

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Eric Schlosser**

aus Kronberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2002



Diodenlaser-gestützter *In-situ*-Nachweis  
von O<sub>2</sub> und Alkaliatomen

zur

Optimierung der Hochtemperaturkohlenstaub- und  
Sondermüllverbrennung sowie der Brandbekämpfung

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum  
Prof. Dr. Bernhard Schramm





Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Desweiteren erkläre ich hiermit, daß ich an keiner Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 7. Juni 2002

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |          |
|----------|--|----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>1</b> |
| 1.1      | Berührungsfreier <i>In-situ</i> -Nachweis mittels direkter TDLAS           | 1        |
| 1.2      | Alkaliverbindungen in Verbrennungsanlagen                                  | 2        |
| 1.3      | Nachweis von molekularem Sauerstoff  | 7        |
| 1.3.1    | Extraktiver Nachweis von molekularem Sauerstoff                            | 7        |
| 1.3.2    | <i>In-situ</i> -Nachweis von molekularem Sauerstoff in Verbrennungsanlagen | 7        |
| 1.3.3    | <i>In-situ</i> -Nachweis von Sauerstoff bei der Brandbekämpfung            | 7        |
| <b>2</b> | <b>Spektren, Meßprinzip, Spektrometer, Umfeld</b>                          | <b>9</b> |
| 2.1      | Spektren   | 9        |
| 2.1.1    | Elektronische Übergänge von Alkaliatomen                                   | 10       |
| 2.1.2    | Linienstärke   | 12       |
| 2.1.3    | Rotations-Schwingungs-Spektrum von O <sub>2</sub>                          | 13       |
| 2.2      | Linienprofile  | 14       |
| 2.2.1    | Lorentz-Profil   | 15       |
| 2.2.2    | Gauß-Profil  | 16       |
| 2.2.3    | Voigt-Profil   | 16       |
| 2.3      | Meßprinzip und Auswertung  | 17       |
| 2.3.1    | Direkte Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern (TDLAS)                  | 17       |
| 2.3.2    | Auswertungsmethoden  | 20       |
| 2.4      | Eigenschaften der Diodenlaser des Spektrometers                            | 22       |
| 2.4.1    | Fabry-Pérot Diodenlaser (FP-DL)  | 23       |
| 2.4.2    | Diodenlaser mit externem Resonator (EC-DL)                                 | 25       |
| 2.4.3    | Distributed-Feedback Diodenlaser (DFB-DL)                                  | 26       |
| 2.4.4    | Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL)                             | 26       |
| 2.5      | Anlagenbeschreibung  | 28       |
| 2.5.1    | Anlagen am Chesapeake Bay Detachment, NRL (CBD)                            | 29       |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.5.2    | Atmosphärische Kohlenstaubfeuerung, Dorsten (AKSF) . . . . .  | 31        |
| 2.5.3    | Druckkohlenstaubfeuerung, Dorsten (DKSF-D) . . . . .  | 32        |
| 2.5.4    | Druckkohlenstaubfeuerung, RWTH Aachen (DKSF-A) . . . . .  | 33        |
| 2.5.5    | Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens<br>von Abfallstoffen, FZK, Leopoldshafen (KLEAA) . . . . .  | 35        |
| 2.5.6    | Halbtechnische Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle,<br>FZK, Leopoldshafen (THERESA) . . . . .  | 36        |
| 2.6      | Meßaufbau . . . . .   | 37        |
| 2.6.1    | Einstrahllaufbau, Einzelsubstanznachweis und<br>Nachweis verschiedener Gase mit spektral benachbarten Absorptionslinien | 37        |
| 2.6.2    | Gefalteter Einstrahllaufbau<br>Einzelsubstanznachweis mittels offener Langwegzelle im Herriot Design .                  | 39        |
| 2.6.3    | Überlappender Mehrstrahllaufbau<br>Gleichzeitiger Nachweis mehrerer Gase an einem Ort . . . . .                         | 41        |
| 2.6.4    | Getrennter Mehrstrahllaufbau<br>Gleichzeitiger Nachweis mehrerer Gase an mehreren Orten . . . . .                       | 43        |
| <b>3</b> | <b>Charakterisierung der Diodenlaser</b>  | <b>45</b> |
| 3.1      | Emissionsspektrum . . . . .   | 45        |
| 3.2      | Statisches Abstimmverhalten . . . . .   | 47        |
| 3.3      | Dynamisches Abstimmverhalten . . . . .  | 53        |
| 3.4      | Vergleich der Diodenlaser . . . . .   | 55        |
| <b>4</b> | <b>Sauerstoffnachweis</b>   | <b>59</b> |
| 4.1      | <i>In-situ</i> -Nachweis von O <sub>2</sub> bei der Brandbekämpfung im Realmaßstab . . . . .                            | 59        |
| 4.1.1    | Charakterisierung des Absorptionswegs . . . . .   | 61        |
| 4.1.2    | Wassernebel . . . . .   | 61        |
| 4.1.3    | n-Heptan-Feuer ohne Brandbekämpfung . . . . .   | 62        |
| 4.1.4    | n-Heptanfeuer-Löschung mit dem WSCS-System . . . . .  | 63        |
| 4.1.5    | n-Heptanfeuer-Löschung mit dem Hochdruck-Wassernebel-System . . . . .   | 64        |
| 4.1.6    | Methanolfeuer-Löschung mit dem Hochdruck-Wassernebel-System . . . . .   | 65        |
| 4.1.7    | Bewertung des Spektrometers . . . . .   | 66        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.2      | <i>In-situ</i> -Nachweis von Sauerstoff in Verbrennungsanlagen . . . . .    | 67         |
| 4.3      | Empfindlicher, extraktiver Sauerstoffnachweis . . . . .                     | 69         |
| <b>5</b> | <b>Alkaliatomnachweis aus der thermischen Dissoziation von Verbindungen</b> | <b>73</b>  |
| 5.1      | Alkaliatom-Absorptionslinien . . . . .                                      | 74         |
| 5.2      | Gleichzeitige Auswertung mehrerer Absorptionslinien . . . . .               | 79         |
| 5.3      | Kaliumatomhintergrund . . . . .   | 80         |
| 5.4      | Einfluß der Anlagenparameter . . . . .                                      | 86         |
| 5.4.1    | Temperatur . . . . .  | 87         |
| 5.4.2    | Sauerstoffgehalt . . . . .  | 91         |
| 5.4.3    | Alkalisalzkonzentration und -art . . . . .                                  | 92         |
| 5.5      | Verweilzeitbestimmung . . . . .   | 96         |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>  | <b>103</b> |
|          | <b>Anhang</b>   | <b>107</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>111</b> |
|          | <b>Danksagung</b>   | <b>121</b> |



# 1. Einleitung

Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelten der Chemiker R. W. Bunsen und der Physiker G. R. Kirchhoff die Spektralanalyse als wissenschaftliche Methode, mit deren Hilfe sie neue, seltene Elemente entdeckten (Cs: 1860, Rb: 1861) und durch die Aussagen über die chemische Zusammensetzung entfernter Objekte (z.B. Sterne) möglich wurden.

Bunsen benutzte einen von ihm entwickelten Gasbrenner (Bunsenbrenner), der sich durch eine heiße Flamme geringer Leuchtkraft auszeichnet, und einen von Kirchhoff entwickelten Spektralapparat, um die Anreicherung der von K chemisch schwer trennbaren Alkalimetalle Rb und Cs zu optimieren. Durch fraktionierte Kristallisation gelang ihm die Isolierung reiner Rb- und Cs-Salze und die Bestimmung der Atommasse. Bunsen und Kirchhoff führten das Erscheinen der Linienspektren auf Atome zurück, die in der Flamme aus den Verbindungen freigesetzt und zum Leuchten angeregt werden. [Kirchhoff und Bunsen 1895] [Bunsen 1874]

Kirchhoff beobachtete, daß Licht, das durch eine kalte mit Natriumsalz dotierte Flamme fällt, dieselbe dunkle Fraunhofersche Linie D wie die im Sonnenspektrum aufweist, während Natriumsalz in einer heißen Flamme an derselben Stelle Licht in Form zweier heller Linien aussendet. Kirchhoff konnte als erster prinzipiell die 1814 von Fraunhofer im Sonnenspektrum entdeckten Linien deuten und zuordnen. Anhand der durch Experimente am Bunsenbrenner erhaltenen Emissionsspektren identifizierte er allein 500 Fe-Linien im Absorptionsspektrum der Sonne. Er folgerte aus der Stärke der Linien halbquantitativ auf die Häufigkeit bestimmter Elemente in der Gashölle der Sonne, z.B. auf die Anwesenheit von Na, K, Ba, Fe und die Abwesenheit oder geringe Menge an Li (Tab. 7.2). [Kirchhoff 1898]

## 1.1 Berührungsfreier *In-situ*-Nachweis mittels direkter TDLAS

Der berührungsfreie, optische Nachweis von gasförmigen Stoffen vermeidet viele Probleme, die extraktive Methoden haben. Eine Probenahme bietet zwar den Vorteil, eine Analyse unter gut kontrollierbaren Rahmenbedingungen durchzuführen, jedoch ist sie dadurch fehleranfällig, daß die Zusammensetzung der Probe während der Extraktion z.B. durch Entmischung verfälscht werden kann und zeitlich verzögert ist. Einige Substanzen entziehen sich völlig einer Probenahme, da sie schwerflüchtig, kurzlebig bzw. zu reaktiv sind.

Die Emissionsspektroskopie hat den Vorteil, kleine Signale auf einem zu unterdrückenden Hintergrund empfindlich zu messen. Durch Aufsummierung der Signale und Mehrfachanregung können auf diese Weise sogar Einzelmoleküle/-atome nachgewiesen werden. Um die der Emission zugrundeliegende Teilchenzahldichte zu quantifizieren, werden die Teilchen am besten kontrolliert angeregt (z.B. mit einem Laser bei der Laser-Induzierten Fluoreszenz (LIF)). Nachteilig ist die räumlich ungerichtete Emission, die Zunahme strahlungsfreier Übergänge mit steigendem Druck und der Einfluß der Absorption.

Wenn keine Punktmessung erwünscht ist, sondern eine Mittelung der Konzentrationen

entlang eines Meßpfades, um die Konzentration in einem schwer zugänglichen Probevolumen zu bestimmen, bietet sich die Anwendung der Absorptionsspektroskopie an. Hierbei wird der absorbierte Anteil des Lichts quantitativ erfaßt. Die direkte Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) erlaubt es, viele mögliche Störungen während der Messung (Hintergrundstrahlung, breitbandige Absorptionsschwankungen) zu korrigieren, indem die besonderen Eigenschaften der Lichtquelle genutzt werden. Prinzipiell bietet sie eine Möglichkeit zu einer quantitativen, kalibrationsfreien Bestimmung der Konzentration eines Absorbers.

Ziel dieser Arbeit war der empfindliche *In-situ*-Nachweis mit TDLAS von hochreaktiven Alkaliatomen sowie molekularem Sauerstoff unter den Bedingungen von industriellen Verbrennungsprozessen (hoher Staubgehalt, Druck und Temperatur) sowie unter den optisch anspruchsvollen Bedingungen einer Feuerlöschung. In beiden Fällen ist es nicht möglich, die gesuchte Konzentration durch eine Probenahme zu ermitteln.

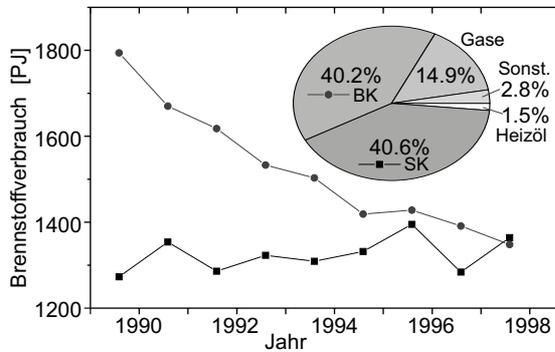
## 1.2 Alkaliverbindungen in Verbrennungsanlagen

Alkaliverbindungen stören bei der Verbrennung fester fossiler (Kohle) und regenerativer Energieträger (Holz, Torf, Stroh, Müll) durch Begünstigung von rauchgasseitiger Hochtemperaturkorrosion, die große Schäden und damit hohe Kosten zur Folge hat. Bedingt durch ihre natürliche Häufigkeit im Brennstoff finden sich vor allem Na und an zweiter Stelle K als Alkalimetalle, deren Sulfate sich aus den Abgasen an den passivierten Metalloberflächen ablagern und niedrigschmelzende Eutektika bilden können. Dadurch werden diese dem Angriff aggressiver Stoffe ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ) zugänglich gemacht und es kommt zum Aufbau klebriger Ablagerungen. Kaliumatome liegen nur zu einem äußerst geringen Anteil vor (je nach Temperatur typischerweise etwa 0 bis 1000 ppm der Verbindungen), sind aber durch ihr starkes Absorptionsvermögen empfindlich nachweisbar und können möglicherweise unter bestimmten Voraussetzungen bei bekannten Anlagenzuständen als Leit- oder Ersatzgröße für die K-Verbindungen und damit auch hinter Filteranlagen für einen Schwellwertsensor für Alkalimetallverbindungen herangezogen werden. Weiterhin können sie als Spurenstoff den heißen Abgasen zugesetzt werden, um Verweilzeitverteilungen zu messen.

### Bedeutung der Kohle als Energiequelle

Kohle bleibt die einzige heimische Energiequelle von Bedeutung. Während die Förderung deutscher Steinkohle aufgrund ungünstiger geologischer Bedingungen international nicht wettbewerbsfähig ist, kann deutsche Braunkohle kostengünstig abgebaut werden. In Deutschland ist Mineralöl mit fast 40 % der wichtigste Primärenergieträger. Bei der Bruttostromerzeugung nach Energieträgern haben Braun- und Steinkohle zusammen etwa einen Anteil von 50.5 % und Kernenergie 30.7 %. Wie in Abb. 1.1 gezeigt, dominiert Kohle als Brennstoff für die Stromerzeugung in konventionellen Wärmekraftwerken mit über 80 %. Dabei ist der Anteil der Braunkohle durch Umstrukturierung in den neuen

Bundesländern gesunken, während der Anteil der Steinkohle etwa gleichbleibend und der von Gasen leicht gestiegen ist. Der Brennstoffverbrauch für die Stromerzeugung ist 1998 im Vergleich zu 1990 um 9 % zurückgegangen. [BMWi 2000]



**Abb. 1.1:** Brennstoffverbrauch für die Stromerzeugung in konventionellen Wärmekraftwerken. Der Braunkohleverbrauch (BK, Kreise) ist aufgrund Restrukturierungsmaßnahmen im Gegensatz zur Steinkohle (SK, Vierecke) rückläufig. Kohle als Energieträger dominiert jedoch immer noch bei weitem als Rohstoff für die Stromerzeugung durch Verbrennungsanlagen (Kreisgraphik oben rechts). Quelle: [BMWi 2000].

## Wirkungsgrad

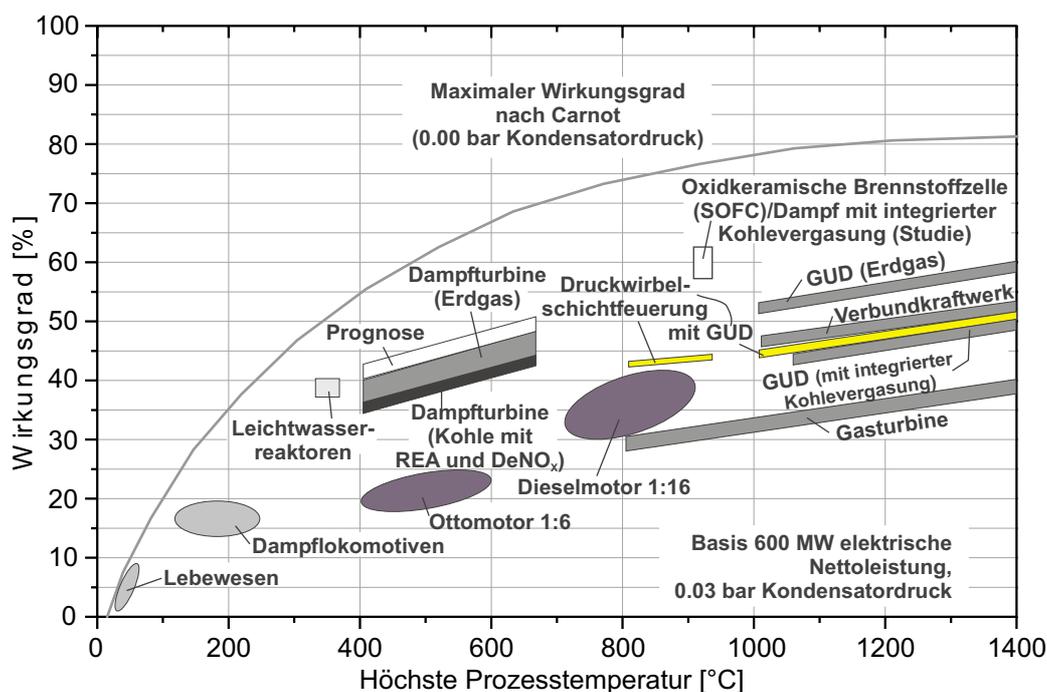
Der schnellste Weg, die Energieressourcen zu schonen, ist den Einsatz/Verbrauch durch Einsparungen an Energie zu senken. Ergänzend dazu ist anzustreben, den Energieinhalt des Brennstoffes mit hoher Effizienz zu nutzen. Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad kann nach Carnot errechnet werden. Eine effizientere Nutzung der Energie des Brennstoffes ist darüberhinaus nur möglich, wenn die Anlage in Kraft-Wärme-Kopplung betrieben wird, d.h. überschüssige Abwärme als Fernwärme in Städten zur Brennstoffeinsparung eingesetzt wird. Auf diese Weise ist bereits heute ein Brennstoffausnutzungsgrad von knapp über 80 % möglich. Wie in Abb. 1.2 gezeigt, steigt die zur Arbeit einsetzbare Energie schnell mit der Temperatur an. Daher ist es sinnvoll, bei der Verbrennung möglichst hohe Temperaturen zu erzeugen. Allerdings stellt eine heiße Verbrennung besondere Anforderungen an die Materialien und führt möglicherweise zu erhöhter Schadstofffreisetzung, die eine kostspielige Rauchgasreinigung erforderlich macht.

Besonders hohe Netto-Wirkungsgrade werden beim Gas- und Dampf-Prozeß (GuD) erreicht, bei dem beide Energieträger, das heiße Rauchgas und der später durch Wärmeaustausch gewonnene Dampf, zum Antrieb von Turbinen eingesetzt werden. Dabei wird ein besonders großes Temperatur- und Druckgefälle durchlaufen und, bei Einsatz von Erdgas, werden Wirkungsgrade von 55-60 % erreicht. Vorteilhaft ist, daß durch den hohen Anlagendruck die Dimensionen solcher Kraftwerke relativ klein sind und durch die Turbinentechnik eine schnelle, dem Verbrauch angepaßte Lastenänderung möglich ist.

Für den Einsatz von Kohle in einem GuD-Prozeß gibt es derzeit noch einige ungelöste technische Hürden, so daß wohl erst 2005 mit einer Realisierung dieser Technik gerechnet werden kann. 1995 standen einer öffentlichen Forschungsförderung (BMBF) der fossilbefeuerten Kraftwerkstechnik von €16 Millionen Aufwendungen der Industrie von €51 Millionen gegenüber [BMWi 1999]. Entwicklungsarbeiten beschäftigen sich vor allem noch damit, wie der Gehalt an Staub und korrosiven Stoffen, z.B. der Alkaliverbindungen, unter den vom Hersteller geforderten Grenzwerten gehalten werden kann, um die stark beanspruchten und teuren Anlagenteile, vor allem die Gasturbinen, zu schonen und lange wartungs-

und störungsfrei betreiben zu können. Für den Gesamtalkaligehalt liegt der Grenzwert je nach Hersteller bei 0.024 bis 0.6 ppm(wt.) [Reichelt 2001]. Diese Werte liegen erheblich unter denen, die üblicherweise in einem Rauchgas der Kohleverbrennung anzutreffen sind. Um sie einzuhalten, muß entweder die Kohle vorher vergast werden, was erhebliche Energieeinbußen mit sich bringt, oder es müssen wirksame Heißgasfilter zur Reduzierung der Schadstoffe im Rauchgas vor die Gasturbine geschaltet werden, was bisher technisch noch problematisch ist. Da die Alkalikonzentration auch durch eine Reduzierung der Alkalifreisetzung und eine Einbindung in die Asche oder Gettermaterialien deutlich vermindert werden kann, ist die Optimierung der Verbrennungsführung und der Einsatz von Getterverfahren ein wesentliches Forschungsgebiet.

Um die Einhaltung zu überwachen und gegebenenfalls Primärmaßnahmen (z.B. Steuerung der Verbrennung) oder Sekundärmaßnahmen (z.B. Erneuerung der Filter) ergreifen zu können, sind zuverlässige Meßsensoren nötig, die wesentliche Betriebsparameter bestimmen, unter anderem auch den Kaliumverbindungsgehalt. Für Alkalikonzentrationsmessungen gibt es derzeit jedoch noch keine kommerziell erhältlichen On-line-Sensoren.



**Abb. 1.2:** Nettowirkungsgrade unterschiedlicher Technologien ergänzt nach VGB [BMW 1999].

### Alkali-Meßmethoden

Für die übliche Alkali-Meßmethode entnimmt man während 15 bis 60 min mit einer Sonde Rauchgas, löst die Alkalien mit Waschflaschen in Wasser und analysiert die Lösungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) später im Labor. Das Ergebnis ist ein zeitintegrierter Wert aller gasförmigen und festen Bestandteile des Rauchgases, die Alkali enthalten, abzüglich der Menge, die sich an der geheizten Probesonde niedergeschlagen

hat und nicht in Lösung zu bringen ist.

Eine Weiterentwicklung zu einem On-line-Verfahren dieser Meßmethode ist, das Abgas direkt in einem externen Brenner mittels AAS zu untersuchen (Ames Emission Alkali Monitor, Fiber Optic Alkali Monitor (FOAM)). Mit FOAM werden Konzentrationen zwischen 800 ppt und 24 ppm erfaßt. Im oberen Bereich weicht das Signal von der Linearität ab [Reichelt 2001].

Schnellere On-line-Techniken wurden entwickelt und teilweise erfolgreich an industriellen Anlagen erprobt [Romey 1998], [Reichelt 2001]. Darunter ist die Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie (ELIF) hervorzuheben, die von Oldenborg, 1986, für die Diagnostik von Alkaliverbindungen in Rauchgasen vorgeschlagen wurde und zu einer quantitativen Meßmethode weiterentwickelt wurde [Hartinger 1994]. Die aktuelle Nachweisgrenze liegt bei 0.1 ppb für Na bei einer zeitlichen Auflösung von 8 s/Meßpunkt [Gottwald 1999], [Gottwald 2001]. Mit ELIF werden gasförmige Alkaliverbindungen mit sehr kurzweiliger UV-Laserstrahlung (193 nm) gespalten und die Fluoreszenz der angeregten freien Alkaliatome quantifiziert. Schwierigkeiten liegen vor allem in einer zu geringen Eindringtiefe in das stark UV-undurchlässige Rauchgas, in strahlungsfreien Übergängen vor allem bei hohem Druck, die Notwendigkeit substanzspezifisch zu kalibrieren (sowohl für die Anregung als auch die Stoßlöschung) und im experimentellen Aufwand. Große Vorteile bestehen darin, daß es sich um eine echte On-line- und *In-situ*-Meßmethode handelt, die spezifisch nur gasförmiges Alkali detektiert. Im Labor wurde gezeigt, daß es mit ELIF auch möglich ist, NaCl und NaOH zu unterscheiden [Reichelt 2001]. Derzeit ist ELIF die am weitesten fortentwickelte und eine vielfach erprobte Meßmethode.

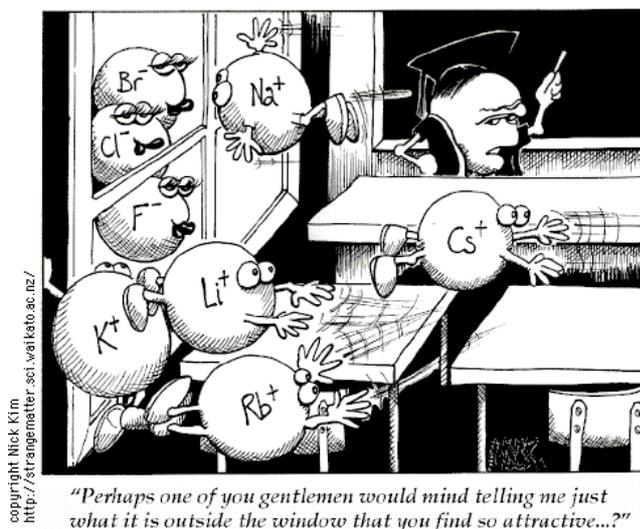
Die Plasma-angeregte Alkali-Resonanz-Linien-Spektroskopie (Plasma Excited Alkali Resonance Line Spectroscopy (PEARLS)) benutzt ein Plasma zur Freisetzung und Anregung der Alkaliatome, die emissions- und absorptionsspektroskopisch quantifiziert werden (Detektionsgrenze 1 ppb). Diese Meßmethode kann nicht zwischen gasförmigem und festem Alkali (Aerosole) unterscheiden und wird daher am besten extraktiv eingesetzt.

Letzteres trifft auch auf den Oberflächen-Ionisations- (Surface Ionisation, SI) Alkali-Detektor zu, der auf der annähernd vollständigen Ionisation von Alkali auf einer heißen Platinoberfläche beruht, allerdings ohne die Möglichkeit, zwischen den Alkalimetallen zu unterscheiden. Die Detektionsgrenze ist dabei 1 ppb(wt.). [Romey 1998], [Reichelt 2001]

### TDLAS-Spektrometer

Ein Schwerpunkt des in dieser Arbeit beschriebenen Meßverfahrens ist der *In-situ*-Nachweis von atomarem Kalium im Rauchgas von Verbrennungsanlagen unter industriellen Bedingungen bei hohem Druck und hoher Temperatur, speziell bei der Druckkohlenstaubverbrennung. Hierbei wird der Gehalt an thermisch dissoziiertem, atomarem Kalium absorptionsspektrometrisch mit abstimmbaren NIR-Diodenlasern (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) anhand der Kaliumabsorptionslinien,  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ , D<sub>1</sub>-Linie bei 769.90 nm und  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ , D<sub>2</sub>, bei 767.49 nm bestimmt. Die Alkaliatomkonzentration in den Rauchgasen von Verbrennungsanlagen ist, wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Meßkampagnen an verschiedenen Verbrennungsanlagen zeigen, höher als

erwartet (vgl. [Hartinger 1994]) und kann bereits bei 1200 K bei ausreichender Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Der Nachweis mit abstimmbaren Diodenlasern ist empfindlicher als der mit Hohlkathodenlampen [Niemax 1993]. Die Rotationsschwingungsspektren der Alkaliverbindungen selber sind derzeit nicht mittels Diodenlaserspektroskopie zugänglich. Atomares Kalium liegt im Vergleich zu seinen Verbindungen nur in äußerst geringen Mengen im Rauchgas vor, steht aber mit ihnen im chemischen und thermischen Gleichgewicht. Es scheint daher möglich, daß die Kaliumatomdichte als eine Leitgröße für den Kaliumgesamtgehalt dienen könnte. Die Berücksichtigung der thermischen und chemischen Gleichgewichte ist jedoch komplex und eine Kaliumkonzentrationsbestimmung anhand des gemessenen Kaliumsignals und bestimmter Anlagenparameter wie z.B. Temperatur, Druck und  $O_2$ -Gehalt kann derzeit nur halbquantitativ durchgeführt werden. Erschwerend hierbei ist der Mangel an Meßgrößen mit einer vergleichbaren Genauigkeit und Zeitauflösung und insbesondere fehlt eine Meßmethode zum Vergleich der tatsächlich vorhandenen Alkalikonzentrationen.



**Abb. 1.3:** Die hochreaktiven Alkalimetallatome liegen normalerweise in gebundener Form, oft als Chloride oder ionisch gebunden an Zellbausteine im Brennstoff vor. Während der Verbrennung spielen radikalische Prozesse eine große Rolle, im Rauchgas stellt sich näherungsweise ein thermisches Gleichgewicht ein. Bei hohen Temperaturen liegt ein kleiner Teil der Verbindungen dissoziiert vor und kann optisch nachgewiesen werden. Quelle: Strangematter.

## Verweilzeitmessungen

Einer der wichtigsten Parameter beim Entwurf kontinuierlich arbeitender chemischer Reaktoren ist die Verweilzeit. In Verbindung mit der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt sie den Grad des Umsatzes bzw. bei vorgegebenem Umsatz die Größe der Anlage. In Deutschland wird in der 17. BImSchV für Verbrennungsanlagen von 1990 vorgeschrieben, daß neben der Abgastemperatur und dem Restsauerstoffgehalt auch die Mindestverweilzeit der Rauchgase nachzuweisen ist. Für die Abgastemperatur sind 800 °C (bei Verbrennung halogenierter Stoffe 1200 °C) vorgeschrieben, für den Restsauerstoffgehalt 6 vol.% und für die mittlere Verweilzeit mindestens 2 s in der Nachbrennkammer. Ähnliche Vorgaben bestehen auch in den USA (US Rule 1989/91) und in Canada (CCME Guidelines 1992) [Seeliger 2001]. In Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) wurde ein neues Verfahren zur Erfassung von Laufzeiten von Alkalisalz-Tracer als Grundlage für

die Analyse des Verweilzeitverhaltens in der Hochtemperaturzone von Verbrennungsanlagen bzw. Hochtemperaturprozessen entwickelt.

### 1.3 Nachweis von molekularem Sauerstoff

#### 1.3.1 Extraktiver Nachweis von molekularem Sauerstoff

Um eine zeitlich mit den *In-situ*-Alkali-Meßwerten abgestimmte Sauerstoffkonzentration zur Analyse der chemischen Gleichgewichte verfügbar zu haben, wurden die von den Betreibern zur Verfügung gestellten Meßdaten interpoliert, die Ausgabe der extraktiven Meßgeräte (Meßstelle am Kamin) parallel ausgelesen, oder es wurde parallel eine extraktive Sauerstoffmessung mit Diodenlasern aufgebaut. Dazu wurde eine Sonde von den Betreibern zur Verfügung gestellt, mit deren Hilfe Rauchgas entnommen, gereinigt und getrocknet wurde. In einem Zweistrahlaufbau wurde das Probegas durch die Meßzelle geleitet und das Detektorsignal mit einer Referenzzelle (Umgebungsluft) subtraktiv abgeglichen. Durch Zweipunkt-Eichung (N<sub>2</sub>, Luft) wurde die Sauerstoffkonzentration ermittelt. Sauerstoff ist extraktiv leicht bestimmbar, allerdings ist durch die Probenahme, Mischungseffekte und langen Leitungen keine mit *In-situ*-Meßwerten vergleichbare Zeitauflösung zu erzielen.

#### 1.3.2 *In-situ*-Nachweis von molekularem Sauerstoff in Verbrennungsanlagen

Eine *In-situ*-Messung ist vorzuziehen, aber aufgrund der schwachen Absorptionsstärke von O<sub>2</sub> nur bei genügend langem Absorptionsweg zu realisieren. Ein solcher Nachweis, der zu zeitlich vergleichbaren Meßsignalen entlang desselben Meßpfades führt, war deshalb nicht immer möglich. In der Nachbrennkammer einer Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle (THERESA, Kap 2.5.6) war es aufgrund einer langen Meßstrecke von 1.90 m möglich, entlang derselben optischen Meßstrecke, sowohl Alkaliatome als auch die O<sub>2</sub>-Konzentration mit gleicher Zeitauflösung *in situ* zu bestimmen.

#### 1.3.3 *In-situ*-Nachweis von Sauerstoff bei der Brandbekämpfung

Der O<sub>2</sub>-Gehalt spielt auch bei der Löschung von Bränden neben der Menge an Brennstoff und der Temperatur eine entscheidende Rolle. Ein Feuer kann dann gut gelöscht werden, wenn ihm entweder der Brennstoff, die Wärme oder eben der Sauerstoff entzogen wird. Auch Alkaliatome beteiligen sich an den Reaktionsgleichgewichten in Flammen und bewirken nicht nur eine Abkühlung sowie eine Verdünnung der Flamme, sondern greifen direkt in den Verbrennungsmechanismus ein und können ein Feuer von innen heraus zum Verlöschen bringen [Slack 1989], [Williams 1999]. Sie werden deshalb z.B. in Pulverfeuerlöschern, die NaHCO<sub>3</sub> enthalten, eingesetzt. In Arbeiten am Naval Research Laboratory (NRL) wurde gezeigt, daß KHCO<sub>3</sub> bis zu drei Mal stärker die Verbrennung hemmen kann als das entsprechende Na-Salz. Das flammenhemmende Vermögen ist mit dem von Halonen [Fleming 1998] vergleichbar. Deshalb sind Kaliumverbindungen potentielle Alternativen für den Ersatz des hocheffizienten Halon 1301 (CF<sub>3</sub>Br). Halon 1301 hat jedoch eine

mehr als zehn Mal höhere ozonabbauende Wirkung (Ozone Depletion Potential, ODP) als die Referenzsubstanz R 11 ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ , CFC-13) und eine durchschnittliche atmosphärische Verweilzeit von 65 Jahren. Gleichzeitig wirkt es im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  ca. 6000 Mal stärker als Treibhausgas (Global Warming Potential, GWP). Ähnlich verhält es sich mit den anderen FCKWs und Halonen (ODP 0.01 bis 1, GWP 90 bis 12000), weswegen die Industrienationen seit 1996 die Produktion dieser Stoffe für den Eigenbedarf eingestellt haben. Weiterhin werden jedoch noch teilhalogenierte HFCKWs als Ersatzstoffe produziert, die ebenfalls, wenn auch weniger stark, die Ozonschicht schädigen und das Klima erwärmen (Quelle: EPA).

Eines der ältesten und zugleich ein effizientes und bequemes Feuerlöschmittel ist Wasser. Es hat eine außergewöhnlich hohe Verdampfungsenthalpie, ist ungiftig, überall verfügbar und sicher in der Handhabung. 80 % aller Löschsysteme beruhen bereits auf dem Einsatz von Sprinkleranlagen, aber auch in Gefahrenbereichen, wie Lagerräumen für brennbare Flüssigkeiten (Flammable Liquid Store Room, FLSR), kann Wasser andere Löschmittel ersetzen bzw. deren Menge stark reduzieren. Über den Löscherfolg entscheidet, wie und in welcher Form es eingesetzt wird. Untersuchungen der US-Navy [Zegers 2000] haben gezeigt, daß es in Form von Tropfen, die kleiner als  $100\ \mu\text{m}$  sind, besonders effektiv ist. Das Hauptproblem beim Einsatz so feiner Tröpfchen ist es, Wassernebel in genügend großen Mengen zu erzeugen und zum Brandherd zu befördern.

Am Naval Research Laboratory (NRL) werden Untersuchungen an zwei mit umfassender Meßausrüstung versehenen Testräumen durchgeführt, von denen der eine (FLSR 1)  $28\ \text{m}^2$  und der andere  $298\ \text{m}^2$  Volumen aufweist [Hoover 2001], [Sheinson 1995]. Dort wird untersucht, wie die verschiedenen Löschsysteme in Hinblick auf Kosten, Raum, Gewicht, Effizienz und Zuverlässigkeit abschneiden. Einer der wichtigsten Parameter ist die tatsächliche Konzentration von Sauerstoff, denn schon ein 2 vol.% höherer Anteil an  $\text{O}_2$  in der Luftzufuhr (19 vol.% auf 21 vol.%) macht einen um 40 % höheren Einsatz an Löschmitteln notwendig [Sheinson 1989]. Eine Verringerung des  $\text{O}_2$ -Gehalts um mehr als 2 vol.% durch Verdrängung durch gasförmiges Wasser ist bei Einsatz von Wasser als Löschmittel zu erwarten.

Der Nachweis von Sauerstoff in Gegenwart von sowohl flüssigem als auch gasförmigem Wasser ist keineswegs trivial. Extraktive, paramagnetische oder *In-situ*-Zirkondioxid-Sensoren und auch gaschromatographische Analysen haben vor allem Schwierigkeiten bei der Bestimmung des tatsächlich vorliegenden  $\text{O}_2$ -Gehalts, da sie bei der Messung das Verhältnis der flüssigen und gasförmigen Phase verändern und dadurch falsche Ergebnisse liefern.

Es wurde daher ein *In-situ*- $\text{O}_2$ -Spektrometer entwickelt, das für die Bewertung von Systemen zur Brandbekämpfung im Realmaßstab einsetzbar ist. Die direkte Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) wurde unter solchen Rahmenbedingungen erstmals erfolgreich eingesetzt und könnte auch zum Nachweis anderer für die Feuer-Forschung relevanter Gase einschließlich  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HBr}$  modifiziert werden [Allen 1998].

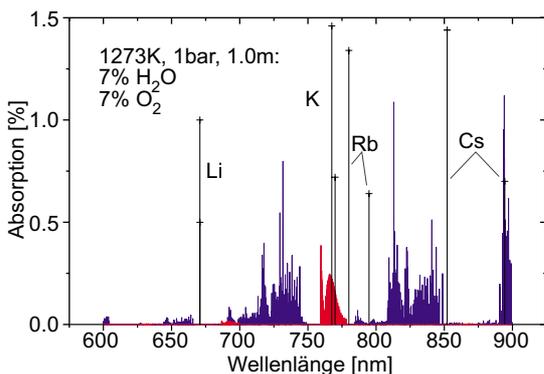
## 2. Spektren, Meßprinzip, Spektrometer, Umfeld

Die Linienspektren der Alkaliatome und von molekularem Sauerstoff sowie die Verbreitungsmechanismen und die zugehörigen Verteilungsfunktionen sind die spektroskopischen Grundlagen für das Meßprinzip der direkten Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS). Darauf werden die Auswertungsmethoden und die Diodenlasertypen beschrieben, die eine zentrale Bedeutung für die Eigenschaften des TDLAS-Spektrometers haben. Die Anlagen, an denen das Meßgerät eingesetzt wurde, und die unterschiedlichen Aufbauten, die auf die Bedürfnisse des Gas-Nachweises und die durch die Anlagen gegebenen Voraussetzungen zugeschnitten wurden, werden schließlich systematisch vorgestellt.

### 2.1 Spektren

Isolierte Teilchen wie Moleküle und Atome im gasförmigen Zustand besitzen diskrete Energieniveaus. Nach der Quantenmechanik ist eine Zustandsänderung (Übergang) möglich, wenn ein bestimmter Energiebetrag, der der Energiedifferenz ( $\Delta E = h\nu$ ) zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen entspricht, durch ein Photon übermittelt wird und die spektroskopischen Auswahlregeln eingehalten werden, die die erlaubten Quantenzahländerungen auflisten. Die Zustandsenergie liegt in Form elektronischer Anregung, Molekül-Schwingungen oder -Rotationen vor.

Daß nur Licht bestimmter Wellenlänge absorbiert und emittiert wird, erklärt die charakteristischen Spektrallinien der Atome und die Bandenspektren der Moleküle (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Spektralbereich mit den Absorptionslinien von Wasser und Sauerstoff berechnet mit HITRAN [Rothman 1992] bei 1 atm, 1273 K, bei einer Konzentration von jeweils 7 vol.% und bei 1 m Absorptionsstrecke. Die Position und relative Stärke der Alkaliatom-Linien ist eingezeichnet.

Für spektroskopische Anwendungen werden Spektrallinien ausgewählt, die sich nicht überschneiden. Störungen der Messung von O<sub>2</sub> und Alkaliatomen durch andere Gase, die im Rauchgas vorkommen, sind hauptsächlich von gasförmigem Wasser zu erwarten, da es in hohen Konzentrationen (ca. 10 %) vorliegt und hohe Linienstärken hat. CO<sub>2</sub> absorbiert in diesem Bereich nicht. Das für 1 m Absorptionsstrecke bei 1 atm, 1273 K und jeweils 7 vol.% O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O berechnete Spektrum für Wasser und O<sub>2</sub> in Abb. 2.1 zeigt, daß die stärkste O<sub>2</sub>-Bande in einem spektralen Bereich (759 bis 772 nm) liegt, der durch Wasser

nicht gestört wird. Ein höher aufgelöstes Spektrum ist in Abb. 4.1 zu finden. Li, Rb und Cs(D<sub>2</sub>) liegen in Spektralbereichen in denen geringe oder keine Störungen mit den beiden anderen Gasen auftreten. Bei höherer Auflösung wird deutlich, daß die K(D<sub>2</sub>)-Linie bei Atmosphärendruck mit einer schwachen O<sub>2</sub>-Linie (0.23 vol.% Absorption) überlappt. Die K(D<sub>1</sub>)-Linie hingegen liegt zwischen zwei O<sub>2</sub>-Linien. Die Cs(D<sub>1</sub>)-Linie liegt innerhalb einer H<sub>2</sub>O-Bande. Die benachbarten Wasserlinien zeigen eine Absorption zwischen 0.6 bis 3% unter den genannten Bedingungen.

### 2.1.1 Elektronische Übergänge von Alkaliatomen

#### Linienposition

Die Position der Spektrallinien läßt sich bei Wasserstoff in fünf Serien einteilen, deren mathematischer Zusammenhang nach Rydberg beschrieben wird:

$$\tilde{\nu} = R_H \cdot (n_i^{-2} - n_k^{-2}) = T_i - T_k \quad (2.1)$$

Dabei sind i und k ganze Zahlen (i=1, 2, 3...; k=(i+1), (i+2), (i+3)...) und  $R_H = 109678 \text{ cm}^{-1}$ , die Rydbergkonstante. Bohr konnte mit einem einfachen Atommodell die Lage der Energieniveaus (Orbitale) des Wasserstoffatoms relativ zur Ionisierungsenergie berechnen und die empirisch aufgestellte Gl. 2.1 theoretisch deuten:

$$R_H = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \quad (2.2)$$

Vereinfacht wird z.B.  $-R/n_k^2$  zu einem Term  $T_k$  zusammengefaßt. Die zuerst entdeckte Balmer-Serie wird durch  $n_i = 2$  beschrieben.

Aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung,  $\hat{H}\psi = E\psi$ , kann ebenfalls die Energie der Orbitale des Wasserstoffs errechnet werden. Die Anwendung des Hamilton Operators,  $\hat{H}$ , auf die Wellenfunktion,  $\psi$ , liefert den Eigenwert, E, der gleichzeitig die Energie des Orbitals darstellt.  $\psi$  wird auch selber das Orbital genannt und ist eine komplexe Funktion, deren quadrierte Amplitude nach Born als Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons gedeutet werden kann. Die Lösungen der Schrödingergleichung haben drei Bestimmungsgrößen, n, l und ml, die identisch mit den postulierten Quantenzahlen sind und folgende Werte annehmen können:

Hauptquantenzahl,  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Nebenquantenzahl,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

Magnetische Quantenzahl,  $m_l = -l, (-l+1), \dots, +l$

Die Hauptquantenzahl bestimmt die Energie, die Nebenquantenzahl die Form der Orbitale. Da die Aufspaltung der Linien im magnetischen Feld immer geradzahlig ist, wurde von Uhlenbeck und Goudsmith 1925 nach Analyse der Alkalispektren eine weitere Quantenzahl, die Spinquantenzahl s, gefordert. Elektronen haben als Fermionen  $s = 1/2$ , Photonen als Bosonen  $s = 1$ . Alle Elektronen unterschieden sich nach dem Pauli-Prinzip in mindestens einer Quantenzahl. Ein Orbital besitzt daher maximal zwei Elektronen. Gibt es

mehrere Orbitale gleicher Energie (entartet) werden sie nach der Hund'schen Regel einfach besetzt und haben im Zustand niedrigster Energie parallelen Spin.

Aufgrund der Spektren erhalten die Orbitale als Bezeichnung die Buchstaben s ( $l = 0$ , Sharp oder I. Nebenserie, im folgenden nicht zu verwechseln mit der Spinquantenzahl), p ( $l = 1$ , Principal oder Hauptserie), d ( $l = 2$ , Diffuse oder II. Nebenserie) und f ( $l = 3$ , Fundamental oder Bergmann-Serie). In Atomen mit mehreren Elektronen müssen deren Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Alkaliatome haben nach dem Wasserstoff die einfachsten Atomspektren, da sie ebenfalls nur ein einzelnes Valenzelektron haben. Die möglichen Übergänge dieses Leuchtelektrons bestimmen hauptsächlich die Spektren. Daher gibt es mit Gl. 2.1 vergleichbare empirische Beschreibungen der vier Serien. Für die Hauptserie (Übergang von  $aS$  nach  $nP$ , mit  $a =$  Periode ( $a = 3$  für K) und  $n = 2, 3, 4, \dots$ ) gilt:

$$\tilde{\nu} = R_H \cdot ((1 + k_s)^{-2} - (n + k_p)^{-2}) \quad (2.3)$$

Hier sind  $k_s$  und  $k_p$  atomspezifische Konstanten, die Werte zwischen 0 und 1 annehmen können. Schwere Alkalimetalle zeigen größere Abweichung. Für Wasserstoff sind sie gleich null. Im Gegensatz zum Wasserstoffatom ist das Energieniveau der Orbitale auch von der Nebenquantenzahl abhängig, da die Abschirmung der Ladung des Atomrumpfes nicht ganz kugelsymmetrisch ist.

Da bei der Absorption eines Photons dessen Drehimpuls,  $s$ , nicht verloren gehen darf, folgt daraus zwingend eine Änderung des Bahndrehimpulses des Elektrons (Auswahlregel:  $\Delta l = 1$ ). Der Gesamtbahndrehimpuls wird mit einer Clebsch-Gordan-Reihe ermittelt:  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2$  mit ( $l_1 \geq l_2$ ), daher gilt die Auswahlregel  $\Delta L = 0, \pm 1$ . Als Bezeichnung des Gesamtbahndrehimpuls erhalten Atome die Buchstaben s für 0, p für 1, d für 2, etc. Für mehrere Elektronen werden große Buchstaben gewählt, für Moleküle entsprechend die des griechischen Alphabets.

Der Spin des Elektrons,  $s$ , kann mit dem Bahndrehimpuls,  $l$ , wechselwirken (Spin-Bahn-Kopplung), dadurch sind Orbitale mit gleicher Hauptquantenzahl und gleichem Bahndrehimpuls nicht länger entartet. Für leichte Elemente genügt als Näherung die Russel-Saunders-Kopplung, bei der nur die Kopplung der Gesamtbahndrehimpulse,  $L$ , und der Gesamtspins,  $S$ , zu einem Gesamtdrehimpuls,  $J$ , berücksichtigt wird. Als Auswahlregel gilt  $\Delta J = 0, \pm 1$  für  $J \neq 0$  und  $\Delta J = \pm 1$  für  $J = 0$ . Mit Termsymbolen ( $^{2S+1}L_J$ ) können die wichtigsten Informationen über die elektronischen Zustände wiedergegeben werden. Die Aufspaltung der elektronischen Übergänge der Alkaliatome ausgehend vom Grundzustand zum niedrigsten angeregten Zustand (D-Linien-Dublett ( $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ , D<sub>1</sub>-Linie und  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ , D<sub>2</sub>)) nimmt mit der Periode schnell zu: Bei Li ist sie  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ , bei Na  $17 \text{ cm}^{-1}$  und bei K schon  $58 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 2.1).

Schwere Atome wie Rb und Cs zeigen im Spektrum eine darüberhinausgehende Aufspaltung, die Hyperfeinstruktur (HFS). Pauli erklärte dies mit der Wechselwirkung des Kernspins,  $I$ , mit den Drehmomenten ( $S, L, J$ ) des Elektrons und seiner Bahn. Alle Kerne mit einer ungeraden Zahl Protonen und Neutronen haben, da Nukleonen Fermionen sind, einen Kernspin. Bei schweren Atomen ist die Ladung im Kern nicht gleichverteilt, was durch ein Quadrupolmoment beschrieben werden kann. Die Energie der Orbitale ist:

$$E = E_{S,L,J} + E_M + E_Q \quad (2.4)$$

$$E_{S,L,J} = \frac{hc\lambda_c}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (2.5)$$

$$E_M = \frac{h}{2}AK \quad (2.6)$$

$$E_Q = \frac{3h}{8}B \frac{K(K+1) - 4/3I(I+1)J(J+1)}{I(2I-1)J(2J-1)} \quad (2.7)$$

$$J = L + S \quad (2.8)$$

$$K = F(F+1) + I(I+1) + J(J+1) \quad (2.9)$$

$$F = J + 1 \quad (2.10)$$

Hier ist  $E_{S,L,J}$  die Energie der feinaufgespaltenen Linie,  $E_M$  der Anteil durch die Kopplung mit dem Kernspin und  $E_Q$  der durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment.  $\lambda_c$  ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante,  $h$ , die Planck'sche Konstante und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.  $A$  und  $B$  sind Konstanten der Hyperfeinstrukturaufspaltung und  $S, L, J, I$  sind Quantenzahlen ( $I, J \geq 1, \Delta F = 0, \pm 1$ ).

Mit dieser Formel und Tabellenwerken [Radzig 1985] kann die Position der Spektrallinien berechnet werden. Da die relative Position sehr konstant ist, kann sie dazu benutzt werden, um bei der Anpassung mehrerer aufgespaltener Linien die Zahl der freien Parameter zu reduzieren.

### 2.1.2 Linienstärke

Die Linienstärke, d.h. die Intensität der zu beobachtenden einzelnen Linien, stellt die Anzahl an elektronischen Übergängen zwischen den einzelnen Energieniveaus in einem Zeitintervall dar. Für ihre Größe ist die Energie, die Zahl und die Eigenschaften der Orbitale und bereits vorhandene Besetzungsdichte von Bedeutung.

Die Entartung der Niveaus errechnet sich nach  $2j+1$ . Damit wird die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang gewichtet, z.B. folgt daraus für das Dubletts der Alkalimetalle ein Verhältnis von 4:2. Für die Hyperfeinstruktur gilt  $(2F+1)(2F'+1)$ . Die angeregten Zustände sind weniger stark aufgespalten, daher kann ihr Anteil näherungsweise vernachlässigt werden. Für die Hauptisotope von K und für  $^{87}\text{Rb}$  ist das Verhältnis des Hyperfein-Dubletts 5:3, für  $^{85}\text{Rb}$  7:5 und für Cs 9:7. Für die Bestimmung der Gesamtkonzentration wird die natürliche Isotopenverteilung berücksichtigt.

Die statistische Verteilung der Elektronen auf die Niveaus wird für ein Zweiniveausystem von der Boltzmannverteilung gegeben:

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} \cdot \exp\left(\frac{E_k - E_i}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist bei Alkalimetallen relativ hoch. Sie kann aus der Wellenlänge der Absorptionslinie

berechnet werden ( $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ ), so daß sich auch bei 1273 K fast alle Elektronen im Grundzustand aufhalten: Nur 816 ppt der Atome befinden sich in den beiden ersten angeregten Zuständen.

Durch Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erhält man das Übergangsmoment,  $\vec{R}_{ik}$ , in Form des Integrals des elektrischen Dipolmoments:

$$\vec{R}_{ik} = \int \psi_{i(t)}^* \widehat{\vec{\mu}}_m \psi_{k(t)} dt \quad (2.12)$$

Damit ein Übergang wahrscheinlich ist, muß  $\vec{R}_{ik}$  von 0 verschieden sein, was nur der Fall ist, wenn  $\int \psi_{i(x)}^*$  und  $\int \psi_{k(x)}$  bestimmte Symmetriebedingungen erfüllen, die den genannten Auswahlregeln entsprechen. Ist ein Übergangsmoment nur in erster Näherung null, sind die Übergänge nur „einfach verboten“, also mit geringer Wahrscheinlichkeit möglich.

Das Betragsquadrat des Übergangsmoments,  $|\vec{R}_{ik}|^2$ , ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit und zum Einstein-Absorptionskoeffizienten  $A_{ik}$ . Weitere experimentell nützliche Größen dafür sind:  $f_{ik}$ , die Oszillatorenstärke (Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten auf 1 normiert), und S, der integrierte lineare Absorptionskoeffizient, der dazu direkt proportional ist. Die Verknüpfung der mikroskopisch bzw. makroskopisch definierten Größen wird in Kap. 2.3.1 gezeigt.

Die Übergänge vom Grundzustand zu den ersten elektronisch angeregten Zuständen der Alkalimetalle haben sehr große Oszillatorstärken ( $f=0.25$  bis  $0.73$ ) (s. Tab. 7.3). Dadurch sollte mit TDLAS ein hochempfindlicher Nachweis (Größenordnung:  $10^6$  Atome/cm<sup>3</sup>) möglich sein.

### 2.1.3 Rotations-Schwingungs-Spektrum von O<sub>2</sub>

Viele Grundlagen der Atomspektren können auch auf Moleküle übertragen werden. Moleküle haben durch ihren mehratomigen Aufbau mehr Freiheitsgrade und neben den elektronischen Zuständen weitere Energieniveaus, die von Molekülschwingungen und Rotationen herrühren. Die Schwingungen können am Modell des harmonischen Oszillators erklärt werden, die Rotation eines linearen, zweiatomigen Moleküls kann prinzipiell mit einem starren Rotor verglichen werden. Der relative Abstand der einzelnen Energieniveaus nimmt von der elektronischen über die Schwingungs- zur Rotations-Anregung ab. Eine elektronische Anregung ist meist mit einer Anregung der Schwingung und der Rotation verbunden. Die Temperatur ist wichtig, da im elektronischen Grundzustand die Besetzung der Schwingungs- und Rotations-Niveaus nach der Boltzmannverteilung zu berücksichtigen ist. Da es viele mögliche Rotationsniveaus gibt, erscheinen die Rotationslinien einer Schwingungsanregung in Gruppen (Banden).

Die Linienstärke ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit und zur Differenz der zwei Niveaus zwischen denen der Übergang stattfindet:

$$S_{(T)} = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc} \cdot \nu_{ik} \cdot g_i^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ik}}{kT}\right)\right) |\vec{R}_{ik}|^2 \quad (2.13)$$

Die spektroskopischen Daten (spektrale Lage, Energie des Ausgangsniveaus, die Linienstärke bei der Referenztemperatur 296 K, Näherungspolynome für die Zustandssummen zur Berechnung der temperaturabhängigen Linienstärken und Verbreiterungskoeffizienten) sind in der HITRAN bzw. HITEMP-Datenbank [Rothman 1992] tabelliert. Für eine andere Temperatur kann die Linienstärke wie folgt berechnet werden:

$$S_{(T)} = S_{(296K)} \frac{Z_{(296)}}{Z_{(T)}} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k}(T^{-1} - (296K)^{-1})\right) \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ik}}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ik}}{k(296K)}\right)} \quad (2.14)$$

$$Z_{(T)} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Dabei ist  $Z_{(T)}$ , die Zustandssumme, d.h. ein temperaturabhängiger Normierungsfaktor.

Molekularer Sauerstoff hat kein permanentes elektrisches Dipolmoment. Daher sind reine Schwingungs-Rotationsübergänge nicht möglich.  $O_2$  hat jedoch mehrere Schwingungsbänder eines magnetischen Dipol-Interkombinations-Übergangs, dem „atmosphärischen System“,  $b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ : A ( $0 \leftarrow 0$ ), B ( $1 \leftarrow 0$ ),  $\gamma$  ( $2 \leftarrow 0$ ) und  $\delta$  ( $3 \leftarrow 0$ ). Der stärkste Übergang, das A-Band ( $0 \leftarrow 0$ ), ist im NIR um 762 nm zu finden [Ritter 1997], [Ebert 1997]. Die Rotationsübergangsniveaus des R-Zweigs erstrecken sich bis 760 nm, wo sich ein ungewöhnlicher Bandenkopf findet. Die Position höher angeregter Linien ist hier rückläufig, so daß „heiße“ neben „kalten“ Linien liegen. Die Rotationslinien des P-Zweigs zeigen je nach Temperatur bis etwa 770 nm gut nachweisbare Absorptionsstärken. Die gut aufgelösten Rotationslinien haben typischerweise eine Linienstärke von ca.  $2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1}$ . Der Temperatureinfluß kann durch Auswahl geeigneter Rotationslinien minimiert werden, bei denen sich in dem zu erwartenden Temperaturbereich die Zunahme der Linienstärke und die Signalabnahme durch die abnehmende Dichte gegenseitig kompensieren. Die Bezeichnung erfolgt nach der Änderung der Rotationsquantenzahl, N, (R bedeutet  $\Delta N = +1$ , P heißt  $\Delta N = -1$ ) gefolgt von der Rotationsquantenzahl des angeregten Zustands, dann der Änderung des Gesamtdrehimpulses, J, (ebenfalls als R und P) und zuletzt der Gesamtdrehimpuls des angeregten Zustands. Für die  $O_2$ -Messungen bei der Brandbekämpfung wurden die R9R9-Linie (760.560 nm) bzw. die R7Q8-Linie (760.677 nm) ausgewählt. Die K(D<sub>2</sub>)-Linie fällt z.B. mit der P21Q20 Linie (766.594 nm) zusammen

Im Vergleich zu Alkalimetallen hat eine typische  $O_2$ -Rotations-Schwingungslinie des A-Bands eine um 11 Größenordnungen geringere Linienstärke. Allerdings liegt Sauerstoff üblicherweise auch in sehr viel höheren Konzentrationen vor (Größenordnung in Luft bei Raumtemperatur:  $3 \cdot 10^{21}$  Moleküle/cm<sup>3</sup>). Umgebungsluft hat am Boden im Mittel einen Anteil von 20.95 vol.%  $O_2$ .  $^{16}O_2$  ist das Dimer des Hauptisotops mit einem Anteil von 99.53 vol.% am molekularem Sauerstoff.

## 2.2 Linienprofile

Absorptionslinien sind spektral nicht unendlich scharf, sondern zeigen eine Verbreiterung, die stark von der Umgebung beeinflusst werden kann. Die mathematische Beschreibung der

Linienform ist für die Analyse der spektral hochaufgelösten TDLAS-Messungen bedeutsam und kann abhängig von dem Verbreiterungsmechanismus durch verschiedene Linienprofile wiedergegeben werden.

### 2.2.1 Lorentz-Profil

Nach der Heisenberg'schen Unschärferelation,  $\Delta E \cdot \tau = \hbar$ , hat eine kurze Lebensdauer,  $\tau$ , eines angeregten Zustands eine große Energiebreite,  $\Delta E$ , eines Energieniveaus zur Folge. Daher hat auch die Energie  $h\nu$  eines Photons, das absorbiert oder emittiert wird, eine entsprechende spektrale Unschärfe,  $\Delta\nu$ :

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E_k - \Delta E_i}{h} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{A_{ik}}{2\pi} \quad (2.16)$$

Nach der Zeit  $\tau$  ist die Zahl der Teilchen auf  $1/e$  abgesunken, wobei die Lebensdauer angeregter Zustände wellenlängenabhängig ist:  $\tau \propto \lambda^3$ .  $A_{ik}$  ist der Einsteinkoeffizient. Diese Verbreiterung wird die natürliche Linienverbreiterung genannt und ist experimentell nicht zu vermeiden.

Bei hohen Teilchendichten kommt ein weiterer, ähnlicher Verbreiterungsmechanismus hinzu: Bei der Druckverbreiterung bewirken z. B. unelastische Stöße zwischen den Teilchen eine Aufteilung der Anregungsenergie auf das Stoßpaar. Es findet dabei eine strahlungslose Relaxation des angeregten Zustands statt (löschende Stöße, „Quenching“), dessen Lebensdauer dadurch verkürzt wird. Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern heben oder senken die Energieniveaus. Bei zahlreichen Stößen ist es wahrscheinlich, daß ein Übergang zum Zeitpunkt eines Stoßes stattfindet. Abhängig von der Intensität der Wechselwirkung mit dem Stoßpartner wird die Linienform zum einen verbreitert, zum anderen das Linienzentrum spektral verschoben.

Eine Lorentz-Verteilung (Gl. 2.17) beschreibt das Linienprofil, die durch die natürliche Verbreiterung und durch die Druck-Verbreiterung verursacht wird:

$$g_{L(\nu-\nu_0)} = \frac{\gamma_L}{\pi} ((\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2)^{-1} \quad (2.17)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g_{L(\nu-\nu_0)} d\nu = 1 \quad (2.18)$$

$$\gamma_L = \gamma_{L0} \left( \frac{p}{p_0} \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^s \quad (2.19)$$

$$\gamma_{L0} = \gamma_{Ls} p_s + \sum_1^i \gamma_{Li} p_i \quad (2.20)$$

Während die natürliche Halbwertsbreite durch  $\Delta\nu$  bereits gegeben ist, kann  $\gamma_L$ , die Halbwertsbreite der druckverbreiterten Linie, wie in den beiden letzten Formeln angegeben, am einfachsten empirisch beschrieben werden (Gl. 2.19):  $\gamma_{L0}$  ist die Linienbreite bei Normaldruck,  $p_0$ , und Normaltemperatur,  $T_0 = 296$  K nach HITRAN [Rothman 1992]. Sie

ergibt sich aus der Summe der Produkte zwischen den substanzspezifischen Verbreiterungskoeffizienten,  $\gamma_{Li}$ , und den entsprechenden Partialdrücken,  $p_i$ , der Stoßpartner. Der erste Term in Gl. 2.20 entspricht dabei der Selbstverbreiterung und der zweite (die Summe der anderen Produkte) der Fremdverbreiterung. Der Temperaturexponent,  $s$ , ist näherungsweise 0.5. Die Halbwertsbreite der Formfunktion,  $g_{L(\nu-\nu_0)}$ , ist somit proportional zum Druck, etwa proportional zur Wurzel der Temperatur und abhängig von den Stoßpartnern. Das Integral der Formfunktion über alle Wellenlängen ist auf 1 normiert (Gl. 2.18).

### 2.2.2 Gauß-Profil

Durch die gasförmigen Atome oder Moleküle relativ zur Ausbreitungsrichtung des zur Detektion eingesetzten Lichts, beobachtet man einen Doppler-Effekt, der auf der statistischen Geschwindigkeitsverteilung beruht. Das Linienprofil wird durch eine Gauß-Verteilung beschrieben:

$$g_{G(\nu-\nu_0)} = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\gamma_G \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\ln 2 (\nu - \nu_0)^2}{\gamma_G^2}\right) \quad (2.21)$$

Nach der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit,  $v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ , die z.B. für Kalium bei 1273 K 736.7 m/s beträgt. Die Halbwertsbreite (HWHM),  $\gamma_G$ , hängt von der Masse des Teilchens,  $m$  [kg] oder  $M$  [u], der Temperatur und der Frequenz des Lichts ab:

$$\gamma_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT \cdot \ln 2}{m}} = 3.581 \cdot 10^{-7} [(u/K)^{1/2}] \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.22)$$

Eine der Auswirkungen von Stößen ist die unterschiedliche Verlangsamung bestimmter Geschwindigkeitsklassen. Für den Druckbereich (ca. 300 mbar), in dem der Übergang zwischen der Doppler- und der Druckverbreiterung zu beobachten ist, ist die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung keine angemessene Beschreibung und die Linienbreite wird anfänglich sogar reduziert („Dicke Narrowing“). Diese Linienform kann mit einem Galatry-Profil beschrieben werden.

### 2.2.3 Voigt-Profil

Die Doppler-Verbreiterung steigt mit der Temperatur schnell an und ist schon bei tiefer Temperatur größer als die natürliche Linienbreite, die experimentell durch nichtlineare Spektroskopie bestimmt werden kann. Bei geringem Druck (<10 mbar) kann die Linienform in guter Näherung mit einem Gauß-Profil wiedergegeben werden. Bei hohem Druck kann ein Lorentz-Profil als Näherung benutzt werden. Im Übergangsbereich zum Atmosphärendruck, bei Gasen mit geringer Molmasse und bei hohen Temperaturen müssen die Beiträge mehrerer Verbreiterungsmechanismen berücksichtigt werden. Dies geschieht mit Hilfe des Voigt-Linienprofils, das die Faltung eines Lorentz-Profils mit einem Gauß-Profil

beschreibt:

$$g_{(\nu-\nu_0)} = \int_{-\infty}^{\infty} g_L \cdot g_G d\nu \quad (2.23)$$

$$g_{(\nu-\nu_0)} = \frac{\ln 2}{\sqrt{\pi^3}} \frac{\gamma_L}{\gamma_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_G}\right)^2 + \left(\sqrt{\ln 2} \frac{\nu-\nu_0}{\gamma_G} - t\right)^2} dt \quad (2.24)$$

Eine explizite analytische Darstellung ist nicht möglich und erschwert die Anwendung des Voigt-Profiles in Regressionsrechnungen. Die Voigt-Kurvenanpassung wurde mit dem Datenverarbeitungsprogramm Origin<sup>TM</sup> 5.0 (Microcal<sup>TM</sup>) durchgeführt.

Es gibt noch weitere Verbreiterungsmechanismen, die durch die Messung oder das Gerät verursacht werden.

Für Atome und Moleküle mit hoher Übergangsstärke kann bei Einsatz einer Lichtquelle mit hoher Leistung, z.B. einem Laser, die Besetzung der Niveaus verändert werden. Dadurch wird die Absorption der Linienmitte stärker reduziert als die vergleichsweise schwache Absorption der Linienflanken. Insgesamt wird das gemessene Linienprofil durch die Leistung des Probestrahls verbreitert. Diese Form der Verbreiterung wird Leistungsverbreiterung genannt und ist für die D-Linien der Alkalimetalle von Bedeutung. In abgeschlossenen Gefäßen bei Unterdruck muß diese Verbreiterungsform unbedingt berücksichtigt werden [Wehe 2000]. Sie kann rechnerisch kompensiert oder experimentell vermieden werden, indem die Leistungsdichte des Probestrahls sehr gering gehalten wird. Für die in dieser Arbeit beschriebenen *In-situ*-Messungen brauchte sie aus verschiedenen Gründen nicht berücksichtigt werden: Es wurden Diodenlaser (VCSEL) mit geringer Leistung (< 1 mW) eingesetzt. Der Strahlquerschnitt ist etwa 5 mm<sup>2</sup> groß und wird durch die *In-situ*-Meßstrecke bis auf 1 bis 2 cm<sup>2</sup> vergrößert. Die Relaxationsrate nimmt etwa proportional mit dem Druck zu. Bei Atmosphärendruck ist die Lebenszeit der angeregten Atome stark reduziert (Relaxationsrate > 4 GHz) und wird durch reaktive Stöße zusätzlich verkleinert. Durch die Strömung im Rauchgaskanal wird das Meßvolumen ständig ausgetauscht. Eine Abschätzung der Größenordnung dieser Verbreiterungsform für die Meßbedingungen in den hier untersuchten Verbrennungsanlagen ergibt, daß der Einfluß dieser Verbreiterungsform kleiner als die Genauigkeit der Messungen ist.

## 2.3 Meßprinzip und Auswertung

### 2.3.1 Direkte Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern (TDLAS)

Anhand ihrer schmalbandigen Absorptionslinien im nahen Infrarot lassen sich Gaskonzentrationen mit geringer Querempfindlichkeit sehr genau absorptionsspektroskopisch nachweisen. In dieser Arbeit wurde fast ausschließlich die direkte Absorptionsspektroskopie eingesetzt (direct TDLAS, Tunable Diode Laser Spectroscopy, hier speziell die „Base Band

Spectroscopy“), die besondere Vorteile für den *In-situ*-Einsatz hat: Sie ermöglicht die direkte Bestimmung der spezifischen Absorptionen der schmalbandigen Absorber bei Korrektur der möglichen Störungen. TDLAS erlaubt eine kalibrationsfreie Messung der Absorberdichte. Dazu benötigt wird lediglich die Linienstärke und die Länge des Absorptionswegs. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Qualität der eingesetzten Lichtquelle, für die sich Diodenlaser besonders anbieten, die z.B. in der Telekommunikations- und CD-Technologie eingesetzt werden.

Das Meßprinzip beruht auf dem Lambert Beer'schen Gesetz:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha_\nu \cdot \frac{N}{V} \cdot l \quad (2.25)$$

Die Intensität,  $I$ , von monochromatischem Licht der Ausgangsintensität,  $I_0$ , fällt exponentiell mit dem zurückgelegten Weg ab, wenn sie eine Meßstrecke der Länge,  $l$ , durchläuft, in der sich  $N$  absorbierende Teilchen pro Volumeneinheit,  $V$ , befinden. Der Proportionalitätsfaktor ist der substanzspezifische, wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient,  $\alpha$ , der über alle Wellenlängen integriert die Linienstärke ergibt:

$$S_\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_\nu d\nu \quad (2.26)$$

Während Gl. 2.25 für Messungen bei einer konstanten Wellenlänge unter konstanten Meßbedingungen ( $T, p$ ) benutzt werden kann, wird bei folgender Formulierung Gl. 2.25 bevorzugt, die die zu erwartende, veränderliche Verbreiterung durch die Linienformfunktion,  $g$ , und die Störungen einer *In-situ*-Messung berücksichtigt. Zeitlich schnell veränderliche Lichtverluste des Lasers durch breitbandige Absorption oder Streuung durch z.B. Asche, Ruß oder Tröpfchen lassen sich zu dem zeitabhängigen Korrekturfaktor für die breitbandige Transmission,  $Tr(t)$ , zusammenfassen. Licht, das nicht vom Laser stammt und zusätzlich zum Detektor gelangt, hat in Verbrennungsanlagen seine Ursache hauptsächlich in der thermischen Strahlung (Emission) der glühenden Staubpartikel und Wände, aber auch dem Umgebungslicht. Fremdes Licht wird als  $Em(t)$  zusammengefaßt:

$$\ln\left(\frac{I_0 \cdot Tr(t)}{I - Em(t)}\right) = S_\nu(T) \cdot g_{(\nu-\nu_0)} \cdot \frac{N}{V} \cdot l \quad (2.27)$$

Die Bestimmung der Linienfläche, die sich aus Absorberdichte,  $(N/V)$ , Absorptionspfad,  $l$ , und der Linienstärke,  $S_\nu$ , zusammensetzt, hat im Gegensatz zur Bestimmung der maximalen Absorption den Vorteil, daß sie unabhängig vom Verbreiterungsmechanismus ist. Die Linienstärke kann aus der Oszillatorenstärke,  $f$ , berechnet werden.

$$f_{ki} = \frac{m_e \varepsilon_0 c^3 A_{ki} / 2\pi}{e^2 4\pi^2 \nu^2} \cdot \frac{g_i}{g_k} \quad (2.28)$$

Dabei sind  $\varepsilon_0, c, e$  und  $m_E$  die bekannten Naturkonstanten,  $A_{ik}$  ist der Einsteinkoeffizient und  $g_i$  die Entartung der beteiligten Niveaus. Die dimensionslose Oszillatorenstärke ist

experimentell leicht zugänglich und sagt aus, daß  $N_i \cdot f_{ik}$  klassische Oszillatoren so stark absorbieren wie  $N_i$  Atome. Die Gesamtabsorption eines Atoms mit nur einem Leuchtelektron muß der eines klassischen Oszillators entsprechen ( $\sum f_{ik} = 1$ ).

$$S_\nu = \frac{e^2}{4m_e c \epsilon_0} \cdot f = 2.654 \cdot 10^{-6} m^2/s \cdot f \quad (2.29)$$

Da  $S$  eine Teilcheneigenschaft darstellt, kann bei konstanter Wegstrecke und gleichmäßiger Temperatur die Absorberzahldichte in [Absorber/m<sup>3</sup>] bzw. der Partialdruck des Absorbers aus der gemessenen Linienfläche errechnet werden:

$$\frac{N}{V} = k_{cal} \cdot \frac{S_{mess}}{S_\nu \cdot l} \quad (2.30)$$

Die Dimension  $pxl = 1$  digitale Maßeinheit („sample“) kann als Zeit [s] oder Modulationsstrom [mA] in Zusammenhang mit der entsprechenden Kalibrationskonstante,  $k_{cal}$ , angegeben werden. Während das Meßprinzip und damit die Messung kalibrationsfrei ist, muß das Abstimmverhalten der Laserdiode in einer Messung quantifiziert werden. Da das Emissionsverhalten eines Diodenlasers in seiner Beschaffenheit begründet ist, wird die Ermittlung des Abstimmkoeffizienten nur einmal benötigt.  $S_{mess}$  ist die gemessene normierte Linienfläche mit der Einheit [pxl · m],  $k_{cal}$ , der mit Hilfe eines Etalons bestimmte dynamische Abstimmkoeffizient in [cm<sup>-1</sup>/pxl], und  $l$ , die Länge der Meßstrecke durch das den Absorber enthaltenen Volumens (z.B. Rauchgaskanaldurchmesser) in [m].

Als Lichtquelle werden selektierte Diodenlaser eingesetzt, deren Emissionswellenlänge in spektraler Nähe zu einer Absorptionslinie der zu untersuchenden Spezies liegt. Durch Wahl der Betriebstemperatur der Diode wird die Wellenlänge des Lasers der Absorptionslinie angepaßt. Durch periodische Modulation des Betriebsstroms der Laserdiode im Kilohertzbereich wird die Emissionswellenlänge des Lasers schnell über die Absorptionslinie abgestimmt. Gleichzeitig ändert sich dabei die Lichtleistung des Lasers. Wird der Laser mit einer abwechselnd auf- und absteigenden Stromrampe moduliert, detektiert die Photodiode eine der Strommodulation proportionale Amplitudenmodulation. Die genannten zeitabhängigen *In-situ*-Störungen  $Tr(t)$  und  $Em(t)$  sind breitbandig und können als nahezu konstant angesehen werden, wenn der Laser mit genügend hoher Geschwindigkeit abgestimmt wird. Je nach den Anlagenbedingungen muß dazu eine Absorptionslinie innerhalb von weniger als 0.5 ms mit genügend hoher Auflösung (100 bis 1000 Datenpunkte) spektral vermessen werden.  $Tr(t)$  und  $Em(t)$  können mittels eigens entwickelter Auswertungsroutinen quantifiziert und kompensiert werden.

Da die Messung der Absorberdichte mit Hilfe der direkten Absorptionsspektroskopie unabhängig von der Intensität des einfallenden Laserlichts ist, eignet sie sich für Meßanwendungen mit stark schwankenden Transmissionseigenschaften. Dieses Verfahren kann daher für verschiedene industrielle Anwendungen wie dem Nachweis von CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> und der Temperatur z.B. in Kraftwerken [Ebert 2000] eingesetzt werden.

### 2.3.2 Auswertungsmethoden

Die Auswertung des verstärkten, in ein DC-Spannungssignal gewandelten Detektorsignals beginnt mit der Digitalisierung mittels einer schnellen Datenerfassungskarte. Eine hohe Digitalisierungstiefe (Bit/Eingangsbereich) ist notwendig, um kleine Absorptionen auf einer Rampe mit großer Amplitude auflösen zu können und die Digitalisierungsgeschwindigkeit (Meßpunkte/s) ist wesentlich, um bei schneller Abstimmung eine ausreichende Anzahl Datenpunkte für die Kurvenanpassung einer Spektrallinie zur Verfügung zu haben. Eingesetzt wurden folgende Karten: Datel PCI 416P:  $2.5 \cdot 10^6$  Meßpunkte/s, bei vier Kanälen (14 Bit A/D); Imtec PCI T112-8:  $1.25 \cdot 10^6$  Meßpunkte/s, bei acht Kanälen gleichzeitig (12 Bit A/D); oder National Instruments TR30:  $30 \cdot 10^6$  Meßpunkte/s, bei zwei Kanälen (12 Bit A/D), National Instruments, PCI6110:  $5 \cdot 10^6$  Meßpunkte/s, bei vier Kanälen (12 Bit A/D).

Die Ansteuerung und Datenverarbeitung erfolgt mit speziell dafür erstellten LabVIEW Programmen. Typischerweise werden 1024 Meßpunkte während einer Modulationsperiode gesammelt und als ein Datensatz an das Meßprogramm übergeben. Durch eine schnelle Datenübertragung und Verarbeitung kann daher die Zeitauflösung bzw. die Mittelungsrate und damit die Rauschunterdrückung noch um Größenordnungen gesteigert werden. Die gespeicherten Datensätze können online ausgewertet werden, zugunsten einer maximalen Datenerfassungsgeschwindigkeit werden die Daten jedoch später einheitlich ausgewertet. Die Anlagendaten wie Temperatur und Druck werden in der Regel vom Anlagenbetreiber zur Verfügung gestellt.

Zur Auswertung der Datensätze und zur Bestimmung der Linienstärke und Konzentration wird als erstes der Anteil der spektral breitbandigen Transmission und Emission bestimmt. Betreibt man den Diodenlaser zeitweise unterhalb des Schwellstroms, kann auf einfache Weise der Nullpunkt und damit der durch Emission verursachte konstante Anteil bestimmt werden. Bei geringerer Modulationstiefe wird die charakterisierte Amplitudenmodulation herangezogen, um Transmission (Amplitude der Modulation) und Emission (extrapolierter Nullpunkt) zu bestimmen. An den korrigierten Rohdatensatz kann mit Hilfe eines linearen Regressionsverfahrens ein geeignetes Linienprofil und ein quadratisches Hintergrund-Polynom angepaßt werden. Dabei muß die Verzerrung des Linienprofils durch die Amplitudenmodulation berücksichtigt werden. Die Linienposition und -breite werden automatisch durch Minimierung des mittleren quadratischen Fehlers der Kurvenanpassung bestimmt. Für eine Kurvenanpassung werden für jede Linie die Position, die Breite und die Fläche sowie für ein Hintergrund-Polynom zweiter Ordnung drei Koeffizienten benötigt. Emission und Transmission finden sich in den Koeffizienten des Hintergrunds wieder, werden aber bei der Ermittlung des Untergrunds anhand der Eigenschaften des Lasers bei der Kurvenanpassung quantifiziert.

Wenn kohärentes Licht optische Elemente wie das Fenster der Laserkapselung, die Linsen zur Kollimierung und den optischen Zugang (Glasfenster) zum Abgaskanal durchdringt, wird an jeder Grenzfläche ein kleiner Teil des Lichts reflektiert und kann Interferenzmuster („Fringes“) erzeugen. Durch den experimentellen Aufbau (Anordnung der Fenster im Brewster-Winkel zum einfallenden Strahl) können diese Störungen minimiert werden.

Der verbleibende Anteil erscheint als Oszillation des Detektorsignal-Untergrunds und kann durch gleichzeitige Anpassung eines Sinus und eines Cosinus korrigiert werden. Störend wirken sich Interferenzen vor allem dann aus, wenn ihre Periodizität von ähnlicher Größenordnung wie die Linienbreite ist.

Es sind daher für eine Kurvenanpassung mindestens drei freie Parameter für jede Linienanpassung und weitere drei für den Hintergrund notwendig. Eine Minimierung der freien Parameter ist vorteilhaft, um das durch die Kurvenanpassung verursachte Rauschen und systematische Fehler zu reduzieren. Da sich die Breite der Linien in der Regel nicht schnell ändert, aber starken Einfluß auf die Linienfläche hat, ist es sinnvoll, diesen Parameter konstant zu halten bzw. stark zu dämpfen. Werden mehrere Linien wie bei der Feinstruktur von Rb und Cs angepaßt, die eine feste relative Position haben, ist es zweckmäßig die relative Lage zueinander zu fixieren und nur einen einzigen Positionsparameter freizugeben. Die relative Lage verschiedener Gase (z.B. K, O<sub>2</sub>) ist bei konstantem Druck wenig veränderlich. Da die Verschiebung der Linien stoffspezifisch ist und von den Konzentrationen der Stoßpartner abhängt, kann das Verfahren nur näherungsweise auf verschiedene Stoffe übertragen werden. Für Alkalimetalle können ebenfalls die Linienverhältnisse festgehalten werden, da diese wenig von der Temperatur beeinflußt werden. Bei Molekülen kann die Stärke mehrerer Absorptionslinien eines Gases nur unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Linien gekoppelt werden.

Für druckverbreiterte Linien wurden sowohl das Lorentz- und das Voigt-Profil eingesetzt. Wenn das Verhältnis zwischen der Stoß- und der Dopplerverbreiterung groß ist ( $> 3$ ), ist der Unterschied der sich ergebenden Linienfläche gering. Für Kalium ist die Gauß-Breite bei 1273 K  $\gamma_G = 0.80$  GHz und die Lorentz-Breite bei 1 bar ca.  $\gamma_L = 2.6$  GHz, was einem Verhältnis von 3.3 entspricht. Bei diesem Verhältnis liefert eine Lorentz-Anpassung an ein Voigt-Profil eine knapp 2% zu große Linienfläche. Mit steigendem Druck und bei noch schwereren Atomen (Rb, Cs) wird das Verhältnis noch größer und die Abweichung kleiner.

Da das Lorentz-Profil schnell mit linearer Regression (unter Konstanthaltung verschiedener Parameter) ermittelt werden kann, während ein Voigt-Profil mit einer nicht-linearen Kurvenanpassung (Levenberg-Marquard) zu ermitteln ist, wurde dem Lorentz-Profil der Vorzug gegeben. Das Produkt der Linienstärke und der Absorberdichte wird durch Teilung des Emissions-korrigierten Rohdatensatzes durch das angepaßte Hintergrund-Polynom und anschließende Logarithmierung erhalten. Für besonders starke Absorptionslinien nahe 100% mußte ein nichtlinearer Fit eingesetzt werden, da der lineare Fit unbefriedigende Ergebnisse lieferte.

Für die Anpassung von sehr starken Absorptionslinien werden am besten ungemittelte Datensätze aufgenommen, da das Linienprofil sonst durch die Mittelung verfälscht wird. Wenn die Konzentrationsschwankungen klein sind, kann eine geringe Abweichung zugunsten einer besseren Rauschunterdrückung, Reduzierung der Datenmenge und Verringerung der Auswertungszeit hingenommen werden.

Der Anpassungsalgorithmus liefert die integrierte Fläche der Absorptionslinie, aus der nach Umrechnung der Zeitachse in eine Wellenlängenskala unter Einbeziehung tabellier-

ter spektroskopischer Daten ([Radzig 1985], [Lide 1999], [Rothman 1992], Tab. 7.3) und des Absorptionsweges die Absorberdichte berechnet werden kann. Mit der Gastemperatur und dem Druck kann die Dichte in Konzentrationen bei Standardbedingungen (273 K, 1.01325 bar) umgerechnet werden.

Einschätzungen der Nachweisgrenzen können anhand des Rauschens von einzelnen typischen Datensätzen ermittelt werden. Dazu wird die Standardabweichung über das Residuum gebildet und angegeben. Für repräsentative Anlagenzustände kann die Standardabweichung über konstante (stabile), vergleichbare Zeiträume gebildet werden, um ein Maß für die Variation der Konzentrationsermittlung zu erhalten. Nicht leicht davon zu trennen sind wahre Konzentrations- und Temperaturschwankungen.

Die breitbandige Transmission kann für kurze Zeiträume nach Lambert-Beer für breitbandige Absorber (Ruß) als Maß für die Staubbelastung herangezogen werden. Da für staubförmige Stoffe keine gut definierten Absorptionsstärken angegeben werden können, müssen Staubmessungen kalibriert werden. Eine Bestimmung des Hintergrunds (Lichtmenge ohne Absorber) bei Anwesenheit eines breitbandigen Absorbers ist nicht wie bei Gasen möglich. Bei breitbandigen Absorbern muß der Hintergrund als konstant angesehen werden können, was nur für kurze Dauer erlaubt ist. Gase haben spektral schmalbandige Absorptionslinien, die durch ein mathematisches Modell auf physikalischer Grundlage angepaßt werden können. Die hohe spektrale Auflösung und schnelle Abstimmbarkeit von Diodenlasern erlauben daher die Bestimmung der Absorption ohne Referenzierung.

## 2.4 Eigenschaften der Diodenlaser des Spektrometers

Der Diodenlaser wurde bereits zwei Jahre nach dem Rubinlaser (1960) entwickelt. Er wurde jedoch zwei Jahrzehnte lang wenig beachtet, da andere Lasertypen höhere Leistungen erzielen und bessere spektrale Eigenschaften besitzen. Der endgültige Durchbruch dieses Lasertyps kam mit der Anwendung in der Datenübertragung (Computernetzwerke, Laserdrucker, Telekommunikation und Datenträger (CD, DVD)). Die Anzahl der verfügbaren Wellenlängen ist jedoch für diese Anwendungen optimiert worden und entsprechend eintönig: Glasfasern haben bei 1330 nm und 1550 nm ein Absorptionsfenster.

Es sind dennoch Diodenlaser mit geeigneten Emissionswellenlängen für das A-Band von O<sub>2</sub> (um 762 nm) und alle Alkali-D-Linien, außer dem Dublett von Na (bei 589 nm), erhältlich: Li (670.8 nm), K (769.9 nm, 766.5 nm), Rb (794.8 nm, 780.0 nm), und Cs (894.5 nm, 852.1 nm).

Diodenlaser eignen sich durch ihre kleine Bauweise und geringen Stromverbrauch für kompakte, mobile Sensoren. Diodenlaser für die Spektroskopie sind extrem schmalbandig, abstimmbar, gut kollimierbar, leicht zu handhaben (Betrieb bei Raumtemperatur), platzsparend, relativ kostengünstig und haben eine äußerst lange wartungsfreie Standzeit. Nicht alle Wellenlängen sind technisch möglich oder in der Herstellung profitabel. Da der Abstimmbereich nur wenige Nanometer weit ist, müssen die Laser sorgsam ausgewählt und geprüft werden.

Diodenlaser besitzen die drei wesentlichen Elemente eines Lasers: Das verstärkende

Medium, eine Energiepumpe und einen Resonator.

Das aktive Medium besteht aus Halbleiterwerkstoffen wie InGaP, InGaAs, AlGaAs, PbCdSe, PbSSe oder PbSnTe und bestimmt die Wellenlänge, die prinzipiell emittiert werden kann. Im Gegensatz zu Bleisalzlaser, die auf 100 K Betriebstemperatur gekühlt werden müssen, können Diodenlaser aus z.B. GaAlAs und InGaAsP bei Raumtemperatur betrieben werden.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene Diodenlasertypen zum Einsatz: Fabry-Pérot Diodenlaser (FP-DL), Diodenlaser mit externem Resonator (External Cavity Diode Laser, EC-DL), Distributed-Feedback Diodenlaser (DFB-DL) und Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL).

### 2.4.1 Fabry-Pérot Diodenlaser (FP-DL)

Der FP-DL ist ein einfach gebauter Lasertyp, an dem das Grundprinzip eines Diodenlasers gut erklärt werden kann:

Halbleiter besitzen keine diskreten Niveaus, sondern ein Valenzband und ein energetisch höheres Leitungsband, dessen Quasi-Kontinuum durch eine „verbotene Zone“ von  $\Delta E=0.3$  bis 1.5 eV getrennt ist. Durch Wahl des Materials und Dotierung kann Einfluß auf die energetische Lage der Halbleiterniveaus genommen werden. Dotierung mit Elementen der III. Hauptgruppe generieren Fehlstellen („Löcher“), die von Elektronen besetzt werden können. Diese p-Halbleiter werden mit n-Halbleitern in Kontakt gebracht, die mit Elementen der V. Hauptgruppe dotiert wurden und daher zusätzliche Elektronen besitzen. Da das Valenzband bereits gefüllt ist, besetzen sie das Leitungsband. Der elektronische Übergang findet zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband in der dünnen pn-Grenzschicht unter Aussendung von Strahlung statt.

Der Resonator wird von den glatten Bruchkanten des hochbrechenden Materials gebildet. Bei einem Brechungsindex von  $n = 3.6$  (GaAs) beträgt die Reflektivität der Endflächen 32 %, daher ist eine Verspiegelung der planparallelen Kristallendflächen nicht nötig. Verluste werden durch Aufrauen der Seitenflächen minimiert. Die Strahlung wird an der geschliffenen vorderen und hinteren Kante ausgesandt (Kantenemitter). Die Ausmaße des Kristalls sind meist nicht größer als  $500 \times 100 \times 200 \mu\text{m}^3$ .

Bei der Fortentwicklung des FP-DL wurde durch Verkleinerung der Elektrodenfläche auf der Oberseite auf  $10 \mu\text{m}$  Breite der Übergang räumlich eingegrenzt. Dadurch werden Transversalmoden unterdrückt. Durch Verwendung von Heterostrukturen wurde eine laterale Stufung des Ohmschen Widerstands und des optischen Brechungsindex („optical and electrical confinement“) erreicht, die Dicke der optisch aktiven Zone und damit die Verluste reduziert und der Schwellstrom gesenkt.

Für die Verstärkung der kohärenten Strahlung durch erzwungene Emission oder der Verringerung durch Absorption entscheidet die jeweilige Besetzungszahl  $N$  der beteiligten Niveaus. Für ein Zweiniveausystem muß zur Verstärkung die Anzahldichte im oberen Niveau größer sein als die im unteren Niveau, ansonsten ist die Welle gedämpft. Nach Boltzmann entspräche das einer negativen Temperatur. Daher kann eine Inversion, die eine Voraussetzung für Lasertätigkeit ist, thermisch nicht erreicht werden. Die Umkeh-

rung der Population ist die erste Laserbedingung und wird durch Anlegen eines Stroms aufrechterhalten, der Elektronen ins Leitungsband pumpt. Die zweite Laserbedingung besteht darin, daß Verluste durch spontane Emission, Absorption im Medium, Streuung in nichtaktive Bereiche, strahlungslose Übergänge und nicht zuletzt die unvollständige Reflektivität der Spiegel (Kristallenden) von der Verstärkung übertroffen werden müssen. Wird zuviel Laserlicht ausgekoppelt kann der Laser nicht kontinuierlich, sondern nur gepulst betrieben werden. Diodenlaser senden erst nach Erreichen des Schwellstroms,  $I_{th}$ , Laserlicht aus, da zuvor die Verluste überwiegen.

### Emissionsspektrum

Bereits unterhalb des Schwellstroms wird Licht emittiert, das durch die spektrale Verteilung des Verstärkungskoeffizienten (Verstärkerprofil) bestimmt wird. Bereits zu diesem Zeitpunkt wird spontane Emission zum Teil durch Mehrfachreflektion im Resonator verstärkt. Andere Wellenlängen werden durch destruktive Interferenz gelöscht. Ein Diodenlaser mit einem Brechungsindex  $n_k = 3.6$  und einer Resonatorlänge von  $l = 500 \mu\text{m}$  zeigt daher eine Modenstruktur mit einem Abstand von  $\Delta\tilde{\nu} = (2n_k l) = 0.278 \text{ cm}^{-1}$ . Durch Erhöhung der Verluste und der Leistung nimmt die Mode in Nähe des Maximums auf Kosten der Seitenmoden zu. Im Grenzfall wird Licht nur einer Mode emittiert.

### Wellenlängendurchstimmung

Betriebs-Temperatur und -Strom (Injektionsstrom) ändern die Energieniveaus des Lasers, den Brechungsindex des Materials und die Länge des Resonators durch thermische Ausdehnung. Dadurch ändert sich die Resonatorlänge und die Position der Moden. Allerdings ändern sich auch der Bandabstand und die Besetzung der Niveaus, wodurch sich das Verstärkungsprofil mehr verschiebt als die Resonanzmoden. Das hat zur Folge, daß bei einem Ein-Moden-Laser das Verstärkungsmaximum nicht mehr in Nähe der Hauptmode liegt. Eine bisherige Nebenmode wird dadurch bevorzugt verstärkt und wird zur neuen Hauptmode. Dadurch werden bei der Abstimmung von FP-DL bestimmte Spektralbereiche übersprungen und der Auftrag der Wellenlänge gegen den Strom oder die Temperatur verläuft stufenförmig.

Bei einer Temperaturerhöhung nehmen die Verluste zu. Dadurch sinkt die Leistung und steigt der Schwellstrom des Lasers. Mit Erhöhung des Stroms steigt die Leistung nach Erreichen des Schwellstroms linear an. Temperaturänderungen selbst eines kleinen Kristalls sind träge (1 Hz), während der Strom sehr schnell ( $10^{14}$  Hz) geändert werden kann. Die Änderung der Wellenzahl ist jedoch bei schneller Modulation kleiner als bei langsamer Modulation, während die Leistung mit ansteigender Modulationsgeschwindigkeit nicht so schnell reduziert wird.

Den Zusammenhang zwischen der Wellenlängenabstimmung und dem Betriebsstrom (oder auch der Leistungsemission) macht sich die TDLAS zunutze. Sauerstoff war aufgrund seines Absorptionsspektrums im NIR einer der ersten Stoffe, die mittels Diodenlasern (einem FP-DL) gemessen wurden [Kroll 1987]. Kalium- und Cäsiumatome wurden

mit Diodenlasern bei extremen Änderungen in Temperatur und Druck in einem Stoßrohr bestimmt [Wehe 2000], [Sanders 2001a]. Viele andere gasförmige Stoffe, darunter auch Metalle, können ebenfalls mit TDLAS bestimmt werden [Niemax 1993].

### 2.4.2 Diodenlaser mit externem Resonator (EC-DL)

Um den oben genannten Auswahlprozeß zu vermeiden, kann ein externer Resonator eingesetzt werden, der einen FP-DL zwingt, bei der gewünschten Wellenlänge zu emittieren. Der Resonator, der durch die Kristallendflächen der Diode gebildet wird, wird auf einer Seite des Kristalls mit einer Antireflexbeschichtung versehen. Mit mehreren dielektrischen Schichten wird eine Restreflektivität von weniger als 0.2% erreicht. Dadurch werden die Longitudinalmoden der Laserdiode unterdrückt und eine Konkurrenz der drei Resonatoren vermieden [Sacher 1992].

Zwei Aufbauformen der EC-DL sind gebräuchlich: Beim Littrow-Aufbau wird das kollimierte Laserlicht auf ein Gitter gerichtet und die erste Beugungsordnung zurück in die Laserdiode gekoppelt, während die direkte Reflektion (0. Beugungsordnung) für das Experiment genutzt wird. Durch Drehung des Gitters kann die Wellenlänge abgestimmt werden. Nachteilig an diesem Aufbau ist, daß durch Kippen des Gitters nicht nur die Wellenlänge des Lasers abgestimmt wird, sondern auch der ausgekoppelte Laserstrahl unter verschiedenem Winkel austritt. Mit einem Korrekturspiegel kann die Winkeländerung kompensiert werden, allerdings wird dann der Strahl parallel beim Abstimmen versetzt.

Beim Littrow-Aufbau wird der kollimierte Laserstrahl in einem flacheren Winkel auf das Gitter gerichtet [Littmann 1978], [Demtröder 2000]. Die erste Beugungsordnung wird auf einen Spiegel (oder 90°-Prisma) gelenkt, das den Resonator abschließt. Durch Veränderung des Spiegelwinkels wird die Wellenlänge selektiert, die in den Laser reflektiert wird. Die nullte Beugungsordnung wird ausgekoppelt und durch die Abstimmung mit dem Abstimm Spiegel nicht in der Ausbreitungsrichtung beeinflußt. Weiterhin ist vorteilhaft, daß durch den flachen Winkel des Gitters und die zweifache Beugung die Frequenzauflösung des Gitters besser ausgenutzt wird. Wenn Kippen und gleichzeitiges Rotieren des Spiegels richtig gekoppelt sind, kann der EC-DL im Littman-Aufbau sehr weit (bis zu 240 nm bei 1.5  $\mu\text{m}$  [Tabichi 1990]) modensprungfrei abgestimmt werden.

Die spektrale Halbwertsbreite eines FP-DL kann mit Hilfe eines externen Resonators von ca. 30 MHz auf ca. 50 kHz gesenkt werden. EC-DL typischerweise eine Linienbreite von einigen 100 kHz und werden z.B. für die Analyse der Hyperfeinstruktur von Rb und Cs in der dopplerfreien Spektroskopie eingesetzt [MacAdam 1992]. Auch die Hyperfeinstruktur von  $\text{K}(\text{D}_2)$  wurde mit einem EC-DL bereits beobachtet [Velichanskii 1980].

Mit Piezokristallen kann durch Anlegen einer Spannung der Abstimm Spiegel gekippt und der Laser abgestimmt werden. Im Gegensatz zu den anderen hier besprochenen, monolithischen Diodenlasern, die sehr schnell über den Strom abgestimmt werden können, begrenzt die mechanische Abstimmung die Modulationsgeschwindigkeit auf ca. 100 Hz. Eine Dreieckmodulation ist ungünstig, da die Umkehrpunkte mechanische Vibrationen erzeugen können, die die Justage und die Emissionsqualität beeinträchtigen können.

Während der EC-DL im Littrow-Aufbau leicht zu justieren, einfacher gebaut und damit

preiswerter ist und eine größere Emissionsleistung erzielt, ist er aufgrund der mangelnden bauartbedingten Stabilität der Ausbreitungsrichtung des emittierten Laserstrahls nicht für einen Einsatz für TDLAS in Verbrennungsanlagen geeignet, bei denen der Absorptionsweg im Vergleich zu Laboraufbauten lang ist. Hier kommt nur der Littman-Aufbau in Frage.

### 2.4.3 Distributed-Feedback Diodenlaser (DFB-DL)

Der DFB-DL ist ein spezieller Typ eines Halbleiterlasers, der ähnlich wie ein DBR-Laser (Distributed Bragg Reflector) einen Bragg-Spiegel benutzt. Der Bragg-Spiegel besteht aus einer sich periodisch wiederholenden Brechungsindexänderung, deren Periodenlänge bestimmt, welche Wellenlängen reflektiert werden. Während sich jedoch bei letzterem die Gitterstruktur außerhalb des Resonators befindet, ist sie beim DFB-DL in die aktive Zone integriert. Nur eine Mode wird durch konstruktive Interferenz verstärkt, andere Moden werden stark gedämpft.

### 2.4.4 Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL)

Der VCSEL ist ein relativ neuer Halbleiterlasertyp mit hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften zu Herstellungskosten von LEDs. Die besonderen Eigenschaften des VCSELs sind:

- Senkrechte Abstrahlung zum p-n Übergang
- Minimaler Schwellstrom ( $\sim 1\text{mA}$ )
- Hohe Leistungseffizienz ( $\sim 50\%$ )
- Hohe Modulationsbandbreite ( $\sim 20\text{GHz}$ )
- Kreisförmiges Strahlprofil mit geringer Divergenz
- Kostensparende Möglichkeit des Funktionstests während der Herstellung (on wafer testing)
- Geringe Emissionsleistung (0.3 - 0.5mW (SM), bis 5mW (MM))
- Kleinste Ausmaße ( $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ )
- Möglichkeit der Integrierung mit ICs und Herstellung von Laser-Arrays (1D und 2D)
- Unempfindlich gegen Rückreflektionen

Diese Eigenschaften sind im Aufbau des VCSELs begründet: Zur Herstellung eines extrem kurzen, stehenden Resonators wird eine große Zahl (75-200) dünnster Schichten ( $\sim 50\text{-}900 \text{ \AA}$ ) aufeinander gedampft (Metallorganische Gasphasen-Epitaxie/Chemical Vapor Deposition), wobei die Genauigkeit der Zusammensetzung und der einzelnen Schichtdicken auf atomarer Ebene ( $\pm 0.5\%$ ) kontrolliert werden muß. Die aktive Schicht hat die Dicke nur einer Wellenlänge ( $1\lambda \approx 250 \text{ nm}$ ) und wird longitudinal gepumpt. Der Resonator besteht aus den durch die Schichtung (Dicke  $\approx \lambda/4$ ) gebildeten verteilten Bragg-Spiegeln

(Reflektion der unteren Spiegelschicht: 99.99%) die einen kontinuierlichen Laserbetrieb bei einem extrem kurzen Resonator erlauben und vor Rückreflektionen schützen. Durch die geringen Dimensionen ist die Strahlungsdichte hoch und damit auch der Schwellstrom gering, wodurch der Laserbetrieb kaum Strom benötigt (Batteriebetrieb) und weniger Wärme abgeführt werden muß. Andererseits wird die maximale Leistung dadurch nachteilig eingeschränkt. Da die Moden durch die geringe Ausdehnung des Resonators sehr weit auseinanderliegen, paßt in das Verstärkungsprofil nur eine Longitudinalmode, dennoch sind noch Transversalmoden möglich [Degen 1999], [Degen 2001]. Durch Optimierung der Laserstruktur kann diese unterdrückt, die Polarisation fixiert, die Linienbreite auf 50 MHz gesenkt und Form und Richtung des Strahls beeinflusst werden. Der größte Vorteil besteht darin, daß VCSEL durch den großen Stromtuningkoeffizienten (0.4 nm/mA) extrem weit modensprungfrei abgestimmt werden können bzw. für eine geringe spektrale Abstimmtiefe ist die Amplitudenmodulation sehr gering.

1979 gelang erstmals der (gepulste) Laserbetrieb eines VCSELs, aber erst in den letzten Jahren hat der VCSEL weite Verbreitung in der Kommunikationstechnologie gefunden. Der VCSEL emittiert senkrecht zum p-n-Übergang und hat ein kreisförmiges Strahlprofil mit geringer Strahldivergenz ( $5^\circ$ ), da die Austrittsöffnung rund und extrem klein ( $<2\mu\text{m}$ ) ist [Brunner 2000], was die Einkopplung in Fasern erleichtert. Da für die Datenübertragung die Leistung im Vordergrund steht, wird oft Mehrmodigkeit in Kauf genommen. Es gibt allerdings einmodige Laser, die speziell für die Spektroskopie entwickelt wurden. 1995 wurde erstmals der Einsatz beim Nachweis von  $\text{O}_2$  beschrieben [Bhadri 1995]. Immer noch ist die Auswahl an verfügbaren Wellenlängen sehr eingeschränkt, da der Markt für spektroskopische Meßgeräte im Vergleich zu Anwendungen für lokale Datenübertragung (LAN) und Telekommunikation relativ klein ist. Prinzipiell steht der Herstellung der VCSEL in den meisten für Diodenlasern typischen Wellenlängen einschließlich bei 410 nm [Someya 1999] und im mittleren IR ( $2.9\mu\text{m}$ ) [Bewley 1999] nichts im Weg, wie die Entwicklung von Prototypen zeigt. Jedoch gibt es noch grundlegende Probleme bei der Herstellung von VCSELn, speziell solcher, die bei den interessanten Wellenlängen, 1.3 und  $1.5\mu\text{m}$  kontinuierlich emittieren [Iga 1994]. Es überwiegen VCSEL mit Emissionswellenlängen um 850 nm (bis 980 nm). Von  $1.55\mu\text{m}$ -VCSELn werden vergleichbar geringe Linienbreiten (3.6 MHz) wie von 760 nm VCSELn (3 MHz) berichtet, wobei die Linienbreite mit zunehmender Leistung sinkt [Signoret 2001], [Sopra 1999].

Derzeit werden vornehmlich VCSEL für die Spektroskopie von Sauerstoff (760nm) angeboten (Avalon Photonics Ltd.). Weiterhin sind solche Laser für 850 nm erhältlich, eine bevorzugte Wellenlänge für die Datenübertragung in Lichtleitern, mit der auch die Cs(D2)-Linie zugänglich ist. Zeitweise waren auch VCSEL für 670 nm (Li), 770 nm (K) und 780 nm (Rb(D2)) erhältlich.

Derzeit gibt es keinen Hersteller oder Anbieter für Laserdioden, die im Bereich um 760 nm emittieren. Die Produktion dieser FP-DL von Mitsubishi und der DFB-DL von Sensors Unlimited wurde vor längerer Zeit eingestellt. Jedoch werden VCSEL seit einigen Jahren ( $\sim 1997$ ) für den  $\text{O}_2$ -Nachweis optimiert [Sopra 1999], kommerziell angeboten und für den Bau von Sauerstoffsensoren eingesetzt. Der *In-situ*-Einsatz der VC-

SEL zum Nachweis von  $O_2$  wurde bisher selten beschrieben [Linnerud 1998], [Zappe 1999] (Auflösung 0.01 vol%/m). Die meisten Veröffentlichungen beschreiben den Nachweis von Sauerstoff im Labor anhand direkter Spektren, prüfen die prinzipielle Tauglichkeit für die 2f-Modulationsspektroskopie (WMS) [Zappe 2000b] (Auflösung 0.2 vol%/m), [Weldon 1996] ( $2 \times 10^{-5}$  vol%/m), [Weldon 1997] ( $O_2(P9P9)$ ,  $7 \times 10^{-1}$  vol%/15 cm) und untersuchen die Nachweisgrenze in einem extraktiven Zweistrahl Aufbau [Vogel 2001] ( $OD_{min} = 7 \times 10^{-7}$ ).

VCSEL wurden für den Nachweis von  $H_2O$  (962 nm) [Hovde 1997] mittels WMS ( $OD_{min} = 2 \times 10^{-4}$ ), als Lichtquelle für nichtlineare Spektroskopie an  $Cs(D_2)$  [Affolderbach 2000], als Pumplichtquelle für Rb- (780 nm) und Cs-Atome (852 nm) [Zappe 2000a] für Atomuhren eingesetzt. Interessant ist auch die optische Bestimmung von hohen Temperaturen und Druck durch Messung der Besetzung von Cs durch Emissions- und Absorptionsbestimmung [Sanders 2002].

## 2.5 Anlagenbeschreibung

Bei allen der im folgenden beschriebenen Anlagen handelt es sich um Forschungseinrichtungen, die jedoch größtenteils durchaus in ihren Dimensionen, Leistungen und ihrem Betrieb mit kleinen industriellen Anlagen verglichen werden können. Um einen Überblick über die verschiedenen Anlagen zu geben und zu dokumentieren, an welchen Stellen die Messungen vorgenommen wurden, werden die verschiedenen Anlagen einzeln beschrieben.

Drei der Anlagen, eine Kohlenstaubfeuerung bei atmosphärischem Druck (AKSF) und zwei bei Überdruck (DKSF-D, DKSF-A), sind Pilotanlagen für GuD-Kraftwerke mit Kohle als Brennstoff, für die die Alkali- und Staubreduzierung eine wesentliche Rolle spielen. An diesen Anlagen wurde ein Spektrometer zum Nachweis von K-Atomen entwickelt und damit die Grundlage geschaffen, den Zusammenhang zwischen dem K-Verbindungsgehalt und der K-Atomkonzentration zu untersuchen. Die AKSF in Dorsten ist mit 300 kW die kleinste Anlage und wird bei 1 bar betrieben, während die DKSF in Dorsten für bis zu 1 MW und 15 bar ausgelegt ist. Die DKSF an der RWTH in Aachen hat eine Leistung von 40 bis 400 kW bei Drücken von bis zu 10 bar. Die letzten beiden Einrichtungen ergänzen sich durch ihre Forschungsschwerpunkte. Während in Dorsten Betrieb, Material und Heißgasreinigung im Vordergrund stehen, wird in Aachen vor allem die Verbrennung, d.h. Pyrolyse, Schadstoffbildung, Brennerdesign und Flammendiagnostik, erforscht. An beiden Anlagen wird der Schmelzkammerbetrieb bevorzugt, da niedrigere Temperaturen in der Nähe der Erweichungstemperatur der Asche (Phasenübergang) technisch problematisch sind und hohe Temperaturen für die Erzielung höherer Wirkungsgrade interessant sind.

THERESA (Halbtechnische Versuchsanlage zur **thermischen Entsorgung spezieller Abfälle**) und KLEAA (**K**arlsruher **L**aboranlage zur **E**rmittlung des **A**bbbrandverhaltens von **A**bfallstoffen) sind Anlagen des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK), wobei THERESA eine halbtechnische Anlage mit 3 MW darstellt, während KLEAA ein vergleichsweise kleine Laboranlage (Ofen) ist. Da als fester Brennstoff für THERESA Holz mit Zuschlägen wie Glas, BRAM (Brennstoff aus Müll) oder PVC eingesetzt wird, kann auch hier Kalium im Rauchgas nachgewiesen werden. Der Untersuchungsschwerpunkt lag hier

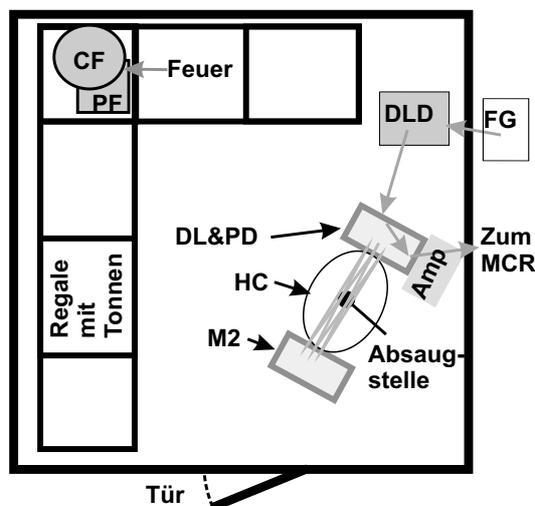
jedoch bei den Verweilzeitmessungen.

In Zusammenarbeit mit dem Naval Research Laboratory (NRL) wurde ein TDLAS-Spektrometer entwickelt, um die *In-situ*-Sauerstoffkonzentration während Versuchen zur Brandbekämpfung im Realmaßstab zu bestimmen. Mit den gewonnenen Datensätzen kann die Effizienz der Feuerlöschsysteme verglichen und bewertet werden. Der Testraum auf dem Gelände des Chesapeake Bay Detachment (CBD) kann als Brennkammer aufgefaßt werden, da es sich um einen Raum handelt, in dem ein Feuer (50 bis 400 kW) brennt. Die Temperaturen sehr viel niedriger als in Verbrennungsanlagen, da es sich um eine kurzzeitige Verbrennung handelt, aber dafür sind die Bedingungen während der Messung gravierenden Änderungen unterworfen. Besonders die Löschmittelfreisetzung stellt hohe Ansprüche an eine optische Meßmethode.

### 2.5.1 Anlagen am Chesapeake Bay Detachment, NRL (CBD)

Vom Navy Technology Center for Safety and Survivability (Combustion Dynamics Section, Code 6180) am Naval Research Laboratory (NRL) werden auf dem Versuchsgelände der Chesapeake Bay Außenstelle (CBD, Maryland, U.S.A.) Untersuchungen an zwei Testräumen (FLSR, Flammable Liquid Storage Room, Vorratsräume für brennbare Flüssigkeiten) durchgeführt, von denen der eine (FLSR 1) 28 m<sup>3</sup> und der andere 300 m<sup>3</sup> Volumen aufweist. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit fanden alle am FLSR 1 statt, der einem typischen Lagerraum auf den Schiffen der Navy nachgestaltet ist. Der Innenraum ist auf zwei Seiten mit Regalen mit Metalltonnen ausgestattet, die die Gasumwälzung beeinflussen und als Wärmesenke und Oberfläche für das Feuer dienen. FLSR 1 (Abb. 2.2) ist ein mit umfangreicher Meßinstrumentierung und Sicherheitvorrichtungen ausgestatteter Metallcontainer [Hoover 2001], [Sheinson 1995], der völlig abgedichtet werden kann. In die Wandung sind dünne Metallplatten eingelassen, die im Falle einer Explosion herausgeschleudert werden können. Es gibt einen Drucksensor und Thermoelemente sind an verschiedenen Stellen im Raum verteilt. Drei Kameras mit Videosystemen sind zur Beurteilung der verschiedenen Feuer (zwei im sichtbaren Bereich, eine im Infraroten) installiert. Ein FT-IR-Gassensor befindet sich links neben der Tür auf dem Regal. Es gibt vier Gasentnahmekreisläufe für die extraktive Gasanalyse. Das Probegas wird kontinuierlich dem Testraum entnommen, in einem Eisbad getrocknet, ein kleiner Teil analysiert und alle Gase wieder in den Raum zurückgeleitet. Zwei alternative Techniken wurden zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts eingesetzt: Vier paramagnetische Sensoren sind Teil der extraktiven Gasanalyse und jeder erhält einen Probegasfluß von 0.21/s. Sechs evakuierte Gasflaschen nehmen über Kupferleitungen an verschiedenen Stellen im Raum (oberhalb des Absorptionpfades, in der Nähe der Tür, in der Nähe der Feuer) nach individueller Auslösung über Magnetventile Gasproben für die gaschromatographische Analyse (GC). Die Probebehälter haben ein Volumen von 1.71 und saugen etwa 0.61/s an. Das vom TDLAS-Spektrometer beprobte Gesamtvolumen beträgt etwa 0.21 und liegt damit in der Größenordnung der von den beiden anderen Techniken benutzten Volumina.

Die Steuerung und Überwachung erfolgt von einem mobilen Kontrollraum (MCR) aus, der sich etwa 10 m von dem FLSR 1 entfernt befindet. Das TDLAS-Spektrometer wurde



**Abb. 2.2:** Schematischer Grundriß des Lager-raums für flüssige Brennstoffe (FLSR1). Die Feuer (CF, PF) sind oben links angedeutet. Der Herriott-Aufbau (HC) mit den zugehörigen Gehäusen für die Sende- und Empfangseinheit (Diodenlaser und Photodiode: DL & PD) und dem ersten Herriott-Spiegel auf der einen Seite sowie dem zweiten Herriott-Spiegel (M2) auf der anderen Seite ist Mitte rechts zu sehen. Die Position des Funktionsgenerators (FG), des Diodenlasertreibers (DLD) und eines Verstärkers (Amp) wurden eingezeichnet.

zentral unterhalb der Wasserdüsen aufgebaut (Abb. 2.2). Der zentrale Aufbau wird im einzelnen in Kap. 2.6.2 beschrieben. Wie in Abb. 2.2 gezeigt, besteht der gesamte Aufbau aus dem sich außerhalb befindlichen Funktionsgenerator (FG), dem Diodenlasertreiber (DLD), einem Gehäuse für die Sende- und Empfangsseite mit Diodenlaser (DL) und Photodiode (PD), einem zweitem Gehäuse für den zweiten Spiegel (M2) des Herriott-Aufbaus und einem weiteren Gehäuse für den Verstärker (Amp), von dem aus das Meßsignal zum Kontrollraum (MCR) geleitet wird. Zwischen den beiden Spiegeln des Herriott-Aufbaus befindet sich der gefaltete Absorptionsweg (HC). Direkt in dessen Nähe wurde eine Sonde zur extraktiven Bestimmung der Gaszusammensetzung installiert. An dieser Absaugstelle wurde auch ein Thermoelement befestigt, das mit Aluminium vor dem Einfluß von Wassertropfen geschützt wurde. Ebenfalls in dessen Nähe wurden die Öffnungen einiger Probenahmerohre der GC-Flaschen plaziert.

Die Versuche beinhalteten vergleichende Studien verschiedener Feuerszenarios mit Heptan, Methanol und deren Mischungen als Brennstoffe bei einer Leistung von 50 bis 400 kW. Die Brennstoffe unterscheiden sich in der Hitzefreisetzung, der Sichtbarkeit der Flamme, der Mischbarkeit mit Wasser, dem Zündpunkt, der Stöchiometrie der entstehenden Verbrennungsgase, und der Löschbarkeit. Methanol brennt unter typischen Testbedingungen noch bei 7 vol.% O<sub>2</sub>, während Heptan bereits bei 10 vol.% erstickt. Die Ausbringung erfolgt in Form einer Brennstofffläche oder/und heruntertropfend (pool fire (PF), cascading fire (CF)). Die Oberfläche des flachen Brennstoffbehälters wird nach Art des Brennstoffs berechnet und der Behälter wird zu Beginn des Tests manuell gefüllt. Der herabtropfende Brennstoff wird durch eine Pumpe aus dem externen Vorratsbehälter durch ein Metallrohr in den Brennraum gefördert. Als Zündquellen werden zusätzlich kleine Töpfchen mit etwas Brennstoff („Telltale“) verteilt. Um dem Feuer Zeit zur Entfaltung zu geben, kann der erste Teil der Versuche mit offener Tür durchgeführt werden („Preburn“). Vor Inbetriebnahme der Feuerlöschsysteme wird die Tür geschlossen.

Verschiedene Löschsysteme mit Wasser als Löschmittel können zum Einsatz kommen:

Feine Nebel werden mit einem Hochdruck-Wassernebel-System von Marioff (HI-FOG, Marioff Corp. Oy, Finnland) erzeugt. Dabei wird mit 200 bar Wasser und Stickstoff durch ein System von neun in einem Kopf befindlichen Düsen gedrückt, wobei letzteres gleichzeitig als Treibmittel dient. Der Durchmesser der entstehenden Tröpfchen wurde mit einer Teilchen/Tropfen-Bildanalyse (Particle Droplet Image Analysis, PDIA) mit dem VisiSizer (Oxford Laser Inc., UK) bestimmt. Der mittlere Tropfendurchmesser auf Höhe der TDLAS-Meßstelle, 1 m über dem Boden, war  $10\ \mu\text{m}$  und das Sautermittel  $20\ \mu\text{m}$  (Messung: R. Anleitner). Dadurch kann 1 l Wasser so fein verteilt werden, daß es 200 bis  $600\ \text{m}^2$  Oberfläche hat, also mehr als hundert Mal mehr als bei Sprinkleranlagen. Typisch für das System ist die Ausschüttung von 40 l Wasser innerhalb von 600 s. Während der letzten Tests wurde jedoch ein Durchfluß von nur  $16.45\ \text{l}/807\ \text{s}$  festgestellt. Das System läuft normalerweise solange genügend Stickstoff vorhanden ist. Um die Freisetzungsdauer der des Sprinklersystem anzupassen, mußte das System vorzeitig unterbrochen werden. Dazu wurde ein zusätzliches Ventil eingebaut, das manuell über einen Seilzug geschlossen werden konnte.

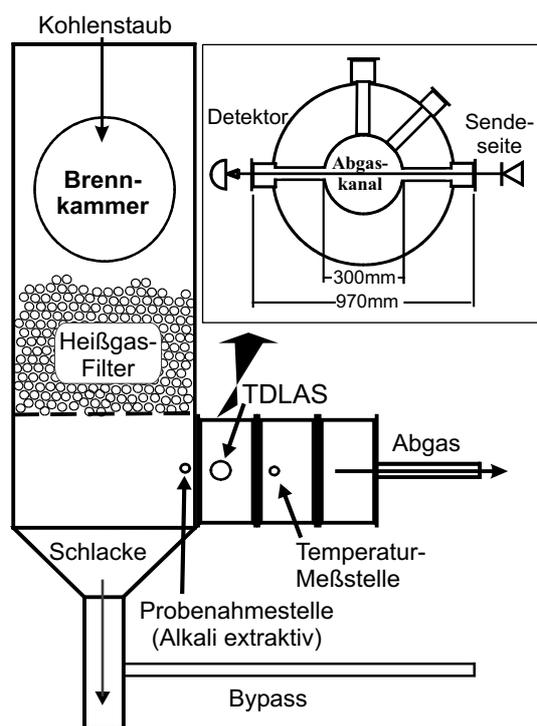
Wassertröpfchen („spray“, Größenordnung  $100\ \mu\text{m}$ ) wurden mit einer Feinsprühlöschanlage (Water Spray Cooling System, WSCS) erzeugt. Feinsprühdüsen (TF8FC oder TF12FC, BETE Fog Nozzle Inc., USA) mit einem Abstrahlwinkel von  $120^\circ$  kamen zum Einsatz. Der Druck und damit der Löschwasserdurchsatz wurde wie folgt variiert:  $17.8\ \text{l}/\text{min}$ (TF8),  $10.21\ \text{l}/\text{min}$ (TF12),  $18.51\ \text{l}/\text{min}$ (TF12),  $44.31\ \text{l}/\text{min}$ (TF12). Die Löschwasserfreisetzungsdauer betrug 30 s oder 120 s. Beide Düsen befinden sich unweit voneinander an der Decke des FLSR 1 in 281 cm Höhe, oberhalb der Meßstelle, die selbst auf 75 cm Höhe liegt.

Die Messungen am FLSR 1 zur Ermittlung von  $\text{O}_2$  unter den Bedingungen einer Brandbekämpfung und die Ergebnisse werden in Kap. 4.1 dargestellt.

### 2.5.2 Atmosphärische Kohlenstaubfeuerung, Dorsten (AKSF)

Um eine direkte Kohlenfeuerung in einem Gas-und-Dampf-Prozeß zu realisieren, müssen technische Probleme in der Verbrennungstechnik und vor allem in der Heißgasreinigung gelöst werden. Die Hochleistungsschaufeln der Gasturbinen müssen vor Verschlackung, Erosion und Korrosion geschützt werden. Daher werden von den Turbinenherstellern Grenzwerte (typische Werte in Klammern) für Staub (5 bis  $10\ \text{mg}/\text{m}^3$  i.N. (d.h. umgerechnet auf Normalbedingungen)), Partikelgröße ( $5\ \mu\text{m}$ ) und Alkaligehalt ( $0.024\ \text{ppm}$ (wt.) als Summe für Na und K) vorgegeben.

An der AKSF (300 kW, 1 bar) in Dorsten wird die Heißgasreinigung einer Kohlenstaubdruckfeuerung untersucht. Es können dazu Schaumkeramikpackungen, Prallplatten, Umlenkabscheider, Doppelzyklone und Kugelschütttschichten eingesetzt werden. Während der Dauer der Messungen an der AKSF wurde ein Kugelschüttfilter als Flüssiggasche-Abscheider eingesetzt. Gegenüberliegende Zugänge durch die Ausmauerung und Stahlhülle waren vorhanden. Speziell dafür angepaßten Flansche mit Fensterhalterung wurden fest mit der Stahlwand des Abgaskanals verbunden. Sie wurden als optische Zugänge und als Plattformhalterung für den optischen Aufbau gebraucht. Die TDLAS-Meßstelle befand sich hinter der Heißgasreinigung zwischen der Staubmeßstrecke, an der zeitweise eine



**Abb. 2.3:** Schematischer Aufbau der AKSF. Der TDLAS-Meßpfad durch das Rauchgas hat eine Länge von 300 mm (s. Querschnitt Teilbild oben rechts) und befindet sich nach dem Kugelschüttfilter, direkt hinter der Entnahmestelle für die extractive Alkalibestimmung und vor der nächsten Temperaturmeßstelle.

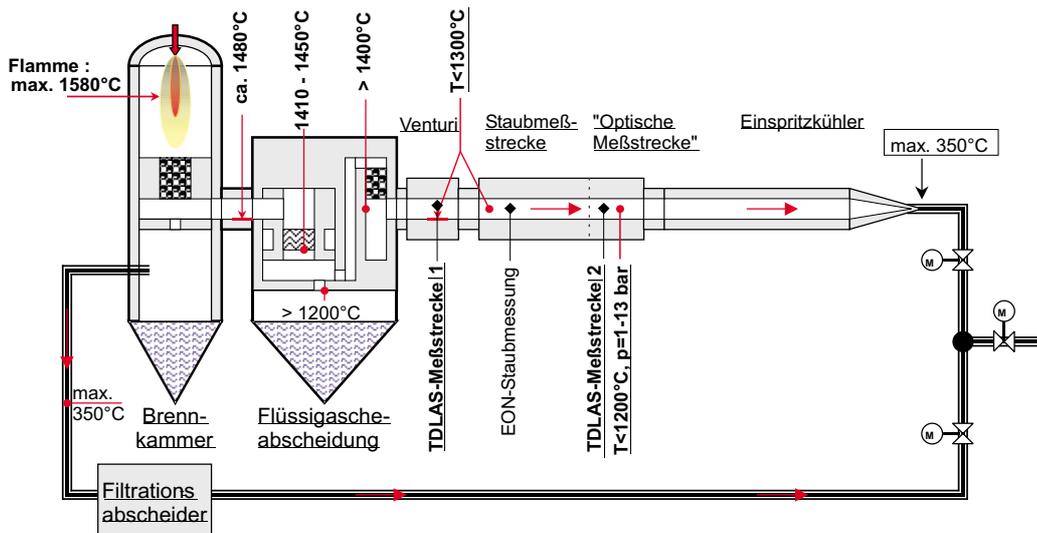
gekühlte Sonde zur Gasextraktion für die Bestimmung des Staub- und Alkaligehalts eingesetzt wurde, und der nächsten Temperaturmeßstelle (Abb. 2.3). In diesem Bereich der Anlage sinkt die Gastemperatur um etwa 200 K. Die Temperatur an der Meßstelle ist daher höher als die der Temperaturmeßstelle.

An der AKSF wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal der Verlauf der Kaliumatomkonzentration bei Öl- und Kohlenstaubfeuerung bei Einsatz von verschiedenen Steinkohlensorten (Spitzbergen, Ensdorfer, Duiker) untersucht.

### 2.5.3 Druckkohlenstaubfeuerung, Dorsten (DKSF-D)

Die zweite Anlage in Dorsten, die DKSF ist größer (1 MW) und, da sie bei 1 bis 15 bar betrieben werden kann, komplexer als die AKSF. Sie ist eine Versuchsanlage für die Druckkohlenstaubfeuerung (PPCC, Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle), mit deren Hilfe Probleme der Feuerung und Heißgasreinigung gelöst werden sollen.

Die Verbrennungstemperatur der Anlage wird so geregelt, daß einerseits an der Wand der Schmelzbrennkammer ein schützender Schlackepelz vorhanden ist, andererseits im Flüssiggas-Abscheider die Temperatur immer oberhalb des Ascheschmelzpunkts liegt, um Verstopfungen zu vermeiden. Daher wird die Anlage mit Öl vorgeheizt. Über eine Gasumleitung („Bypass“) können die Filter umgangen werden. Durch eine zu hohe Temperatur im Brennraum entsteht zu viel  $\text{NO}_x$ , bei einer zu geringen Temperatur fließt die Schlacke nicht ab. Hochtemperaturkorrosion des Filtermaterials ist ein Problem und es wird an schlackeresistenten Hochtemperaturkeramiken geforscht. Weiterhin wurden Elektrofilter und ein Pt-Demister (Geflecht aus Drähten) zur Staubabscheidung untersucht [Förster 2000].



**Abb. 2.4:** Schematischer Aufbau der DKSF-D. Der TDLAS-Meßstrecke (177 mm) befand sich während der ersten Meßkampagnen an der „optischen“ Meßstrecke. Danach wurde die Anlage umgebaut, wobei die Venturi-Strecke hinter die Flüssiggas-Abscheidung verlegt wurde und zugleich ein optischer Zugang geschaffen wurde (TDLAS Meßstrecke 1, Meßstrecke 140 mm). Quelle: DKSF, Dorsten

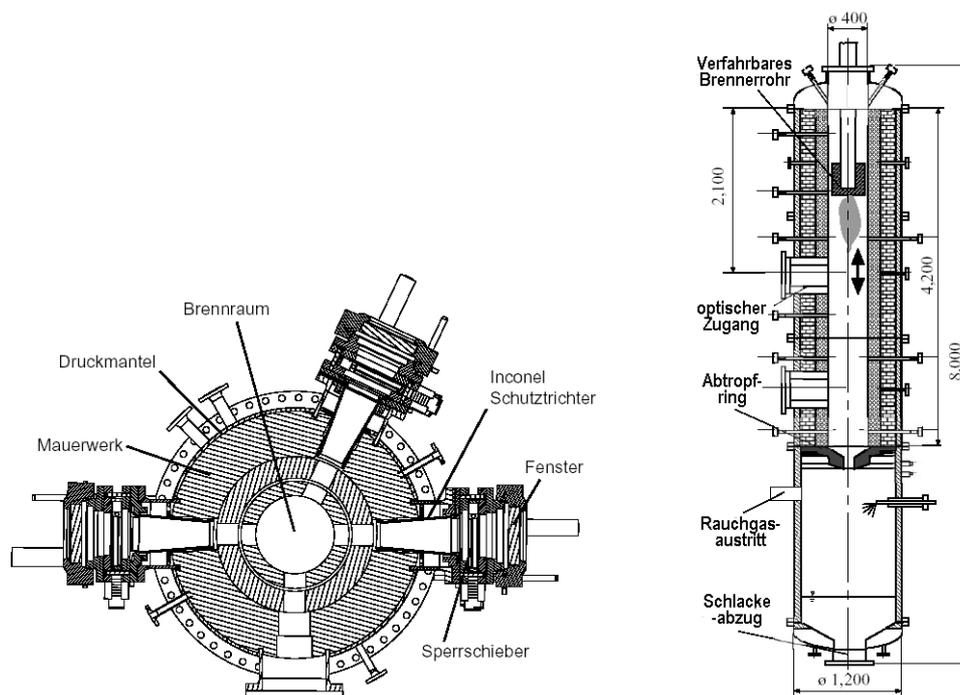
Es wurden insgesamt sechs Meßkampagnen an der Anlage durchgeführt. Die Filter der Anlage wurden zwischen den verschiedenen Betrieben mehrmals verändert. Der schematische Aufbau und die Lage der optischen Zugänge sind in Abb. 2.4 eingezeichnet.

Der optische Zugang, der für die TDLAS-Messungen genutzt wurde, befand sich zuerst hinter der Staubmeßstrecke. Die Länge der TDLAS-Meßstrecke betrug im hier quadratischen Abgaskanal 0.177 m im Durchmesser. Die druckaufgeladene Gesamtstrecke zwischen den Fenstern betrug 1.08 m. Die Zugänge wurden mit Druckluft gespült. Da die Anlage unter Druck steht, müssen die optischen Zugänge vor Inbetriebnahme installiert werden. Es wurden Quarzfenster (ca. 1 cm dick) unter einem geringen Kippwinkel (ca.  $10^\circ$ ) eingesetzt.

Nach der dritten Meßkampagne (Dez.2000) wurde die Anlage umgebaut, wobei die Venturi-Strecke hinter die Flüssiggas-Abscheidung verlegt wurde. Dadurch wurde ein Bereich mit höherer Temperatur und damit höherer Dissoziationsrate zugänglich gemacht. Die Meßstrecke betrug daraufhin 0.140 m im Abgas (runder Querschnitt) und 1.76 m von Flansch zu Flansch. In der DKSF wurde der Verlauf der Kaliumatomkonzentration bei hohem Druck und hoher Temperatur untersucht.

#### 2.5.4 Druckkohlenstaubfeuerung, RWTH Aachen (DKSF-A)

An der DKSF in Aachen (Institut für Wärmeübertragung und Klimatechnik, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule) werden Lösungen für Probleme der Druckverbrennung erforscht. In der Brennkammer kann bei einer Verbrennungstemperatur von bis zu



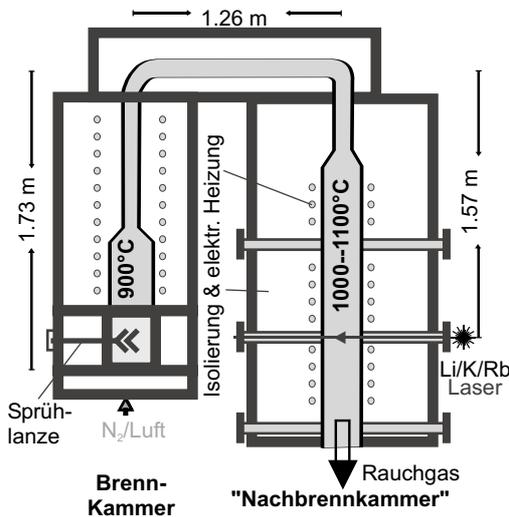
**Abb. 2.5:** Links: Querschnitt der DKSF-A [Fielenbach 2000]. Der Zugang rechts wurde als Einkoppelseite genutzt, der links als Auskoppelseite. Der Innendurchmesser des Brennraums und damit die TDLAS-Meßstrecke betrug 400 mm. Die Zugänge wurden mit Luft gespült und die gleiche Menge Spülgas wurde nach den Schutztrichtern wieder abgesaugt. Rechts: Längsschnitt der DKSF-A [Renz 2000]. Der Brenner wurde während der Messung ganz nach oben gezogen, um außerhalb der Flammen das Abgas auf der Höhe des optischen Zugangs zu proben.

1873 K und einem Druck von bis zu 10 bar Steinkohle oder Braunkohle verfeuert werden. Die Verweilzeit liegt bei 2 bis 4 s und die Leistung zwischen 40 bis 400 kW bei einem Kohlemassenstrom von 6 bis 60 kg/h. Der Kohlenstaub wird unter Stickstoff in den Kohledosierer überführt, dessen Inhalt über das Gewicht bestimmt werden kann. Die Kohle wird mit dem Primärluftstrom zum Brenner befördert.

Die Brennkammer (Abb. 2.5) ist senkrecht angeordnet und hat einen inneren Durchmesser von 0.4 m und einen äußeren Manteldurchmesser von 1.2 m. In einer Ebene sind vier optische Zugänge mit Quarzfenstern installiert, die durch Druckluft gespült werden. In Nähe des Brennkammerrohrs wird Gas in gleichem Umfang abgesaugt wie Spülluft zugegeben wird. Der Drallbrenner kann auch während des Druckbetriebs axial in der Höhe verstellt werden. Dadurch kann im Brennraum die Strömung und die Druckflamme radial und axial vermessen werden. Durch die Wandheizung ist die Brennkammer nahezu adiabat und es ist ein Schmelzkammerbetrieb bei hohen Temperaturen möglich. Die Schlacke fließt über einen Ascheabtropfring in ein Wasserbad. Eine Wasserquenche kühlt das Rauchgas auf eine Temperatur von etwa 300 ° C bevor es in den Kamin geleitet wird.

In der DKSF-A wurde der Verlauf der K-Konzentration in einem Brennraum bestimmt. Es wurden außerdem Versuche durchgeführt, bei denen rheinische Braunkohle mit KCl oder  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  dotiert bzw. zur Getterung der Alkalien mit Aerosil ( $\text{SiO}_2$ ) versetzt wurde.

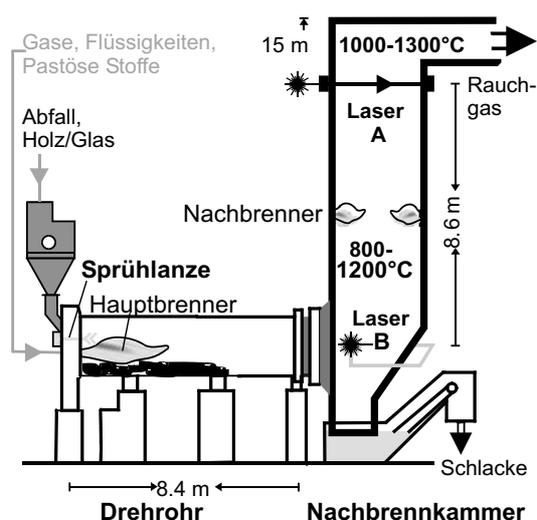
### 2.5.5 Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfallstoffen, FZK, Leopoldshafen (KLEAA)



**Abb. 2.6:** Schematischer Längsschnitt der Laboranlage zur Bestimmung von Verbrennungsparametern für die Rostverbrennung, FZK, Leopoldshafen (KLEAA). Die Lanze zum Zerstäuben von Salzlösungen wurde in die Brennkammersektion eingeschoben. Auf einen festen Brennstoff wurde verzichtet und der Ofen elektrisch beheizt. Das Salz wurde mit einem künstlichen Rauchgas (O<sub>2</sub>/Luft-Gemisch) weiterbefördert und in der „Nachbrennkammer“ wurde die Atomkonzentration optisch mit TDLAS bestimmt.

KLEAA (Abb. 2.6) ist eine Laboranlage, die gebaut wurde, um Verbrennungsabläufe von Brenngut auf dem Feuerungsrost einer Verbrennungsanlage systematisch zu studieren. Während der Verbrennung z.B. von kommunalem Hausmüll, finden vier Prozesse gleichzeitig statt: Die Brennstofftrocknung, -entgasung, -vergasung und die heterogene Verbrennung. In größeren Verbrennungsanlagen wie TAMARA (Versuchsanlage des FZK zur Hausmüllverbrennung auf dem Rost) ist es nicht möglich die einzelnen Teilschritte isoliert zu untersuchen, da die Verbrennung auf dem Rost örtlich und zeitlich veränderlich ist. In KLEAA wird der Brennstoff chargenweise aufgegeben. In großen Anlagen ist der sogenannte „Underfeed-Combustion Mode“ dadurch gegeben, daß frisches Brenngut unter das ältere geschoben wird, also von Frischluft durchströmt und von dem oben befindlichen Brenngut gezündet wird. In der Anlage wird das Brenngut auf dem auf einer Waage befindlichen Unterteil unter den elektrisch geheizten Ofen geschoben und von oben durch die Strahlungswärme (max 1300 K) gezündet, während die Luftzufuhr über am Boden befindliche Zugänge erfolgt und durch Zumischung von Gasen (z.B. Stickstoff) in der Zusammensetzung variiert werden kann [Schumacher 1995]. Die Abgase werden über ein isoliertes Verbindungsrohr in eine zweite, elektrisch bis zu 1300 K aufheizbare Ofeneinheit mit einem Rohrdurchmesser von 220 cm überführt, die eine Nachbrennkammer simuliert. An die Flansche der sich gegenüberliegenden Zugänge wurden die Fenster montiert.

An KLEAA wurden zuerst Alkalisalze von Li, K und Rb als Tracer eingesetzt und untersucht, inwiefern sich die Bestimmung der Atomkonzentration zur Bestimmung von Verweilzeitverläufen eignet.



**Abb. 2.7:** Schematischer Aufbau von THERESA (vor Rauchgasreinigung). Über die Lanze am Kopf des Drehrohrs in der Nähe des Hauptbrenners besteht die Möglichkeit, kleine Mengen Alkalisalzlösungen zu zerstäuben. Die durch Dissoziation entstandenen Alkaliatome können hinter dem Drehrohr mit Laser B, und am oberen Ende der Brennkammer mit Laser A detektiert werden.

### 2.5.6 Halbtechnische Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle, FZK, Leopoldshafen (THERESA)

THERESA (Halbtechnische Versuchsanlage zur **thermischen Entsorgung spezieller Abfälle**) ist eine Pilotanlage mit Drehrohrofenanlage mit Wärmenutzung und kostenoptimierter einfacher Rauchgasreinigung bei Einhaltung der 17. BImSchV (Abb. 2.7). Die Beschickung fester Stoffe kann über eine gekühlte Schurre für Schüttgüter bis 40mm Korngröße und eine Schleuse für eine Handaufgabe von Gebinden bis 5l Inhalt vorgenommen werden. Gase und Flüssigkeiten können mit Hilfe eines Kombinationsbrenners an der Stirnseite des Drehrohrs verbrannt werden. Gleichzeitig dient dieser Brenner zur Unterstützung der Verbrennung niederkalorischer Stoffe. In der Nachbrennkammer befinden sich im unteren Teil (auf ca. 6.5 m Höhe) zwei zur besseren Durchmischung antiparallel angeordnete Kombinationsbrenner. Prozeßverbesserungen (Primärmaßnahmen) sollen erforscht werden, um den Aufwand für die Rauchgasreinigung zu reduzieren. Um die Vorgänge in der Anlage genau zu untersuchen, ist es notwendig, die Massenströme zu bestimmen und zu bilanzieren und die Anlagenparameter genau zu messen. Das Drehrohr hat eine Länge von 8.4m und einen Außendurchmesser von 2 m. Der Drehzahlbereich liegt zwischen 0.1 und 3 Umdrehungen/min. Die thermische Leistung liegt bei 1.5 MW und die Rauchgasaustrittstemperatur bei 800 bis 1200 °C. Am Drehrohraustritt kann eine TDLAS-Messung (Meßstrecke: 2.6 m) aufgebaut werden. Auf zwei verschiedenen Ebenen der Nachbrennkammer besteht die Möglichkeit, TDLAS-Messungen zu installieren (1.9 m). Die Nachbrennkammer ist 15 m hoch und hat eine thermische Leistung von 0.5 bis 1.5 MW, eine Rauchgasaustrittstemperatur von maximal 1300 °C und eine Rauchgas-Verweilzeit von 2.5 s bei 1200 °C,  $O_2=6$  vol.% und einem Rauchgas-Volumenstrom von 4000 m<sup>3</sup>/h i.N.. [Dittrich 2001], [Seifert 2000]

An THERESA wurden bei verschiedenen Feuerungsarten die *In-situ*-O<sub>2</sub>- und K-Konzentration mit gleicher Zeitaufösung am selben Ort gemessen. Hier konnten wichtige Parameterstudien zu der Abhängigkeit der Kaliumatomkonzentration durchgeführt werden. Weiterhin wurden Experimente zur Bestimmung der Verweilzeit mit Li, K und Rb durch-

geführt. Dazu wurde die Atomkonzentration auch an mehreren Orten gleichzeitig bestimmt (s. Kap. 2.6.4)

## 2.6 Meßaufbau

Der Grundaufbau einer Messung wird mit dem Einstrahllaufbau (Kap. 2.6.1) beschrieben. Bei diesem Meßaufbau kommt nur ein Diodenlaser zum Einsatz, weswegen nur Einzelsubstanzen oder mehrere Spezies bestimmt werden können, sofern sie benachbarte Absorptionslinien aufweisen. Um die Querempfindlichkeit zu minimieren, sind deutlich getrennte Absorptionslinien geeigneter Linienstärke zu bevorzugen. Zu starke Absorptionen sind genauso nachteilhaft wie zu schwache. Optimal geeignet sind Absorptionen von 1 bis 50 %. Geringere Absorptionen bis  $10^{-4}$  OD können bei mäßig starken Störungen der *In-situ*-Meßstrecke und hoher Mittelungsrate (100 bis 500 Mittelungen pro Konzentrationsbestimmung) noch aufgelöst werden. Durch Verlängerung der Meßstrecke kann die Absorption erhöht werden. Dazu kann der Laserstrahl mit Spiegeln mehrfach durch das Probevolumen gelenkt werden. Ein geeigneter Aufbau für einen solchen gefalteten Einstrahllaufbau ist eine Langwegzelle im Herriott Design (Kap. 2.6.2). Die simultane Konzentrationsmessung mehrerer Gase mit mehreren Lasern wird in Kap. 2.6.3 beschrieben. Mehrere solche Einheiten können in einem getrennten Mehrstrahllaufbau zum gleichzeitigen Nachweis mehrerer Gase an mehreren Orten eingesetzt werden, um Verweilzeiten zu bestimmen (Kap. 2.6.4).

### 2.6.1 Einstrahllaufbau, Einzelsubstanznachweis und Nachweis verschiedener Gase mit spektral benachbarten Absorptionslinien

Der Grundaufbau einer Messung mittels TDLAS besteht aus folgenden Grundeinheiten: Die Temperaturstabilisierung und die Ansteuerung der Laserdiode erfolgt mit einem gegebenenfalls modular zusammengesetzten Laserdiodentreiber. Der Betriebsstrom der Laserdiode soll rauscharm und schnell proportional zu einem mit einem Funktionsgenerator (SRS DS345) vorgegebenen Spannungssignal zu modulieren sein. Dazu wurde z.B. ein Diodenlasertreiber von Profile eingesetzt (LDC 1000,  $<0.4$  mA rms., 10 Hz bis 6 MHz). Die Temperatur soll zur Vermeidung der Verschiebung der Wellenlänge auf ca. 10 mK konstant gehalten werden. Die Einstellungen der Kontrollschleife (PID-Werte, zur Temperaturstabilisierung) hängen vom Lasertyp, der Bauweise der Diodenlaserhalterung (Laserkopf: Art der Peltier-Elemente, Masse des Kupferblocks und der relativen Lage der Temperatursensoren (AD590 oder Thermoelement)). Zum Einsatz kamen Diodenlaserköpfe von Schäfter und Kirchhoff und nach Plänen des Physikalisch-Chemischen Instituts, Heidelberg, entworfene Halterungen, die durch eine geeignete Optik eine Kollimierung und Justage der Laserstrahlung ermöglichen. Mit Hilfe eines Funktionsgenerators (SRS DS345) wird ein beliebiges periodisches Spannungssignal z.B. ein symmetrisches mit aufsteigender und abfallender Flanke („Dreiecksignal“) mit 1 bis 5 kHz, je nach Schnelligkeit der Störungen (typische Einstellung für die Modulationsfrequenz in dieser Arbeit: 1302 Hz) als

Vorgabe der Modulation an den Diodenlasertreiber gegeben. Der Laserstrahl durchläuft die Meßstrecke und die modulierte Laserleistung wird von einem vorgespannten Detektor (Siliciumdetektor, 1 bis maximal 10 mm im Durchmesser) in ein der Laserleistung proportionales Stromsignal umgewandelt. Letzteres wird mit einem Verstärker (Femto DLPCA 100) in ein Spannungssignal umgewandelt, das störungsarm zum mehrere Meter entfernten Meßrechner geführt werden kann, wo es digitalisiert und verarbeitet wird.

Die Meßstrecke sollte eine gleichmäßige Temperatur haben und die Länge der Absorptionsstrecke sollte genau bekannt sein. Diese Forderungen werden für *In-situ*-Anwendungen nur annähernd erfüllt und die Abweichungen müssen in der Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden. Für Messungen an Öfen und Rauchgaskanälen müssen vom Betreiber zwei gegenüberliegende optische Zugänge eingebaut werden. Üblicherweise handelt es sich dabei um standardisierte Flansche, an die verschiedene Meßinstrumente/Entnahmesonden befestigt werden können. Nach Absprache mit den Betreibern wurden Pläne entworfen nach denen in der feinmechanischen Werkstatt des PCI Adapter angefertigt wurden, an die die Halterungen für die optischem Fenster (BK7) im Brewster Winkel zu befestigen sind. Die optischen Elemente der Sender- und Empfangseinheit werden auf Metallplatten im Labor justiert und auf Metallwinkeln an den Flanschen festgeschraubt. Da der Laserstrahl gefährlich sein kann (Unfallschutzverordnung, UVV, Laserklasse 3B) und schlecht zu sehen ist (sichtbarer Bereich laut UVV, in dem der Lidschutzreflex wirksam ist: 400 bis 700 nm), wird mit Hilfe einer im NIR empfindlichen Schwarz-weiß-CCD-Kamera der Laserstrahl so justiert, daß er durch die beiden gegebenenfalls mit Luft oder Stickstoff gespülten Zugänge über den Sammelspiegel auf den Photodetektor trifft. Bei Druck- und Temperaturänderungen kann sich die Anlage verziehen und der Laserstrahl muß nachgeführt werden. Um die Justage sicherzustellen, wurde sie regelmäßig optimiert. Für Anlagen, bei denen große oder schnelle Änderungen in der Justage auftreten (z.B. während des Anfahrvorgangs) besteht die Möglichkeit einer Automatisierung mit adaptiven Nachführsystemen (Piezosteuerung oder Schrittmotoren mit positionsempfindlichen Detektoren) [Ebert 2000]. Auf der Empfangsseite kann ein Bandpassfilter (5 bis 10 nm) eingesetzt werden, um breitbandiges Licht (Kesselleuchten) zu unterdrücken. Auf der Senderseite kann ein Teil der Laserstrahlung (ca. 5 %) mit einem Strahlteiler abgespalten und durch eine Referenzzelle auf einen Detektor gerichtet werden. Dies dient dazu, die Wellenlänge des Lasers mit der der Absorptionslinie abzustimmen und eventuell eine automatische Linienpositionsbestimmung oder eine aktive Positionskorrektur durchzuführen.

Werden mehrere Absorptionslinien während einer Abstimmsequenz erfaßt, können mehrere Konzentrationen mit einem Laser gleichzeitig bestimmt werden (z.B. O<sub>2</sub> und K(D<sub>2</sub>) bzw. CO und H<sub>2</sub>O). Werden mehrere Rotationslinien erfaßt (z.B. mehrere O<sub>2</sub>- oder mehrere H<sub>2</sub>O-Linien) besteht die Möglichkeit einer optische Temperaturbestimmung über die Linienstärke, die sich mit der Besetzung der Rotationsniveaus in Abhängigkeit von der Temperatur ändert.

### 2.6.2 Gefalteter Einstrahl Aufbau

#### Einzelsubstanznachweis mittels offener Langwegzelle im Herriot Design

Für den Nachweis von Sauerstoff unter den extremen Bedingungen einer Feuerlöschung wurden folgende Forderungen an das TDLAS-Spektrometer gestellt: Es soll frei im Raum positioniert werden können, in Gegenwart von Wassertropfen, heißem Wasserdampf und Feuer mit einer Leistung von bis zu 400 kW bei bis zu 150 °C arbeiten, große und schnelle Änderungen der Transmission sollen sich nicht auf die Konzentrationsbestimmung auswirken, O<sub>2</sub>-Messungen sollen in einem Bereich zwischen 5 und 21 vol.% bei einer Konzentrationsauflösung von besser als 1 vol.% und einer Zeitauflösung von weniger als 1 s möglich sein, die Testumgebung soll minimal beeinflusst werden und letztlich soll das beprobte Meßvolumen nicht länger als 30 cm sein, um mit dem FT-IR vergleichbar zu sein.

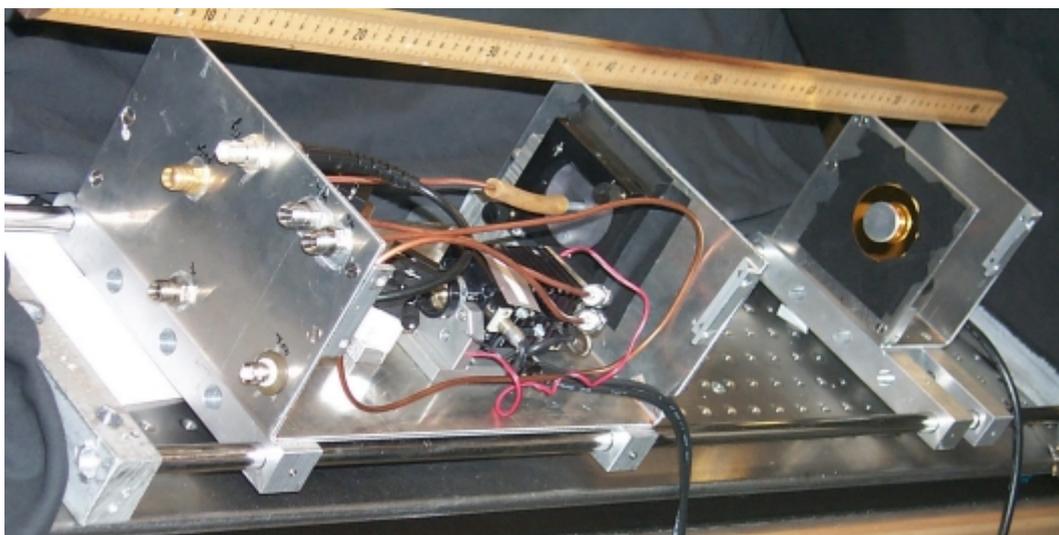
Es wurde daher ein gefalteter Einstrahl Aufbau konstruiert, um eine molekulare Absorption von O<sub>2</sub> über 4 % auch unter ungünstigen Umständen sicherzustellen. Dazu wird ein optischer Absorptionsweg von über 1 m benötigt [Schlosser 2000a]. Im Unterschied zu den industriellen Anlagen war eine der Bedingungen, die an das Gerät gestellt wurde, eine lokalisierte Messung. Statt einer Messung quer durch den Raum sollte ein Volumen von ca. 30 cm Länge untersucht werden, da innerhalb des Testraumes erhebliche Konzentrationschwankungen vorliegen können. Dadurch sind die Meßwerte mit einem vorhandenem FT-IR-Meßgerät vergleichbar.

Dazu wurde der Laserstrahl zwischen zwei konkaven, goldbeschichteten Spiegeln (Edmund Scientific, 51 mm,  $f = 305$  mm) aus Zerodur (Schott Optik) mittels Mehrfachreflektion in einem offenen, konfokalen Herriott-Aufbau [Herriott 1964] gefaltet. Ein solcher Aufbau ist sehr stabil und ein ähnlicher Aufbau wurde unter anderem auch schon erfolgreich zum quantitativen Nachweis von SO<sub>2</sub> in den Abgasen von Flugzeugtriebwerken mittels TDLAS im mittleren Infrarot eingesetzt [Wormhoudt 2000]. Die beste Brennweite und der optimale Spiegelabstand wurden berechnet. 1 cm vom Rand entfernt wurde mit einem Diamantbohrer ein Einkoppel-Loch für den Laser von 5 mm Durchmesser in den einen Spiegel gebohrt. Ein weiteres Loch wurde in das Zentrum beider Spiegel für die Spülgaszuleitung gebohrt.

Der leicht fokussierte Laserstrahl wird durch das Einkoppelloch unter einem geringen Winkel relativ zur yz-Fläche in den offenen, axial durch die Spiegel begrenzten Meßaufbau eingekoppelt. Er wird vom zweiten Spiegel reflektiert und beschreibt ein elliptisches Muster, das anhand des Streulichts auf der Spiegeloberfläche mit einer CCD-Kamera optimiert werden kann. Der Strahl verlässt nach einer durch den Spiegelabstand und die Krümmung der Spiegel bestimmten Umlaufzahl die Zelle durch dasselbe Loch mit einem geringfügig anderen Winkel. Nach dem Austritt weitet er sich leicht auf, kann aber noch vollständig auf die Photodiode gerichtet werden, die zum Schutz vor Streulicht mit einer Blende abgedeckt ist. Die Absorptionsstärke steigt proportional zur Anzahl der Umläufe, während die Störungen durch Lichtverlust durch Streuung an den Spiegeln und vor allem an den Rußpartikeln und Wassertropfen schnell zunimmt, wodurch die Qualität der Messung abnimmt. Die Zahl der Reflektionen wurde für die Anwendungsumgebung optimiert und betrug bei einem Abstand der Spiegel von 30 cm sechs Umläufe bei einem

Gesamtabsorptionspfad von 1.8 m.

Die Spiegel wurden auf kinematischen Halterungen (Thorlabs) befestigt. Die Halterungen wurden auf einer selbst angefertigten Grundplatte befestigt, die gleichzeitig Teil eines zweiteiligen Aluminiumgehäuses war (Abb. 2.8). Der Abstand der zwei Spiegel wurde mittels 1 cm Stangen aus Invar 36 (Carpenter) verbunden, das einen extrem geringen thermalen Ausdehnungskoeffizienten hat ( $1.18 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  zwischen 25 und 100°C). Dieser Koeffizient ist mit dem einiger Glassorten vergleichbar und beträgt nur 3.5 % des Koeffizienten des Aluminiums. Dadurch wurde die Gefahr einer temperaturbedingten Änderung der Pfadlänge minimiert.



**Abb. 2.8:** TDLAS-Spektrometer mit abgenommenen Gehäusedeckeln. Die zwei Spiegel des Herriott-Aufbaus mit einer runden Schutzvorrichtung mit Spülgaszuleitung sowie der Laserkopf sind sichtbar.

Der Aufbau und die meisten Meßgeräte (außer dem Computer und dem Funktionsgenerator) konnten innerhalb des Testraums frei positioniert werden. Um die optischen und elektronischen Bauteile vor den Einflüssen des Testraums (Hitze, Wasserdampf, Ruß) zu schützen, wurden verschiedene Systeme zur Spülung der Spiegeloberfläche mit sauberem Gas getestet. Das Modell, das die Spiegel am besten vor Kondensation und Verunreinigungen schützte, leitete gereinigte Umluft von der Mitte des Spiegels radial zu den Rändern, wo sie mit 6 l/min über ein mit kleinen Löchern versehenem Kupferrohr (5 mm-Außendurchmesser) wieder abgesaugt werden konnte. Eine möglichst laminare Gasströmung wurde durch Anströmen der Spülluft gegen eine runde Metallscheibe erzeugt. Die elektronischen Instrumente waren auf drei teilweise wassergekühlte und  $N_2$ -gespülte Metallgehäuse verteilt. Ein Gehäuse ( $29 \times 16 \times 15 \text{ cm}^3$ ) beherbergte einen Herriott-Spiegel, den Laserkopf, die Einkoppelspiegel und den Detektor. Die von den Peltier-Elementen im Laserkopf erzeugte Wärme wurde über Kühlwasser abgeführt, das durch ein mit einer Metallplatte verlötetes Kupferrohr strömte. Die Kühlvorrichtung wurde an den Kühlrippen befestigt und das Gas im Innenraum mit einem kleinen Ventilator (für Computer Prozes-

soren) umgewälzt. Von außen wurde das Gehäuse mit Glaswolle und Aluminium isoliert. Ein zweites Gehäuse ( $15 \times 10 \times 15 \text{ cm}^3$ ) wurde für den zweiten Herriott-Spiegel gefertigt. Der Diodenlasertreiber wurde in einem gekühlten Stahlgehäuse untergebracht.

Die gefaltete Meßstrecke befand sich auf 75 cm Höhe, 280 cm unterhalb der Wasserdüsen, die an der Decke des Testraums angebracht waren.

### 2.6.3 Überlappender Mehrstrahl Aufbau Gleichzeitiger Nachweis mehrerer Gase an einem Ort

Um verschiedene Absorber gleichzeitig an einer Meßstelle erfassen zu können, wird in der Regel der Einsatz mehrerer Diodenlaser notwendig, da der spektrale Abstimmbereich gering ist ( $\leq 1 \text{ nm}$ ). Verschiedene Vorgehensweisen wurden entwickelt, wobei angestrebt wurde, den Einsatz an Optik und Geräten zu minimieren [Yu 2001]:

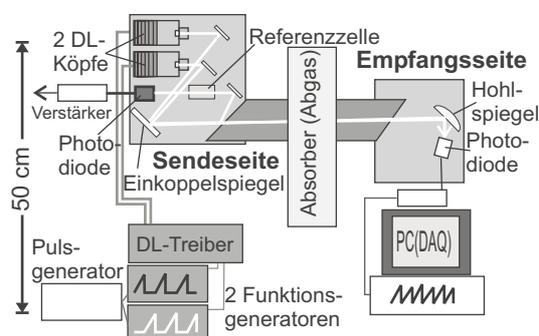
1) Im einfachsten Fall werden mehrere Systeme parallel aufgebaut (SDM, Spatial Division Multiplexing), welches einer Multiplikation des apparativen Aufwands entspricht.

2) Um eine bessere Überlappung zu erzielen, können die Meßstrahlen durch ein System von Spiegeln [Ebert 2000] oder durch Kombination mittels Faserkoppler [Nagali 1997] vereint werden. Nur bei der zuletzt genannten Vorgehensweise durchqueren die Strahlen dasselbe Volumen. Schließlich muß das Strahlenbündel entsprechend der Wellenlänge wieder getrennt werden (WDM, Wavelength-Division Multiplexing). Dies kann durch Gitter, dichroitische Strahlteiler oder Faserkoppler mit Filtern erfolgen. Durch WDM steigt der experimentelle Aufwand, die Gefahr der Erzeugung störender Interferenzen und die Möglichkeit, daß die verschiedenen Wellenlängen nicht vollständig getrennt werden können. Dieses Verfahren erlaubt jedoch Messungen entlang derselben Meßstrecke bei eingeschränktem Zugang zum Meßvolumen (z.B. Abgaskanal) und die gleichzeitige Erfassung mehrerer Stoffe. Prinzipiell besteht eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit in der Polarisierung der Laserstrahlung, allerdings ist es nicht einfach, die Strahlen vollständig zu trennen.

3) Weitere Möglichkeiten eröffnet die schnelle Modulierbarkeit von Laserdioden: Durch schnellen abwechselnden Betrieb mehrerer Laserdioden (TDM, Time-Division Multiplexing) können mehrere Stoffe quasi-simultan bestimmt werden. Ein großer Vorteil besteht darin, daß die Detektorseite auf nur einen Sensor reduziert werden kann. Nachteilhaft ist die diskontinuierliche Nutzung der Laserleistung, wodurch die mögliche Meßsignalqualität reduziert wird. Bei Verwendung von optischen Schaltern, die eine Restdurchlässigkeit aufweisen, besteht weiterhin die Gefahr, daß sich die beiden Kanäle gegenseitig stören. [Allen 1998], [Nagali 1997]. Ein Spezialfall könnte der Einsatz von Laserdioden darstellen, die abhängig vom Betriebsstrom zwei verschiedene abstimmbare Wellenlängen emittieren können [Brunner 2000].

4) Eine elegante Methode bei Einsatz von Techniken der Modulationsspektroskopie (2-Ton Frequenzmodulation: WMS, Wavelength-Modulation Spectroscopy [Linnerud 1998]) ist die Identifizierung der einzelnen Kanäle anhand unterschiedlicher Frequenzen (FDM, Frequency-Division Multiplexing). Dabei werden die einzelnen Laser jeweils mit einer kanaligen hohen Frequenz (z.B. 40 und 50 kHz) und einer gemeinsamen langsamen Frequenz (z.B. 39 Hz) moduliert [Oh 1998]. Die Strahlung wird mit einem Detektor empfangen und

die spektralen Informationen anhand der entsprechenden Frequenzen (Lock-In) separiert. Generell hat die WMS höhere Empfindlichkeiten ( $OD \approx 10^{-5}$ ), wird aber durch Transmissionsänderungen stark beeinflusst und ist für veränderliche Linienbreiten wenig geeignet. Das  $2f$ -Signal muß daher kalibriert oder durch parallele Messung des direkten oder  $1f$ -Signals korrigiert werden. Daß eine Abstimmfrequenz relativ niedrig sein muß (100 Hz), ist für *In-situ*-Anwendungen mit schnell veränderlicher Transmission nachteilig. In Labor-experimenten (Ofen/Gasflamme) wurde FDM für den potentiellen *In-situ*-Einsatz für die Feuerdiagnostik angepaßt (schnelle Modulation 1 MHz, langsame Modulation 1 kHz) und festgestellt, daß sich zwei Kanäle ab einer Frequenzdifferenz von 60 kHz gegenseitig nicht mehr beeinträchtigen [Santangelo 1999]. Die notwendigen hohen Frequenzen sind elektronisch jedoch aufwendig und für echte *In-situ*-Messungen besteht noch Entwicklungsbedarf.



**Abb. 2.9:** Aufbau zur quasi-simultanen Messung mit zwei überlagerten Laserstrahlen (TDM). Die beiden Laserstrahlen werden über Spiegel mit möglichst identischem Winkel durch den Rauchgaskanal auf den Detektor gerichtet. Eine Reflektion am Einkoppelfenster wird für einen Referenzkanal genutzt.

Für die *In-situ*-Messung der Alkali- $D_1$ - und  $D_2$ -Linien bietet sich TDM an, da die zu erwartende Absorptionsstärke hoch ist und die Wellenlängen (766.49 und 769.90 nm) zu ähnlich sind, um mittels eines WDM-Schemas vollständig getrennt zu werden. Dichroitische Strahlteiler haben keine Filterfunktion, die scharf genug ist, um spektral so nahe liegende Absorptionslinien zu trennen und Gitter würden zu viel Platz beanspruchen.

Der optische Aufbau, der für die TDM entwickelt wurde, wird in (Abb. 2.9) gezeigt. Die Sendereinheit besteht aus zwei Diodenlasern, die über je zwei kleine Umlenkspiegel und einen gemeinsamen Einkoppelspiegel annähernd dieselbe Meßstrecke durch das Rauchgas zurücklegen. Mit einem fokussierenden Spiegel werden beide Laserstrahlen auf einen gemeinsamen Photodetektor gelenkt. Auf einen schmalbandigen Interferenzfilter muß verzichtet werden. Bei starker Hintergrundstrahlung kann ein breiter Bandpassfilter oder ein Kantenfilter eingesetzt werden. Die Emissionskorrektur wird durch Analyse der Amplitudenmodulation vorgenommen.

Etwa 4% des Laserlichts werden jeweils von den beiden Grenzflächen des zur Vermeidung von Interferenzen gekippten Fenster reflektiert, und mit einem Spiegel durch eine oder zwei Glaszellen mit Alkalimetall und schließlich auf einen weiteren Detektor gelenkt. Anhand der Absorption in den Referenzzellen kann die Linienposition ermittelt werden. Sie wird nicht zur Kalibration der Konzentration eingesetzt.

Mit einem Pulsgenerator werden zwei Funktionsgeneratoren synchronisiert, die jeweils einen Laser ansteuern. Der Injektionsstrom wird jeweils so moduliert, daß die Absorptionslinien nacheinander zeitlich versetzt mit einer Rampe abgetastet werden. Nach jeder Stromrampe wird der Strom der Diodenlaser knapp unter dem Schwellstrom gehalten. Die

beiden modulierten Laserleistungen werden von der Photodiode als Sägezahnmuster detektiert, von einem Verstärker in ein Spannungssignal gewandelt und nach der Digitalisierung einzeln ausgewertet.

#### **2.6.4 Getrennter Mehrstrahlaufbau Gleichzeitiger Nachweis mehrerer Gase an mehreren Orten**

Für die Ermittlung der Laufzeit der Rauchgase an THERESA (Kap. 2.5.6) wurde ein Einzelstrahlaufbau am Drehrohraustritt und ein überlappender Mehrstrahlaufbau im oberen Teil der Nachbrennkammer installiert. Die Meßstrecke am Drehrohraustritt (1050 bis 1500 K) war 2.6 m lang, die Meßstrecke in der oberen Nachbrennkammer (1200 bis 1550 K) war 1.9 m lang. Die Meßstrecken waren 8.6 m voneinander entfernt.

Der zeitliche Abgleich erfolgte in ähnlicher Weise wie beim Mehrstrahlaufbau, allerdings wurden die Geräte, die miteinander zu koppeln waren, durch zwei Stockwerke getrennt. Die Messungen wurden parallel aufgebaut und mit einem Pulsgenerator und einem 10 MHz-Sinussignal zeitlich abgestimmt. Je zwei *In-situ*-Signal-Leitungen und zwei Referenzsignal-Leitungen wurden zum Meßrechner gelegt, der sich auf Höhe der oberen Nachbrennkammer befand.

Die Alkaliatomkonzentration wurde nach Erzeugung eines bestimmten Alkalikonzentrationsstosses an zwei Meßstellen gleichzeitig erfaßt. Aus dem zeitlichen Verlauf relativ zur Zeit der Einspritzung wurde die Verweilzeitverteilung errechnet.



### 3. Charakterisierung der Diodenlaser

Von zentraler Bedeutung für die Einsatzmöglichkeiten von Diodenlasern für spektroskopische Anwendungen sind deren spektrale Eigenschaften und speziell das Abstimmverhalten. Daher wurden verschiedene Lasertypen untersucht und charakterisiert:

Anhand des Emissionsspektrums lassen sich die Emissionswellenlänge und das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis (Side Mode Suppression Rate, SMSR) bestimmen. Zur Ermittlung des statischen Abstimmverhaltens wurden die Lasereigenschaften in Abhängigkeit von Strom und Temperatur verglichen. Die maximale, temperaturabhängige Emissionsleistung ist vom Lasertyp abhängig und wird vom Hersteller für 25 °C angegeben. Das Wavemeter (Burleigh WA-1000) und der Diodenlasertreiber (Melles Griot, 06DLD103) wurden automatisiert und damit quasi-statisch der temperatur- und stromabhängige Abstimmkoeffizient ( $d\bar{\nu}_s/dT$  und  $d\bar{\nu}_s/dI$ ), der temperaturabhängige Schwellstrom ( $I_{th}$ ) und die absolute Leistungsmodulation ( $dP/dI$ ) ermittelt. Die spezifische Leistungsmodulation ( $dP/d\bar{\nu}$ ) wurde daraus berechnet. Aus dem maximal erlaubten Strom kann zusammen mit dem Schwellstrom die maximale Stromabstimmtiefe ( $(I_{max} - I_{th}) \times d\bar{\nu}/dI$ ) abgeschätzt werden. Bei schneller Abstimmung über den Strom im Kilohertzbereich können die statisch bestimmten Laserdaten nur eingeschränkt übertragen werden. Für die Auswertung ist besonders der dynamische Stromabstimmkoeffizient ( $d\bar{\nu}_d/dI$ ) wichtig. Er wurde mit Hilfe eines Etalons bestimmt und wird für die Einstellungen, die während der Messung gewählt wurden, angegeben.

Der EC-DL nimmt eine Sonderstellung ein, da er nicht mit dem Strom, sondern mit der Piezospaltung, die die Auslenkung des Abstimmspiegels einstellt, abgestimmt wird.

Anhand der Messungen und einem absoluten Frequenzmarker, z.B. der Absorptionslinie in einer Referenzzelle, wurde die Zeitachse (x-Achse) der Meßpunkte eines Datensatzes in eine Wellenlängenachse (in GHz, nm oder  $\text{cm}^{-1}$ ) umgerechnet. Damit kann aus dem Ergebnis der Kurvenanpassung bei Kenntnis des Absorptionswegs und der Linienstärke die Absorberdichte berechnet werden.

#### 3.1 Emissionsspektrum

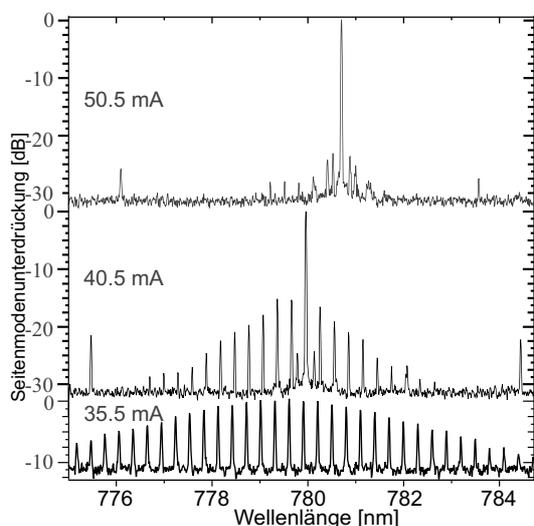
Das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis (SMSR) der Diodenlaser wurde nach einem von T. Fernholz [Fernholz 2001a] vorgeschlagenen Verfahren bestimmt: Das Wavemeter arbeitet nach dem Grundprinzip eines Michelson-Interferometers, gibt aber nur das Maximum der Laseremission an. Das Interferenzsignal des Helium-Neon-Lasers mit dem zu untersuchenden Laser wird über einen Stecker vom Gerät abgezweigt, mit einem Speicheroszilloskop (LeCroy 9314 AM) nach Korrektur des sinusförmigen Abstimmverhaltens gespeichert und mit einer diskreten Fouriertransformation in das Leistungs-Emissionsspektrum umgewandelt. Das SMSR konnte bis ca. 30 dB bestimmt werden.

Der Anteil der Seitenmoden an der Leistung bei schneller Stromabstimmung konnte im

Falle der Alkalimetalle mit Hilfe einer erwärmten Referenzzelle oder einer mit Alkalisalz dotierten Flamme bestimmt werden. Dabei stellt sich eine so hohe Alkaliatomkonzentration ein, daß annähernd 100 % Absorption zu beobachten sind. Die Nutzung einer hohen Absorberdichte als Filter für einen schmalen Spektralbereich wird auch bei der Raman-spektroskopie eingesetzt. Durch Messung der Laserleistung, die bei Restlichtunterdrückung dennoch die Photodiode erreicht, läßt sich der Anteil der Nebenmodenleistung bestimmen.

In Abb. 3.1 ist das bei verschiedenen Injektionsströmen gemessene Emissionsspektrum des Fabry-Pérot Diodenlasers (FP-DL) zu sehen, der für den Rb(D<sub>2</sub>)-Nachweis eingesetzt wurde. Unterhalb des Schwellstroms überwiegt noch keine Mode, sondern es ist über einen Bereich von mehr als 10 nm hinweg ein periodisches Modenspektrum sichtbar. 5 mA oberhalb des Schwellstroms sind immer noch ca. 18 Seitenmoden erkennbar, aber der Bereich mit einem SMSR von über 30 dB ist schon auf 6 nm zusammengeschrumpft. Im oberen Leistungsbereich ist das SMSR zu den nächsten Seitenmoden größer 25 dB.

Das Emissionsspektrum des für den K- und O<sub>2</sub>-Nachweis eingesetzten FP-DLs (Mitsubishi ML4405) ist vergleichbar. Es wurde eine SMSR von 20 dB bestimmt (51.5 mA, 38.5 °C, 2.26 mW). Ein Seitenmodenanteil von 5 % der Emissionsenergie wurde bei Abstimmen des Lasers und Absorption der Leistung der Hauptmode durch eine bei 80 °C mit K-Dampf gesättigte Referenzzelle (4 cm Schichtdicke) bestimmt.



**Abb. 3.1:** Für einen FP-DL (Mitsubishi ML4402#941) wurde das Emissionsspektrum gemessen. Von unten nach oben: Bei der Messung am Schwellstrom bei 35.5 mA ist die periodische Modenstruktur (Modenabstand:  $0.298 \pm 0.006$  nm) innerhalb des Verstärkungsprofils zu erkennen. Bei 40.5 mA überwiegt deutlich eine Einzelmode ( $>12$  dB). Bei 50.5 mA ist die Seitenmodenunterdrückung besser als 25 dB. Die Verschiebung bei einem Modensprung entspricht genau dem Modenabstand bzw. einem Vielfachen davon, wobei die künftige Hauptmode bereits als Nebenmode erkennbar ist.

Das Emissionsspektrum des Diodenlasers mit externem Resonator (EC-DL), der für den Li-Nachweis eingesetzt wurde (Abb. 3.2), wurde von Sacher Lasertechnik mit einem Optical Spectrum Analyzer vermessen. Es zeigt ein SMSR von 30 bis 40 dB. Durch den weiten Meßbereich tritt die verstärkte spontane Emission (ASE) dieses Lasertyps als gekrümmter Untergrund hervor, aus dem die durch das Gerät verbreiterte, jedoch extrem schmale ( $\Delta\nu = \text{ca. } 1000$  kHz) Lasermode herausragt. Die ASE kann effektiv durch Einsatz eines schmalbandigen Interferenzfilters ( $d\lambda=5$  nm) unterdrückt werden.

Im Emissionsspektrum des Distributed Feedback Diode Lasers (DFB-DL, Sensors Unlimited, 761-CD [Morris 1995]) überwiegt nur eine Mode [Fernholz 2001a]. Die typische

Linienbreite ist  $< 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Die Seitenmoden werden mit mehr als 30 dB unterdrückt.

In Abb. 3.3 und Abb. 3.4 werden Emissionsspektren von Vertical Cavity Surface Emitting Lasern (VCSEL) gezeigt. Der VCSEL in Abb. 3.3, links, wurde für den K(D<sub>2</sub>)-Nachweis eingesetzt. Er zeigt auch bei einer Stromvariation von 6 bis 9 mA nur eine einzige Mode, die sich entsprechend dem Strom im Spektrum zu abnehmender Wellenlänge verschiebt. Zu jedem Zeitpunkt ist das SMSR besser als 25 dB. Der Untergrund dieser Messung ist schlechter, da es sich um eine ungemittelte Messung handelt, die erst nachträglich fouriertransformiert wurde.

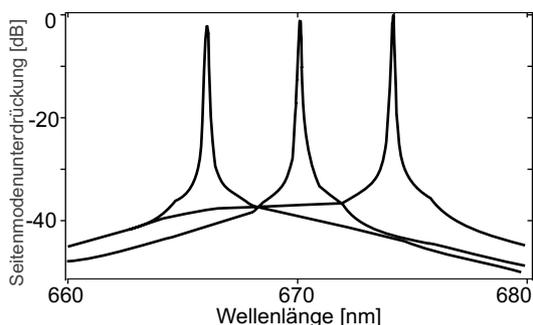
Im Vergleich dazu zeigt der VCSEL in Abb. 3.3, rechts, der anfangs für den K(D<sub>1</sub>)-Nachweis eingesetzt wurde, mit steigendem Strom schnell das Anwachsen einer Seitenmode (Transversalmode) in einem spektralen Abstand von 0.331 nm. Das SMSR liegt zuerst bei 15 dB, wird aber schnell schlechter und erreicht schließlich 2 dB beim höchsten Strom. Dieser Laser ist nützlich für den K-Nachweis, sofern er nicht hart gepumpt wird bzw. solange die Linie nicht sehr verbreitert ist ( $p < 1$  bar).

Der VCSEL, der für den Cs(D<sub>2</sub>)-Nachweis eingesetzt wurde (Abb. 3.4, links), hat eine SMSR von 25 dB und eine Linienbreite von ca. 5 nm [Datenblatt], während ein 852 nm-VCSEL eines anderen Herstellers (Abb. 3.4, rechts), eine SMSR von 13 dB hat. Der zweite VCSEL wurde für die Datenübertragung optimiert und hat zur Steigerung der Leistung eine größere Austrittsöffnung. Dadurch wird das Auftreten von Seitenmoden begünstigt. VCSEL zeigen im Gegensatz zum FP-DL meist nur eine oder zwei transversale Nebenmoden. Deren Anteil an der emittierten Leistung wird bei hohem Injektionsstrom bedeutsam und kann zum Auftauchen von scheinbaren Satellitenlinien und zu systematisch zu niedrigen Konzentrationsmessungen führen. Daher wurde das Emissionsspektrum aller Laser auf die Eignung für absolute Konzentrationsmessungen mittels TDLAS überprüft.

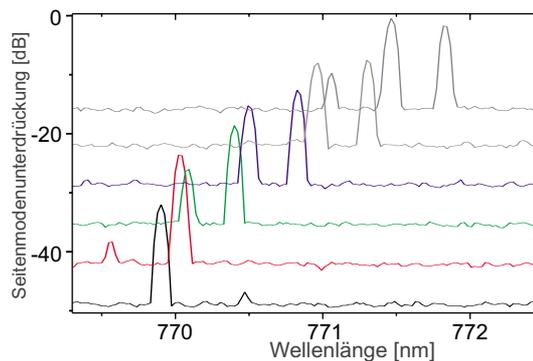
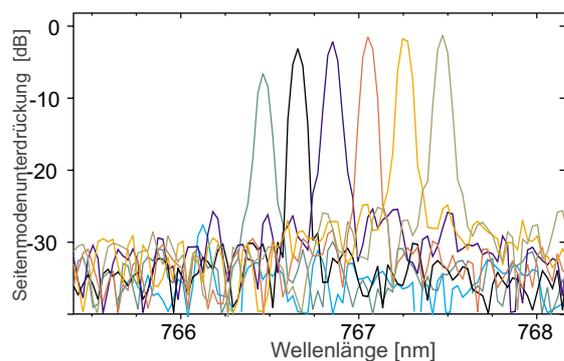
## 3.2 Statisches Abstimmverhalten

Das statische Abstimmverhalten wurde mit dem Wavemeter bestimmt. Da für viele Laserdioden zu prüfen war, ob sie für den Alkalinachweis geeignet sind, wurde für die Messungen der Modenspektren die langsame Änderung der DL-Treiber-Einstellungen (über GPIB) und das Auslesen des Wavemeters (über die serielle Schnittstelle) mit einem LabVIEW-Programm automatisiert. Die Meßdaten wurden in eine Datei geschrieben und nach Abschluß der Messung ausgewertet. Die Laserleistung wurde über eine Eichung der im Lasergehäuse eingebauten Monitordiode vorgenommen und ebenfalls dem Datensatz beigefügt. Da einige Lasertypen keine solche Diode haben, wurde deren Emissionsleistung mit einem Leistungsmeßgerät (Powermeter, Newport) ermittelt. Die Meßwerte für die maximale Leistung sind jedoch systematisch zu niedrig, da etwa 5 bis 25 % der Strahlung durch die Optik verloren geht. Auf die begrenzte numerische Apertur der Kollimatorlinse sind die meisten Verluste zurückzuführen. Das gilt vor allem für Diodenlaser mit großem Abstrahlwinkel (FP-DL, DFB-DL). Für die Messung ist die austretende Leistung des Lasers nach der Kollimierung die entscheidende Größe.

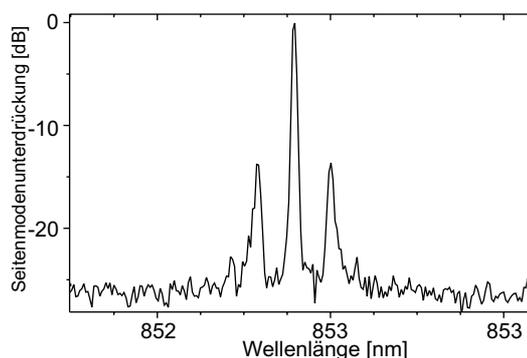
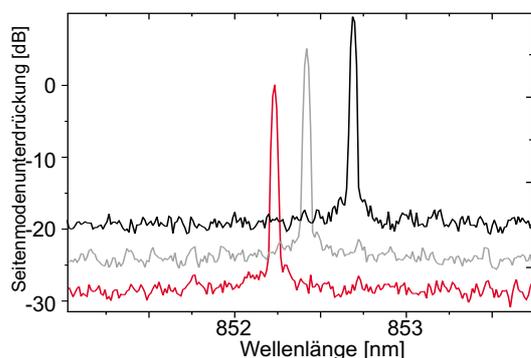
Die DL-Typen unterscheiden sich oft sehr stark in der Amplitudenmodulation und der



**Abb. 3.2:** Das Emissionsspektrum des EC-DL für den Li-Nachweis. Die Seitenmodenunterdrückung liegt auch bei verschiedenen Wellenlängen bei  $>25$  dB. Da der Resonator entspiegelt ist, sind die Nebenmoden des Diodenlasers stark reduziert. In dem weitem Spektralbereich wird die spontane Emission (ASE) des EC-DL sichtbar. Quelle: Sacher Lasertechnik.



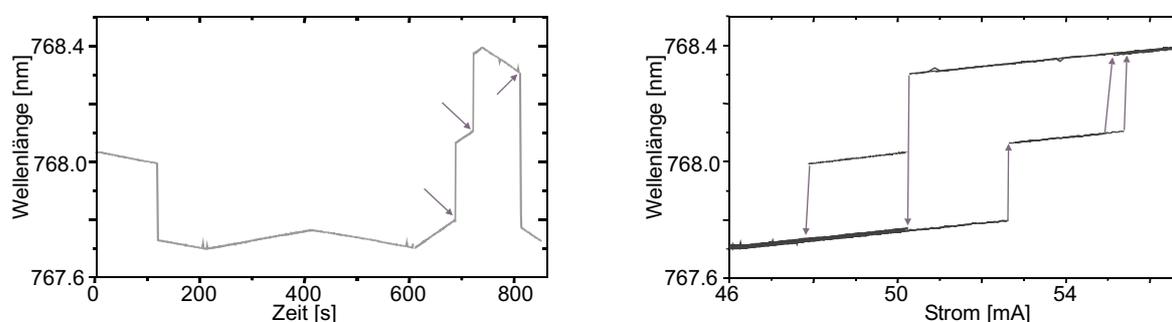
**Abb. 3.3:** Das Emissionsspektrum zweier VCSEL für den K-Nachweis. **Links:** (VCSEL: CSEM B324) Sieben überlagerte Einzelmessungen bei Injektionsströmen (von rechts nach links) von 6 mA bis 9.5 mA in 0.5 mA Schritten. Die erste Kurve wurde direkt am Schwellstrom gemessen und ist kaum zu sehen. Die Emissionslinien verschieben sich mit ansteigendem Strom ins Rote und zeigen über den gesamten Bereich eine Nebenmodenunterdrückung von ca. 25 dB. **Rechts:** (VCSEL: CSEM B344) Erhöhung des Stroms von links nach rechts in 1 mA-Schritten (2 bis 6 mA). Dieser Laser zeigt schon bald eine Nebenmode und ist daher im Vergleich zu dem anderen VCSEL weniger für weites Abstimmen geeignet.



**Abb. 3.4:** Das Emissionsspektrum zweier VCSEL für den Cs-Nachweis. **Links:** (VCSEL: Laser Components Specdilias V 852 AVAP) Drei Messungen des Emissionsspektrums bei 298 K. Von unten nach oben (um je 5 dB versetzt) bei 4.0 mA, 3.8 mA und 3.5 mA. **Rechts:** (VCSEL: Honeywell SV3639 001) Emissionsspektrum bei 294 K und 2 mA. Eine Mode dominiert, dennoch sind deutlich zwei Seitenmoden sichtbar.

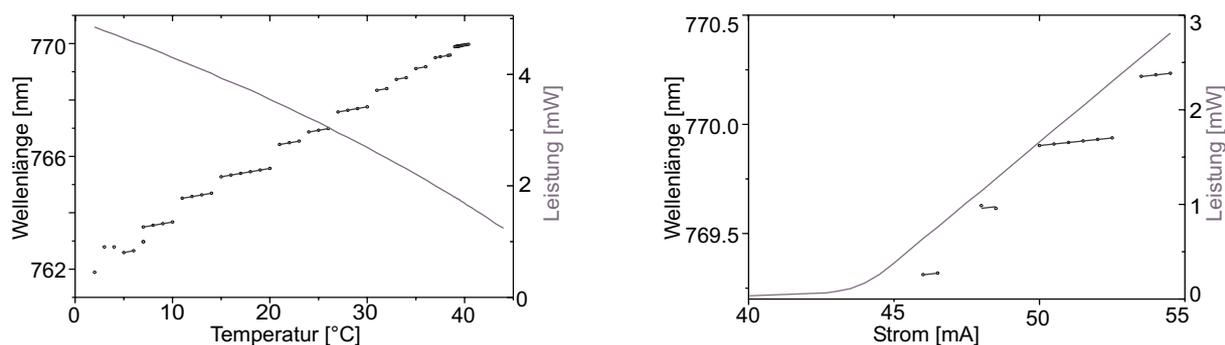
Wellenlängenabstimmung. Diese beiden Größen sind für einen Laser korreliert. Da für die spektral aufgelöste Absorptionsmessung die Leistung detektiert wird, ist es wichtig, die verborgene Wellenlängenabstimmung zu charakterisieren. Die Wellenlänge kann entweder durch Modulation der Lasertemperatur oder des Injektionsstroms variiert werden. Wenn einer der Parameter konstant gehalten wird, ist die Änderung der Wellenlänge immer mit einer Änderung der Emissionsleistung verbunden. Bei langsamer Modulation mit der Temperatur kann diese jedoch durch Erhöhung des Stroms kompensiert werden. Eine schnelle Modulation über die Temperatur ist möglich [Sanders 2002], kommt aber wegen des apparativen Aufwands praktisch nicht zur Anwendung. Eine schnelle Variation des Betriebsstroms der Diode ist hingegen sehr einfach und das übliche Verfahren.

Bei einem FP-DL ändert sich bei einer Modulation mit einer symmetrischen linear ansteigenden und dann abfallenden Stromrampe („Dreiecksignal“) die detektierte Leistung proportional mit dem Strom. Die Wellenlänge verhält sich jedoch anders, wie in Abb. 3.5 gezeigt wird: Bei kleiner Modulationstiefe (400 bis 600 s) ändert sich die Wellenlänge ebenfalls proportional mit dem Strom. Bei größerer Modulationsamplitude (600 bis 900 s) treten Sprünge in der Emissionswellenlänge („Mode Hops“) auf. Solche Modensprünge treten oft immer an der gleichen Stelle auf, können aber, wie im hier gezeigten Beispiel, von der Richtung der Modulation abhängig sein. Der Modensprung auf der absteigenden Rampe trat später ein als auf der ansteigenden Rampe. Allerdings wurde beim dynamischen Abstimmen festgestellt, daß die Modensprünge nicht absolut festgelegt sind, sondern zu verschiedenen Zeiten mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auftreten.



**Abb. 3.5: Links:** Abstimmverhalten von einem FP-DL (Mitsubishi 4405#606) bei langsamer, quasi-statischer periodischer Modulation mit einem Dreiecksignal. Die mit dem Wavemeter bestimmte Wellenlänge ist gegen die Zeit aufgetragen. Zuerst ist die Amplitude klein und die emittierte Wellenlänge des Diodenlasers ändert sich stetig (proportional zur nicht gezeigten Emissionsleistung). Bei größerer Modulationstiefe (ab 600 s treten Modensprünge („Mode Hops“) auf, die mit Pfeilen gekennzeichnet sind. **Rechts:** Die links zeitlich gemessene emittierte Wellenlänge wird gegen den Injektionsstrom des Lasers aufgetragen, um eine Modenkarte zu erhalten.

Beim FP-DL wurde beobachtet, daß Modensprünge beim dynamischen Abstimmen auch auftreten können, wenn der Laser scheinbar stabil auf einer Mode läuft. Falls bei der Messung gemittelt wird, treten daher systematische Fehler auf. Die gemessene Absorption (48 %) weicht von der tatsächlichen (56 %) erheblich ab, wenn der Laser von 100



**Abb. 3.6:** Die Modenkarte für den FP-DL (Mitsubishi ML4405#606). **Links:** Durchgezogene Kurve, rechte Achse: Die Änderung der Emissionsleistung des DL mit der Temperatur bei 50.4 mA. Stufen, linke Achse: Der lineare Stromabstimmbereich bei 39.4 °C in der Nähe der K(De)-Linie endet nur wenig oberhalb 769.95 nm. **Rechts:** Durchgezogene Kurve, rechte Achse: Der Schwellstrom ( $I_{th}$ ) liegt bei 43.43 mA. Stufen, linke Achse: Die Laserleistung steigt linear mit  $dP/dI = 0.256$  mW/mA. Dieser Laser hat einen durch Modensprünge stark eingeschränkten Bereich, der für den K-Nachweis nutzbar ist.

Datensätzen nur vier Mal auf eine andere Mode springt [Schlosser 1998]. Daher ist es von Vorteil, beim Einsatz der FP-DL zur Konzentrationsbestimmung nicht zu mitteln. Die ungemittelten Datensätze sind daraufhin zu prüfen, ob ein Modensprung aufgetreten ist. Datensätze mit Modensprung müssen verworfen werden.

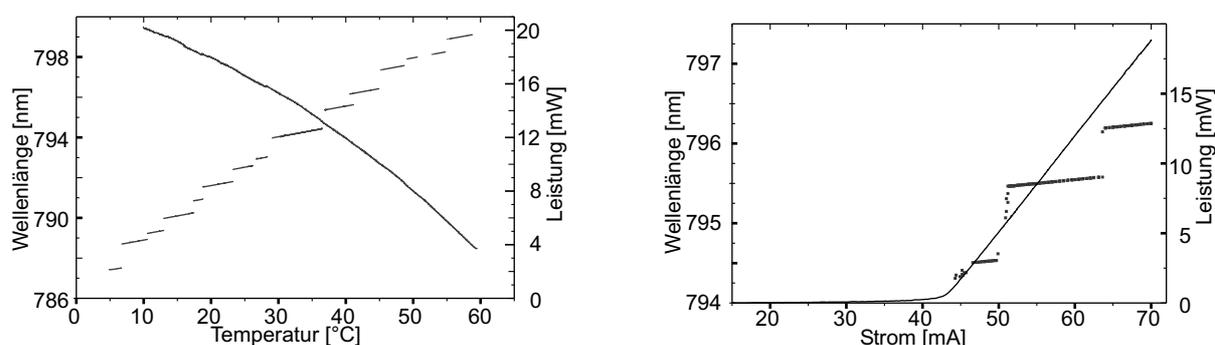
Es ist daher essentiell FP-DL zu selektieren, die zum einen in Nähe der gewünschten Wellenlänge keinen Modensprung haben, zum anderen einen weiten, stetigen Abstimmbereich aufweisen, wobei die Zielwellenlänge möglichst in der Mitte eines solchen Bereichs zu liegen sollte. Da FP-DL produktionsbedingt Schwankungen in der Resonatorlänge zeigen, ist die Kantenlänge der gebrochenen Halbleiterkristalle und damit Resonator und Modenkarte eines jeden Lasers vom Zufall abhängig. Da eine große Zahl an Dioden aufwendig geprüft werden muß, wird der günstige Anschaffungspreis (150 €) schnell relativiert.

Es wurden 60 FP-DL (ML4405) vom Hersteller für den Bereich zwischen 760 und 770 nm vorselektiert. Von diesen Lasern wurden 28 mit Hilfe des Wavemeters ausgewählt, weil sie bei Raumtemperatur in Nähe der K-Linien emittieren (12 bei 769.9 nm und 15 bei 766.5 nm). Nur 3 (5 %) davon wiesen einen, wenn auch sehr eingeschränkten, einmodigen, modensprungfreien Spektralbereich in Nähe der Zielwellenlänge auf. Einer ist geeignet für die Detektion der  $D_1$  und zwei für die der  $D_2$ -Linie.

Für einen Absorber mit vielen Absorptionslinien wie  $O_2$  ist die Wahrscheinlichkeit, einen FP-DL zu finden, höher. Für eine beliebig gewählte Absorptionslinie liegt die Wahrscheinlichkeit bei etwa 30 % [Vogel 2001].

Die Wellenlänge des selektierten FP-DL kann durch Wahl der Temperatur um  $108 \text{ cm}^{-1}$  verändert werden. Jedoch fehlen mehr als 75 % dieses Spektralbereichs aufgrund von Modensprüngen. Der kontinuierlich über Variation des Stroms abstimmbare Bereich in der Umgebung der Zielwellenlänge lag nur bei etwa  $1.9 \text{ cm}^{-1}$ . Der nutzbare Bereich bei dynamischer Modulation mit 1 kHz lag bei nur ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Da bekannt ist, daß sich das Modenspektrum beim Betreiben eines FP-DL in Nähe der maximal erlaubten Einstellungen verschieben kann, wurde versucht, das Modenspektrum eines FP-DLs (Hitachi HL6712, 670 nm), der nur knapp vor der spektralen Lage der Li-Absorptionslinien einen Modensprung aufwies, bei hoher Temperatur und hohem Injektionsstrom zu verändern („Altern“). Eine Änderung außer einer leichten Absenkung des Schwellstroms konnte jedoch auch nach mehrtägigem Betrieb nicht festgestellt werden.



**Abb. 3.7:** Die Modenkarten und Leistungskurven eines FP-DL (Sharp LTO024MDO). **Links:** Durchgezogene Kurve, rechte Achse: Die Emissionsleistung des DL (bei 60 mA) sinkt nichtlinear mit steigender Temperatur. Stufen, linke Achse: Es wird ein Wellenlängenbereich von über 12 nm erreicht, aber aufgrund von Modensprüngen nicht abgedeckt. **Rechts:** Durchgezogene Kurve, rechte Achse: Ab einem bestimmten Schwellstrom ( $I_{th} = 42.21$  mA bei  $40^\circ$  C) steigt die Laserleistung linear an ( $dP/dI = 0.68$  mW/mA). Stufen, linke Achse: Der Wellenlängenbereich, der für den Nachweis der Rb(D<sub>1</sub>)-Linie (794.78 nm) geeignet ist, wird übersprungen.

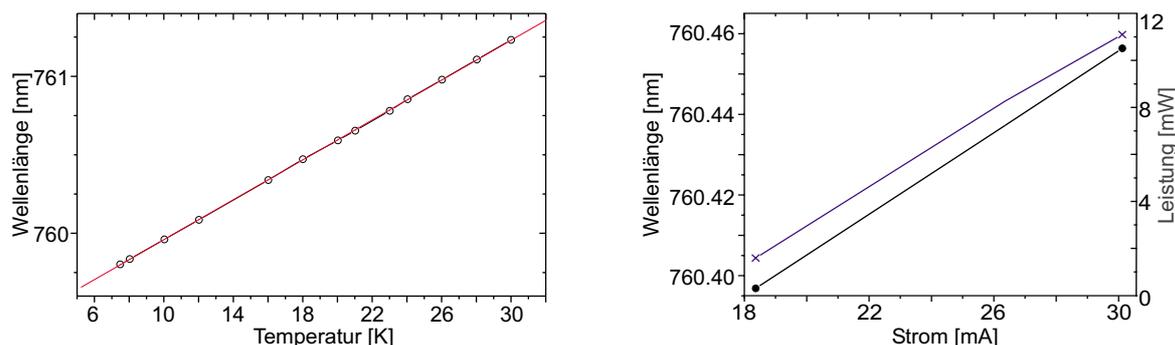
Es wurden drei vorselektierte FP-DL (Sharp LTO024MDO) auf die Tauglichkeit für den Nachweis von Rb geprüft (Abb. 3.7). Der über Variation des Stroms zugängliche Wellenlängenbereich ist kleiner als 2 nm und zeigt zwei Sprünge (0.92 nm und 0.61 nm). Der mittlere modensprungfreie Abstimmbereich ist nur 0.114 nm weit und zeigt einen Strom-Abstimmkoeffizient von  $(9.47 \times 10^{-3} \pm 3.6 \times 10^{-5})$  nm/mA. Mit diesem Laser kann die Rb-Linie bei 794.7 nm nicht vermessen werden.

Ein FP-DL (Mitsubishi ML4402#941) erwies sich als geeignet. Der Schwellstrom betrug bei  $21.25^\circ$  C 36.3 mA. Die Leistungsmodulation lag bei  $0.302 \pm 0.002$  mW/mA und der Abstimmungskoeffizient bei  $-0.246 \pm 0.001$  cm<sup>-1</sup>/mA bzw.  $-0.944 \pm 0.002$  cm<sup>-1</sup>/K (46.02 mA).

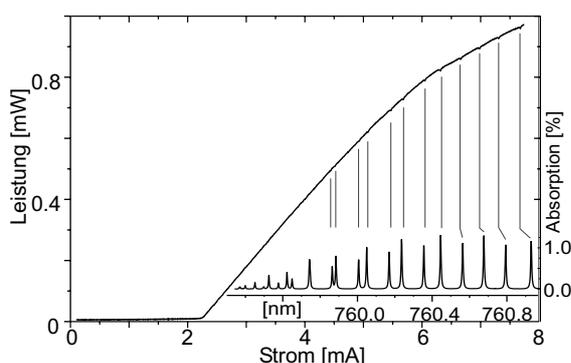
Der EC-DL zwingt die vorzugsweise entspiegelte Laserdiode durch einen externen Resonator auf der gewünschten Wellenlänge zu emittieren. Die emittierte Wellenlänge wird über den Abstimm Spiegel und nicht den Strom abgestimmt. Daher ändert sich die Laserleistung abhängig von der Lage der Mode zum Verstärkerprofil. Sowohl Temperatur und Strom werden während der Abstimmung mit der Piezospaltung konstant gehalten. Die Wellenlänge des EC-DL für Rb konnte mit  $-0.213$  cm<sup>-1</sup>/V eingestellt werden.

Der DFB-DL unterdrückt Modensprünge mit dem in den Kristall eingebauten Gitter (Periodizität des Brechungsindex). Der für den O<sub>2</sub>-Nachweis während der Brandbekämpfung eingesetzte DFB-DL (Sensors Unlimited: 761-CD) ist bereits vielfach beschrieben

worden (z.B. [Morris 1995]). Für den eingesetzten Laser ergab sich ein statischer Abstimmkoeffizient von  $-1.07 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  und  $7.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$  (Abb. 3.8). Der Schwellstrom liegt bei  $17.47 \text{ mA}$  bei  $17.5^\circ \text{ C}$ . Der Abstimmbereich ohne Modensprünge bei Modulation über den Strom ist folglich sehr viel größer als bei einem FP-DL:  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Das Abstrahlverhalten weist einen für diesen Bautyp typischen Astigmatismus auf (vergleichbar mit einem FP-DL), der jedoch bei einer Absorptionsstrecke von nur  $2 \text{ m}$  nicht durch Zusatzoptik korrigiert zu werden brauchte.



**Abb. 3.8:** Abstimmverhalten eines DFB (Sensors Unlimited SU761 #5199S2770), der für den *In-situ*-Nachweis von  $\text{O}_2$  eingesetzt wurde. **Links:** Die Emissionswellenlänge läßt sich durch Variation der Temperatur über einen weiten Bereich hinweg modensprungfrei abstimmen. **Rechts:** Abhängigkeit der Emissionswellenlänge (Punkte) und der Leistung (Kreuze) vom Strom.



**Abb. 3.9:** Leistungs/Strom(LI)-Kurve eines VCSEL. Ein Spektrum von mehr als 12  $\text{O}_2$ -Linien (am Bandenkopf) ist auf der LI-Kurve zu sehen und kann durch Abstimmen des Lasers mit Strom aufgenommen werden (Messung: P. Vogel). Das errechnete  $\text{O}_2$ -Spektrum wird darunter gezeigt. Eine für VCSEL typische Abweichung der Amplituden- und der Wellenlängenmodulation von der Linearität wird vor allem im oberen Bereich beobachtet.

Der VCSEL übertrifft im über den Strom zugänglichen Abstimmbereich alle zuvor genannten monolithischen DL-Typen. Mit dem für den extraktiven  $\text{O}_2$ -Nachweis bei  $761 \text{ nm}$  eingesetzten VCSEL (CSEM C3a#2) kann ein Spektralbereich von  $1.78 \text{ nm}$  modensprungfrei durch Erhöhung des Stroms von  $0$  auf  $8 \text{ mA}$  bei einer konstanten Temperatur erreicht werden ( $0.33 \text{ nm}/\text{mA}$ ). Der temperaturabhängige Abstimmkoeffizient ist mit denen der anderen Lasertypen vergleichbar. Der Schwellstrom ( $2.3 \text{ mA}$ ) ist ebenso wie die maximale Laserleistung ( $1.0 \text{ mW}$ ) für VCSELs extrem niedrig. Die absolute Amplitudenmodulation eines VCSELs ist wie die der anderen Laser ( $0.204 \text{ mW}/\text{mA}$ ), jedoch ist die spezifische Am-

plitudenmodulation durch die große Wellenlängenmodulation durch Strom extrem niedrig (0.62 mW/mA Messung P. Vogel).

### 3.3 Dynamisches Abstimmverhalten

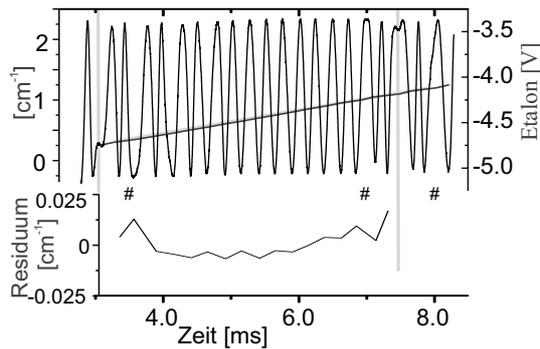
Schon bei kleinen Modulationsfrequenzen wird der Abstimmkoeffizient kleiner und muß, um die Zeitachse der Absorptionsmessung in Wellenlängen umzurechnen, mit einem Etalon bestimmt werden. Ab einer Modulationsfrequenz von 100 Hz bis 2 kHz, besonders bei hoher Modulationstiefe, ist je nach Lasertyp zusätzlich die Abweichung von der Linearität zu berücksichtigen. Dazu genügt es ein Polynom 2. Ordnung an die Abstimmkurve anzupassen und damit die x-Achse zu korrigieren.

Um das dynamische Abstimmverhalten zu charakterisieren, wurde mit einem Etalon (Abstand der planparallelen Glasplatten 1 oder 10 cm) ein Vielstrahl-Interferenzmuster erzeugt. Zur Ermittlung der Maxima des Etalonstruktur (Airy-Funktion) wurde dieses mit einem LabVIEW-Programm numerisch abgeleitet und die Nulldurchgänge automatisch bestimmt. Der spektrale Abstand der Nullstellen wird durch den Abstand ( $d$ ) der Platten bestimmt ( $(2d)^{-1}$ ). Das 1 cm-Etalonmuster hat damit z.B. Nullstellen mit einem Abstand von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  (Free Spectral Range, FSR). Mit der Modulationsfrequenz, der Spannungsamplitude des Funktionsgenerators und der Spannung/Strom-Proportionalität des Diodenlasertreibers wurden den Zeitpunkten der Nulldurchgänge der jeweilige vom Diodenlasertreiber ausgegebene Injektionsstrom zugewiesen. Aus der Steigung einer an die Meßwerte angepassten Geraden wurde der lineare dynamische Stromabstimmkoeffizient ermittelt. Wenn der Strom schnell linear variiert wird, wird die Wellenlängenmodulation im Gegensatz zur Leistungsmodulation leicht verzerrt. Diese Nichtlinearität wurde durch Bildung der Differenz mit einer angepaßten Geraden charakterisiert. Durch Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung konnte die Nichtlinearität gut wiedergegeben werden.

In Abb. 3.10 wird die Etalonstruktur des EC-DL für Rb(D<sub>2</sub>) beim dynamischen Abstimmen mit einer Frequenz von 120 Hz gezeigt. Der Plattenabstand betrug 10 cm (FSR =  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ). Ein Abstimmkoeffizient von  $(0.213 \pm 0.007 \text{ cm}^{-1} = 0.043 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$  wurde anhand der Steigung der Abstimmkurve bestimmt (schwarze über der Etalonstruktur liegende Gerade, linke Achse). Gegen Anfang und Ende des Abstimmbereichs traten trotz des externen Resonators Modensprünge auf und begrenzten den kontinuierlichen Abstimmbereich auf  $0.65 \text{ cm}^{-1}$ .

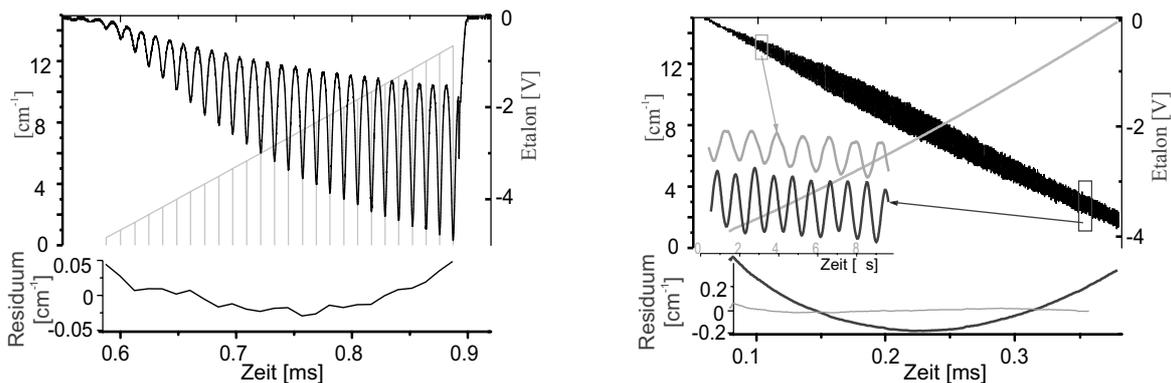
Da VCSEL einen extrem weiten Abstimmbereich haben, genügt bereits ein Etalon mit 1 cm Plattenabstand (Abb. 3.11, links). Allerdings ist die Auflösung bei einem größeren Abstand besser (Abb. 3.11, rechts). Durch die schnellen Oszillationen mit großer Amplitude wird die Dämpfung durch den Verstärker sichtbar und führt zu einer Verengung der Amplitude, jedoch ohne die Messung zu verfälschen. Es wurde festgestellt, daß die Kohärenzlänge des einen VCSEL (CSEM B324VGD3#2, bei 767.5 nm, Abb. 3.11, links) nicht für eine Interferenz im 10 cm-Etalon ausreichte.

Abb. 3.11, rechts, zeigt das Abstimmverhalten des VCSEL für den K(D<sub>1</sub>)-Nachweis (CSEM B304A26a#2, bei 767.5 nm), der eine vergleichsweise große Abweichung von der



**Abb. 3.10:** Das dynamische Abstimmverhalten eines 780 nm-Littmann-EC-DL wurde mit einem 10 cm Etalon (Wellenstruktur, FSR:  $0.05 \text{ cm}^{-1}$  pro Periode) während der Wellenlängenabstimmung mit Hilfe eines Piezoelements im Spektralbereich der Rb(D<sub>2</sub>)-Linie gemessen. Modensprünge wurden mit einem „#“-Zeichens markiert.

Linearität hat: Während der dynamische Abstimmkoeffizient bei dem zuvor genannten Laser von  $-5.4$  bis  $5.7 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$  reicht, liegt er für diesen VCSEL (bei einem vergleichbarem Abstimmbereich) bei  $-5.0$  bis  $6.8 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ . Mit einem Polynom 2. Ordnung kann, wie im Residuum gezeigt, die Abweichung gut wiedergegeben werden.



**Abb. 3.11:** Das dynamische Abstimmverhalten zweier VCSEL bei jeweils 1.3 kHz: Es wird jeweils das Detektorsignal (Etalon), das aus der Leistung des Lasers mit steigendem Strom überlagert mit der Interferenzstruktur besteht, und die daraus abgeleitete Abstimmkurve (linke Achse) gezeigt, aus deren Steigung der dynamische Abstimmkoeffizient bestimmt wird. Darunter ist jeweils gesondert das Residuum zwischen der Abstimmkurve und einer Geraden gezeigt, aus dem die Abweichung von der linearen Wellenabstimmung hervorgeht. **Links:** Die Messungen für einen VCSEL für 767 nm (CSEM B324VGD3) mit einem Etalon von 1 cm Länge (FSR:  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  pro Periode). **Rechts:** Die Messungen für einen VCSEL für 770 nm mit einem Etalon von 10 cm Länge (FSR:  $0.05 \text{ cm}^{-1}$ ). Im Vergleich zur Messung, links, ist die Zahl der Stützstellen (hier nicht eingezeichnet) höher. Ein Ausschnitt der sehr schmalen Etalonstruktur, jeweils für den Anfang und das Ende des Modulationsintervalls, wird zur Verdeutlichung der Nichtlinearität mit eigener Zeitachse aufgetragen.

### 3.4 Vergleich der Diodenlaser

Der FP-DL hat den Vorteil, daß es ein reichhaltiges und günstiges (ca. € 50) Angebot dieses Lasertyps gibt. Allerdings hat der FP-DL auch erhebliche Nachteile, vor allem den diskontinuierlichen Abstimmbereich (Modensprünge), aber auch die relativ schlechte Seitenmodenunterdrückung. Ein gutes SMSR eines selektierten FP-DL bei hoher Leistung ist 25 dB. Der Vorteil wird daher angesichts des aufwendigen Selektionsprozesses relativiert. Die anderen Lasertypen vermeiden weitgehend diese Nachteile.

Der EC-DL besitzt hervorragende spektrale Emissionseigenschaften, nämlich eine hervorragende Seitenmodenunterdrückung (besser als 30 dB), eine hohe Leistung von bis zu 25 mW und eine extrem schmale Linienbreite von einigen 100 kHz. Im Vergleich dazu haben die anderen Diodenlasertypen eine Linienbreite von bis zu 100 MHz. Allerdings emittiert der EC-DL einen spektral breiten Hintergrund (ASE), der unterdrückt werden muß. Er nimmt eine Sonderstellung ein, da bei ihm die Abstimmung über einen externen Resonator vorgenommen wird. Der externe Resonator erfordert eine präzise Justage, wodurch dieser Lasertyp in der Handhabung sehr aufwendig ist und auf mechanische Störungen sehr anfällig reagiert. Es ist mechanisch ein extrem weiter, kontinuierlicher Abstimmbereich erreichbar (bei guter, wiederholter Justage mehrere 10 nm). Dynamisch kann der eingesetzte Laser jedoch nur einen Bereich von  $2 \text{ cm}^{-1}$  bei maximal 120 Hz abdecken. Eine Sinusfunktion wird zur Abstimmung bevorzugt, um mechanische Resonanzen zu vermeiden. Bei der Umrechnung der Zeitachse in Wellenzahlen ist daher kein linearer Ansatz möglich, was Auswirkungen auf die Zeitauflösung und Gewichtung der Kurvenanpassung hat. Für den Einsatz bei starken und schnellen, breitbandigen Transmissionsschwankungen ist eine Modulationsgeschwindigkeit von über 1 kHz notwendig, die mit einem EC-DL nur schwer zu erreichen ist.

Die mechanische Abstimmung erlaubt eine Modulation der Wellenlänge unter Vermeidung der Amplitudenmodulation. Das ist ein großer Vorteil, da der Dynamikbereich der AD-Wandler für die Erfassung der Absorptionslinie und nicht der Amplitudenmodulation genutzt wird. Bei einem weiten Abstimmbereich ändert sich die Laserleistung durch justagebedingte variable Rückkopplung. Diese ist allerdings nicht einfach durch ein Polynom wiederzugeben. Deshalb muß bei Einsatz dieses Lasertyps die Laserleistung parallel für die Hintergrundkorrektur gemessen werden. Für den Einsatz bei starken breitbandigen Transmissionsschwankungen kann jedoch die Amplitudenmodulation zur Unterscheidung zwischen Hintergrund- und Laserlicht herangezogen werden. Daher ist für den *In-situ*-Einsatz eine geringe Leistungsmodulation sogar erwünscht. Für ein industrielles Meßgerät kommt ein EC-DL daher und auch aufgrund des hohen Anschaffungspreises von ca. € 10000 nur bedingt in die nähere Auswahl.

Der DFB-DL ist in der Handhabung und Leistung mit einem FP-DL vergleichbar. Er vermeidet aber dessen Nachteile. Er braucht nicht selektiert werden, da er keine Modensprünge aufweist und weit abgestimmt werden kann. Die typische Seitenmodenunterdrückung ist 30 dB und er hat einen weiten kontinuierlichen Abstimmbereich (bei Variation der Temperatur um 25 K:  $27 \text{ cm}^{-1}$ , bei Variation des Stroms um 12 mA:  $1 \text{ cm}^{-1}$ ).

|  | FP-DL<br>Mitsubishi<br><br>ML4405<br>39.35°C, 50.4mA | FP-DL<br>Mitsubishi<br><br>ML4402<br>21.3°C, 46mA | EC-DL<br>Sacher LT<br><br>SAL-780-40 | DFB-DL<br>Sensors<br>Unlimited<br>SU761<br>17.5°C |
|--|--|---|--------------------------------------|---|
| $\lambda$ [nm]                           | 770  | 780   | 780                                  | 761   |
| $P_{max}$ [mW]                           | 3  | 4.45  | 25                                   | 10  |
| $I_{max}$ [mA]                           | 50   | 51  | 90 (10 V)                            | 30  |
| $I_{th}$ [mA]                            | 43.43  | 36.3  | 32                                   | 17.47   |
| $d\bar{\nu}_s/dT$ [cm <sup>-1</sup> /K]  | -1.01  | -0.944  | %                                    | -1.07   |
| $d\bar{\nu}_s/dI$ [cm <sup>-1</sup> /mA] | -0.24  | -0.246  | 0.21±0.04 cm <sup>-1</sup> /V        | -0.079  |
| $dP/dI$ [mW/mA]                          | 0.256±0.002  | 0.302±0.001                                       | %                                    | 0.57 <sup>1</sup>                                 |
| $dP/d\bar{\nu}$ [mW/cm <sup>-1</sup> ]   | -1.08  | -1.23   | %                                    | -2.5 <sup>1</sup>                                 |
| $d\bar{\nu}_d/dI$ [cm <sup>-1</sup> /mA] |  | 0.157   | 0.043 cm <sup>-1</sup> /V            |   |
| bei [Hz]                                 |  | 1305  | 120                                  |   |

**Tab. 3.1:** Eigenschaften der FP-DL, des DFB und der EC-DL in der Übersicht. <sup>1</sup>vergleichbarer Laser Quelle: V. Ebert

Die einzigen Nachteile des DFB-DL sind die eingeschränkte Verfügbarkeit und der hohe Preis (ca. € 4000).

Der VCSEL (Tab. 3.2) ist ein relativ neuer Lasertyp und hat einige herausstechende Vorteile, von denen an erster Stelle der weite spektrale Abstimmbereich über den Strom zu nennen ist. Der Schwellstrom ist sehr niedrig und liegt je nach Laser bei 0.8 bis 5.6 mA (FP-DL: 20 bis 45 mA). Allerdings ist auch der maximal erlaubte Strom mit ca. 10 mA niedrig (FP-DL: 45 bis 70 mA). Dennoch ist innerhalb dieses Bereiches eine Abstimmung über einen Bereich von ca. 15 cm<sup>-1</sup> möglich, bei einem der getesteten VCSEL (752 nm) sogar von 60 cm<sup>-1</sup>.

Gleichzeitig ist aber auch die Laserleistung sehr gering, was nachteilig für einen *In-situ*-Einsatz ist. Typisch für einen VCSEL ist eine maximale Leistung von 0.5 bis 1 mW.

Bedingt durch die Bauform zeigen die VCSEL nur wenige Nebenmoden. Bei hohem Injektionsstrom tritt oft eine Transversalmode auf. VCSEL, die für spektroskopische Anwendungen optimiert wurden, haben über einen weiten Bereich ebenfalls eine sehr hohe Seitenmodenunterdrückung (30 dB). Der Abstrahlwinkel eines VCSELs beträgt ca. 12° und ist frei von einem Astigmatismus. Das kreisrunde Strahlprofil lässt sich einfach kollimieren und in Fasern einkoppeln. Andere monolithische Diodenlaser (Kantenemitter) haben beugungsbedingt je nach Ausdehnung der aktiven Zone und Wellenlänge parallel und senkrecht zur Schichtstruktur unterschiedliche Abstrahlwinkel (ca. 6 und 35°). Zur Kollimation des elliptischen Strahlprofils dieser Laser werden daher hochwertige Linsen mit hoher numerischer Apertur benötigt.

Der VCSEL-Typ der für den O<sub>2</sub>-Nachweis eingesetzt wurde, wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben ([Schweizer 1998], [Gulden 1995]) und in seinen Eigenschaften

mit einem DFB-DL verglichen [Weldon 1997]. Der Preis liegt bei ca. € 700.

Der Nachweis von K mit verschiedenen VCSELS wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Male sowohl anhand der D<sub>1</sub>- als auch der D<sub>2</sub>-Linie speziell auch im *In-situ*-Einsatz in industrieller Umgebung demonstriert.

Derzeit müssen die einzelnen Laser noch einzeln im Labor auf ihre Eignung für den Gasnachweis untersucht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß VCSEL für spektroskopische Anwendungen in geringen Stückzahlen hergestellt werden und die Produktion unterschiedliche Qualität aufweist. VCSEL erschließen dadurch neue Anwendungsbereiche, die anderen Lasertypen verschlossen sind. In dieser Arbeit wurden sie für die Detektion stark druckverbreiteter Absorptionslinien und zur Erfassung mehrerer Spektrallinien für den gleichzeitigen O<sub>2</sub>-Nachweis genutzt.

|  | CSEM<br>C304A26a | CSEM<br>B344VGD3<br>20°C | CSEM<br>B324VGD3 | CSEM<br>C3a        | Laser Components<br>Specdilax V 50/34<br>25°C |
|--|------------------|--------------------------|------------------|--------------------|---|
| $\lambda$ [nm]                           | 770              | 770                      | 767              | 761                | 852   |
| $P_{max}$ [mW]                           | 1.0              | 0.8                      | 0.6              | 1.0 <sup>2</sup>   | 1.3 <sup>2</sup>                              |
| $I_{max}$ [mA]                           | 8.0 <sup>2</sup> | 8.5 <sup>2</sup>         | 9.5 <sup>2</sup> | 10 <sup>2</sup>    | 6.0 <sup>2</sup>                              |
| $I_{th}$ [mA]                            | 1.7              | 1.26                     | 5.6              | 2.3 <sup>2</sup>   | 0.80 <sup>2</sup>                             |
| $d\bar{\nu}_s/dT$ [cm <sup>-1</sup> /K]  |                  |                          | -0.96± 0.05      | -0.88 <sup>1</sup> | -0.807±0.008                                  |
| $d\bar{\nu}_s/dI$ [cm <sup>-1</sup> /mA] | -6.2±0.3         |                          | -6.2±0.3         | -5.7 <sup>1</sup>  | -12.17±0.15                                   |
| $dP/dI$ [mW/mA]                          | 0.24±0.1         |                          | 0.20±0.01        | 0.204 <sup>1</sup> | 0.38 <sup>2</sup>                             |
| $dP/d\bar{\nu}$ [mW/cm <sup>-1</sup> ]   | -0.0387          |                          | -0.0323          | -0.0358            | -0.031 <sup>2</sup>                           |
| $d\bar{\nu}_d/dI$ [cm <sup>-1</sup> /mA] | -5.9±0.9         |                          | -5.6±0.2         |                    | -11.9±0.2                                     |
| bei                                      | 1305 Hz          |                          | 1305 Hz          |                    | 1305  |

**Tab. 3.2:** Eigenschaften der VCSEL in der Übersicht, Quelle: <sup>1</sup>P. Vogel, <sup>2</sup>Datenblatt

|   | FP-DL     | EC-DL                      | DFB-DL | VCSEL    |
|---|-----------|----------------------------|--------|----------|
| $P_{max}$ [mW]                            | 3-20      | 5-25                       | 3-10   | 0.5-1.0  |
| $I_{max}$ [mA]                            | 45-70     | 90(10V)                    | 30     | 6-10     |
| $I_{th}$ [mA]                             | 20-42     | 32                         | 20     | 1-6      |
| $d\bar{\nu}_s/dT$ [-cm <sup>-1</sup> /K]  | 0.9-1.0   | %                          | 1.1    | 0.95     |
| $d\bar{\nu}_s/dI$ [-cm <sup>-1</sup> /mA] | 0.24      | %(0.2 cm <sup>-1</sup> /V) | 0.1    | 6.2-12.2 |
| $dP/dI$ [mW/mA]                           | 0.25-0.30 | %                          | 0.57   | 0.2      |
| $dP/d\bar{\nu}$ [-mW/cm <sup>-1</sup> ]   | 1.0-1.3   | %                          | -2.5   | 0.035    |
| $d\bar{\nu}_d/d\bar{\nu}_s$ [%]           | 64        | 20                         |        | 90-98    |
| bei [Hz]                                  | 1305      | 120                        |        | 1305     |

**Tab. 3.3:** Typische Eigenschaften der Diodenlaser in der Übersicht



## 4. Sauerstoffnachweis

Die Wirksamkeit eines Feuerlöschsystems kann nur untersucht und bewertet werden, wenn der tatsächlich vorhandene O<sub>2</sub>-Gehalt in Anwesenheit von gasförmigen und flüssigem Wasser bestimmt wird. Weiterhin ist der O<sub>2</sub>-Gehalt für die Lage des Redoxgleichgewichts in den Rauchgasen der Kohlenstaubverbrennung von Bedeutung und damit für die Konzentration an freien Alkaliatomen.

In Kap. 4.1 werden die Ergebnisse des *In-situ*-Nachweises von O<sub>2</sub> mit Hilfe des für diesen Zweck neu entwickelten TDLAS-Spektrometers (Kap. 2.6.2) während Feuerlöschtests im Testraum, FLSR 1, CBD (Kap. 2.5.1) beschrieben. Der Wasserdampfgehalt, der zu einer Verdünnung des O<sub>2</sub>-Gehalts führt, wurde unter Annahme der Wasserdampfsättigung der Luft aus Literaturdaten [Lide 1999] errechnet. Dazu wurde ein Polynom dritter Ordnung an die Wertetabelle angepaßt und damit interpoliert (Tab. 7.4).

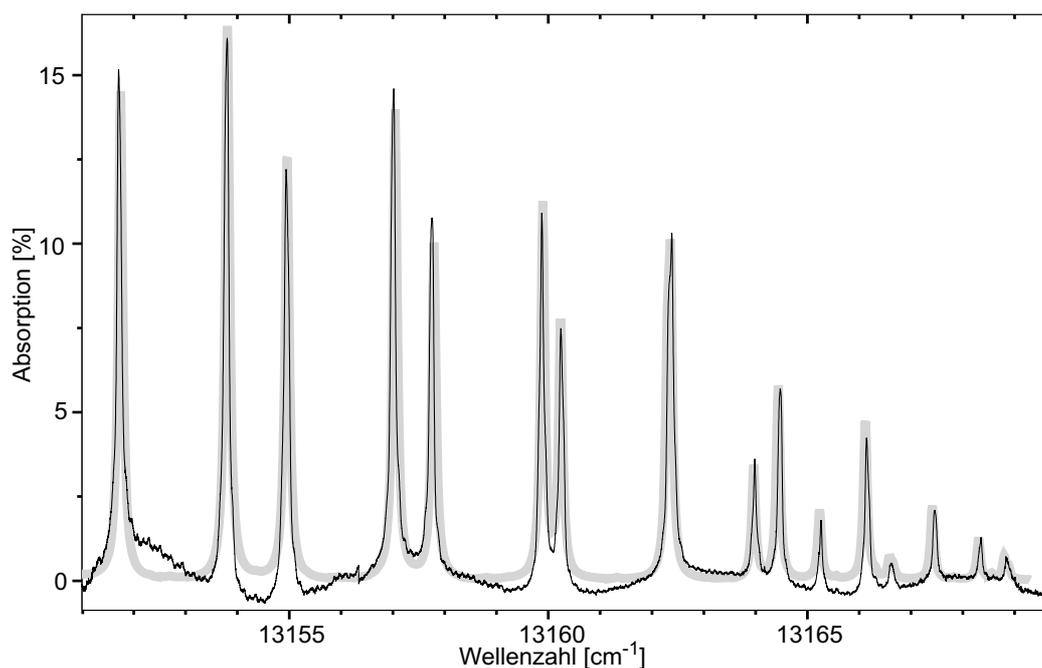
In Kap. 4.2 werden Ergebnisse von O<sub>2</sub>-*In-situ*-Messungen an Verbrennungsanlagen beschrieben, die für die Analyse der Zusammenhänge zwischen Alkaliatomen und O<sub>2</sub> benötigt werden (Kap. 5.4.2).

Schließlich (Kap. 4.3) werden Ergebnisse der extraktiven O<sub>2</sub>-Messungen beschrieben, die eingesetzt wurden, wenn der Absorptionsweg für eine direkte Absorptionsmessung zu kurz war.

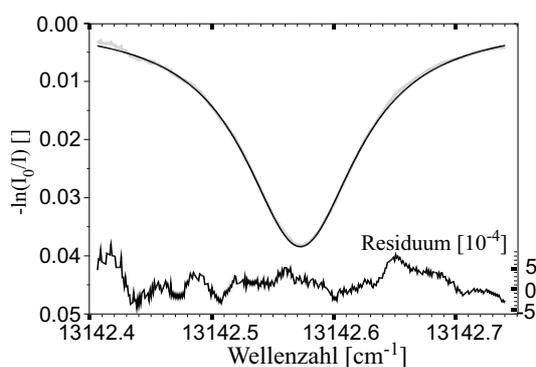
### 4.1 *In-situ*-Nachweis von O<sub>2</sub> bei der Brandbekämpfung im Realmaßstab

Für die Untersuchungen wurde ein DFB-DL ausgewählt, da er sehr gute spektrale Eigenschaften und eine hohe Leistung aufweist. Durch Variation der Lasertemperatur war der spektrale Bereich von 13151 bis 13175 cm<sup>-1</sup> zugänglich ( $\Delta T = 21$  K, Abb. 4.1). Es wurden zwei rotationsaufgelöste Absorptionslinien von O<sub>2</sub> ausgewählt: R9R9 bei 19.3 °C Lasertemperatur und R7Q8 bei 21.3 °C. Beide Linien weisen eine relativ große Linienstärke auf und liegen bei einer günstigen Betriebstemperatur. Der durch Stromvariation zugängliche Spektralbereich des DFB-DLs (SU 761-CD 5199S2770), der für die Messung und zur Auswertung der O<sub>2</sub>-Absorptionslinie genutzt wurde, ist in Abb. 4.2 wiedergegeben. Aus der Differenz zwischen einer Lorentz-Kurvenanpassung und der *In-situ*-Absorptionslinie während eines Feuer-Tests bei 50 % breitbandiger Transmission wird als Nachweisgrenze eine optische Dichte (OD) von 10<sup>-3</sup> ermittelt. Die Störungen werden durch optische Interferenzen der Laserstrahlung, die nicht vollständig vermieden werden konnten, und schnelle Transmissionsschwankungen verursacht. Durch schnelleres Abstimmen des Lasers und weitere Reduzierung von Interferenzen ist es möglich, eine Auflösung von  $2 \times 10^{-4}$  OD zu erreichen, die dem hochfrequenten Rauschen auf dem Residuum entspricht.

Drei wesentliche Testszenarien wurden untersucht: Wasserfreisetzung ohne Feuer, Feuer ohne Brandbekämpfung und durch Wasser unterdrücktes Feuer.



**Abb. 4.1:** Gezeigt wird ein nach HITRAN [Rothman 1992] berechnetes  $O_2$ -Spektrum (grau) und eines, das mit einem DFB-DL durch Änderung der Lasertemperatur in einer Langwegzelle gemessen wurde. Es besteht gute Übereinstimmung. Die Abweichungen im Untergrund sind darauf zurückzuführen, daß die Laserleistung stark temperaturabhängig ist und sich bei großen Temperaturänderungen die Justage verändert. Die breitbandigen Leistungsänderungen wurden durch Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung an den Untergrund angepaßt und durch Teilung durch das Polynom größtenteils entfernt.

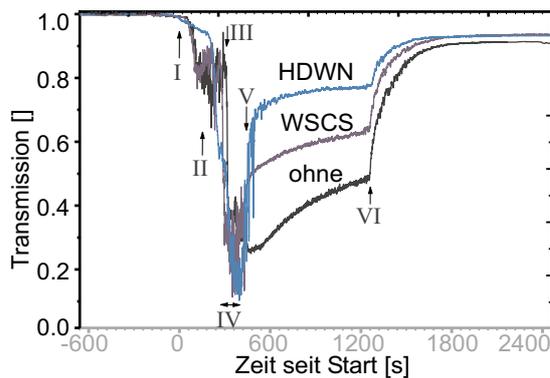


**Abb. 4.2:** Eine typische  $O_2$ -Absorptionslinie (R7Q8, grau), die kurz nach Erlöschen des n-Heptan-Feuers bei einer Transmission von 50 % mit einem DFB aufgenommen wurde. Darunter ist das Residuum zwischen der gemessenen Linie und einer Lorentz-Anpassung (schwarz) abgebildet.

Allgemein ist das Vorgehen wie folgt: Vor jedem Test werden die Systeme, Geräte und Ventile geprüft und die extraktiven Meßgeräte geeicht. Die Brennstoffwanne wird befüllt und kleine brennende Gefäße aufgestellt. Danach wird die Tür gesichert und der Test bei laufender Ventilation gestartet. Alle weiteren Schritte wurden vor dem Test festgelegt und werden vom Computer kontrolliert, wobei zur Sicherheit auf manuelle Steuerung umgeschaltet werden kann. Nach 180 s wird der Brennstoff mit einer konstanten Flußrate in den Testraum gepumpt und fließt über die Regale. Der herabfließende und der in der Wanne befindliche Brennstoff wird mit Heizelementen gezündet. Nach 270 s wird die

Ventilation abgestellt, der Raum von der Umwelt abgeschlossen und gleichzeitig wird das Feuerlöschsystem für einen bestimmten Zeitraum (z.B. 120 s) aktiviert. Mit den Kameras wird der Zeitpunkt des Verlöschens bestimmt. Nach 1200 s wird die Be- und Entlüftung wieder angestellt und abgewartet, ob es zu einer erneuten Zündung kommt. 35 min nach Start ist der Test abgeschlossen und der Raum wird zur Lüftung, Abkühlung und Trocknung geöffnet. Ein bis maximal drei Tests pro Tag sind möglich.

#### 4.1.1 Charakterisierung des Absorptionswegs



**Abb. 4.3:** Drei Transmissionsverläufe bei einem 200 kW Heptan-Feuer. Von unten nach oben: Ein Feuer ohne Brandbekämpfung, eines unterdrückt mit dem WSCS-System und eines unterdrückt mit dem Marioff-System (HDWN). Ereignisse: Zündung (I), Preburn (II), Abschottung des Raums (III), zweiminütige Löschmittelfreisetzung (IV), Erlöschen (V), Ventilation (VI).

Die Empfindlichkeit des O<sub>2</sub>-Nachweises ist direkt mit der Größe und Schnelligkeit der Variation der breitbandigen Transmission verknüpft, die im Laufe eines Tests großen Schwankungen unterliegt. Der Verlauf der Transmission (Tr) in Abb. 4.3 zeigt die Auswirkungen des Feuers (200 kW Heptan-Feuer, davon 150 kW herablaufend und 50 kW in der Schale) auf einen 1.8 m messenden Absorptionspfad. Als Fehler wird eine Standardabweichung für n Meßwerte angegeben. Nach Teststart ( $Tr = 100.0 \pm 0.1\%$ ,  $n=1500$ ) sinkt die Transmission während des „Preburns“ auf  $83 \pm 5\%$ . Nach Einstellung der Luftzufuhr wird eine minimale Transmission beobachtet ( $Tr = 26.0 \pm 0.1\%$ ), die vergleichbar mit den Bedingungen während der Wasserfreisetzung mit dem WSCS-System ist (TF8FC, 17.9 l/min,  $Tr = 29.0 \pm 0.3\%$ ,  $n=1500$ ). Während der Brandlöschung ist die Transmission beim Einsatz des Marioff-Systems am niedrigsten ( $Tr = 25\%$ ), danach jedoch höher als für das WSCS-System (WSCS:  $Tr = 63\%$ , Marioff:  $Tr = 75\%$ ). Die Transmission bei ungelöschtem Feuer bleibt auch nach dessen Verlöschern niedrig ( $Tr = 48\%$ ), da der Rauch im Gegensatz zu den Versuchen mit Brandlöschung nicht ausgewaschen wird. Am Ende der Tests zeigt sich, daß eine Änderung der vom Detektor empfangenen Laserleistung, z.B. durch Änderung der Reflektivität der Spiegel durch geringfügige Verschmutzung, nicht von einer Änderung der breitbandigen Transmission unterschieden werden kann. Tr ist aus diesem Grund am Ende der Tests etwas niedriger.

#### 4.1.2 Wassernebel

Dieser Versuch ist wichtig, um den O<sub>2</sub>-verdrängenden Einfluß des beim Einsatz des Marioff-Systems freigesetzten Stickstoffs zu bestimmen. Dazu wurde der Inhalt einer N<sub>2</sub>-Flasche

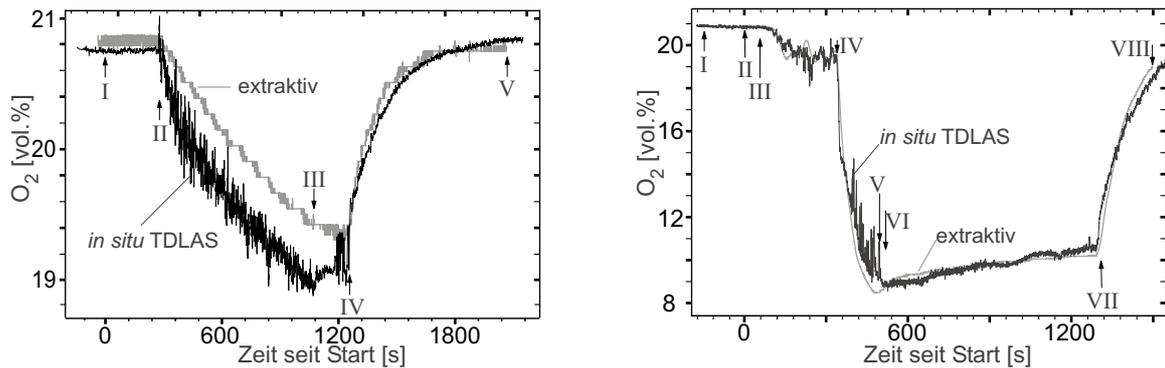
über die Marioff-Düse an der Decke direkt ohne Befüllung des Löschwasserreservoirs in den verschlossenen Testraum eingeleitet. Dabei wurde etwas Restwasser aus den Leitungen mitgerissen. Der Flaschendruck wurde parallel aufgezeichnet und daraus die zu erwartende Sauerstoffkonzentration durch Verdrängung errechnet. Da nicht genau bekannt ist, wie das Gas aus dem Raum entweicht, liegt die zu erwartende O<sub>2</sub>-Mindestkonzentration zwischen 17.3 und 17.8 vol.%, sofern keine Luft von außen eindringt. Der O<sub>2</sub>-Sauerstoffabfall sollte fast linear sinken, was der Beobachtung des Abfalls von 20.9 vol.% auf 18.2 vol.% bei einem Rauschen von 0.15 vol.% entspricht. Die Differenz wird daher auf den Gasaustausch zurückgeführt.

Um den O<sub>2</sub>-Verlauf und die Widerstandsfähigkeit des Spektrometers beim Einsatz des Marioff-Hochdruck-Nebelsystem ohne den Einfluß eines Feuers zu untersuchen, wurde ein den Brandlöschungen vergleichbarer Testsablauf durchgeführt (Abb. 4.4, links):

Die Luftzufuhr wurde nach 210 s eingestellt und 60 s später wurde Wasser 13 min lang versprüht. Die Transmission sank schnell auf 10 % (1.8 m Absorptionsweg) und erreichte nach 6 min einen konstanten Wert von  $8.3 \pm 1.0$  % (n = 1000). Die Ventilation wurde nach 1200 s wieder eingeschaltet und die Transmission erreichte beinahe wieder den Anfangswert ( $97.6 \pm 0.1$  %, n = 1500). Die Flußrate des Löschwassers betrug 1.22 l/min. Zusammen mit dem Wasser wurden insgesamt 925 l N<sub>2</sub> im Testraum freigesetzt. Die O<sub>2</sub>-Konzentration sank von anfänglich  $20.75 \pm 0.01$  vol.% (n = 900) stetig bis auf  $19.0 \pm 0.1$  vol.% (n = 1400, 500 Mittelungen, Zeitauflösung 2 s). Nachdem die Lüftung wieder aktiviert wurde, stieg der O<sub>2</sub>-Gehalt zurück auf den Anfangswert. Ein solcher Verlauf wurde auch aufgrund der Verdrängung von O<sub>2</sub> durch N<sub>2</sub> und in geringerem Umfang auch durch Wasserdampf berechnet. Zum Zeitpunkt der Wasserausbringung wurde vom paramagnetischen Sensor  $19.4 \pm 0.1$  vol.% gemessen. Der beobachtete Unterschied von -0.16 vol.% zwischen dem extraktiven und dem *In-situ*-O<sub>2</sub>-Messungen ist zu erwarten, da der extraktive Sensor den O<sub>2</sub>-Gehalt der durch das Eis/Wasser-Bad (273 K) getrockneten Gasprobe bestimmt hat, während der *In-situ*-Sensor die Verdrängung des O<sub>2</sub> durch Wasserdampf (Sättigung mit Wasserdampf im Testraum bei 285 K) mitbestimmt. Die Temperatur konnte aufgrund von Störungen der Thermolemente nur  $\pm 7$  K genau bestimmt werden. Dies hatte eine systematische Unsicherheit in der absoluten O<sub>2</sub>-Bestimmung durch das TDLAS-Spektrometer von 0.5 vol.% bei 285 K zur Folge. Durch einen besseren Temperatursensor und die Beseitigung der Störungen auf der Signalzuleitung sollte eine Temperaturmessung  $\pm 1$  K und damit eine Genauigkeit der O<sub>2</sub>-Bestimmung von besser als 0.1 vol.% realisiert werden können.

#### 4.1.3 n-Heptan-Feuer ohne Brandbekämpfung

Während eines n-Heptan-Feuers ohne Brandbekämpfung (Abb. 4.4, rechts) aber unter Unterbindung der Frischluftzufuhr, erstickt das Feuer nach Verbrauch eines Großteils des O<sub>2</sub>. Für den hier vorgestellten Test wurde in einem viereckigen flachen Metallgefäß (Kantenlänge: 17.8 cm) ein stehendes 50 kW-Feuer und ein herabtropfendes 150 kW-Feuer (Brennstofffluß: 300 ml/min) eingesetzt. Den Feuern wurde während 255 s Zeit zur Ent-



**Abb. 4.4:** Vergleich zwischen extraktiver Messung (grau) und *In-situ*-Messung (schwarz). **Links:** Einfluß des Marioff-Systems (Wassernebel, kein Feuer) auf die O<sub>2</sub>-Konzentration. Teststart (I), Aktivierung des Systems (II), Ende der Wassernebelfreisetzung (III), Lüftung (IV), Ende (V). Das *In-situ*-Signal weicht von dem extraktiv gemessenen Gehalt, wie erwartet, durch die Verdrängung von O<sub>2</sub> durch Wasserdampf ab. **Rechts:** 200 kW n-Heptan Feuer ohne Brandbekämpfung. Zündung der kleinen Feuer, „Tell-Tales“ (I), Start (II), Zündung der Feuer (III), Isolierung des Raumes (IV), Verlöschen des herabtropfenden Feuers (V), Verlöschen des stehenden Feuers, Sicherung der Zündquelle (VI), Lüftung (VII), Testende (VIII). Da kein Wasser freigesetzt wurde, ist der O<sub>2</sub>-Verlauf der beiden Sensoren vergleichbar.

wicklung bei ausreichender O<sub>2</sub>-Zufuhr gegeben. Während dieses „Preburns“ wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration von  $20.8 \pm 0.3$  vol. % ( $n = 800$ ) um 1 vol. % auf  $19.5 \pm 0.5$  vol. % gesenkt (bei einer mittleren Transmission von 80 %). Die Tür und die Ventilation wurden 300 s nach Teststart geschlossen. Danach wird das O<sub>2</sub> schnell aufgebraucht, wobei kurzzeitige Fluktuationen von bis zu 2 % beobachtet wurden. Das herabtropfende Feuer verlöscht 390 s nach Start und nach weiteren 30 s ist auch das stehende Feuer gelöscht. Die kleinste O<sub>2</sub>-Konzentration betrug  $8.9 \pm 0.2$  vol. % ( $n = 218$ ,  $Tr = 30$  %). Während die Transmission jedoch von 26 % auf 49 % steigt, ändert sich die O<sub>2</sub>-Konzentration nur langsam um 2 vol. %. Nach Wiedereinsetzen der Lüftung 1200 s nach Start, nehmen beide wieder die ursprünglichen Werte an. Der zu erwartende durch Wasserdampf verursachte Unterschied im O<sub>2</sub>-Gehalt ist geringer als die absolute Genauigkeit der TDLAS-Messung (1 vol. %). Die benötigte Genauigkeit kann durch eine verbesserte Temperaturbestimmung leicht erreicht werden. Die Werte der extraktiven Messung (einige Digitalisierungsstufen sind sichtbar) weichen um bis zu 1 vol. % von den gemessenen *In-situ*-Werten ab.

#### 4.1.4 n-Heptanfeuer-Löschung mit dem WSCS-System

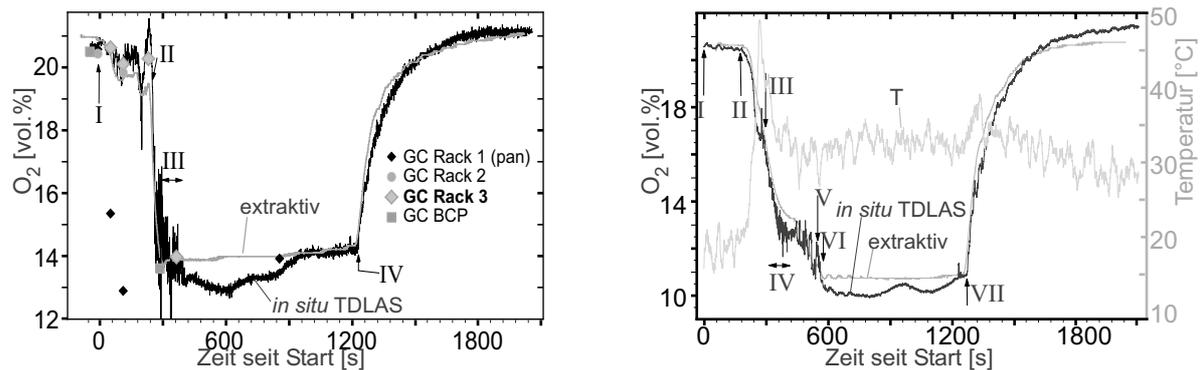
Der Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration während der Brandbekämpfung eines 200 kW Feuers mit Wasser wird in Abb. 4.5 gezeigt. Die Art des Feuers und die Bedingungen sind dieselben wie die in Abb. 4.4, rechts, gezeigt wurden. In Abb. 4.5, links, wird der O<sub>2</sub>-Verlauf während einer Brandbekämpfung mit Wasserspray (17.91/min) aus dem WSCS-System (TF8FC) gezeigt. Die Dauer der Löschwasserausbringung betrug 120 s. Während des Tests wurden Gasproben für die GC-Analyse mit drei aus jeweils sechs evakuierten Gasflaschen

bestehenden Modulen (Racks) an drei verschiedenen Stellen im Raum genommen: einmal in Nähe des stehenden Feuers, einmal in Nähe der Tür und einmal direkt oberhalb des Absorptionswegs des Spektrometers (Rack 3). Nur Proben, die alle Anforderungen erfüllt haben, werden in der Darstellung berücksichtigt. Zusätzlich wurde unabhängig davon je ein Wert für den Hintergrund, das herabtropfende Feuer und das stehende Feuer (BCP) ermittelt, von denen der Hintergrund zu Beginn des Tests eingetragen ist.

Während der 220 s, in denen das Feuer unter ausreichender Luftzufuhr an Stärke gewinnt, ist der Verlauf der optisch ermittelten  $O_2$ -Konzentration in guter Übereinstimmung mit dem extraktiven Sensor und den GC-Werten. Die TDLAS-Messung beginnt bei  $20.90 \pm 0.03$  vol.% (Tr = 100 %), und sinkt auf  $19.5 \pm 0.5$  vol.% (Tr = 80 %) während des „Preburns“. Dabei wird aufgrund der Ungenauigkeit der Temperaturmessung ein systematischer Fehler von 1 vol.% angesetzt. Die  $O_2$ -Konzentration, die mittels GC in der Nähe der Feuer bestimmt wurde, weicht erheblich von den anderen Messungen ab, da die Probenahme innerhalb der Verbrennungsgase der Feuer erfolgte. Nachdem die Luftzufuhr 270 s nach Start geschlossen worden ist, fällt der  $O_2$ -Gehalt auf  $12.0 \pm 0.5$  vol.% (Tr = 30 %), bis zu dem Zeitpunkt (315 s), zu dem das WSCS-Löschsystem für 120 s aktiviert wurde. Nach der Wasserfreisetzung weicht der  $O_2$ -Gehalt signifikant (mehr als 1 vol.%) von dem extraktiv gemessenen Verlauf ab, wofür der Wasserdampfgehalt verantwortlich ist. Die beobachtete Differenz entspricht rechnerisch einer Temperaturdifferenz von 15 K bei 315 K. Die Temperaturmessung mit Hilfe des Thermoelements zeigt jedoch eine geringere Abweichung und erklärt so nur eine Abweichung von 0.2 vol.%. Wahrscheinlich wurde das Thermoelement trotz der Vorsichtsmaßnahmen durch flüssiges Wasser abgekühlt. Die in Wirklichkeit wärmere Luft kann in diesem Fall mehr Wasserdampf aufnehmen, wodurch die Verdrängung des  $O_2$ -Gehalts tatsächlich größer ist. Danach steigt die  $O_2$ -Konzentration wieder auf  $14.3 \pm 0.1$  vol.% (Tr = 63 %) und folgt den extraktiv bestimmten Verlauf. Nach Beginn der Ventilation (1200 s) erreichen beide Messungen wieder die ursprünglichen Werte  $\pm 0.2$  vol.% (Tr = 91 %). Die Auswirkung des WSCS-Systems auf den Zeitpunkt des Verlöschens des Feuers ist signifikant: Während das nicht unterdrückte Feuer bei einem  $O_2$ -Gehalt von 9 vol.% erstickt, wird das Feuer durch das WSCS-System bereits bei 12 vol.% gelöscht. Der Einfluß des Wasserdampfs tritt bei dem Einsatz von Wasser als Löschmittel bei der *In-situ*-Messung, wie erwartet, viel deutlicher in Erscheinung. Nach der Abkühlung zeigen beide On-line-Meßmethoden vergleichbare Werte.

#### 4.1.5 n-Heptanfeuer-Löschung mit dem Hochdruck-Wassernebel-System

Die Meßergebnisse einer Brandbekämpfung eines ähnlichen 200 kW Heptan-Feuers, allerdings ohne „Preburn“, werden in Abb. 4.5 gezeigt. Das Feuer wurde durch eine zweiminütige Anwendung des Marioff-Systems 200 s nach Teststart unterdrückt. Dabei wurden 1.22 l/min Löschwasser versprüht. Normalerweise wird das System nach der Aktivierung nicht abgestellt, sondern wird vollständig entleert. Zum besseren Vergleich wurde die Vernebelung nach 120 s unterbrochen. Da das Löschsystem nicht die gesamte Menge an Löschmittel freisetzen konnte, wurde das Feuer nicht gelöscht, sondern nur gehemmt. Durch den Wassernebel wird der  $O_2$ -Abfall bei 12 vol.% gestoppt. Nach Abschalten des



**Abb. 4.5:** Vergleich zwischen extraktiver Messung (grau) und *In-situ*-Messung (schwarz) bei der Brandlöschung. **Links:** 200 kW n-Heptan Feuer mit Brandbekämpfung durch das WSCS-System. Zündung der Feuer (I), Isolierung des Raums (II), Aktivierung des WSCS-Systems (III), Lüftung (IV). Die Punkte sind die Meßwerte der GC-Analyse, die an verschiedenen Stellen während des Tests genommen wurden. Die schwarzen Rauten sind die Werte in der Nähe des stehenden Feuers und weichen daher erheblich von denen des Spektrometers ab. Die Werte des Rack 3 wurden direkt an der Meßstelle genommen und sind in guter Übereinstimmung mit den optisch gemessenen *In-situ*-Ergebnissen. Zum Zeitpunkt der größten Abweichung zwischen der extraktiven und der *In-situ*-O<sub>2</sub>-Messung sind keine Vergleichswerte vorhanden. Es ist allerdings zu erwarten, daß nach Bekämpfung des Feuers mit Wasser die Verdrängung von O<sub>2</sub> durch Wasserdampf am größten ist. Die zu hohen Werte (bei II) sind auf eine Diskrepanz zwischen der Gastemperatur und der vom Thermoelement gemessenen Temperatur zurückzuführen. **Rechts:** 200 kW n-Heptan Feuer mit Brandbekämpfung durch das Marioff-System. Neben der O<sub>2</sub>-Konzentration der extraktiven und der *In-situ*-Messungen ist der Verlauf der Temperatur angegeben (hellgrau, rechte Achse). Teststart (I), Zündung (II), Schließen der Luftzufuhr (III), Aktivierung des Marioff-Systems (IV), Herabtropfendes Feuer gelöscht (V), stehendes Feuer gelöscht (VI), Lüftung (VII).

Systems wird das Feuer jedoch wieder stärker und reduziert den O<sub>2</sub>-Gehalt weiter bis auf 10.5 vol.%. Zu diesem Zeitpunkt verlischt das Feuer mangels O<sub>2</sub>. Das TDLAS-Spektrometer ermittelt einen O<sub>2</sub>-Gehalt von  $10.1 \pm 0.1$  vol.% und die extraktiven, paramagnetischen Sensoren  $10.9 \pm 0.1$  vol.%. Bei 303 K wird im Vergleich zu 273 K eine Verdünnung des O<sub>2</sub>-Gehalts um 0.8 vol.% durch gasförmiges Wasser erwartet. Dies wird durch die optische *In-situ*-Messung beobachtet. Nachdem das Feuer gelöscht wurde, wird eine Schwankung des O<sub>2</sub>-Gehalts beobachtet, die von den extraktiven Geräten nicht wiedergespiegelt wird. Unter der Annahme, daß sich die anderen Bedingungen während dieses Zeitraums nicht ändern, kann ein systematischer absoluter Meßfehler von 1 vol.% nicht ausgeschlossen werden. Durch Vergleich der zwei paramagnetischen Sensoren wird für diese ein systematischer Fehler von 0.5 vol.% ermittelt.

#### 4.1.6 Methanolfeuer-Löschung mit dem Hochdruck-Wassernebel-System

Die Meßergebnisse für die Feuerlöschung eines 200 kW Methanol-Feuers mit Wasserspray (WSCS) ohne „Preburn“ zeigen deutliche Unterschiede zu den vergleichbaren Versuchen mit n-Heptan als Brennstoff. Durch einen Methanolfluß von 580 ml/min wurde ein herab-

tropfendes Feuer von 150 kW hergestellt und in einem flachen Gefäß mit 900 cm<sup>2</sup> Oberfläche ein stehendes Feuer von 50 kW entzündet. Das Feuerlöschsystem (WSCS, 17.91/min durch eine TF8FC-Düse) wurde für 120 s eingesetzt. Obwohl Methanol wasserlöslich ist, wird es durch die Löschmitteleinwirkung weniger stark gehemmt. Es erstickt bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 10 vol.%. Der mit dem TDLAS-Spektrometer gemessene O<sub>2</sub>-Verlauf weicht nur geringfügig (<0.5 vol.%) von dem extraktiv bestimmten ab. Die gemessene Temperatur läßt eine Differenz von bis zu 0.6 vol.% erwarten. Der geringere Unterschied ist damit zu erklären, daß durch den fehlenden „Preburn“ der Testraum weniger stark aufgeheizt wurde, wodurch der Einfluß von Wasserdampf geringer ausfällt.

#### 4.1.7 Bewertung des Spektrometers

Es wurde ein neues TDLAS-Spektrometer für die O<sub>2</sub>-*In-situ*-Konzentrationsmessung unter den Bedingungen einer Brandbekämpfung entwickelt. Um eine Genauigkeit besser als 1 vol.% bei einer Länge des Probevolumens von nur 30 cm zu ermöglichen, wurde eine offene Langwegzelle im Herriott Design mit einem Absorptionsweg von 1.8 m konstruiert. Das Gerät und vor allem die zwei dem Probevolumen ausgesetzten Spiegel wurden erfolgreich den Herausforderungen des Umfelds angepaßt. Da Feuer, Hitze, Wassertropfen und -dampf zu verschiedenen Zeitpunkten auf das Probevolumen einwirken, ist die Nachweisgenauigkeit während der Brandbekämpfung variabel, d.h. vom Ausmaß der breitbandigen Transmissionsschwankungen abhängig.

Es wurde eine Zeitauflösung von 0.4 s pro Konzentrationsbestimmung erreicht. Während dieser Zeit wurde die Absorptionslinie 100 Mal aufgenommen und zu einem Mittelwert zusammengefaßt.

Für die Alkali-Messungen wurde bei einer Modulationsfrequenz von 1302 Hz z.B. mit einer AD-Wandlerkarte (Imtec PCI T112-8, 1.25 Meßpunkte × MHz) alle 2.7 s 100 solcher Sätze aufgenommen und vom Programm gemittelt und gespeichert. Da das Programm für diese Aufgabe Rechenzeit beansprucht, werden hierbei nur 2.84 % aller möglichen Perioden erfaßt, bei Verarbeitung ungemittelter Datensätze sogar nur 0.48 %. Mit einem selbstgeschriebenen LabVIEW-Programm und einer anderen AD-Wandlerkarte (Datel PCI 416P, 2.5 Meßpunkte × MHz) konnten für die hier vorgestellten Sauerstoffmessungen 100 Sätze mit jeweils 1750 Datenpunkte innerhalb 0.4 sec (2.5Hz) verarbeitet werden. Bei einer Modulationsfrequenz von 2 kHz entspricht das einer Erfassung von 12.5 % des Bereichs, der zur Auswertung genutzt werden kann („Duty Cycle“).

Das Signalrauschen lag dabei bei 0.1 vol.% zu Beginn der Messung, bei 0.5 vol.% während des Feuers bzw. während der Spraynebelfreisetzung (WSCS) und bei 1 vol.% während der Hochdruckwassernebelfreisetzung (HDWN, Marioff). Eine absolute Genauigkeit von 1 vol.% O<sub>2</sub> wurde hauptsächlich durch die Temperaturunsicherheit von 5 K und den Einfluß der Spülluft verursacht. Beide Einflüsse können bei einer weiteren Entwicklung des Meßgeräts verhältnismäßig einfach weiter minimiert werden. Bei einer Verbesserung der Temperaturbestimmung auf 1 K kann die Meßgenauigkeit auf 0.2 vol.% verbessert werden.

Verglichen damit haben die extraktiven, paramagnetischen Sensoren eine absolute Meßgenauigkeit von 0.25 vol.% bei einem Rauschen von 0.03 bis 0.15 vol.%. Da diese Geräte

jedoch den  $O_2$ -Gehalt einer durch Kondensation getrockneten Probe messen, eignen sie sich nicht zur Erfassung des tatsächlichen  $O_2$ -Gehalts in Anwesenheit von flüssigem und gasförmigem Wasser. Das neue TDLAS-Spektrometer kann daher einen wichtigen Beitrag bei der Optimierung von Feuerlöschsystemen leisten. Eine Erweiterung auf andere für die Brandbekämpfung relevanter Gase ( $H_2O$ ,  $HF$ ,  $HBr$ ,  $CO$ ) ist in Planung.

## 4.2 *In-situ*-Nachweis von Sauerstoff in Verbrennungsanlagen

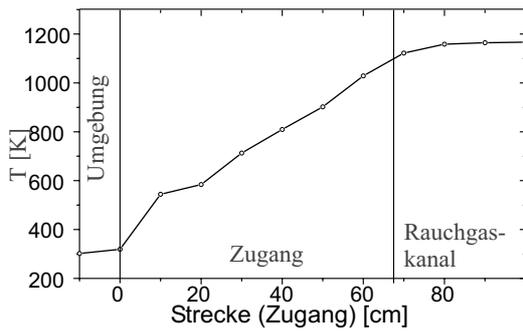
Der  $O_2$ -Gehalt in Verbrennungsanlagen ist einer der wichtigsten Parameter für die Regelung des Verbrennungsvorgangs. Ein Meßgerät, das eine sichere, schnelle Messung der  $O_2$ -Konzentration erlaubt, ist daher ein unverzichtbares Instrumentarium jeder Verbrennungsanlage. Üblicherweise werden zu diesem Zweck Zirkoniumdioxid-Sensoren für die *In-situ*-Messung und paramagnetische extraktive Sensoren eingesetzt. Die extraktiven Sensoren werden geeicht und haben eine hohe Genauigkeit. Da sie jedoch zu langsam für eine schnelle Regelung sind, werden sie fast ausschließlich zur Kontrolle der Rauchgaszusammensetzung eingesetzt. Die schnelle Regelung wird mit *In-situ*-Sensoren durchgeführt. Ein TDLAS-Sensor kann für diesen Zweck eingesetzt werden.

Da die K-Konzentration ebenfalls von vom  $O_2$ -Gehalt beeinflusst wird, wurde eine zeitlich vergleichbare  $O_2$ -Messung mittels TDLAS realisiert. An THERESA konnte die  $O_2$ -Konzentration anhand der  $O_2(P21P21)$ -Linie mit einem VCSEL bestimmt werden. Gleichzeitig konnte der selbe Laser auch über die  $K(Dz)$ -Linie abgestimmt werden (Absorptionslinie, Abb. 5.3). Dadurch konnten simultan und die K- und die  $O_2$ -Konzentration bestimmt werden.

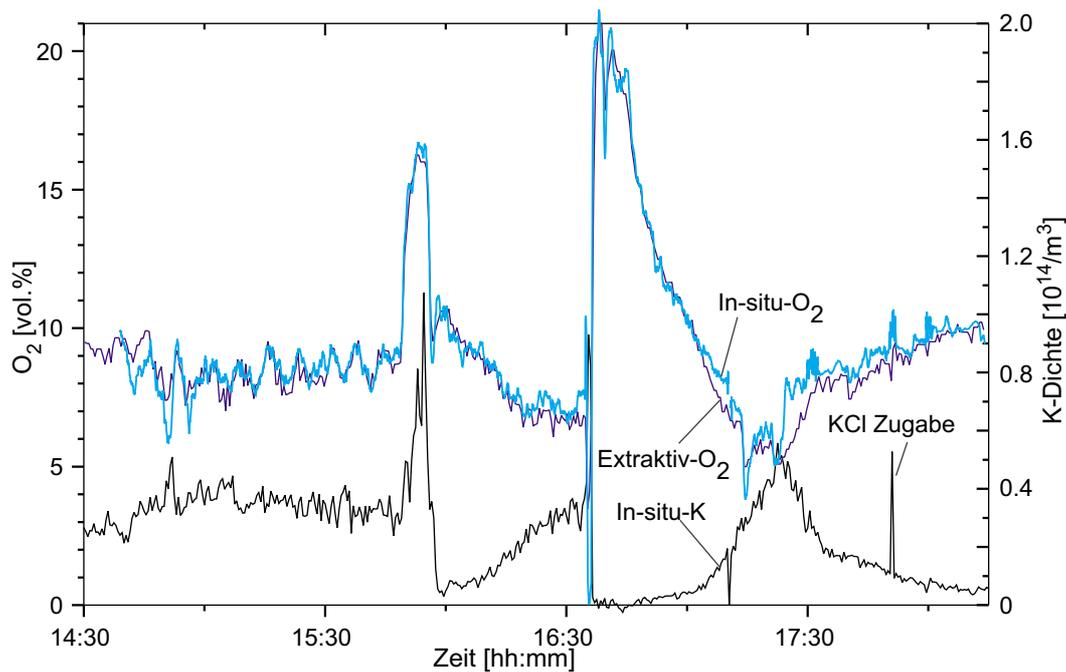
Der Außenanteil kann berechnet werden und wurde abgezogen. Der Anteil in den Zugängen zum Rauchgaskanal kann jedoch nicht genau berechnet werden, da neben der unbekanntem Konzentration auch das unbekanntem Temperaturprofil berücksichtigt werden müßte. In Abb. 4.6 wird ein typisches Temperaturprofil gezeigt, das im Zugang zur Nachbrennkammer von THERESA mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Die Länge des Zugangs ist durch zwei senkrechte Striche markiert. Die Umgebung wird durch ein Glasfenster getrennt, der Rauchgaskanal und der Zugang gehen fließend ineinander über.

Um die Fehlerquellen zu minimieren, wurde der Zugang mit  $N_2$  gespült. Durch Variation der Flußgeschwindigkeit zwischen 0 und  $3\text{ m}^3/\text{h}$  wurde geprüft, ob es zu einer merkbaren Mischung der Gase im Zugang mit dem Rauchgas kommt. Ein Fluß von  $1\text{ m}^3/\text{h}$  war ausreichend um das Eindringen von Rauchgas in den Zugang zu verhindern.

Eine *In-situ*-Messung von  $O_2$  in der Nachbrennkammer von THERESA ist für einen Zeitraum von über drei Stunden beispielhaft in Abb.4.7 dargestellt. Dieser Messung sind die extraktiv am Kamin gemessene  $O_2$ -Konzentration und die *in situ* gemessene K-Konzentration gegenübergestellt. Über diesen Zeitraum sind die beiden  $O_2$ -Messungen gut miteinander vergleichbar. Bei größerer Zeitaufösung wird deutlich, daß die  $O_2$ -Schwankungen in der Nachbrennkammer besser zeitlich aufgelöst sind, als die am Kamin gemessenen Werte. Gerade die schnellen Schwankungen sind jedoch für eine Analyse des K-Konzentrationsverlaufs von Bedeutung. Der Gegenüberstellung von  $O_2$  und Kalium kann entnommen werden,



**Abb. 4.6:** Temperatur innerhalb des Zugangs zum Rauchgaskanal gemessen mit einem offenen Thermoelement. Die senkrechten Striche markieren die Länge des Zuleitungsrohrs ( $67.3 \pm 0.2$  cm), in dem die Temperatur schnell ansteigt. Im Gastrom ist die Temperatur konstant.



**Abb. 4.7:** Dargestellt ist zweimal der Verlauf der  $O_2$ -Konzentration (oben) und zusätzlich einmal der Verlauf der K-Atomdichte (unten) in der Nachbrennkammer von THERESA. Die dunklere Kurve entspricht der kalibrierten, extraktiven, paramagnetischen Messung am Kamin, während die hellere Linie mittels TDLAS anhand der  $O_2(P21P21)$ -Linie *in situ* bestimmt wurde (1 bar, 1150 K). Die beiden Messungen sind in guter Übereinstimmung, jedoch wird mit der *In-situ*-Messung eine der K-Messung vergleichbare Zeitauflösung erreicht und damit eine Untersuchung der Zusammenhänge möglich. Die Kaliumatomdichte nimmt einen umgekehrten Verlauf wie die  $O_2$ -Konzentration. Die kurzzeitige Erhöhungen (17:40h) ist auf die stoßweise Dosierung von KCl zum Gastrom zurückzuführen (s.Kap. 5.5).

daß beide Größen sich umgekehrt zueinander verhalten. Wie zu erwarten sinkt die K-Konzentration unter oxidierenden Bedingungen. Da die extraktiven Werte am Kamin gedämpft sind, können durch eine *In-situ*-Messung beider relevanter Größen die zeitlich und örtlich vergleichbaren Konzentrationen bestimmt werden.

Der Bereich in dem die beiden  $O_2$ -Messungen eine gute Linearität aufweisen erstreckt sich über den gesamten gemessenen Bereich (5 bis 21 %).

### 4.3 Empfindlicher, extraktiver Sauerstoffnachweis

Der hohe Druck unter dem die Verbrennung in der DKSF verläuft, erlaubt den Bau kleiner Anlagen mit hoher Effizienz. Die kleine Bauweise bringt es aber auch mit sich, daß der Rauchgaskanal einen geringen Durchmesser (140 mm) hat und daher keine lange Absorptionsstrecke für den O<sub>2</sub>-Nachweis mittels TDLAS realisiert werden kann. Weiter erschwert wird ein solcher Nachweis durch die geringe O<sub>2</sub>-Konzentration (ca. 8 vol.%) und die Stoßverbreiterung der Linien im Rauchgas. Dadurch ist die durch das O<sub>2</sub> im Rauchgaskanal verursachte Absorption sehr gering und kann nicht mehr von den Beiträgen der Zugänge und der Umluft unterschieden werden. Der Zugang wurde mit Luft gespült und war 1360 mm lang. Vorausgesetzt die Linienstärke wäre temperaturunabhängig, wäre der Beitrag der Druckluft in den Zugänge knapp 30 Mal höher als der gesuchte Beitrag des O<sub>2</sub> im Rauchgas. Allerdings ist die Linienstärke temperaturabhängig und die Temperatur im Zugang ist nicht gleichmäßig, sondern inhomogen (Abb. 4.6) und veränderlich.

Eine Messung ist prinzipiell denkbar, wenn der Einfluß der Zugänge durch eine Spülung mit N<sub>2</sub> beseitigt werden kann. Die O<sub>2</sub>-Linien der Umluft (1 bar) unterscheiden sich durch die etwa zehnfach geringere Linienbreite. Durch Wahl einer O<sub>2</sub>-Linie, deren Linienstärke bei hohen Temperaturen größer ist als bei niedrigen, kann der Außenanteil weiter minimiert werden. Erste Versuchsmessungen mit einer modifizierten TDLAS-Messung, die ein WMS-Schema einsetzt und dadurch anhand der Linienbreite zwischen dem O<sub>2</sub>-Anteil bei 11 bar und dem bei Atmosphärendruck unterscheiden kann, wurden kürzlich demonstriert [Fernholz 2002]. Die Absorption, die von 7 vol.% O<sub>2</sub> im Rauchgas zu erwarten ist, beträgt für die O<sub>2</sub>(P19P19)-Linie bei [766.05]nm (bei 11 bar, 1500 K) jedoch nur  $3 \times 10^{-4}$  OD. Das entspricht der Größenordnung der Nachweisgrenze in der DKSF-D. Daher ist nicht zu erwarten, daß eine *In-situ*-Messung eine hohe Auflösung bei geringem Rauschen erlaubt und kommt aufgrund der oben geschilderten Umstände im Falle der DKSF-D nicht in Frage.

Der extraktive O<sub>2</sub>-Nachweis mittels TDLAS wurde an der DKSF-D mit einem Zweistrahl Aufbau und abgeglicherer Referenzierung durchgeführt. Eine *In-situ*-Messung schied aufgrund der kurzen Meßstrecke und des hohen Drucks im Rauchgaskanal der DKSF-D aus. Die Motivation für einen extraktiven Aufbau war darin begründet, daß zwar eine extraktive Messung mit einem paramagnetischen Sensor an der DKSF-D betrieben wird, diese sich jedoch am Kamin der Anlage befindet. Die Abluft, die in den Kamin geleitet wird, setzt sich zum einen aus dem Rauchgas zusammen, das die Heißgasfilter durchläuft, zum anderen aus dem Rauchgas, das an den Filtern vorbeigeleitet wird, sowie einen unbestimmten Teil Luft. Da sich die *In-situ*-Meßstrecke für die Alkali-Messung im Rauchgaskanal nach den Heißgasfiltern befindet, kann sich der O<sub>2</sub>-Gehalt am Kamin von dem an der Meßstrecke unterscheiden. Um diesen Unterschied zu prüfen wurde eine vom Betreiber der Anlage zur Verfügung gestellte Heißgassonde benutzt, mit der Gas in Nähe der Meßstrecke entnommen und entspannt werden konnte. Das Probegas wurde anschließend gereinigt und zu dem TDLAS-Aufbau für den extraktiven O<sub>2</sub>-Nachweis geleitet.

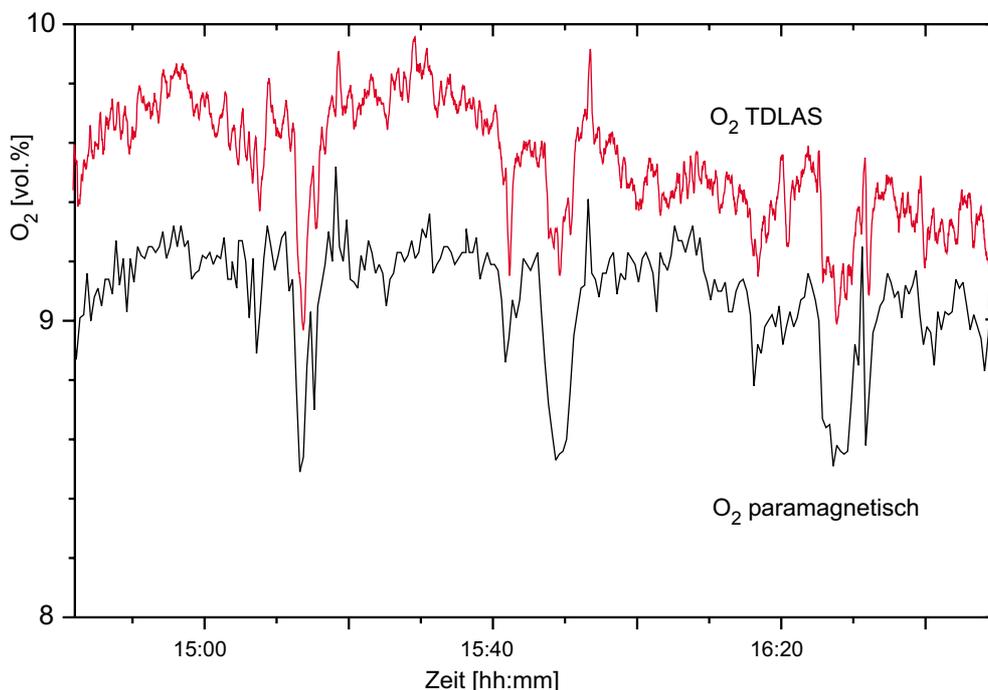
Eine umfassende Beschreibung des Aufbaus und Meßprinzips findet sich in [Ebert 1997]. Ein ähnlicher Aufbau wurde erfolgreich zum höchstempfindlichen Nachweis (nachweisbare

Lichtschwächung:  $7.7 \times 10^{-7}$ ) von  $O_2$  mit Hilfe eines VCSELs eingesetzt [Vogel 2001].

Ein großer Vorteil dieses Systems ist die Unterdrückung eines Teils der Störungen, die durch den Laser verursacht werden (Interferenzen), sowie die bessere Auflösung, da die Amplitudenmodulation entfernt wird und der gesamte DC-Eingangsbereich zur Erfassung der Absorption statt der Amplitudenmodulation eingesetzt werden kann.

Dazu wird das Licht durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen aufgeteilt. Der eine Strahl (50 %) durchläuft eine Referenzzelle, in die für den Versuch Umgebungsluft eingefüllt wurde. Der andere Strahl durchläuft die Probezelle, durch die das Probegas geleitet wird. Beide Strahlen werden mit je einer Silizium-Photodiode detektiert. Durch Verstärker werden die beiden Signale auf ein für die elektronische Schaltung optimales Verhältnis gebracht. Die von Hobbes entwickelte Schaltung für eine abgegliche Referenzierung beruht auf einer elektronisch geregelten Subtraktion der Photoströme des Meß- und des Referenzkanals. Da beide Kanäle proportional dieselbe Amplitudenmodulation und dasselbe Rauschen aufweisen, können diese beiden Störungen durch die Schaltung entfernt werden. Das Ergebnis ist die Absorption, so daß theoretisch der Nachweis nur noch durch das Schrotrauschen begrenzt wird.

Da die Messung mit Luft referenziert wurde, entsprach die Absorption der Differenz zwischen der Messung im Probegas und dem  $O_2$ -Gehalt der Luft. Die Kalibrierung des Signals erfolgte mit Hilfe einer Messung von Luft und einer Messung von Stickstoff (Zweipunkt-Kalibration).



**Abb. 4.8:** Verlauf der zweimal extraktiv bestimmten  $O_2$ -Konzentration. **Oben:** Die extraktive  $O_2$ -Messung mittels TDLAS, die zum besseren Vergleich um 2.5 vol.% nach oben versetzt wurde. **Darunter:** Die extraktive  $O_2$ -Messung am Kamin mit Hilfe eines paramagnetischen  $O_2$ -Sensors.

In Abb.4.7 werden die extraktiven Konzentrationsmessung der TDLAS- und der ei-

---

nes kommerziellen paramagnetischen Sensors verglichen. Die Konzentrationsmessung der TDLAS-Messung wurde um 5 vol.% angehoben. Der Verlauf der beiden unabhängigen Messungen ist sehr ähnlich, allerdings ist die Zeitauflösung der TDLAS-Messung höher. Die Messung des paramagnetischen Sensors wurde stärker gedämpft, dadurch treten die schnellen Änderungen nicht so stark hervor.

Die Messung konnte sechs Stunden lang erfolgreich betrieben werden konnte. Die Dauer der TDLAS-Messung war begrenzt, da sich die Entnahme-Sonde zusetzte. Dies ist eines der Probleme, denen extraktive Messungen prinzipiell ausgesetzt sind. Weiterhin ist nachteilig, daß die Messung durch die Probenahme verfälscht werden kann, zeitlich verzögert und durch das Volumen der Zuleitungen Mischungseffekte auftreten können, die schnelle Änderungen verbreitern.

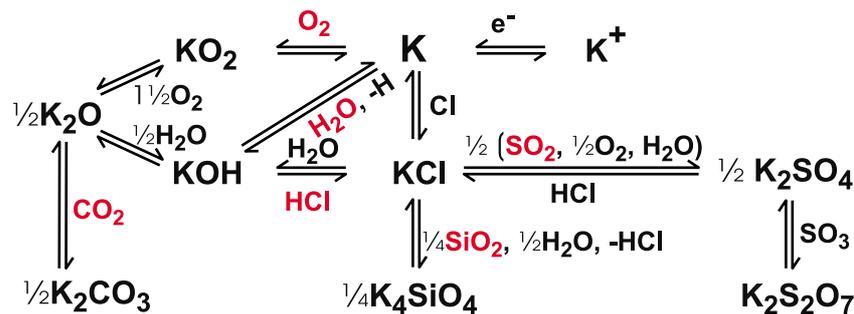
Durch die extraktive Messung konnte verifiziert werden, daß die O<sub>2</sub>-Messung am Kamin dazu geeignet ist, um mit der TDLAS-Messung verglichen zu werden. Ohne diese Messung hätte die Unsicherheit nicht beseitigt werden können, ob die O<sub>2</sub>-Messung am Kamin für die Meßstrecke hinter der Heißgasreinigung repräsentativ ist.



## 5. Alkaliatomnachweis aus der thermischen Dissoziation von Verbindungen

### Herkunft der freien Alkaliatome

Es gibt verschiedene Kaliumverbindungen im Verbrennungsgas, die im Gleichgewicht mit freien K-Atomen stehen und Reaktionen mit anderen Gasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sowie freien Radikalen und Ionen eingehen können (Abb. 5.1). Das Rauchgas der Druckkohlenstaubverbrennung kann als Niedertemperaturplasma angesehen werden [Förster 2000]. Je nach Temperatur und Brennstoffzusammensetzung (insbesondere in Abhängigkeit vom Chlorgehalt) dominiert im Abgas das Alkali-Chlorid, das Sulfat oder das Hydroxid [Wibberley 1982]. Hauptsächlich liegt das Alkali bei der Verbrennung chlorreichen Brennstoffs als Chlorid in der Gasphase vor. In Abwesenheit von Chlor bildet sich hauptsächlich das Hydroxid. Dabei sind K-Salze flüchtiger als die Na-Salze. Das Sulfat entsteht in Anwesenheit von  $\text{SO}_x$  und ist schwer flüchtig. Das Sulfat bildet Ablagerungen und ist hauptverantwortlich für die Verschlackung. Es ist einer der Stoffe, die wesentlich zur Korrosion beitragen.



**Abb. 5.1:** Vereinfachte Gleichgewichtsreaktionen zwischen Kaliumverbindungen im Rauchgas. In Gegenwart von Chlor dominiert KCl in der Gasphase, ansonsten KOH.

Andere K-Verbindungen sind in Abb. 5.1 aufgelistet, weil sie eine Bedeutung als Zwischenverbindung haben bzw. als Vorläuferverbindungen eingesetzt wurden. Das Silikat dient als Beispiel für Stoffe, die Alkali in die Schlacke einbinden können („Gettern“).

Der Zerfall von KCl ist stark endotherm und findet daher erst bei hohen Temperaturen statt. Aufgrund der hohen Linienstärke der D-Linien und bei genügender Empfindlichkeit des Meßinstruments können jedoch schon bei 1100 K freie K-Atome beobachtet werden. Die Beziehung zwischen dem Anteil an freien Atomen und den Verbindungen ist komplex, da neben der Temperatur- und der Druckabhängigkeit auch chemische Gleichgewichte zu berücksichtigen sind.

Der Nachweis von K-Atomen mittels TDLAS ist ein erster Schritt, die Zusammenhänge im heißen Rauchgas der Kohlenstaubverbrennung in Hinblick auf die Fortentwicklung zu einem Alkali-Schwellwertsensor zu erforschen. Dazu muß zuerst geprüft werden, wieviel K-Atome im Verbrennungsgas vorhanden sind bzw. wie gut sie sich im Rauchgas nachweisen

lassen.

## 5.1 Alkaliatom-Absorptionslinien

Li- ( $D_1$ ,  $D_2$ ), K- ( $D_1$ ,  $D_2$ ), Rb- ( $D_2$ ) und Cs-Absorptionslinien ( $D_2$ ) wurden mit verschiedenen Lasertypen spektral hochaufgelöst gemessen. Die Feinstrukturlinien ( $D_1$ ,  $D_2$ ) des Li liegen  $0.33 \text{ cm}^{-1}$  auseinander. Da es zwei Isotope gibt (Tab. 7.1) und je eine Linie der beiden Isotope zusammenfällt, sind bei Unterdruck drei Feinstruktur-Linien zu erkennen. Die Hyperfeinstruktur des Hauptisotops,  $^7\text{Li}$ , ist vier Mal größer als die von  $^6\text{Li}$ , tritt aber durch die Doppler bzw. Druckverbreiterung nicht merklich hervor. Bei Normaldruck sind die Linien stark verbreitert und es ist vorteilhaft bei der Kurvenanpassung die Linienpositionen und Linienstärkenverhältnisse festzulegen. Bei den anderen Alkalimetallen ist die Feinstrukturaufspaltung größer und es werden im folgenden repräsentative Einzellinien ( $D_1$  oder  $D_2$ ) von K, Rb und Cs gezeigt. Da das Grundniveau von Rb und Cs am stärksten aufgespalten ist, sind auch bei Normaldruck für jedes Isotop je zwei Linien anzupassen. Bei K ist die Hyperfeinaufspaltung kleiner als die Dopplerbreite, so daß bei Unterdruck eine einzelne, scheinbar verbreiterte Linie zu beobachten ist. Bei 298 K beträgt  $\gamma_G = 0.45 \text{ GHz}$  statt  $0.39 \text{ GHz}$ . Bei Normaldruck kann näherungsweise ein einzelnes Lorentz-Profil an die stoßverbreiterte Liniengruppe angepaßt werden.

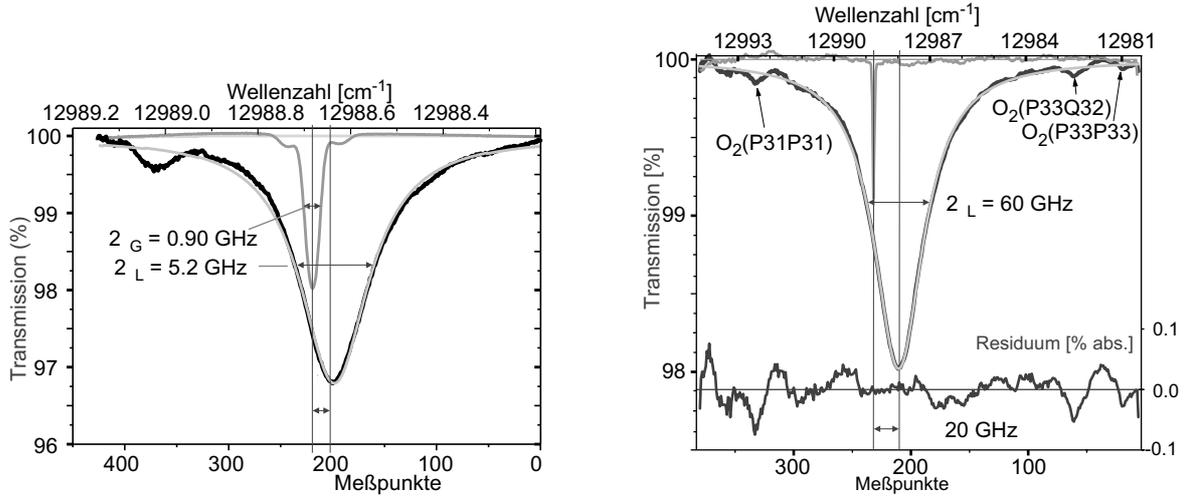
### Kalium

Die K-Absorptionslinien wurden mit FP-DLn und VCSELn bestimmt. In Abb. 5.2 (links) wird die K( $D_1$ )-Linie bei 770 nm gezeigt, die mit einem FP-DL im Rauchgaskanal der AKSF gemessen wurde. Neben der atmosphärisch verbreiterten Absorptionslinie ist auch die Referenzlinie der K-Dampfzelle abgebildet, die zur Positionsbestimmung und nicht zur Kalibration der Konzentration eingesetzt wurde.

Aus dem Residuum der Linienanpassung konnte die Auflösungsgrenze der Absorptionsmessung bestimmt werden, die durch Störungen in der *In-situ*-Meßstrecke begrenzt wurde (z.B. durch breitbandige Transmission, Emission und von durch optische Elemente verursachte Interferenzen). Es konnte eine optische Dichte (OD) von  $3 \times 10^{-4}$  noch aufgelöst werden.

Aus der Linienform und -position, die bei verschiedenem Druck bestimmt wurden, konnten die Stoßverbreiterung und Verschiebung in Form des druckinduzierten Verbreiterungskoeffizienten und des Linienverschiebungskoeffizienten bestimmt werden. Die K( $D_1$ )-Linie in Abb. 5.2 (rechts) ist auf 60 GHz verbreitert und um -20 GHz ins Rote verschoben. Für den Bereich bis 2 % Absorption entspricht die Absorption linear der optischen Dichte (Fehler maximal 2 %). Zum besseren Verständnis wurde die gemessene spezifische Transmisson aufgetragen.

Die atmosphärisch verbreiterte Linie hat eine Breite von 5.2 GHz. Daraus errechnet sich für die Gaszusammensetzung (7 vol.%  $\text{O}_2$ , 10 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 vol.%  $\text{CO}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ ) und der Temperatur (1540 K) eines typischen Rauchgases ein druckinduzierter Linien-



**Abb. 5.2:** Jeweils die *In-situ*-Absorptionslinien von K(D<sub>1</sub>)-Linie im Rauchgaskanal und die Referenzlinie in der K-Dampfzelle (10<sup>-5</sup> Pa, 300 K). **Links:** Die spektral hochaufgelöste D<sub>1</sub>-Linie wurde mit einem FP-DL im Rauchgaskanal der AKSF (1 bar, 1170 K) aufgenommen. Die Dopplerverbreiterung beträgt  $\gamma=387$  MHz, jedoch erscheint die K(D<sub>1</sub>)-Linie bedingt durch die Hyperfeinstruktur mit einer Breite von  $\gamma=452$  MHz. **Rechts:** Die Linie im Rauchgaskanal der DKSF-D bei 11.2 bar und 1540 K.

verbreiterungskoeffizient von  $0.18 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$  und ein Linienverschiebungskoeffizient von  $-0.060 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ .

Die Stoßverbreiterung und Linienverschiebung wurde erstmals *in situ* an einer Druckkohlenstaubfeuerung gemessen. Naturgemäß sind experimentelle Daten für die Verbreiterung und die Linienverschiebung durch N<sub>2</sub> und Edelgase leichter zugänglich als Messungen dieser Größen mit Wasser, CO<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> als Stoßpartner. N<sub>2</sub> ist der Hauptbestandteil des Rauchgases und wurde als Vergleich herangezogen. In der Literatur [Lwin 1978], [Allard 1982] wird die halbe Halbwertsbreite geteilt durch die Teilchendichte bei 410 K angegeben:

$$\gamma/n = 1.30 \pm 0.02 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$$

und die Linienverschiebung mit

$$\sigma/n = -9.71 \pm 0.21 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}.$$

Die an der AKSF gemessene Verbreiterung bei 1170 K und 1 bar war zum Vergleich:

$$\gamma/n = 1.36 \pm 0.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$$

Die an der DKSF-D bei 1540 K und bis zu 11.2 bar war:

$$\gamma/n = 1.89 \pm 0.10 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}.$$

Entsprechend war die Linienverschiebung an der AKSF:

$$\sigma/n = -6.38 \pm 0.64 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}$$

und an der DKSF-D:

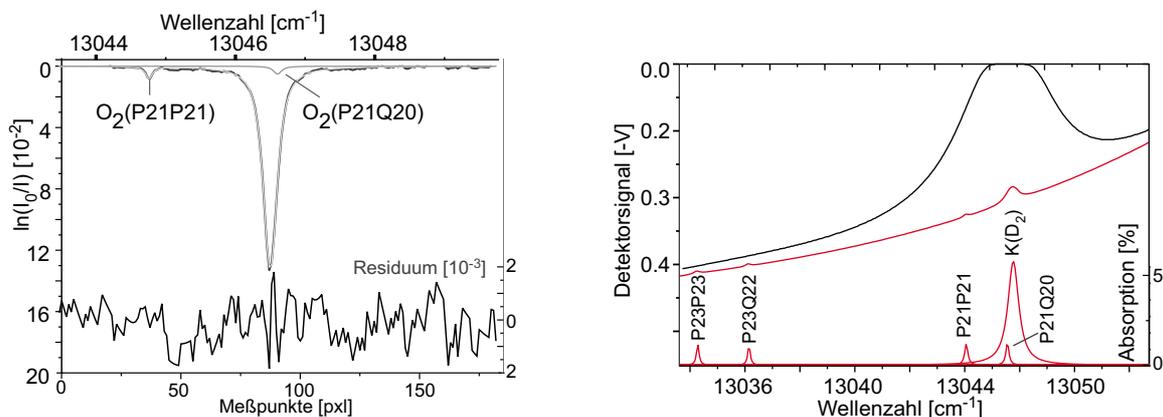
$$\sigma/n = -1.26 \pm 0.10 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^{-3}.$$

Die *In-situ*-Verbreiterung und -Verschiebung der Linien ist neben der eingeschränkten Möglichkeit zur Hintergrundbestimmung einer der Hauptgründe, warum Kaliumdampflampen wenig geeignet für die Messung der Absorption in optischen Medien sind. Mit einer

festen Wellenlänge kann nur der Lichtverlust bestimmt werden, der durch die zeitabhängige breitbandige Absorption und die schmalbandige spezifische Absorption verursacht wird. Eine Konzentrationsbestimmung kann nicht kalibriert werden, wenn sich Linienbreite und -position ändern, es sei denn, die Lichtquelle ist modulierbar und kann die Absorption der Linie spektral aufgelöst messen.

Für die TDLAS kann eine Kenntnis der Koeffizienten für Verbreiterung und Verschiebung hilfreich sein, um bei sehr starken Absorptionen die Linienmitte und -breite anhand des Drucks berechnen zu können. Eine Bestimmung des Linienzentrums und der -verbreiterung kann bei 100% Absorption über die Linienflanken und durch eine Positionsbestimmung mit Hilfe einer Referenzzelle erfolgen. Durch Berechnung der Breite und Position können zwei unsichere Parameter durch genauere Messungen ( $T$ ,  $p$ ) ersetzt werden.

Zusätzlich zu den gemessenen Linien sind in Abb. 5.2 (rechts) die Linienanpassungen sowie die Bezeichnungen der benachbarten, rotationsaufgelösten  $O_2$ -Linien aufgetragen. Während in der linken Darstellung die  $O_2$ -Linien in dem begrenzten Spektralbereich nicht auftauchen, ist die K-Linie bei hohem Druck (rechts) so stark verbreitert, daß die  $O_2$ -Linien auf den Flanken der K-Linie liegen. Die  $O_2$ -Linien können zur Konzentrationsbestimmung bei hohen Temperaturen herangezogen werden. Da sie weniger stark verbreitert sind, stören sie nicht bei der K-Linienanpassung und brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Bei tieferen Temperaturen sind diese Linien sehr schwach. Die Messung von K anhand der  $K(D_1)$ -Linie in Anwesenheit von  $O_2$  wird von diesem im Gegensatz zur Messung der  $K(D_2)$ -Linie nicht gestört. Die  $K(D_2)$ -Linie ist doppelt so stark. Bei kleiner  $O_2$ -Konzentration hat eine K-Messung anhand der  $K(D_2)$ -Linie daher eine höhere Empfindlichkeit.



**Abb. 5.3: Links:**  $K(D_2)$ -Linie mit Voigt-Kurvenanpassung, aufgenommen mit einem VCSEL in der Nachbrennkammer von THERESA. **Rechts:** Jeweils eine  $K(D_2)$ -Linie im Brennraum der DKSF-A, Aachen, bei 3 bar und vier  $O_2$ -Linien. Oben, linke Achse: Eine sehr starke K-Absorption ( $OD = 49 \pm 3$ ) bei Kohlenstaubfeuerung, darunter eine kleine K-Absorption ( $OD = 7.1 \times 10^{-2}$ ) und eine Lorentz-Kurvenanpassung. Unten, rechte Achse: Das Ergebnis der Anpassung von vier Lorentz-Profilen für  $O_2$  und eines für  $K(D_2)$  an die Messung mit der geringeren K-Absorption.

Die  $K(D_2)$ -Linie in Abb. 5.3, links, ist von einer  $O_2$ -Linie überlagert. Eine zweite  $O_2$ -Linie ist sichtbar und von der ersten  $1.82 \text{ cm}^{-1}$  ( $54.67 \text{ GHz}$ ) entfernt. Bei starker K-

Absorption kann der  $O_2$ -Anteil vernachlässigt werden. Bei geringerer Absorption müssen sowohl die Linien von K und  $O_2$  angepaßt werden. Die  $O_2$ (P21P21)-Linie kann dazu herangezogen werden, die  $O_2$ -Konzentration parallel zu bestimmen. Weiterhin kann sie eingesetzt werden, um das Verhältnis der mit der K-Linie zusammenfallenden  $O_2$ (P21Q20)-Linie festzuhalten. Die Kurvenanpassung einer sehr schwachen Linie, die mit einer starken Linie überlappt, kann zu falschen (negativen) Werten für die Linienfläche der schwächeren  $O_2$ -Linie führen, da die schwache Linie als Parameter zur Optimierung des Untergrunds der starken Linie eingesetzt werden kann. Bei ähnlich starken Absorptionen wird die Linienfläche durch eine lineare Regression hingegen richtig angepaßt.

In Abb. 5.3, rechts, wird eine sehr starke K-Absorptionslinie, die bei 3 bar in der DKSF, Aachen, gemessen wurde, zusammen mit einer für die Brennkammer ungewöhnlich schwachen K-Absorptionslinie gezeigt. Zur Glättung wurden 100 Messungen des Absorptionsprofile gemittelt. Die Mittelung konnte nur dann ohne systematische Abweichungen durchgeführt werden, wenn die Konzentrationsschwankungen nicht zu groß sind. Da hier keine lineare Näherung angesetzt werden kann, wurden periodisch Einzelmessungen aufgenommen.

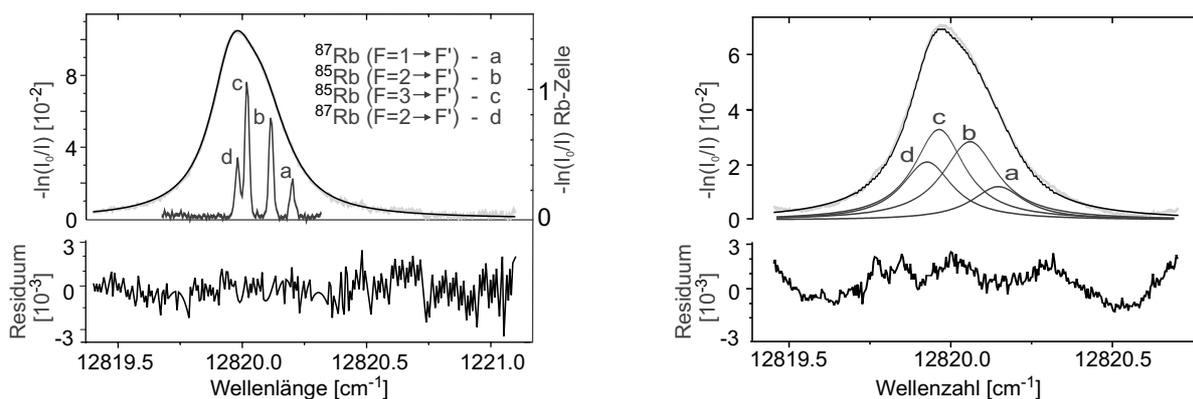
Das Ergebnis der Anpassung von fünf Lorentzlinien an die Messung der gezeigten schwachen K-Linie (7 %) ist im unteren Teil der Abb. 5.3, rechts zu finden (rechte Achsenbeschriftung). Daraus ist deutlich ersichtlich, daß in Nähe des Maximums der  $K(D_2)$ -Linie ein  $O_2$ -Linienpaar liegt. Ein weiteres ist bei  $13035\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Diese  $O_2$ -Linien mit Ausnahme der  $O_2$ (P21Q20)-Linie sind auch auf der Flanke der starken Linie zu sehen. Sie sind jedoch schwächer, da zu diesem Zeitpunkt der  $O_2$ -Gehalt gering war.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen und K-Konzentrationsberechnungen werden ab Kap. 5.3 beschrieben. Das Ergebnis für die  $O_2$ (P21P21)-Anpassung ist in Kap. 4.2 dargestellt.

## Rubidium

In Abb. 5.4, links, werden die  $Rb(D_2)$ -Linien bei 780 nm gezeigt, die zum einen in den heißen Gasen (1 bar, 1273 K) von KLEAA zum anderen gleichzeitig durch Abspaltung eines Laserteilstrahls in der Rb-Glasküvette (<1 mbar, Raumtemperatur) mit einem FP-DL gemessen wurden (Einzelmessung). Das Absorptionsspektrum, das in der Rb-Dampfzelle gemessen wurde, zeigt die Hyperfeinstruktur der beiden Rb-Isotope (Kap. 2.1.1). Diese wurde zur Linienpositionsbestimmung herangezogen (nicht zur Eichung der Konzentration).

Das Ergebnis der Lorentz-Kurvenanpassung von vier druckverbreiterten Einzellinien wird unterhalb der mit einem EC-DL gemessenen *In-situ*-Linie gezeigt (grau, rechts). Die Differenz zwischen der Summe der vier Einzellinien (dünne schwarze Kurve) und der gemessenen Linie (grau) wird im Residuum (untere Darstellung) gezeigt. Das Rauschen im Residuum der Messung mit dem FP-DL ist größer, da es sich um eine Einzelmessung handelt. Die Messung mit dem EC-DL ist rauschärmer, da zehnfach gemittelt wurde. Durch das weite mechanische Abstimmens des EC-DLs sind unregelmäßige Schwankungen im Untergrund zu erkennen. Diese werden entweder durch variable Rückkopplung in den Laser



**Abb. 5.4:** Jeweils die breite *In-situ*-Absorptionslinie von Rb(D<sub>2</sub>) gemessen mit einem FP-DL (links) und einem EC-DL (rechts) in KLEAA bei 1 bar und 1273 K. Die vier Gauß-Kurven, links, die in der Rb-Zelle gemessen wurden, wurden als Grundlage für die Anpassung von vier Lorentz-Kurven (rechts) herangezogen, deren Residuum jeweils darunter gezeigt abgebildet ist.

oder auch durch die nicht vollständige Unterdrückung der Modenstruktur des entspiegelten Diodenlaserkristalls im EC-DL verursacht und können nicht durch die Anpassung eines Polynoms dritter Ordnung korrigiert werden.

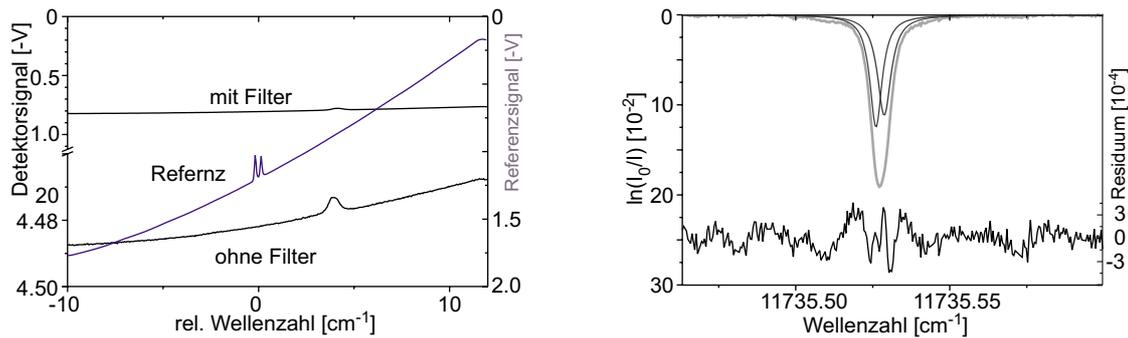
Da die Messung der Doppler-verbreiterten und der druckverbreiterten Linie gleichzeitig mit demselben Laser durchgeführt wurde, kann aus der relativen Linienposition in Abb. 5.4 eine Verschiebung der Rb(D<sub>2</sub>)-Linien um  $-0.047 \text{ cm}^{-1}$  (1.4 GHz) ermittelt werden (1 bar und 1273 K). Dies ist mit der Verschiebung ( $0.040 \text{ cm}^{-1}$ ) der K(D<sub>1</sub>)-Linie in der AKSF vergleichbar.

Aus dem Residuum der beiden gezeigten Messungen der Rb(D<sub>2</sub>)-Linie in KLEAA konnte eine Auflösungsgrenze von  $9.6 \times 10^{-4}$  (OD) bei einer Absorptionstrecke von 0.22 m sowohl für den FP-DL (Einzelmessung) als auch den EC-DL (10 Mittelungen) abgeschätzt werden. Die Konzentrationsmessungen von Rb vor allem im Rauchgas von THERESA werden in Kap. 5.5 beschrieben.

## Cäsium

In der DKSF-A in Aachen wurde mit Cs-dotierte rheinische Braunkohle verbrannt. Die gemessenen Cs(D<sub>2</sub>)-Linien werden in Abb. 5.5 gezeigt. Natürliches Cs ist isotopenrein und es können zwei getrennte Dopplerlinien mit einer Referenzzelle gemessen werden, die auf die große Hyperfeinaufspaltung des Grundzustandes ( $0.31 \text{ cm}^{-1}$ ) zurückzuführen sind (steile Kurve). Die Hyperfeinaufspaltung des angeregten Zustands kann nur mit dopplerfreier Spektroskopie aufgelöst werden. Bei 3 bar überlappen die beiden druckverbreiterten Linienscharen.

In Abb. 5.5 wird der erschwerende Einfluß der thermischen Strahlung deutlich: Obwohl eine Cs-Absorption zwischen 15 und 20 % vorliegt (Abb. 5.5, rechts), wird der Großteil des Eingangsbereichs der AD-Wandlerkarte nicht zur Erfassung der Absorption, sondern für die zeitlich variable Emission in Anspruch genommen. Im Fall der unteren Kurve bei



**Abb. 5.5:** Cs(D<sub>2</sub>)-Absorptionslinien aufgenommen mit einem VCSEL. **Links:** 2 *In-situ*-Detektorsignale gemessen im Brennraum der DKSF-A bei 3 bar, und dazwischen (steile Kurve) das nicht zeitgleich aufgenommene Referenzsignal der Cs(D<sub>2</sub>)-Linie mit den zwei HFS-aufgespaltenen Liniengruppen (rechte Achse). Der untere Datensatz bei -4.49 V zeigt vergrößert das Detektorsignal mit der Absorptionslinie, der Amplitudenmodulation des Lasers und der Emission. Der obere zeigt einen vergleichbaren Datensatz, bei dem die breitbandige thermische Strahlung durch einen Interferenzfilter unterdrückt wurde. **Rechts:** Die Cs-Absorptionslinie mit einer Kurvenanpassung zweier Lorentz-Profile an das Meßsignal sowie das zugehörige Residuum.

-4.49 V entspricht die Absorption nur ca. 1 % der Emission. Durch einen Bandpaßfilter kann die Emission wirkungsvoll um fast 90 % (obere Kurve) reduziert werden.

Es wurden zwei Lorentz-Profile an die Absorptionslinien angepaßt. Das Residuum zeigt, daß es Abweichungen vom zugrundegelegten Modell gibt, die auf das weite und schnelle Abstimmen zurückgeführt werden können. Das Residuum der Kurvenanpassung ist jedoch sehr gut. Es wird eine Standardabweichung von  $1.47 \times 10^{-4}$  OD errechnet.

## 5.2 Gleichzeitige Auswertung mehrerer Absorptionslinien

Der Einsatz des überlappenden Mehrstrahlbaus (Kap. 2.6.3, TDM) konnte unter anderem in der DKSF-D und in THERESA zur Bestimmung der K-Konzentration anhand beider D-Linien, in THERESA zur Bestimmung verschiedener O<sub>2</sub>-Linien mit einem Laser, und in THERESA für die gleichzeitige Bestimmung von K und Rb eingesetzt werden.

Durch Messung desselben Absorbers anhand von zwei verschiedenen Absorptionslinien konnten Fehlerquellen untersucht werden.

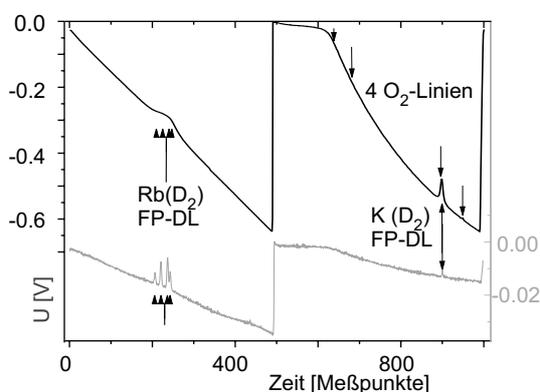
Für K bestand über den ganzen Meßbereich, wie zu erwarten, eine hervorragende Linearität zwischen den unabhängigen Messungen aufgrund der D<sub>1</sub>- und der D<sub>2</sub>-Linie.

Die gemessenen Variationen einer K-Konzentrationsmessung in THERESA setzen sich aus tatsächlichen Schwankungen und aus Rauschen zusammen, das durch den Meßaufbau und die Auswertung erzeugt wird. Die Variationen der K-Messung anhand der K(D<sub>1</sub>)-Linie betragen bei 100 Mittelungen z.B. 9.7 %, während die K-Messung anhand der K(D<sub>2</sub>)-Linie zur selben Zeit eine Standardabweichung von 8.9 % aufwies. Das Verhältnis von K(D<sub>1</sub>)/K(D<sub>2</sub>) hingegen wies nur ein Rauschen von 5.8 % auf. Der Unterschied könnte bei einer perfekten Überlagerung der Laserstrahlung, z.B. durch Einsatz von Faserkoppeler, wahrscheinlich noch gesteigert werden. In dem eingesetzten TDM-Aufbau wurden die

Laserstrahlen nur sehr nahe nebeneinander gelegt.

Schnelle Variationen auf beiden unabhängig voneinander gemessenen Kanälen konnten so miteinander in Beziehung gebracht werden. Die schnellen Fluktuationen der K-Konzentration sind daher nicht allein auf statistisches Rauschen sondern auf reale Konzentrationsschwankungen zurückzuführen.

Durch Messung mehrerer Absorptionslinien, die bei einer Temperatur sehr unterschiedlich stark besetzt sind, kann prinzipiell die Temperatur aus dem Verhältnis ermittelt werden. Dies ist z.B. mit Absorptionslinien von Wasser möglich, aber auch anhand von  $O_2$ -Linien. Allerdings wird die Messung von  $O_2$  durch die geringe Übergangsstärke und den hohen Außenanteil beeinträchtigt.



**Abb. 5.6:** Quasi-simultane Messung der Konzentration von Rb und K durch Überlappung zweier Laserstrahlen (hier: ein FP-DL und ein VCSEL) und koordiniertem, sequentiellen Abstimmen der Laser über die jeweilige Absorptionslinie (TDM). Gezeigt wird der Verlauf des verstärkten Photostroms (Spannungssignal vs. Meßpunkte).

In THERESA wurde TDM (Time Domain Multiplexing) für den gleichzeitigen Nachweis zweier Indikatorstoffe (K, Rb) eingesetzt. In Abb. 5.6 wird der quasi gleichzeitige Nachweis von K und Rb in THERESA gezeigt. Die Leistung des FP-DLs für den Rb-Nachweis wurde dazu der des VCSELs (für den K-Nachweis) angepaßt, indem der Winkel der Strahlausbreitung vergrößert wurde, so daß nur ein Teil des divergenten Strahls den Detektor erreichte. Durch die Messung konnte die Tauglichkeit von Alkaliatomen für die Ermittlung der Flußzeit verifiziert werden. Der *In-situ*-Einsatz von TDM wurde erstmals unter industriellen Bedingungen demonstriert.

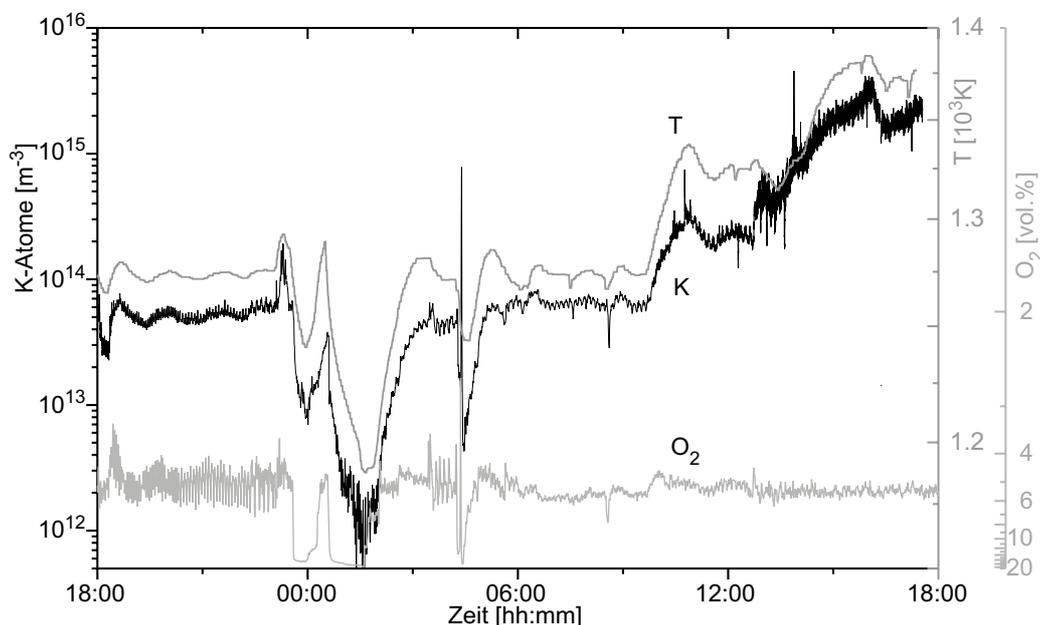
### 5.3 Kaliumatomhintergrund

Kalium wird bei der Verbrennung K-haltiger Brennstoffe wie Kohle, Biomasse oder Müll freigesetzt. Die Dichte der Kaliumatome hängt stark von der Verbrennungstemperatur ab. An den verschiedenen Verbrennungsanlagen wurde die K-Atomkonzentration kontinuierlich über lange Zeiträume hinweg (DKSF-D 64 h, THERESA 13 d) unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Dabei wurden aufgrund von Prozeßschwankungen (T,  $O_2$ , K-Verbindungen) Absorptionen von 0 bis 100 % beobachtet.

#### THERESA

In THERESA sind die Absorptionslinien weniger stark verbreitert als in den druckaufgeladenen Anlagen und der Absorptionsweg ist vergleichsweise lang. In Abb. 4.7 wurde bereits

in Zusammenhang mit der gleichzeitig durchgeführten  $O_2$ -Messung eine knapp vierstündige *In-situ*-Messung von K und  $O_2$  in der Nachbrennkammer von THERESA gezeigt.



**Abb. 5.7:** Verlauf der K-Atomdichte, der Temperatur und der  $O_2$ -Konzentration in THERESA während eines Tages. Die logarithmisch aufgetragene K-Atomdichte hat einen Dynamikbereich über vier Dekaden und zeigt eine starke Korrelation zur Temperatur.

In der Nachbrennkammer lag während der 13 Meßtage die optische Dichte zwischen der Nachweisgrenze ( $OD = 2 \times 10^{-4}$ ) und  $OD = 1.6$  (80 % Absorption), je nach Temperatur, Brennstoff und  $O_2$ -Gehalt. Die K-Atomdichten variierten von  $2.5 \times 10^{12}$  K-Atomen/ $m^3$  bei 1200 K bis  $5 \times 10^{15}$  K-Atomen/ $m^3$  bei 1400 K. Umgerechnet in K-Konzentrationen bei Normalbedingungen wurde ein Verlauf zwischen  $0.1 \text{ ng}/m^3$  i.N. und  $1 \mu\text{g}/m^3$  i.N. beobachtet. Das entspricht bei 1000 gemittelten Profilen je Konzentrationswert einer auf die Meßstrecke (1.9 m) bezogenen Nachweisgrenze von  $0.2 \text{ ng}/m^3$  i.N.  $\times m$ .

Beispielhaft wird der Verlauf der K-Atomdichte während 12 Stunden in Abb. 5.7 zusammen mit der logarithmisch aufgetragenen Temperatur und dem invers aufgetragenen  $O_2$ -Gehalt gezeigt. Mit der Wahl des Auftrags wird bereits ein Zusammenhang vorweggenommen, der weiter unten besprochen werden soll. Hier soll lediglich darauf hingewiesen werden, daß die K-Konzentration einen Verlauf nimmt, der in Bezug auf das Rauschen mit den anderen gezeigten Meßwerten (T,  $O_2$ ) vergleichbar ist. Weiterhin ist bemerkenswert, daß die K-Konzentration in dieser Anlage über vier Dekaden hinweg zuverlässig quantifiziert werden kann. Die untere Nachweisgrenze kann z.B. durch Reduzierung der optischen Störungen (Interferenzen), längere Mittelungszeiten, Erhöhung der Datenerfassungsgeschwindigkeit und Verlängerung des Absorptionswegs nochmals erweitert werden. Die obere Nachweisgrenze wird hier nicht erreicht. Durch Einsatz eines VCSELs und weites Abstimmen kann auch eine stark verbreiterte Linie mit  $OD \simeq 80$  noch quantifiziert werden, indem die Linienflanken ausgewertet werden.

### AKSF, Dorsten

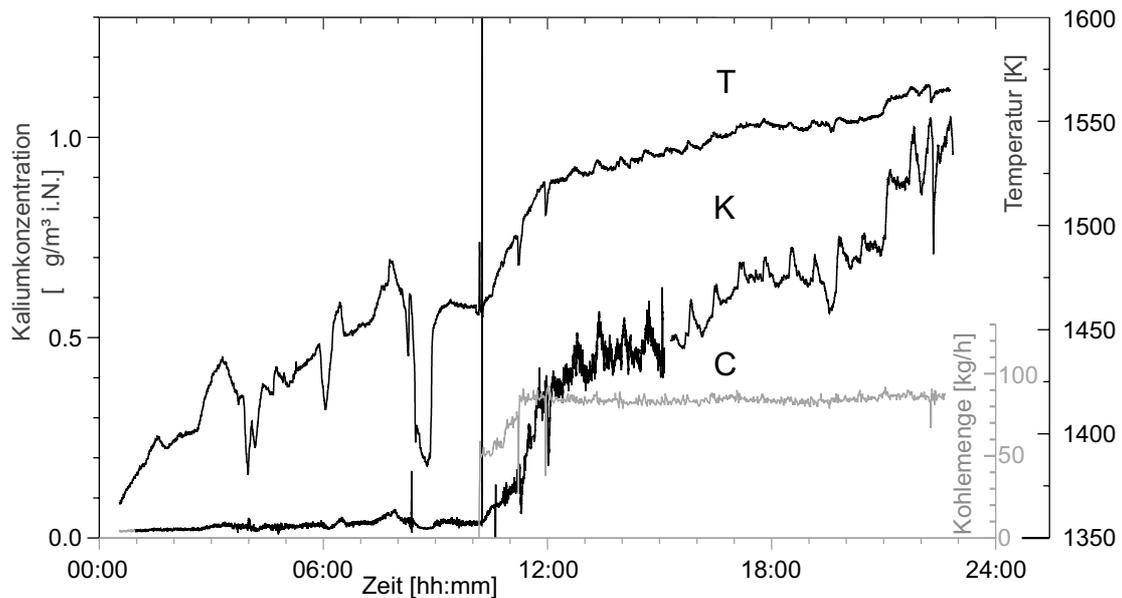
In der AKSF, Dorsten, wird Kohlenstaub gefeuert. Das Rauchgas der DKSF enthält mehr feinen Staub als das Rauchgas in der Nachbrennkammer von THERESA und die Meßstrecke beträgt nur 600 mm. Es wurde hier für den Nachweis von  $K(D_1)$  ein FP-DL und zum ersten Mal auch ein VCSEL eingesetzt. Typische K-Atomdichten von  $8 \times 10^{15}$  Atomen/m<sup>3</sup> wurden beobachtet, d.h. auf Normalbedingungen umgerechnet ca.  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N.. Es wurde eine Nachweisgrenze von  $4 \times 10^{13}$  K-Atomen/m<sup>3</sup> erreicht, was auf die K-Menge bezogen  $10 \text{ ng}/\text{m}^3$  i.N. bzw. 7.5 ppt (wt.) entspricht.

### DKSF-D, Dorsten

Die Bedingungen im Rauchgaskanal einer Druckkohlenstaubfeuerung sind nicht mit denen der zuvor genannten Anlagen zu vergleichen. Durch die hohe Temperatur (bis 1600 K) und den hohen Druck (bis 16 bar) ist das Gas vergleichsweise viskos und vermischt sich nur langsam unter starker Schlierenbildung mit dem Spülgas, das zum Freihalten des optischen Zugangs eingesetzt wird. Weiterhin ist der Rauchgaskanal sehr eng (140 bzw. 177 mm) und damit die effektive Absorptionsstrecke kurz.

Im Rauchgaskanal der DKSF-D betrug die  $K(D_1)$ -Absorption meist 0 bis  $7 \times 10^{-3}$  (OD). Ein typischer Verlauf der K-Konzentration während eines Tages ist zusammen mit der Temperatur und der Kohledosierung in Abb. 5.8 dargestellt: Während der Aufheizphase wurde die Anlage mit Öl vorgeheizt. Bereits zu diesem Zeitpunkt war eine geringe K-Konzentration zu beobachten. Das K stammte nicht aus dem Öl, sondern vor allem aus dem Flüssigasche-Abscheider und der Ausmauerung, an die, während der letzten Kohlenfeuerung der Anlage, K-Verbindungen aus dem Rauchgas abgeschieden worden waren. Diese Verbindungen verdampften bei hoher Temperatur und es konnte im Rauchgas K in geringen Mengen beobachtet werden.

Erst nachdem Bedingungen erreicht waren, die einen Schmelzkammerbetrieb erlaubten, wurde auf Kohlenstaub umgeschaltet und die Betriebstemperatur eingeregelt. Gleichzeitig stieg auch die Kaliummenge von weniger als  $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N. auf bis zu  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N. (am darauffolgenden Tag). Die typische Konzentration während der Hochdruckkohlenstaubverbrennung lag während dieses Betriebes bei  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N.. Der Druck lag bei ca. 11 bar, die Temperatur bei 1550 K und der O<sub>2</sub>-Gehalt bei 9 vol.%. Zwischen 15:00 h und 16:00 h wurde die Justage des Laserstrahls optimiert und dadurch die Störungen durch Wandinflüsse stark reduziert. Das Rauschen wurde verringert und ab diesem Zeitpunkt wurden die Änderungen der K-Konzentration bei höherer Auflösung noch besser sichtbar. Ein Zusammenhang mit der Temperatur ist offensichtlich. Temperatureinbrüche, die vom Thermoelement erfaßt werden, finden sich auch im Verlauf der K-Konzentration wieder. Es wird erwartet, daß die thermische Dissoziation stark mit der Temperatur zunimmt, aber auch, daß dabei der Dampfdruck der Alkalisalze ansteigt. Weiterhin ist anzunehmen, daß zusammen mit der Kohle Alkali in die Anlage gegeben wird und auch daher die K-Konzentration ansteigt. Zum Zeitpunkt der Umschaltung von Ölfeuer auf Kohlefeuer wurde kurzzeitig ein starker K-Anstieg (maximal  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N.) festgestellt, der auf eine



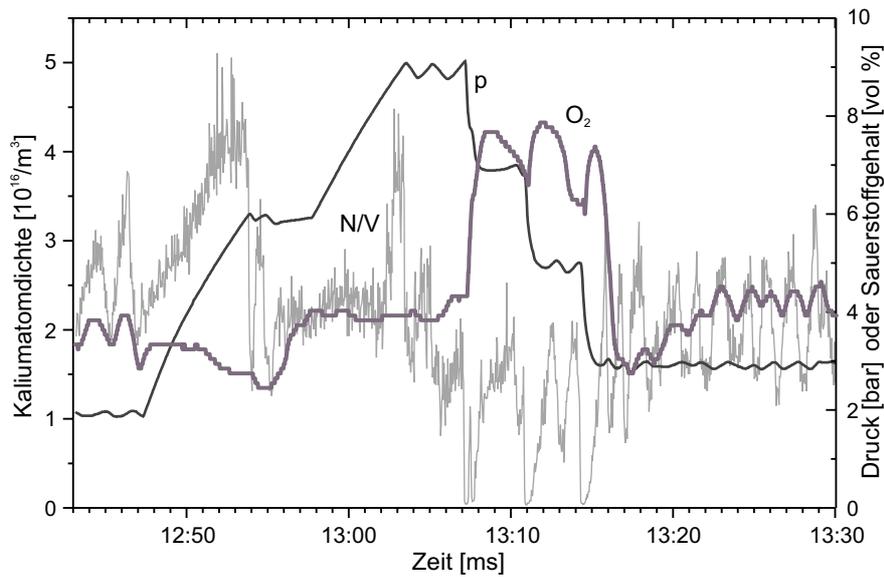
**Abb. 5.8:** Verlauf der Kaliumatomkonzentration, [K], der Kohlenmenge, C, und der Temperatur, T, während der Umstellung von Ölf Feuer auf Kohlenstaubfeuer in der DKSF, Dorsten. Die K-Konzentration steigt mit der Temperatur stark an.

kurzzeitige, starke Reduzierung der  $O_2$ -Konzentration zurückzuführen ist. Bei stark reduzierenden Bedingungen wird der geringe Dissoziationsgrad der Kaliumverbindungen stark erhöht.

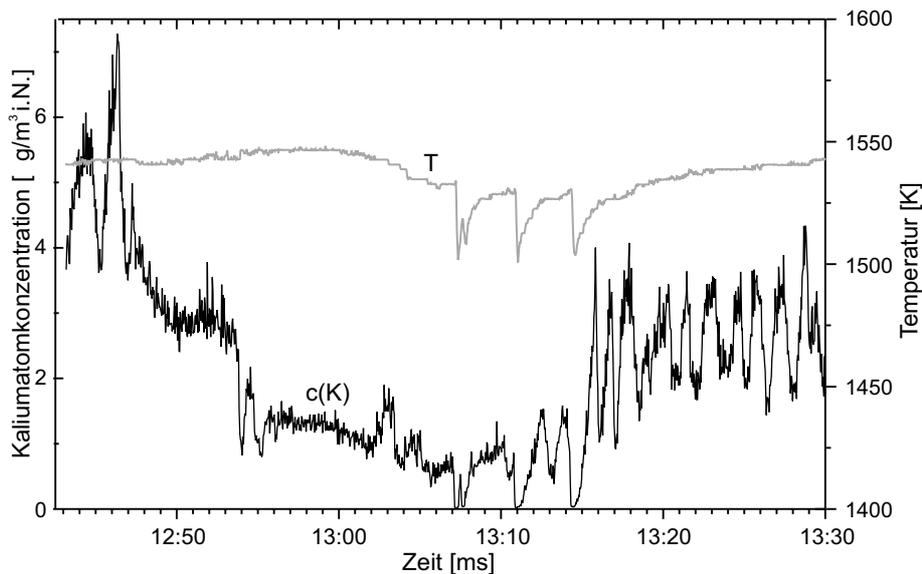
### DKSF-A, Aachen

In der DKSF in Aachen wurde im Gegensatz zu den anderen Verbrennungsanlagen nicht hinter den Filtern/Nachbrennern gemessen, sondern direkt im Brennraum einer Druckkohlenstaubfeuerung unter den Bedingungen des Schmelzkammerbetriebs bei 1 bis 10 bar. Dadurch waren besonders hohe K-Atomdichten und eine entsprechend hohe OD von bis zu 90 zu beobachten (Abb. 5.3, rechts).

In Abb. 5.9 und Abb. 5.10 wird der Verlauf der K-Atomdichte bzw. der K-Konzentration bei Ölf euerung zusammen mit wichtigen Anlagenparametern (oben: Druck,  $O_2$ -Konzentration, unten: Temperatur) gezeigt. Der Druck wurde von 2 bar mit einem technisch bedingten Stop bei 6 bar auf 9 bar erhöht und anschließend in zwei Schritten (7 und 5 bar) auf 3 bar gesenkt. Zuerst stieg die K-Atomdichte mit der Gasverdichtung an. Während der Umstellung bei 6 bar stellte sich eine tiefere K-Atomdichte ein. Die auf Normalbedingungen umgerechnete K-Konzentration wurde mit Ansteigen des Drucks reduziert. Einerseits wirkt sich steigender Druck auf die Verdampfung von K-Salzen aus (Dampfdruck), andererseits wird eine Druckabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts entsprechend dem Prinzip von le Chatelier und Braun erwartet: Ein thermodynamisches System weicht der Änderung äußerer Bedingungen in der Weise aus, daß es deren Auswirkungen bzw. deren Zwang



**Abb. 5.9:** Dargestellt ist der Verlauf der Kaliumatomdichte (N/V, grau, dünne Linie, linke Achse) im Brennraum der DKSF-A bei Druckänderungen (p, schwarz, rechte Achse) zwischen 2 und 9 bar. Beim Druckaufladen der Anlage, mußte aus technischen Gründen bei 6 bar ein Zwischenstopp eingelegt werden. Das Ablassen des Drucks erfolgte in drei Stufen. Dabei kam es zu merklichen Temperaturänderungen und zur Erhöhung des O<sub>2</sub>-Gehalts (gleiche Achse wie der Druck) von 3.5 vol.% auf 7.2 vol.%. Dies bewirkte eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zuungunsten der K-Atomdichte.



**Abb. 5.10:** Identischer Meßbereich wie in Abb. 5.9. Die K-Atomdichte wurde in die K-Konzentration (c(K), in schwarz, linke Achse) bei Normbedingungen umgerechnet. Dazu wurde der Temperaturverlauf aufgetragen (T, grau, rechte Achse).

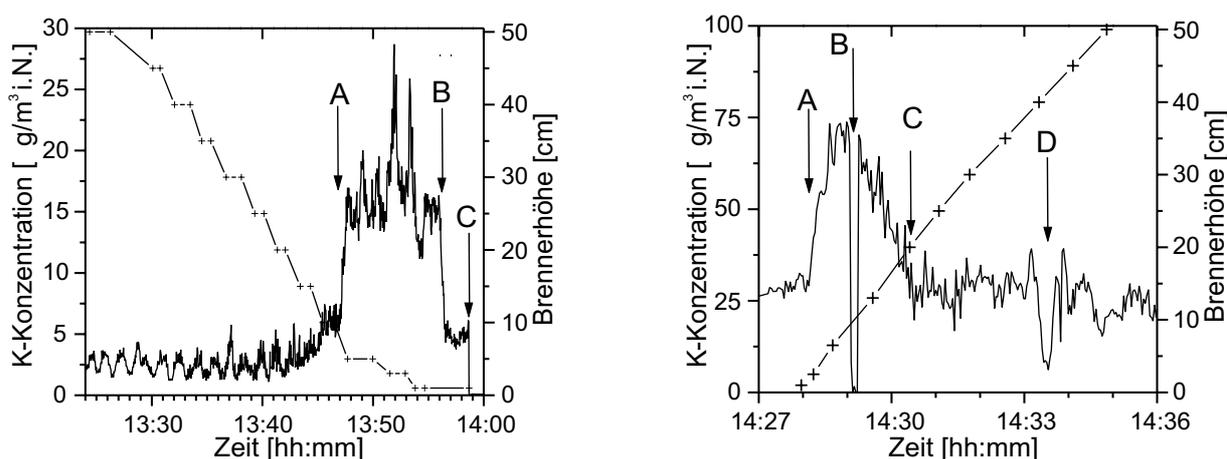
vermindert.

$$\frac{[K]^m[X]^n}{[K_mX_n]} = K_{(T)}p^{(m+n-1)} \quad (5.1)$$

Für die Reaktion:  $M + X \rightleftharpoons MX$  ist  $m=n=1$  ist eine einfache Proportionalität zu erwarten. Eine Verschiebung zugunsten der Salze, wie in Abb. 5.10 zu sehen, ist komplex. Gl. 5.1 enthält auch nicht die Verringerung des Dampfdrucks.

Um etwa 13:10h waren drei Einbrüche der K- und  $O_2$ -Konzentration sowie der Temperatur zu vermerken. Typische K-Atomdichten bei 3 bar lagen in der DKSF-A bei  $8 \times 10^{15}$  (Ölfeuerung) Atomen/ $m^3$  und bei über  $5 \times 10^{17}$  K-Atome/ $m^3$  (Kohlenfeuer). Es wurde eine K-Nachweisgrenze von  $5 \times 10^{14}$  K-Atomen/ $m^3$  bzw. 20 ng/ $m^3$  i.N. erreicht.

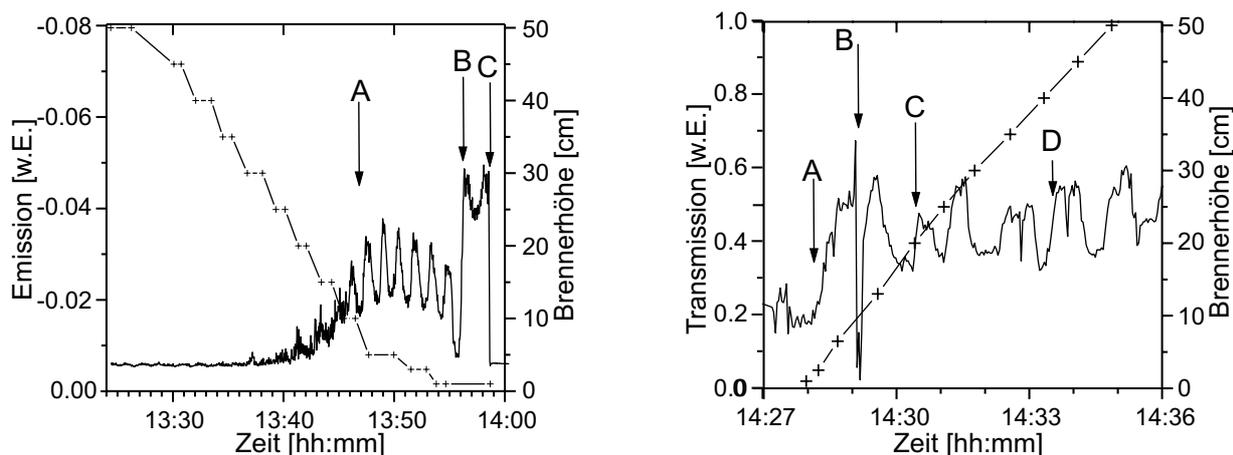
Um sicherzustellen, daß die Messung im Brennraum der DKSF-A nicht durch die Flammenfront oder brennende Kohleteilchen beeinflusst wird, wurde durch Verstellung der Höhe des Drallbrenners untersucht, ob eventuell eine schlecht sichtbare Reaktionszone durch die Absorptionsstrecke verläuft bzw. inwieweit der Brenner die K-Atomdichte beeinflusst.



**Abb. 5.11:** Einfluß der Reaktionszone auf die K-Konzentration in der DKSF-A bei 3 bar. Links: Ölfeuerung, stufenweises Verstellen der Brennerhöhe nach unten. Rechts: Kohlenstaubfeuerung, kontinuierliches Hochziehen des Brenners. Ereignisse sind mit Großbuchstaben markiert (s. Text).

Da ein thermisches Gleichgewicht zu untersuchen war, sollte außerhalb der Flammenfront gemessen werden. Neben den Untersuchungen und Modellierungen des Einflusses von Alkali-Salzen auf die Hemmung von Verbrennungsvorgängen [Williams 1999] und die selektive, nicht-katalytische Reduktion (SNCR) [Zamanski 1999] von  $NO_x$  gibt es auch in der Flammenphotometrie (AAS) [Pungor 1967], [Alkemade 1954] Untersuchungen der Reaktionsvorgänge zur Quantifizierung des Gesamtalkaligehalts in Flammen, denen K-Salze zugegeben wurden. In der Flamme ist aufgrund der höheren Temperatur und der vergleichsweise hohen Radikalkonzentration eine sehr viel höhere Alkali-Atomdichte aufzufinden.

In Abb. 5.11 und Abb. 5.12 wird die K-Konzentration links bei Ölfeuer und rechts bei Kohlenstaubfeuer gezeigt. Die Kreuze markieren die Messungen der Brennerhöhe, der stufenweise nach unten gefahren wurde (links) und ohne Halt wieder in die Ursprungsposition



**Abb. 5.12:** Zu den entsprechenden Tests in Abb. 5.11 werden hier die breitbandige Strahlung (Öl, links) und die Transmission gezeigt (Kohle, rechts). Beide Größen mußten für die Korrektur bei der Auswertung ermittelt werden.

zurückgesetzt wurde (rechts).

Die Öl-Flamme des Brenners wurde bei 25 cm Brennerhöhe als Erhöhung der Emission bemerkbar. Die K-Konzentration änderte sich wenig, bis der Laserstrahl zum mit „A“ gekennzeichneten Zeitpunkt in die Flammenzone eintrat. Die K-Konzentration stieg dabei sprunghaft an. Der Drall des Brenners wurde zum Zeitpunkt „B“ neu eingestellt. Da sich der Laserstrahl nahe der Brennerhalterung befand und leicht versetzt zur Flamme positioniert war, befand er sich nach der Änderung des Dralls nicht länger in der Ölflamme und die K-Konzentration sank, während die Emission sogar sprunghaft anstieg. Offenbar konnte die Photodiode nun die Flamme besser detektieren. Zum Zeitpunkt „C“ wurde die Anlage ausgeschaltet (Notaus).

Für die Kohlefeuerung wurde das Vorgehen umgekehrt: Zum Zeitpunkt „A“ querte der Laser wieder die Flamme. Insgesamt lag die K-Konzentration ein vielfaches höher als bei der Ölflamme. Zum Zeitpunkt „B“ gab es einen plötzlichen, kurzzeitigen Temperaturabfall von 1570 K auf 1300 K. dadurch ist auch die K-Konzentrationen kurzzeitig gering. Ab „C“ (20 cm) konnte von einer durch die Flamme wenig gestörten Messung ausgegangen werden. Zum Zeitpunkt „D“ gab es eine kleine, kurzzeitige Temperaturerniedrigung um 30 K. Für die Transmission kam hauptsächlich die Ablenkung des Laserstrahls durch den Einfluß der Flamme zum Tragen. Die Änderungen, die auf den Aschegehalt zurückgeführt werden könnten, waren moderat.

## 5.4 Einfluß der Anlagenparameter

Nachdem gezeigt wurde, daß der K-Gehalt in verschiedenen Anlagen unter sehr verschiedenen Bedingungen über einen großen Dynamikbereich sicher erfaßt werden kann, wird im folgenden auf Zusammenhänge mit den Anlagenparametern näher eingegangen.

In den Rauchgasen einer Kohleverbrennung nehmen zahlreiche Parameter Einfluß auf die Alkaliatomdichte. Die Gasdichte wird durch Druck und Temperatur beeinflusst. Aus

der gemessenen Absorberdichte wurde durch Anwendung des idealen Gasgesetzes die Absorber-Konzentration (Gewicht/Volumen) errechnet.

Den größten Einfluß auf die K-Atomkonzentration hat, wie für die thermische Dissoziation zu erwarten, die Temperatur. Temperaturgradienten im Meßvolumen werden durch die Messung über die Strecke („line of sight“) gemittelt und sind daher aussagekräftiger als Punktmessungen. Die genaue Ermittlung der Temperatur und des Drucks an der Meßstelle sind für die Auswertung wichtig. Dazu sind genau geeichte Meßinstrumente notwendig, die die relevanten Anlagenparameter in unmittelbarer Nähe der Meßstrecke bestimmen. Optimal ist eine Bestimmung von Druck (Linienverbreiterung), Temperatur und der Konzentration weiterer Stoffe ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) durch eine Erweiterung des TDLAS-Meßaufbaus, wie z.B. in Kap. 4.2 am Beispiel von  $\text{O}_2$  gezeigt wurde.

Die Menge an  $\text{O}_2$  im Rauchgas bestimmt, ob reduzierende oder oxidierende Bedingungen vorliegen. Bei hohem  $\text{O}_2$ -Gehalt ist kaum freies K zu beobachten. Temperatur und  $\text{O}_2$ -Konzentration sind in Verbrennungsanlagen miteinander gekoppelt und können nicht unabhängig voneinander variiert werden.

Von besonderem Interesse für einen langfristigen Einsatz als Alkaliverbindungssensor ist die Abhängigkeit zu den Alkaliverbindungen, die von den eben genannten Einflüssen überdeckt wird. Dabei kann eine Vielzahl an Verbindungen in den Rauchgasen vorliegen. Für K ist vor allem mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KO}_2$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , im geringem Umfang auch mit  $\text{KO}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  zu rechnen. Die Konzentration von K,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_x$  und  $\text{HCl}$  sowie der Umfang der Einbindung von Alkali durch Alumosilikate der Schlacke sind abhängig vom Anlagenzustand.

Welche Zusammenhänge im Rauchgas dominieren, werden im folgenden genauer dargestellt.

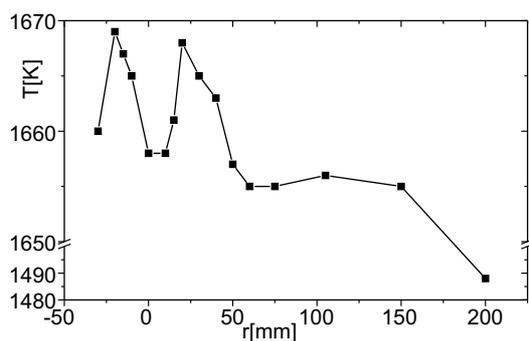
#### 5.4.1 Temperatur

Die Temperatur hat unter normalen Feuerungsbedingungen den stärksten Einfluß auf die K-Atomdichte. Um Aussagen über andere Zusammenhänge machen zu können, muß der Einfluß der Temperatur kompensiert werden.

Weiterhin ist auch die Homogenität der Meßstrecke kritisch zu untersuchen. Da mit TDLAS die Konzentration entlang des Lichtwegs optisch integriert wird, ist das Ergebnis der Konzentrationsbestimmung eine mittlere Konzentration. Voraussetzung für ein repräsentatives Meßergebnis ist eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung. Bei einem exponentiellen Zusammenhang der K-Konzentration mit der Temperatur führen heiße Strahlen zu einer starken Erhöhung des Meßwerts.

An der Nachbrennkammer von THERESA wurde das Temperaturprofil des optischen Zugangs bereits in Abb. 4.6 gezeigt. In THERESA wurde nicht der Verlauf der Temperatur über den Brennkammerdurchmesser, sondern das Temperaturprofil im Zugang gemessen werden. Die Temperaturen waren innerhalb des zugänglichen Bereichs sehr konstant ( $\pm 3\text{ K}$ ).

In der DKSF-A konnte ein Thermoelement in die Brennkammer geschoben und damit die Temperaturverteilung über den Brennraumquerschnitt ermittelt werden. In dieser An-



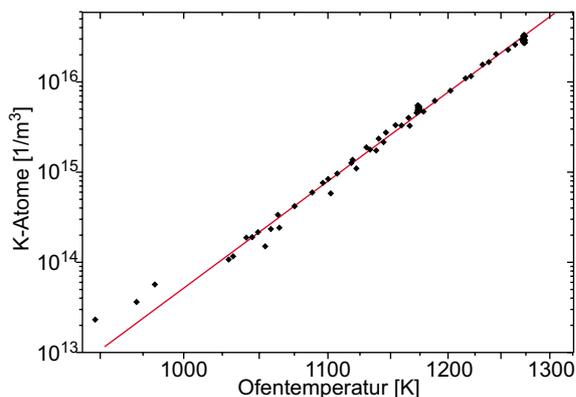
**Abb. 5.13:** Temperaturverlauf zum Zeitpunkt der Messungen auf der Meßebe innerhalb der zylindrischen Brennkammer der DKSF-A mit 400mm Durchmesser. 25 kg Braunkohle ( $\varnothing < 50 \mu\text{m}$ ) wurden mit einer Drallflamme bei 3 bar verbrannt. Meßdaten von T. Holfeld, RWTH.

lage sind durch die Nähe zum Brenner besonders große Abweichungen in der Temperaturverteilung zu erwarten. Aus Abb. 5.13 kann entnommen werden, daß die Abweichungen ca. 15 K betragen. Der erste Meßwert, 200 mm vom Zentrum des Brennraums entfernt, wurde direkt an oder in der Ausmauerung ausgelesen. Er liegt fast 200 K niedriger als die anderen Werte und wurde nicht für die Ermittlung der Abweichung berücksichtigt. Durch eine Temperaturerhöhung um 15 K kann im Rauchgas der Logarithmus der K-Konzentration um bis zu ca. 30 % ansteigen. Die Temperaturschwankungen sind die Hauptursache für die schnelle Variation der K-Konzentration. Daher ist eine genaue und schnelle Messung der Temperatur wichtig.

### Labormessungen

Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Dissoziation von KCl wurde mit einer evakuierten Quarzcell, in die etwas getrocknetes, kristallines KCl gefüllt worden war, in einem Laborofen [Hartinger 1994] untersucht, der für die Kalibrierung der ELIF-Messungen eingesetzt wird [Schlosser 1998]. Da K-Absorptionslinien bei geringem Druck durch das spektral schmale Dopplerprofil beschrieben werden können, konnte bei einer Meßstrecke von nur 6 cm eine Nachweisgrenze von  $7.5 \times 10^6$  K-Atomen/ $\text{m}^3$  erzielt werden. Die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung betrug 5 bis 7 K.

Wie in Abb. 5.14 (Arrhenius-Auftrag) gezeigt wird, konnte ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der K-Atomdichte und der reziprok aufgetragenen Temperatur festgestellt werden, der bei verschiedenen Messungen an verschiedenen Tagen reproduziert werden konnte.



**Abb. 5.14:** Die K-Atomkonzentration aus der thermischen Dissoziation von KCl (Arrhenius-Auftrag) im Unterdruck bei Variation der Ofentemperatur. Es werden die Meßergebnisse anhand der  $\text{K}(\text{D}_2)$ -Linie von zwei Durchläufen gezeigt.

Ein solcher Zusammenhang (Gl. 5.4) kann am Beispiel einer K-Verbindung,  $K_m X_n$ , mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes Gl. 5.2 und mit der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius (Gl. 5.3) hergeleitet werden:

$$K = \frac{[K]^m [X]^n}{[K_m X_n]} \quad (5.2)$$

$$K = k_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (5.3)$$

$$[K] = \left(\frac{[K_m X_n]}{[X]^n} \cdot k_0\right)^{-m} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G}{mRT}\right) \quad (5.4)$$

$[X]$  ist die Konzentration des Anions mit der Wertigkeit  $m$ ,  $[K]$  ist die K-Konzentration ( $n=1$ ) und nicht zu verwechseln mit der Gleichgewichtskonstante  $K$ .  $R$  ist die ideale Gaskonstante,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $k_0$  eine stoffspezifische Konstante der Arrheniusgleichung. Für die Dissoziation von gasförmigen KCl ist  $m, n = 1$  :



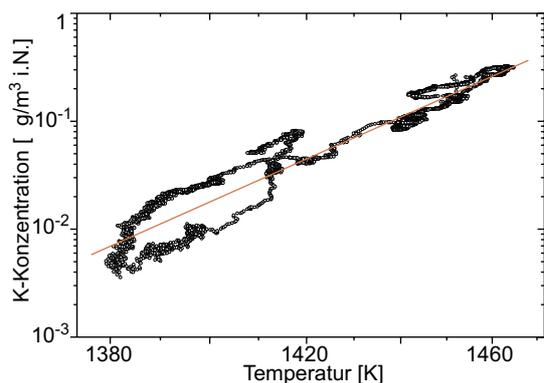
$\Delta G$  kann mit der Dissoziationsenthalpie in Verbindung gebracht werden, die mit Hilfe des Born-Haber-Schemas für gasförmiges KCl ermittelt werden kann (-423.68 kJ/mol). Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G$  wurde vernachlässigt. Der Term vor der Exponentialgleichung in Gl. 5.4 ist eine Konstante. Daher ergibt der natürliche Logarithmus der K-Konzentration aufgetragen gegen die inverse Temperatur eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta G/R$ .

Die Energie, die aus der Steigung der gemessenen Kurve errechnet werden kann, ist jedoch nicht mit  $\Delta G$  identisch, da die Verdampfungsenthalpie der K-Salze und Reaktionen mit anderen Stoffen (z.B.  $O_2$ ), ebenfalls auf diese Größe Einfluß nehmen. Weiterhin liegt vermutlich zwar eine Verbindung, z.B. KCl, hauptsächlich im Rauchgas vor, dennoch muß gegebenenfalls der Beitrag anderer Verbindungen, z.B. KOH, mit anderen Bindungsstärken berücksichtigt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß auch im Rauchgas von Verbrennungsanlagen die Temperaturabhängigkeit mit einem Arrhenius-Auftrag analysiert und ein für diesen Zustand typischer „Energie-Wert“ ermittelt werden kann.

In Abb. 5.15 wurden über 35000 Meßwerte, die während 18 h Ölfeuerung aufgenommen worden sind, noch einmal 50-fach gemittelt (Zeitauflösung 14s). Für die Abbildung wurde die Datenmenge auf 500 Meßwerte reduziert. Es ist über alle Meßwerte gemittelt ein linearer Zusammenhang zu erkennen, wobei die Variation verschiedener Parameter als zeitlicher Verlauf erkennbar ist. Der Energie-Wert beträgt 769 kJ/mol. Für andere Anlagen und Anlagenzustände (z.B. Gaszusammensetzung, Feuerungsart) kann dieser Energie-Wert verschieden ausfallen.

Da die Freisetzung von K-Atomen und der Dampfdrucks der Alkaliverbindungen beide stark temperaturabhängig ist, steigt die K-Atomdichte um mehr als den durch thermische Dissoziation verursachten Beitrag. Dadurch ist die Energie-Konstante unter Umständen



**Abb. 5.15:** Arrhenius-Auftrag der *in situ* bestimmten K-Konzentration aufgetragen gegen die Temperatur. Insgesamt ist ein linearer Zusammenhang erkennbar, wenn die in der DKSF-D gemessene K-Konzentration logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen wird. Es wurden dazu über 35000 Meßwerte, die während 18 h aufgenommen worden sind, ausgewertet.

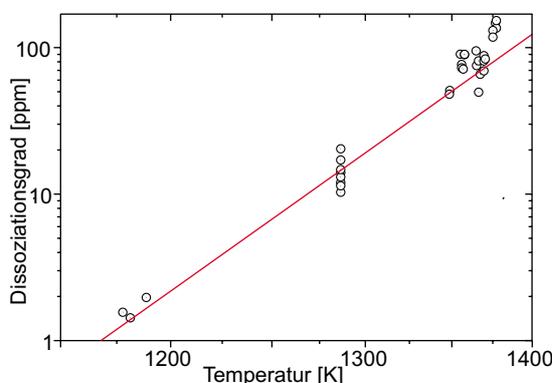
größer als die Dissoziationsenergie. Reaktionspartner ( $O_2$ ,  $HCl$ ) reduzieren die K-Konzentration, dadurch kann die Energie-Konstante kleiner sein.

Durch Bestimmung dieses für einen bestimmten Anlagenzustand typischen Wertes, kann die Temperaturabhängigkeit während eines kurzen Zeitraums kompensiert werden. Damit wird eine Untersuchung der Zusammenhänge mit anderen Parametern, die zuvor nicht erkennbar waren, möglich. Solange die Zusammenhänge nicht umfassend erforscht worden sind, kann zwar so der Temperatureinfluß kompensiert werden. Es wird damit jedoch nicht nur die thermische Dissoziation korrigiert, sondern auch die Erhöhung der Alkaliverbindungskonzentration.

Durch kontrollierte Zugabe einer bekannten Menge  $KCl$  in den Rauchgasstrom von THERESA konnte durch zeitliche Integration der zusätzlichen K-Atomdichte und Bilanzierung der Stoffmengen das Verhältnis zwischen der detektierten und der zugegebenen K-Menge berechnet werden:

$$\alpha = \frac{[K]}{[KCl]} \quad (5.6)$$

Das Ergebnis ist die Dissoziationsrate  $\alpha$ . Für kleine  $\alpha$  wird ein linearer Zusammenhang erwartet, wenn  $\alpha$  logarithmisch gegen die  $(\text{Temperatur})^{-1}$  aufgetragen wird. Aus der Steigung wurde ein Energie-Wert von 285 kJ/mol ermittelt.



**Abb. 5.16:** Durch Zugabe einer bekannten Menge  $KCl$  und Detektions der freien K-Atome konnte der Dissoziationsgrad,  $\alpha$  ermittelt werden. Der erwartete lineare Verlauf des Arrhenius-Auftrags konnte an einer industriellen Anlage (THERESA) bestätigt werden.

Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsrate ist wichtig, da auf diese Weise auch bei verschiedenen Temperaturen die Konzentration der Verbindungen

abgeschätzt werden kann. Es ist weiterhin bemerkenswert, wie gering der Anteil der freien K-Atome am K-Gesamtgehalt ist. In THERESA lag  $\alpha$  gewöhnlich bei unter 100 ppm. Die Bestimmung der K-Verbindungskonzentration ist besonders interessant. Eine umfassende Analyse der Abhängigkeiten war bisher noch nicht möglich und muß in Zukunft anhand von speziell darauf zugeschnittenen Experimenten und Berechnungen untersucht werden. Ein solches Experiment könnte in einer Kombinationsmessung bestehen. ELIF kann z.B. als Vergleichsmessung für die Konzentration an Alkaliverbindungen herangezogen werden.

### 5.4.2 Sauerstoffgehalt

Der Einfluß des  $O_2$  ist bei den üblichen Bedingungen im Rauchgas von einer ähnlichen Größenordnung wie der des Alkaliverbindungsgehaltes. Besonders bei stark reduzierenden Bedingungen ( $O_2 < 2 \text{ vol.}\%$ ) werden stark erhöhte K-Atomdichten beobachtet. Bei hohem  $O_2$ -Gehalt (20 vol.%) liegt hingegen auch bei hohen Temperaturen (1300 K) die K-Atomdichte unterhalb der Nachweisgrenze.

Metallisches Kalium verbrennt an der Luft unter Bildung des Superoxids:



Ähnlich verhalten sich die schwereren Alkalimetalle, während Na bevorzugt das Peroxid,  $Na_2O_2$ , und Li das Oxid,  $Li_2O$ , bilden.

Für die Kinetik der K-Chemie in Flammen [Slack 1989], [Williams 1999] und vermutlich auch für das Rauchgas ist die Reaktion von  $O_2$  mit K bedeutend für die Reduktion der K-Atomkonzentration:



K ohne eckige Klammer ist hier die Gleichgewichtskonstante, nicht die K-Konzentration,  $[K]$ . M ist ein Stoßpartner. Aus dem Massenwirkungsgesetz können bei Betrachtung jeweils nur eines Gleichgewichts und bei einer Temperatur folgende Zusammenhänge für KCl bzw.  $KO_2$  aufgestellt werden, wobei  $[K]_0$  die Gesamtmenge an Kalium darstellt:

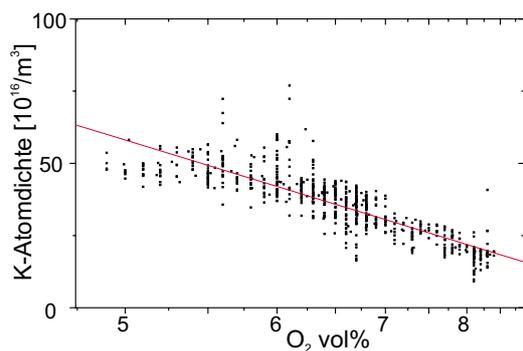
$$[K] = K \cdot \frac{[KO_2]}{[O_2]} \quad (5.10)$$

$$\alpha = \frac{[K]}{[KO_2]} = \frac{K}{[O_2]} + 1 \quad (5.11)$$

$$[K]_0 = [K] + [KO_2] \quad (5.12)$$

$$[K] = \frac{K + [O_2]}{[O_2] \cdot [K]_0} = \frac{\alpha}{[K]_0} \quad (5.13)$$

Aufgrund von Gl. 5.13 wurde in Abb. 5.17 als Lösungsansatz die K-Atomdichte (bei konstanter Temperatur) gegen die inverse  $O_2$ -Konzentration aufgetragen. Über diesen Bereich trifft ein solcher Zusammenhang näherungsweise zu. Allerdings ist dieses Ergebnis



**Abb. 5.17:** Änderung der K-Atomdichte mit dem O<sub>2</sub>-Gehalt bei näherungsweise konstanter Temperatur. Für den Auftrag wurde ein linearer Zusammenhang mit  $[\text{O}_2]^{-1}$  angenommen.

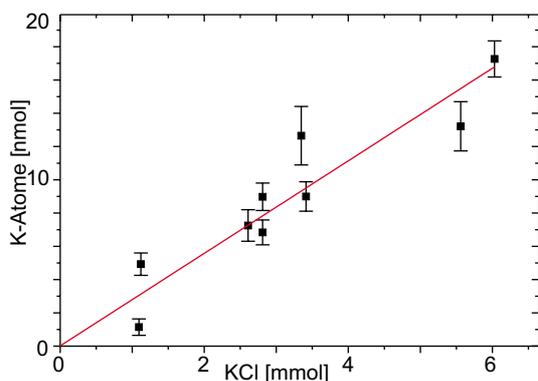
nicht so signifikant wie der Zusammenhang mit der Temperatur. Hier wurde für einen vergleichbaren Bereich ebenfalls nur ein Parameter betrachtet. Da O<sub>2</sub>, Temperatur und K-Verbindungsfreisetzung korreliert sind, ist dieses Vorgehen nur näherungsweise möglich. Eine Analyse der Zusammenhänge unter Einbeziehung aller relevanten Größen ist komplex und wird in Zukunft näher untersucht werden.

### 5.4.3 Alkalisalzkonzentration und -art

In THERESA bestand, wie in Kap. 5.5 näher beschrieben wird, die Möglichkeit, eine kontrollierte Menge Alkalisalz dem Rauchgas zuzumischen, ohne die anderen Parameter merklich zu beeinflussen. Dadurch kann der Zusammenhang der K-Atomkonzentration mit anderen Parametern korreliert werden wie z.B. für die Temperatur in Abb. 5.16. Von besonderer Bedeutung ist der Zusammenhang zwischen K-Verbindungskonzentration und der K-Konzentration bei unveränderter Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck.

#### Abhängigkeit von der Alkalisalz-Menge

Die temperaturabhängige Dissoziationsrate,  $\alpha$ , kann aus dem Verhältnis zwischen der dem Rauchgas zugemengten K-Menge und der im Rauchgas detektierten K-Menge gebildet werden. Dazu muß die K-Konzentration in Verbindung mit dem Rauchgasfluß zeitlich integriert werden. Dem Rauchgasstrom wurden innerhalb kurzer Zeit verschiedene Mengen KCl zugegeben, wobei vergleichbare Anlagenbedingungen vorlagen.

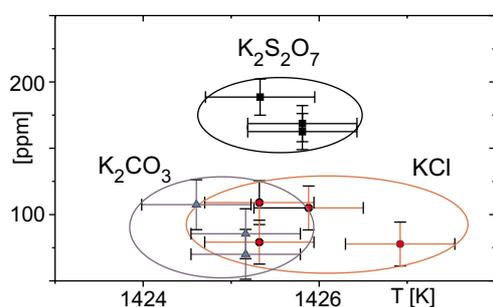


**Abb. 5.18:** Aufgetragen ist die mittels TD-LAS in der Nachbrennkammer von THERESA bestimmte, wiedergefundene, zeitintegrierte K-Atommenge (in  $\text{mol} \times 10^{-9}$ ) gegen die den Verbrennungsgasen zugegebene KCl-Menge (in  $\text{mol} \times 10^{-3}$ ). Aus dem Verhältnis wurde der jeweilige Dissoziationsgrad,  $\alpha$ , errechnet.

Die wiedergefundene K-Menge der neun Versuche, von denen jeder etwa 120 s dauerte, wird in Abb. 5.18 gezeigt. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung der aus der Kurvenanpassung ermittelten Integration der K-Atommenge. Die systematischen Fehler für z.B. Abweichungen der Dosiermenge, die Temperatur (1 K), die Schwankungen des O<sub>2</sub>-Gehalts und der Messung des Rauchgasflusses (4%) wurden nicht eingezeichnet. Angesichts der vielen Einflüsse, die in einer 3 MW-Verbrennungsanlage auf die Messung einwirken können, kann diese Messung als Hinweis für einen linearen Zusammenhang zwischen der K-Konzentration und der K-Verbindungskonzentration angesehen werden, wie er in Gl. 5.13 näherungsweise hergeleitet wurde.

### Abhängigkeit von der Art der Alkalisalz-Verbindung

Um zu untersuchen, inwiefern die Art der K-Verbindung im Rauchgas die K-Atomfreisetzung beeinflusst, wurden drei verschiedene K-Salze in Wasser gelöst, als feine Tröpfchen in den Brennraum von THERESA gesprüht und in der Nachbrennkammer die aus Dissoziation entstandenen K-Atome detektiert. Die zeitintegrierte K-Atomdichte wurde mit der Abgasmenge verrechnet und die Gesamtmenge an wiedergefundenem Alkali bestimmt sowie mit der zugegebenen K-Gesamtmenge ins Verhältnis gesetzt. Dabei wurden bei einem Betriebszustand zuerst KCl, dann K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (das sich bei hohen Temperaturen zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt) und zuletzt K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (als potentielle Ausgangsverbindung für KOH) zugegeben.



**Abb. 5.19:** Aufgetragen ist  $\alpha$ , der Dissoziationsgrad von drei K-Verbindungen, gegen die Temperatur. Die Temperatur kann als konstant angesehen werden. Die Fehlerbalken entsprechen jeweils  $\pm$  einer Standardabweichung).

Die Temperatur während der zehn Messungen in Abb. 5.19 kann als konstant angesehen werden. Damit kann der stärkste Einflußfaktor auf  $\alpha$  vernachlässigt werden. Während für KCl und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe  $\alpha$  gefunden wurde, liegt K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> geringfügig höher. Vermutlich wird das Carbonat leicht durch den in den Verbrennungsgasen enthaltenen Chlorwasserstoff in das Chlorid überführt, wodurch sich für die beiden Salze eine identische Wiederfindungsrate ergibt. Die Alkalihydroxide überwiegen erst bei hohen Temperaturen (>1500 K), sofern der Brennstoff chlorarm ist. Eine Abhängigkeit der K-Atome vom Chlorgehalt, wie es bei der Freisetzung von KCl aus dem Brennstoff bei der Verbrennung der Fall ist, konnte nicht beobachtet werden. Das stark saure Pyrosulfat (Zerfall in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und SO<sub>3</sub>) zeigt die höchste Dissoziationsrate. Die Sulfate sind wenig flüchtig (Dampfdruck von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 1400 K: 0.57 Pa) und bei genügender SO<sub>x</sub>-Konzentration werden sie bei Temperaturen unterhalb 1400 K bevorzugt gebildet [Wibberley 1982], so daß Freisetzung von K-Atomen aus der kondensierten Phase möglicherweise eine Rolle spielt. Für weitergehende Aussagen müssen mehr Versuche durchgeführt werden.

Bei einer vorsichtigen, weitergehenden Interpretation dieser Ergebnisse, wird das K-Salz im Rauchgas hauptsächlich in das Chlorid umgewandelt. In Verbindung mit den Messungen zur Wiederfindung, die für KCl und  $K_2CO_3$  einen dissoziierten Anteil von K-Atomen von  $\alpha = 90 \pm 16$  ppm ergaben, kann aus dem K-Atomhintergrund ein Gesamtkaliumgehalt von  $138 \pm 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N. abgeschätzt werden. Durch Zugabe einer bekannten Menge an Alkalisalz kann auf diese Weise aus der mit TDLAS gemessenen Alkaliatomkonzentration möglicherweise der Gesamtalkaligehalt abgeschätzt werden.

Eine Analyse der im Rauchgas tatsächlich vorhandenen Verbindungen kann zum Verständnis der Umsetzungen der verschiedenen Salze im Rauchgas beitragen. Diese legen in ca. 14s mehr als 17m Weg zurück und können während dieses Zeitraums mit den Rauchgasbestandteilen reagieren.

Bei der Verbrennung von stark chlorhaltigem Brennstoff (Holz mit PVC) wurden geringere K-Atomkonzentrationen beobachtet als bei niedrigen HCl-Konzentrationen im Rauchgas. Die Dissoziation zugegebener, geringer Mengen an Alkalisalz als Tracer wurde zudem fast vollständig ( $\alpha \ll 1$  ppb) unterdrückt, obwohl ein Hintergrund an K-Atomen von  $2 \cdot 10^{14}$  Atome/ $\text{m}^3$  beobachtet werden konnte. Bei der anschließenden Verbrennung von Gas/Öl wurden Dissoziationsgrade von 50 bis 200 ppm bei einem Hintergrund von  $1 \cdot 10^{15}$  Atome/ $\text{m}^3$  gemessen. Das weist darauf hin, daß in Anwesenheit von HCl zwar eine große Menge Alkalisalze freigesetzt wird, aber nur zu geringem Teil dissoziiert vorliegt.

### Beeinflussung der freigesetzten Alkalisalzkonzentration

Es wurden verschiedene Anstrengungen unternommen, durch Variation der Kohlesorte, Kombifeuerung von Kohle und Erdöl, Dotierung des Brennstoffs mit Alkalisalzen und durch Zusatz von Gettermaterialien die Freisetzung der Menge an Alkalisalzen während der Verbrennung anhand der Alkali-Atomkonzentration zu quantifizieren.

In der Literatur werden Versuche beschrieben, bei denen der Kohle Alkalisalze zugesetzt werden und die Alkalisalzmenge im Rauchgas z.B. mit ELIF bestimmt wurde. Es konnte gezeigt werden, daß bei einer Temperatur das Verhältnis zwischen Na und K fast konstant bleibt. Bei höherer Temperatur nimmt der K-Anteil an der Gesamtalkali-Konzentration zu und kann bei hohen Temperaturen größer sein kann als der Na-Gehalt. Weiterhin ist die Freisetzung stark vom Chlorgehalt abhängig. Durch Zugabe von Chloriden zum Brennstoff (NaCl oder Na-Acetat und Chlormethan) steigt die Alkalimenge im Abgas viel stärker als bei der Zugabe von Na-Acetat alleine. Mit Zunahme des  $O_2$ -Gehalts nimmt gleichzeitig auch die Alkalimenge im Abgas ab (Verdünnung, Temperaturabfall). [Gottwald 2001] Na wird unabhängig vom Cl und nicht als NaCl-Molekül freigesetzt. Diese Beobachtung zeigt, daß Radikalprozesse eine wichtige Rolle bei der Freisetzung spielen. [Dquyn 2001]. Durch Zugabe von Alumosilikaten oder  $SiO_2$  (Aerosil) kann Alkali in der Asche gebunden werden (Getterung) und die Konzentration im Abgas wird gesenkt. [Schürmann 2002]. Brennstoff mit einem höheren Anteil dieser Gettermaterialien gibt daher weniger Alkali an die Verbrennungsgase ab. [Dayton 1999].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente durchgeführt, bei denen reine rheinische Braunkohle, mit Alkalisalz (KCl,  $Cs_2SO_4$ ) dotiert wurde oder mit Aerosil

(Degussa) versetzt wurde. Aerosil R972 ist ein feines  $\text{SiO}_2$  mit einem äußerst geringen mittleren Teilchendurchmesser (16 nm) und einer Oberfläche von ca.  $110 \text{ m}^2/\text{g}$ . Durch Bildung von Alkalisilikaten werden diese in der Schlacke gebunden.

Die Größenordnung des Gesamtgehalts an Kalium, der in der rheinischen Braunkohle zu finden ist, wurde anhand von zwei Quellen errechnet: Einer vorliegenden Kohlespezifikation (Rheinbraun) wurde der Alkaligesamtgehalt entnommen und auf Grundlage einer veröffentlichten, vergleichbaren (ebenfalls Rheinbraun), aber nicht identischen Kohleanalyse [Gottwald 2001], wurde das Verhältnis der Alkalimetalle errechnet. Die Werte für den Gesamtalkaligehalt als Oxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) wurden mit 2% in der Asche angegeben, was 0.8% Mischoxid pro 1 kg Kohle entspricht. Das Verhältnis der Alkalioxide ergab 29% (wt.)  $\text{K}_2\text{O}$  im Mischoxid. Entsprechend wurde für 1 kg Braunkohle ein K-Gehalt von 0.193 g errechnet.

Versuche im Rahmen dieser Arbeit, bei denen der K-Gehalt um das Zweifache erhöht bzw. durch Zugabe von 1% Aerosil erniedrigt wurde, zeigten teilweise die erwartete Tendenz, jedoch war der Anlagenzustand nicht konstant. Dadurch waren die Meßwerte schwer vergleichbar.

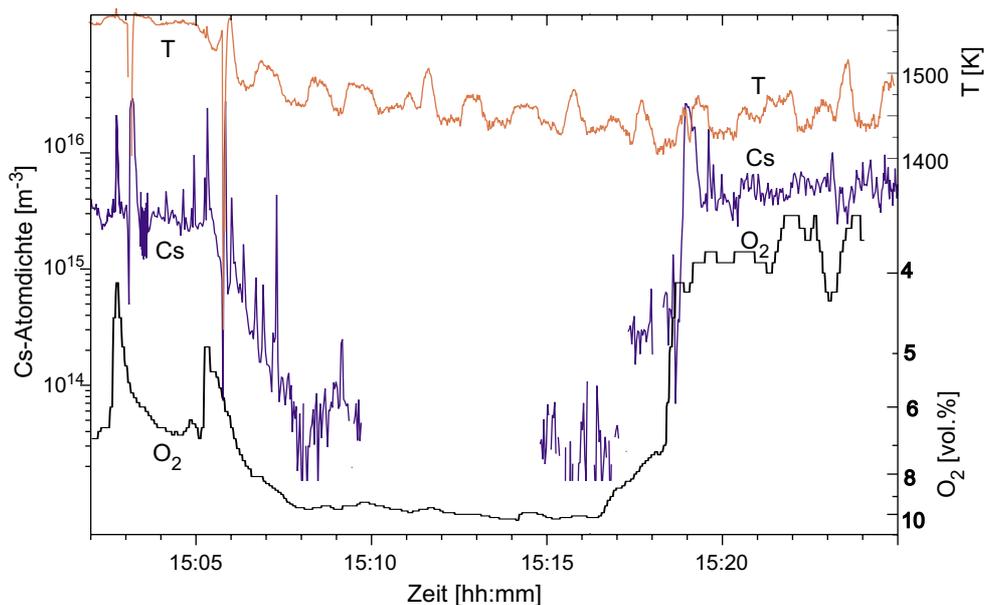
Cs hat eine sehr ähnliche Chemie wie K und könnte als Indikatorsubstanz eingesetzt werden, da Cs ein sehr seltenes Element ist und kaum im Brennstoff vorhanden ist.

Durch Dotierung der Kohle mit Cs konnte gezeigt werden, daß Cs sich für den Einsatz in der DKSF als Tracer eignet. Die Zugabe an Cs zur Kohle wurde, da bereits eine sehr starke K-Absorption zu beobachten war, niedrig angesetzt: Es wurde der Kohle 2% (wt.) der für K natürlich in der Braunkohle vorkommenden Menge (49.1 mmol K/kg) zugegeben, also 0.984 mmol/kg. Es wurden 0.178 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  fein gemörsert, mit Kohlenstaub verrieben und stufenweise mit 10 kg Braunkohlenstaub vermischt.

Dadurch wurde erreicht, daß eine Cs Absorption im Bereich zwischen 1% und 50% zu beobachten war. Die Menge an Cs, kann daher für Experimente mit Cs als Tracer noch weiter herabgesetzt werden.

Bei der Verbrennung der Kohle wurden im Brennraum bei stationären Verbrennungsbedingungen (1550 K und 3 bar) ca.  $3 \times 10^{13}$  Cs-Atome/ $\text{m}^3$  gemessen. Es wurden 70 nmol der 0.1 mmol zudotierten Cs-Atome wiedergefunden, was ca. 700 ppm entspricht (Molvolumen 42.41,  $14 \text{ m}^3$  Abgas pro kg Kohle). Es wird erwartet, daß unter den Bedingungen in einer Brennkammer eine höhere Dissoziationsrate vorliegt als in der Nachbrennkammer von THERESA.

In Abb. 5.20 wird der Verlauf der Cs-Atomdichte, der Temperatur und des  $\text{O}_2$ -Konzentration bei der Umstellung von mit Cs-dotierter Braunkohle auf mit Cs-dotierter Braunkohle mit 5% (wt.) Aerosil gezeigt. Es wird erwartet, daß ein Teil der Cs-Salze durch das Aerosil gebunden wird. Nach Beschickung der Anlage mit der neuen Charge änderte sich die Fördereigenschaft des Brennstoffs und der Sauerstoffgehalt stieg bis auf 10% an. Zur selben Zeit verringerte sich die Anzahl der Cs-atomdichte bis die Nachweisgrenze ( $10^{13}$  Cs-Atome/ $\text{m}^3$ ) unterschritten wurde. Durch die Korrektur der Regelung der Verbrennung wurden Temperatur und  $\text{O}_2$ -Gehalt nachhaltig verändert. Daher konnte keine Verringerung der Cs-Atomdichte, sondern eine Erhöhung beobachtet werden. Die tatsächlich vorliegen-



**Abb. 5.20:** Verlauf der Cs-Atomdichte, der Temperatur und der O<sub>2</sub>-Konzentration. Bei der Umstellung des Brennstoffs erhöhte sich die O<sub>2</sub>-Konzentration und führte zu einer Verringerung der Cs-Atomdichte bis unter die Nachweisgrenze.

de Cs-Verbindungskonzentration und der genaue Zusammenhang mit O<sub>2</sub> sind nicht genau bekannt. Durch Zuhilfenahme einer Alkali-Meßmethode könnte die Messung ausgewertet werden. K-Messungen parallel mit ELIF und TDLAS sind für die Zukunft geplant.

## 5.5 Verweilzeitbestimmung

Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung von Rauchgas ist ein wichtiger Parameter für die Planung und den Betrieb von Verbrennungsanlagen. Die Bundes-Immissionsschutzverordnung schreibt vor, daß eine bestimmte mittlere Verweilzeit nicht unterschritten werden darf. Zur Messung wird ein inerte Indikator dem Rauchgas zugemischt ohne dessen Eigenschaften zu verändern. Der Austrag des Tracers aus dem Verbrennungsraum wird quantifiziert und der zeitliche Verlauf der Konzentration wird normiert als Verweilzeitverteilung angegeben, aus der die mittlere Verweilzeit berechnet werden kann.

Es wurde untersucht, inwieweit Alkaliverbindungen zu diesem Zweck eingesetzt werden können, wenn sie stoßweise dem Verbrennungsprozeß zugeführt werden. Alkalisalze sind sehr stabil und können auch bei hohen Temperaturen näherungsweise als inert betrachtet werden. Sie können in einer Hochtemperaturzone des Prozesses nachgewiesen werden, indem die Alkaliatome aus den Verbindungen freigesetzt werden. Dies kann z.B. bereits durch thermische Dissoziation erfolgen.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, beträgt die thermische Dissoziationsrate selten mehr als 100 ppm. Die Experimente, die durchgeführt wurden, um den Zusammenhang zwischen der Alkaliatom- und der Alkaliverbindungskonzentration zu klären, weisen darauf hin, daß diese proportional zueinander sind. Zur Vermeidung der Einflüsse der Temperatur und der

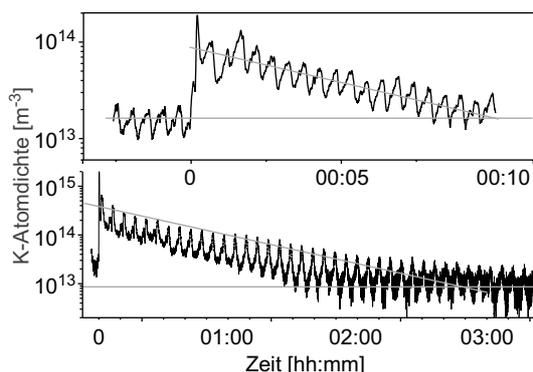
Veränderung des Reaktionsgleichgewichts durch andere Stoffe, sollten die Prozeßbedingungen während der Verweilzeit-Messung sehr konstant gehalten werden. Da diese Messungen nur kurze Zeit beanspruchen (ca. 120 s) und große Anlagen eine gewisse Trägheit haben, ist diese Voraussetzung in der Regel gegeben.

### Chargenweise Zugabe von Alkalisalzen

Der Verlauf der K-Atomkonzentration in der Nachbrennkammer von THERESA nach Zugabe von KCl über die Feststoffdosiervorrichtung in das Drehrohr wird in Abb. 5.21 gezeigt. Es werden zwei K-Atomdichteverläufe gezeigt, die nach Zugabe von 35 g kristallinem KCl (oben) bzw. 69 g in Wasser gelöstem KCl (unten) in der Nachbrennkammer von THERESA auf 10.88 m Höhe gemessen wurden.

In der oberen Darstellung erkennt man einen schnellen, kurzzeitigen Anstieg und Abfall (Dauer  $< 30$  s), der von dem verdampfenden oder von der Gasphase mitgerissenen KCl herrührt. Das Meßsignal fällt danach nicht gleich wieder auf das Niveau des K-Hintergrunds, sondern es kommt das langsame Ausgasen und die Einbindung des Salzes in die Schlacke und das damit verbundene exponentielle Abklingen des Meßsignals zum Tragen. Zur Verdeutlichung der Linearität des Untergrunds und des exponentiellen Abfalls ist über die vergleichsweise schnellen, periodischen Schwankungen des Hintergrunds jeweils eine Gerade eingezeichnet. Die Zeit nach der das Signal auf  $1/e$  abfällt, beträgt 125 s. Der feste Brennstoff zur Zeit der Messung wurde chargenweise zugegeben und bestand aus Holz, Glas und PVC. Zusätzlich wurde unterstützend kontinuierlich Gas oder Öl ge feuert. Durch die diskontinuierliche Beschickung im 30 s-Takt schwankt die K-Freisetzung periodisch. Die Periodizität wurde zu  $31.3 \pm 0.2$  s bestimmt.

In der unteren Darstellung in Abb. 5.21 wird der Verlauf nach Zugabe von (im Vergleich zum vorherigen Versuch) der doppelten Menge KCl, das diesmal in 300 ml Wasser gelöst vorlag, abgebildet. Nach Beschickung der Anlage mit einer Polyethylen-Flasche, die die Lösung enthielt, wird ein Anstieg der K-Atomkonzentration in der Nachbrennkammer beobachtet, der mehr als doppelt so groß war, wie der zuvor gezeigte. Das exponentielle Abklingen war über drei Stunden hinweg linear, wobei die Abklingzeit größer als im vorherigen Versuch war. Sie wurde zu 37 min bestimmt. Zusätzlich wurden sehr ausgeprägte, gleichmäßige Maxima mit einer Periodizität von  $308.5 \pm 0.3$  s beobachtet, die die Abklingkurve überlagern. Eine solch präzise Periodizität über einen langen Zeitraum kann eigentlich nur eine mechanische Ursache haben. Der Verdacht liegt nahe, daß sich ein Salzleck auf dem rotierenden Schlackepelz gebildet hatte, der bei jedem Durchgang durch die Flamme des Hauptbrenners vermehrt ausgaste. Verstärkt wird dieser Verdacht dadurch, daß eine solche zweite, kleinere Periodizität zu Anfang des Versuchs leicht versetzt auftauchte und noch nach einer Stunde nach der Zugabe zu erkennen war. Dieser Effekt kann einfach durch eine Ortsabhängigkeit erklärt werden. Da die Umdrehungszahl des Drehrohrs nachweislich 0.29 Umdrehungen/min betrug, wurde diese Interpretation jedoch nicht bestätigt. Zwei Signalanstiege erschienen alle drei Umdrehungen. Eine zweite Interpretation ist daher, daß hier die Umwälzung des Brenngutes oder der zähflüssige Schlackepelz zu sehen ist. Beide Bewegungen sind langsamer als die Drehzahl des Drehrohrs.



**Abb. 5.21:** Obere Darstellung: Nach Zugabe von 35 g kristallinem KCl zusammen mit der Holzdosierung steigt die gemessene K-Atomkonzentration schnell um das Zehnfache an und fällt anschließend exponentiell ab. Unten: Verlauf der K-Atomdichte nach Zugabe der doppelten Menge KCl, die in 300 ml Wasser gelöst war.

Für ein weiteres Experiment wurde Holz mit 20 gew.% KCl imprägniert. Bei Zugabe von 70 g dieses Materials in den Brennraum wurde ein schneller Signalanstieg mit einem wenig ausgeprägten Maximum und einem vergleichsweise schnellen exponentiellen Abklingen beobachtet. Anschließend konnte keine Periodizität festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß das Kalium bei der Verbrennung vollständig freigesetzt wurde und verdampfen konnte, ohne in die Schlacke eingelagert zu werden.

Diese ersten Versuche zeigen, daß durch Zugabe von K-Salzen die K-Atomdichte stark beeinflusst werden kann. Eine solche Abhängigkeit zwischen der KCl-Zugabe und der K-Atomdichte ist Voraussetzung für eine prinzipielle Eignung von Alkalisalzen als Tracer für Hochtemperaturprozesse. Der Verlauf der K-Atomdichte kann sehr gut mit einem exponentiellen Abfall wiedergegeben werden, wobei zwei Dekaden durchlaufen werden.

Für eine Bestimmungsmethode der Verweilzeit der Verbrennungsgase muß der Tracer vollständig und stoßweise dem Gasstrom des Reaktors zugemischt werden. Wandeffekte, wie sie in den beschriebenen Experimenten beobachtet wurden, stören bei der Bestimmung der Verweilzeit der Gase. Eine Zugabe in fester Form zusammen mit dem Brennstoff, z.B. kristallin, auf Holz imprägniert, gelöst oder suspendiert im Brennstoff, ist daher wenig geeignet. In Frage kommt eine gasförmige Zugabe oder das Versprühen der Salze in Wasser gelösten Salze.

### Zugabe als kurzer Konzentrationsstoß

Eine Möglichkeit besteht darin, das Alkalimetall mit einem inertem Trägergas dem Rauchgas zuzugeben [Sanders 2002]. Viel einfacher in der Handhabung und geeignet für eine so große Anlage ist hingegen die Zugabe in Form kleiner Salzlösungströpfchen. Die Zugabe mit einer gekühlten Sprühlanze (wässrig oder teilweise alkoholisch) wurde erprobt und verursachte bei einer 3 MW großen Anlage keine nachweisbare Änderung des Verbrennungsprozesses. Die Zugabe von Ethanol kann dazu beitragen, kleinere Tröpfchen zu erzeugen und die Verdampfungswärme des Wassers aufzubringen.

Um die für den Betrieb und die Konstruktion von Verbrennungsanlagen wichtige mittlere Verweilzeit zu bestimmen, wurde am Institut für Technische Chemie (ITC, FZK) eine Dosiervorrichtung konstruiert, um wässrige Alkalisalzlösungen im Brennraum von KLEAA, bzw. THERESA zu zerstäuben. Dazu wurde am FZK eine wassergekühlte Sprühlanze und

ein Pumpensystem konstruiert. Dieses besteht aus einer kontinuierlich laufenden Pumpe, die aus einem Reservoir wäßrige oder alkoholische Lösung ansaugt und in einem Kreislauf zirkulieren läßt. Durch Betätigen eines Schalters wird das Magnetventil für den Kreislauf geschlossen und das Magnetventil zur Düse geöffnet. Solange der Schalter gedrückt wird, wird Lösung versprüht. Wenn der Schalter losgelassen wird, wird die Stellung der Ventile wieder vertauscht.

In Zusammenarbeit mit dem FZK wurde das System weiterentwickelt, so daß kurze Alkali-Konzentrationsstöße erzeugt werden konnten. Die Ansteuerung mit Hilfe eines LabVIEW-Programms erfolgte über den Meßrechner, der auf Knopfdruck für eine vorgegebene Zeitdauer mittels einer DA-Wandlerkarte (NI AT-MIO) ein Spannungssignal von 5 V auf den Eingang der Steuerelektronik der Pumpe legte und den Zeitpunkt in einer Datei protokollierte. Dadurch wurde Salzlösung, z.B. am Kopf des Drehrohres oder in der unteren Nachbrennkammer am Drehrohraustritt von THERESA in den Rauchgasstrom gesprüht. Der Sprühnebel verdampfte im heißen Rauchgas und es stellte sich eine Gleichgewichtskonzentration an Alkaliatomen ein, die nachgewiesen wurde.

Die Menge der Lösung, die in den Brennraum gesprüht wurde, wurde durch Wägung des Reservoirs festgestellt und konnte durch Wahl der Sprühdüse und durch die Drehzahl der Pumpe beeinflußt werden. Üblicherweise wurde eine Dosierzeit zwischen 300 und 2000 ms gewählt. Durch Vergleich von 35 Dosiervorgängen wurde die Genauigkeit der Dosierung ermittelt: Eine Dosierdauer von  $835 \pm 11$  ms entsprach  $2.3 \pm 0.5$  g wäßriger Lösung.

Die Alkaliatomdichte wurde in der Nachbrennkammer mit einer Zeitauflösung von 0.4 s bei Mittelung von 10 Absorptionsprofilen mit je 1024 Meßpunkten (2.7 s für 100 Mittelungen) aufgezeichnet. Anschließend wurden die Daten ausgewertet und die Alkaliatomdichte berechnet. Nach [Weiss 1987] und [Levenspiel 1962] wurde die mittlere Verweilzeit und die integrierte Verweilzeitverteilung (mit der Zeitachse  $\tau = t/\bar{t}$ ) ermittelt:

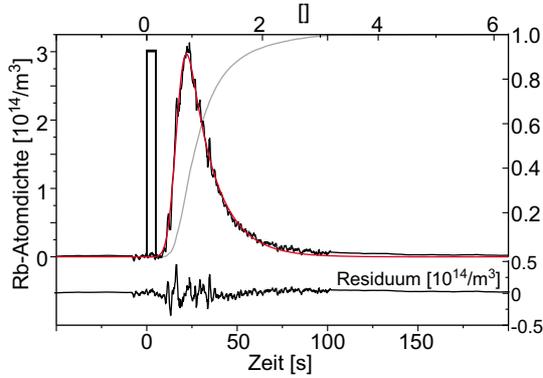
$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \quad (5.14)$$

$$\tau_i = t_i/\bar{t} \quad (5.15)$$

$$C_j = \frac{\sum_{i=j}^n c_i}{\sum_{i=1}^n c_i} \quad (5.16)$$

Ein wesentlicher Unterschied zu herkömmlichen Verweilzeitbestimmungen ist, daß nicht die Indikatorsubstanz (Alkalisalz) selber nachgewiesen wird, sondern ein kleiner Teil, eines aus ihr durch thermische Dissoziation gebildeten Stoffes (Alkaliatome). Da eine Verweilzeitmessung an THERESA nur etwa 120 s dauert, kann der Anlagenzustand während dieses Zeitraums als konstant angesehen werden.

In Abb. 5.22 wird der Rb-Atomdichteverlauf gezeigt, nachdem 16.3 g einprozentige, wäßrige RbCl-Lösung am Kopf vom Drehrohr in den Brennraum hineingesprüht wurde. In der Abbildung ist der Startzeitpunkt und die Dauer des Pulses durch ein Rechteck vor dem Signalanstieg vermerkt. Das Rb (1.35 mmol) wurde vom Rauchgasstrom zur Meßstelle in der Nachbrennkammer auf 12.6 m Höhe befördert und dissoziierte dabei teilweise auf dem



**Abb. 5.22:** Verweilzeitmessung mit Rb als Tracer. Zum Zeitpunkt 0 wurden 16.3 g einprozentige RbCl-Lösung während 5.0 s eingedüst (angedeutet als Quadrat) und vom Rauchgas zur Meßstelle in die Nachbrennkammer befördert. Der zeitabhängige Rb-Dichte-Verlauf kann durch eine modifizierte Gaußfunktion wiedergegeben werden. Aufgetragen ist die integrierte, normierte Verweilzeitkurve (grau, rechte Achse) gegen die dimensionslose, auf die mittlere Verweilzeit normierte Zeitachse  $\tau = t/\bar{t}$  (obere Achse).

Weg (mindestens 17 m). Im Gegensatz zur Zugabe in Form einer großen Charge wurde das Salz hier direkt in den Gasstrom gemischt und nicht auf dem Schlackepelz deponiert. Dadurch fehlt der langsame exponentielle Abfall, der in den zuvor beschriebenen Versuchen zu beobachten war. Der gemessene Rb-Dichteverlauf kann zur Ermittlung des integralen dimensionslosen Verweilzeitspektrums herangezogen werden, das ebenfalls in Abb. 5.22 (in grau) aufgetragen wurde (rechte und obere Achse). Dazu wurde die mittlere Verweilzeit mit Hilfe Gl. 5.14 zu 32.5 s bestimmt, die Zeitachse,  $\tau$  (Gl. 5.15), auf die mittlere Verweilzeit und die Konzentrationsachse auf das Integral der zeitlichen Rb-Dichteverteilung normiert. Zur Glättung und Analyse kann an den Rb-Dichteverlauf eine durch einen exponentiellen Abfall erweiterte Gaußfunktion angepaßt werden (Gl. 5.18):

$$f(t) = y_0 + \frac{A}{\tau_0} \cdot \exp \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\omega}{\tau_0} \right)^2 - \frac{t - t_c}{\tau_0} \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left( \frac{-t^2}{2} \right) dt \right) \quad (5.17)$$

$$z = \frac{t - t_c}{\omega} - \frac{\omega}{\tau_0} \quad (5.18)$$

Die Anpassung der modifizierten Gaußfunktion (Abb. 5.22) liefert für die Funktionsfläche  $A = 6.97 \pm 0.03 \cdot 10^{15} \text{ s/m}^3$ ,

für die zeitliche Verzögerung der Mitte der Gaußkurve,  $t_c = 16.77 \pm 0.04 \text{ s}$ ,

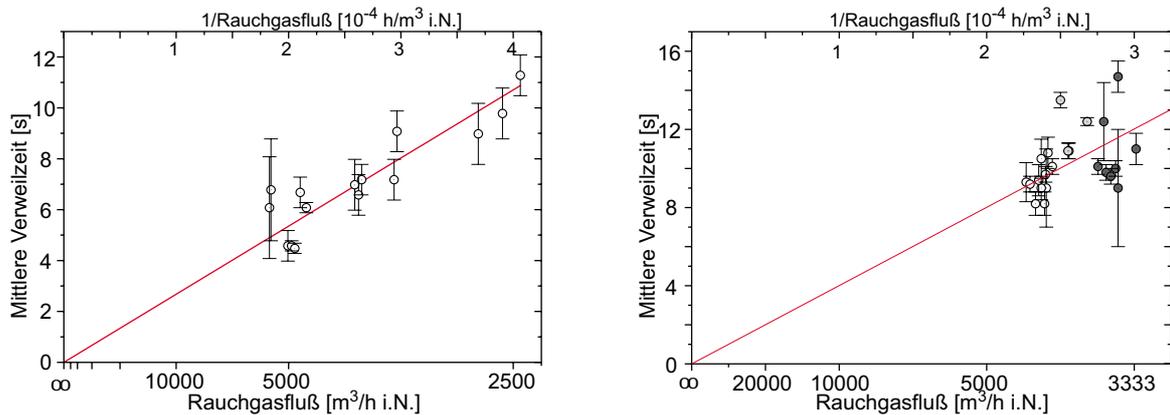
für die Halbwertsbreite der Gaußkurve,  $\omega = 3.92 \pm 0.05 \text{ s}$

und für den exponentiellen Abfall  $\tau_0 = 14.6 \pm 0.1 \text{ s}$ .

Für Rb wird im Gegensatz zu K kein konstanter Wert,  $y_0$ , für die Hintergrund-Konzentration benötigt.

Ein Nachteil des Einsatzes von Rb ist, daß Änderungen des Anlagenzustands die Rb-Dissoziationsrate beeinflussen können, aber der Anlagenzustand nicht anhand der Rb-Konzentration kontrolliert werden kann. Aus dem K-Hintergrund hingegen kann vor der Messung abgeschätzt werden, ob die Bedingungen konstant sind. Nachteilig beim Einsatz von K ist, daß der abfallende Schweif der Verweilzeitverteilung nicht bei null beginnt

und wieder auf null abfällt. Bei der Bestimmung der Verweilzeit ist daher die genaue Bestimmung des Untergrunds eine Voraussetzung für die korrekte Verweilzeitbestimmung. Eine Kombinationsmessung der beiden Alkalimetalle kann mit Hilfe eines überlappenden Strahlaufbaus durchgeführt werden, um die beiden Vorteile (Rb: Verweilzeitmessung, kein Hintergrund, K: Überwachung des Anlagenzustands) zu vereinen und um eventuell Korrekturen vornehmen zu können.



**Abb. 5.23:** Links: Mittlere Verweilzeiten in der Nachbrennkammer, gemessen am Ende der Nachbrennkammer (NBK) von THERESA, aufgetragen gegen die inverse Gesamtrauchgasmenge, gemessen am Kamin. Rechts: Verweilzeiten im Drehrohr und der NBK. Es wurden die bei der Bestimmung der Verweilzeiten ermittelten absoluten Fehler eingetragen.

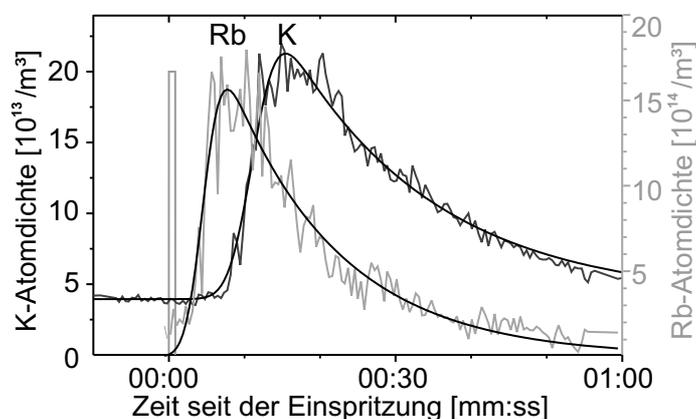
In Abb. 5.23 werden die Ergebnisse der Verweilzeitmessungen in Abhängigkeit vom invers aufgetragenen Rauchgasfluß gezeigt. Ein linearer Verlauf ist dann zu erwarten, wenn verschieden schnelle Flüsse am Kopf der Anlage erzeugt werden und den Tracer mitführen. Tatsächlich ist die Anlage viel komplexer: Es gibt einen Hauptbrenner (Öl oder Gas), die feste Brennstoffzugabe am Drehrohrkopf, einen Zusatzbrenner (Öl) am Drehrohraustritt und zwei Nachbrenner (Gas) im unteren Drittel der Nachbrennkammer. Dazu haben die Brennräume verschiedene Dimensionen und es gibt verschiedene Vorzugsströmungen abhängig vom Anlagenzustand. Da der am Kamin gemessene Rauchgasfluß nicht die Beiträge der einzelnen Brenner und Brennräume widerspiegeln kann, ist die gemessene mittlere Verweilzeit abhängig von der Betriebsweise. Daher liegen die bestimmten Verweilzeiten innerhalb der Fehlergrenzen nicht genau auf der zu erwartenden Gerade. Streng genommen sind nur schnell hintereinander durchgeführte Messungen miteinander vergleichbar. In Abb. 5.23, rechts, sind zum Beispiel die ersten Werte (schwarze Kreise, rechts) bei Verbrennung von Holz/Glas und einem Gasfluß der Nachbrenner von je  $10.2 \text{ m}^3/\text{h}$  gemessen worden, während die Werte am Tag darauf (weiße Kreise), bei Verbrennung von Öl und einem Gasfluß der Nachbrenner von  $35.0 \text{ m}^3/\text{h}$  gemessen wurden. Für die Praxis ist die tatsächlich gemessene Größe der Verweilzeit ausschlaggebend.

Von besonderem Interesse ist aber auch die parallele Messung der Verweilzeitverteilung an mehreren Stellen der Anlage. Hierzu wurden für die Messung in Abb. 5.24 zwei verschiedenen Tracer eingesetzt: 2.3 g einer fünfprozentigen KCl-Lösung, der eine Spur RbCl

(0.02%) zugegeben worden war, wurden in das Drehrohr gesprüht. Die Rb-Atomdichte wurde am Drehrohraustritt quantifiziert, die K-Atomdichte in der oberen Nachbrennkammer von THERESA. Da vor den Nachbrennern eine niedrige O<sub>2</sub>-Konzentration (3 vol.%) vorliegt, wurden hier wie erwartet bedeutend höhere Meßwerte beobachtet.

Die Anpassung an die beiden Kurven in Abb. 5.24 liefert für die Funktionsfläche,  $y_0 = (0 \text{ (Rb)}, 4.0 \pm 0.1 \text{ (K)}) \cdot 10^{13} \text{ Atome/m}^3$ ,  
 $A = (2970 \pm 80 \text{ (Rb)}, 444 \pm 11 \text{ (K)}) \cdot 10^{13} \text{ Atome/m}^3 \cdot \text{s}$ ,  
 $t_c = (5.0 \pm 0.1 \text{ (Rb)}, 8.6 \pm 0.1 \text{ (K)}) \text{ s}$ ,  
 $\omega = (1.79 \pm 0.2 \text{ (Rb)}, 2.59 \pm 0.1 \text{ (K)}) \text{ s}$ ,  
 $\tau_0 = 11.4 \pm 0.5 \text{ (Rb)}, 19.6 \pm 0.6 \text{ (K)}) \text{ s}$ .

Wie zu erwarten trifft das Zentrum der Linienmitte in der stromabwärts befindlichen Nachbrennkammer verzögert ein, die Linienbreite nimmt mit der Aufenthaltszeit zu und der exponentielle Abfall dauert mit zunehmendem Volumen länger.



**Abb. 5.24:** Gleichzeitige Verweilzeitmessungen am Drehrohraustritt und am Ende der Nachbrennkammer. Eine wäßrige Rb- und K-Salzlösungsmischung wurde zum Zeitpunkt 0 am Drehrohrkopf als Tracer-Markierung eingedüst (Dauer: 836 ms). Der Nachweis der freigesetzten Alkaliatome erfolgte 8.5 m (Rb, erste ansteigende Kurve mit Maximum bei  $t = 9 \text{ s}$ ) bzw. 17.1 m hinter der Dosierstelle (K, rechte Kurve mit Maximum bei  $t = 15 \text{ s}$  hinter der Dosierstelle).

Mit dieser innovativen Methode kann in Verbrennungsanlagen und Hochtemperaturprozessen mit ungiftigen Alkalisalzen als Indikatorsubstanzen der Einsatz z.B. radioaktiver Tracer ersetzt werden. Die hohen Temperaturen sind für diese Methode kein Nachteil, sondern eine Voraussetzung. In Frage kommen z.B. alle Alkalimetalle, die mit Diodenlasern nachgewiesen werden können (Li, K, Rb, Cs). Es gibt noch keine Diodenlaser für Na, das auf Grund seiner Häufigkeit in hohen Konzentrationen als Hintergrund vorliegen dürfte. Wie gezeigt wurde, kann es sogar von Vorteil sein, ein Alkalimetall zu wählen, das noch nicht im Prozeß vorhanden ist.

## 6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die direkte Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) eingesetzt, um gasanalytische Problemstellungen zu lösen, für die es keine andere akzeptable Alternative in Form einer extraktiven oder *In-situ*-Meßtechnik gibt:

### I · *In-situ*-O<sub>2</sub>-Messung bei der Brandbekämpfung im Realmaßstab

Am Naval Research Institute (NRL), Washington DC, wird nach alternativen Feuerlöschmitteln zu dem ozonabbauenden und klimaerwärmenden Halon gesucht. Wasser ist eines der ältesten, aber auch eines der effektivsten Löschmittel. Brandlöschsysteme, die potentiell Halon ersetzen können, setzen Wasser in Form von Nebel ein. Die verschiedenen Systeme werden auf einem Testgelände der US-Navy an Bränden im Realmaßstab getestet und bewertet. Wasser verdrängt beim Verdampfen einen wesentlichen Teil des Sauerstoffs. Eine absolute Änderung der O<sub>2</sub>-Konzentration um nur 1 vol.% erlaubt eine Reduzierung der Löschmittelmenge um 14%. Daher ist der tatsächliche *In-situ*-O<sub>2</sub>-Gehalt einer der wichtigsten Parameter, um die Wirkungsweise und die Effizienz der Systeme und Löschmittel vergleichen zu können.

Da Wasser während der Brandbekämpfung in flüssiger und fester Form vorliegt, kann der O<sub>2</sub>-Gehalt nicht extraktiv bestimmt werden, ohne den Anteil an gasförmigem Wasser zu verändern. Alternative *In-situ*-Meßsensoren wie Zirkondioxidsonden werden beheizt und können daher ebenfalls nicht die tatsächliche O<sub>2</sub>-Konzentration ermitteln.

### II · Nachweis von Kaliumverbindungen in Verbrennungsanlagen

Alkalimetallverbindungen aus Brennstoffen wie Kohle, Biomasse oder Müll verursachen in Verbrennungsanlagen Verschlackung und Hochtemperaturkorrosion der Wärmeaustauscher. Für die Anlagenbetreiber entstehen dadurch erhebliche finanzielle Belastungen durch Wartungszeiten und Materialkosten. Neue zukunftsweisende Verbrennungstechnologien wie die Druckkohlenstaubfeuerung sind darauf angewiesen, den Staub und Alkali-gehalt nach der Heißgasreinigung zu kontrollieren, um die teuren Gasturbinen zu schützen. Die Hersteller schreiben die Einhaltung von Grenzwerten zwischen 24 und 600 ppm(wt.) vor. Für Maßnahmen zur Reduktion der gasförmigen Natrium- und Kaliumverbindungen wird dringend ein industrietauglicher Sensor benötigt.

Bisher entwickelte Alkalisensoren arbeiten meist extraktiv und haben daher Trägheit und Verfälschung bei der Probenahme als Nachteile. Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenzspektroskopie (ELIF) ist ein *In-situ*-Verfahren, mit dem Natrium- und Kalium-Konzentrationen bis zu 0.1 ppb bei einer Zeitauflösung von 8 s erfaßt werden können. Jedoch erfordert diese Meßtechnik einen aufwendig zu handhabenden UV-Laser. Nachteilig bei diesem Verfahren ist auch die geringe Eindringtiefe in das Rauchgas und die Reduzierung der Lichtausbeute sowie der Nachweisgrenze durch strahlungslose Übergänge.

Kaliumatome können aufgrund der hohen Oszillatorstärken mittels TDLAS mit extrem hoher Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Sie entstehen bei hohen Temperaturen durch thermische Dissoziation der Kaliumverbindungen. Aufgrund der hohen Reaktivität freier Kaliumatome scheidet eine extraktive Analyse aus. Ein Zusammenhang zwischen der freien Kaliumatom- und der Kaliumverbindungskonzentration ist anzunehmen, wenn andere relevante Konzentrationen (z.B.  $O_2$ ) und Zustandsgrößen (Temperatur und Druck) berücksichtigt werden. Durch Bestimmung der Kaliumatomkonzentration kann möglicherweise ein neuartiger Schwellwertsensor für Kaliumverbindungen entwickelt werden.

### III · Verweilzeitbestimmung in Verbrennungsanlagen

Nach der 17. Bundesimmissionsschutzverordnung (17. BImSchV) ist speziell bei der Sondermüllverbrennung die mittlere Verweilzeit neben der Abgastemperatur und dem Restsauerstoffgehalt ein zentraler Parameter für die Planung und den Betrieb von Verbrennungsanlagen. Organische Farbstoffe können bei hohen Temperaturen nicht als Indikatormaterialien (Tracer) eingesetzt werden, daher wurde bisher auch auf radioaktive Stoffe zurückgegriffen. Es werden ungiftige Alternativen gesucht, die als Spurenstoff dem Prozeß beigefügt werden können, ohne diesen zu beeinflussen, die sicher und quantitativ nachgewiesen werden können und die gut von den im Prozeß vorhandenen Stoffen unterschieden werden können.

TDLAS ist eine optische Meßmethode, bei der ein Laserstrahl direkt durch das zu untersuchende, optisch zugängliche Medium geführt wird, um quantitativ Konzentrationen zu bestimmen. Diodenlaser erlauben durch Modulation des Betriebsstroms schnelle Änderungen der Wellenlänge. Dadurch können Absorptionslinien gasförmiger Stoffe mit hoher spektraler Auflösung detektiert und daraus die Absorberdichte abgeleitet werden. Durch schnelle Modulation werden die wesentlichen Störfaktoren einer *In-situ*-Messung in Verbrennungsanlagen, die langsamen Schwankungen der breitbandigen Transmission und Emission, „eingefroren“ und mit speziell entwickelten Verfahren effektiv unterdrückt.

Zur Lösung der genannten Aufgaben wurden folgende Strategien verfolgt und realisiert:

I · Durch Einsatz von TDLAS kann die  $O_2$ -Konzentration anhand der Absorptionslinien im A-Band bei 761 nm berührungslos und damit ohne Veränderung der Zusammensetzung des Probegases gemessen werden.

II · TDLAS eignet sich für den höchstempfindlichen *In-situ*-Nachweis der reaktiven, stark absorbierenden Kaliumatome anhand der  $D_1$ - und  $D_2$ -Linien bei 767 und 770 nm.

III · Die Verweilzeitverteilung kann durch Ausnutzung einer Hochtemperaturzone anhand von Lithium, Rubidium und Cäsium, die wie Kalium als freie Atome aus ihren Verbindungen freigesetzt werden, mittels TDLAS bei 670, 780 und 852 nm ermittelt werden.

Diodenlaser für den Nachweis von  $O_2$ , K, Li, Rb und Cs wurden untersucht. Verschiedene Diodenlasertypen kamen in Betracht und wurden charakterisiert: Fabry-Pérot-Diodenlaser (FP-DL), Diodenlaser mit externem Resonator (EC-DL), Diodenlaser mit verteilter Rückkopplung (DFB-DL) und Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VC-

SEL). Der VCSEL zeichnet sich durch einen extrem weiten Abstimmbereich aus und erwies sich als einziger als geeignet, den meßtechnischen Problemen, die durch die Druck-Verbreiterung und -Verschiebung der Absorptionslinien gestellt werden, zu begegnen. Der DFB-DL war aufgrund seiner guten Abstimmeigenschaften und der vergleichsweise hohen Leistung (10 mW) der Laser der Wahl für den optisch anspruchsvollen O<sub>2</sub>-Nachweis während einer Brandbekämpfung.

I · In Zusammenarbeit mit dem NRL wurde ein unter den Bedingungen der Brandbekämpfung einsatzfähiges TDLAS-*In-situ*-Sauerstoffspektrometer entwickelt und getestet. Mittels einer für das Einsatzgebiet optimierten, offenen Langwegzelle im Herriott Design mit einem Absorptionsweg von 1.8 m und einer Basislänge von 0.3 m wurde den Anforderungen an eine lokalisierte, mobile Messung bei einer Auflösung von besser als 1 vol.% O<sub>2</sub> zu jedem Zeitpunkt der Brandbekämpfung entsprochen. Dies schließt die Zeiträume der Löschmittelfreisetzung ein, bei denen schnelle und starke, spektral breitbandige Transmissionsschwankungen auftreten und weniger als 10 % des Laserlichts den Detektor erreicht.

Die Konstruktion des Gesamtsystems (Optik, Elektronik und vor allem die zwei dem Probevolumen ausgesetzten Spiegel) wurde erfolgreich den Herausforderungen des Umfelds (Strahlung, Hitze, Wasserdampf, Wassertropfen, Ruß) angepaßt. Die Nachweisempfindlichkeit variierte mit der Einwirkung von Feuer und Wasser. Das Gerät erreichte eine Zeitauflösung von 0.4 s pro Konzentrationsbestimmung bei Mittelung von jeweils 100 Datensätzen mit jeweils 2048 Meßpunkten einer Absorptionslinienmessung. Die relative Meßgenauigkeit lag dabei bei 0.1 vol.% O<sub>2</sub> zu Beginn der Messung, bei 0.5 vol.% während des Feuers bzw. während der Spraynebelfreisetzung (WSCS) und bei 1 vol.% während der Hochdruckwassernebelfreisetzung (HDWN, Marioff). Die Temperaturunsicherheit von 5 K und der Einfluß der Spülluft begrenzten die absolute Genauigkeit auf 1 vol.% O<sub>2</sub>. Die O<sub>2</sub>-Konzentration nahm einen Verlauf zwischen 8 vol.% und 21 vol.%. Die erwarteten Abweichungen durch Verdrängung von Sauerstoff durch Wasserdampf zwischen dem extraktiven und dem *In-situ*-Sensor von 1 vol.% konnten erfolgreich nachgewiesen werden.

Mit Hilfe des neu entwickelten TDLAS-Spektrometers kann nun mit dem *In-situ*-O<sub>2</sub>-Gehalt ein wichtiger Parameter für die Optimierung von Feuerlöschsystemen bestimmt werden. Eine Erweiterung des Einsatzfelds von Brandschutzsystemen auf Wasserbasis kann die Freisetzung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Löschmittel minimieren.

II · Mittels TDLAS konnte während neun Meßkampagnen jeweils zwei bis dreizehn Tage lang der Verlauf der Kaliumatomkonzentration gemessen werden, die unter den Bedingungen der Kohlenstaubverbrennung (1600 K, 12 bar) in geringsten Konzentrationen (1 µg/m<sup>3</sup> i.N.) aus den im Rauchgas enthaltenen Kaliumverbindungen freigesetzt werden. Die Messungen an der Druckkohlenstaubfeuerung, d.h. den zwei Anlagen in Dorsten (AKSF, DKSF-D) und der Anlage in RWTH-Aachen (DKSF-A), sowie an der Drehrohr-Abfallverbrennungsanlage in Karlsruhe (THERESA) zeigen erstmals, daß die Kaliumatomkonzentration im Rauchgas unter den üblichen Betriebsbedingungen mit TDLAS empfindlich über mehr als vier Dekaden hinweg (10<sup>12</sup> bis 5 × 10<sup>16</sup> Atome/m<sup>3</sup>) bestimmt werden

kann. Plötzliche Konzentrationsausbrüche sind bei stark reduzierenden Bedingungen zu beobachten. Normalerweise nahm die Kaliumkonzentration jedoch einen wohldefinierten Verlauf, der mit Meßparametern wie der Temperatur korreliert war.

Die erreichte Spektrometerempfindlichkeit lag bei allen Anlagen bei 3 bis  $10 \times 10^{-4}$  (Optische Dichte, OD). Durch die dem Druck (1 bis 15 bar) proportionale Linienverbreiterung und die kurze Meßstrecke von 0.14 m lag die untere Nachweisgrenze der Kaliumatomkonzentration in der DKSF in Dorsten bei  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i.N. bzw. 10 ppt. Auf die Meßstrecke bezogen entspricht der Wert  $1.4 \text{ ng}/\text{m}^3 \times \text{m}$  i.N..

Qualitativ konnte auch die Abhängigkeit von der Temperatur, dem Sauerstoffgehalt und der Kaliumverbindungskonzentration aufgezeigt werden. Die simultane Bestimmung von Kalium und Sauerstoff mit einem Laser und quasi-simultane Bestimmung in einem überlappenden Mehrstrahl Aufbau mit zwei Lasern (Time Domain Multiplexing, TDM) wurde erstmals in industrieller Umgebung demonstriert. Durch den *In-situ*-Nachweis dieser zwei Spezies werden zwei örtlich und zeitlich vergleichbare Meßgrößen erfaßt, was für eine erfolgreiche Modellierung unerlässlich ist. Eine Weiterentwicklung dieser Meßmethode zu einem Schwellwertsensor für Kaliumverbindungen auf Basis eines robusten, kompakten und kostengünstigen Kaliumatomspektrometers ist vielversprechend.

III · Zur Ermittlung der mittleren Verweilzeit in Hochtemperaturprozessen konnten erstmals ungiftige Alkalisalze als Indikatorsubstanz (Tracer) in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe an der Versuchsanlage KLEAA (Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfallstoffen) und THERESA (Halbtechnische Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle) eingesetzt werden. Kleinste Mengen (ca. 100 mg) der gelösten Alkalisalze von Lithium, Kalium, und Rubidium wurden in den Brennraum gesprüht und genügten, um in einer 3 MW-Anlage sicher meßbare Alkaliatomkonzentrationsverläufe im Rauchgas zu erzeugen. Über eine Bilanzierung wurde die temperaturabhängige Dissoziationsrate zu 1 bis 100 ppm quantifiziert. Die Nachweisgrenze für  $\text{K}(\text{D}_2)$  lag bei nur  $10^{12}$  Atomen/ $\text{m}^3$ .

Im Brennraum der DKSF in Aachen wurde gezeigt, daß auch Cäsium als Tracer geeignet ist. Bei 3 bar und der Verbrennung von mit 0.1 mmol Cäsium pro 1 kg dotierter rheinischer Braunkohlelag die Cäsium-Atomdichte bei  $10^{15}$  bis  $10^{16}$  Atomen/ $\text{m}^3$ . Die Nachweisgrenze für Cäsium lag bei  $10^{13}$  Atomen/ $\text{m}^3$ .

An verschiedenen Stellen der Anlage THERESA konnte zeitgleich der Alkaliatomgehalt gemessen und abhängig vom Zeitpunkt des Einsprühvorgangs und von der Entfernung vom Dosierort zwischen der Verweilzeit im Drehrohr und in der Nachbrennkammer unterschieden werden. Die mittlere Verweilzeit lag für die Nachbrennkammer zwischen 6 und  $11 \pm 1$  s und für das Drehrohr und die Nachbrennkammer zusammen zwischen 10 und 16 s.

Die beobachteten Verweilzeitverteilungen lagen, wie erwartet, zwischen zwei idealisierten Reaktormodellen: Dem kontinuierlich betriebenen, perfekt durchmischten Kessel und dem kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr. Das neu entwickelte und erprobte Verfahren zur Bestimmung von Verweilzeiten wurde zum Patent angemeldet.

# Anhang

In der vorliegenden Arbeit wird aus praktischen Gründen konsequent ”.” als Dezimaltrennzeichen gebraucht.

Alle Abbildungen wurden nach eigenen Messungen angefertigt, sofern nicht eine andere Quelle angegeben ist. Die Datenverarbeitung mit Hilfe von LabVIEW-Programmen wurde selbst programmiert, wenn nicht anders angegeben. Fehler sind als statistische Fehler (1 Standardabweichung) angegeben.

## Anhang A: Tabellen

|                     |          |
|---------------------|----------|
| ${}^6\text{Li}$     | 7.5%     |
| ${}^7\text{Li}$     | 92.5%    |
| ${}^{23}\text{Na}$  | 100%     |
| ${}^{39}\text{K}$   | 93.2581% |
| ${}^{40}\text{K}$   | 0.0117%  |
| ${}^{41}\text{K}$   | 6.7302%  |
| ${}^{85}\text{Rb}$  | 72.17%   |
| ${}^{87}\text{Rb}$  | 27.83%   |
| ${}^{133}\text{Cs}$ | 100%     |
| ${}^{16}\text{O}_2$ | 99.762%  |
| ${}^{17}\text{O}_2$ | 0.038%   |
| ${}^{18}\text{O}_2$ | 0.200%   |

**Tab. 7.1:** Isotope [[Radzig 1985](#)]

| Element | Sonne [ppb] | Erdkruste [ppb] |
|---------|-------------|-----------------|
| Li      | 0.01        | 50000           |
| Na      | 2000.00     | 21000000        |
| K       | 100.00      | 7800000         |
| Rb      | 0.40        | 14000           |
| Cs      | 0.07        | 290             |

**Tab. 7.2:** Elementhäufigkeit in ppb(Atome)

|                         | $\lambda$ [nm] | $g_i:g_k$ | $A_{ki}[10^8\text{s}^{-1}]$ | $f_{ik}$ | $S_\nu$ [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] |
|-------------------------|----------------|-----------|-----------------------------|----------|-----------------------------------|
| Li(D <sub>1</sub> )     | 670.791        | 2:2       | 0.369                       | 0.25     | $\Sigma = 19.91 \cdot 10^{-7}$    |
| Li(D <sub>2</sub> )     | 670.776        | 2:4       |                             | 0.50     |                                   |
| K(D <sub>1</sub> )      | 769.896        | 2:2       | 0.382                       | 0.36     | $9.55 \cdot 10^{-7}$              |
| K(D <sub>2</sub> )      | 766.490        | 2:4       | 0.387                       | 0.73     | $19.37 \cdot 10^{-7}$             |
| Rb(D <sub>1</sub> )     | 794.760        | 2:2       | 0.34                        | 0.32     | $8.49 \cdot 10^{-7}$              |
| Rb(D <sub>2</sub> )     | 780.027        | 2:4       | 0.37                        | 0.67     | $17.78 \cdot 10^{-7}$             |
| Cs(D <sub>1</sub> )     | 894.346        | 2:2       | 0.33                        | 0.35     | $9.29 \cdot 10^{-7}$              |
| Cs(D <sub>2</sub> )     | 852.112        | 2:4       | 0.37                        | 0.72     | $19.11 \cdot 10^{-7}$             |
| O <sub>2</sub> (P21Q20) | 766.487        |           |                             |          | $3.94 \cdot 10^{-18}$             |

**Tab. 7.3:** Eigenschaften der spektroskopischen Übergänge [Lide 1999], [Radzig 1985], [Rothman 1992]

|       |  |
|-------|--|
| $c_0$ | $1.19 \cdot 10^{-3} \text{vol.}\%$ ,                     |
| $c_1$ | $1.57 \cdot 10^{-4} \text{vol.}\% / ^\circ\text{C}$ ,    |
| $c_2$ | $-2.41 \cdot 10^{-6} \text{vol.}\% / ^\circ\text{C}^2$ , |
| $c_3$ | $1.81 \cdot 10^{-7} \text{vol}\% / ^\circ\text{C}^3$ .   |

**Tab. 7.4:** Berechnung der Verdrängung von Sauerstoff durch Wasserdampf unter Annahme der Sättigung. Dem CRC [Lide 1999] wurde eine Tabelle der Sättigungsdampfdrücke,  $p(\text{H}_2\text{O})$  in [mbar] bei entsprechender Temperatur  $T$  in [C] entnommen und wie folgt in eine Änderung des relativen Sauerstoffgehalts umgerechnet:  $\Delta \text{vol.}\% \text{O}_2 = \left( \left( \frac{1-p(\text{H}_2\text{O})}{1013.25} \cdot 0.209 \right) - 0.209 \right) * 100\%$ . Daran wurde eine Kurvenanpassung dritter Ordnung vorgenommen:  $\Delta \text{vol.}\% \text{O}_2 = c_0 + c_1 \cdot T + c_2 \cdot T^2 + c_3 \cdot T^3$  mit den oben aufgelisteten Koeffizienten.

**Anhang B: Abkürzungen**

|         |  |
|---------|--|
| AAS     | Atom-Absorptions-Spektroskopie                                   |
| AKSF    | Atmosphärische Kohlenstaubfeuerung                               |
| ASE     | Amplified Spontaneous Emission                                   |
| BImSchV | Bundes-Immissionsschutzverordnung zur Durchführung des BImSchG   |
| BImSchG | Bundes-Immissionsschutzgesetzes                                  |
| BRAM    | Brennstoff aus Müll  |
| CBD     | Chesapeake Bay Detachment, NRL, MD, U.S.A.                       |
| i.N.    | im Normzustand (bei 0 °C und 1013 mbar)                          |
| DBR     | Distributed Bragg Reflector                                      |
| DFB     | Distributed Feedback   |
| DKSF    | Druckkohlenstaubfeuerung   |
| DL      | Diodenlaser  |
| EC      | External Cavity  |
| ELIF    | Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie |
| EPA     | U.S. Environmental Protection Agency                             |
| FAA     | Flüssigasche-Abscheidung   |
| FCKW    | Fluorchlorkohlenwasserstoffe                                     |
| FLSR    | Flammable Liquid Storage Room                                    |
| FMS     | Frequency-Modulation Spectroscopy                                |
| FP      | Fabry-Pérot  |
| FSR     | Free Spectral Range  |
| FT-IR   | Fourier Transform Infrared Spectroscopy                          |
| FWHM    | Full Width Half Maximum, Doppelte Halbwertsbreite $2\gamma$      |
| FZK     | Forschungszentrum Karlsruhe, Leopoldshafen                       |

**Tab. 7.5:** Abkürzungen 1

|          |   |
|----------|---|
| GC       | Gaschromatographie                                      |
| GuD      | Gas und Dampf   |
| GWP      | Global Warming Potential                                |
| HDWN     | Hochdruck-Wasserdampf                                   |
| HFS      | Hyperfeinstruktur                                       |
| HWHM     | Half Width Half Maximum, Halbwertsbreite $\gamma$       |
| LASER    | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| LIF      | Laser Induced Fluorescence                              |
| MCR      | Mobile Control Room                                     |
| MSE      | Mean Square Error                                       |
| NBK      | Nachbrennkammer   |
| NIR      | Nahes Infrarot  |
| NRL      | Naval Research Laboratory, Washington, DC, U.S.A.       |
| OD       | Optische Dichte   |
| ODP      | Ozone Depletion Potential                               |
| PPCCCC   | Pressurized Pulverized Coal Combustion Combined Cycle   |
| ppb      | parts per billion = $10^{-9}$                           |
| ppm(wt.) | parts per million (weight) = mg/kg                      |
| ppt      | parts per trillion = $10^{-12}$                         |
| PVC      | Polyvinylchlorid  |
| RWTH     | Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen    |
| SDM      | Spatial-Division Multiplexing                           |
| SMSR     | Side Mode Suppression Rate                              |
| SNCR     | Selective Non-Catalytic Reduction (of $\text{NO}_x$ )   |
| TDLAS    | Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy             |
| TDM      | Time-Division Multiplexing                              |
| UVV      | Unfallverhütungsverordnung                              |
| VCSEL    | Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser                  |
| WDM      | Wavelength-Division Multiplexing                        |
| WMS      | Wavelength-Modulation Spectroscopy                      |
| WSCS     | Water Sprinkler Cooling System                          |

**Tab. 7.6:** Abkürzungen 2

## Literaturverzeichnis

- [Affolderbach 2000] C. Affolderbach, A. Nagel, S. Knappe, C. Jung, D. Wiedemann, R. Wynands, NONLINEAR SPECTROSCOPY WITH A VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASER (VCSEL), *Appl. Phys. B* **70** (2000) 407-413.
- [Alkemade 1954] C. T. J. Alkemade, *A Contribution to the Development and Understanding of Flame Photometry*, Dissertation, Utrecht, Rijksuniversiteit (1954).
- [Allard 1982] N. Allard, J. Kielkopf, THE EFFECT OF NEUTRAL NONRESONANT COLLISIONS ON ATOMIC SPECTRAL LINES, *Rev. Mod. Phys.* **54/4** (1982) 1103-1182.
- [Allen 1998] M. G. Allen, DIODE LASER ABSORPTION SENSORS FOR GAS-DYNAMIC AND COMBUSTION FLOWS, *Meas. Sci. Techno.* **9** (1998) 545-562.
- [Bewley 1999] W. W. Bewley, L. F. Christopher, I. Vurgaftman, E. H. Aifer, L. J. Olafsen, J. R. Meyer, L. Goldberg, D. H. Chow, MID-INFRARED VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS FOR CHEMICAL SENSING, *Appl. Opt.* **38/9** (1999) 1502-1505.
- [Bhadri 1995] N. P. R. Bhadri, S. Gupta, R. K. Jain, D. A. Brinkman, W. S. Fu, S. E. Swirhun, USE OF VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS (VCSELS) FOR SPECTROSCOPIC APPLICATIONS, OSA Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington, DC, 1995), Semiconductor Lasers: Advanced Devices and Applications **20** (1995) 206-208 .
- [Brunner 2000] M. Brunner, K. Gulden, R. Hövel, M. Moser, M. Ilegems, THERMAL LENSING EFFECTS IN SMALL OXIDE CONFINED VERTICAL-CAVITY SURFACE EMITTING LASERS, *Appl. Phys. Lett.* **76/1** (2000) 7-9.
- [Brunner 2000] M. Brunner, K. Gulden, R. Hövel, M. Moser, J. F. Carlin, R. P. Stanley, M. Ilegems, CONTINUOUS-WAVE DUAL-WAVELENGTH LASING IN A TWO-SECTION VERTICAL-CAVITY LASER, *IEEE Photonics Technology Letters* **12/10** (2000) 1316-1318.
- [BMWi 1999] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, KOHLEKRAFTWERKE DER ZUKUNFT: SAUBER UND WIRTSCHAFTLICH, <http://www.bmwi.de/Homepage/download/energie/kohlekraftwerke.pdf>, BMWi Dokumentation **471** (Juli 1999).
- [BMWi 2000] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, ENERGIEDATEN 2000, NATIONALE UND INTERNATIONALE ENTWICKLUNG, BMWi Broschüre (Juli 2000).

- [Bunsen 1874] R. W. Bunsen, *Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser*, Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, Heidelberg (1874) 1-64.
- [Dayton 1999] D. C. Dayton, D. Belle-Oudry, EFFECT OF COAL MINERALS ON CHLORINE AND ALKALI METALS RELEASED DURING BIOMASS/COAL COFIRING, *Energy & Fuels* **13** (1999) 203-1211.
- [Degen 1999] C. Degen, I. Fischer, W. Elsässer, TRANSVERSE MODES IN OXIDE-CONFINED VCSELS: INFLUENCE OF PUMP PROFILE, SPATIAL HOLE BURNING, AND THERMAL EFFECTS, *Optics Express* **38** (1999) 38-47.
- [Degen 2001] C. Degen, I. Fischer, W. Elsässer, L. Fratta, P. Debernardi, G. P. Bava, M. Brunner, R. Hövel, M. Moser, K. Gulden, TRANSVERSE MODES IN THERMALLY DETUNED OXIDE-CONFINED VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS, *Phys. Rev. A* **63** (2001) 023817(1-12).
- [Demtröder 2000] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [Dittrich 2001] H. Dittrich, L. Malcher, H. Seifert, THERESA - EIN NEUES FORSCHUNGSTRUMENT ZUR VERBRENNUNG SPEZIELLER ABFÄLLE, *VDI Ber.* **1629** (2001) 397-402.
- [Dquyn 2001] D. M. Dquyn, H. Wu, C.-Z. Li, VOLATILISATION AND CATALYTIC EFFECTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALLIC SPECIES DURING THE PYROLYSIS AND GASIFICATION OF VICTORIAN BROWN COAL. PART I. VOLATILISATION OF NA AND CL FROM A SET OF NaCl-LOADED SAMPLES, *Fuel* (2001) in press.
- [Ebert 1997] V. Ebert, *Entwicklung eines Diodenspektrometers zum On-line-Sauerstoffnachweis in der Prozeßgasanalyse*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (1997).
- [Ebert 2000] V. Ebert, T. Fernholz, C. Giesemann, H. Pitz, H. Teichert, J. Wolfrum, H. Jaritz, SIMULTANEOUS DIODE-LASER-BASED IN SITU DETECTION OF MULTIPLE SPECIES AND TEMPERATURE IN A GAS-FIRED POWER PLANT, *Proc. Comb. Inst.* **28** (2000) 423-430.
- [Fernholz 2001a] T. Fernholz, *Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Verbrennungsprozessen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2001) 1-110.
- [Fernholz 2001b] T. Fernholz, H. Teichert, E. Schlosser, V. Ebert, DATENERFASSUNG UND -ANALYSE FÜR DIODENLASERGESTÜTZTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE IN INDUSTRIELLEN VERBRENNUNGSPROZESSEN in: R. Jamal, H. Jaschinski, *Virtuelle Instrumente in der Praxis*, Begleitband zum Kongress VIP 2001, Hüthig-Verlag, Heidelberg, München (2001) 71-77 .

- 
- [Fernholz 2002] T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert, DIGITAL, PHASE-SENSITIVE DETECTION FOR IN SITU DIODE LASER SPECTROSCOPY UNDER RAPIDLY CHANGING TRANSMISSION CONDITIONS, Appl. Phys. B (2002) submitted.
- [Fielenbach 2000] C. Fielenbach, B. Alfermann, B. Hillemacher, M. Idris, V. Nobis, U. Renz, BESTIMMUNG VON GESCHWINDIGKEIT, GRÖSSE UND TEMPERATUR DER PARTIKEL IN DER DKSF-VERSUCHSANLAGE AACHEN, Zweites Statusseminar „Druckflamm“, Aachen (02.11.2000) 2.2.
- [Fleming 1998] J. W. Fleming, M. D. Reed, E. J. P. Zegers, B. A. Williams, R. S. Sheinson, EXTINCTION STUDIES OF PROPANE/AIR COUNTERFLOW DIFFUSION FLAMES: THE EFFECTIVENESS OF AEROSOLS, Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM Mai 12-14 (1998).
- [Förster 2000] M. Förster, ERGEBNISSE UND AUFGABENSTELLUNGEN AUS DEM VERSUCHSBETRIEB DORSTEN, Zweites Statusseminar „Druckflamm“, Aachen (02.11.2000) 1.1.
- [Giacomelli 1998] G. Giacomelli, F. Marin, M. Gabrysch, K. H. Gulden, M. Moser, POLARISATION COMPETITION AND NOISE PROPERTIES OF VCSELS, Optics Communication **146** (1998) 136-140.
- [Gottwald 1999] U. Gottwald, *Quantitative Bestimmung der Alkalikonzentrationen im Abgas von technischen Kohleverbrennungsanlagen durch Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie (ELIF)*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg (1999).
- [Gottwald 2001] U. Gottwald, P. Monkhouse, B. Bonn, DEPENDENCE OF ALKALI EMISSIONS IN PFB COMBUSTION ON COAL COMPOSITION, Fuel **80** (2001) 1893-1899.
- [Gulden 1995] K. H. Gulden, M. Moser, S. Lüscher, H. P. Schweizer, HIGH PERFORMANCE NEAR-IR (765 NM) ALAS/ALGAAs VERTICAL CAVITY SURFACE EMITTING LASERS, Electronics Letters **31/25** (1995) 2176-2177.
- [Hartinger 1994] T. Hartinger, *Berührungsfreie Bestimmung absoluter Konzentrationen von Alkaliverbindungen in Verbrennungsabgasen durch Excimerlaser-induzierte Fragmentierungsfluoreszenz-Spektroskopie*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg (1994).
- [Herriott 1964] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, OFF-AXIS PATHS IN SPHERICAL MIRROR INTERFEROMETERS, Applied Optics **3/4** (1964) 523-526.
- [Hoover 2001] J. B. Hoover, R. S. Sheinson, A. Maranghides, B. H. Black, INITIAL EVALUATION OF A WATER SPRAY COOLING SYSTEM IN FLAMMABLE LIQUID STORAGE ROOM FIRES, Naval Research Laboratory Memorandum Report **NRL/MR/6180-01-8581**, Washington, DC, (September 28, 2001).

- [Hovde 1997] D. C. Hovde, C. A. Parsons, WAVELENGTH MODULATION DETECTION OF WATER VAPOR WITH A VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASER, *Appl. Opt.* **36/6** (1997) 1135-1138.
- [Iga 1988] K. Iga, F. Koyama, S. Kinoshita, SURFACE EMITTING SEMICONDUCTOR LASERS, *IEEE J. Quant. Electron.* **24/9** (1988) 1845-1855.
- [Iga 1994] K. Iga, GAINASP/INP VERTICAL CAVITY SURFACE EMITTING LASERS IN 1.3 AND 1.5  $\mu\text{M}$ -WAVELENGTH BAND, *International Journal of High Speed Electronics and Systems* **5/4** (1994) 529-542.
- [Kirchhoff 1898] G. R. Kirchhoff, *Abhandlungen ueber Emission und Absorption*, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften 100, Verlag W. Engelmann, Leipzig (1898) 1-41.
- [Kirchhoff und Bunsen 1895] G. R. Kirchhoff, R. W. Bunsen, *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*, Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften 72, Verlag W. Engelmann, Leipzig (1895) 1-74.
- [Kroll 1987] M. Kroll, J. A. McClintock, O. Ollinger, MEASUREMENT OF GASEOUS OXYGEN USING DIODE-LASER SPECTROSCOPY, *Appl. Phys. Lett.* **51/18** (1987) 1465-1467.
- [Levenspiel 1962] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, New York (1962) 242-294.
- [Lide 1999] D. R. Lide (Ed.) *CRC, Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, (1999), CD-ROM.
- [Linnerud 1998] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger, GAS MONITORING IN THE PROCESS INDUSTRY USING DIODE LASER SPECTROSCOPY, *Appl. Phys. B* **67** (1998) 297-305.
- [Littmann 1978] M. G. Littman, H. J. Metcalf, SPECTRALLY NARROW PULSED DYE LASER WITHOUT BEAM EXPANDER, *Applied Optics*, **17/14** (1978) 2224-2227.
- [Lwin 1978] N. Lwin, D. G. McCartan, COLLISIONAL BROADENING OF THE POTASSIUM RESONANCE LINES BY NOBLE GASES, *J. Phys. B*, **11/22** (1978) 3841-3847.
- [MacAdam 1992] K. B. MacAdam, A. Steinbach, C. Wieman, A NARROW-BAND TUNABLE DIODE LASER SYSTEM WITH GRATING FEEDBACK, AND A SATURATED ABSORPTION SPECTROMETER FOR Cs AND Rb, *Am. J. Phys.* **60/12** (1992) 1098-1111.
- [Morris 1995] N. A. Morris, J. C. Connolly, R. U. Martinelli, J. H. Abels, A. L. Cook, SINGLE-MODE DISTRIBUTED-FEEDBACK 761-NM GAAS-ALGAAS QUANTUMWELL LASER, *IEEE Phot. Tech. Lett.* **7** (1995) 455-457.

- [Nagali 1997] V. Nagali, R. K. Hanson, DESIGN OF A DIODE-LASER SENSOR TO MONITOR WATER VAPOR IN HIGH-PRESSURE COMBUSTION GASES, *Appl. Optics* **36/36** (1997) 9518-9527.
- [Niemax 1993] K. Niemax, H. Groll, C. Schnürer-Patschan, ELEMENT ANALYSIS BY DIODE LASER SPECTROSCOPY, *Spectrochim. Acta Rev.* **15/5** (1993) 349-377.
- [Oh 1998] D. B. Oh, M. E. Paige, D. S. Bomse, FREQUENCY MODULATION MULTIPLEXING FOR SIMULTANEOUS DETECTION OF MULTIPLE GASES BY USE OF WAVELENGTH MODULATION SPECTROSCOPY WITH DIODE LASERS, *Appl. Opt.* **37/12** (1998) 2499-2501.
- [Pungor 1967] E. Pungor, *Flame Photometry Theory*, Van Nostrand, London (1967).
- [Radzig 1985] A. A. Radzig, B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1985).
- [Reichelt 2001] T. Reichelt, FREISETZUNG GASFÖRMIGER ALKALIVERBINDUNGEN BEI ATMOSPHERISCHER UND DRUCKAUFGELADENER VERBRENNUNG, *Fortschr.-Ber. VDI* **3/687** (2001) 1-178.
- [Renz 2000] U. Renz, DRUCKKOHLENSTAUBFEUERUNGSANLAGE DER RWTH AACHEN: AUFBAU, BETRIEBSPARAMETER UND MESSTECHNIK, Zweites Statusseminar „Druckflamm“, Aachen (02.11.2000) 1.2.
- [Ritter 1997] K. J. Ritter, T. D. Wilkerson, HIGH RESOLUTION SPECTROSCOPY OF THE OXYGEN A-BAND, *J. Mol. Spectroc.* **121** (1997) 1-19.
- [Romey 1998] I. F. W. Romey, J. Garnish, J. M. Bemtgen, (Ed.), *Diagnostics of Alkali and Heavy Metal Release*, Joule Thermie Programme, Clean Technologies for Solid Fuels (1996-1998), EUR 18291 EN, European Commission, Brüssel (1998).
- [Rothman 1992] L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, A. Goldman, S. T. Massie, L. R. Brown, R. A. Toth, THE HITRAN MOLECULAR DATABASE: EDITIONS OF 1991 AND 1992, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48(5/6)** (1992) 469-507.
- [Sacher 1992] J. R. Sacher, D. Baums, P. Panknin, W. Elsässer, E. O. Göbel, INTENSITY INSTABILITIES OF SEMICONDUCTOR LASERS UNDER CURRENT MODULATION, EXTERNAL LIGHT INJECTION, AND DELAYED FEEDBACK, *Physical Review A* **45/3** (1992) 1893-1905.
- [Sanders 2001a] S. T. Sanders, *Diode-Laser Sensors for Harsh Environments with Application to Pulse Detonation Engines*, Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA (2001).

- [Sanders 2001b] S. T. Sanders, J. Wang, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, DIODE-LASER ABSORPTION SENSOR FOR LINE-OF-SIGHT GAS TEMPERATURE DISTRIBUTIONS, *Appl.Opt.* **40/24** (2001) 4404-4415.
- [Sanders 2002] S. T. Sanders, D. W. Mattison, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, SENSORS FOR HIGH PRESSURE, HARSH COMBUSTION ENVIRONMENTS USING WAVELENGTH-AGILE DIODE LASERS, *Proc. Comb. Inst.* **29** (2002) submitted.
- [Santangelo 1999] P. J. Santangelo, P. D. Ludowise, C. R. Shaddix, S. W. Allendorf, D. K. Ottesen, G. L. Hubbard , APPLICATION OF RF FREQUENCY-DIVISION MULTIPLEXING FOR MULTIPLE SPECIES MEASUREMENT IN LARGE POOL FIRES, *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis, OSA Technical Digest (Optical Society of America, Washington DC)* (2002) 133-145.
- [Schumacher 1995] F. Schumacher, H. Meichelböck, VERFAHREN ZUR SIMULATION DES VERBRENNUNGSABLAUFES VON BRENNGUT IM »UNDERFEED«-PRINZIP AUF DEM FEUERUNGSROST EINER VERBRENNUNGSANLAGE UND VERBRENNUNGSOFEN FÜR DAS VERFAHREN, *Patentschrift DE 43 24 076 C2* (02.11.95).
- [Schürmann 2002] H. Schürmann, S. Unterberger , K. R. G. Hein , P. B. Monkhouse, U. Gottwald, THE INFLUENCE OF FUEL ADDITIVES ON THE BEHAVIOUR OF GASEOUS ALKALI-METAL COMPOUNDS DURING PULVERISED COAL COMBUSTION, *Faraday Discuss.* **119** (2002) 433-444.
- [Schweizer 1998] H.P. Schweizer, SINGLE MODE TUNING OF VERTICAL CAVITY SURFACE EMITTING LASERS, *VDI Ber.* **1366** (1998) 261-268.
- [Seeliger 2001] R. Seeliger, *Konvergenz oder Divergenz? Sonderabfallpolitik in Deutschland, Kanada und den USA, 1970 bis 1996*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen (2001).
- [Seifert 2000] H. Seifert, H. Dittrich, L. Malcher, THERESA - EIN NEUES FORSCHUNGSTRUMENT ZUR VERBRENNUNG SPEZIELLER ABFÄLLE, *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* **32/3** (2000) 125-131.
- [Sheinson 1995] R. S. Sheinson, LABORATORY THROUGH FULL SCALE: THE U. S. NAVY HALON TOTAL FLOODING REPLACEMENT PROGRAM, in: A. W. Miziolek, W. Tsang (Ed.), *Halon Replacements: Technology and Science*, ACS Symposium Series 611, Washington, DC (1995) 175-188.
- [Sheinson 1989] R. S. Sheinson, J. E. Penner-Hahn, D. Indritz, THE PHYSICAL AND CHEMICAL ACTION OF FIRE SUPPRESSANTS, *Fire Safey Journal* **15** (1989) 437-450.
- [Signoret 2001] P. Signoret, F. Marin, S. Viciani, G. Belleville, M. Myara, J. P. Tourrenc, B. Orsal, A. Plais, F. Gaborit, J. Jacquet, 3.6-MHZ LINEWIDTH 1.55- $\mu\text{M}$  MONOMODE VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASER, *IEEE Photonics Technology Letters* **13/4** (2001) 269-271.

- 
- [Slack 1989] M. Slack, J. W. Cox, A. Grillo, R. Ryan, POTASSIUM KINETICS IN HEAVILY SEEDED ATMOSPHERIC PRESSURE LAMINAR METHANE FLAMES, *Comb. Flame* **77** (1989) 311-320.
- [Someya 1999] T. Someya, R. Werner, A. Forchel, M. Catalano, R. Cingolani, Y. Arakawa, ROOM TEMPERATURE LASING AT BLUE WAVELENGTHS IN GALLIUM NITRIDE MICROCAVITIES, *Science* **285/5435** (Sep. 1999) 1905-1906.
- [Sopra 1999] F. M. di Sopra, H. P. Zappe, M. Moser, R. Hövel, H.-P. Gauggel, K. Gulden, NEAR-INFRARED VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS WITH 3MHZ LINEWIDTH, *IEEE Photonics Technology Letters* **11/12** (1999) 1533-1535.
- [Tabichi 1990] H. Tabichi, W. Ishikawa, EXTERNAL GRATING TUNABLE MQW LASER WITH WIDE TUNING RANGE OF 240NM, *Electronics Letters* **26/11** (1990) 742-743.
- [Velichanskii 1980] V. L. Velichanskii, A. S. Zibrov, V. S. Kargopol'tsev, O. R. Kachurin, V. V. Nikitin, V. A. Sautenkov, G. G. Kharisov, D. A. Tyurikov, AN INTRA-DOPPLER SPECTROSCOPY OF POTASSIUM D LINES WITH THE USE OF AN EXTERNAL-CAVITY INJECTION SEMICONDUCTOR LASER, *Kvantovaya elektronika* **7/10** (1980) 2145-2149.
- [Vogel 2001] P. Vogel, V. Ebert, NEAR SHOT NOISE DETECTION OF OXYGEN IN THE A-BAND WITH VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS, *Appl. Phys. B* **72** (2001) 127-135.
- [Wang et al. 2001] J. Wang, S. T. Sanders, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, OXYGEN MEASUREMENTS AT HIGH PRESSURES WITH VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS, *Appl. Phys. B* **72** (2001) 865-872.
- [Wehe 2000] S. D. Wehe, *Development of a tunable diode laser probe for measurements in hypervelocity flows*, Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA (2000).
- [Weiss 1987] S. Weiss (Hrg.), R. Adler, R. Thiele, et al., *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 5: Chemische Reaktoren*, Wiley-VCH, Weinheim (1987).
- [Weldon 1996] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Prez-Camacho, J. Hegarty, OXYGEN SENSING USING SINGLE FREQUENCY GA-AS-ALGAAS DFB LASER DIODES AND VCSELS, *Electronics Letters* **32/3** (1996) 219-220.
- [Weldon 1997] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Prez-Camacho, D. McDonald, J. Hegarty, J. C. Conolly, N. A. Morris, R. U. Martinelli, J. H. Abeles, LASER DIODE BASED OXYGEN SENSING: A COMPARISON OF VCSEL AND DFB LASER DIODES EMITTING IN THE 762 NM REGION, *Infrared Physics Technology* **38** (1997) 325-329.

- [Wibberley 1982] L. J. Wibberley, T. F. Wall, ALKALI-ASH REACTIONS AND DEPOSIT FORMATION IN PULVERIZED-COAL-FIRED BOILERS: THE THERMODYNAMIC ASPECTS INVOLVING SILICA, SODIUM, SULPHUR AND CHLORINE, *Fuel* **61** (1982) 87-92.
- [Williams 1999] B. A. Williams, J. W. Fleming, SUPPRESSION MECHANISMS OF ALKALI METAL COMPOUNDS, Proceedings of the 1999 Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM (1999) 157-169,
- [Wormhoudt 2000] J. Wormhoudt, T. A. Berkoff, R. C. Miake-Lye, MEASUREMENT OF SO<sub>2</sub> AND SO<sub>3</sub> USING A TUNABLE DIODE LASER SYSTEM, Technical Digest, Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis, Santa Fe, NM, (2000) 127-129.
- [Yu 2001] H. B. Yu, W. Jin, H. L. Ho, K. C. Chan, C. C. Chan, M. S. Demokan, G. Steward, B. Culshaw, Y. B. Liao, MULTIPLEXING OF OPTICAL FIBER GAS SENSORS WITH A FREQUENCY-MODULATED CONTINUOUS-WAVE TECHNIQUE, *Appl. Opt.* **40**(7), (2001) 1011-1020.
- [Zamanski 1999] V. M. Zamansky, V. V. Lissianski, Maly, P. M. Maly, L. Ho, D. Rusli, W. C. Gardiner jr., REACTIONS OF SODIUM SPECIES IN THE PROMOTED SNCR PROCESS, *Combust. and Flame* **117** (1999) 821-831.
- [Zappe 1999] H. P. Zappe, R. Hövel, M. Moser, H.-P. Gauggel, K. Gulden, T. Jäger, P. Kaspersen, O. Bjoroey, V. Avetisov, LASER-BASED REMOTE SENSING SYSTEM FOR GAS DETECTION SENSORS, Expo 99, Baltimore, MD, USA (1999).
- [Zappe 2000a] H. P. Zappe, F. Monti di Sopra, H.-P. Gauggel, K. Gulden, R. Hövel, M. Moser, HIGH-SPECTRAL-PURITY VCSELS FOR SPECTROSCOPY AND SENSORS LASER DIODES IN INDUSTRIAL MEASUREMENT, IMAGING AND SENSORS APPLICATIONS, SPIEE Proceedings **3945** (2000).
- [Zappe 2000b] H. P. Zappe, M. Hess, M. Moser, R. Hövel, K. Gulden, H.-P. Gauggel, F. Monti di Sopra, NARROW-LINEWIDTH VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS FOR OXYGEN DETECTION, *Appl. Opt.* **39/15** (2000) 2475-2479.
- [Zegers 2000] E. J. P. Zegers, B. A. Williams, R. S. Sheinson, J. W. Fleming, DYNAMICS AND SUPPRESSION EFFECTIVENESS OF MONODISPERSE WATER DROPLETS IN NON-PREMIXED COUNTERFLOW FLAMES, *Combust. Flame* **28** (2000) 2931-2938.

**Publikationsliste:**

- [Schlosser 1998] E. Schlosser, *Nachweis von Kaliumatomen mit NIR-Diodenlasern für mögliche Anwendungen in der industriellen Heißgasreinigung*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg (1998).
- [Schlosser 2000a] H. E. Schlosser, V. Ebert, B. A. Williams, J. W. Fleming, NIR-DIODE LASER BASED IN-SITU MEASUREMENT OF MOLECULAR OXYGEN IN FULL-SCALE FIRE SUPPRESSION TESTS, Proceedings of the 2000 Halon Options Technical Working Conference, Albuquerque, NM (2000) 492-503.
- [Schlosser 2000b] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Pitz, W. Christmann, V. Ebert, HIGH TEMPERATURE IN-SITU-DETECTION OF ATOMIC POTASSIUM WITH NIR-DIODE LASERS, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik **15/1** (2000) 27-30.
- [Schlosser 2000c] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert, J. Wolfrum, W. Christmann, D. Hourfar, HOCHTEMPERATUR-IN-SITU-NACHWEIS GASFÖRMIGER SPEZIES AM BEISPIEL VON ATOMAREM KALIUM, Zweites Statusseminar „Druckflamm“, Aachen (02.11.2000) 7.3.
- [Schlosser 2001] H. E. Schlosser, V. Ebert, B. A. Williams, R. S. Sheinson, J. W. Fleming, IN SITU DETERMINATION OF MOLECULAR OXYGEN CONCENTRATION IN FULL-SCALE FIRE SUPPRESSION TESTS USING TDLAS, Proceedings of the Second Joint Meeting of the US-Sections of the Combustion Institute (2001) Session Diagnostics II, Paper 2001#164.
- [Schlosser 2002a] E. Schlosser, T. Fernholz, H. Teichert, V. Ebert, IN SITU DETECTION OF POTASSIUM ATOMS IN HIGH-TEMPERATURE COAL-COMBUSTION SYSTEMS USING NEAR-INFRARED-DIODE LASERS, Spectrochimica Acta **58** (2002) 2347-2359.
- [Schlosser 2002b] H. E. Schlosser, J. Wolfrum, V. Ebert, B. A. Williams, R. S. Sheinson, J. W. Fleming, IN SITU DETERMINATION OF MOLECULAR OXYGEN CONCENTRATIONS IN FULL-SCALE FIRE SUPPRESSION TESTS USING TDLAS, Proc. Comb. Inst. **29** (2002) in press.
- [Schlosser 2002c] E. Schlosser, J. Wolfrum, L. Hildebrandt, H. Seifert, B. Oser, V. Ebert, DIODE LASER BASED IN SITU DETECTION OF ALKALI ATOMS: DEVELOPMENT OF A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF RESIDENCE TIME DISTRIBUTION IN COMBUSTION PLANTS, Appl. Phys. B **75** (2002) 237-247

**Patentanmeldung:**

VERWENDUNG VON TRACER SOWIE VERFAHREN MIT VERWENDUNG VON TRACER



## Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung einer Vielzahl von Menschen möglich gewesen. Besonders möchte ich folgenden Personen herzlich danken:

Prof. Dr. Jürgen Wolfrum für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein Vertrauen, seine Unterstützung und seinen guten Rat. Herrn Dr. Volker Ebert für seinen persönlichen Einsatz, viele Anregungen, die Herstellung wichtiger Kontakte und seinen inspirierenden Glauben an den TDLAS-Kaliumatom-Schwellwert-Sensor. Meinen derzeitigen und ehemaligen Kollegen für die Bereitschaft zu wissenschaftlichen Diskussionen, aktive Unterstützung auf zahlreichen Meßkampagnen und viele gute Erinnerungen: Darunter Joachim Fitzer, Kai-Uwe Pleban, I. Gerstenberg, Heiner Pitz, Thomas Fernholz, Carsten Giesemann, Holger Teichert und Predrag Stevanovic. Weiterhin allen anderen am Physikalisch-Chemischen Institut, Heidelberg, die meine Arbeit durch Rat und Tat unterstützt haben, darunter Penelope Monkhouse und Ulrich Gottwald; den Glasbläsern, Herrn Ehrhardt und Herrn Wolfbeisz; der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Meister Weis; der Verwaltung, Helga Buck, Frau Lemcke und Frau Boganski; und nicht zuletzt unserem Elektroniker und Netzwerkbeauftragten Gerhard Schodt.

Special thanks to Dr. Jim Fleming and his family for their hospitality, extensive support, efficient help and enjoyable conversations. Thanks to all the others at the Naval Research Laboratory, Washington, DC: Brad Williams, Ron Sheinson, Alex Maranghides, Bob Anleitner, Howard Burchell, Phil Gunning, Leroy Levenberry, Jennifer Montgomery, Eric Zegers, Paul Fuss, Drew M. L'Esperance and all those I forgot to mention. Thanks also to Houston Miller at George Washington University, Washington, DC, for his support.

Herrn Christmann, Herrn Bartmann, Herrn Förster, Herrn Oeking, Herrn Lerari, Herrn Kawarth, Herrn Panone, Herrn Mian, allen anderen Männern der Druckkohlenstaubfeuerung, Dorsten, und natürlich auch Frau Gieske. Prof. Dr. Renz, Christian Fielenbach, Thomas Holfeld und allen anderen an der Druckkohlenstaubfeuerung der RWTH Aachen für das Interesse und die freundschaftliche Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung. Herrn Prof. Dr. Seifert, Herrn Oser, Herrn Siegel, Herrn Merz, Herrn Dittrich, Herrn Walter, Herrn Dillmann, und allen Beschäftigten der Meßwarte von THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe. Lars Hildebrandt für die Leihgabe von External Cavity Diodenlasern der Firma Sacher Lasertechnik, Marburg und telephonische Unterstützung.

Dem Land Baden Württemberg für die persönliche finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums nach dem Landesgraduiertenförderungsgesetz und dem Deutschen Akademischen Auslandsamt für die Unterstützung des Auslandsaufenthalts in der U.S.A. Allen direkten und indirekten Geldgebern für die Finanzierung der Forschung: E-on, dem BMWi, STEAG, U.S. Naval Sea Systems Command.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meinen Familienangehörigen und Freunden, die mich tatkräftig und seelisch unterstützt haben.