

## HVG-Mitteilung Nr. 2022

Online in situ-Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre in Glasschmelzöfen

L. Wondraczek<sup>1)</sup>, U. Willer<sup>2)</sup>, A. Khorsandi<sup>2)</sup>, G. Heide<sup>1)</sup>, G.-H. Frischat<sup>1)</sup>, W. Schade<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal,

<sup>2)</sup> Institut für Physik und Physikalische Technologien, TU Clausthal

Erweiterte Fassung eines Posters auf der DGG-Jahrestagung 2002 in Bad Soden

### 1. Einleitung

Die Zusammensetzung der Ofenatmosphäre in Glasschmelzöfen hat einen wesentlichen Einfluss auf grundlegende Eigenschaften der Schmelze und des fertigen Glases. Ihre Kenntnis ist somit von enormer Bedeutung, nicht zuletzt auch aus ökologischer Sicht (Emissionen, Energieverbrauch). Für zukünftige Technologien zur Ofensteuerung und -regelung ebenso wie für grundlegende Untersuchungen zu Verbrennungs-, Verdampfungs- und Gemengereaktionen ist ein Verfahren zur online in situ-Analyse des Ofenraumes essentiell. Insbesondere neue Trends der letzten Jahre hinsichtlich Befeuerung oder Ofenbau (oxy fuel) erfordern alternative Technologien zur Prozessbeobachtung.

Mit herkömmlichen Mitteln wie Massenspektrometrie oder Ofenraumsonden sind nur punktuelle Messungen in bestimmten Ofenabschnitten beziehungsweise Bypass-Untersuchungen bereits abgekühlter Spezies möglich. Ebenso kann die Temperatur mit Hilfe von Thermoelementen oder Pyrometern nur lokal bestimmt werden. UV-Emissions- und IR-Absorptions-Messungen liefern bisher nur im Niedrigtemperaturbereich bis 800 °C beziehungsweise unter teilweise enormem technischem Aufwand aussagekräftige Ergebnisse [1, 2, 3].

### 2. Forschungsziel und Methodik

Die Hauptintention dieses von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderten Vorhabens ist die Entwicklung eines hochselektiven, kompakten online in situ-Analysegerätes für die komplexe Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen. Dabei soll die Bestimmung sowohl der Konzentration molekularer Bestandteile der Atmosphäre als auch der Temperatur bei hohen Temperaturen unter industriellen Bedingungen berührungslos ermöglicht werden. Im Vordergrund stehen anfangs die Gasspezies CO, O<sub>2</sub>, NO und SO<sub>x</sub> sowie der Einfluss von Alkalidämpfen.

Ermöglicht wird dies mit Hilfe der Laserspektroskopie im mittleren Infrarot (MIR). Durch den Einsatz von Diodenlasern und die Erzeugung von Differenzfrequenzen wird ein sehr kompaktes und gleichzeitig robustes Spektrometer aufgebaut. Eine sehr schmalbandige Lichtquelle, wie sie die verwendeten Laser darstellen, erlaubt die hochselektive Detektion

von Atmosphärenbestandteilen bis in den ppb (HF, HCl, NH<sub>3</sub>) beziehungsweise ppm (NO, H<sub>2</sub>S, CO)-Maßstab hinein und stellt gleichzeitig vergleichsweise niedrige Anforderungen an den Detektor. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau unseres Lasersystemes.

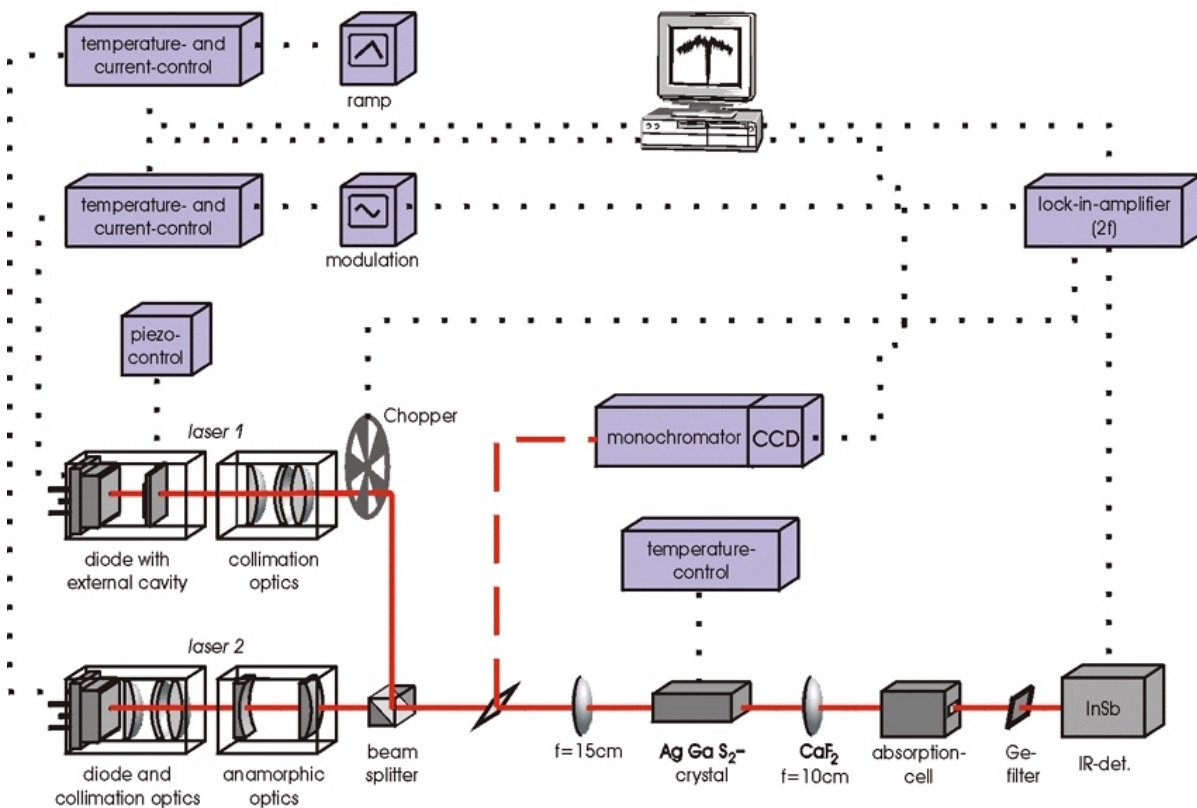


Abb. 1: Aufbau des verwendeten Lasersystems (schematisch).

Die Vibrationsbänder der meisten Moleküle liegen im Spektralbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  und sind abhängig von der Masse der beteiligten Atome, der Bindungsart und der Geometrie des Moleküls. Probleme liegen vor allem im Bereich der quantitativen Analyse von Gasgemischen bei industriellen Bedingungen. Dopplerverbreiterung durch hohe Temperaturen, Druck- oder Selbstverbreiterung durch den Partialdruck der zu untersuchenden Gasspezies und insbesondere druckabhängige Kollisionsverbreiterung durch Wechselwirkungen mit anderen Gasspezies führen zu großen Veränderungen der relevanten Rotations- bzw. Vibrationsbanden der zu detektierenden Moleküle (Abb. 2 a - c). Diese Veränderungen sind bisher für drei- oder mehrkomponentige Gasgemische wie bspw. Verbrennungsabgase und Ofenatmosphären nur beschränkt untersucht oder modelliert, ihre Kenntnis ist aber von grundlegender Bedeutung für eine spätere Anwendung des Detektionsverfahrens in der Praxis. Die Simulation solcher Atmosphären in einem eigens aufgebauten Rohrofen und die Bestimmung der Verbreiterungskoeffizienten einzelner Gasspezies in diesen Gemischen steht also momentan neben der weiteren Anpassung des Lasersystems im Vordergrund der Untersuchungen.

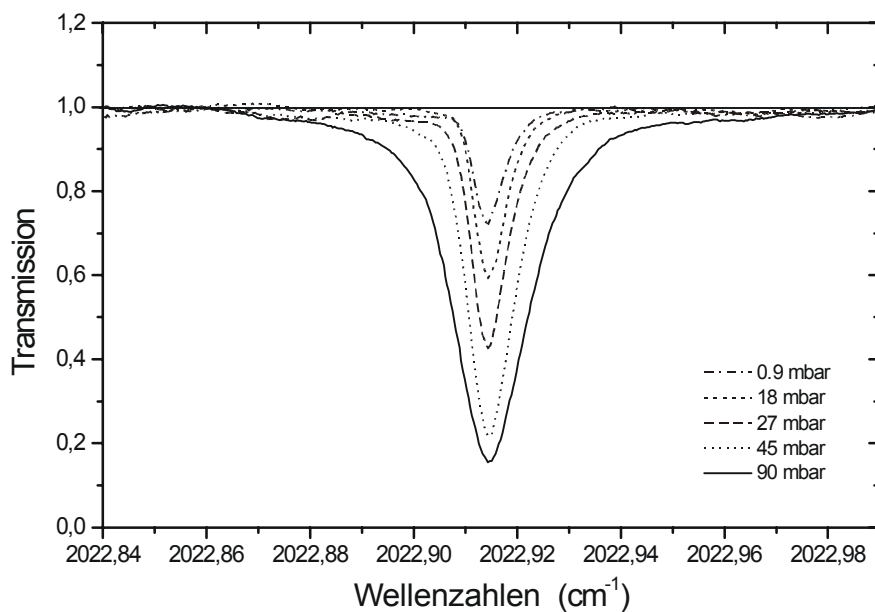


Abb. 2a: Druckverbreiterung von reinem CO.

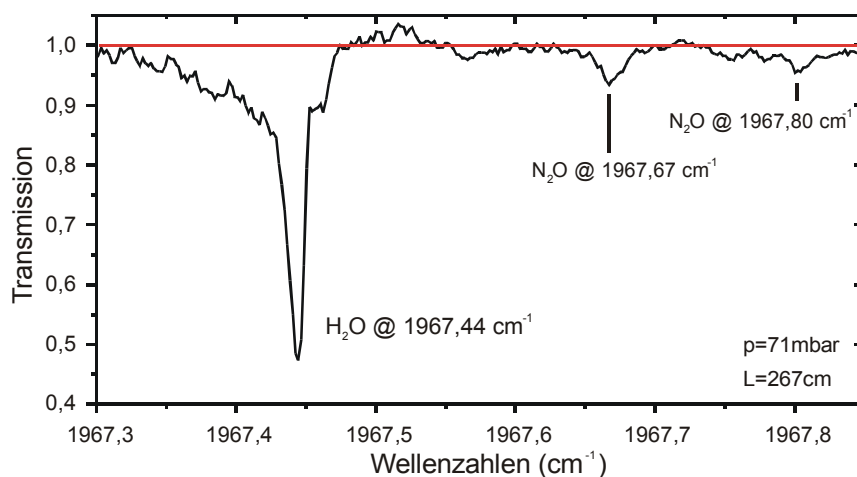


Abb. 2b: MIR-Spektrum eines Gemisches aus H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>O.

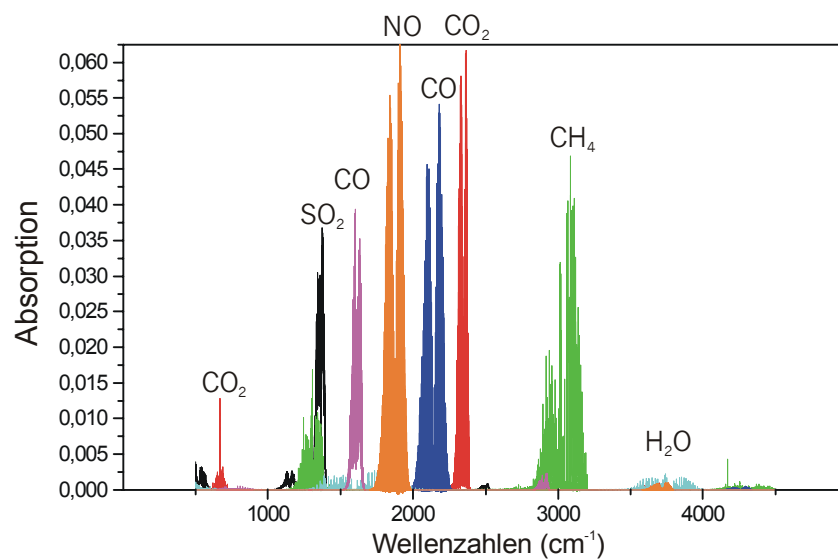


Abb. 2c: Vibrationsbanden der an der Ofenatmosphäre beteiligten Gasspezies.

### 3. MIR-Spektroskopie

Die zu untersuchenden Moleküle können in guter Näherung als harmonischer Oszillator (Bindungslänge  $r_e$ ) betrachtet werden. Damit ergibt sich die Halbwertsbreite (HWHM)  $\gamma_D$  des zugehörigen Absorptionsspektrums bei reiner Dopplerverbreiterung als Gauß-Profil

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \ln 2}{m}} \quad (1)$$

( $\nu_0$ ...Linienmitte des Überganges,  $T$ ...Temperatur,  $m$ ...Molekülmasse,  $c$ ...Lichtgeschwindigkeit,  $k$ ...Boltzmannkonstante) oder, im Falle einer reinen Kollisions- bzw. Druckverbreiterung, als Lorentz-Profil

$$\gamma_K(p, T) = \gamma_0 \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\eta \quad [4]. \quad (2)$$

Bei konstanter Temperatur ist also

$$\gamma_K(p, T = \text{konst.}) = \alpha \cdot p \quad (3)$$

( $\alpha$ ...Druckverbreiterungskoeffizient). Die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  ist gegeben durch

$$\alpha(T) = \alpha_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\eta \quad (4)$$

und

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta \quad (5)$$

Eine Faltung beider Effekte liefert ein Voigtprofil, welches empirisch ermittelt werden kann aus

$$\gamma_H = \frac{\gamma_K}{2} + \sqrt{\frac{\gamma_K^2}{4} + \gamma_D^2} \quad (6)$$

Durch Messung der HWHM charakteristischer Banden der relevanten Gasspezies bei verschiedenen Temperaturen, Drücken und Umgebungsatmosphären werden nun die Verbreiterungskoeffizienten bestimmt. Einige beispielhafte Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt.

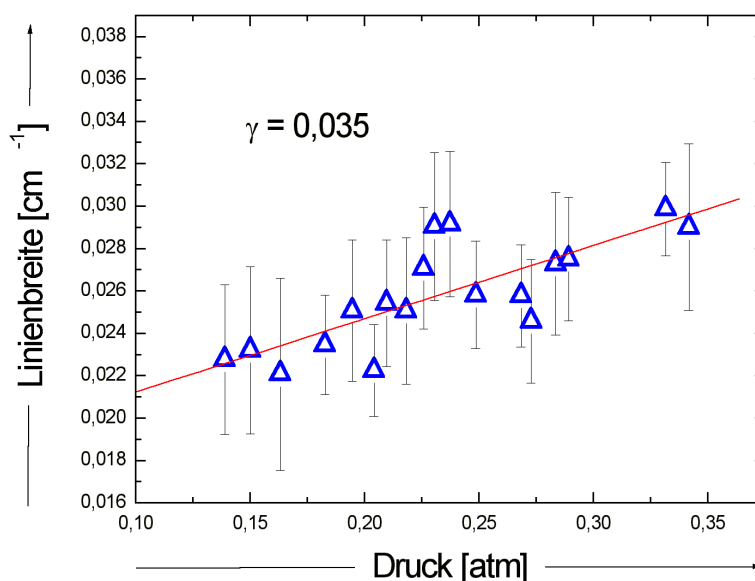


Abb. 3a: Druckverbreiterung von CO durch CO<sub>2</sub> ( $\gamma$ ...linearer Druckverbreiterungskoeffizient).

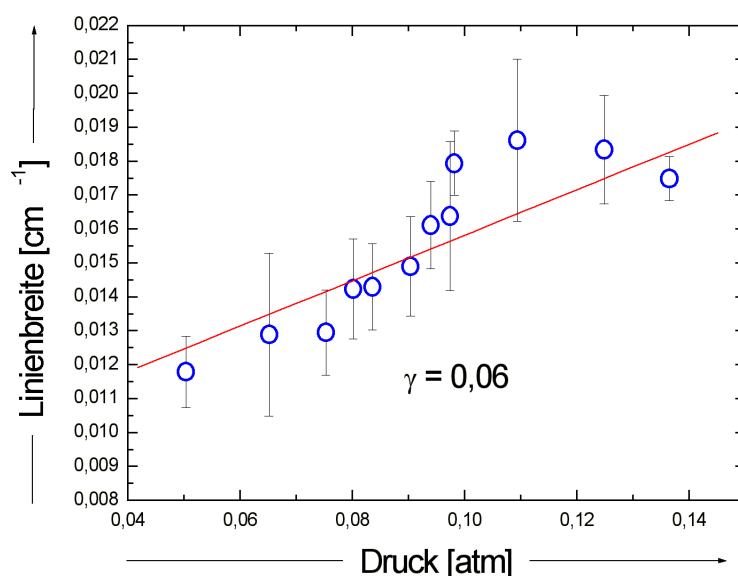


Abb. 3b: Eigendruckverbreiterung von CO.

#### 4. 2- und 3-dimensionale Spektroskopie

Zur 2- und 3-dimensionalen Abbildung der Abgasverteilung in Ofenatmosphären werden momentan zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Der erste ist die Entwicklung eines tomographischen Verfahrens: Die Laser-Detektor-Einheit wird kreisförmig um den zu untersuchenden Gasraum bewegt sowie zusätzlich in x- und y-Richtung verschoben und anschließend die Absorption gemessen. Aus den so erhaltenen integralen Absorptionswerten kann mit Hilfe der Radon-Transformation die zweidimensionale Verteilung der Abgase, aktuell Kohlenmonoxid, mathematisch rekonstruiert werden. Eine erste solche tomographische Aufnahme zeigt Abb. 4.

Der zweite Weg entspricht prinzipiell der LIDAR-Technik: Unter Verwendung gepulster Laserstrahlung und Laufzeitmessung der an Aerosolen rückgestreuten Lichtpulse kann ortsaufgelöst gemessen werden. Ein solches LIDAR-System ist im Aufbau.

R e k o n s t r u k t i o n : d a t a 0 2

R a d i u s [ m m ] : 3 5

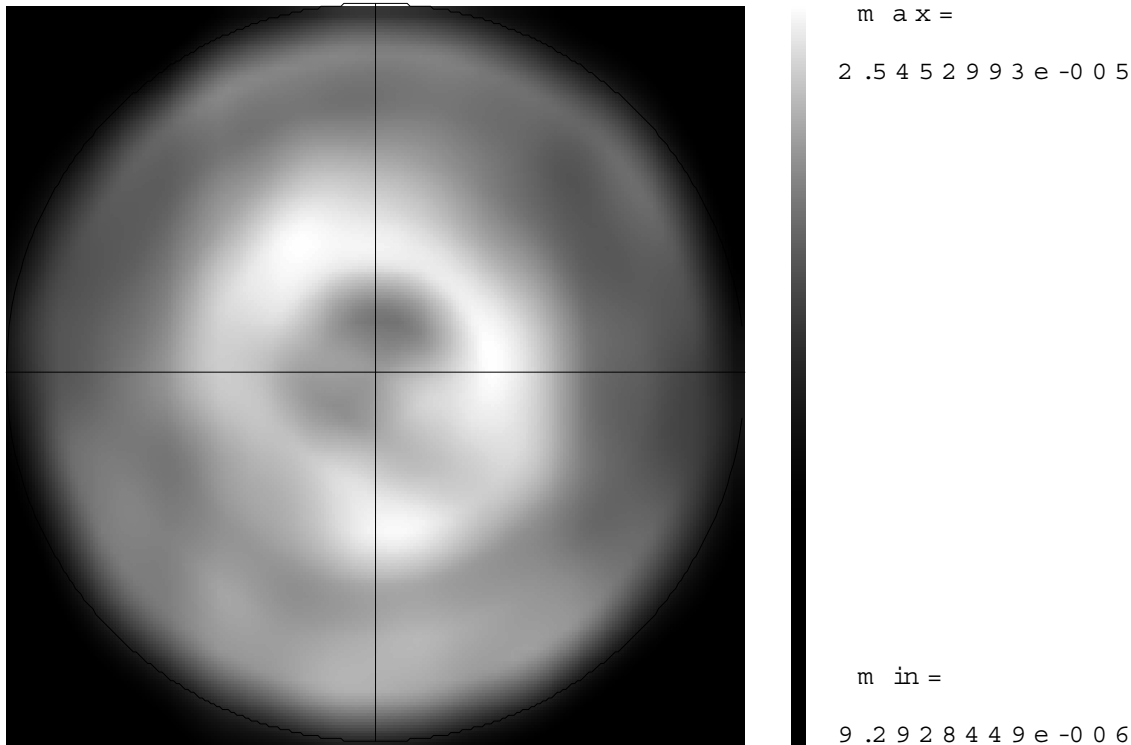


Abb. 4: Tomographie der CO-Verteilung über einem McKenna-Brenner. Blick von oben auf die Brenneroberfläche. Brennerdurchmesser 70mm, Brenngas CH<sub>4</sub> + Luft 1:1.

## 5. Literatur

- [1] A. J. Faber, R. Beerkens: Sensors for Glass Melting Processes. Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. 73, C2, 2000, S. 111 – 122
- [2] I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger: Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy. Appl. Phys. B 67, 6, 1998, S. 297 - 305
- [3] E. Lightner: Diode laser for combustion control. Sensors & Controls, Office of Industrial Technologies, U.S. Department of Energy, 2000, USA
- [4] J. Sun, P. R. Griffiths: Temperature dependence of the self-broadening coefficients for the fundamental band of carbon monoxide. Appl. Optics 20, 9, 1981, S. 1691 - 1695