

HVG-Mitteilung Nr. 2104

Betriebserfahrungen mit elektrochemischen Sensoren für die Messung der Konzentrationen polyvalenter Elemente in Glasschmelzen

H. Müller-Simon, HVG, Offenbach

1. Einleitung

Im Rahmen von verschiedenen Forschungsprojekten wurden elektrochemische Sensoren für die kontinuierliche Messung der Konzentrationen polyvalenter Elemente in der Glasschmelze entwickelt und eingesetzt. Von besonderem Interesse für die industrielle Glasherstellung sind die Elemente Schwefel, Eisen, Chrom und Selen, die sich mit diesen Sensoren erfassen lassen. Bisher wurden elektrochemische Sensoren an Behälterglaswannen und einer Floatglaswanne installiert. Die große Menge der inzwischen vorliegenden Messergebnisse und die Variationsbreite der Konzentrationen während der beobachteten Produktionsphasen erlauben eine Aussage über die Genauigkeit der Messergebnisse, aber auch potentielle Fehlerquellen.

2. Messverfahren

Die elektrochemischen Messungen werden heute üblicherweise mit einem kombinierten Sensor für Sauerstoffpartialdruckmessungen und voltammetrische Konzentrationsmessungen durchgeführt. Bild 1 zeigt den Aufbau des Sensors. Als Referenzelektrode dient für beide Messungen eine mit Luft gespülte Zirkondioxidelektrode. Die Sauerstoffmessung erfolgt an einer Platinelektrode, die je nach Korrosionsfortschritt des Zirkondioxids 1 bis 5 cm in die Glasschmelze eintaucht. In der Regel weist die Umgebung des Sensors beträchtliche Temperaturgradienten auf. Um die dadurch thermisch induzierte Spannung korrigieren zu können, sind sowohl die Referenz- als auch die Messelektrode für die Sauerstoffpartialdruckmessung mit einem Thermoelement bestückt.

Die voltammetrischen Konzentrationsmessungen erfolgen in einer 3-Elektroden-Anordnung. Zwischen der Messelektrode und der Gegenelektrode wird eine Spannung der Art angelegt, dass sich an der Messelektrode gegenüber der Referenzelektrode ein definiertes Potential einstellt. Für den Potential-Zeit-Verlauf hat sich eine Potentialrampe mit einer überlagerten Rechteckfunktion (Square-Wave-Voltammetrie) bewährt. Jeweils am Ende eines Rechtecks wird der Strom durch die Messelektrode gemessen. Die Differenz zwischen anodischem und kathodischem Strom wird in einer Strom-Spannungs-Kurve gegen das Potential aufgetragen. Das Messverfahren ist in Bild 2 skizziert.

Polyvalente Elemente zeigen sich als mehr oder weniger stark ausgeprägte Peaks bei charakteristischen Potentialen in den Strom-Spannungs-Kurven. In Bild 3 sind einige nacheinander gemessene Stromspannungskurven in einem weißen Behälterglas zusammengestellt. Deutlich erkennbar ist ein Doppelpeak des Schwefels und ein Peak des Selens, während die Peaks des Eisens und Chroms durch den Untergrund überdeckt werden. Voltammogramme in Glasschmelzen unterscheiden sich von Stromspannungskurven in wässrigen Lösungen dadurch, dass aufgrund der Temperatur die Peaks wesentlich breiter sind. Dadurch überlagern sich die Peaks und sind häufig nur schwer auflösbar. Die Auswertung der Stromspannungskurven wird üblicherweise über aufwendige Entfaltungsroutinen mit einem Computer vorgenommen. Zwischen den gemessenen Peakströmen und der Konzentration des polyvalenten Elementes besteht der Zusammenhang

$$I_P = KA\sqrt{D_0}C_0 \frac{(zF)^2}{RT} \frac{\Delta E}{\sqrt{\tau}} \quad (1)$$

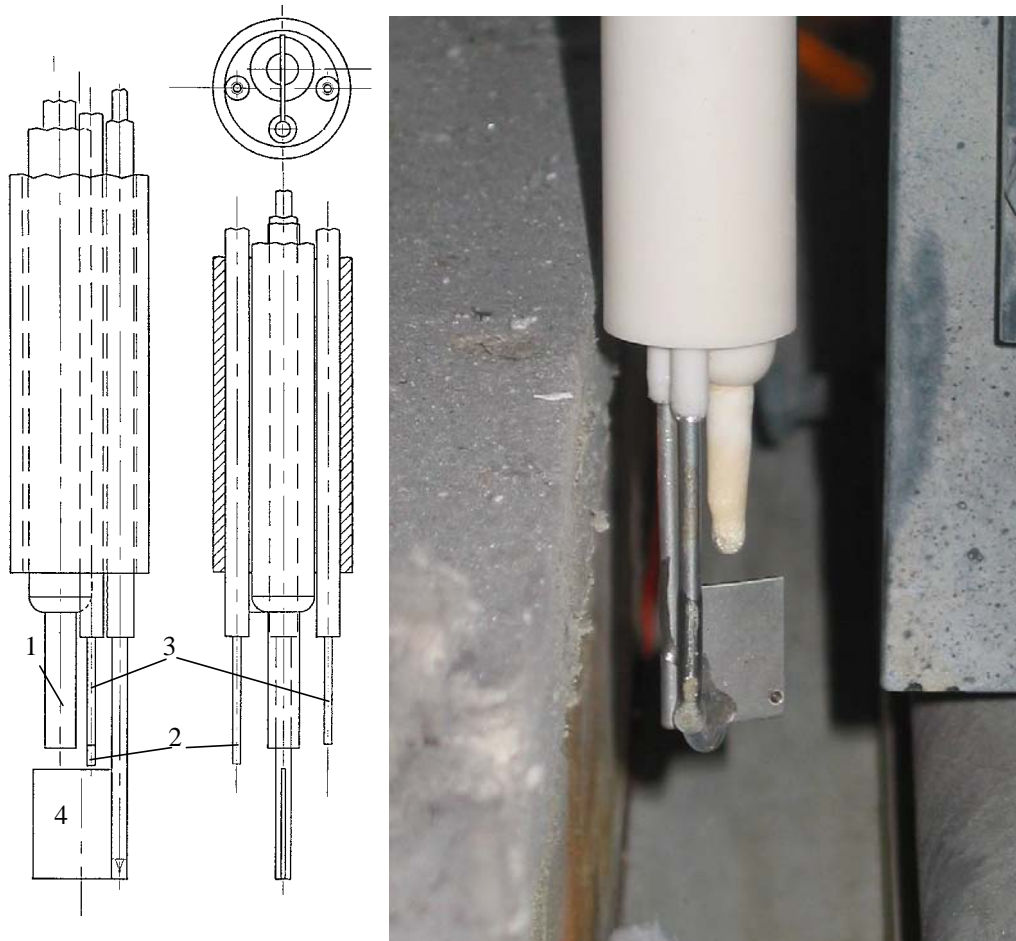


Bild 1: Links: Prinzip-Skizze des kombinierten voltammetrischen Konzentrations- und Sauerstoff-Sensors. 1. Referenzelektrode aus yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid, 2. Messelektrode für Sauerstoffpartialdruckmessung, 3. Arbeitselektrode für Voltammetrie, 4. Gegenelektrode für Voltammetrie. Rechts: Sensor nach ca. einem Jahr im Einsatz (Foto: Guardian).

mit der Elektrodenfläche A , der Konzentration des polyvalenten Elementes C_0 , der Zahl der übertragenden Elektronen z , dem Diffusionskoeffizienten D_0 , der Temperatur T , der Höhe der Rechteckfunktion ΔE und der Breite der Rechteckfunktion τ . Dabei sind z , F , R , ΔE und τ gegebene Konstanten. Die Konstante K wird maßgeblich durch die geometrischen Randbedingungen bestimmt. Um die Konzentrationen aus den Strömen berechnen zu können, muss K einmal durch Kalibration des Sensors bestimmt werden.

3. Flächenkalibrierung

Da die Höhe der gemessenen Peakströme auch von der Elektrodenfläche abhängt, muss zunächst eine Flächenkalibrierung erfolgen. Die Elektrodenfläche hängt von der Eintauchtiefe des Sensors ab. Sie ändert sich durch die Strömungsbedingungen in der Speiserrinne, aber auch durch die Korrosion des Zirkondioxids, muss also für jede Stromspannungskurve gemessen werden.

Bild 4 zeigt das Ersatzschaltbild der Messelektrode, das aus dem Durchtrittswiderstand R_D , der Warburg-Impedanz W , der Doppelschichtkapazität C_D und dem Elektrolytwiderstand R_E zusammengesetzt ist. Die Warburg-Impedanz beschreibt das elektrochemische Verhalten der an der Elektrode stattfindenden Reaktionen. Für hohe Frequenzen wird die Leitfähigkeit maßgeblich durch die Doppelschichtkapazität bestimmt, die nach

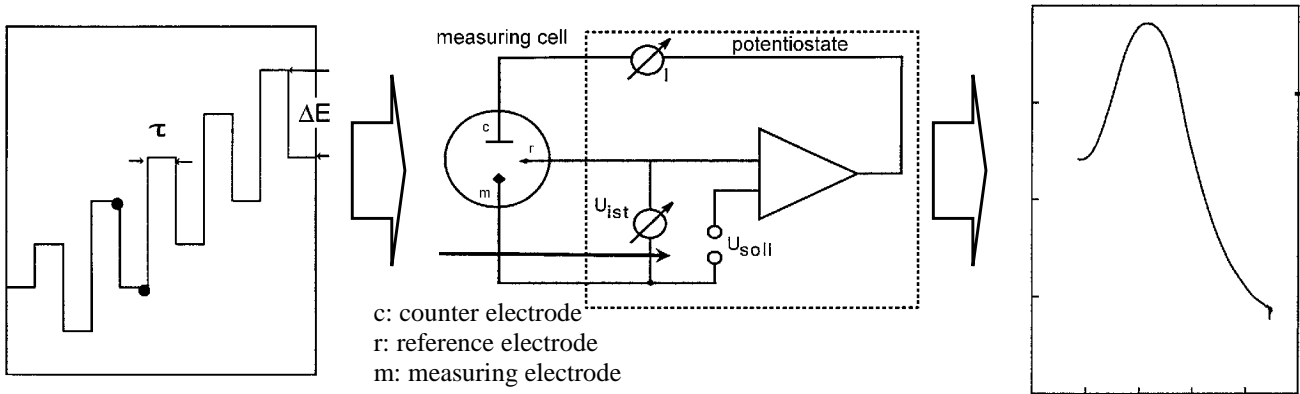


Bild 2: Messprinzip der Square-Wave-Voltammetrie.

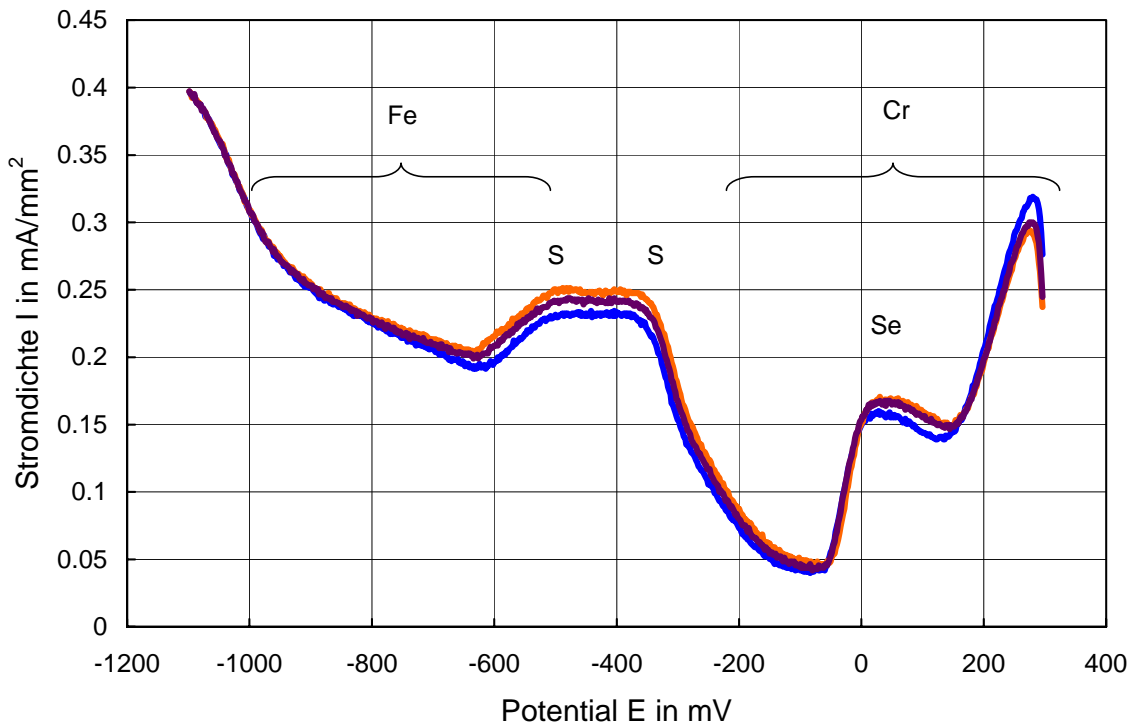


Bild 3: In einer weißen Behälterglasschmelze gemessene Stromspannungskurven.

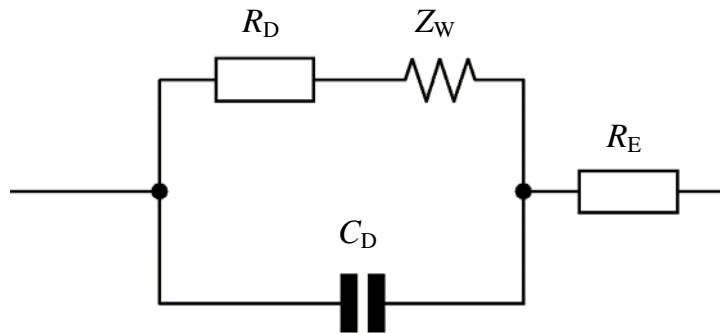


Bild 4: Ersatzschaltbild für eine Redoxelektrode.

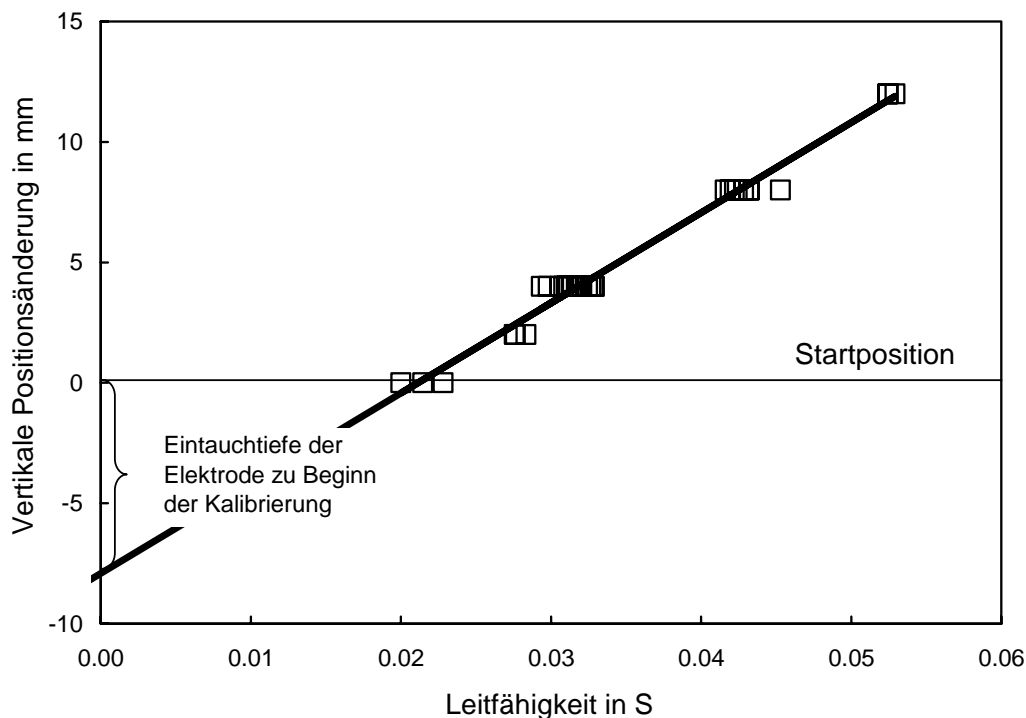


Bild 5: Leitfähigkeit als Funktion der Eintauchtiefe.

$$C = \frac{\varepsilon_0 A}{d}$$

direkt von der Fläche A abhängt.

Die Elektrodenfläche wird also vorteilhafterweise mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessung bestimmt. In der Praxis wird eine solche Leitfähigkeitsmessung durch eine bei hoher Frequenz (1,8 kHz) gemessene Stromspannungskurve angenähert. Mit steigender Frequenz (τ wird kleiner) steigen alle Peakströme nach Gleichung 1 zunächst an. Dadurch, dass die Zeiten in anodischer und kathodischer Polarisierung für einen Transport der Reaktionspartner nicht mehr ausreicht, geht der Faradaystrom gegen Null. Dadurch wird die Steigung der Stromspannungskurve ein Maß für die Leitfähigkeit der Messanordnung. Für die Flächenkalibrierung wird die Eintauchtiefe des Sensors variiert und die Änderung der Leitfähigkeit mit sich ändernder Eintauchtiefe gemessen. Daraus ergibt sich der Zusammenhang in Bild 5. Aus der Eintauchtiefe und dem Elektrodendurchmesser lässt sich dann die gesuchte Elektrodenfläche berechnen.

4. Konzentrationskalibrierung mit Hilfe einer Entfaltung der Stromspannungskurven

Voltammetrische Sensoren lieferten Stromspannungskurven, aus denen durch mathematische Entfaltung die Peakströme für die in der Schmelze vorhandenen polyvalenten Elemente extrahiert werden müssen. Die Güte der Entfaltung hängt entscheidend von den Vorgaben für die Position und Form der Peaks ab. Für die Form wurden verschiedene Ansätze geprüft. Hauptsächlich durch die sehr langen Zuleitungen aber auch durch die Länge des Sensors selbst ergeben sich zusätzliche Kapazitäten und Induktivitäten, die zu einer Verzerrung der Peakform führen. Die Peakform entspricht unter industriellen Bedingungen deshalb nie dem theoretischen Ansatz. Als mehr oder weniger brauchbare Anpassungen haben sich Logistikpeaks und Gaußkurven erwiesen. Bild 6 zeigt beispielhaft die Anpassung einer Stromspannungskurve, die in einem Floatglas aufgenommen wurde.

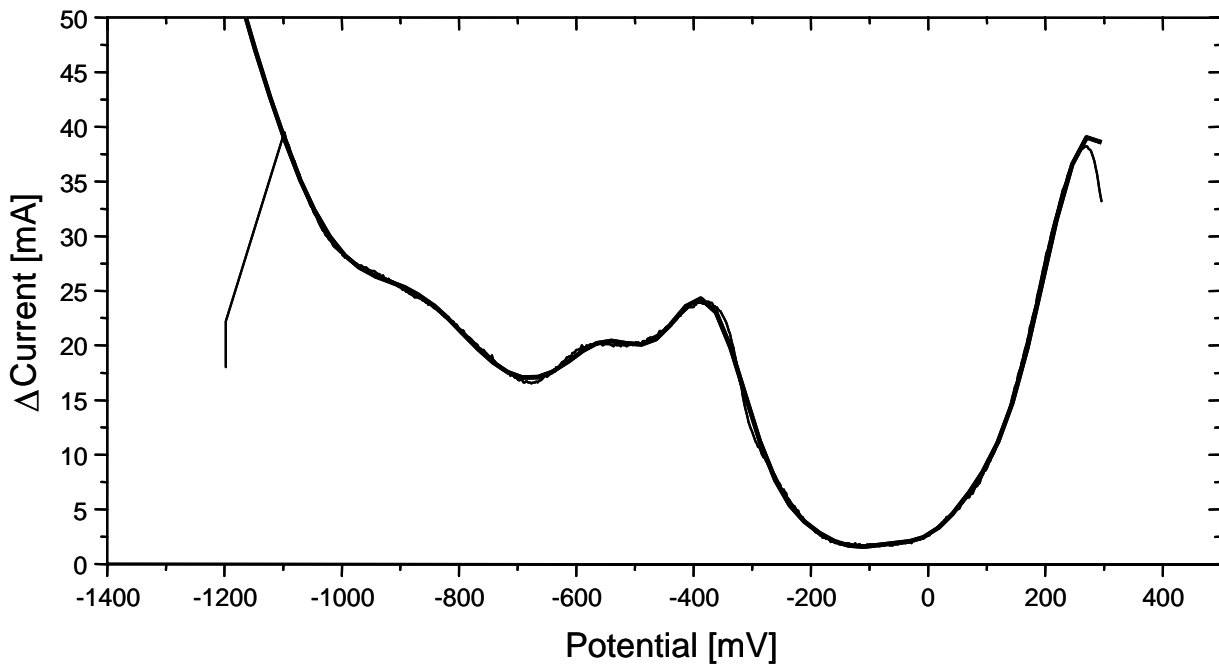


Bild 6: Stromspannungskurve einer Floatglasschmelze mit Anpassung.

Für die Konzentrationsmessung muss die Peakstromdichte mit den Konzentrationen korreliert werden. Für die Aufnahme einer brauchbaren Kalibrierkurve ist eine ausreichende Variation der gewünschten Konzentrationen erforderlich. Eine solche Variation liegt unter industriellen Randbedingungen nur in Ausnahmefällen vor. Ersatzweise kann eine Einpunktkalibrierung herangezogen werden, bei der als zweiter Stützpunkt für die Kalibriergerade der Koordinatenursprung gewählt wird.

Bild 7 zeigt die Kalibrierkurve für Schwefel in einem Floatglas. Trotz der relativ geringen Konzentrationsschwankungen lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Daten eine brauchbare Kalibriergerade bestimmen. Bild 8 zeigt, dass die mit dieser Kalibriergeraden berechneten voltammetrischen und die nasschemisch gemessenen Schwefelkonzentrationen einen gut übereinstimmenden zeitlichen Verlauf aufweisen. Bild 7 zeigt auch, dass die Kalibriergerade nicht durch den Koordinatenursprung geht. Eine Einpunkt-Kalibrierung wäre in diesem Fall also mit einem merklichen Fehler behaftet.

In Bild 9 werden die nach der Kalibrierung aus dem Sensorsignal berechneten Schwefelkonzentrationen mit den Ergebnissen der chemischen Analyse verglichen. Die Streubreite ist ein Maß für die Qualität der Messverfahren, wobei natürlich beide Messverfahren zum Fehler beitragen. Die Datensätze 1, 2 und 5 kennzeichnen Daten, die durch Entfaltung der Stromspannungskurven gewonnen wurden. Der Datensatz 1 ist Bild 8 entnommen. Die scheinbar starke Streuung liegt in diesem Fall daran, dass sich die Schwefelkonzentration sehr schnell ändert, der zeitliche Abstand zwischen Sensorsignal und Entnahme der Glasprobe aber bis zu 3 Stunden betragen kann. Die Ergebnisse für das Grünglas (Datensatz 5) sind sehr gut, während die Entfaltung für das Weißglas (Datensatz 2) sehr unbefriedigende Ergebnisse liefert. Zusätzlich zu der verhältnismäßig starken Streuung weicht hier die Steigung des Zusammenhangs zwischen Sensorsignal und nasschemischer Analyse auch stark von 1 ab.

Für Eisen ist nur in Gläsern mit sehr hohen Eisenkonzentrationen ein Peak erkennbar. In allen Gläsern mit Eisenkonzentrationen unter ca. 0,15 Gew. % gelingt eine Entfaltung des Eisenpeaks nicht.

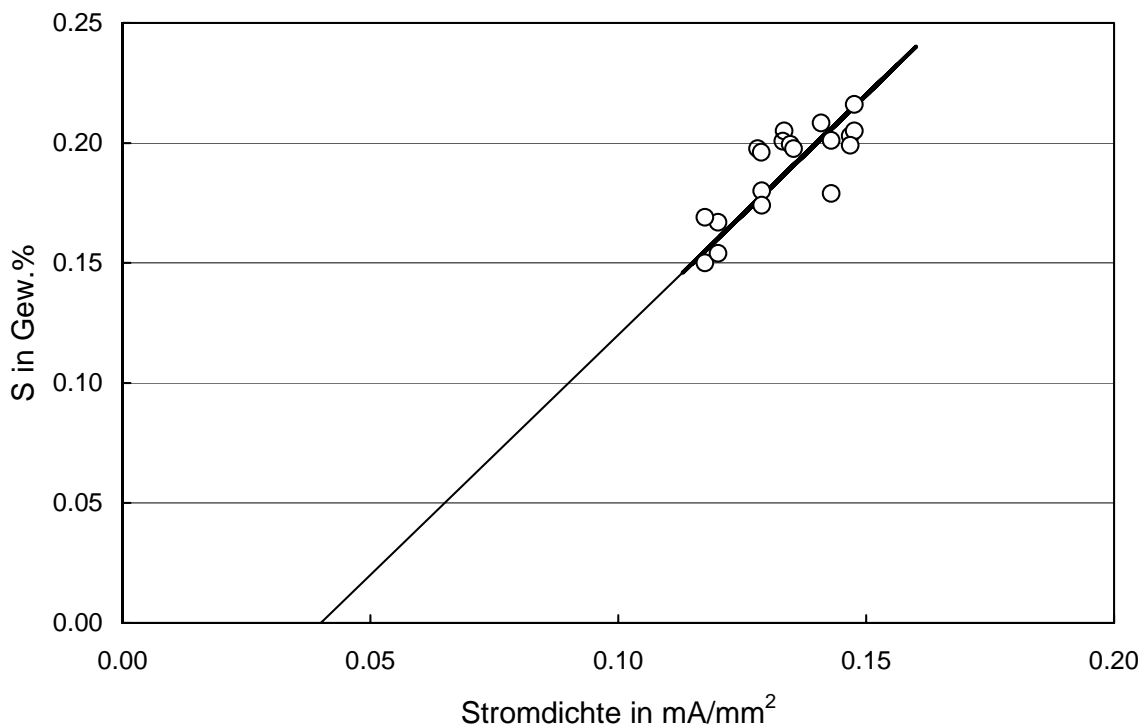


Bild 7: Kalibrierkurve für Schwefel in einem Floatglas.

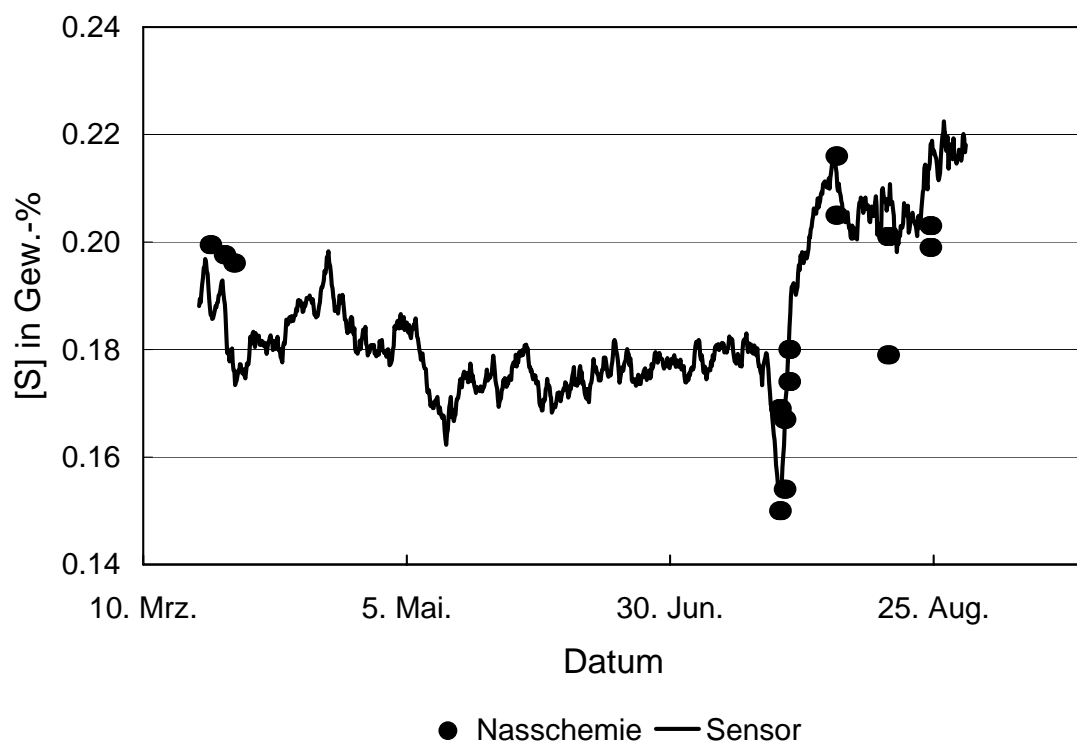


Bild 8: Zeitliche Variation der voltammetrisch und nasschemisch gemessenen Schwefelkonzentrationen in einem Floatglas.

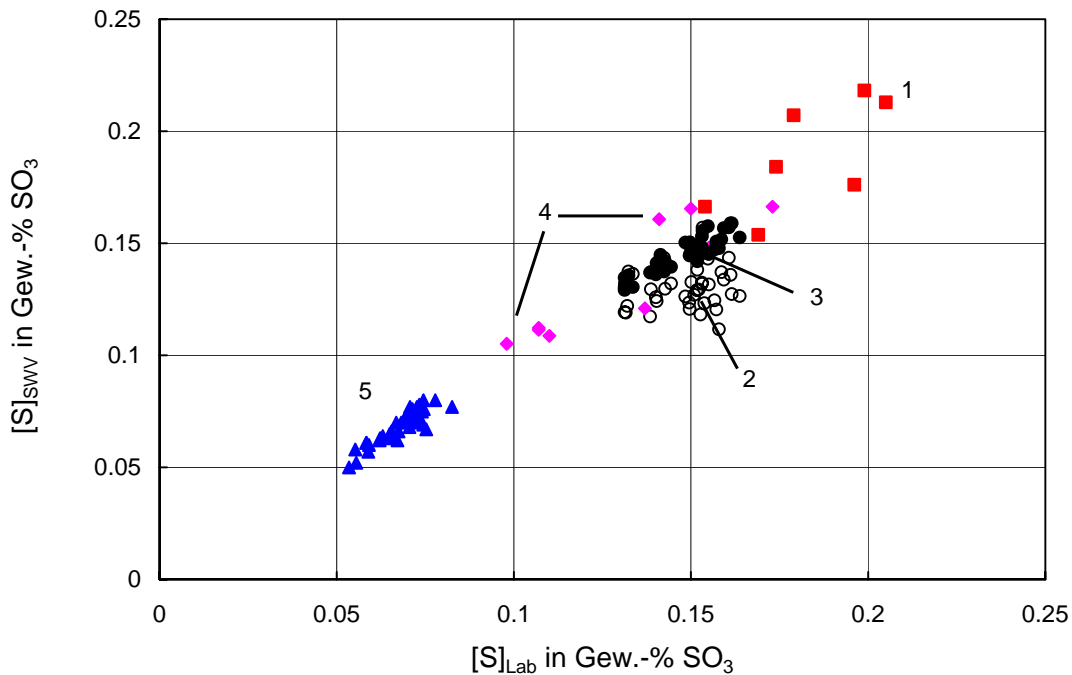


Bild 9: Korrelation zwischen voltammetrisch gemessenen Schwefelkonzentrationen und der Glasanalyse. 1: Floatglas, Entfaltung, 2: weißes Behälterglas, Entfaltung, 3: weißes Behälterglas, Koeffizientenmatrix, 4: Umfärbung weiß / lichtgrün, Koeffizientenmatrix, 5: grünes Behälterglas, Entfaltung.

5. Konzentrationskalibrierung mit Hilfe einer Koeffizientenmatrix

Eine Möglichkeit, die Nachteile der Entfaltung wie ungenaue Kenntnis der Peakposition und Peakform und des Untergrunds zumindest teilweise zu umgehen, ist die punktuelle Auswertung der Strom/Spannungskurven. D. h. es werden so viele Potentiale ausgewählt, wie Elemente analysiert werden sollen und bei diesen Potentialen der Strom gemessen. Ein weiteres Potential berücksichtigt den Einfluss des Untergrundstroms. Für den Strom bei jedem dieser Potentiale wird der Anteil aller Elemente am Faradaystrom bestimmt und in einer Koeffizientenmatrix niedergelegt. Die Potentiale werden sinnvollerweise so ausgewählt, dass bei jedem einzelnen Potential ein Element einen besonders großen Beitrag zum Strom leistet.

Der Datensatz 3 in Bild 9 zeigt, dass sich die Messgenauigkeit verglichen mit der Entfaltung (Datensatz 2) dadurch deutlich verbessern lässt.

In den meisten Gläsern ist eine Berechnung der Eisenkonzentrationen aus den entfalteten Stromspannungskurven nicht möglich, da der Peak wie in Bild 3 zu sehen nicht isoliert in Erscheinung tritt. Dadurch ist es so gut wie ausgeschlossen, eine vernünftige Anpassung der Peakform und der Peakposition zu finden. Einfacher gestaltet sich dagegen die Entwicklung einer Koeffizientenmatrix.

Bild 10 zeigt mit Datensatz 1 Ergebnisse für ein braunes Behälterglas. Aufgrund der relativ hohen Eisenkonzentrationen konnten die Konzentrationen direkt mit den Peakstromdichten korreliert werden. Dies entspricht einer Koeffizientenmatrix, in der für die Eisenkonzentration nur die Diagonale besetzt ist. Üblicherweise, d. h. insbesondere in Weißgläsern müssen aber bei der Berechnung der Eisenkonzentration auch der Einfluss von Schwefel und Selen, sowie der Einfluss des Untergrundes berücksichtigt werden. Bild 10 zeigt mit Datensatz 2 das Beispiel einer Umfärbung zwischen Weiß und Lichtgrün. Während über eine Entfaltung der Stromspannungskurven keine Korrelation zwischen Sensorsignal und Eisenkonzentration feststellbar war, liefert die Auswertung mit der Koeffizientenmatrix sehr gute Ergebnisse.

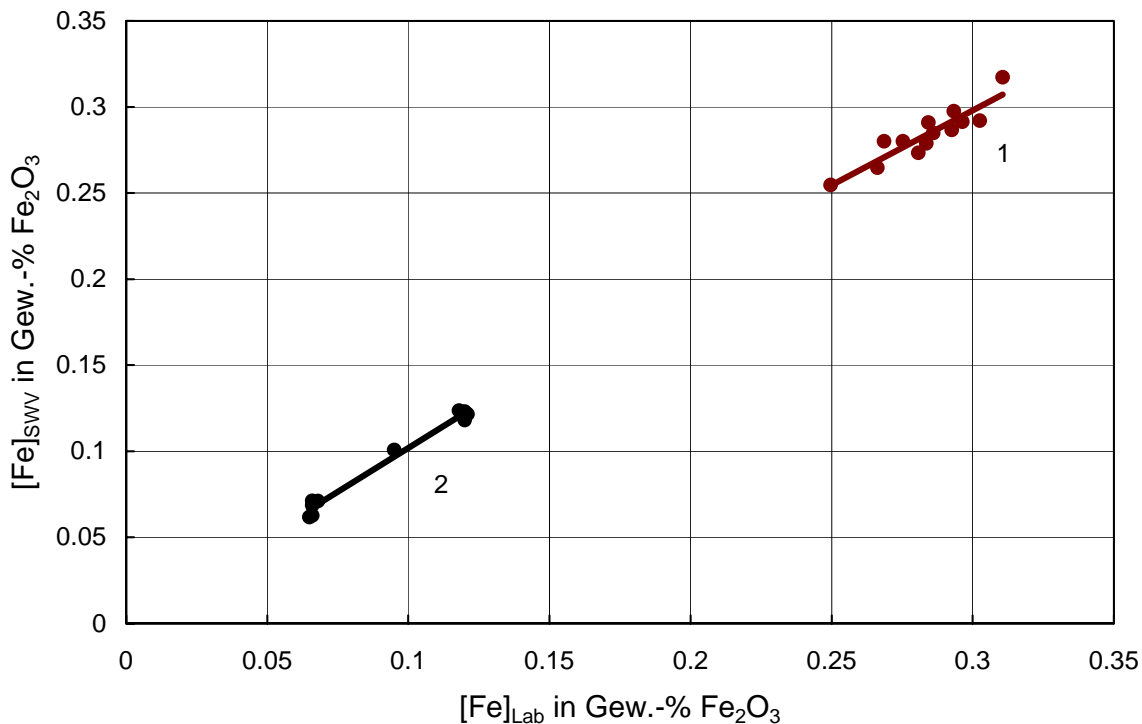


Bild 10: Korrelation zwischen voltametrisch gemessenen Eisenkonzentrationen und den Ergebnissen der Glasanalyse. 1: Auswertung der absoluten Stromdichten im Peakmaximum, Braunglas, 2: Umfärbung weiß / lichtgrün, Koeffizientenmatrix.

6. Temperatureinfluss

Nach Gleichung 1 ist der Zusammenhang zwischen Konzentration und Peakstromdichte auch von der Temperatur abhängig. Da in der Speiserrinne in Abhängigkeit von der jeweiligen Last mehr oder weniger Wärme eingetragen wird, ist die Temperatur am Sensor zum Teil erheblichen Schwankungen unterworfen. Für die genaue Berechnung der Konzentrationen muss also eine Korrektur der Temperaturschwankungen durchgeführt werden. Der Einfluss der Temperatur erfolgt nach Gleichung 1 sowohl direkt als auch indirekt über die Diffusionskoeffizienten. Da die Diffusionskoeffizienten polyvalenter Spezies nur unzureichend bekannt sind, ist bei nennenswerten Temperaturschwankungen eine zusätzliche Korrektur erforderlich. Zudem ist die Leitfähigkeit, die für die Flächenbestimmung herangezogen wird, ebenfalls von der Temperatur abhängig (Bild 11). In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass sich die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten in einem weiten Bereich kompensieren und eine Korrektur der Temperatur häufig ohne einen merklichen Verlust an Genauigkeit unterbleiben kann. Wenn im Laufe von Laständerungen sehr starke Glasstands- und Temperaturänderungen auftreten, so können diese mit den bisher benutzten linearen Ansätzen allerdings nicht abgefangen werden. Hier ist noch weitere Entwicklungsarbeit erforderlich.

7. Zusammenfassung

Elektrochemische Sensoren eignen sich für die Online-Messung von Chrom, Eisen, Schwefel und Selen in Glasschmelzen. Durch die Weiterentwicklung der Auswertung der Stromspannungskurven konnte die Messgenauigkeit insbesondere für Eisen erheblich verbessert werden. Die besten Ergebnisse wurden bisher für Eisen und Schwefel erzielt, wobei die Messgenauigkeit etwa bei 0,005 Gew. % liegt.

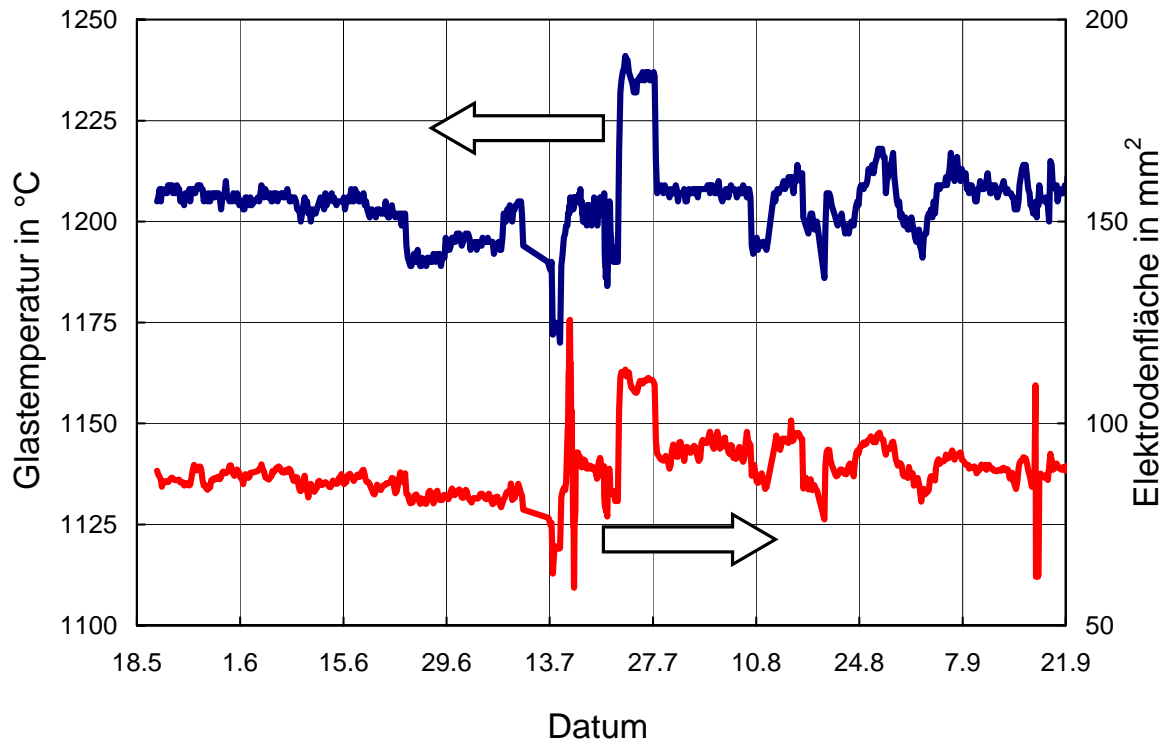


Bild 11: Zeitliche Variation der Glasterperatur und der gemessenen Elektrodenfläche.