

### Herausforderung

Reproduzierbare und verlässliche Bestimmungen von TOC und TN<sub>b</sub> in teils stark partikelhaltigen Prozessabwässern.

### Lösung

Voll automatisierte und simultane TOC/TN<sub>b</sub>-Messung mittels Direktinjektionstechnik für optimales Partikelhandling und verschleppungsfreies Arbeiten.

## TOC/TN<sub>b</sub>-Bestimmung in Prozessabwässern der Papier- und Zellstoffindustrie

### Einleitung

Bei der Zellstoffproduktion, wie auch bei der Weiterverarbeitung zu Papier und Pappe, fallen große Mengen an Prozessabwässern an, welche aufwändig behandelt werden müssen bevor sie in natürliche Gewässer eingeleitet werden können.

Im Rahmen der europäischen Industrial Emissions Directive (IED) wurden und werden nun Schlussfolgerungen zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) erarbeitet und in nationales Abwasserrecht umgesetzt. So wurde im August 2018 die deutsche Abwasserverordnung<sup>1)</sup> novelliert und im Wesentlichen Vorgaben für die Industriebereiche Zellstoffherzeugung (Anhang 19), Herstellung von Papier, Karton und Pappe (Anhang 28) und Erdölverarbeitung (Anhang 45) neu gefasst.

Für den TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) und CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) werden tonnageabhängige Grenzwerte (z.B. Papierherstellung: 0,9 bzw. 3,0 kg/t TOC bzw. CSB) eingeführt, die täglich zu messen sind. Für den TN<sub>b</sub> (gesamter gebundener Stickstoff) gilt nunmehr ein Abwassergrenzwert an der Stelle der Einleitung von 20 mg/l.

In der EU-Richtlinie wird die Bestimmung des TOC gegenüber dem CSB bevorzugt, da dieser keine hoch-toxischen Chemikalien wie Dichromat (Cr VI) und Quecksilber erfordert. Durch Korrelationsstudien ist es möglich standortspezifische Umrechnungsfaktoren zu ermitteln und somit zuverlässig die CSB-Werte aus den TOC-Messdaten zu berechnen. Dadurch wird es möglich die bisherige CSB-Bestimmung durch eine vollautomatisierte simultane Analyse von TOC und TN<sub>b</sub> nach DIN EN 1484<sup>2)</sup> und DIN EN 12260<sup>3)</sup> (oder DIN EN ISO 20236<sup>4)</sup>)

für die Bestimmung beider Parameter) zu ersetzen und damit nicht nur hoch-toxische Abfälle zu vermeiden sondern auch Arbeitszeit und Geld einzusparen.

Da Prozessabwässer aus der Zellstoff- und Papierproduktion häufig eine große Menge an Feststoffen (Zellulosefasern) enthalten, hat sich für die TOC/TN<sub>b</sub> Analyse die Direktinjektionstechnik bewährt. Der multi N/C 2300 kommt dabei ganz ohne Schläuche und Ventiltechnik aus. Er dosiert die Probe mittels Mikroliterspritze direkt über einen septumfreien Injektionskopf mit einer dicken Kanüle in den Verbrennungsraum. Die Direkteinspritztechnik ermöglicht einen sicheren und reproduzierbaren Partikeltransfer ohne die Gefahr des Verstopfens oder Verschleppens. Dies erhöht die Geräteverfügbarkeit, reduziert Verschleißerscheinungen und erhöht den Probendurchsatz und die Effizienz.

## Material und Methode

### Proben und Reagenzien

- Proben aus unterschiedlichen Prozessschritten und Aufreinigungsstufen, sowie Rohwasser
- 2 M HCl für das automatische Ansäuern im NPOC-Betrieb

### Probenvorbereitung und Messung

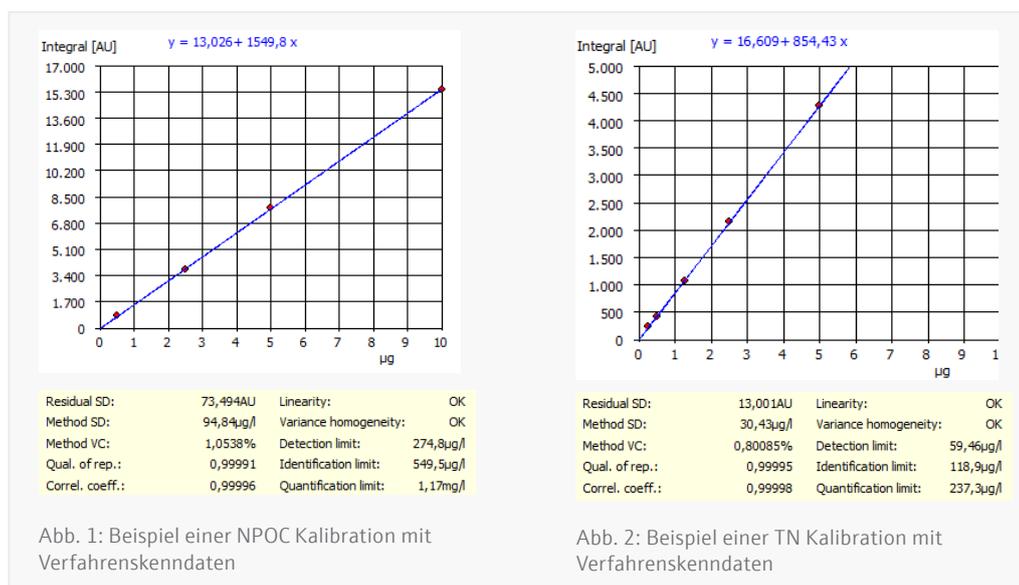
Die Proben wurden bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Zur Messung wurden diese in 8 ml Autosampler-Vials überführt. Die Proben wurden teilweise vorverdünnt (siehe Ergebnistabelle). Zur automatisierten Analyse wurde der Autosampler AS 60 mit 60 Probenpositionen verwendet. Für die Bestimmung des NPOC Wertes wurden die Proben mittels 2M HCl auf einen pH-Wert kleiner 2 automatisch angesäuert. Durch den Autosampler wurden die Proben anschließend ausgeblasen um mögliche anorganische Kohlenstoffspezies (TIC) als CO<sub>2</sub> auszutreiben. Die vollständige Abtrennung kann durch eine TIC-Kontrollmessung für jede Probe überprüft werden.

Für die Bestimmung des nicht ausblasbaren Kohlenstoffgehaltes (NPOC) wurde ein repräsentatives Probenaliquot von 500 µl dem Verbrennungsrohr zugeführt. Um eine vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> zu gewährleisten, fand die Umsetzung bei 800 °C in Gegenwart eines Platinkatalysators statt. Als Trägergas wurde reiner Sauerstoff verwendet (KW-freie synthetische Luft ist ebenso möglich). Das Messgas wurde nach entsprechender Trocknung und Aufreinigung zum Detektor überführt. Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der nicht dispersiven Infrarotspektrometrie im Fokus Radiation NDIR-Detektor.

Die Bestimmung des TN<sub>b</sub> wurde simultan zur NPOC Messung durchgeführt. Zur Quantifizierung kam ein elektrochemischer Detektor (ChD) zum Einsatz. Alternativ kann auch ein Chemolumineszenz-Detektor (CLD) verwendet werden.

## Kalibration

Der multi N/C Analysator wurde zwischen 1 und 500 mg/l mit einer Kaliumhydrogenphthalat-Lösung für den NPOC Parameter und zwischen 1 und 50 mg/l mit einem Mischstandard aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat für die TN<sub>b</sub>-Bestimmung nach DIN EN 12260 kalibriert.



Mit einer Methode können je Parameter bis zu drei Kalibrierbereiche verwendet werden und damit ein Arbeitsbereich von bis zu drei Dekaden abgedeckt werden. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen hängen dabei vom gewählten Arbeitsbereich ab und können den oben beispielhaft dargestellten Verfahrenskennwerten der Kalibrierung entnommen werden.

### Geräteparameter

Alle Messungen wurden am multi N/C 2300 mit einer NPOC/TN Methode durchgeführt.

### Methodenparameter

Folgende Methodeneinstellungen wurden für die Bestimmung des NPOC- und TN<sub>b</sub>-Gehaltes verwendet:

Tabelle 2: Methodeneinstellungen

Parameter	multi N/C 2300
Messparameter	NPOC / TN <sub>b</sub>
Aufschluss	Hochtemperaturverbrennung bei 800 °C mit Platinkatalysator
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 2, max. 3
Spülung mit Probe vor der 1. Injektion	3 mal
NPOC-Ausblaszeit	300 sec.
Injektionsvolumen	500 µl

### Ergebnisse

In Tabelle 3 sind alle Ergebnisse der Probenmessungen dargestellt. Die Messwerte sind blindwertkorrigierte Mittelwerte aus mindestens zwei Wiederholmessungen. Für informative Zwecke wurden für die jeweiligen Proben zur Verfügung gestellte CSB-Gehalte und daraus berechnete TOC-CSB Korrelationsfaktoren mit angegeben.

Tabelle 3: Ergebnisse

Proben-ID	CSB	NPOC ± RSD [mg/l] ± [%]	TN <sub>b</sub> ± RSD [mg/l] ± [%]	TOC-CSB Korrelationsfaktor	Verdünnungsfaktor
Rohwasser	8,0	2,79 ± 1,84	3,50 ± 1,02	2,86	-
EVII	8,9	2,99 ± 0,71	3,49 ± 0,68	2,98	-
EX	365	120,5 ± 0,18	4,60 ± 0,26	3,04	-
ZF	4302	1480 ± 0,08	15,36 ± 1,89	2,91	1:10
Sedimat	4450	1580 ± 0,47	15,50 ± 0,08	2,82	1:10
ZA	5071	1600 ± 0,04	39,63 ± 1,33	3,17	1:10
AA	3128	956,5 ± 2,01	55,05 ± 1,66	3,27	1:10
BK	8221	3230 ± 0,10	11,97 ± 2,18	2,55	1:100
AQS Standard Nikotinsäure (TOC 20,0 / TN <sub>b</sub> 3,88)	-	20,2 ± 0,9	3,97 ± 0,8	-	-

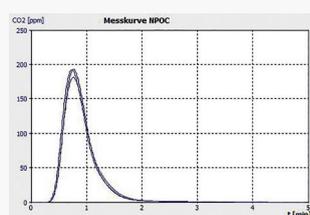


Abb. 3: Messkurve NPOC Probe BK

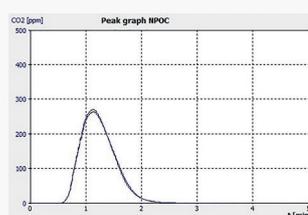


Abb. 4: Messkurve NPOC Probe EX

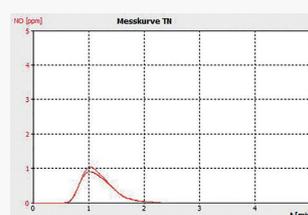


Abb. 5: Messkurve TN<sub>b</sub> Probe BK

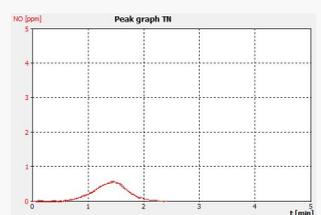


Abb. 6: Messkurve TN<sub>b</sub> Probe EX

## Zusammenfassung

Die untersuchten Proben stellen einen typischen Querschnitt von Prozessabläufen aus unterschiedlichen Prozessschritten und Aufreinigungsstufen, sowie dem in der Papierproduktion eingesetzten Rohwasser dar. Trotz der damit einhergehenden stark unterschiedlichen TOC- und TN<sub>b</sub>-Konzentrationen wurden alle Proben mit hervorragender Präzision und Wiederholbarkeit vermessen. Nikotinsäure wurde als Referenzstandard zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) eingesetzt. Für die simultane Bestimmung der Wiederfindung für TOC und TN<sub>b</sub> wurden mit dieser organischen Stickstoffverbindung als Referenzmaterial sehr gute Ergebnisse erzielt.

Der multi N/C 2300 ist für die Bestimmung des organisch gebunden Kohlenstoffgehaltes sowie des gesamten gebundenen Stickstoff in Prozesswässern und Abwässern der Papier- und Zellstoffindustrie bestens geeignet. Die Möglichkeit der freien Wahl der Verbrennungstemperatur bis zu 950 °C ermöglicht eine optimale Verbrennung der partikelhaltigen Matrix bei gleichbleibender Nachweisstärke und Präzision.

Durch den Verzicht von jeglicher Schlauch- und Ventiltechnik ist der multi N/C 2300 durch das Prinzip der Direktinjektion mittels septumfreiem pneumatischen Ofenkopf und einer Injektionsnadel mit großem Innendurchmesser von 0,7 mm für diese spezifischen Proben hervorragend geeignet. Dieses Injektionsprinzip zeichnet sich weiterhin durch minimalste Probenverschleppung aus, indem die Injektionsnadel während der Messung im heißen Ofenkopf verbleibt und somit eine thermische Reinigung erfolgt. Ein effektives Spülregime der Mikroliterspritze steht ebenso zur Verfügung. Die simultane Bestimmung des TN<sub>b</sub> mittels ChD (elektrochemischer Stickstoffdetektor) oder CLD (Chemolumineszenzdetektor) runden die hohe Flexibilität dieser Analysatoren ab.

Der hohe Automatisierungsgrad mittels Probengeber in Kombination mit dem bewährten Self-Check-System für einen störungsfreien Übernachtsbetrieb gewährleistet einen hohen Probendurchsatz, um ein kosteneffizientes Arbeiten im Routinebetrieb selbst mit schwierigen Probenmatrizes zu ermöglichen.

## Referenzen

- <sup>1)</sup> 8. Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung vom 22.08.2018, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2018 Teil I Nr. 31, ausgegeben zu Bonn am 30. August 2018
- <sup>2)</sup> DIN EN 1484 – Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997
- <sup>3)</sup> DIN EN 12260 – Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Stickstoff - Bestimmung von gebundenem Stickstoff (TN<sub>b</sub>) nach Oxidation zu Stickstoffoxiden; Deutsche Fassung EN 12260:2003
- <sup>4)</sup> DIN EN ISO 20236 – Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TN<sub>b</sub>) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DN<sub>b</sub>) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.