

Lehrveranstaltung
Partikelmesstechnik

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

9. Partikelmesstechniken zur Prozessüberwachung

Lernziele zu Kapitel 9

- Wissen:
 - Unterscheidung von off-line, on-line etc.
 - besondere Anforderungen an Prozessmesstechnik
 - relevante Partikelmesstechniken
 - Datenanalyse

9.1 Partikelmesstechniken zur Prozessüberwachung

– Einführung und Problemstellung –

Prozessüberwachung

- Was?
 - Prozessüberwachung → quantitative Beschreibung des Prozesszustandes als Funktion der Zeit
- Warum?
 - Nutzung zur Prozessregelung
 - Erkennung von Prozessschwankungen
 - Erkennen des Erreichens kritischer oder finaler Prozesszustände
 - lückenlosen Dokumentation von Prozesszuständen im Rahmen der Qualitätssicherung (z.B. im Lebensmittelbereich: HACCP, im Pharmabereich: *Process Analytical Technology*)
 - Bildung, Parametrierung oder Validierung von Prozessmodellen
- Wie?
 - prozessbegleitende Messung zu festgesetzten Zeitpunkten *oder* kontinuierliche Messung
 - Messung räumlich völlig entkoppelt vom Prozess *oder* Messung neben dem Prozessraum im By-pass *oder* Messung direkt im Prozessraum

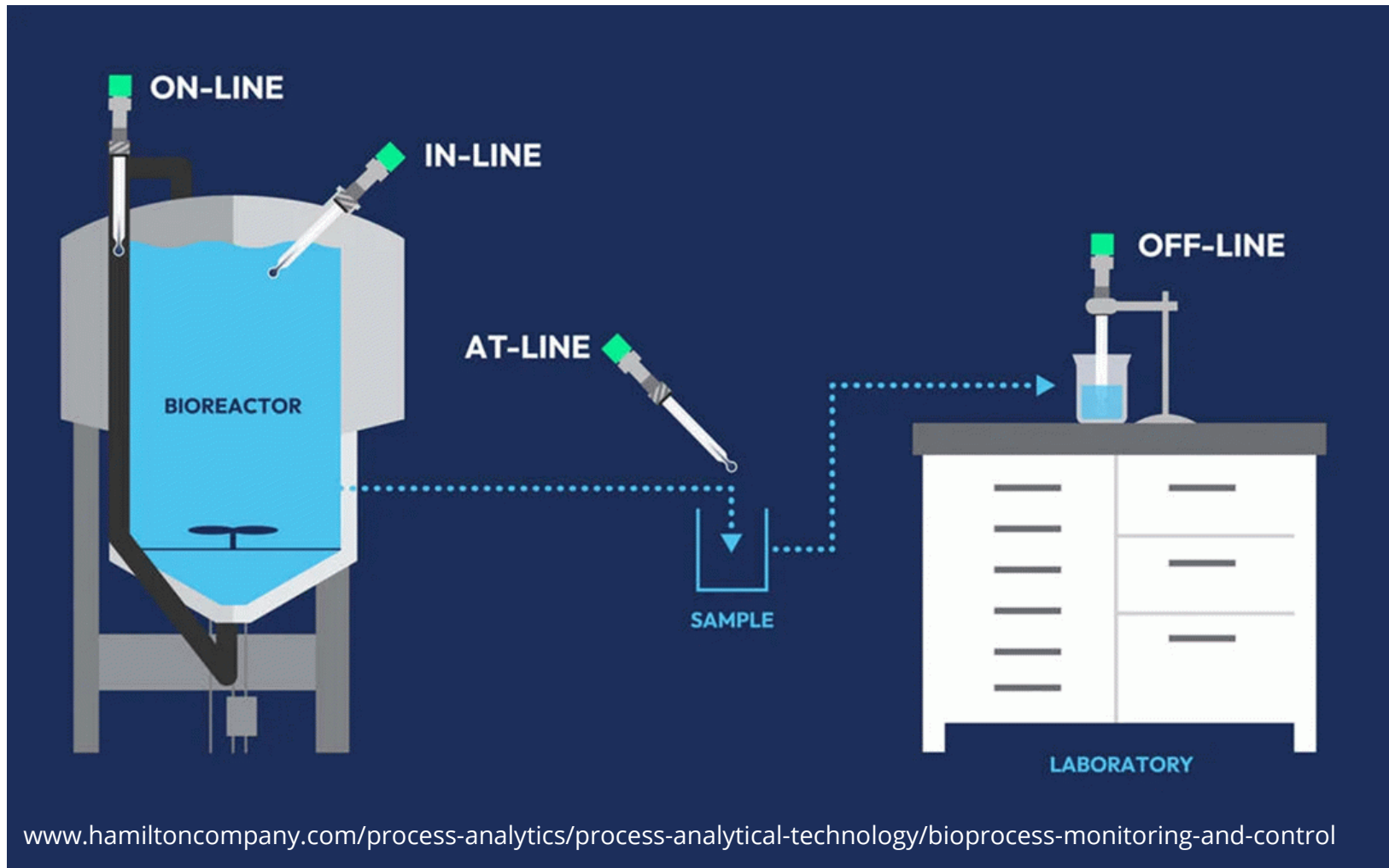
Grade der Prozessanbindung

Begriffe

- off-line:
 - Messung ist vom Prozess in Zeit und Ort getrennt
 - erfordert Probenahme, Probenteilung, Probenpräparation (Disper. & Kondition.)
 - während Messung oft anderer Dispersitätszustand als im Prozess
- at-line
 - Messung erfolgt „neben“ dem Prozess mit Labormesstechniken
 - automatisierte Probenahme, Probenteilung, Probenpräparation
 - außerdem zeitliche Verzögerung zw. Probenahme und Ergebnisausgabe
- on-line:
 - Messung erfolgt neben der Prozesslinie in Quasi-Echtzeit
 - Probennahme (by-pass), ggf. Probenkonditionierung (Verdünnung) notwendig
 - Dispersitätszustand im Prozess bleibt erhalten
- in-line:
 - Sonde in Rohrleitung/Reaktor, Echtzeitmessung
 - Dispersitätszustand des Prozesses, „*Probenahmeeffekt*“ durch Sondenposition
- tomographisch
 - räumlich aufgelöste Messung ohne Probenahme oder Sondeneintrag

Grade der Prozessanbindung

grafische Illustration



Grade der Prozessanbindung

Mess- und Präparationstechnik

Labormesstechnik	Prozessmesstechnik
off-line <ul style="list-style-type: none">• separate Probennahme, -teilung, -vorbereitung• manuelle Probenzufuhr• diskontinuierliche Messung• produktangepasste Messbedingungen (oft wechselnd)	on-line <ul style="list-style-type: none">• Prozesskopplung• integrierte Probennahme, -teilung, -vorbereitung und -zufuhr• quasi-kontinuierliche Messung• in Quasi-Echtzeit• prozessnahe Messbedingungen
at-line <ul style="list-style-type: none">• gekoppelt mit automatisierter Probennahme, -teilung, -vorbereitung und -zufuhr• diskontinuierliche Messung• gleichbleibende Messbedingungen (solange keine Produktwechsel)	in-line <ul style="list-style-type: none">• Prozessintegration• Probe verbleibt im Prozessraum (erfordert geeignete Messsonden)• kontinuierliche Echtzeitmessung• Messung unter Prozessbedingungen

Aufgaben der Prozessmesstechnik

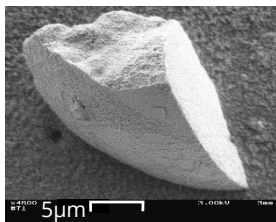
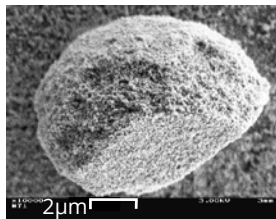
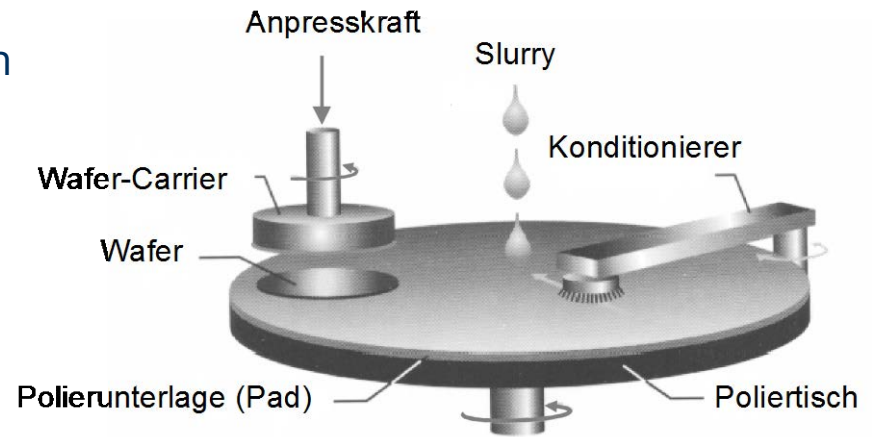
- Anwendungen:
 - Überwachung diskontinuierlicher Prozesse
→ Wann ist SOLL-Zustand erreicht?
(Zerkleinerungsprozesse wie Nassmahlung, Synthesen wie Kristallisation)
 - Überwachung kontinuierlicher Prozesse
→ Läuft der Prozess stabil? Befindet er sich in einem akzeptablen Zustandsband?
(kontinuierliche Synthesen wie Flammenruß)
- Aufgaben:
 - Erkennung relevant Änderungen der Produktqualität / des Prozesszustandes
 - Messung in „Echtzeit“: d.h. Messzeitintervalle sollten deutlich unter der Zeitskalen der Partikelprozesse liegen
 - Dispersitätszustand des Prozesses muss konserviert werden
 - Änderungen anderer Prozessgrößen dürfen Partikelgrößenmessung nicht beeinflussen (z.B. Partikelkonzentration Temperatur, Fluidgeschwindigkeit)

Herausforderungen für Prozessmesstechniken

- Prozessmesstechnik
 - on-line, in-line, in-situ
 - Messung nah am / im Prozess, in „Echtzeit“
 - on-line: Probenahme, eventuell Probenvorbereitung
- Besonderheiten
 - keine Wiederholungsmessung
 - meist hohe Zeitauflösung gefordert
- Herausforderungen:
 - i.d.R. strömende bzw. bewegte Medien
 - Temperaturen, Drücke, pH-Werte etc.: erhebliche Variation oder extreme Werte
 - oft relativ hohe Partikelkonzentrationen
 - relevante Modellparameter sind unbekannt
 - allmähliche Verschmutzung der Messzone / Messfenster
 - Abrasion der Messsonden oder Probenahmesonden
 - unsachgemäßer Gebrauch (z.B. als Trittbrett) → *monkey-proofed design*
- ¡Messtechnik muss an Prozess angepasst werden!

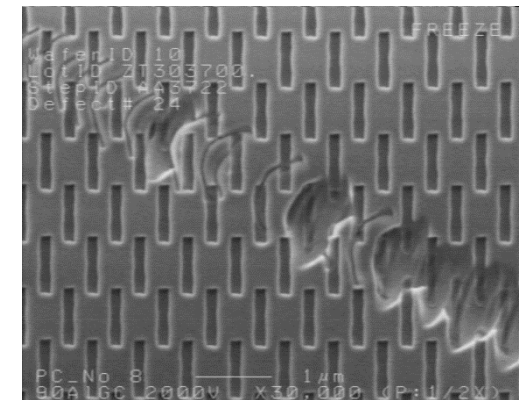
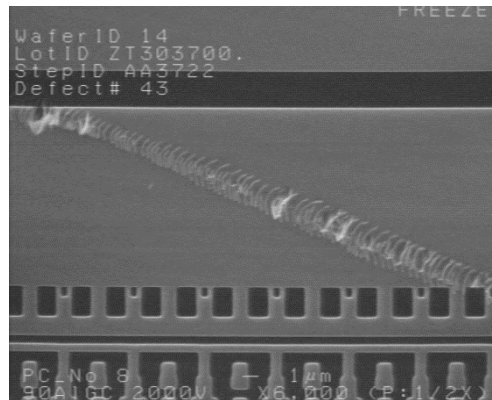
Beispiel: CMP-Prozess

- CMP = Chemisch-Mechanisches Polieren von strukturierten Siliziumwafern
- CMP-Slurries
 - 1-30 Ma.-% SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3
 - 20-200nm
 - Additive
- **Problem:** Grobpartikel/Agglomerate



grobe Partikel

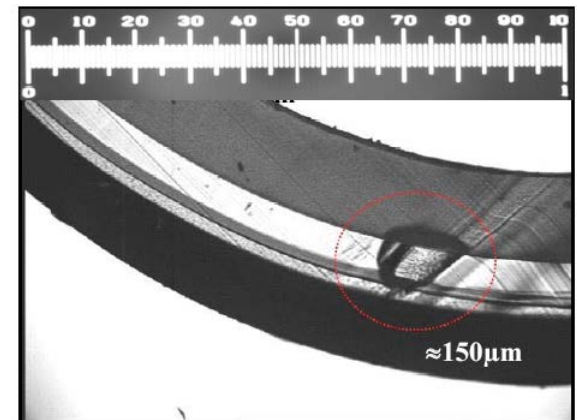
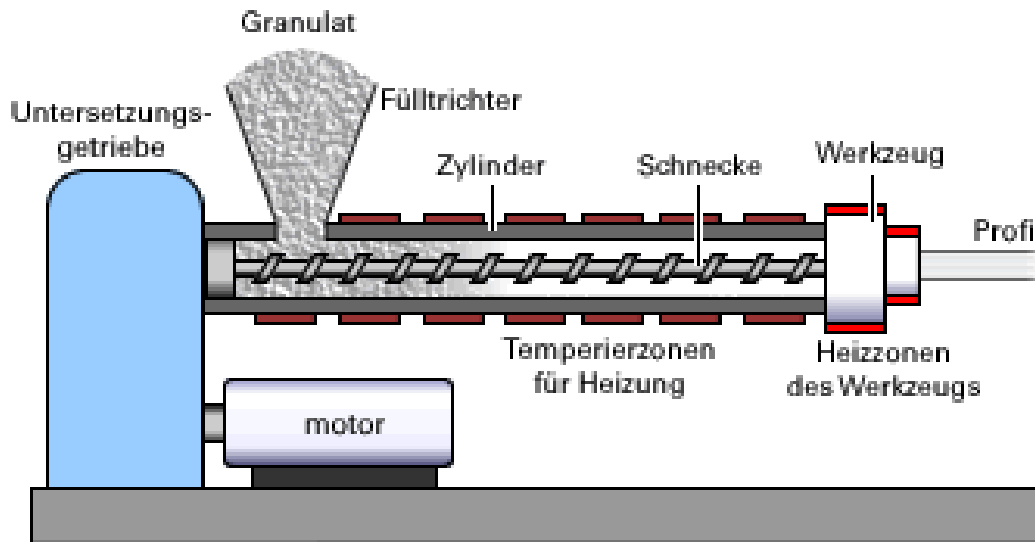
Defekte auf Wafern



Ziel: Kontrolle der Grobpartikelkonzentration (ppb) vor dem Polieren

Beispiel: Grobpartikeldetektion am Extruder

- Extruder:
 - Aufschmelzen und Verkneten von Polymerpellets sowie partikulärer Additive wie Pigmente und Füllstoffe
- **Problem:**
 - u.a. unvollständig aufgeschmolzene Pellets



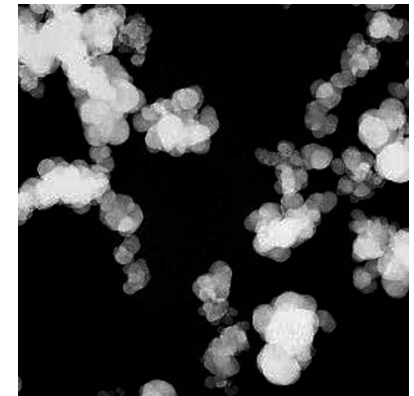
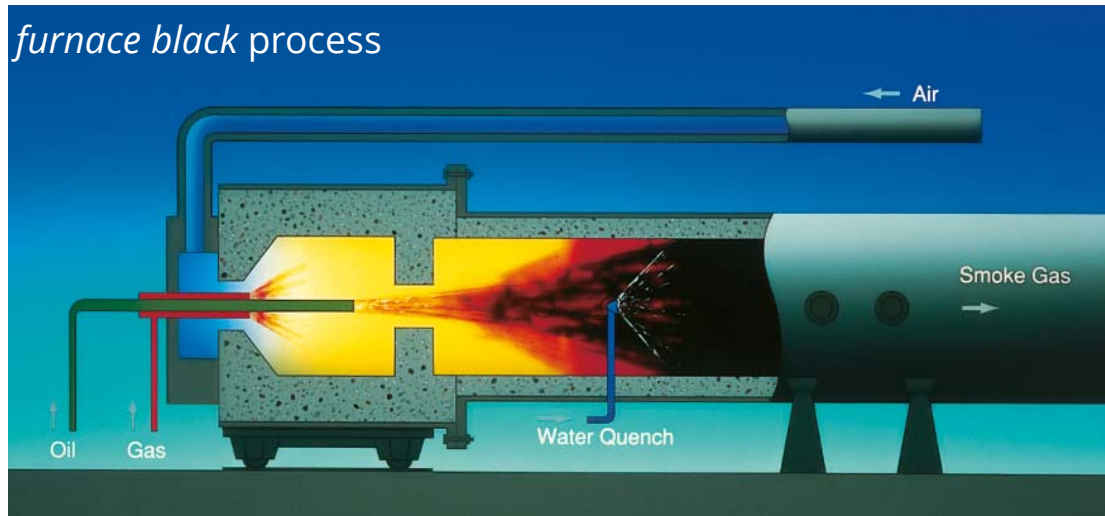
Fremdpartikel in einem extrudierten Mehrschichtrohr
→ potenzielle Bruchstelle

Ziel: kontinuierliche Überwachung des Extruderausgangs, Detektion von Inhomogenitäten

http://www.gealan.de/unternehmen/kernkompetenzen_1.html

Beispiel: Synthese von Industrierußen

- Industrieruß (engl.: *carbon black*)
 - Herstellung meist als Ofenruß (engl.: *furnace black*) großtonnagig und kontinuierlich
 - Anwendungen als Füllstoff, Pigment, elektr. Leiter, ...
 - Variation von Primärpartikelgröße, Agglomerationsgrad und Agglomeratstruktur
- **Vision:** *Online-Kontrolle der Dispersitätsmerkmale*



9.2 Partikelmesstechniken zur Prozessüberwachung

– Technische Lösungen –

Überlegungen zu Prozessmesstechniken (1)

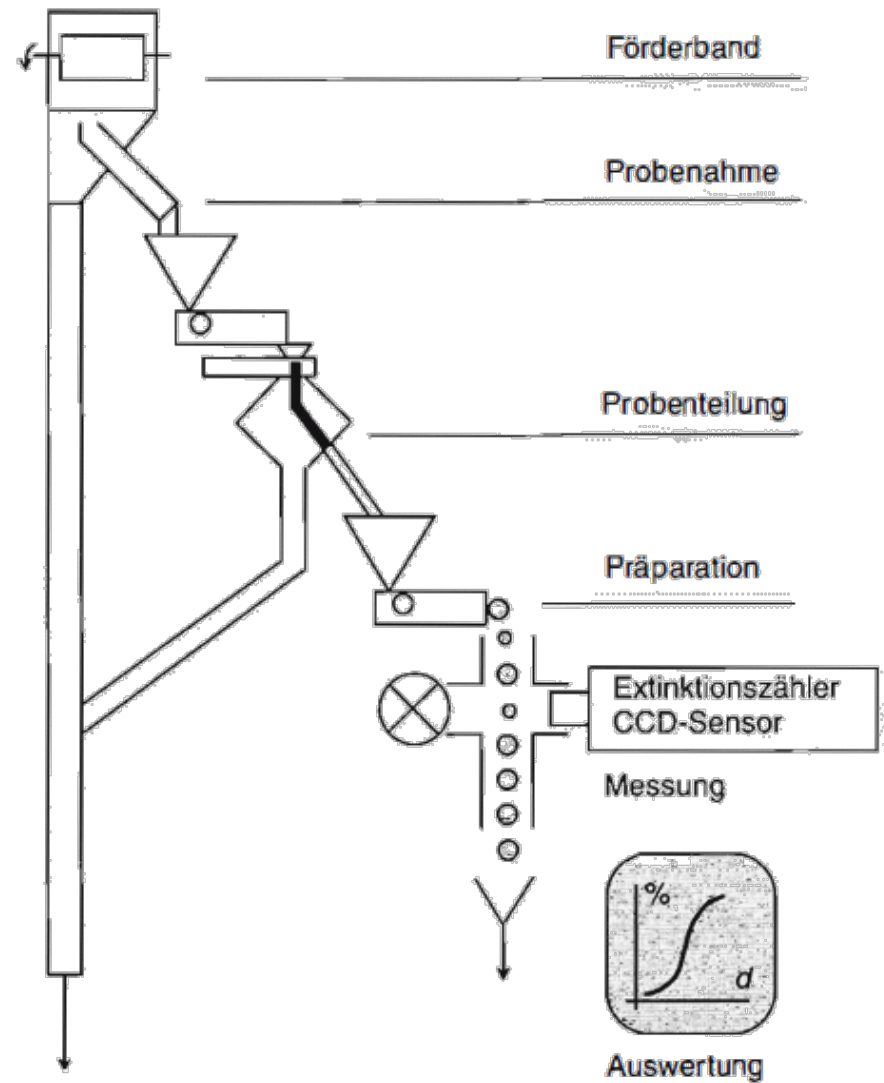
- Probenahmesysteme für Online-Messtechniken
 - müssen repräsentative Probe garantieren
z.B. durch Abrastern des Rohrquerschnitts oder isokinet. Sonden für Aerosole
 - müssen ggf. Schritte der Probeteilung, des Verdünnens, Abkühlens, Gastrocknens etc. beinhalten
- relevante Messtechniken
 - grundsätzlich wären alle spektroskopischen Messtechniken geeignet, wobei oft eine Verdünnung erforderlich
z.B. Laserbeugung, Ultraschallspektroskopie, photometrische Techniken
 - Inline-Mikroskope und Kamerasysteme, ggf. nach Verdünnung
(hohe Partikelzahlen in kurzer Zeit)
 - Einzelpartikelzähler, wenn in Probenahmesystem die erforderliche hohe Verdünnung implementiert
 - Fraktionierende Methoden, wenn die Fraktionierung hinreichend schnell
z.B. Mobilitätsspektrometer, ungeeignet: Schwerkraftsedimentation

Überlegungen zu Prozessmesstechniken (2)

- mögliche Schwierigkeiten beim Einsatz der Messtechniken
 - Messprinzip erfordert unbewegte Messprobe
→ Techniken zur temporären Strömungsberuhigung
 - Verdünnung könnte Grenzflächeneigenschaften (elektrische Ladung, adsorbierte Tenside) verändern und darüber den Dispersitätszustand verändern
→ materialspezifische Anpassung des Probenahmesystems, Verdünnen mit Prozessflüssigkeit nach Abtrennen der Partikel
 - Verdünnung von Aerosolen könnte zur Verdunstung von flüssigen Aerosolpartikeln führen
→ materialspezifische Sättigung der Verdünnungsluft
 - Partikelagglomerate können durch die veränderte strömungsmechanische Beanspruchung im Probenahmesystem und Messgerät dispergiert werden
→ führt ggf. zum Ausschluss von bestimmten Messtechniken

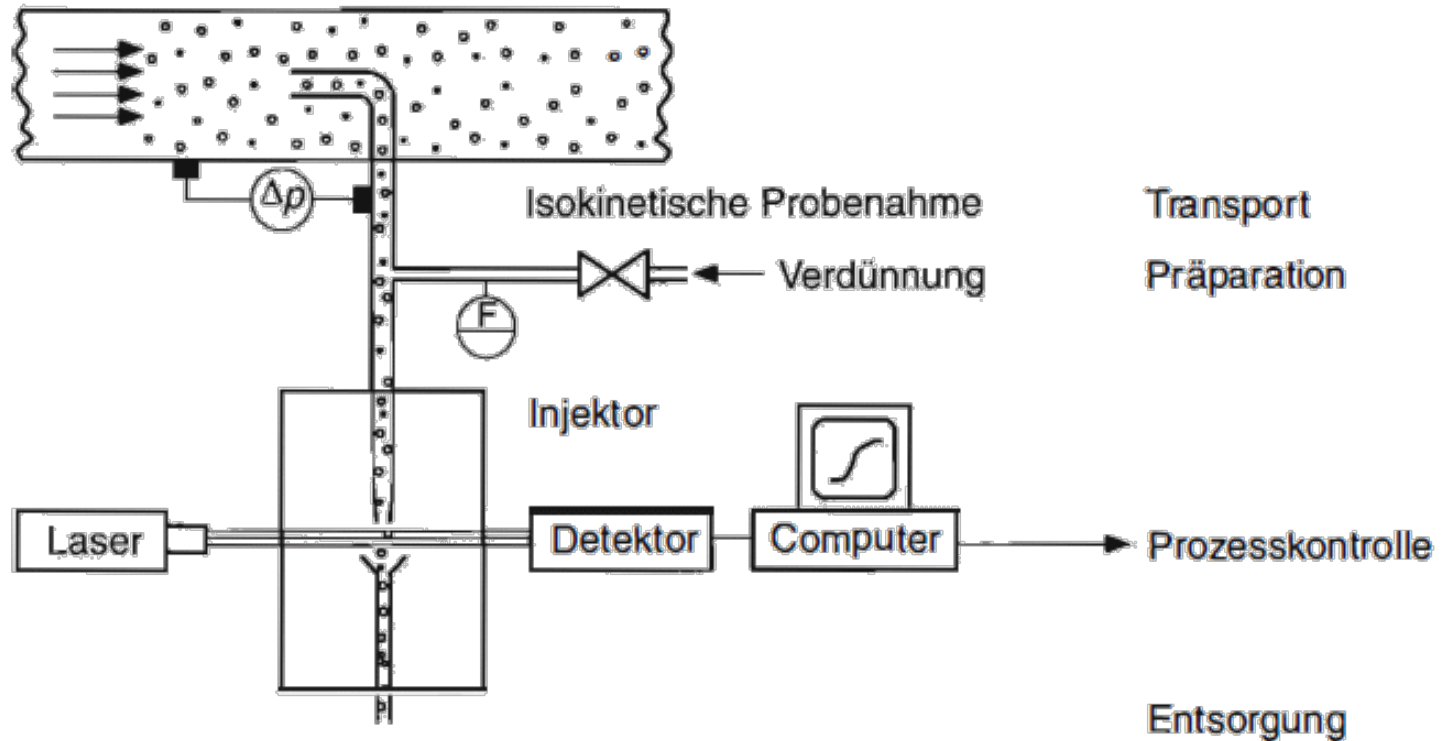
Probenahme für Zählmethoden

H. Schubert (Hrsg.), *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Bd. 1; Abb. 2.64; Wiley-VCH, Weinheim, 2003; [doi:10.1002/3527603352](https://doi.org/10.1002/3527603352)



Probenahme für Online-Laserbeugungsanalyse

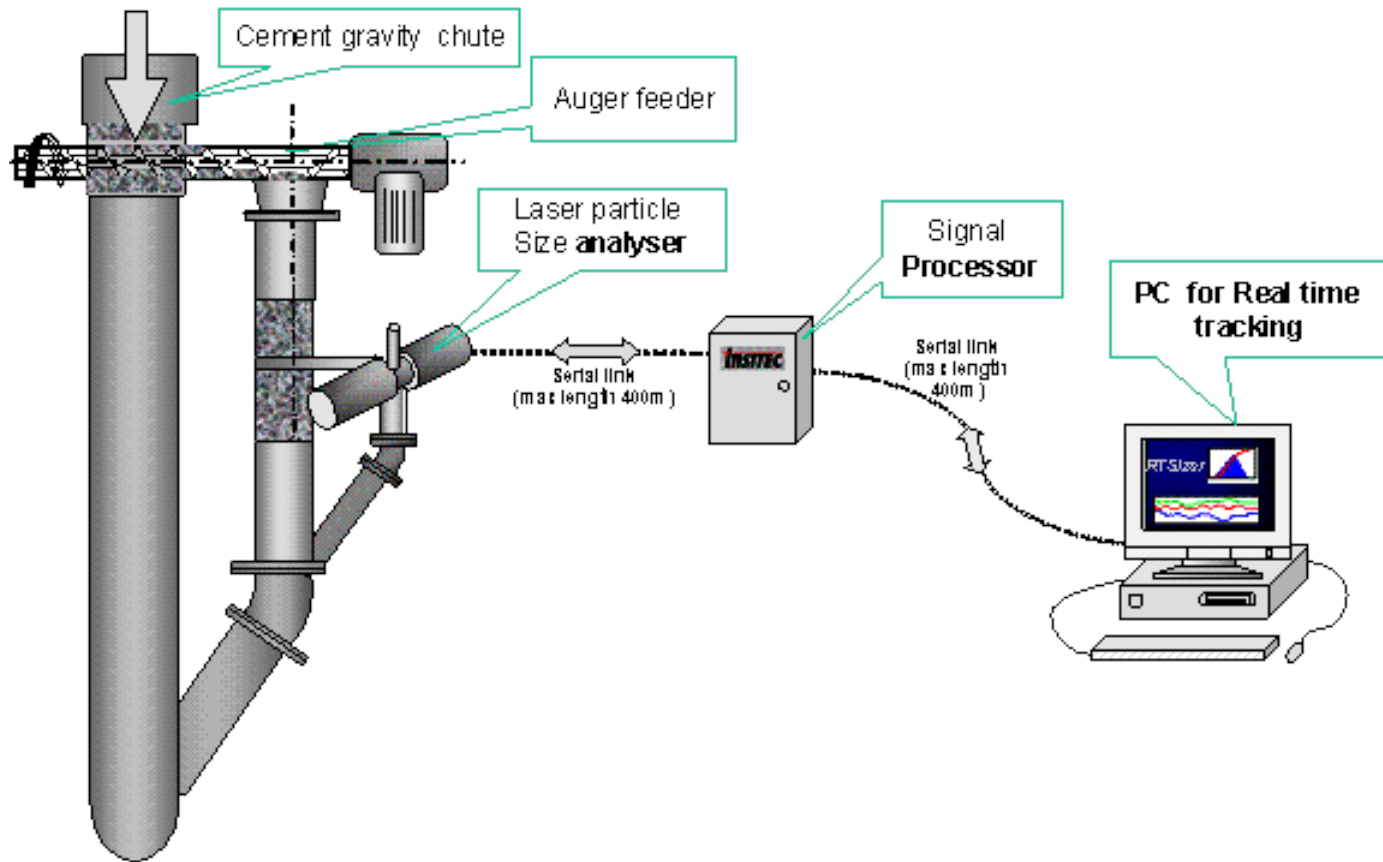
mit isokinetischer Probenahme aus Aerosolstrom



H. Schubert (Hrsg.), *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Bd. 1*; Abb. 2.63; Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; [doi:10.1002/3527603352](https://doi.org/10.1002/3527603352)

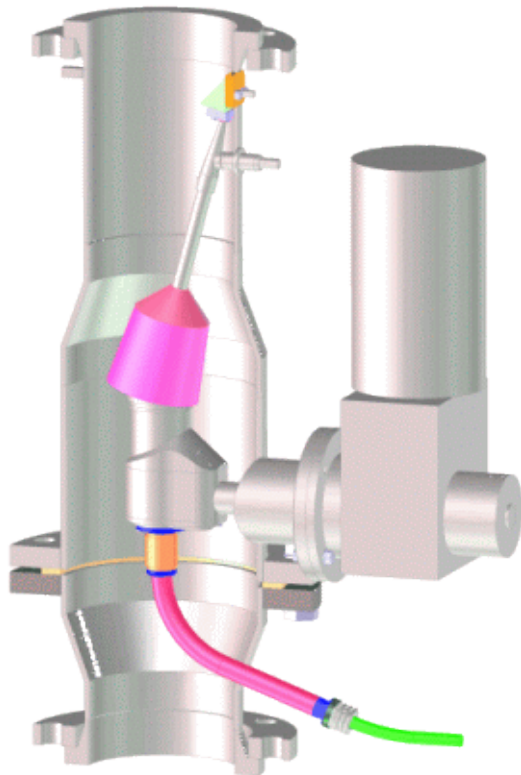
Probenahme für Online-Laserbeugungsanalyse

Auger-System (Malvern)



Probenahme für Online-Laserbeugungsanalyse

TWISTER (Sympatec)



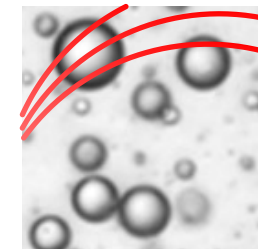
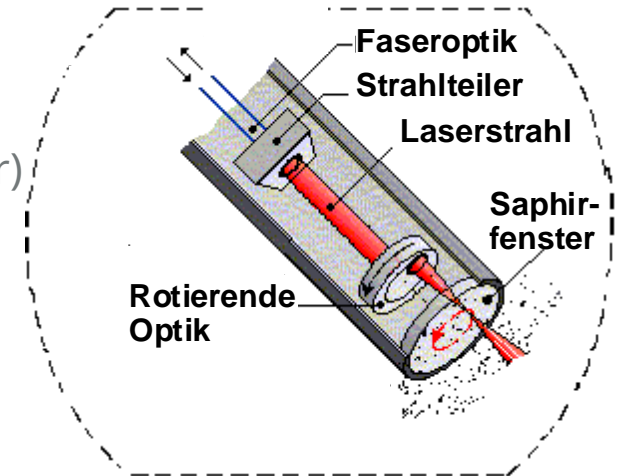
TWISTER 180



MYTOS 2

Focused Beam Reflectance Methode (FBRM)

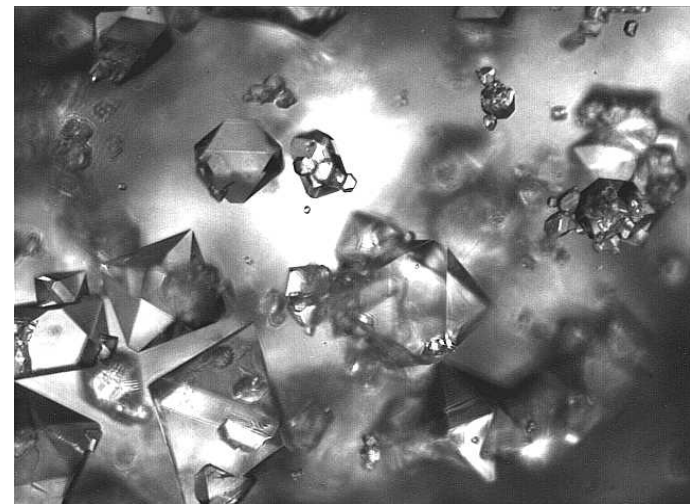
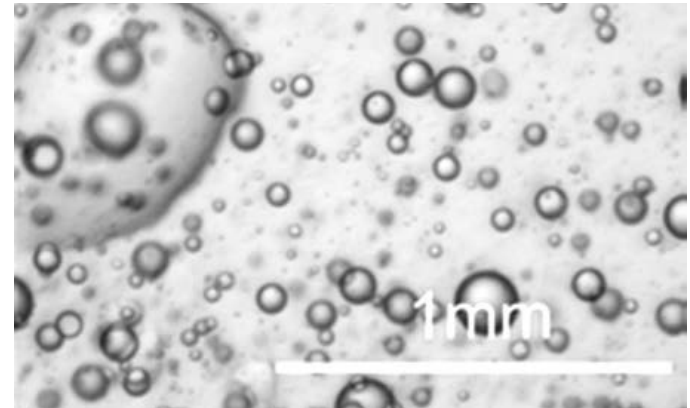
- Prinzip
 - Erfassung der an Partikeln reflektierten Lichtimpulse (generiert durch rotierenden Laser)
 - Länge der Impulse korrespondiert zur Sehnenlänge der Partikel
- Einordnung
 - Zählmethode
 - Größe: zufällige Sehnenlänge
 - ➔ Verteilung selbst für monodisperse Kugeln („Tomatensalatproblem“)
- Anwendung
 - inline/online-Prozessüberwachung für Partikel im Mikrometerbereich (insb. für Kristallisationsprozesse)
 - Quasi-Echtzeitmessung mit guter Statistik (>1000 Partikel/s)



Blick in eine Emulsion mit möglichen Trajektorien des Laserstrahls

Inline-Mikroskopie

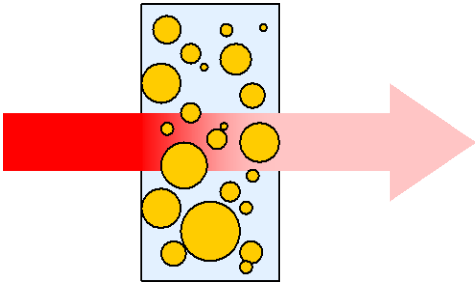
- Prinzip
 - Video-/Bildaufnahmen mit Eintauchmikroskopen
- Einordnung
 - Zählmethode
 - Größe kann gewählt werden
- Schwierigkeiten
 - oft eine verzerrte Abbildung („Froschblick“)
 - Repräsentanz der vorbeiströmenden Partikel
- Anwendung
 - inline-Prozessüberwachung für Partikel im Mikrometerbereich



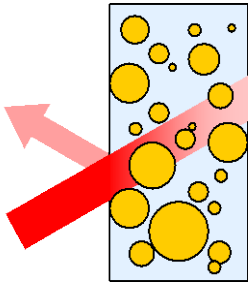
Photometrische Messprinzipien

Beobachtungswinkel

Transmission

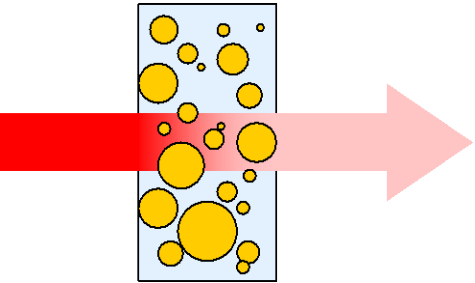


Rückstreuung

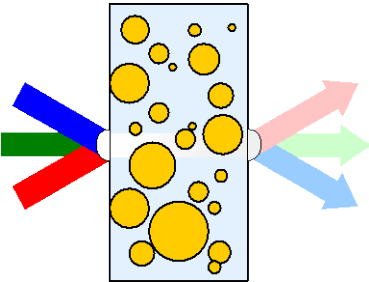


Lichtquelle

monochromatisch

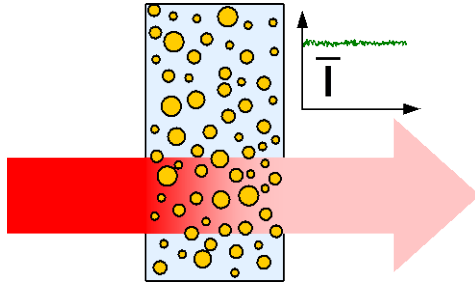


spektral

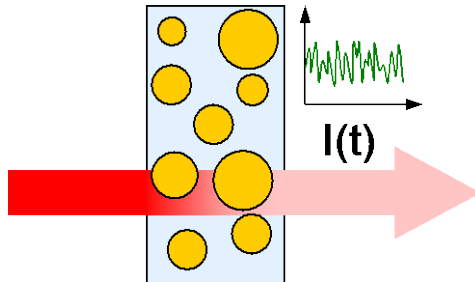


Signalverarbeitung

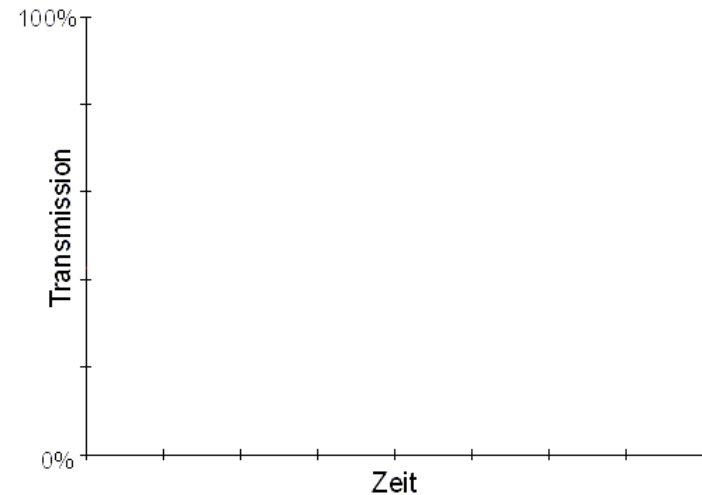
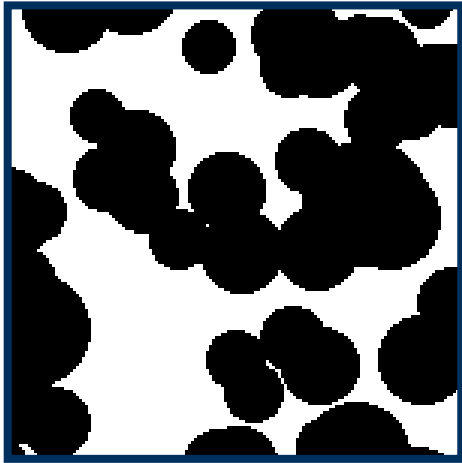
statisch (zeitgemittelt)



dynamisch (zeitaufgelöst)



Dynamische Extinktionsmessung (1)



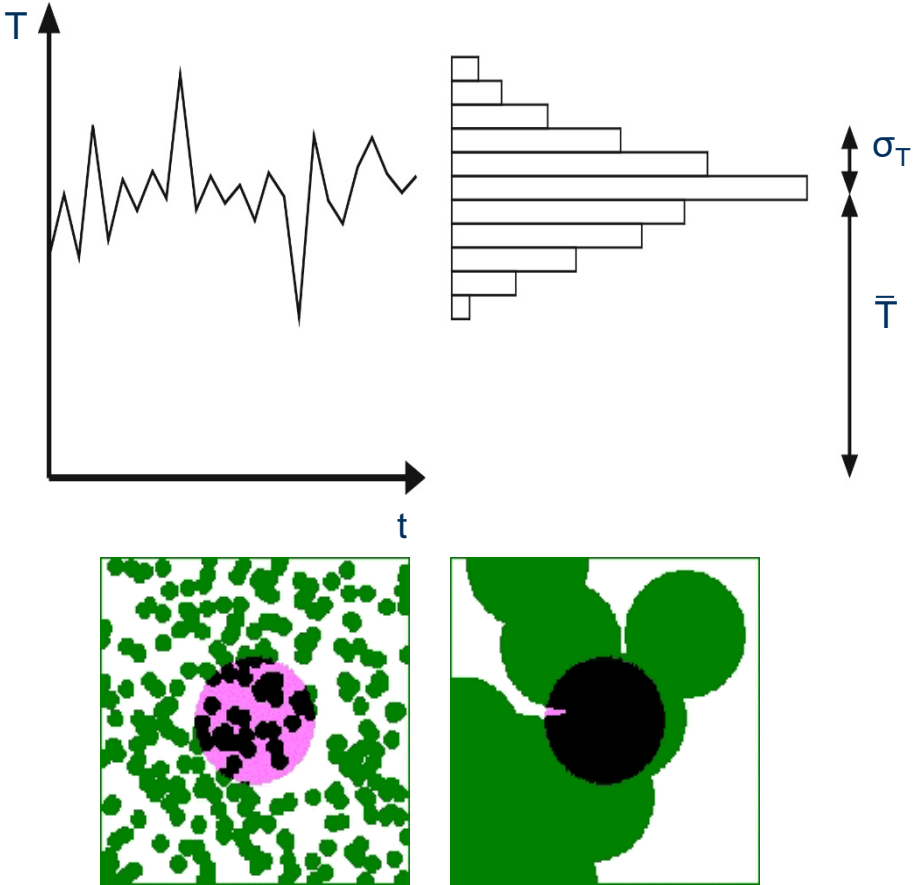
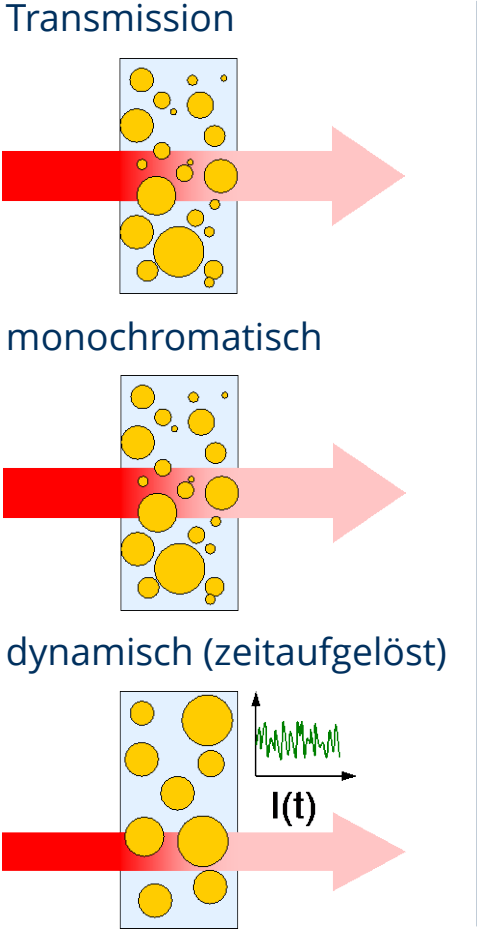
Mittlere Extinktion:

$$\bar{E} = -\overline{\ln(T)} = \bar{N} \cdot \frac{C_{\text{ext}}}{A_{\text{meas}}}$$

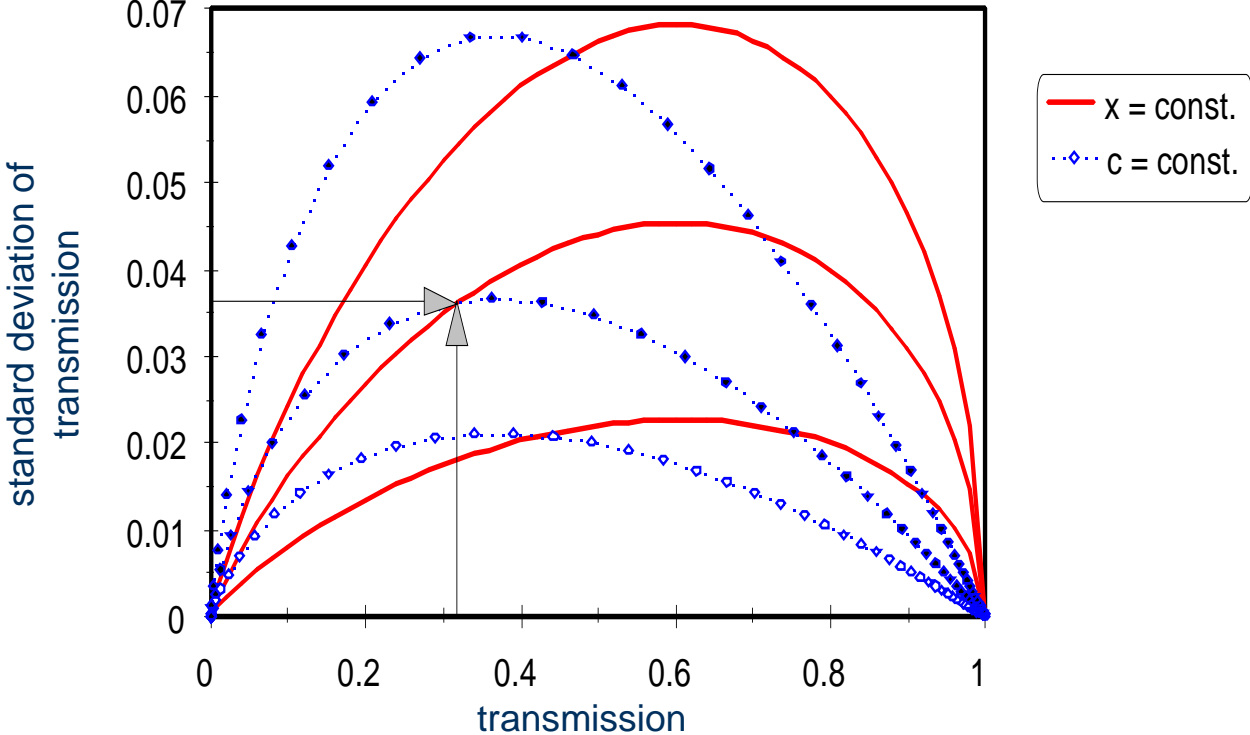
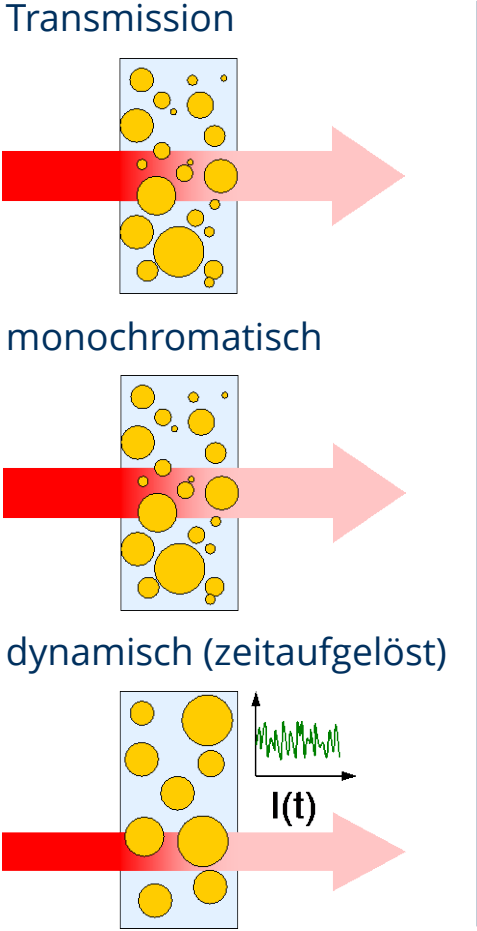
Standardabweichung der Extinktion:

$$\sigma_E = \sqrt{\bar{N}} \cdot \frac{C_{\text{ext}}}{A_{\text{meas}}}$$

Dynamische Extinktionsmessung (2)

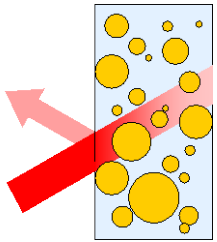


Dynamische Extinktionsmessung (3)

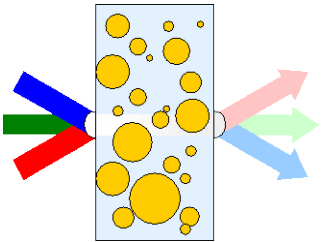


Spektrale Rückstreuung

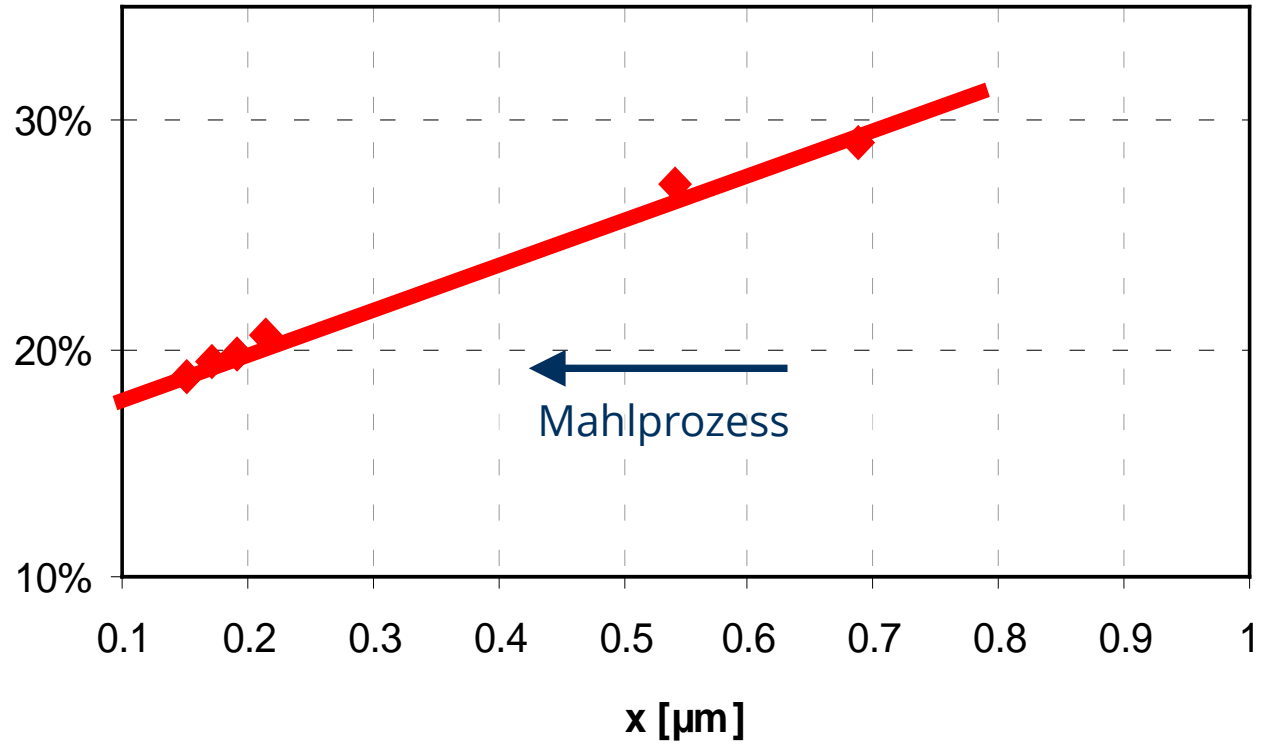
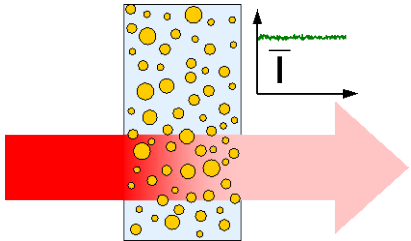
Rückstreuung



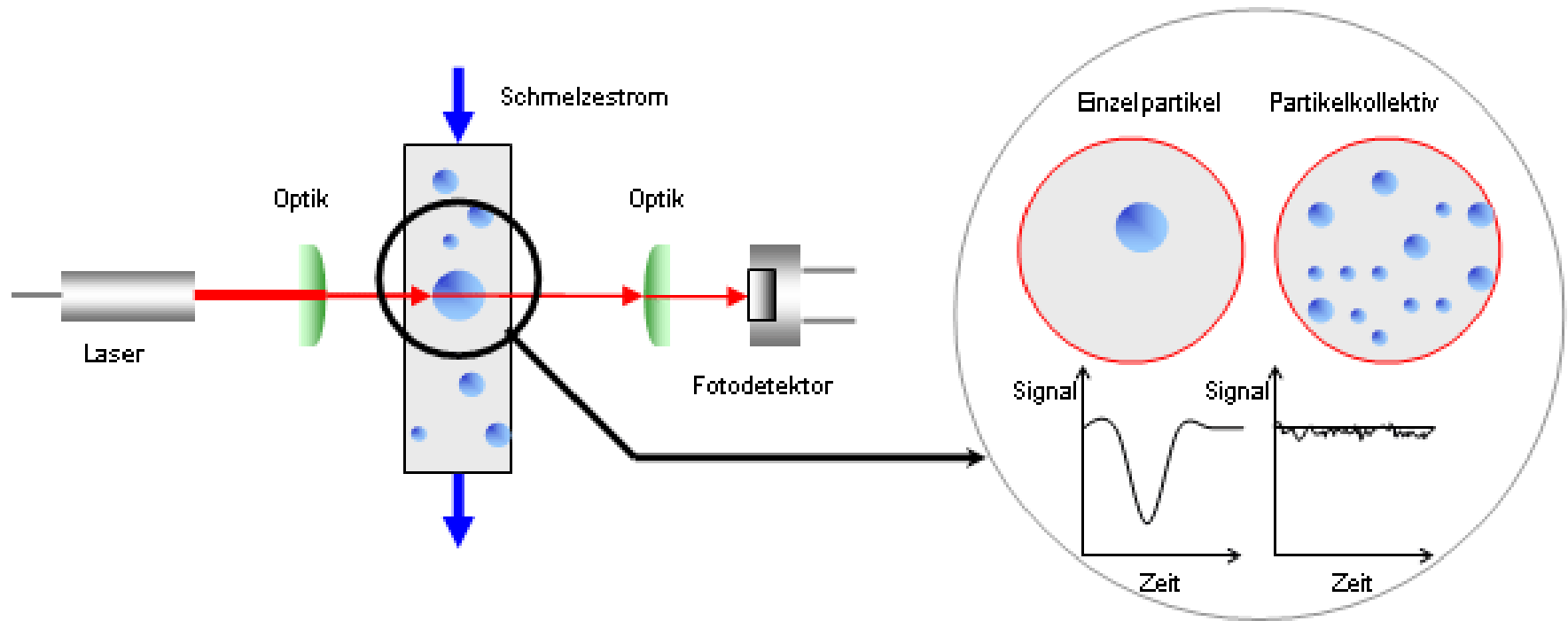
spektral



statisch (zeitgemittelt)

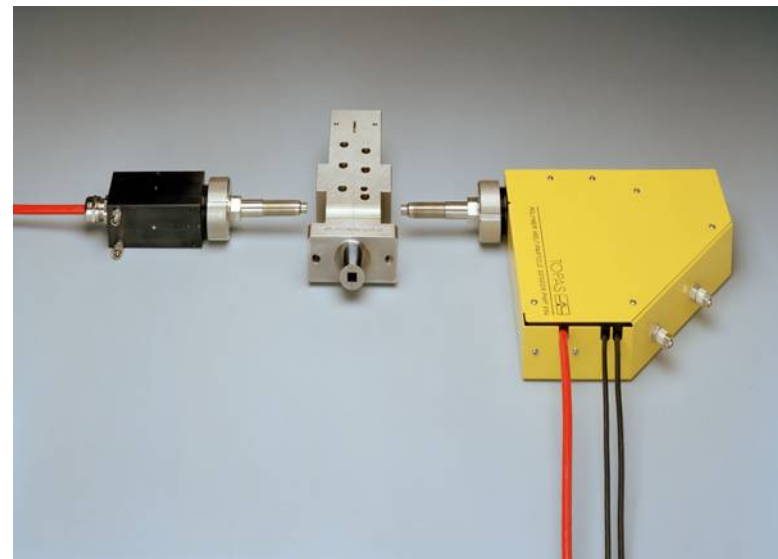
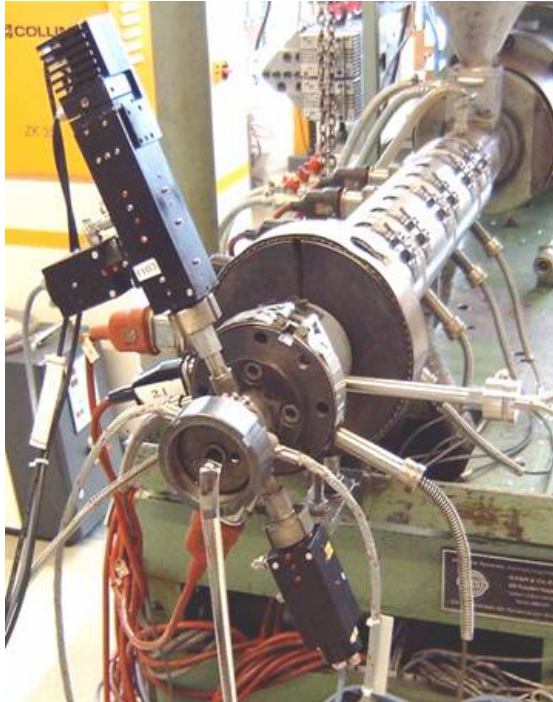


Prozessmikrophotometer 694- Topas GmbH



Quelle: www.topas-gmbh.de

Prozessmikrophotometer 694- Topas GmbH

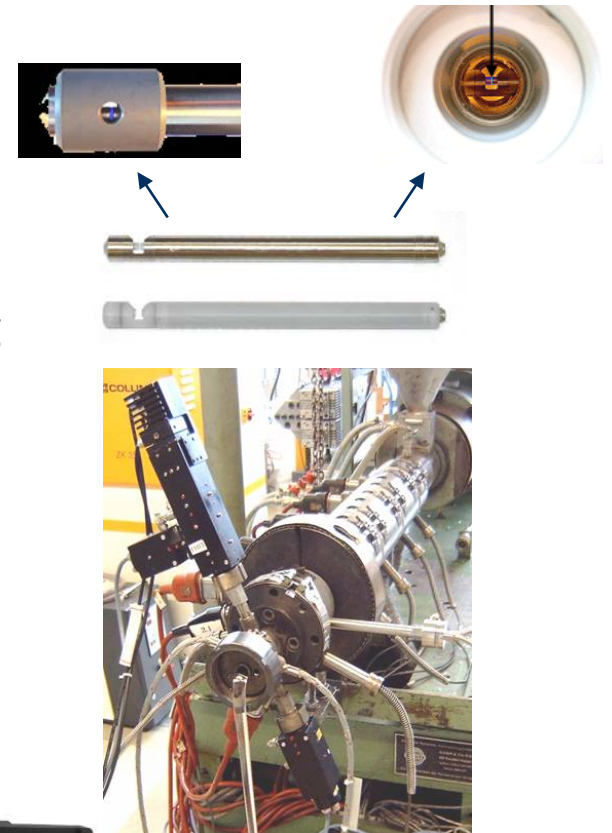


Sensorsystem mit Adapter für den Extruderausgang

Quelle: www.topas-gmbh.de

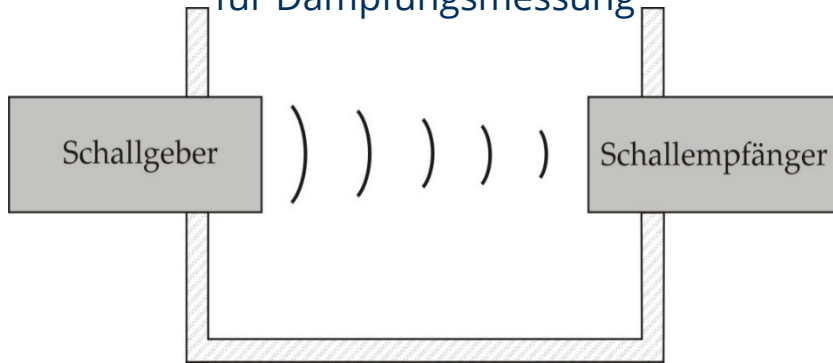
Optische Prozesssensoren von der MVT Dresden

- In-line-Sensoren für Suspensionen
 - basierend auf dynam. und spektraler Extinktion (in Zusammenarbeit mit *Aello*)
 - basierend auf dynam. und spektraler Rückstreuung (in Zusammenarbeit mit *Aello*)
- On-line-Sensors für Polymerschmelzen
 - basierend auf dynam. Extinktion und Rückstreuung (in Zusammenarbeit mit *Topas*)
- Staubmonitor
 - basierend auf dynam. und spektraler Extinktion (in Zusammenarbeit mit *Saxon Junkalor*)

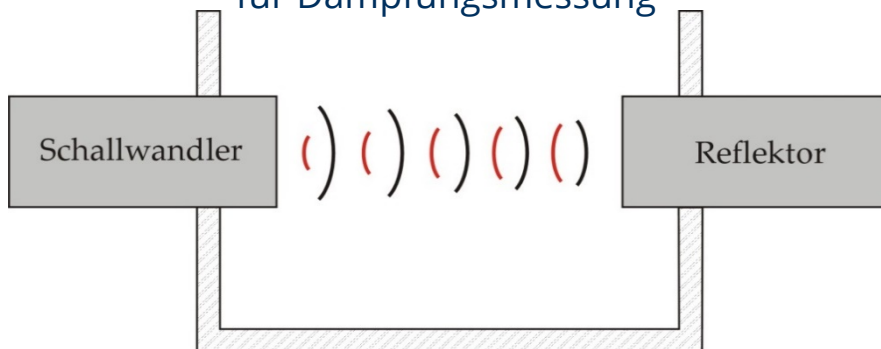


Akustische Transmissionsmessung (Dämpfung)

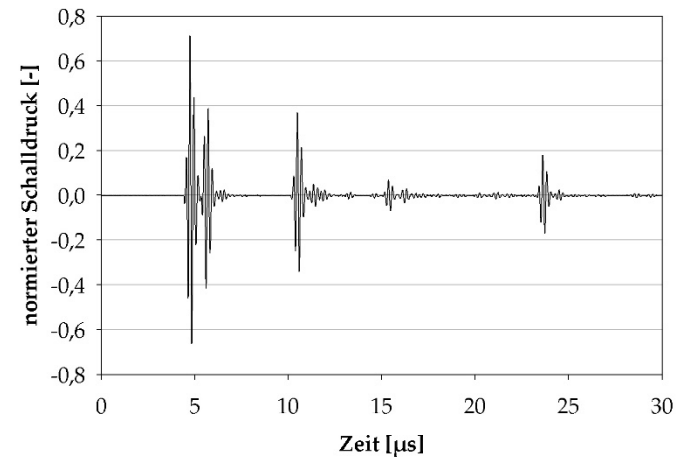
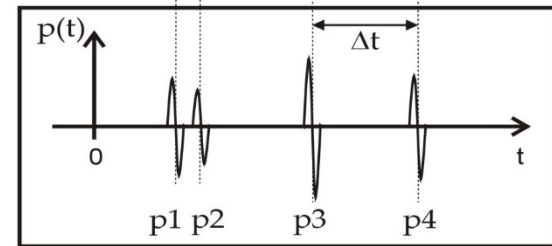
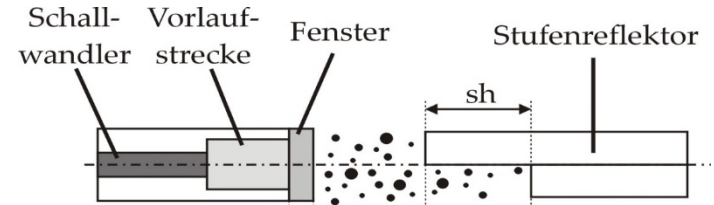
Standardkonfiguration für Dämpfungsmessung



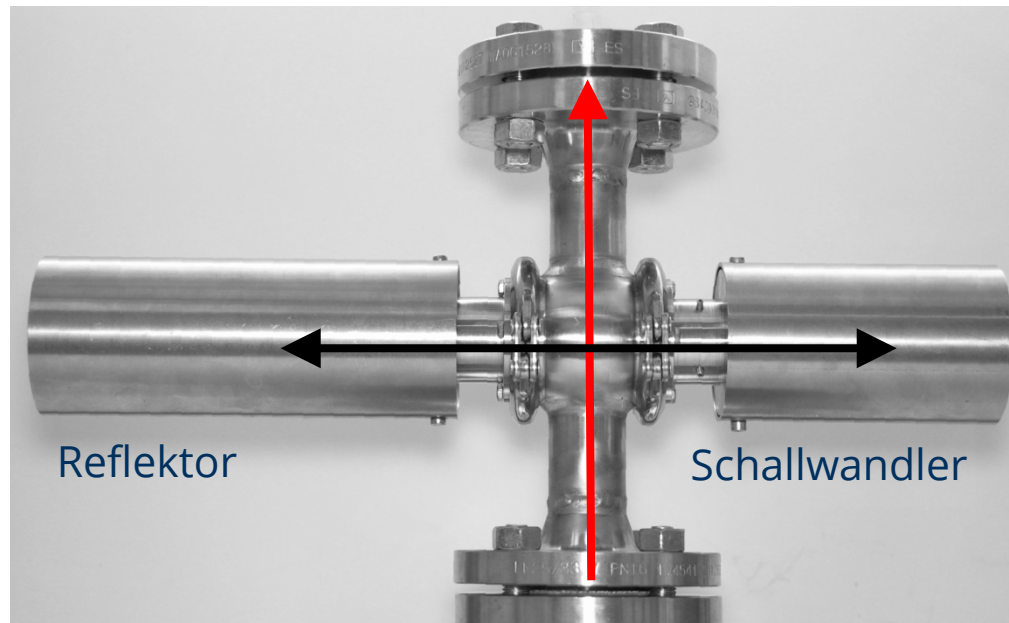
Reflektorkonfiguration für Dämpfungsmessung



gestufter Reflektor



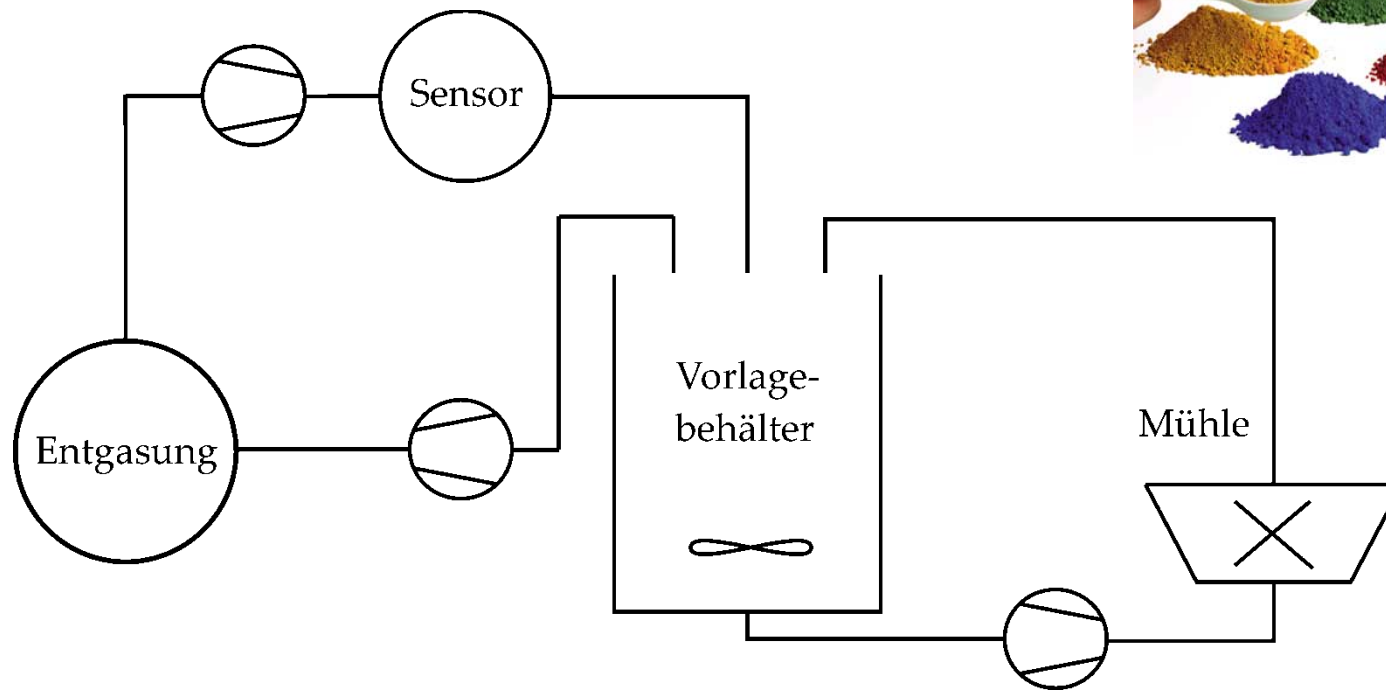
US-Sensor für Inline-Messungen



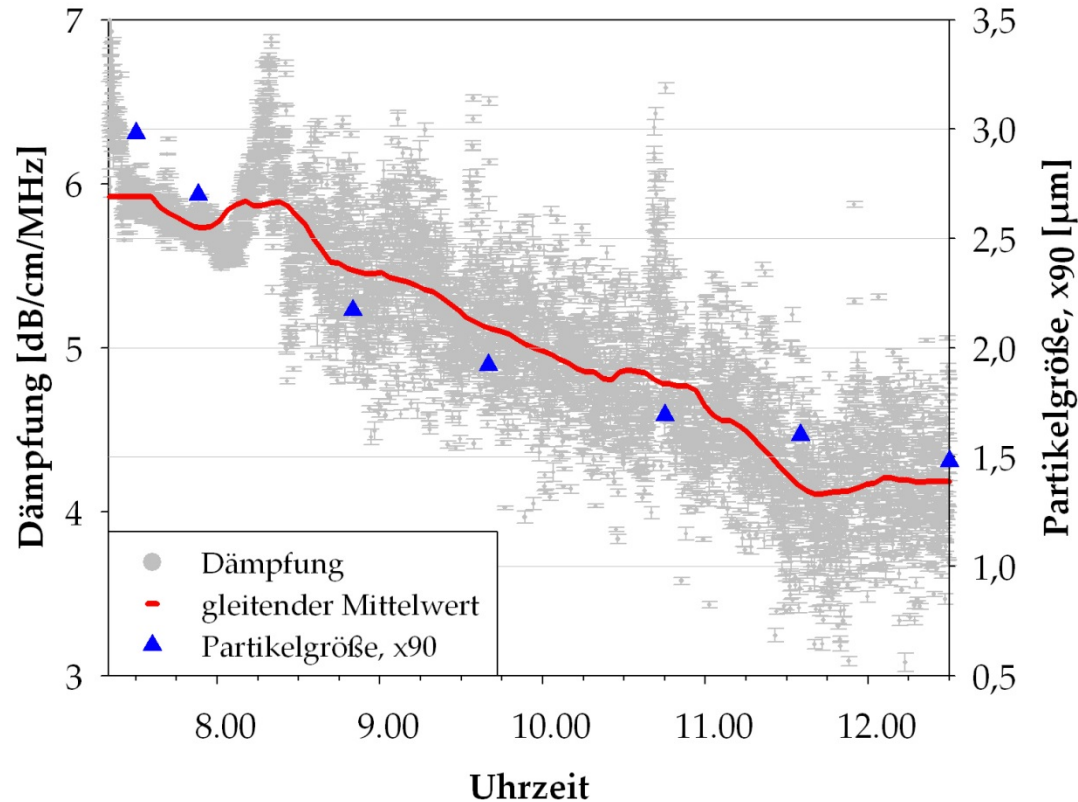
Flansch DN25

- Schalldämpfung bei 4.5 MHz
- Edelstahlgehäuse
- akustische Isolation
- Datenerfassungskarte/PC
- Software mit grafischen Interface

Beispiel: Monitoring der Pigmentmahlung



Monitoring der Pigmentmahlung

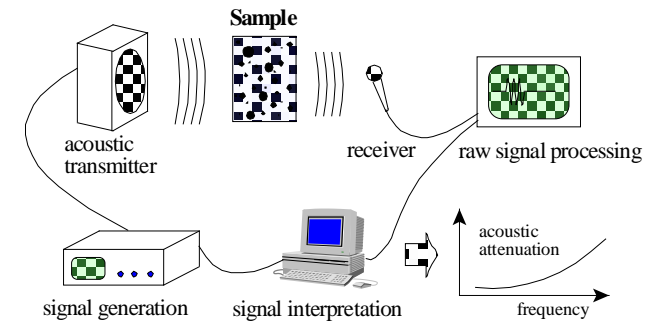


- Feststoffgehalt: 70 Ma.-%
- Signalrauschen: Gasbläschen
- Partikelgrößenmessung: off-line (optisch)

9.3 Partikelmesstechniken zur Prozessüberwachung

– *Nutzung der Messdaten:*
Beispiel Schalldämpfungsspektroskopie –

Modellparameter für die Schalldämpfungsspektroskopie



- **wässrige Suspensionen anorganischer Partikel < 5 μm**

- Partikelkonzentration
- Schallgeschwind. beider Phasen
- Schallabsorptionsverhalten beider Phasen
- Dichte beider Phasen
- Viskosität der kontinuierl. Phase

- **allgemeiner Fall**

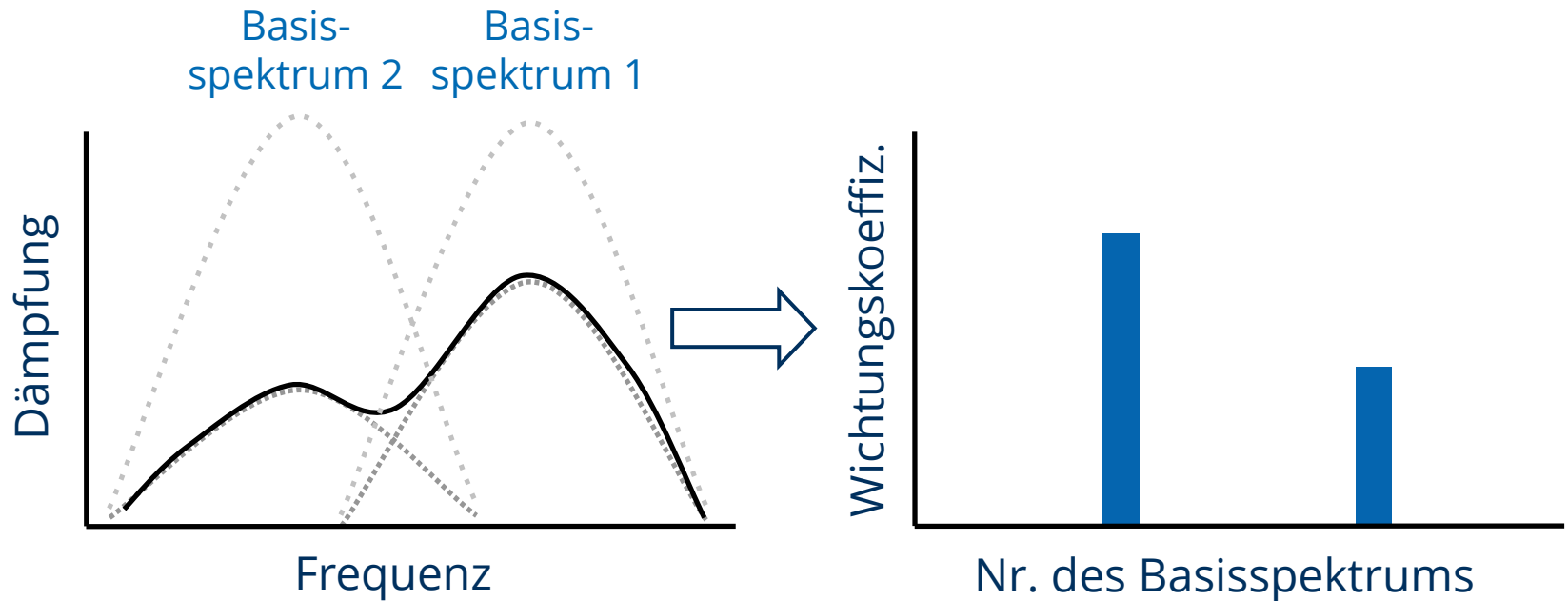
(inkl. Emulsionen & Polymerdispersionen)

- Partikelkonzentration
- Schallgeschwind. beider Phasen
- Schallabsorptionsverhalten beider Phasen
- Dichte beider Phasen
- Viskosität der kontinuierl. Phase
- Viskosität / Schubmodul der Partikel
- thermischer Expansionskoeffizient beider Phasen
- Wärmekapazität beider Phasen
- Wärmeleitfähigkeit beider Phasen

Beachte: Alle Materialeigenschaften sind grundsätzlich Funktionen der Temperatur.

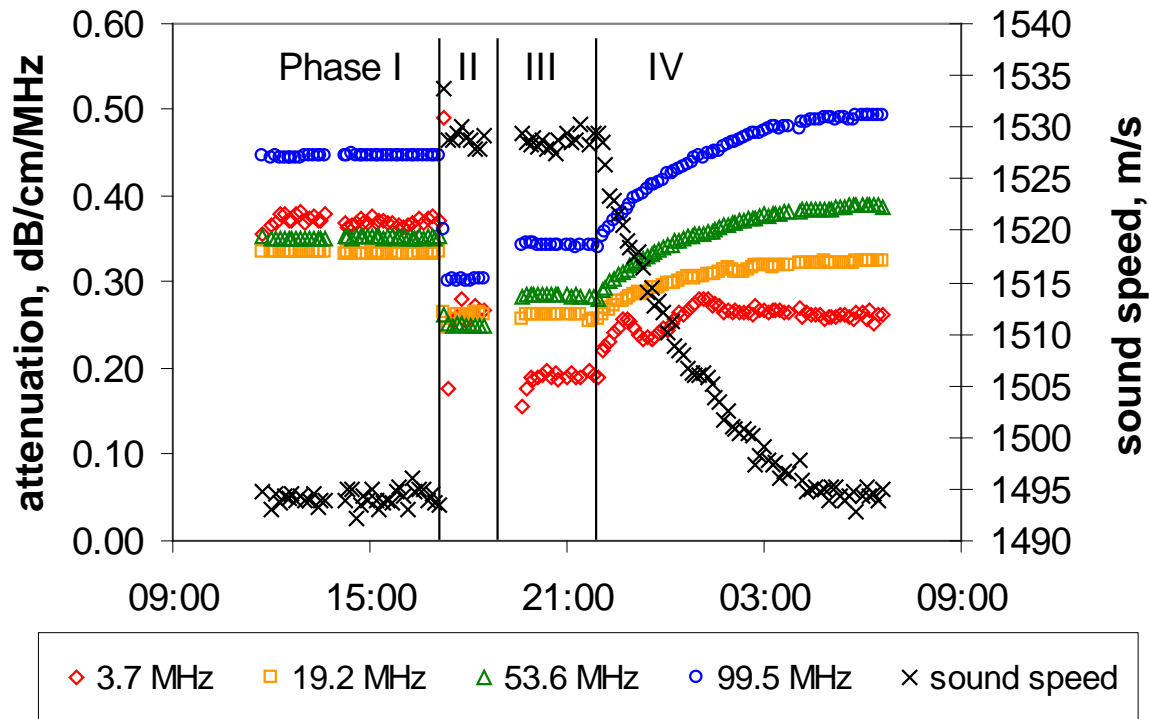
Auswertung ohne theoretisch fundiertes Modell

Zerlegung von Dämpfungsspektren



- Spektrum: $\alpha(f) = \xi_1 \cdot p_1(f) + \xi_2 \cdot p_2(f) + \dots + \xi_m \cdot p_m(f)$
- Basisspektren $p_i(f)$ = orthogonal system
- erstes Basisspektrum deckt die größte Variabilität in den Messdaten ab

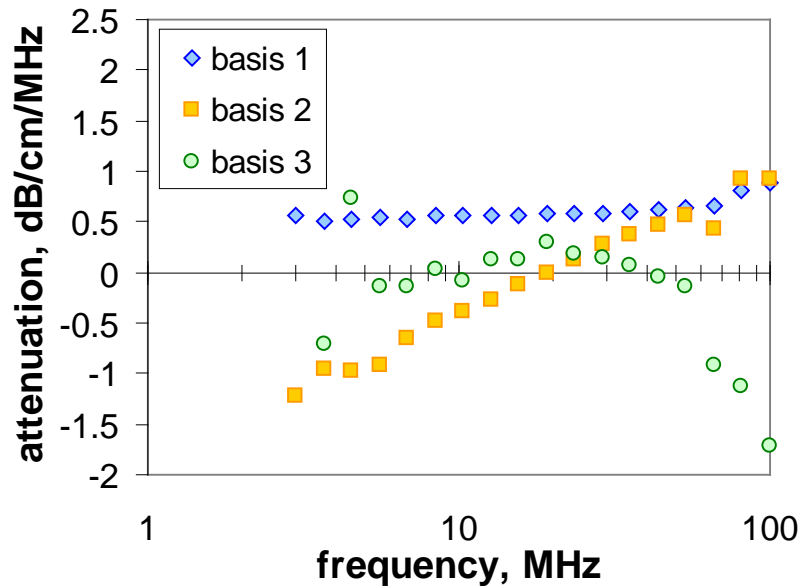
Beispiel: *Emulsionszubereitung*



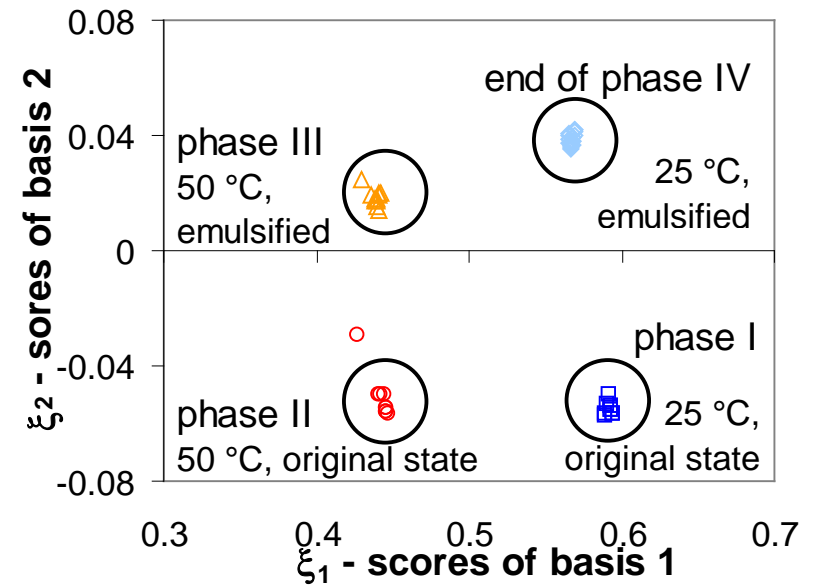
- Pflanzenöl in Wasser, 5 vol.-%

Beispiel: *Emulsionszubereitung*

Basisspektren:



Wichtungen (*score plot*):



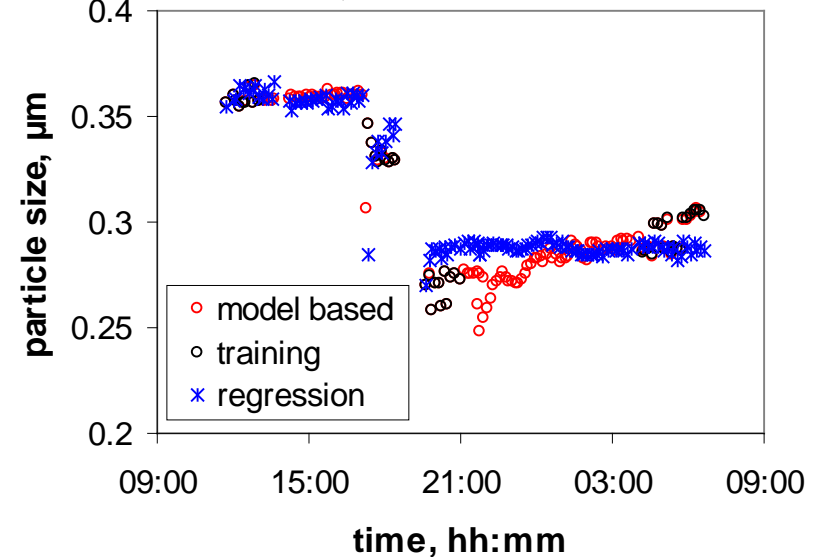
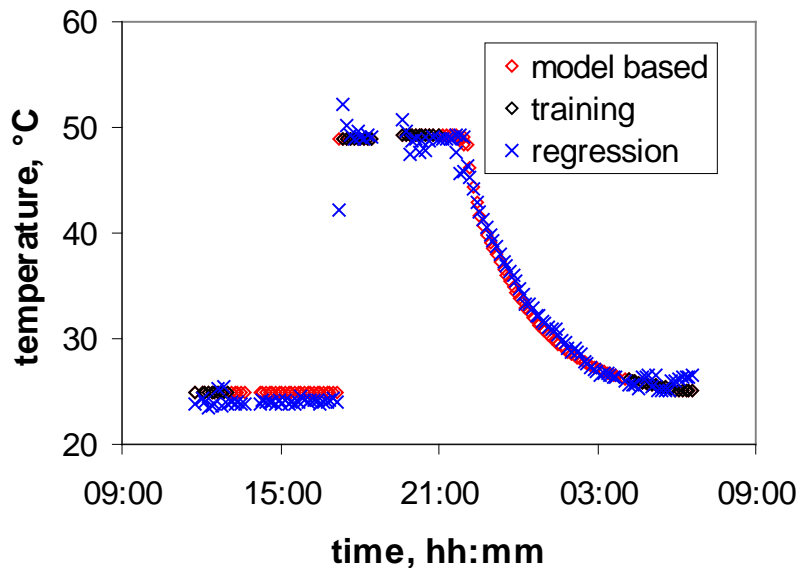
- Spektrendekomposition für das Beispiel Emulsionszubereitung

Beispiel: Emulsionszubereitung

- empirisches Modell
 - $\text{scores} = \text{funct.}(\text{Temperatur}, \text{Größe})$
 - mathematische Aufgabe:

$$\xi_i = b_{i,1} + b_{i,2} \cdot T + b_{i,3} \cdot x_{50,3}$$

$$\Xi_{n,2} = \begin{bmatrix} 1 & T_1 & x_{m,1} \\ 1 & T_2 & x_{m,2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & T_n & x_{m,n} \end{bmatrix}_{n,3} \cdot B_{3,2} \rightarrow \text{Min.}$$



9.4 Partikelmesstechniken zur Prozessüberwachung

– *Literaturhinweise* –

Literatur zur Weiterbildung

Bücher und Buchkapitel:

- H. Schubert (Hrsg.), *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Bd. 1*; Abschn. 2.3.2, S. 86-90; Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; [doi:10.1002/3527603352](https://doi.org/10.1002/3527603352)
- H. G. Merkus, *Particle size measurements. Fundamentals, practice, quality*; chpt. 14. In: *Particle technology series*, vol. 17. Springer, **2009**; [doi:10.1007/978-1-4020-9015-8_14](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9015-8_14)