

Ultraschall extinction: Eine prozessbewährte Methode zur Partikelgrößen- analyse in hochkonzentrierten Suspensionen und Emulsionen auf dem Weg ins Labor

H. Geers, J. Jordan, A. Pankewitz¹

Abstract

Die Ultraschall extinction ist ein relativ junges Verfahren zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in konzentrierten Suspensionen und Emulsionen, das den Aufbau sehr robuster Messgeräte ermöglicht. Die als primäre Messinformation genutzte Ultraschall extinction ist materialabhängig, so dass die Messgeräte für jedes Produkt kalibriert werden müssen. Es bietet sich daher an, diese Messtechnik im Bereich der industriellen Prozessüberwachung einzusetzen.

Durch neue Entwicklungen konnte die Kalibrierung deutlich vereinfacht werden. Der Einsatz der Ultraschall extinction ist jetzt auch für Applikationen mit häufigen Produktwechseln praktikabel, so dass der Weg ins Labor offen ist. Nach einer kurzen Beschreibung des Messprinzips wird auf die Problematik der Kalibrierung eingegangen. Anschließend werden die Zielsetzungen eines Laborgerätes auf Basis der Ultraschall extinction erarbeitet. Deren technische Realisierung in Form des Laborgerätes NIMBUS werden zum Abschluss vorgestellt.

¹ Dipl. Ing. H. Geers, Dipl. Ing. J. Jordan, Dipl. Ing. A. Pankewitz, Sympatec GmbH System Partikel Technik, Burgstätter Str. 6 38678 Clausthal-Zellerfeld

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Bedeutung der in-line Messung der Partikelgrößenverteilung zur Prozessüberwachung stetig an Bedeutung gewonnen. Sie liefert wichtige Informationen zur Steuerung und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse. Hier werden erfolgreich Sensoren eingesetzt, welche die in-line Partikelgrößenanalyse mit Hilfe der Ultraschallspektroskopie realisieren. Als primäre Messinformation nutzt diese Technologie die frequenzabhängige Ultraschallextinktion, aus der sich die Dimension und Größenverteilung von Teilchen in Suspensionen und Emulsionen bestimmen lässt.

Auf Basis der Ultraschallextinktion (USE) können sehr robuste Sensoren aufgebaut werden, die auch den in technischen Prozessen üblichen Drücken und Temperaturen problemlos widerstehen. Die Nutzung von Ultraschall bietet eine Reihe von Vorteilen, die mit optischen Verfahren nur schwer erreichbar sind. So sind Analysen an opaken Suspensionen bei hohen Partikelkonzentrationen (typ. bis zu 70 % vol.) möglich. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen sind weitgehend unabhängig von der Partikelkonzentration, so dass diese in weiten Grenzen variieren kann. Die Geräte weisen nur eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen auf und unterscheiden sich damit in diesem Punkt positiv von optischen Verfahren. Mit Ultraschall ist eine Durchstrahlung des Messvolumens möglich, so dass die Information aus dem Volumen der Suspension und nicht nur aus einer dünnen Grenzschicht in der Nähe eines Fensters gewonnen wird.

Die Ergebnisse der Ultraschallextinktion sind von den stofflichen Eigenschaften der dispersen Systeme abhängig. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung kann erst nach einer Kalibrierung erfolgen. Dieser Umstand führte in der Vergangenheit dazu, dass die Ultraschallextinktion vornehmlich zur Prozesskontrolle eingesetzt wurde, da hier nur selten Produktwechsel vorkommen.

Eine bei der Sympatec GmbH neu entwickelte Software vereinfacht nun die Kalibrierung der Ultraschallextinktionssysteme in einer Weise, dass auch bei häufigeren Produktwechseln der Aufwand für die Kalibrierung in vertretbarem Rahmen bleibt. Aus diesem Grund wurde auf Basis der bewährten Prozesstechnologie ein Laborgerät entwickelt, das hier im folgenden vorgestellt wird.

2 Das Messprinzip der Ultraschallextinktion

Der Aufbau eines Messgerätes zur Bestimmung der frequenzabhängigen Ultraschallextinktion ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

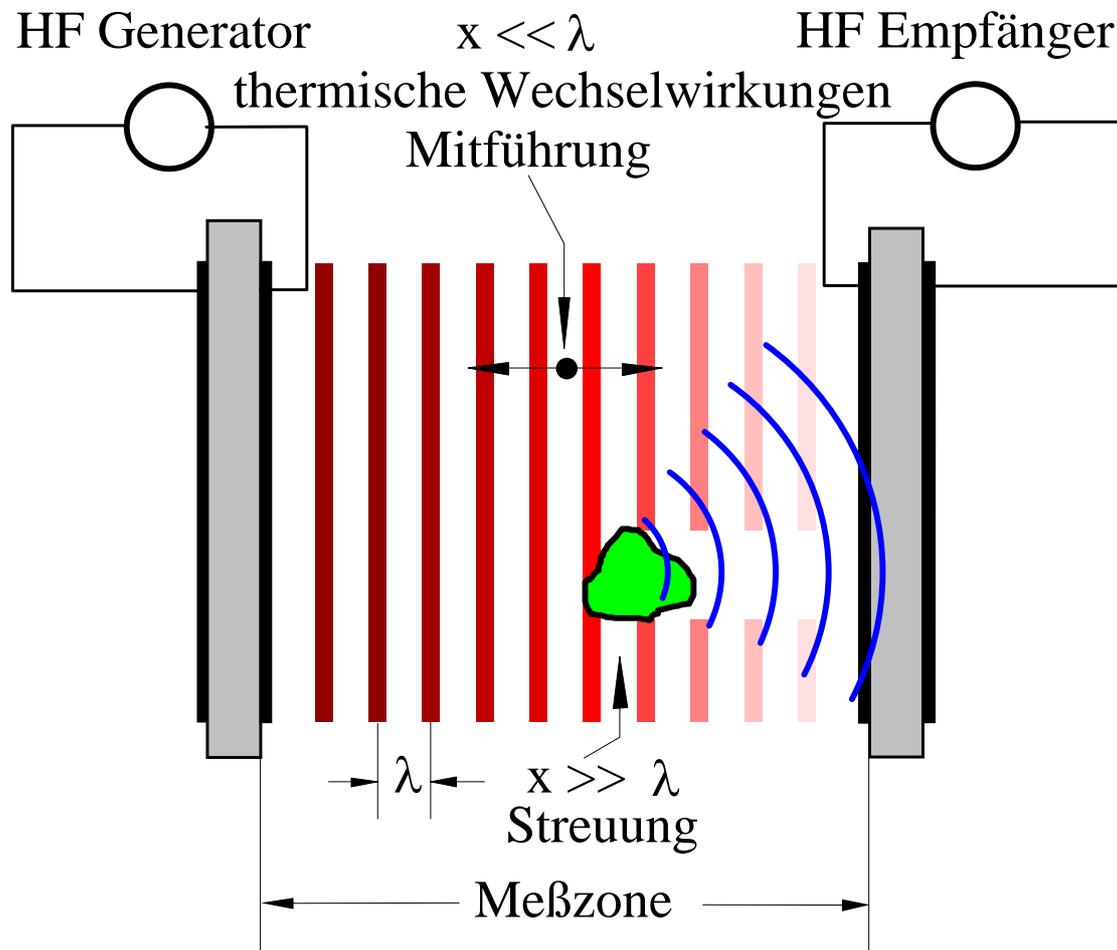


Abb. 1: Schematische Darstellung des Messprinzips

Ein elektrischer Hochfrequenzgenerator ist mit einem piezoelektrischen Ultraschallwandler verbunden. Die so erzeugten Ultraschallwellen werden in die Suspension eingekoppelt und treten dort mit den Partikeln in Wechselwirkung. Die Art der Wechselwirkung ist vom Verhältnis der Partikelgröße x zur Wellenlänge λ abhängig und führt zu einer frequenzabhängigen Schwächung des Schallsignals. Nach dem Durchlaufen der Messstrecke werden die Ultraschallwellen von einem zweiten Ultraschallwandler empfangen und in ein elektrisches Signal gewandelt. Dieses wird von einem Hochfrequenzempfänger detektiert. Die Ultraschallextinktion wird dann aus dem Verhältnis der Signalamplituden auf der Empfänger- und Senderseite berechnet.

3 Beschreibung der Ultraschall extinction polydispenser Systeme

Die Ultraschall extinction einer Suspension monodispenser Teilchen kann nach Riebel ^[1] mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot K(f_i, x) \quad \text{Gleichung 1}$$

beschrieben werden. Die Extinction $-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ bei einer vorgegebenen Frequenz f_i ist linear von der Schichtdicke Δl der Suspension, der Projektionsflächenkonzentration C_{PF} sowie dem bezogenen Extinctionsquerschnitt K abhängig.

In einem polydispersen System überlagern sich die Extinctionen der Einzelpartikel:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} K(f_i, x) \cdot q_2(x) dx \quad \text{Gleichung 2}$$

In Gleichung 2 kann das Integral näherungsweise durch eine Summe ersetzt werden.

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} \cong \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \sum_j K(f_i, x_j) \cdot q_2(x_j) \Delta x \quad \text{Gleichung 3}$$

Werden nun Extinctionsmessungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} m(f_1) \\ \vdots \\ m(f_j) \end{pmatrix} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \begin{pmatrix} K_{1,1} & \cdots & K_{1,j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{i,1} & \cdots & K_{i,j} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} q_{21} \cdot \Delta x_1 \\ \vdots \\ q_{2i} \cdot \Delta x_i \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 4}$$

Um aus einem gemessenen Ultraschall extinctionsspektrum eine Partikelgrößenverteilung bestimmen zu können, müssen die Extinctionsquerschnitte $K_{i,j}$ in Abhängigkeit von der Frequenz und der Partikelgröße bekannt sein. Ist die Wellenlänge der Ultraschallwelle in der kontinuierlichen Phase im Vergleich zur Partikelgröße klein, so kann der Extinctionsquerschnitt K als Funktion (Extinctionsfunktion) der Wellenzahl

$$\sigma = \frac{\pi \cdot x \cdot f}{c} \quad \text{Gleichung 5}$$

angegeben werden. Diese einfache Darstellung ist im umgekehrten Fall, wenn die Wellenlänge groß gegenüber der Partikelabmessung ist, nicht mehr möglich, da hier zusätzliche Abhängigkeiten auftreten.

Die Lösung des numerisch instabilen Gleichungssystems (Gleichung 4) muss mit Algorithmen erfolgen, die dessen Instabilität Rechnung tragen.

^[1] Riebel U., Die Grundlagen der Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallspektrometrie, Diss. Karlsruhe 1988

4 Realisierung des Messprinzips für in-line Anwendungen

Das oben beschriebene Messprinzip eignet sich ideal für die in-line Partikelgrößenanalyse von Suspensionen und Emulsionen.

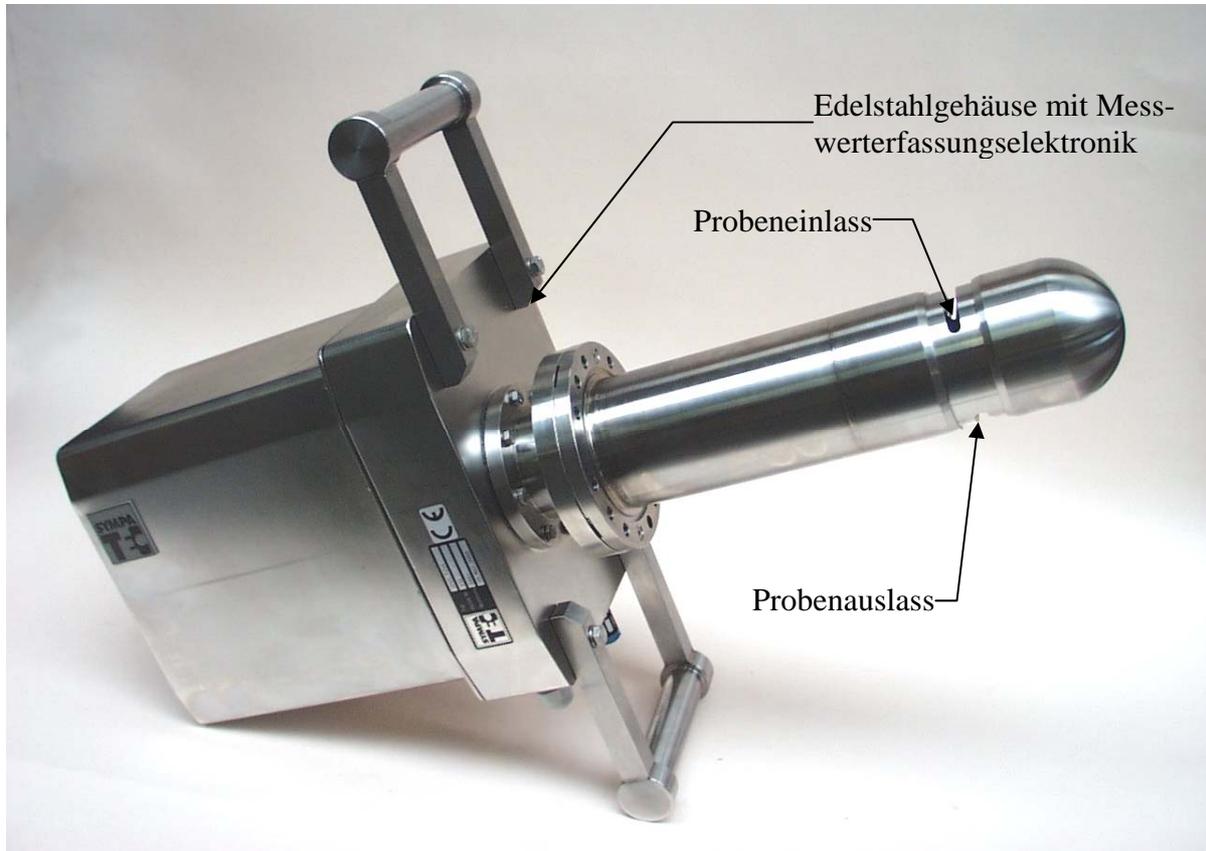


Abb. 2: Gerätetechnische Realisierung des Messprinzips für in-line Analysen

In Abb. 2 ist ein kommerzielles Gerät zur in-line Partikelgrößenanalyse (OPUS, Fa. Sympatec) dargestellt. Das Messgerät ist als Sondenfinger ausgeführt und kann mit einem DN 100 Flansch an beliebige Rohrleitungen und Behälter angeschlossen werden. Im rauen Prozesseinsatz (Temperatur: 0 – 120 °C; Druck: 0 – 40 bar, pH-Wert: pH 1 – pH 14) ermöglicht es vollautomatische Messungen der Partikelgröße. Optional ist eine Zulassung für den explosionsgefährdeten Bereich (Zone 1, Messspalt: Zone 0) möglich.

Um das System in unterschiedlichen Rohrleitungen und Behältern einsetzen zu können, sind Sondenlängen von 330 mm bis 3500 mm realisierbar. Für kleine Rohrdurchmesser sind Adapter erhältlich. Mit Hilfe eines halbautomatischen Systems kann die Sonde unter Betriebsbedingungen aus der Rohrleitung oder aus einem Behälter herausgezogen werden.

Das OPUS-System hat sich in diversen Prozessen bewährt und realisiert die in-line Partikelgrößenanalyse zur Steuerung und Kontrolle von Prozessen.

5 Kalibrierung eines Ultraschall-Extinktions-Systems

Zur Berechnung des Ultraschall-Extinktionsquerschnittes von Partikeln liegen diverse theoretische Ansätze für die unterschiedlichen Wellenzahlbereiche vor. Neben dem Verhältnis der Partikelgröße zur Wellenlänge (Wellenzahl, vgl. Gleichung 5) tritt als zusätzlicher Parameter der Unterschied der Dichte der Partikel im Vergleich zur Fluid-dichte auf. Allen Modellen ist gemeinsam, dass für die Berechnung des Extinktionsquerschnittes Stoffdaten (bis zu 14 Parameter) benötigt werden, die zum Teil nur schwer zugänglich sind. Außerdem wird in allen Modellen eine einfache Partikelgeometrie (Kugeln oder Zylinder) vorausgesetzt. Im Bereich der Wellenzahlen $\sigma < 0.1$ kann die Ultraschall-Extinktion mit diesen Modellen gut vorhergesagt werden. Die dafür benötigten Stoffparameter (Dichte, Schallgeschwindigkeit, Viskosität) sind relativ leicht und mit ausreichender Genauigkeit verfügbar. Die Partikelform hat in diesem Bereich nur einen untergeordneten Einfluss auf die Ultraschall-Extinktion. Mit derzeit verfügbaren Messgeräten wird dieser Wellenzahlbereich schon ab Partikelgrößen oberhalb von ca. 1.5 μm verlassen.

Bei größer werden Partikeln werden deutlich mehr Stoffparameter benötigt. Die Partikelform gewinnt an Bedeutung, so dass die theoretischen Modelle nur in Ausnahmefällen (kugelförmige, nicht absorbierende Partikel, Emulsionen) sinnvolle Ergebnisse liefern.

Eine Alternative zu den theoretischen Modellen ist die Kalibrierung mit Hilfe von Messdaten. Bei diesem Verfahren wird die Ultraschall-Extinktion einer Probe gemessen. Parallel erfolgt die Messung der Partikelgrößenverteilung der Probe mit einem Referenzverfahren (z.B. Laserbeugung). Mit Hilfe einer speziellen Software kann nun aus diesen Messdaten die Extinktionsfunktion berechnet werden. Die so ermittelte Extinktionsfunktion beschreibt ein Stoffverhalten und ermöglicht die Messung beliebiger Partikelgrößenverteilungen.

In den folgenden Beispielen werden die Vor- und Nachteile der beiden Kalibriermethoden deutlich.

Im ersten Beispiel wurden zwei enge Fraktionen von Glaskugeln sowie deren Mischung vermessen. Die aus Messungen der Ultraschall-Extinktion mit den beiden unterschiedlichen Kalibrierverfahren berechneten Partikelgrößenverteilungen sind in **Abb. 3** (Theorie) und **Abb. 4** (Referenzverfahren) dargestellt.

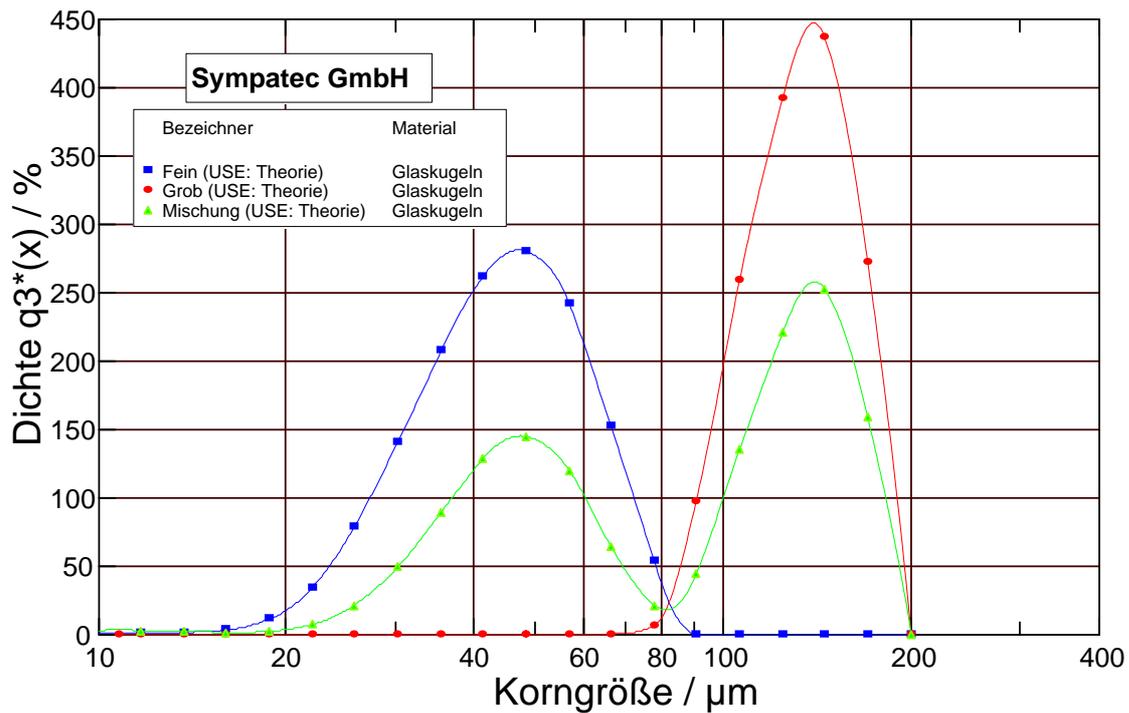


Abb. 3: Messergebnisse einer Glaskugelmischung (Kalibrierung: Theorie)

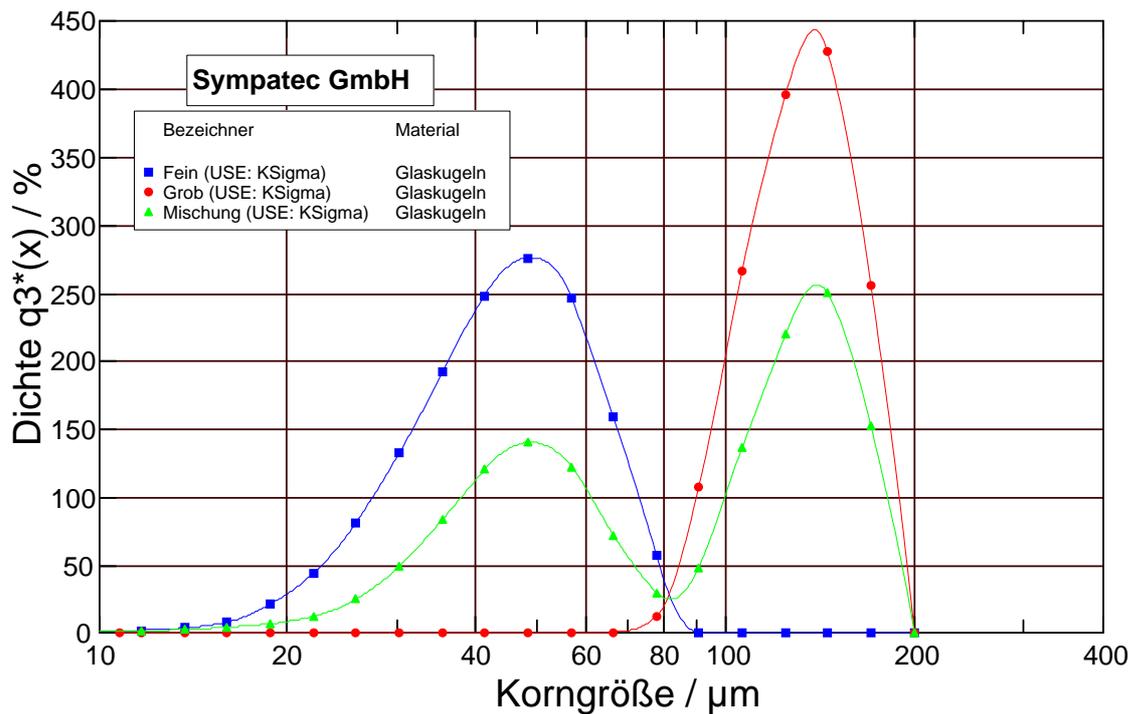


Abb. 4: Messergebnisse einer Glaskugelmischung (Kalibrierung: Referenzverfahren)

Die in diesem Beispiel verwendeten Glaskugeln sind aus Sicht der Kalibrierung mittels Theorie ein ideales Material. Die reale Partikelform des Materials weicht nur unwesentlich

von der idealen Kugelform ab. Innerhalb der Kugeln ist nicht mit einer nennenswerten Absorption des Ultraschalls zu rechnen.

Mit beiden Kalibrierverfahren wird das Mischungsverhältnis der beiden Fraktionen gut wiedergegeben. Wie erwartet stimmen die Grenzen der Mischungsverteilungen mit denen der einzelnen Fraktionen überein. Die Abweichungen zwischen den beiden Kalibrierverfahren sind minimal.

Diese Situation ändert sich grundlegend, wenn die Partikelform deutlich von der idealen Kugelform abweicht und das Material den Ultraschall absorbiert. Als Beispiel für ein solches Material sind in der folgenden Grafik die Ergebnisse für eine Gips suspension dargestellt.

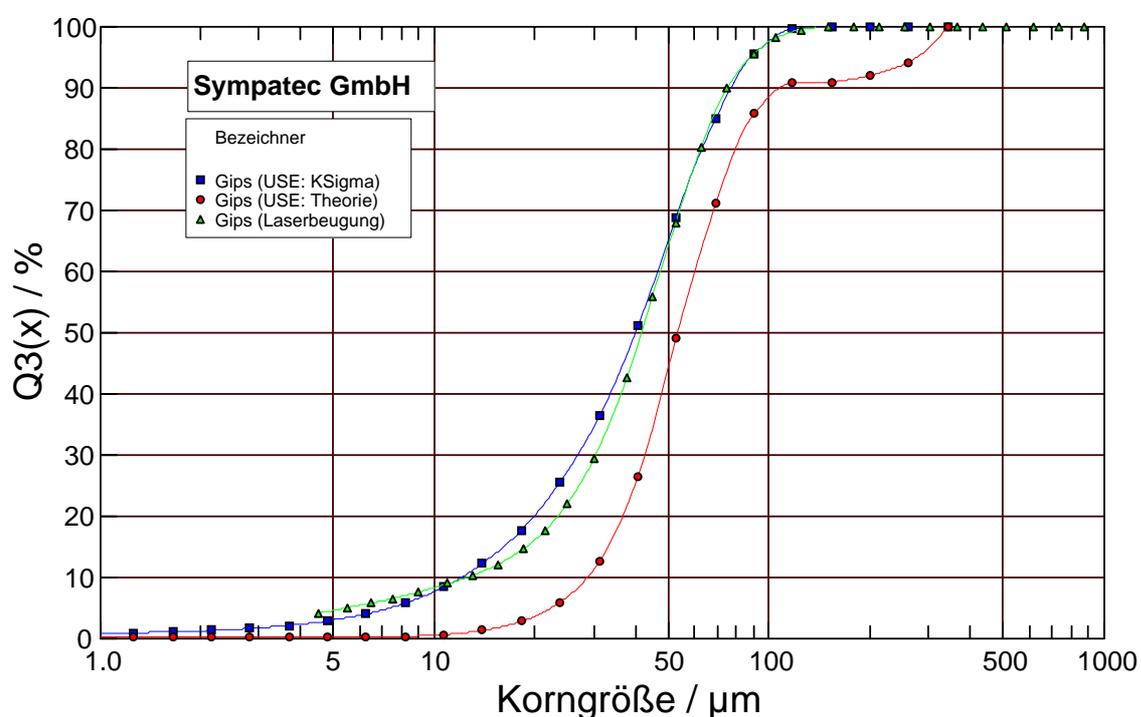


Abb. 5: Vergleich der Kalibrierung für Gipskristalle

Die Partikelgrößenverteilung, die mit der Kalibrierung auf Grundlage der Theorie berechnet wurde, ist deutlich in den Grobbereich verschoben und weist eine nicht vorhandene Bimodalität auf. Im Gegensatz dazu stimmt die mit der Kalibrierung mittels Referenzverfahren berechnete Verteilung sehr gut mit den Ergebnissen der Laserbeugungsanalyse überein.

Die vorgestellten Beispiele zeigen, dass die Kalibrierung mittels theoretischer Rechnungen auf der Grundlage von Stoffdaten im Bereich großer Wellenzahlen nur in Ausnahmefällen gelingt. Der Einfluss der Partikelform sowie die Beschreibung der Schallabsorption in den Teilchen wird von den vorhandenen theoretischen Ansätzen nur unzureichend beschrieben.

Im Vergleich hierzu liefert die Kalibrierung mittels Referenzverfahren bei nicht kugelförmigen, schallabsorbierenden Partikeln wesentlich bessere Ergebnisse.

Die in den Beispielen verwendete Kalibrierung mittels Referenzverfahren wurden mit einer neuen Software (KSigma) der Sympatec GmbH durchgeführt. Mit dieser Software ist die automatische Berechnung von Extinktionsfunktionen möglich, so dass die Kalibrierung sich auf die Messungen und das Laden von Messdaten reduziert. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die neue Software(KSigma) für den Bereich kleiner Wellenzahlen die Option bietet, die Kalibrierung mittels eines theoretischen Ansatzes durchzuführen. Aber auch in diesem Bereich werden die besseren Ergebnisse erzielt, wenn Referenzanalysen zur Verfügung stehen.

Es ist somit eine praktikable Prozedur zugänglich, die für beliebige Materialien und einen sehr weiten Partikelgrößenbereich die Kalibrierung eines Ultraschall-Extinktions-Systems ermöglicht. Der Einsatzbereich der Ultraschall-Extinktion im Labor ist somit nicht mehr auf den Bereich der kleinen Wellenzahlen beschränkt. Der Einsatz der Ultraschall-Extinktion für Anwendungen mit häufigen Produktwechseln ist jetzt realisierbar.

6 Einsatz der Ultraschall-Extinktion im Labor

Die Ultraschall-Extinktion ermöglicht die Analyse von Suspensionen und Emulsionen bei Originalkonzentration. Der große Vorteil dieser Technik liegt darin, dass die Proben keinerlei Veränderung (z.B. durch Verdünnung) bei der Analyse erfahren. Die Probenvorbereitung beschränkt sich auf die Probenteilung, da häufig auch auf die Dispergierung verzichtet werden kann.

Ein Laborsystem, das die Ultraschall-Extinktion mit einem weiten Messbereich für den Laborbereich zugänglich macht, sollte über einen geschlossenen Kreislauf verfügen, um die Probenmenge zu reduzieren und gleichzeitig für eine Homogenisierung der Probe zu sorgen. Die eingesetzte Pumpe muss in der Lage sein, sowohl dünnflüssige als auch pastöse Suspensionen zu fördern. Außerdem sollte die Pumpleistung regelbar sein, um einerseits empfindliche Emulsionen nicht zu verändern und andererseits grobe Partikel mit hoher Sinkgeschwindigkeit noch sicher zu transportieren.

Zusätzlich sollte die Temperierung der Suspension oder Emulsion möglich sein, um stabile Messbedingungen zu gewährleisten. Für rasche Mehrfachanalysen ist eine schnelle Befüllung und Reinigung des Messsystems notwendig.

Die folgende **Abb. 6** zeigt ein neu entwickeltes Laborgerät auf Basis der Ultraschall-Extinktion, das die oben genannten Forderungen erfüllt.



Abb. 6: Ultraschall extinction im Labor: NIMBUS

In diesem neu entwickeltem Tischgerät bilden der Ultraschall extinction sensor und der Probenkreislauf eine Einheit. Der Ultraschall extinction sensor hat den gleichen, bewährten Aufbau wie der in-line Sensor. So verfügt der Sensor auch über eine Autojustagefunktion und eine motorische Messspaltverstellung. Der breite Messbereich (0.01 – 3000 μm), der weite zulässige Temperaturbereich (0- 120 °C) und die hohe chemische Beständigkeit entsprechen ebenfalls den Daten des in-line Systems. Durch den identischen Aufbau der Messsysteme sind die Messergebnisse der in-line Systeme mit denen der Laborgeräte vergleichbar.

Die Probe wird über eine große Öffnung in das Gerät eingefüllt und von einer regelbaren Kreiselpumpe gefördert. Für die automatische, über Füllstandssensoren gesteuerte Entleerung und Reinigung stehen Anschlüsse zur Verfügung. Über einen externen Thermostaten kann die Probe temperiert werden. Die Steuerung des Messablaufes und die Auswertung der Messung leistet ein über Lichtwellenleiter angeschlossen PC. Die Grundfunktionen des Gerätes lassen sich jedoch auch manuell über eine Folientastatur bedienen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Seit Jahren hat sich die Ultraschallextinktion als Messverfahren im Prozesseinsatz bewährt. Durch die know-how-intensive, zeitaufwendige Kalibrierungsprozedur blieb der Einsatz dieser robusten Sensoren jedoch auf Anwendungen mit wenigen Produkten beschränkt. Der Einsatz im Labor blieb insbesondere für Anwendungen mit Partikelgrößen oberhalb von ca. 5 μm die Ausnahme. Durch die Entwicklung einer neuen Software zur Kalibrierung der Ultraschallextinktions-Systeme entfällt jetzt diese Beschränkung und der Weg ins Labor ist offen.

Das hier vorgestellte neue Laborgerät NIMBUS verbindet die Vorteile des prozessbewährten in-line USE-Sensors OPUS mit einer einfachen Handhabung der Proben. Es erlaubt die Analyse der Proben bei Originalkonzentration über einen sehr weiten Partikelgrößenbereich (0.01 – 3000 μm). Die hohe chemische Beständigkeit des Sensors sowie die regelbare Pumpe erschließen eine breite Palette von Anwendungen. Die neue Kalibriersoftware ermöglicht den Einsatz auch für Anwendungen mit häufigen Produktwechseln. NIMBUS vollzieht somit den Sprung der Ultraschallextinktion vom Prozess ins Labor.