




Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie

Masterarbeit



Methodenentwicklung zur  
Staubcharakterisierung beim  
Wasserstoffplasma-  
Schmelzreduktionsprozess

Roberto Antonio Lanzmaier, BSc

Juli 2024



## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, den Einsatz von generativen Methoden und Modellen der künstlichen Intelligenz vollständig und wahrheitsgetreu ausgewiesen habe, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich den Satzungsteil „Gute wissenschaftliche Praxis“ der Montanuniversität Leoben gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 30.07.2024

---

Unterschrift Verfasser/in  
Roberto Antonio Lanzmaier

## Kurzfassung

Die Stahlindustrie muss bis 2050 ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen gemäß dem Pariser Klimaschutzabkommen drastisch reduzieren. Der Wasserstoffplasma-Schmelzreduktionsprozess (HPSR) bietet dazu eine klimafreundliche Alternative. Um die Effizienz der HPSR zu steigern, ist eine erhöhte Wasserstoffnutzung im Prozessgas notwendig, was in Zukunft durch die Implementierung einer Vorreduktionsstufe erfolgen soll. Dafür muss das HPSR-Abgas, insbesondere die Staubfraktion, charakterisiert werden, da prozessrelevante Eigenschaften wie chemische Zusammensetzung und Korngrößenverteilung des Staubs die Technologieauswahl beeinflussen. Diese Arbeit entwickelt ein Probenahmesystem für den Abgasstaub der HPSR-Anlage am Werksgelände der voestalpine Stahl Donawitz GmbH und demonstriert geeignete Analysemethoden zur Staubcharakterisierung. Dabei werden übliche Systeme in einer umfangreichen Literaturrecherche identifiziert, beleuchtet und gegenübergestellt. Daraus ergibt sich für die Anlage eine optimal ausgelegte Zusammenstellung der notwendigen Komponenten und die Identifizierung des richtigen Probenahmeorts des Probenahmesystems am bestehenden Abgasrohr der Anlage. Das konzipierte System soll dabei annähernd isokinetisch arbeiten, um Entmischung zu vermeiden. Zur Abgasgeschwindigkeitsmessung kommt ein Schwebekörper-Durchflussmesser zum Einsatz. Ergänzend erfolgen Messungen von Temperatur, Druck, Volumenstrom und Gaszusammensetzung. Die Staubproben werden chemisch analysiert und auf Korngrößenverteilung sowie Erweichungsverhalten untersucht. Erste Ergebnisse zeigen einen hohen Anteil an Eisen- und Oxidverbindungen, grobkörnige Partikel, sowie niedrigschmelzende Phasen. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen zum Abgasstaub und der Vorreduktionstechnologie.

## **Abstract**

The steel industry must drastically reduce its CO<sub>2</sub>-emissions by 2050 in accordance with the Paris Agreement. The hydrogen plasma smelting reduction (HPSR) process offers a climate-friendly alternative. To enhance the efficiency of HPSR, increased hydrogen utilization in the process gas is necessary, which should be achieved in the future via the implementation of a pre-reduction stage. For this, the HPSR off-gas, particularly the dust fraction, must be characterised, as process-relevant properties such as chemical composition and particle size distribution of the dust influence technology selection. This work develops a sampling system for the exhaust gas dust of the HPSR plant at the voestalpine Stahl Donawitz GmbH site and demonstrates suitable analysis methods for dust characterization. Common systems are identified, reviewed, and compared through extensive literature research. This results in an optimally designed assembly of necessary components and identification of the correct sampling location on the existing exhaust pipe of the plant. The designed system should operate nearly isokinetically to avoid segregation. A rotameter is used to measure the gas velocity. In addition, temperature, pressure, volume flow and gas composition are measured. The dust samples are chemically analysed and examined for particle size distribution and softening behaviour. Initial results show a high content of iron and oxide compounds, coarse particles, and low-melting phases. The findings are the foundation of further investigations regarding the exhaust gas dust and the technology for preheating and pre-reduction.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>II</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>III</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abkürzungen .....</b>	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Möglichkeiten der Staubcharakterisierung .....</b>	<b>3</b>
<b>3 Einführung in die Messtechnik von Stäuben .....</b>	<b>5</b>
<b>4 Staub-Gasgemisch-Sammlung.....</b>	<b>8</b>
4.1 Isokinetische Probenahme.....	8
4.2 Probenahme durch In-Stack- oder Out-Stack-Methode mit beheizter Probenahmeleitung.....	11
4.3 Probenahme durch Verdünnung und Abkühlung .....	11
4.3.1 Ejektorverdünner .....	12
4.3.2 PTD.....	13
4.4 $\beta$ -Strahlungs-Absorption.....	14
<b>5 Staubabscheidung.....</b>	<b>17</b>
5.1 Filter .....	17
5.1.1 Quarzglasfaserfilter .....	18
5.1.2 Glasfaserfilter.....	18
5.1.3 Cellulosenitrat/Celluloseacetat .....	18

5.1.4	Galvanisch gewachsene Nickelmembrane .....	19
5.1.5	Fluorkunststofffilter .....	19
5.2	Impaktoren.....	19
5.2.1	Kaskadenimpaktor .....	20
5.2.2	ELPI .....	23
5.2.3	BLPI .....	24
5.3	Zyklon.....	24
5.4	Vergleich von ausgewählten Staubabscheidesystemen.....	26
<b>6</b>	<b>Mögliche Kombinationen von Probenahme und Staubabscheidung.....</b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b>Methoden zur Staubcharakterisierung.....</b>	<b>31</b>
7.1	Bestimmung der Partikelgröße und Partikelverteilung.....	31
7.1.1	Siebanalyse .....	32
7.1.2	Sedimentationsanalyse .....	32
7.1.3	Lasergranulometrie.....	34
7.2	Chemische und morphologische Analyse .....	35
7.2.1	REM-EDX .....	36
7.2.2	Mikrosonde mit WDX.....	38
7.2.3	XRD .....	40
7.2.4	ZR-Titration.....	41
7.2.5	Leco-Methode.....	42
7.2.6	RFA-Verfahren.....	43
7.2.7	Glühverlust-Methode .....	43
7.3	Ermittlung des Erweichungs- und Schmelzverhaltens.....	44
7.4	Schüttdichtebestimmung.....	45
7.5	Fließeigenschaften .....	46
7.5.1	Jenike-Schergerät.....	49
7.5.2	Torsionsgerät.....	50
7.5.3	Ringschergerät .....	51
<b>8</b>	<b>Entwicklung eines geeigneten Systems zur Staubprobenahme für die HPSR-Anlage .....</b>	<b>53</b>
8.1	Anordnung und Konfiguration des Probenahmesystems.....	53
8.1.1	Positionierung der Staubprobenahme an der HPSR-Anlage .....	54
8.1.2	Entnahmesonde.....	56
8.1.3	Gasdichter Flansch-Adapter.....	57
8.1.4	Edelstahlkugelhahn .....	58

---

8.1.5	Stickstoffspülung.....	58
8.1.6	Filtersystem .....	58
8.1.7	Temperaturmessung .....	59
8.1.8	Druckmessung.....	59
8.1.9	Volumenstrommessung.....	59
8.1.10	Messung der Gaszusammensetzung .....	59
8.1.11	Kondenswasserabscheidungssystem .....	60
8.1.12	Vakuumpumpe.....	60
8.2	Ermittlung der Absauggeschwindigkeit für isokinetische Probenahmebedingungen 62	
<b>9</b>	<b>Charaktisierung des HPSR-Staubs .....</b>	<b>66</b>
9.1	Probenahme .....	66
9.2	Chemische Analyse .....	67
9.3	Korngrößenmessung .....	69
9.4	Erweichungsversuch.....	71
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>75</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>A-1</b>

## Abkürzungen

APS	Aerodynamischer Partikelzähler
BLPI	Berner Low Pressure Impactor
EDX	Energiedispersives Röntgenspektrum
ELPI	Electrical Low Pressure Impactor
EMI	Erhitzungsmikroskop
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LOI	Loss on ignition (Glühverlust)
MS	Massenspektrometer
PIXE	Partikelinduzierte Röntgenemission
PTD	Porous Tube Diluter
REM	Raster Elektronen Mikroskop
SRM	Gravimetrische Standardreferenzverfahren
TEM	Transmissions Elektronen Mikroskop
WDX	Wellenlängendispersives Röntgenspektrum
XRD	Röntgendiffraktometrie



# 1 Einleitung

Da die Stahlindustrie weltweit etwa 7 % und auf EU-Ebene ungefähr 5 % der gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen verursacht, ist es notwendig diese drastisch zu reduzieren. Durch das Pariser Klimaschutzabkommen hat sich die Weltgemeinschaft völkerrechtlich bindend das Ziel gesetzt, die globale Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C und möglichst 1,5 °C gegenüber vorindustriellen Werten bis 2050 zu begrenzen. Die herkömmlichen Stahlproduktionsverfahren basieren jedoch auf Kohle und tragen erheblich zu den Treibhausgasemissionen bei, wodurch die Entwicklung klimafreundlicher Herstellungsverfahren dringend erforderlich ist. [1,2]

Eine vielversprechende Option ist dabei die Wasserstoff-Plasma-Schmelzreduktion (HPSR), bei der Elektrizität und Wasserstoffplasma als Energieträger und Reduktionsmittel verwendet werden, um klimafreundlich flüssigen Stahl aus Feinerzen zu gewinnen. Bei diesem Prozess wird eine ausreichend hohe Spannung mithilfe einer Gleichstromquelle zwischen einer Hohlkathode, die für die Zugabe von Wasserstoff dient und dem Schmelzbad, welches als Anode fungiert, angelegt. Es kommt dadurch zur Ionisation des Gases durch Kollisionsprozesse, wodurch ein Plasma-Lichtbogen entsteht, welcher zur Reduktion des Eisenoxids zu metallischem Eisen dient. [3]

Eine Demonstrationsanlage mit einem Schmelzvolumen von ungefähr 100 kg Stahl existiert am Standort der voestalpine Stahl Donawitz GmbH, betrieben von K1-MET GmbH. Die grundlegende Verfahrensentwicklung erfolgte dabei auf Basis zahlreicher Laborversuche an der Montanuniversität Leoben, wo das Funktionskonzept seit 1992 entwickelt wird [4]. Für eine genaue Prozessbeschreibung wird auf die Publikationen von Seftjani et al. [5,6] verwiesen.

Um die Wirtschaftlichkeit und Effizienz dieses Prozesses weiter zu steigern, ist eine verbesserte Nutzung von Wasserstoff im Prozessgas anzustreben, was durch die zukünftige

Implementierung einer Vorreduktionsstufe erfolgen soll. Vor diesem Hintergrund ist eine eingehende Charakterisierung der Staubfraktion des HPSR-Abgases unerlässlich, wodurch es notwendig ist, ein geeignetes Probenahmesystem an der bestehenden Versuchsanlage zu installieren. Diese Masterarbeit dient dazu, durch vorangehender, umfangreicher Literaturrecherche einen systematischen Überblick über unterschiedliche Probenahmesysteme für Abgasstäube zu gewähren sowie in weiterer Folge ein solches System mit möglichst artefaktarmer Probenahme an der bestehenden Demonstrationsanlage zu entwickeln. Dabei ist zu beachten, dass die Probenahme bei hohen Temperaturen von etwa 1000 °C, geringen Abgasgeschwindigkeiten von zirka 1 m/s und bei hoher Wasserdampfmenge von ungefähr 50 vol.-% stattfindet. Zudem ist die Geschwindigkeit der Absaugung des Teilvolumenstroms mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie im Hauptabgasstrom durchzuführen, um Entmischungsvorgänge bei der Probenahme zu vermeiden [7]

Für eine möglichst genaue Betrachtung und bestmögliche Auswahl der notwendigen Komponenten ist das Probenahmesystem in eine Staub-Gasgemisch-Sammlung sowie einer nachfolgenden Staubabscheidung gegliedert. Wobei speziell auf die Themen wie isokinetische Probenahme, In-Stack- beziehungsweise Out-Stack-Methode, Verdünnung, sowie Abscheidemedium eingegangen wird. Anhand der gewonnenen Staubprobe werden zudem abschließend Vorschläge zur Charakterisierung angeführt und in weiterer Folge prozessrelevante Eigenschaften mithilfe von Analysemethoden durch praktische Laborversuche demonstrativ untersucht. Dadurch können erste Erkenntnisse zur Charakterisierung des auftretenden Staubs gewonnen werden, welche die Grundlage von eingehenderen Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen des Abgasstaubes auf die geplante Anlage zur Vorwärmung und Vorreduktion bilden.

## 2 Möglichkeiten der Staubcharakterisierung

Der Begriff Staub wird im allgemeinen Sprachgebrauch für in der Luft schwebende Teilchen oder ein abgeschiedenes Haufwerk feiner Partikel verwendet. Dieser kann von sehr unterschiedlicher Herkunft sein und aus organischen oder anorganischen Materialien bestehen. Stäube gehören gemeinsam mit Rauch und Nebel zu den sogenannten Aerosolen. Dies ist ein disperses System, mit fester oder flüssiger Phase dessen umgebendes Medium gasförmig ist. Beim Staub entsteht diese disperse Verteilung durch Aufwirbelung eines Feststoffes oder durch mechanische Prozesse. [8]

Die Vielfältigkeit des Staubbegriffes kann durch unterschiedliche Charakterisierungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Je nach Notwendigkeit zählen die Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelform, der Staubgehalt eines Mediums sowie die chemische Zusammensetzung zu den wichtigsten Differenzierungsmöglichkeiten des Staubes. Aber auch andere Eigenschaften wie Dichte, Erweichungs- und Schmelzverhalten, Porosität, Farbe, Kristallinität, Löslichkeit, Festigkeit, Aktivität als Katalysator, Fließfähigkeit, Haftverhalten, Abscheideverhalten, Filtrierbarkeit, Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Hygroskopizität, Volatilität oder elektrostatische Aufladbarkeit sind mögliche Unterscheidungsmerkmale des Staubes. Die meisten dieser Eigenschaften werden von der Partikelgröße, der Größenverteilung und der Form beeinflusst. [8–10]

Die Bezeichnung „Partikel“ ist ein Überbegriff für Körner, Tropfen und Blasen, welche sich in einem Gas oder einer Flüssigkeit befinden. Die Größe des Teilchens ist hierbei nur bei kleinen Tropfen und Blasen einfach zu charakterisieren, da diese aufgrund der Oberflächenspannung meist kugelförmig ist. Die Angabe der Partikelgröße von Körnern wird meist durch die Messmethode bestimmt [10]:

- Sedimentation, Windsichtung:
  - Äquivalenter Kugeldurchmesser
- Siebung:
  - Maschenweite bzw. mittlere Maschenweite zweier Siebe
- Nicht bildgebende optische Verfahren:
  - Äquivalentdurchmesser
- Bildgebende optische Verfahren:
  - Unterschiedliche Möglichkeiten

Zur Bestimmung verschiedener Eigenschaften von Partikeln sind vor allem folgende geometrische Äquivalentdurchmesser von Bedeutung [10]:

- Durchmesser der volumengleichen Kugel  $d_V$ :
  - Insbesondere bei der Trennung von Partikeln verschiedener Größen angewendet
- Durchmesser der oberflächengleichen Kugel  $d_A$ :
  - Bei Transportvorgängen wie beispielsweise Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch verwendet
- Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises  $d_K$ :
  - Für die Ermittlung von Widerstandsbeiwerten herangezogen

Der Teilchendurchmesser von Staub und Rauch in Eisen- und Metallhütten liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,1 – 100  $\mu\text{m}$ , wobei der größte Anteil laut Niu et al. [11] meist kleiner als 10  $\mu\text{m}$  und kugelförmig ausgebildet ist. Ab einem Partikeldurchmesser von größer 10  $\mu\text{m}$  handelt es sich um Grobstaub, darunter wird der Begriff Feinstaub verwendet. Bei Partikelgrößen, die unter 0,1  $\mu\text{m}$  liegen, handelt es sich um ultrafeine Partikel. Der Begriff Staub gilt nur für Größen bis 0,5 mm. [8,12]

### 3 Einführung in die Messtechnik von Stäuben

Bei der Messung von staubförmigen Emissionen kann in Anbetracht der unterschiedlichen Messziele grundlegend zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messverfahren unterschieden werden. Kontinuierliche Messgeräte arbeiten automatisch, vorrangig mithilfe eines physikalischen Messprinzips und erfassen Messwerte fortlaufend, so dass der zeitliche Verlauf lückenlos nachweisbar ist. Diskontinuierliche Messungen von Staubproben sind hingegen zur zeitlich begrenzten, stichprobenartigen Feststellung des Staubverhaltens im Abgas einer Anlage anzuwenden und arbeiten meist mithilfe eines chemischen Messprinzips. Bei Letzteren erfolgt zunächst eine Probesammlung vor Ort in verschiedenen Probenahmeeinrichtungen, um anschließend diese im Labor zu analysieren. Vorteilhaft ist hierbei die Nachweisbarkeit von Stoffen, welche mit kontinuierlichen Geräten nicht oder nur in höheren Konzentrationen erfassbar sind. Nachteilig ist jedoch, dass das Messergebnis erst einige Zeit nach der Probenahme verfügbar ist. [8]

Die Ermittlung der Staubkonzentration in Abgasen ist nur sinnvoll, wenn sie mit anderen Werten verglichen werden kann. Daher erfordert dies nicht nur die Erfassung der Staubpartikel selbst, sondern auch die Messung zusätzlicher Parameter wie beispielsweise Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit sowie die chemische Zusammensetzung des Abgases. [9]

Findet die Probenahme von Stäuben bei hohen Temperaturen statt, kann es zur Kondensation, Agglomeration und chemischen Reaktion oder zu Verlusten von Partikeln durch Impaktion, Thermophorese oder Turbophorese kommen [7]. Dabei ist ein besonderes Augenmerk auf die vorhandene Wasserdampfmenge im Abgas zu legen. Dies liegt daran, dass es durch Unterschreitungen des Taupunkts im Abgas oder in den Messleitungen leicht zu Veränderungen in der Gaszusammensetzung kommen kann. Eine Auflistung der möglichen

Artefakte bei Probenahmen im Temperaturbereich von 700 – 1100 °C sind in **Tabelle 3-1** mit kurzer Erklärung angeführt. [9]

**Tabelle 3-1:** Auftreten von möglichen Artefakten während der Probenahme, zusammengefasst aus [13] und <sup>A</sup>[9]

<b>Kondensation</b>	Erfolgt im Regelfall an festen, in der Gasphase schwebenden Partikeln, den sogenannten Kondensationskernen. Bei hohen Temperaturen können bestimmte Substanzen verdampfen und sich bei nachfolgender Abkühlung daran wieder in fester Form absetzen. Dieser Prozess ist ähnlich zur Desublimation, welche den homogenen Übergang von gasförmigen Stoffen in den festen Zustand beschreibt.
<b>Agglomeration</b>	Führt zur Bildung größerer Partikelcluster durch die Zusammenhaftung kleinerer Partikel, was während der Probenahme bei hohen Temperaturen auftreten kann. Es findet im Vergleich zur Koagulation ein eher lockerer Zusammenhalt statt, bei dem die ursprünglichen Partikel weitgehend in ihrer Form erhalten bleiben
<b>Chemische Reaktionen</b>	Können bei hohen Temperaturen auftreten, wenn die zu untersuchenden Aerosole reaktive Bestandteile enthalten.
<b>Impaktion</b>	Tritt auf, wenn größere Partikel aufgrund ihrer Massenträgheit nicht der Strömung folgen können und auf einer Oberfläche, wie dem Entnahmerohr, aufprallen und haften bleiben.
<b>Thermophorese</b>	Beschreibt die Bewegung von Partikeln aufgrund eines Temperaturgradienten. Auf die im Aerosol enthaltenen Partikel wirkt eine Kraft in Richtung der niedrigeren Temperatur.
<b>Turbophorese</b>	Partikel führen in einem turbulenten Strömungsfeld eine Driftbewegung zur Niederdruckseite der Wirbel aus. Dies kann Wandablagerungen zur Folge haben. <sup>A</sup>
<b>Koagulation</b>	Dies ist ein Prozess, bei dem kleine Partikel miteinander verschmelzen oder sich zu größeren Einheiten zusammenfügen. Dabei spielen chemische Reaktionen, Sinterprozesse oder Zusammenstöße mit flüssigen Komponenten eine Rolle, wodurch die Partikel ihre ursprüngliche Form verlieren und stabile Verbindungen bilden.

Diese Vorgänge sind jedoch möglichst zu vermeiden, um die zu analysierende Probe unverändert den Analysegeräten oder dem Abscheidemedium zuzuführen. Dazu gibt es laut Koponen et al. [14] im Allgemeinen zwei verschiedene Ansätze:

1. Entnahme von größensegregierten Partikelproben oder einfache Partikelsammlung auf Filtern durch Abscheidung der Teilchen im oder außerhalb des Abgaskanals mit beheizter Probenahmeleitung
2. Probenahme durch Verdünnung und Abkühlung sowie anschließende Analyse durch konventionelle Aerosolmesstechnik

Diese Ansätze zur artefaktarmen Probenahme stimmen sehr gut mit anderen Literaturquellen überein, erfordern jedoch aufgrund ihrer variablen Austauschbarkeit untereinander eine detailliertere Betrachtung. Dazu soll im weiteren Verlauf der Arbeit das gesamte Probenahmesystem in eine Staub-Gasgemisch-Sammlung (Probenahme) sowie einer nachfolgenden Staubabscheidung gegliedert werden.

## 4 Staub-Gasgemisch-Sammlung

In diesem Kapitel wird auf die Notwendigkeit einer isokinetischen Staub-Gasgemisch-Sammlung sowie auf Probenahmemöglichkeiten zur artefaktarmen Gewinnung der Staubpartikel eingegangen.

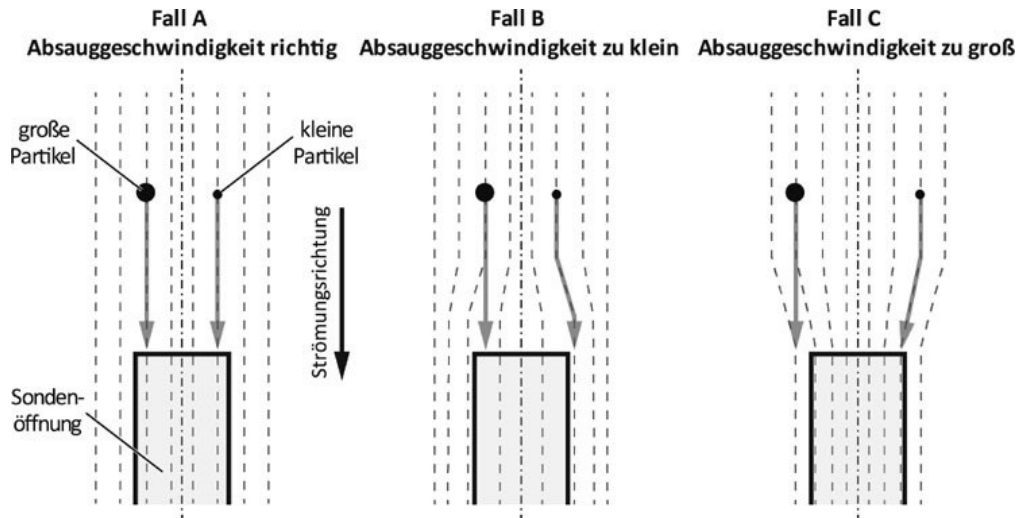
### 4.1 Isokinetische Probenahme

Das Sammeln eines Staub-Gasgemisches erfolgt in der Regel isokinetisch, um Entmischungsvorgänge bei der Probenahme zu vermeiden. Dabei wird ein Teilvolumenstrom mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie im Hauptabgasstrom entnommen. Das Prinzip ist in **Abbildung 4-1** schematisch dargestellt. Hierbei ist der Kopf einer Probenahmesonde, die einen Teilstrom aus einem strömenden Abgas entnimmt, ersichtlich. Bei zu niedrig gewählter Absauggeschwindigkeit werden auf Grund der Massenträgheit überproportional viele größere, beziehungsweise schwerere Partikel erfasst. Ist die Absauggeschwindigkeit jedoch zu hoch gewählt, ist der Effekt umgekehrt. Die Entmischungseffekte fallen jedoch bei zu geringer Absauggeschwindigkeit stärker ins Gewicht als bei der Überschreitung dieser Größe. [8,9]

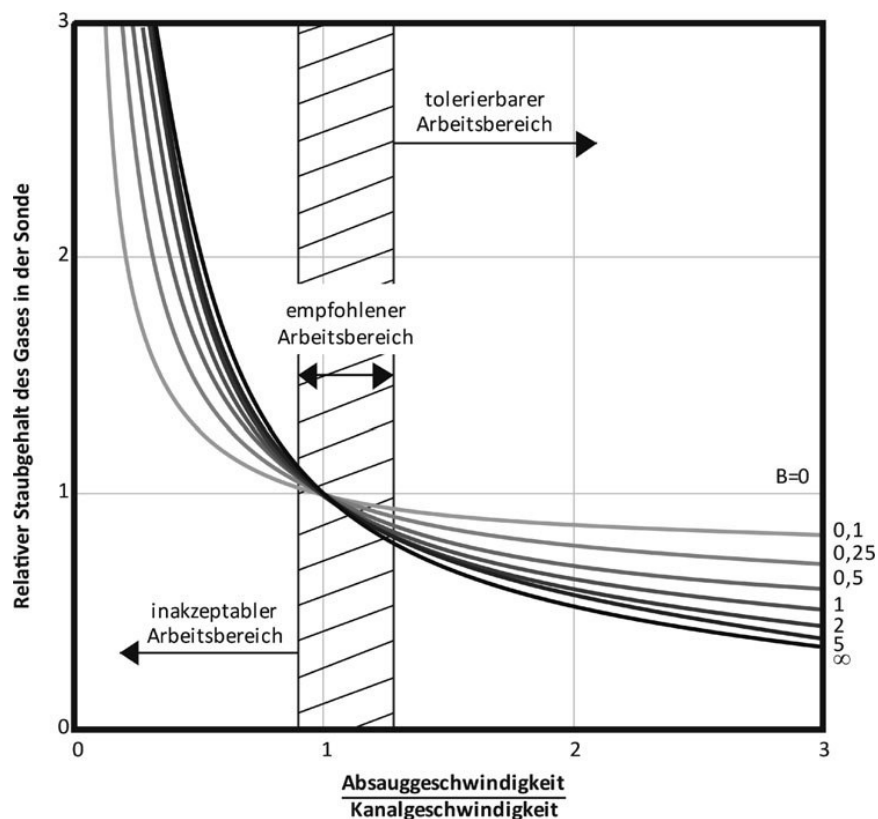
Diese Tatsache ist auch in **Abbildung 4-2** eindeutig zu erkennen. Der Fehler steigt hierbei bei kleineren Absauggeschwindigkeiten steil an, während er im Bereich größerer Teilstromgeschwindigkeiten gering ist. Zusätzlich sind die verschiedenen Arbeitsbereiche gekennzeichnet. In der Praxis wird häufig im leicht überisokinetischen Bereich gearbeitet. Anwendung findet diese Art der Probenahme beispielsweise bei der gravimetrischen



Staubgehaltsmessung, beim Kaskadenimpaktor sowie bei kontinuierlich arbeitenden extraktiven Staubmessgeräten. [8]



**Abbildung 4-1:** Drei unterschiedliche Fälle bei der Entnahme eines Teilstromes aus einem strömenden Abgas. [8]

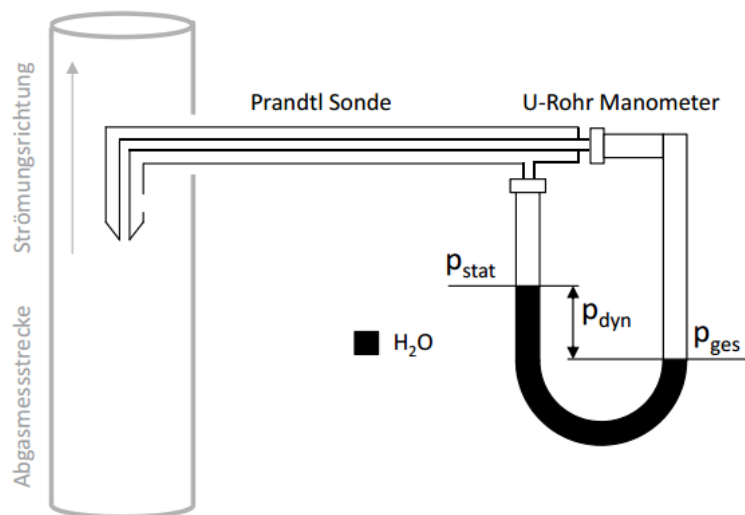


**Abbildung 4-2:** Relative Staubgehalt des Gases in der Sonde als Funktion des Verhältnisses der Absauggeschwindigkeit zur Kanalgeschwindigkeit (empfohlener Arbeitsbereich -5 bis +15 %) [8]

Die zur Bewertung zu Hilfe genommene dimensionslose Ähnlichkeitskenngröße  $B$  errechnet sich mithilfe von **Gleichung 4-1**. Dabei beschreiben die Grenzfälle  $B = 0$  kleine Feststoffteilchen und  $B = \infty$  große Partikel. Die Berechnung erfolgt anhand der Kanalgeschwindigkeit  $v_0$ , der Sinkgeschwindigkeit der Partikel  $v_s$ , dem Sondendurchmesser  $D_A$ , sowie der Erdbeschleunigung  $g$ . [8]

$$B = \frac{v_0 \cdot v_s}{D_A \cdot g} \quad 4-1$$

Die Ermittlung der Abgasgeschwindigkeit an der Messstelle kann beispielsweise mittels einer Staudrucksonde beziehungsweise einem Prandtl-Staurohr (**Abbildung 4-3**) mit angeschlossenem Mikromanometer erfolgen. Dazu soll dessen hakenförmige Sonde gegen die Abgasströmung ausgerichtet sein, um dabei den Gesamtdruck  $p_{ges}$  und den statischen Druck  $p_{stat}$  zu bestimmen. Die Messung erfolgt über ein Differenzdruckmanometer.



**Abbildung 4-3:** Vereinfachte Darstellung eines Staudruckmessrohrs nach Prandtl [9]

Die Strömungsgeschwindigkeit  $v$  kann daraufhin mithilfe von **Gleichung 4-3** indirekt über den dynamischen Druck  $p_{dyn}$  (**Gleichung 4-2**) berechnet werden. [8]

$$p_{dyn} = p_{ges} - p_{stat} \quad 4-2$$

Dabei bezeichnet  $\rho$  die Gasdichte im Betriebszustand und  $k$  einen Faktor zur Berücksichtigung der Geometrie des Staurohrs. [8]

$$v = k \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot p_{dyn}}{\rho}} \quad 4-3$$

## 4.2 Probenahme durch In-Stack- oder Out-Stack-Methode mit beheizter Probenahmeleitung

Abhängig von der jeweiligen Messaufgabe gibt es bei der Probenahme von Feststoffpartikeln in Gasen zwei unterschiedliche Ausführungsmöglichkeiten hinsichtlich der Anordnung des Abscheidemediums. Je nach Eigenschaften des Probengases kommen demnach entweder die In-Stack- oder die Out-Stack-Methode zum Einsatz, wobei sich diese nur hinsichtlich des Orts der Partikelsammlung unterscheiden und entweder im Abgaskanal oder außerhalb angeordnet sind. Der Unterschied ist in **Abbildung 5-2** und **Abbildung 5-3** anhand eines Probenahmesystems mit integriertem Kaskadenimpaktor, welcher zur größenfraktionierten Staubabscheidung dient, ersichtlich. [8,9,15]

Hinsichtlich der artefaktarmen Probenahme in heißen Abgasen gibt es in der Literatur jedoch unterschiedliche Ansichten und Herangehensweisen. Demnach empfehlen Deuerling et al. [7] und Wiegleb et al. [8], die Verwendung der Out-Stack-Methode, bei der das Absaugrohr und das Filtergehäuse mit Heizmanschetten ausreichend thermostatisiert ist. Dadurch kann die Kondensation möglicher Wassertropfen unterdrückt und somit Schwierigkeiten bei der Filtration auf Grund von Gasen mit hohem Säuretaupunkt vermieden werden. Die Temperatur der elektrischen Begleitheizung ist an die vorherrschende Probenahmetemperatur anzupassen. Diese Art der Probenahme kommt beispielsweise beim Probenahmesystem der gravimetrischen Staubgehaltsbestimmung zum Einsatz. [8,15]

Aus einer neueren Veröffentlichung von Schumacher [16] gibt es jedoch mittlerweile auch Ansätze, die Staub-Gasgemisch-Sammlung sowie die nachfolgende Staubabscheidung innerhalb des heißen Abgaskanals durchzuführen, wodurch keine zusätzliche Beheizung von Absaugrohr und Filtergehäuse notwendig ist. Diese Art der Probenahme wird wiederum beim Probenahmesystem mit zweistufiger Partikelsammlung verwendet.

## 4.3 Probenahme durch Verdünnung und Abkühlung

Neben der möglichen Probenahme mittels In-Stack- oder Out-Stack-Methode gibt es jedoch, wie im Einführungskapitel erwähnt, einen zweiten Ansatz. Deuerling et. al. [6], welcher Rauchgasaerosole in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen hinsichtlich Hochtemperatur-Korrosion untersucht hat, beschreibt hierbei drei Möglichkeiten unerwünschte Nachreaktionen bei der Probenahme zu vermindern. Dazu zählen die Reduktion der Temperatur, der Konzentration oder der Reaktionszeit.

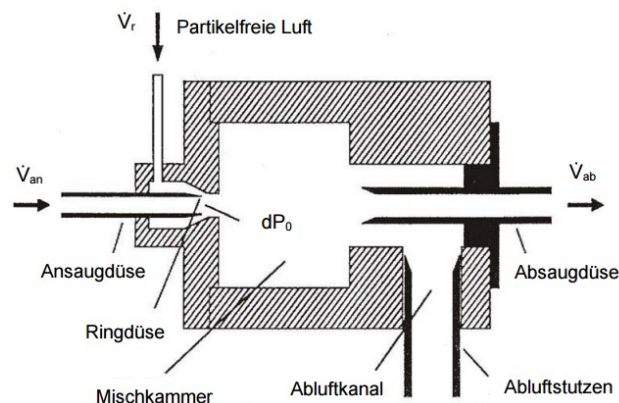
Dafür gibt es in der Literatur unterschiedliche Herangehensweisen. Pyykönen et al. [17] verwendet beispielsweise Verdüner als Teil von Probenahmesystemen. Hierbei dient die Verdünnung dazu, Temperatur- oder Konzentrationswerte auf den Bereich der Messgeräte zu senken und um Reaktionen oder die Koagulation von Partikeln zu unterdrücken.

Für die Kühlung durch Verdünnung gibt es unterschiedliche Systeme. Die gebräuchlichsten davon sind der Ejektorverdünner und der poröse Rohrverdünner (PTD, porous tube diluter). Letzterer hat gegenüber dem Ejektorverdünner den Vorteil, dass es keine Probleme mit der Verstopfung der Strömungskanäle gibt und die Verluste selbst bei submikroskopischen Partikeln gering sind. Die Steuerung des Flusses ist jedoch komplizierter als beim Ejektorverdünner. [13]

Anhand von mehreren Veröffentlichungen [7,13,18,19] ist ersichtlich, dass ein PTD als erste Stufe der Verdünnung vor der Abscheidung von Grobpartikeln und ein Ejektorverdünner erst nach einer solchen größenfraktionierten Abtrennung der Partikel angeordnet ist. Nachfolgend sind diese zwei Verdünnungssysteme kurz erklärt.

#### 4.3.1 Ejektorverdünner

Der Ejektorverdünner ist ein Verdünnungssystem, um die Konzentration des Aerosols herabzusetzen, ohne dabei die Partikelgrößenverteilung zu beeinflussen. Dies geschieht, indem eine partikelfreie Luft homogen mit dem Aerosol in einem festgelegten Verhältnis vermischt wird. [19]



**Abbildung 4-4:** Schematische Darstellung des Ejektorverdünners, adaptiert aus [19]

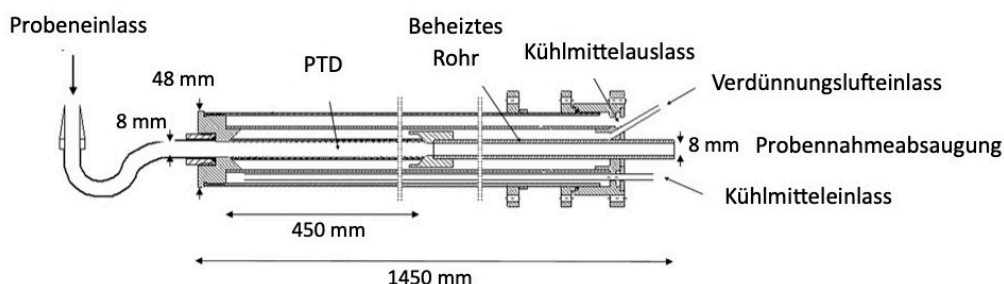
Dabei umströmt die partikelfreie Luft die Ansaugdüse durch einen Ringspalt mit einem bestimmten Volumenstrom  $V_R$ . Durch den dabei entstehenden Unterdruck wird das zu verdünnende Aerosol mit einem Volumenstrom  $V_{an}$  angesaugt und in der Mischkammer homogen mit der Reinluft durchmischt. Durch Erhöhung des Reinluftstroms vergrößert sich in

gleichem Maße die Strömungsgeschwindigkeit im Ringspalt. Dadurch wächst der Unterdruck an der Düse und somit steigt der Volumenstrom des partikelbeladenen Gases ebenfalls an. Da beide Ströme über den Unterdruck gekoppelt sind und in gleicher Weise von diesem Abhängen, bleibt ihr Verhältnis konstant. Mithilfe dieses Ejektors ist es möglich, einen Verdünnungsfaktor von 1:10 erzielen. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer Einheiten sind zudem mühelos Verdünnungen bis zu einem Verhältnis von 1:10.000 erreichbar. In **Abbildung 4-4** ist schematisch eine solche Verdünnereinheit dargestellt. [19]

#### 4.3.2 PTD

Das Verdünnungsprinzip eines PTDs basiert auf der Anwendung eines porösen Keramikrohrs. Dabei kommt eine Verdünnungssonde zur Anwendung, um den entnommenen Probegasstrom sofort nach der Entnahme zu verdünnen und auf etwa 300 °C zu temperieren. Durch diese Maßnahme nimmt der Partialdruck flüchtiger und mittelflüchtiger Bestandteile ab und Kondensationsvorgänge werden unterdrückt. Gleichzeitig verringert sich das Ausmaß der Koagulation von Partikeln, durch die Senkung der Kollisionswahrscheinlichkeit. In **Abbildung 4-5** ist eine PTD-Lanze im Detail dargestellt. Diese besteht aus einem 450 mm langen, gesinterten Keramikrohr mit einem mittleren Durchmesser der Poren von 1,8 µm und einer offenen Porosität von 28 – 30 %. Die Sonde soll eine notwendige Länge nicht überschreiten, da größere Partikel auf ihrem Weg durch das Sondenrohr anfällig für Trägheitseffekte und Schwerkraftabsetzung sind, was zu einer Verarmung dieser Kornfraktion führen würde. Es ist hierbei Keramik dem Metall vorzuziehen, sowohl aufgrund ihrer Inertheit als auch aufgrund des Vorteils, den der Luftstrom durch das poröse Keramikmaterial bei der Aufrechterhaltung laminarer Strömungsbedingungen bietet. Dies hat eine positive Auswirkung auf den Transport der Partikel, da die Mantelströmung innerhalb des PTDs begünstigt wird. [18]

Der Verdünnungsfaktor ist aktiv durch den Vergleich der Konzentrationen von sogenannten Leitsubstanzen wie beispielsweise O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder CO in den verdünnten und unverdünnten Gasprobenströmen zu steuern.



**Abbildung 4-5:** PTD-Lanze (Aerosol-Probenahmesonde), adaptiert aus [18]

Um Abgastemperaturen von bis zu 800 °C standzuhalten, kommen hitze- und schwefelbeständige Edelstähle für die Metallteile des Sondenkörpers zur Anwendung. Für die Probenahme bei Temperaturen über 800 °C wird ein zusätzliches Isoliergewebe aus Keramik um das Sondenrohr gewickelt, um den Stahl zu schützen und das Abkühlen der Sonde zu erleichtern. Die Auslegung der Sonde erfolgt als Doppelmantel mit drei Kühlluftzufuhrleitungen. Der äußere Mantel dient dazu, die im Kessel aufgenommene Wärme abzuleiten und ein Abkühlen des Gases beim Durchtritt durch den Abgaskanal zu vermeiden. Der innere Mantel führt die Verdünnungsluft zum porösen Rohr und stellt die Temperierung des Probegasstroms sicher. Dazu wird das Verdünnungsgas außerhalb der Sonde vorgewärmt. Zusätzlich ist eine Proberohrheizung über eine anliegende Heizwendel vorhanden. Ein Verdünnungsfaktor von 1:20 ist mit solchen Systemen ohne Probleme durchführbar. [13,19]

Neben diesen beiden Verfahren sind in der Literatur auch andere, weniger gebräuchliche Verdünnungssysteme zu finden, von welchen zwei aus Gründen der Vollständigkeit hier kurz angeführt werden sollen.

Dazu zählt zum einen der Rotationsverdünner, welcher dem Rohgas ein definiertes kleines Probenvolumen entnimmt, dieses kurzzeitig räumlich abtrennt und dann einem Verdünnungsgasstrom beifügt. Mit diesem Verfahren können zwar Verdünnungen mit hoher Zuverlässigkeit erzeugt werden, aufgrund der auftretenden Beschleunigungen eignet es sich aber nur für kleine Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$ ). [20]

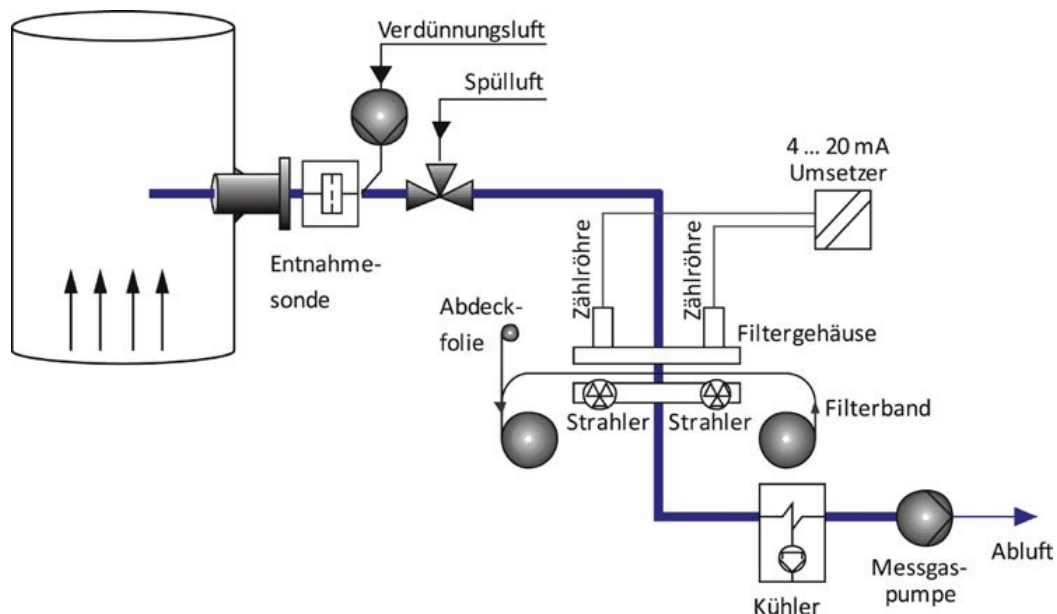
Zum anderen gibt es aerodynamische Abschrecksonden, welche die Probe nicht verdünnen, sondern im Vakuum expandieren, um eine schnelle Abkühlung zu erzielen [7].

## 4.4 $\beta$ -Strahlungs-Absorption

Das  $\beta$ -Strahlungs-Absorptions-Verfahren ist eine radiometrische Methode zur kontinuierlichen Messung der Massenkonzentration von Partikeln durch Extinktion. Das Prinzip des Systems beruht auf der Abschwächung der Intensität eines Strahles energiereicher Elektronen beim Durchgang der Materie durch Absorption. Die emittierten Elektronen können hierbei in Abhängigkeit ihrer Energie von jedem Material, sowohl von Feststoffen als auch von Flüssigkeiten und Gasen absorbiert werden. Anwendung findet das  $\beta$ -Strahlungssystem bei Emissionsstaubmessungen nach Nasswäschern oder in sehr feuchten Abgasen, wie zum Beispiel in Kohle- und ölbefeuerten Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen sowie Klärschlammverbrennungsanlagen. Außerdem dient es zur Schwermetallanalytik, der

Emissionsstaubmessung in unzugänglichen Schornsteinen mit kleinem Durchmesser und zu Staubgehaltsmessungen in Prozessanwendungen. Zusätzlich gibt es Sonderausführungen wie zur Messung des Staubgehaltes in giftigem und explosivem Hochofen-Gichtgas oder im LD-Konvertergas. [8,9,21–23]

Bei dieser Messung wird zunächst ein annähernd isokinetischer Teilgasstrom entnommen und durch ein Filterband gesaugt. Anschließend erfolgt eine Durchstrahlung mittels  $\beta$ -Strahler der auf dem Filterband abgeschiedenen Partikel zur Ermittlung ihrer Massenkonzentration. Dies passiert aufgrund von Absorption der Partikel und der daraus folgenden Abschwächung der Intensität des emittierten Strahles einer radioaktiven Quelle. Durch die Messung der Strahlungsintensität des Filterbandes vor und nach der Beladung der Staubpartikel, kann aus der Differenz der Impulsraten, über Kalibrierfunktionen die Staubmasse und über das abgesaugte Gasvolumen die Staubkonzentration ermittelt werden. Zu den Bestandteilen des Systems zählen im Allgemeinen die beheizte Probensonde mit einem Düsendurchmesser von 5 – 12 mm, die beheizte Probenleitung, das Filterband in gasdichtem Filterhalter, der C14-Strahler und -Detektor, der Probengaskühler und die speicherprogrammierbare Steuerung (SPS). Die Probenahme bis zum Filterband erfolgt nach der VDI 2066 und kann mit oder ohne Verdünnungssystem betrieben werden. Der prinzipielle Aufbau dieser Messmethode ist in **Abbildung 4-6** dargestellt. [8,21–23]



**Abbildung 4-6:** Extraktive Staubmessung mittels Beta-Strahlungsabsorption [8]

Vor jedem Sammelzyklus erfolgt zunächst eine automatische Nullpunktkorrektur durch Messung der Impulsrate des unbeladenen Filterbandes. Im Anschluss daran wird das

Filterband so positioniert, dass es den gemessenen Punkt im Abgasteilstrom erreicht, um eine festgelegte Menge Gas innerhalb einer zuvor festgelegten Sammelzeit durch das Band zu saugen. Der partikelbeladene Teilgasstrom wird hierbei über eine kleine Düse mit einer definierten Absaugrate, welche durch ein Kanalströmungsmesssystem gesteuert ist, aus dem Kanal entnommen. Nach Beendigung der Sammelzeit erfolgt exakt an diesem Filterbereich des Bandes erneut die Messung der Strahlungsintensität. Die am häufigsten verwendeten Detektoren sind der Geiger-Müller-Zähler oder ein Fotodiodendetektor. Die Differenz der beiden Impulsraten ist direktproportional dem Massenzuwachs durch die Staubpartikel, die auf dem Filterband auf dieser Stelle gesammelt wurden. Durch gleichzeitige Messung des abgesaugten Gasvolumen erfolgt somit die Ermittlung der Staubkonzentration. Diese Konzentrationswerte sind jeweils Mittelwerte über den Probenahmezeitraum und werden in kontinuierlichen Schritten ausgegeben. Durch die Sammlung des Probengutes gestattet diese Messmethode zudem weitergehende physikalisch-chemische Untersuchungen des Staubes. [8,21,22]



## 5 Staubabscheidung

Der zweite Teil des Probenahmesystems besteht aus der Abscheidung der Feststoffpartikel aus dem Staub-Gasgemisch. Dazu gibt es unterschiedliche Herangehensweisen. Vorrangig kommt hierbei der klassische Filter zum Einsatz. Es gibt jedoch auch Probenahmesysteme welche einen Zyklon und/oder Impaktoren zur Abscheidung von Staubpartikeln enthalten. Dabei wird der Zyklon zur Abscheidung von großen Partikeln über 20 µm und der Impaktor zur Abscheidung von Partikeln unter 20 µm verwendet. Nachfolgend sind diese Verfahren grundlegend erklärt.

### 5.1 Filter

Der Filter ist aufgrund der oft sehr niedrigen Grenzwerte der Inhaltsstoffe des Staubes bevorzugt einzusetzen. Hierbei sollte jedoch darauf geachtet werden, dass dieser keine oder möglichst niedrige und konstante Blindwerte aufweist. Der Blindwert entspricht dem Messwert einer Messvorrichtung, wenn die untersuchte Messgröße den Wert Null hat, beziehungsweise nicht vorhanden ist. Es ist empfehlenswert, wenn möglich Filter einer Charge zu verwenden. [24]

Das Filtermaterial darf nicht mit gasförmigen Bestandteilen reagieren oder sie absorbieren. Zudem muss es bei der vorgesehenen Maximaltemperatur thermisch stabil sein. Nachfolgend sind gängige Sammelmedien und ihre typischen Anwendungsgebiete beschrieben. [15]

### **5.1.1 Quarzglasfaserfilter**

Quarzglasfaserfilter sind Vliese aus Quarzglas, welche sich aufgrund ihrer effektiven Tiefenfiltration besonders gut für die Präzisionsprobenahme von Staub eignen. Im Vergleich zu Glasfaserfilter sind sie für die Analyse von metallischen Bestandteilen in Stäuben aufgrund ihrer äußerst niedrigen und konstanten Blindwerte deutlich besser geeignet. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass lösliche silikatische Bestandteile selbst bei Verwendung empfindlicher Analysetechniken die Analyse stören können. [24]

### **5.1.2 Glasfaserfilter**

Glasfaserfilter sind Vliese aus Borosilikatglas welche sich aufgrund ihres effizienten Rückhaltevermögens gut für die Probenahme von Staub eignet. Ein Nachteil dieses Filtermaterials kann sich jedoch in den hohen und oft schwankenden Blindwerten zeigen, die sich negativ auf die Analyse von Staubpartikeln auswirken können, da sie zu hohen Bestimmungsgrenzen führen können. Gleiches gilt für die bindemittelfreien und blindwertreduzierten Glasfaserfilter, die bei der Anwendung empfindlicher Analysenmethoden weniger geeignet sind. [24]

### **5.1.3 Cellulosenitrat/Celluloseacetat**

Cellulosenitrat/Celluloseacetat-Membranfilter besitzen schwammartige, aber druckfeste Strukturen, die vergleichbar mit aufeinanderliegenden feinmaschigen Sieben sind und somit eine effektive Oberflächenabscheidung ermöglichen. Ihre herausragende Rückhaltefähigkeit, insbesondere im Bereich kleiner Partikelgrößen, eignet sie für die Präzisionsprobenahme von Stäuben. Diese Filterart erweist sich als äußerst geeignet für die anschließende Analyse von Metallen in Staubproben, da sie minimale Blindwerte aufweisen und sich durch Säuren gut aufschließen lassen. Trotz dieser Vorteile sollten Blindwerte bei der Verwendung von Membranfiltern nicht außer Acht gelassen werden. Diese resultieren aus der Verwendung natürlicher, bereits kontaminierter Cellulose bei der Herstellung der Filtermaterialien. In hochsensiblen Analyseverfahren können Blindwerte den Nachweis geringer Konzentrationen beeinträchtigen. Daher ist eine regelmäßige Überwachung dieser Werte auch bei Membranfiltern unerlässlich. [24]

#### 5.1.4 Galvanisch gewachsene Nickelmembrane

Auch galvanisch gewachsene Nickelmembrane mit definierten Poren von 10 µm Durchmesser und 50 µm Abstand sind zur Abscheidung von Staubpartikeln sehr gut geeignet. Kleinere Porendurchmesser führen zu schneller Verstopfung, während größere Porendurchmesser die Sammeleffizienz unnötig verringern. Trotz ihrer geringen Dicke von nur 15 µm sind die Membranen bis zu einer Temperatur von mindestens 1250 °C stabil. Die Nickelmembran ist rasterelektronenmikroskopisch auswertbar, sodass sich Morphologie und chemische Eigenschaften der einzelnen gesammelten Partikel analysieren lassen. [16,25]

#### 5.1.5 Fluorkunststofffilter

Fluorkunststofffilter sind Membranfilter aus Fluorpolymeren wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE). Diese zeichnen sich durch hohe chemische und thermische Beständigkeit aus und sind gegenüber herkömmlichen Aufschlussmitteln nicht löslich. Ihre Blindwertkonzentrationen sind niedrig, allerdings ist es wichtig diese vor dem Einsatz zu überprüfen. Zudem muss der erhöhte Strömungswiderstand dieses Filtermaterials berücksichtigt werden. [24]

Hinsichtlich dieser Filtermaterialien werden in der VDI 2066 Blatt 1 Empfehlungen und Anmerkungen angeführt. Danach sollten zum Beispiel wegen möglicher Reaktionen mit SO<sub>3</sub> keine Glasfaserfilter Anwendung finden, wohingegen sich Quarzfilter trotz ihrer geringeren mechanischen Festigkeit in den meisten Fällen als geeignet erwiesen haben. [15]

Dies ist auch in der Praxis bei der Analyse von Feinstaubpartikeln in Kleinfeuerungsanlagen ersichtlich. Hierbei kommt ein Quarzplanfilter, welcher den Anforderungen der VDI-Richtlinie entspricht, zum Einsatz. Bei hohen Staubgehalten kann jedoch auch zusätzlich eine mit Quarzwatte gestopfte Filterhülse vorgeschaltet werden. Allgemein kommen Filterdurchmesser zwischen 50 – 150 mm bei zugehörigen Volumenströmen von 1 – 10 m<sup>3</sup>/h zur Anwendung. [26]

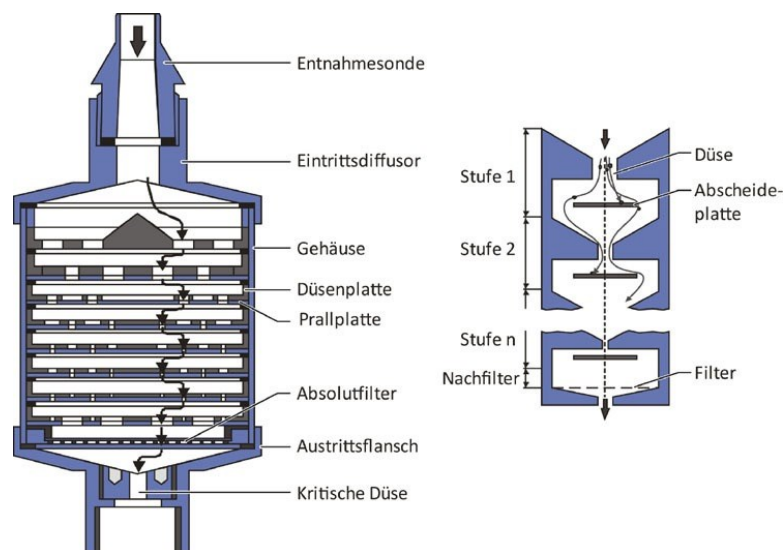
## 5.2 Impaktoren

Auch die Anwendung eines Impaktors kann hinsichtlich der Staubabscheidung eine gute Lösung sein. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Staubpartikel grössensegregiert in einzelnen Stufen vorliegen, wodurch die Proben für die Charakterisierung mithilfe von weiteren

Analysemethoden, wie beispielsweise Rasterelektronenmikroskop- oder Elementanalytik, bereitstehen. Hinsichtlich der Bauform gibt es unterschiedliche Ausführungsmöglichkeiten. Dazu zählen Kaskadenimpaktoren (für Staubkorngrößen im Bereich von  $0,5 - 15 \mu\text{m}$ ), Niederdruckimpaktoren ( $< 1 \mu\text{m}$ ), elektrische Niederdruckimpaktoren ( $0,03 - 10 \mu\text{m}$ ) und der Berner-Niederdruckimpaktor ( $0,0625 - 10 \mu\text{m}$ ). [8]

### 5.2.1 Kaskadenimpaktor

Bei der Staubmessung mittels Kaskadenimpaktor wird zur Trennung und Abscheidung von Staubpartikeln deren unterschiedliche Trägheit ausgenutzt, indem mehrere Kombinationen aus Düsen- und Prallplatten, teilweise mit einem Filter, nacheinander geschaltet sind. Dabei scheidet die erste Impaktorstufe durch das Auftreffen des staubbeladenen Gasstroms die größten Partikel auf einer Sammelplatte ab, die kleineren Partikel folgen dem Gasstrom und gelangen zur nächsten Stufe. Der sich von Stufe zu Stufe reduzierende Düsendurchmesser bewirkt eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und somit die Abtrennung der einzelnen Kornfraktionen. Vor dem Austritt des Gasstroms befindet sich ein Filter, der den Reststaubgehalt des Gases aufnimmt. Die Kaskadenimpaktoren können mit Rund- oder Schlitzdüsen ausgestattet sein. Der grundsätzliche schematische Aufbau eines Mehr- bzw. Vieldüsenimpaktors ist in **Abbildung 5-1** dargestellt. [8]



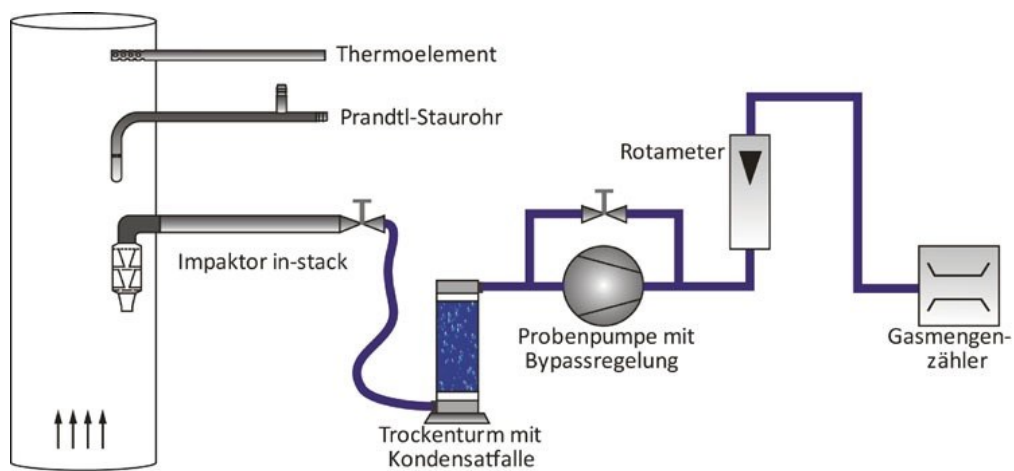
**Abbildung 5-1:** Aufbau eines Mehr- bzw. Vieldüsenimpaktors [8]

Um annähernd fehlerfreie Messwerte zu erhalten, ist es notwendig, den Kaskadenimpaktor vor der Durchführung vorzubehandeln. Dazu wird dieser in seine Einzelteile zerlegt und im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend sind die Bauteile des Impaktors mit destilliertem Wasser und Aceton zu spülen. Der Absolutfilter ist zu trocknen, im Exsikkator zu äquilibrieren

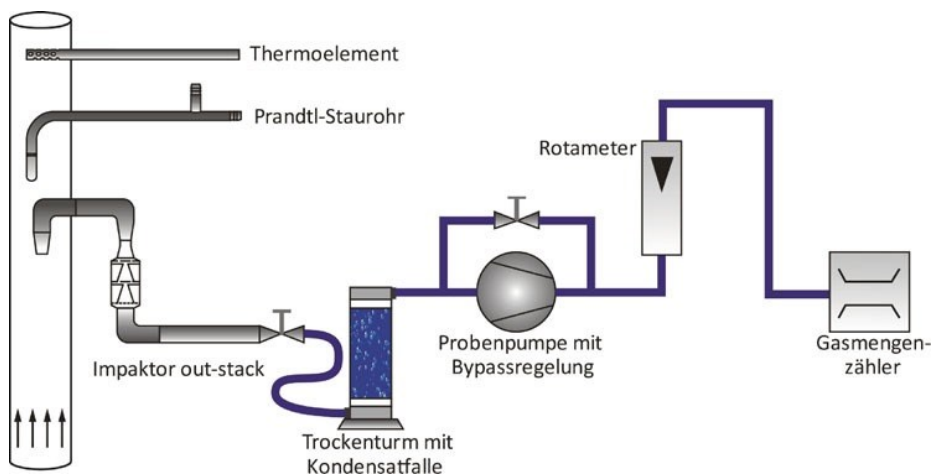
und zu wiegen. Es ist zweckmäßig, die Leergewichte der zusammengehörigen Düsen- und Prallplatten einer jeden Stufe zu bestimmen und festzuhalten. [27]

Um eine Verfälschung der Korngrößenverteilung zu vermeiden, ist es notwendig den Impaktor mit derselben Teilstromgeschwindigkeit wie im Hauptstrom zu betreiben. Dabei ist die Absaugung wie zuvor erwähnt isokinetisch einzustellen. Die Messung der Abgasgeschwindigkeit ist nach VDI 4200 an einem repräsentativen Messpunkt zu bestimmen. [8]

Die Dauer der Probenahme richtet sich nach der Staubkonzentration sowie der Korngrößenverteilung im Abgas und sollte bei Vormessungen ermittelt werden. Dabei ist sie so festzulegen, dass eine Überladung der Sammelplatten und des Endfilters nicht stattfindet und wägbare Staubmassen zustande kommen. Der prinzipielle Aufbau einer Kaskadenimpaktormessung, ausgeführt als In-Sack- und Out-Stack-Methode, ist in **Abbildung 5-2** und **Abbildung 5-3** dargestellt. [8]



**Abbildung 5-2:** In-Stack-Anordnung bei der Kaskadenimpaktormessung [8]



**Abbildung 5-3:** Out-Stack-Anordnung bei der Kaskadenimpaktormessung [8]

Während der Staub-Gasgemisch-Sammlung ist der Probevolumenstrom mindestens alle 5 min zu kontrollieren und bei Abweichungen auf den berechneten Wert nachzuregeln. Nach Beendigung der Probenahme sind zur Ermittlung der Rückstände die einzelnen Trennstufen des Impaktors nacheinander abzunehmen und Düsenplatte und Prallplatte gemeinsam auszuwiegen. Die Säuberung erfolgt mit geeigneten Reinigungsmitteln wie Tüchern oder Pinseln. [8]

Die Korngröße ist anhand des aerodynamischen Durchmessers  $d_{ae50}$  mithilfe von **Gleichung 5-1** zu bestimmen. Dieser Äquivalentdurchmesser ist nach VDI 2066 Blatt 10 [28] definiert als Durchmesser einer Kugel mit einer Einheitspartikeldichte von  $1 \text{ g/cm}^3$ , die bei Einwirkung äußerer mechanischer Kräfte im Kräftegleichgewicht die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit gegenüber dem Gas aufweist wie die untersuchten Partikel.

$$d_{ae50}(i) = K_1(i) * K_2 * \sqrt{\frac{1}{C \cdot d_{ae50}(i)}} \quad 5-1$$

Dabei bezeichnet  $d_{ae50}$  den Durchmesser der Körner, die sich zu 50 % auf einer Impaktorstufe abscheiden und  $C$  den Cunninghamfaktor. Die Konstante  $K_1$  ist für die Impaktionsstufe  $i$  eines vorgegebenen Impaktors eine von den jeweiligen Messbedingungen unabhängige Größe und berechnet sich mithilfe der Stokeszahl  $St_{50}$ , dem Düsendurchmesser der Impaktorstufe  $D_i$ , der Düsenanzahl der Impaktorstufe  $N_i$  und der Einheitspartikeldichte  $\rho_0$ , nach der **Gleichung 5-2**. [8]

$$K_1(i) = \sqrt{\frac{9 \cdot \pi \cdot St_{50}(i) \cdot D_i^3 \cdot N_i}{4 \cdot \rho_0}} \quad 5-2$$

Die Konstante  $K_2$  berücksichtigt hingegen durch Zuhilfenahme der dynamischen Viskosität des Gases  $\mu_G$  und dem Volumenstrom durch den Impaktor im Betriebszustand  $V_m$  die Messbedingungen, wobei diese für alle Impaktionsstufen gleich ist (**Gleichung 5-3**). [8]

$$K_2 = \sqrt{\frac{\mu_G}{V_m}} \quad 5-3$$

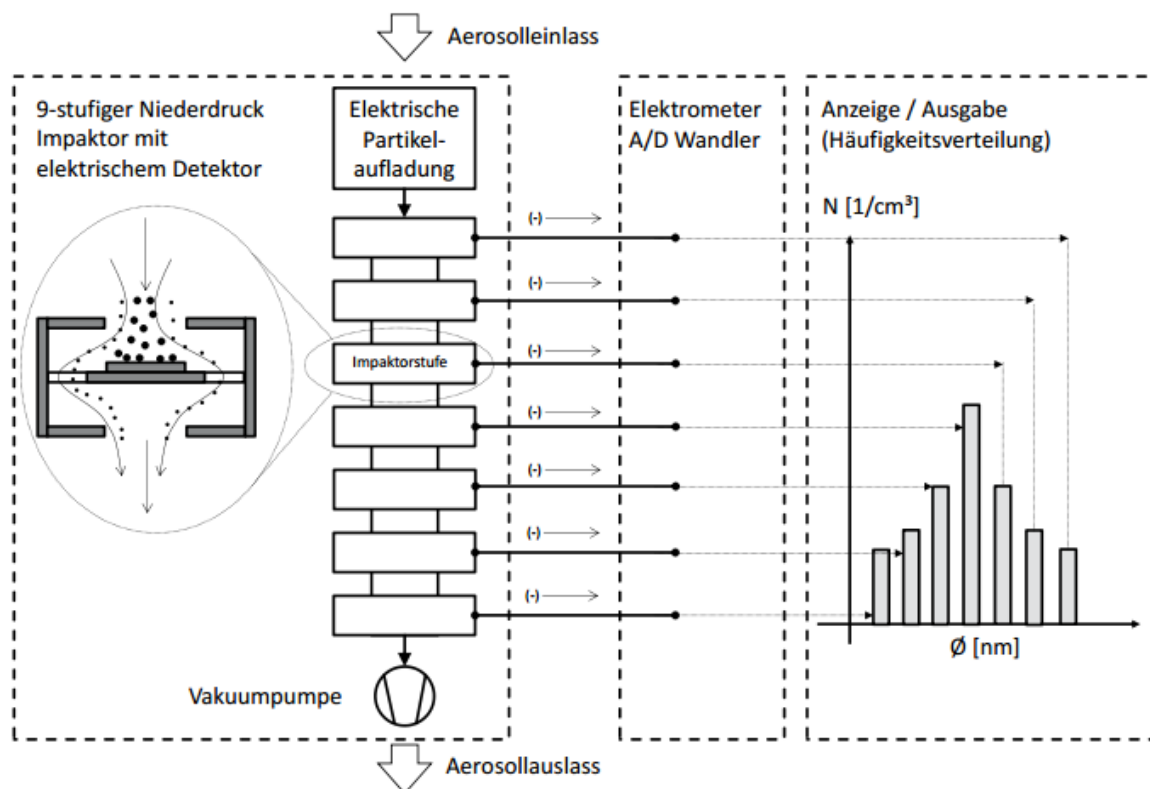
Wandverluste, die bei Impaktormessungen im Vergleich zu Gesamtstaubmessungen auftreten, sind für die Berechnung zu berücksichtigen. Diese sind von der Bauart des Kaskadenimpaktors, der Staubart sowie der Partikelgröße abhängig und nehmen mit zunehmender Größe der Teilchen zu. [8]

Eine Übersichtsformel zur Berücksichtigung dieses Einflusses liefert VDI 2066 Blatt 5 [27].

## 5.2.2 ELPI

Der Elektrische Niederdruckimpaktor (ELPI, electrical low-pressure impactor) ist ein Online-Messgerät zur größenfraktionierten Abscheidung von Partikeln. Es beruht, wie auch die anderen Impaktoren, auf der unterschiedlichen Trägheit der Partikel, die direkt mit der Dichte und dem Durchmesser der Partikel zusammenhängt. Hierbei werden mithilfe der Corona-Aufladung die Staubteilchen gezielt geladen und auf den einzelnen Trennstufen abgeschieden. Sobald sich die Partikel auf einer der Impaktorplatten abgeschieden haben, findet ein Ladungsausgleich statt, welcher elektrisch detektierbar ist. Der gemessene Strom wird jeweils über ein integriertes Elektrometer an eine Auswerteeinheit weitergegeben. Mit diesem Gerät ist es möglich, Partikelgrößen von 0,03 – 12  $\mu\text{m}$  zu messen. [9]

Quantitative Aussagen können jedoch primär im Bereich von 0,03 – 2  $\mu\text{m}$  getroffen werden [13,29,30]. Im Vergleich zum Kaskadenimpaktor ist der ELPI jedoch mit einer direkten Anzeige während der Messung ausgestattet, wodurch die Größenverteilung der Partikel online bestimmbar ist und es automatisch zur Umrechnung der abfließenden Ladung in die Partikelanzahlkonzentration kommt. Das Prinzip des Impaktors ist jedoch grundlegend gleich. In **Abbildung 5-4** ist der schematische Aufbau eines ELPIs übersichtlich dargestellt. [8,9,13]



**Abbildung 5-4:** Schematischer Aufbau des ELPIs [9]

### 5.2.3 BLPI

Auch der Berner-Niederdruckimpaktor (BLPI, Berner low-pressure impactor) beruht auf dem Impaktionsprinzip. Je nach Impaktortyp liegt der Bereich der erfassbaren Partikelgrößen zwischen 0,0625 – 10 µm. [31,32]

Bei Deuerling [13] kommt der Niederdruckimpaktor beispielsweise aufgrund der möglichen nachfolgenden chemischen Analyse der Partikel zum Einsatz. Ein Vorteil im Vergleich zum ELPI ist hierbei die großflächigere Deponierung der Partikelfracht auf den Impaktorstufen, was zu einer einfacheren chemischen Analyse der größenfraktionierten Substrate des BLPIs führt. [31,32]

Im Vergleich zu anderen Niederdruckimpaktoren ist der Berner-Impaktor jener mit dem neutralsten Abbildungsvermögen [13]. Um Probleme mit auskondensierenden Stoffen oder Wasser zu vermeiden, gibt es die Möglichkeit den Impaktor während der Messung auf eine Temperatur von ungefähr 80 °C elektrisch zu beheizen. Online-Messungen sind mit diesem Impaktortyp nicht möglich. Zudem muss der Impaktor eine lange Zeit beladen werden, um auf den Folien eine wägbare Partikelmasse zu sammeln. [31,32]

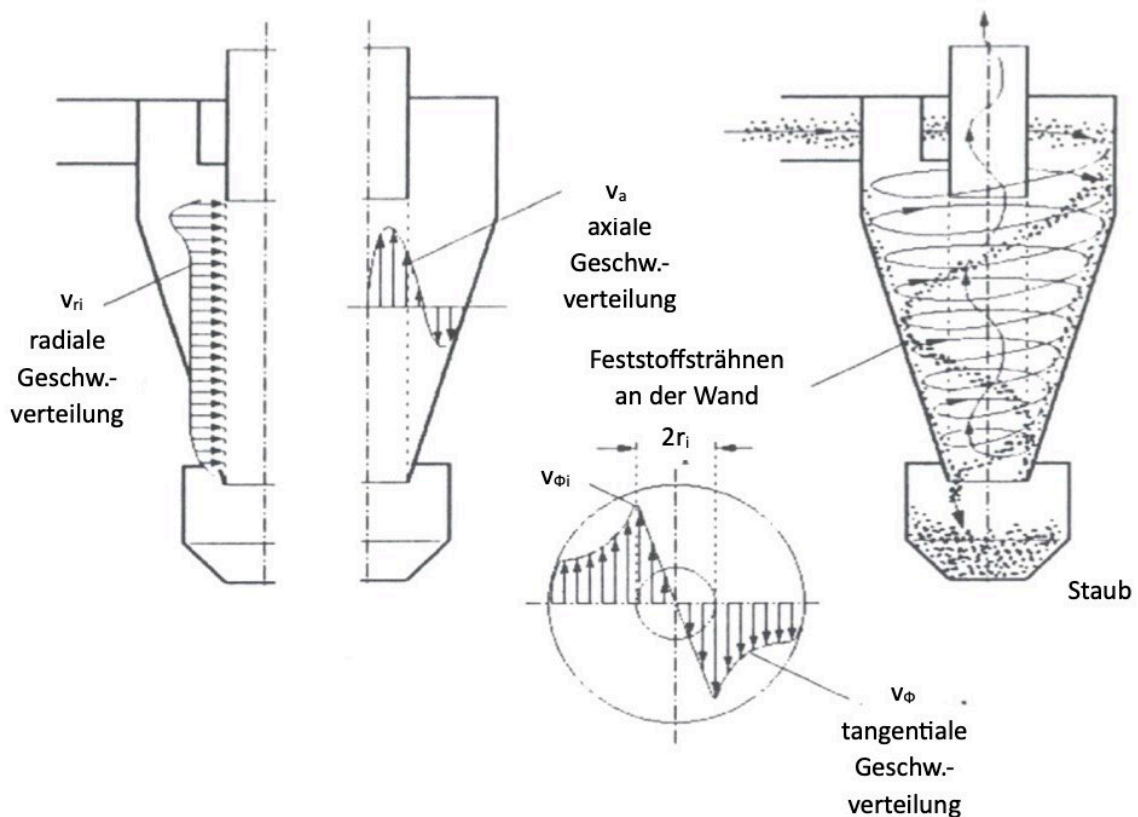
## 5.3 Zyklon

Zyklone sind konische Hohlkörper, in die der Gasstrom tangential eintritt und eine spiralförmige Drehbewegung erfährt. Dabei werden gröbere Staubteilchen durch die Fliehkraft an die Wand geschleudert, mittels Reibung abgebremst und anhand der Schwerkraft sowie der Strömung nach unten befördert. Gleichzeitig verlässt das Gas mit feineren Partikeln den Apparat nach oben. Im Gegensatz zur Zentrifuge wird das Gas durch seine eigene Strömungsgeschwindigkeit und die konstruktive Gestaltung des Abscheiders in eine Drehbewegung versetzt. In **Abbildung 5-5** ist das Schema eines Fliehkraftabscheiders und der darin herrschenden Strömungsverhältnisse ersichtlich. [33]

Das tangential eintretende Gas bewegt sich auf Spiralbahnen im zylindrisch-konischen Gehäuse nach unten, strömt durch die Querschnittsverengung mit einer Radialkomponente in die Wirbelsenke der Zyklonachse und verlässt den Zyklon axial durch das von oben hereinragende Tauchrohr. Abhängig von Größe und Staubbelastung gelangen die zu trennenden Teilchen durch die Fliehkrafteinwirkung unterschiedlich schnell an die Zyklonwand. Der an den Wänden abgeschiedene Staub wird in einem Auffangbehälter durch



Gravitation und den Transport der Strömung gesammelt und kann ohne Verunreinigungen der nachfolgenden Analytik zugeführt werden. [33]



**Abbildung 5-5:** Schematischer Aufbau eines Zyklons, adaptiert aus [33]

Der Zyklon kann direkt an eine Probenahmesonde angeschlossen werden, zudem ist eine Temperierung der Apparatur möglich. Diese Temperaturerhöhung erfolgt mithilfe eines zweiten Mantels, in dem Heizbänder, Thermofühler und Isoliermaterial montiert sind. [13]

In erster Linie wird die Abscheideeffizienz von Zyklonen betrachtet, aber es besteht auch die Möglichkeit, die Trenngrenze zu berechnen und den Zyklon entsprechend auszulegen. Die Bestimmung des Grenz-Korndurchmessers  $d_G$  erfolgt anhand der dynamischen Viskosität des Gases  $\eta_{Gas}$ , dem Volumenstrom  $V_m$ , der Umfangsgeschwindigkeit  $v_u$ , der Dichtedifferenz von Luft zu Staubfracht  $\Delta\rho$  und der Länge vom Ende des Tauchrohrs bis zum Zyklonboden  $L$  mit **Gleichung 5-4**. [33]

$$d_G = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta_{Gas} \cdot V_m}{v_u^2 \cdot \Delta\rho \cdot 2 \cdot \pi \cdot L}} \quad 5-4$$

Die exakte Berechnung der Umfangsgeschwindigkeit  $v_u$  ist von real sehr schwer bestimmbar Parametern abhängig, wodurch die Dimensionierung des Zyklons vereinfacht

mithilfe der Eintrittsgeschwindigkeit  $v_{\text{ein}}$  des Gases erfolgt [13]. Dabei ist der Rohrdurchmesser von Zu- und Ableitung  $D_T$ , die Breite des Eintrittsschlitzes  $a$  und die Höhe des Eintrittsschlitzes  $b$  zu berücksichtigen (**Gleichung 5-5**) [33].

$$v_u = v_{\text{ein}} = v_{\text{aus}} = \frac{4 \cdot V_m}{D_T^2 \cdot \pi} = \frac{V_m}{a \cdot b} \quad 5-5$$

## 5.4 Vergleich von ausgewählten Staubabscheidesystemen

In diesem Kapitel ist ein Vergleich der betrachteten Staubabscheidesysteme (**Tabelle 5-1**) anhand von wichtiger Auswahlkriterien aufgeführt, um eine fundierte Entscheidung für die Auswahl des am besten geeigneten Systems treffen zu können. Zu diesen Kriterien gehören die Anwendbarkeit unter verschiedenen Betriebsbedingungen, der Aufwand für Installation und Montage sowie die Notwendigkeit eines zu installierenden Verdünnungssystems. Durch die sorgfältige Abwägung dieser Faktoren kann die optimale Lösung für spezifische Anwendungsfälle identifiziert werden.

**Tabelle 5-1:** Vergleich von ausgewählten Staubabscheidesystemen, zusammengefasst aus [8], <sup>A</sup>[15], <sup>B</sup>[16], <sup>C</sup>[28], <sup>D</sup>[9] und <sup>E</sup>[13]

	<b>Filter</b>	<b>Zyklon bzw. Impaktor</b>	<b>β-Strahlungs-Absorption</b>
<b>Anordnung</b>	In-Stack oder Out-Stack <sup>A</sup>	Out-Stack	Out-Stack
<b>Max. Abgastemperatur</b>	Quarzfaserfilter: 700 °C <sup>A</sup> Nickelmembran: 1250 °C <sup>B</sup>	Kaskadenimpaktor: 250 °C <sup>C</sup> ELPI: 60 °C <sup>D</sup>	500 °C
<b>Partikelgrößenbereich</b>	Breiter Bereich von Partikelgrößen erfassbar <sup>A</sup>	62 nm – 3 mm <sup>E</sup>	Breiter Bereich von Partikelgrößen erfassbar
<b>Anwendung in feuchten Abgasen</b>	Ja	Nicht bekannt	Ja

---

<b>Aufwand für Installation und Montage</b>	Gering	Sehr hoch <sup>E</sup>	Hoch
<b>Verdünnungs- system</b>	Optional	Notwendig <sup>E</sup>	Optional

---

## 6 Mögliche Kombinationen von Probenahme und Staubabscheidung

Ein Probenahmesystem kann aus unterschiedlichen Bauteilen, welche in den vorherigen Kapiteln beschrieben sind, zusammengestellt sein. In der Literatur werden hierbei verschiedene Verfahrenskombinationen angewendet, welche nachfolgend aus diversen Veröffentlichungen zusammengefasst sind. Diese differenzierten Herangehensweisen dienen zum Überblick von Probenahmesystemen aus dem Stand der Technik und der Möglichkeiten einer möglichst artefaktarmen Gewinnung einer Staubprobe.

Die finnische Forschungsgruppe des VTT (Technical Research Center of Finland, Espoo) [17] entwickelte beispielsweise verschiedene Varianten für eine Verdünnung des eingesaugten Rohgases, die bereits möglichst kurz nach Eintritt des Rauchgases in die Sonde stattfinden sollte. Hierbei wählten sie eine Variante eines PTDs welcher die Verdünnungsluft durch viele kleine radiale Bohrungen eines Stahlrohres in den Probegasweg eintreten lässt. Dabei strömt jedoch die Verdünnungsluft inhomogen ein, wodurch es zu Verwirbelungen und in weiterer Folge zur Nukleation von Feinstpartikeln aus der Gasphase und einer damit verbundenen Veränderung der Partikelzusammensetzung kommen kann, die quantitativ nur schwer vorhersagbar ist.

Ein Probenahmesystem für aschebildende Bestandteile wird in einer Studie von Valmari et al. [34] dargestellt. Dieses System besteht aus einem Vorzyklon und zwei darauffolgenden Filtern, welche aus Quarz und Polycarbonat bestehen. Die Rauchgastemperatur an der Probenahmestation betrug 830 – 850 °C. Die im Vorzyklon gesammelten Partikel hatten einen aerodynamischen Durchmesser von  $> 3 \mu\text{m}$ . Kleinere Partikel, welche den Zyklon verließen, wurden anschließend auf einem Quarzfaserfilter gesammelt. Nach der Filterung erfolgte die

Abschreckung der Rauchgasprobe mit kühler Luft (Verdünnungsverhältnis 1:3) in einer aus einem porösen Stahlrohr hergestellten Verdünnungssonde. Die Einleitung der Verdünnungsluft erfolgte durch die Wände des porösen Rohres, um die Probenahmeverluste durch thermophoretische Ablagerung, Diffusion und Dampfkondensation an den Rohroberflächen zu minimieren.

Eine weitere Staubprobenahme zur Charakterisierung von Gichtgas beim Hochofenprozess führten Pugh et al. [35] mithilfe eines isokinetischen Probenahmesystems durch. Als Filtermaterial kam hierbei ein Mikrofaserfilter aus Borosilikatglas mit einer Porengröße von 1 µm zum Einsatz. Dieser hat günstige hygroskopische Eigenschaften, welche für die nachfolgende gravimetrische Analyse erforderlich sind. Des Weiteren erfolgte eine Verstärkung durch nicht-hygroskopische Polystyrolringe, um den erheblichen Drücken standzuhalten. Ohne diese Ringe zeigten Versuche, dass die Sprödigkeit der Filter zu Materialverlusten führt, wenn sie aus dem Filtergehäuse entfernt werden.

Auch Li-Chun et al. [36] veröffentlichten eine Studie zur Staubprobenahme aus dem Gichtgas eines Hochofens. Dabei kommt wiederum eine isokinetische Probenahme zum Einsatz mit anschließender Partikelabscheidung durch einen Filter. Um den Gasstrom isokinetisch zu entnehmen, führten die Forscher zunächst unter anderem Gasgeschwindigkeits-, Druck-, sowie Feuchtigkeitsgehaltsmessungen durch.

Messungen an Feuerungsprüfständen gehen aus dem Bericht des Technologie- und Förderzentrums (TFZ, Bayern, Deutschland) [26] hervor. Gemäß DIN EN 13 240 erfolgte hierbei zunächst die Ermittlung des Förderdrucks, welcher durch ein regelbares Saugzuggebläse am Ende der Messstrecke eingestellt wurde, sowie anschließend die Bestimmung der Abgastemperatur mit einem Pyrometer. Für die Ermittlung der Gasgeschwindigkeit setzten die Ingenieure das Flügelrad ein, da beim Prandtl-Staurohr vor allem bei Kaminofenversuchen die Gefahr von Verstopfungen besteht. Laut TFZ muss eine Geschwindigkeit von mindestens 1 m/s erreicht werden. Unterhalb dieser Grenze wären die Messergebnisse, vor allem beim Prandtl-Staurohr, nicht mehr zuverlässig gewesen. Die Staubprobenahme wurde an drei unterschiedlichen Orten im Abgaskanal simultan durchgeführt. Dazu fand zum einen die gravimetrische Staubgehaltsbestimmung gemäß VDI 2066-1 und zum anderen eine modifizierte Variante des TFZs angelehnt an die zuvor genannte Norm Anwendung. Die erste Messung nach der VDI-Norm fand unverdünnt statt, die zweite Messung hingegen verdünnt. Die Verdünnung erfolgte hierbei nicht wie im Kapitel 4.3 beschrieben im Probenahmesystem, sondern direkt im Abgaskanal nach der ersten Probenahme. Dazu wurde frische Außenluft mit Hilfe eines Feinfilters von eventuell vorhandenen Partikeln gereinigt und mittels Fördergebläse im Überschuss über einen offenen

Eingang im Abgasrohr geströmt. Die Ermittlung des Verdünnungsverhältnisses geschah hierbei durch zusätzliche CO<sub>2</sub>-Messung im verdünnten Abgas. Die dritte Messung erfolgte im weiteren Abgasweg, mit einem speziell am TFZ entwickelten großen Filterhalter für Planfilter, mit einem Durchmesser von 150 mm.

Ein anderes Konzept, das es erlaubt, die Partikel bereits im Heißgas auf Oberflächen für eine anschließende Charakterisierung zu sammeln, stammt von Schumacher et al. [16]. Hierbei kommt eine Sonde zum Einsatz, in der sich größere Partikel aufgrund ihrer Trägheit auf der Prallplatte eines Impaktors abscheiden und kleine Teilchen auf Filtern ablagern. Als Filtermedium haben sich galvanisch gewachsene Nickelmembrane als geeignet erwiesen. Es kommen jedoch auch Quarzfaserfilter für eine anschließende gravimetrische Gesamtstaubmessung und eine nasschemische Analyse der durchschnittlichen Partikelzusammensetzung zum Einsatz. Der Impaktor dient in diesem System der Vermeidung eines schnellen Zusetzens des darunterliegenden Filtersubstrats.

Abschließend soll ein Probenahmesystem mit integriertem PTD vorgestellt werden. Dies ist eine nach Deurling [13] weiterentwickelte Methode zur artefaktminimierten Hochtemperatur-Probenahme von Staubpartikeln aus einem Abgasstrom. Das Verdünnungsprinzip passiert auf der Anwendung eines porösen Keramik-Rohrs. Durch Abscheidung der Partikel-Grobfraktion in einem Zyklon und der Feinfraktion in einem Berner-Impaktor ist zudem die gesamte Korngrößenbreite erfassbar und steht zur weiteren Charakterisierung im Labor zur Verfügung. Dieses Konzept hat sich bei der Untersuchung von Kraftfahrzeugabgasen [37] bewährt und konnte im Vergleich mit anderen Probenahmesystemen an einer Verbrennungsanlage [13] vorteilhaft getestet werden.

## 7 Methoden zur Staubcharakterisierung

In den folgenden Abschnitten sind verschiedene Methoden zur Charakterisierung von Stäuben ausführlich beschrieben. Zunächst wird die Bestimmung der Partikelgröße und Partikelverteilung durch Siebanalyse, Sedimentationsanalyse und Lasergranulometrie erläutert. Anschließend erfolgt eine Vorstellung von ausgewählten Verfahren zur chemischen und morphologischen Analyse, sowie zur Ermittlung des Erweichungs- und Schmelzverhaltens. Abschließend ist eine Methode zur Schüttdichtebestimmung und die Vorgehensweise zur Untersuchung der Fließeigenschaften mittels Jenike-Schergerät, Ringschergerät und Torsionsschergerät dargestellt.

### 7.1 Bestimmung der Partikelgröße und Partikelverteilung

Die Ermittlung der Korngrößenverteilung von Partikeln in einer Staubprobe kann, wie bereits erwähnt, mithilfe von Analysegeräten bei der Probenahme oder erst später durch eine Labormessung erfolgen. Hierbei gibt es eine Vielzahl von Methoden, welche auf unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien beruhen. Zum Stand der Technik zählen laut Wiegand et al. [8] mechanische, elektrische und optische Trennverfahren welche zur Ermittlung der Korngrößenverteilung eingesetzt werden können:

- Mechanisch:
  - Siebklassierung
  - Dichtentrennung
  - Strömungstrennung
  - Sichtanalyse

- Sedimentationsanalyse
- Elektrisch:
  - Beweglichkeitsmessung
  - Feldstörungsmessung
- Optisch:
  - Ausmessung von Partikeln
  - Partikelzählung
  - Laserbeugung

Zudem kann bei der Korngrößenanalyse unterschieden werden, ob das alleinige Feststellen der Verteilung hinreichend ist, oder ob die einzelnen Korngrößenklassen auch physisch getrennt vorliegen sollen. Letzteres bezeichnet sich dabei als „Fraktionierung“ und ist dann notwendig, wenn die Korngrößenklassen bezüglich weiterer Merkmale untersucht werden sollen. Nachfolgend sind drei mögliche Methoden zur Fraktionierung der Staubpartikel, sowie eine Methode zur bloßen Feststellung der Korngrößenverteilung vorgestellt. [38]

### **7.1.1 Siebanalyse**

Die grundlegendste und älteste Methode zur fraktionierenden Korngrößenanalyse ist die Siebanalyse. Hierbei wird das Körnerkollektiv über den physischen Kontakt mit dem Sieb mit einer geometrisch definierten Öffnung verglichen. Ein Einzelkorn, welches kleiner als die Sieböffnung ist, kann passieren, größere Körner werden zurückgehalten. Diese Methode findet bei Größenordnungen von 20  $\mu\text{m}$  bis hin zu mehreren Zentimetern Anwendung. [39]

### **7.1.2 Sedimentationsanalyse**

Das Sedimentationsverfahren ist ein Verfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung, bei welchem vor allem die Andreasen-Pipette und der Sedigraph erwähnenswert sind. Diese Methoden beruhen auf der Veränderung einer Suspension während einer Sedimentation. Unter Sedimentieren ist die Absetzbewegung von Teilchen in einem Fluid unter Einwirkung der Schwerkraft zu verstehen. [38]

Eine Andreasen-Pipette ist ein nach Alfred Andreasen benanntes Verfahren zur Ermittlung der Korngrößenverteilung von Teilchen im Korngrößenbereich von 1 – 63  $\mu\text{m}$ . Dabei kommt ein gläsernes Laborgerät zur Anwendung, um die zu untersuchenden Partikel in einer geeigneten Flüssigkeit zu suspendieren und gleichmäßig zu verteilen. Die suspendierten Teilchen sind zunächst in allen Querschichten der Suspension gleich konzentriert. Mit fortschreitender Zeit findet jedoch eine Sedimentation statt, wobei nach der Stoke-Gleichung



die größeren Teilchen schneller sedimentieren als die kleineren. Durch das Ablesen der Höhe des Flüssigkeitsspiegels nach jeder Probeentnahme und der Entnahmezeit ist zunächst die Sinkgeschwindigkeit zu berechnen, und in weiterer Folge mit der Sinkgeschwindigkeit in der modifizierten Stokes-Gleichung gleichzusetzen. Durch Umformen dieser Gleichung lässt sich somit der Sinkgeschwindigkeitsäquivalentdurchmesser  $d$  zu jeder gegebenen Sedimentationszeit  $t$  durch Zuhilfenahme der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit  $\eta$ , der Dichte der Flüssigkeit  $\rho_f$ , sowie der Erdbeschleunigung  $g$  bestimmen, wie **Gleichung 7-1** angibt. [40]

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot h}{(\rho - \rho_f) \cdot g \cdot t}} \quad 7-1$$

Auch der Sedigraph ist ein Sedimentationsverfahren zu Bestimmung der Korngrößenverteilung im Bereich von 2 – 63  $\mu\text{m}$ . Dabei ist die vorbereitete Sedimentlösung in den Probenbecher zu befüllen, von welchem sie mittels einer Pumpe in eine kleine Zelle geladen wird. Vor der Zelle befindet sich eine Röntgenröhre, welche die sich ändernde Schwebstoffkonzentration in der Zelle misst. Je weiter das Sediment absinkt und die Konzentration in der Flüssigkeit abnimmt, desto stärker wird die durchdringende Strahlung. Diese Messwerte werden anschließend durch eine Auswertesoftware in Korngrößen umgerechnet. [41,42]

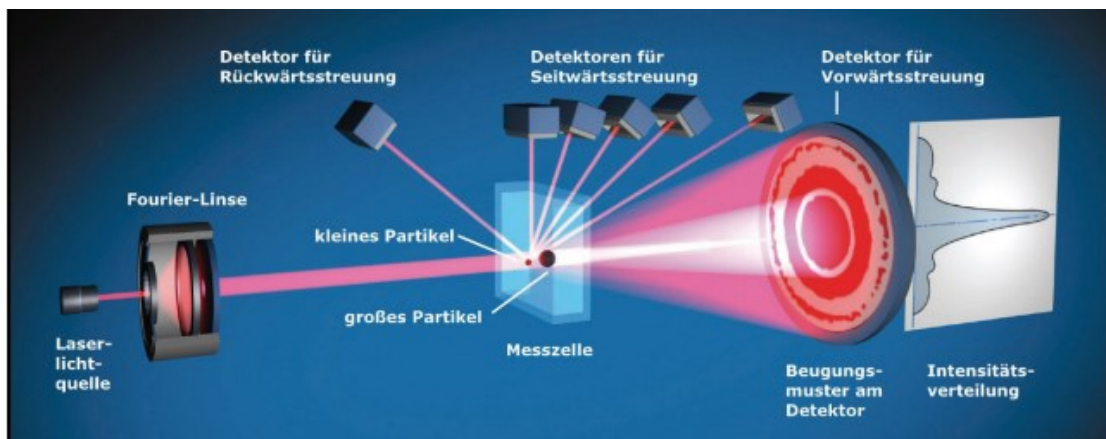
Der Hauptunterschied der beiden Verfahren ist wie beschrieben die Ermittlung des Feststoffgehaltes. Bei der Andreasen-Pipette erfolgt diese durch die manuelle Entnahme von Proben, wohingegen beim Sedigraph die Feststoffkonzentration über die Abschwächung eines Röntgenstrahls ermittelt wird. Der Vorteil des Sedigraphen ist die automatisierte Messung und die stark verkürzte Messdauer. [38]

Neben dem Sedimentationsverfahren und der Siebanalyse führt auch der Laborsichter zu einer fraktionierenden Trennung der Partikelgrößen. Dieser arbeitet nach dem Prinzip der Trennung mittels Fallgeschwindigkeit, sodass die Bezeichnung „Klassieren“ streng genommen nur für ein Einstoffsystem mit einheitlicher Kornform zutrifft, da hierbei die Dichte, Kornform und untergeordnet auch die Rauigkeit eine wichtige Rolle spielen. Deshalb ist bei Sichern nicht von der Analyse nach Korngrößenklassen, sondern von Fallgeschwindigkeitsklassen die Rede. Zu den Vorteilen dieses Verfahrens zählen die hohe Trennschärfe, wodurch das Gerät auch als Analysewerkzeug verwendbar ist und die Fraktionierung deutlich schneller erfolgt als zum Beispiel bei der Sedimentationsanalyse nach Andreasen. Des Weiteren können die physisch vorliegenden Sichterprodukte für die Analyse und weitergehende Untersuchungen verwendet werden. Wie schon erwähnt, ist die Anwendung bei Vorliegen eines Gemisches mit

unterschiedlichen Dichten problematisch, da die Stoffdichte Einfluss auf die Kräfteverhältnisse hat. Ein weiterer negativer Aspekt sind Anlagerungen des zu sichtenden Materials, welche sich im Sichtraum und im Sichtrad absetzen können, wodurch es zur Veränderung der Strömungsverhältnisse kommen kann, die in Folge zur Verschlechterung der Trennschärfe führen. Zudem können gröbere Partikel durch die Schlagwirkung der Dispergiererelemente stärker zerkleinert werden als die Kleinen. Dies kann durch Nichtbeachtung vor allem bei grober Aufgabe und feinem Trennschnitt zu stark verfälschten Ergebnissen führen. Durch den Übergang vom Schwer- zum Fliehkraftfeld können mit einem Laborsichter im Vergleich zur Siebanalyse jedoch feinere Fraktionen in größeren Mengen hergestellt werden, wobei Trennschnitte bis zu 2 µm möglich sind. [38]

### 7.1.3 Lasergranulometrie

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Korngrößenverteilung, speziell bei geringen Korngrößen, ist die Lasergranulometrie, auch Laserdiffraktometrie genannt. Dieses ist aktuell die am häufigsten angewandte Methode zur bloßen Feststellung der Korngrößenverteilung. Sie beruht auf dem physikalischen Prinzip der Beugung des Lichtes an dispergierten Teilchen und dient zur Bestimmung der Partikelgröße. Durch die Streuung des Lichtes beim Auftreffen auf Materie entstehen Beugungsmuster, welche charakteristisch für die Größe der Partikel sind. Dabei führen kleine Teilchen aufgrund ihrer stark gekrümmten Oberfläche zu einem großen Beugungswinkel, während große Partikel mit kleinem Winkel beugen. Als Lichtquelle dient ein monochromatischer Laserstrahl, welcher durch ein optisches System aufgeweitet und durch eine Messzelle geleitet wird. In dieser Zelle befindet sich die zu untersuchende dispergierte Probe, welche in einer Trägerflüssigkeit verteilt vorliegt. Die verwendete Trägerflüssigkeit basiert in den meisten Fällen auf Alkohol- oder teilweise auch auf Wasserbasis. Das Auftreffen des Laserstrahls auf den Teilchen der dispergierten Probe führt zu unterschiedlicher Beugung. Es ergibt sich in Abhängigkeit vom Streuwinkel eine Intensitätsverteilung des Streulichtes für alle Wellenlängen und Teilchengrößen. Die granulometrische Verteilung wird mit Hilfe von Photodetektoren aus der Energieverteilung der unterschiedlichen Beugungsmuster bestimmt. In **Abbildung 7-1** ist eine schematische Darstellung eines Lasergranulometers mit charakteristischem Beugungsmuster sowie einer Intensitätsverteilung dargestellt. [43,44]



**Abbildung 7-1:** Aufbau und Funktionsweise eines Lasergranulometers [43]

Laut Öfner [38] ist die Laserbeugung für monodisperse Proben ab  $> 20 \mu\text{m}$  eine gute Messmethode, da die Brechung des Laserlichts vernachlässigbar ist und somit auch Mischungen von transparenten Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex und opaken Materialien möglich sind. Bei kleineren Partikeln führt die Messung hingegen zu ungenauen Ergebnissen. Als Alternative wird hierbei konkret für Korngrößen unter  $10 \mu\text{m}$  das Sedimentationsverfahren vorgeschlagen.

## 7.2 Chemische und morphologische Analyse

Zur chemischen Charakterisierung von Staubproben kommt vorrangig das Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersivem Röntgenspektrometer (EDX) zum Einsatz, womit rasche qualitative bzw. semi-quantitative Analysen ohne vergleichende Standards durchgeführt werden können. Zusätzlich gibt es jedoch auch die Möglichkeit eine Elektronenstrahl-Mikrosonde mit wellenlängendispersivem Röntgenspektrometer (WDX) heranzuziehen, wodurch quantitative Analysen durchführbar sind. Für mineralogische Untersuchungen hinsichtlich Phasenidentifizierung ist zudem die Röntgendiffraktometrie (XRD) ein geeignetes Verfahren. [38,45,46]

Weitere Analysemethoden sind die Zimmermann-Reinhardt-Titration (ZR-Titration), welches ein wichtiges Analyseverfahren zur Bestimmung des Eisengehalts ist, die Leco-Methode zur Erfassung von Erzen, Keramiken sowie Kohlenstoff- und Schwefelgehalten in Metallen, die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zur Analyse der chemischen Elementzusammensetzung einer Probe, sowie die Glühverlustmethode (Loss on Ignition, LOI), um flüchtige Bestandteile zu erfassen [47–49]. Zudem kommen in unterschiedlichen Literaturstellen [11,13,34,50] auch die partikelinduzierte Röntgenemission (PIXE), die optische

Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) sowie das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit EDX-Detektor zum Einsatz. In dieser Arbeit sollen jedoch nachfolgend das REM-EDX, die Mikrosonde mit WDX, XRD, ZR-Titration, Leco-Methode, RFA-Verfahren, sowie die Glühverlustmethode detaillierter vorgestellt werden.

### 7.2.1 REM-EDX

Das REM-EDX ist ein auf die Analytik von Festkörpern ausgelegtes Analyseverfahren, mit deren Hilfe eine Ermittlung chemischer, physikalischer sowie morphologischer Informationen kleinster Probenbereiche möglich ist. Die physikalische Grundlage der Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines hochenergetischen primären Elektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe. Hierbei kommt es zum Beschuss von Primärelektronen auf die Oberfläche des Materials, was zum einen zur Anregung der Atome und zum anderen zu deren Energie- und Richtungsänderung führt. Dadurch können messbare Signale, welche verschiedene Informationen über eine Probe liefern, erzielt werden. Die drei wichtigsten davon sind Sekundärelektronen, Rückstreuielektronen, sowie Röntgenstrahlen. [45]

Sekundärelektronen entstehen durch unelastische Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit den schwach gebundenen Valenzelektronen des Atoms. Dadurch ist es möglich, dass diese aus ihrer Bahn gestoßen werden. Nach weiteren Interaktionen durch das Material, verlassen einige Elektronen die Probenoberfläche. Bedingt durch ihre geringe Energie stammen diese jedoch lediglich aus den obersten Nanometern der Oberfläche und spiegeln daher die Topografie des Objekts wider. [44,46]

Die Erzeugung von Rückstreuielektronen geschieht durch elastische Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit dem Atomkern des Probenmaterials. Nachdem einige Elektronen eine mehrmalige elastische Beugung durchliefen, verlassen diese die Oberfläche mit hoher Energie. Der Anteil der rückgestreuten Elektronen ist in erster Linie von der Ordnungszahl abhängig. Je größer diese Zahl, desto höher der Anteil der rückgestreuten Elektronen und desto stärker das Signal. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung und erscheinen dadurch hell, Bereiche mit leichten Elementen hingegen dunkler. [44,46]

Im REM wird Röntgenstrahlung, also elektromagnetische Wellen im Wellenlängenbereich von 0,01 – 10 nm, zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung genutzt. Diese entsteht durch Beschuss der Oberfläche des Probenmaterials mit Primärelektronen. Dabei werden Elektronen aus den inneren Atomschalen der Probe auf ein höheres Energieniveau gehoben oder herausgeschlagen, wodurch eine sogenannte Lücke entsteht. Durch das

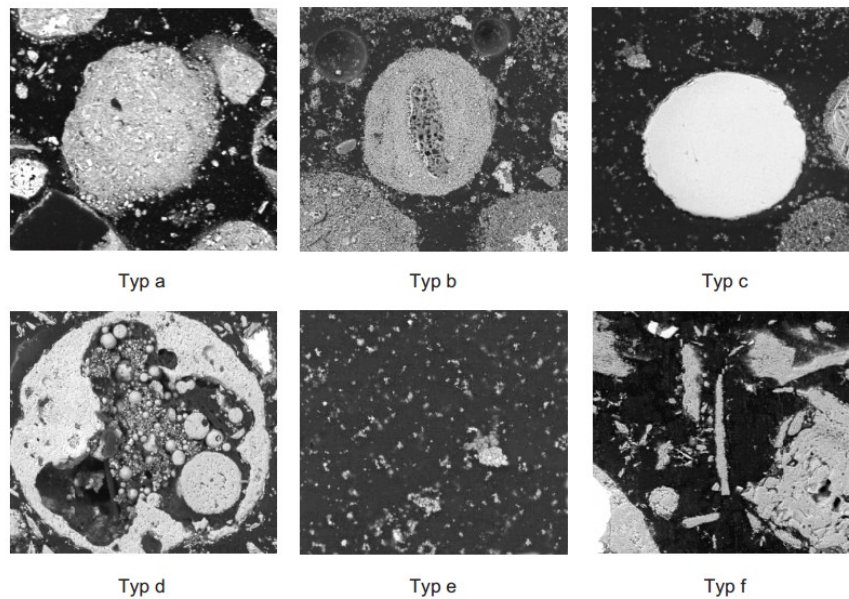
Auffüllen dieser Freistelle mit Elektronen aus höheren Energieniveaus kommt es in weiterer Folge zur Aussendung von Photonen, deren Energie für jedes Element streng charakteristisch ist. Aus den Intensitäten der einzelnen Emissionslinien kann somit auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden. Die Energiemessung der emittierten Röntgenstrahlung erfolgt mithilfe eines Detektors, dessen Signal proportional dazu ist. Um ein Bild zu erzeugen, wird das verstärkte elektrische Signal synchron zur Strahlablenkung auf einem Monitor dargestellt beziehungsweise digital aufgezeichnet. Der Elektronenstrahl als Anregungsquelle führt zu einer hohen Ortsauflösung. Das Anregungsvolumen ist von der Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls und der Ordnungszahl des Materials abhängig welches sich anhand der sogenannten Anregungsbirne beschreiben lässt. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung wird eine Bremsstrahlung erzeugt, die im EDX-Spektrum das Grundrauschen bildet. Sie entsteht durch den Energieverlust, welchen die Primärelektronen durch Wechselwirkung mit den Atomhüllen erfahren. Dieses Röntgenspektrum charakterisiert kein bestimmtes Element, sondern ist kontinuierlich in jedem durch Elektronen erzeugten Röntgenspektrum vorhanden. Daher wird auch die Bezeichnung Untergrundstrahlung oder Bremsstrahlung verwendet. [44,46]

Anhand dieser beschriebenen Signale ist es somit möglich, die Oberfläche beziehungsweise die oberflächennahen Strukturen mithilfe des Rasterelektronenmikroskops abzubilden, sowie die chemische Zusammensetzung mit dem gekoppelten EDX zu bestimmen.

Auch hinsichtlich morphologischer Untersuchungen ist das REM, wie aus zahlreichen Veröffentlichungen [34,43,44,51–55] hervorgeht, das zu favorisierende Analyseverfahren. Schnideritsch [43] führte beispielsweise mit diesem Verfahren Analysen von Stahlwerksstaub durch, wodurch unterschiedliche Kornarten identifiziert werden konnten. Diese sind nachfolgend in Korngruppen und -typen gliedert:

- a. Sphärische, konglomerierte Partikel bestehend aus vielen kleinen Staubkörnern
- b. Zentral gelagerte, sphärische bzw. irregular geformte Festpartikel umhüllt mit einem Saum aus kleinen Staubpartikeln
- c. Einzelne sphärische, auch mehrfachstrukturierte Festpartikel ohne Umhüllung
- d. Hohlkugelförmige Feststoffpartikel mit oder ohne Umhüllung bzw. Hohlraumverfüllung
- e. Lose kleine Partikel, welche den Hauptanteil im Staub darstellen
- f. Irregulär geformte Partikel, in Form eines Festpartikels oder eines konglomerierten Staubkornes

In **Abbildung 7-2** sind die soeben genannten möglichen Partikelformen in Stahlwerksstäuben aus dieser Veröffentlichung grafisch dargestellt.



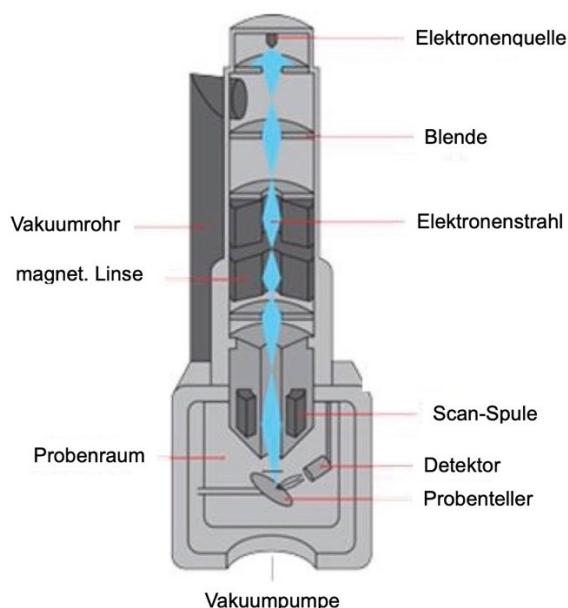
**Abbildung 7-2:** Partikelformen in Stahlwerksstäuben [43]

### 7.2.2 Mikrosonde mit WDX

Eine andere Möglichkeit zur quantitativen Analyse einer Staubprobe ist die Elektronenstrahl-Mikrosonde, mit WDX. Hierbei ist im Vergleich zum Rasterelektronenmikroskop zu erkennen, dass die technische Funktionsweise sowie die physikalischen Grundlagen sehr ähnlich sind. Dabei beruhen beide Verfahren auf der Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines hochenergetischen primären Elektronenstrahls mit der zu untersuchenden Probe, wodurch sich wie zuvor erwähnt messbare Signale ergeben. Der Aufbau von Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde ist in **Abbildung 7-3** dargestellt. [46]

Da die Mikrosonde über mehrere wellenlängendispersive Spektrometer verfügt, um die Wellenlängen der gebeugten Röntgenstrahlung bestimmter Elemente abzufahren, ist es auch möglich, dicht nebeneinander liegende Röntgenstrahllinien sehr gut aufzulösen und abzubilden. Dies ist bei der EDX-Einheit beispielsweise nicht möglich, da diese neben der charakteristischen Röntgenstrahlung auch die gesamte kontinuierliche Röntgenstrahlung erfasst, wodurch dicht nebeneinander liegende Linien nicht scharf trennbar sind. Zudem hat die Elektronenstrahl-Mikrosonde den Vorteil, Aufzeichnungen der absoluten Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlung zu generieren, da es vor jeder Messung zur Bestimmung der Intensität des primären Elektronenstrahls kommt und die Anzahl der emittierten Röntgenquanten abhängig von der Anzahl der Primärelektronen sind. Die Zählgeschwindigkeit des Signals eines einzelnen Elements ist sehr hoch, was auf die Filterung der eingehenden

Röntgenstrahlen zurückzuführen ist, sodass der Detektor nicht mehr zwischen unterschiedlichen Energien unterscheiden muss. [46]



**Abbildung 7-3:** Aufbau von Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde, adaptiert aus [46]

Zusammenfassend ist somit aufgrund der beschriebenen Punkte festzuhalten, dass für einen schnellen Überblick der chemischen Zusammensetzung dem EDX der Vorzug zu geben ist. Sind jedoch genauere quantitative Informationen, der Nachweis leichter Elemente oder die absoluten Intensitäten der in der Probe enthaltenen Elemente erforderlich, so ist die Anwendung einer Mikrosonde mit WDX zu bevorzugen. Zu den wesentlichen Unterschieden zwischen REM mit energiedispersivem und Mikrosonde mit wellenlängendispersivem Spektrum zählen somit Analysezeit, spektrale Auflösung, und die Genauigkeit einer quantitativen Analyse. [56]

Hinsichtlich Probenvorbereitung ist eine vorhergehende metallografische Präparation der Staubprobe unumgänglich. Das Ziel ist hierbei eine glatte, ebene Oberfläche zu schaffen, um eine quantitative Analyse durchzuführen. Dazu gibt es unterschiedliche Ansätze. [44,46]

Griessacher [44] verwendete beispielsweise eine Kalteinbettung mittels 2-Komponenten-Harz, um Temperatur- und Druckeinflüsse während des Einbettvorganges auszuschließen.

Auch Steinlechner [46] nahm beispielsweise zur Darstellung der Morphologie des Staubes zunächst eine Einbettung zur Hilfe. Nach 24-stündigem Aushärten der Probe erfolgte ein Anschliff und das Polieren, gefolgt von einem Beschichten mit Gold oder Kohlenstoff, um Aufladungserscheinungen während der Untersuchung zu vermeiden. Es ist jedoch auch möglich die Staubproben mit einer leitfähigen Einbettmasse zu beschichten, da diese meist

aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (Oxide) eine geringe Leitfähigkeit aufweisen. [44]

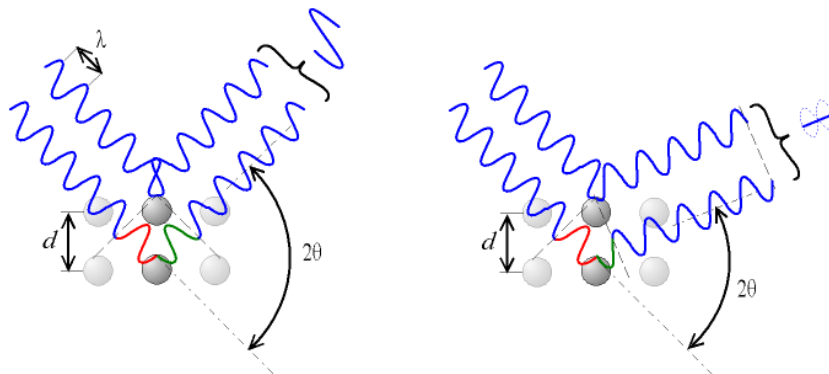
### 7.2.3 XRD

Um neben der elementaren Zusammensetzung hinaus die Phasen einer Staubprobe zu identifizieren, kann beispielsweise die Röntgendiffraktometrie herangezogen werden. Dieses Verfahren kommt vorrangig, vereinzelt unterstützt von der Rasterelektronenmikroskopie, zum Einsatz. Sie dient zur quantitativen Analyse der messbaren Elemente, sowie zur Einschränkung der gesuchten Phasen nach beispielsweise einer REM-EDX-Untersuchung. [38,55]

Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie beruht auf der auftretenden Beugung von Röntgenstrahlen am periodisch angeordneten Kristallgitter. Sie ist ein bedingt zerstörungsfreies Analyseverfahren, welches zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Probenzusammensetzung dient. Der grundlegende physikalische Zusammenhang zwischen Beugung und Netzabstand des Kristallgitters ist durch das Bragg'sche Gesetz gegeben. Die Berechnung der **Gleichung 7-2** erfolgt mithilfe der Ordnung  $n$ , dem Netzebenenabstand  $d$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Bragg-Winkel  $\theta$  [57–59].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad 7-2$$

Das Gesetz stellt die Bedingung für konstruktive Interferenz von elektromagnetischen Wellen dar. Dies ist ein physikalisches Phänomen, bei dem sich zwei oder mehr Wellen überlagern, wodurch es zur Verstärkung ihrer Amplituden kommt. Im Gegenzug dazu führt die destruktive Interferenz zur Abschwächung der Amplitude. In **Abbildung 7-4** sind die unterschiedlichen Mechanismen dargestellt. [57–59]



**Abbildung 7-4:** konstruktive (links) und destruktive Interferenz (rechts) [60]



Hinsichtlich Anordnung der Probenhalter, Strahlenquelle und Detektor gibt es unterschiedliche Ausführungsmöglichkeiten. Häufig ist die Probe auf einem festen Probenhalter und wird von einer beweglichen Strahlenquelle und einem Detektor abgefahren. Dabei kommt es zur Aufzeichnung der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung als Funktion des Messwinkels. [57,59]

Diese Auftragung der Intensität über dem doppelten Bragg-Winkel  $2\theta$  wird Diffraktogramm genannt und stellt einen einzigartigen „Fingerabdruck“ der Probe dar. Das Diffraktogramm enthält eine Vielzahl an Intensitätspeaks, aus denen sich die nachfolgenden Informationen gewinnen lassen [57–61]:

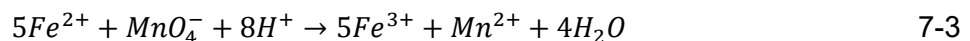
- Die Positionen (Wellenlängen  $\lambda$ ) der Peaks im Diffraktogramm sind charakteristisch für eine chemische Verbindung sowie der räumlichen Struktur, in der diese vorliegt. Zum Beispiel Aragonit und Calcit, beide  $\text{CaCO}_3$ , weisen verschiedene Peak-Positionen auf. Das Fitten der Peaks erfolgt mathematisch und durch Vergleich mit sogenannten „powder diffraction files“ können Phasen qualitativ identifiziert werden.
- Aus der Intensität können quantitative Informationen zum Beispiel mithilfe der R-Faktor Auswertung gewonnen werden. Diese beruht auf der Proportionalität der Fläche unterhalb der Peaks und dem Gewichtsanteil der jeweiligen Phase. Eine schnelle Methode, welche allerdings eine zehnpromtente Unsicherheit aufweist.
- Informationen über Gitterverspannungen und die Kristallitgröße liefert die Form der Peaks. Je schmaler diese sind, desto größere Kristalle liegen vor.

#### 7.2.4 ZR-Titration

Das Titrationsverfahren ist eine häufig verwendete Technik in der chemischen Analyse, um die Konzentration einer Substanz in einer Lösung zu bestimmen. Es basiert auf der Reaktion zwischen der zu bestimmenden Substanz (Analyt) und einer bekannten Reagenzlösung. Die Zugabe einer bestimmten Reagenzlösung zur Analytlösung erfolgt langsam, bis die Reaktion vollständig abgelaufen ist, was durch einen Endpunkt angezeigt wird. Das Titrationsende lässt sich durch eine Farbänderung, das Erreichen eines bestimmten pH-Werts oder die Verwendung eines Indikators feststellen. Anhand des verbrauchten Volumens der verwendeten Reagenzlösung ist die Konzentration des Analyten zu berechnen. Es erfordert präzise Pipettier- und Büretten-Techniken sowie genaue Kenntnisse der chemischen Reaktionen. Titrationsverfahren bieten eine schnelle, genaue und reproduzierbare Methode zur Bestimmung von Konzentrationen. [48]

In dieser Arbeit kommt eine Zimmermann-Reinhardt-Titration zum Einsatz, welche zur Ermittlung des Eisengehaltes der Staubprobe dient. Dieses Verfahren ist besonders in der Metallurgie und in Hüttenlaboratorien weit verbreitet, da sie eine direkte Analyse salzsaurer Lösungen von Eisenerzen und -legierungen ermöglicht, ohne dass Beimengungen von Metallen wie Kupfer, Chrom, Blei, Titan sowie Arsen stören. [62]

Als Titrationsmittel kommt eine standardisierte Kaliumpermanganatlösung zum Einsatz, wobei das Permanganat die Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxidiert. Die Reaktion (**Gleichung 7-3**) lautet [63]:



Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein permanenter, leicht rosafarbener Farbumschlag auftritt, der das Vorhandensein von überschüssigem Permanganat-Ion anzeigt. Am Äquivalenzpunkt ist die Stoffmenge von Permanganat  $n_{MnO_4^-}$  fünfmal größer als jene des Eisenions  $n_{Fe^{2+}}$  (**Gleichung 7-4**) [63]:

$$1 \cdot n_{Fe^{2+}} = 5 \cdot n_{MnO_4^-} \quad 7-4$$

Die Bestimmung der Stoffmenge von Eisen(II) erfolgt über den Volumenverbrauch an Kaliumpermanganatlösung  $V_{\text{Verbrauch}}$  pro Zeit unter der Berücksichtigung der molaren Masse am stöchiometrischen Äquivalenzpunkt  $M_{KMnO_4}$  und der Zeit der Titration bis zum stöchiometrischen Punkt  $t$  (**Gleichung 7-5**). [63]

$$n_{Fe^{2+}} = 5 \cdot M_{KMnO_4} \cdot V_{\text{Verbrauch}} \cdot t \quad 7-5$$

## 7.2.5 Leco-Methode

Das Analysesystem ermöglicht die Messung eines breiten Bereichs von Erzen, Keramiken sowie Kohlenstoff- und Schwefelgehalten in Metallen. Mithilfe dieser Methode wird eine vorgewogene Probe in einem gereinigten Sauerstoffstrom unter Verwendung der Hochfrequenzinduktion erhitzt. Kohlenstoff und Schwefel oxidieren zu Kohlendioxid und Schwefeldioxid und werden durch beheizte Staubfilter, Trocknungsmittel und zwei nicht dispersive Infrarotzellen (NDIR) geleitet. Der Nachweis von Schwefel erfolgt durch  $SO_2$ , während Kohlenstoff durch ein zweites Paar von NDIR-Zellen als  $CO_2$  identifiziert wird. Ein Druckregler hält den Druck in den NDIR-Zellen konstant, um Störungen durch atmosphärische Druckschwankungen zu minimieren. Ein elektronischer Durchflusssensor im Durchflusstrom wird zu Diagnosezwecken und zur Überwachung des Trägerflusses verwendet. [49]

Die nicht-dispersiven Infrarotzellen basieren auf der Absorption spezifischer Wellenlängen von CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> im Infrarotspektrum. Die Software wählt automatisch die optimale Zelle für die Messung aus. Die Konzentration unbekannter Proben wird relativ zu den Kalibrierungsstandards bestimmt. Vor jeder Analyse werden Referenzmessungen mit reinem Trägergas durchgeführt, um Instrumentendrift zu minimieren. Es ist eine schnelle, präzise und zuverlässige Methode, um wichtige Informationen über die analysierten Materialien zu erhalten. [49]

### **7.2.6 RFA-Verfahren**

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine zerstörungsfreie Analysetechnik zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Materialien. Es besteht typischerweise aus einer Röntgenquelle, einem Detektor, einem Probenhalter und einer Steuereinheit. Bei der Analyse bestrahlt die Röntgenquelle die Probe, um die Atome anzuregen. Die angeregten Atome emittieren charakteristische Röntgenstrahlen, die vom Detektor erfasst werden. Die Energie und Intensität dieser Strahlen geben Aufschluss über die Elementzusammensetzung der Probe. Durch den Vergleich der gemessenen Röntgenstrahlen mit Referenzdatenbanken oder Kalibrierungsstandards können genaue Analysenergebnisse erzielt werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich Analysen von Legierungen, Pulverproben, flüssigen Proben und Filtermaterialien durchzuführen. Die RFA ist in verschiedenen Branchen wie Geologie, Metallurgie und Umweltwissenschaft weit verbreitet. Sie ist schnell, präzise und erfordert in der Regel keine aufwendige Probenvorbereitung. [64]

### **7.2.7 Glühverlust-Methode**

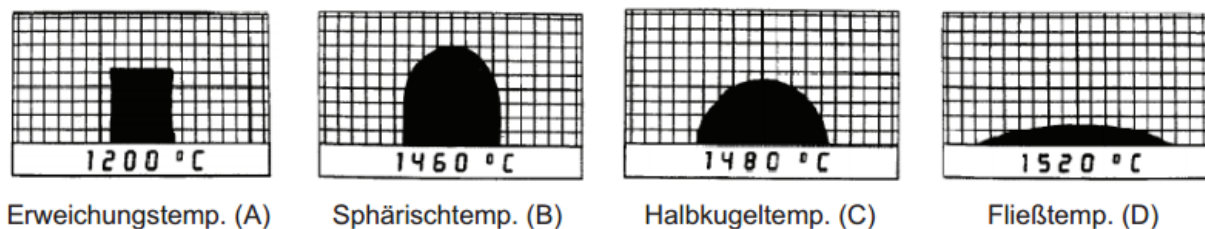
Die Glühverlust-Methode wird verwendet, um den Anteil an organischen und anorganischen Bestandteilen zu bestimmen. Sie basiert auf dem Prinzip des Gewichtsverlustes der Probe bei bestimmten Temperaturen unter Luftatmosphäre, wodurch Feuchtigkeit, organische Substanzen und Karbonate identifiziert werden können. Bei diesem Verfahren wird zunächst ein Porzellantiegel gewogen, mit einer bekannten Probenpulvermasse befüllt und über Nacht ohne Abdeckung in einem Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Anschließend kommen die Proben für mindestens zwei Stunden in einen vorgeheizten Muffelofen bei 1050 °C. Nach der Entnahme der Probe ist sie nach etwa 10 min erneut zu wiegen. In diesem Zeitraum ist die Aufnahme von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> aus der Luft bei der Probe vernachlässigbar. [65]

### 7.3 Ermittlung des Erweichungs- und Schmelzverhaltens

Das Erhitzungsmikroskop ist ein nach DIN 51730 definiertes Prüfsystem, zur Ermittlung des Erweichungs- bzw. Schmelzverhaltens von festen Partikeln ohne eindeutigen Schmelzpunkt im Hochtemperaturbereich bis 1650 °C. Durch Verwendung dieses Verfahrens können bestimmte charakteristische Temperaturen des Probenmaterials abhängig vom Formänderungsverhalten bestimmt werden [43,44,66–68]:

- Erweichungstemperatur (A): erste Anzeichen von Abrundungen und Erweichung
- Sphärischtemperatur (B): die Probe besitzt eine kugelähnliche Form
- Halbkugeltemperatur (C): der Versuchskörper hat eine halbkugelähnliche Form
- Fließtemperatur (D): hier ist der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinandergeflossen
- Erweichungsbereich: liegt zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur
- Schmelzbereich: liegt zwischen Fließtemperatur und Halbkugeltemperatur
- Sinterpunkt: ergibt sich als Schnittpunkt der ersten Tangente an die abfallende Erweichungskurve

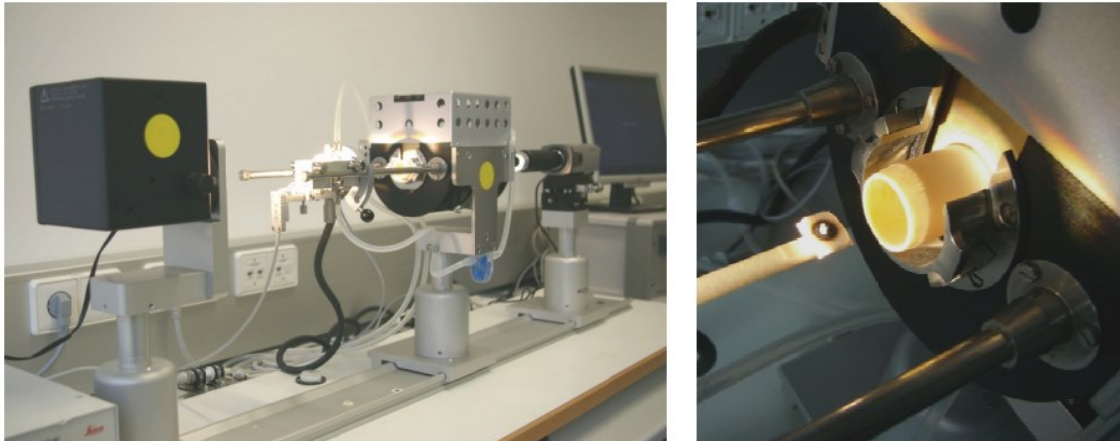
Eine beispielhafte Darstellung der entsprechenden Punkte ist in **Abbildung 7-5** dargestellt [43,44].



**Abbildung 7-5:** Schattenbilder zur Definition der charakteristischen Temperaturen [43]

Die Messapparatur, gezeigt in **Abbildung 7-6**, besteht aus einem elektrisch beheizten Rohrfen mit Probenhalter, einem Mikroskop mit fest eingebautem Okular, einer angekoppelten Kamera und einer Lichtquelle. Alle Teile sind auf einer optischen Bank angeordnet. Als Leuchtkörper dient eine lichtstarke Halogenlampe, das Aufheizen erfolgt automatisch über ein Steuergerät. Der Ofenraum besitzt an der Stirn- und Rückseite auswechselbare Quarzplatten, sowie ein Gaszu- und -ableitungsrohr. Um eine möglichst reale Temperatur zu messen, wird ein Pt-Rh-Pt-Thermoelement verwendet, welches direkt im Probenhalter angebracht ist. [43,44,66]

Bevor die Messung mit dem Erhitzungsmikroskop erfolgt, ist es notwendig die zu analysierende Probe in einen zylinderförmigen Körper mit genormten Abmessungen zu überführen. Die Abmessungen des Zylinders haben hierbei eine Kantenlänge sowie einen Durchmesser von 3 mm. Die Herstellung des Rohlings erfolgt zumeist mithilfe einer Handpresse. Zur besseren Agglomeration der Partikel kann das Probenmaterial mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtet werden. [44]



**Abbildung 7-6:** Messaufbau des Erhitzungsmikroskops (links), Probe auf Probenträger vor Ofenöffnung (rechts) [43]

In weiterer Folge ist der hergestellte Probenkörper auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen, das als Objektträger dient, zu legen und gemeinsam im Ofen zu platzieren. Mithilfe von Justiereinrichtungen des Ofens soll so das Schattenbild des Probekörpers in der Mitte des Bildausschnittes erscheinen und die Kanten mit den Linien der Koordinatenstrichplatte parallel verlaufen. Anschließend erfolgt die Erwärmung des Ofens unter konstanter Aufheizrate, wobei der Zustand des Probekörpers zumindest in Temperaturabständen von 20 K zu beobachten ist. Durch das Spülen mit Gasen ist es zudem möglich, die gewünschte Atmosphäre einzustellen. Anhand der Bildanalysesoftware erfolgt abschließend die Aufzeichnung spezifischer Probenparameter wie Höhe, Breite, Fläche, Benetzungswinkel und Formfaktor sowie daraus folgend die Bestimmung der bereits genannten charakteristischen Temperaturen. [43,44,66–68]

## 7.4 Schüttdichtebestimmung

Die Schüttdichte von pulver- und granulartförmigen Stoffen ist definiert als Masse zum eingenommenen Volumen. Diese hängt von der Partikelrohichte, der Partikelform, der

Stoffzusammensetzung und der Lagerform ab. Zur Bestimmung dieser charakteristischen Größe stehen unterschiedliche Normen zur Verfügung. Dazu zählen DIN ISO 697, EN ISO 60 und EN 23923-1. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen nur in der Größe der zu verwendenden Messbecher. Die Geräte bestehen im Allgemeinen aus einem verschließbaren Trichter mit festgelegten Maßen, dem Auffangbehälter beziehungsweise Messbecher und einem Gestell, welches Trichter und Messbecher in einer definierten Position zueinander hält. In **Abbildung 7-7** ist ein Schüttdichtemessgerät beispielhaft dargestellt. [43,44,69]



**Abbildung 7-7:** Schüttdichtemessgerät nach DIN ISO 697 [69]

Der Trichter wird mit der Pulver- oder Granulatprobe gefüllt und dann geöffnet. Die Probe fließt in den Messbecher mit bekanntem Volumen. Durch das Auswiegen des Messbechers und dem bekannten Zylindervolumen lässt sich die Schüttdichte bestimmen. Das vom Schüttgut eingenommene Volumen schließt Hohlräume (Poren in den Körnern) und Haufwerksporen (Zwischenräume zwischen einzelnen Körnern) mit ein. Gerundete, gedrungene Partikel lagern sich beim Schütten dichter zusammen als kantige, splitterartige Partikel. [43,44,69]

## 7.5 Fließeigenschaften

In diesem Abschnitt sollen die Fließeigenschaften einer Staubprobe näher betrachtet werden. Diese hängen von vielen Parametern, wie unter anderem der Partikelgrößenverteilung, der Partikelform, der chemischen Zusammensetzung, der Feuchtigkeit und der Temperatur ab. Da es jedoch nicht möglich ist, das Fließverhalten in Abhängigkeit all dieser Größen theoretisch und allgemein gültig zu beschreiben, ist es notwendig, die Fließeigenschaften mit dazu geeigneten Messgeräten zu ermitteln. Dazu kommen in der Schüttguttechnik vor allem Scherversuche zum Einsatz. Mithilfe dieser

Verfahren gelingt es, die Fließfähigkeit eines Schüttgutes anhand der Druckfestigkeit  $\sigma_c$  und Verfestigungsspannung  $\sigma_1$  zu ermitteln. [70,71]

Die Schüttgutfestigkeit beziehungsweise die Druckfestigkeit  $\sigma_c$  ist jene Spannung, die notwendig ist, um beginnendes Fließen einzuleiten. Dabei bedeutet „Fließen“, dass sich ein Schüttgut aufgrund einer wirkenden Belastung plastisch verformt. Die Größe der zum Fließen notwendigen Kraft ist ein Maß für die Fließfähigkeit. Die Verfestigungsspannung dient hierbei zur Verfestigung des Schüttgutes vor der Bestimmung der Druckfestigkeit, was auch als „Anscheren“ bezeichnet wird. [71]

Anhand dieser Größen wird üblicherweise das Verhältnis  $ffc$  gebildet, welches eine Kennzahl zur Definition der Fließfähigkeit darstellt (**Gleichung 7-6**). [71]

$$ffc = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \qquad 7-6$$

Je größer diese Kennzahl, desto kleiner ist die Druckfestigkeit im Verhältnis zur Verfestigungsspannung und desto besser fließt ein Schüttgut. Eine übliche Einteilung ist dabei [71]:

- $ffc < 1$                       nicht fließend, verhärtet
- $1 < ffc \leq 2$                     sehr kohäsiv
- $2 < ffc \leq 4$                     kohäsiv
- $4 < ffc \leq 10$                   leicht fließend
- $10 < ffc$                         frei fließend

Um vergleichbare Messergebnisse bei der Ermittlung der Fließfähigkeit mithilfe des Scherversuchs zu erreichen, ist es notwendig, eine einheitliche Vorgeschichte der Proben zu gewährleisten, da die Messergebnisse maßgeblich von dieser abhängen. Das wird durch den Vorgang des Anscherens erreicht, bei dem der Zustand des stationären Fließens eintritt. Hierbei sind die Normalspannung, die Schubspannung und die Schüttgutdichte konstant. Die Probe liegt in einem definierten Verfestigungszustand vor. In **Abbildung 7-8** ist ein  $\sigma, \tau$ -Diagramm ersichtlich, in welchem der Anscherpunkt über den Wert  $\sigma_{an}$  und  $\tau_{an}$  gekennzeichnet ist. [71,72]

Zudem ist in diesem Diagramm zu erkennen, dass das Ende des Anscherens erreicht ist, sobald sich die Schubspannung nicht mehr verändert. Es erfolgt zunächst die Entlastung der Probe und anschließend die Belastung mit einer Spannung  $\sigma_{ab} < \sigma_{an}$ . Dieser Vorgang, auch Abscheren genannt, ist dann abgeschlossen, wenn die Probe zu Fließen beginnt. Der gesamte Zyklus mit dem Anscheren bei immer gleicher Spannung  $\sigma_{an}$  und dem Abscheren bei immer anderer Spannung  $\sigma_{ab}$  ist so oft zu wiederholen, bis genug  $\sigma_{ab}, \tau_{ab}$ -Wertepaare vorhanden

sind, um die Fließortkurve zu zeichnen. Eine Änderung der Spannung  $\sigma_{an}$  beim Anscheren, führt zur Ermittlung einer anderen Schüttgutdichte und somit im weiteren Verlauf zu einem anderen Fließort. [72]

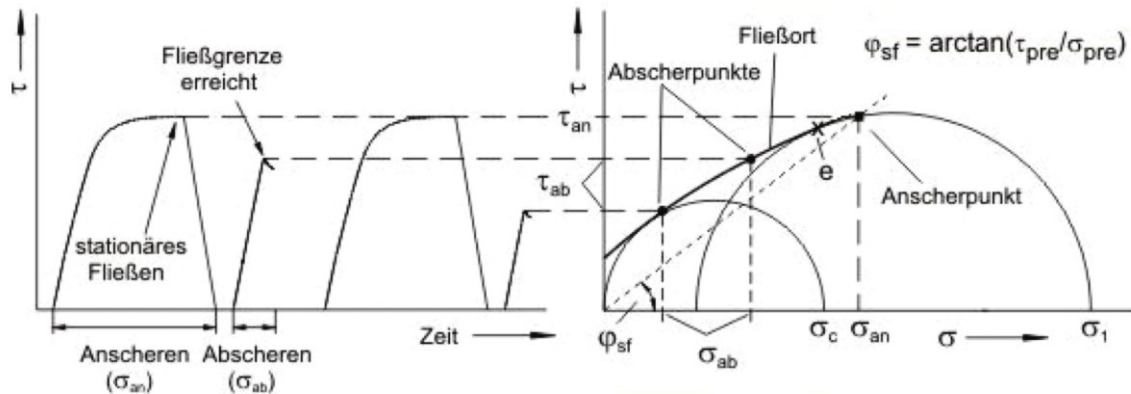


Abbildung 7-8: Vorgänge beim Scherversuch [72]

Neben der Verfestigungsspannung und der Druckfestigkeit gibt es noch weitere Fließeigenschaftskenngrößen. Dazu zählen der innere Reibungswinkel bei beginnendem Fließen  $\varphi_i$ , der Steigungswinkel des linearisierten Fließortes  $\varphi_{lin}$ , der effektiver Reibungswinkel  $\varphi$ , der innere Reibungswinkel bei stationärem Fließen  $\varphi_{sf}$ , die Schüttgutdichte  $\rho_b$ , die Kohäsionsspannung  $\tau_c$ , sowie die einachsige Zugfestigkeit  $\sigma_t$ . Diese Größen können aus den Fließortkurven gewonnen werden (**Abbildung 7-9**). [72]

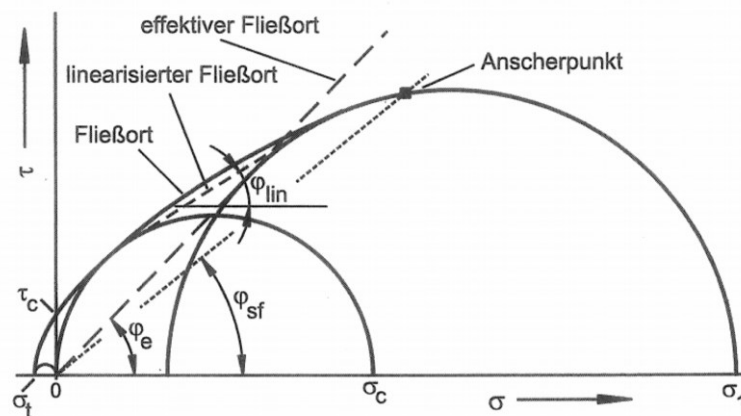


Abbildung 7-9: Wichtige Fließeigenschaftskenngrößen [72]

Vor allem das Kohäsionsverhalten ist eine wichtige Eigenschaft zur Charakterisierung von Schüttgütern mit geringer Partikelgröße, wie sie auch Stäube aufweisen. Eine exakte Grenze, ab der ein Schüttgut kohäsionsbehaftet ist, gibt es nicht. Es ist jedoch bekannt, dass in einem Korngrößenbereich unter  $250 \mu\text{m}$  die Anziehungskräfte einen signifikanten Einfluss haben. Zu



den Effekten, die eine kohäsive Wirkung erzeugen zählen die Van der Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Flüssigkeitsbrücken und Feststoffbrücken. [72]

Die Stärke von Van der Waals-Kräften hängt neben Partikelgröße und -abstand von der Stoffkombination der sich berührenden Oberflächen ab. Sie beruhen auf elektrischen Dipolmomenten von Molekülen. [71]

Elektrostatische Kräfte basieren auf unterschiedlichen elektrischen Potentialen, die sich zwischen Partikeloberflächen ausbilden können. Dabei ist zwischen Leitern und Isolatoren zu unterscheiden, da sich die Ladungen auf beiden unterschiedlich verteilen. [71]

Flüssigkeitsbrücken werden auch als Ansammlungen von Flüssigkeit niedriger Viskosität im Kontaktbereich der Partikel bezeichnet. Diese treten bei feuchten Schüttgütern zwischen den Partikeln aufgrund der Oberflächenspannung auf. Zusätzlich stellt sich in der Flüssigkeit ein Kapillardruck ein. Ist dieser kleiner als der Umgebungsdruck, so ergibt sich daraus eine zusätzliche Haftkraft. [71]

Feststoffbrücken können durch Sinterungs-, Schmelz- und Kristallisationsprozesse entstehen [71].

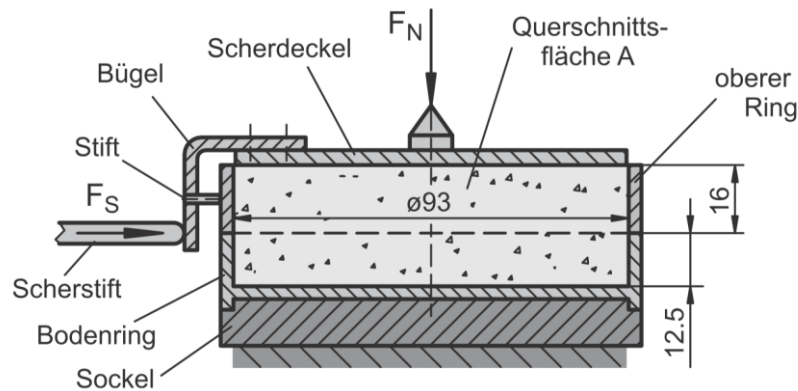
Die am besten geeigneten Schergeräte zur Erfassung von Daten zur Ermittlung des Schüttgutverhaltens sind die Jenike-Scherzelle, das Ringschergerät, sowie das Torsionsschergerät, da sie nachfolgende Anforderungen vollkommen bzw. weitgehend erfüllen [71]:

1. Verfestigungsvorgang mit anschließender Messung der Festigkeit
2. Verfestigung der Schüttgutprobe bis zum Erreichen des stationären Fließens
3. Nicht oder nur gering voneinander abweichende Beanspruchungsrichtungen beim Verfestigen und beim Messen der Festigkeit
4. Reproduzierbare Beanspruchung der Probe bei der Verfestigung und beim Messen der Festigkeit
5. Bekannte mittlere Spannungen in der Messebene bei möglichst homogener Spannungsverteilung beim Verfestigen und beim Messen der Festigkeit
6. Möglichkeit zur Variation der Verfestigungsspannung
7. Möglichkeit zur Messung der Zunahme der Druckfestigkeit mit der Zeit

### **7.5.1 Jenike-Schergerät**

Das Jenike-Schergerät ist eines der am weitest verbreiteten Verfahren. Es wurde um 1960 für die Auslegung von Silos vorgestellt und dient vor allem zur Ermittlung der

Fließeigenschaften von feinkörnigen, kohäsiven Schüttgütern. **Abbildung 7-10** zeigt den Aufbau dieser Scherzelle anhand einer schematischen Darstellung. [71,72]



**Abbildung 7-10:** Prinzip des Jenike-Schergerätes [71]

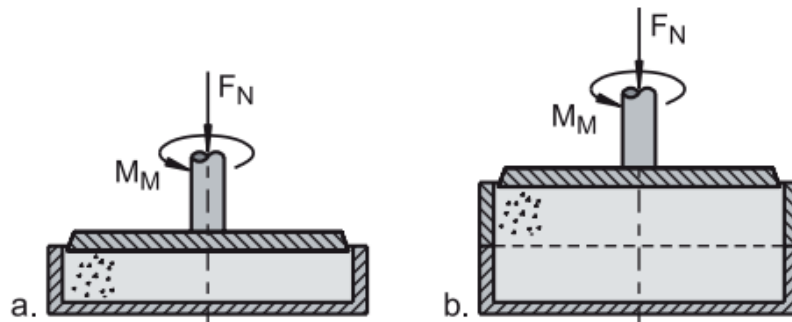
Hierbei sind die Standardabmessungen der Scherzelle gezeigt, jedoch gibt es auch kleinere oder größere Abmessungen. Die Zelle besteht aus zwei konzentrischen Ringen, wobei der geschlossene Bodenring auf einem feststehenden Sockel fixiert ist und der obere verschiebbar auf dem unteren aufliegt. Nachdem die Vorrichtung durch das Schüttgut befüllt ist, wird über den Scherdeckel eine einwirkende Normalkraft  $N$  flächig auf das Schüttgut übertragen. Mithilfe des Scherstifts, der sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, erfolgt in weiterer Folge die Erfassung der Scherkraft anhand einer Kraftmessdose. Der maximale Scherweg ist auf die doppelte Wandstärke der Ringe begrenzt, wodurch die Schüttgutprobe schon vor dem Start des Versuchs nahezu kritisch verfestigt wird. [71,72]

### 7.5.2 Torsionsgerät

Die Scherverformung des Torsionsgeräts erfolgt im Gegensatz zur Jenike-Scherzelle nicht translatorisch, sondern rotatorisch. In **Abbildung 7-11** sind zwei Bauformen von Torsionsschergeräten dargestellt. **Abbildung 7-11a** zeigt die Standardausführung, während in **Abbildung 7-11b** ein Modell mit geteilter Scherzelle zu sehen ist. Eine Herausforderung bei dieser Art von Schergeräten besteht darin, dass die Scherverformung vom Zentrum, bei der keine Verformung auftritt, nach außen hin zunimmt. Diese Methode ermöglicht jedoch einen unbegrenzten Scherweg. [72]

Das Schüttgut befindet sich beim Torsionsgerät in einer zylindrischen Scherzelle (**Abbildung 7-11a**). Ein drehbarer, unten rauer Deckel übt eine Normalkraft auf das Schüttgut aus. Durch die Rotation des Deckels relativ zur Scherzelle unterliegt das Schüttgut einer Scherverformung, wobei das Drehmoment  $M_M$  gemessen wird, aus dem sich die

Schubspannung in der Schüttgutprobe berechnen lässt. In der Bauart nach **Abbildung 7-11b** ist die Scherzelle ähnlich wie die des Jenike-Schergerätes horizontal in einen oberen und einen unteren Ring geteilt, sodass sich der obere Ring zusammen mit dem Deckel relativ zum unteren Ring drehen kann. Mit dem Torsionsschergerät kann eine Schüttgutprobe an- und abgeschert werden, um Fließorte zu bestimmen. [71],[72]



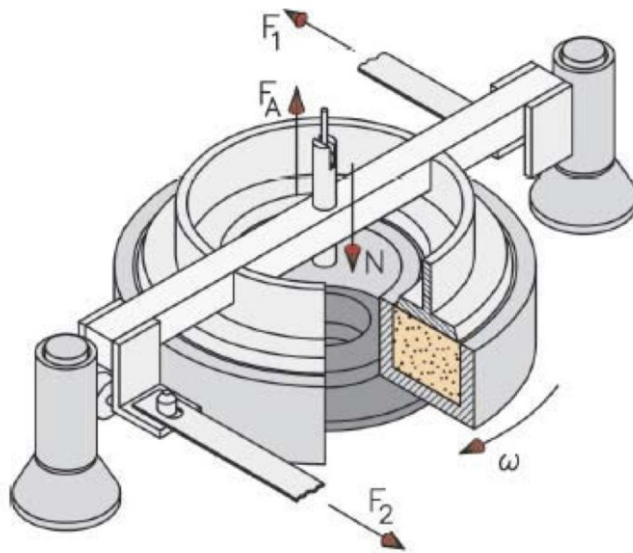
**Abbildung 7-11:** Ausführungen von Torsionsschergeräten [71]

Das Schüttgut befindet sich beim Torsionsgerät in einer zylindrischen Scherzelle (**Abbildung 7-11a**). Ein drehbarer, unten rauher Deckel übt eine Normalkraft auf das Schüttgut aus. Durch die Rotation des Deckels relativ zur Scherzelle unterliegt das Schüttgut einer Scherverformung, wobei das Drehmoment  $M_M$  gemessen wird, aus dem sich die Schubspannung in der Schüttgutprobe berechnen lässt. In der Bauart nach **Abbildung 7-11b** ist die Scherzelle ähnlich wie die des Jenike-Schergerätes horizontal in einen oberen und einen unteren Ring geteilt, sodass sich der obere Ring zusammen mit dem Deckel relativ zum unteren Ring drehen kann. Mit dem Torsionsschergerät kann eine Schüttgutprobe an- und abgeschert werden, um Fließorte zu bestimmen. [71],[72]

### 7.5.3 Ringschergerät

Das Ringschergerät ist ein Verfahren, welches sich sehr gut für grobkörniges, kohäsives Material eignet. Die Schüttgutprobe befindet sich in einem Ringkanal und wird von oben mit einem rauhen, ebenfalls ringförmigen Deckel abgedeckt und mit einer Normalkraft belastet (**Abbildung 7-12**). Dann erfolgt die Messung des zum Scheren erforderlichen Drehmoments. Dies geschieht durch Verdrehung von Ringkanal und Deckel gegeneinander. Das Gerät erlaubt die Messung mehrerer Fließorte mit einer Probe, was den Zeitaufwand erheblich reduziert. Im Vergleich zum Jenike-Schergerät zeigt es Vorteile bei elastischen oder stark plastisch verformbaren Schüttgütern sowie in Bereichen mit kleinen Spannungen. Zudem gibt es keinen begrenzten Scherweg. Es zeichnet sich durch bessere Reproduzierbarkeit,

geringeren Bedienerinfluss, leichtere Bauweise, entnehmbare Scherzelle mit Deckel, Wandreibungsmessung, kleinere erreichbare Spannungen und reduzierten Zeitaufwand aus. [71,72]



**Abbildung 7-12:** Ringscherzelle [72]

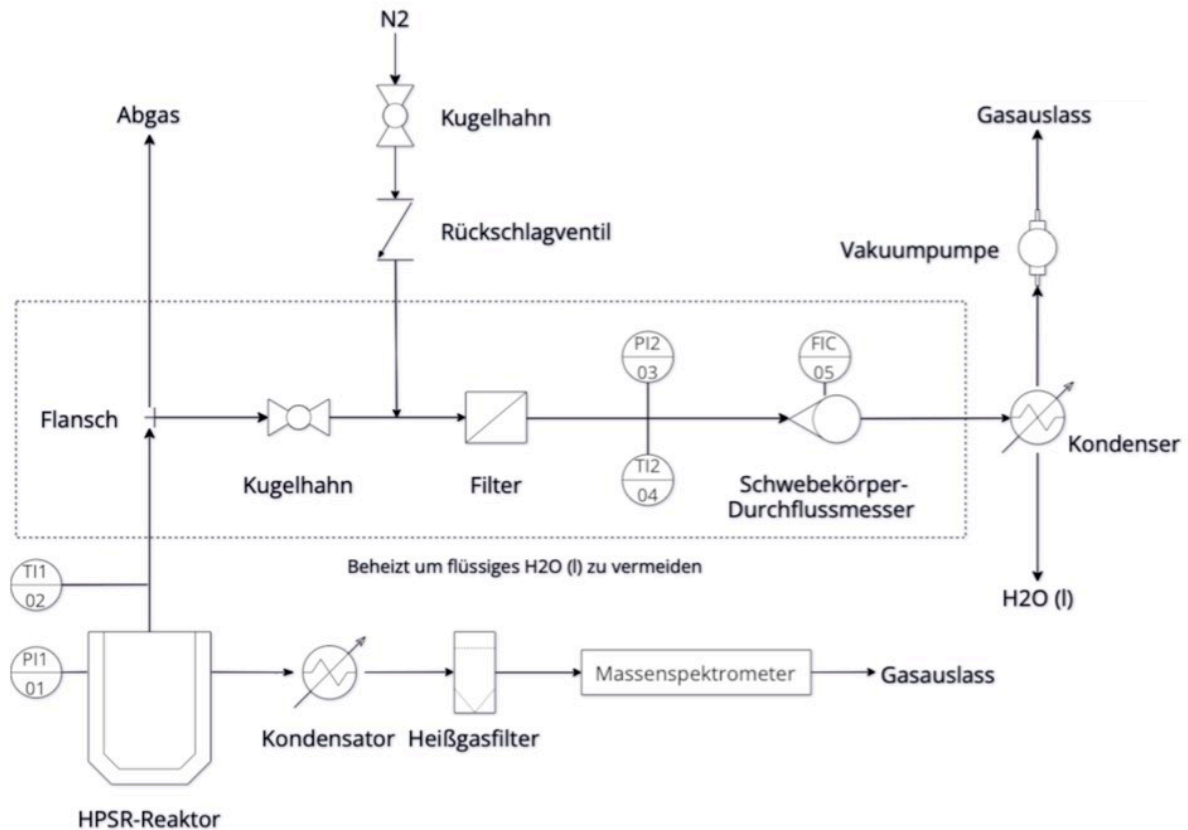
## 8 Entwicklung eines geeigneten Systems zur Staubprobenahme für die HPSR-Anlage

Dieser Abschnitt beinhaltet eine detaillierte Beschreibung des konzipierten Staubprobenahmesystems, sowie der erforderlichen Messgeräte für den Einsatz in der HPSR-Anlage. Hierzu ist zunächst die Anordnung, der Verwendungszweck und die Funktionsweise der notwendigen Komponenten des Systems beschrieben. Daraufhin erfolgt die Auslegung hinsichtlich Absauggeschwindigkeit anhand eines formelmäßigen Ansatzes.

### 8.1 Anordnung und Konfiguration des Probenahmesystems

Dieses Kapitel befasst sich mit der Anordnung, dem detaillierten Aufbau und der Konfiguration des Probenahmesystems, sowie der Funktionsweise und dem Verwendungszweck der einzelnen Bauteile. Die wichtigsten Komponenten und die notwendigen Messstellen zur artefaktarmen Probenahme, sind anhand eines Prozess-Flussdiagramms (**Abbildung 8-1**) ausgehend vom HPSR-Reaktor dargestellt. Aus diesem Aggregat mündet zum einen ein Rohr, welches zum Ableiten des Hauptabgasstromes dient und zum anderen eine Leitung, welche zur Gasentnahme und einer daraus folgenden Ermittlung der Gaszusammensetzung im Reaktor mittels Massenspektrometer genutzt wird. Die Staubprobenahme erfolgt mithilfe einer selbstkonstruierten Entnahmesonde, welche an einem Flansch am Abgasstutzen installiert ist. Dahinter befinden sich Filter, Durchflussmesser, Kondenser und Vakuumpumpe sowie notwendige Armaturen, welche das Probenahmesystem komplettieren. Die Auswahl der verwendeten Bauteile erfolgt sorgfältig, um eine präzise und zuverlässige Erfassung von Staubpartikeln zu gewährleisten. Jene Komponenten, welche sich

im eingerahmten Bereich des Diagramms befinden, sind bis einschließlich dem Durchflussmesser beheizt auszuführen.



**Abbildung 8-1:** Prozess-Flussdiagramm der Staubprobenahme am HPSR-Reaktor

Bei der Auswahl der Teile ist darauf zu achten, dass jene, die mit dem Probegas in Berührung kommen, aus korrosionsbeständigem, oder falls notwendig, aus hitzebeständigem Material zu fertigen sind. Zudem ist die Anlage mit verschiedenen Messgeräten ausgestattet, die zur Berechnung der notwendigen Absauggeschwindigkeit (**Kapitel 8.2**) benötigt werden. Dazu zählen die Detektoren im Probenahmesystem für Temperatur  $T_{T12}$ , Druck  $p_{P12}$  und Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Probe,FIC,einstellen}}$ , sowie jene am Reaktor zur Druckermittlung  $p_{P11}$  und am Abgasstutzen zur Temperaturerfassung  $T_{T11}$ .

### 8.1.1 Positionierung der Staubprobenahme an der HPSR-Anlage

Anhand der Geometrie des bestehenden Absaugrohres der Anlage, soll eine bestmögliche Lösung hinsichtlich der Anordnung und Positionierung der Staubprobenahme erfolgen. Hierzu wurde zunächst die VDI-Norm [15] als Leitfaden für den richtigen Ort der Messstelle herangezogen. Laut dieser Norm soll die Länge der geraden Einlaufstrecke  $L_E$  und Auslaufstrecke  $L_A$  fünf- beziehungsweise zweimal dem hydraulischen Durchmesser betragen.

Dieser hydraulische Durchmesser  $d_{\text{hydr}}$  ist eine charakteristische Größe des Querschnitts eines Abgaskanals und berechnet sich mit Hilfe der **Gleichung 8-1**.

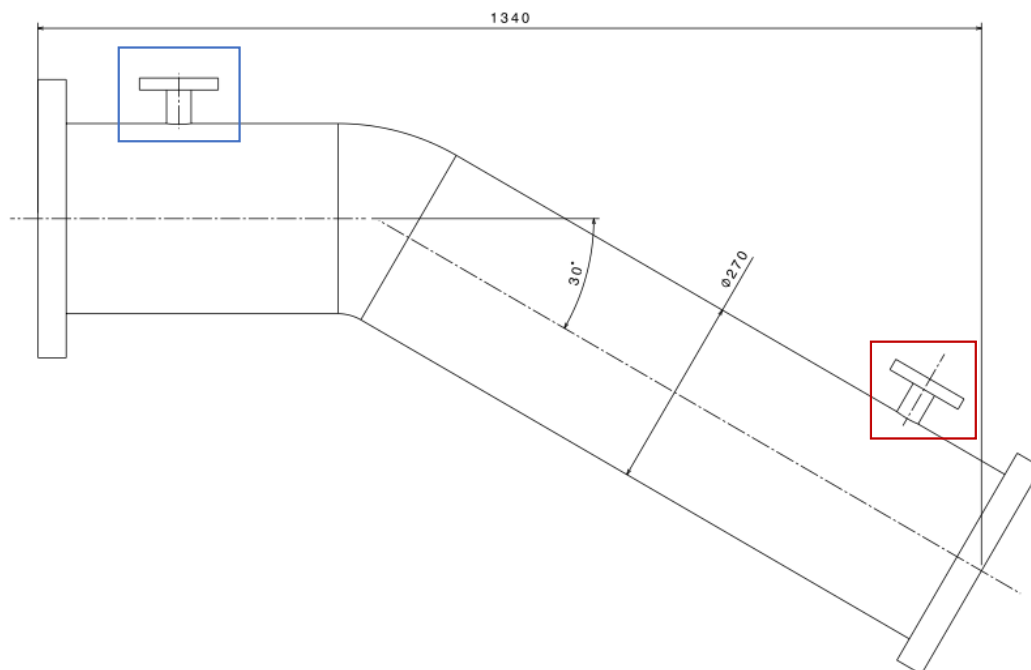
$$d_{\text{hydr}} = \frac{4 \cdot \text{Fläche des Messquerschnitts}}{\text{Umfang des Messquerschnitts}} \quad 8-1$$

Bei einem Rohrdurchmesser von 206 mm ergibt sich daraus ein Wert von 206 mm und einer daraus folgenden notwendigen Einlaufstrecke (**Gleichung 8-2**) und Auslaufstrecke (**Gleichung 8-3**) von 1030 mm sowie 412 mm. Diese Anforderungen können jedoch an der bestehenden Anlage in dieser Form nicht umgesetzt werden. Laut Schröder [9] soll in diesen Fällen die längste gerade Rohrstrecke gedrittelt werden, wobei zwei Drittel für die Einlaufstrecke verwendet werden soll und ein Drittel für die Auslaufstrecke.

$$L_E = 5 \cdot d_{\text{hydr}} \quad 8-2$$

$$L_A = 2 \cdot d_{\text{hydr}} \quad 8-3$$

Anhand dieser Vorgaben ist der Ort der Probenahme zu wählen. Dazu soll ein bestehender Flansch genutzt werden, welcher sich wie in **Abbildung 8-2** ersichtlich, im rot markierten Bereich befindet.



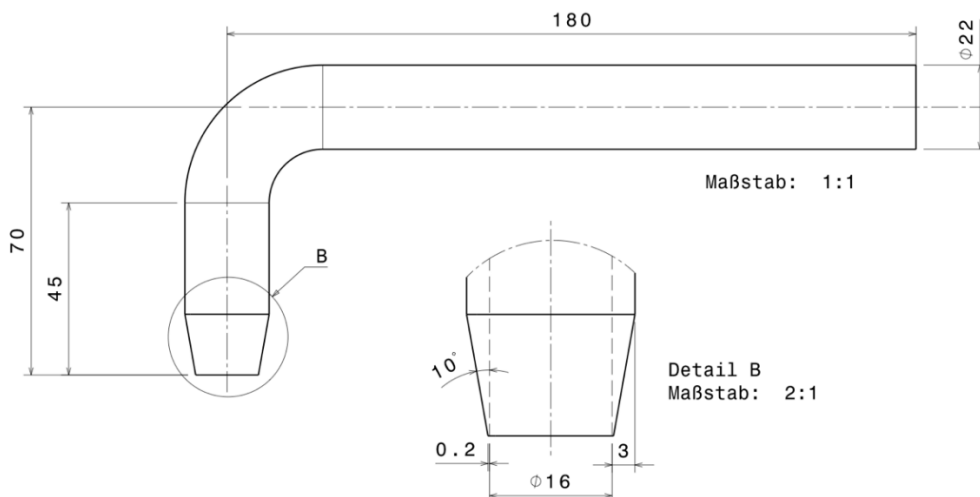
**Abbildung 8-2:** Position der Probenahme (rot) und der Temperaturmessung (blau) am bestehenden Abgaskanal der HPSR-Anlage

Aufgrund der vorgegebenen Geometrie des Abgaskanals, muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass es sich hierbei nicht um einen vertikalen Abschnitt handelt, wodurch es

zu leicht unregelmäßigen Staubverteilungen sowie Staubablagerungen kommen kann. Abgesehen davon stellt sich diese Position jedoch am geeignetsten heraus, da hier zum einen die längste gerade Rohrstrecke auftritt, und zum anderen ein bestehender Flansch genutzt werden kann, was zeitaufwändige und kostenintensive Umbauarbeiten vermeidet. Nachfolgend sind die verwendeten Bauteile und Messgeräte, sowie deren Funktionsweise ausführlich beschrieben.

### 8.1.2 Entnahmesonde

Die Absaugung des Teilvolumens aus dem Abgaskanal erfolgt mithilfe einer sogenannten Entnahmesonde. Dazu wird ein nahtloses Edelstahlrohr aus dem Werkstoff 1.4301 mit einem Durchmesser von 22 mm und einer Wandstärke von 3 mm gewählt und in die notwendige Geometrie und Form, zur artefaktarmen Probenahme gebracht. Eine Detailkonstruktion ist in **Abbildung 8-3** ersichtlich. Die Entnahmespitze ist hierbei mit einer Verjüngung versehen, um sicherzustellen, dass die Trennlinien zwischen den Haupt- und Teilströmen für Partikel und Gas zusammenfallen. Um weitere Störungen der Gasströmung an der Sonde zu minimieren ist die gerade Einlaufstrecke bis zum ersten Bogen mit einer Länge von 45 mm versehen, sowie der Krümmungsradius mit mehr als dem 1,5-fachen Innendurchmesser konstruiert.



**Abbildung 8-3:** Konstruierte Entnahmesonde zur Probenahme eines Teilvolumenstroms aus dem Abgaskanal

Eine beispielhafte Darstellung der eingebauten Sonde im Abgaskanal ist anhand der **Abbildung 8-4** dargestellt. Die Montage erfolgt aufgrund des geringen Flanschdurchmessers von 28 mm vom Inneren des Abgaskanals.



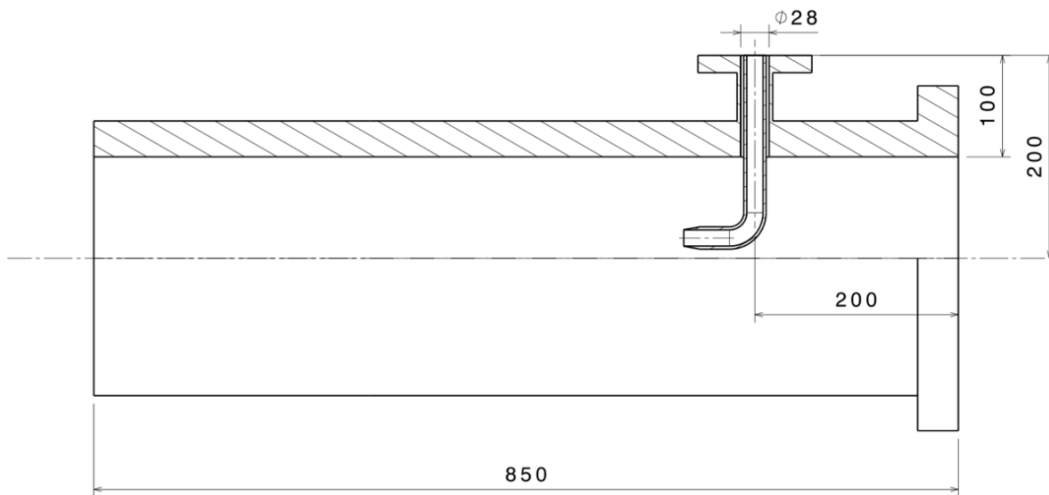


Abbildung 8-4: Darstellung der Entnahmesonde im Abgaskanal der HPSR-Anlage

### 8.1.3 Gasdichter Flansch-Adapter

Um eine gasundurchlässige Verbindung zu gewährleisten, kommt ein Flanschadapter mit einer Chevron-Dichtung zum Einsatz. Diese spezielle Komponente besteht aus mehreren gewellten Ringen, die einen effektiven Schutz gegen Gaslecks bietet. Durch das Anziehen der Überwurfmutter wird die Dichtung komprimiert, wodurch eine zuverlässige Versiegelung entsteht. Eine Zusammenstellungszeichnung des konstruierten Systems ist in **Abbildung 8-5** ersichtlich.

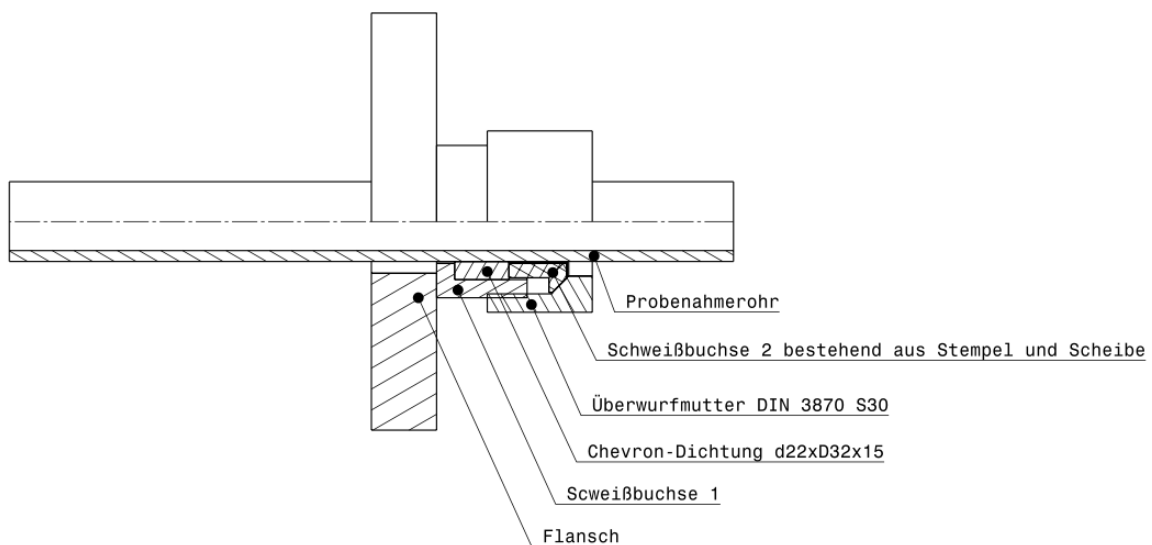


Abbildung 8-5: Gasdicht konstruierter Flanschadapter

#### 8.1.4 Edelstahlkugelhahn

Die Hauptaufgabe des Edelstahlkugelhahns besteht darin, den Durchfluss des Abgases während des Betriebs der Anlage zu unterbrechen, um einen Filterwechsel zu ermöglichen. Dieses Bauteil ist zwischen der Flanschverbindung und einem T-Stück positioniert, wie im Flussdiagramm (**Abbildung 8-1**) ersichtlich. Durch einfaches Drehen des Hebels lässt sich somit der Gasstrom einfach und schnell sperren. Um Partikelverluste und Wasserdampfkondensation an den kühlen Wänden zu vermeiden, ist es notwendig dieses Bauteil während der Probenahme zu beheizen und thermisch zu isolieren.

#### 8.1.5 Stickstoffspülung

Um das Probenahmesystem vor einem Filterwechsel effektiv von explosiven/giftigen Gasen frei zu spülen, kommt Stickstoff zur Anwendung. Dieser durchläuft eine Reihe von Bauteilen, bestehend aus einem Druckregler mit Manometer, einem Kugelhahn und einem Rückschlagventil. Der Druckregler mit Manometer dient der Kontrolle und Überwachung des Stickstoffdrucks, während der Kugelhahn den Fluss des Stickstoffs steuert, beziehungsweise absperrt. Das Rückschlagventil verhindert den Rückstrom von Probegas in den Kugelhahn bei ausgeschaltetem Spülprozess. Dieses System dient jedoch nicht der kontinuierlichen Verdünnung des Abgases während der Probenahme, da eine quantitative Verbesserung zur Verringerung von auftretenden Artefakten nur schwer vorhersagbar ist. Zudem kann es durch inhomogene Verwirbelung zur Nukleation von Feinstpartikeln aus der Gasphase kommen und zur Veränderung der Partikelzusammensetzung führen.

#### 8.1.6 Filtersystem

Die Abscheidung der Staubpartikel im Probenahmesystem erfolgt mithilfe eines Filterhalters und einem Membranfilter. Die Halterung dient dazu, das Abscheidemedium sicher zu fixieren und somit den Durchfluss der Gasprobe zu gewährleisten. Der aus Teflon bestehende Membranfilter ist hydrophob, was bedeutet, dass er wasserabweisend ist, wodurch dieser ideal für die Filtration von feuchten Gasen geeignet ist. Darüber hinaus zeigt er auch eine sehr gute chemische als auch eine große thermische Beständigkeit im Bereich von  $-50\text{ °C}$  bis  $+190\text{ °C}$ . Ein weiterer Vorteil ist, dass dieser Filter für die Untersuchung durch weitere Analysemethoden geeignet ist. Das Filtersystem wurde den Abscheidesystemen Zyklon und Impaktor sowie der Beta-Strahlungs-Absorption als Abscheidemedium vorgezogen, da die Investitionskosten sowie der Aufwand für Installation und Montage geringer sind. Zudem ermöglicht die

Verwendung von Heizmanschetten und die damit verbundene Thermostatisierung des Absaugrohrs und des Filtergehäuses die Anwendung in feuchten Abgasen. Dadurch lässt sich die Kondensation möglicher Wassertropfen unterdrücken, und somit verbessert sich die Filtration von Gasen mit hohem Säuretaupunkt.

### 8.1.7 Temperaturmessung

Die Messungen der Temperaturen am Abgasstutzen  $T_{T11}$  und im Probenahmesystem  $T_{T12}$  sind zur Auslegung des richtigen Werkstoffs der Entnahmesonde und zur Ermittlung der isokinetischen Staub-Gasgemisch-Sammlung wichtige Parameter. Ersteres erfolgt direkt nach dem Einlass in das Abgasrohr anhand eines bereits an der Anlage installierten Thermoelements (**Abbildung 8-2**, blau markiert) und ist einem Widerstandsthermometer zu bevorzugen, da es auch bei Temperaturen über 850 °C anwendbar ist. Zweiteres ist direkt nach dem Filtersystem angeordnet und geschieht mithilfe eines Widerstandsthermometers, welcher den elektrischen Widerstand entsprechend den Temperaturänderungen ändert.

### 8.1.8 Druckmessung

Die Druckmessungen am Reaktor  $p_{PI1}$  und im Probenahmesystem  $p_{PI2}$  erfolgen jeweils mithilfe von absoluten Drucksensoren, welche die Druckänderungen in ein elektrisches Signal umwandeln. Die Positionierungen der Sensoren sind in **Abbildung 8-1** anhand des Flussdiagramms ersichtlich.

### 8.1.9 Volumenstrommessung

Der Volumenstrom wird durch einen Schwebekörper-Durchflussmesser registriert und geregelt. Dieser befindet sich hinter der Druck- und Temperaturmessung und dient als wichtige Komponente für die Ermittlung der notwendigen isokinetischen Teilgasgeschwindigkeit.

### 8.1.10 Messung der Gaszusammensetzung

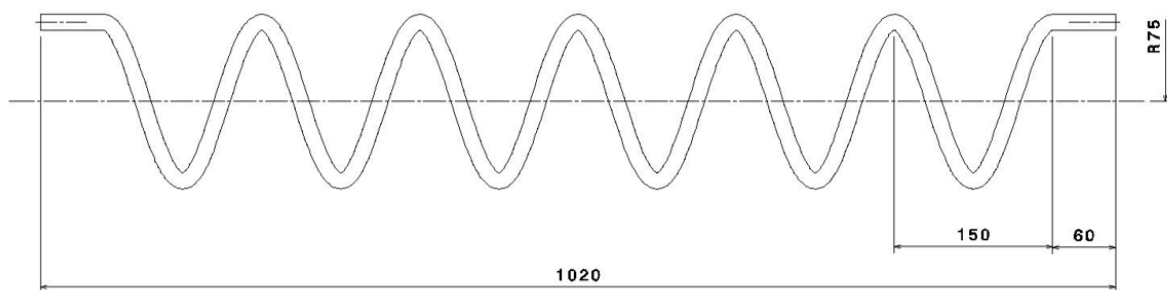
Die Ermittlung der Gaszusammensetzung erfolgt mithilfe eines Massenspektrometers (MS), welcher an der bestehenden Anlage durch Umbau einer Gasentnahmestelle installiert wird. Dieser dient zur Messung der Gaskomponenten, wie Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>, welche für die Berechnung der isokinetischen Gasgeschwindigkeit notwendig sind. Die Messstelle befindet sich am Reaktor und ist in **Abbildung 8-1** veranschaulicht. Zur Entfernung von Wasser, sowie

störenden Partikel und Verunreinigungen aus der Gasprobe, kommt vor dem Spektrometer ein Kondensator sowie ein Heißgasfilter zur Anwendung.

### 8.1.11 Kondenswasserabscheidungssystem

Der Kondensator, welcher nach dem Schwebekörper-Durchflussmesser angeordnet ist, kommt zur Abscheidung des Kondensats für das feuchte und wasserdampfgesättigte Gas zur Anwendung. Er besteht aus einem etwa 3 m langen Rohr mit einem Außendurchmesser von 15 mm, das vertikal nach unten gewickelt ist. Eine Detailzeichnung der konstruierten Abkühlschlange ist in **Abbildung 8-6** dargestellt. Das untere Ende des Rohrs mündet in ein T-Stück mit Schneidringverschraubung. Wobei einerseits das entwässerte Gas zur Pumpe gesaugt und andererseits das Wasser in ein Reservoir bestehend aus einem kurzen Rohrstück mit einer Länge von 150 mm geleitet wird. Am Ende des Systems befindet sich ein Kugelhahn, der den Abfluss des Wassers nach dem Versuch ermöglicht. Eine schematische Darstellung des Kondensatorsystems ist in

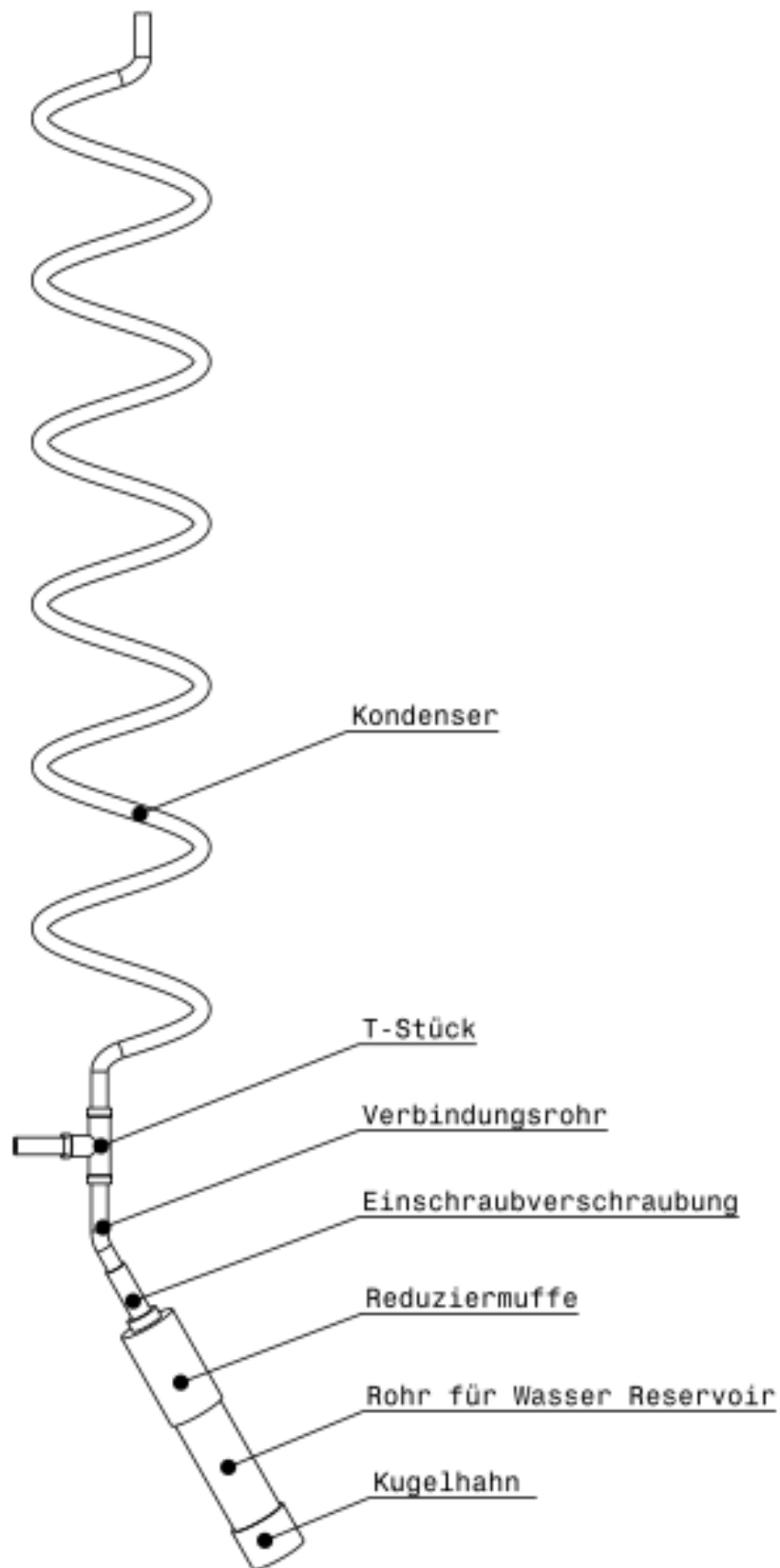
**Abbildung 8-7** ersichtlich. Diese Zeichnung zeigt lediglich eine konzeptuelle Darstellung des Zusammenbaus, ohne die genauen Details der einzelnen Bauteile darzustellen.



**Abbildung 8-6:** Konstruierter Kondensator zur Abscheidung von im Abgas enthaltenen Wasser durch Abkühlung

### 8.1.12 Vakuumpumpe

Als Absaugaggregat und damit Schlusspunkt des Probenahmesystems, kommt eine trockenverdichtende Vakuumpumpe zur Anwendung. Diese ist gasdicht und korrosionsbeständig sowie in der Lage den maximal vorgesehenen Volumenstrom unter Probenahmebedingungen zu fördern.



**Abbildung 8-7:** Schematische Montagezeichnung des Kondensersystems

## 8.2 Ermittlung der Absauggeschwindigkeit für isokinetische Probenahmebedingungen

Die Ermittlung der Absauggeschwindigkeit des Abgases in der HPSR-Anlage erfordert besondere Aufmerksamkeit aufgrund der spezifischen Bedingungen, unter denen diese stattfindet. Hierbei ist zum einen die sehr niedrige Gasgeschwindigkeit und zum anderen die Temperatur über 100 °C zu erwähnen. In der Literatur wird für solche Messungen in der Regel das Prandtl-Staurohr empfohlen, wie es auch in **Kapitel 4.1** beschrieben ist. Allerdings sind die Anschaffungskosten für eine solche Differenzdruckmessung hoch, was die Suche nach Alternativen erforderlich macht.

Zu den Alternativen zählen verschiedene Messmethoden wie thermische Massendurchflussmesser (MFCs), Flügelradanemometer oder Vortex Durchflussmessgeräte. Diese Methoden weisen jedoch Nachteile auf. MFCs beispielsweise haben eine Temperaturgrenze von maximal 60 °C, was ihre Anwendung bei höheren Temperaturen einschränkt. Flügelradanemometer sind kostspielig in der Anschaffung und erfordern regelmäßige Wartung. Bei Vortex Messungen sind die auftretenden Gasgeschwindigkeiten im gegenständlichen Fall zu gering, um genaue Auswertungen zu ermöglichen.

Eine vielversprechende Option, die diese Einschränkungen umgeht, ist die Schwebekörper-Durchflusstechnik. Bei dieser Methode wird die Gasgeschwindigkeit anhand der Position eines Schwebekörpers in einem Rohr gemessen. Durch das Gleichgewicht zwischen der Auftriebskraft des Strömungsmediums und der Schwerkraft des Schwebekörpers ist die Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen. [73]

Das Messinstrument ist flexibel einsetzbar und kann in verschiedenen Umgebungen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen verwendet werden. Ein wesentlicher Vorteil liegt in der Einfachheit und Robustheit. Im Gegensatz zu den oben genannten Methoden erfordert es keine komplizierte Elektronik oder empfindliche Sensoren, was die Anwendung auch unter anspruchsvollen Bedingungen ermöglicht. Darüber hinaus ist es kostengünstiger in der Anschaffung und Wartung. [73]

Für die Umrechnung von kalibrierten Bedingungen des Regelsystems auf die tatsächlichen Prozessbedingungen kommen sogenannte Korrekturfaktoren zum Einsatz. Diese werden mit dem angezeigten Durchflusswert multipliziert, um den korrekten Wert zu erhalten. Im Allgemeinen ist die Verwendung dieser Faktoren gut für die Prozessgrößen Dichte, Temperatur und Druck anwendbar. Nachfolgend sollen diese Umrechnungsformeln anhand von Formelbeziehung beschrieben werden. [74]

Der Korrekturfaktor für die Dichte  $K_\rho$  (**Gleichung 8-4**) berechnet sich aus der Normdichte  $\rho_{\text{Kalibrationsgas}}^0$  für die das Gerät ursprünglich ausgelegt wurde und der Normdichte  $\rho_{\text{Probengas}}^0$  des tatsächlich auftretenden Abgases aus der HPSR-Anlage. Ersteres ist hierbei über die molare Masse des Kalibrationsgases  $M_{\text{Kalibrationsgas}}$  und dem molaren Normvolumen des idealen Gases  $V_m^0$  bestimmbar (**Gleichung 8-5**).

$$K_\rho = \sqrt{\frac{\rho_{\text{Kalibrationsgas}}^0}{\rho_{\text{Probengas}}^0}} \quad 8-4$$

$$\rho_{\text{Kalibrationsgas}}^0 = \frac{M_{\text{Kalibrationsgas}}}{V_m^0} \quad 8-5$$

Zweiteres berechnet sich anhand von unterschiedlichen Formelbeziehungen in Abhängigkeit des vorhandenen Prozessgases. In den Reaktor gelangt dabei ein Gas bestehend aus Argon, Wasserstoff und Stickstoff, wobei die Volumenströme dieser Komponenten  $\dot{V}_{i,\text{in}}^0$  bekannt sind. Anhand dieser ist zum einen der Anteil der jeweiligen Spezies  $x_{i,\text{in}}$  am einströmenden Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Gesamt,in}}^0$  mithilfe von **Gleichung 8-6** ermittelbar. Zum anderen kann die Stoffmenge pro Zeiteinheit  $\dot{n}_{i,\text{in}}$ , welche in den Reaktor gelangt, berechnet werden (**Gleichung 8-7**).

$$x_{i,\text{in}} = \frac{\dot{V}_{i,\text{in}}^0}{\dot{V}_{\text{Gesamt,in}}^0} \quad 8-6$$

$$\dot{n}_{i,\text{in}} = \frac{\dot{V}_{i,\text{in}}^0}{V_m^0} \quad 8-7$$

Durch die Installation eines Massenspektrometers ist es möglich, die existierenden Spezies im Reaktor zu ermitteln. Es handelt sich dabei um die Gaskomponenten Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>. Es kommt jedoch zu keiner Erfassung von H<sub>2</sub>O, aufgrund der Abscheidung vor dem MS. Die Ausgabe erfolgt in Volumenprozent. Zudem ist zu beachten, dass Argon in den Reaktor gelangt und an keiner Reaktion teilnimmt, wodurch es zum gleichen Volumenstrom am Eingang und Ausgang des Reaktors dieser Spezies kommt. Es kann dadurch der gesamte Normvolumenstrom am MS  $\dot{V}_{\text{MS}_\text{Gesamt}}^0$  mithilfe der Stoffmenge von Argon pro Zeiteinheit  $\dot{n}_{\text{Ar,out}}$  und dem Stoffmengenanteil von Argon  $x_{\text{Ar,out,MS}}$  anhand von **Gleichung 8-8** berechnet werden. Dadurch ist im nächsten Schritt durch Anwendung von **Gleichung 8-9** die Stoffmenge pro Zeiteinheit der beteiligten Spezies  $\dot{n}_{i,\text{out}}$  durch Verwendung des gemessenen Volumenstromanteils der Komponenten am MS  $x_{i,\text{out,MS}}$  ermittelbar. Der Stoffmengenfluss von H<sub>2</sub>O  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,out}}$  ist anhand einer Wasserstoffbilanz mit **Gleichung 8-10** zu berechnen.

$$\dot{V}_{\text{MS\_Gesamt}}^0 = \frac{\dot{n}_{\text{Ar,out}}}{x_{\text{Ar,out,MS}}} \cdot V_{\text{m}}^0 \quad 8-8$$

$$\dot{n}_{i,\text{out}} = \frac{\dot{V}_{\text{MS\_Gesamt}}^0}{V_{\text{m}}^0} \cdot x_{i,\text{out,MS}} \quad 8-9$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,out}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{out}} \quad 8-10$$

Durch diese Beziehungen ist somit der aus dem Reaktor austretende Normvolumenstrom der auftretenden Komponenten  $\dot{V}_{i,\text{out}}^0$  mithilfe von **Gleichung 8-11** und der Normvolumenstrom des gesamten Abgases  $\dot{V}_{\text{Abgas}}^0$  durch Bildung der Summe dieser Ströme (**Gleichung 8-12**) bestimmbar.

$$\dot{V}_{i,\text{out}}^0 = \frac{\dot{n}_{i,\text{out}}}{V_{\text{m}}^0} \quad 8-11$$

$$\dot{V}_{\text{Abgas}}^0 = \sum \dot{V}_{i,\text{out}}^0 \quad 8-12$$

Daraus ist zunächst der Volumenstromanteil  $x_{i,\text{out}}$  (**Gleichung 8-13**) und abschließend die tatsächlich auftretende Dichte des Abgases unter Normbedingungen  $\rho_{\text{Probengas}}^0$  mithilfe der molaren Masse der vorkommenden Spezies  $M_i$  anhand von **Gleichung 8-14** und somit auch der Korrekturfaktor für die Dichte ermittelbar.

$$x_{i,\text{out}} = \frac{\dot{V}_{i,\text{out}}^0}{\dot{V}_{\text{Abgas}}^0} \quad 8-13$$

$$\rho_{\text{Probengas}}^0 = \frac{\sum M_i \cdot x_{i,\text{out}}}{V_{\text{m}}^0} \quad 8-14$$

Der Korrekturfaktor für die Temperatur  $K_T$  ist über die **Gleichung 8-15** durch Zuhilfenahme der Temperatur unter Normbedingungen  $T^0$  und der tatsächlichen Betriebstemperatur  $T_{\text{T12}}$  im Bereich des Schwebekörperdurchflussmessers zu ermitteln.

$$K_T = \sqrt{\frac{T^0}{T_{\text{T12}}}} \quad 8-15$$

Auf ähnliche Art und Weise berechnet sich auch der Korrekturfaktor für den Druck  $K_p$  mithilfe des Normdrucks  $p^0$  und dem tatsächlichen Betriebsdruck  $p_{\text{PI2}}$  anhand der **Gleichung 8-16**.

$$K_p = \sqrt{\frac{p_{\text{PI2}}}{p^0}} \quad 8-16$$



Bei Viskositätsänderungen in Flüssigkeiten kann vielfach keine einfache Umrechnungsformel angegeben werden, sodass hier meist ein neues Gerät auszulegen oder auf ein anderes, viskositätsunabhängiges Messverfahren zurückzugreifen ist. Bei Gasen ist die Viskosität im Rahmen der Messgenauigkeit jedoch meistens vernachlässigbar. [73]

Der notwendige Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC,einstellen}}$  zur Erreichung der Isokinetik, welcher am Controller eingestellt werden soll um die Änderung der Prozessgrößen Druck, Temperatur und Dichte zu berücksichtigen, ist mithilfe der **Gleichung 8-17** anhand der Korrekturfaktoren und dem notwendigen Volumenstrom im Probenahmesystem bei Normbedingungen  $\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}}^0$  zu berechnen.

$$\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC,einstellen}} = \frac{\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}}^0}{\sqrt{\frac{\rho_{\text{Kalibrationsgas}}^0}{\rho_{\text{Probengas}}^0} \cdot \sqrt{\frac{T^0}{T_{T12}}} \cdot \sqrt{\frac{p_{P12}}{p^0}}}} \quad 8-17$$

Dazu ist zunächst der zuvor ermittelte Abgasvolumenstrom unter Normbedingungen in Realbedingungen  $\dot{V}_{\text{Abgas}}$  umzuwandeln. Dies erfolgt mit **Gleichung 8-18** unter Verwendung von Normaldruck  $p^0$ , Normtemperatur  $T^0$  sowie Druck  $p_{P11}$  und Temperatur  $T_{T11}$  welche tatsächlich im Abgaskanal auftreten. Mit **Gleichung 8-19** kann in weiterer Folge anhand der Querschnittsflächen von Abgasrohr  $A_{\text{Abgasrohr}}$  und Probenahmerohr  $A_{\text{Probenahmerohr}}$ , der Volumenstrom im Probenahmesystem  $\dot{V}_{\text{Probenahme,Einlass}}$  bestimmt werden.

$$\dot{V}_{\text{Abgas}} = \dot{V}_{\text{Abgas}}^0 \cdot \frac{p^0 \cdot T_{T11}}{p_{P11} \cdot T^0} \quad 8-18$$

$$\dot{V}_{\text{Probenahme,Einlass}} = \frac{\dot{V}_{\text{Abgas}}}{A_{\text{Abgasrohr}}} \cdot A_{\text{Probenahmerohr}} \quad 8-19$$

Da sich die Prozessbedingungen innerhalb des Probenahmesystems ändern ist der Volumenstrom im Bereich des Durchflussmessers  $\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}}$  mit den in diesem Bereich vorliegenden Druck-  $p_{P12}$  und Temperaturwerten  $T_{T12}$  zu berechnen (**Gleichung 8-20**). Mit **Gleichung 8-21** ist diese Durchflussrate auf Normbedingungen umzurechnen, wodurch in weiterer Folge der Volumenstrom zur Erreichung der Isokinetik bestimmbar ist.

$$\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}} = \dot{V}_{\text{Probenahme,Einlass}} \cdot \frac{p_{P11} \cdot T_{T12}}{p_{P12} \cdot T_{T11}} \quad 8-20$$

$$\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}}^0 = \dot{V}_{\text{Probenahme,FIC}} \cdot \frac{p_{P12} \cdot T^0}{p^0 \cdot T_{T12}} \quad 8-21$$

## 9 Charakterisierung des HPSR-Staubes

Die Charakterisierung des Abgasstaubes der HPSR-Versuchsanlage erfolgt in dieser Arbeit anhand der chemischen Zusammensetzung, der Korngrößenverteilung und dem Erweichungs- bzw. Schmelzverhalten von festen Partikeln. Nachfolgend sind die Staubprobenahme und die durchgeführten Analyseverfahren ausführlich erklärt, sowie die erzielten Ergebnisse dokumentiert und diskutiert.

### 9.1 Probenahme

Die verwendete Probe zur Charakterisierung wurde im Zuge von Umbauarbeiten an der Anlage von allen zugänglichen Innenflächen des Reaktors als Mischprobe gewonnen. Hierzu kam ein gründlich gereinigter Industriesauger mit neuem Filter zum Einsatz. Nach der Absaugung und der Ablagerung der Staubpartikel auf dem Filtermedium wurde dieser aus dem Sauger entnommen und gründlich ausgeklopft. Für die anschließenden Untersuchungen hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Korngröße und Erweichungsverhalten erfolgte eine Aufteilung der Probe mithilfe einer Schaufel. Die benötigte Staubmenge für die Durchführung der in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden beträgt insgesamt in etwa 40 g.

Eine Probenahme anhand des neu ausgelegten Probenahmesystems ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchführbar, da die Installierung des kompletten Systems den Zeitumfang der Masterarbeit aufgrund der mitunter langen Lieferzeiten der notwendigen Bauteile überschreitet.

## 9.2 Chemische Analyse

Für die chemische Untersuchung des Abgastaubes aus der HPSR-Anlage wurden mehrere Methoden angewendet, um die auftretenden Elemente und Verbindungen zu ermitteln. Dazu gehören die ZR-Titration zur Bestimmung des Eisengehalts, die Leco-Methode zur Erfassung von Kohlenstoff und Schwefel, sowie das RFA-Verfahren zur Quantifizierung oxidischer Verbindungen. Zusätzlich wurde der Glühverlust ermittelt, um flüchtige Bestandteile zu erfassen.

Aus den Ergebnissen (**Tabelle 9-1**) geht hervor, dass die Staubprobe hauptsächlich aus Eisenverbindungen mit einer Gesamteisenkonzentration von 46,5 wt.-% und einer auftretenden Eisenionenkonzentration von 38,6 wt.-% besteht. Der Anteil an metallischen Eisen ist somit sehr gering, wohingegen der Gehalt an Fe<sup>2+</sup>-Ionen in überwiegender Form und zu einer hohen Wahrscheinlichkeit als Wüstit vorliegt. Diese Ergebnisse stammen direkt aus der Titrationsmessung und fallen im Vergleich zum RFA-Gehalt etwas geringer aus. Unterschiede in den Ergebnissen können hierbei aufgrund der Methoden und der Probenahme auftreten. Zweiteres ist jedoch unwahrscheinlich, da die Probe im Labor homogenisiert und Teilmengen den einzelnen Verfahren zugeführt werden.

Bei Betrachtung des Kohlenstoffanteils ist zu erkennen, dass dieser auch in signifikanten Mengen im Abgasstaub auftritt. Das Vorkommen dieses Elements ist unter anderem auf die verwendete Graphitelektrode zurückzuführen. Diese bewirkt sowohl eine direkte als auch eine indirekte Beteiligung des Kohlenstoffs am Reduktionsprozess. Zudem kommt es bei der Reduktion im Reaktor zur Bildung von Wasserdampf, wodurch es aufgrund von Oxidation zu einem hohen Angriff auf die Elektrode kommt. Die zugrundeliegende heterogene Wassergasreaktion ist nachfolgend anhand von **Gleichung 9-1** angeführt:



Durch die umgekehrte Wassergasreaktion kommt es demnach in kühleren Ofenregionen oder im Abgaskanal zur Rückreaktion und einer daraus folgenden Abscheidung im Abgasstaub.[75]

Zudem zeigt die RFA-Analyse, dass speziell, die Elemente Silizium, Magnesium, Aluminium und Kalzium neben Eisen in bedeutenden Mengen im Staub vorhanden sind, wobei Siliziumdioxid mit 21,0 wt.-% den größten Anteil der Probe ausmacht. Das Vorkommen im Abgasstaub ist auf die Reduktion von SiO<sub>2</sub> zu SiO zurückzuführen. Das Suboxid SiO bildet sich bereits bei Temperaturen über 1500 °C und tritt aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks

gasförmig auf [76]. In kühleren Bereichen des Ofens erfolgt dann eine Rückoxidation mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$ .

**Tabelle 9-1:** Chemische Analyse

Parameter	Verfahren	Konzentration [wt.-%]
$\text{Fe}_{\text{ges}}$	ZR-Titration	46,5
$\text{Fe}_{\text{met}}$	ZR-Titration	8,0
$\text{Fe}^{2+}$	ZR-Titration	29,8
$\text{Fe}^{3+}$	Berechnet	8,8
C	Leco	0,49
S	Leco	0,11
$\text{TiO}_2$	RFA	0,14
$\text{SiO}_2$	RFA	21,0
$\text{P}_2\text{O}_5$	RFA	0,56
MnO	RFA	1,93
MgO	RFA	3,68
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	RFA	0,08
CaO	RFA	1,36
$\text{Al}_2\text{O}_3$	RFA	3,30
Fe	RFA	54,5
LOI	Gravimetrisch	-18,59

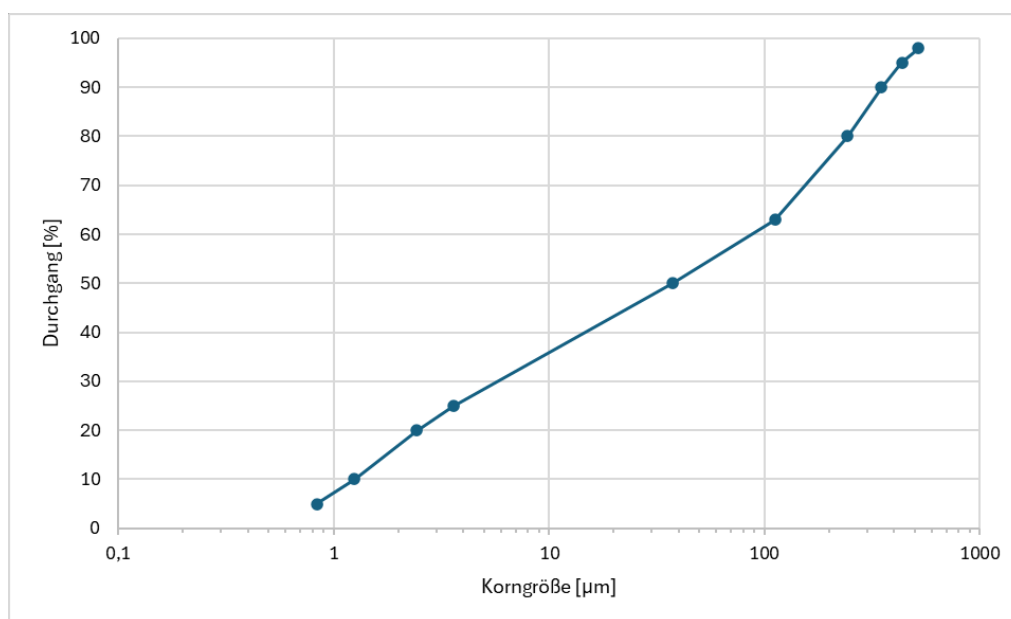
Andere Oxide wie Magnesiumoxid, Aluminiumoxid und Manganoxid sind in kleineren Mengen vertreten. Jenes Oxid mit dem geringsten Schmelzpunkt ist Phosphorpentoxid ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Dieser liegt bei nur  $562\text{ °C}$ , was hinsichtlich Implementierung einer Vorreduktionsstufe zu berücksichtigen ist [77]. Zudem kann es auch zur Ausbildung von Steadit – einem ternären Eutektikum bestehend aus Eisen, Phosphor und Kohlenstoff – kommen, wo der Schmelzpunkt bei  $950\text{ °C}$  liegt [78]. Es ergibt sich ein negativer LOI aufgrund der Gewichtszunahme der untersuchten Staubprobe, was auf die Aufnahme von Sauerstoff zurückzuführen ist. Hierbei

kommt es zu Oxidationsvorgängen, wodurch beispielsweise das FeO in der Probe durch die Absorption von Sauerstoff aus der Luft zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandelt, was in einer Gewichtszunahme resultiert. Eine weitere Ursache könnte die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Umgebungsluft nach dem Erhitzen sein, was besonders bei hygroskopischen Materialien auftritt, die Wasser anziehen.

### 9.3 Korngrößenmessung

Die Korngrößenanalyse des Staubes erfolgt mithilfe der Lasergranulometrie (Mastersizer 3000) von Malvern Panalytical B.V., Wien, Österreich. Diese Methode ermöglicht eine präzise Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch die Analyse des Streulichtmusters, das durch die Interaktion eines Laserstrahls mit den Staubpartikeln erzeugt wird [79]. Die Auswertung des registrierten Beugungsspektrum erfolgte mit den mathematisch-physikalischen Verfahren nach Fraunhofer. Diese beschreibt den Teil der Lichtablenkung, der ausschließlich durch Beugung zustande kommt und bietet den Vorteil, dass keine Kenntnisse über die optischen Eigenschaften des untersuchten Materials notwendig sind [38].

Die Ergebnisse aus den Korngrößenuntersuchungen sind in **Tabelle 9-2** anhand von Werten, sowie in **Abbildung 9-1** mit logarithmischer Korngrößenachse dargestellt. Der Durchgang ist hierbei ein Prozentsatz des Gesamtvolumens der Partikel, die kleiner als die betrachtete Korngröße sind, und somit ein Maß dafür, wie viel Material durch ein virtuelles Sieb dieser Dimension durchgehen würde. [43]



**Abbildung 9-1:** Lasergranulometrische Korngrößenverteilung vom Staub der HPSR-Anlage

**Tabelle 9-2:** Messwerte der Korngrößenanalyse vom Staub der HPSR-Anlage

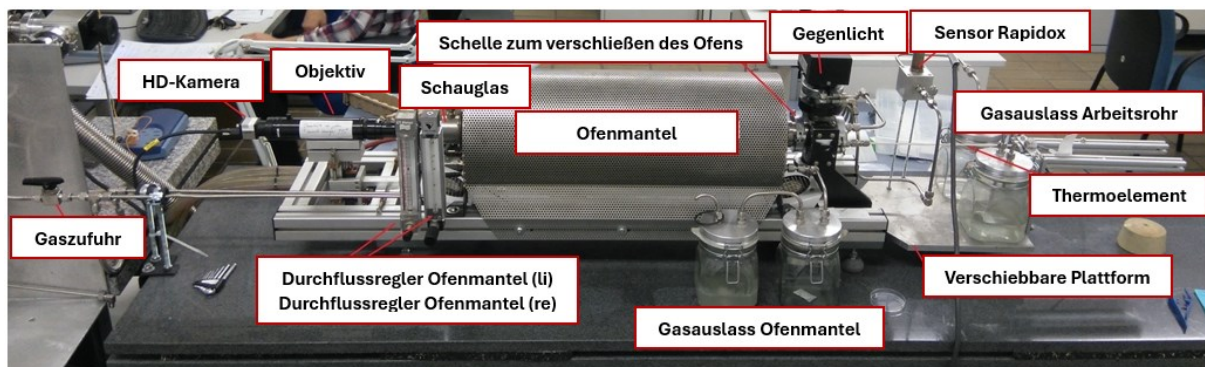
Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	Durchgang [%]
0,836	5
1,25	10
2,44	20
3,6	25
37,5	50
112	63
243	80
349	90
435	95
521	98

Wie aus **Tabelle 9-2** und **Abbildung 9-1** hervorgeht, treten in der Staubprobe Partikel mit einer Korngröße in einem Bereich zwischen 0,8 – 520  $\mu\text{m}$  auf. Wobei ungefähr 65 % der gesamten Körner einen Durchmesser von über 10  $\mu\text{m}$  haben und somit als Grobstaub bezeichnet werden [8]. Der Rest der Kornfraktion liegt als Feinstaub vor. Zudem ist ersichtlich, dass im ultrafeinen Bereich mit einer Korngröße von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$  keine Teilchen detektiert wurden. Diese Ergebnisse sind jedoch kritisch zu betrachten, da die verwendete Analyseverfahren in Verbindung mit der Auswertung nach Fraunhofer laut Öfner [38] etwa unter 10  $\mu\text{m}$  keine glaubwürdigen Ergebnisse mehr liefert. Begründbar ist dies, dass diese Theorie nur speziell für grobe Partikel gut anwendbar ist, da in diesem Größenbereich die Lichtablenkung durch die Beugung dominiert, was jedoch für kleinere Partikel nicht der Fall ist. Für genauere Analysen von kleinen Partikelgrößen ist die Mie-Theorie zu empfehlen. Dazu müssen jedoch Brechungs- und Absorptionsindex des Probenmaterials bekannt sein. Die untere Grenze des mit der Mie-Theorie erfassbaren Größenbereichs liegt in etwa bei 10 nm.

Die breite Verteilung und die Spannweite ( $d_{90} - d_{10}$ ) von 347,8  $\mu\text{m}$  weisen auf eine gewisse Heterogenität hin. Der  $d_x$ -Wert ist der Durchmesser den x % der Partikel in der Probe unterschreiten.

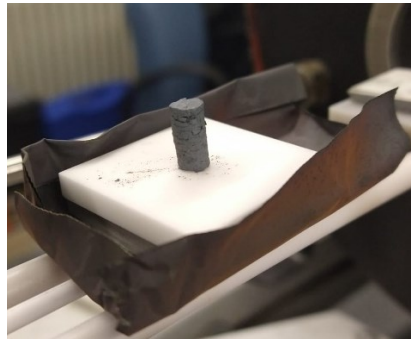
## 9.4 Erweichungsversuch

Beim Erweichungsversuch wird ein Probenrohling des Staubs erhitzt, um die Temperatur zu bestimmen, bei der das Material zu erweichen beginnt. Dabei ist die Veränderung der Staubprobenform zu beobachten und zu dokumentieren, was Aufschluss über die thermischen Eigenschaften und das Verhalten des Materials bei erhöhten Temperaturen gibt. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 9-2** mit Beschriftung der wichtigsten Komponenten dargestellt.



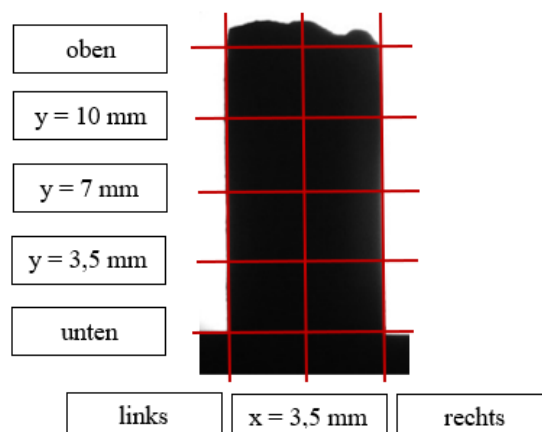
**Abbildung 9-2:** Versuchsaufbau des Erweichungsmikroskops

Die Analyse des Abgasstaubs erfolgt anhand eines zylinderförmigen Körpers mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von etwa 8 mm (**Abbildung 9-3**), welcher durch Verdichten von Staub in einer Bohrung hergestellt wird. Die Presskraft betrug ungefähr 30 kN. Dieser Probenkörper ist auf einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen platziert, das als Objektträger fungiert. Beide Komponenten kommen gemeinsam in den Ofen und sind so positioniert, dass das Schattenbild in der Mitte des Bildausschnittes erscheint. Der Reaktor ist gasdicht zu verschließen und zusätzlich mit Argon zu spülen, um den Sauerstoffgehalt im Reaktor auf ein sehr niedriges Niveau zu reduzieren, wodurch Oxidationsprozesse und andere unerwünschte Reaktionen vermieden werden. Für die Versuche kommt das Schutzgas Argon 5.0 zur Anwendung. Anschließend beginnt die Erwärmung des Ofens unter einer konstanten Aufheizrate von  $15\text{ °C/min}$ . Diese geringe Rate verhindert eine Verfälschung der Ergebnisse, welche aufgrund des unterschiedlichen Temperaturprofils in der Probe beim Erhitzen auftreten können. Um den Zustand des Körpers über die gesamte Versuchsdauer zu analysieren, ist simultan eine Videoaufzeichnung durchzuführen. Anhand dessen erfolgt abschließend die Auswertung spezifischer Probenparameter wie Höhe, Breite und Fläche, bei ausgewählten Temperaturen, um daraus folgend auftretende niedrig schmelzende Phasen zu identifizieren.



**Abbildung 9-3:** Probenrohling des Abgasstaubes vor der Prüfung mittels Erweichungsmikroskops

Die Messung dieser Größen findet bei ausgewählten Temperaturen durch Bemaßung des Schattenbildes und Umrechnung von Pixelgröße in tatsächliche Probengröße statt. Dabei wurde die Höhe und Breite bei allen Schattenbildern wie in **Abbildung 9-4** an den rot markierten Stellen durchgeführt, um repräsentative Messungen zu generieren.



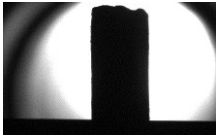
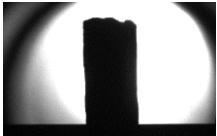
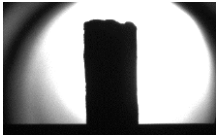
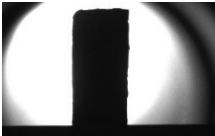
**Abbildung 9-4:** Messstellen

Die Ergebnisse entsprechen Mittelwertangaben dieser Messungen und sind in **Tabelle 9-3** übersichtlich dargestellt. Die Auswertung beginnt ab einer Temperatur von 500 °C, da es zuvor zu keiner Formänderung gekommen ist. Anhand der Aufnahmen der Schattenbilder während der Versuchsdurchführung für den Temperaturbereich zwischen 500 – 1120 °C sowie der ausgewerteten Messungen ist zu erkennen, dass die Fläche der Probe durch Abnahme sowohl der Höhe als auch der Breite der Probe zunächst bis zu einer Temperatur von 1000 °C kontinuierlich abnimmt. Dieses Verhalten ist zum einen auf die chemische Zusammensetzung der Probe zurückzuführen, welche der Haupteinflussfaktor für die Änderung der Geometrie darstellt. Hierbei kann es zur Reaktion von Kohlenstoff im Staub mit den enthaltenen Oxiden kommen, was zu einer Reduktion des Volumens und einer damit verbundenen Kontraktion der Probe führt. Zum anderen können Sintervorgänge, welche bei der Erhitzung auftreten, zur



Verschmelzung von benachbarten Partikeln führen und sich zu größeren Partikeln mit weniger Hohlräumen verbinden, was zur erwähnten Volumenabnahme führen kann. Zudem können Formänderungen in der Gestalt der Staubprobe auch auf niedrigschmelzende Phasen wie beispielsweise Phosphorpentoxid ( $P_2O_5$ ), Steadit oder andere auftretende Bestandteile zurückzuführen sein.

**Tabelle 9-3:** Veränderung der Schattenbilder der Staubprobe

Schattenbilder				
Temperatur [°C]	500	900	1000	1120
Breite [mm]	5	4,6	4,5	5,3
Höhe [mm]	8	7,4	7,3	8,2
Fläche [mm <sup>2</sup> ]	40	34	32,9	43,5

Ab einer Temperatur von etwa 1000 °C erhöht sich jedoch das Volumen wieder signifikant. Gründe dafür können hierbei Gastreiben, thermische Dehnung, räumliche Umordnung der Partikel, sowie Oxidation von Probenbestandteilen sein. An den metallischen Oberflächen im Apparat konnte eine Verrußung beobachtet werden, was zu einer hohen Wahrscheinlichkeit auf die Bildung von Kohlenmonoxid zurückzuführen ist. Dieses Gas reagiert bei der Abkühlung oder an der kalten Oberfläche über die umgekehrte Boudouard-Reaktion zu festem Kohlenstoff. Zudem ist bei genauer Betrachtung der Videoaufnahmen ein Aufklappen des Materials im Randbereich zu erkennen. Dies unterstützt die These der Gasentwicklung, und einem damit verbundenen Anheben der Zunderschicht an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche.

In **Tabelle 9-4** ist ein Vergleich der Oberfläche bei 100°C und 1100°C dargestellt. In den rot markierten Bereichen ist der erwähnte Sachverhalt hervorgehoben. Des Weiteren ist in diesem Vergleich ersichtlich, dass die Größe der beiden Schattenbilder zwar annähernd gleich ist, jedoch die Oberfläche der Probe an der oberen Stirnseite des Rohlings geringere Ausbauchungen darstellt und somit glatter ausgebildet ist, was auf lokale Sinter- und Aufschmelzvorgänge zurückzuführen ist.

**Tabelle 9-4:** Vergleich der Oberfläche des Staubrohlings bei 100°C und 1100 °C

---



Oberfläche der Staubprobe bei 100 °C



Oberfläche der Probe bei 1100 °C mit  
aufgeklappter Zunderschicht

---

## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Um ein geeignetes Probenahmesystem für den Abgasstaub der HPSR-Anlage zu entwickeln und zu implementieren, erfolgt nach eingehender Literaturrecherche die Auswahl, und Anordnung, der notwendigen Bauteile, sowie die Positionierung des Probenahmesystems am bestehenden Abgasrohr der Anlage. Das Sammeln des Staub-Gasgemisches soll annähernd isokinetisch erfolgen, was bedeutet, dass ein Teilvolumenstrom mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wie im vorherrschenden Hauptabgasstrom zu entnehmen ist, um Entmischungsvorgänge bei der Probenahme zu vermeiden.

Zur Ermittlung der auftretenden Abgasgeschwindigkeit werden unterschiedliche Messgeräte wie das Prandtl-Staurohr, der thermische Massendurchflussmesser, das Flügelradanemometer und das Vortex Durchflussmessgerät in Betracht gezogen. Diese kommen jedoch aufgrund von unterschiedlichsten Einschränkungen wie Anschaffungskosten, Temperaturgrenzen, aufwendige Wartung und Anwendung bei niedrigerer Gasgeschwindigkeit nicht zum Einsatz. Als am geeignetsten für die Messung stellte sich der Schwebekörper-Durchflussmesser heraus, welcher Vorteile hinsichtlich Einfachheit, Robustheit und Kosteneffizienz hat. Diese Methode misst die Gasgeschwindigkeit anhand der Position eines Schwebekörpers im Rohr, muss jedoch an die tatsächlichen Prozessbedingungen und die auftretende Gaszusammensetzung angepasst werden. Dies lässt sich durch einfache Berechnungen mit Korrekturfaktoren, welche gut für die Prozessgrößen Dichte, Temperatur und Druck anwendbar sind, erreichen.

Die im Abgasrohr auftretende Gasgeschwindigkeit ist mithilfe einer Volumenstrombilanz von einströmenden und ausströmenden Gasen des Reaktors zu berechnen. Dadurch ist im Vergleich zu Feuerungsanlagen, bei welchen es zur Ansaugung von Falschluff kommt, keine zusätzliche Messstelle erforderlich. Im Probenahmesystem ist es jedoch notwendig, die Teilstromgeschwindigkeit zu ermitteln und an die Geschwindigkeit im Hauptstrom des Abgaskanals anzupassen, um isokinetische Bedingungen zu erreichen. Dazu wird ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät verwendet. Der bekannte Volumenstrom

$\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC,einstellen}}$  kann neben der benötigten Staubmenge  $m$  für die ausgewählten Charakterisierungsverfahren und dem auftretenden Staubgehalt zudem auch zur Ermittlung der Probenahmedauer herangezogen werden. Dies stellt jedoch nur einen Richtwert da, weil der Staubgehalt des Reaktors nicht bekannt ist und sich eine Berechnung dieser Größe anhand einer Massenbilanz als sehr kompliziert herausstellt. Für die Ermittlung wird somit der Rohgasstaubgehalt  $c$  eines Elektrolichtbogenofens zum Vergleich verwendet, welcher zwischen  $5 - 10 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}$  liegt. Anhand der bekannten Staubmenge für die durchzuführenden Analysemethoden und dem Volumenstrom ergibt sich somit eine Probenahmedauer im Bereich von 100 – 200 min (**Gleichung 10-1**). Dieser Wertebereich kann jedoch weit von der Realität abweichen und ist dadurch für zukünftige Versuchsdurchführungen anhand von Vormessungen zu ermitteln.

$$t = \frac{m}{\dot{V}_{\text{Probenahme,FIC,einstellen}} * c} \quad 10-1$$

Die Anordnung der Staubprobenahme an der HPSR-Anlage erfolgt zunächst gemäß der VDI-Norm, die eine gerade Einlaufstrecke von fünf und eine Auslaufstrecke von zwei hydraulischen Durchmessern vorschreibt. Da der bestehende Abgaskanal diese Anforderungen nicht vollständig erfüllt, wird die längste gerade Rohrstrecke gedrittelt, wobei zwei Drittel für die Einlauf- und ein Drittel für die Auslauflänge berücksichtigt sind. Der optimale Probenahmeort ist ein vorhandener Flansch, der durch Anwendung die längste gerade Rohrstrecke bietet, sowie zeitaufwändige und kostspielige Umbauarbeiten vermeidet.

Zusätzlich zur Staubprobenentnahme sind Messungen von Temperatur, Druck, Volumenstrom und Gaszusammensetzung erforderlich, wobei die entsprechenden Geräte teils am Abgasrohr und teils am Reaktor angebracht sind. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement direkt nach dem Einlass in den Abgasstutzen gemessen, da es Temperaturen über 850 °C standhält und wichtige Daten für die Ermittlung der Gasgeschwindigkeit unter isokinetischen Bedingungen liefert. Der Druck wird mit einem am Reaktor installierten Sensor erfasst, der auch zur Berechnung der Absauggeschwindigkeit des Teilstroms notwendig ist. Ein Massenspektrometer misst die Gaszusammensetzung (Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub>) und ist im unteren Reaktorteil installiert.

Das Probenahmesystem, welches sich aus Staub-Gasgemisch-Sammlung und Staubabscheidung zusammenstellt, wurde nach bestmöglicher Kompatibilität mit der bestehenden Anlage als Out-Stack-Methode ohne Verdünnungssystem und mit austauschbarem Membranfilter ausgeführt. Dazu kommen unterschiedliche Bauteile ausgehend von einer Entnahmesonde bis hin zu einer Vakuumpumpe, welche als Absaugaggregat dient, zum Einsatz. Zwischen diesen Komponenten befinden sich teils

individuell konstruierte Bauteile sowie für die Probenahme wichtige Messgeräte. Die Materialien, welche mit dem Probengas in Berührung kommen sind dabei je nach Notwendigkeit aus korrosionsbeständigem und hitzebeständigem Werkstoff gefertigt.

Auf eine kontinuierliche Verdünnung des Abgases während der Probenahme wurde vorerst verzichtet, da zum einen die Senkung von Temperatur- und Konzentrationswerte in einem Filtersystem, im Vergleich zum Impaktorsystem nicht unbedingt notwendig ist und zum anderen eine quantitative Verschlechterung von auftretenden Artefakten bei dieser Ausführung nicht zwingend auftreten muss, beziehungsweise nur schwer vorhersagbar ist. Außerdem kann es durch inhomogene Verwirbelung während des Verdünnungsvorgangs zur Keimbildung von Feinstpartikeln aus der Gasphase kommen, was zu einer Veränderung der Partikelzusammensetzung führen kann. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen in Zukunft das Probenahmesystem durch ein Verdünnungssystem zu erweitern, da solche Systeme Reaktionen oder die Koagulation von Partikeln unterdrücken, sowie Probenahmeverluste durch thermophoretische Ablagerung, Diffusion und Dampfkondensation an den Rohroberflächen minimieren können.

Die Charakterisierung des Abgasstaubes der HPSR-Versuchsanlage erfolgt anhand der chemischen Zusammensetzung, Korngrößenverteilung und dem Erweichungsbeziehungsweise Schmelzverhalten der Partikel. Die Probe wird von zugänglichen kontaminierten Oberflächen, während der Umbauarbeiten gewonnen, da das neue Probenahmesystem zu diesem Zeitpunkt durch Überschreitung des Zeitumfangs der Masterarbeit noch nicht installiert ist. Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse geht hervor, dass die Staubprobe hauptsächlich aus Eisenverbindungen mit einer Gesamteisenkonzentration von 46,5 wt.-% und einem Siliziumdioxidgehalt von 21,0 wt.-% besteht. Das Eisen ist in dieser Probe überwiegend nicht in metallischer Form vorhanden, sondern hauptsächlich als  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion. Der negative LOI weist auf eine Gewichtserhöhung durch Sauerstoff- und Feuchtigkeitsaufnahme hin. Phosphorpentoxid ist jenes Oxid mit dem niedrigsten, auftretenden Schmelzpunkt von nur 562 °C. Es muss jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, dass dieser Wert nur einen Anhaltspunkt darstellt, da die Elemente komplex gebunden sein können und in unterschiedlichen Phasen auftreten, wodurch sich meist höher liegende Schmelzpunkte ergeben. Weitere niedrigschmelzende Bestandteile könnten jedoch beispielsweise mithilfe einer Röntgendiffraktometrie identifiziert werden, was hinsichtlich der Auslegung einer Vorreduktionsstufe wichtig zu berücksichtigen ist. Die Korngrößenverteilung ist entscheidend für die Prozessauswahl, Anlagengestaltung, den Durchsatz und das Reaktionsvermögen. Diese zeigt Partikelgrößen zwischen 0,8 – 520 µm, wobei 65 % der Partikel größer als 10 µm sind. Im ultrafeinen Bereich (< 0,1 µm) treten keine Partikel auf. Die

Ergebnisse zeigen, dass der Großteil der Staubprobe aus grobkörnigen Partikeln besteht, was bei der Auswahl der Technologie für Vorwärmung und Vorreduktion zu berücksichtigen ist.

Aus der Auswertung des Erweichungsversuchs geht hervor, dass die Probenfläche des Schattenbildes bis 1000 °C um zirka 18 % vom Ausgangszustand abnimmt. Der Haupteinflussfaktor für die Kontraktion ist dabei die chemische Zusammensetzung und die damit verbundenen niedrigschmelzende Phasen und chemischen Reaktionen, welche bei Erhitzung auftreten können. Der enthaltene Kohlenstoff im Staub kann hierbei eine entscheidende Rolle spielen, da dieser die in einem hohen Prozentsatz auftretenden Oxide reduziert, was zur Volumenabnahme führen kann. Auch Sintervorgänge, welche zur Verschmelzung von benachbarten Partikeln führen und sich zu größeren Partikeln verbinden, können die Volumenschwindungen in diesem Ausmaß erklären. Interessant ist jedoch die Tatsache, dass ab 1000 °C die Schattenfläche wieder zunimmt und sogar auf ungefähr 9 % bei 1120 °C im Vergleich zum Ausgangszustand ansteigt. Gründe dafür können hierbei Gastreiben, thermische Dehnung, räumliche Umordnung der Partikel, sowie Oxidation von Probenbestandteilen sein. Durch genaue Betrachtung der Videoaufnahmen ist zudem ein Aufklappen des Materials im Randbereich erkennbar, was auf Gasentwicklungen oder thermischen Spannungen, hervorgerufen durch thermische Dehnung, hindeutet.

Durch Installation des neuen Probenahmesystems ist es in Zukunft möglich, Staubproben zu gewinnen und zu analysieren. Zudem lässt sich durch Variation von Betriebsparametern wie der elektrischen Leistung und dem Wasserstoffgehalt im Plasmagas der Einfluss auf die Staubproben ermitteln. Für weitere Charakterisierungen des Staubs empfiehlt es sich, zusätzliche Analysen durchzuführen. Das REM eignet sich zur Darstellung der Morphologie, während das XRD für mineralogische Untersuchungen zur Phasenidentifizierung genutzt werden kann. Zudem bieten sich Analysen der Schüttdichte, der Fließeigenschaften und des Kohäsionsverhaltens an. Da der Erweichungsversuch aufgrund der chemischen Zusammensetzung keinen Aufschluss über die Erweichung des Staubes ergeben hat, sind jedoch auch weitere Untersuchungen mittels HT-LSCM (High Temperature Laser Scanning Confocal Mikroskope) anzustreben. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut für die Identifizierung der ersten Schmelzphasenbildung, wodurch das thermische Verhalten der Partikel bei hohen Temperaturen besser verstanden werden kann.

## Literaturverzeichnis

- [1] C. Bataille, M. Åhman, K. Neuhoff, L.J. Nilsson, M. Fishedick, S. Lechtenböhmer, B. Solano-Rodriguez, A. Denis-Ryan, S. Stiebert, H. Waisman, O. Sartor and S. Rahbar, A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement. *Journal of Cleaner Production* 187 (2018), pp. 960–973. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.107
- [2] J. Somers, Technologies to decarbonise the EU steel industry. Joint Research Centre, European Commission, Luxembourg (2022).
- [3] M.N. Seftejani, Reduction of hematite using hydrogen plasma smelting reduction. Dissertation, Leoben (July 2020).
- [4] D. Ernst, M.A. Zarl, J. Cejka and J. Schenk, A New Methodological Approach on the Characterization of Optimal Charging Rates at the Hydrogen Plasma Smelting Reduction Process Part 2: Results. *Materials* 15 (2022), 12, pp. 4065. doi:10.3390/ma15124065
- [5] M.N. Seftejani, J. Schenk and M.A. Zarl, Reduction of Haematite Using Hydrogen Thermal Plasma. *Materials* 12 (2019), 10, pp. 1608. doi:10.3390/ma12101608
- [6] M.N. Seftejani, J. Schenk, D. Spreitzer and M.A. Zarl, Slag Formation during Reduction of Iron Oxide Using Hydrogen Plasma Smelting Reduction. *Materials* 13 (2020), 4, pp. 935. doi:10.3390/ma13040935
- [7] C. Deuerling, J. Maguhn, H. Nordsieck, Z. Ralf and R. Wanecke, Gas-und Aerosoldynamik in Leerzügen von MVA, Augsburg (2005).
- [8] G. Wiegleb, Gasmesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen. Wiesbaden (2016), Springer Vieweg.

- [9] T. Schröder, R. Kunde, M. Adeili, F. Volz, V. Lenz, J. von Sonntag, T. Ulbricht, P. Heidecke, E. Stahl, C. Schön, H. Hartmann and N. Woltersdorf, Messmethodensammlung Feinstaub. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms (2014)
- [10] J. Draxler and M. Siebenhofer, Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege. Wiesbaden (2014), Springer Vieweg.
- [11] H. Niu, W. Cheng, W. Pian and W. Hu, The physiochemical properties of submicron particles from emissions of industrial furnace. *World Journal of Engineering* 13 (2016), 3, pp. 218–224. doi:10.1108/WJE-06-2016-029
- [12] U. Förstner and S. Köster, *Umweltschutztechnik*. 9. Auflage, Berlin Heidelberg (2012), Springer-Verlag.
- [13] C.F. Deuerling, Untersuchungen zum Einfluss von Rauchgas-Aerosolen in Müll- und Biomasse-Verbrennungsanlagen auf die Hochtemperatur-Korrosion der Überhitzer. Dissertation, Rostock (2009).
- [14] O. Sippula, T. Koponen and J. Jokiniemi, Behavior of Alkali Metal Aerosol in a High-Temperature Porous Tube Sampling Probe. *Aerosol Science and Technology* 46 (2012), 10, pp. 1151–1162. doi:10.1080/02786826.2012.700741
- [15] Verein deutscher Ingenieure, VDI 2066 Blatt 1: Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung: Messen von Partikeln - Staubmessung in strömenden Gasen, Düsseldorf, Germany (2006).
- [16] S. Schumacher, J. Lindermann, B. Stahlmecke, A. Khot, T. Zeiner, T. van der Zwaag, H. Nordsieck, R. Warnecke and C. Asbach, Particle sampling in boilers of waste incineration plants for characterizing corrosion relevant species. *Corrosion Science* 110 (2016), pp. 82–90. doi:10.1016/j.corsci.2016.04.031
- [17] J. Pyykönen, M. Miettinen, O. Sippula, A. Leskinen, T. Raunemaa and J. Jokiniemi, Nucleation in a perforated tube diluter. *Journal of Aerosol Science* 38 (2007), 2, pp. 172–191. doi:10.1016/j.jaerosci.2006.11.006
- [18] C.F. Deuerling, J. Maguhn, H.O. Nordsieck, R. Warnecke, R. Zimmermann, Measurement system for characterization of gas and particle phase of high temperature combustion aerosols. *Aerosol Science and Technology* (2010), pp. 1–9. doi:10.1080/02786820903325402
- [19] T. Ferge, Untersuchungen zur on-line Analytik von Aerosolpartikeln aus anthropogenen Verbrennungsprozessen. Dissertation, München (2005).
- [20] M. Kasper, U. Pfeffer, C. Asbach, S. Weinbruch, P. Bruckmann, Physikalische Methoden zur Charakterisierung von Partikeln. GDCh-/ KRdL-/ ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss „Feinstäube“, Frankfurt am Main (2010).
- [21] Umweltbundesamt, Luftreinhaltung: Leitfaden zur Emissionsüberwachung. UMEG - Zentrum für Umweltmessungen, Umwelterhebungen und Gerätesicherheit Baden-Württemberg, Karlsruhe (2008).



- [22] B. Castellani, E. Morini, M. Filipponi, A. Nicolini, M. Palombo, F. Cotana and F. Rossi, Comparative analysis of monitoring devices for particulate content in exhaust gases. *Sustainability* (2016), pp. 4287–4307. doi:10.3390/su6074287
- [23] DURAG Group, Extraktives Emissions Beta-Staubmeter F-904-20. <https://www.yumpu.com/pt/document/read/51216376/extraktives-emissions-beta-staubmeter-f-904-20-cem-specialties->, Accessed: 12.03.2024
- [24] K. Pitzke, D. Breuer, R. Hebisch, M. Kirchner, C.-P. Maschmeier, M. Mattenklott, A. Schmitz, C. Schuh, T. Schwank, R. Sonnenburg, K. Timm, A. Hartwig and MAK Commission, Determination of metal-containing components of airborne particles. The MAK Collection for Occupational Health and Safety (2019), pp. 2391–2415. doi:10.1002/3527600418.amsampaerod0020
- [25] R. Warnecke, S. Schumacher, C. Asbach, J. Lindermann, B. Stahlmecke, T. Zeiner, T. van der Zwaag and H. Nordsieck, Partikelprobenahme in Feuerung und Kessel zur Charakterisierung korrosions- und belagskritischer Flugstäube .
- [26] C. Schön and H. Hartmann, Nutzer- und Brennstoffeinflüsse auf Feinstaubemissionen aus Kleinf Feuerungsanlagen. Technologie- und Förderzentrum (TFZ), Straubing (2014).
- [27] Verein deutscher Ingenieure, VDI 2066 Blatt 5: Fraktionierende Staubmessung nach dem Impaktionsverfahren - Kaskadenimpaktor: Messen von Partikeln - Staubmessung in strömenden Gasen, Düsseldorf, Germany (1994).
- [28] Verein deutscher Ingenieure, VDI 2066 Blatt 10: Messung der Emissionen von PM10 und PM2,5 an geführten Quellen nach dem Impaktionsverfahren: Messen von Partikeln - Staubmessung in strömenden Gasen, Düsseldorf, Germany (2004).
- [29] M.M. Maricq, D.H. Podsiadlik and R.E. Chase, Size Distributions of Motor Vehicle Exhaust PM: A Comparison Between ELPI and SMPS Measurements. *Aerosol Science and Technology* 33 (2000), 3, pp. 239–260. doi:10.1080/027868200416231
- [30] M. Marjamäki, J. Keskinen, D.-R. Chen and D.Y. Pui, Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science* 31 (2000), 2, pp. 249–261. doi:10.1016/S0021-8502(99)00052-X
- [31] E.I. Kauppinen, On the Determination of Continuous Submicrometer Liquid Aerosol-Size Distributions with Low Pressure Impactors. *Aerosol Science and Technology* 16 (1992), 3, pp. 171–197. doi:10.1080/02786829208959547
- [32] O. Bechmann, Untersuchungen zur Ablagerung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren. Dissertation, Hannover (2000).
- [33] R. Dorfner, Online-Techniken zur Echtzeit-Analyse von flüchtigen Verbindungen in Kaffee-Röstgasen. Dissertation, München (2004).

- [34] T. Valmari, T.M. Lind, E.I. Kauppinen, G. Sfiris, K. Nilsson and W. Maenhaut, Field Study on Ash Behavior during Circulating Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 1. Ash Formation. *Energy Fuels* 13 (1999), 2, pp. 379–389. doi:10.1021/ef980085d
- [35] D. Pugh, A. Giles, A. Hopkins, T. O'Doherty, A. Griffiths and R. Marsh, Thermal distributive blast furnace gas characterisation, a steelworks case study. *Applied Thermal Engineering* 53 (2013), 2, pp. 358–365. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.05.014
- [36] X. Li-Chun and D. Zhi-Jiang, Study on High Precision Measurement System of Dust Content in Gas. pp. 583–586 (2013), IEEE.
- [37] P. Mikkanen, J.K. Jokiniemi, E.I. Kauppinen and E.K. Vakkilainen, Coarse ash particle characteristics in a pulp and paper industry chemical recovery boiler. *Fuel* 80 (2001), 7, pp. 987–999. doi:10.1016/S0016-2361(00)00195-2
- [38] W. Öfner, Einsatzmöglichkeiten und -grenzen der aufbereitungstechnischen Merkmalsklassenanalyse zur Charakterisierung feinkörniger Reststoffe der Eisen- und Stahlproduktion als Grundlage eines verbesserten Wiedereinsatzes. Dissertation, Leoben (2013).
- [39] Ingenieurbüro für Materialreports und Umweltanalytik GmbH, Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Siebanalyse. <https://www.ifmu.de/baugrund/laborversuche/siebanalyse-kornverteilung/>, Accessed: 06.11.2023
- [40] M. Stadthaus, Untersuchungen an Prüfmitteln für Magnetpulverprüfung. Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM). Forschungsbericht 57, Berlin (1979).
- [41] M. Celia Magno, F. Venti, L. Bergamin, G. Gaglianone, G. Pierfranceschi and E. Romano, A comparison between Laser Granulometer and Sedigraph in grain size analysis of marine sediments. *Measurement* 128 (2018), pp. 231–236. doi:10.1016/j.measurement.2018.06.055
- [42] Senckenberg, Beschreibung vom Sedigraph. [https://www.senckenberg.de/wp-content/uploads/2021/05/Beschreibung\\_Sedigraph.pdf](https://www.senckenberg.de/wp-content/uploads/2021/05/Beschreibung_Sedigraph.pdf), Accessed: 11.11.2023
- [43] H. Schnideritsch, Schmelz- und Reduktionsverhalten von komplexen Sekundärrohstoffen. Dissertation, Leoben (2010).
- [44] T. Griessacher, Charakterisierung und Untersuchung des Schmelzverhaltens von komplexen Sekundärrohstoffen aus der Stahlmetallurgie. Diplomarbeit, Leoben (2008).
- [45] C. Illmaier, Korrelation zwischen Ultra High Cycle Fatigue Ergebnissen und Reinheitsgraduntersuchungen mittels automatisiertem REM/EDX-Verfahren zur Bewertung schmelzmetallurgischer Verfahrensvarianten bei der Edeltahlerzeugung. Masterarbeit, Leoben (2009).
- [46] S. Steinlechner, Technische Eignung und wirtschaftliche Betrachtung der Aufarbeitung komplexer Sekundärrohstoffe. Diplomarbeit, Leoben (2009).

- 
- [47] U. Ritgen, Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), in: U. Ritgen (Ed.), *Analytische Chemie I*. 1. Auflage, pp. 273–283, Berlin, Heidelberg (2019), Springer Spektrum.
- [48] F. Scholz and H. Kahlert, *Chemische Gleichgewichte in der Analytischen Chemie: Die Theorie der Säure-Base-, Komplexbildungs-, Fällungs-, Redox- und Verteilungsgleichgewichte*. 2. Auflage, Berlin (2020), Springer Spektrum.
- [49] Leco Empowering Results, Kohlenstoff- und Schwefelanalyse durch Verbrennung. <https://de.leco.com/product/844-series>, Accessed: 19.01.2024
- [50] C. Strakos, *Charakterisierung, Entwicklung und Analyse von Aufbereitungs- und Verwertungsmethoden für Gießereistäube sowie Modellierung zur Quantifizierung ökologischer Nachhaltigkeit*. Dissertaion, Augsburg (2022).
- [51] C.L. Li and M.S. Tsai, Mechanism of Spinel Ferrite Dust Formation in Electric Arc Furnace Steelmaking. *ISIJ Int.* 33 (1993), 2, pp. 284–290. doi:10.2355/isijinternational.33.284
- [52] L. Zhang, X. Su, Z. Zhang, S. Liu, Y. Xiao, M. Sun and J. Su, Characterization of fly ash from a circulating fluidized bed incinerator of municipal solid waste. *Environ Sci Pollut Res* 21 (2014), 22, pp. 12767–12779. doi:10.1007/s11356-014-3241-9
- [53] M. Cruells, A. Roca and C. Núnéz, Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 31 (1992), 3, pp. 213–231. doi:10.1016/0304-386X(92)90119-K
- [54] C. Gunawardana, A. Goonetilleke, P. Egodawatta, L. Dawes and S. Kokot, Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere* 87 (2012), 2, pp. 163–170. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.012
- [55] J. Antrekowitsch, T. Griessacher, D. Offenthaler and H. Schnideritsch, Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* (2008), 5, pp. 182–188. doi:10.1007/s00501-008-0372-7
- [56] E. Macherauch and H.W. Zoch, Rasterelektronenmikroskopie, in: Macherauch, Zoch 2011 – *Praktikum in Werkstoffkunde*. pp. 289–296 .
- [57] R. Petschick, *Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie (K5)*. Frankfurt am Main (2002).
- [58] Jiayi Xu, *Elektrochemische Synthese von magnetischen Nanomaterialien in Ionischen Flüssigkeiten*. Dissertation, Clausthal (2020).
- [59] D. Rafaja, Röntgendiffraktometrie, in: H. Biermann, L. Krüger (Eds.), *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Erste Auflage, pp. 255–298, Weinheim, Germany (2015), Wiley-VCH Verlag.
- [60] ACADEMIC, Glanzwinkel. <https://de-academic.com/dic.nsf/dewiki/526257>, Accessed: 14.11.2023

- [61] J. Singer and Ö. Ündül, Geotechnischer Indexwert für die Beurteilung des Potentials zur Quarzstaubbelastung. Arbeitsgruppe Tunnelforschung (AGT), Zürich (2015).
- [62] G. Schulze and J. Simon, Maßanalyse: Theorie und Praxis der Titrationsen mit chemischen und physikalischen Indikationen. 17. Auflage, Berlin (2009), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- [63] M.W. S. Sahler, 4. Seminar zum Quantitativen Anorganischen Praktikum WS 2013/14. [https://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/anorgchem/meyer/mitarbeit/pantenburg/praktikum/ws13\\_14/quant\\_i\\_seminar\\_nr4.pdf](https://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/anorgchem/meyer/mitarbeit/pantenburg/praktikum/ws13_14/quant_i_seminar_nr4.pdf), Accessed: 18.02.2024
- [64] U. Ritgen, Analytische Chemie I. 1. Auflage, Berlin, Heidelberg (2019), Springer Spektrum.
- [65] M. Bensharada, R. Telford, B. Stern and V. Gaffney, Loss on ignition vs. thermogravimetric analysis: a comparative study to determine organic matter and carbonate content in sediments. *J Paleolimnol* 67 (2022), 2, pp. 191–197. doi:10.1007/s10933-021-00209-6
- [66] H. Paulitsch, Metallurgische Aufarbeitung von Rückständen aus dem Erz-Bergbau. Diplomarbeit, Leoben (2009).
- [67] E. Daniel, Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Wirbelschichtapparatur im Labormaßstab für thermische Umwandlungsprozesse von Biomasse. Diplomarbeit, Wien (2017).
- [68] S. Kiesewalter, G. Riehl, E. Albert and C. Röhricht, Nutzungsalternativen für Grünland. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft (2007)
- [69] powtec - Maschinen und Engineering GmbH, Normgerechte Bestimmung der Schüttdichte. [https://powtec.de/download/smg\\_de.pdf](https://powtec.de/download/smg_de.pdf), Accessed: 09.11.2023
- [70] F. Dobay, Schergeräte zur Ermittlung von Schüttguteigenschaften: Bunker- und Siloauslegung. Diplomarbeit, Leoben (2017).
- [71] D. Schulze, Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung. 3. Auflage, Berlin, Heidelberg (2014), Springer Berlin Heidelberg.
- [72] R. Gegenhuber, Optimierung von Kunststoffrecyclatbunkern. Diplomarbeit, Leoben (2007).
- [73] P. Kramer, Durchflussvolumen mit Schwebekörpern bestimmen. PuA24 (2008)
- [74] PAUL GOTHE-GmbH, Correction Factor for the Rotameter. <http://manual.paulgothe.de/flowmeter.PDF>, Accessed: 23.01.2024
- [75] E. Bäck, K. Badr, J.F. Plaul and A. Sormann, Überblick über die Entwicklung der Wasserstoff-Schmelzreduktion am Lehrstuhl für Metallurgie. *Berg Huettenmaenn Monatsh* 154 (2009), 1, pp. 6–9. doi:10.1007/s00501-008-0431-0
- [76] F. Plaul, Schmelzreduktion von hämatitischen Feinerzen im Wasserstoff-Argon-Plasma. Dissertation, Leoben (2005).

- [77] Seilnacht, di-Phosphorpentoxid. [https://www.seilnacht.com/Chemie/ch\\_p4o10.html](https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_p4o10.html), Accessed: 20.03.2024
- [78] A. Boege, Vieweg Handbuch Maschinenbau: Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik. 18., überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiesbaden (2007), Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden.
- [79] Malvern Panalytical, Mastersizer 3000: Smarter particle sizing. [https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/mastersizer%203000%20brochure%20\(en\)\\_tcm50-58994.pdf](https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/mastersizer%203000%20brochure%20(en)_tcm50-58994.pdf), Accessed: 25.11.2023

## A Anhang

**Tabelle A-1:** Deklaration des Einsatzes KI basierter Werkzeuge

---

<b>Gegenstand</b>	<b>Anteil KI (in %)</b>	<b>Tool/Version</b>	<b>Anmerkung</b>	<b>Verweis zu Prompting</b>
Verbesserung der sprachlichen Lesbarkeit	20	ChatGPT v4.0	n/a	<a href="https://oc.unileoben.ac.at/index.php/s/GS0RWgCKgcwvxft">https://oc.unileoben.ac.at/index.php/s/GS0RWgCKgcwvxft</a>

---