



# Bayer MaterialScience

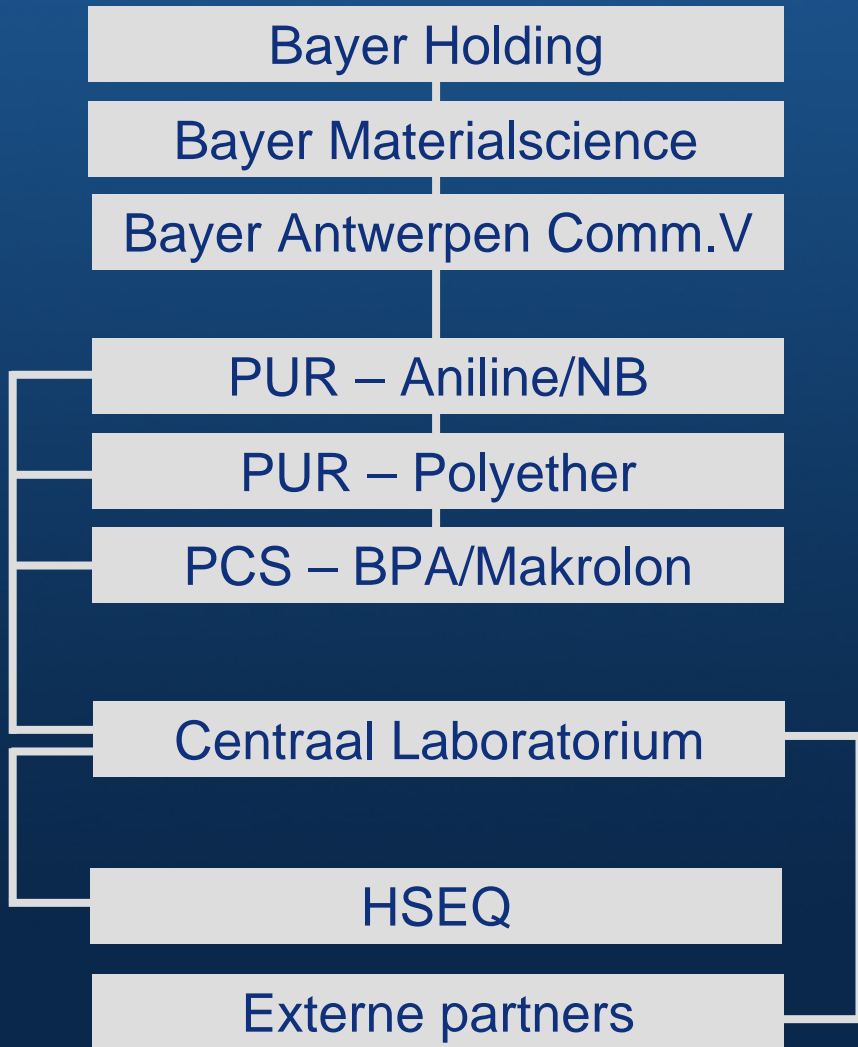
Over de identificatie van onbekende afzettingen door middel van een multitechnische aanpak.



## Elementary, my dear Watson ...

- Jan Claessens – Centraal Laboratorium – studiedag KVCV 25/10/2007

# Centraal Laboratorium





- ✓ Know-how, Expertise, Ervaring in Analyse en Bedrijfsondersteuning
- ✓ Up-to-date instrumentarium
- ✓ Kwaliteitssysteem
  - ✓ ISO 17025
  - ✓ Regionale Erkenning water/lucht
  - ✓ Federale Erkenning werkplaatsatmosfeer

# Organisch bedrijf ... en toch ...

---

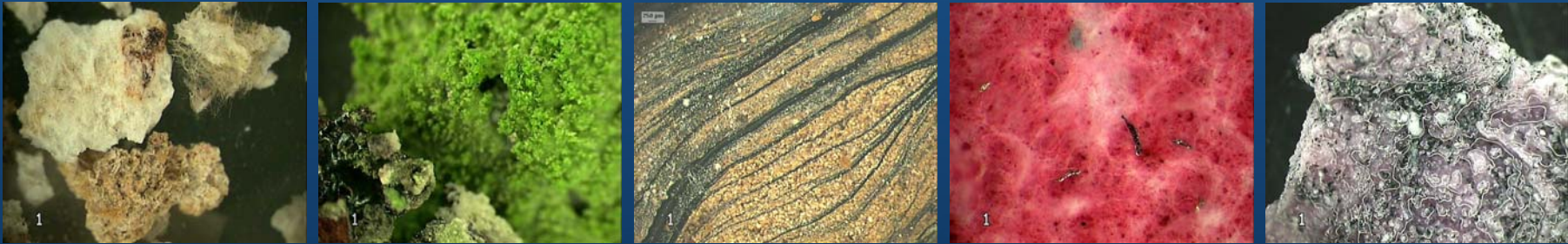
... blijft Elementanalyse een zeer voorname rol spelen ....

- ✓ Grondstoffen – Fe, Hg, Na, K, Cl, F, P, S, ...
- ✓ Additieven – Na, K, F, P, S, ...
- ✓ Hulpproducten – Fe, Sb, V, Mo, ...
- ✓ Katalysatoren – Co, Pd, V, ...
- ✓ Eindproducten – Na, K, Cl, P, S, Fe, ...
- ✓ Milieu – B, F, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hg, Pb, ...
- ✓ Industriële Hygiëne – Hg, Cd, V, Mn, Cr<sup>6+</sup>, ...
- ✓ Installatie – Fe, Cr, Ni, ...



# Elementary, my dear Watson ...

Dé vraag: “WAT IS DAT?” ... “WAAR KOMT DAT VANDAAN?”...



Dé aanpak: Gebruik de TWEE BELANGRIJKSTE instrumenten !!!

Ogen (microscop)



Brein (computer)

# Schoenmaker, blijf NIET bij uw leest ...

Multitechnische aanpak :

(Stereo-)Microscoop  
SEM-EDS

CHNS(O)  
DSC

FTIR  
(pyrolyse-)GC-MS

ICP-OES  
(micro-)XRF

IC  
N,S,Cl, ...via combustion



# Stap voor stap ...

---

1. Visuele observatie (stereomicroscopie) :  
Homogeen, heterogeen, verschillende fasen, vast, pasteus, kleur, morfologie, kristallijn, amorf, glans, breuk, hardheid, hygroscopisch, hydrofiel, ...
2. Verkennde analyse (screening) :  
Organisch/anorganisch, infraroodspectrum, metalen, anionen, ...
3. Vorm een hypothese :  
Gegevens samenleggen, check plausibiliteit, meerdere hypothesen mogelijk.
4. Overleg en Feedback :  
Hypothese toetsen bij de opdrachtgever, eventueel verdere bevestiging zoeken, kwantificatie en verdere opvolging (aanpassing specs, meetprogramma).

# 1. Een analyse zonder instrument ...

---

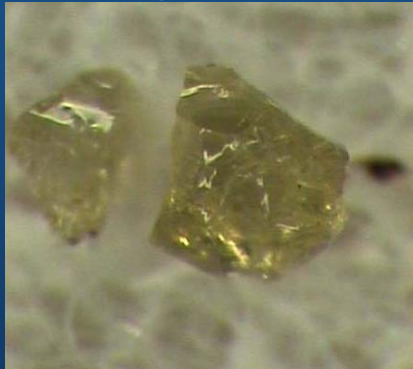
Corrosie (erosie) in nieuwe productie-eenheid :

- Bij opstart productie wordt een gele kleur van het organisch eindproduct vastgesteld.
- Een 'residu' werd geïsoleerd uit de installatie.
- Vraag aan het labo : Totaal Fe,Cr,Ni-gehalte, verwachting corrosie (erosie) van de installatie ...
- GEEN directe bulk-analyse op het residu, maar EERST GOED ZIEN ...

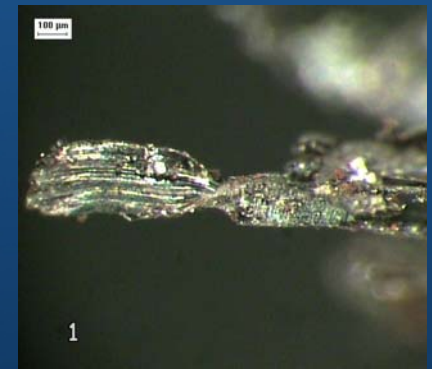


# 1. Een analyse zonder instrument ...

Straalgrit (zandstralen)



Draailing (slijpen)



Glasvezel (slijpschijf)



Gesmolten metaal (slijpen)

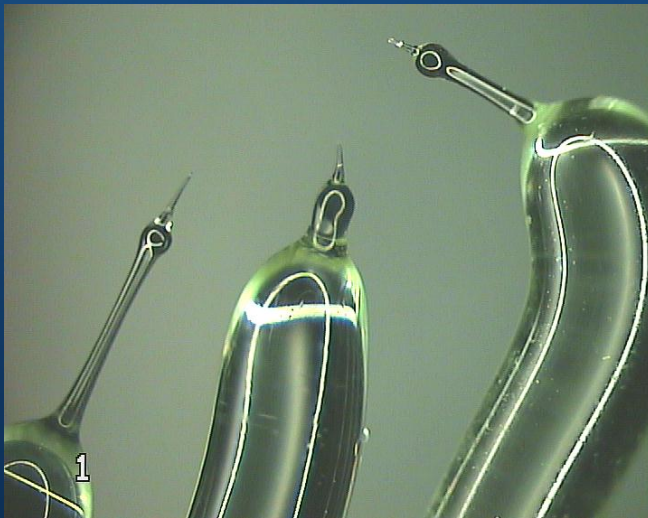
## 2. De draad is zo dun tot hij breekt ...

---

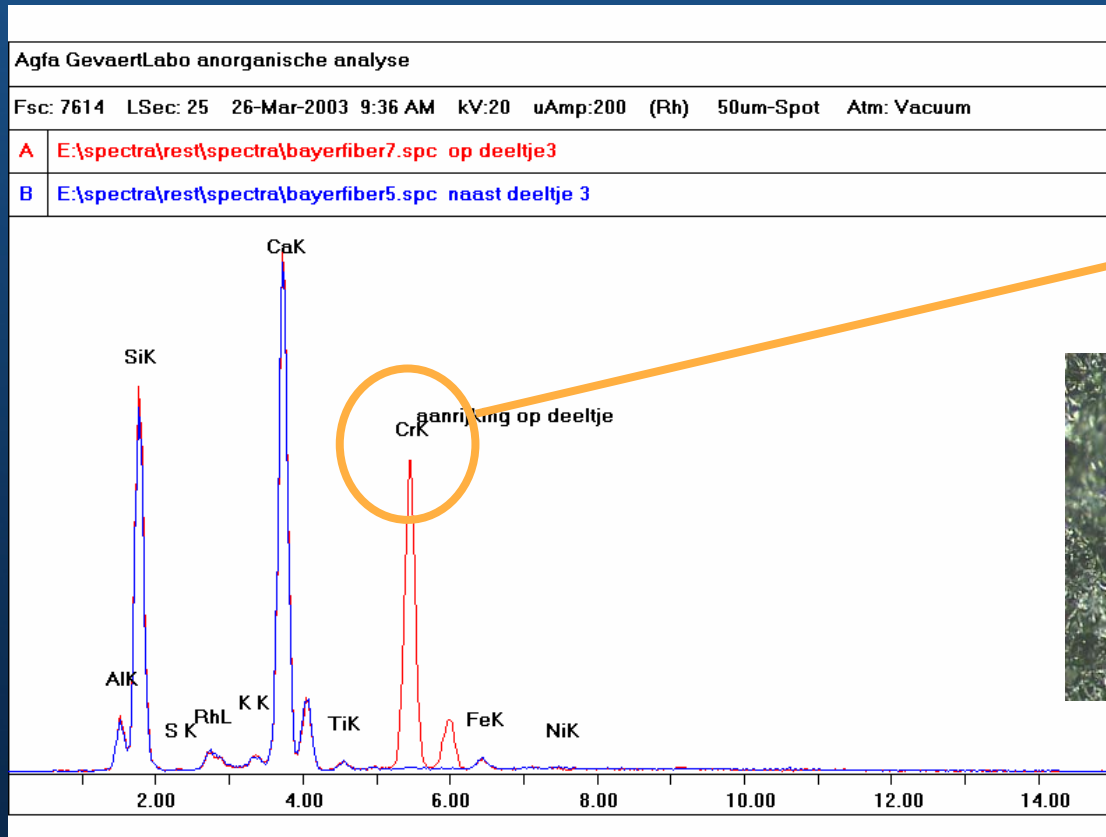
Glasvezelproductie :

- Regelmatig wordt breuk spindraad vastgesteld
- Blijkbaar is op de plaats van de breuk steeds een minuscuul zwart puntje aanwezig
- Isoleren puntje voor 'natchemische' analyse onmogelijk
- Daarom directe meting ter hoogte van het puntje mbv micro-XRF

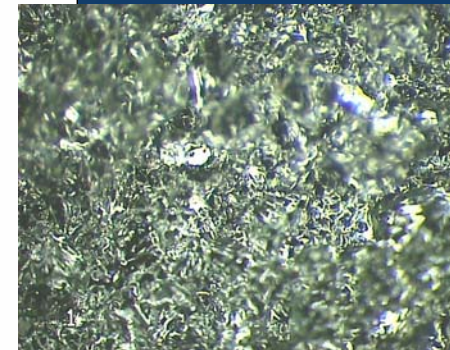
## 2. De draad is zo dun tot hij breekt ...



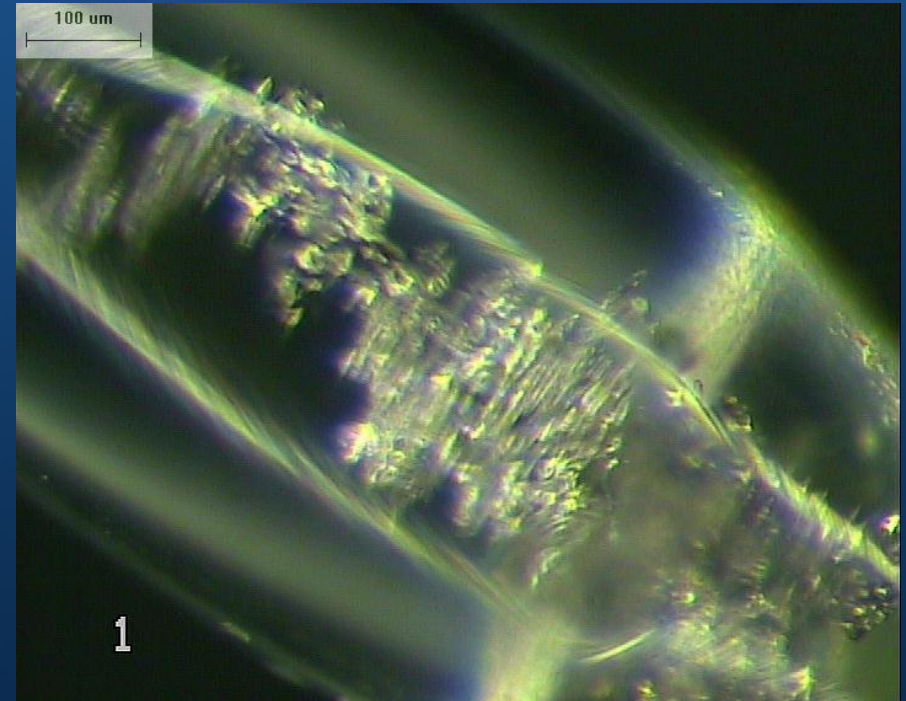
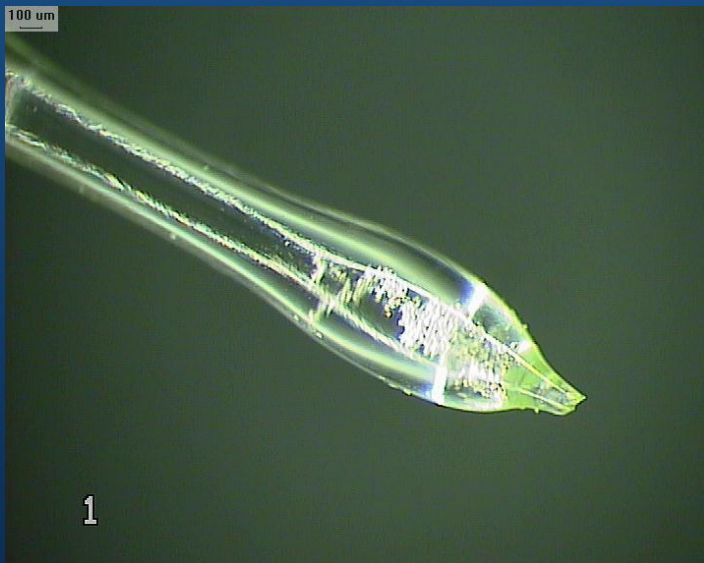
## 2. De draad is zo dun tot hij breekt ...



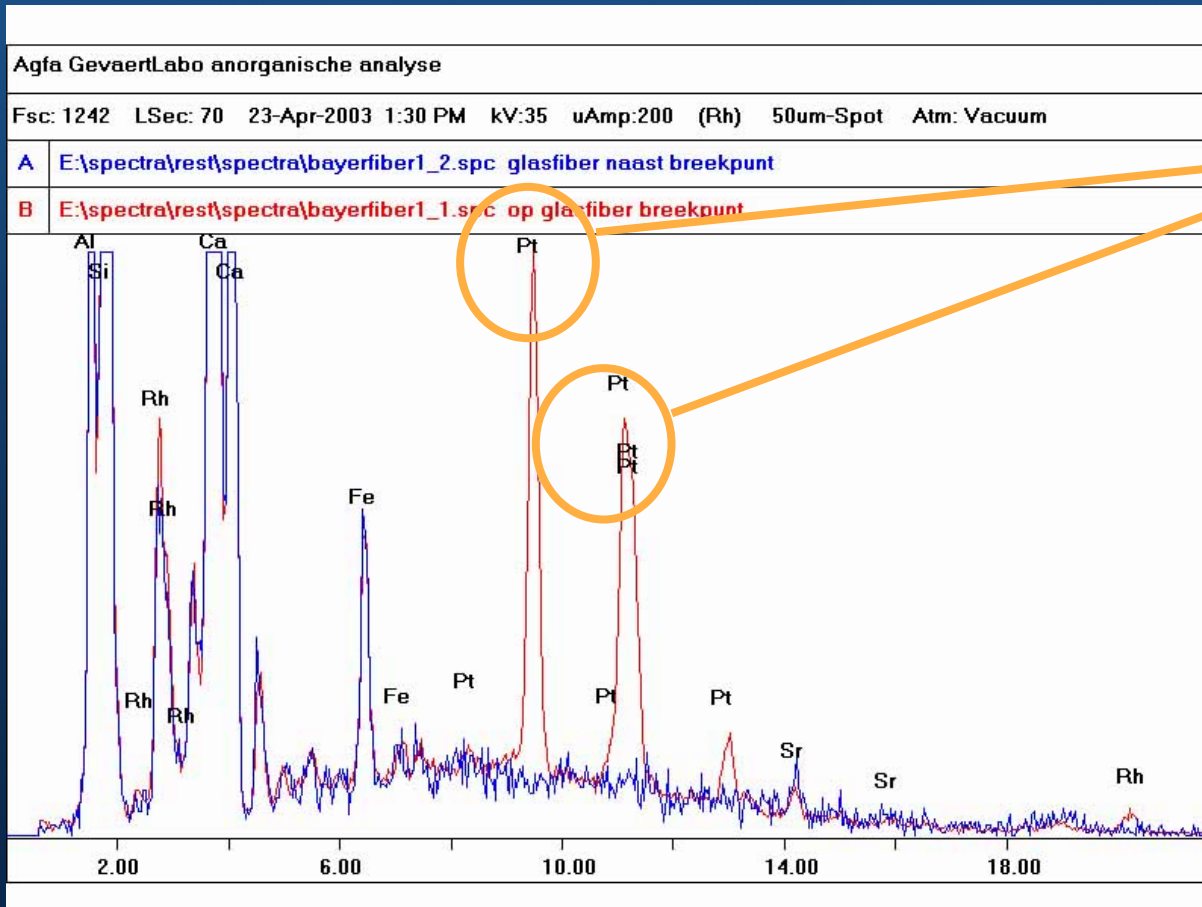
Chromiet  
Ovensteen



## 2. De draad is zo dun tot hij breekt ...



## 2. De draad is zo dun tot hij breekt ...



Pt (Rh)  
Bushing



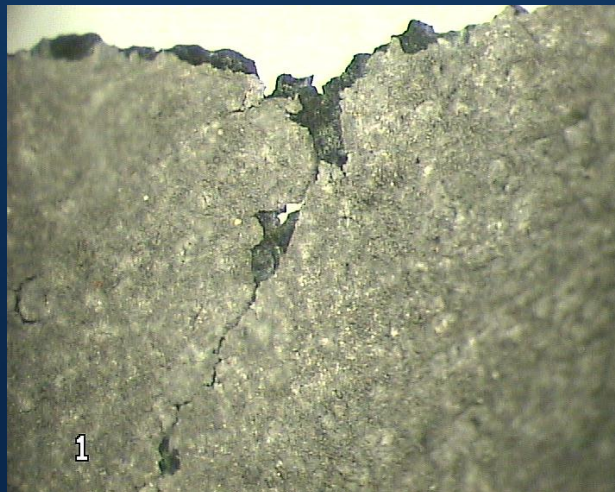
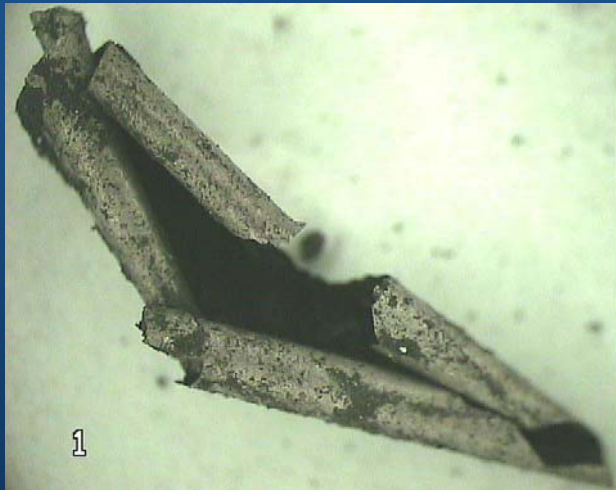
### 3. Zwart is niet altijd koolstof ...

---

Verstopping in leidingen NaOH :

- Reeds af en toe vervuiling gemeld (zwarte stippen)
- Nu verstopping in leiding thv pomp gevonden
- Ziet er 'grafiet/koolstofachtig' uit
- Vraag aan labo : komt dit van een 'pakking/dichting'?

# 3. Zwart is niet altijd koolstof ...





### 3. Zwart is niet altijd koolstof ...

---

- CHNS : geen koolstof -> anorganisch ?
- FTIR : geen specifieke banden -> anorganisch ?
- ICP-screening : enorme Ni-piek
- Na verdunning en kwantificatie : >99% Ni, >100 ppm Hg
- Hypothese : Metallisch Ni , Hg afkomstig uit historische leveringen cellenloog
- Nieuwe vraag : vorming door selectieve corrosie en herdepositie of neerslag uit het NaOH

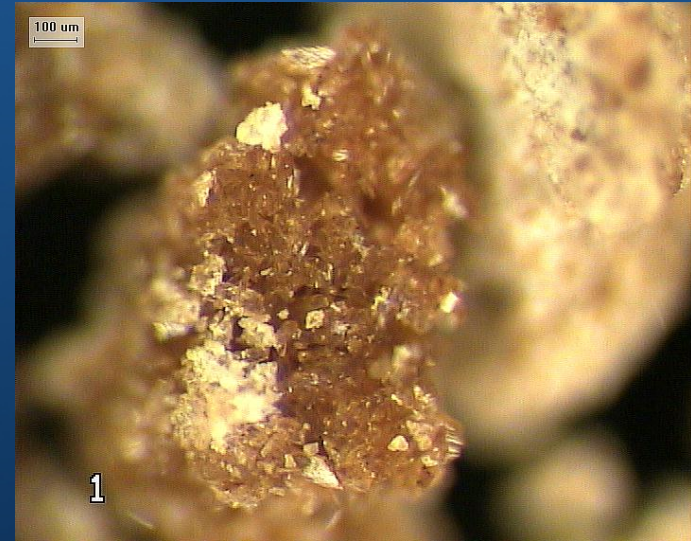
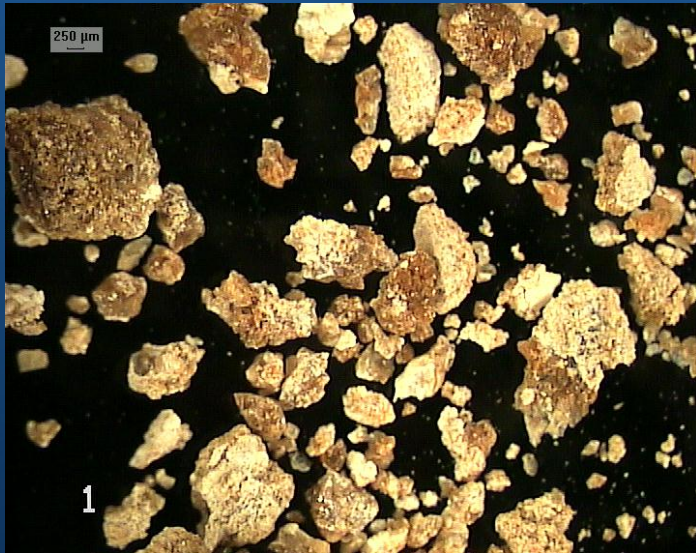
## 4. 'Roestbruin' is niet altijd ijzer ...

---

Afzettingen in afvalwaterleiding:

- Aanslag leiding, kans op verstopping
- Aanslag ziet eruit als 'roest', daarom werd enkel gevraagd om Fe te bepalen
- ICP analyse geeft slechts Fe-gehalte : 0.1%
- Gelukkig werd ook Ca gekwantificeerd ... 27% ...
- Hypothese ...  $\text{CaCO}_3$

## 4. 'Roest' is niet altijd ijzer ...



- CHNS-analyse : 16.9% C
- Verhouding Ca/C : 1.67/1 ... CaCO<sub>3</sub> : 3.33/1
- FTIR : Calciumoxalaat

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}/\text{C} : 1.60/1$

## 5. Het blauwe water ...

Blauwe verkleuring proceswater :

- Ontstaat enkel bij aanzuren (vb. voor TOC meting)
- Vraag aan labo : kunnen metalen deze kleur verklaren ?
- ICP screening : Fe, Ni, Mo 'slechts' 0.2 tot max 1.5 mg/l
- Kleur kan niet verklaard worden door aanwezigheid metalen



## 5. Het blauwe water ...

---

- In alle stalen fijne grijze sliblaag aanwezig
- Grootste hoeveelheid in de fel blauw gekleurde stalen
- Sliblaag gefiltreerd.
- ICP-screening : 1% Fe
- CHNS-analyse : C 51% H 5% N 10% S 1%
- Stalen sliblaag onder microscoop bekeken :

## 5. Het blauwe water ...

---



- Hypothese : FeS (of FeS<sub>2</sub>) in sliblaag, vormt 'methyleenblauw'-achtig kleurcomplex door aanwezigheid van vrij S<sup>2-</sup> bij aanzuren. Cfr. p-fenyleendiamine complex bij fotometrische S<sup>2-</sup> bepaling.
- Aanwezigheid van N (CHNS) lijkt dit te bevestigen

## 6. La vie en rose ...

---

Afzettingen in een kristallisator :

- Reeds meerdere malen licht roze kleur in het zout opgemerkt
- Veel werk gemaakt om 'roze kleur' te identificeren uit het zout
- Problemen met opconcentratie, aangezien roze laag zich hecht aan glazen recipiënten. Te weinig staal ter beschikking.
- Tot bij stilstandswerken kristallisator opengemaakt werd :



# 6. La vie en rose ...





## 6. La vie en rose ...

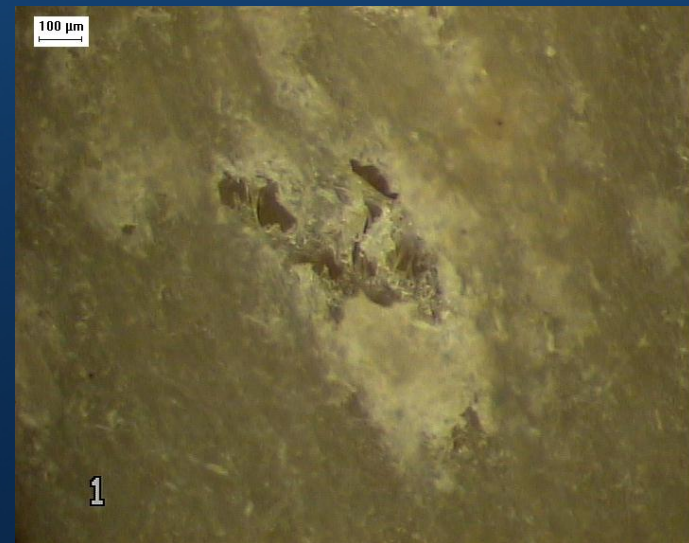
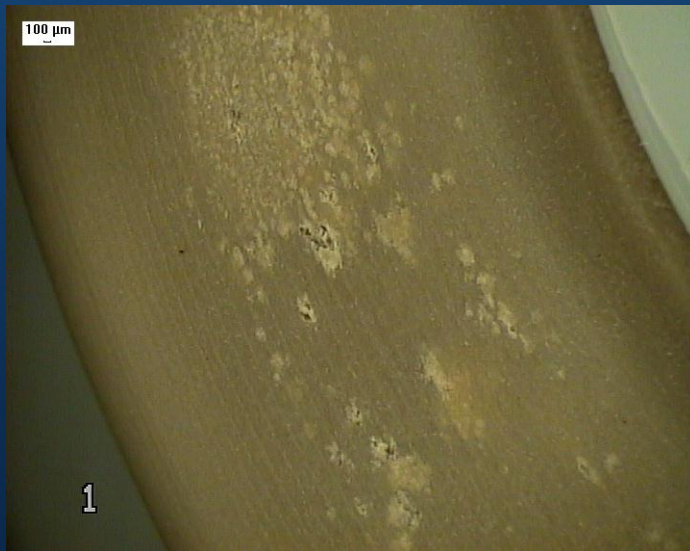
---

- Staal geïsoleerd uit 'poetsdoek'
- ICP-OES screening : Co, Cr, Cu, Fe, Mn, P, Ti, Zn ... maar vooral Ni
- FTIR-analyse : geeft goede overeenkomst met 'Ni(II)dimethylglyoxime-achtig' complex
- Pyrolyse GC-MS wijst in dezelfde richting
- Hypothese : Ni aanwezig in de zoutbrij (erosie, corrosie ?), vorming gekleurd complex.
- Feedback bedrijf : Na aanpassen rijwijze is roze kleur verdwenen (complexant niet langer gevormd).

## 8. Analist helpt analist ...

---

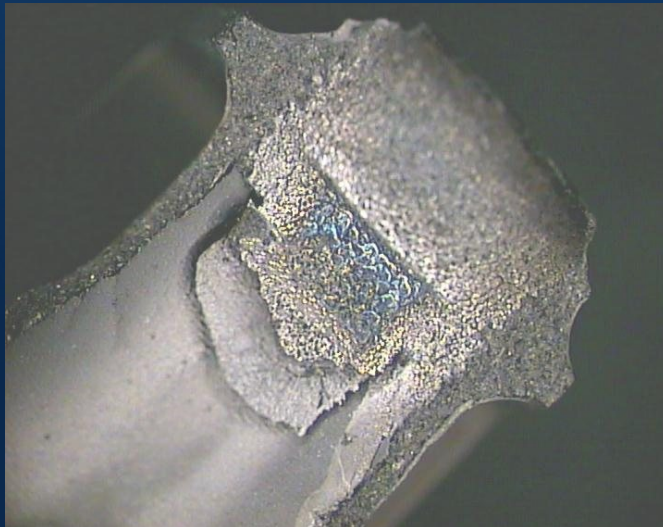
- Si contaminatie microgolfoven-houder :
- oorzaak -> GV versterkte kunststof



## 8. Analist helpt analist ...

---

- Depositie in grafiet THGA-oven?
- $\text{TiO}_2$  monsters worden opgelost in HF als titaanfluoride.
- Vervluchtiging van het titaanfluoride tijdens verwarmen.
- Afzetten van TiC depositie in 'koude' spots THGA-oven (uiteinden en onder platform)



# Ten slotte ...

---

- 2 belangrijke instrumenten, in ELK labo aanwezig
- Denk buiten het kader, gebruik meerdere technieken

[www.centraallabo.bayer.be](http://www.centraallabo.bayer.be)

