

Mikrowellen-TS-Messung in wässrigen Flüssigkeiten

Arndt GÖLLER¹, Björn JUNGSTAND¹

¹ hf sensor GmbH, Leipzig

Kontakt E-Mail: sales@hf-sensor.de

Kurzfassung. In vielen Prozessen in der Industrie, Landwirtschaft und Energieerzeugung ist der Feststoff- bzw. TS-Gehalt von Einsatzstoffen sowie Zwischen- und Endprodukten ein wichtiger Parameter für deren Charakterisierung.

Die enge Verbindung des TS-Anteils mit verschiedenen weiteren Prozessparametern und Prozessanforderungen wie z.B. Pumpfähigkeit eines Mediums, Verschleißschutz bei Pumpen und Rührwerken, Gasproduktionsrate und organischer Stoffabbau, die Verfolgung des Prozessverlaufs und die Erlangung von Prozesssicherheit gestattet bei kontinuierlicher messtechnischer Erfassung der TS-Kennwerte eine stark verbesserte Prozesskontrolle. Oftmals erfolgt die TS-Beprobung auch heute nur manuell und stichprobenartig, wobei die Ergebnisse oft erst nach Tagen vorliegen. Dies stellt für den Einsatz von TS-Sensoren mit den richtigen Eigenschaften wie einfacher Einbau, Nutzer- und Wartungsfreundlichkeit und standardisierter Kalibrationsablauf eine große Chance dar.

Darüber hinaus gibt es Anwendungsfälle, bei denen in Mehrstoffgemischen zusätzlich auch der Wassergehalt oder andere Parameter interessieren. Die Erfassung zweier solcher Parameter ist mit einem eindimensionalen Messverfahren ganz gleich welcher physikalischen Grundlage nicht möglich. Mikrowellenspektroskopische Messverfahren in Verbindung mit einem multivariaten Ansatz zur Datenauswertung sind für die Lösung derartiger Messaufgaben hingegen gut geeignet.

Der Beitrag erläutert die zugrundeliegenden Messprinzipien, verschiedene Ausführungsformen derzeit verfügbarer Mikrowellen-TS-Messsysteme sowie für eine Auswahl von Anwendungsfällen Ergebnisse aus bisher durchgeführten Untersuchungen.

1. Einleitung

In vielen Prozessen in der Industrie, Landwirtschaft und Energieerzeugung ist der Feststoff- bzw. TS-Gehalt von Einsatzstoffen sowie Zwischen- und Endprodukten ein wichtiger Parameter für deren Charakterisierung.

Die enge Verbindung des TS-Anteils mit verschiedenen weiteren Prozessparametern und Prozessanforderungen wie z.B. Pumpfähigkeit eines Mediums, Verschleißschutz bei Pumpen und Rührwerken, Gasproduktionsrate und organischer Stoffabbau, die Verfolgung des Prozessverlaufs und die Erlangung von Prozesssicherheit gestattet bei kontinuierlicher messtechnischer Erfassung der TS-Kennwerte eine stark verbesserte Prozesskontrolle. Oftmals erfolgt die TS-Beprobung auch heute noch nur manuell und stichprobenartig, wobei die Ergebnisse oft erst nach geraumer Zeit, teilweise erst nach Tagen vorliegen. Dies stellt für den Einsatz von TS-Sensoren mit den richtigen Eigenschaften wie einfacher Einbau, Nutzer- und Wartungsfreundlichkeit und standardisierter Kalibrationsablauf eine große Chance dar.

Der Beitrag erläutert die zugrundeliegenden Messprinzipien, verschiedene Ausführungsformen derzeit verfügbarer Mikrowellen-TS-Messsysteme sowie für eine Auswahl von Anwendungsfällen Ergebnisse aus bisher durchgeführten Untersuchungen.

2. Mikrowellensensorik zur schnellen Trockensubstanzbestimmung

Die physikalischen Voraussetzungen der Mikrowellen-TS-Messung sind in den besonderen dielektrischen Eigenschaften des Wassers zu finden. Wasser ist ein polares Molekül, d.h. die örtlichen Schwerpunkte der Ionenladungen fallen innerhalb des Moleküls nicht zusammen. Dieser Effekt wird makroskopisch durch die physikalische Größe Dielektrizitätskonstante (DK) bzw. Permittivität gekennzeichnet.

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (1)$$

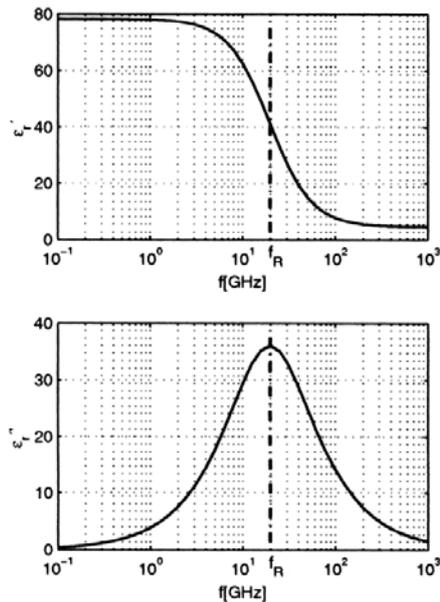


Abb. 1 Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der DK von Wasser

Der dielektrische Effekt ist bei Wasser so stark ausgeprägt, dass die relative DK von Wasser etwa 80 beträgt (siehe Abb. 1). Die relative DK der meisten Feststoffe ist wesentlich kleiner, sie liegt im Bereich von 2 ...10. Wegen des großen Unterschiedes zum Wasser lassen sich bereits kleine Feststoffmengen schon gut detektieren.

Für TS-Messungen kommen reflektiv arbeitende Mikrowellen-Anordnungen in Frage (Abb. 2). Bei diesen wird aus einer Antenne eine elektromagnetische Welle sehr niedriger Energie ins Material eingestrahlt und zeitgleich der aus dem Material reflektierte Anteil der eingestrahlenen Welle erfasst. Der reflektierte Anteil ist abhängig von den dielektrischen Eigenschaften des untersuchten Materials und damit vom Wasser- bzw. Trockensubstanzgehalt. Während der Messung wird der Quotient aus der reflektierten und der eingestrahlenen Welle gebildet, so dass die Messung unabhängig von der eingestrahlenen Leistung ist.

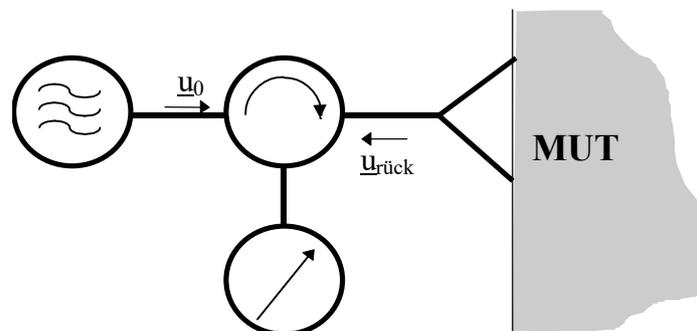


Abb. 2 Prinzip reflektive Mikrowellen-TS-Messung

Speziell für die TS-Messung optimierte Mikrowellenapplikatoren können ohne direkten Medienkontakt über dielektrische Koppellelemente von außen sowohl in Behälter als auch in Edelstahl-Rohrleitungen eingebracht werden. Die Mikrowellenstrahlung durchdringt das dielektrische Fenster im Führungsrohr oder Schauglas und erfasst ein repräsentatives Probenvolumen. Dies ist mit einer Eindringtiefe bis zu 8 cm deutlich größer als z.B. bei infrarotoptischen Messverfahren, bei denen die Eindringtiefe lediglich im Bereich einiger Millimeter liegt. Ein weiterer Vorteil ist wegen der Messfrequenz im Mikrowellenbereich die Nichtbeeinflussung des gesamten Vorgangs durch wechselnde pH-Werte oder durch die Leitfähigkeit des Messmediums.

Mikrowellenverfahren zur TS-Messung haben viele Vorteile, sie sind schnell und genau, einfach automatisierbar, arbeiten zerstörungsfrei, nicht medienkontaktierend und in großen Messvolumina. Durch den nicht vorhandenen Medienkontakt gibt es keine Probleme mit Besiedlung, Filmbildung, Verblockung u.ä. Auch die Messung hoher TS-Gehalte ist möglich. Mikrowellen-TS-Sensoren sind nachrüstbar und langzeitstabil. Die eingestrahlte Mikrowellenleistung kann sehr klein gehalten werden. Prinzipbedingt ist das Verfahren nicht anfällig gegen Störungen durch Änderungen in pH-Wert oder Leitfähigkeit.

3. Bauformen von Mikrowellen-TS-Sensoren

Tabelle 1 Bauformen von Mikrowellen-TS-Sensoren

Sensortyp	Ausführung	Anwendung	Besonderheiten
MWTS PP 200	Basisbauform (hochauflösender Planarsensor)		
MWTS PP tube TK	Rohrleitungensensor mit Koppelflansch	TS-Messung an Kunststoff-Rohrleitungen ab DA140	Montage von außen ohne Medienkontakt
MWTS PP guard TK	TS-Sensor im Führungsrohr	TS-Messung an Behältern und in Stahl-Rohrleitungen ab DN100	Garnitur mit T-Stück Montage im medienberührten Führungsrohr
MWTS PP view TK	TS-Sensor montiert an Schauglasarmatur	TS-Messung in Stahl-Rohrleitungen ab DN40 bis DN150	Garnitur mit Adapter und handelsüblicher Schauglasarmatur
MWTS PP SPEC TK	Reflektiver spektroskopischer Mikrowellensensor montiert an Schauglasarmatur	Messung von TS- und Wassergehalt in Vielstoffgemischen in Stahl-Rohrleitungen ab DN40 bis DN150	Garnitur mit Adapter und handelsüblicher Schauglasarmatur
MWTS T	Transmittives spektroskopisches Mikrowellen-TS- Messsystem montiert in Hochdruckmesszelle	Messung von TS- und Wassergehalt in Vielstoffgemischen in Stahl-Rohrleitungen ab DN25 bis DN50 bei hohen Drücken bis 80 bar und hohen Temperaturen bis 100°C	Mikrowellen-TS- Messsystem montiert in Hochdruckmesszelle
MWTS PP screw	TS-Sensor für Schneckenmontage	Förderschnecken	Montage an Förderschnecke (Durchbruch nötig)
MWTS N	Eintauchsensor	Mobile TS-Messung in Verbindung mit Handgerät der MOIST- Serie	Mobile TS-Sonde

Auf dieser Basis wurden die Prozess-Sensoren der Serie MWTS für den Einsatz in verschiedenen Anwendungen in der Energieerzeugung, Umwelttechnik, Industrie und Landwirtschaft entwickelt. Diese beruhen auf einem standardisierten Baukastensystem von verschiedenen Mikrowellen- und Digitalelektroniken, die mit den für die jeweiligen Anwendungen geeigneten Mikrowellenapplikatoren kombiniert werden können. Derzeit verfügbare Bauformen von Mikrowellen-TS-Sensoren sind in Tabelle 1 zu finden.

Für die teilweise sehr unterschiedlichen Applikationen steht ein Set von TS-Sonden zur Verfügung, die nach denselben Messprinzipien arbeiten, jedoch unterschiedlich konfektioniert sind. Hiervon werden nachfolgend einige typische Konfigurationen vorgestellt.



Abb. 3 Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP tube TK inkl. Rohrstück



Abb. 4 Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP guard mit Führungsrohr, Schutzkappe und Flansch

Der Prozess-TS-Sensor MWTS PP tube TK in Abb. 3 wird über einen Rohrschlitten an einem Rohrstück ab DA140 aus HDPE oder PVC-U montiert. Die Befestigung des zur Temperaturkompensation benötigten PT100-Tempersensors erfolgt mittels einer Anbohrschelle an einer Stelle, an der keine starken Temperaturschwankungen auftreten. Bei einer 8 mm dicken Wandung

der Rohrleitung (z. B. DA160) ist mit MWTS PP tube noch eine Eindringtiefe von 6 cm realisierbar.

MWTS PP guard (Abb. 4) wird mit einem Führungsrohr ins Medium eingebracht. Das Führungsrohr ist mit einem 4 mm starken Koppeldielektrikum aus einem Hochleistungskunststoff zum Medium hin abgedichtet, durch die die Antenne hindurch strahlt. Mit MWTS PP guard werden Eindringtiefen bis zu 8 cm erreicht.

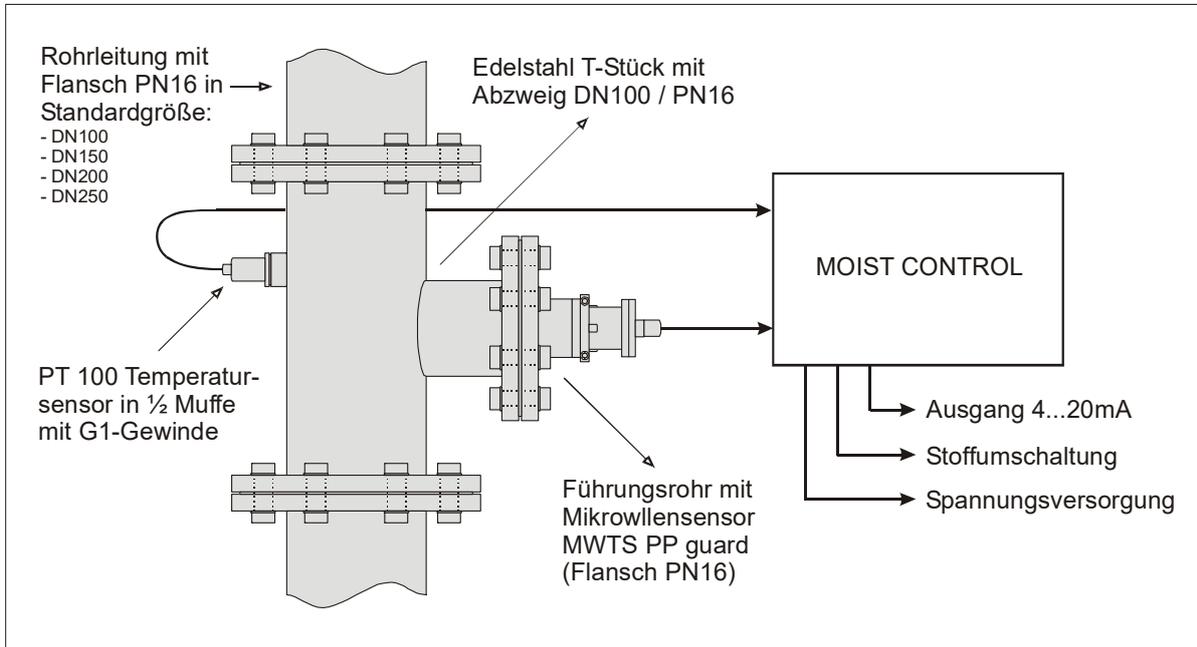


Abb. 5 Messsystem MWTS PP guard TK an einem T-Stück

Das Messsystem MWTS PP guard TK wurde für die besonderen Anforderungen bei der Messung des Trockenstoffgehalts von wässrigen Medien in Rohrleitungen oder Behältern aus Edelstahl entwickelt (Abb. 5). Es besteht aus dem Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP guard, einem PT100 Temperatursensor und der Steuereinheit MOIST CONTROL, welche die Schnittstelle zum Benutzer bildet. Die Konfektionierung des TS-Messsystems kann mit einem T-Stück für die Montage in Rohrleitungen ergänzt werden.



Abb. 6 Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP montiert an einer Schauglasarmatur VARINLINE®

Für zahlreiche Industriebanwendungen ist eine kontinuierliche Überwachung des Trockensubstanzgehalts von wässrigen Medien innerhalb hermetisch geschlossener Rohrleitungssysteme notwendig. Insbesondere bei der Herstellung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Erzeugnissen wird dabei auch die tottraumfreie Auslegung aller Komponenten mit Medienkontakt gefordert. Für Messaufgaben in diesem Anwendungsbereich kann der Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP 200 (Abb. 6) der hf sensor GmbH mit einer Schauglasarmatur aus der Serie VARINLINE® kombiniert werden. Zusätzliche Vorteile dieser Variante bestehen darin, dass keine Veränderungen an medienberührenden Teilen der Armatur notwendig sind und so die Zulassungen des Herstellers (bezüglich Hygiene, Lebensmittel usw.) erhalten bleiben.

4. Einsatzfälle von Mikrowellen-TS-Sensoren

4.1 Inline-TS-Bestimmung in der Beschickung von Biogasanlagen

Der TS-Gehalt ist in Biogasanlagen eine wichtige Messgröße für das statische und dynamische Verhalten im Substrat aus Sicht der Gasausbeute, der Prozesskontrolle, der Überwachung von Mischvorgängen verschiedener Stoffströme, der Konsistenz gepumpter Medien und dem Schutz einzelner Anlagenteile wie Rührwerke und Pumpen vor Überlastung. Dabei ist je nach Anwendung mit unterschiedlichen TS-Werten zu rechnen, die typisch im Bereich zwischen 2% und 20% liegen.

Aus der großen Vielfalt von genutzten Substraten im Bereich der Biogaserzeugung ergeben sich ständig wechselnde Anforderungen in Bezug auf die Charakterisierung der Inputmaterialien. Waren es zu Beginn im wesentlichen NaWaRo-Anlagen mit einem begrenzten Spektrum an eingehenden Substraten – im wesentlichen Gülle sowie Mais- und Grassilagen –, kamen im zeitlichen Verlauf immer mehr neue Materialgruppen hinzu. Dazu gehören zum einen weitere NaWaRo-Substrate wie z.B. Ganzpflanzenhäcksel von Triticale, Grünroggen, Klee gras, Zuckerhirse usw. sowie Substrate bestehend aus anderen Pflanzenbestandteilen wie z.B. Rübenhackschnitzel.



Abb. 7 Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP tube in einer Abfallvergärungsanlage

Vermeintlich zum Einsatz kommen auch verschiedene energiereiche Abfallprodukte aus der landwirtschaftlichen Produktion und Landschaftspflege wie Hühnermist, Pferdemist, Puteneinstreu, Grünschnitt und Laub usw. Alle diese Materialien sind organisch, die meisten sind natürlicher Herkunft und demzufolge in Bezug auf ihre chemisch-physikalische Zusammensetzung nicht exakt spezifizierbar. Dies stellt für die Bestimmung von Wasser- oder TS-Gehalten mit Hilfe indirekter

physikalischer Verfahren wie dem Mikrowellen-Feuchtemessverfahren eine erhebliche Herausforderung dar. Diese ergibt sich vor allem daraus, dass für alle genannten Materialien und häufig auch für Mischungen aus diesen Materialien geeignete Kalibrierfunktionen gefunden werden müssen, die den Zusammenhang zwischen Mikrowellensignal und dem TS-Gehalt im Material beschreiben. Daneben gibt es neuere Entwicklungen im Bereich der Abfallbehandlung, bei denen organische Abfälle wie z.B. Speisereste oder Rückstände aus Fettabscheidern vergoren werden. All diese Materialien weisen zudem noch höchst unterschiedliche TS-Gehalte auf. Abb. 7 zeigt den Einsatz eines Mikrowellen-TS-Sensors MWTS PP tube in einer Abfallvergärungsanlage.



Abb. 8 Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP guard TK zur TS-Messung in Teich- und Gewässerschlamm

4.2 *Inline-TS-Bestimmung in Teich- und Gewässerschlamm*

Zur Renaturierung und Entschlammung werden natürliche und künstliche Gewässer mit Schwimmbaggern ausgebaggert bzw. ausgespült. Dabei steht permanent die Frage nach der Abrechnung der Entschlammungsleistung gegenüber Auftraggebern. Diese erfolgt über den TS-Gehalt und bisher unter Zuhilfenahme täglich gewonnener Mischproben, die in einem unabhängigen Labor per Darr-Trocknung auf ihren TS-Gehalt untersucht werden. Wegen der langen Dauer der Messung im Trockenschrank liegen Ergebnisse erst nach einigen Tagen vor.

Um eine Vorabrechnung bereits auf der Baustelle zu ermöglichen, werden Mikrowellen-TS-Sensoren in Verbindung mit Volumenstrom-Messgeräten nach dem MID-Prinzip eingesetzt. Das dargestellte Beispiel zeigt einen Mikrowellen-TS-Sensor MWTS PP guard TK mit Temperaturkompensation in einer Dosieranlage für Biopolymere (Abb. 8).

4.3 *Mobile TS-Bestimmung in Milch-Mix-Getränken*

In der Nahrungsmittelindustrie steht ebenfalls häufig die Frage nach einer möglichst schnellen und einfachen Bestimmung des TS-Gehalts mit mobilen Messgeräten. Im nachfolgend beschriebenen Anwendungsfall wurde die Einsatzmöglichkeit des Eintauchensors Typ MWTS N zur Trockensubstanzbestimmung in Milch-Mix-Getränken nachgewiesen.

Die in Abb. 9 ausgewiesenen Korrelationsbeziehungen zeigen einen sehr guten, engen Zusammenhang zwischen Mikrowelleneffekt und TS-Gehalt. Damit lässt sich eine mikrowellen-gestützte TS-Bestimmung mit dem Eintauchsensor MWTS N in für die untersuchten Milchprodukte sehr gut realisieren. Es muss beachtet werden, dass für jedes zu messende Material eine materialspezifische Kalibrierung notwendig ist.

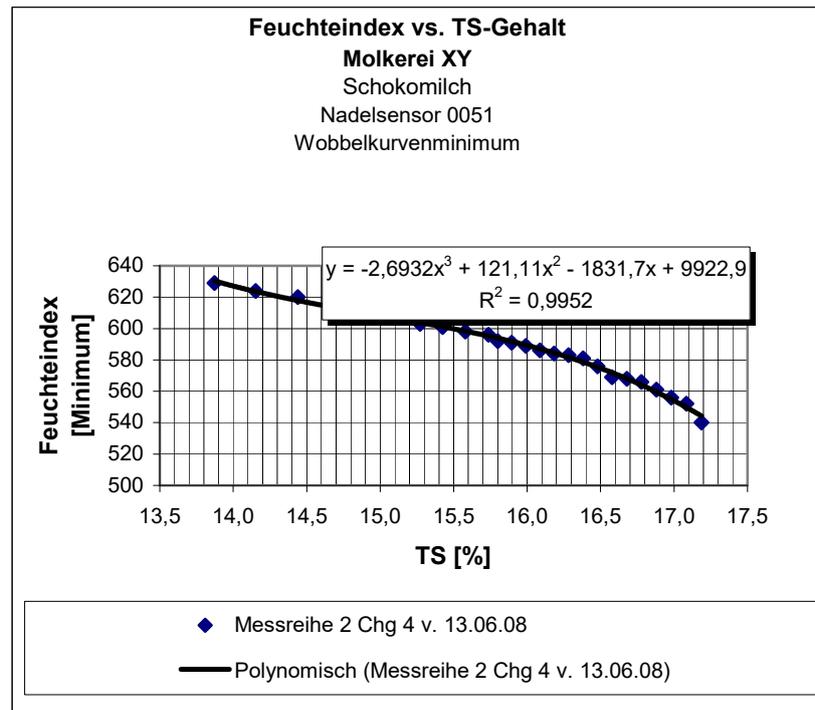


Abb. 9 TS - Messung an Schokomilch

5. Mikrowellenspektroskopische TS-Messungen mit multivariater Datenauswertung

Darüber hinaus gibt es Anwendungsfälle, bei denen in Mehrstoffgemischen zusätzlich auch der Wassergehalt oder andere Parameter interessieren. Die Erfassung zweier solcher Parameter ist mit einem eindimensionalen Messverfahren ganz gleich welcher physikalischen Grundlage nicht möglich.

In vielen Fällen spielen neben den physikalischen auch chemische Eigenschaften von Stoffgemischen eine Rolle. Dies trifft vor allem auf Stoffe zu, die erst unter Zugabe von Wasser und durch nachfolgende chemische Prozesse ihre eigentliche Konsistenz, Struktur oder Zusammensetzung erreichen. In diesen Stoffen liegen neben Wasser ggf. auch andere polare Substanzen vor, die eine einparametrische TS-Messung ebenfalls unmöglich machen.

Mikrowellenspektroskopische Messverfahren in Verbindung mit einem multivariaten Ansatz zur Datenauswertung sind für die Lösung derartiger Messaufgaben hingegen gut geeignet. Die von hf sensor entwickelten Mikrowellen-Messsysteme MWTS T zur Aufnahme von skalaren Spektren der Mikrowellen-Transmission und -Reflexion in einer Rohrleitungsmesszelle und MWTS PP SPEC für die rein reflektive mikrowellenspektroskopische Messung wurden in den vergangenen Jahren in verschiedenen solchen Anwendungen eingesetzt.

Bei mikrowellenspektroskopischen Messungen werden komplette Mikrowellenspektren aufgenommen. Die Auswirkung einzelner Stoffeinflüsse auf Bereiche des Spektrums ist unterschiedlich. Die Auswertung erfolgt durch Ablesen eines oder mehrerer Parameter aus dem Spektrum (z.B. bei Resonanzerscheinung) und die nachfolgende statistische Auswertung dieser Parameter oder aller Punkte des Spektrums mit Hilfe multivariater Verfahren.

Die Vorteile dieser Messmethodik bestehen darin, dass sich die Einflüsse unterschiedlicher Effekte trennen lassen. Die statistische Sicherheit ist bedeutend höher als bei nicht spektroskopische Auswertungen.

Multivariate Verfahren dienen zur statistischen Ermittlung von Zusammenhängen mehrerer Variablen und zur Datenreduktion bei den Messwerten.

Die am häufigsten verwendeten Verfahren sind

- PCA (Principal Component Analysis):
 - o Ein Datensatz aus mehreren Variablen wird durch eine Linearkombination einiger Variablen annähernd beschrieben → Hierdurch erfolgt eine Datenreduktion und die Erkennung der Haupteinflussfaktoren.
- PLSR (Partial Least Squares Regression)
 - o Bestimmung eines oder einiger Vorhersagewerte aus einem (sehr) großen Messwertedatensatz. Die PLSR ist damit besonders gut geeignet für Auswertung breitbandiger Spektren ohne Resonanzerscheinung.

Die nachfolgende Abb. 10 zeigt das mikrowellenspektroskopische Messsystem MWTS T für die kombinierte Reflexions- / Transmissionsmessung in Pyrolyseschlamm. Die Einbindung des Messsystems erfolgt in einer Rohrleitung DN25, wobei die Mikrowellen über ein Kunststoffinnenrohr eingekoppelt werden. Damit ist ein direkter Kontakt der Koppelinrichtungen mit dem Medium ausgeschlossen.



Abb. 10 Mikrowellen TS-Messzelle für kombinierte Reflexions-/Transmissionsmessung

Mit dem Messsystem wurden beim Auftraggeber erfolgreich mikrowellenspektroskopische Messungen durchgeführt, aus denen Angaben zum Wasser- und Feststoffgehalt in Pyrolyseslurries abgeleitet werden konnten. Die Auswertung der aufgenommenen Mikrowellenspektren erfolgte nach der Methode PLSR. Dabei wurde zunächst ein Kalibriermodell mit einem entsprechenden Parametersatz erarbeitet. Mit weiteren Spektren wurde dessen Validierung durchgeführt.

In Abb. 11 wird ein typisches Mikrowellen-Transmissionsspektrum gezeigt. Für die Auswertung dieser Spektren werden die geladenen Datensätze nach dem Zufallsprinzip in einen Kalibrier- und einen Validierdatensatz zerlegt. Um die optimale Kalibrierung für den gesamten Datensatz zu ermitteln, wird dieser Schritt mehrfach durchgeführt und am Ende aus der Gesamtheit der berechneten Kalibrierungen die optimalste ermittelt.

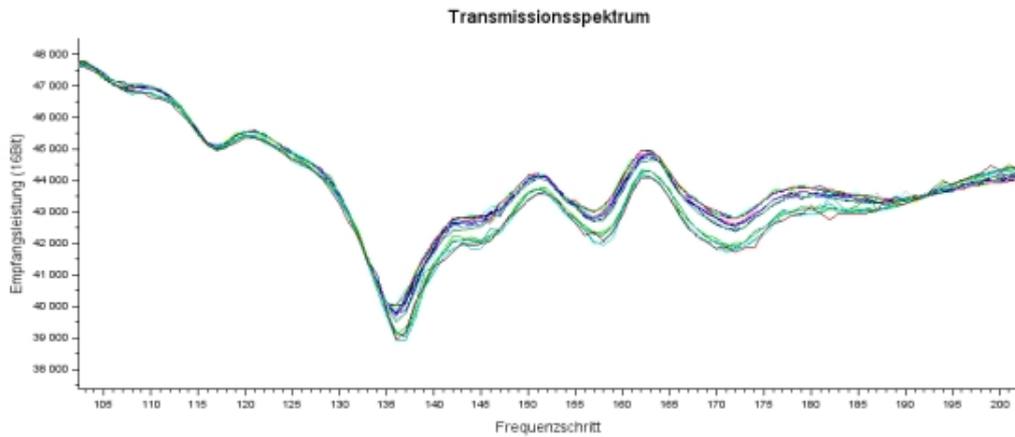


Abb. 11 Mikrowellen-Transmissionsspektrum

Die Anwendung des optimalen Kalibriermodells auf die zu messenden Pyrolyseschlämme ergab, wie in Abb. 12 dargestellt, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten Werten und Referenzwerten.

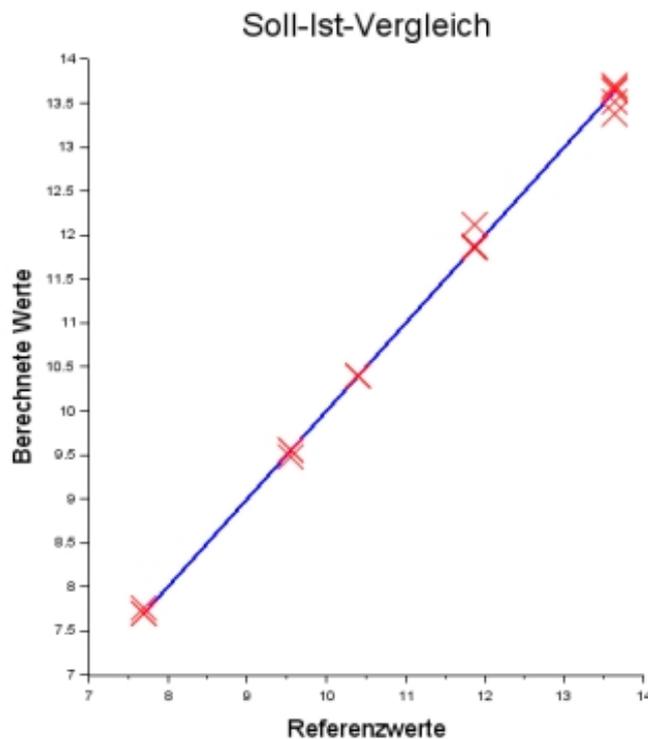


Abb. 12 Mikrowellen - Transmissionsspektrum

6. Zusammenfassung – Prozessstabilität dank Mikrowellen-TS-Sensorik

Dank langjähriger erfolgreicher Entwicklungsarbeit in verschiedensten Anwendungen steht heute ein umfangreiches Portfolio von Mikrowellensensoren für die TS-Messung zur Verfügung. Mit diesen ist eine Charakterisierung verschiedener wässriger Flüssigkeiten realisierbar. Damit ist durch kontinuierliche messtechnische Erfassung der TS-Kennwerte eine stark verbesserte Prozesskontrolle möglich.