

In-line Submicron Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallextinktion

H. Geers, A. Pankewitz, W. Witt¹

Abstract

In den letzten Jahren sind diverse Geräte zur Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschall entwickelt worden. Die meisten Systeme nutzen die frequenzabhängige Ultraschallextinktion als primäre Meßinformation.

Ausgehend von einer einfachen, allgemeinen Beschreibung der Ultraschallextinktion disperser Systeme werden Ergebnisse eines hydrodynamischen Modells zur Beschreibung der viskosen Verluste vorgestellt. Im Bereich kleiner Wellenzahlen können gemessene Extinktionen von Suspensionen gut mit diesem Modell beschrieben werden.

Weiterhin wird ein Meßsystem präsentiert, das auf der Basis der Ultraschallextinktion in-line Messungen der Partikelgrößenverteilung ermöglicht. Anhand von Beispielen wird das Leistungsvermögen des Verfahrens in der Prozeßkontrolle und Produktionsüberwachung deutlich gemacht.

1 Einleitung

Die Ultraschallspektroskopie hat mit Blick auf die Partikelgrößenanalyse zunehmend an Interesse gewonnen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Partikelgrößenmeßgeräte auf Ultraschallbasis entwickelt. Als primäre Meßinformation nutzt man die frequenzabhängige Ultraschallextinktion oder die frequenzabhängige Phasengeschwindigkeit, aus der sich die Dimension und Größenverteilung von Teilchen in Suspensionen und Emulsionen bestimmen läßt.

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 nur in geringem Maße von der Partikelkonzentration abhängig, 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 einem relativ großen Volumen gewonnen wird.

Die Ergebnisse der Ultraschallverfahren sind von den stofflichen Eigenschaften der dispersen Systeme abhängig. Diese sind in der Regel durch Messungen relativ einfach mit hoher Genauigkeit zugänglich. Das Stoffsystem muß jedoch in seiner Zusammensetzung gut bekannt sein, bevor eine Analyse der Partikelgrößenverteilung erfolgen kann.

Die genannten Eigenschaften erlauben den Aufbau sehr robuster Sensoren und prädestinieren damit die Ultraschallextinktion für die in-line Messung der Partikelgrößenverteilung in der Produktion und Verarbeitung von Suspensionen und Emulsionen.

¹Dipl. Ing. H. Geers, Dipl. Ing. A. Pankewitz, Dr. rer. nat. W. Witt, Sympatec GmbH System Partikel Technik, Burgstätter Str. 6 38678 Clausthal-Zellerfeld

2 Das Meßprinzip der Ultraschallextinktion

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

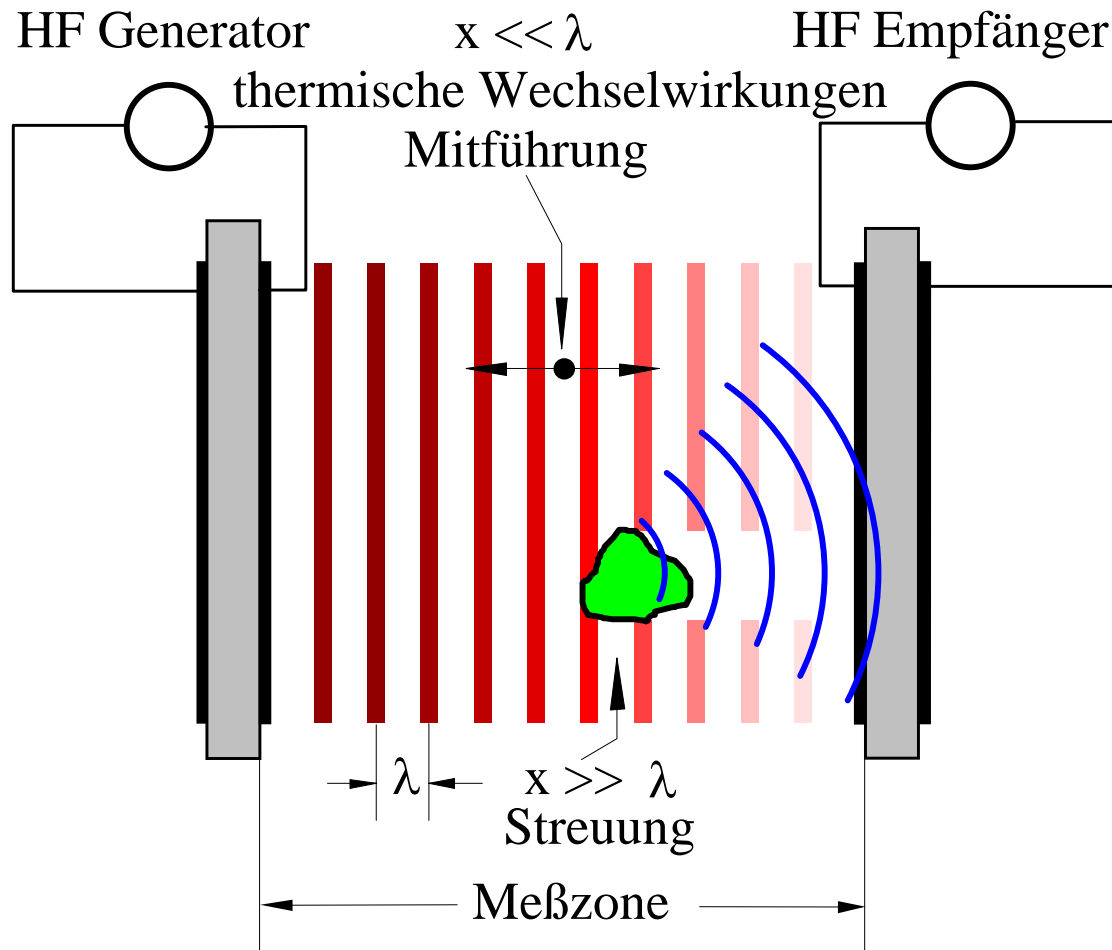


Abb. 1: Schematische Darstellung des Meßprinzips

Ein elektrischer Hochfrequenzgenerator ist mit einem piezoelektrischem Ultraschallwandler verbunden. Die so erzeugten Ultraschallwellen werden in die Suspension eingekoppelt und treten dort mit den Partikeln in Wechselwirkung. 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 Ultraschallextinktion polydisperser Systeme

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

In einem polydispersen System überlagern sich die Extinktionen 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 Extinktionsmessungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem:

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

Das Gleichungssystem ist numerisch instabil und muß mit entsprechenden Algorithmen gelöst werden [1].

4 Beschreibung des Extinktionsverhaltens fester Partikel im Submicron-Bereich

Um aus gemessenen Ultraschallextinktionen nach Gleichung 4 eine Partikelgrößenverteilung bestimmen zu können, muß der bezogene Extinktionsquerschnitt K für die betrachteten Partikelgrößen und Meßfrequenzen bekannt sein. Für die Beschreibung dieser Abhängigkeit ist es sinnvoll die Frequenz (f) und die Partikelgröße (x) in der dimensionslosen Wellenzahl

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

zusammenzufassen. In Gleichung 5 ist c die Schallgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase und λ die Wellenlänge der Ultraschallwelle innerhalb der Flüssigkeit. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des Extinktionsquerschnittes von der Wellenzahl.

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

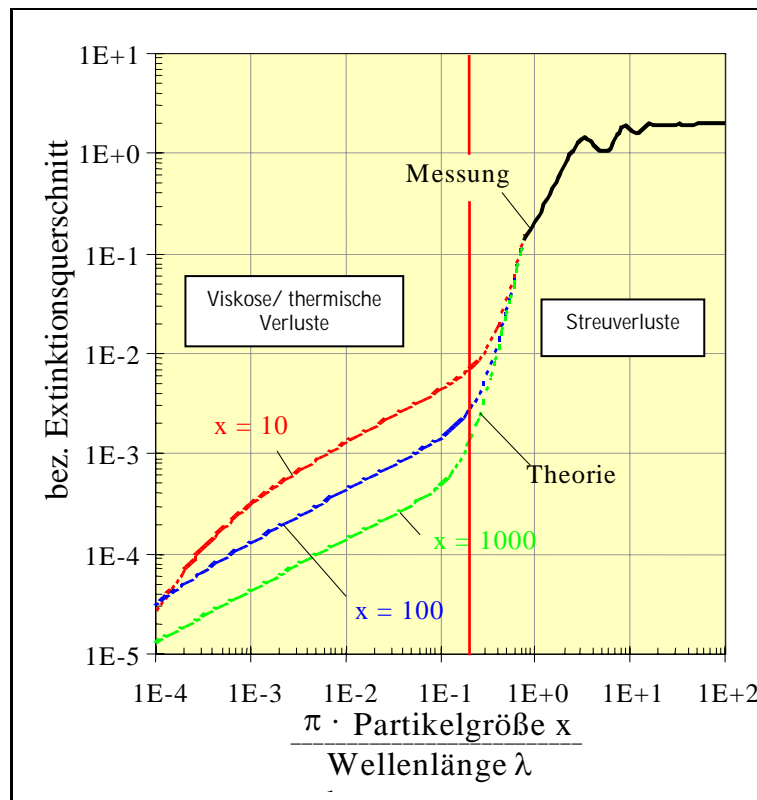


Abb. 2 Abhängigkeit des Extinktionsquerschnittes K von der Wellenzahl σ

Für Wellenzahlen $\sigma \geq 0.2$ dominieren die Streuverluste. Hier kann der Extinktionsquerschnitt durch geeignete Messungen als Funktion der Wellenzahl bestimmt werden. Im Bereich kleiner Wellenzahlen ($\sigma < 0.2$) wird der Extinktionsquerschnitt durch die viskosen und thermischen Verluste bestimmt und die Partikelgröße tritt als zusätzlicher Parameter in Erscheinung.

Weisen die beiden Phasen einer Suspension relativ große Dichtedifferenzen $\Delta\delta/\delta > 1$ auf, so läßt sich der Extinktionsquerschnitt im wesentlichen aus den viskosen Verlusten berechnen. Die Extinktionskoeffizienten können dann mit Hilfe eines hydrodynamischen Modells [2] berechnet werden. Hierfür wird die Dichte der Partikel sowie die Dichte und Viskosität der Flüssigkeit benötigt. Ferner muß die Schallgeschwindigkeit der Suspension bekannt sein.

Die folgenden Beispiele dokumentieren, daß die Ultraschallextinktion von Suspensionen im Submicron-Bereich in guter Näherung mit dem hydrodynamischen Modell beschrieben werden kann. Abb. 3 zeigt die gemessenen Ultraschallextinktionen einer wässrigen Siliziumnitrit-Suspension bei zwei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen. Zum Vergleich sind die mit dem hydrodynamischen Modell und der Partikelgrößenverteilung berechneten Extinktionen mit eingezeichnet.

^[2] R. L. Gibson, M. N. Toksöz: Viscous attenuation of acoustic waves in suspensions, J. Acoust. Soc. Am. 85 (5) May 1989

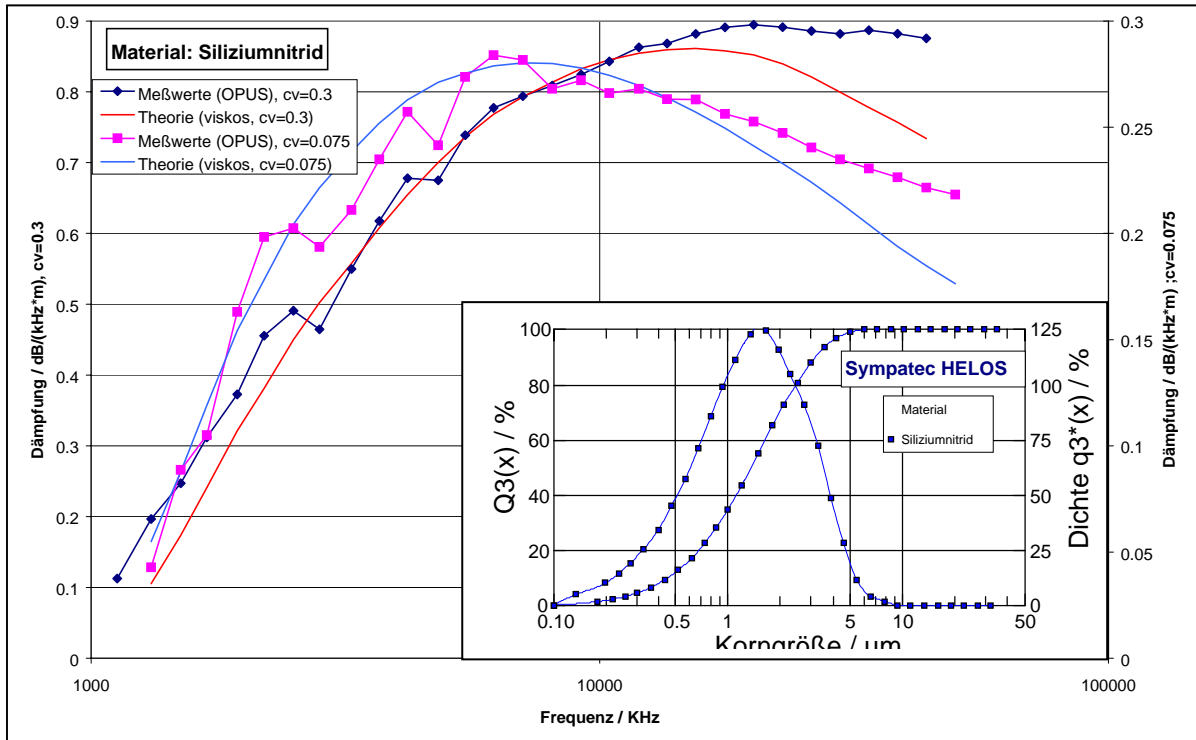


Abb. 3 Konzentrationsabhängigkeit

Es zeigt sich, daß sich das Maximum der Kurve mit zunehmender Feststoffkonzentration zu höheren Frequenzen verschiebt. Bis zu einer Frequenz von ca. 15 MHz beschreibt das Modell, das nur die viskosen Verluste berücksichtigt, die gemessenen Werte sehr gut. Oberhalb dieser Frequenz gewinnen die Streuverluste zunehmend an Bedeutung. Erwartungsgemäß laufen die berechnete und die gemessene Kurve danach auseinander.

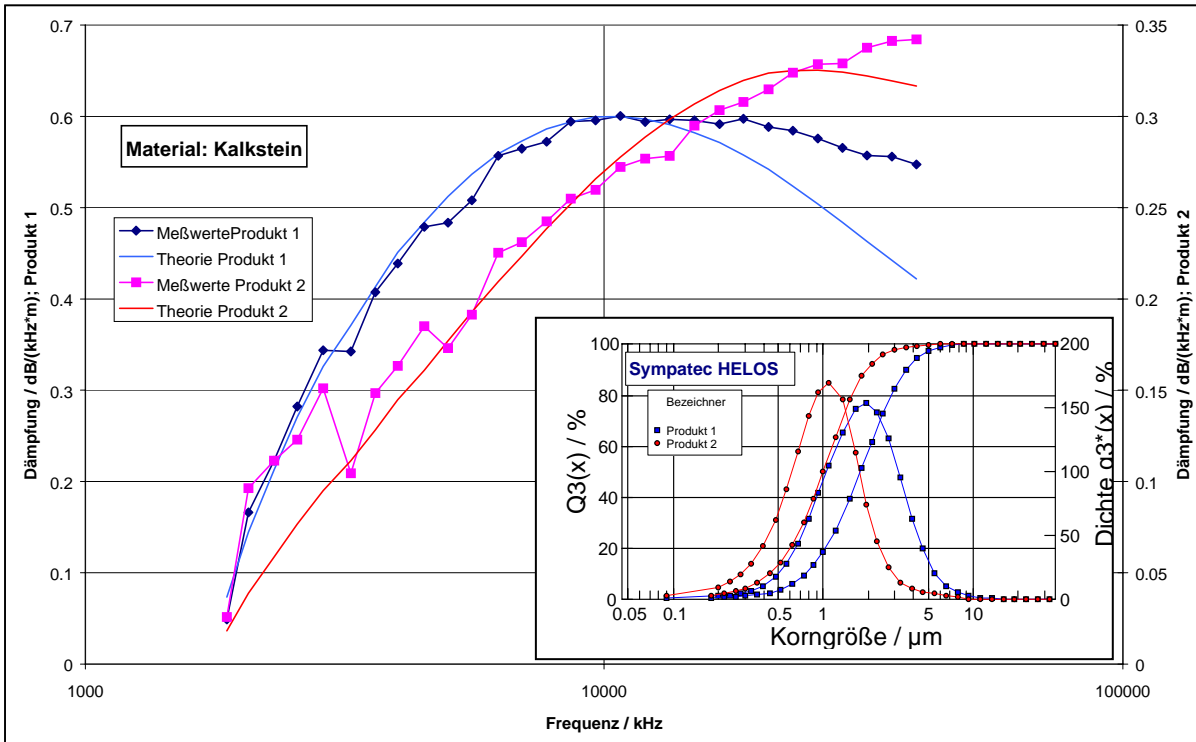


Abb. 4: Einfluß der Partikelgrößenverteilung

Abb. 4 zeigt die gemessenen und berechneten Extinktionen für zwei verschiedenen Kalkstein-Suspensionen. Die Messungen wurden mit gleichen Feststoffkonzentrationen jedoch unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen durchgeführt. Im unteren Frequenzbereich werden die gemessenen Werte gut durch das Modell und die mittels Laserbeugung bestimmte Partikelgrößenverteilung beschrieben. Deutlich ist zu erkennen, daß die Frequenz, bei der die Streuverluste nennenswerte Bedeutung erlangen von der Feinheit der Partikel abhängt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die gemessenen Ultraschall-extinktionen im Bereich kleiner Wellenzahlen mit dem hydrodynamischen Modell gut beschrieben werden können. Sowohl der Einfluß der Partikelgrößenverteilung, als auch der Konzentrationseinfluß werden in geeigneter Weise beschrieben. Mit Hilfe dieses Modells können im Submicron-Bereich Partikelgrößenverteilungen aus gemessenen Ultraschall-extinktionen berechnet werden.

5 Realisierung des Meßprinzips für in-line Anwendungen

Das beschriebene Meßprinzip eignet sich für die in-line Partikelgrößenanalyse von Suspensionen und Emulsionen.

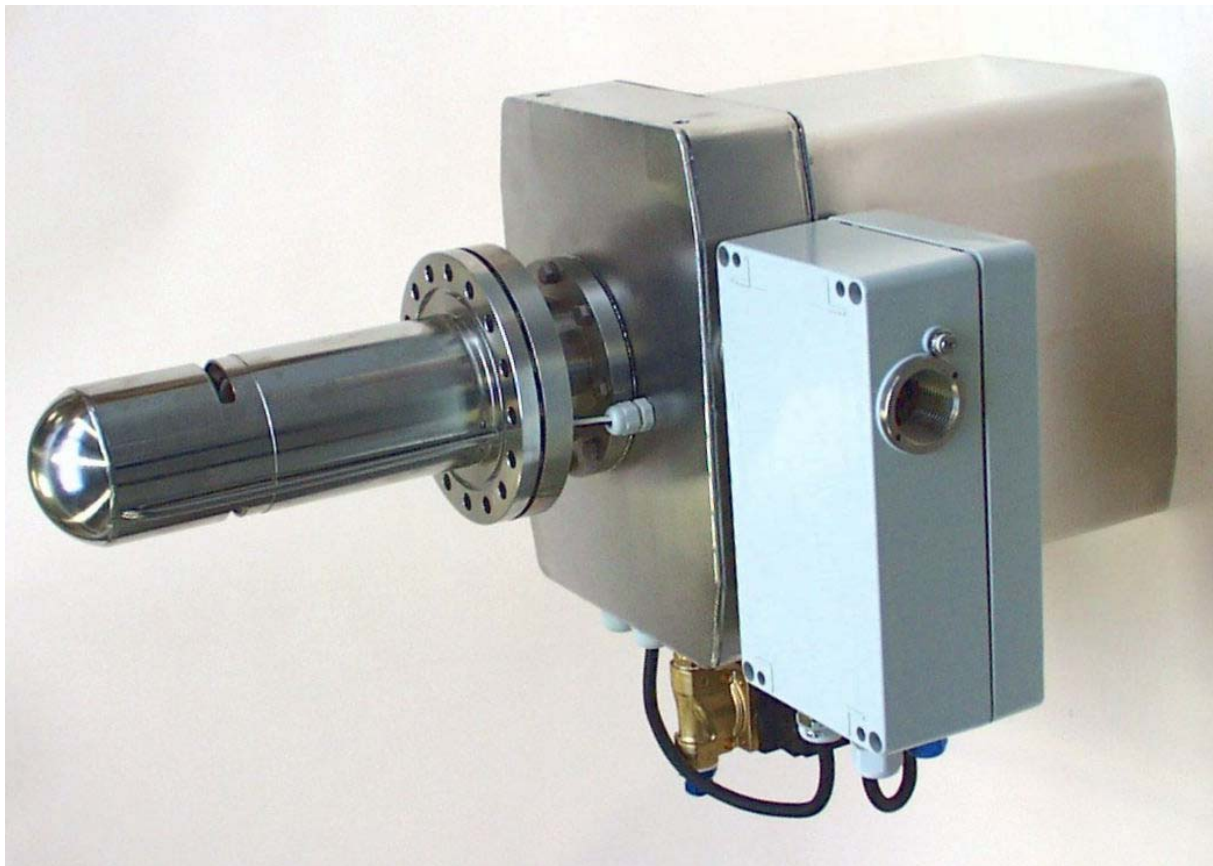


Abb. 5: Gerätetechnische Realisierung des Meßprinzips für in-line Analysen

In Abb. 5 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. Das dargestellte System ist für den explosionsgefährdeten Bereich (Zone 1) zugelassen und ermöglicht im rauen Prozeßeinsatz (Temperatur: 0 – 120 °C; Druck: 0 – 40 bar) vollautomatische Messungen der Partikelgröße.

Um das System in unterschiedlichen Rohrleitungen und Behältern einsetzen zu können, sind Sondenlängen von 330 mm bis 3500 mm realisierbar.

Die folgende Abb. 6 zeigt beispielhaft Meßergebnisse, die mit dem in-line System erzeugt wurden. Hier wurden zwei unterschiedliche Silicat-Suspensionen mit dem OPUS-System analysiert. Die Unterschiede in den gemessenen Verteilungen entsprechen den Erwartungen.

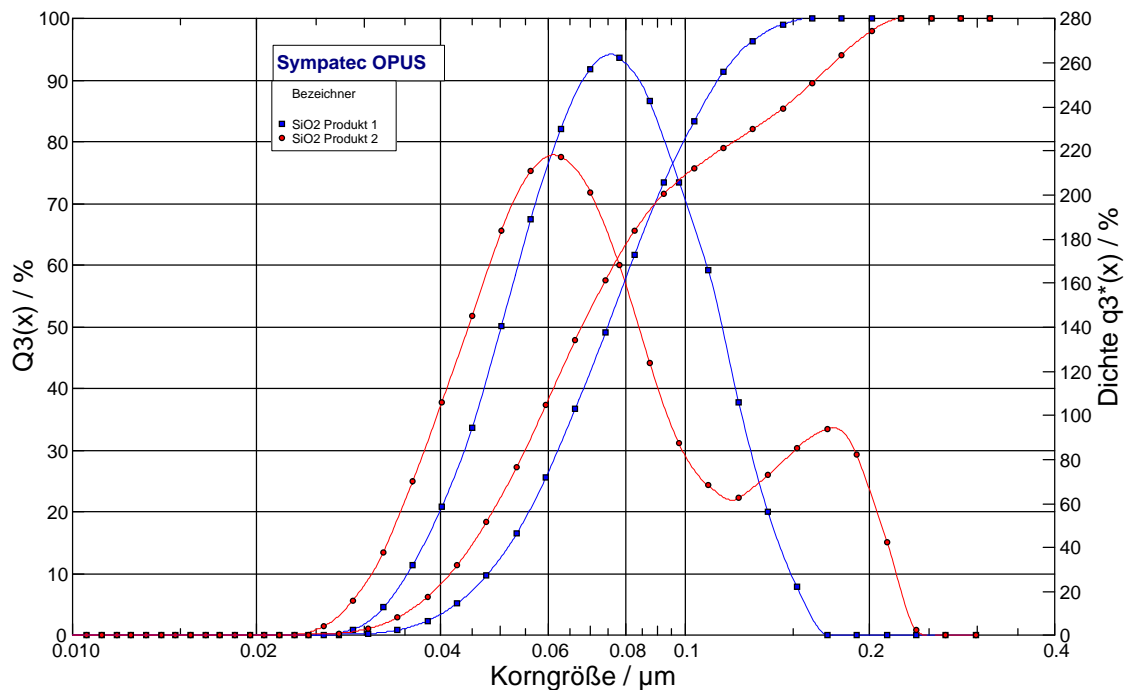


Abb. 6: Meßergebnisse für ein Silicat

Im Prozeßeinsatz lassen sich mit dem System Veränderungen der Partikelgrößenverteilung über längere Zeiträume verfolgen. Abb. 7 zeigt den Mahlfortschritt von Metallpigmenten, die in Benzin vermahlen werden.

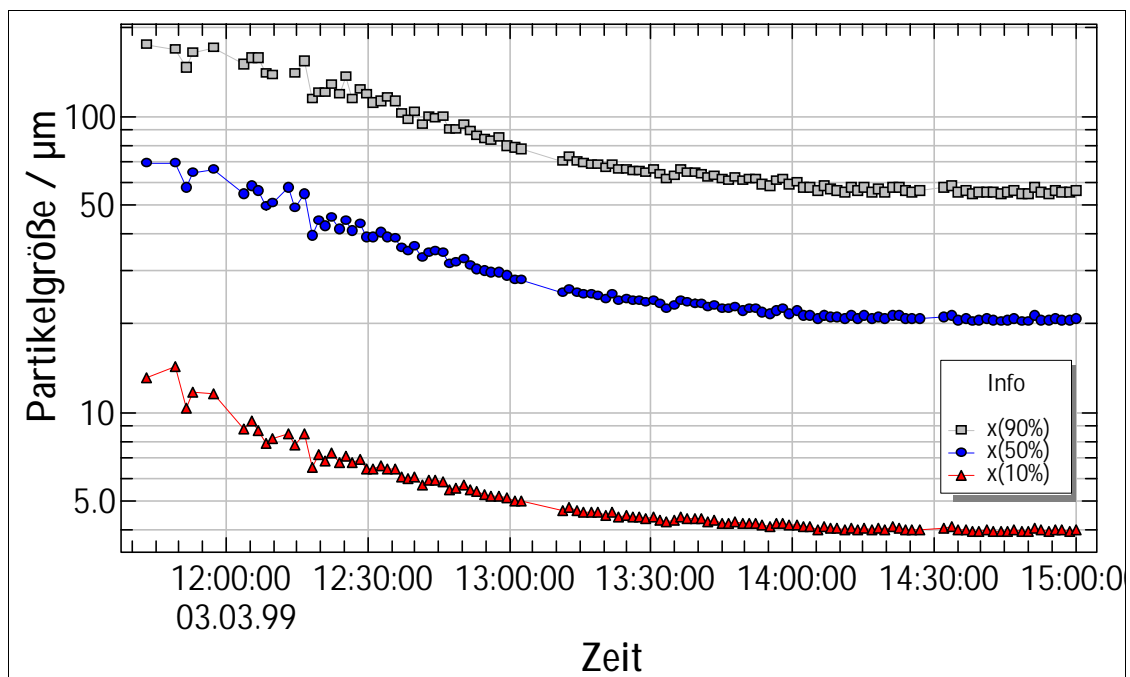


Abb. 7: Mahlfortschritt gemessen bei $p = 1 \text{ bar}$, $T = 40 \text{ °C}$, $C_v = 15 \text{ %}$

6 Zusammenfassung

Die Ultraschall extinction hat sich zur Partikelgrößenanalyse bewährt. Entscheidend für die Extinction ist das Verhältnis zwischen Partikelgröße und Wellenlänge. Im Bereich kleiner Wellenzahlen ($x \ll \lambda$) kann die Ultraschall extinction für Systeme mit großer Dichtedifferenz mit einem hydrodynamischen Ansatz in guter Näherung beschrieben werden. Die für diese Rechnungen benötigten Stoffdaten (Dichte und Viskosität) sind durch Messungen einfach zugänglich.

Das Meßprinzip erlaubt den Aufbau sehr robuster, prozeßtauglicher Sensoren. Der vorgestellte Sensor ist für den Einbau in beliebigen Rohrleitungen und Behältern geeignet. Die in-line Messungen sind in einem weiten Temperatur- und Druckbereich (0 – 120 °C, 0 – 40 bar) realisierbar.