\Delta t = 6.3 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{width}} = 2.76 \text{ }\mu\text{s}$, Einzelpuls-Anregung $E_{\text{burst}} = 298 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 1 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 2.8 \text{ }\mu\text{s}$. Aufbau: Laser Lumonics HY 1200, Czerny-Turner Spektrometer mit MCP, Rezipient B	B38_SignalRausch Verhaeltnis_EP_D P.OPJ
44	Interpulsabstand Δt wurde bei konstanten Messparametern $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 200 \text{ mJ}$, $t_{\text{delay}} = 0.5 \text{ }\mu\text{s}$ und $t_{\text{int}} = 2.8 \text{ }\mu\text{s}$ innerhalb des Intervalls von -40 bis $+55.000 \text{ ns}$ variiert. Die Messung der Stickstoffintensität erfolgte in Luft unter Atmosphärendruck. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Czerny-Turner-Spektrometer mit MCP.	B44_DP bei ns.OPJ
45	Messungen am Hochofen von TKS, Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280$ mJ , $\Delta t = 30 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 7.2 \text{ }\mu\text{s}$ Die Werte im Graphen entsprechen dem Mittelwert aus 10 Messpunkten, wobei 1 Messpunkt über 10 Bursts gemittelt wurde. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI	B45_Interpulsabst and_Hochofen.OP J
50/51	Messungen am Hochofen von TKS, Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 30 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 7.2 \text{ }\mu\text{s}$. Die Werte im Graphen entsprechen dem Mittelwert aus 10 Messpunkten, wobei 1 Messpunkt über 10 Bursts gemittelt wurde. Aufbau: 2-Laser-System Continuum Surelite I-10, Paschen-Runge-Spektrometer mit MCI	B50_Chargierung. OPJ
52	Messungen am Hochofen von TKS Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 30 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 7.2 \text{ }\mu\text{s}$, Aufbau wie in Bild 50.	B_53_Chargierun- Druck.OPJ
53	Messung am Hochofen von RR. Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 24 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 10 \text{ }\mu\text{s}$, Aufbau wie in Bild 50	B53_Chargierung_ FI.OPJ
54	Messung am Hochofen von RR. Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 24 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 10 \text{ }\mu\text{s}$, Aufbau wie in Bild 50	B54_Slipping.OPJ
55/56	Messungen am Hochofen von TKS Doppelpuls-Anregung: $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 26 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 7.2 \text{ }\mu\text{s}$, Aufbau wie in Bild 50.	B55_C-bei- TKS.OPJ
57/58	Messungen am Hochofen von RR Doppelpuls-Anregung $E_1 = 250 \text{ mJ}$, $E_2 = 280 \text{ mJ}$, $\Delta t = 24 \text{ ns}$, $t_{\text{delay}} = 0.6 \text{ }\mu\text{s}$, $t_{\text{int}} = 10 \text{ }\mu\text{s}$, Aufbau wie in Bild 50.	B57_C-bei- RR.OPJ

ANHANG B

Bestimmung der mittleren Konzentration der Kreislaufstoffe im Hochofen

Angaben für den Hochofen Schweglern 2 in Duisburg laut TKS:

1. Nasschemische Analyse des Staubs nach Probenentnahme vor dem Staubabscheider bezogen in Massenprozent:

Element	Konzentration [%]
Na	0.037
K	0.21
Zn	0.23
Pb	0.033
C	43
Fe	40

2. mittlere Staubdichte: 8 g/m^3

3. Gichtgaszusammensetzung in Volumenprozent: 48% Stickstoff, 24% Kohlenmonoxid, 24% Kohlendioxid, 4% Wasserstoff

4. Messvolumen: mittlerer Druck: $p=3.4 \text{ bar}$ (absolut), $T=393 \text{ K}$

Angaben für den Hochofen Masuuni 2 in Raahelaut RR:

1. Nasschemische Analyse des Staubs nach Probenentnahme vor dem Staubabscheider bezogen in Massenprozent:

Element	Konzentration [%]
Na	0.073
K	0.066
Zn	0.0444
Pb	0.0046
C	16.7
Fe	

2. mittlere Staubdichte: 5 g/m^3

3. Gichtgaszusammensetzung in Volumenprozent: 49% Stickstoff, 23% Kohlenmonoxid, 23% Kohlendioxid, 5% Wasserstoff

4. Messvolumen: mittlerer Druck: $p=2.7 \text{ bar}$ (absolut), $T=453 \text{ K}$

Berechnung der Konzentration in mg/m³ und ppm für Schwelgern 2, TKS

1. Berechnung der Konzentration im Messvolumen laut mittlerer Staubdichte:

Element	Konzentration [10 ⁻³ g/m ³]
Na	2.96
K	16.8
Zn	18.4
Pb	2.46
C	3440
Fe	3200

2. Umwandlung des Messvolumens in ein Normvolumen: siehe auch Online-Rechner unter http://www.kaeser.de/Online_Services/Toolbox/Normal_cubic_meter/default.asp

Normvolumen (laut DIN 1343): 2.3313 m³ (wird angenommen)

Normvolumen (laut ISO 2533): 2.4593 m³

Konzentration bezogen auf das Normvolumen:

Element	Konzentration [10 ⁻³ g/m ³]
Na	1.27
K	7.21
Zn	7.89
Pb	1.13
C	1476
Fe	1373

3. Umwandlung der Konzentrationsangabe von mg/m³ in ppm laut testo, siehe <http://www.testo.de/DE/de/site/Aktuell/files/Kap04.pdf>., ohne Bezug auf Sauerstoff:
Normdichte laut DIN 1871

Gas	Normdichte [kg/m ³]	Gewichtsfaktor
N ₂	1.2504	0.48
CO	1.2506	0.24
CO ₂	1.9767	0.24
H ₂	0.0899	0.04

d.h

$$x \text{ in [mg/m}^3\text{]} = x \text{ in [ppm]} \cdot \sum(\text{Normdichte Teilgas } i \cdot \text{Gewichtsfaktor } i)$$

Konzentration bezogen auf das Normvolumen in µg/g:

Element	Konzentration [µg/g]
Na	0.92
K	5.23
Zn	5.73
Pb	0.82
C	1071
Fe	996

Berechnung der Konzentration in mg/m³ und ppm für Masuuni 2, RR

1. Berechnung der Konzentration im Messvolumen laut mittlerer Staubdichte:

Element	Konzentration [10 ⁻³ g/m ³]
Na	3.6
K	3.3
Zn	2.2
Pb	0.23
C	853
Fe	-

2. Umwandlung des Messvolumens in ein Normvolumen: siehe auch Online-Rechner unter http://www.kaeser.de/Online_Services/Toolbox/Normal_cubic_meter/default.asp

Normvolumen (laut DIN 1343): 1.0024 m³ (wird angenommen)

Normvolumen (laut ISO 2533): 1.0574 m³

Konzentration bezogen auf das Normvolumen:

Element	Konzentration [10 ⁻³ g/m ³]
Na	3.59
K	3.29
Zn	2.19
Pb	0.224
C	850
Fe	-

3. Umwandlung der Konzentrationsangabe von mg/m³ in ppm laut testo, siehe <http://www.testo.de/DE/de/site/Aktuell/files/Kap04.pdf>., ohne Bezug auf Sauerstoff:

Normdichte laut DIN 1871

Gas	Normdichte [kg/m ³]	Gewichtsfaktor
N ₂	1.2504	0.49
CO	1.2506	0.23
CO ₂	1.9767	0.23
H ₂	0.0899	0.05

d.h

x in [mg/m³] = x in [ppm] • Σ (Normdichte Teilgas i • Gewichtsfaktor i)

Konzentration bezogen auf das Normvolumen in µg/g:

Element	Konzentration [µg/g]
Na	2.64
K	2.42
Zn	1.61
Pb	0.16
C	625
Fe	

Anhang C

Tabelle der LWL, die bei den LIBS-Messungen eingesetzt wurden.

Bezeichnung	Faser UV 1000/1200 T	LWL UV 600/660 P	Echelle LWL 1 m
Firma	CeramOptec	CeramOptec	LLA
Länge	5 m	5 m	1 m
Kern- Durchmesser	1000 μm	600 μm	800 μm
Ummantelung	Metallschlauch	Metallschlauch	Metallschlauch
numerische Apertur	0.22	0.22	0.22
min. Spektralbereich*	200 -1000 nm	200 -1000 nm	200 - 780 nm
Bemerkungen	beidseitig SMA- Stecker mit PG7- Ver-schraubungen	Spezial-Konstruktion, siebenarmig, Teilung 4:1, Faserenden mit SMA- Steckern und PG7-Ver- schraubungen, Zusammen- führung der Faser in einen Adapter für das Paschen- Runge-Spektrometer Spectrotest F	UV verstärkt, beidseitig SMA- Stecker

*entspricht Spektralbereich des dazugehörigen Spektrometers. Fasern wurden spektral nicht vermessen, d.h. der Bereich der spektralen Transmission ist voraussichtlich größer als angegeben

Anhang D

Tabelle der technischen Spezifikationen der Signalauswerteelektronik MCI

Maximale Messfrequenz	1 kHz
Anzahl der Kanäle für die Signale der Photomultiplier	16
Trigger	TTL (RS422)
Maximaler Eingangsstrom	± 30 mA
Maximale Eingangsspannung	± 20 V
Digitalisierung	15 bit
Minimale detektierbare Ladung	20 fC
Maximale detektierbare Ladung	> 10 nC
Zeitlicher Abstand des Detektionsfensters bezüglich des extern angelegten Triggersignals	100 ns to 300 μs , programmierbar
Breite des Detektionsfensters	50 ns to 200 μs , programmierbar
Schnittstelle zum Steuerrechner	Ethernet
Betriebssystem	QNX
Stromversorgung	230 V, 50Hz, 50 W

Anhang E

Angaben zur Berechnung der Plasmamaparameter

Spektrometrische Bestimmung der Elektronentemperatur

Da die Messungen im Gichtgas nur wenige Linien aufweisen, die zudem je Element die gleichen Anregungsenergien besitzen, erweisen sie sich als nicht geeignet für den Boltzmann-Plot. Daher wird eine Messung an Gichtstaub bei gleichen Laser- und Spektrometerparametern betrachtet.

Zur Berechnung der Temperatur werden die Intensitäten mehrerer Spektrallinien unter Annahme eines optisch dünnen Plasmas im LTG betrachtet. Werden jeweils Linien eines Elementes gleicher Ionisierungsstufe betrachtet, so gilt

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{Ag}\right) = -\frac{E_n}{kT} + \ln\left(\frac{hcn_z}{Z}\right) \quad \text{mit}$$

I : gemessene Intensität [w.E.]

A : Einsteinkoeffizient [1/s]

g : Statistisches Gewicht des Ausgangsniveaus

E_n : Anregungsenergie der betrachteten Linie

k : Boltzmannkonstante

h : Plancksches Wirkumsquantum

n_z : Dichte der Teilchen mit Ionisationsstufe z

Z : Zustandssumme

dargestellt werden.

Dies geschah an Linien der Staubelemente Fe, Ca und Zn. Die Graphen, die linearen Fits und detaillierten Berechnungen befinden sich in P:\A11proj\oef\spes\gicht\elektronentemp.

Die ermittelten Steigungen der Ausgleichsgraden sind:

$$m_{\text{Fe}} = -1,0157 \text{ 1/eV}$$

$$m_{\text{Ca}} = -0,986 \text{ 1/eV}$$

$$m_{\text{Zn}} = -1,232 \text{ 1/eV}$$

$$\text{Mittelwert } m_0 = (-1,078 \pm 0,078) \text{ 1/eV}$$

Daraus ergibt sich die Elektronentemperatur zu $T_e = 10760 \text{ K} \pm 776 \text{ K}$

Spektroskopische Bestimmung der Elektronendichte

Zur Berechnung der Elektronendichte wurde die Linienverbreiterung betrachtet.

Unter der Annahme, dass die Linienverbreiterung hauptsächlich durch die Starkverbreiterung verursacht wird und der Ionenbeitrag zur Starkverbreiterung gegenüber dem der Elektronen vernachlässigt werden kann, kann die Elektronendichte n_e über

$$n_e = \frac{\Delta\lambda_w}{C_S} \quad \text{mit } \Delta\lambda_w = \Delta\lambda_{\text{MESS}} - \Delta\lambda_{\text{APP}} \text{ in nm und } C_S = \text{Starkverbreiterungskonstante nm } 10^{-16} \text{ cm}^3$$

berechnet werden.

Die Linienverbreiterung wurde an Linien der Elemente Pb, Mg und K bestimmt. Die Graphen sowie die Berechnungen sind im Verzeichnis P:\A11proj\oef\spes\gicht\elektronendichte zu finden.

Die mittlere Elektronendichte wurde bestimmt zu $n_e = (2,08 \pm 0,22) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Anhang F

Beispiel für eine Eingabedatei für die Simulation von Spektren mit Hilfe der Software SPES. Alle in der Arbeit verwendeten Eingabe- und Ausgabedateien sind unter P:\A11\Software\SPES\Berechnungen Adriane\Starksimulation zu finden.

Dateiname: N_simulation_ne_1bar.xml

```
<?xml version="1.0"?>
<spes-modell name="Edelstahl01">
  <plasma r1="0.5e-3" r2="0.9e-3">
    <werkstueck-zusammensetzung>
      <element name="N" konzentration="1.0"/>
    </werkstueck-zusammensetzung>
    <plasma-kern>
      <zeitverlauf file="">
        <dichte tmax="2.0e-9" tau="1.0e-5"/>
        <temperatur tmax="2.0e-9" tau="1.0e-5" tempmax="1.0e4"/>
      </zeitverlauf>
      <werkstueckmaterial maximale-gesamt-teilchendichte="5.4e25">
        <dichte name="N" gewichtsfaktor="1.0"/>
      </werkstueckmaterial>
      <umgebungsmaterial maximale-gesamt-teilchendichte="0.0"/>
    </plasma-kern>
    <plasma-schale>
      <zeitverlauf file="">
        <dichte tmax="2.0e-9" tau="1.0e-5"/>
        <temperatur tmax="2.0e-9" tau="1.0e-5" tempmax="1.0e4"/>
      </zeitverlauf>
      <werkstueckmaterial maximale-gesamt-teilchendichte="5.4e25">
        <dichte name="N" gewichtsfaktor="1.0"/>
      </werkstueckmaterial>
      <umgebungsmaterial gesamt-dichte="0.0"/>
    </plasma-schale>
  </plasma>
  <umgebung r3="1.2e-3" maximale-gesamt-teilchendichte="2.0e25">
    <abs-spec-dichte name="O2" teilchenzahl-anteil="1.0"/>
  </umgebung>
  <apparat volle-spektrale-halbwertsbreite="9.0e-11">
    <spektrale-charakteristik>
      200.0e-9 0.2
      400.0e-9 0.2
      500.0e-9 0.2
      600.0e-9 0.5
    </spektrale-charakteristik>
    <ordnungen>
      0 1.0
    </ordnungen>
  </apparat>
  <parameter wellenlaenge-min="745.5e-9" wellenlaenge-max="747.7e-9" zeit-min="2.0e-9" zeit-max="1.0e-5" anzahl-zeitpunkte-bis-kerntemp-maximum="12" anzahl-zeitpunkte-nach-kerntemp-maximum="12"/>
</spes-modell>
```

FORMELZEICHEN

a	Fitvariable
b	Fitvariable
b_λ	Untergrundintensität
c	relative Elementkonzentration = Analytmasse/Gesamtmasse
c_{actual}	Konzentration im Messvolumen
c_λ	Elementkonzentration
c_{trocken}	Konzentration im trockenen Normvolumen
C_W	Stark-Wechselwirkungskonstante
d	mittler Teilchendurchmesser
E_B	Burstenergie des Laserpulses
$E_{1,2}$	Energie des ersten bzw. zweiten Laserpulses
$E_k - E_i$	Energiedifferenz zwischen oberen und unterem Zustand
f	Brennweite der Fokussierlinse
f_{ik}	Oszillatorstärke von einem Übergang der Niveaus $i \rightarrow k$
I_λ	Intensität der Emissionslinie bei λ
$I(\nu)$	Intensität der Emissionslinie
k_λ	Kalibrationskonstante
λ	Wellenlänge
$\Delta\lambda_A$	Apparateverbreiterung
$\Delta\lambda_D$	Halbwertsbreite der Dopplerverbreiterung
$\Delta\lambda_i$	Halbwertsbreite des Verbreiterungsmechanismus i
$\Delta\lambda_N$	Halbwertsbreite der natürlichen Linienverbreiterung
$\Delta\lambda_O$	Halbwertsbreite der Opazitätsverbreiterung
$\Delta\lambda_C$	Halbwertsbreite der Druckverbreiterung
$\Delta\lambda_{\text{shift}}$	Stark-Effekt-Verschiebung der Emissionlinie
l_L	optische Weglänge
μ	Anzahl der Partikel
m	Masse des emittierenden Atoms bzw. Ions in u
m_e	Masse eines Elektrons
M	Masse des emittierenden Atoms bzw. Ions in kg
ν_o	Eigenfrequenz der Linie
$\Delta\nu_C$	Halbwertsbreite der Linie
$\Delta\nu_R$	Halbwertsbreite der Resonanzverbreiterung

$\Delta\nu_S$	Frequenzverschiebung der Linie
$\Delta\nu_{vdW}$	Halbwertsbreite der Van-de-Waals-Verbreiterung
n	Variable zur Beschreibung der Wechselwirkung
n_{Dichte}	Anzahldichte der Störteilchen
n_e	Elektronendichte
n_{kr}	kritische Elektronendichte
n_L	Anzahldichte der absorbierenden Atome
p	Gasdruck in bar
p_o	Fitvariable
q	Pulsrate
ρ	Staubdichte
ρ_C	Stoßparameter
r_i	Atomradien
R	gaskinetische Konstante
R_λ	Emissionsrate
R_w	Weißkopf-Radius
σ_L	effektiver Absorptionsquerschnitt am Linienzentrum
σ_{ST}	Stoßquerschnitt
S_λ	Funktion der Selbstabsorption
S_L	Funktion der Selbstabsorption am Linienzentrum
τ	mittlere Lebensdauer des Zustandes
τ_C	Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen
τ_γ	optische Dichte des Plasmas
t_{delay}	Verzögerungszeit zwischen dem Beginn des Laserpulses und dem Beginn des Integrationszeitfensters
Δt	Interpulsabstand = Zeitabstand zwischen dem ersten und dem zweiten Laserpuls eines Bursts
T	Temperatur des Gases
T_e	Elektronentemperatur
t_o	Zeitdauer einer Störung
v	mittlere Geschwindigkeit der Störteilchen
V_P	Plasmavolumen
W	Starkverbreiterungsparameter
χ_{ST}	Staubkonzentration
x_w	molare Konzentration des Wassers (Feuchte)

BILDVERZEICHNIS

Bild 1: Schema eines Hüttenwerks [9]	12
Bild 2: Stand der in die Prozesskette integrierten Messtechnik am Hochofen Schwelgern 1 der ThyssenKrupp Stahl AG in Duisburg [12]. Mit dem Aufbau eines lasergestützten Messsystems zur Gichtstaubanalyse (21) kann eine weitere Lücke zur Prozesskontrolle bei der Roheisenerzeugung geschlossen werden	13
Bild 3: Modell des inneren Alkalikreislaufs am Beispiel des Elementes Kalium [17].....	15
Bild 4: An die Arbeit angrenzende Forschungsgebiete.....	24
Bild 5: Links: Potentialkurven des Stoßpaares in Abhängigkeit des Teilchenabstandes R . Rechts: Linienverbreiterung und Verschiebung aufgrund eines Stoßvorganges.	33
Bild 6: Auf Quarzfiltern aufgetragener Gichtstaub für die lasergestützte Elementanalyse im Labor.	43
Bild 7: Skizze des experimentellen Aufbaus für die Analyse von Aerosolen und Gasen. Der Aufbau wurde durch Messungen im Labor verifiziert und später in den Messaufbau am Hochofen zur Durchführung von Feldtests integriert.	46
Bild 8: Zeitverlauf eines Doppelpulses, der mit dem 2-Laser-System erzeugt wurde. Der Interpulsabstand Δt ist der zeitliche Abstand zwischen Puls 1 und Puls 2 und beträgt hier 64 ns.	49
Bild 9: Bauelemente des Messkopfs für den optischen Zugang am Gichtgasrohr. Die Lichtwellenleiter werden durch die Aluminiumrohre geführt und geschützt. Die Länge des Messkopfs ist 2.7 m.	50
Bild 10: Computersimuliertes Bild der Strömungsverhältnisse im Gichtgasrohr nach Einführung der Messsonde. Basierend auf den Ergebnissen der Simulation wurde eine für die Fokussierlinse der Messsonde eine Brennweite von 200 mm gewählt.	51
Bild 11: Im Messkopf integrierter Linsenhalter (Durchmesser 54 mm) mit konzentrischer Anordnung für Linsen und Lichtfasern.....	52
Bild 12: Skizze und Photographie des Lichtwellenleiters.....	53
Bild 13: Rezipient A zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Plasmastrahlung von Gasgemischen. Der Laserstrahl wird von rechts eingekoppelt. Im Beobachtungsfenster ist das laser-induzierte Plasma zu erkennen.....	56
Bild 14: Rezipient B für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Plasmastrahlung von Festproben. Links unten: Edelstahlhalter zum Einbringen von Tabletten und Metallfolien in die Kammer. Durch Drehung des Probenhalters können unterschiedliche Probenstellen untersucht werden.	57

Bild 15: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus mit Rezipient B	57
Bild 16: Rezipient C (Durchmesser 100 mm) für die Staubverwirbelung zur Untersuchung von Staubpartikel in einer Gasatmosphäre.....	58
Bild 17: Intensität der Emissionslinien H α und O I 777.19 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks im Rezipienten A. Eine Erhöhung des Drucks führt zu einem exponentiellen Abfall erster Ordnung der Linienintensität.	62
Bild 18: Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natrium-Liniendupletts bei 589.29 nm gemessen mit einer Festkörperprobe in mit Stickstoff gefülltem Rezipienten 3.	64
Bild 19: Fitvariable b des exponentiellen Abfalls der LIBS-Intensitäten in Abhängigkeit der Teilchenradien verschiedener Elemente.....	65
Bild 20: Untersuchung der Druckabhängigkeit der Intensität bei 746.85 nm auf unterschiedliche Anteile der Plasmastrahlung.	67
Bild 21: Vergleich der Druckabhängigkeit des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses S/U zu derjenigen der Linienintensität bei 746.36 nm.....	68
Bild 22: Siliziumlinie Si I 288.16 nm von Gichtstaub in Luft bei 1 bar (durchgezogene Kurve) und von Gichtstaub in Gichtgas bei etwa 3.4 bar (gepunktete Kurve). Parameter: $E_1 = 215$ mJ, $E_2 = 338$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1000$ ns, $t_{\text{int}} = 10$ μ s (durchgezogene Kurve); $E_1 = 281$ mJ, $E_2 = 308$ mJ, $t_{\text{delay}} = 1000$ ns, $t_{\text{int}} = 7.2$ μ s (gepunktete Kurve).	69
Bild 23: Links: Halbwertsbreite der Stickstofflinie N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks. Rechts: Spektrale Lage des Linienmaximums von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Gasdrucks. Mit zunehmendem Druck ist eine Erhöhung der Linienverbreiterung und einer Verschiebung des Linienmaximums zu höheren Wellenlängen zu beobachten.....	70
Bild 24: Mit SPES berechnetes Linienprofil der Emissionslinie N I 746.83 nm für unterschiedliche Elektronendichten bei einer Elektronentemperatur von 10000 K. Die zeitintegrierten Emissionslinien sind auf die maximal berechnete Intensität normiert. ..	71
Bild 25: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Drucks p , respektive der Dichte der Stickstoffatome im Rezipienten A.	72
Bild 26: Position des Linienmaximums λ_{max} der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Drucks p , respektive der Dichte der Stickstoffatome im Rezipienten A.....	73
Bild 27: Vergleich der experimentell ermittelten Druckabhängigkeit der Halbwertsbreite der Emissionslinie N I 746.83 nm mit den von SPES berechneten Werten. Als Grundlage der Simulation diente ein Schalenmodell des Plasmas, bei der die Plasmatemperatur in der Schale größer ist als im Plasmakern.....	74

Bild 28: Vergleich der experimentell ermittelten Druckabhängigkeit des Linienmaximums der Emissionslinie N I 746.83 nm mit den von SPES berechneten Werten.....	75
Bild 29: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Integrationszeiten t_{int} bei festem Beginn des Integrationsfensters.	76
Bild 30: Linienmaximums λ_{max} der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinien von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Integrationszeiten t_{int} bei festem Beginn des Integrationsfensters.....	76
Bild 31: Halbwertsbreite $\Delta\lambda$ der mit Hilfe von SPES berechneten, zeitintegrierten Emissionslinie von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Werte von t_{delay} bei konstanter Integrationszeit.....	77
Bild 32: Position des Linienmaximums λ_{max} der berechneten, zeitintegrierten Emissionslinie von N I 746.83 nm in Abhängigkeit des Druckes p für unterschiedliche Werte von t_{delay} bei konstanter Integrationszeit.....	77
Bild 33: Kalziumlinie Ca I 422.67 nm von Gichtstaub in Luft bei 1 bar (durchgezogene Kurve) und von Gichtstaub in Gichtgas bei etwa 3.4 bar (gepunktete Kurve). Parameter wie in Bild 22.	78
Bild 34: Kalibrationskurve für das Element Kohlenstoff. Aufgetragen ist die Linienintensität von C I 247.85 nm als Funktion der CO ₂ Konzentration im CO ₂ /N ₂ -Gasgemisch.....	79
Bild 35: Kalibrationskurve für das Element Stickstoff. Aufgetragen ist die Linienintensität von N I 746.83 nm als Funktion der N ₂ Konzentration im CO ₂ /N ₂ -Gasgemisch ..	79
Bild 36: Verlauf der Intensität der CN-Banden bei 338.30 nm in Abhängigkeit der Stickstoffkonzentration im Gasgemisch CO ₂ /N ₂	80
Bild 37: Verlauf der Intensität der Emissionslinien von Sauerstoff und Kohlenstoff und Verlauf der Intensität der parallel erzeugten CN Banden in Abhängigkeit des Drucks des CO ₂ /N ₂ -Gasgemisches.	81
Bild 38: LIBS-Messung des Stickstoff-Tripletts ($p = 4$ bar) bei Einzelpuls-Anregung (durchgezogene Kurve) und Doppelpuls-Anregung (gepunktete Kurve). Die Burstenergie ist in beiden Fällen gleich.....	82
Bild 39: Druckabhängigkeit $I(p)$ des Natrium-Liniendupletts (589.59 nm) bei Einzelpuls-Anregung (Quadrat) und Doppelpuls-Anregung (Kreise).....	83
Bild 40: Halbwertsbreite der Stickstofflinie bei 746 nm in Abhängigkeit des Drucks bei Einzel- und Doppelpulsen gleicher Burstenergie.....	84
Bild 41: Linienverschiebung der Stickstofflinie bei 746 nm in Abhängigkeit des Drucks bei Einzel- und Doppelpulsen gleicher Burstenergie.....	85

Bild 42: Bildung der CN-Banden in einem CO ₂ / N ₂ -Gemisch bei einem Druck im Rezipienten von 2 bar. Untersucht wurde die Linienintensität bei 338.30 nm für Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung gleicher Burstenergie.....	86
Bild 43: Vergleich der normierten Intensitäten der CN Bande bei 338.30 nm bei einem Druck von 2 bar. Der Abfall der Intensität mit zunehmender Stickstoffkonzentration verläuft für Einzelpuls- und Doppelpuls-Anregung nahezu gleich. Die Laserpulsmodulation hat scheinbar keinen nennenswerten Einfluss auf die Bildung der CN Banden.	87
Bild 44: Intensität der Emissionslinien des Stickstoff-Triplets N I 742.36 nm, N I 744.23 nm und 746.83 nm in Luft in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt bei konstant gehaltener Burstenergie und Elementkonzentration unter Atmosphärendruck.	88
Bild 45: Intensität der Emissionslinien C I 247.85 nm, Fe II 271.44 nm und O I 777.19 nm von Gichtstaub am Hochofen Schwelgern 2 in Abhängigkeit vom Interpulsabstand Δt bei einem Gichtgasdruck von 2.7 bar.....	89
Bild 46: Deteilansicht der Messkabine (rechts) und des Gichtgasrohrs (links) auf der Plattform eines Hochofens in Deutschland. Die Sonde ist in Betrieb, d.h. sie ist in den Gichtgasstrom eingeführt worden und liefert so den optischen Zugang für die Gichtstaubanalyse.....	93
Bild 47: Skizze der Sonde und der Sondenführung am Gichtgasrohr.....	94
Bild 48: Ansicht des Fensterhalters am Kopf der Sonde. Der Raum zwischen Messsonde und Messkopf wird mit Stickstoff gespült, der durch die kreisförmigen, konzentrisch angeordneten Öffnungen (rechts) in den Fensterhalter geführt wird und durch die Spalten (links) gepresst wird, so dass das Beobachtungsfenster radial gespült wird.....	95
Bild 49: Blockdiagramm des Messsystems für die Vor-Ort Tests am Hochofen.	96
Bild 50: Zeitlicher Verlauf der Online Analyse von Natrium und Kalium im Gichtstaub. Die periodische Änderung der Linienintensitäten, d.h. der Elementkonzentration, ist auf die Chargierung von Koks zurückzuführen. Entsprechend liegt die Periode der Konzentrationsmaxima bei etwa 14 Minuten.....	98
Bild 51: Zeitlicher Verlauf der Online Analyse von Blei und Zink im Gichtstaub. Die periodische Änderung der Linienintensität, d.h. der Elementkonzentration, ist auf die Chargierung von Möller zurückzuführen. Die Periode liegt ebenfalls bei 14 Minuten und ist aufgrund der abwechselnden Chargierung von Koks und Möller gegenüber der Periode der Alkalimetalle zeitlich um 7 Minuten verschoben.	99
Bild 52: Der zeitliche Verlauf der Chargierung von Koks und Möller wird durch die Extrema der gemessenen Intensitäten von Natrium und Zink dargestellt (Punktdiagramm). Die durchgezogene Kurve gibt den Gichtgasdrucks im gleichen Zeitraum wider (Liniendiagramm). Er schwankt geringfügig um ± 0.1 bar und weist keine Korrelation	

zu den gemessenen Linienintensitäten auf, d.h. die periodische Änderung der Linienintensitäten von Natrium und Zink resultiert primär vom Chargierungsprozess.	100
Bild 53: Der zeitliche Verlauf der Linienintensität von Eisen (durchgezogene Kurve) folgt primär der Chargierung von Sinter. Der Zeitpunkt des Einbringens von Sinter oder Kohle wird durch das Punktdiagramm markiert. Die Chargierung dieses Hochofens erfolgt im Gegensatz zum vorhergehenden Beispiel mit unregelmäßiger Periode von 3 -5 Minuten (Förderwagen-Betrieb).	101
Bild 54: Links: Zeitlicher Verlauf des Möllerniveaus am Hochofen, bei dem zwei „slippings“, d.h. das Absacken der Hochofenschichten, zu sehen sind. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffkonzentration aufgenommen per Laser-Emissionsspektroskopie. Nach dem Absacken konnte ein hoher Gas und Staubaustrag am Gichtgasrohr beobachtet werden.	102
Bild 55: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Wasserstofflinie H_{α} während einer Messperiode an einem Hochofen in Deutschland.	104
Bild 56: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Natriumlinie Na I 588.99 nm während einer Messperiode an einem Hochofen in Deutschland.	104
Bild 57: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Wasserstofflinie H_{α} während einer Messperiode an einem Hochofen in Finnland.	105
Bild 58: Korrelation der Intensitätswerte der Kohlenstofflinie C I 247.85 nm zu den Intensitätswerten der Natriumlinie Na I 588.99 nm während einer Messperiode an einem Hochofen in Finnland.	106

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Daten zur weltweiten Rohstoffherzeugung	10
Tabelle 2: Einfluss der Kreislaufstoffe auf den Hochofen	18
Tabelle 3: Primäre Verbreiterungsmechanismen bei der Laser-Emissionsspektroskopie	36
Tabelle 4: Zusammensetzung des Gichtgases zweier europäischer Hochöfen [128] ermittelt anhand von massenspektroskopischen Daten.	40
Tabelle 5: Durch Probenentnahme und anschließende Siebung ermittelte Größenverteilung der Gichtstaubpartikel zweier europäischer Hochöfen [128][130]	40
Tabelle 6: Konzentrationsverteilung der Kreislaufstoffe und Matrixelemente des Gichtstaubes zweier europäischer Hochöfen. Hierzu wurden in Finnland Staubproben direkt am Gichtgasrohr und in Deutschland am Staubabscheider entnommen und anschließend nasschemisch untersucht [128].....	42
Tabelle 7: Liste der für die spektroskopische Analyse im Labor verwendeten Gase	43
Tabelle 8: Größen, die im Konzept des Messaufbaus berücksichtigt werden.	45
Tabelle 9: Liste der eingesetzten Spektroskopiesysteme	54
Tabelle 10: Für die Laser-Emissionsspektroskopie ausgewählte Emissionslinien, die in das Paschen-Runge Spektrometer eingebaut wurden. PMT: Photomultiplier	55
Tabelle 11: Fitvariablen zur Beschreibung von $I(p)$ für LIBS-Messungen an H_2 , N_2 und CO_2	63
Tabelle 12: Vergleich des Signal-zu-Untergrund-Verhältnis S/U der Emissionslinie N I 746. 38 nm bei Verwendung von Einzel- und Doppelpulsen.	83
Tabelle 13 Lebensdauer der Emissionslinien des Stickstoff-Tripletts	91

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum 05. Januar 1974
Geburtsort Hindenburg, Polen

AUSBILDUNG

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule (RWTH) Aachen

November 2004 Promotionsprüfung, Fachbereich Maschinenwesen
November 1998 Physik-Diplom, Fachbereich Physik
Oktober 1993 – November 1998 Studium der Physik

Gymnasium Fabritianum Uerdingen in Krefeld

Mai 1993 Abitur
September 1984 – Mai 1993 allgemeine Hochschulreife

Katholische Grundschule Sollbrüggen in Krefeld

September 1980 – Mai 1984 Grundschule

BERUFSPRAXIS

Robert Bosch GmbH, Werk Reutlingen

2005 Six Sigma Black Belt
seit Mai 2004 Assistentin Abteilungsleitung
„Quality Management and Methods“

Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT, Aachen

April 1999 – April 2004 Wissenschaftliche Angestellte und interne Auditorin

I. Physikalisches Institut 1 A der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen

Dezember 1998 – März 1999 Wissenschaftliche Hilfskraft im Bereich,
Nanopartikel-Technologie & Lehre
Juni 1997 – November 1998 Studentische Hilfskraft, Physik-Praktika