

# Online-Konzentrationsmessung in Flüssigkeiten auf Basis von Wärmetönung

## On-line Concentration Measurement in Fluids Based on Heat Tonality

Eckart Giebler, Siegfried Hauser und Karl-Heinz Neumann, Technische Universität Dresden

Manuskripteingang: 17. Juli 2001; zur Veröffentlichung angenommen: 30. Juli 2001.

In industriellen Prozessen sind oft die Konzentrationen unterschiedlichster Stoffe in Flüssigkeiten online zu messen. Sind die Stoffkonzentrationen nicht zu gering, kann deren Messung auf Basis von Wärmetönung erfolgen. Dabei wird der zu messende Stoff zur chemischen Reaktion gebracht und die freiwerdende Wärme ist ein Maß für dessen Konzentration. In diesem Beitrag werden die Grundlagen der kontinuierlichen Konzentrationsmessung auf Wärmetönungsbasis behandelt und es wird die Entwicklung eines Prozessmessgerätes vorgestellt, das auf diesem Prinzip beruht. Es werden die konstruktive Gestaltung eines solchen Messgerätes und Anwendungsaspekte des Messverfahrens diskutiert.

The concentrations of a wide variety of chemical substances in fluids have to be measured in industrial processes. This can be realised by the use of heat tonality. If the substance to be measured participates in a chemical reaction and the heat which is generated is proportional to their concentration. This paper presents the fundamentals of continuous concentration measurement through heat tonality and an on-line monitoring device which uses this principle. The design and some application aspects of the measurement procedure are discussed.

**Schlagwörter:** Konzentrationsbestimmung, Onlinemessung, Wärmetönung, Flüssigkeiten

## 1 Einleitung

In der Industrie (chemische Verfahrenstechnik, Metallurgie, Oberflächentechnik, Textilindustrie, Nahrungsgüterproduktion usw.) werden für gewünschte Stoffumsetzungen vielfach Prozesslösungen eingesetzt, die sich durch die auftretenden Reaktionen in ihrer Zusammensetzung qualitativ bzw. quantitativ verändern. Zur Gewährleistung der Prozesssicherheit müssen diese Konzentrationsänderungen bestimmt werden. Da Konzentrationsbestimmungen durch Analysen im chemischen Labor häufig zu aufwändig sind und die Ergebnisse nur zeitverzögert zur Verfügung stehen, werden Online-Messmethoden zur Konzentrationsermittlung benötigt. Im einfachsten Fall werden dazu Sensoren zur Bestimmung von Ersatzgrößen wie elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential oder Lichtabsorption bzw. Brechungsindex eingesetzt. Diese einfachen Sensoren basieren oft auf Naturgesetzen (z. B. NERNST'sche Gleichung, LAMBERT-BEER'sches Gesetz, ONSAGER-Gleichung), die streng genommen nur in stark verdünnten

Medien gelten und deshalb bei konzentrierten Prozesslösungen häufig versagen.

Ist eine Konzentrationsmessung auf Basis solcher Ersatzgrößen nicht möglich, werden Prozessanalytoren mit vorhergehenden Hilfsreaktionen bzw. Titrierautomaten herangezogen. Nachteilig dabei ist, dass

- die Geräte relativ teuer sind und im betrieblichen Einsatz einen hohen Wartungsaufwand erfordern,
- bei konzentrierten Prozesslösungen mit einem erheblichen Einsatz von Reagenzien gerechnet oder eine zu zusätzlichen Messfehlern führende Verdünnung der Prozesslösung vorgenommen werden muss.

Viele Prozesslösungen enthalten in hohen Konzentrationen Substanzen, die zu exothermen Reaktionen fähig sind (z. B. Säuren, Laugen, Oxidations- oder Reduktionsmittel bzw. Komplexbildner). Bei diesen bietet es sich an, die nach Zugabe einer entsprechenden Reagenzlösung zur Prozesslösung freiwerdende Reaktionsenthalpie (Wärmetönung) mittels Temperaturmessung zu bestimmen und da-

raus die Konzentration einer ausgewählten Komponente der Prozesslösung zu ermitteln.

Eine breite Anwendung hat dieses Messprinzip beim Schutz von Räumen vor schädlichen Gasen gefunden [1]. Dabei bewirken im Sensor befindliche Katalysatoren, dass exotherme Reaktionen der zu detektierenden Gase mit dem Luftsauerstoff ablaufen. Zur Bestimmung wenig dissoziierter Stoffe mittels Titration kann die Messung der Wärmetönung ebenfalls herangezogen werden. Das ist insbesondere dann anwendbar, wenn der auftretende Temperaturverlauf markante Punkte aufweist, die deutlicher den Endpunkt der Bestimmung anzeigen, als das mit anderen Indikatoren möglich ist [2]. Für die Textilindustrie wurde bereits vor Jahren die Messung der Wärmetönung zur Bestimmung und davon ausgehenden Regelung der Bleichmittelkonzentration vorgeschlagen [3].

## 2 Messprinzip

Jeder chemischen Verbindung wird eine bestimmte innere Energie zugeordnet, die praktisch der Energie entspricht, die bei der Synthese der Verbindung frei gesetzt bzw. benötigt wird. Bei Reaktionen ohne Volumenänderung ist sie gleich der Reaktionsenthalpie. In Tabelle 1 sind einige Standardenthalpien ionogener Stoffe aufgeführt.

**Tabelle 1:** Standardenthalpien einiger Stoffe.

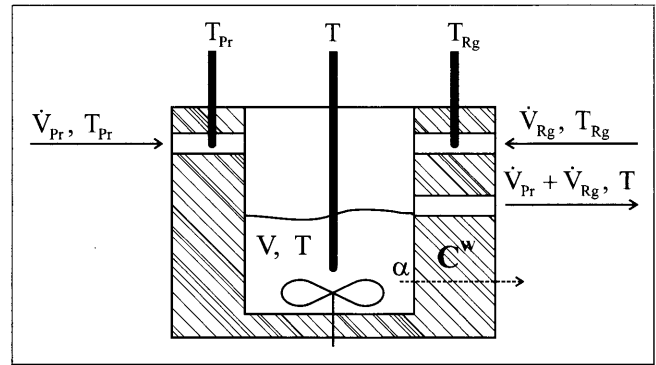
Stoff	$\Delta H_f^f$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_f^f$ [kJ g <sup>-1</sup> ]
Eisen-II (Fe <sup>2+</sup> )	-87,9	-1,57
Eisen-III (Fe <sup>3+</sup> )	-47,7	-0,854
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-885,7	-9,22
Peroxodisulfat (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	-1339,8	-6,97
Wasserstoff (H <sup>+</sup> )	±0	±0
Hydroxid (OH <sup>-</sup> )	-229,9	-13,5
Wasser (H <sub>2</sub> O)	-285,8	-15,9

Durch Bilanzierung der Standardenthalpien  $\Delta H_i^f$  der Ausgangsstoffe und Endprodukte lässt sich die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^R$  berechnen, die definitionsgemäß für exotherme Reaktionen negativ ist<sup>1</sup>:

$$\Delta H^R = \sum_i v_i \Delta H_i^f \quad (1)$$

Dabei ist  $v_i$  die jeweilige Stoffmenge, welche für Ausgangsstoffe negativ und für Endprodukte positiv ist.

Bild 1 zeigt das Prinzip einer kontinuierlichen Konzentrationsmessung auf Basis von Wärmetönung. Dabei wird die Probelösung zusammen mit einer Reagenzlösung mittels einer Pumpe in eine Messzelle geführt. Es werden die



**Bild 1:** Prinzip der Konzentrationsmessung auf Basis von Wärmetönung.

Temperaturen  $T_{Pr}$  und  $T_{Rg}$  der beiden zuffließenden Lösungen sowie die sich in der Messzelle einstellende Temperatur  $T$  gemessen.

Für die Wärme im Reaktionsraum der Messzelle lautet die Bilanzgleichung:

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q}_{Pr} + \dot{Q}_{Rg} - \dot{Q} - \Delta H^R r + \dot{Q}_M - \dot{Q}_U \quad (2)$$

Die Aufschlüsselung der einzelnen Wärmeströme führt auf eine Temperaturdifferentialgleichung der Form:

$$\begin{aligned} \frac{dQ}{dt} &= (m c^P + C^W) \frac{dT}{dt} \\ &= \dot{m}_{Pr} c_{Pr}^P T_{Pr} + \dot{m}_{Rg} c_{Rg}^P T_{Rg} - \dot{m} c^P T \\ &\quad - \Delta H^R r + \dot{Q}_M - \alpha A (T - T_U) \end{aligned} \quad (3)$$

Hierbei kommt es zu Wärme- und damit zu Temperaturänderungen durch

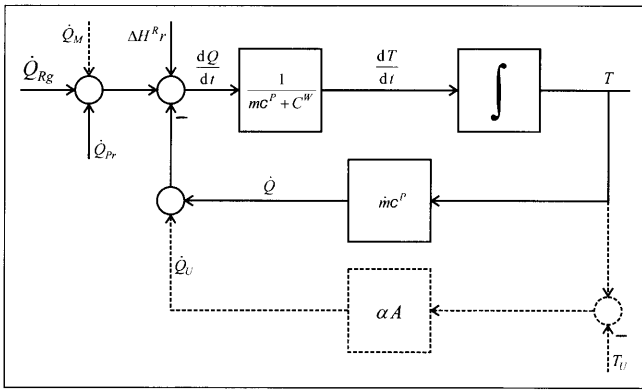
- den Massestrom der Probelösung  $\dot{m}_{Pr}$  mit der spezifischen Wärme  $c_{Pr}^P$  und mit der Temperatur  $T_{Pr}$ ,
- den Massestrom der Reagenzlösung  $\dot{m}_{Rg}$  mit der spezifischen Wärme  $c_{Rg}^P$  und mit der Temperatur  $T_{Rg}$ ,
- den abfließenden Massestrom der Lösung im Reaktionsraum  $\dot{m}$  mit der spezifischen Wärme  $c^P$  und mit der Temperatur  $T$ ,
- die mit der Geschwindigkeit  $r$  ablaufende chemische Reaktion, wobei die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^R$  beträgt,
- die beim Rühren erzeugte Wärme ( $\dot{Q}_M$ ) und
- den Wärmeübergang über die Wand der Messzelle zur Umgebung mit der Temperatur  $T_U$ . Dabei hat die Wand eine Fläche  $A$  und es wird mit einem globalen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  gerechnet, der die Wärmeübergangseffekte durch die Wand einschließt.

Bild 2 verdeutlicht die in der Messzelle auftretenden Wärmeströme in Form eines Blockschaltbildes. Die gestrichelten Linien zeigen hierbei die Effekte, die verfälschend auf das Messergebnis wirken.

Die Mischtemperatur  $T_{in}$  des Probevolumenstroms  $\dot{V}_{Pr}$  und des Reagenzvolumenstroms  $\dot{V}_{Rg}$  berechnet sich zu

$$T_{in} = \frac{\dot{V}_{Pr} T_{Pr} + \dot{V}_{Rg} T_{Rg}}{\dot{V}_{Pr} + \dot{V}_{Rg}} \quad (4)$$

<sup>1</sup> Eine Liste der verwendeten Formelzeichen befindet sich am Ende des Artikels.



**Bild 2:** Wärmeströme in der Messzelle.

Wird vereinfachend eine von Temperatur und Zusammensetzung unabhängige, mittlere spezifische Wärme  $\bar{c}^P$  der zu- und abfließenden Lösungen und eine temperaturunabhängige mittlere spezifische Wärmekapazität  $\bar{C}^W$  der Messzelle angenommen, kann Gl. (3) geschrieben werden als

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{(m\bar{c}^P + \bar{C}^W)} [\dot{m}\bar{c}^P(T_{in} - T) - \Delta H^R r + \dot{Q}_M - \alpha A(T - T_U)] \quad (5)$$

Im stationären Zustand wird aus Gl. (5):

$$0 = \dot{m}\bar{c}^P(T_{in} - T) - \Delta H^R r + \dot{Q}_M - \alpha A(T - T_U) \quad (6)$$

Der Zulaufmassenstrom ergibt sich aus dem Volumenstrom  $\dot{V}$  (Summe von Probevolumenstrom und Reagenz volumenstrom) und der mittleren Dichte  $\bar{\rho}$ :

$$\dot{m} = \dot{V}\bar{\rho} = (\dot{V}_{Pr} + \dot{V}_{Rg})\bar{\rho} \quad (7)$$

Bei vollständigem Umsatz des mit der Konzentration  $c_{Pr}$  im Probevolumenstrom vorliegenden, zu messenden Stoffes beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = \frac{\dot{m}_{Pr}}{M_{Pr}} = \frac{\dot{V}_{Pr}c_{Pr}}{M_{Pr}} \quad (8)$$

$M_{Pr}$  ist dabei die molare Masse des zu messenden Stoffes. Somit kann aus Gl. (6) der Zusammenhang zwischen der zu messenden Konzentration  $c_{Pr}$  und der Messzellentemperatur  $T$  abgeleitet werden:

$$c_{Pr} = \frac{M_{Pr}}{\dot{V}_{Pr}\Delta H^R} [\dot{V}\bar{\rho}\bar{c}^P T_{in} + \alpha A T_U + \dot{Q}_M - (\dot{V}\bar{\rho}\bar{c}^P + \alpha A)T] \quad (9)$$

Diese einfach auswertbare, lineare Beziehung Gl. (9) gilt immer, falls die oben getroffenen Annahmen zur relativen Konstanz der Stoffdaten zutreffend sind. Ist das nicht der Fall, kann ein möglicherweise daraus folgender, nichtlinearer Zusammenhang durch Kalibrieren und entsprechende Messwertverarbeitung berücksichtigt werden.

Die Anwendung dieses Messprinzips kann unter folgenden Voraussetzungen erfolgen:

- Die Reagenzlösung setzt sich schnell und quantitativ mit der Prozesslösung um.
- Die Umsetzung der Reagenzlösung mit der Prozesslösung erzeugt eine hohe Reaktionswärme.
- Die Reaktion erfolgt selektiv nur mit dem zu messenden Stoff.

Außerdem sollte aus Anwendersicht die eingesetzte Reagenzlösung kostengünstig sein. Der Gebrauch der Reagenzlösung und die Entsorgung der bei der Reaktion entstehenden Lösung sollte möglichst unkritisch sein.

### 3 Gestaltung der Messzelle

Kernstück des zu entwickelnden Messgerätes ist die Messzelle. Deren Gestaltung entscheidet über statische und dynamische Fehler des Messverfahrens und soll deshalb näher betrachtet werden. Der prinzipielle Aufbau der Messzelle ist im Bild 3 dargestellt.

Aus der Gl. (9) können direkte Schlussfolgerungen für die konstruktive Gestaltung gezogen werden. So ist ersichtlich, dass mit wachsendem Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  der als Messfehler wirkende Einfluss der Umgebungstemperatur  $T_U$  ansteigt und die Messemphindlichkeit  $E$  abnimmt:

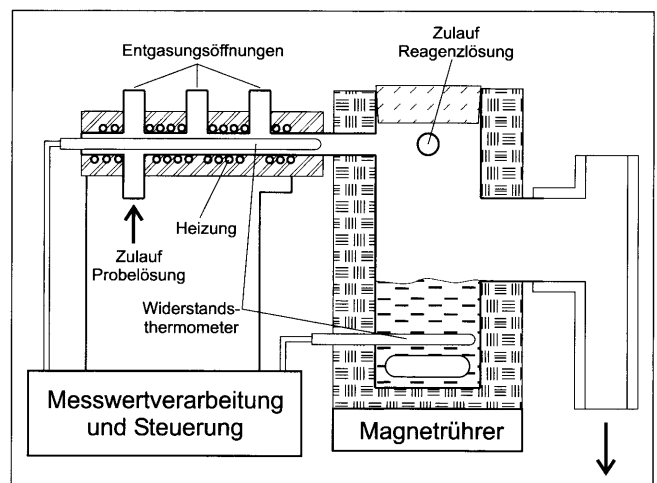
$$E = \frac{dT}{dc_{Pr}} = - \frac{\dot{V}_{Pr}\Delta H^R}{M_{Pr}(\dot{V}\bar{\rho}\bar{c}^P + \alpha A)} \quad (10)$$

Deshalb ist eine möglichst gute Wärmeisolierung anzustreben.

Bei vernachlässigbarem Wärmeübergang zur Umgebung ( $\alpha = 0$ ) kann Gl. (5) in der Form

$$\tau \frac{dT}{dt} + T = T_{in} - k_1 \cdot c_{Pr} + k_2 \quad (11)$$

mit  $k_1 = \frac{\Delta H^R \dot{V}_{Pr}}{\bar{c}^P \bar{\rho} \dot{V} M_{Pr}}$ ,  $k_2 = \frac{\dot{Q}_M}{\bar{c}^P \bar{\rho} \dot{V}}$  geschrieben werden. Das



**Bild 3:** Prinzipieller Aufbau der Messzelle.

Temperaturverhalten entspricht also dem eines Verzögerungsgliedes erster Ordnung, wobei die Zeitkonstante

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} + \frac{\bar{C}^W}{\bar{c}^P \rho \dot{V}} \quad (12)$$

beträgt. Gl. (12) zeigt, dass eine große Wärmekapazität  $\bar{C}^W$  der Messzelle sowie ein großes Volumen im Reaktionsraum die Trägheit der Messeinrichtung erhöht.

Der Probevolumenstrom und der Reagenzvolumenstrom (vgl. Bild 3) fließen kontinuierlich in den Reaktionsraum. Dort kommt es zur exothermen Reaktion, deren Wärme ein Maß für die umgesetzte Stoffmenge ist. Um einen möglichst schnellen und vollständigen Umsatz zu gewährleisten, wird die Lösung ständig gerührt. In den Zuflusskanälen der Probe- und der Reagenzlösung sowie im Reaktionsraum werden die Temperaturen mittels Widerstandsthermometern (Pt 100) gemessen. Um den idealisierten Messbedingungen einer adiabatischen Reaktionsführung möglichst nahe zu kommen, wurde die Messzelle sorgfältig isoliert.

Da es sich bei den Lösungen, für die das Messgerät entwickelt wurde, um gasende Flüssigkeiten handelt, wurden Maßnahmen zur Entgasung vorgesehen. So wurden in die Zulaufstrecke der Probelösung senkrecht stehende Entgasungsröhrchen integriert, sodass entstehende Gase überwiegend entweichen können.

Die beiden in den Zulaufkanälen gemessenen Temperaturen ( $T_{Pr}$ ,  $T_{Rg}$ ) wirken durch die Prozessdynamik (Gl. (11)) verzögert auf die Temperatur  $T$  im Reaktionsraum. Das ist jedoch in der Messgleichung (9), die aus dem stationären Zustand abgeleitet wurde, nicht berücksichtigt. Folge sind vorübergehend auftretende Messfehler für die nach Gl. (9) berechnete Konzentration, wenn sich die Zulauftemperaturen ändern. Eine denkbare Möglichkeit, diesen Fehler zu unterdrücken, ist eine dynamische Kompensation durch Nachbilden der Prozessdynamik für das Wirken der Zulauftemperaturen auf die Messgleichung. Dieses Vorgehen ist jedoch in der praktischen Realisierung schwierig, da das Modell der Prozessdynamik unter Annahme verschiedener Vereinfachungen gebildet wurde und folglich nicht exakt mit dem Verhalten der realen Zelle übereinstimmt. Deshalb wurden die Lösungen in den beiden Zulaufkanälen geregelt beheizt. Die Heizleistung wird dabei auf Basis der gemessenen Temperatur eingestellt.

Aus Gl. (11) ist auch der Einfluss der vom Rührer ausgehenden Wärme  $\dot{Q}_M$  auf die Temperatur im Reaktionsraum und damit auf das Messergebnis ersichtlich. Auf die Behandlung dieses Einflusses wird bei der Darstellung der Ergebnisse eingegangen.

## 4 Gestaltung des Prozessmessgerätes

Auf Grundlage der oben beschriebenen Messzelle wurde ein Prozessmessgerät entwickelt. Dabei war es Ziel, ein robustes Messgerät zu realisieren, das mit geringem Wartungsaufwand auch unter rauen Industriebedingungen zu

betreiben und in vorhandene betriebliche Mess- und Automatisierungsstrukturen einbindbar ist.

Um eine Beeinträchtigung der elektrischen Baugruppen durch im Fehlerfall austretende chemische Lösung oder durch Kondenswasser zu verhindern, wurde das Messgerät in einen nasschemischen und einen Steuerungsteil getrennt. Da der nasschemische Geräteteil relativ klein ist, kann die Messzelle möglichst nahe am Entnahmeort platziert werden. So sind Messverzögerungen durch lange Zuleitungen vermeidbar. Die Förderung der Prozess- und der Reagenzlösung erfolgt über eine handelsübliche Schlauchpumpe. Neben der Messzelle mit integriertem Rührer und Pumpe ist im nasschemischen Teil noch ein Feuchtesensor integriert, um mögliche Lecks der Schläuche zu erkennen und daraus gerätesichernde Maßnahmen abzuleiten.

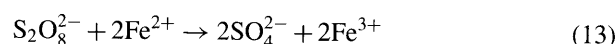
Im Steuerungsteil des Messgerätes sind die nötigen Transmitter, Stromversorgungseinheiten, eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und eine Vortortanzeige untergebracht. Die SPS übernimmt folgende Aufgaben:

- Temperaturregelung in den Zulaufkanälen,
- Filterung der Messsignale,
- Berechnung der zu ermittelnden Konzentration aus den gemessenen Temperaturen,
- Messwertausgabe über Einheitssignalschnittstellen,
- Feldbuskommunikation: Weitergabe des Messwertes und von Statussignalen,
- Kommunikation mit dem Vortortanzeigeterminal,
- halbautomatische Kalibrierung.

Das Prozessmessgerät wurde vorwiegend mit Standardtechnik (Rührer, Wandler, SPS) realisiert. Auf diese Weise konnte der Entwicklungsaufwand gesenkt und relativ schnell eine zuverlässige Lösung realisiert werden. Der Schwerpunkt der Entwicklung lag somit bei der Messzelle, für die am Ende der Arbeiten eine Schutzrechtsanmeldung vorgenommen wurde.

## 5 Ergebnisse

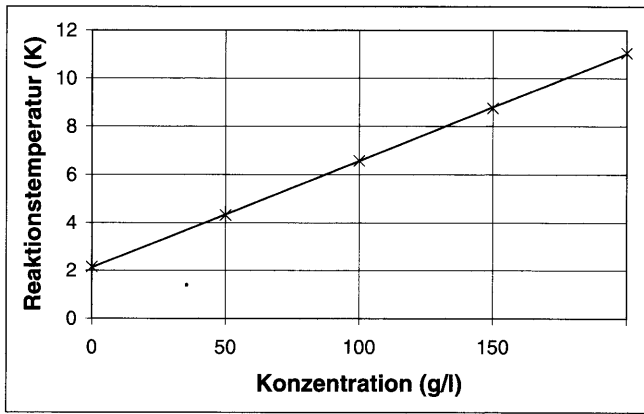
Das Messgerät wurde für Anwendungen im Bereich der Galvano- und nasschemischen Oberflächentechnik entwickelt. Zu messen war die Konzentration von Peroxodisulfat, einem zum Metallabtrag eingesetzten, starken Oxidationsmittel. Als Reaktionspartner werden Eisen-II-Ionen verwendet. Es findet folgende chemische Reaktion statt:



Die Summe der molaren Standardbildungsenthalpien (vgl. Tabelle 1) beträgt:

$$\begin{aligned} \Delta H^R &= -1(-1340)\text{kJ mol}^{-1} - 2(-88)\text{kJ mol}^{-1} \\ &\quad + 2(-886)\text{kJ mol}^{-1} + 2(-48)\text{kJ mol}^{-1} \\ &= -352\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (14)$$

Beim Umsatz von einem Mol Peroxodisulfat wird also eine Wärmemenge von 352 kJ frei. Mit diesem Wert lässt sich



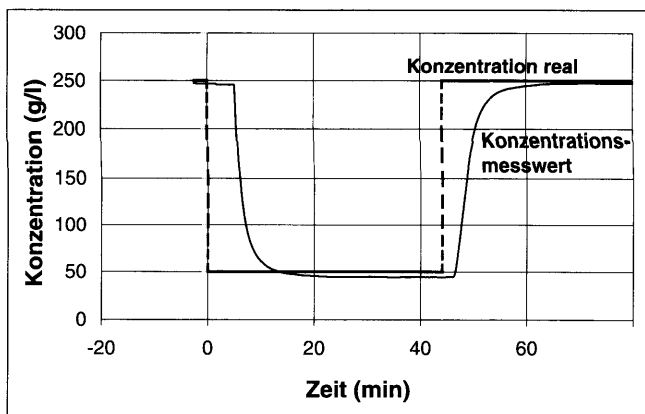
**Bild 4:** Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von der Probekonzentration.

die Steilheit der Messgeraden abschätzen. Aus Gl. (10) folgt bei Annahme idealer Isolierung ( $\alpha = 0$ ) die Empfindlichkeit  $E$ , die für das realisierte Gerät folgenden theoretischen Wert ergibt:

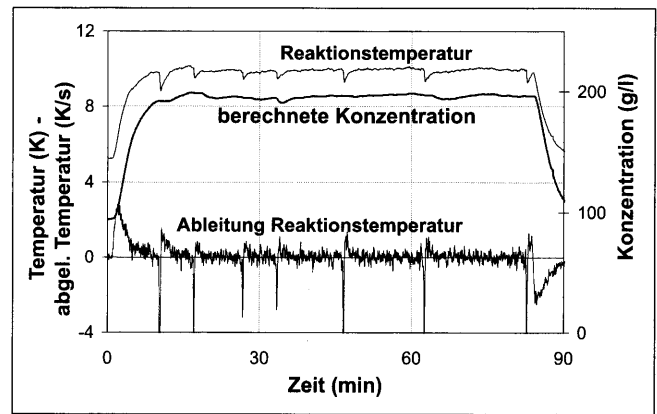
$$E = \frac{dT}{dc_{Pr}} = - \frac{\dot{V}_{Pr} \Delta H^R}{M_{Pr} \dot{V}_{Pr} \bar{c}^P} = - \frac{20 \text{ mlh}^{-1} (-352) \text{ kJ mol}^{-1}}{238 \text{ g mol}^{-1} 132 \text{ mlh}^{-1} 1,1 \text{ kg l}^{-1} 3,8 \text{ kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}} = 0,0536 \text{ Kl g}^{-1} \quad (15)$$

Die in Versuchen bestimmte Empfindlichkeit beträgt  $E = 0,0445 \text{ Kl g}^{-1}$ . Die Differenz zum berechneten Wert ist Folge der noch nicht idealen Wärmeisolierung.

In Bild 4 ist die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Reaktionstemperatur von der Probekonzentration dargestellt. Es wird sichtbar, dass die Messeinrichtung im verwendeten Messbereich einen weitgehend linearen Zusammenhang liefert. Die Erwärmung des Reaktionsraumes durch den Rührer ist an der bereits bei einer Konzentration  $c_{Pr} = 0$  messbaren Temperatur erkennbar. Die Rührerwärme stellt jedoch kein Problem dar, da sie bei der Kalibrierung als Offset ermittelt wird und als konstant angenommen werden darf.



**Bild 5:** Übergangsverhalten bei sprungförmiger Veränderung der Konzentration.



**Bild 6:** Messverläufe bei gasender Lösung.

Bild 5 stellt das dynamische Verhalten des Messgerätes nach sprungförmiger Veränderung der Konzentration dar. Es ist die durch die Schlauchleitung verursachte Totzeit zu erkennen. Charakteristisch für den Übergang ist das Verzögerungsverhalten erster Ordnung.

Im Bild 6 ist der Verlauf der Reaktionstemperatur für eine hochkonzentrierte, stark gasende Lösung dargestellt. Es ist zu sehen, dass die oben beschriebenen konstruktiven Maßnahmen zur Entgasung die in Abständen erfolgenden Einbrüche der Messtemperatur noch nicht vollständig verhindern können. Deshalb wurde in der Messsignalverarbeitung noch ein zusätzlicher Filteralgorithmus implementiert. Eine einfache Glättung würde die Messung stark verzögern. Dynamisch günstiger ist es, das Auftreten von Gasblasen aus dem dazugehörigen typischen Verlauf der Reaktionstemperatur zu detektieren und danach die Messgröße geeignet zu behandeln. Zur Erkennung wird die zeitliche Ableitung dieser Messgröße herangezogen. Wird der Probevolumenstrom durch eine Gasblase kurzzeitig unterbrochen, kommt es zu einem typischen Einbruch der Temperatur und danach zu einem langsameren Wiederanstieg. Der Temperatureinbruch drückt sich als negativer Anstieg aus. Unterschreitet dieser einen Schwellwert, wird die Messgröße für eine gewisse Dauer „eingefroren“. Wie in Bild 6 erkennbar ist, werden auf diese Weise die meisten Blasen detektiert und es entsteht ein wesentlich glatterer Verlauf der gemessenen Konzentration als es bei Auswertung der ungefilterten Reaktionstemperatur der Fall wäre.

## 6 Diskussion

Die Messung der Konzentration von Stoffen in Flüssigkeiten auf Basis von Wärmetönung wurde am Institut für Automatisierungstechnik der TU Dresden für die oben dargestellte Anwendung qualifiziert und im Rahmen dieser Arbeiten entstand das beschriebene Prozessmessgerät. Mit dem Verfahren sind jedoch eine Reihe weiterer Stoffe messbar, wenn die oben genannten Voraussetzungen für die Messung erfüllt sind. Es kommt bei neuen Anwendungen also darauf an, für einen zu messenden Stoff einen geeig-

neten Reaktionspartner zu finden und die Probe- und Reagenz volumenströme quantitativ aufeinander abzustimmen.

Folgende Stoffe und Stoffgruppen können hohe Reaktionsenthalpien haben und eignen sich daher grundsätzlich zur Online-Messung nach dem beschriebenen Prinzip:

- Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Chromsäure,
- Laugen: Natronlauge, Chlorbleichlauge,
- Oxidationsmittel: Peroxodisulfat, Wasserstoffperoxid,
- Reduktionsmittel: Eisen-II-Ionen und Zinn-II-Ionen.

Die Fehler des beschriebenen Messverfahrens liegen im Bereich von wenigen Prozent. Das ist für viele betriebliche Prozessmessaufgaben ausreichend. Der Fehler wird beim realisierten Gerät durch die Dosierpumpe dominiert. Die eingesetzten Schlauchpumpen zeigen merkliches Einlaufverhalten, d. h. nach Einsatz eines neuen Schlauches sinkt der gepumpte Volumenstrom während der ersten Einsatzstunden. Zur Steigerung der Messgenauigkeit könnten als Alternative aufwändigere Pumpenkonstruktionen (z. B. Kolbenpumpen) eingesetzt werden. Diese sind allerdings um ein Vielfaches teurer als die Schlauchpumpen. Eine weitere Möglichkeit zur Genauigkeitssteigerung wäre die Messung und Regelung der zufließenden Volumenströme. Voraussetzung hierfür ist ein entsprechend genaues Messverfahren für kleine Volumenströme.

Die Konzentrationsmessung auf Basis von Wärmetönung erfordert Mindestkonzentrationen des zu messenden Stoffes. Bei der chemischen Reaktion muss sich ausreichend Wärme entwickeln, um ein auswertbares Messsignal zu erhalten. Gewisse Freiheiten bei der Anpassung an neue Messaufgaben bestehen in der Wahl der Volumenströme. So kann die Empfindlichkeit in bestimmten Bereichen gesteigert werden, wenn der Probevolumenstrom gegenüber dem Reagenzvolumenstrom erhöht wird; entsprechend Gl. (10):

$$E = \frac{dT}{dc_{Pr}} = - \frac{\Delta H^R}{M_{Pr} \bar{\rho} \bar{c}^P} \cdot \left( \frac{\dot{V}_{Rg}}{\dot{V}_{Pr}} + 1 \right)^{-1} \quad (\alpha = 0) \quad (16)$$

Bei diesem Vorgehen wird jedoch der Messbereich eingeschränkt, da durch die Löslichkeitsgrenzen nur in bestimmtem Maße Reagenzstoff mit einem festgelegten Reagenzvolumenstrom transportierbar ist.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden die Grundlagen für die kontinuierliche Konzentrationsmessung in Flüssigkeiten auf Basis von Wärmetönung dargestellt. Für das beschriebene Messprinzip wurde eine Messzelle entwickelt, die als Kernstück für die Realisierung eines Prozessmessgerätes diente. Das für einen speziellen Stoff entwickelte Gerät zeigte gute Messergebnisse bei Dauerversuchen an einer galvanotechnischen Versuchsanlage. Das Prozessmessverfahren hat das Potential, für unterschiedlichste Messaufgaben angepasst zu werden.

Das Vorgehen bei der Entwicklung des Prozessmessgerätes wich von der üblichen Praxis ab, bei zu lösenden Aufgaben zur Online-Konzentrationsmessung lediglich Analyseverfahren aus dem chemischen Labor zu automatisieren und diese als Prozessanalytoren in Produktionsprozessen zum Einsatz zu bringen. Hingegen wurde eine physikalische Ersatzmessgröße gewählt und versucht, diese gezielt zur Online-Konzentrationsmessung zu nutzen. Als Ergebnis liegt ein Prozessmessgerät vor, welches einfacher und preiswerter als die üblichen Prozessanalytoren ist.

### Formelzeichen:

$A$	Wärmeaustauschfläche [mm <sup>2</sup> ]
$c$	Konzentration [g l <sup>-1</sup> ]
$c^P$	spezifische Wärme [kJ K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]
$C^W$	spez. Wärmekapazität [kJ K <sup>-1</sup> ]
$E$	Messempfindlichkeit [K l g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H^R$	Reaktionsenthalpie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$m$	Lösungsmasse im Reaktionsraum [g]
$M$	molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]
$Q$	Wärme [J]
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit [mol h <sup>-1</sup> ]
$T$	Temperatur im Reaktionsraum [K]
$T_{in}$	Zulauftemperatur (Mischtemperatur) [K]
$V$	Volumen im Reaktionsraum [ml]
$\dot{V}$	Volumenstrom – Abfluss [ml h <sup>-1</sup> ]
$\alpha$	Wärmedurchgangskoeffizient [WK <sup>-1</sup> mm <sup>-2</sup> ]
$\nu$	Stoffmenge (Molanzahl) [–]
$\tau$	Zeitkonstante [min]
$\rho$	Dichte [kg l <sup>-1</sup> ]

### Indizes (unten):

M	Rührer
Pr	Probelösung
Rg	Reagenzlösung
U	Umgebung

### Danksagung

Dieser Beitrag ist im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundvorhabens „Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen“ entstanden. Projektträger ist die Umweltsystemforschung und -technik der DLR. Die Autoren danken für die Unterstützung.

### Literatur

- [1] Oesterle, G.: Prozessanalytik. Oldenbourg 1995 München.
- [2] Mangold, K.: Hochauflösende thermometrische Titration. Chemie in Labor und Biotechnik 23 (1990) 10, S. 34–38.
- [3] Jola, M.: Bestimmung und Regelung der Bleichmittelkonzentration (Peroxid) durch Online-Thermometrie. Textil praxis international 43 (1980) 8, S. 934–944.

Dipl.-Ing. Eckart Giebler, Doz. Dr.-Ing. Siegfried Hauser, Dipl.-Chem. Karl-Heinz Neumann arbeiten am Institut für Automatisierungstechnik der TU Dresden auf dem Gebiet der Automatisierung geschlossener Stoffkreisläufe im Bereich der Galvano- und Oberflächentechnik. Adresse: Technische Universität Dresden, Institut für Automatisierungstechnik, D-01062 Dresden, E-Mail: ifa@ifa.et.tu-dresden.de