

Entwicklung einer Messtechnik zur Optimierung des Chemikalieneinsatzes von Natriummetabisulfit in der Meerwasserentsalzung

Jan Birkmann¹, Christoph Pasel¹, Michael Luckas¹, Dieter Bathen^{1,2}

1) Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, Lotharstr. 1, Duisburg, Deutschland

2) Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Bliersheimer Str. 60, 47229 Duisburg, Deutschland

Motivation und Ziele

Für den effizienten Betrieb von Umkehrosmoseanlagen zur Meerwasserentsalzung ist es notwendig, eine angepasste Vorbehandlung des Prozessstroms durchzuführen. Besonders wichtig ist hierbei die Prävention von Biofouling durch den Einsatz chlorhaltiger Desinfektionsmittel. Auf Grund der Sensibilität der Membranen gegenüber dem residuellem Chlor wird nach abgeschlossener Desinfektion das Reduktionsmittel Natriummetabisulfit eingesetzt. Dieses dissoziiert zu den Schwefel(IV)-Spezies HSO_3^- und SO_3^{2-} , die das Chlor reduzieren. Da derzeit keine geeignete Messmethode zum kontinuierlichen Nachweis einer vollständigen Chlorreduktion existiert, erfolgt eine Überdosierung des Reduktionsmittels. Ziel eines Kooperationsprojektes der Universität Duisburg-Essen und dem IUTA ist die Entwicklung einer in-situ Methode auf Basis der UV-Spektroskopie zur Konzentrationsbestimmung der Schwefel(IV)-Spezies. Hiermit ist es möglich, die Vollständigkeit der Chlorreduktion zu überwachen und eine Optimierung des Einsatzes von Natriummetabisulfit zu erreichen. Hierfür wird eine chemometrische Regressionsmethode (Partial Least Squares (PLS) – Regression) auf Basis der multivariaten Datenanalyse entwickelt.

Versuchsanlage und Methoden

Versuchsanlage:

- ❖ Kopplung von UV-Spektrometer und Tauchsonde zur Detektion von Extinktionsspektren $E(\lambda)$
- ❖ Messung in geschlossenem, temperiertem Doppelmantelbehälter aus Glas

Methoden:

- ❖ Bestimmung einer funktionalen Beziehung zwischen Extinktionsmatrix E und Konzentrationsmatrix C mit PLS -Regression durch Hauptachsentransformation mit Informationsaustausch
- ❖ Berechnung der Schwefelkonzentrationen mit Regressionskoeffizienten $\vec{b}(i)$ und Offset $b_0(i)$ nach:

$$c(i) = b_0(i) + E(\lambda)^T * \vec{b}(i)$$

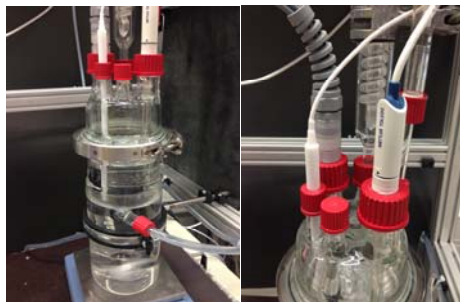
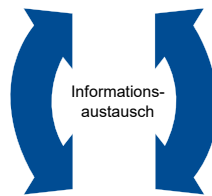


Abbildung 1: Versuchsanlage

Extinktionsmatrix: $E = TP^T + E$



Konzentrationsmatrix: $C = UQ^T + F$

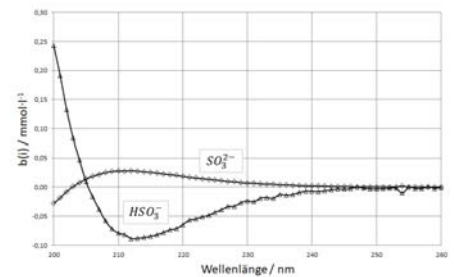


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Hauptachsentransformation (links) mit Regressionskoeffizienten (rechts)

Ergebnisse

- ❖ PLS-Modell kann durch Berücksichtigung von zwei Hauptkomponenten 98% bzw. 97% der Varianz in E und C erklären.
- ❖ Hohes Maß an erklärter Varianz deutet auf ein valides PLS-Regressionsmodell hin.
- ❖ Erfolgreiche Entwicklung eines Regressionsmodells zur Vorhersage der Schwefel(IV)-Spezies
- ❖ Geringe Fehler der vorhergesagten Konzentrationen
 - $\Delta c_{pred}(HSO_3^-) = \pm 0,0042 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $\Delta c_{pred}(SO_3^{2-}) = \pm 0,0058 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
- ❖ Bestimmungsgrenzen (LOQ = limit of quantification) unterschreiten deutlich die Konzentration $c_{S(IV)} \approx 0,05 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ aktueller Verfahren
 - $c_{LOQ}(HSO_3^-) = 0,0061 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $c_{LOQ}(SO_3^{2-}) = 0,0026 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$

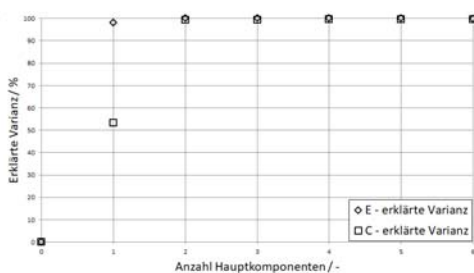


Abbildung 3: Erklärte Varianz in E (Spektren) und C (Konzentration) als Funktion der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten

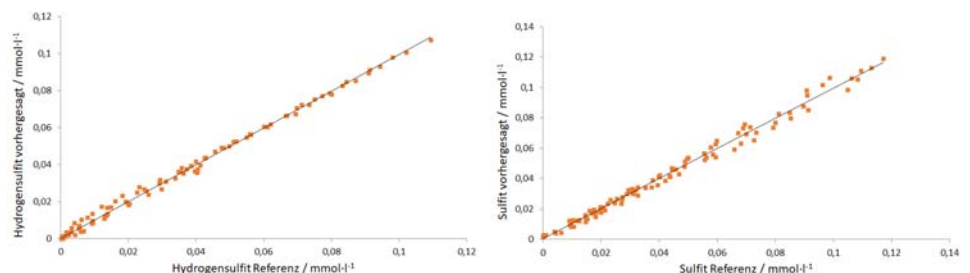


Abbildung 4: Modellkonzentrationen aus PLS-Regression versus Referenzkonzentration

Zusammenfassung

- ❖ Die PLS-Regression erklärt ein hohes Maß der Varianz in den Spektren und Konzentrationsdaten.
- ❖ Hohe Vorhersagegenauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung der Schwefel(IV)-Spezies
- ❖ Bestimmungsgrenzen deuten gute Eignung der PLS-Regression zur Optimierung des Einsatzes von Natriummetabisulfit an

Ausblick

- ❖ Zukünftig muss ein Regressionsmodell für das komplexe System Meerwasser entwickelt werden.
- ❖ Eine detaillierte Charakterisierung des Meerwassers hinsichtlich der Ausbildung von Interferenzen und Beeinflussung der Schwefel(IV)-Absorption ist notwendig.

Danksagung

Der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik dankt dem



für die Förderung des Projektes durch die

