

RIKovery: Recycling von industriellen salzhaltigen Wässern durch Ionentrennung, Konzentrierung und intelligentes Monitoring

Teil 2: Analytische Verfahren

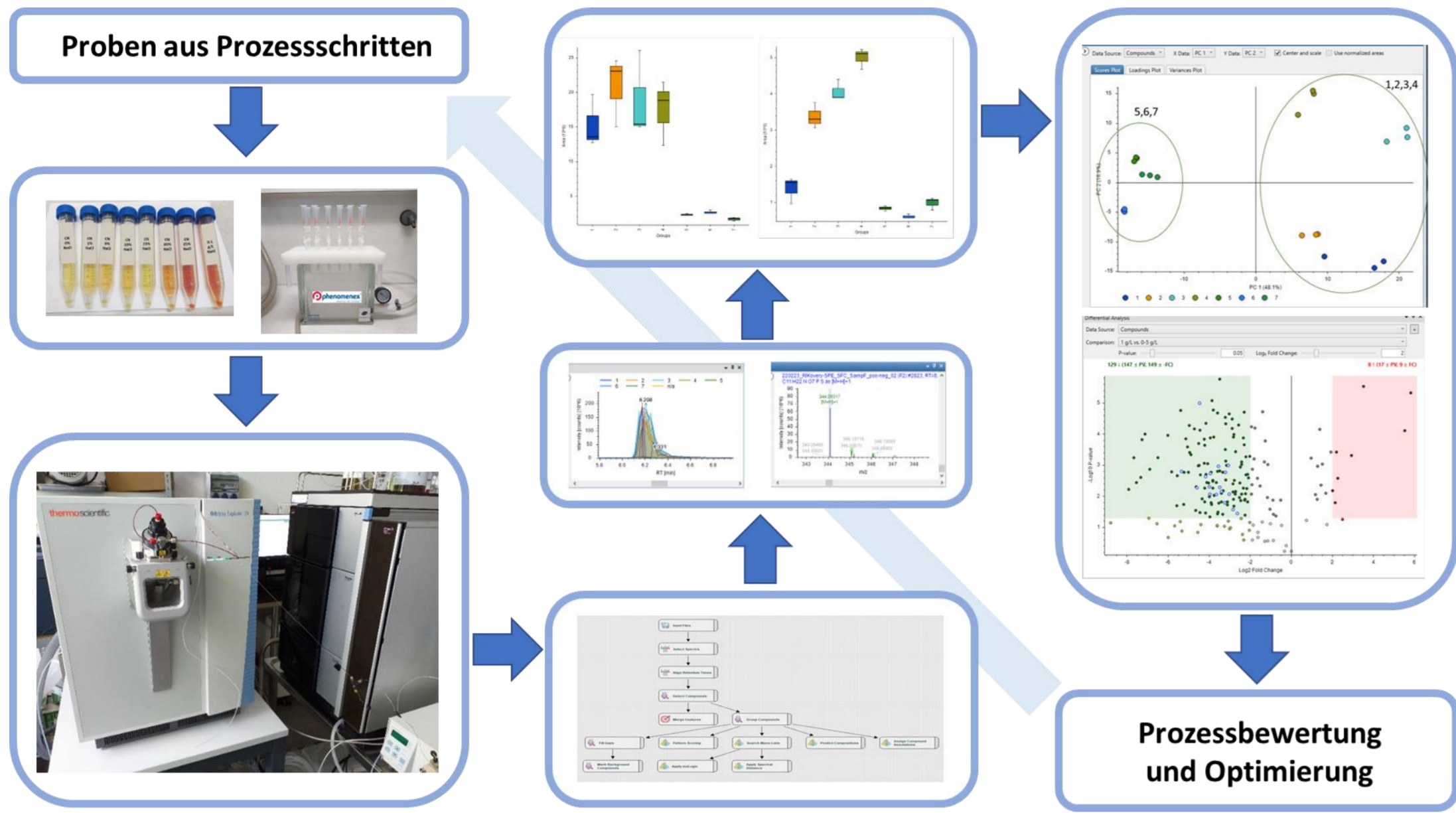
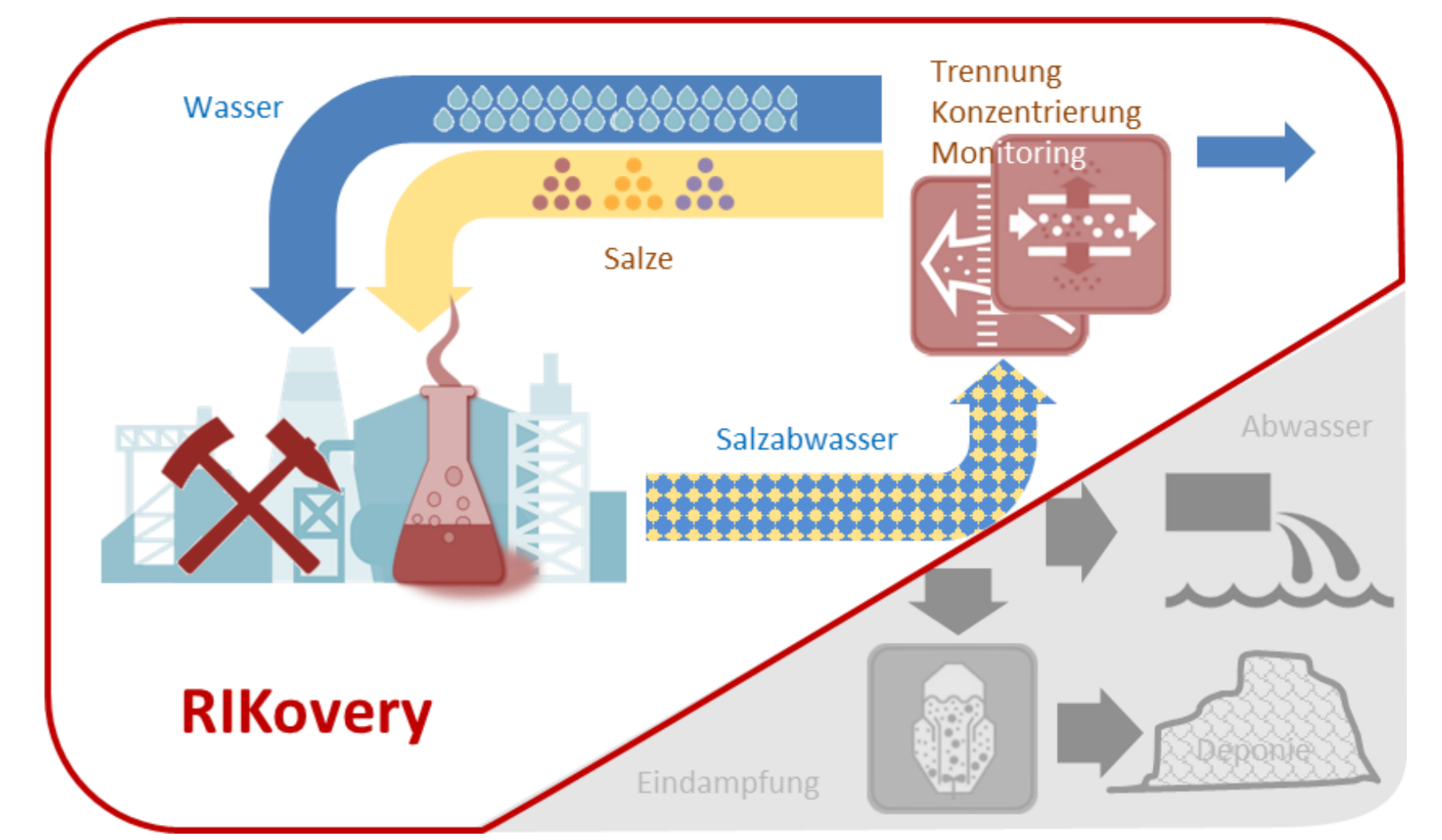


Abbildung 1: Ablaufschema der prozessbegleitenden Non-Target Screening Analytik. Prozessproben werden entsalzt und anschließend mittels SFC gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie analysiert. In der Datenauswertung wird zunächst nach bekannten und erwarteten organischen Verbindungen gesucht. Parallel dazu erfolgt über statistische Auswertungen eine Bewertung des Prozesses und der einzelnen Schritte. Diese Ergebnisse werden zur Optimierung des Prozesses genutzt.

Non-Target Screening Analytik organischer Verbindungen in Prozesswässern

Mit Hilfe der nicht-zielgerichteten Analyse und Auswertung von prozessrelevanten Proben kann die Bewertung des Einflusses von Prozessparametern auf den Prozessverlauf erfolgen. Die Proben werden hierfür zunächst mit einer, speziell für dieses Projekt implementierten Probenvorbereitungsstrategie entsalzt. Im Anschluss werden die organischen Verbindungen in den Proben mittels SFC-HRMS/MS analysiert. Die folgende Auswertung ermöglicht es Aussagen über den Abbau von bekannten Verbindungen durch verschiedene Prozesse zu machen, aber auch die Bildung neuer, möglicherweise noch gänzlich unbekannter Verbindungen nachzuweisen. Mittels statistischer Auswertungsverfahren können die Abnahmen und Zunahmen von Signalen über verschiedene Prozessschritte mit Veränderungen im Prozess, wie geänderte Einstellparameter oder unerwünschte Veränderungen korreliert werden. Diese Informationen können dann zur Optimierung des Prozesses genutzt werden. Diese sehr breite Analytikstrategie eignet sich sehr gut für den Einsatz bei komplexen Probensets. Für die kontinuierliche Online-Überwachung von Prozessen wird dann auf andere Techniken zurückgegriffen.

Online-Analyse kationischer organischer Verbindungen in Prozesswässern

Bei Wiederverwendung stark salzhaltiger Prozesswässer müssen Maximalgehalte einiger organischer Verunreinigungen eingehalten werden. Gehaltsschwankungen und Filter-Durchbrüche können in wenigen Stunden auftreten und sollen über eine Online-Analytik besser beherrschbar werden. In einer Pilotierung wurde als Analysenmethode die Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion eingesetzt. Eine online-Probenvorbereitung (SPE) entfernte zuvor Na-Ionen und reicherte die Zielanalyte an.

An einem Covestro-Standort wurde im Sommer 2023 das Verfahren (Online-SPE-IC-LF) getestet: Prozesswässer vor und nach der Aktivkohle-Filtration wurden zu dem Messcontainer geleitet und dort analysiert. Der Analysator zeigte Wartungszyklen von mehreren Tagen und über einen Fernzugriff konnte das System gesteuert werden. Parallel zu den Analysedaten wurden weitere Metadaten (z. B. Temperatur, Flussrate, ...) aufgenommen.

Während der Pilotierung über 6 Monate wurden etwa 3600 Chromatogramme aufgenommen. Hierüber konnten die Zulauf- und Ablaufgehalte der Aktivkohlefilter zeitnah verfolgt, die Methodik optimiert und Grenzen ausgelotet werden.

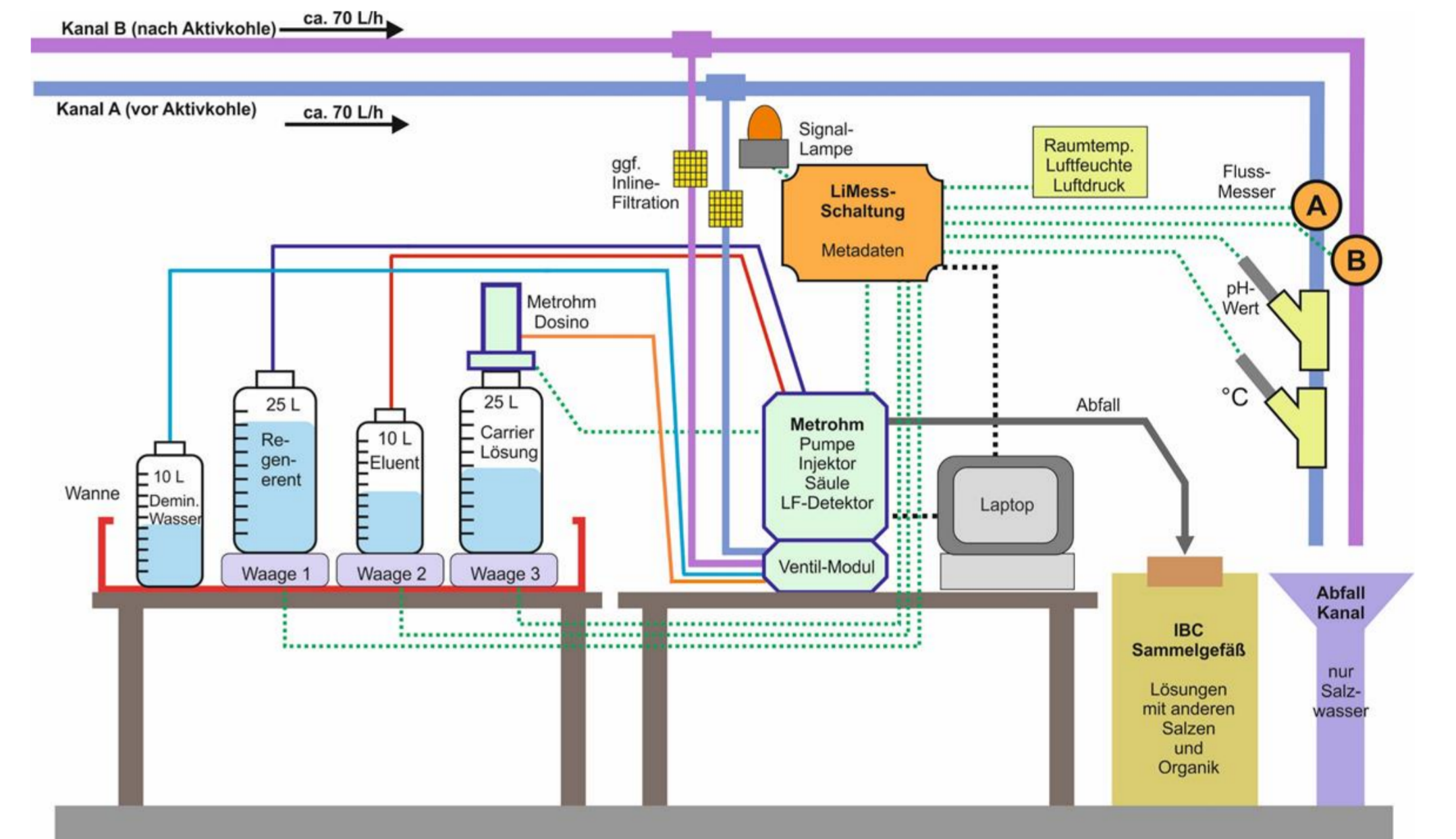


Abbildung 2: Schema des Online-SPE-IC-LF-Aufbaus in einem Container. Neben der IC-Anlage sind Module zur automatischen Probenvorbereitung (SPE) und Sensoren für weitere Metadaten vorgesehen.

Die Dimensionierung des Analysators war so ausgelegt, dass ein 2-wöchiger wartungsfreier Betrieb möglich war. Dieser konnte weitgehend realisiert werden.

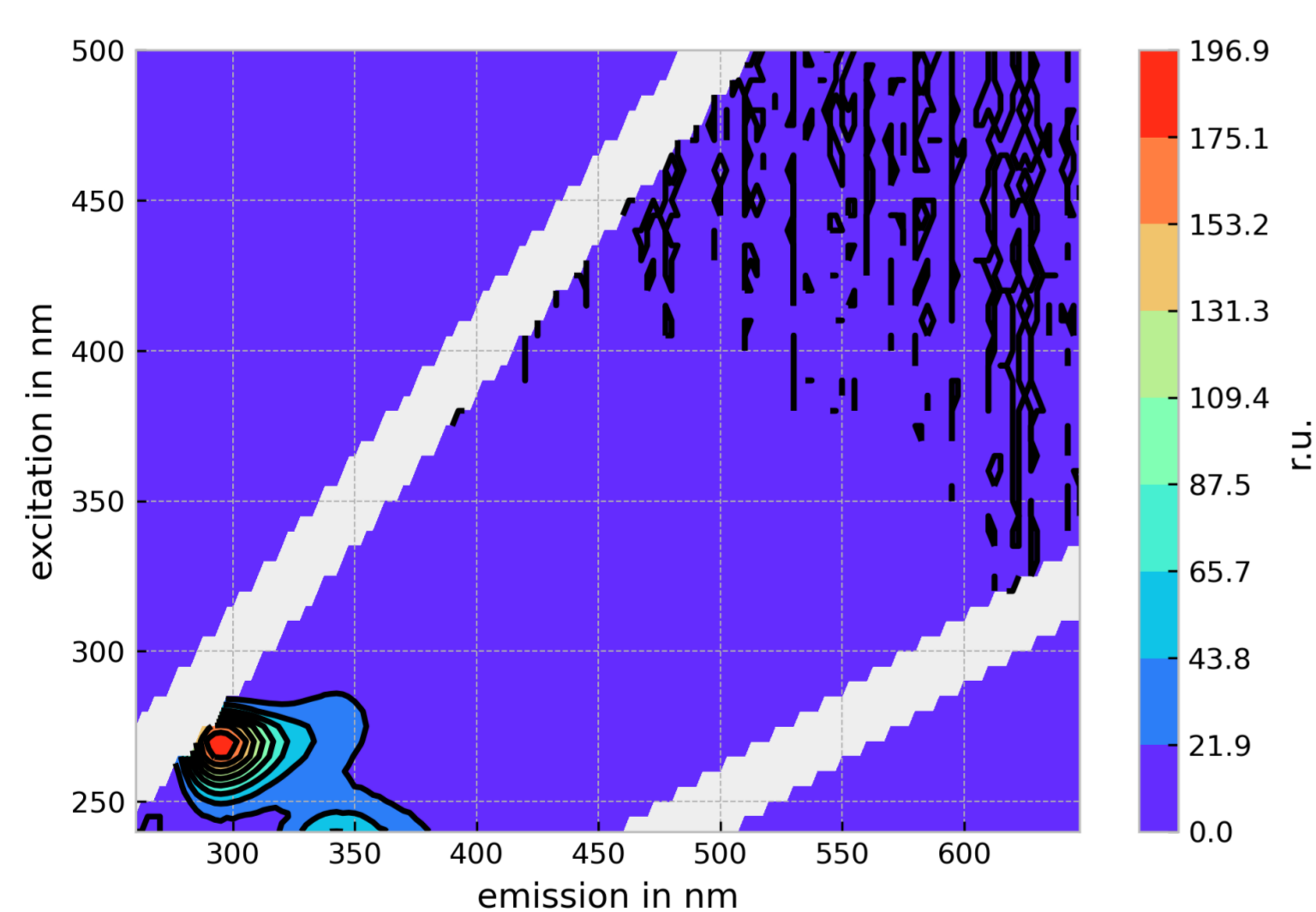


Abbildung 3: Beispiel einer Fluoreszenzmessung (EEM), welche als Fingerprint eines Wassers interpretiert werden kann

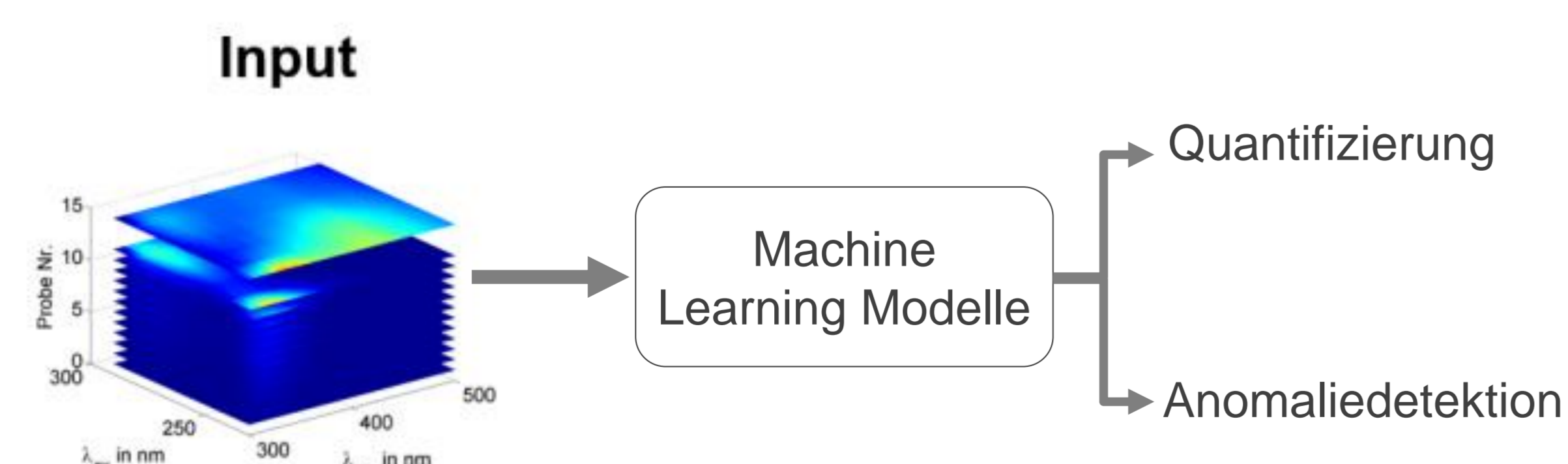


Abbildung 4: Aus geeigneten Trainingsdaten können sowohl Modelle für die Erfassung von Anomalien als auch für die Quantifizierung fluoreszierender Einzelverbindungen erstellt werden.

Fluoreszenzspektroskopie

Ein weiteres Verfahren für die Überwachung der Wasserqualität im Prozess ist die Fluoreszenzspektroskopie. Mit ihrer Hilfe lassen sich insbesondere aromatische Verbindungen erfassen. Dazu gehören die Zielgrößen Anilin, Phenol, Bisphenol A. Die Methode eignet sich aber nicht nur für eine gezielte Target-Analyse, sondern auch für die Erfassung von Anomalien, die Hinweise auf eine unvollständige Prozesswasserbehandlung sein können.

Grundlage des Verfahrens bildet eine Anregungs-Emissions-Matrix (engl. Excitation-Emission-Matrix, EEM), die das Ergebnis einer Fluoreszenzmessung darstellt. Hierbei wird die Wasserprobe schrittweise mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge angeregt und die dabei emittierte Fluoreszenz erfasst. Die EEM kann als Fingerabdruck einer Wasserprobe interpretiert werden. Mit Hilfe von Methoden des Maschinellen Lernens können die einzelnen Signale bzw. fluoreszierende Substanzen identifiziert und quantifiziert werden. Zudem ist es auch möglich Modelle durch die Messungen einer Vielzahl von Proben zu trainieren, die unerwartete Abweichungen in den Fingerprints (Anomalien) automatisch detektieren. Die Fluoreszenzspektroskopie stellt somit ein geeignetes Verfahren dar, um einen Prozess sowohl quantitativ als auch qualitativ zu überwachen.