

**Entwicklung von prozessnahen Teilstrom-Abwasser-  
Behandlungsverfahren auf der Basis biologischer und  
sonochemischer Reaktorstufen mit online-prozessanalytischer  
Verfahrensoptimierung**

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Arezou Fakouri

aus Mashad (Iran)

docupoint rhein-ruhr GmbH, Ratingen

Köln 2011

Berichterstatter: Prof. Dr. Axel G. Griesbeck, Universität zu Köln  
Prof. Dr. Uwe Ruschewitz, Universität zu Köln  
Prof. Dr. Astrid Rehorek, Fachhochschule Köln

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 22.10.2010

Dissertation im Rahmen des kooperativen Promotionsverfahrens der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln und der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der Fachhochschule Köln.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin im Zeitraum von Oktober 2006 bis August 2010 im Rahmen des von der Rhein-Energie-Stiftung finanzierten Forschungsprojekts innerhalb der Forschungskompetenzplattform STEPS in der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften der Fachhochschule Köln. Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte durch Prof. Dr. A. Rehorek von der Fachhochschule Köln und Prof. Dr. A. G. Griesbeck von der Universität zu Köln.

## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. A. Rehorek für die Überlassung des Themas und die vielen Diskussionen und Anregungen bei der Durchführung des Projekts, das sie äußerst engagiert geleitet hat.

Ich danke ganz herzlich Herrn Prof. Dr. A. G. Griesbeck für seine Bereitschaft zur Übernahme eines kooperativen Promotionsverfahrens sowie die fachliche Unterstützung und die damit verbundenen Arbeitskorrekturen.

Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Andreas Röhl für die kollegiale Unterstützung und Mithilfe.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebietes danke ich ganz herzlich für die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Ebenso bedanke ich mich bei den Mitarbeitern, insbesondere Herrn Gusakov und Herrn Müller, für die schnelle, technische Unterstützung bei notwendigen Umrüstungen an Bioreaktoren.

Meinen Eltern und meinen Geschwistern danke ich ganz herzlich für jede erdenkliche Unterstützung.

Zu besonderem Dank bin ich meinem Mann verpflichtet für seine Unterstützung, sein großes Verständnis und die viele Geduld. Ohne ihn wäre mein bisheriger Weg nicht möglich gewesen. Ihm sei diese Arbeit gewidmet.

## **Kurzzusammenfassung**

Der Textilindustrie und insbesondere der Textilveredelungsindustrie wird aufgrund des hohen Anfalls von intensiv gefärbtem Abwasser ein hohes Potenzial an Umweltbelastung zugeschrieben. Azofarbstoffe bilden die größte in Chemie- und Textilindustrie eingesetzte Gruppe der Farbstoffe. Sie gehören wegen ihrer potenziellen Bildung von toxischen aromatischen Aminen, ihrer schweren biologischen Abbaubarkeit und ihrem hohen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) zu den wichtigen Schadstoffen in Industrieabwässern. Im Jahre 2000 trat in Deutschland mit Anhang 38 der Abwasserverordnung eine neue gesetzliche Regelung für Abwasser und Konzentrate der Textilveredelungsindustrie in Kraft. Sie verlangt eine Vorbehandlung mit mindestens 95%-iger Reduktion der Farbigkeit sowie 80%-iger Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs sowohl für Färbebehälter als auch für Konzentrate von Prozesswasser- Rücklaufströmen.

Die zur Entfärbung und Behandlung von farbigen Textilabwässern eingesetzten Verfahren gliedern sich in mehrere Gruppen, die sich physikalischen, chemischen und biologischen Bereichen zuordnen lassen. Bezüglich der Entfärbeleistung und wirtschaftlichen Aspekte erbringen biologische Verfahren die effizientesten Resultate.

In dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz eines aquasonolytischen Behandlungsverfahrens für organische Phosphorverbindungen, die als Antiflammschutzmittel in der Textilindustrie eingesetzt werden, untersucht. Diese Stoffe erwiesen sich als problematisch, da sie bei den biologischen und chemischen Behandlungsverfahren (Fällung-Flockung-Prozess) nicht in gewünschtem Umfang abgebaut werden.

Textilien und Kunststoffe sind allgemein aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung brennbar. Um solche Materialien angesichts des Brandrisikos in Bereichen wie der Bekleidungsindustrie, bei Elektronikgeräten und in der Baukonstruktion einsetzen zu können, ist es notwendig, sie mit Flammenschutzmitteln auszurüsten.

Der Einsatz von Ultraschalltechnik, die zur Erzeugung von OH-Radikalen fähig und daher den AOP-Verfahren zuzuordnen ist, hat den Vorteil, dass bei Generierung der Aquasonolyse keine zusätzlichen Hilfsmittel oder Reagenzien zur Bildung von OH-Radikalen oder zur thermischen Zersetzung von Schadstoffen (Pyrolyse) nötig sind.

Diese chemisch und biologisch schwer abbaubaren Verbindungen konnten durch eine sonochemische Behandlung bei einer Frequenz von 575 kHz, einem Leistungseintrag von 30 W und innerhalb von 5,5 Stunden verringert werden. Es wurde für die Abbaureaktionen eine Kinetik höherer Ordnung bestimmt.

Durch Einfügen des Radikalfängers tert-Butanol im Abwasser wurde herausgefunden, dass der sonochemische Abbau der Stoffe nach einer Kombination aus Pyrolyse und Radikalbildung erfolgt. Daher ist eine Behandlung mit Ultraschall mit höheren Ausgangskonzentrationen wirtschaftlicher und zu empfehlen.

In dem zweiten Teil dieser Dissertation wurde die biologische Entfernung von zwei in großer Menge in der Textil-, Chemie- und Papierindustrie eingesetzten Reaktivazofarbstoffen, CABVBF und NYROF, untersucht. Die beiden Farbstoffe wurden als synthetisches und Realabwasser in einer Versuchskläranlage behandelt, die auf miteinander kombinierten zweistufigen anaerob/aeroben Prozessschritten eines Bio-Membran-Reaktors beruht.

Durch eine online-prozessanalytische Methode werden Proben kontinuierlich mit einem mikrofiltrationsbasierten Probennahmesystem über eine 75 m Bypass-Kapillare mit einer Flussrate von 1 mL/min zum Analysegerät geführt. Zur Analyse der biologischen Abbaureaktionen der untersuchten Azofarbstoffe und ihrer Intermediate wurde eine Ionenpaar-flüssigchromatographische (HPLC) Methode mit Gradienten-Elution und einem Dioden-Array-Detektor (200-800 nm) entwickelt. Die HPLC-Trennung ist mit einem Tandem-Massenspektrometer (Triple Quadropol) über eine Ionenspray-Ionisationsquelle als Interface gekoppelt. Zur Erzeugung von Ionen der Farbstoffe und ihrer Intermediate wird die Ionenspray-Ionisationsquelle im negativen Modus eingesetzt. Zur Entfernung der Matrixeffekte und des Ionenpaarreagenzes (Tetrabutylammonium-acetat) ist nach der HPLC-Trennung und vor der MS-Detektion ein ionenchromatographischer Kationen-Suppressionsschritt installiert.

Während der biologischen Behandlung wurden mehrere Peaks in den HPLC-DAD und MS-Chromatogrammen der Bioreaktorinhalte beobachtet. Um die Strukturen dieser Stoffe identifizieren zu können, wurde das HPLC-ESI-MS/MS-Analysesystem mit verschiedenem Scan-Modi eingesetzt.

In gleichem Zeitabstand wurde die Konzentration der Azofarbstoffe im anaeroben Reaktor gemessen. Es wurde ein vollständiger Abbau von den beiden untersuchten Farbstoffen erreicht. Für die Abbaureaktionen der beiden Azofarbstoffe wurde eine

Kinetik 1. Ordnung bestimmt. Zusätzlich wurde herausgefunden, dass unter gleichen Bedingungen (pH = 7, Temperatur = 37-38 °C, Stoffbeladung = 0,5 mmol·L<sup>-1</sup>) CABVBF schneller als NYROF abgebaut wird.

Basierend auf den Ergebnissen der stoffspezifischen Monitoring-Methode

- i. konnte eine Abhängigkeit der Entfärberate von Prozessparametern wie dem Redoxpotenzial nachgewiesen werden, welches zur Optimierung der biologischen Entfärbeprozesse verwendet werden kann.
- ii. konnte ein Abbaumechanismus als Basis für ein besseres Verständnis der Abbaureaktionen vorgeschlagen werden.
- iii. wurden trotz eines erfolgreichen 95%-igen Abbaus und einer 80%-igen CSB-Reduktion farbige, biologisch schwer abbaubare Intermediate der anaeroben Reduktion des CABVBF, CSRF (M = 303 g/mol), Hydroxynaphthalin (M = 144 g/mol) und PANSA (M = 299 g/mol) identifiziert, die zu einer Restfärbigkeit am Ende des Prozesses beitragen. Ihre Strukturen wurden identifiziert.

Die Optimierung des biologischen Prozesses zur Behandlung hochkonzentrierter azofarbstoffhaltiger Abwässer kann durch Kontrolle des optimierten Redoxpotenzials mittels Zugabe eines Induktors wie Ethanol erzielt werden. Des Weiteren lässt sich das Behandlungsverfahren durch Installation eines weiteren Schrittes wie einer Ultrafiltrationsanlage zur Rückhaltung von farbigen Intermediaten und Rückverfärbungsprodukten bei unvollständiger anaerober Farbstoffreduktion sowie durch einen zusätzlichen Ultraschall-Reaktor zum Abbau biologisch schwer abbaubarer Intermediate weiter ausbauen.

Ein Vorschlag für die Übertragung der mechanistischen und kinetischen Ergebnisse für die Auslegung eines 3 m<sup>3</sup> anaeroben Reaktors wurde erarbeitet. Dazu wurden geeignete Prozessparameter wie Redoxpotenzial, pH, Raumbelastung zur Verfügung gestellt.

## **Abstract**

The textile industry in general and the textile finishing industry in particular are known to have a high environmental impact due to the high production volume of colored sewage. Azo dyes form the largest group of colorants used in chemical and textile industries. They belong to the most important wastewater pollutants because of their potential to form toxic aromatic amines, their low biodegradability and their high chemical oxygen demand (COD). The German regulation (Regulation on requirements for the discharge of sewage into waters: Annex 38 textile manufacture, textile finishing), which came into force in 2001, requires pre-treatment of both dye bath concentrates and concentrates from process water recycling streams in order to meet the requirement of 95% decolorization and 80% reduction of COD.

There are various chemical, physical and biological sewage treatment methods in order to achieve total degradation and mineralization of azo dyes in industrial wastewaters. Due to their high efficiency of decolorization and favorable economic aspects, biological treatment methods are considered to be the most effective routes.

In the first part of this work the biological removal of two reactive azo dyes CABVBF and NYROF that have found widespread use in the textile, chemical and paper industry was investigated. Both dyes were treated as synthetic and real wastewater in a pilot-plant comprising two biological steps (anaerobic/aerobic) of a membrane bioreactor.

An online process analytical method involves continuous micro filtration based sampling of the reactor content and injection into the analytical system via a 75 m capillary bypass at a flow rate of 1.0 mL/min. An ion-pair high-performance liquid-chromatography (HPLC) method with gradient elution and diode-array detector (200-800 nm) has been developed for the analysis of the biodegradation process of the azo dyes and their intermediates. The HPLC-separation is coupled with a tandem mass spectrometer (triple quadrupole) interfaced with electrospray ionization (ESI-MS/MS). The electrospray ionization source operates in negative ionization mode to generate dye and intermediate ions. After HPLC separation and before MS detection a cation exchange step is applied in order to eliminate matrix effects and to remove the ion pair reagent (tetra butyl ammonium acetate) used in the experiments.

Multiple peaks are observed in HPLC-DAD and MS chromatograms of bioreactor contents during the biological treatment of dyes. Structural information was obtained by the HPLC-ESI-MS/MS analytical system with different scan modes.

The concentration of dyes in anaerobic bioreactor was measured in equal time intervals. The two investigated azo dyes were completely degraded. First order kinetics was found for the degradation reactions of the azo dyes. It was also observed that CABVBF is faster degradable than NYROF under similar conditions (pH = 7, temperature = 37-38°C , concentration = 0.5 mmol·L<sup>-1</sup>).

Based on the compound specific monitoring the following results were obtained:

- i. The degradation rate depends on sum parameters such as redox potencial, which can be used for optimizing the biological treatment process.
- ii. A possible degradation mechanism for treated azo dyes is proposed. It forms the basis for the understanding of the biological treatment process.
- iii. In spite of a successful degradation of 95 % and 80% reduction of COD some colored intermediates CSRF (Mw = 303 g), hydroxynaphthalene (Mw = 144 g) and PANSA (Mw = 299 g) of anaerobic reduction of CABVBF were observed, which were not completely removed even in the aerobic step and result in a residual chromaticity at the end of process. The molecular structures of these hardly biodegradable intermediates were elucidated.

Effective degradation of highly concentrated dye wastewater could be assured by further process optimization such as controlling the process parameter redox potencial by dosage of an inductor (ethanol). An additional final step such as the installation of an ultrafiltration device for the retention of both re-colorization products from anaerobic reduction and colored critical intermediates or the use of a sonochemical reactor for the decomposition of hardly and incompletely degradable substances is recommended.

The mechanistic and kinetic results of the biological process led to the development and design of an anaerobic reactor with 3 m<sup>3</sup> volume. For this reason optimal redox potencial, pH and volume loading were used as process parameters.

The objective of the second part of this thesis was to evaluate the sonochemical decomposition of organic phosphorous compounds which are used as fire retardants in the textile industry.

Textiles and polymers are flammable due to their chemical nature. As a consequence such materials must be treated with flame retardants before using in fields with high flammability risks such as textiles, electronic devices, and building constructions.

These organic phosphorous compounds can be incompletely removed by conventional treatment methods such as biological and chemical precipitation-flocculation methods.

The use of sonochemical treatment as a kind of Advanced Oxidation Process (AOP's) due to the generation of OH radicals can be considered as an effective way for the removal of pollutants. This treatment involves hydroxyl radicals that are strong oxidants and very reactive species. It was shown that sonication is suitable to degrade these environmental pollutants without additional chemicals.

All compounds decomposed during sonochemical treatment at a frequency of 575 kHz, a power of 30 W and an exposure time of 5.5 h.

It was observed that the sonochemical decomposition reaction follows a kinetics of higher order. In addition, by using a radical scavenger (tert.-butanol) it was shown that the degradation mechanism is a mixture of pyrolysis and radical reactions.

Therefore, it is reasonable and economically advantageous to treat highly concentrated rather than diluted wastewater.

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Kurzzusammenfassung .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XX</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung .....</b>	<b>5</b>
<b>3 Theorie .....</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Chemie der Farbigkeit.....</b>	<b>9</b>
<b>3.2 Farbmittel.....</b>	<b>13</b>
<b>3.3 Azofarbstoffe .....</b>	<b>17</b>
3.3.1 Synthese [25] .....	18
3.3.2 Verwendung .....	20
3.3.3 Problematik der Azofarbstoffe.....	20
<b>3.4 Antiflammenschutzmittel .....</b>	<b>21</b>
3.4.1 Verwendung und Problematik der Flammenschutzmittel.....	22
3.4.2 Antiflammausrüstung .....	23
<b>3.5 Gesetzliche Grundlagen und Notwendigkeit der Abwasserreinigung... 24</b>	
<b>3.6 Behandlungskonzepte zur Entfärbung azofarbstoffhaltiger         Abwasserkonzentrate .....</b>	<b>25</b>
3.6.1 Stand der Technik.....	26
3.6.1.1 Chemische und physikalische Verfahren.....	26
3.6.1.2 Physikalische Verfahren .....	29
3.6.1.3 Biologische Verfahren.....	30
3.6.2 Anaerob-aerobe Verfahren.....	37
<b>4 Prozessanalytische und verfahrenstechnische Methoden .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Prozessanalysetechnik.....</b>	<b>44</b>
4.1.1 Flüssigchromatographie.....	44
4.1.2 Massenspektrometrie.....	48

4.1.3	HPLC-MS/MS-Analysenmethode .....	52
4.1.4	Verwendete Analysensysteme .....	53
4.1.5	Membranbasierte online-Probenahme .....	54
<b>4.2</b>	<b>Verfahrenstechnische Methoden .....</b>	<b>55</b>
4.2.1	Verfahrensbeschreibung .....	55
4.2.2	Verfahrensregelung und Messdatenerfassungssystem .....	57
<b>4.3</b>	<b>Chemikalien und Standards .....</b>	<b>62</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der sonochemischen Behandlung organophosphathaltiger Abwässer der Fa. ADO .....</b>	<b>63</b>
5.1	Einleitung und Zielstellung .....	63
5.2	Abwasserreinigungsverfahrens der ADO Gardinenwerke .....	65
5.2.1	Phosphoreliminierungsverfahren.....	66
5.3	Bilanzen der Abwasserströme im Veredelungsprozess .....	67
5.4	Charakterisierung der untersuchten Antiflammschutzmittel .....	69
5.5	Verwendete Analysensysteme .....	71
5.6	Analytische Untersuchung der Reinsubstanzen .....	72
5.7	Analytische Untersuchung des Abwassers mit Rückständen dereingesetzten Antiflammschutzmittel.....	75
5.8	Sonochemische Behandlung der Reinsubstanzen .....	77
5.9	Bestimmung des Abbaumechanismus .....	80
5.10	Sonochemische Behandlung des Abwassers .....	81
5.10.1	Abbau der Abwasserinhaltsstoffe .....	82
5.10.2	Bestimmung des Phosphatgehalts.....	83
5.11	Vorgeschlagener Abbaumechanismus .....	85
5.12	Zusammenfassung der ADO-Ergebnisse.....	87
<b>6</b>	<b>Behandlung von Abwässern aus der Herstellung wasserlöslicher     Textilfarbstoffe des Unternehmens Clariant .....</b>	<b>89</b>
6.1	Zielstellungen .....	89
6.2	Charakterisierung der untersuchten Azofarbstoffe .....	91
6.3	Die biologische Entfärbung der Abwasserkonzentrate von CABVBF und NYROF.....	93
6.4	Theoretisch mögliche Nebenprodukte des Farbstoffs CABVBF .....	94
6.5	Identifizierung der Inhaltsstoffe der Referenzsubstanz CABVBF .....	96
6.6	Identifizierung der Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat aus Herstellung von CABVBF .....	102

<b>6.7</b>	<b>Versuche im Labormaßstab .....</b>	<b>106</b>
<b>6.8</b>	<b>Batch-Versuche in der Pilotanlage .....</b>	<b>109</b>
6.8.1	Monitoring des biologischen Abbaus von CABVBF .....	110
6.8.2	<b>Anaerobe Abbauprodukte des Farbstoffs CABVBF .....</b>	<b>113</b>
6.8.3	Stoffspezifisches Monitoring anaerober Abbauprodukte.....	118
6.8.4	Monitoring des Intermediatenverlaufes im aeroben Reaktor .....	120
<b>6.9</b>	<b>Kontinuierliche Versuche in der Pilotanlage .....</b>	<b>121</b>
6.9.1	Monitoring der Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor .....	122
6.9.2	Monitoring des Intermediatenverlaufs im anaeroben Reaktor .....	124
6.9.3	Monitoring des Intermediatenverlaufes im aeroben Reaktor .....	128
<b>6.10</b>	<b>Ermittlung der Reaktionskinetik anhand der HPLC–Peakflächen.....</b>	<b>131</b>
<b>6.11</b>	<b>Entfärbungs- und Abbaumechanismus der anaeroben Reduktion des Farbstoffs CABVBF .....</b>	<b>133</b>
<b>6.12</b>	<b>Monitoring des biologischen Abbaus anhand von Summenparametern .....</b>	<b>140</b>
6.12.1	Monitoring der Farbigkeit in Batch-Versuchen.....	140
6.12.2	Monitoring der Farbigkeit im kontinuierlichen Betrieb .....	142
6.12.3	Abbauverhalten des CSB-Werts im Batchbetrieb .....	144
6.12.4	Abbauverhalten des CSB-Werts im kontinuierlichen Betrieb .....	146
<b>6.13</b>	<b>Übersicht über alle Verfahrensschritte .....</b>	<b>147</b>
<b>6.14</b>	<b>Zusammenfassung der CABVBF-Ergebnisse.....</b>	<b>148</b>
<b>6.15</b>	<b>Behandlung des Diazofarbstoffs NYROF .....</b>	<b>151</b>
<b>6.16</b>	<b>Theoretisch mögliche Nebenprodukte des Farbstoffs NYROF .....</b>	<b>152</b>
<b>6.17</b>	<b>Identifizierung der Inhaltsstoffe der Referenzsubstanz NYROF .....</b>	<b>154</b>
<b>6.18</b>	<b>Identifizierung der Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat des Farbstoffs NYROF .....</b>	<b>157</b>
<b>6.19</b>	<b>Versuche im Labormaßstab .....</b>	<b>160</b>
<b>6.20</b>	<b>Batchversuche in der Pilotanlage.....</b>	<b>162</b>
6.20.1	Monitoring des biologischen Abbaus des Farbstoffs NYROF .....	163
6.20.2	Stoffspezifisches Monitoring anaerober Abbauprodukte.....	165
6.20.3	Stoffspezifisches Monitoring der aeroben Behandlung der Realabwasserinhaltsstoffe .....	169
<b>6.21</b>	<b>Monitoring des biologischen Abbaus des Farbstoffs NYROF anhand von Summenparametern .....</b>	<b>170</b>
6.21.1	Monitoring der Farbigkeit .....	170
6.21.2	Verhalten des chemischen Sauerstoffbedarfs .....	173
<b>6.22</b>	<b>Ermittlung der Reaktionskinetik anhand der HPLC–Peakflächen.....</b>	<b>174</b>

6.23	Entfärbungs- und Abbaumechanismus der anaeroben Reduktion des Farbstoffs NYROF .....	175
6.24	Übersicht über die anaerob/aerobener Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe im realen Abwasser des Farbstoffs NYROF.....	181
6.26	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbau des Farbstoffs NYROF .....	183
7	<b>Pilotierungskonzept für die anaerobe Behandlung hochkonzentrierter, azofarbstoffhaltiger Teilstromabwässer.....</b>	<b>186</b>
7.1	<b>Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge ....</b>	<b>191</b>
7.1.1	Abwasser- und Schlammbeschaffenheit .....	191
7.1.2	pH-Wert .....	193
7.1.3	Temperatur .....	194
7.1.4	Redoxpotenzial .....	194
8	<b>Gesamtzusammenfassung.....</b>	<b>198</b>
8.1	<b>Ziele der prozessanalytischen Verfahrensweiterentwicklung.....</b>	<b>198</b>
8.2	<b>Ergebnisse der Online-Prozessanalysetechnik zur Verfahrensoptimierung der Behandlung azofarbstoffhaltiger Abwässer .....</b>	<b>200</b>
8.3	<b>Ergebnisse der Prozessanalysetechnik zur Beurteilung der Abbaubarkeit von Schadstoffen aufgrund von Organophosphatverbindungen in Abwässern.....</b>	<b>203</b>
9	<b>Literatur .....</b>	<b>205</b>
10	<b>Anhang I .....</b>	<b>220</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
<b>AABS</b>	7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure	-
<b>ABSS</b>	3-Aminobenzolsulfonsäure	-
<b>AE</b>	aerobe Reaktorstufe	-
<b>AMMPDA</b>	3-((4-Amino-2-methoxy-6-methylphenyl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure	-
<b>AMMPDH</b>	3-((3-Amino-2-methoxy-5-methylphenyl)diazenyl)-4-hydroxy-7-(phenylamino)naphthalin-2-sulfonsäure	-
<b>OPASA</b>	1-Oxo-5-(phenylamino)-1H-inden-2-sulfonsäure	-
<b>AN</b>	anaerobe Reaktorstufe	-
<b>APCI</b>	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation	-
<b>AOP</b>	Advanced Oxidation Process	-
<b>AQ</b>	HPLC-Säule, ProntoSIL AQ	-
<b>BSB<sub>5</sub></b>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen	mg·L <sup>-1</sup>
<b>CABVBF</b>	1-Hydroxy-5-(phenylamino)-3-sulfonaphthalin-2-yl)diazenyl)-2-methoxy-6-methylphenyl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure-4-amino-1,1-azobenzol-4-sulfonsäure	-
<b>CSB</b>	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg·L <sup>-1</sup>
<b>CSRF</b>	2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure	-
<b>CYCI</b>	Cyanurchlorid	-
<b>CYSS</b>	Cyclopenta-2,4-diene-1-sulfonsäure	-
<b>C<sub>0</sub></b>	Anfangskonzentration	mmol·L <sup>-1</sup>
<b>C<sub>t</sub></b>	Konzentration zum Zeitpunkt t	mmol·L <sup>-1</sup>
<b>D<sub>Leitung</sub></b>	Leitungsdurchmesser	mm
<b>DAD</b>	Dioden-Array-Detektor	-
<b>DOPAD</b>	Dioxo-7-(phenylamino)-3,4-dihydronaphthalin-2-sulfonsäure	-
<b>DP</b>	Entclusteringsspannung (Declustering Potenzial)	V
<b>EI</b>	Elektronenstoßionisation	-

## Abkürzungen

---

<b>EP</b>	Eintrittsspannung (Entrance Potenzial)	V
<b>ESI</b>	Elektrospray Ionisation	-
<b>FAB</b>	Fast Atom Bombardment	-
<b>FZ</b>	Farbzahl	m <sup>-1</sup>
<b>HHPDA</b>	3-(2-(2-hydroxyphenyl)hydrazono)-4-oxo-3,4-dihydronaphthalin-2-sulfonsäure	-
<b>HMMPD</b>	3-Hydroxy-2-((4-((3-sulfophenyl)diazenyl)phenyl)diazenyl)benzolsulfonsäure	-
<b>HN</b>	Hydroxynaphthalin	-
<b>HPASN</b>	3-((1-Hydroxy-5-(phenylamino)-3-sulfonaphthalin-2-yl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure	-
<b>HPLC</b>	Hochleistungsflüssigchromatographie	-
<b>IC</b>	Ionenchromatographie	-
<b>IP</b>	Ionenpaarchromatographie	-
<b>IDSA</b>	1H-Inden-3,7-disulfonsäure	-
<b>KR</b>	2-Methoxy-5-methylanilin; p-Kresidin	-
<b>k</b>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	h <sup>-1</sup>
<b>m/z</b>	Verhältnis von Masse zu Ladung eines Molekülions	amu
<b>MRM</b>	Multiple Reaction Monitoring (m/z Q1 → m/z Q3)	-
<b>MS/MS</b>	Triple-Quadrupol-Massenspektrometer	-
<b>M</b>	Molare Masse	g·Mol <sup>-1</sup>
<b>NDSA</b>	Naphthalin-1,5-disulfonsäure	-
<b>OPASS</b>	1-Oxo-5-(phenylamino)-1H-inden-2-sulfonsäure	-
<b>PJS</b>	2-Phenylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	-
<b>PANSA</b>	7-(Phenylamino)naphthalin-2-sulfonsäure	-
<b>Q1</b>	m/z des Transienten am ersten Quadrupol	amu
<b>Q3</b>	m/z des Transienten am dritten Quadrupol	amu
<b>R<sup>2</sup></b>	Regressionskoeffizient	-
<b>Redox.</b>	Redoxpotenzial	mV
<b>RT</b>	Retentionszeit	min

## Abkürzungen

---

<b>TBAAc</b>	Tetrabutylammoniumacetat	-
<b>UV-VIS</b>	Ultraviolett-Spektroskopie und Spektroskopie im sichtbaren Bereich	-
<b>V<sub>R</sub></b>	Reaktorvolumen	m <sup>3</sup>
<b>V<sup>o</sup><sub>Pumpe</sub></b>	Volumenstrom der Pumpe	m <sup>3</sup> /h
<b>V<sup>o</sup></b>	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /d
<b>λ</b>	Wellenlänge	nm
<b>λ<sub>max</sub></b>	Maximale Wellenlänge	nm
<b>τ<sup>□</sup></b>	Hydraulische Verweilzeit	d oder h
<b>τ<sub>1/2</sub><sup>□</sup></b>	Halbwertszeit	d oder h
<b>ω<sub>L</sub></b>	Strömungsgeschwindigkeit in der Leitung	m/s
<b>ω<sub>R</sub></b>	Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor	m/s
<b>ε</b>	Extinktionskoeffizient	L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Elektromagnetisches und optisches Spektrum des Lichtes [14].....	9
Abbildung 2:	Molekülorbitale und Elektronenübergänge [15].....	11
Abbildung 3:	Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge [15].....	12
Abbildung 4:	Allgemeiner Aufbau eines Farbstoffes [14].....	13
Abbildung 5:	Aufbau eines Reaktivfarbstoffes [16].....	16
Abbildung 6:	Allgemeiner Aufbau eines Azofarbstoffes [25].....	18
Abbildung 7:	Allgemeine Reaktionsgleichung für die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen [52].....	34
Abbildung 8:	Mechanismen anaerober Reduktion [36].....	36
Abbildung 9:	Momentbild einer Longitudinalwelle [65].	39
Abbildung 10:	Bildung, Wachstum und Kollaps von Kavitationsblasen [64].....	40
Abbildung 11:	Reaktionszonen während des Kollapses einer Kavitationsblase [64]...	41
Abbildung 12:	Aquasonolysereaktionen im Inneren einer Kavitationsblase [64].....	42
Abbildung 13:	Schematische Darstellung einer chromatographischen Trennung [73]	45
Abbildung 14:	Das Prinzip des Elektrospray-Interface [85].....	49
Abbildung 15:	Detektionsmöglichkeiten mit Triple-Quadrupol-Geräten (MS/MS) [61].	50
Abbildung 16:	Aufbau des Analysenverfahrens für das Monitoring des anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens [36].....	55
Abbildung 17:	Zweistufiger anaerob-aerober Bioreaktor [36].....	57
Abbildung 18:	Visualisierung des biologischen Verfahrens zur Behandlung von azofarbstoffhaltigen Abwasserkonzentraten [10], [36].....	59
Abbildung 19:	Verfahrensfließbild des anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens [10], [36].....	60
Abbildung 21:	Schematische Darstellung des Fällungsprozesses [70].....	67
Abbildung 22:	Darstellung des Veredelungsverfahrens zur Erzeugung der Schwerentflammbarkeit (SEF) und Antistatischen Aufladung (ASA) [70]68	
Abbildung 23:	Zwei Strukturvorschläge für den Stoff A [104].....	72
Abbildung 24:	MS-Analyse des Antiflammschutzmittels Stoff A (oben) und von Stoff B (unten).....	73
Abbildung 25:	MS-Analyse des Stoffs C.....	74
Abbildung 26:	Flüssigchromatographisches Chromatogramm der Stoffe A (oben), Stoff B (Mitte) und Stoff C (unten).....	75
Abbildung 27:	LC-MS-Chromatogramm des Abwassers der Fa. ADO.....	76

Abbildung 28:	DAD-Spektrum (205-800nm) von Stoff A (oben), Stoff B (in der Mitte) und Stoff C (unten) vor und nach einer Ultraschallbehandlung [70].....	79
Abbildung 29:	Unterdrückung der Hydroxyradikal-Bildung mittels tert-Butanol .....	80
Abbildung 30:	Abbaugrad der Abwasserinhaltsstoffe mit unterschiedlichen tert-Butanol-Ausgangskonzentrationen bei einer Frequenz von 575 kHz und $P_{ac} = 30 \text{ W}$ .....	81
Abbildung 31:	Darstellung der Auswirkung des Ultraschalls auf den Abbau der Phosphatverbindungen im Abwasser.....	82
Abbildung 32:	Darstellung des Abbaus der phosphathaltigen Komponenten mittels Ultraschall .....	82
Abbildung 33:	Darstellung des Phosphat-Abbaus mittels Ionenchromatographie .....	83
Abbildung 34:	Stoff A-Abbau [%] im Abwasser .....	84
Abbildung 35:	$\ln(C/C_0)$ -Verlauf des Stoffs A-Abbaus im Abwasser .....	85
Abbildung 36:	Vorgeschlagener Abbaumechanismus für den Stoff A (erste Struktur)	86
Abbildung 37:	Vorgeschlagener Abbaumechanismus für den Stoff A (zweite Struktur)	87
Abbildung 38:	Strukturformeln und Molgewicht der Azofarbstoffe CABVBF und NYROF [107] .....	91
Abbildung 39:	Allgemeine Formel für Triazen [113] .....	94
Abbildung 40:	Schematische Darstellung der Bildung von Triazenen [113] .....	95
Abbildung 41:	Triazen-Bildung von Edukt CSRF .....	95
Abbildung 42:	Triazen-Bildung von den Zwischenprodukten.....	95
Abbildung 43:	LC-MS-DAD-Chromatogramm der CABVBF-Farbstofflösung mit Contor-Plot (Eluentensystem: Ionenpaarreagenz TBAAc und ACN)...	97
Abbildung 44:	LC-DAD-Chromatogramm der CABVB-Farbstofflösung (Eluentensystem: $\text{NH}_4\text{Ac}$ und ACN).....	98
Abbildung 45:	Totalionenmassenspektrum im Full Scan Modus (EMS) und Fragmentierungsspektrum (EPI) des Azofarbstoffs CABVBF .....	99
Abbildung 46:	Farbstoff-Fragmentierung nach CO oder $\text{N}_2$ und $\text{SO}_3$ -Abspaltung .....	100
Abbildung 47:	Keto-Typ-Spaltung der Ketohydrasonbindung des Farbstoffs in tautomerer Form .....	101
Abbildung 48:	Keto-Typ-Spaltung der Ketohydrasonbindung des Stoffes ( $m/z = 477$ ) in tautomerer Form .....	101
Abbildung 49:	Abspaltung der Neutralteilchen nach der Keto-Typ-Spaltung an der ersten Azobindung .....	102
Abbildung 50:	Die mittels Ionenpaarchromatographie-Massenspektrometrie (oben) und Umkehrphasenchromatographie (unten) erhaltenen LC-MS- und LC-Chromatogramme des Realabwassers .....	103
Abbildung 51:	Fragmentierungsspektrum von Hydroxynaphthalin (oben) und Naphthalindisulphonsäure NDSA (unten) .....	104

Abbildung 52:	Fragmentierungsspektrum von PANSAs.....	105
Abbildung 53:	Fragmentierungsspektrum von HPASN .....	106
Abbildung 54:	Produktionenspektrum eines unbekanntes Inhaltsstoffs im Realabwasser von CABVBF mittels EPI-Messung .....	106
Abbildung 55:	DAD-Chromatogramme drei unterschiedlich konzentrierter Modellabwässer im anaeroben Bioschlamm.....	108
Abbildung 56:	Darstellung der Farbstoffänderung im 3. Modellabwasser mit 0,5 mmol/L Farbstoff mittels DAD-Chromatogramme-Überlagerung in elf Tagen.....	109
Abbildung 57:	Konzentrationsverlauf des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Reaktor mit Modellabwasser anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Korrelation mit Redoxpotenzial im 1. (oben) und 2. (unten) Batch, mit einer Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L.....	111
Abbildung 58:	Konzentrationsverlauf des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Reaktor mit Realabwasser anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Korrelation mit Redoxpotenzial im 3. und 4. Batch, mit einer Farbstoffbeladung von 0,5 bis 2 mmol/L .....	112
Abbildung 59:	DAD-Chromatogramm der online gemessenen Probe aus dem anaeroben Reaktor mit Realabwasser im 3. Batch am 2. Tag (oben) und 11. Tag (unten) .....	114
Abbildung 60:	Fragmentierungsspektrum von CSRF .....	115
Abbildung 61:	Fragmentierungsspektrum des Moleküls HHPD.....	116
Abbildung 62:	Fragmentierungsspektrum des Moleküls AMMPD .....	117
Abbildung 63:	Fragmentierungsspektrum vdes Moleküls DOPAD .....	118
Abbildung 64:	Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Abbauprodukte im anaeroben Reaktor im 1. (links) und 2. (rechts) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L.....	119
Abbildung 65:	Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Abbauprodukte im anaeroben Reaktor im 3. (links) und 4. (rechts) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 bis 2 mmol/L .....	120
Abbildung 66:	Gegenüberstellung zweier Intermediate im aeroben Reaktor im Batch- Versuch.....	121
Abbildung 67:	Korrelation des Farbstoffs CABVBF mit dem Redoxpotenzial im kontinuierlichen Betrieb.....	123
Abbildung 68:	DAD-Chromatogramm des Reaktorinhalts im anaeroben Reaktor am Beginn (links) und am Ende (rechts) des kontinuierlichen Betriebs ..	124
Abbildung 69:	Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb	125
Abbildung 70:	Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb und im Kreislaufstand .....	127
Abbildung 71:	Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb und im Kreislauf .....	128

Abbildung 72:	DAD-Chromatogramm des Reaktorinhalts im aeroben Reaktor am Beginn (links) und am Ende (rechts) des kontinuierlichen Betriebs ...	129
Abbildung 73:	Intermediatenverlauf im aeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb	130
Abbildung 74:	Korrelation der Intermediatkonzentration und des Redoxpotenzials im aeroben Reaktor im jeweils kontinuierlichen und Batch-Betrieb .....	131
Abbildung 75:	Kinetischer Verlauf des Abbaus von CABVBF im anaeroben Reaktor	132
Abbildung 76:	Die zweistufige Reduktion der 1. Azobindung des Diazofarbstoffs CABVBF .....	134
Abbildung 77:	Reduktion des Intermediats AMMDH und sein tautomeres Molekül AMMHO im anaeroben Reaktor.....	135
Abbildung 78:	Autooxidation und Hydrolysebildung vom $PJS+NH_2$ im anaeroben Reaktor .....	136
Abbildung 79:	Die reduktive Spaltung der 2. Azobindung des Diazofarbstoffs CABVBF	138
Abbildung 80:	Reduktion des Intermediates AMMDN im anaeroben Reaktor.....	139
Abbildung 81:	DFZ- und Farbzahlverlauf des Modellabwassers mit CABVBF im 1. (oben) und 2. (unten) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L ..	141
Abbildung 82:	Extinktionsverlauf des Realabwassers mit CABVBF im 3. (oben) und 4. (unten) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 und 2 mmol/L .....	142
Abbildung 83:	Farbigkeitsänderung im anaeroben Reaktor während des kontinuierlichen Betriebs.....	143
Abbildung 84:	Farbigkeitsänderung im aeroben Reaktor und im Ablauf während des kontinuierlichen Betriebs.....	144
Abbildung 85:	Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im anaeroben Reaktor....	145
Abbildung 86:	Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im aeroben Reaktor.....	146
Abbildung 87:	Chemischer Sauerstoffbedarf der Intermediate im aeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb.....	147
Abbildung 88:	Triazen-Bildung von AABS.....	153
Abbildung 89:	Darstellung des Nebenprodukts mit versetzter Hydroxy-Gruppe.....	153
Abbildung 90:	MS-DAD-Chromatogramm der Farbstofflösung NYROF inklusive Darstellung des Nebenproduktpeaks .....	154
Abbildung 91:	Das Full-Scan-Spektrum (EMS) des detektierten Peaks versus Farbstoffpeak .....	156
Abbildung 92:	Entstehung des Ions mit $m/z=277$ durch Keto-Typ-Spaltung .....	156
Abbildung 93:	Mittels Ionenpaarchromatographie ermitteltes DAD-Chromatogramm mit dem Contour-Plot des Realabwassers aus Herstellung des Diazofarbstoffs NYROF .....	157
Abbildung 94:	Zwei Abwasserproben des Farbstoffs NYROF, (i) vor dem Zentrifugieren (links), (ii) nach dem Zentrifugieren (rechts) mit gebildetem Niederschlag .....	158

Abbildung 95:	Überlagerte MS-DAD-Chromatogramme der Abwasserproben des Azofarbstoffs NYROF .....	159
Abbildung 96:	DAD-Chromatogramme von drei unterschiedlich konzentrierten Modellabwässern im anaeroben Bioschlamm.....	161
Abbildung 97:	Darstellung der Farbstoffänderung des 2. Modellabwassers mit 0,1 mM Farbstoff mittels DAD-Chromatogramme-Überlagerung innerhalb von 7 Tagen.....	162
Abbildung 98:	NYROF-Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor im ersten Batch anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Redoxpotenzial .....	164
Abbildung 99:	NYROF-Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor im zweiten Batch anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Redoxpotenzial .....	164
Abbildung 100:	Monitoring anhand der DAD-Peakflächenänderung im anaeroben Reaktor bezüglich 1. und 2. Batchversuch mit Modellabwasser .....	165
Abbildung 101:	Monitoring der MS-Peakflächenänderung im anaeroben Reaktor bezüglich 1. (oben) und 2. (unten) Batchversuch .....	166
Abbildung 102:	Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff 3-Aminobenzolsulfonsäure.....	167
Abbildung 103:	Fragmentierungsspektrum des Stoffs mit m/z von 619 .....	167
Abbildung 104:	Fragmentierungsspektrum des Stoffes mit m/z = 473 .....	168
Abbildung 105:	Fragmentierungsspektrum des Stoffes mit m/z = 550 .....	168
Abbildung 106:	Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Bestandteile in der Mutterlauge des Farbstoffs NYROF im anaeroben Reaktor (MS).....	169
Abbildung 107:	Das Monitoring der MS-Peakfläche der Abwasserbestandteile im aeroben Reaktor .....	170
Abbildung 108:	Extinktionsverlauf des Syntheseabwassers im anaeroben Reaktor, 1. Batch mit 0,1mM Farbstoffbeladung (oben), 2. Batch mit 0,5 mM Farbstoffbeladung (unten).....	171
Abbildung 109:	DFZ- und Farbzahl-Verlauf des 10%-igen Realabwassers im anaeroben (oben) und im aeroben (unten) Reaktor.....	172
Abbildung 110:	Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im anaeroben Reaktor während des ersten Batchversuchs.....	173
Abbildung 111:	Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs vom Realabwasser im aeroben Reaktor .....	173
Abbildung 112:	Kinetischer Verlauf des Abbaus des Farbstoffs NYROF im anaeroben Reaktor .....	174
Abbildung 113:	Die zweistufige Reduktion der 1. Azobindung des Diazofarbstoffes NYROF .....	176
Abbildung 114:	Reduktion des Intermediates mit m/z= 655,4 im anaeroben Reaktor.	177
Abbildung 115:	Hydrolyse und Autooxidation des Intermediates mit m/z= 548.....	178

Abbildung 116: Die zweistufige Reduktion der 2. Azobindung des Diazofarbstoffs NYROF .....	179
Abbildung 117: Entstehung einiger Intermediate nach der Reduktion der 1. Azobindung .....	180
Abbildung 118: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff .....	182
Abbildung 119: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff 1,2,6- Naphthalintriol.....	182
Abbildung 120: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff (Phenyldiazenyl)Benzolsulfonsäure .....	182
Abbildung 121: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff Benzolsulfonsäure .....	183
Abbildung 122: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff Cyclopenta-2,4-diene-1-sulfonsäure .....	183
Abbildung 123: Gegenüberstellung der verwendeten Reaktortypen zwecks anaerober Behandlung industrieller Abwässer [134].....	191

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grenzwerte und Anforderungen an Abwässer vor der indirekten Einleitung in den Vorfluter [9] .....	3
Tabelle 2: Absorbiertes Licht farbiger Verbindungen (Komplementärfarben) [13] .....	10
Tabelle 3: Applikationsklassen, chemische Strukturen, Bindungsart und Textilfaser [5]	15
Tabelle 4: Oxidationspotenziale verschiedener Oxidationsmittel [17], [35] .....	29
Tabelle 5: Redoxpotenziale für verschiedene biochemische Redoxreaktionen, .....	35
Tabelle 6: Schwellenwerte des Redoxpotenzials bei der Entfärbung von Azofarbstoffen [36], [10][55].....	37
Tabelle 7: Verfahren zur Eliminierung von Farbmitteln aus Abwasser [36], [47].....	43
Tabelle 8: Auswahl von Scan-Modi des QTrap MS/MS-Systems [60] .....	51
Tabelle 9: Übersicht der verwendeten Chemikalien.....	62
Tabelle 10: Abwässer der Prozessschritte SEF und ASA aus dem Bereich der Veredelung [70] .....	69
Tabelle 11: Eigenschaften und Struktur der Untersuchungssubstanzen [70].....	70
Tabelle 12: IC- und LC-MS-Verfahrensparameter und die verwendeten Chemikalien..	71
Tabelle 13: Charakterisierten der Ionen [m/z] von Stoff A.....	73
Tabelle 14: Inhaltsstoffe im Abwasser und deren Vergleich mit Reinsubstanzen .....	77
Tabelle 15: Das verwendete Ultraschallsystem .....	81
Tabelle 16: Physikochemische und biochemische Eigenschaften der Farbstoffe [108], [109].....	92
Tabelle 17: Übersicht über mögliche Nebenprodukte .....	96
Tabelle 18: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Masse des detektierten Peaks des Farbstoffs .....	98
Tabelle 19: Die mittels LC (NH <sub>4</sub> Ac-Methode) und LC-MS (TBAAc-Methode) nachgewiesenen Inhaltsstoffe im Realabwasser von CABVBF .....	104
Tabelle 20: Die für Voruntersuchungen behandelten Reaktionsmischungen.....	107
Tabelle 21: Versuchsübersicht.....	110
Tabelle 22: Redoxpotenzial zur Zeit des stärksten Abbaus .....	113
Tabelle 23: CABVBF-Intermediate und Abbauprodukte im anaeroben Reaktor .....	114
Tabelle 24: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten .....	132
Tabelle 25: Übersicht über alle Verfahrensschritte .....	148
Tabelle 26: Die theoretisch zu erwartenden Nebenkomponenten bei der Herstellung des Diazofarbstoffs NYROF .....	152
Tabelle 27: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Masse der detektierten Peaks..	155

Tabelle 28: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Massen der detektierten Peaks	160
Tabelle 29: Versuchsübersicht.....	163
Tabelle 30: Redoxpotenzial zur Zeit des stärksten Abbaus .....	164
Tabelle 31: Ermittelte kinetische Formeln und Geschwindigkeitskonstanten im anaeroben Reaktor .....	174
Tabelle 32: Übersicht über alle Verfahrensschritte .....	181
Tabelle 33: Abbaumöglichkeiten für CABVBF bei linearer „Hochrechnung .....	188
Tabelle 34: Technische Daten .....	188
Tabelle 35: Erzielte charakteristische Entfärbungsparameter für untersuchte Azofarbstoffe .....	195
Tabelle 36: Minimal erforderliche Redoxpotenzialwerte für die vollständige anaerobe Behandlung der Farbstoffe .....	196

### **1 Einleitung**

Die natürliche Umwelt wird infolge einer zunehmenden Industrialisierung und Bevölkerung und die dadurch entstehenden Abwässer belastet. Ein maßgeblicher Anteil der industriellen Prozesse führt zur Entstehung besonders stark verschmutzter Abwässer [1].

Die Schmutzfrachten enthalten neben den gelösten Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen auch eine Vielfalt von organischen und anorganischen Partikeln. Zur Entfernung der Verunreinigungen sind weiterentwickelte Abwasserbehandlungsverfahren erforderlich [2].

Bei den industriellen Abwässern wird zwischen Direkt- und Indirekteinleitern unterschieden. Bei der Direkteinleitung wird das Abwasser nach einer Reinigungsmaßnahme direkt in die Gewässer geleitet, während bei einer Indirekteinleitung das Abwasser über die öffentliche Kanalisation in kommunale Kläranlagen geleitet und dort gereinigt wird.

Die Inhaltsstoffe von Industrieabwässern sind je nach Branche sehr unterschiedlich. Aufgrund der großen Vielfalt werden sie vereinfacht in lösliche und unlösliche Bestandteile eingeteilt. Die löslichen Bestandteile lassen sich als organische und anorganische Stoffe einstufen. Bei anorganischen Stoffe handelt es sich um gelöste Salze, während die organischen Stoffe die verschiedensten Stoffe bzw. Substanzen umfassen [3]. Diese gelösten Verbindungen stellen im Wesentlichen die Nährstoffgrundlage für die Mikroorganismen dar, die bei der biologischen Abwasserreinigung verwendet werden [2].

Bedingt durch die großen Produktionsmengen und die Färbeverfahren gehören die Farbstoff- und Textilindustrie und die ihr zugeordneten Zweige wie die Textilveredelungsindustrie weltweit zu den abwasserintensivsten Industrien [4]. Ein besonderes Problemfeld stellen Anwendungen der Textilindustrie dar, bei denen Abwässer bei verschiedenen Verfahren wie Färben, Drucken sowie Waschen und Produktausrüsten anfallen. Die weltweit produzierten Mengen an Textilfarbstoffen haben sich von 1980 bis 2001 verdoppelt und lagen 2001 bei 750.000 Tonnen [5]. Laut Literaturangaben wird der heutige weltweite Verbrauch an Textilfarbstoffen auf mehrere 100.000 Tonnen pro Jahr geschätzt. Realistischerweise dürfte er bereits eine Million

Tonnen / Jahr übersteigen [5]. Allein 60 % des gesamten Wasserbedarfes der Konsumgüterindustrie werden von der Textilindustrie verbraucht [4], [5].

Der große Wasserbedarf und der Anfall erheblicher Mengen schadstoffbelasteter Abwässer stellen nachhaltige Herausforderungen für die Textilindustrie dar. Je nach Art der Produktion, der eingesetzten Technik und der in den Produktionsprozessen eingesetzten Chemikalien kann der jeweilige Textilbetrieb unterschiedlich ausfallen [6]. Die in der Textilindustrie eingesetzten Chemikalien sind Tenside, Farbstoffe, pH-Regulatoren, Desinfektions- und Antiflammschuzmittel. Der größte Teil dieser eingesetzten Mittel gelangen ungelöst in Abwässer [7].

Umweltbelastungen zu vermindern wird in den Industrieländern als eine wichtige Aufgabe erachtet. Die Behandlung und Aufbereitung industrieller Abwässer gewinnt zunehmend an Bedeutung [8]. In den letzten Jahren wurden zum Schutz der Natur und der Umwelt Maßnahmen ergriffen, durch die viele Naturbeeinträchtigungen und Schadstoffe behoben werden können. Sie werden in zahlreichen Gesetzen und Verordnungen geregelt und in verschiedene Bereiche wie Klima-, Wald- und Gewässerschutz aufgeteilt. Im Bereich Gewässerschutz wurden verschärfte Verordnungen für industrielle und besonders für Chemie- und Textilindustrieabwässer aufgrund ihres größten Beitrages zur Umweltbelastung erlassen [9]. Gerade in der EU sind die Produzenten und Einführer aller chemikalischen Stoffe seit Einführung der REACH<sup>1</sup> gezwungen, die Ungefährlichkeit in der gesamten Spannweite von der Herstellung über den Gebrauch bis zur Entsorgung nachzuweisen. Das führt weltweit zu steigender Nachfrage nach effektiven und wirkungsvollen Behandlungsverfahren, mit denen Industrieabwässer so aufbereitet werden können, dass sich in der Regel eine Verunreinigung vermeiden lässt.

Es sind zahlreiche chemische, physikalische und biologische Methoden entwickelt worden, welche der Reduzierung unterschiedlicher Schadstoffe in Abwässern dienen. Die Verordnungen zur Abwasserbehandlung geben die Grenzwerte von Summenparametern vor, die jeweils einzuhalten sind. Seit 2001 gilt in Deutschland für die Textilindustrie der Anhang 38 der Abwasserverordnung, der u.a. vorsieht, dass Abwasserkonzentrate vor der indirekten Einleitung in kommunale oder industrielle Kläranlagen zu 95% entfärbt werden müssen und dass der zugehörige CSB-Wert

---

<sup>1</sup> Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

mindestens um 85% gesenkt werden muss [9]. In Tabelle 1 sind die zu erreichenden Grenzwerte für indirekt eingeleitete Textilabwässer aufgelistet.

Tabelle 1: Grenzwerte und Anforderungen an Abwässer vor der indirekten Einleitung in den Vorfluter [9]

Parameter	Grenzwert	Einheit
Chemischer Sauerstoffbedarf	160	mg/L
Biochemischer Sauerstoffbedarf	25	mg/L
Phosphor, gesamt (P <sub>ges.</sub> )	2	mg/L
Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N)	10	mg/L
Gesamtstickstoff (N <sub>ges.</sub> ) als Summe von Ammonium, Nitrit- und Nitratstickstoff	20	mg/L
Sulfit / Sulfid	1 / 1	mg/L
Kohlenwasserstoff (TOC)	20	mg/L
Fischgiftigkeit	2	mg/L
Freies Chlor	0,3	mg/L
Cr <sub>VI</sub> / Cr <sub>ges.</sub> / Kupfer	0,5 / 0,1 / 0,5	mg/L
Nickel / Zink / Zinn	0,5 / 2 / 2	mg/L
Färbung ( Spektraler Absorptionskoeffizient):		mg/L
436 nm ( gelb)	7	m <sup>-1</sup>
525 nm (rot)	5	m <sup>-1</sup>
620 nm (blau)	3	m <sup>-1</sup>

Zusammen mit den Anforderungen an die einzelnen Prozesswasser und -abwässer ergeben sich jeweils unterschiedliche Verfahrenskonzepte. Während ein großer Anteil der organischen Fracht biologisch eliminiert werden kann, sind für den schwer abbaubaren Anteil zudem chemische und physikalische Verfahren erforderlich. Die Zusammensetzung industrieller und kommunaler Abwässer ist oft so komplex, dass nur durch die Kombination physikalischer, chemischer und biologischer Reinigungsschritte die geforderten Grenzwerte und Qualitätsstandards des aufbereiteten Abwassers eingehalten werden können.

Für die verfahrenstechnische Optimierung der Abbauprozesse ist es erforderlich, detaillierte stoffliche Kenntnisse über die Mechanismen der Abbauprozesse zu ermitteln

[10]. In diesem Zusammenhang entwickelte Online-Prozessanalyseverfahren werden häufig in industriellen und kommunalen Kläranlagen eingesetzt, um Summenparameter wie den pH-Wert oder TOC zu messen. Stoffspezifische Online-Messungen sind erst im Bereich umweltrelevanter Salzionen wie Nitrat, Nitrit, Phosphat und Ammonium etabliert [10], [11].

## **2 Zielsetzung**

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen Beitrag zur Reinigung anfallender Abwässer aus Farbstoffproduktions- und Textilveredelungsprozessen zu leisten.

Die zu behandelnden Abwässer erwiesen sich aufgrund ihrer hohen Farbstoff- und CSB-Belastung und ihres hohen Phosphorgehaltes als problematisch. Sie sollten somit vor der indirekten Einleitung in kommunale Kläranlage behandelt werden. Hierbei sollte in erster Linie gezeigt werden, dass die zu diesem Zweck eingesetzten Behandlungsverfahren für die spezifischen Teilstromabwässer geeignet sind.

Die Abwässer aus der Farbstoffproduktion werden in einem Bio-Membran-Reaktorsystem biologisch behandelt, das aus einem anaeroben und einem aeroben Verfahrensschritt besteht.

Die aus dem Textilveredelungsprozess stammenden Abwässer mit Organophosphorverbindungen werden vor Ort im Rahmen des betrieblichen Prozessablaufs mechanisch, chemisch und biologisch behandelt. Allerdings gewährleisten diese Behandlungsverfahren den Abbau nicht in ausreichendem Maße, da die sogenannten Problemstoffe sich nur sehr schwer aus dem Abwasser entfernen lassen und in die Umwelt gelangen. Daher bedarf ihre Entfernung des zusätzlichen Einsatzes der Ultraschalltechnik.

Diese Verfahren sollten mithilfe einer Online-Analysetechnik für das stoffspezifische Prozessmonitoring entwickelt und optimiert werden, um die gesetzlichen Anforderungen gemäß Anhang 38 zu erzielen.

Die Optimierung der Behandlungsstufen setzt eine genaue analytische Verfolgung der Abbauprozesse voraus, die eine detaillierte Beschreibung der nicht abbaubaren Stoffe einschließt. Dies ist sowohl für die Optimierung des Zusammenspiels von anaerober und aerober Stufe als auch für die Optimierung der Ultraschalltechnik zwecks Gewährleistung der erforderlichen Rückhaltungen und Verweilzeiten erforderlich.

Anhand der stoffspezifischen prozessanalytischen Daten ist es möglich, die Abbaubarkeit einzelner Verbindungen bei jedem individuellen Prozessschritt zu beobachten und mit leicht kontrollierbaren Summenparametern aus der betrieblichen Praxis wie Farbzahlen, Redoxpotenzialen und CSB-Werten zu korrelieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, die zwei genannten Abwasserbehandlungsverfahren mit einer chemisch aussagekräftigen Online-Monitoring-Methode weiterzuentwickeln.

Die aus der Farbstoffproduktion stammenden Abwässer wurden von der Fa. Clariant zur Verfügung gestellt. Die Fa. Clariant ist ein weltweit führendes Unternehmen der Spezialitätenchemie. In diesem Zusammenhang erwies sich insbesondere der Abbau von Azofarbstoffen als problematisch, die sich unter den aeroben Bedingungen aus dem Abwasser nicht vollständig entfernen lassen, so dass es nicht ausreichend entfärbt wird. Dabei sollte die Entwicklung und Anwendung einer Online-Analysemethode, für das Prozessmonitoring des Reinigungsverfahrens zum Einsatz kommen, um die untersuchten Schadstoffe und ihre Abbauprodukte nachzuweisen und zu quantifizieren. Die zusätzliche Aufgabe bestand darin, die praktische Anwendbarkeit eines speziell entwickelten, mehrstufigen biologischen Reinigungsverfahrens zu untersuchen, welches der Behandlung von Abwässern aus der Produktion von Azo-Farbstoffen mit der kommerziellen Bezeichnung CABVBF und NYROF dient. Das Verfahren basiert auf einem zweistufig-biologischen Prozess zur Farbstoffspaltung (anaerob/aeroben) und dem weitergehenden Abbau organischer Inhaltsstoffe. Dabei waren die folgenden verfahrenstechnischen Informationen zu ermitteln:

- Biologische Abbaubarkeit der einzelnen Farbstoffe bzw. Abwassertypen und Vorbedingungen zu ihrer Verbesserung im halbtechnischen Maßstab;
- Kinetische und mechanistische Aussagen zur biologischen Abbaubarkeit und Entfärbeleistung der untersuchten Farbstoffe;
- CSB-Eliminierung in den biologischen Stufen der Versuchskläranlage;
- Ermittlung geeigneter, farbstoffspezifischer Verfahrensparameter wie optimale Redoxpotenzialwerte und geeignete Raumbelastungen an den einzelnen Farbstoffen bzw. Mutterlaugen.

Die Reinigungsqualität der gesamten Reinigungsmaßnahme sollte bei Gesamtprozessintegration des biologischen Reinigungsschrittes Farbzahlen unter 600 und CSB-Gesamteliminierungsraten von über 80% zum Ergebnis haben.

Für das kontinuierliche Monitoring sowie die Bestimmung der Abbaukinetik ist eine stabile und ausreichende Trennung der kritischen Substanzen grundlegend. Die verwendeten Farbstoffe und deren Abbauprodukte variieren stark hinsichtlich der Polarität und im Molgewicht von kleinen, sehr polaren Molekülen bis hin zu relativ großen, unpolaren Molekülen. Deshalb sollten im Arbeitskreis robuste analytische

Methoden etabliert werden, die unter den in Kläranlagen vorherrschenden Bedingungen zuverlässig funktionieren. Dafür stand ein HPLC-System mit Dioden-Array-Detektor und ein Hybrid-Triple-Quadropol-Massenspektrometer mit linearer Ionenfalle zur Verfügung. Die Optimierung der flüssigchromatographischen Trennung in Verbindung mit Massenspektrometrie sollte sowohl eine analytische Verfolgung aller durch biologische Behandlung entstandenen Intermediate ermöglichen als auch detaillierte Kenntnisse über den Abbaumechanismus bereitstellen. Die stoffspezifischen Daten sollten im Hinblick auf die Korrelation mit den gängigen Summenparametern wie Farbzahl und chemischer Sauerstoffbedarf von Kläranlagen geprüft werden, die deshalb ebenfalls und möglichst inline oder online erfasst werden mussten.

Des Weiteren sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit das anfallende Abwasser aus Textilveredelungsprozessen der Fa. ADO Gardinenwerke behandelt werden. Die ADO Gardinenwerke produzieren Gardinen und Dekostoffe, unter anderem auch für den Immobiliensektor, bei dem es zwingend erforderlich ist, die geltenden Vorschriften einzuhalten. Eine wesentliche Vorgabe ist die Bestimmung über die Schwerentflammbarkeit. Die für diesen Bereich eingesetzten Chemikalien sind Flammschutzmittel auf der Basis zyklischer Phosphorverbindungen. Diese Verbindungen werden in dem Veredelungsprozess auf die Gardinenstoffe appliziert und thermosoliert. Obwohl die Verwendung der Flammschutzmittel als unproblematisch eingestuft wird, entstehen bei ihrer Entsorgung Probleme [12]. Aus den Veredelungsprozessen gelangen Überschussanteile in das Abwasser, die eine Eliminierung des Phosphorgehaltes erschweren. Bei den üblichen Behandlungsverfahren mit Filtration, biologischer Reinigung und chemischer Fällung stellt der Phosphorgehalt im Ablauf der Kläranlage ein oft nicht vollständig gelöstes Problem dar.

Die Abbaubarkeit dieser biologisch schwer abbaubaren organischen Phosphatverbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit mittels oxidativer AOP-Verfahren (Advanced Oxidation Processes) untersucht. Die Zielsetzung bestand darin, dass sie bei dem sogenannten oxidativen Verfahren vollständig mineralisiert oder zu biologisch verwertbaren Stoffen abgebaut werden. Der Einsatz von Ultraschalltechnik, die zur Erzeugung von OH-Radikalen fähig und daher den AOP-Verfahren zuzuordnen ist, hat den Vorteil, dass bei Generierung der Aquasonolyse keine zusätzlichen Hilfsmittel oder

## Zielsetzung

---

Reagenzien zur Bildung von OH-Radikalen oder zur thermischen Zersetzung von Schadstoffen (Pyrolyse) erforderlich sind.

Neben der aquasonochemischen Behandlung der Abwässer der Fa. ADO-Gardinenwerke wird mittels Flüssig- und Ionenchromatographie und Massenspektroskopie nachgewiesen, dass die schwer abbaubaren organischen Phosphatverbindungen zerstört und als anorganisches Phosphat ausfallen können.

### 3 Theorie

#### 3.1 Chemie der Farbigkeit

Infolge der Wechselwirkung von Stoffen mit Licht entweder durch Interferenzphänomene oder durch Absorption im sichtbaren Bereich ergibt sich Farbe [13]. Bereits im Jahre 1690 wurde dem Licht von dem niederländischen Physiker Christian Huygens eine Wellennatur zugeordnet. Im 19. Jahrhundert entdeckte der Physiker James Clerk Maxwell, dass sich Licht als elektromagnetische Welle beschreiben lässt [13]. Diese elektromagnetische Strahlung besteht aus verschiedenen Wellenlängenbereichen wie in Abbildung 1 dargestellt. Nur ein kleiner Teil davon ist für das menschliche Auge sichtbar. Dieser Bereich wird als optisches Spektrum bezeichnet.

Die Wellenlängen des für das menschliche Auge sichtbaren Lichts liegen zwischen 380 nm bis 790 nm. Es wird als optisches Spektrum bezeichnet und setzt sich aus verschiedenen elektromagnetischen Wellen zusammen [13], [14]. Diese lösen unterschiedliche Farbwahrnehmungen im menschlichen Auge aus [14].

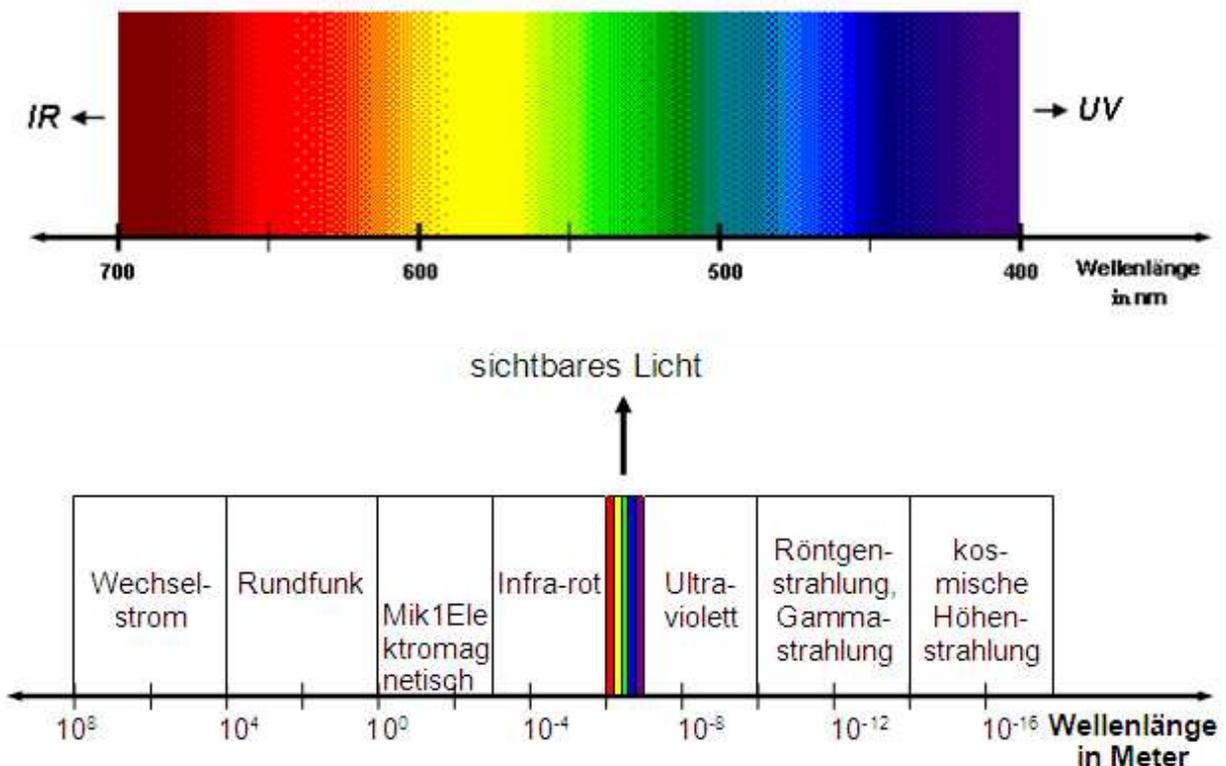


Abbildung 1: Elektromagnetisches und optisches Spektrum des Lichtes [14]

Stoffe erscheinen weiß, wenn sie den kompletten Wellenlängenbereich aus dem sichtbaren Lichtspektrum reflektieren [13]. Entsprechend werden Stoffe als schwarz wahrgenommen, die im sogenannten kompletten Wellenlängenbereich Licht absorbieren. Wird nun von einem Stoff ein bestimmter Teil des sichtbaren Wellenlängenbereichs absorbiert, so werden die restlichen Wellenlängen, die reflektiert werden, als die jeweilige Komplementärfarbe des absorbierten Lichts wahrgenommen, und man erhält somit einen Farbeindruck [13], [14].

Tabelle 2: Absorbiertes Licht farbiger Verbindungen (Komplementärfarben) [13]

Wellenlänge des absorbierten Lichts (nm)	zugeordnete Farbe des absorbierten Farbanteils	Farbeindruck des "Restlichts" (reflekt. Komplementärfarbe)
400 - 435	violett	gelbgrün
435 - 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	rot
500 - 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 770	rot	blaugrün

Farbstoffe sind chemische Verbindungen, die aufgrund ihrer funktionellen Gruppen bzw. ihres Molekülaufbaus die Eigenschaft besitzen, andere Materialien zu färben. Sie können im nahen ultravioletten oder sichtbaren Bereich Licht absorbieren. Bei der Absorption durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen werden Elektronen dieser Molekülgruppen angeregt und von ihrem bindenden Grundzustand in einen angeregten antibindenden Zustand überführt [14], [15]. Wellenlängen, die der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand entsprechen, werden absorbiert. Solche funktionellen Gruppen werden als Chromophore bezeichnet.

Die Übergänge der Elektronen können aus besetzten bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen oder aus nichtbindenden n-Orbitalen (freie Elektronenpaare) in leere antibindende  $\sigma^*$ - oder  $\pi^*$ -Orbitale erfolgen. Es werden vier Grundtypen der Übergänge unterschieden:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  und  $n \rightarrow \sigma^*$  [14], [15].

Übergänge vom Typ  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  sind in allen organischen Substanzen möglich. Bei dieser Art des Übergangs ist die zu überwindende Energiedifferenz groß, so dass eine Absorption nur im hochenergetischen ultravioletten Bereich ( $\lambda < 120 \text{ nm}$ ) erfolgt. Die Verbindung erscheint somit farblos.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind bei allen ungesättigten Verbindungen möglich, unter anderem bei Alkenen, Aromaten, Alkinen, aber auch bei Verbindungen, in denen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge stattfinden können. Mit großen Übergangswahrscheinlichkeiten finden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen statt. Die gemessenen Extinktionen sind dementsprechend groß. In fast allen Verbindungen mit Heteroatomen und benachbarten Doppelbindungen sind  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge möglich. Als Beispiel sind hier Carbonylverbindungen, Schiff'sche Basen und Azo-Verbindungen zu nennen. Im Gegensatz zu den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen sind die Extinktionen der dazugehörigen Absorptionsbanden wegen einer geringen Übergangswahrscheinlichkeit wenig intensiv [15]. Die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen noch im ultravioletten Bereich ( $\lambda < 300 \text{ nm}$ ), weshalb Verbindungen mit isolierten Chromophoren noch keine Farbstoffe darstellen. Der letzte Übergang der Art  $n \rightarrow \sigma^*$  erfolgt bei gesättigten Verbindungen mit Heteroatomen wie zum Beispiel Alkoholen oder Aminen [17].

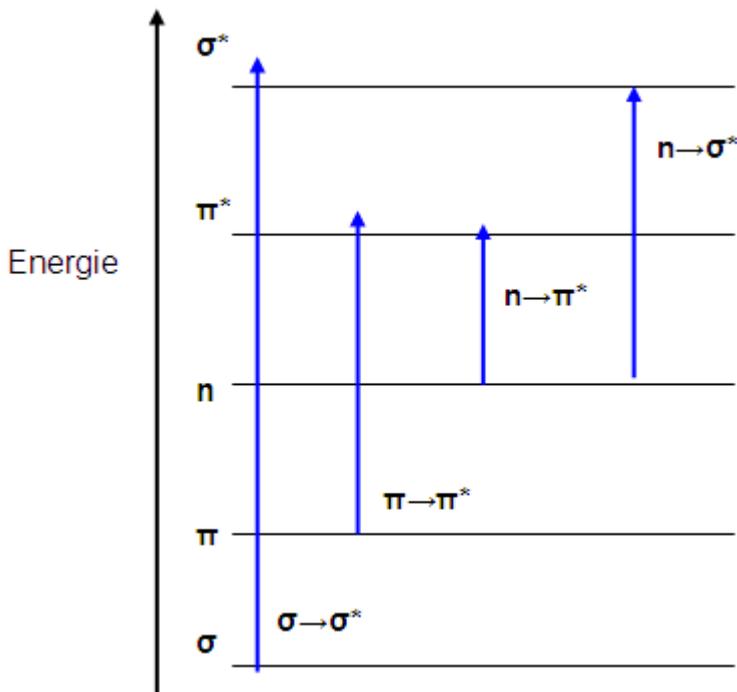


Abbildung 2: Molekülorbitale und Elektronenübergänge [15]

Die Lage der Absorptionsbanden ist von der Natur des Elektronenübergangs abhängig. Die Absorptionslage wird allerdings stark durch sterische, induktive und mesomere

Effekte beeinflusst [15]. Zu dem mesomeren Effekte zählt insbesondere der Einbau in ein größeres konjugiertes System [15].

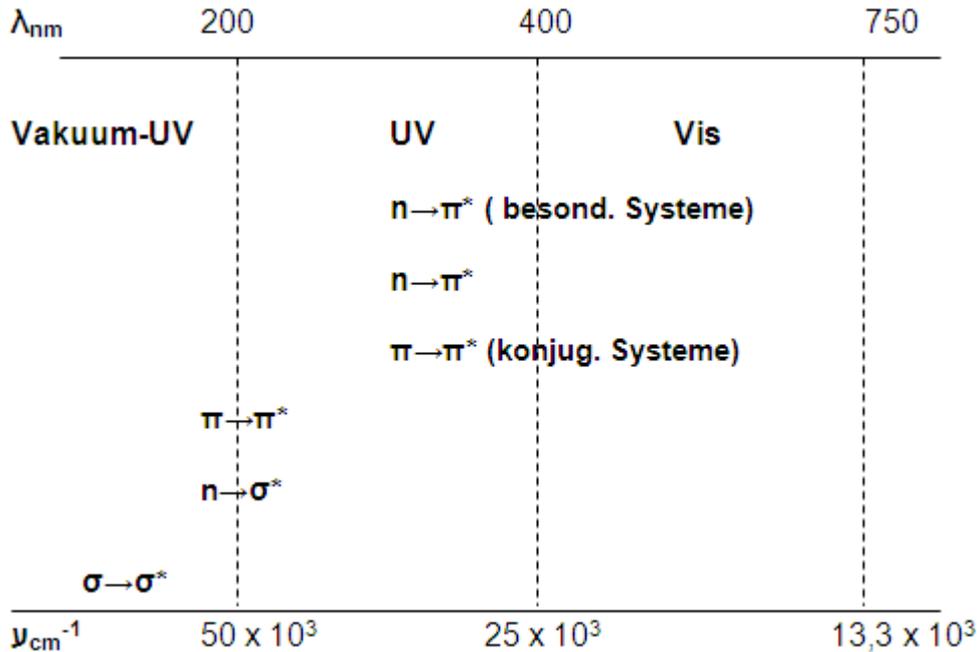


Abbildung 3: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge [15]

Organische Farbstoffmoleküle enthalten Chromophore, die für die Farbwirkung von Molekülen verantwortlich sind. Sie bestehen in der Regel aus einem Kohlenstoffgerüst mit konjugierten Doppelbindungen ( $\pi$ -Elektronensystem) und geeigneten Endgruppen [13].

Die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen können leicht auf ein höheres Energieniveau angeregt werden. Dabei werden Wellenlängen zwischen Grund- und angeregtem Zustand und somit Licht aus dem sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert [14], [15].

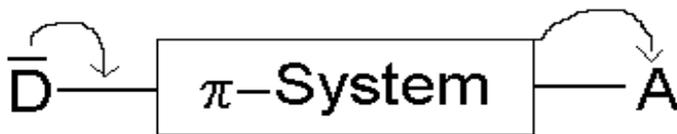
Typische chromophore Gruppen sind zum Beispiel:  $-N=O$  (Nitrosogruppe),  $-N=N-$  (Azogruppe),  $-C=O$  (Carbonylgruppe),  $-C=S$  (Thiocarbonylgruppe),  $-C=N-$  (Azomethingruppe) und aromatische Ringsysteme (Benzol) [14], [15].

Moleküle mit chromophoren Gruppen sind aber allerdings sehr schwache Farbstoffe [14]. Um die Farbtintensität zu verstärken, werden auxochrome und / oder antiauxochrome Endgruppen benötigt. Sie sind im Gegensatz zu chromophoren Gruppen Elektronendonatoren und vergrößern das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem [14]. Dadurch sinkt die Anregungsenergie und mehrere Elektronen können in einen angeregten Zustand übergehen, wobei das Absorptionsmaximum in Richtung auf größere Wellenlängen verschoben wird. Typische auxochrome Gruppen sind

beispielsweise  $\text{-NH}_2$  (Aminogruppe),  $\text{-OH}$  (Hydroxylgruppe),  $\text{-COOH}$  (Carboxyl-Gruppe),  $\text{-SO}_3\text{H}$  (Sulfonsäuregruppe) [14].

Dagegen wirken Antiauxochrome als Elektronenakzeptor. Durch Wechselwirkung mit den auxochromen Gruppen vergrößern sie das vorhandene konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem. Hierdurch wird der Wellenlängenbereich des absorbierten Lichts vergrößert, was zu einer Verstärkung der Farbwirkung führt [14], [15].

Als effizienteste Endgruppen lassen sich Kombinationen von Elektronen-Donatoren D (Substituent, auxochrom) und Elektronen-Akzeptoren A (Substituent, antiauxochrom) erweisen, die mit dem  $\pi$ -Elektronensystem in Wechselwirkung treten. Das wird als bathochromer Effekt bezeichnet und beschreibt die Verschiebung zu größeren Wellenlängen (Rotverschiebung) [14], [15], [17].



Auxochrom                   $\pi$ -System                  Antiauxochrom  
Abbildung 4: Allgemeiner Aufbau eines Farbstoffes [14]

Eine kurzwellige Verschiebung (Blauverschiebung) ist ein hypochromer Effekt. Die Erhöhung und die Erniedrigung der Absorptionsintensität werden als hyperchromer und hypochromer Effekt bezeichnet.

### 3.2 Farbmittel

„Farbmittel ist nach DIN 55943 die Sammelbezeichnung für alle farbgebenden Stoffe“ [16]. Es werden vielfältige synthetische und natürliche Farbmittel zum Einfärben von Kunststoffen, Textilien oder Gebrauchsgegenständen, in der Druckindustrie, zu Dekorationszwecken und zum Schutz von Oberflächen (Lacke und Anstrichfarben) verwendet [3]. Farbmittel werden abhängig von ihrem Verhalten im Anwendungsmedium in zwei Gruppen eingeteilt: Farbstoffe und Pigmente. Nach DIN

55943 sind Farbstoffe chemische Verbindungen, die in dem Lösungsmittel oder Bindemittel des Anwendungsmediums gelöst vorliegen [16]. Als Pigmente werden im jeweiligen Medium unlösliche anorganische oder organische, bunte oder nicht bunte Farbmittel bezeichnet. Pigmente unterscheiden sich von Farbstoffen durch geringere Anzahl, strukturelle Vielfalt und meistens auch hinsichtlich der Leuchtkraft [3], [17].

Farbstoffe kommen in natürlicher und in synthetischer Form vor. Die in der Natur vorkommenden Farbstoffe sind beispielsweise in Blüten, Pflanzen oder Tierschalen enthalten. Zu diesen Farbstoffen zählen unter anderem Indigo, Purpur, Chlorophyll und Alizarin. Viele zum Einfärben von Textilien verwendeten Farbstoffe in handwerklichen und industriellen Betrieben wurden früher hauptsächlich aus pflanzlichen Produkten isoliert. Von den natürlichen Farbstoffen werden Alizarin und Indigo heute synthetisch produziert [17]. Auch werden heutzutage hauptsächlich synthetische Farbstoffe eingesetzt [17].

Zur besseren Übersicht werden die Farbstoffe entweder nach chemischer Verbindungsklasse oder nach Applikationsart eingeteilt. Chemische Verbindungsklassen beziehen sich auf die chromophore Gruppe im Farbstoff. Rouette et al. (2003) führen einige auf, darunter Anthrachinon, Azo, Cyanin, Hemicyanin, Indigoid, Merochinoid, Metallkomplex, Methin, Oxazin, Schwefel, Thiazin. Zusätzlich werden von anderen Quellen weitere chemische Gruppen angeführt wie z.B. Nitrofarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Phthalsäurefarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe [5].

Farbstoffe können auch nach ihrer Applikationsart bzw. dem Färbeprozess eingestuft werden [5]. Tabelle 3 enthält die am häufigsten vorkommenden Applikationsklassen. In der zweiten Spalte von Tabelle 3 sind die chemischen Verbindungsklassen dargestellt, welche unter der jeweiligen Applikationsklasse verwendet werden. Sie gibt zu erkennen, dass dieselbe chemische Klasse bei mehreren Applikationsklassen vorkommen kann (zum Beispiel Azo). Die dritte Spalte der Tabelle 3 gibt Informationen über die Bindungsart an der Textilfaser in Abhängigkeit von der Applikationsklasse. In der letzten Spalte sind die Textilfasern angegeben, die bevorzugt mit der jeweiligen Farbstoffklasse gefärbt werden, [5].

Tabelle 3: Applikationsklassen, chemische Strukturen, Bindungsart und Textilfaser [5]

Applikationsklasse bzw. Färbeprozess	chemische Strukturen	Art der Bindung an der Textilfaser	Textilefasern
Disperse Dyes (Dispersionsfarbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Methin	Lipophile Interaktion	Triacetat, Polyamid, Polyester
Reactive Dyes (Reaktivfarbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Metallkomplex	Kovalente Bindung	Cellulose, Seide, Wolle
Direct Dyes (Direktfarbstoffe bzw. substantive Farbstoffe)	Azo, Metallkomplex	Wasserstoffbrücken, Van der Waals (Einlagerung in Faserhohlräume)	Cellulose
Vat Dyes (Küpenfarbstoffe)	Anthrachinon, Indigoid, Thiazin	Ausfällen auf Faser (Redox-Prozess, oxidierte Form unlöslich)	Cellulose, Wolle
Sulphur Dyes (Schwefelfarbstoffe)	Schwefel	Ausfällen auf Faser	Cellulose
Acid Dyes (Säurefarbstoffe bzw. anionische Farbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Metallkomplex	Ionenbindung	Polyester, Seide, Wolle
Basic Dyes (basische Farbstoffe bzw. kationische Farbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Cyanin, Hemicyanin	Ionenbindung	Polyacryl, Polyamid
Mordant Dyes (Beizenfarbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Merochinoide	Komplexverbindung von Metallhydroxid und saurem Farbstoff (z.B. Fixierung über Chromsalze)	Wolle
Solvent Dyes (in organischen Lösemitteln lösliche Farbstoffe)	Azo, Anthrachinon	Lösen in der lipophilen Faser	
Natural Dyes (Natürliche Farbstoffe)			
Pigment Dyes (Pigmentfarbstoffe)	Azo, Anthrachinon, Merochinoid, Metallkomplex, Oxazin, Methin		alle textile Fasern (Druckverfahren)

Eine andere Art der Klassifizierung von Farbstoffen ergibt sich aus der Möglichkeit der Einordnung nach dem Color Index (C.I.). Der C.I. erfasst alle gebräuchlichen Farbmittel in allen Anwendungsbereichen und gilt als Standardsystem auf dem Gebiet der

Farbstoffchemie [5], [17]. Er vermittelt durch eine fünfstellige Ziffernfolge Informationen über (i) die chemische Struktur, (ii) die Trivialnamen der Farbmittel, (iii) ihre Konstitution und (iv) die Hilfsmittel.

Gemäß Literaturangaben sind die am häufigsten verwendeten Farbstoffklassen für Textilien die Reaktivfarbstoffe (28 % Marktanteil auf dem Weltmarkt 1998 [5] und 50% auf dem deutschen Markt [17]) und die Dispersionsfarbstoffe (27% [5]). Diese Farbstoffe werden für das Färben der Fasern mit dem höchsten weltweiten Verbrauch (Cellulosefasern und Polyester) verwendet. Die Küpen- und Direktfarbstoffe haben einen Marktanteil von je 10 %. Schwefel-, Indigo- und Naphtol-Farbstoffe weisen einen Anteil von 4-6 % auf [5]. Zu den restlichen 11 % werden anionische und kationische Farbstoffe sowie weitere Farbstoffklassen gezählt [5].

Farbstoffe werden vorwiegend zum Färben von Textilien, Papier, Leder, Kunststoffen und Lacken verwendet. Sie müssen für Textilien einige Ansprüche erfüllen. Die Anforderung an Textilfarbstoffe sind der ansprechender Farbton, die chemische Beständigkeit und die Wasch- und Lichtecheit. Das heißt, es muss sich um stabile Substanzen handeln, die sich nicht aus einer gefärbten Faser auswaschen und nicht durch Lichteinwirkung zerstören lassen.

Bei der Färbung kommen je nach Textilfasertyp verschiedene Färbetechniken und Farbstoffe zum Einsatz. Die Fixierung der jeweiligen Farbstoffe erfolgt unterschiedlich. Im Fall einer Reaktivfärbung wird der Farbstoff so vorbereitet, dass er mit den Bestandteilen der Faser des Färbegutes eine kovalente Bindung ausbildet. Sie sind somit fest am Färbegut fixiert. Dadurch weisen sie eine hohe Waschechtheit auf.

Reaktivfarbstoffe bestehen grundsätzlich aus einem Farbstoffmolekül, einer löslichmachenden Gruppe und einem reaktiven Anker, der über ein Brückenglied mit dem Farbstoffmolekül verbunden ist. Abbildung 3 zeigt den allgemeinen Aufbau eines Reaktivfarbstoffes [17].



Abbildung 5: Aufbau eines Reaktivfarbstoffes [16]

W: Gruppen, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit bewirken (meist  $\text{SO}_3^-$ -Gruppen)

Ch: Chromophor (z.B. Azoverbindung)

B: Brückengruppe / „Spacer“ (NH, ...)

X: Nukleophile Abgangsgruppe ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , ...), in den meisten Reaktivgruppen enthalten

RG: Reaktivankergruppe (auch mehrere in einem Molekül möglich)

Die Reaktivgruppe verbindet sich als Reaktion mit Cellulosefasern, die Hydroxygruppen enthalten. Bei Wolle und Seide reagieren sie mit Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen. Die Fixierung des Farbstoffes an der Faser erfolgt mit Hilfe des Reaktivankers [18], [19].

Als Vorteile der Reaktivfarbstoffe sind die hohe Waschechtheit und die hohe Farbbrillanz zu nennen. Die hohe Waschechtheit wird mit kovalenten Bindungen erzielt, und die hohe Farbbrillanz ist auf eine gute Verteilung zurückzuführen, da sich pro Cellulose-Molekül nur ein Farbstoffmolekül anlagert [20]. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die hohe Reaktivität des reaktiven Ankers. Dies bedeutet, das Molekül reagiert nicht nur mit Cellulose, sondern auch mit Wasser und Hydroxidionen [20]. Außerdem sind die ausgewaschenen Anteile des Farbstoffs nicht mehr reaktionsfähig. Dies wiederum bedeutet einen etwa 15- prozentigen Farbstoffverlust und dementsprechend auch ein gewachsenes Abwasserproblem [20]. Da Farbstoffe mit sehr reaktiven Ankern in alkalischer Lösung hydrolyseempfindlich sind, muss während des Färbevorgangs immer auf einen genauen pH-Wert geachtet werden [20]. In jüngster Zeit entwickelte Reaktivfarbstoffe besitzen weniger reaktive Anker und werden bei der Reaktion durch Katalysatoren unterstützt [20].

Es gibt unterschiedliche Arten von Reaktivfarbstoffen wie zum Beispiel Anthrachinone, Phthalocyanine und Azofarbstoffe, wobei die letzten am häufigsten eingesetzt werden und zahlenmäßig die größte Gruppe dieser Farbstoffe bilden [21].

### 3.3 Azofarbstoffe

Im Jahr 1858 hat Peter Gries zum ersten Mal die Diazotierungsreaktion bei der Behandlung von 2-Amino-4,6-dinitrophenol mit nitrosen Gasen entdeckt [22]. Der erste Azofarbstoff, das Chrysoidin, wurde 1875 von Caro und Witt produziert [22]. Kurz darauf hat die Farbindustrie im Jahr 1884 weitere Azofarbstoffe wie das Kongorot synthetisiert [23]. Azofarbstoffe stellen nach Anzahl und Produktionsmenge die größte Gruppe aller

synthetischen Farbmittel dar [24]. Es gibt über 2000 verschiedene Vertreter von Azofarbstoffen [24]. Die synthetisch hergestellten Azofarbstoffe sind die umfangreichste und bedeutendste Gruppe an Farbstoffen für Lebensmittel und die Textilindustrie. Azofarbstoffe werden unter industriellen Bedingungen im großvolumigen Maßstab produziert. Sie weisen eine hohe Farbintensität auf [25].

Azofarbstoffe sind eine Klasse farbiger, chemischer Substanzen, die über eine oder mehrere Azogruppierungen (-N=N-) als Bestandteil ihrer chemischen Konstitution verfügen. Mittels der Azobrücke werden die beiden aromatischen Gruppen miteinander verbunden. Auf diese Weise bildet sich ein System konjugierter Doppelbindungen aus, das sich über die Azogruppe und die mit ihr verknüpften aromatischen Ringe hinzieht. Innerhalb dieses Systems sind die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert und verursachen intensive Absorptionsbanden im Bereich des sichtbaren Lichts und damit die Färbung der Azofarbstoffe [3], [25]. Je stärker die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind, umso langwelliger ist das Licht, welches die Verbindung absorbiert [3].

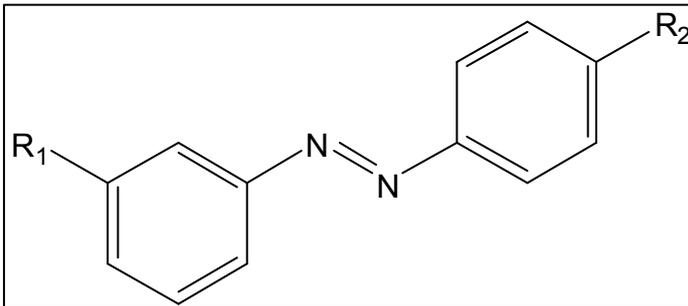


Abbildung 6: Allgemeiner Aufbau eines Azofarbstoffes [25]

### 3.3.1 Synthese [25]

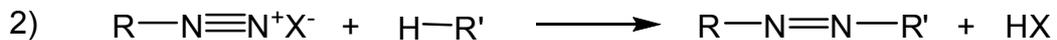
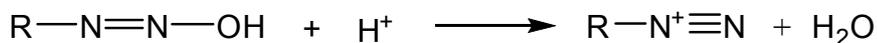
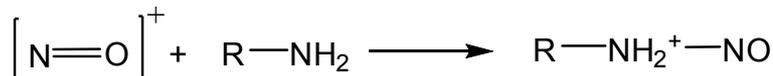
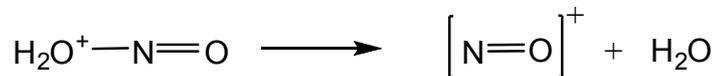
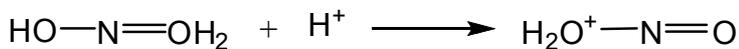
„Azofarbstoffe werden in zwei Schritten hergestellt: Die Diazotierung und die Azokupplung (eine elektrophile Substitution).

Bei der Diazotierung wird salpetrige Säure aus Natriumnitrit und Salzsäure freigesetzt. Anschließend bildet sich ein Diazoniumion aus.

Der Reaktionsmechanismus kann so beschrieben werden, dass erst die salpetrige Säure protoniert wird. Im nächsten Schritt bildet sich das elektrophile Nitrosylkation unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Danach greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms am Amin das positiv geladene Stickstoffatom des Nitrosylkations an.

Unter Deprotonierung und Umlagerung entsteht ein Diazohydroxid, welches am Sauerstoffatom protoniert wird. Schließlich kann unter Abspaltung eines Wassermoleküls ein Diazonium-Kation entstehen.

Diazonium-Kationen sind Elektrophile. Deshalb können sie andere Aromaten in einer elektrophilen Substitution angreifen. Diese Reaktion wird als Azokupplung bezeichnet. Die Reaktionsschritte können wie folgt dargestellt werden:



Die positive Ladung des Stickstoffs ist delocalisiert, weshalb die Elektrophilie des Diazonium-Kations reduziert ist. Das unsubstituierte Benzoldiazonium-Kation ist nur in der Lage, mit sehr reaktionsfähigen Aromaten wie Phenolaten oder Aminen zu reagieren. Durch Einführung von elektronenziehenden Substituenten in Ortho- und Para-Stellung zur Diazoniumgruppe lässt sich die Elektrophilie so weit steigern, dass auch Phenole und Phenolether (z.B. Anisol) angegriffen werden. Die entstehenden Azoverbindungen weisen im Bereich des sichtbaren Lichts ausgeprägte Absorptionsbanden auf<sup>[25]</sup>.

### 3.3.2 Verwendung

Azofarbstoffe sind wasch- und lichtecht. Zusätzlich besitzen sie weitere Eigenschaften wie Reinigungs- und Reibungsechtheit. Deshalb werden sie technisch im großvolumigen Maßstab produziert und finden vielfache Verwendung. Sie werden in der Papier-, Leder- und Textilfärbung zum Färben von natürlichen und künstlichen Fasern (Baumwolle, Wolle, Seide, Nylon etc.), von Textilien, Leder, Pelzen, Papier, Stroh und verschiedenen Kunststoffen eingesetzt. Zusätzlich finden sie Anwendung in der Druckindustrie. Weiter werden sie zur Herstellung von Tinte, Öl- und Leimfarben, Wasserfarben, Lacken, Polituren und Holzbeizen benutzt. Auch der Beschichtungsstoff für CDs ist ein Azofarbstoff [26].

Einzelne Azofarbstoffe sind auch als Lebensmittelfarbe zugelassen. Auch in der Medizin finden sie ihre Verwendung, und zwar u.a. zur Färbung von Tumorzellen. In der Chemie werden Azofarbstoffe als Indikator genutzt [14].

### 3.3.3 Problematik der Azofarbstoffe

Bei den Farbstoffen sind vor allem die Gruppen der Dispersionsfarbstoffe und der Azofarbstoffe in toxikologischer Hinsicht problematisch[5]. Gegenüber den wirtschaftlichen und technologischen Vorteilen der Azofarbstoffe besteht bei etwa 500 Vertretern ein gravierender Nachteil [24]. Es existieren giftige Azofarbstoffe, deren Anwendung für Konsumgüter, i.e. Ge- und Verbrauchsgegenstände wie Textilien, Schmuck oder Kosmetikartikel verboten ist. Zu den relevanten toxischen Wirkungen werden insbesondere die Mutagenität, die Kanzerogenität, die Reproduktions-Toxizität und Kontaktallergien gezählt [5], [17]. Azofarbstoffe selbst sind im allgemeinen nicht gesundheitsgefährlich. Einige können jedoch durch reduktive Spaltung aromatische primäre Amine freisetzen. Ob dabei das freigesetzte Amin krebserzeugend ist und gegebenenfalls welches, ist von der Struktur des vorliegenden Azofarbstoffs abhängig [5], [24].

In den letzten Jahren sind verschiedene Azo-Farbstoffe in Verruf geraten, weil bei ihrer Abspaltung kanzerogene Amine entstehen. Der menschliche Körper ist in der Lage, den Azofarbstoff an der Azobrücke zu spalten und ihn auf diesem Wege in seine Grundstoffe umzuwandeln. Durch Hautbakterien oder beim Stoffwechsel im Körper

werden Azo-Farbstoffe reduktiv gespalten. Die dabei entstandenen aromatischen Amine können problematisch sein [27], wenn sie durch Speichel oder Schweiß (z.B. aus farbigen Textilien) gelöst werden und in den Körper gelangen [27].

Auch in der Umwelt könnten aus den Azofarbstoffen unter anaeroben Bedingungen Amine gebildet werden. Untersuchungen der Toxizität von Reaktivfarbstoffen in biologischen Behandlungsanlagen weisen darauf hin, dass die Toxizität nach der anaeroben Behandlung um den Faktor 2 bis 133 steigt, während durch die aerobe Behandlung die Toxizität um das ca. Dreifache reduziert wird [27].

Bei der genotoxischen Wirkung bestimmter primärer aromatischer Amine wird in der Literatur folgender Mechanismus beschrieben[24]

- die oxidative Umwandlung des Amins zum Hydroxylamin,
- die darauf folgende Konjugation mit Sulfat oder Acetat,
- die Spaltung des Konjugates, welches zur Bildung eines Nitreniumions führt,
- schließlich die Reaktion des Nitreniumions unter Bildung eines DNA-Addukts.

Bei etwa 87% der primären aromatischen Amine ist eine entsprechende Wirkung zu beobachten [24]. Als relativ untoxisch gelten innerhalb dieser Gruppe die Vertreter, die neben der Amino-Gruppe über ausgeprägte hydrophile Gruppen (z.B.  $\text{SO}_3\text{H}$ ) verfügen [24]. Derzeit sind insgesamt 23 Amine als krebserregend in der europäischen Union eingestuft und verboten [24].

### **3.4 Antiflammschuzmittel**

Textilien sind allgemein aufgrund ihrer chemischen Struktur brennbar, da Kohlenwasserstoffe in einer exothermen Reaktion mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser umgewandelt werden. Das erfordert eine Ausrüstung mit Flammschutzmitteln, um sie in Bereichen, die mit einem Brandrisiko behaftet sind, einsetzen zu können.

Durch Einsatz der Flammschutzmittel lässt sich das Risiko der Brandentstehung und der Brandausbreitung deutlich vermindern [28]. Sie ermöglichen längere Fluchtzeiten, und deshalb können sie Menschen, Sachwerte und die Umwelt schützen [28]. Sie

werden in brennbare Materialien wie Plastik, Holz, Papier und Textilien eingearbeitet [29].

Flammschutzmittel werden anhand ihrer chemischen Struktur in verschiedene Klassen wie organische und anorganische, stickstoffbasierte und mineralische Stoffe eingeteilt [30]. Die organischen Flammschutzmittel bestehen vor allem aus bromierten sowie halogenhaltigen bzw. halogenfreien phosphororganischen Verbindungen oder aus Chlorparaffinen [30]. Als anorganische Flammschutzmittel werden in erster Linie Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Antimonoxid (zus. mit bromiertem FSM als Synergist) eingesetzt [29], [30].

Etwa zehn Prozent der in Europa eingesetzten Flammschutzmittel sind die bromierten Flammschutzmittel [30]. Auch organische Phosphorverbindungen werden meist als Flammschutzmittel eingesetzt [29].

Die effektive chemische Wirkung eines Flammschutzmittels entfaltet sich in der Gas- und Festphase. Bei der Reaktion in der Gasphase wird die Radikalkettenreaktion durch das Flammschutzmittel unterbrochen. Dies führt zu einer nachhaltigen Verringerung der brennbaren Gaszufuhr, bis diese vollständig unterdrückt wird [31].

Bei der Reaktion in der Festphase baut das Flammschutzmittel eine verkohlte Schicht auf, wodurch der Gegenstand gegen Sauerstoff geschützt wird. Infolgedessen bildet sich eine Barriere gegen die Wärmequelle [31].

### **3.4.1** Verwendung und Problematik der Flammschutzmittel

Der Einsatz der Flammschutzmittel lässt sich jeweils auf die Materialzusammensetzung und den Verwendungszweck der zu schützenden Produkte abstimmen. Produkte, in denen Flammschutzmittel eingesetzt werden, sind beispielsweise die Gehäuse von Elektro- und Elektronikgeräten, Leiterplatten, Kabel, Teppichrückenbeschichtungen, spezielle Textilien, Dämmstoffe und Montageschäume. Auch Vorhänge und Polstermöbel in öffentlichen Räumen sowie Fahrzeuginnenausstattungen können mit Flammschutzmitteln ausgerüstet sein [31]. Neben der positiven Eigenschaft des Brandschutzes haben eine Reihe von Flammschutzmitteln, besonders einige der halogenierten und phosphorhaltigen Flammschutzmittel, problematische Eigenschaften im Hinblick auf die Umwelt und Gesundheit. Falls ein Brand nicht verhindert wird, können manche Flammschutzmittel zur Bildung von korrosiven oder hochgiftigen

Brandgasen bzw. Brandfolgeprodukten führen [12], [33]. Hierzu zählt u.a. die eventuelle Dioxin- und Furanbildung aus polybromierten Diphenylethern (PBDE) im Brandfall. Tri-(2,3-dibrompropyl)-phosphat (TRIS), Tris-(aziridinyl)-phosphinoxid (TEPA) und polybromierte Biphenyle (PBB) sind laut der Bedarfsgegenständeverordnung verboten [30].

Die mit Flammschutzmitteln ausgerüsteten Textilien werden in Deutschland u.a. als Arbeitsschutzkleidung an Arbeitsplätzen mit hohem Brandrisiko verwendet [12]. In England werden Kindernachtbekleidung und Kindermatratzen häufig mit flammhemmenden Stoffen ausgerüstet. Wissenschaftler halten es für möglich, dass ein Zusammenhang zwischen der Verwendung von Antimontrioxid als Flammschutzmittel in Matratzen und dem plötzlichen Kindstod besteht. Ein solcher Zusammenhang ist allerdings nicht nachgewiesen und keinesfalls plausibel [12]. Nach Ansicht des BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) sollten jedoch in den Privatbereichen wie Bekleidung, Heimtextilien und Spielzeug keine Flammschutzmittel verwendet werden. Bei Einsatz sind solche Produkte speziell zu kennzeichnen. Die Europäische Norm 71-2 beinhaltet bereits für textiles Spielzeug einen Test auf Entflammbarkeit. Gleichartige Anforderungen werden augenblicklich vom Europäischen Komitee für die Normung von Kindernachthemden ausarbeitet (DIN EN 14878, Entwurf) [12].

### **3.4.2 Antiflammausrüstung**

in der Sprache der Textilindustrie umfasst der Ausdruck ‚Ausrüstung‘ die gesamten Verfahren der Textilveredelung, mit denen sich Rohgewebe verfeinern lassen. Antiflammausrüstung beinhaltet eine chemische Behandlung von Fasern und Stoffen, um das Nachbrennen und Nachglimmen zu verhüten [29]. Unter einer flammhemmenden Ausrüstung versteht man anorganische oder organische Stoffe, die insbesondere Holz und Holzwerkstoffe, Kunststoffe, Textilien flammfest machen sollen. Dies wird erreicht, indem sie die Entflammung der zu schützenden Stoffe ver- und die Entzündung behindern sowie eine Verbrennung erschweren [28].

Bei der Chemiefaserherstellung können Flammschutzmittel der Spinnmasse zugegeben werden [33]. Das kann entweder durch Bildung einer Schutzschicht gegen den Sauerstoffzutritt oder durch Mittel erreicht werden, die unbrennbare Gase entwickeln [33]. Die Ausrüstungsmittel sollen gemäß ihrer chemischen Zusammensetzung über

reinigungsbeständige Eigenschaften verfügen, ohne die Eigenschaften der Faser zu verändern [33]. Die Produkte dürfen jedoch nicht giftig oder krebserregend sein [33]. Des Weiteren dürfen im Brandfall keine giftigen Gase oder ätzenden Säuren freigesetzt werden, und die Rauchentwicklung muss auf ein Minimum reduziert werden. Bei der Herstellung von antinflammausgerüsteten Textilien entstehen Dioxine, worunter einige ungiftig sind, während andere zu den giftigsten Stoffen gehören, die es gibt [31]. Dioxine sind wasserunlöslich, gelangen über das Textil in die Haut und lagern sich dort im Fettgewebe an. Dioxine können Krebs verursachen, sind teilweise für Störungen des Stoffwechsels verantwortlich und können das Immun- und Nervensystem erheblich schädigen [34].

Im Vergleich zu vielen anderen Textilhilfs- und Ausrüstungsmitteln, die nur in geringen Mengen auf dem Textilerzeugnis verbleiben, kann eine flammhemmende Beschichtung bis zu 20 % des Warengewichts betragen [12].

### **3.5 Gesetzliche Grundlagen und Notwendigkeit der Abwasserreinigung**

Alle Mitgliedstaaten der europäischen Union haben ein gemeinsames Wassergesetz, das als EU-Richtlinie von den Einzelstaaten in nationales Recht umzusetzen ist [35]. Die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) ist ein Prüfverfahren, mit dem die Auswirkungen von Vorhaben auf die Umwelt systematisch bewertet werden. Auf EU-Ebene wurden hierzu die Richtlinien 85/337/EWG und 2001/42/EG erlassen [35]. Dabei handelt es sich um die Prüfung bestimmter öffentlicher und privater Projekte sowie deren Umweltauswirkungen [35]. Mit dem Gesetz vom 27. Juli 2001 wurden EU-Richtlinien zum Umweltschutz in deutsches Recht umgesetzt. Durch dieses Gesetz wurden mehrere Umweltgesetze wie das Bundes-Immissionsschutzgesetz sowie das Wasserhaushaltsgesetz und das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz entsprechend angepasst [35]. Das Wasserhaushaltsgesetz ist die Grundlage der Rahmenabwasserordnung auf Bundesebene[17], [35].

In der Abwasserordnung hat die Bundesregierung mit Zustimmung des Bundesrates die Anforderungen bezüglich der Einleitung von Abwasser in die Gewässer festgelegt. In den Anhängen dieser Verordnung stehen die Mindestanforderungen für häusliches Abwasser und für verschiedene Industriebranchen, jeweils in Übereinstimmung mit dem

Stand der Technik [35]. Diese Abwasserverordnung ist in 57 Branchen eingeteilt und gilt sowohl für die Direkt- als auch die Indirekteinleiter [17].

„Der Anhang 38 der Abwasserverordnung gilt für Abwässer der Textilherstellung und Textilveredelung, deren Schadstofffracht im Wesentlichen aus der gewerblichen und industriellen Bearbeitung und Verarbeitung von Spinnstoffen und Garnen sowie der Textilveredelung stammt“ [9]. Laut diesem Gesetz sind alle Schadstofffrachten, die durch produktions- und prozessintegrierte Maßnahmen entstehen, so gering wie möglich zu halten. Hierbei ist zugleich eine Wiederverwendung des gereinigten Abwassers anzustreben. Es fordert bei Rest-Farbklotzflotten und Rest-Druckpasten eine mindestens 95-%ige Entfärbung für die Indirekteinleitung in Kläranlagen, und es setzt Grenzwerte bezüglich der spektralen Absorptionskoeffizienten, die bei den behandelten Abwasserströmen vor der Einleitung in den Vorfluter wirksam werden [36]. Aus diesem Grund stellt sich die Farbigkeit von insbesondere Abwässern aus Textilfärbereien als das größte Problem dar. Hier wird die Färbung als Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK [ $m^{-1}$ ]) oder auch Durchsichtigkeitsfarbzahl (DFZ [ $m^{-1}$ ]) gemessen. Die DFZ ist mittels Stichprobe bei drei Wellenlängen zu bestimmen [18]. Zur Vereinfachung werden die Durchsichtigkeitsfarbzahlen in der sogenannten gewichteten FZ zusammengefasst, die sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$FZ = \frac{DFZ_{436}^2 + DFZ_{525}^2 + DFZ_{620}^2}{DFZ_{436} + DFZ_{525} + DFZ_{620}} [m^{-1}] \quad [18]$$

Auf Grundlage der spektralen Absorptionskoeffizienten 7, 5, 3  $m^{-1}$  ergibt sich eine gewichtete Farbzahl von 5  $m^{-1}$ . Im Fall einer indirekten Einleitung müssen die Betriebe die oben genannten gesetzlichen Einleitungsbedingungen mithilfe einer eigenen Abwasseraufbereitungsanlage einhalten [36].

### **3.6 Behandlungskonzepte zur Entfärbung azofarbstoffhaltiger Abwasserkonzentrate**

Um die im Anhang 38 der Abwasserverordnung von den Textilherstellern geforderten Grenzwerte insbesondere im Hinblick auf die Farbigkeit einzuhalten, werden in der

Praxis verschiedene Verfahren eingesetzt. Diese lassen sich in mehrere Gruppen wie physikalische, chemische und biologische Verfahren einteilen.

Da die Zusammensetzung industrieller Abwässer oft sehr komplex ist, kommt zwecks Einhaltung der gesetzlich geforderten Grenzwerte häufig eine Kombination aus physikalischen, chemischen und biologischen Abwasserbehandlungsverfahren zum Einsatz.

Aus diesem Grund ist die Kombination der Verfahren, die sich den jeweiligen betrieblichen Erfordernissen anzupassen hat, im Ganzen gesehen so unterschiedlich wie die Färbeverfahren selber [36]. Für die Auswahl eines geeigneten Verfahrens werden Kriterien wie Wasserlöslichkeit, Polarität und Konzentration der Farbstoffe berücksichtigt [35]. Bei Beachtung der Zielsetzung (Vorbehandlung, Entfärbung, Mineralisierung, Recycling) müssen außerdem auch die ökonomischen Gesichtspunkte einbezogen werden [35]. Die wichtigsten dieser Verfahren werden in der Folge beschrieben.

### **3.6.1 Stand der Technik**

#### **3.6.1.1 Chemische und physikalische Verfahren**

Chemische Verfahren beruhen auf der Zugabe von chemischen Stoffen, die mit den unerwünschten Abwasserinhaltsstoffen reagieren. Dieser Behandlungsschritt ist erforderlich, wenn die zu behandelnden Abwässer mit hohen Farbstoffkonzentrationen und Salzgehalten belastet sind [36]. Dazu gehören Verfahren wie Fällung, Flockung, Adsorption, Oxidation- und Reduktionsverfahren und Advanced-Oxidation-Processes (AOPs). Generell werden an die chemischen Reaktionen in der Abwasserbehandlung höhere Anforderungen gestellt [35]. Die Reaktionen müssen so schnell wie möglich ablaufen. Es dürfen keine toxischen Reaktionsprodukte gebildet werden. Die Reaktionen müssen sich so weit abschließen, dass keine Reste der Ausgangsprodukte zurückbleiben. Das betrifft auch alle Chemikalien, die bei den geringsten Überschüssen das resultierende Gleichgewicht nach der Produkt-Seite verlagern. Mindestens eines der Reaktionsausgangs- oder endprodukte muss messtechnisch erfassbar sein [36].

Im Fällungsverfahren werden Chemikalien als Fällmittel in das Abwasser gegeben, um mittels chemischer Reaktion einen im Abwasser löslichen Stoff in seine unlösliche partikuläre Form zu überführen [35]. Der Begriff Fällung erfasst auch das gezielte Brechen der Stabilität von Kolloiden [35]. Als Beispiel ist hier die chemische Reaktion mit Eisen- bzw. Aluminiumhydroxid unter Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge zur pH-Wertstabilisierung zu nennen [18].

Zur Überführung kolloidal gelöster Stoffe in gut absetzbare Makroflocken werden Flockungsvorgänge unter Zugabe von Flockungsmitteln durchgeführt [35]. Zur Entfernung der geflockten Abwasserinhaltsstoffe stehen dann die klassischen Trennverfahren wie Sedimentation, Flotation und Filtration zur Verfügung [35]. Diese Behandlungsverfahren stellen sich aufgrund der relativ einfachen und unkomplizierten Verfahrenstechnik für hochbelastete farbige Abwässer als geeignet dar [18]. Ein großer Nachteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, dass sich neben den Kosten für die erforderlichen Chemikalien die anfallenden Schlammengen erhöhen. Außerdem erhöht sich auch die Salzfracht im Wasser [18], [35], [36].

Als ein spezielles Flockungsverfahren ist die Elektroflotation anzuführen, bei der Eisen und/oder Aluminium als Opferanoden verwendet werden [17], [18]. Während der Elektrolyse steigt der pH-Wert der Lösung, so dass aus dem aufgelösten Metall flockende Metallhydroxide gebildet werden. Die Wasserinhaltsstoffe lagern sich dann langsam an die gebildeten Hydroxidflocken an. Die Opferanoden müssen in regelmäßigen Zeitabständen erneuert werden [17], [18].

Bei der Adsorption binden sich gelöste Inhaltsstoffe an die Oberfläche eines Adsorbens, um eine physikalische oder chemische Verbindung einzugehen [18]. Als Adsorbens wird hauptsächlich Aktivkohle oder Braunkohlenstaub verwendet. Die Adsorption wird in der Abwasserreinigung zur Anreicherung von im Abwasser gelösten organischen Verunreinigungen wie Farbstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und biologisch schwer abbaubaren Schadstoffen eingesetzt [35]. Dieses Verfahren wird häufig bei der Reinigung von Deponiesickerwasser und Abwässern aus Textil- und Chemieindustrie eingesetzt [35]. Die Methode ist allerdings für hochkonzentrierte Abwässer nicht geeignet. Problematisch ist dabei eine begrenzte Anzahl von Adsorptionsplätzen auf dem Adsorbens, um welche die einzelnen Stoffe konkurrieren und sich gegenseitig bei den Adsorptionsvorgängen beeinflussen [18]. Die unterschiedlichen Affinitäten der Abwasserinhaltsstoffe zur Aktivkohle können bei wechselnden Konzentrationen im

Abwasser zu Verdrängungsmechanismen auf dem Adsorbens und einer Rücklösung in die wässrige Phase führen [35]. Ein weiterer Grund für die begrenzte Adsorptionskapazität für Inhaltsstoffe sind die im Abwasser vorliegende Kolloide, die die Oberfläche des Adsorbens verkleben, was zur Blockierung des Porensystems führt [35]. Unter den chemischen Verfahren der Abwasserbehandlung spielen die Oxidations- und Reduktionsverfahren eine wichtige Rolle ein [17], [35]. Sie werden sowohl zur Elimination von anorganischen Ionen und Molekülen als auch zur Entfernung von organischen Komponenten aus dem Abwasser eingesetzt. Anwendung finden Oxidations- und Reduktionsverfahren bei der Abwasserbehandlung insbesondere in der Textil-, chemischen und metallverarbeitenden Industrie [35]. Viele Farbstoffe können unter Zugabe eines Oxidationsmittels oxidiert werden, wodurch sie ihre Farbigkeit verlieren. Sie sind in der Lage, auch starke oder hochkonzentrierte Oxidationsmittel vollständig zu mineralisieren [17].

Es werden verschiedene Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid, Fenton-Reagenz ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), Peroxodisulfat und UV-Licht mit und ohne Katalysator (z.B.  $\text{TiO}_2$ ) verwendet [37], [38], [39].

Einzelne Untersuchungen haben gezeigt, dass die Entfärbung durch Anwendung von UV-Bestrahlung zusätzlich zur Anwendung von Ozon nicht verbessert wird. Dies wird mit der geringen Eindringtiefe der Strahlung begründet [17]. Aktuell werden häufig chemische Oxidationen wie die Ozonisierung in einer kombinierten Form mit AOP-Verfahren wie Ultraschall eingesetzt [17], [40]. AOP-Verfahren basieren auf der Bildung von hochreaktiven Radikalspezies wie Hydroxylradikalen ( $\text{OH}^\bullet$ ). Die Oxidation wird dabei direkt über die verfahrensgenerierten OH-Radikale bewirkt. So haben Lall et al. bei der Untersuchung des Reaktivfarbstoffes Reactive Blue 19 einen deutlichen Farbstoffabbau beobachtet, wenn gleichzeitig Ultraschall verwendet wird [40]. Neben dem geringen verfahrenstechnischen Aufwand sind bei Oxidationsverfahren außer dem Oxidationsmittel keine weiteren Chemikalien nötig. Allerdings sind sie in den meisten Fällen nicht als eigenständiges, sondern nur als Teilschritt eines mehrstufigen Behandlungsverfahrens einsetzbar [35]. Hierbei ist die Entstehung neuer Nebenprodukte und ihre Akkumulation während der Behandlung mit in Betracht zu ziehen.

Tabelle 4: Oxidationspotenziale verschiedener Oxidationsmittel [17], [35]

Oxidationsmittel	$E_0$ [V]
Ozon	2,07
Wasserstoffperoxid	1,78
Luftsauerstoff	1,23
Peroxodisulfat	2,18

### 3.6.1.2 Physikalische Verfahren

Membranverfahren stellen sich als neue Technologien zur Abwasserbehandlung dar. Ein Membranverfahren ist ein prozessnahes physikalisches Trennverfahren, mit dem es gelingt, Produkte, eingesetzte Chemikalien, Prozesswasser und entstandene Nebenprodukte gezielt abzutrennen bzw. anzureichern [18]. Die getrennten Hilfsstoffe und das gereinigte Prozesswasser können dem Prozess wieder zugeführt werden [18]. Das zu behandelnde Abwasser wird durch die Membran in zwei Teilströme, i.e. ein Permeat und ein Konzentrat oder Retentat, aufgeteilt. Die Triebkraft für dieses Trennverfahren ist die Druckdifferenz, die sich der Membran mitteilt [41]. Membranen werden je nach Art des Trennprozesses in zwei verschiedene Typen unterschieden, die Porenmembran und die Umkehrosmose [35]. Die Ultra-, Mikro- und Nanofiltration basieren auf dem Prinzip der Porenmembran. Der Umkehrosmose ist dem Prinzip gleichzusetzen, dass die Abwasserinhaltsstoffe durch Diffusion die Membran durchfließen [41]. Eine weitere Entwicklung ist das Membranbelebungsverfahren, bei dem es sich um einen biologischen Abbau im Belebungsbecken und die Abtrennung der Biomasse durch nachgeschaltete Membranen handelt [18]. Aufgrund einer hohen Rückhaltung von Stoffen wie multiresistenten Bakterien, Keimen und Reststoffen wie Pharmazeutika und Hormonen kommt dieses Verfahren überwiegend in der kommunalen Abwasserreinigung zum Einsatz [18], [41], [42].

Die Membrantechnik findet außerdem Anwendung in der Textilindustrie bei Farbstoffabwässern, bei Elektrotauchlackierungen, bei Waschwässern aus der metallverarbeitenden Industrie und bei Ölemulsionen [35]. Ein bedingter Vorteil dieses Verfahrens ist der geringe Platzbedarf.

Das Mikrofiltrationsverfahren wird in der Getränkeindustrie, der Humanmedizin und in der Molekularbiologie verwendet, bei denen ein partikelfreies Filtrat erforderlich ist [41].

Marzinkowski et al. berichten über ein kombiniertes Verfahren zum Abwasserrecycling, bestehend aus einem biologischen Verfahrensschritt mit einem Scheibentauchkörper und einer Cross-Flow-Mikrofiltration [42]. Die Ultrafiltration, die in einigen Betrieben zur Entfärbung des Abwassers aus dem Waschvorgang bei der Färbung mit Reaktivfarbstoffen verwendet wurde, erwies sich als ungeeignet für die Entfärbung. Dagegen bewährte sich die Nanofiltration mit einer Entfärbeleistung von 85 bis 100 % als eine leistungsfähige Methode [43]. Zur Eliminierung der Salzfracht in den Abwässern erbrachte die Umkehrosmose mit einer Salzurückhaltung von 93% ein beachtliches Ergebnis [41], [43]. Allerdings ist sie bezüglich des Farbstoffrückhaltes im Vergleich zur Nanofiltration etwas ungünstiger [41].

Der Membraneinsatz zur Abwasserbehandlung ist mit einem erhöhten Energiebedarf verbunden. Ein weiterer negativer Effekt ist, dass sich bei diesem Verfahren auf der Membranoberfläche Deckschichten ausbilden, die die Leistungsfähigkeit erheblich einschränken [35], [36].

Handelt es sich bei den so genannten Deckschichten um eine Ablagerung von anorganischen Inhaltsstoffen, die bei der Aufkonzentrierung die Löslichkeitsgrenze überschreiten und kristallisieren, so wird dieser Prozess „Scaling“ genannt [35]. Die Ablagerung organischer Stoffe, der „Fouling-Effekt“, kommt gleichfalls häufig vor. Bildet sich ein Biofilm durch Mikroorganismen aus, so wird dies „Bio-Fouling“ genannt [41], [45].

### **3.6.1.3 Biologische Verfahren**

Biologische Verfahren sind wegen ihrer vergleichsweise kostengünstigen Betriebsweise ein wesentlicher Baustein in der Konzeption einer Abwasserbehandlungsanlage [46].

Die Inhaltsstoffe im Abwasser werden dabei durch Mikroorganismen abgebaut. Die hierbei stattfindenden Abbauvorgänge sind prinzipiell dieselben wie die natürlichen Vorgänge, die auch in den Gewässern und den Böden vorkommen, und sie werden lediglich unter Zuhilfenahme von technischen Mitteln in Reaktoren nachgebildet [47]. Die Abwasserinhaltsstoffe sind in einer biologischen Kläranlage nach dem jeweiligen Stand der Technik in dem Ausmaß zu eliminieren, dass sie ohne erhebliche

Beeinträchtigung von den Gewässern aufgenommen werden können [35]. Die mit Farbstoff hochbelasteten industriellen Abwässer werden häufig biologisch behandelt.

Im Abwasser sind energiereiche, hochmolekulare, organische Verbindungen wie Proteine, Fette und Kohlenhydrate sowie anorganische Verbindungen wie z.B. Salze enthalten [18], [35]. Sie werden zuerst mithilfe von Exoenzymen der Mikroorganismen in ihre Bausteine zerlegt (Hydrolyse) [35]. In weiteren Abbauschritten werden sie in Biomasse, Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser umgewandelt [18], [35]. Der Abbau läuft dabei über die Adsorption an die Flockenoberfläche des Belebtschlammes und die Resorption in das Innere der Flocke [18]. In der Flocke werden die energiereicheren Verbindungen durch Dissimilation abgebaut, wobei Energie freigesetzt wird [18]. Die Substrate werden sodann oxidiert. Nur durch eine Spezialisierung des Belebtschlammes und mit angepassten Bedingungen kann der Abbau bestimmter Stoffe erzielt werden [18], [35]. Auch Abwasser mit biologisch schwer abbaubaren Verbindungen kann in hierfür vorgesehenen speziellen Industriekläranlagen auf Biobasis effizient behandelt werden.

Es kommen sowohl aerobe Verfahren unter Zugabe von Sauerstoff als Elektronenakzeptor als auch anaerobe Verfahren mit Sauerstoffausschluss und unter Zugabe von Nitrat, Fumarat oder Sulfat als Elektronenakzeptoren zum Einsatz. In manchen Verfahren schließt sich an den anaeroben Abbau noch ein aerober Abbau zwecks vollständiger Wasserreinigung an.

Die einzelnen Verfahren sowie eine kombinierte Form, die sich der Farbstoffentfernung im Abwasser widmet, werden nachfolgend beschrieben.

### **Aerobe Verfahren**

Aerob-biologische Verfahren sind die Grundlage einer kommunalen Kläranlage. Dieses Verfahren ist für relativ geringbelastete Abwässer mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von weniger als 3000 mg/l besonders gut geeignet [43].

Man unterscheidet beim aeroben Verfahren zwischen dem Belebtschlammverfahren und dem Biofilm. Bei dem Belebtschlammverfahren (activated sludge process) wird das Abwasser durch die Stoffwechsel-Aktivität der suspendierten chemoorganoheterotrophen Mikroorganismen, dem sogenannten Belebtschlamm,

weitestgehend gereinigt [47]. Dieses Verfahren besteht aus drei Schritten: Belebungsbecken, Nachklärbecken und Rücklaufschlamm. In dem Belebungsbecken erfolgt der biologische Abbau. Das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch wird entweder (i) durch Oberflächenbelüfter oder (ii) durch Einblasen von Druckluft oder (iii) durch Begasung mit Reinsauerstoff belüftet. Die Trennung des gereinigten Abwassers vom Belebtschlamm geschieht anschließend durch die Sedimentation im Nachklärbecken. Vom Nachklärbecken wird ein großer Teil des Belebtschlammes wieder in das Belebungsbecken zurückgeführt (Rücklaufschlamm). Der nicht zurückgeführte Teil (Überschussschlamm) bildet das Abfallprodukt des Verfahrens [48].

Der Einsatz immobilisierter Mikroorganismen zur Abwasserreinigung in Form von Biofilmen geht bis in das 19. Jahrhundert zurück [48]. Biofilmverfahren beruhen darauf, dass sich Mikroorganismen auf Feststoffoberflächen ansiedeln und daher nicht mehr mit dem Abwasser aus der Kläranlage ausgetragen werden. Die Vermehrung der Mikroorganismen bzw. des Biomassenwachstums, welches die Haftung an der Feststoffoberfläche verschlechtert, kann durch eine parallel zur Feststoffoberfläche wirkende Kraft wie z.B. eine Wasserströmung reguliert werden, indem sie die Ablösung dicker Biofilmschichten veranlasst [35]. Beispiele für Biofilmverfahren sind Tropfkörper und Rotationstauchkörper [48].

Das am häufigsten zum Einsatz kommende Verfahren zur aeroben biologischen Reinigung von Abwasser ist das Belebungsverfahren [49]. Die deutliche Verfärbung des Vorfluters beweist die Problematik der indirekten Einleitung von farbigen Textilabwässern in kommunale Kläranlagen mit Belebtschlammbehandlung [35].

Im aeroben Milieu werden die zerlegten organischen Verbindungen unter Mitwirkung von Sauerstoff oxidiert. Dies bedeutet, dass sie in sehr energiearme mineralische Endprodukte wie Kohlendioxid und Wasser umgewandelt werden [35], [36]. Zur Energieübertragung im Zellstoffwechsel von Mikroorganismen dienen Verbindungen der Aminosäure mit Phosphaten, ATP (Adenosintriphosphat) und ADP (Adenosindiphosphat) [35]. Der Abbau von Aromaten erfolgt durch einen elektrophilen Angriff in Gestalt von Oxygenasen. Wegen der reduzierten Elektronendichte wird dieser durch die Substitution mit Sulfonat-, Azo-, Nitro- und Chlorgruppen erschwert [36].

Bei einer aeroben Entfärbung wird die enzymatische Spaltung der Azobindung vorausgesetzt. Sie erfolgt z.B. durch Entfernung von Peroxidasen oder Laccasen mittels Pilzen, die über radikalische Mechanismen eine unspezifische Oxidation veranlassen

[36]. Azoreduktasen, die auch in Anwesenheit von Sauerstoff eine Reduktion der Azobindung verursachen, sind spezifisch und erfordern zur Azobindung das Vorhandensein einer Hydroxygruppe in Para- oder Ortho-Stellung [36].

Viele Studien zeigen, dass die meisten löslichen Farbstoffe, insbesondere Reaktivfarbstoffe, sich aerob nicht entfärben lassen [17], [18]. Nur in Einzelfällen und unter spezifischen Bedingungen konnte bei Farbstoffen wie C.I. Acid Orange 7 und p-Aminoazobenzol ein aerober Abbau nachgewiesen werden [17].

### **Anaerobe Verfahren**

Bei diesem Verfahren werden Abwässer durch Mikroorganismen behandelt, die keinen Sauerstoff benötigen. Anaerobe Abwasserreinigungsanlagen erweisen sich für organisch hochbelastete Abwässer als besonders geeignet [17].

Grundsätzlich erfolgt ein anaerober Vorgang in vier Stufen, die hintereinander geschaltet werden: (i) Hydrolyse-Phase, (ii) Versäuerungs-Phase, (iii) Acetogen-Phase und (iv) Methanogen-Phase. In der ersten Phase werden die oft ungelösten, hochmolekularen Verbindungen enzymatisch in gelöste Bruchstücke überführt. In der Versäuerungsphase entstehen durch fakultativ und obligat anaerobe Bakterien  $H_2$ ,  $CO_2$ , organische Säuren und Alkohole. Die acetogenen Bakterien setzen die organischen Säuren in der dritten Stufe zu Essigsäure um. Anschließend wird in der letzten Phase durch Methanbakterien Methan produziert. Das entstehende Methan kann u.a. als Biogas und somit als Energiequelle genutzt werden [35].

Der anaerobe Abbau einer Substanz benötigt deshalb mehr Stoffwechselschritte als der aerobe Abbau. Ihr signifikanter Unterschied liegt im Ausmaß der durch Mikroorganismen gewonnenen Energie [35]. Beide Verfahren weisen eine hohe Abbauleistung auf. Weitere Vorteile sind die verhältnismäßig geringe Überschussschlammproduktion sowie die Gewinnung von Methan als Energiequelle. Nachteile wie die hohe Empfindlichkeit gegenüber Milieuschwankungen und Betriebsbedingungen wie Temperatur und pH-Wert stehen diesen Vorteilen entgegen [50], [51].

Bei anaeroben Verfahren erfolgt neben der Adsorption von unlöslichen Farbstoffen an Bioschlamm auch die Entfärbung von Azofarbstoffen und einigen basischen Farbstoffen

[17]. Die Entfärbung der meisten gelösten Farbstoffe erfordert nicht das Erreichen der Methanogen-Phase. Eine Entfärbung kann vielmehr während der Hydrolyse- und Versäuerungsphase stattfinden [18].

Erstmals wurde 1911 über den biologischen Abbau von Azofarbstoffen im Bereich der Lebensmitteltechnologie berichtet [46]. Die Reduktionsmechanismen wurden zuerst an fakultativ anaeroben intestinalen Bakterien untersucht. Dabei ging es um die toxikologische Wirkung von beispielsweise Lebensmittelfarbstoffen auf Azobasis und der von ihnen freigesetzten aromatischen Amine [52]. Später, 1937, wurden Studien veröffentlicht, die über die Fähigkeit anaerober Bakterien zur reduktiven Spaltung der Azofarbstoffe berichten [36]. In der Nachhut der Untersuchungsergebnisse wurden auf deren Grundlage verschiedene Azofarbstoffe verboten [36], [52], [53]. In Abbildung 7 ist die anaerobe Entfärbung der Azofarbstoffe dargestellt.

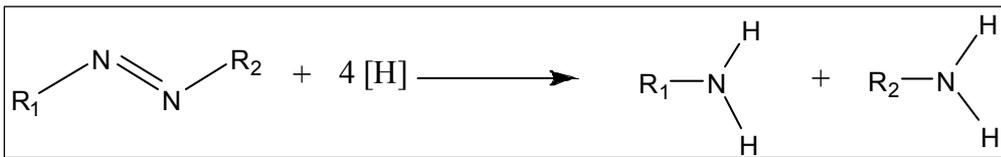


Abbildung 7: Allgemeine Reaktionsgleichung für die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen [52]

Durch die Spaltung der Azobindung werden als Reaktionsprodukt zwei aromatische Amine freigesetzt. Die Azobindung stellt sich als terminaler Protonenakzeptor unter reduktiven Bedingungen dar. Die Entfärbung wird allgemein so beschrieben, dass bei Abbau eines organischen Substrats die Reduktionskraft auf den Azofarbstoff übertragen wird. Die für diese Übertragung verantwortlichen Coenzyme sind Nicotinamid-adenin-dinucleotid ( $\text{NAD}^+$ ) bzw. Nicotinamid-adenin-dinucleotid-phosphat ( $\text{NADP}^+$ ) [46]. Während der Behandlung nehmen diese Coenzyme den Wasserstoff auf, der von den Dehydrogenasen abgespalten wird. Durch sie wird der Wasserstoff auf einen anderen Wasserstoffakzeptor übertragen. Dabei können sie Energie gewinnen. Diese Transportmetabolite  $\text{NADH}/\text{H}^+$  bzw.  $\text{NADPH}/\text{H}^+$  werden als Reduktionsäquivalente oder Redoxmediatoren bezeichnet [46]. Als Redoxmediatoren werden in der Literatur verschiedene im Cytoplasma vorhandene Verbindungen aufgeführt, z.B. reduzierte Flavine bzw. Co-Faktoren wie  $\text{FADH}_2$ ,  $\text{FMNH}_2$  und Riboflavin [36], [46]. Die Spaltung der Azobrücke erfolgt bei der Wasserstoffaufnahme. Da die reduzierten Enzyme

inklusive der Flavine gegen Sauerstoffanwesenheit sehr empfindlich sind, verlangt die Reduktion die Abwesenheit von Sauerstoff [36], [46].

Tabelle 5: Redoxpotenziale für verschiedene biochemische Redoxreaktionen, (pH=7, T= 25°C) [10], [36]

Redoxhalbpotenziale (oxidiert/reduzierte Form)	E <sub>0</sub> [mV]	Transfer
2SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 2H <sub>2</sub> O	-574	2e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>
NAD <sup>+</sup> / NADH+H	-320	2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>
S <sub>0</sub> / HS <sup>-</sup>	-270	2e <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>
S <sub>0</sub> / H <sub>2</sub> S	-250	2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>
FAD / FADH <sub>2</sub>	-220	2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>
FMN / FMNH <sub>2</sub>	-220	2e <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup>
C.I. Reactive Orange 96 / aromatische Amine	-133	4e <sup>-</sup> + 4H <sup>+</sup>

Die Redoxpotenziale unterschiedlicher Redoxsystem, die an der Reduktion von Azobindungen teilnehmen, sind in Tabelle 5 aufgeführt [36]. Die Reduktion des Reaktivfarbstoffs Reactive Orange 96 kann theoretisch mithilfe aller in der obigen Liste aufgeführten Redoxsysteme erfolgen [36].

Neuere Untersuchungen zeigen, dass unter der Zugabe von künstlichen Redoxmediatoren wie Chinonen (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) die Reduktion von Azoverbindungen verbessert wurde [53]. Dabei erfolgt eine extrazelluläre Reduktion von ionischen Substanzen wie sulfonierten Azofarbstoffen, die schwer oder gar nicht von Mikroorganismen aufgenommen werden. Daraus wurde die Schlussfolgerung gezogen, dass bei der indirekten extrazellulären Reduktion von Azobindungen mithilfe von Hydrochinonen der Sulfonierungsgrad und das Molekulargewicht von Bedeutung sind [53]. Beim Einsatz künstlicher Redoxmediatoren ist keine Adaption an anaerobe Kulturen erforderlich. Schlämme aus einer konventionellen kommunalen Kläranlage zeigen sich für diese Maßnahme als gut geeignet [36].

Die Entfärbung kann ebenfalls durch eine biologisch induzierte chemische Reduktion erfolgen. Der Abbau wird in diesem Fall durch Sulfid bewirkt. Die im anaeroben Bioschlamm sulfatreduzierenden Bakterien (Desulfurikanten) nutzen das im Abwasser enthaltene Sulfat als Elektronenakzeptor und reduzieren dieses innerhalb der anaeroben Atmung (Sulfat-Reduktion, Desulfurikation) zu Schwefelwasserstoff oder Sulfid. Sulfid wird dann zu elementarem Schwefel oxidiert. Die Azobindung nimmt den

Wasserstoff als terminalen Elektronenakzeptor auf und wird dadurch reduziert [36],[46], [56].

Die verschiedenen anaeroben Abbaumechanismen sind in Abbildung 8 dargestellt.

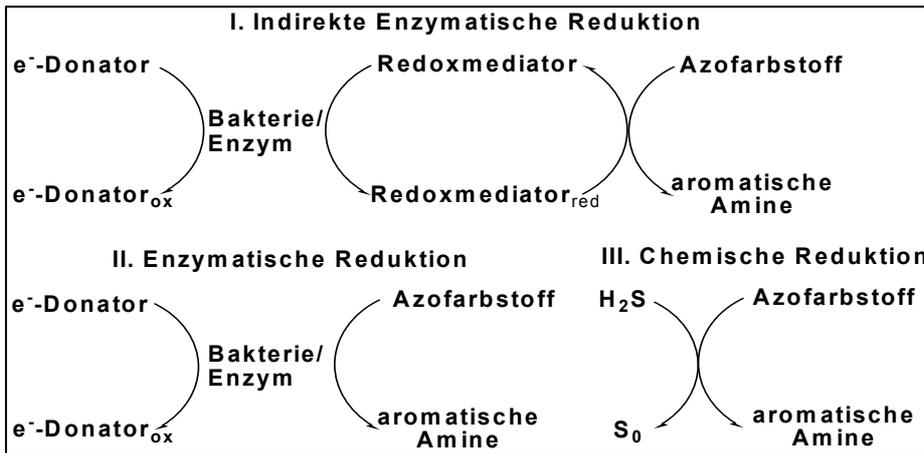


Abbildung 8: Mechanismen anaerober Reduktion [36]

Die Übertragung von Elektronen vom Redoxmediator auf den Azofarbstoff verlaufen extra- oder intrazellulär [36], [46]. Es wurde zunächst vermutet, dass bei der indirekten enzymatischen Reduktion der Stofftransport ins Cytoplasma, wo sich die Redoxmediatoren befinden, der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist [56]. Im Rahmen der Untersuchungen mit Zellextrakten und lysierenden Zellen wurde dies auch nachgewiesen, bei denen sich eine schnellere Entfärbung als bei intakten bzw. lebenden Zellen beobachten ließ [36], [56]. Liebelt und Hempel beschreiben, dass 90 % der Reduktion und der Entfärbung des Zellmediums von den untersuchten Farbstoffen intrazellulär unter enzymatischem Einfluss und unter Ausschluss von Sauerstoff erfolgt [56]. Für den 10- %igen verbleibenden Umsatz wurden extrazelluläre nicht-enzymatische Vorgänge namhaft gemacht, die ab einem Redoxpotenzial zwischen -350 und -450 mV initiiert werden [36], [56].

Das tatsächlich gemessene Redoxpotenzial im anaeroben Schlamm, bei dem eine Reduktion eines Azofarbstoffs beobachtet wurde, liegt im Bereich zwischen -100 und -400 mV [10], [36].

Die Tendenz zur Elektronenabgabe wird in der Literatur in Relation zu derjenigen des molekularen Wasserstoffes angegeben. In Tabelle 6 werden Redoxpotenziale aufgeführt, die jeweils als Schwellenwert für eine anaerobe Reduktion zu interpretieren sind.

Um das Redoxpotenzial anaerober Michkulturen einzurichten, werden kontinuierlich C-haltige Co-Substrate dem System zugeführt [10]. Als geeignete Co-Substrate werden Acetat, Butanol, Ethanol, Glucose, Isopropanol, Hefeextrakt oder Pyruvat verwendet [17], [36], [58]. Ungeeignet sind Aceton, Toluol, Chlorbenzol [36]. Methanol hat keinen Einfluss auf die Farbstoffreduktion [36]. Die teils im Abwasser vorhandenen Schlichtmittel lassen sich unter anaeroben Bedingungen als leicht abbaubare C-Quellen verwenden. Sie liegen aber in allen Färbereiabwässern nicht vor [10], [36], [54].

Tabelle 6: Schwellenwerte des Redoxpotenzials bei der Entfärbung von Azofarbstoffen [36], [10], [55]

Farbstoff (R = Reaktiv)	Schwellenwert E <sub>0</sub> [mV]	∅-E <sub>0</sub> [mV]	Bezugssystem	Konzentration.
Orange II	- 400	-		-
Amaranth	- 500	-		
Sunset Yellow	- 550	-		
Ponceau SX	- 580	-		
Ponceau 3R	- 620	-		
Tartrazine	- 670	-		
Mordant Yellow 3	- 400	-		0,2 g L <sup>-1</sup>
Amaranth		-50 bis -250		
R. Black 5, R. Red 198, R. Orange 107, R. Yellow 25, R. Red 159, R. Dark Blue HRs	- 350	-350 bis-450		20 g L <sup>-1</sup>
Reactive Orange 96	- 350	-300 bis-400	Pt/AgCl	0,08 mM
Reactive Orange 96	- 200	-200 bis-400	Pt/AgCl	1,6 mM
KKV-Restflotte (1:3)	- 420	-		5 g L <sup>-1</sup>
Reactive Red 141	- 450	- 450 bis -500 500		100 mg L <sup>-1</sup>

### 3.6.2 Anaerob-aerobe Verfahren

Durch verschiedene Forschungen und Untersuchungen wurde ein kombiniertes zweistufiges Anaerob-Aerob-Verfahren als effiziente Methode bezüglich der Entfärbeleistung und der ökonomischen Aspekte ermittelt [35], [36], [43], [46], [49], [55],

[60], [61]. Bei der Behandlung von Azofarbstoffen in Färbereiabwässern konnte durch eine kombinierte anaerob/aerobe Behandlung eine effektive Entfärbeleistung nachgewiesen werden [48].

Bei diesem kombinierten Verfahren sollte im ersten anaeroben Schritt eine reduktive Spaltung der Azobindungen stattfinden. Der zweite, oxidative Prozess verfolgt den Zweck, die entstandenen aromatischen Amine weiter bis zur Mineralisierung abzubauen. Verfahrenstechnisch kann dies entweder batchweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. In den diskontinuierlichen Batch-Prozessen wird ein Bioreaktor wahlweise und im Mischkulturaustausch sowohl anaerob als auch aerob betrieben [36]. Der Aufbau kontinuierlicher Anaerob/Aerob-Verfahren besteht aus ein oder zwei anaeroben Bioreaktoren in Alternation zu einem aeroben Bioreaktor. Der zweistufige anaerobe Prozess manifestiert sich mit der Trennung von Versäuerungs- und Methanstufe. In der Praxis erfolgen aber häufig aus Kostengründen beide Stufen in einem Reaktor [10].

Es wurden von Schulze-Rettmer, Helle und Metzen zahlreiche Laborversuche mit realen Abwasserproben aus Textilveredelungsprozessen durchgeführt [62]. Parallel dazu wurden über dreißig oft im Abwasser vorkommende Farbstoffe untersucht. Die Autoren haben für eine weitgehende Farbstoffeliminierung im Abwasser ein kombiniertes Anaerob/Aerob-Verfahren unter Einsatz von Fäkalien als Cosubstrat vorgeschlagen, das sich unter sowohl ökologischen als auch ökonomischen Gesichtspunkten als eine günstige Methode erwies [17].

Laut Liebel et al. kann man davon ausgehen, dass im Rahmen der biologischen Vorbehandlung der Textilabwässer die Reaktivfarbstoffe unter anaeroben Bedingungen gespalten werden und dass sich durch eine kombinierte Anaerob/Aerob-Behandlung die beste Entfärbeleistung erzielen lässt [56].

Cruz und Buitrón et al. haben Untersuchungen zum biologischen Abbau des in der Textilindustrie häufig verwendeten Dispersionsfarbstoffes Disperse Blue 79 durchgeführt [63]. Die Versuche fanden in einem anaeroben und nachfolgend in einem aeroben Bioreaktor statt [63]. Bei der anaeroben Stufe zeigte sich innerhalb von drei Tagen ein 98 %-iger Abbau. In dem aeroben Bioreaktor wurden die anaerob entstandenen Amine innerhalb von 24 Stunden bis zu 65 % abgebaut [63].

### 3.7 Ultraschall

Schall wird durch zumeist durch periodische mechanische Schwingungen verursacht, die auf ein materielles Medium wie Luft, Wasser, Wände, Fenster usw. – aber nicht durch ein Vakuum - übertragen werden und sich darin als Schallwellen ausbreiten. Rein sinusförmige Schallschwingungen bezeichnet man als Töne. Das menschliche Gehör kann Töne mit Frequenzen von etwa 16 Hz bis zu etwa 20000 Hz wahrnehmen. Außerhalb dieses Hörschallbereichs bezeichnet man Schall mit Frequenzen über 20000 Hz als Ultraschall bzw. mit Frequenzen unter 16 Hz als Infraschall [64].

Ultraschall breitet sich als Longitudinalwelle in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen mit Volumenelastizität aus. Die mechanische Energie wird durch Induzierung von Molekülschwingungen auf ein Medium übertragen. Das Medium wird komprimiert und dehnt sich anschließend wieder aus. Auf diese Weise lässt sich Schall im Medium fortpflanzen. Das Phänomen ist in Abbildung 9 dargestellt [64], [65].

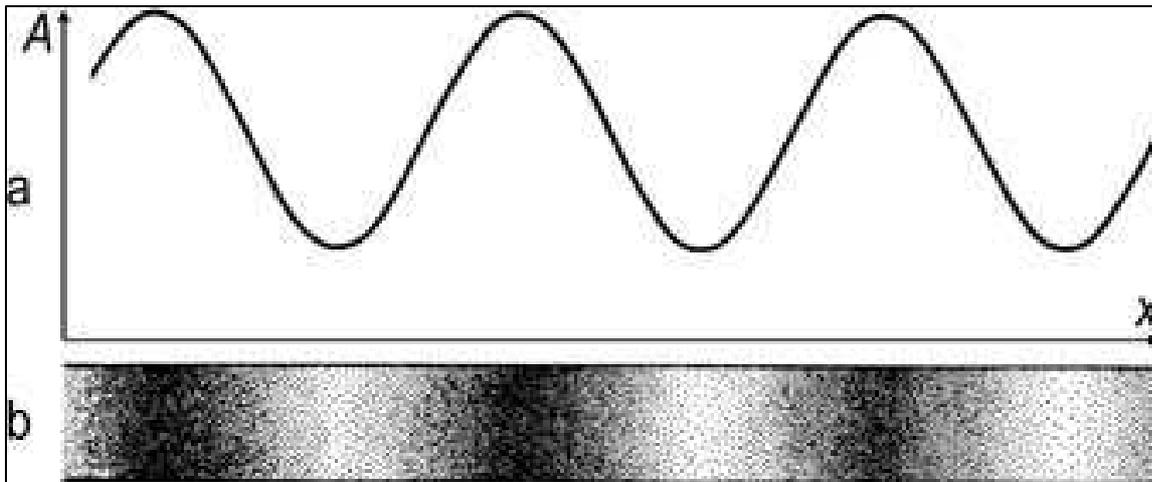


Abbildung 9: Momentbild einer Longitudinalwelle [65].

Der Ultraschall bewirkt im Wasser eine periodische Schwingung zwischen Kompression und Ausdehnung. Eine Kavitation findet statt, wenn die applizierte Leistungsdichte auf die Oberfläche des Schallgebers im Wasser bei Raumtemperatur mehr als  $0,3 \text{ W/cm}^2$  erreicht [64], [66]. In der Kompressionsphase wird auf die Moleküle Druck ausgeübt. In der Ausdehnungsphase werden die Teilchen der Flüssigkeit wegen des geringeren Drucks so stark auseinander gezogen, dass kleine Hohlräume, die so genannten Kavitationsbläschen, entstehen können. In der Konsequenz verliert das Medium seine natürliche Kohäsion [65], [67].

Unter Kavitation versteht man einen zusammenhängenden Prozess, der sich aus der Bildung, dem Wachstum und plötzlichem Kollaps einer Kavitationsblase in einer Flüssigkeit zusammensetzt, hervorgerufen durch Ultraschall [64]. Die Höhe des negativen Drucks, der zur Induzierung von Kavitation notwendig ist, hängt von der Zugfestigkeit des Mediums ab. Diese lässt sich durch mehrere Stoffparameter, wie Dampfdruck der Flüssigkeit oder gelöstes Gas beeinflussen [68]. Die entstandenen Kavitationsbläschen fluktuieren im Medium und nehmen in dieser Zeit Ultraschallenergie auf [69].

Es wird zwischen zwei Arten, einer transienten und einer stabilen Kavitation unterschieden. Die transiente Kavitation beruht generell auf mehreren Zyklen der Kompression und Ausdehnung unter Vergrößerung des Blasenradius statt. Gleichwohl kann eine stabile Kavitation bei Erreichen einer Gleichgewichtsgröße vergleichsweise wesentlich länger andauern [64]. Die Kavitationsblase besitzt während der Ausdehnungsphase eine größere Oberfläche als in der Kompressionsphase. Aufgrund der stattfindenden Gasdiffusion, die sich proportional zur verfügbaren Fläche verhält, nimmt die Kavitationsblase von Zyklus zu Zyklus an Volumen zu [69].

Bei Erreichen einer kritischer Größe wird die Kavitationsblase instabil, und sie kollabiert während der Kompressionsphase aufgrund des anliegenden Flüssigkeitsdruckes unter Freisetzung der eingeschlossenen Gase und Dämpfe, wobei Temperaturen von 5000°C und Drücke von 500 bar auftreten [68]. Dies ist zur Verdeutlichung in Abbildung 10 dargestellt.

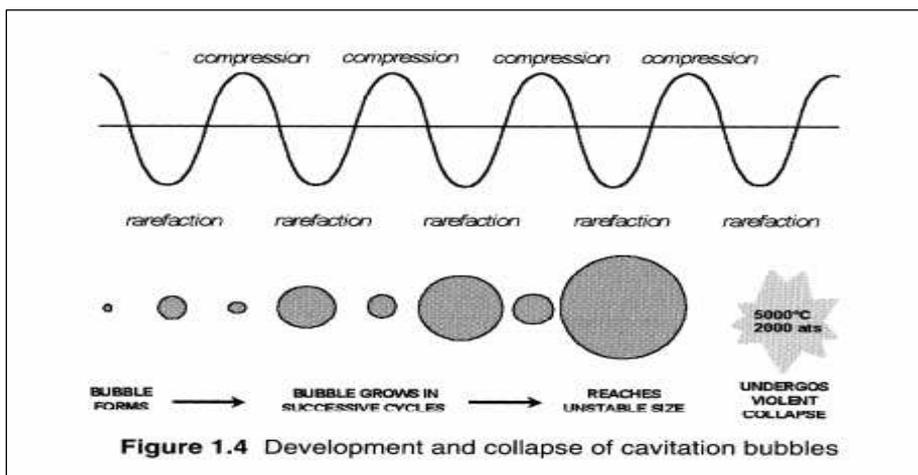


Abbildung 10: Bildung, Wachstum und Kollaps von Kavitationsblasen [64]

Die sonochemischen Reaktionen sind auf die extremen Bedingungen zurückzuführen, die während des Kollapses der Kavitationsblase entstehen [65]. In drei Reaktionszonen, dem Inneren der Kavitationsblase, der Gas-Flüssig-Phasengrenze und der umgebenden Flüssigphase, können die Reaktionen stattfinden wie in Abbildung 11 dargestellt [64].

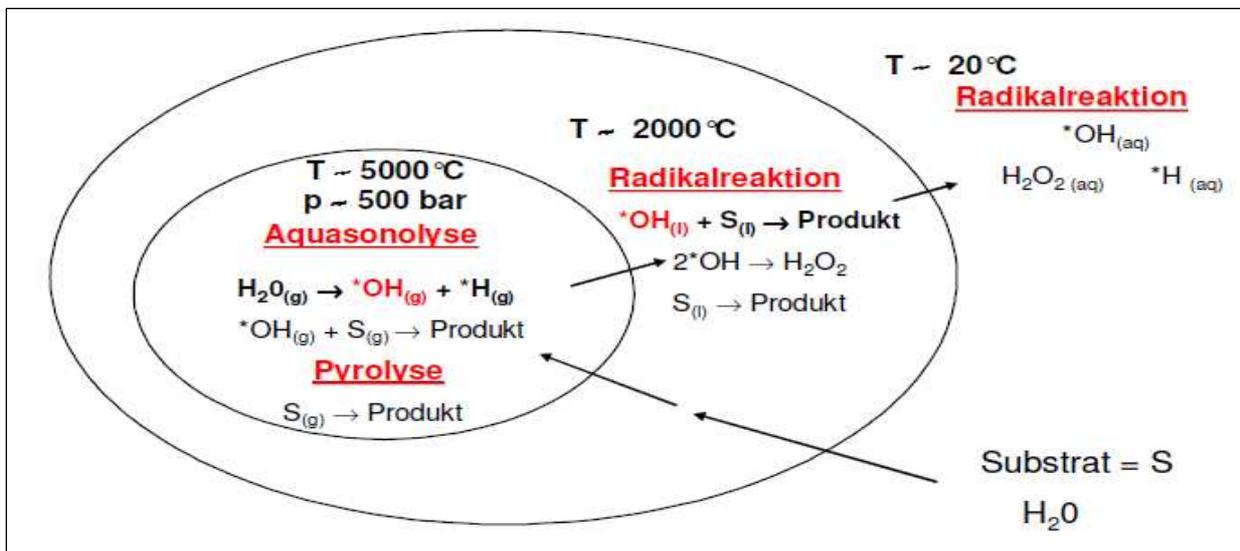


Abbildung 11: Reaktionszonen während des Kollapses einer Kavitationsblase [64]

Das Innere der Kavitationsblase wird im Rahmen der Hot-Spot-Theorie als Hochtemperaturmikroreaktor interpretiert. Das Phänomen Hot-Spot wird im Allgemeinen als Ursache der beobachtbaren sonochemischen Effekte festgestellt. Durch Diffusion können leichtflüchtige Substanzen diesen Reaktionsraum über die Gas-Flüssig-Phasengrenze erreichen. Sie werden dort durch die so- genannte Pyrolyse thermisch zersetzt [68], [69].

Während der Aquasonolyse wird Wasser als homogene Flüssigphase sonolysiert [68], [69]. Aufgrund der hohen Temperatur und des hohen Druckes laufen chemische Reaktionen im Inneren der Kavitationsblase ab. Einige wichtige Reaktionen sind in Abbildung 12 dargestellt [64].

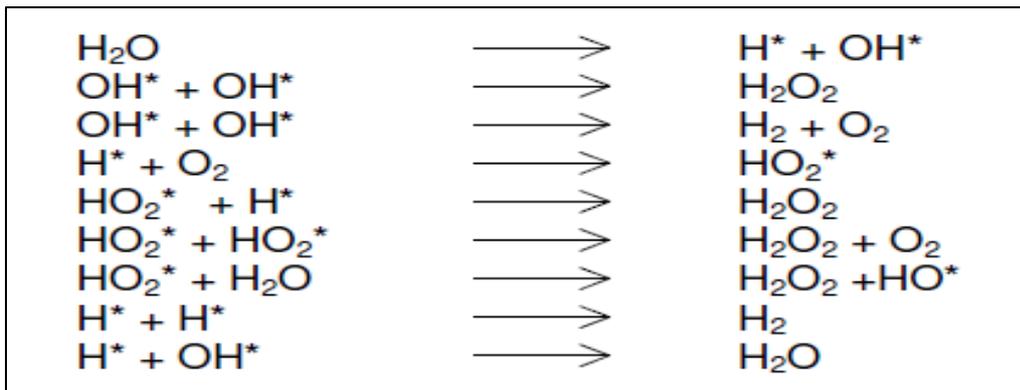


Abbildung 12: Aquasonolysereaktionen im Inneren einer Kavitationsblase [64]

Der größte Teil der gebildeten H- und OH-Radikale, (ca. 80%) rekombinieren im Innern der Kavitationsblase zurück zu Wasser [71]. Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Kavitationsblase während des Kollaps kann zur Erhöhung der Ausbeute der OH-Radikale führen. Es wird dadurch begründet, dass die Rekombination von H- und OH-Radikalen durch die Bildung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff unterdrückt wird [68].

In der Phasengrenze von Gas und Flüssigkeit- reagieren OH-Radikale bimolekular zu Wasserstoffperoxid ( $k = 5,5 \times 10^9$ ) [68]. Deshalb bleibt zum Abbau schwerflüchtiger Substanzen in dieser Reaktionszone und nach Diffusion in die umgebende Flüssigphase nur ein kleiner Teil der gebildeten OH-Radikale übrig. Das Redoxpotenzial von OH-Radikalen als stärkste oxidierende Spezies ist dabei  $E_0=2,31\text{V}$  im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $E_0=1,35\text{V}$  [67].

Die Wirkung von Ultraschall auf chemische Reaktionen kann zusammengefasst wie folgt beschrieben werden [68]:

- Durch enorme Energiefreisetzung entstehen in Kavitationsblasen Hochtemperaturmikroreaktoren, die zur Initiierung von Pyrolyse führen.
- Durch sonolytische Spaltung von Wasser entstehen OH-Radikale, die als Grundlage für die oxidative Umwandlung der im Wasser gelösten Substanzen dienen.
- Der Abbau hochmolekularer Verbindungen kann auf die Wirkung hydromechanischer Scherkräfte, die während der Sonolyse entstehen, zurückgeführt werden [68].

In Tabelle 7 sind alle Behandlungsverfahren hinsichtlich ihrer Wirksamkeit, Entfärbeleistung und Anwendung aufgelistet [36], [47].

Tabelle 7: Verfahren zur Eliminierung von Farbstoffen aus Abwasser [36], [47]

Verfahren	Wirksamkeit	Teilstrom	Gesamtabwasser	Entfärbung	Eigenschaft	Angwendung
Anaerob/ Aerob	+++	ja	ja	+++	Kostengünstig, Entsorgung Überschuss	in einigen
Chemische Flockung: Fe <sup>3+</sup> oder Al <sup>3+</sup>	-	nein	ja	-	Schlammmentsorgung, CSB-Eliminierung	häufig
Kationische org. Flockungsmittel	++ +	ja nein	ja ja	- -	Schlammmentsorgung Schlammmentsorgung	in einigen selten
Reduktion: Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	++	ja	ja	+++	teuer	nicht
Fe <sup>2+</sup> / Ca(OH) <sub>2</sub>	++	nein	ja	+++	Schlammmentsorgung	in einigen
Elektrolyse, kathodisch	+++	ja	ja	+++	Schaumbildung	im Labor
Oxidation: Ozon	+++	ja	ja	++	teuer	in einigen
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	+	ja	ja	++	teuer	in einigen
Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	++	nein	ja	++	Schlammmentsorgung	in einigen
Ultraschall	++	ja	nein	+++	teuer	selten
Adsorption: Aktivkohle	++	nein	ja	-	teuer, Regenierung,	häufig
Braunkohlekoks	+	nein	ja	-	Schlammmentsorgung	in einigen
Membranverfahren: Nanofiltration	+++	ja	ja	++	Retentatentsorgung	in einigen
Umkehrosiose	+++	nein	ja	++	teuer, Retentatentsorgung	in einigen
Destillation	+++	ja	ja	++	teuer, Konzentratentsorgung	selten
Einschluss in Cucurbituril	+++	ja	ja	+	Farbstoffrückgewinnung, selektiv	im Labor
Ionenpaarextraktion	++	ja	nein	+	Farbstoffrückgewinnung, selektiv, Konzentratentsorgung	selten

## **4 Prozessanalytische und verfahrenstechnische Methoden**

### **4.1 Prozessanalysetechnik**

#### **4.1.1 Flüssigchromatographie**

Flüssigchromatographie ist eine wirkungsvolle stoffspezifische Analysetechnik, die mit Hilfe von Wechselwirkungen zwischen löslichen festen und flüssigen Stoffen diese durch Chromatographie auftrennt, um auf dieser Grundlage eine qualitative und quantitative Analyse von komplexen Proben zu ermöglichen [72].

Sie benötigt wie alle chromatographischen Methoden zwei Phasen, eine stationäre und eine mobile Phase. Die stationäre Phase bildet das räumlich fixierte, chromatographische Bett, welches in eine Säule eingeschlossen ist und mit einem festen hydrophilen Träger wie z.B. Kieselgel gefüllt ist. Die mobile Phase ist meist eine hydrophobe Flüssigkeit (z.B. Hexan oder Alkohol) [3].

Die mobile Phase durchströmt mit konstant geregelter Flussrate die Trennsäule. Dabei füllt sie den Raum zwischen der Füllmaterialpackung und dem Porenvolumen aus. In der Säule werden die Inhaltsstoffe der Probe durch Bindungswechselwirkung und Löslichkeitseffekte selektiv zwischen der mobilen und der stationären Phase verteilt.

Je nach Verteilungskoeffizient und Gleichgewichtsverhältnissen der Komponenten halten sich diese vorzugsweise in der stationären bzw. der mobilen Phase auf. Am Ende verlassen die Substanzen räumlich und zeitlich getrennt nacheinander die Säule. In Verbindung mit der HPLC wird eine Vielzahl von Detektoren verwendet. Am gebräuchlichsten sind UV/VIS- und Fluoreszenzdetektoren [3].

Es werden zwei Methoden unterschieden: Normalphase (NP) und Umkehrphase (engl. reversed phase, RP). Bei einem Normalphasensystem ist die stationäre Phase polarer als die mobile. Man spricht jedoch von einem Umkehrphasensystem, wenn die mobile Phase polarer ist [72].

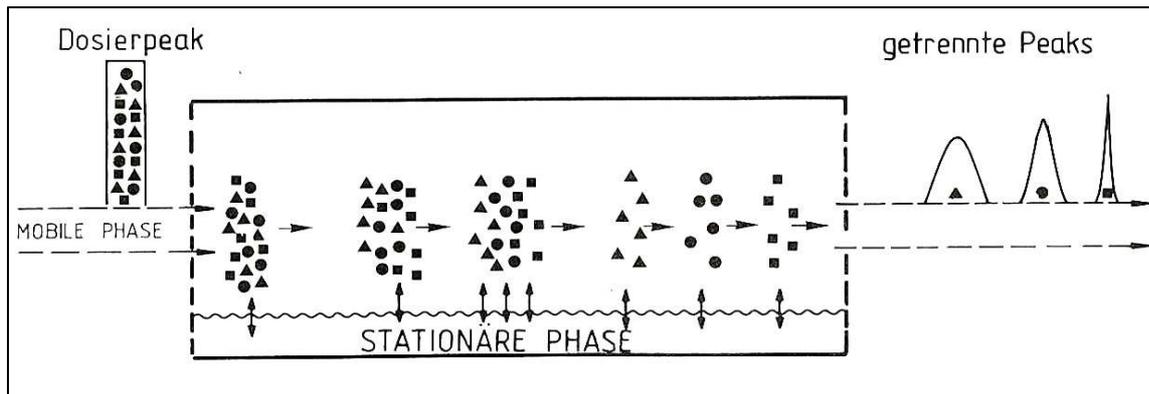


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer chromatographischen Trennung [73]

Die Trennmechanismen sind je nach Art der Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und Probe unterschiedlich. Man unterscheidet zwischen Adsorptions-, Ausschluss- und Ionenaustauschchromatographie.

Das Prinzip der Adsorptionschromatographie beruht auf der Adsorption und der Desorption. Dabei wirkt die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper als die eigentliche stationäre Phase. Die Probenmoleküle werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder durch stärkere chemische Anziehungskräfte reversibel an die Oberfläche der Trennsäule gebunden [72].

Bei der Ausschlusschromatographie erfolgt die Trennung nicht aufgrund der Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase und zu analysierender Substanz, sondern sie beruht auf der Molekülgröße [72], [74]. In der stationären Phase, die meist eine poröse Matrix ist, dringen kleine Probenmoleküle in die Poren ein und werden dort aufgehalten, während größere Moleküle nicht in die Poren hineinpassen und deshalb schneller die Säule verlassen. Damit ist also eine Trennung nach Molekülgrößen möglich [74].

Ionische Verbindungen können mittels Ionenaustauschchromatographie besser getrennt werden. Die stationäre Phase ist dabei eine polymere Matrix, an deren Oberfläche saure oder basische Gruppen gebunden sind. Geladene Teilchen in der mobilen Phase werden durch die entsprechenden funktionellen Gruppen unterschiedlich stark angezogen und damit getrennt.

Die Ionenaustauschchromatographie (IPC) ist eine Weiterentwicklung der Ionenaustauschchromatographie [75], [76].

Bei der Ionenaustauschchromatographie wird dem Eluenten neben organischen Lösemitteln ein Ionenpaarreagenz zugegeben (z.B. Tetrabutylammoniumacetat), welches mit den

entgegengesetzt geladenen Probensubstanzen ein Ionenpaar bildet und die Ionen komplexiert [75]. Dieser Komplex lässt sich auf einer RP-Säule trennen. Das Ionenpaarreagenz ist geladen und bindet nicht an die RP-Säule. Die in der Ionenpaarchromatographie für die stationäre Phase angewandten Stoffe sind neutrale poröse Harze, meist Divinylbenzol, mit schwach polarem Charakter und hoher Oberfläche [61], [75], [76]. Hierfür können auch chemisch gebundene, noch weniger polare Octadecyl-Phasen auf der Basis von Kieselgel verwendet werden. Die Selektivität der Säule wird ausschließlich durch die mobile Phase bestimmt [61].

Mittels Ionenpaarchromatographie können hydrophobe Ionen, wie Alkyl- und Arylsulfonate, aliphatische und quaternäre Amine, Barbiturate, Alkaloide, Fettsäurederivate und hydrophile Ionen, wie  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ , sowie komplexgebundene Übergangs- und Schwermetalle bestimmt werden [75].

Verschiedene Parameter beeinflussen die Trennung. Dazu werden die unterschiedlichen Arten und Konzentrationen der Gegen-Ionen, der Lösungsvermittler, der pH-Wert des Elutionsmittels, anorganische Additiva in der mobilen Phase und die Säulentemperatur gezählt [75].

Für die ionenchromatographische Trennung von Anionen werden bevorzugt quaternäre Ammoniumbasen verwendet [77]. Zurückliegende Veröffentlichungen haben gezeigt, dass sich besonders Tetrabutylammoniumacetat und -hydrogensulfat für die Trennung von sulfonierten Azofarbstoffen und ihren Abbauprodukten eignen, deren Konzentrationen im Bereich von 1-10 mM liegen [36], [78], [60], [61]. Mit steigender Konzentration wird die Oberfläche der stationären Phase zunehmend durch die undissoziierten Moleküle des Ionenpaarreagenzes blockiert [36], [75].

Online-Chromatographie wird häufig zum Prozessmonitoring im Rahmen von biologischen und wassertechnologischen Prozesse als auch der Umwelt-Analytik eingesetzt. Trotz relativ hoher Kosten und Analysendauer zeichnet sie sich durch ihre hohe Informationsdichte, Selektivität und die Möglichkeit zur Multikomponentenanalyse aus [36].

Prozess-Flüssigchromatographie ist eine örtlich und zeitlich prozessnahe, automatisierte flüssigchromatographische Analyse, die für das Prozessmonitoring oder die Prozessregelungs- und steuerung eingesetzt wird [79]. Die an den Prozess gekoppelte Flüssigchromatographie beinhaltet ein kontinuierlich arbeitendes Inline-Probenahmesystem inklusive automatischer, integrierter Probenvorbereitung [79].

Indem die automatischen Probeninjektionsventile mit den entsprechenden Probenstellen kombiniert werden, kann ein HPLC-Messplatz über viele Stunden betrieben werden. Hierbei wird im Vergleich zu der manuellen Injektion eine wesentliche verbesserte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erzielt [80]. Die Analysengeräte in einer HPLC-Anlage können mittels Schnittstelle Labordatensysteme angeschlossen werden, so dass etwa verschiedene Probensequenzen auch unter unterschiedlichen Bedingungen möglich sind [80].

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht allerdings darin, dass mit dieser Methode nur diejenigen Substanzen und ihre Anteile in der Probe nachgewiesen werden können, die die Prüfperson bereits kennt und in der Probe vermutet. Unbekannte Stoffe können dabei nicht identifiziert werden. Die Kombination von Flüssigchromatographen mit Massenspektrometer zählt zu den effektivsten und genauesten Methode in der Prozessanalysetechnik, bei der die Erfassung von Komponenten in geringsten Mengen möglich ist [3].

Im Bereich Umweltanalytik richten sich die neueren Entwicklungen insbesondere nach einer automatisierten Target-Analyse zur Abwasserüberwachung. Die meisten Methoden beruhen auf einer automatisierten Festphasenextraktion (SPE) oder Immunosorbentien zwecks Probenvorbereitung und Anreicherung von Abwasserinhaltsstoffen, flüssigchromatographischer Trennung und Kopplung mit Dioden-Array-Detektion und Massenspektrometrie [80], [81], [82], [83].

Als Beispiel kann die Anwendung eines industriell eingesetzten, vollautomatisierten, kontinuierlichen Online-Systems des Unternehmens BASF genannt werden, das zum Monitoring und zur Überwachung des Kläranlagenzulaufs eingesetzt wird. Mit Hilfe eines HPLC-DAD-Systems wird in regelmäßigen Abständen von 30 Minuten der Abwasserzulauf der Werkskläranlage auf polare Abwasserinhaltsstoffe aus den Produktionsabwässern geprüft [10], [36]. Parallel dazu wird ein GC-MS mit einem Analysensystem zur Registrierung gefährlicher oder ungewöhnlicher Stossbelastungen betrieben, das für eine Überwachung der Konzentration flüchtiger Verbindungen im Abwasser dient [10], [36].

### 4.1.2 Massenspektrometrie

Das Ziel der massenspektrometrischen Untersuchungen besteht darin, die Struktur von Molekülen aus den Massen ihrer ionisierten Fragmente abzuleiten und das exakte Molekulargewicht sowie die Elementarzusammensetzung von Verbindungen und Teilstrukturen zu bestimmen [84]. Zur Identifizierung unbekannter Verbindungen werden die Substanzen im Massenspektrometer nach ihren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen ( $m/z$ ) getrennt und deren Häufigkeit registriert. Aus dem ermittelten Massenspektrum und bei bekannter Ladung können der Aufbau und die Zusammensetzung der Proben ermittelt und demzufolge eine qualitative und quantitative Aussagen über die Proben gemacht werden. Im Folgenden wird das Prinzip des Massenspektrometers genauer beschrieben.

Ein Massenspektrometer (MS) besteht prinzipiell aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor. Die Funktionsweise eines Massenspektrometers kann wie folgt beschrieben werden. Chemische Elemente oder organische Verbindungen werden unter Hochvakuum in die Gasphase überführt und mit Elektronen beschossen. Infolgedessen werden sie in positiv oder negativ geladene Teilchen oder in Bruchstücke ionisiert. Diese werden danach in einem elektrischen Feld beschleunigt und anschließend durch ein magnetisches Feld abgelenkt. Die Größe der Ionen-Ablenkung hängt von dem Verhältnis ihrer Masse zur Ladung ( $m/z$ ) ab. Die Häufigkeit der einzelnen Massenwerte wird schließlich durch einen Detektor und ein elektrisches Registriergerät ermittelt. Die Auftragung von  $m/z$  gegenüber den zugehörigen Intensitäten liefert das Massenspektrum.

Die Ionisierung der Substanzen in der Ionenquelle erfolgt nach verschiedenen Methoden. Die wichtigsten in LC-MS-Kopplungen eingesetzten sind Elektrospray-Ionisation (ESI), chemische Ionisation oder genauer Atmospheric Pressure Chemical Ionisation (APCI) und Photo-Ionisation Atmospheric Pressure Photo-Ionisation (APPI) [84].

Das Elektrospray-Ionisierungsverfahren beginnt mit der Dispersion einer Flüssigkeit in sehr viele kleine geladene Tröpfchen mithilfe eines elektrostatischen Feldes. Innerhalb des elektrischen Feldes werden die Ionen unter Atmosphärendruck in die Gasphase überführt. Dieser Prozess erfolgt in vier Schritten. Zuerst werden aus dem Elektrolyten kleine geladene Tröpfchen gebildet. Die Lösungsmittel aus diesen Tröpfchen werden kontinuierlich verdampft, wodurch die Ladungsdichte an der Tröpfchenoberfläche

zunimmt. Die Tröpfchen werden so klein, dass sie aufgrund der Coulomb-Explosionen in Mikrotröpfchen zerfallen. Schließlich findet die Desolvatisierung, der Transfer von lösungsbedingten Ionen in die Gasphase, statt, und die Analytmoleküle werden in das Massenspektrometer transferiert. Elektrospray ist die am häufigsten eingesetzte Technik zur Einführung einer Flüssigkeit in ein Massenspektrometer und eine sehr effiziente Ionisierungstechnik, die das analytische Potenzial der Massenspektrometrie deutlich erweitert hat [76].

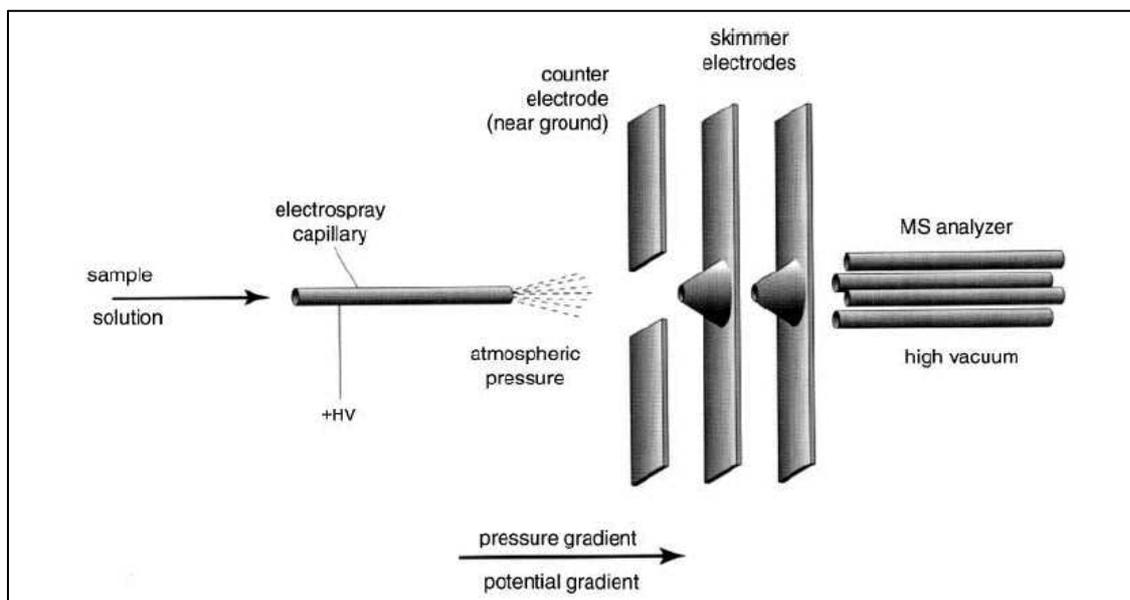


Abbildung 14: Das Prinzip des Elektrospray-Interface [85]

ESI-Spektren zeigen oft Serienpeaks von mehrfach geladenen protonierten  $(M+zH)^{z+}$  oder deprotonierten  $(M-zH)^{z-}$  Quasi-Molekülionen. Die mehrfachgeladenen Ionen entstehen, wenn in einem Molekül mehrere Stellen vorhanden sind, die der Ionisation unterliegen. Bei kleineren Molekülen dominieren innerhalb des Spektrums häufig einfach geladene Ionen. Die ESI-Ionisation ist zur Analyse sowohl kleinerer polarer und stark ionischer als auch organisch hochmolekularer Verbindungen geeignet [75], [76]. Bei der verbesserten Version des Elektrosprays, dem Ionenspray, ist sowohl die Anwendung hoher Spannungen als auch ein Zerstäubungsgasstrom zur Erzeugung von Tropfen vorgesehen [84].

Die in der Ionenquelle erzeugten Ionen werden schließlich mit Analysatoren bzw. Detektoren getrennt. Für die Trennung von ESI-erzeugten Ionen sind Scanning-Analysatoren geeignet, welche die zu untersuchenden Ionen in bestimmten

Zeitabständen analysieren. Zu den am häufigsten eingesetzten Analysatoren zählen Quadrupol-Massenseparatoren [86].

Quadrupol-Massenseparatoren stellen die Systeme dar, die heutzutage am häufigsten eingesetzt werden. Im Vergleich mit Magnetfeld-Geräten sind sie kompakter, billiger und robuster, und sie benötigen kürzere Scanzeiten (< 100 ms). Außerdem verfügen sie über eine hohe Messdynamik vom ppm- bis in den Prozent-Bereich. Je nach Verwendungszweck in der Online-Analytik können diese Systeme unterschiedlich konfiguriert werden, und sie ermöglichen daher ein günstiges Preis-Leistungsverhältnis [84], [86]. Ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (QqQ) verbindet zwei Stufen der Massenspektrometrie. Der erste Quadrupol (Q1) filtert das sogenannte Precursor-Ion (parent ion), welches in der Kollisionszelle (Q2) durch Kollision mit Argon-Atomen einer stoßinduzierten Fragmentierung unterliegt. Die hierbei gebildeten Produkt-Ionen (daughter ions) erreichen anschließend den dritten Quadrupol (Q3), in dem sie nach ihren Massenwerten selektiert werden[61].

In Tabelle 8 werden einige Scan-Modi aufgeführt, die dem Q Trap MS/MS-System von Applied Biosystem zur Verfügung stehen [10], [60], [61].

Der Einsatz der einzelnen Scan-Modi ermöglicht es, die Fragmentierungswege bestimmter Ionen, ihre Ladung und Isotopenmuster mit hoher Empfindlichkeit und Auflösung zu scannen, um ein erhöhtes Ausmaß an analytischen Informationen über die zu untersuchenden Substanzen zu erhalten.

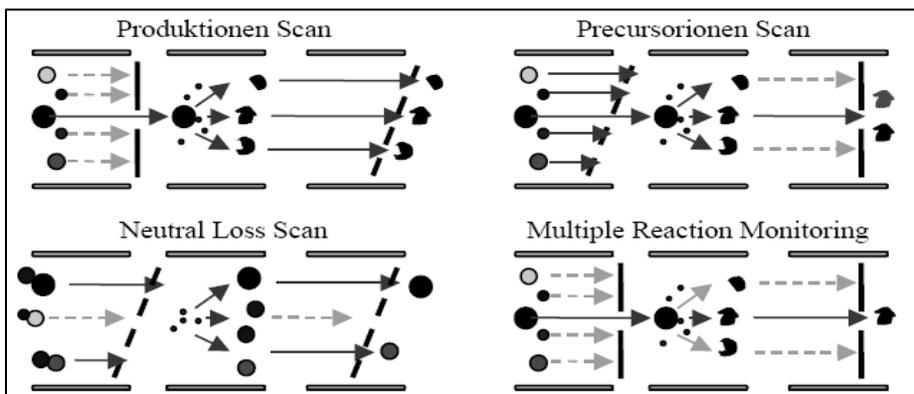


Abbildung 15: Detektionsmöglichkeiten mit Triple-Quadrupol-Geräten (MS/MS) [61]

Die Anwendungen von online-Massenspektrometrie werden in die drei Analysenbereiche Gase und flüchtige Verbindungen, Pyrolyse, und nicht flüchtige Verbindungen in flüssigen Proben gegliedert [36]. Das größte Problem beim Einsatz

von Online-MS-Methoden sind die Matrixeffekte, die die Ionisierung stören und infolgedessen die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen verschlechtern. Da aufgrund dieser Effekte eine genaue und präzise Messung nicht mehr möglich ist, beschränkt sich die Anwendung der Prozess-Massenspektrometrie insbesondere auf die Analyse schwerer und nicht flüchtiger Verbindungen aus flüssiger Probe [36]. Die jüngsten Veröffentlichungen zeigen, dass sich durch neue Entwicklungen der Effekt deutlich einschränken lässt und bessere Ergebnisse erzielt werden [87], [88], [89], [90].

In der quantitativen Prozess-Massenspektrometrie ist die „day-to-day“- und die „period-to-period“-Reproduzierbarkeit von großer Bedeutung, die eine hohe Genauigkeit und Richtigkeit des Analysenwertes in der Prozessanalyse voraussetzt. Die entwickelten Modelle für Massenspektrometer mit alternierender Empfindlichkeit können dazu dienen, die Genauigkeit von Messwerten einzuschätzen und zu beurteilen [36].

Tabelle 8: Auswahl von Scan-Modi des QTrap MS/MS-Systems [60]

Scan-Modi	Beschreibung
Q1 Scan	Das Scannen in einem vollständigen gewählten Massenbereich mittels Q1-Quadrupol.
Q1 Multiple Ion	Das Scannen einiger gewählter m/z-Werte mittels Q1-Quadrupol.
Multiple Reaction Monitoring (MRM)	Ein definiertes Ion fragmentiert mittels Abgabe eines Ions mit dem Q3-Quadrupol bestimmte m/z-Werte.
Precursor Ion	Der Q3-Quadrupol wird auf einen ausgewählten m/z-Wert fixiert, während mit dem Q1-Quadrupol der gesamte Massenbereich analysiert wird.
Neutral Loss	Q1-Quadrupol scannt den ganzen Massenbereich, während der Q3-Quadrupol auf den Verlust eines bestimmten Fragments fixiert wird.
Enhanced MS (EMS)	Das Scannen in einem gewählten Massenbereich mittels Q3-Ionenfalle.
Enhanced Multi-Charge (EMC)	Das Scannen von mehrfach geladenen Ionen in einem gewählten Massenbereich mittels Q3-Quadrupol
Enhanced Product Ion (EPI)	Produkt-Ionen werden in der Q2-Kollisionszelle aus dem Vorläufer-Ion erzeugt und im Q3-Quadrupol gescannt.
MS/MS/MS (MS <sup>3</sup> )	Produkt-Ionen werden in der Q2-Kollisionszelle aus dem Vorläufer-Ion erzeugt, unter Verwendung der RF-DC-Spannung im Q3-Quadrupol isoliert und mit der AC-Spannung erregt und fragmentiert.

### 4.1.3 HPLC-MS/MS-Analysenmethode

Wie schon besprochen gehört die Kombination von Flüssigchromatographen mit Massenspektrometern zu den effektivsten und genauesten Methoden in der Prozessanalysetechnik, wodurch gleichermaßen qualitative und quantitative Aussagen über die Verbindungen in dem Prozess möglich werden [3]. Die Komponenten der Probe lassen sich bis in den kleinsten Spurenbereich hinein erfassen [3]. Mit der Kopplungstechnik LC-MS/MS ist es möglich, zugleich zahlreiche Analyte zu untersuchen [36].

Einige jüngere Veröffentlichungen weisen nach, dass sich die Kopplung Online-LC-MS in verschiedenen Bereichen als Prozessanalysetechnik einsetzen lässt [36], [60], [61].

Bei diesem Kopplungsverfahren fungiert die Ionenquelle eines Massenspektrometers als Schnittstelle.

Für Azofarbstoffe sind zwei Interfaces des LC-MS-Systems sehr gut geeignet, die Schnittstellen APCI und ESI. Das ESI-Interface wird häufiger eingesetzt, da es die Tendenz der Farbstoffe zur Fragmentierung erhöht [90], [92]. Sehr polare, sulfonierte Azofarbstoffe und ihre Abbauprodukte lassen sich am besten chromatographisch trennen. Die Abtrennung der Ionenpaarreagenzien erfolgt mit einer Ionensuppression, die zwischen der chromatographischen Säule und der Ionenquelle eingesetzt wird [10], [93]. Die sulfonierten Verbindungen sind mit dem negativen Ionenmodus besonders gut ionisierbar und nachweisbar [8], [36], [60].

Das zur chromatographischen Trennung eingesetzte Ionenpaarreagenz muss für die nachfolgende Detektion entfernt werden. Dies gilt insbesondere für die massenspektroskopische Detektion und Ionisierung durch Elektrospray, da Ionenpaarreagenzien beim Verdampfungsprozess als nicht-flüchtige Rückstände zurückbleiben und somit die Lochblende zwischen Elektrospray- und Hochvakuumbereich verstopfen können. Außerdem können sie Cluster bilden, die den Ionisierungsprozess stören (erhöhtes Untergrundrauschen). Als Lösung des problems lassen sich flüchtige Elutionsmitteln einsetzen, die sich aus der Ionenquelle leicht entfernen lassen. Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Suppressorsystemen, welche die Elutionsmittel vor dem Eintritt in das MS-Interface schnell und effizient mittels Natronlauge bzw. Mineralsäuren mit hoher Auflösung entsalzen. Als geeigneter Suppressor für die Kationensuppression von

Tetrabutylammoniumacetat und –hydrogensulfat im LC-EPI-MS/MS-System wird ein Metrohm Suppressor 753 eingesetzt.

### 4.1.4 Verwendete Analysensysteme

Für das kontinuierliche Monitoring und die Prozessüberwachung der biologischen Abwasserbehandlung wurde das HPLC-System 1100 mit Dioden-Array-Detektor der Fa. Agilent eingesetzt, verkoppelt mit dem Tandem-Massenspektrometer Qtrap der Fa. Applied Biosystems. Die Software Analyst 1.4.2 wurde für die Steuerung des Analysensystems sowie die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme verwendet. Die flüssigchromatographischen Analysen mittels Ionenpaarchromatographie wurden mit einem Kationensuppressor 753-Modul der Fa. Metrohm durchgeführt. Im Rahmen des Online-HPLC-DAD-IC-MS-Analyseverfahrens konnten die untersuchten Azofarbstoffe inhaltlich charakterisiert, die Abbauprodukte und ihre Konzentrationsverläufe in den anaerob-aeroben Reaktoren beobachtet und die Kinetik der Abbaureaktionen anhand der detektieren DAD-Peaks und MS-Peaks bestimmt werden.

In Ergänzung wurden massenspektrometrische Methoden wie exakte Massenbestimmung und MS/MS-Untersuchungen durchgeführt. Zusätzlich wurden die wichtigen online messbaren und abwasserrelevanten Summenparameter zum Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Redoxpotenzial und zur Farbigkeit ermittelt.

Das Gesamtverfahren sollte durch Erkenntnisse über die Entfärbungsmechanismen im anaeroben Reaktor und über die in der aeroben Stufe ablaufenden Abbauprozesse optimiert bzw. entwickelt werden. Die Kombination aus Tandem-Massenspektrometrie und Flüssigchromatographie ermöglicht die stoffspezifische Untersuchung der Entfärbung und Identifikation der Abbauprodukte. Mittels der Technik des Online-LC-MS-MS-Monitoring von Bioprozessen kann die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen einzelner Abwasserkomponenten und Intermediate in den Bioreaktoren exakt überwacht werden.

### 4.1.5 Membranbasierte online-Probenahme

In Abbildung 13 ist der Aufbau des eingerichteten online-Analyseverfahrens für das Monitoring und die Überwachung des biologischen anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens dargestellt. Die Probenahme aus den Bioreaktoren erfolgt mithilfe der mikrofiltrationsbasierten Inline-Sonden. Die kontinuierlichen Proben werden mit einer Zweikanalschlauchpumpe (Pumpe 1) jeweils separat in den Entgaser gepumpt. Die Filtrate der beiden Reaktoren werden aus dem Entgaser mit Kolbenpumpen (anaerob: Pumpe 2, aerob: Pumpe 3) über eine 75 m lange PEEK-Kapillare von der Pilotanlage im Erdgeschoss zum analytischen Gerät im Labor in der ersten Etage gefördert. Diese Kapillaren sind an das Ventil 1 angeschlossen. Die Steuerung des Ventils 1 erfolgt über die Auswertungssoftware Analyst 1.4.2 mit der LC-MS-Methode. Je nach Einstellung der Messung wird das Filtrat durch das Ventil 1 zum Ventil 2 weitergeleitet. Durch die binäre HPLC-Pumpe (Pumpe 4) werden die Eluenten über das Ventil 2 gefördert. Durch Umschalten des Ventils 2 wird die Probe auf die HPLC-Säule injiziert. Das aus dem DAD ausgetretene Eluat wird dem Ventil 3 zugeführt, das nach derselben Methode gesteuert wird. Mittels Ventil 3 werden die Proben sodann zum Suppressor geführt, wo die störenden Stoffe (Kation Tetrabutylammonium und Matrix) aus dem Eluat entfernt werden. Die Proben erreichen schließlich das Massenspektrometer über die sogenannte Ionenquelle, i.e. die Schnittstelle zwischen HPLC und MS.

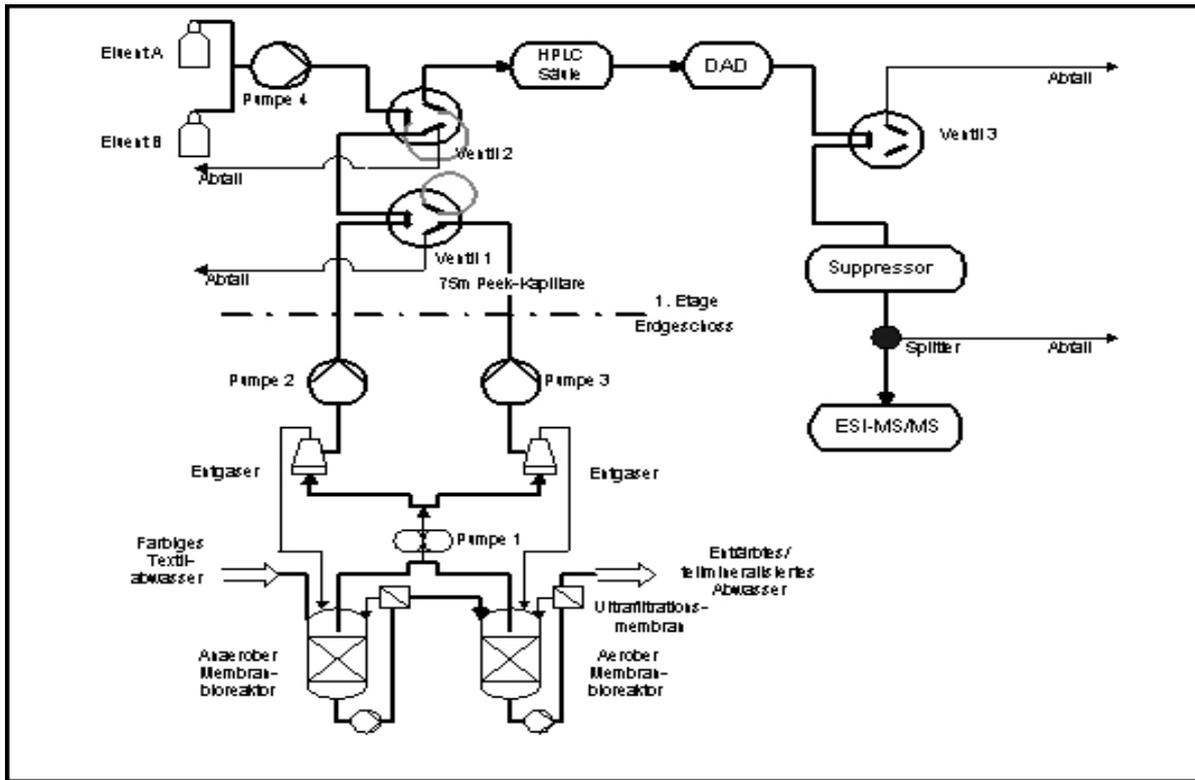


Abbildung 16: Aufbau des Analysenverfahrens für das Monitoring des anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens [36]

## 4.2 Verfahrenstechnische Methoden

### 4.2.1 Verfahrensbeschreibung

Das Verfahren besteht aus einer kombinierten Behandlung in zwei Stufen, wobei der Farbstoff in der ersten Stufe unter anaeroben Bedingungen und im zweiten Schritt oxidativ behandelt wird. Zu diesem Zweck wird der Belebtschlamm mit fakultativ anaeroben Bakterien im anaeroben Reaktor angereichert. Der anaerobe Schlamm wird dem Kreislauf des Faulturms der kommunalen Kläranlage Rösrath Leimbach entnommen. Auf gleiche Weise werden die Bakterien in dem aeroben Reaktor kultiviert. Der Belebtschlamm in diesem Reaktor stammt aus dem Rücklaufschlamm der Turmbiologie der Bayer Kläranlage, Entsorgungszentrum Lürzig, in Leverkusen. Die beiden Reaktoren sind jeweils mit intermittierenden Rührer ausgestattet. Das Rühren des Reaktorinhaltes ermöglicht einen maximalen Kontakt zwischen den organischen Substanzen und dem Schlamm.

Unter anaeroben Bedingungen werden die Azobrücken im Farbmittel reduktiv gespalten. Folglich werden aromatische Amine freigesetzt. Um optimale Behandlungsbedingungen zu erreichen, sollten die folgenden Parameter im Reaktor wie folgt eingestellt werden:

- eine Temperatur von 38 °C;
- ein pH-Wert von 6-7;
- ein Redoxpotenzialwert unter -400 bis -450 mV.

Nach der vollständigen Reduktion aller Azobindungen wird das behandelte Abwasser aus dem anaeroben Reaktor abgezogen und dem aeroben Reaktor zugeführt. Die anaerobe Stufe ist in diesem Verfahren als Festbettreaktor ausgeführt. Die zweite Behandlungsstufe ist eine aerobe Belebtschlammstufe mit Festbett, bei der die im anaeroben Schritt gebildeten aromatischen Aminen oxidativ behandelt und weiter abgebaut oder mineralisiert werden. Durch Lüften wird der Sauerstoffbedarf der Bakterien sichergestellt. Eine Sauerstoffsonde befindet sich im Reaktor und misst die Sauerstoffmenge. Diese sollte nicht weniger als  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  betragen. Bei Unterschreitung dieses Wertes wird die Belüftungsgeschwindigkeit erhöht. Der Planung der Untersuchung zufolge werden die biologisch abbaubaren Stoffe in dieser Stufe in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}^+$  umgewandelt[60]. Optional können beide Bioreaktoren mit einer Ultrafiltrationsmembranstufe betrieben werden. Der Einsatz von Membranen führt zu einer Rückhaltung von Biomasse und erhöhten molekularen Verbindungen. Folglich wird die hydraulische Verweilzeit der retentierten Verbindungen verlängert, und die biologische Abbauleistung nimmt zu. Die Membranleistung kann allerdings durch Membranfouling beeinträchtigt werden. Dieses Phänomen lässt sich durch die Ansiedlung der Bakterien und den anorganischen Niederschlag auf der Membranoberfläche erklären. Durch die Bestückung des Schlammes mit aktivkohlebeschichteten PU-Schaumwürfeln, die eine Immobilisierung der Bakterien verursachen und daher zu einer Reduktion der Membranfoulings führen, konnte eine wesentliche schnellere Abbaurate erzielt werden[10], [36].

Die Abbildung 17 und 18 zeigen den Aufbau des Verfahrens und das R&I-Verfahrensfließbild.

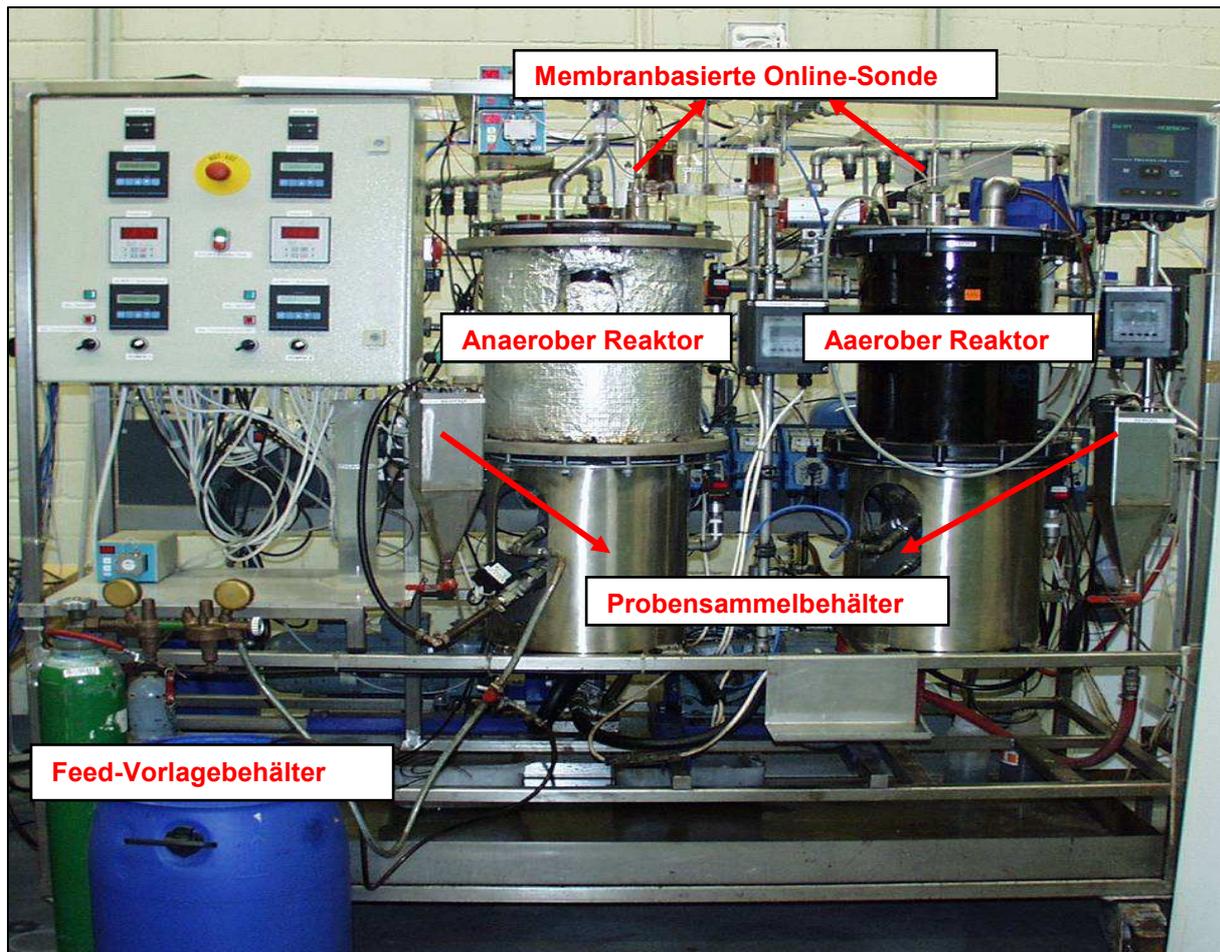


Abbildung 17: Zweistufiger anaerob-aerober Bioreaktor [36]

#### 4.2.2 Verfahrensregelung und Messdatenerfassungssystem

Das zu behandelnde Abwasser wird aus einem Vorlagebehälter in den anaeroben Reaktor dosiert. Die Dosierung ist abhängig von der Betriebsart und fällt daher unterschiedlich aus. Während im kontinuierlichen Betrieb das Feed mittels Dosierpumpe P200 in den anaeroben Bioreaktor B100 dosiert wird, wird es im Batch-Modus mittels einer Schlauchpumpe in den Bioreaktor eingebracht. Der Bioreaktor wird über ein pH-Redox-Regelgerät B111 gesteuert, indem die Säure über die Pumpe P130 oder die Base über die Pumpe P140 dem anaeroben Reaktor B100 zugegeben werden. Eine elektrische Begleitheizung wird vom Temperaturmessgerät B115 geregelt, um den Reaktor konstant auf 37-38°C zu halten. Die Industrieschlauchpumpe P300 wälzt den Reaktorinhalt von 30 L maximal 8-mal pro Stunde um. Dabei durchströmt die Flüssigkeit den Durchflussmesser B117. Der Reaktor kann über eine Gasflasche mit Stickstoff gespült werden. Die Stickstoffspülung dient zum Strippen von möglichen

Sauerstoffeinträgen im Reaktor, die bei Wartungsarbeiten auftreten können. Leitfähigkeit B118 und Redoxpotenzial B112 werden kontinuierlich gemessen und die gemessenen Werte im PC abgespeichert.

Über das Ventil V103 wird Reaktorflüssigkeit in den Sammelbehälter B200 eingebracht. Eine Füllstandssicherung B119 sichert den Behälter B200 vor dem Überlaufen, indem das Ventil V103 geöffnet oder geschlossen wird. Die Pumpe P210 fördert die Flüssigkeit vom Sammelbehälter B200 in den aeroben Reaktor B300. Der Behälter B200 mit einem Volumen von ca. 3 L dient außerdem als Sedimentationszone für die aus dem anaeroben Bioreaktor möglicherweise ausgetragenen suspendierten Mikroorganismen. Überschüssiges Konzentrat kann über P140 in den anaeroben Reaktor B100 zurückgepumpt werden.

Der aerobe Reaktor B300 ist in gleicher Weise aufgebaut wie der anaerobe Reaktor B100. Er verfügt über keine Temperierung und wird bei Umgebungstemperatur betrieben. Die Schlauchpumpe P310 fördert die Reaktorflüssigkeit kontinuierlich über vier Cross-Flow-Membranmodule M100 bis M400 (jeweils mit 80 cm<sup>2</sup> Ultrafiltrationsmembranen), von denen das Permeat in den Sammelbehälter B400 übergeleitet wird. Der Inhalt (Permeat) wird mit der Pumpe P220 in den Endsammelbehälter gepumpt. Das durch die Filterung entstandene Retentat gelangt wieder in den aeroben Reaktor zurück. Überschüssiges Permeat wird über die Füllstandskontrolle des Behälters B400 über P150 wieder in den Reaktor zurückgeführt. Die gelöste Sauerstoffkonzentration wird mittels der Sonde B319 am Reaktorkopf gemessen. Über das Handventil V302 kann der Reaktor mit gefilterter Luft begast werden, die über die Nanofiltrationsmembran M500 in die Verrohrung vor dem Reaktoreintritt eingebracht wird. Der Eintritt befindet sich im Kegelboden des Bioreaktors, um durch den pneumatischen Leistungseintrag die Begasung zu erhöhen und eine Homogenisierung des Reaktors zu gewährleisten.

Die Messstellen B110-113, B116-118, B210, B310-313, B316-319 sind über ein Dateninterface mit der Automatisierungs- und Visualisierungssoftware LabView verbunden. Mittels der LabView-Karte, die im Rechner integriert ist, werden die Daten gesammelt, visualisiert und nach Bedarf ausgewertet. Die Pumpe P200 und somit der Feedstrom (sowie P210 und P220) und die Pumpe P100 (für die Ethanolzugabe) werden über LabView angesteuert. Der Fluss des Feedstromes kann auf Werte zwischen 50 bis 5100 mL h<sup>-1</sup> eingestellt werden.

Die Ethanolzugabe kann zwecks Einstellung des Redoxpotenzials gesteuert werden (z.B.: pro Hub werden 0,1 mL Ethanol hinzugefügt). Sollen 5 mL Ethanol pro Tag (24 h) hinzugefügt werden, dann müssen 50 Hübe in einem Abstand von 28,8 min erfolgen. Alternativ kann das Redoxpotenzial über eine einfache Einpunktregelung eingestellt werden. Dazu wird ein entsprechender Schwellenwert festgelegt, oberhalb dessen kein Ethanol zugeführt wird. Die maximal pro Tag zugeführte Ethanolmenge kann begrenzt werden, um eine Überdosierung zu vermeiden.

Über die beiden Mikrofiltrations-Inline-Sonden IL100 und IL300 wird kontinuierlich von beiden Reaktoren B100 und B300 eine Probe entnommen und über eine Kapillare in weitere Labore gepumpt, in denen sich das HPLC-DAD-System und das LC-MS/MS-Gerät befinden.

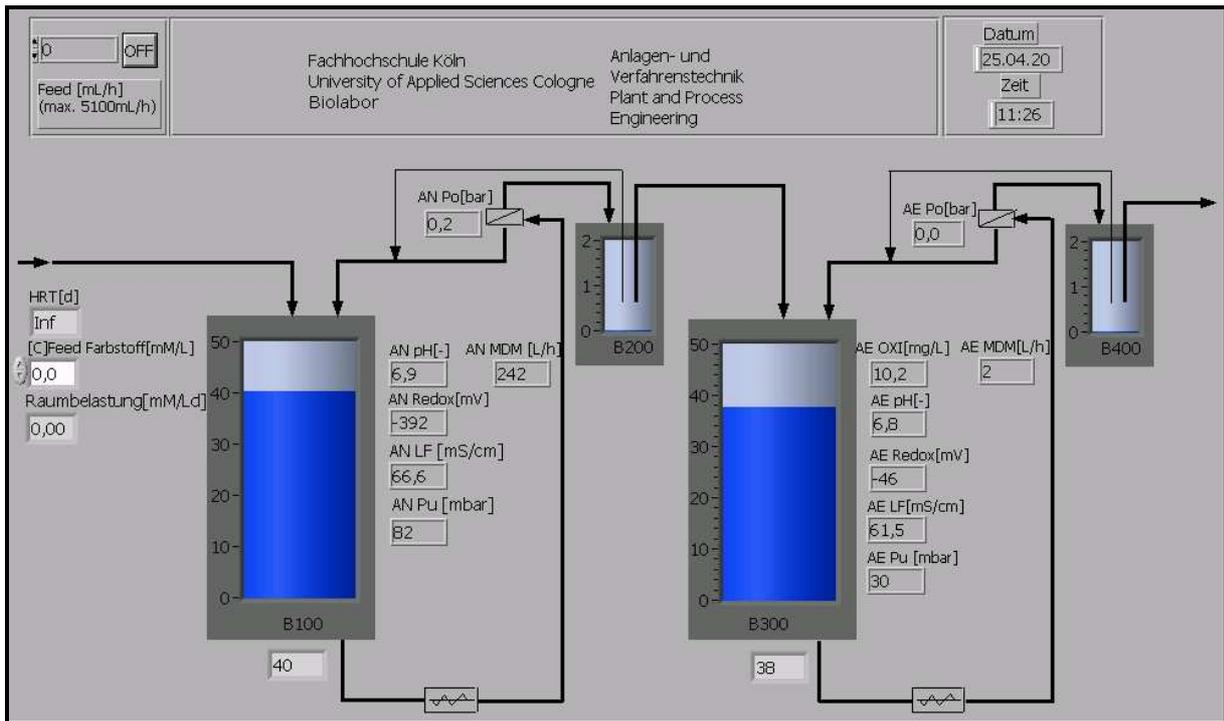


Abbildung 18: Visualisierung des biologischen Verfahrens zur Behandlung von azofarbstoffhaltigen Abwasserkonzentraten [10], [36]

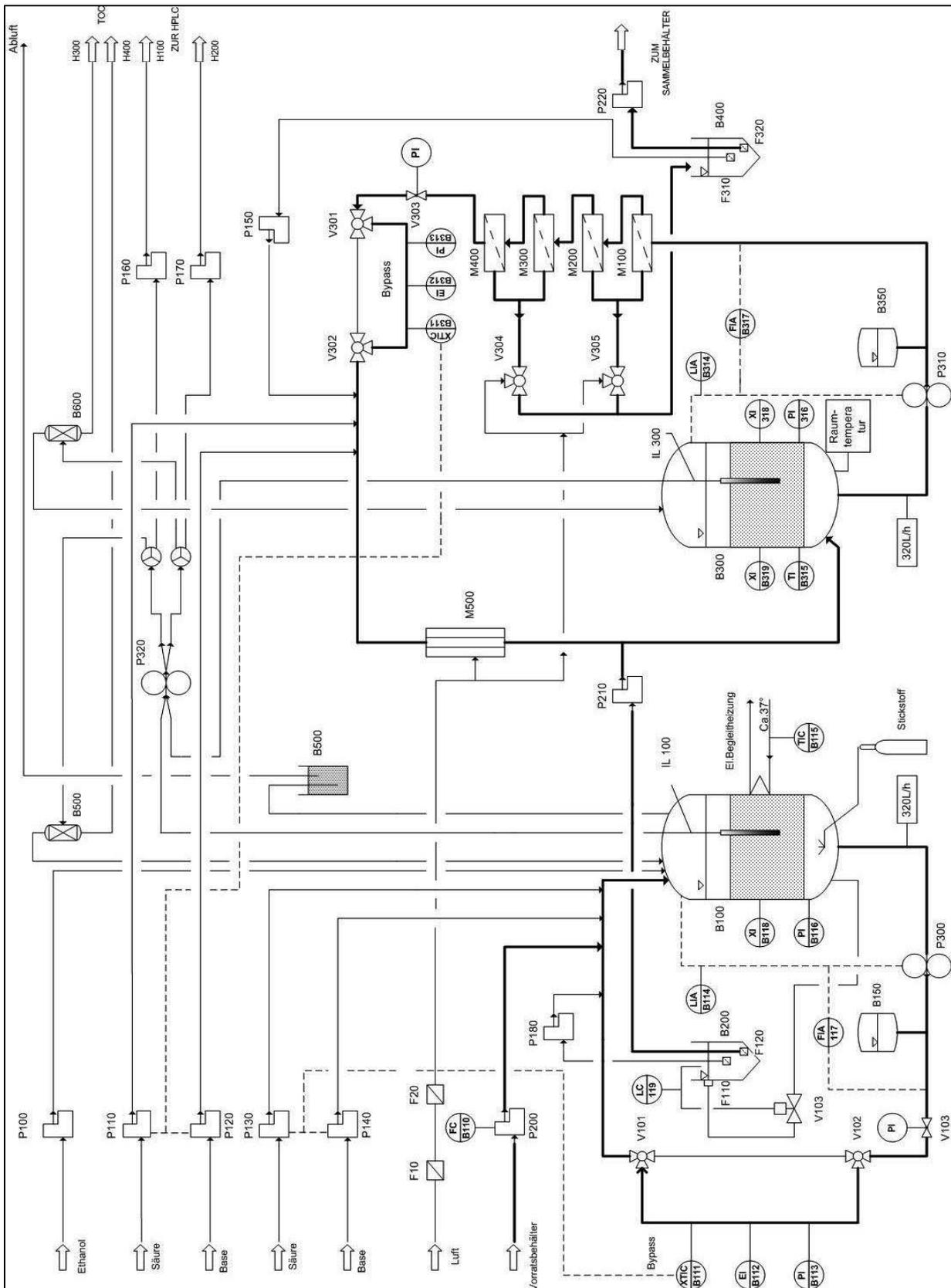


Abbildung 19: Verfahrensfliessbild des anaerob-aeroben Abwasserbehandlungsverfahrens [10], [36]

Die Optimierung des Verfahrens erfordert gesonderte Erkenntnisse über die Mechanismen der anaeroben Reduktion der Azofarbstoffe und der aeroben Abbauprozesse ihrer Intermediate. Die Verkopplung der Tandem-Massenspektrometrie mit der Flüssigchromatographie ermöglicht die stoffspezifische Untersuchung der Entfärbung und Identifikation der Abbauprodukte. Mit der Technik des Online-LC-MS-MS-Monitoring von Bioprozessen kann die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen einzelner Abwasserkomponenten und der Intermediate in den Bioreaktoren exakt überwacht werden.

### 4.3 Chemikalien und Standards

In Tabelle 9 werden die verwendeten Chemikalien, Reagenzien und Referenzsubstanzen aufgeführt. Die Chemikalien und Reagenzien dienen der Einrichtung des Analysenverfahrens. Die Referenzsubstanzen wurden von der Fa. Clariant zur Verfügung gestellt und für die Kalibrierung verwendet.

Tabelle 9: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Name	Formel/ Abkürzung	Qualität	Hersteller
Wasser	H <sub>2</sub> O	Gradient grade	Barnstead
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N/ <u>ACN</u>	Gradient grade	Carl Roth
Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O / <u>Aceton</u>	Gradient grade	Carl Roth
Tetrabutylammoniumacetat	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>2</sub> / <u>TBAAC</u>	für Analyse	Fluka Chemie
Ammoniumacetat	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> / <u>NH<sub>4</sub>Ac</u>	für Analyse	Carl Roth
Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	für Analyse	Merck
2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub> S <sub>2</sub> / <u>CSRF</u>	Referenzstoff	Clariant
2-Methoxy-5-methylanilin; p-Kresidin	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO/ <u>KR</u>	Referenzstoff	Clariant
2-Phenylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S/ <u>PJS</u>	Referenzstoff	Clariant
7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S/ <u>AABS</u>	Referenzstoff	Clariant
2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin;	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> S/ <u>JS</u>	Referenzstoff	Clariant
Cyanurchlorid	C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> , <u>CYCl</u>	Referenzstoff	Clariant
1-Hydroxy-5-(phenylamino)-3-sulfonaphthalin-2-yl)diazenyl)-2-methoxy-6-methylphenyl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure4-amino-1,1-azobenzol-4'-sulfonsäure	C <sub>34</sub> H <sub>27</sub> N <sub>5</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub> / <u>CABVBF</u>	Referenzstoff	Clariant

## **5 Ergebnisse der sonochemischen Behandlung organophosphathaltiger Abwässer der Fa. ADO**

### **5.1 Einleitung und Zielstellung**

Um eine erhöhte Brandsicherheit bzw. einen vorbeugenden Brandschutz zu gewährleisten, werden zunehmend internationale Brandschutzanforderungen in Form gesetzlicher Vorschriften, technischer Richtlinien und Sicherheitsnormen in verschiedenen Bereichen wie Bauwesen, Elektrotechnik, Verkehrswesen, Möbel und Textil angewendet [31]. Die mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Textilien dienen in Deutschland u.a. als Arbeitsschutzkleidung für Beschäftigte an Arbeitsplätzen mit erhöhtem Brandrisiko [12]. Auch Vorhänge und Polstermöbel in öffentlichen Räumen sowie Fahrzeuginnenausstattungen müssen mit Flammenschutzmitteln ausgerüstet sein [12], [31].

Dieser Standard erfordert obligatorisch für Gardinen- und Dekostoffe eine schwerentflammbare sowie eine antistatische Ausrüstung, um die Brennbarkeit und die statische Aufladbarkeit, sowie die daraus folgende Schmutzempfindlichkeit herabzusetzen. In den meisten Fällen werden phosphororganische Verbindungen als Flammenschutzmittel eingesetzt [29].

Neben diesen positiven Eigenschaften weisen die Flammschutz- und Antistatikmittel aber problematische Umwelt- und Gesundheitseigenschaften auf [31], [31]. Im Auftrag der EFRA<sup>1</sup> wurden sie hinsichtlich ihrer verschiedenen physikalischen, chemischen und toxikologischen Eigenschaften sowie ihres Umwelt- und Explosionsverhaltens untersucht. Diesbezüglich wurden eine Reihe von Studien durchgeführt, p.e. Ökobilanzen für flammgeschützte Möbel und TV-Geräte sowie ein Projekt bezüglich der Emission von Flammenschutzmitteln in Verbindung mit Möbeln. Die Ergebnisse erbrachten eine Ablagerung dieser Mittel in der Umwelt. Es wurde weiterhin herausgefunden, dass sie sich in lebenden Organismen anreichern und schädlich bzw. toxisch auf die menschliche Gesundheit und die Tier- und Pflanzenwelt auswirken [31]. Im Bereich Textilindustrieabwasserbehandlung wurden auch Probleme beobachtet, die sich aus antinflammenschutzmittelhaltigen Abwässern ergeben [31]. Einige Untersuchungen für Flammenschutzmittel, die auf einer zyklischen Phosphorverbindung

---

<sup>1</sup> Acronym für: The European Flame Retardants Association.

beruhen, haben ermittelt, dass sie biologisch kaum aus dem Abwasser entfernt werden können und über Kläranlagenabläufe in die Umwelt gelangen [95], [96], [97], [98], [99], [100]. Außerdem können sie durch eine chemische Fällungs-Flockungs-Behandlung nicht ausreichend entfernt werden, da sie nur bis zu 15-20% in der Kläranlage fällbar sind [94].

Phosphate üben auf die Mikroorganismen in der biologischen Reinigungsstufe und auch in Gewässern eine toxische Wirkung aus, die als Eutrophierung bezeichnet wird. Diese beeinflusst den Sauerstoffhaushalt und damit die gesamte Gewässerqualität negativ, einsetzend bereits im unteren Mikrogrammbereich [2]. In stehenden Gewässern macht sich das Eutrophierungspotenzial schon ab 5 bis 10 µg/l bemerkbar [2]. Eine weitestgehende Entfernung des Phosphors aus dem Abwasser ist somit erforderlich [2]. Das Unternehmen ADO ist der Marktführer bei Herstellung und Vertrieb von Gardinen [101]. Im Textilveredelungsbereich dieses Unternehmens werden Antiflammenschutzmitteln auf der Basis von Organophosphatverbindungen eingesetzt, um die Produkte im Hinblick auf die Schwerentflammbarkeit und antistatische Behandlung zu imprägnieren. Aus beiden Prozessen gelangen Überschussanteile in das Abwasser, so dass die Eliminierung des Phosphorgehaltes erschwert ist [94]. Deshalb müssen die Teilströme mit den entsprechenden problematischen Inhaltsstoffen einer Vorbehandlung, vor allem einer chemischen, untergezogen werden.

Die Abwässer verschiedener Unternehmensbereiche der Fa. ADO werden vor der Einleitung in die kommunale Kläranlage jeweils vor Ort mechanisch, biologisch und chemisch behandelt. Im Hinblick auf die einzuhaltenden Grenzwerte für den Phosphorgehalt im Ablauf der Kläranlagen, 1,2 mg/L [9], und durch Vergleich dieses Wertes mit der tatsächlich vorhandenen Phosphormenge im Fabrikabwasser, 5 mg/L [102], gelangt man zu der Schlussfolgerung, dass die Reinigung der in großen Mengen anfallenden Abwässer ein nicht vollständig gelöstes Problem darstellt. Trotz des bereits erfolgreich eingesetzten Abwasserbehandlungsverfahrens ist zu erkennen, dass für die Reinigung des sauberen Abwassers weitere Schritte unternommen werden müssen. Aufgrund dieser Tatsache ist eine chemische Vorbehandlung bereits an der Stelle mit maximaler Belastung erforderlich.

Der Gegenstand dieses Kapitels ist eine sonochemische Behandlung organophosphathaltiger Abwässer des Unternehmens ADO. In diesem Rahmen ist die Abbaubarkeit dieser Verbindungen im Abwasser zu untersuchen.

Die Generierung einer oxidativen Spezies (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , OH-Radikale) führt zu dem Abbau der toxisch und biologisch schwer abbaubaren Substanzen in biologisch verwertbaren Stoffen oder zu ihrer vollständigen Mineralisierung. Diese Art der Abwasserbehandlung wird „Advanced-Oxidation-Process“, abgekürzt AOP genannt [95].

Der Einsatz von Ultraschalltechnik, die zur Erzeugung von OH-Radikalen fähig ist und daher den AOP-Verfahren zuzuordnen ist, hat den Vorteil, dass bei Generierung der Aquasonolyse keine zusätzlichen Hilfsmitteln oder Reagenzien zur Bildung von OH-Radikalen oder zur thermischen Zersetzung von Schadstoffen (Pyrolyse) benötigt werden. Der Einsatz von Ultraschall in der Abwasserbehandlung wird deshalb gegenüber anderen AOP-Methoden bevorzugt.

Das Verfahren basiert auf dem Phänomen der akustischen Kavitation. Die dominierenden Reaktionen der flüchtigen Verbindungen sind sowohl die kavitative Hochtemperatur-Gasphasenreaktion als auch der thermisch-oxidative Zerfall in Blasen. Nichtflüchtige Verbindungen werden hauptsächlich durch OH-Radikale in der wässrigen Lösung zersetzt (sonolytische Spaltung von Wasser).

Um ein wirkungsvolles Abbaupotenzial der Aquasonolyse erreichen zu können, muss der Prozess der Ultraschallbehandlung optimiert werden. Das Ergebnis bestimmt die Wirtschaftlichkeit des AOPs und dessen kommerzielle Nutzbarkeit.

Die optimalen Behandlungsparameter bezüglich des Abbaus individuell eingesetzter Flammschutzmittel wie optimierte Frequenz bzw. Impulsfrequenz, Temperatur und Energiebedarf wurde im Arbeitskreis Rahmen einer Masterthesis [70] untersucht, die in die Literaturgrundlage dieser Untersuchung einbezogen wurde.

## **5.2 Abwasserreinigungsverfahren der ADO Gardinenwerke**

Das Unternehmen ADO wurde 1954 von Hubert Wulf in Aschendorf gegründet. Heute steht dort die größte Gardinenfabrik der Welt [101]. Die Firma ist Marktführer bei der Herstellung und Vertrieb von Gardinen mit elf Niederlassungen in Europa [101].

Die Abwässer aus den verschiedenen Produktionsbereichen der ADO Gardinenwerke werden direkt vor Ort in einer unternehmenseigenen Kläranlage mechanisch, biologisch

und chemisch behandelt. In der unten stehenden Abbildung ist das Abwasserbehandlungsverfahren dargestellt [70].

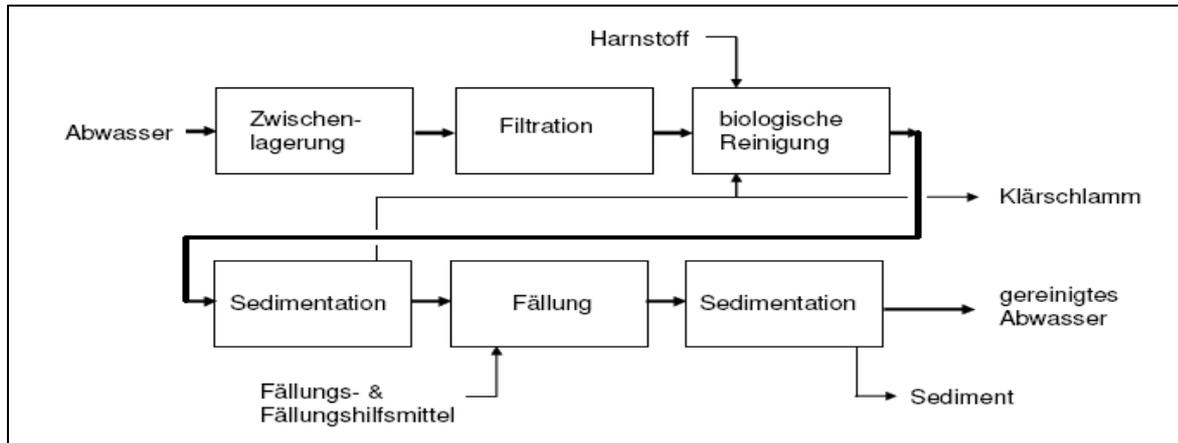


Abbildung 20: Prozessschritte des Abwasserbehandlungsverfahrens [70]

Der erste Schritt des Behandlungsverfahrens ist eine mechanische Trennung, die über eine Feinsiebtrommel durchgeführt wird, wobei die Grobstoffe und Fasern zurückgehalten werden. In dem folgenden biologischen Schritt werden organische Stoffe im Rahmen eines Belebtschlammverfahrens abgebaut. Im nächsten Schritt wird der hierbei gebildete biologische Schlamm in dem nachgeschalteten Nachklärbecken durch Sedimentation getrennt. Der letzte Schritt ist die chemische Reinigung, wobei durch Zugabe von Fällungsmittel Phosphat gefällt und durch Sedimentation getrennt wird. Das Abwasser wird dann über einen Vorfluter innerhalb der kommunalen Kläranlage in die Ems eingeleitet. Das gereinigte Abwasser muss auf die Eignung für die Einleitung in die kommunale Kläranlage mit den vorgeschriebenen Einleitungsgrenzwerten überprüft werden.

### 5.2.1 Phosphoreliminierungsverfahren

Die Phosphoreliminierung in der unternehmenseigenen Kläranlage erfolgt in drei Stufen wie in Abbildung 21 dargestellt.

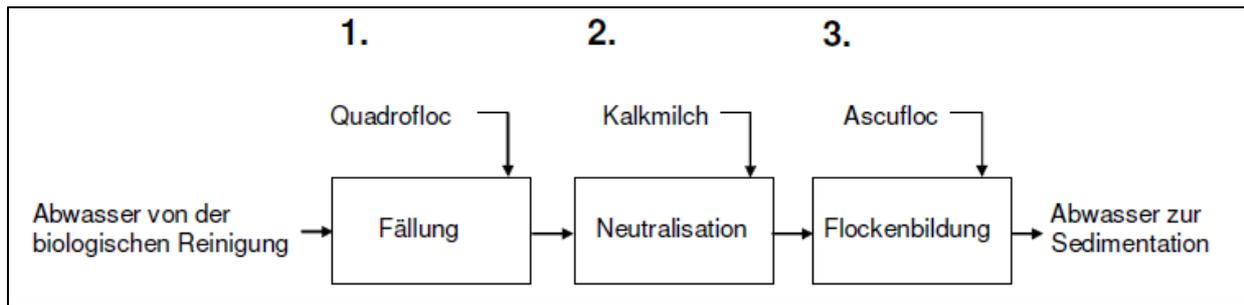
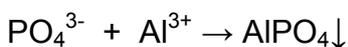
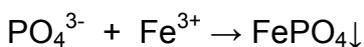


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Fällungsprozesses [70]

Die Fällung des Phosphats erfolgt durch ein chemisch-physikalisches Verfahren. Dabei wird das Mittel Quadrofloc verwendet, das aus einem Gemisch aus Eisen(III)-chlorid und Aluminium(III)-chlorid besteht. Die benötigte Menge des Flockungsmittels Quadrofloc beträgt 110 mL/min [70].

Der pH-Wert nach der ersten Fällung liegt bei ca. 5 bis 6. In der zweiten Stufe wird mittels 10%-iger Kalkmilch der pH-Wert neutral eingestellt.

Unter Zugabe eines Flockungshilfsmittels, bei dem es sich um eine Substanz mit anionischem Polyacrylamid namens Ascufloc handelt, erfolgt die dritte Stufe der Phosphoreliminierung. Die langen Polymere bewirken die Bildung von größeren Flocken der ausgefallenen Salze aus der ersten Stufe. Die für die Sedimentation benötigte Zeit wurde durch eine Erhöhung der Sinkgeschwindigkeit wieder verkürzt. Die benötigte Menge des Flockungshilfsmittels beträgt 550 mL/min [70]. Die Fällungsreaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



### 5.3 Bilanzen der Abwasserströme im Veredelungsprozess

Um die Schwerentflammbarkeit (SEF) und die antistatische Aufladung (ASA) der Produkte zu gewährleisten, werden die organophosphathaltigen Flammschutzmittel im Produktionsbereich des Veredelungsprozesses eingesetzt. Diese Stoffe fallen sodann im Abwasser dieses Prozessschrittes an. Die beiden Prozessschritte mit anfallenden Teilstromabwässern sind in Abbildung 22 dargestellt.

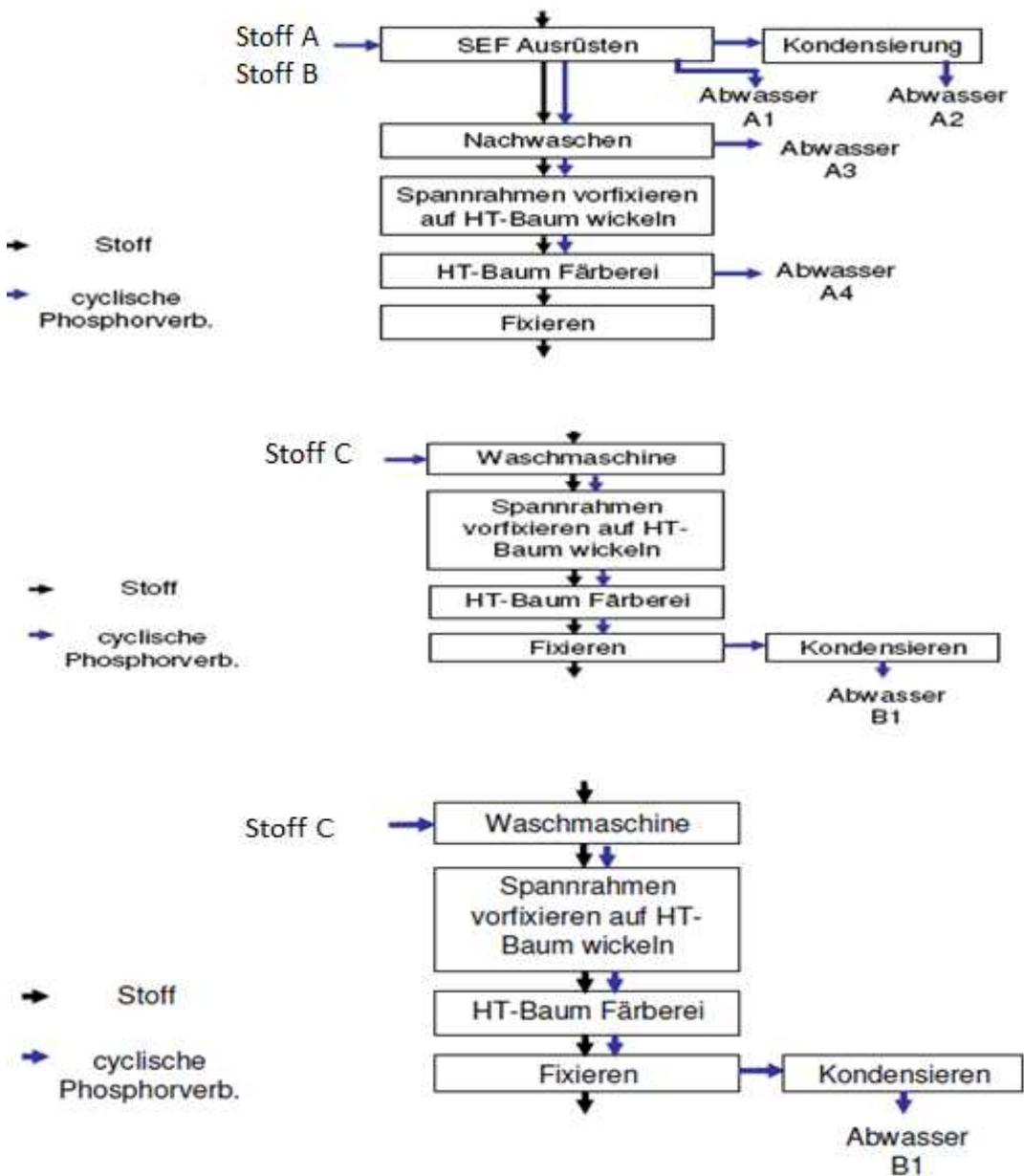


Abbildung 22: Darstellung des Veredelungsverfahrens zur Erzeugung der Schwerentflammbarkeit (SEF) und Antistatischen Aufladung (ASA) [70]

Aufgrund der Bilanz des gesamten Prozesses können die Hauptverursacher der P-PO<sub>4</sub>-Fracht ermittelt werden. Die angegebenen Stoffströme der Bilanz sind Erfahrungswerte, die von den Mitarbeitern vor Ort ermittelt wurden [70]. Sie werden in Tabelle 10 aufgeführt.

Es ist ersichtlich, dass die Abwässer A1 und A3 bei den Prozessschritten Ausrüsten und Nachwaschen die intensivsten mit Phosphatverbindungen belasteten Abwässer sind. Dabei stellt sich das Abwasser A3 mit dem größten Volumenstrom von 24 kg/Woche als Hauptverursacher der Phosphat-Fracht im Gesamtabwasser dar. Das

Abwasser A1 fällt nur einmal mit 200 Litern pro Charge an und besitzt daher mit einer ähnlichen Konzentration einen geringeren Anteil von 5,9% an der gesamten Phosphorfracht. Das Abwasser B1, das im Prozess der antistatischen Aufladung anfällt, hat bezogen auf die Phosphatfracht im Abwasser nur einen Anteil von 1,44%.

Die Bilanzierung ergibt, dass die Abwässer A1, A3 und B1 mit den Stoffen A, B und C einer Zwischenbehandlung durch Ultraschall unterzogen werden können.

Tabelle 10: Abwässer der Prozessschritte SEF und ASA aus dem Bereich der Veredelung [70]

Teilstrom	Häufigkeit [pro Woche]	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /h]	Dauer [h]	P-PO <sub>4</sub> - Konz. [mg/L]	P-PO <sub>4</sub> - Menge [kg/Woche]	Anteil (%)
A1	1-2	0,2	1	5080	1,52	5,91
A2	1-2	0,8	1	1,73	0,002	0,01
A3	1-2	2,4	1	6540	23,54	91,35
A4	1-2	4	1	55,5	0,33	1,29
B1	25	0,8	4	4,63	0,37	1,44
Summe					25,65	

Im Wochendurchschnitt unterliegt die Kläranlage der ADO-Gardinenwerke einer P-PO<sub>4</sub>-Belastung von ca. 21 kg [103]. Aus den Analysen der einzelnen Abwasserströme errechnet sich eine wöchentliche Belastung von 25,65 kg P-PO<sub>4</sub>. Die Abweichung von ca. 20% erklärt sich durch die bloße Schätzung der Volumenströme und einsatzbedingten Häufigkeiten sowie durch die nur einmalige Probenentnahme der einzelnen Abwasserströme. Die Aussage zum Hauptverursacher wird durch diesen Fehler jedoch nicht beeinflusst. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden im Rahmen dieser Untersuchung die Abwässer A1, A3 und B1 mit dem entsprechenden Anteil am Gesamtabwasser miteinander gemischt und die Mischung mit Ultraschall behandelt.

#### 5.4 Charakterisierung der untersuchten Antiflammschutzmittel

Die Einsatzstoffe Stoff A, Stoff B und Stoff C sind die einzigen Substanzen, die als Träger organophosphathaltiger Verbindungen im Abwasser der Fa. ADO bekannt sind.

Bei diesen Stoffe handelt es sich um technische Stoffgemische, deren Struktur und Zusammensetzung der Vertraulichkeit unterliegen und nicht in Erfahrung zu bringen waren. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften dieser Stoffe dargestellt [70].

Tabelle 11: Eigenschaften und Struktur der Untersuchungssubstanzen [70]

<b>Stoff A</b>	
Summen- & Strukturformel	teilweise bekannt
Molare Masse	teilweise bekannt
Anzahl der Komponenten I.H.	min. 5
Beschreibung.	Flammschutzmittel auf Basis org. Phosphorverbindungen
Aggregatzustand	Flüssig
Farbe	Farblos
pH-Wert	2 +/- 1
Siedetemperatur	ca. 115 °C
Dampfdruck bei 150 °C	0,00015 hPa
Dichte bei 20 °C	1,275 +/- 0,03 g/mL
Dynamische Viskosität	11 mPa.s
Löslichkeit in Wasser	Mischbar
<b>Stoff B</b>	
Summen- & Strukturformel	teilweise bekannt
Molare Masse	teilweise bekannt
Anzahl der Komponenten I.H.	min. 5
Beschreibung	Flammschutzmittel auf Basis org. Phosphorverbindungen
Aggregatzustand	Flüssig
Farbe	Farblos
pH-Wert	2,5 – 5
Siedetemperatur	>100 °C
Dampfdruck bei 150 °C	23 hPa
Dichte bei 20 °C	1,13 – 1,15 g/mL
Dynamische Viskosität	keine Daten
Löslichkeit in Wasser	Mischbar
<b>Stoff C</b>	
Summen- & Strukturformel	nicht bekannt
Molare Masse	nicht bekannt
Anzahl der Komponenten I.H.	min. 5
Beschreibung	Antistatik auf Basis org. Phosphorverbindungen
Aggregatzustand	Flüssig
Farbe	Farblos
pH-Wert	6,5 - 7,5
Siedetemperatur	>100 °C
Dampfdruck bei 150 °C	20 hPa
Dichte bei 20 °C	1,1 – 1,13 g/mL
Dynamische Viskosität	11 mPa.s
Löslichkeit im Wasser:	Mischbar

## 5.5 Verwendete Analysensysteme

Für die LC-MS-Analyse wurde das in Kapitel 4 (siehe Seite 52) beschriebene Analysensystem verwendet. Die Proben wurden 15 min bei 4000 rpm/min zentrifugiert und dann mittels eines 0,2 µm Filters filtriert. Die verwendeten Chemikalien und die eingestellten Verfahrensparameter werden in Tabelle 12 aufgelistet.

Für die ionenchromatographische Untersuchung wurde das 792 Basic IC-System der Fa. Metrohm-Ionenanalytik mit Anionensäule, Suppressor-Modul und Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Für die Online-IC-Messung wurde eine zusätzliche Modifikation am Injektionssystem und an der Verfahrenseinstellung vorgenommen.

Tabelle 12: IC- und LC-MS-Verfahrensparameter und die verwendeten Chemikalien

<p><b>Agilent 1100 LC Pump:</b>                  Flussrate: 1 mL/min  <b>Eluent A:</b> 5mM wässrige Lösung                  Tetrabutylammoniumacetat  <b>Eluent B:</b> Acetonitril</p>	<p>Gradientenprogramm der Eluenten:</p> <table border="1" data-bbox="818 974 1398 1451"> <thead> <tr> <th>Zeit [min]</th> <th>Eluent A [%]</th> <th>Eluent B [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>0,5</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>40</td> <td>60</td> </tr> <tr> <td>11</td> <td>0</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>0</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>13</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>14,9</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>95</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>	Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]	0	95	5	0,5	95	5	1	95	5	10	40	60	11	0	100	12	0	100	13	95	5	14,9	95	5	15	95	5
Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]																													
0	95	5																													
0,5	95	5																													
1	95	5																													
10	40	60																													
11	0	100																													
12	0	100																													
13	95	5																													
14,9	95	5																													
15	95	5																													
<p><b>Autosampler Agilent 1100</b></p>	<p><b>Injektionsvolumen:</b> 20 µL</p>																														
<p><b>LC-Säule</b></p>	<p>ProntoSIL 120-3-C18 AQ 3 µm, 60 x 4 mm, (Bischoff, De), 40°C</p>																														
<p><b>IC-Anionensäule</b></p>	<p>Metrosep A Supp 4, 250 x 4 mm (Metrohm, De):</p>																														
<p><b>Agilent 1100 Detektor</b></p>	<p>Diodenarray (DAD); Messbereich 200-800 nm</p>																														
<p><b>Suppressor (753 Metrohm)                  Ionenchromatograph (Metrohm)                  Flussrate:</b> 1mL/min</p>	<p>Regenerierlösung 200 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 20% Aceton;                  Neutralisierung mit HPLC-Wasser und 5% Acetonitril),</p>																														
<p><b>MS-Parameter</b></p>	<p><b>Ionenquelle:</b> Turbo Ionen-Spray,  <b>Eingangsspannung:</b> -15V,  <b>Declusteringpotenzial:</b> -55V,  <b>Nebulizer Gas :</b> 10 psig,  <b>Exhaust Gas:</b> 25 psig, ,  <b>Curtain Gas:</b> 35 psig,  <b>Temperatur:</b> 450°C ,  <b>Scan rate:</b> 4000u/s</p>																														

## 5.6 Analytische Untersuchung der Reinsubstanzen

Die Analyse der Reinstoffe benötigt eine sowohl chromatographische als auch massenspektroskopische Untersuchung. Basierend auf diesen Informationen können die während der Ultraschallbehandlung entstandenen Abbauprodukte und Intermediate qualitativ und quantitativ ermittelt und deren Abbaumechanismen bestimmt werden. Die Summenformel bietet die erste Schlüsselinformation für die Identifizierung einer unbekanntes Verbindung, indem sie eine Aussage über die Art und die Anzahl der Elemente im Molekül ermöglicht. Die Summenformel von vielen der industriell eingesetzten Antiflammschutzmitteln ist unveröffentlicht, da sie einen Know-how-Vorteil gegenüber den Konkurrenten darstellt. Nach ausführlicher Literaturrecherche wurden die folgenden Strukturen als wichtigster Bestandteil für den Stoff A ermittelt [104]. Weitere vorhandene Elemente sowie die jeweilige Strukturformel der anderen Stoffe sind nicht bekannt.

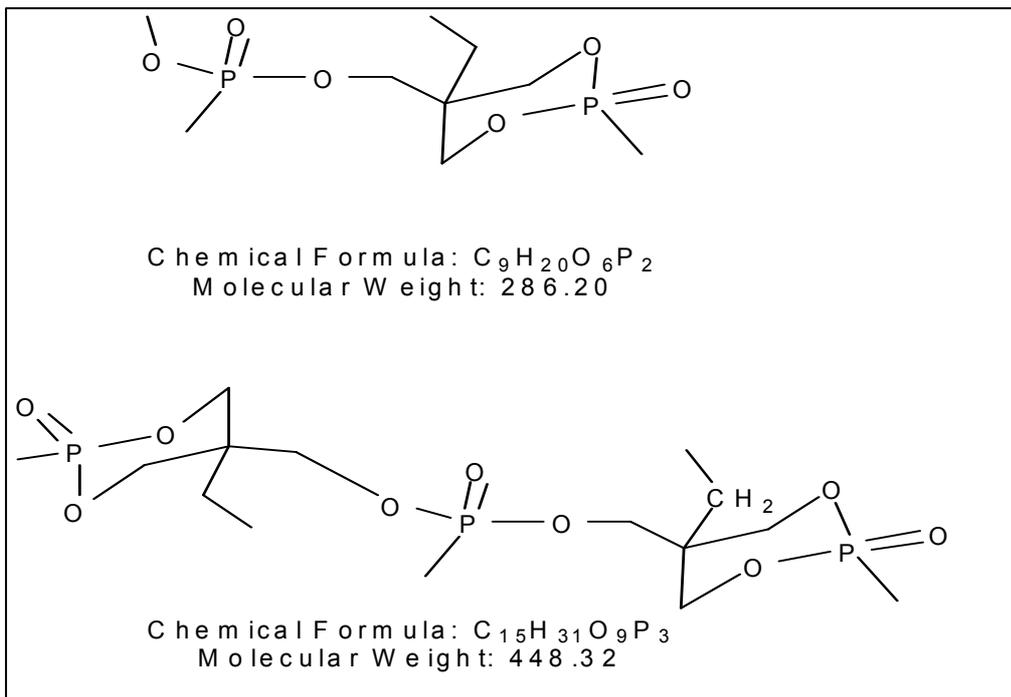


Abbildung 23: Zwei Strukturvorschläge für den Stoff A [104]

Es wurden MS-Analysen für alle drei Stoffe durchgeführt. Dazu wurden sie zuerst mit Wasser (HPLC-Grad) verdünnt (1 zu 100) und dann über einen 0,2  $\mu\text{m}$  Filter filtriert. Nachstehende Abbildungen zeigen die ermittelten MS-Spektren im positiven und negativen Ionisierungsverfahren.

**Q1Scan Positiv**

**Q1Scan Negativ**

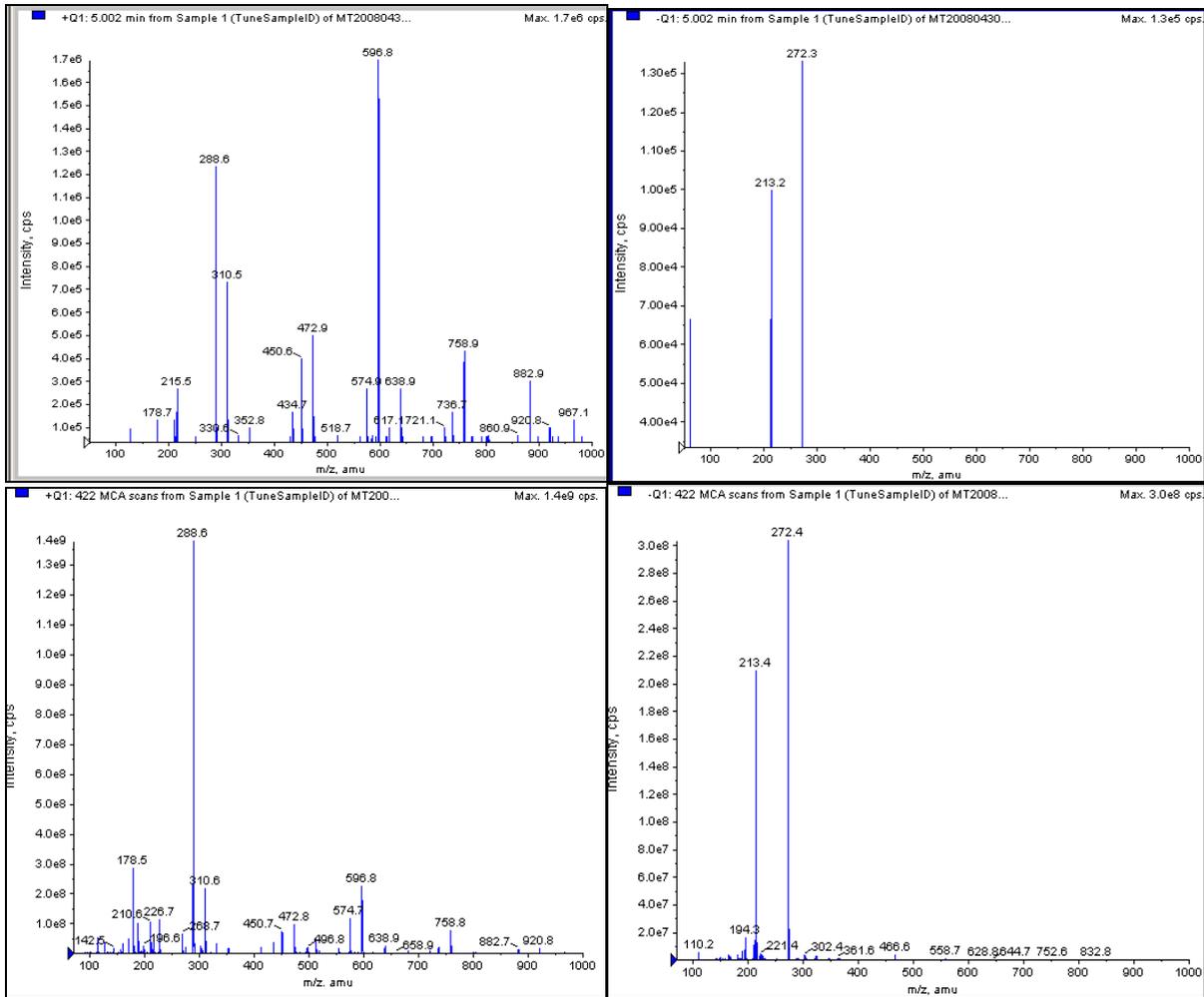


Abbildung 24: MS-Analyse des Antiflammschutzmittels Stoff A (oben) und von Stoff B (unten)

Tabelle 13: Charakterisierten der Ionen [m/z] von Stoff A

Precursor-Ion	1. Vorschlag	2. Vorschlag
M	448,3	286,2
[M+H] <sup>+</sup>	449,3	287,2
[M+2H] <sup>2+</sup>	225,2	144,1
[M+3H] <sup>3+</sup>	150,4	96,4
[M+4H] <sup>4+</sup>	113,1	72,6
[2M+H] <sup>+</sup>	897,6	573,4
[M+2H+Na] <sup>+</sup>	473,3	310,2
[2M+H+Na] <sup>+</sup>	920,6	596,4
[M+Na] <sup>+</sup>	471,3	309,2

Da die Summenformel der anderen beteiligten Komponenten nicht bekannt ist, ist die Identifizierung aller detektierten Ionen nicht möglich. Trotzdem stimmen die in der Tabelle 13 identifizierten Ionen [m/z] mit den vorgeschlagenen Strukturen von Stoff A überein und können daher für die Identifizierung der Abbauprodukte und die Bestimmung des Abbaumechanismus verwendet werden. Da es sich bei dem Analyten zudem um einen Ester handelt, hydrolysiert er sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich sehr leicht und geht in andere Moleküle über.

### Q1Scan positiv

### Q1Scan negativ

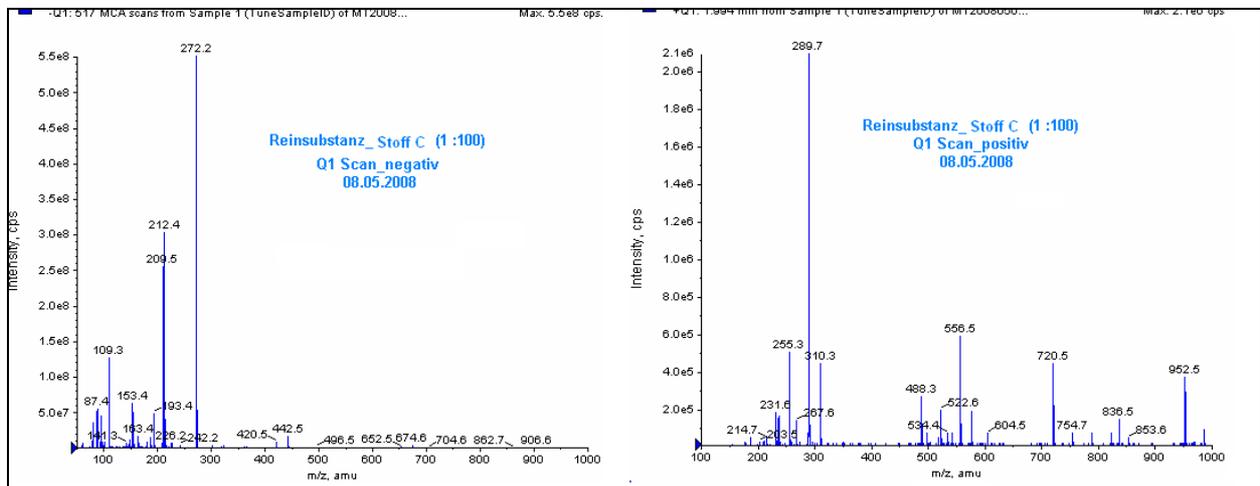


Abbildung 25: MS-Analyse des Stoffs C

Die Summenformel des Stoffes C ist nicht gegeben. Deshalb ist die Identifizierung detektierter Ionen sehr komplex. Sowohl die in Tabelle 11 aufgeführten Eigenschaften als auch die MS-Analysen zeigen, dass Stoff A und Stoff B mit großer Wahrscheinlichkeit über eine sehr ähnliche Struktur und Zusammensetzung verfügen. Um nach und während der sonochemischen Behandlung die Ausgangsverbindungen von eventuell entstandenen Abbauprodukten ermitteln zu können, wurden zusätzlich HPLC-MS-Untersuchungen für die Einsatzstoffe durchgeführt. Die Abbildung 26 stellt die LC-Chromatographen der Reinsubstanzen dar.

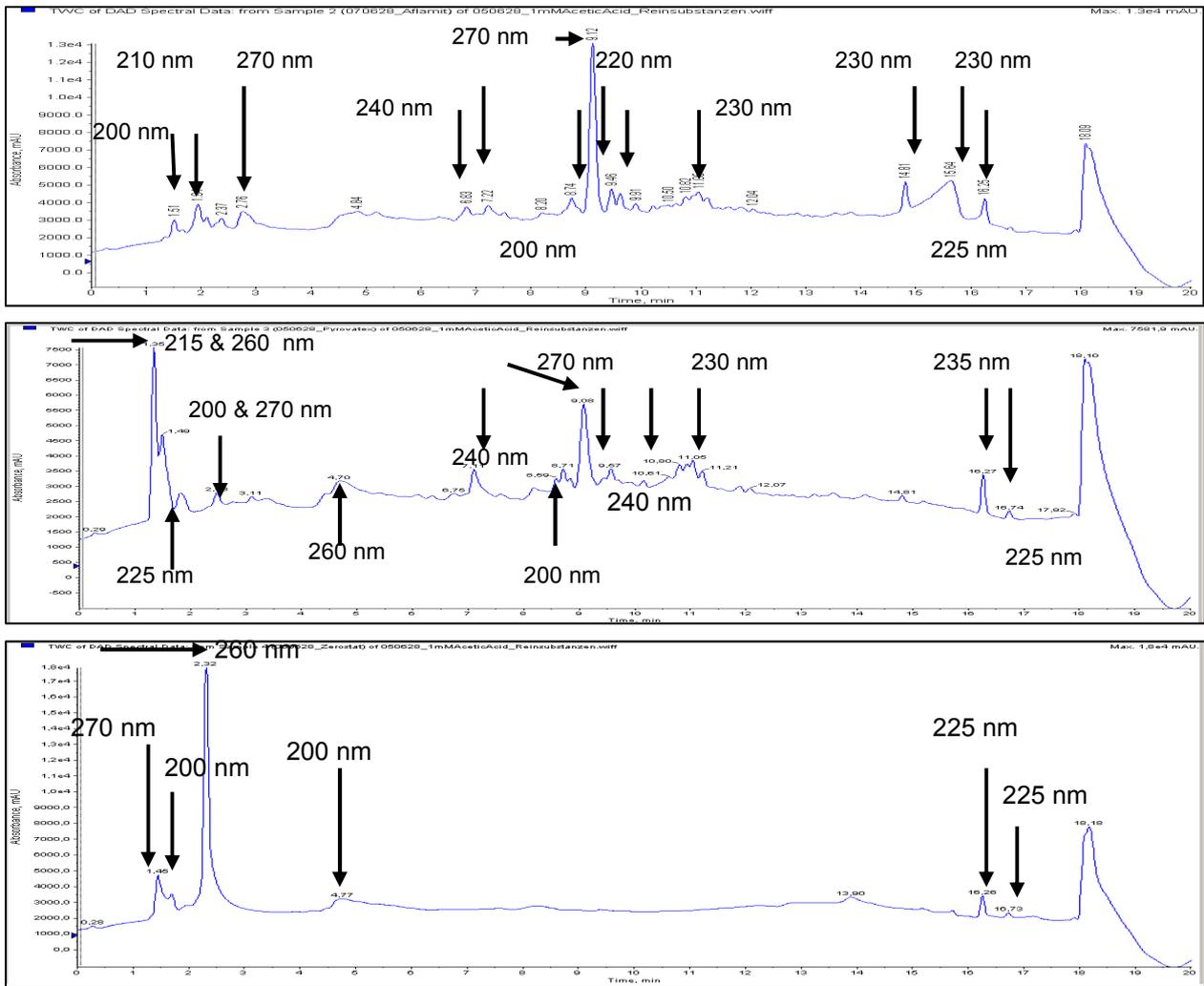


Abbildung 26: Flüssigchromatographisches Chromatogramm der Stoffe A (oben), Stoff B (Mitte) und Stoff C (unten)

### 5.7 Analytische Untersuchung des Abwassers mit Rückständen dereingesetzten Antiflammschutzmittel

Bei dem Abwasser handelt es sich um eine farb- und geruchlose Flüssigkeit. Es wurde gleichfalls mit LC-MS analysiert und hinsichtlich seiner Inhaltsstoffe aufgeschlüsselt. Das entsprechende Chromatogramm ist in Abbildung 27 wiedergegeben.



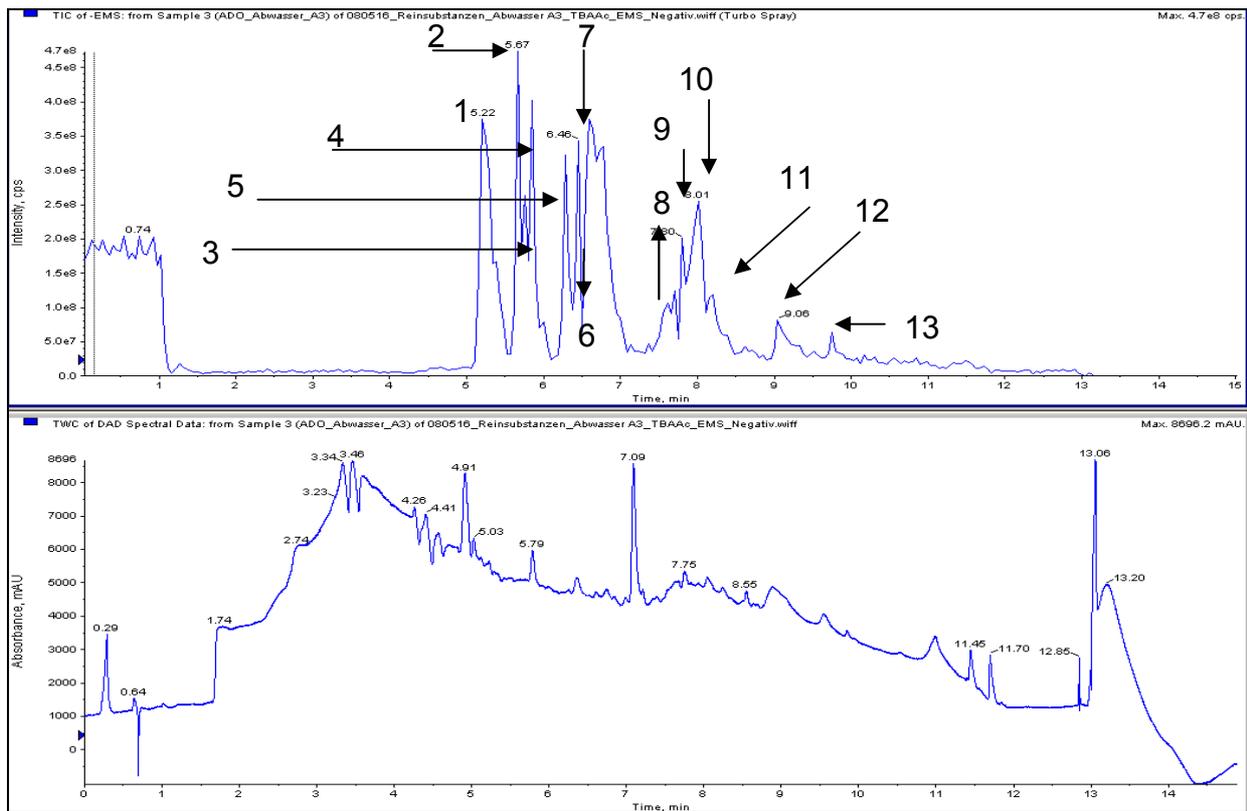


Abbildung 27: LC-MS-Chromatogramm des Abwassers der Fa. ADO

In der Massenspektrometrie konnten 24 Massenzahlen ( $m/z$ ) charakterisiert werden. Die mittels MS detektierten Bestandteile im Abwasser werden in Tabelle 14 hinsichtlich ihrer Intensität aufgelistet.

Tabelle 14: Inhaltsstoffe im Abwasser und deren Vergleich mit Reinsubstanzen

Nummer) RT [min]	m/z [amu]	Abwasser	Stoff A	Stoff B	Stoff C
1) 5,03	543,1	xxx	√	√	–
2) 5,48	793,3 / 779,2	xx / x-	√ / √	√ / √	–
3) 5,54	303,4	xx	√	√	–
4) 5,87	557,3/ 433,7/ 465,1	xxx / x / xx	√ / √ / √	√ / √ / √	√
5) 6,27	487, 589,8	xx	√	√	–
6) 6,4	719,9	xxx	√	√	–
7) 6,5	751,6	xxx	√	√	√
8) 7,3	844	xx	√	√	–
9) 7,38	628 / 914,3	xx / xx	- / -	- / -	–
10) 7,61	643,9	xx	–	–	–
11) 7,82	674,1	xx	–	–	–
12) 7,89	550	x	–	–	–
13) 7,99	173,1	x	√	–	–
14) 8,87	257,4 / 289,4	xxx / xxx	–	–	–
15) 9,3	575,8	x	–	–	–
16) 9,15	737,9	xxx / xx	√	√	–
17) 9,6	830	xx	√	√	√

xxx: intensiv; xx: relativ intensiv; x: gering; -: liegt nicht vor; √: liegt vor

## 5.8 Sonochemische Behandlung der Reinsubstanzen

Die Optimierung durch die Ultraschallbehandlung erfolgte mit unterschiedlichen Prozessparametern wie Frequenz, Temperatur, Leistungseintrag und Impulsfolgefrequenz. Dafür wurden im Rahmen der (universitätsinternen) Untersuchung [70] eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um einen optimalen Abbau bei den Reinsubstanzen zu erwirken.

Zwecks Optimierung der Frequenz wurde mittels TPA-Dosimeter die Abhängigkeit der Radikalbildungsrate von der Frequenz ermittelt und bestimmt, wobei die anderen Betriebsparameter jeweils konstant gehalten wurden. Durch Vergleich des Abbaus

wurde festgestellt, dass ein optimaler Abbau aller untersuchten Stoffe bei einer Frequenz von 575 kHz erreicht wird [70].

Weiterhin wurde die Wirkung der Temperatur auf den Abbauprozess untersucht. Es wurden einige Versuchsreihen bei gleichbleibendem akustischen Leistungseintrag und Ausgangskonzentrationen und einer von 20°C auf 40°C erhöhten Temperatur durchgeführt. Es ergab sich eine erhöhte Abbaugeschwindigkeit von 14% bei einer Temperaturerhöhung im angegebenen Ausmaß beobachtet [70].

Schließlich wurde der Einfluss des Leistungseintrags untersucht. Dabei wurde mit einem Leistungseintrag von 60 W eine maximale Abbaurate erzielt [70]. Die Untersuchung von verschiedenen Impulsfolgefrequenzen erbrachte keine bemerkenswerte Änderung im Abbauprozess [70].

Mit den resultierenden optimalen Parametern wurden die Reinsubstanzen sonochemisch behandelt. In den folgenden Abbildungen sind Dioden-Array-Detektor-Spektren der Reinstoffe von 205-800 nm jeweils vor und nach einer Ultraschallbehandlung dargestellt [70].

In allen Chromatogrammen sind zwei Bereiche zu erkennen, die in Abbildung 26 mit I. und II. gekennzeichnet sind. Die im Bereich I zunehmenden Peaks deuten auf die Bildung neuer polarer Intermediate hin. Die Peaks im Bereich II erscheinen durchgehend geringer, was auf einen sonochemischen Abbau zurückzuführen ist. Aufgrund der verwendeten RP-Säule mit Wasser-Acetonitril-Gradientenprogramm ist zu erkennen, dass die im Bereich I zunehmenden Peaks der entstandenen Intermediate im Vergleich zu den reduzierten Peaks der abgebauten Stoffe stärker polar sind. Hier ist der Abbau mehrerer Peaks zu beobachten, was dafür spricht, dass mehrere Stoffe an der

Reaktion

beteiligt

sind.

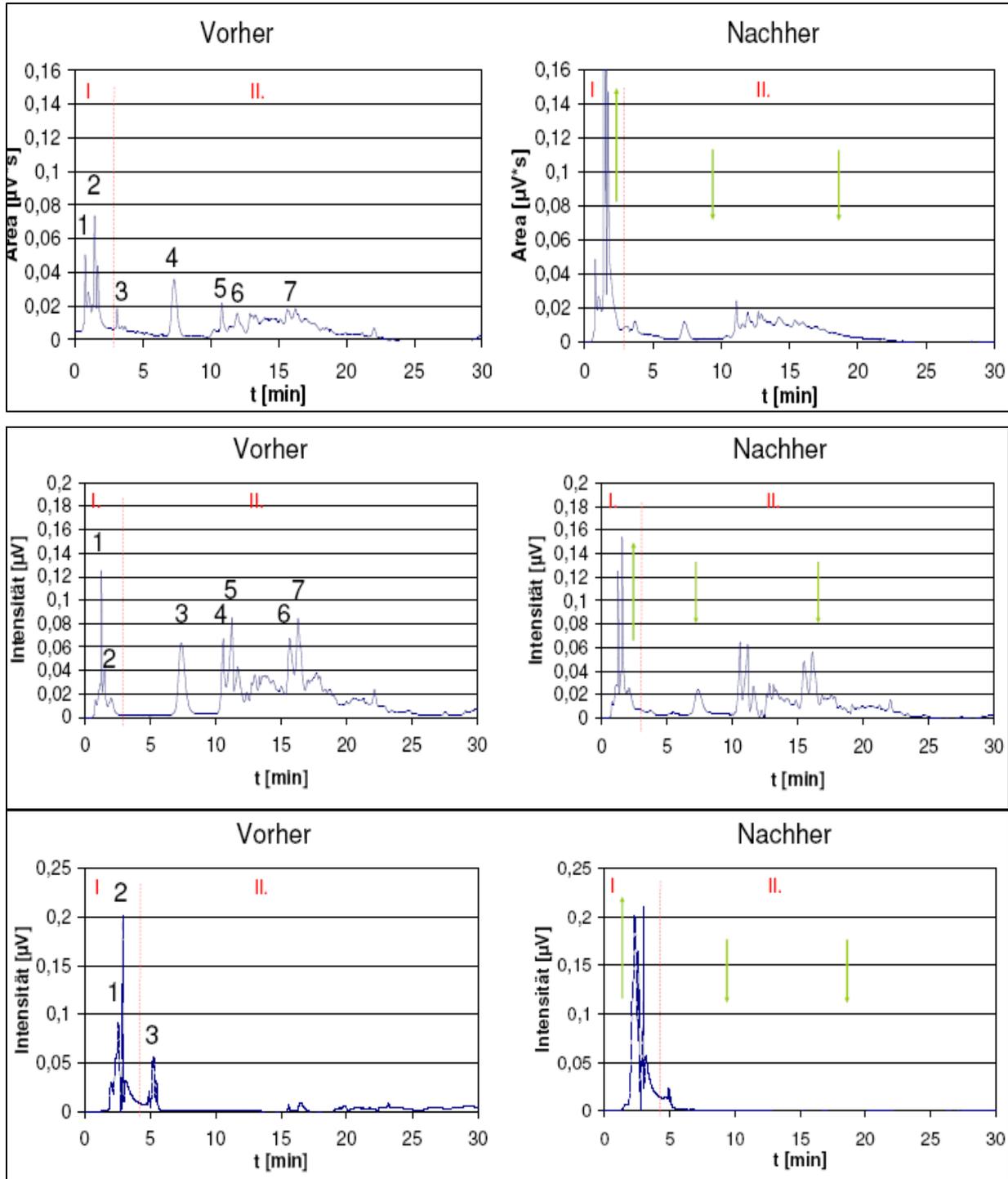


Abbildung 28: DAD-Spektrum (205-800nm) von Stoff A (oben), Stoff B (in der Mitte) und Stoff C (unten) vor und nach einer Ultraschallbehandlung [70]

## 5.9 Bestimmung des Abbaumechanismus

Der Abbau der organischen Phosphorverbindungen mittels Ultraschall kann mittels Pyrolyse oder Radikalbildung erfolgen. Unter Zugabe eines Radikalfängers wie tert-Butanol kann die Hydroxylradikal-Bildung unterdrückt werden. Der Abbau kann somit nur über die Pyrolyse erfolgen [105], [106].

Dazu wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an tert-Butanol durchgeführt. Die restlichen Versuchsparameter wurden im Rahmen der Versuchsreihe konstant gehalten. Die tert-Butanol- Ausgangskonzentration wurde bis zur Sättigung des Abbaus erhöht. Die Unterdrückung der Radikal-Bildung erfolgt nach dieser Gleichung:

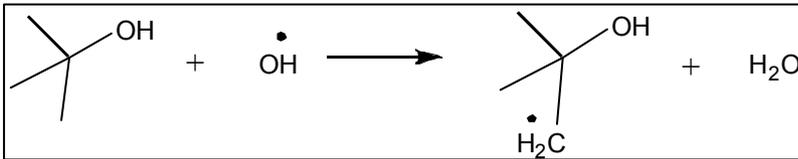


Abbildung 29: Unterdrückung der Hydroxylradikal-Bildung mittels tert-Butanol

In Abbildung 29 ist der Abbaugrad aller Stoffe im Abwasser nach einer Behandlungsdauer von drei Stunden und mit optimierten Betriebsparametern (Frequenz= 575 kHz und  $P_{ac}$ = 30 W) [70] sowie steigender tert.-Butanol-Ausgangskonzentration dargestellt.

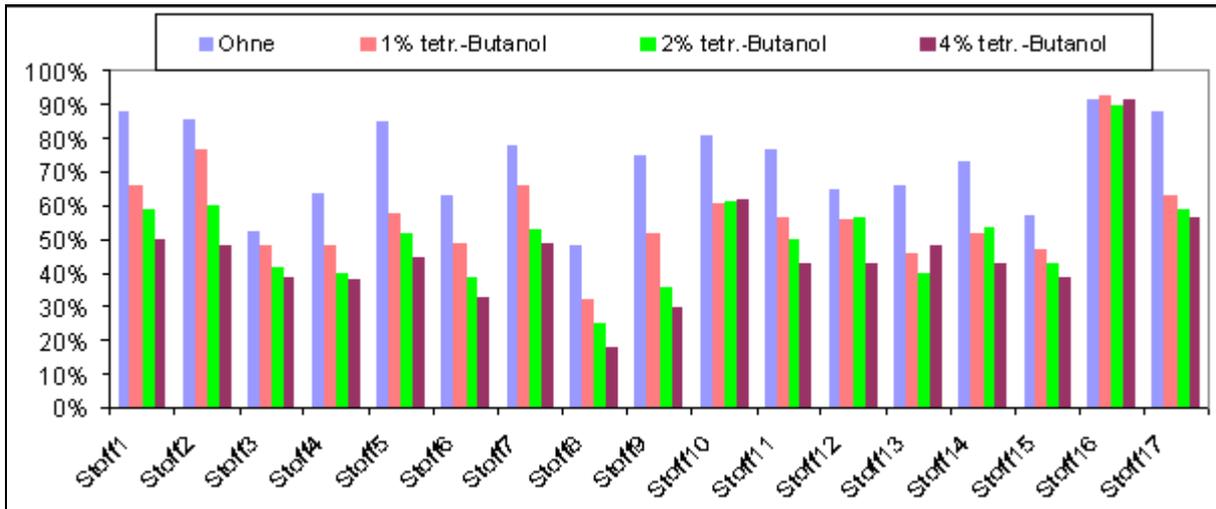


Abbildung 30: Abbaugrad der Abwasserinhaltsstoffe mit unterschiedlichen tert-Butanol-Ausgangskonzentrationen bei einer Frequenz von 575 kHz und  $P_{ac} = 30 \text{ W}$

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, führt die Zugabe des Radikalfängers tert-Butanol nicht zu vollständigem Abbau der Inhaltsstoffe. Diese Tatsache spricht dafür, dass sich in dem Abbaumechanismus eine Kombination aus Pyrolyse und radikalischem Abbaumechanismus verbirgt.

### 5.10 Sonochemische Behandlung des Abwassers

Für die Ultraschallbehandlung wurden 0,5 L Abwasser 5,5 Stunden lang mit Ultraschall behandelt. Das eingesetzte Ultraschallsystem inklusive der eingestellten Parameter wird in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Das verwendete Ultraschallsystem

Hersteller	Meinhardt, K8
System-Daten	f= bis 850 kHz, $V_{max} = 1,5 \text{ L}$ , $P_{el.-max} = 136 \text{ W}$ , $P_{ac.-max} = 60 \text{ W}$
Betriebsparameter	f= 575 kHz, $V_{max} = 0,5 \text{ L}$ , $P_{el.-max} = 30 \text{ W}$

5.10.1 Abbau der Abwasserinhaltsstoffe

Während der Ultraschallbehandlung wurden in regelmäßigen Abständen von 30 Min. Proben genommen. Die nachstehenden Abbildungen zeigen die Auswirkung des Ultraschalls auf die Organophosphatverbindungen im Abwasser.

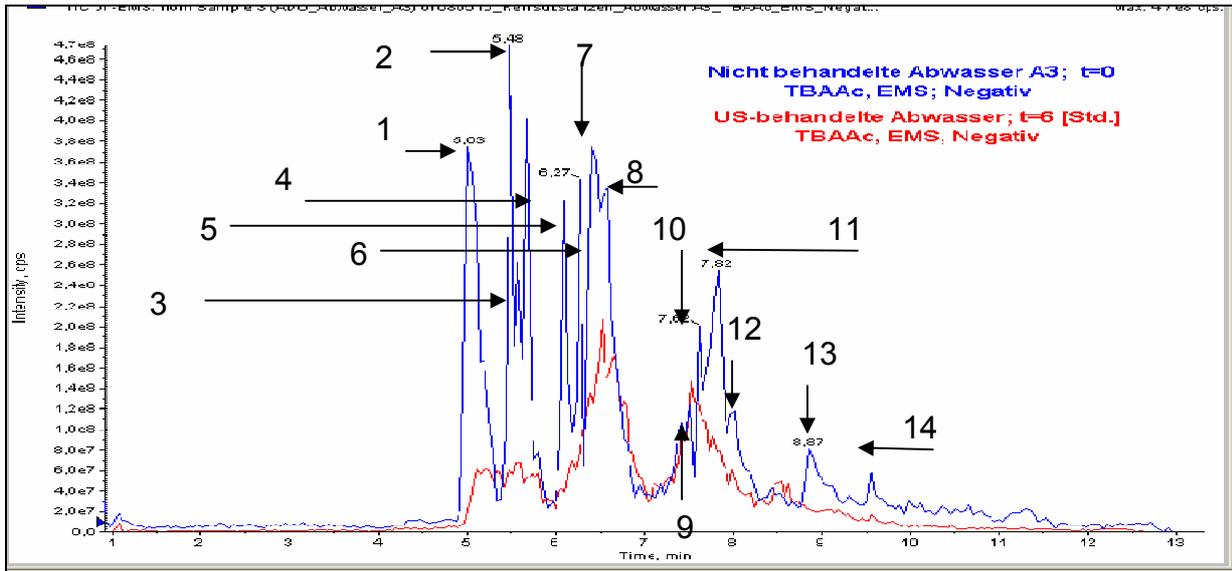


Abbildung 31: Darstellung der Auswirkung des Ultraschalls auf den Abbau der Phosphatverbindungen im Abwasser

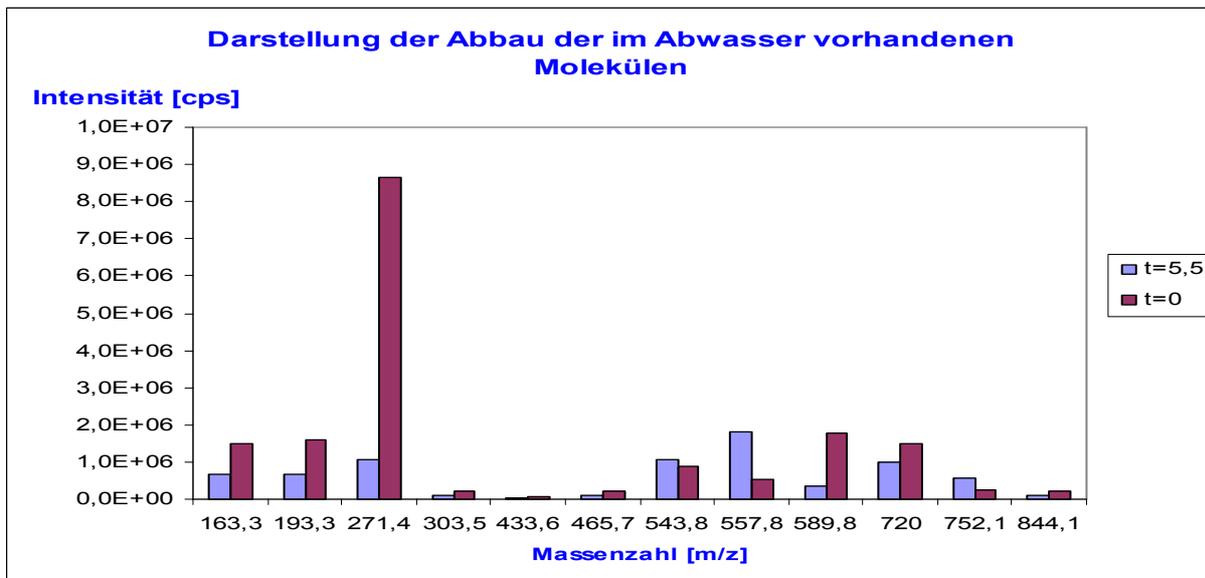


Abbildung 32: Darstellung des Abbaus der phosphathaltigen Komponenten mittels Ultraschall

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Abbau derartiger Verbindungen mit dem Einsatz von Ultraschall erzielt werden kann. Bei genauerer Betrachtungsweise ergibt sich, dass sich drei Massen 543,3 , 557,8 und 752,8 verstärkt haben. Als Grund dafür können weitere Reaktionen der frei gewordenen Ionen genannt werden. Die Masse 543,8 ist beispielsweise eine hydrolysierte Form von zwei miteinander reagierenden Ionen mit Massen 271,2  $[2M+H]^+$ . Dies wird durch die gleiche Retentionszeit beider Ionen untermauert.

### 5.10.2 Bestimmung des Phosphatgehalts

Im Abwasser liegt der größte Teil des Gesamtphosphors in anorganisch gelöster Form als Ortho-Phosphat vor [35]. Daneben ergibt sich ein geringer organischer Phosphoranteil in gelöster und nicht gelöster Form. Kondensierte Phosphate und organische Phosphorfraktionen werden im Kanalnetz und während der Abwasserreinigungsprozesse weitgehend in Ortho-Phosphat umgewandelt [35]. Das während der Ultraschallbehandlung des Abwassers mittels Ionenchromatographie detektierte Orthophosphat ist in Abbildung 33 dargestellt. Der Gesamt-Phosphoranteil, der mittels der Methode Dr. Lange bestimmt wird, ist nahezu konstant geblieben. Die Zunahme vom Ortho-Phosphationen ist ein Beweis dafür, dass der Einsatz von Ultraschall zum Abbau der Organo- Phosphorverbindungen führt.

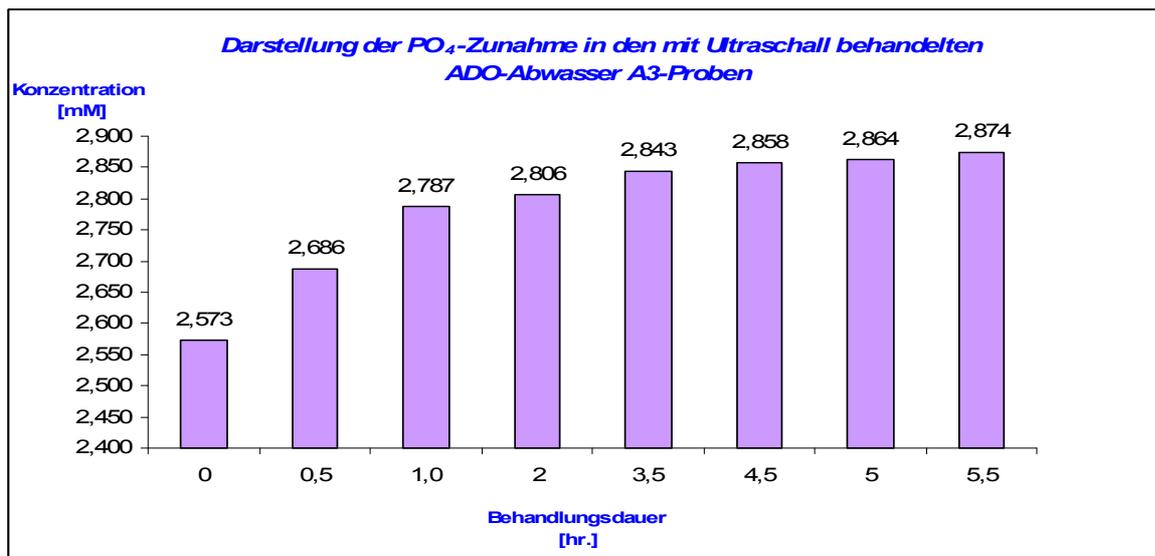


Abbildung 33: Darstellung des Phosphat-Abbaus mittels Ionenchromatographie

In Abbildung 34 wird der Abbau von Stoff A im Abwasser mit einer Frequenz von 575 kHz und einem akustischen Leistungseintrag von 30 W dargestellt. Es war im Folgenden zu klären, ob der Abbau linear verläuft.

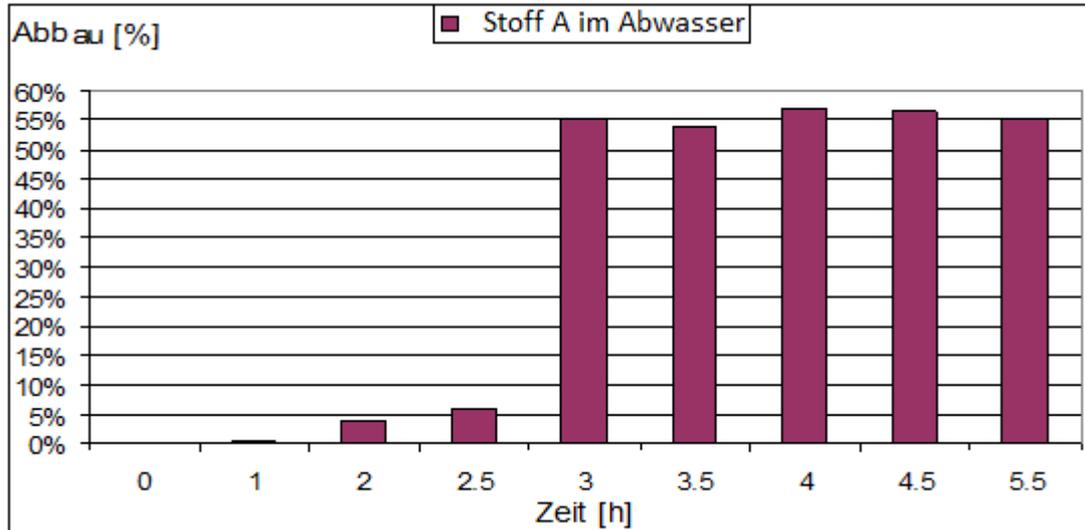


Abbildung 34: Stoff A-Abbau [%] im Abwasser

Es ist deutlich zu erkennen, dass kein linearer Abbau stattfindet. Dies stimmt mit dem Ergebnis in der bereits erwähnten (universitätsinternen) Untersuchung [70] überein. In dieser Arbeit wurde bei gleichem Energieaufwand mit einer höheren Startkonzentration von Stoff A eine höhere Konzentrationsänderung beobachtet und festgehalten. Insbesondere wurde festgestellt, dass die Abbaureaktion nicht 0. Ordnung ist [70]. Dem Abbau in Abbildung 34 kann eine Reaktion höherer Ordnung, und zwar 4. Ordnung zugeordnet werden. Zur weiteren Klärung der Reaktionsordnung ist in der Abbildung 35 der  $\ln(C_t/C_0)$  bezüglich des Stoffs A über die Behandlungszeit aufgetragen. Im Fall einer Kinetik erster Ordnung müsste der Verlauf linear verlaufen.

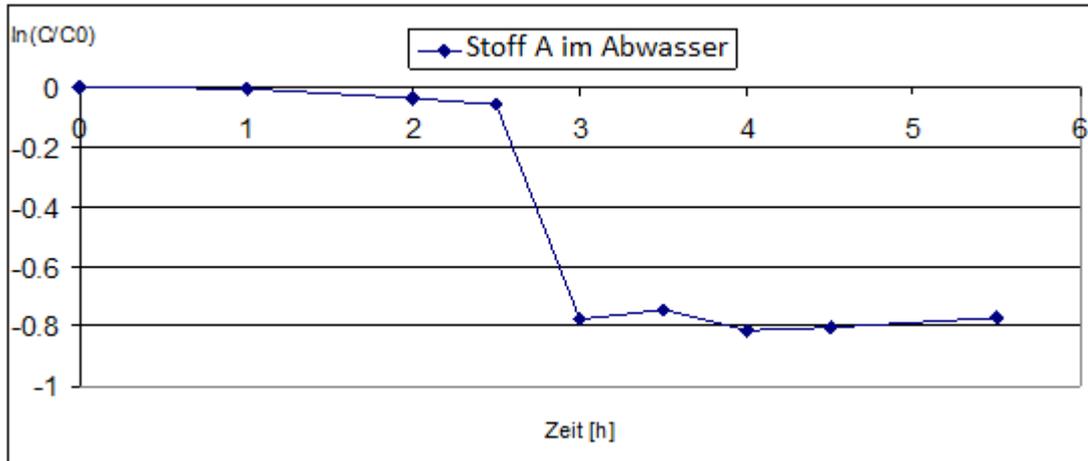


Abbildung 35:  $\ln(C/C_0)$ -Verlauf des Stoffs A-Abbaus im Abwasser

Bei genauerem Vergleich der beiden Diagramme kann jedoch festgestellt werden, dass der Reaktionsverlauf in beiden Fällen absteigend ist. Dies kann als Beweis gelten, dass die Abbaureaktion weder 0. noch 1. Ordnung ist, sondern einer höheren Reaktionsordnung zuzuordnen sein muss. Diese Aussage wird durch die in Abbildung 28 dargestellten Chromatogramme untermauert. Aus ihnen wird der Abbau mehrerer Peaks ersichtlich, welches dafürspricht, dass mehrere Stoffe an der Reaktion beteiligt sind.

Letztendlich ist davon auszugehen, dass eine Vielzahl an Stoffen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Aus wirtschaftlicher Sicht ist jedoch der Abbau mit einer erhöhten Konzentration günstiger.

### 5.11 Vorgeschlagener Abbaumechanismus

Aufgrund der detektierten Ionen ( $m/z$  amu) kann ein Vorschlag bezüglich der Abbaumechanismen formuliert werden. Da die Struktur der anderen Stoffe und Informationen über die genaue Zusammensetzung der Stoffgemische nicht in Erfahrung



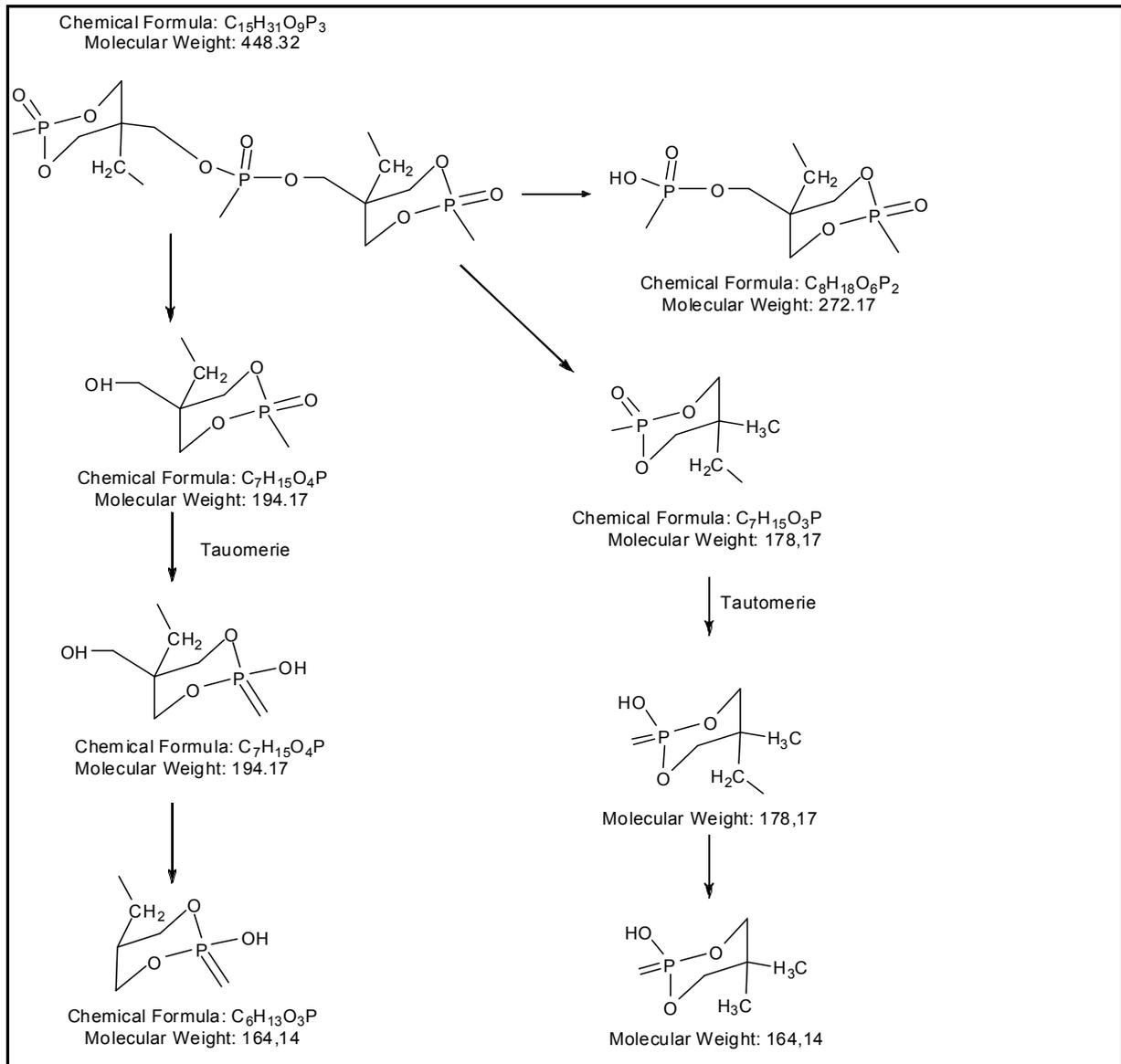


Abbildung 37: Vorgeschlagener Abbaumechanismus für den Stoff A (zweite Struktur)

### 5.12 Zusammenfassung der ADO-Ergebnisse

Das Ziel der Untersuchung bestand darin, ein sonochemisches Behandlungsverfahren zu entwickeln, das einen Abbau des Organophosphatgehalts im Abwasser auf unter 1,2 mg/L gewährleistet. Das mit Antiflammschutzmitteln auf der Basis zyklischer Phosphorverbindungen belastete Abwasser des Unternehmensbereichs

Textilveredelung wurde in einem Ultraschall-Reaktor untersucht. Diese Verbindungen sind hauptsächlich auf die Antiflammschuzmittel Stoff A, Stoff B, und Stoff C zurückzuführen.

Ein Online-HPLC-DAD-ESI-MS-System sowie eine Online-Ionenchromatographie wurden für die Identifizierung und das halbquantitative Monitoring der Intermediate eingesetzt.

Mittels der MS und LC-MS-Analyse wurde im Hinblick auf die Retentionszeit, die Wellenlängenmaxima und die detektierten Massenzahlen die Hypothese aufgestellt, dass viele Komponenten der Einsatzstoffe Stoff B und Stoff A eine ähnliche Zusammensetzung haben.

Das Realabwasser wurde in dem Ultraschallreaktor System K8, hergestellt von dem Unternehmen Meinhardt, mit einer Frequenz von 575 kHz und einer Leistung von 30 W für einen Zeitraum von 5,5 Stunden behandelt. Die Probenahme erfolgte in Abständen von 30 min. Die eingestellten Parameter bezogen sich auf die Ergebnisse der bereits zitierten Masterarbeit, in der der optimale sonochemische Abbau von Reinsubstanzen beschrieben wird [70].

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurde festgestellt, dass mit dem eingesetzten Ultraschallsystem eine Spaltung der zyklischen Phosphatverbindungen möglich ist. Mit gesteigertem Energieeinsatz ergibt sich zugleich ein vermehrtes Abbaupotenzial. Während der Behandlung wurde ein Anstieg des freien Phosphats (ortho-Phosphat) auf 11,6 % erreicht.

Mit dem Einsatz von tert-Butanol lässt sich nachweisen, dass der Abbau durch eine Kombination aus Pyrolyse und Radikalbildung erfolgt. Die Ultraschallbehandlung erwies innerhalb des Totalionenchromatogramms einen Abbau fast aller Peaks. Hieraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Ultraschallbehandlung zu einer hohen Stoffumwandlung bzw. Zerstörung der Moleküle führt.

Der Abbau des vorausgesetzten und hinsichtlich seiner Zusammensetzung bekannten Stoffs A im Abwasser wurde kinetisch untersucht. Das Ergebnis bestand darin, dass die Kinetik auf einer höheren Ordnung beruht. Der Abbau aller Stoffe verläuft somit nach einer Reaktion höherer Ordnung.

Die identifizierten Abbauprodukte bestehen jedoch darüber hinaus aus noch kleineren, vermehrt polar strukturierten organischen Phosphorverbindungen.

## **6 Behandlung von Abwässern aus der Herstellung wasserlöslicher Textilfarbstoffe des Unternehmens Clariant**

Im Rahmen des universitären Labor- bzw. Pilotierungsprojekts stellte sich die Aufgabe, die praktische Anwendbarkeit eines speziell mehrstufigen, biologischen Reinigungsverfahrens zur Behandlung von Abwässern aus der Produktion von Azo-Farbstoffen mit hoher TOC- und Farbbelastung zu untersuchen. Dazu wurden mittels Online-Analysentechnik halbtechnische Versuche in anaeroben und aeroben Reaktoren an Farbstoffen mit der jeweiligen Kurzbezeichnung CABVBF und NYROF durchgeführt. Für die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit der untersuchten Farbstoffe wurden zuerst Batch-Versuche im anaeroben Reaktor durchgeführt. Zwecks Prägung und Adaption der Anaerobkultur wurden künstliche Mutterlaugen aus den reinen Farbstoffprodukten eingesetzt. Schließlich wurden Versuche an realen produktspezifischen Abwässern vorgenommen, die einer Vorbehandlung seitens des Farbstoffproduzenten durch Flockung und pH-Wert-Einstellung unterlagen. Nach den ersten Batch-Versuchen und nach Determination der Kinetik der Abbaureaktionen wurde die im Kapitel 4 vorgestellte Versuchskläranlage kontinuierlich im Betrieb genommen, um die optimalen Prozessparameter zu ermitteln.

Für die Durchführung und Auswertung der Versuche zur biologischen Abbaubarkeit von zwei ausgewählten Farbstoffabwässern wurden Mutterlaugen, reine Produkte und Vorprodukte verwendet. Weiterhin wurden auch Informationen über die Strukturformeln, chemische und physikalische Eigenschaften sowie das Reaktionsschema der Farbstoffsynthese für die Auswertung hinzugezogen.

### **6.1 Zielstellungen**

Die Zielstellung der Untersuchungen bestand darin, verfahrenstechnische Informationen in Aussicht auf ein Teilstromreinigungsverfahren mit zweistufiger biologischer Reinigung zu ermitteln. Dazu war es erforderlich, kinetische und mechanistische Aussagen zur Entfärbung dieser speziell ausgewählten Farbstoffe zu formulieren. Weiterhin waren zu diesem Zweck geeignete farbstoffabwasserspezifische Verfahrensparameter wie optimale Redoxpotenzial- und pH-Werte, geeigneter Schlamm und maximale Raumbelastungen für jeden einzelnen Farbstoff zu ermitteln. Daneben sollte bei der

Behandlung des azofarbstoffhaltigem Abwasserkonzentrats eine möglichst bis zu 95%-ige Entfärbung erreicht werden, die der gesetzlichen Anforderung für Indirekteinleitung entspricht [9]. Außerdem war ein 85%-iger CSB-Abbau innerhalb der biologischen Stufen der Versuchskläranlage nachzuweisen.

Voraussetzung für die Zielstellung war eine generelle Verträglichkeit der einzelnen Farbstoffe bzw. Abwassertypen mit dem Belebtschlamm, welche im Rahmen der Untersuchungen durch Prägung erreicht wurde. Zu diesem Zweck war es zunächst erforderlich, die Biozönosen des zweistufigen Bioreaktors in einigen Batchversuchen im Hinblick auf ein bestimmtes Substrat bzw. die untersuchten Farbstoffe zu prägen. Im kontinuierlichen Betrieb wurde sodann die Farbstoffbelastung bis zur maximalen Belastbarkeitsschwelle des Schlammes angehoben, um die Veränderlichkeit der Abbaukinetik und der Abbauprodukte beobachten zu können.

Für das kontinuierliche Monitoring und die Bestimmung der Abbaukinetik musste eine stabile und ausreichende Trennung der kritischen Substanzen gewährleistet sein. Die verwendeten Farbstoffe und deren Abbauprodukte variieren stark hinsichtlich Polarität und Molmasse, angefangen von kleinen, sehr polaren Molekülen bis hin zu relativ großen, eher unpolaren Molekülen. Deshalb musste eine robuste analytische Online-Methode eingerichtet werden, die unter den in Kläranlagen vorherrschenden Bedingungen zuverlässig funktioniert. Die Untersuchungen wurden jeweils für die beiden Farbstoffe wie folgt durchgeführt:

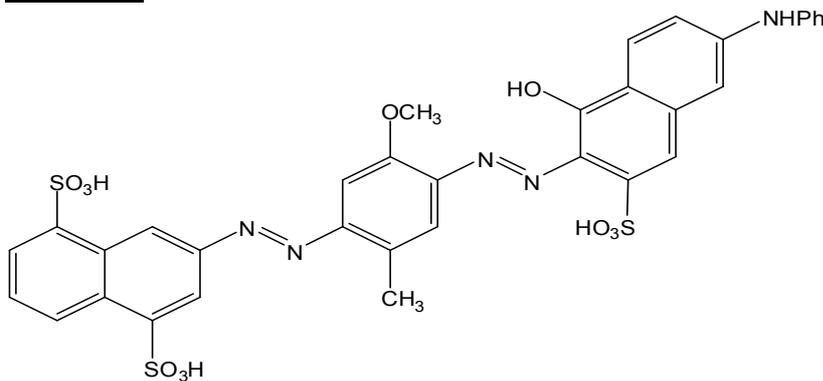
1. Zwecks Etablierung des Analysenverfahrens und Identifizierung der Inhaltsstoffe der Farbstoffe und Farbstoffabwässer galt es, geeignete flüssigchromatografische und massenspektroskopische Verfahren für Farbstofflösungen sowie ihre Edukte bzw. Vorprodukte zu entwickeln und sodann einzusetzen.
2. Die produktespezifischen Abwässer wurden in der Vorversuchsphase im Labormaßstab anaerob behandelt, um die zur Behandlung benötigte Mindestkonzentration, das Entfärbungspotenzial sowie die resultierenden Abbauprodukte zu bestimmen.
3. Es wurden zuerst synthetische Abwässer und dann reale Mutterlaugen in der Versuchskläranlage behandelt, wobei das gesamte Verfahren in jedem einzelnen

Schritt online mittels eingerichtetem Online-Analysenverfahren beobachtet wurde.

## 6.2 Charakterisierung der untersuchten Azofarbstoffe

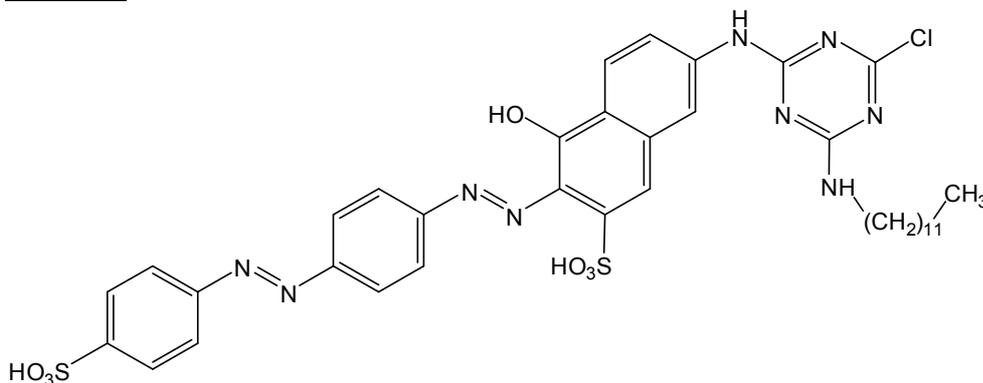
Die Arbeitsgrundlage bestand in den beiden Azo-Farbstoffen CABVBF und NYROF, die wegen ihrer großvolumigen Verwendung im industriellen Bereich als problematisch eingestufte Farbstoffe gelten. Die Farbstoffe finden Anwendung in der Textil-, Leder- und Papierindustrie [108], [109]. Die mit CABVBF und NYROF angereicherten azofarbstoffhaltigen Abwasserkonzentrate stammen hingegen aus der Farbstoffproduktion. Die beiden Farbstoffe standen in ihrer Handelsform zur Verfügung. Die von dem Produzent genannten Strukturformeln sind in Abbildung 38 dargestellt.

### CABVBF:



Chemical Formula: C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub>  
Molecular Weight: 777.80

### NYROF:



Chemical Formula: C<sub>37</sub>H<sub>42</sub>ClN<sub>9</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 823,37

Abbildung 38: Strukturformeln und Molgewicht der Azofarbstoffe CABVBF und NYROF [107]

Die Informationen über die chemischen, biochemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Farbstoffe wurden vom Hersteller erhalten und sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Physikochemische und biochemische Eigenschaften der Farbstoffe [108], [109]

<b>CABVBF</b>	
Chemische Charakterisierung	Bisazofarbstoff I
Molmasse	777 g/mol
Anzahl der Komponenten I.H.	C, H, N, Na, O, S
Aggregatzustand	Feststoff, feuchter Presskuchen
Farbe	blau violet
pH-Wert	8,5 - 9 (20 °C, 100 g/l)
Löslichkeit in Wasser	löslich
COD	113 mg/g
BOD	24,1 mg/g
Bakterielle Toxizität :	Methode: EPA 5210B, 5Tag IC50 > 1.000 mg/l (3 h) Method: OECD 209 * 1984 activated Sludge.Respir.inhib.
<b>NYROF</b>	
Chemische Charakterisierung	Bisazofarbstoff II
Molmasse	823,4 g/mol
Anzahl der Komponenten I.H.	C, H, N, O, S, Cl, Na
Aggregatzustand	Feststoff, feuchter Presskuchen
Farbe	rot braun
pH-Wert	8,5 - 9 (20 °C, 40 g/l)
Löslichkeit in Wasser	1 g/l (20 °C); 40 g/l (70 °C)
COD	-
BOD	-
Bakterielle Toxizität :	IC50 > 100 mg/l Method: OECD 209* 984 activated sludge.Resp ir.inhib.

### **6.3 Die biologische Entfärbung der Abwasserkonzentrate von CABVBF und NYROF**

Das Verfahren basiert auf dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen biologischen Behandlungskonzept mit anaerob-aeroben Verfahrensschritten für azofarbstoffhaltige Abwasserkonzentrate. Der anaerobe Reaktor wurde in den ersten Batch-Versuchen mit künstlichem Modellabwasser und danach mit realen Mutterlaugen betrieben. Das anaerob behandelte Abwasser wurde im weiteren Schritt oxidativ behandelt. Der aerobe Reaktor wurde zuerst diskontinuierlich mit dem Abwasser aus dem anaeroben Reaktor betrieben. Schließlich wurde das Realabwasser aus der Farbstoffproduktion in der Versuchskläranlage kontinuierlich mit verschiedenen Raumbelastungen behandelt, um die Verbesserung der Verfahrensregelung zu prüfen. Projektgemäß war das Verfahren danach in Übereinstimmung mit den erforderlichen Einleitungsgrenzen gemäß Anhang 38 der Abwasserverordnung für die Textilindustrie [9] zu optimieren respektive zu entwickeln. Als Untersuchungsparameter wurden Farbzahl, Redoxpotenzial, pH-Wert, Temperatur und chemischer Sauerstoffbedarf gemessen.

Für die Überwachung des Entfärbungsprozesses, das stoffspezifische Monitoring der Abbauprodukte in den anaerob/aeroben Reaktoren und die Bestimmung der Abbaukinetik wurde die HPLC-DAD-IC-ESI-MS/MS-Analysenmethode eingesetzt. Die verwendeten Geräte und Methoden werden jeweils in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Probenahme und die Aufbereitung erfolgt nach den im Kapitel 4.3 beschriebenen Methoden für die On- und Offline-Probenahme. Es standen zwei analytische Systeme zur Verfügung. Die Proben wurden mittels einer Ionenpaar-Umkehrphasen-Flüssigchromatographie mit anschließender Massenspektroskopie sowie eines Umkehrphasen-Flüssigchromatographie / HPLC-Systems gemessen. Die Umkehrphasen-Flüssigchromatographie diente als eine unterstützende Redundanz der Ionenpaar-Umkehrphasen-Flüssigchromatographie, um das Auftreten von Stoffen verfolgen zu können, die mit der Ionenpaar-Methode nicht detektierbar sind. Außerdem wurden Summenparameter wie Extinktion in den genannten Wellenlängen [3] und CSB-Wert ermittelt.

Für die Kalibrierung und Überwachung der Empfindlichkeit des HPLC-MS-Systems wurde eine wässrige Lösung von Referenzsubstanzen verwendet (Vorprodukte und Azofarbstoffe). Im Rahmen der Untersuchungen wurde zuerst der Farbstoff CABVBF und anschließend der Farbstoff NYROF in der Versuchskläranlage behandelt. Dieselbe

Einteilung liegt dieser Abhandlung zugrunde. Zunächst werden die Arbeiten und Versuchsergebnisse zu CABVBF und danach die entsprechenden die zu NYROF dargestellt.

#### 6.4 Theoretisch mögliche Nebenprodukte des Farbstoffs CABVBF

Bei der Azofarbstoffsynthese laufen außer der Diazotierungs- und Kupplungsreaktion auch Nebenreaktionen ab, welche zur Entstehung von Nebenverbindungen führen [111]. Diese Nebenprodukte in der Handelsware lassen sich analytisch nachweisen. Die Informationen zum Syntheseverfahren können die Erkennung und Identifizierung solcher Verbindungen bei der Farbstoffbehandlung erleichtern.

Bereits bei der Diazotierung von CSRF und des gebildeten CSRF/KR-Monoazofarbstoffes könnte es zur Bildung von Nebenverbindungen wie Triazenen kommen. Die Triazenbildung ist eine zumeist unerwünschte Nebenreaktion, die bei der Azokupplung an aromatische Amine mit der folgenden allgemeinen Formel auftritt [112]

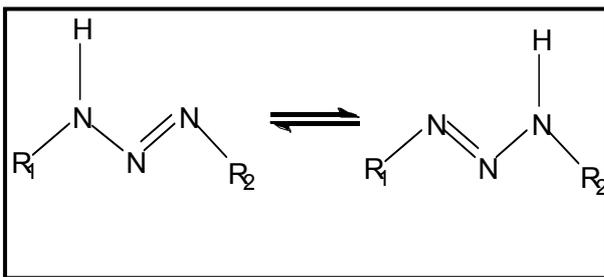


Abbildung 39: Allgemeine Formel für Triazen [113]

Die einfachste Verbindung dieser Stoffgruppe mit der Formel  $NH_2N=NH$  wird wie der Namensgeber „Triazen“ bezeichnet [113]. Die Triazenbildung ist eine reversible Reaktion, die schneller als die parallel ablaufende Diazotierung der Aromaten unter Bildung der Azoverbindung abläuft [112], [113].

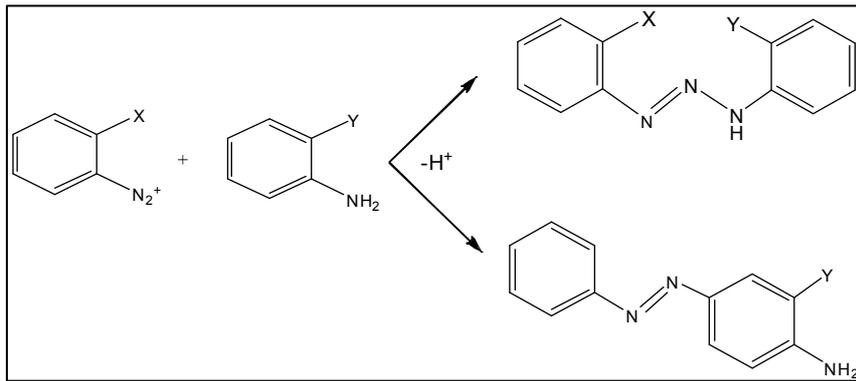


Abbildung 40: Schematische Darstellung der Bildung von Triazenen [113]

Bei der Erwärmung im stark sauren Milieu zerfallen diese Verbindungen wieder in die thermodynamisch stabileren Aminoazo-Verbindungen [113]. Diese Zerfallsreaktion verläuft intermolekular und profitiert von der Anwesenheit überschüssigen Amins [113]. Entsprechend könnten bei der Diazotierungsreaktion die folgenden Triazene-Verbindungen gebildet werden:

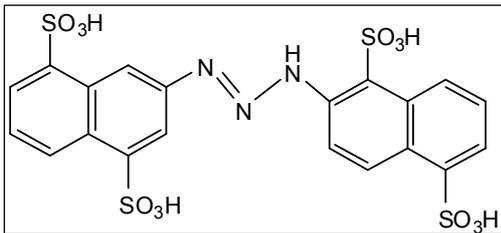


Abbildung 41: Triazen-Bildung von Edukt CSRF

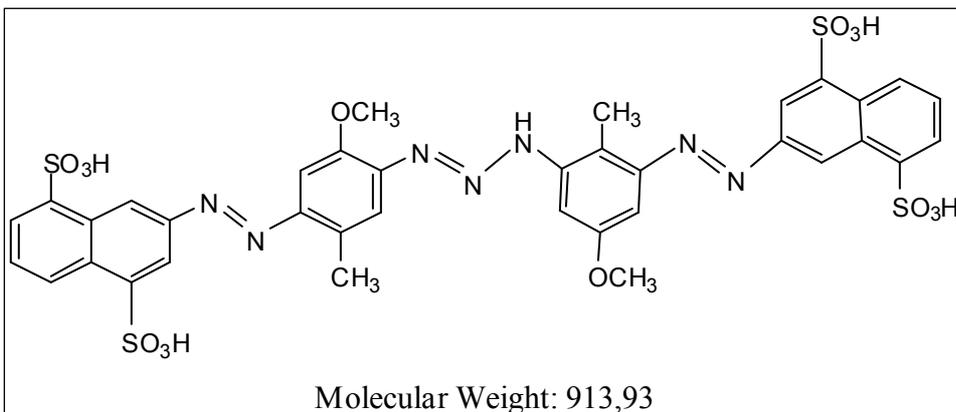


Abbildung 42: Triazen-Bildung von den Zwischenprodukten

Zusätzlich wurden vom Farbstoffproduzenten Informationen erhalten, dass bei Herstellung des Farbstoffs weitere Nebenverbindungen in geringen Mengen entstehen können. Diese sind in der Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Übersicht über mögliche Nebenprodukte

<b>CABVBF-Vorprodukte (Reaktionskomponenten, Hilfsstoffe)</b>	<b>Mögliche Nebenkomponenten</b>
<b>CSRF:</b> 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure 303,32 g	Zersetzer CSRF-Diazo (geringe Spuren)
<b>KR:</b> 2-Methoxy-5-methylanilin; p-Kresidin 137g	KR-Diazo gekuppelt auf KR (sehr geringe Spuren)
<b>PJS:</b> 2-Phenylamino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure 315,3 g	KR-Diazo gekuppelt auf PJS (sehr geringe Spuren)
<b>Antimussol WLN fl:</b> Entschäumer, Einsatzmenge ca. 0,3 kg/100 kg CABVBF 100 %	Zersetzer (CSRF->KR) Monoazo-Diazo (geringe Spuren)
<b>Hostapal MW liq:</b> Netzmittel, Einsatzmenge ca. 0,07 kg /100 kg CABVBF 100 %	Keine der obigen Nebenkomponenten ist als Muster verfügbar

### 6.5 Identifizierung der Inhaltsstoffe der Referenzsubstanz CABVBF

Der Farbstoff CABVBF ist der Hauptinhaltsstoff des zu behandelnden synthetischen und realen Abwassers. In azofarbstoffhaltigen Abwässern befinden sich polare bis mittelpolare Verbindungen. Diese können aufgrund ihrer schweren Verdampfbarkeit mithilfe einer gaschromatographischen Methode analysiert werden. Für die Identifizierung der Inhaltsstoffe der Referenzsubstanzen sowie das qualitative und quantitative Monitoring des Entfärbungsprozesses in den anaerob-aeroben Reaktoren wurde die im Kapitel 4.2.2 beschriebene Analysetechnik (HPLC-MS, neg. Modus) eingesetzt. Die Vorversuche mit Elektrosprayionisation im positiven und negativen Ionenmodus haben ergeben, dass die sulfonierten Verbindungen im negativen Modus besser ionisierbar sind [10], [36], [60], [61]. Zwecks Messung wurden 20 µL aufbereitete Proben mit den beiden chromatographischen Systemen untersucht. Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit dem Quadropol-Massenspektrometer durchgeführt, um mithilfe des Full-Scan-Modus (EMS) und Produkt-Ion-Scan-Modus die Fragmentierungsmuster unbekannter Stoffe zu ermitteln.

Im Rahmen der Methodvalidierung wurde vor jeder Messung HPLC-Gradient-Grade-Wasser als Blindwert und eine Farbstoff- und Vorproduktstandardlösung analysiert. Die Ergebnisse, das Fragmentierungsverhalten einzelner Stoffe und diesbezügliche Strukturvorschläge werden im Folgenden ausführlicher besprochen.

Die Abbildungen 43 & 44 zeigen die ermittelten DAD- und MS-Chromatogramme der Lösung des untersuchten Diazofarbstoffes CABVBF. Zusätzlich wird das Contour-Plot-Diagramm dargestellt. Wie aus den Abbildungen zu erkennen, waren in den ermittelten Chromatogrammen keine Nebenverbindungen zu beobachten. Die Untersuchungen an der Farbstofflösung bestätigen die Reinheit des aus CABVBF hergestellten kommerziellen Presskuchens. In Tabelle 18 ist das Signal des Farbstoffs in den beiden Chromatogrammen gekennzeichnet.

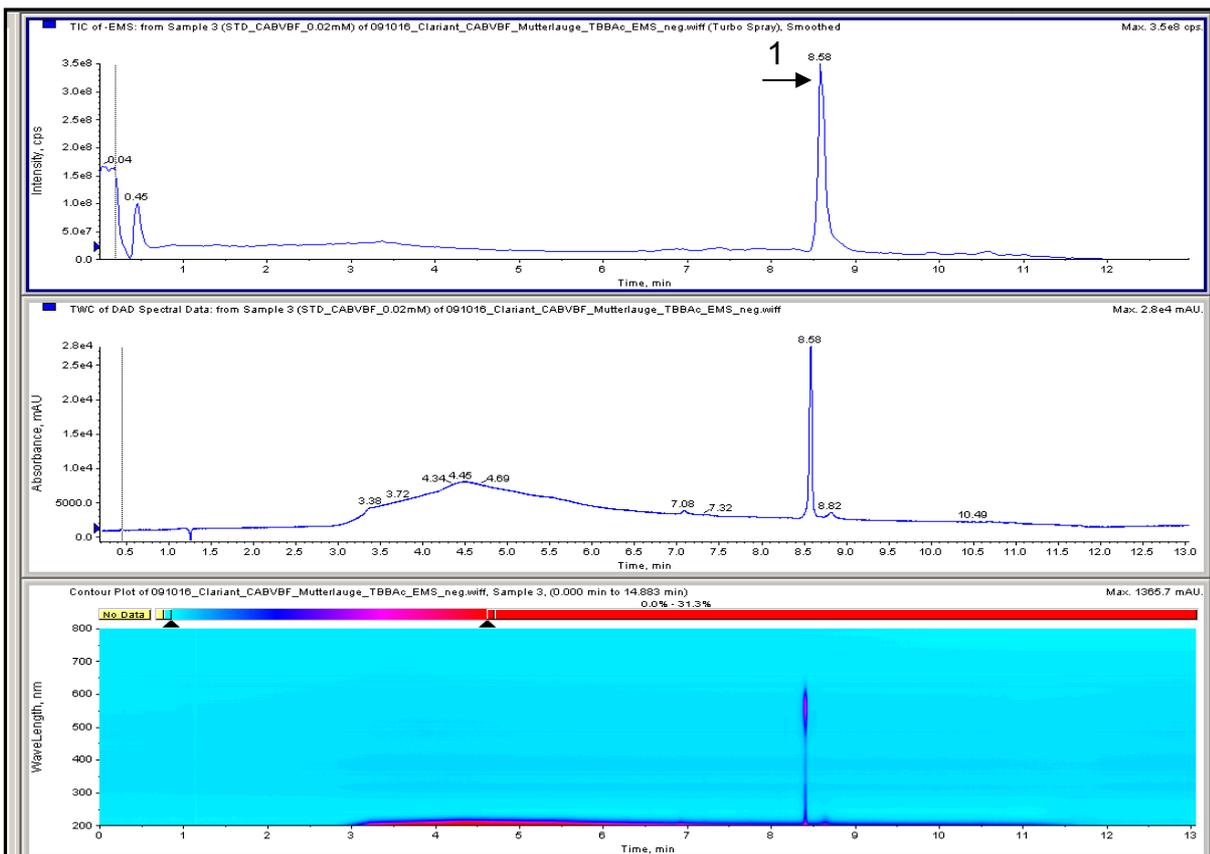


Abbildung 43: LC-MS-DAD-Chromatogramm der CABVBF-Farbstofflösung mit Contour-Plot (Eluentensystem: Ionenpaarreagenz TBAAc und ACN)

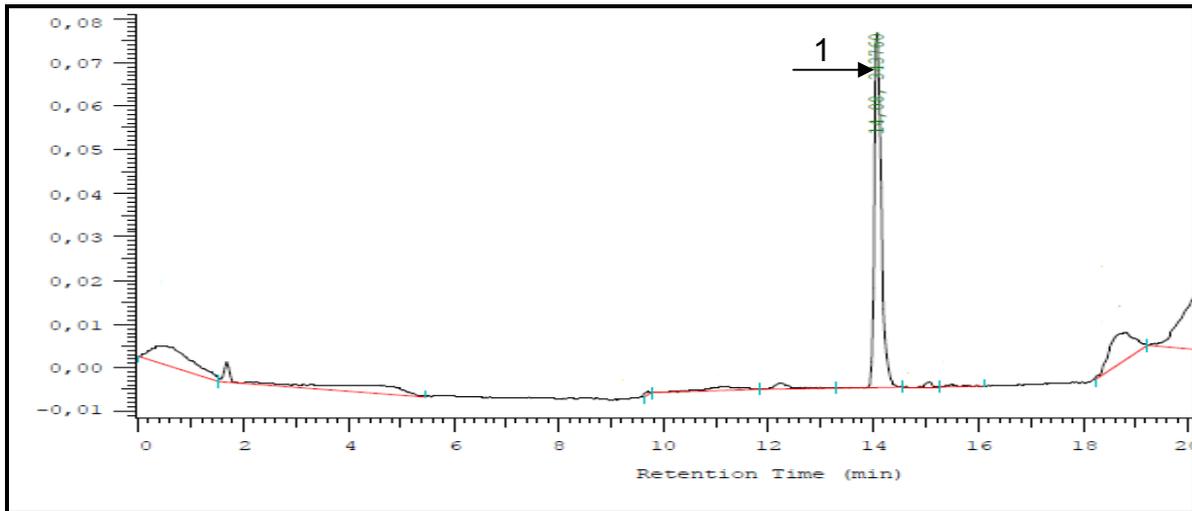


Abbildung 44: LC-DAD-Chromatogramm der CABVB-Farbstofflösung (Eluentensystem: NH<sub>4</sub>Ac und ACN)

Tabelle 18: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Masse des detektierten Peaks des Farbstoffs

Peak Nr.	Analysensystem	Eluenten	$\lambda_{\max}$ [nm]	m/z [amu]	RT [min]	$\epsilon_{200-800}$ [L/mol.cm]
1	LC-MS	TBAAc & ACN	220, 550, 650	776,7	8,58	6,6 E+6
1	LC	NH <sub>4</sub> Ac & ACN	492,8		14,04	8 E+6

Das mithilfe des MS-Chromatogramms ermittelte Full-Scan-Spektrum (EMS) ist in Abbildung 45 dargestellt. Es konnten sowohl einfach als auch mehrfach negativ geladene Ionen wie  $[M-H]^-$ ,  $[M-2H]^{2-}$  und  $[M-3H]^{3-}$  identifiziert werden. Die Bildung von mehrfach geladenen Ionen ist auf die im Farbstoff vorhandenen Sulfongruppen zurückzuführen. Anhand des Molekulargewichts und der Massendifferenz im Verhältnis zur Farbstoffmasse konnten die anderen Peaks mit  $m/z = 433$  und  $313$  identifiziert werden. Die Bildung dieser Ionen ist auf die Azo-Typ-Spaltung am Molekülion zurückzuführen. Die Bildung von anderen Ionen wie  $[M-nNa]^{n-}$  sowie Addukten wie  $[M-nNa+H]^{n-}$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) konnte nicht nachgewiesen werden.

Wie aus der Strukturformel des Moleküls zu erkennen, befindet sich eine Hydroxygruppe in der Ortho-Position gegenüber der zweiten Azobindung. Dadurch ist die Bildung einer tautomeren Form als Ketohydrason in wässriger Lösung möglich

[114], [115]. Die Abbildung 45 zeigt die daraus entstandenen Ionen mit der Masse  $m/z = 450$  und  $327$ .

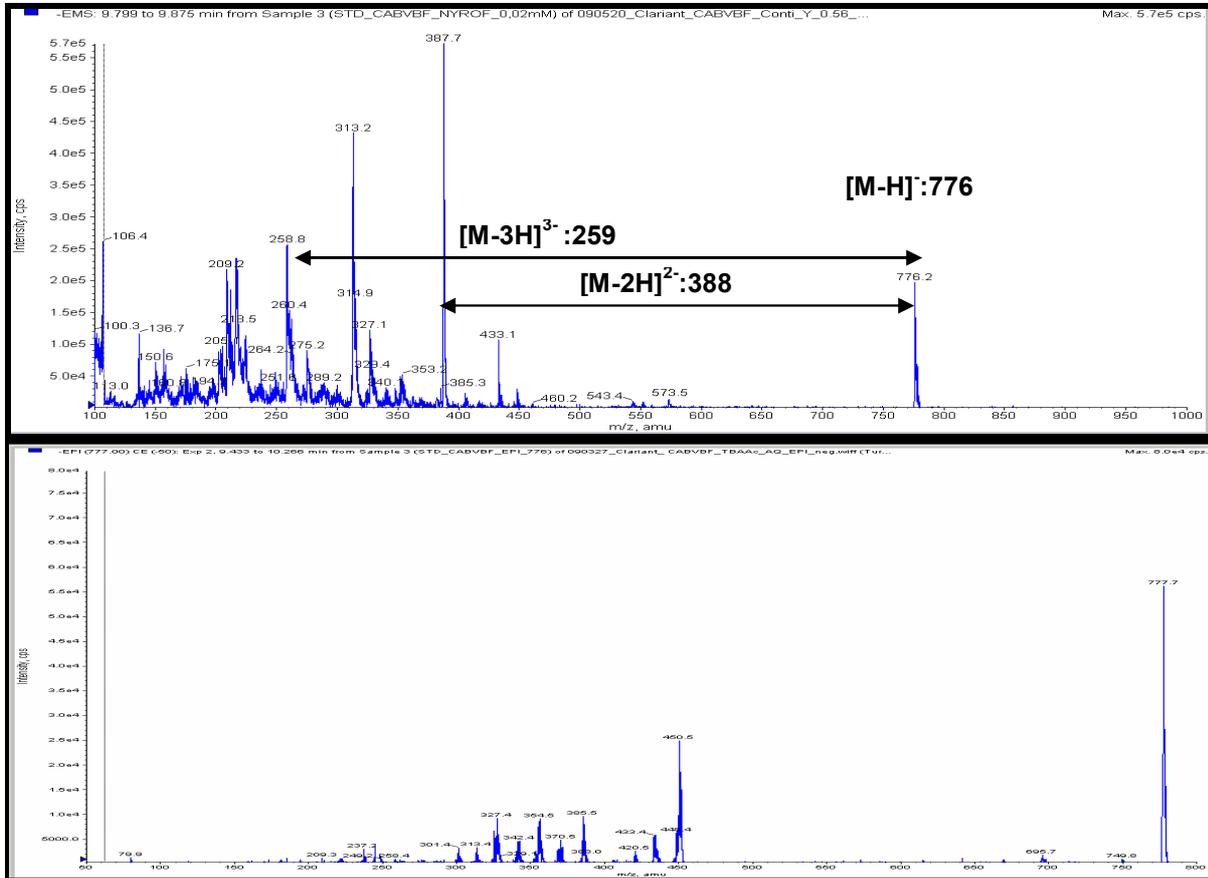


Abbildung 45: Totalionenmassenspektrum im Full Scan Modus (EMS) und Fragmentierungsspektrum (EPI) des Azofarbstoffs CABVBF

Der Farbstoff CABVBF weist das typische Fragmentierungsverhalten der Azobindung bei Azofarbstoffen auf. Es wurde sowohl Azo-Typ-Spaltung als auch Keto-Typ-Spaltung beobachtet. Nach Literaturangaben erfolgt die Azo-Typ-Spaltung bei negativer Ionisierung im Produktionsmodus vor allem auf der sulfonsäuretragenden Seite des Moleküls [10], [60], [61]. Da CABVBF auf beiden Seiten des Moleküls Sulfonsäure aufweist, kann eine Azo-Typ-Spaltung an beiden Seiten stattfinden. In der Literatur wird auch die Keto-Typ-Spaltung beschrieben, wobei die N=N-Bindung gespalten wird [116]. Die beiden Spaltungsarten können von einem H-Transfer zum Fragmentation begleitet werden. Das Fragmentierungsspektrum (EPI-Spektrum) vom CABVBF im negativen Ionisationsmodus kann wie folgt interpretiert werden:

Das Ion mit  $m/z = 749$  kann entweder nach CO-Abspaltung oder nach N=N-Abspaltung entstehen. Die N=N-Abspaltung wurde bei vier Azofarbstoffen (Acid Black 1, Direct

Yellow 28, Acid Blue 113 und Direct Violet 9) beschrieben, wobei bei Acid Black 1 die Abspaltung von  $m/z = 28$  verlässlich als CO identifiziert werden kann [10]. Die FAB-MS von sulfonierten Azofarbstoffen bestätigen die Abspaltung von 28 als  $N_2$  unter Ausbildung einer C-C-Bindung der Kupplungs- und Diazoniumkomponente [117]. Diese Ergebnisse decken sich mit der Beobachtung, dass sich aus Azobenzol unter Abspaltung von  $N_2$  Biphenyl bildet [118]. Das Ion mit  $m/z = 696$  kann infolge der Abspaltung des Teilchens  $SO_3$  entstehen.

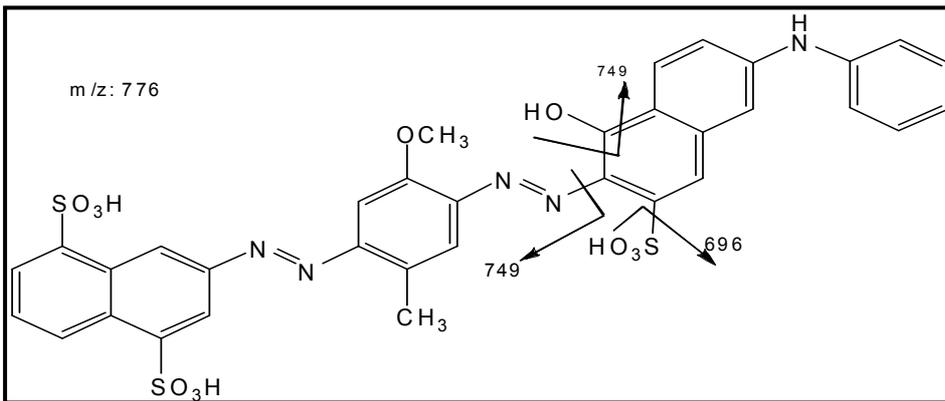


Abbildung 46: Farbstoff-Fragmentierung nach CO oder  $N_2$  und  $SO_3$ -Abspaltung

In dem Farbstoff befindet sich eine Hydroxygruppe in Ortho-Position gegenüber der Azobindung, welche in wässriger Lösung durch Tautomerisierung zum Ketohydrason führt [111]. Durch die Spaltung der Ketohydrasonbindung, die von der Wasserstoff-Übertragungsreaktion begleitet wird, bildet sich das Ion mit  $m/z = 450,5$ .

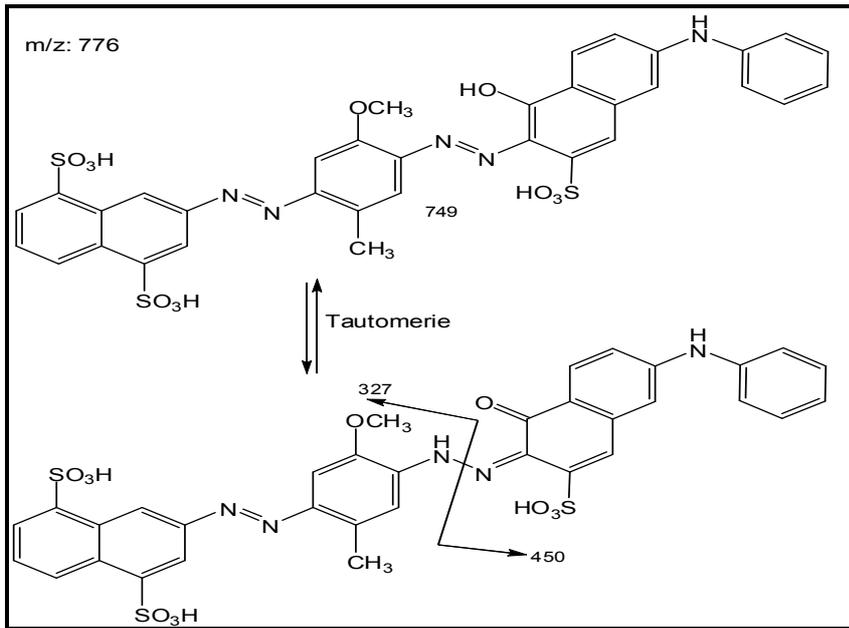


Abbildung 47: Keto-Typ-Spaltung der Ketohydrazonbindung des Farbstoffs in tautomerer Form

Bei negativer Ionisierung der Sulfonylgruppe auf der hydroxytragenden Seite des Moleküls bildet sich das Ion mit  $m/z = 327$ .

Neben der Keto-Typ-Spaltung der Azobindung, bei der eine Hydroxygruppe die Ortho-Position gegenüber der Azobindung einnimmt, kann eine Keto-Typ-Spaltung bei der anderen N=N-Azobindung stattfinden ( $m/z = 477$ ). Durch weitere Abspaltung von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_3\text{O}$ -Teilchen bildet sich ein Ion mit  $m/z = 433$ . Die Ionen mit  $m/z = 342,3$  und  $313,4$  können nach dem in Abbildung 48 dargestellten Mechanismus entstehen:

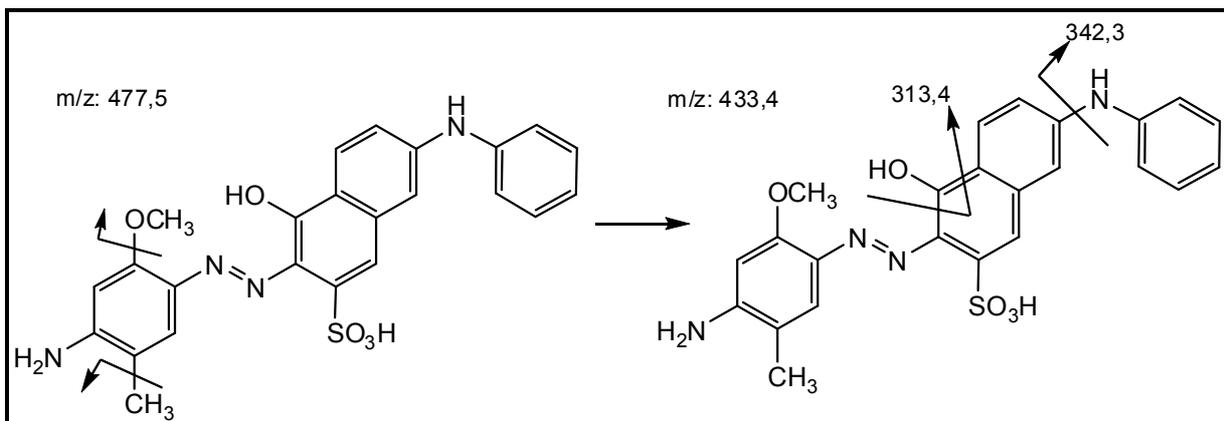


Abbildung 48: Keto-Typ-Spaltung der Ketohydrazonbindung des Stoffes ( $m/z = 477$ ) in tautomerer Form

Wenn sich darüber hinaus die Neutralteilchen  $\text{SO}_3$  und  $\text{CH}_3$  abspalten, können die folgenden Ionen entstehen:

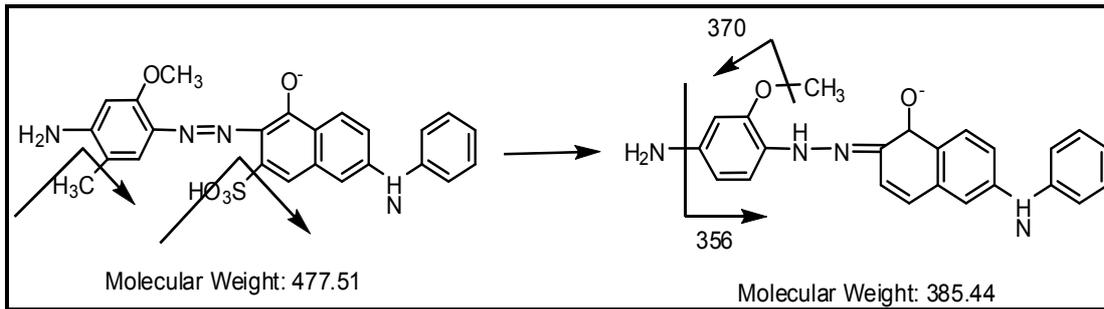


Abbildung 49: Abspaltung der Neutralteilchen nach der Keto-Typ-Spaltung an der ersten Azobindung

## 6.6 Identifizierung der Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat aus Herstellung von CABVBF

Im Gegensatz zur Farbstofflösung der Handelsware CABVBF mit 100%iger Reinheit sind in den RP- und Ionenpaar-HPLC-Chromatogrammen, die dem Realabwasserkonzentrat aus der Herstellung des Farbstoffs CABVBF entnommen wurden, mehrere markante Stoffe zu erkennen. Die folgende Abbildung zeigt die Ionenpaar-HPLC-DAD-MS (TBAAc) und RP-HPLC-DAD (NH<sub>4</sub>Ac) Chromatogramme.

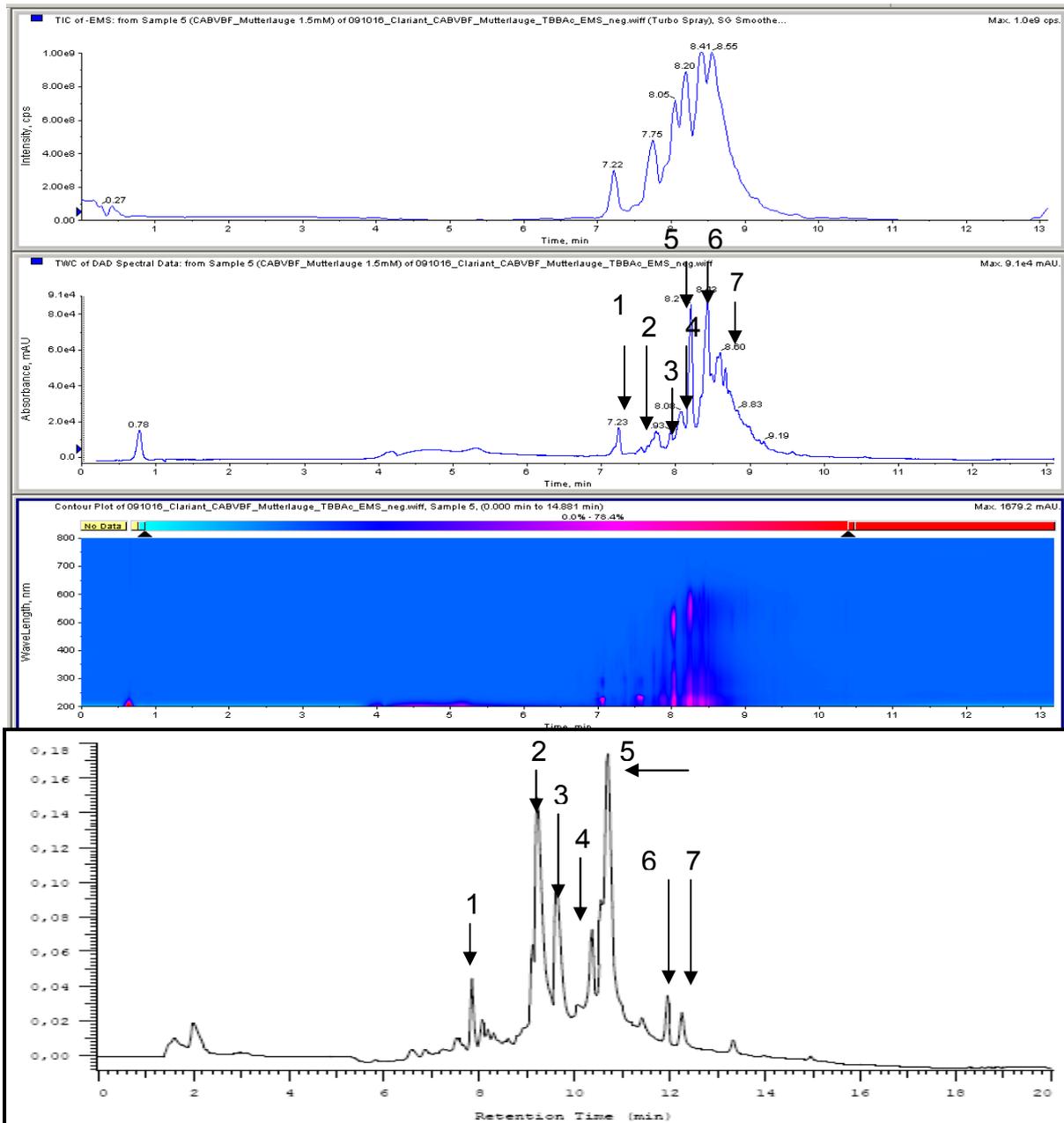


Abbildung 50: Die mittels Ionenpaarchromatographie-Massenspektrometrie (oben) und Umkehrphasenchromatographie (unten) erhaltenen LC-MS- und LC-Chromatogramme des Realabwassers

Um die mittels RP-HPLC-DAD detektierten Peaks identifizieren zu können, wurde die untersuchte Probe (CABVBF-Realabwasser) mittels Umkehrphasenchromatographie in die einzelnen Stoffe fraktioniert. Die aufgetrennten Stoffe wurden danach massenspektrometrisch im Full-Scan-Modus (EMS) und Produktion-Scan-Modus (EPI) untersucht. Die Ergebnisse wurden anschließend mit den mittels Ionenpaarchromatographie und Massenspektrometrie detektierten Inhaltsstoffen des CABVBF-Realabwasserkonzentrats verglichen. Die beiden analytischen Methoden

lieferten gleiche Ergebnisse. Die detektierten Stoffe werden in der folgenden Tabelle hinsichtlich ihrer Retentionszeit, maximalen Lichtabsorption und Ionenmasse charakterisiert.

Tabelle 19: Die mittels LC (NH<sub>4</sub>Ac-Methode) und LC-MS (TBAAc-Methode) nachgewiesenen Inhaltsstoffe im Realabwasser von CABVBF

Peak Nr.:	RT <sub>TBAAc</sub> [min]	RT <sub>NH4Ac</sub> [min]	λ <sub>max-TBAAc</sub> [nm]	λ <sub>max-NH4Ac</sub> [nm]	m/z [amu]
1	7,23	8,27	220, 300	492,8	143
2	7,76	9,23	245, 315	246,8, 292,9, 484	287,2
3	7,91	9,63	225, 270, 315	286,4, 470,1	298,2
4	8,05	10,33	275 & 500	274, 525	628,2
5	8,20	10,69	220,375,565	273,8, 523,8	776,3
6	8,39	11,92	220, 275, 540	303, 519	462
7	8,70	12,24	230, 530	287,8, 496,9	507,1

Die identifizierten Verbindungen mit Strukturvorschlag sind im Folgenden dargestellt.

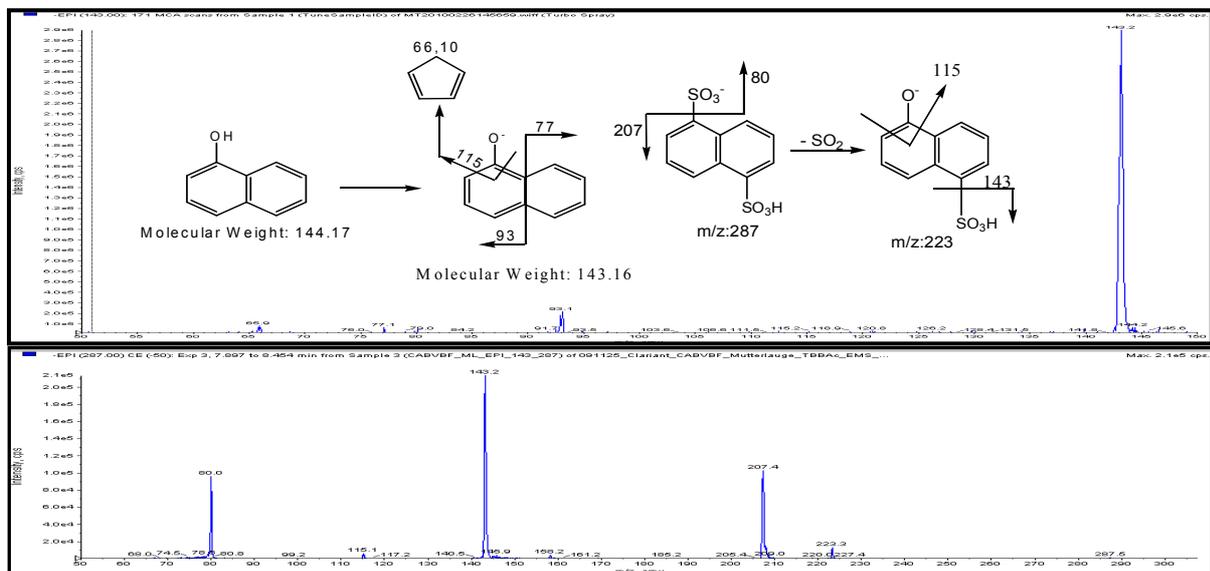


Abbildung 51: Fragmentierungsspektrum von Hydroxynaphthalin (oben) und Naphthalindisulphonsäure NDSA (unten)

Die Strukturvorschläge für die ersten zwei Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat sind in Abbildung 51 dargestellt. Das Produktionenspektrum der ersten Verbindung mit m/z = 143,3, Hydroxynaphthalin, zeigt ein Ion mit m/z = 93, was auf die Spaltung der Benzylgruppe zurückzuführen ist. Diese Verbindung weist darüber hinaus eine

(Kohlenmonoxid) CO-Abspaltung auf, die zur Bildung eines stabilen Benzocyclopentadienylanions führt.

Die zweite Verbindung mit  $m/z = 287$ , Naphthalin-1,5-disulfonsäure (NDSA), zeigt eine für sulfonierte organische Verbindungen typische  $\text{SO}_3^-$ - und  $\text{SO}_2$ -Abspaltung. Zu bemerken ist hier die Bildung eines intensiven Ions mit  $m/z = 143,2$ , was auf ein zweifachgeladenes Ion  $[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$  hinweist. Auch hier ist das Ion mit einem Masse-zu-Ladungsverhältnis  $m/z = 115$  zu beobachten, was auf eine CO-Abspaltung im Molekül hindeutet.

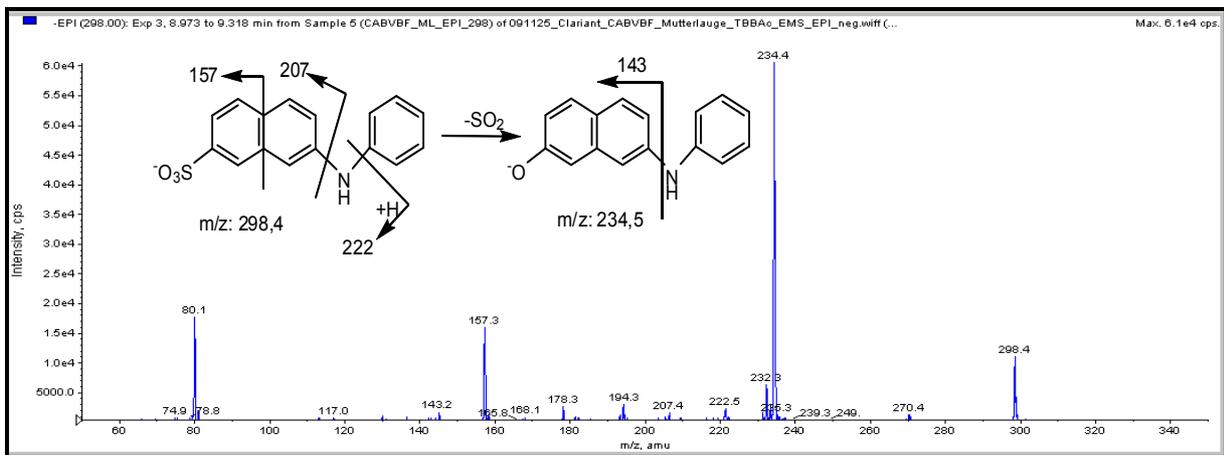


Abbildung 52: Fragmentierungsspektrum von PANSO

Die für den Stoff mit  $m/z = 298,4$  vorgeschlagene Struktur ist in Abbildung 52 dargestellt. Im Produktionenspektrum dieser Verbindung, 7-(Phenylamino)naphthalin-2-sulfonsäure (PANSO), tritt ein intensives Ion mit  $m/z = 234,5$  auf, das auf  $\text{SO}_2$ -Abspaltung hinweist. Es wurde eine weitere Azo-Typ-Spaltung, die zur Bildung eines Ions mit  $m/z = 157,5$  führt, beobachtet. Das Ion  $m/z = 80$  entspricht der Abspaltung von  $\text{SO}_3$  und weist auf die Sulfatgruppe im Molekül hin. Das Ion mit  $m/z = 222,3$  weist auf eine Azo-Typ-Spaltung der Benzylgruppe aus dem Molekülion des Stoffes hin.

Für den Stoff mit  $m/z = 628$  wird die in Abbildung 53 dargestellte Struktur vorgeschlagen. Die Bildung dieses Stoffes, 3-((1-hydroxy-5-(phenylamino)-3-sulfonaphthalin-2-yl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure (HPASN) kann auf eine Kupplungsreaktion des diazotierten CSRF mit PJS zurückgeführt werden. Das Produktionenspektrum weist  $\text{SO}_2$ - und  $\text{SO}_3$ -Abspaltung ( $m/z = 564$  und  $m/z = 548$ ) auf.

Darüber hinaus ist ein Ion mit  $m/z = 600,6$  zu erkennen, das auf N=N-Abspaltung schließen lässt. Die N=N-Abspaltung in azobindungshaltigen Molekülen wird in Kapitel 6.5 diskutiert. Das intensive Ion mit  $m/z = 237$  deutet auf eine Azo-Typ-Spaltung (C-N-)

hin. Die Azo-Bindung beruht auf einer Hydroxy-Bindung in Ortho-Stellung. In der Literatur wird auch die Keto-Typ-Spaltung (-N=N- bzw -N-NH-) beschrieben [116], [118]. Nach der -N-NH-Spaltung des tautomeren Ketohydrazons wird das Ion mit  $m/z = 222$  gebildet. Die Spaltung kann von einem H-Transfer zur Fragmentation begleitet werden. Durch weitere N=C-Spaltung auf der hydroxytragenden Seite des Ions bildet sich das Ion mit  $m/z = 300,2$ . Auch hier wurde ein zweifachgeladenes Ion mit  $m/z = 313,5$  beobachtet. Das von diesem Stoff ermittelte UV-VIS-Spektrum erweist eine maximale Absorption bei 550 nm. Dieser Stoff trägt zur Farbigkeit des Abwassers bei. Die Abbildung 54 stellt das Produktionenspektrum eines unbekanntem Ausgangsstoffs dar.

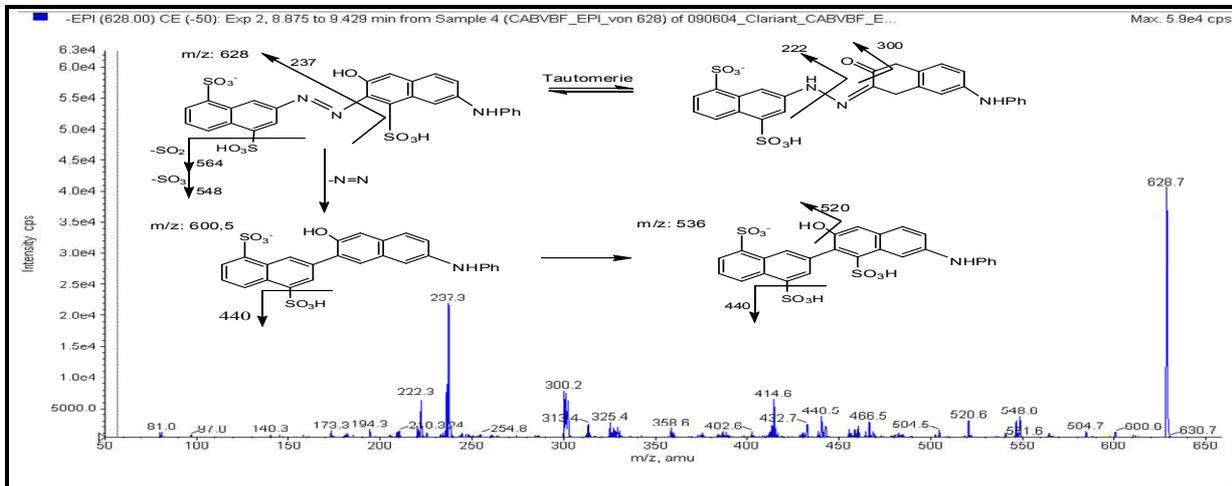


Abbildung 53: Fragmentierungsspektrum von HPASN

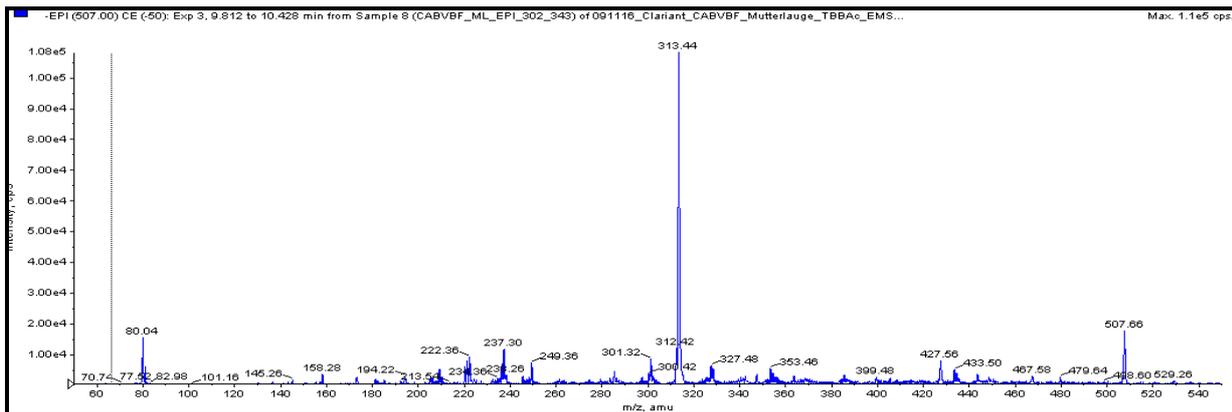


Abbildung 54: Produktionenspektrum eines unbekanntem Inhaltsstoffs im Realabwasser von CABVBF mittels EPI-Messung

## 6.7 Versuche im Labormaßstab

Um die biologische Abbaubarkeit, das Abbauverhalten, das optimale Verhältnis von Farbstoff zu Bioschlamm und mögliche Abbauprodukte zu untersuchen, wurden Vorversuche an Farbstofflösungen im Labormaßstab durchgeführt. Hierzu wurden

Reaktionsmischungen aus Modellabwasser und anaerobem Schlamm mit drei verschiedenen Konzentrationen vorbereitet und in Enghalsflaschen gegeben. Um homogene Mischungen zu erhalten, wurden die Proben geschüttelt. In der Regel erfolgt der anaerobe Abbau bei mesophilen Temperaturbedingungen (33-42 °C) [18]. Frühere Arbeiten haben nachgewiesen, dass als optimale Bedingungen für die Mischpopulation aus hydrolysierenden und versäurenden Bakterien eine Temperatur von 35-38 °C, ein pH-Wert von 6-7 und ein Redoxpotenzial unter -400 mV gelten können [18]. Daher wurden die Proben auf diese Bedingungen eingestellt. Es wurden in einem zeitlichen Abstand von 12 Stunden Offline-Proben entnommen und die Farbstoffkonzentration und die Bildung von Abbauprodukten mithilfe der HPLC-DAD-IC-ESI-MS-Analysenmethode beobachtet. Die Tabelle 20 gibt eine Übersicht über die im Rahmen der Voruntersuchungsphase eingesetzten Reaktionsmischungen.

Tabelle 20: Die für Voruntersuchungen behandelten Reaktionsmischungen

Versuchs-Nr. :	Modellabwasser	Stufe	Konzentration
1.	CABVBF/Farbstofflösung	AN	0,01 mM
2.	CABVBF/Farbstofflösung	AN	0,1 mM
3.	CABVBF/Farbstofflösung	AN	0,5 mM

Bei LC-MS-Messungen am ersten Modellabwasser mit 0,01 mmol/L Farbstoff in der Reaktionsmischung wurde kein Signal des zu untersuchenden Azofarbstoffs beobachtet. Die Farbzahlmessungen zeigten keine Veränderung und blieben während der Behandlung invariant. Die HPLC-DAD-MS-Messungen an der zweiten Reaktionsmischung mit 0,1 mmol/L Farbstoff ergaben zwar einen kleinen Peak des Farbstoffs. Allerdings lag die Peakintensität nur in einem Minimalbereich. Der Peak des Farbstoffs konnte ab dem 2. Tag nicht mehr nachgewiesen werden. Es wurden auch keine Spuren von Abbauprodukten beobachtet. Infolgedessen war eine reaktionsmechanistische Aussage über den biologischen Entfärbungsprozess mit der eingestellten Konzentration von 0,1 mmol/L Farbstoff nicht möglich. Die HPLC-DAD-MS-Untersuchungen an dem dritten Modellabwasser mit der erhöhten Konzentration von 0,5 mmol Farbstoff in der Mischung ergaben hingegen eine intensive Farbigkeit im

DAD-Chromatogramm. Ein markanter Peak des Azofarbstoffs war deutlich im MS-Chromatogramm erkennbar. Es konnte der Farbstoffabbau und die Entstehung der Abbauprodukte ab dem 2. Tag beobachtet werden. Die Farbzahlmessungen erbrachten eine über 85%-ige Entfärbung in den ersten drei Tagen. Die Abbildung 55 zeigt die DAD-Chromatogramme der drei verschiedenen Reaktionsmischungen.

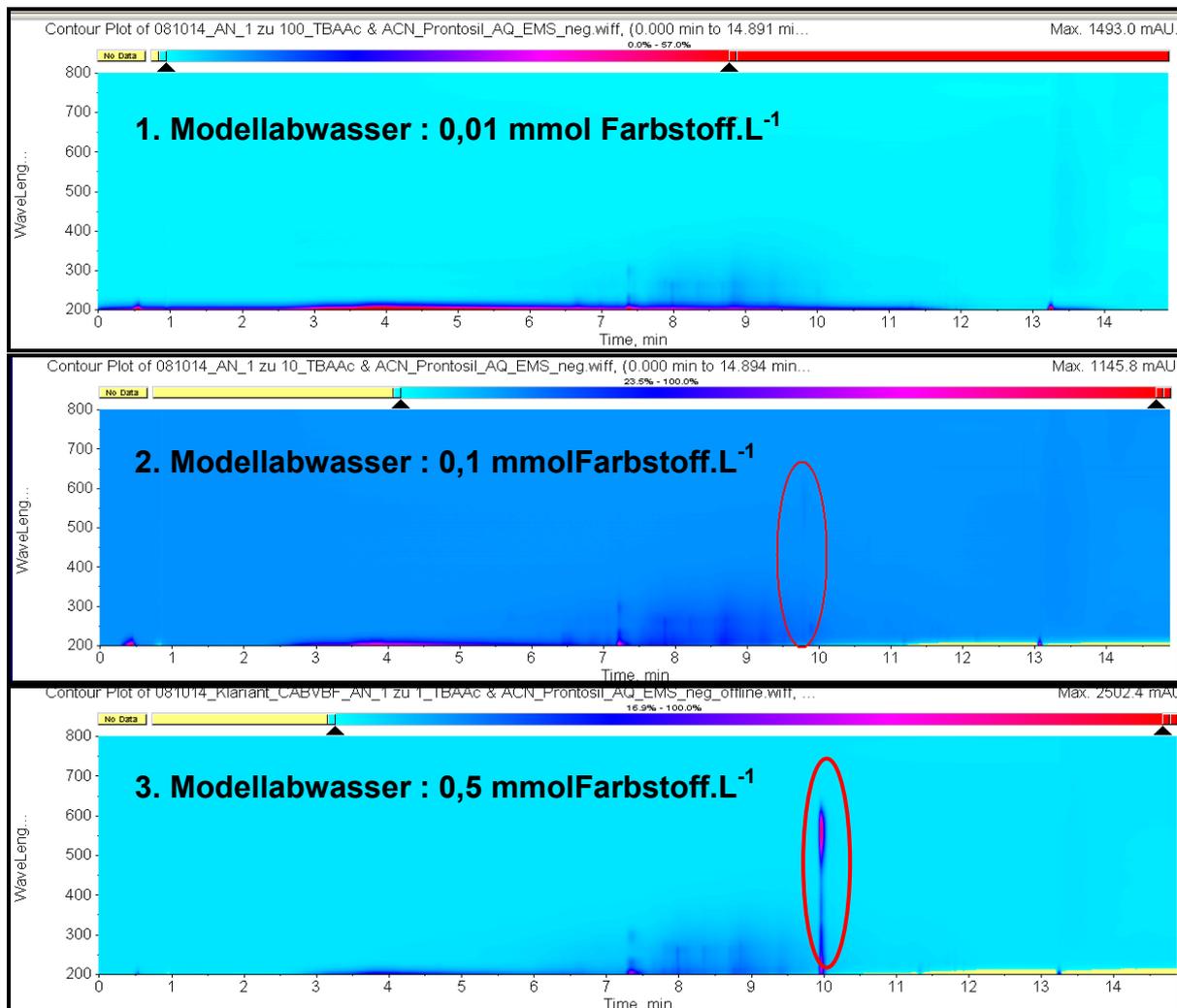


Abbildung 55: DAD-Chromatogramme drei unterschiedlich konzentrierter Modellabwässer im anaeroben Bioschlamm

Daraus ergab sich, dass für das Monitoring des biologischen Entfärbungsprozesses im anaeroben Reaktor eine Konzentration von mindestens 0,5 mmol/L Farbstoff benötigt wird. Die Vorversuche wurden über elf Tage durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass der Azofarbstoff CABVBF unter anaeroben Bedingungen abbaubar ist. Einige Abbauprodukte, die sich bei reduktiver Spaltung der Azobindungen formieren, wurden

während der Untersuchung identifiziert. Diese werden ausführlich in Kapitel 6.9 unter der Überschrift „Farbstoffabbaumechanismus“ behandelt. Die folgende Abbildung stellt die Farbstoffänderung des dritten Modellabwassers in elf Tagen dar.

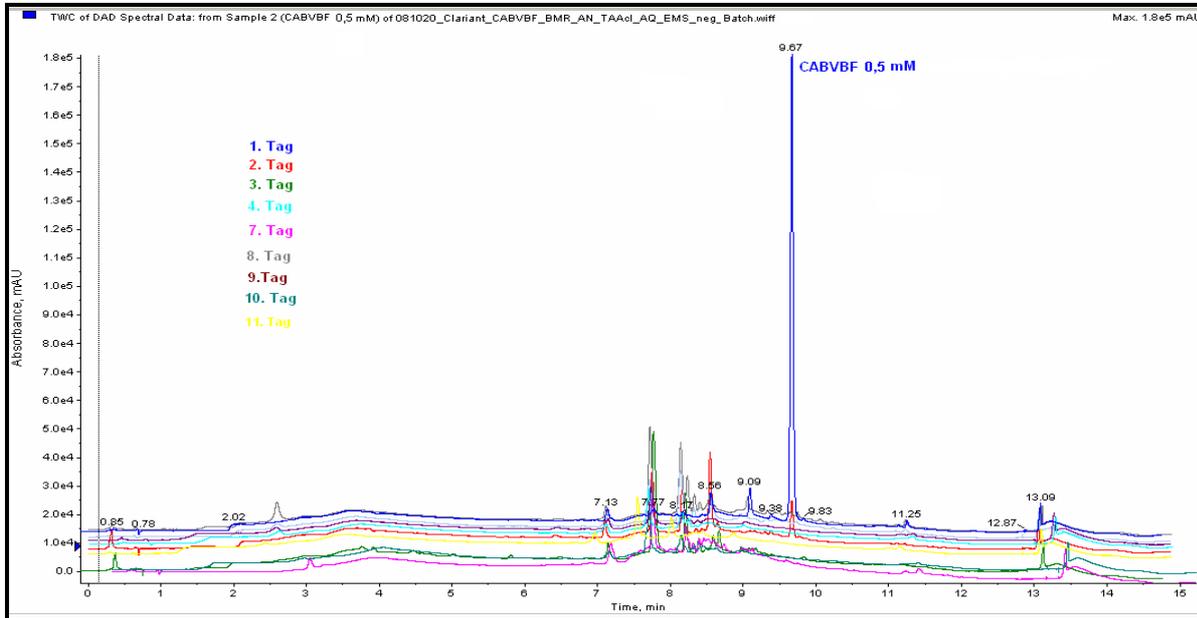


Abbildung 56: Darstellung der Farbstoffänderung im 3. Modellabwasser mit 0,5 mmol/L Farbstoff mittels DAD-Chromatogramme-Überlagerung in elf Tagen

## 6.8 Batch-Versuche in der Pilotanlage

Zwecks genauerer Analyse des Abbauverhaltens von CABVBF und relevanter farbiger Bestandteile im Realabwasser wurden mehrere Batchversuche mit CABVBF-Synthese- und Realabwasser durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde der anaerobe Bioreaktor mit einer Farbstofflösung und Mutterlauge so betrieben, dass sich eine Belastung von 0,5–2 mmol Farbstoff pro Liter Reaktorvolumen ergab. Die Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die in Rahmen dieser Untersuchungen behandelten Versuchsdurchläufe. Der biologische Entfärbungsprozess wurde mit der Online-Monitoring-Methode in Anbindung an das bereits beschriebene Online-HPLC-DAD-MS-Analysenverfahren überwacht. Die nächsten Abschnitte befassen sich mit den Monitoring-Ergebnissen zum Konzentrationsverlauf des Hauptfarbstoffes im anaeroben Reaktor. Im Anschluss daran werden die Abbauprodukte im anaeroben und aeroben Reaktor und ihre Verläufe in den beiden Reaktoren im Detail präsentiert und diskutiert.

Tabelle 21: Versuchsübersicht

Versuch	Feed	Konzentration [mM]	Reaktorstufe
1. Batch	CABVBF- Farbstofflösung	0,5	AN
2. Batch	CABVBF- Farbstofflösung	0,5	AN
3. Batch	CABVBF- Mutterlauge	0,5	AN
4. Batch	CABVBF- Mutterlauge	2	AN + AE

### 6.8.1 Monitoring des biologischen Abbaus von CABVBF

Der Konzentrationsverlauf des Farbstoffes CABVBF im anaeroben Reaktor und seiner Abbauprodukte wurde mit den unter Kapitel 4.1.4 erläuterten analytischen Systemen verfolgt. Die Proben wurden mit dem beschriebenen Online-Probenahmeverfahren (siehe Seite 52-54, Kapitel 4.1.5) entnommen. Jede Online-Messreihe bestand aus jeweils einer Messung der Blank- und Standardlösung zwecks Kontrolle der Sauberkeit und Empfindlichkeit des Systems, sowie einem Spülschritt. Die Farbstoffkonzentration wurde in den beiden ersten Batch-Versuchen mit Farbstofflösung und in den weiteren Versuchen mit der Mutterlauge eingestellt.

In Abbildung 57 ist die Farbstoffkonzentration anhand der DAD-Peakflächen zusammen mit dem Redoxpotenzial dargestellt, die mittels Ionenpaar-Chromatographie ermittelt wurden. Aufgrund der DAD-Chromatogramme ließ sich eine deutliche Korrelation zwischen dem Farbstoffabbau und dem Betriebsparameter Redoxpotenzial beobachten. Das Redoxpotenzial stieg erst nach Dosierung des Farbstoffes auf den Wert -250 mV. Das kann auf die anfänglich hohe Belastung für die Bakterienkultur zurückgeführt werden. In den folgenden Tagen stabilisierte es sich auf einem Niveau von -350 mV. Im ersten Batch wurde eine 90%-ige Verringerung der DAD-Peakfläche des Farbstoffs innerhalb von zwei Tagen beobachtet. In den nächsten Tagen ist die Farbstoffkonzentration nahezu unverändert geblieben.

Im zweiten Batch mit einer Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L war im Laufe des ersten Tages eine 58%-ige und 88%-ige Reduktion der Farbstoff-DAD-Peakfläche festzustellen. Am zweiten Tag deuteten die detektierten DAD-Peakflächen auf eine 98%-ige Reduktion hin. Nach drei Tagen wurde kein Farbstoff im anaeroben Reaktor mehr nachgewiesen. Das Redoxpotenzial stieg nach Farbstoffdosierung anfänglich bis auf -450 mV. Es sank aber nach drei Tagen bis -540 mV ab.

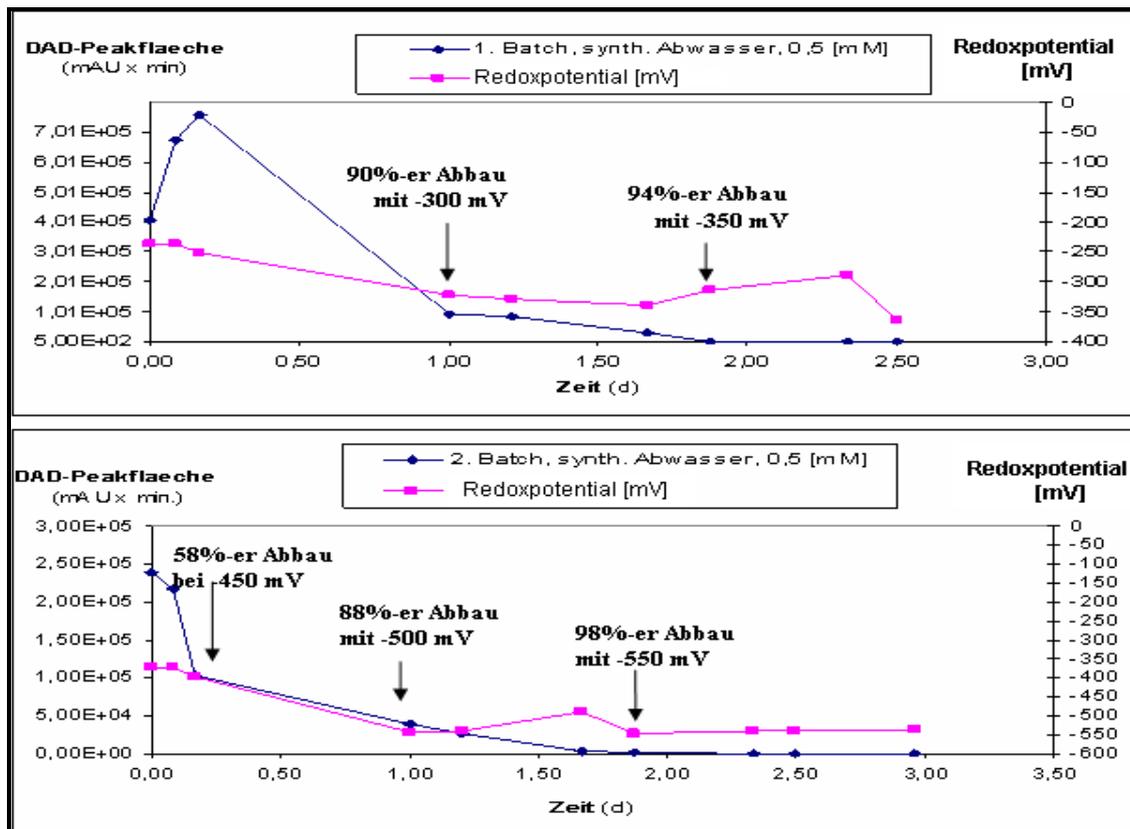


Abbildung 57: Konzentrationsverlauf des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Reaktor mit Modellabwasser anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Korrelation mit Redoxpotenzial im 1. (oben) und 2. (unten) Batch, mit einer Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L

Im dritten und vierten Batch wurde die Farbstoffkonzentration mit Mutterlauge eingestellt. Bei einer Stossbelastung von 0,5 mmol/L wurde im dritten Batch eine DAD-Peakflächenabnahme von 50 % am zweiten Tag beobachtet. Die Konzentration des Farbstoffs CABVBF reduzierte sich innerhalb von drei Tagen auf 8%.

Mit einer höheren Stoffbeladung von 2 mmol/L konnte eine Konzentrationsverringering auf 7% innerhalb von drei Tagen nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang wird auch die Annahme bestätigt, dass die Bakterienkultur einer Adaption an den

Farbstoff unterliegt, da innerhalb desselben Behandlungszeitraumes mit einer viermal höheren CABVBF-Stoffbeladung eine analoge Reduktion bei niedrigerem Redoxpotenzial vorlag.

Ab dem 6. Tag ist der Farbstoff CABVBF im anaeroben Reaktor nicht mehr nachweisbar. Die Redoxpotenziale im Bereich des stärksten Farbstoffabbaus bei allen Batchversuchen sind in Tabelle 22 dargestellt.

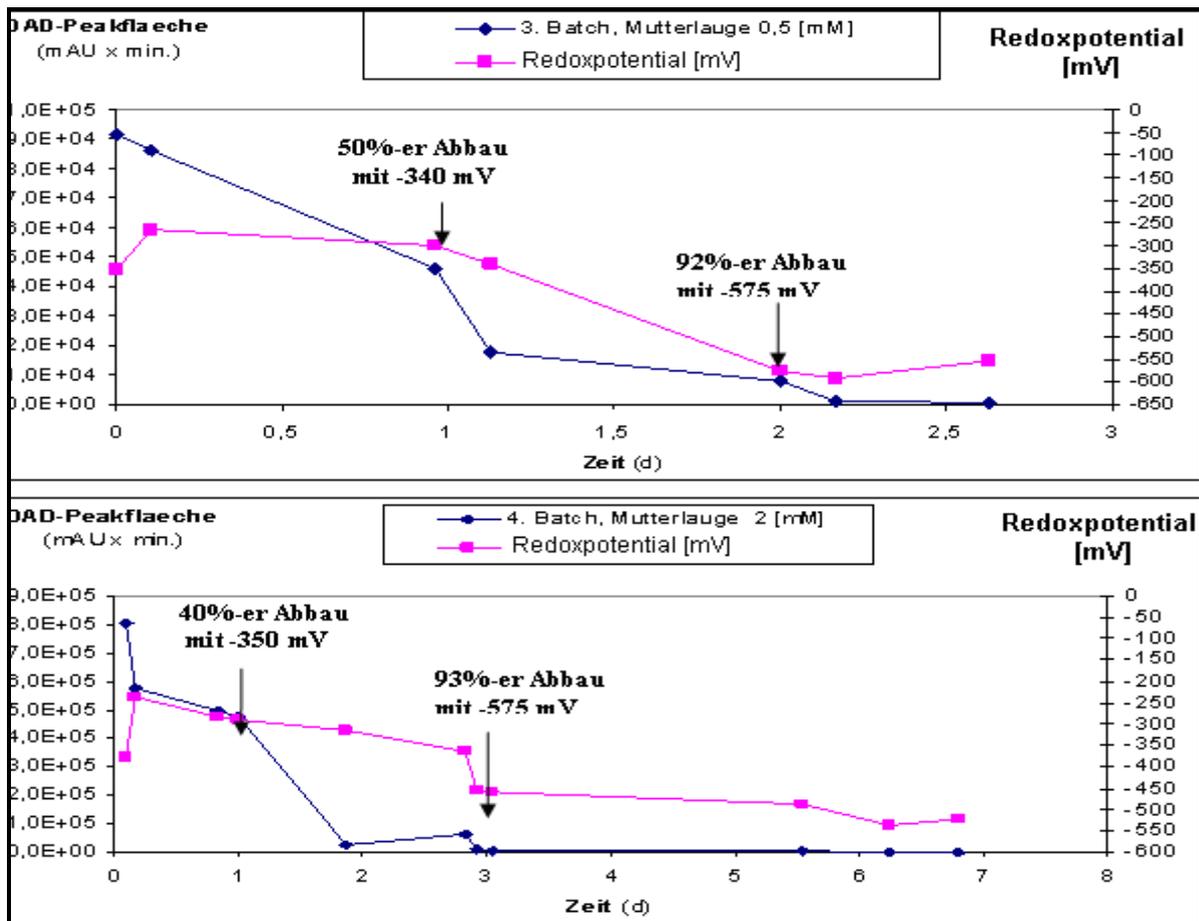


Abbildung 58: Konzentrationsverlauf des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Reaktor mit Realabwasser anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Korrelation mit Redoxpotenzial im 3. und 4. Batch, mit einer Farbstoffbeladung von 0,5 bis 2 mmol/L

Tabelle 22: Redoxpotenzial zur Zeit des stärksten Abbaus

Versuchsreihe	Reaktorstufe	Redoxpotenzial [mV]
1. Batch	AN	(-370)- (-290)
2. Batch	AN	(-550) - (-450)
3. Batch	AN	(-570) - (-350)
4. Batch	AN	(-530) - (-370)

Aus den ermittelten Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass der Abbau des Farbstoffs CABVBF ein Redoxpotenzial unter -450 mV erfordert. Der Farbstoff war bei einem Redoxpotenzial unter dem Wert -370 mV nicht mehr im anaeroben Reaktor detektierbar. Um dieses Ergebnis zu evaluieren, ist ein Versuch mit einer kontinuierlichen Arbeitsweise durchzuführen.

### 6.8.2 Anaerobe Abbauprodukte des Farbstoffs CABVBF

Der Azofarbstoff CABVBF wurde im Rahmen dieser Untersuchung in einem zweistufig anaerob-aeroben Bio-Membran-Reaktor untersucht. Zur Prägung der Bakterien wurde der anaerobe Reaktor zuerst mit Modellabwasser in Betrieb genommen. Infolgedessen konnte das Abbauverhalten des Azofarbstoffs CABVBF und der sich bildenden Intermediate genauer bestimmt werden. Im Anschluss wurde die Mutterlage aus der Farbstoffproduktion behandelt und der Hauptfarbstoff und die Nebenprodukte mithilfe der Online-Monitoring-Methode untersucht. Das stoffspezifische Abbauverhalten wird in Kapitel 6.8.3 und die daraus abgeleitenden Mechanismen in Kapitel 6.11 beschrieben.

Die Reaktionsprodukte des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Bioreaktor wurden mittels der Monitoring-Methode, HPLC-DAD-IC-ESI-MS, gemessen. In Abbildung 59 ist ein Chromatogramm der online gemessenen Reaktorflüssigkeit mit Modellabwasser am Anfang und Ende der Behandlung dargestellt, das mit dem Dioden-Array-Detektor innerhalb der Monitoring-Methode aufgenommen wurde.

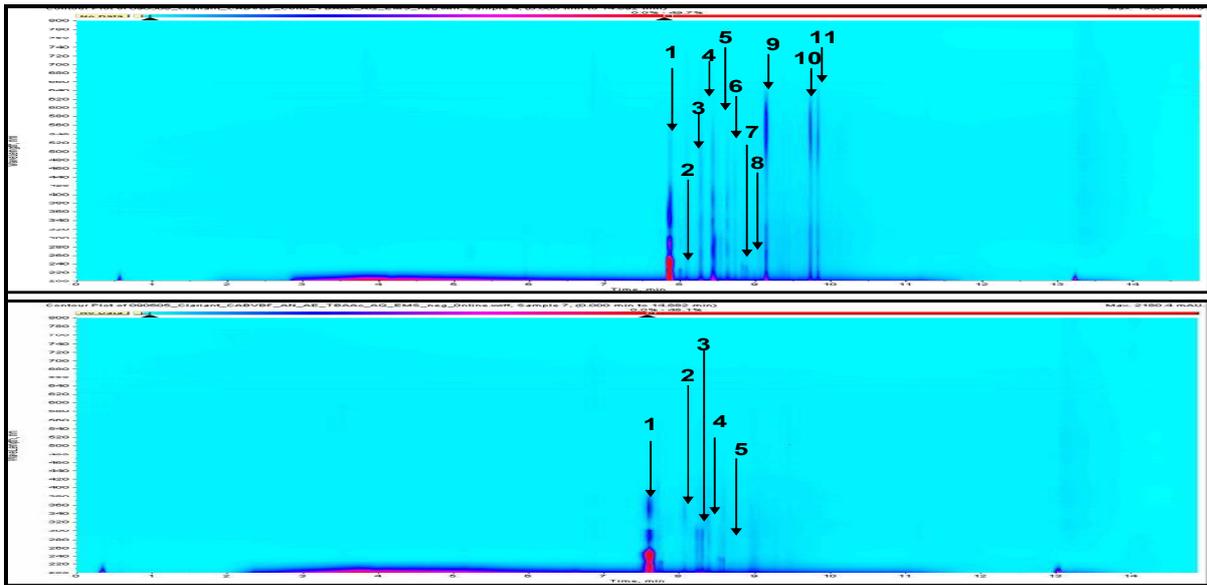


Abbildung 59: DAD-Chromatogramm der online gemessenen Probe aus dem anaeroben Reaktor mit Realabwasser im 3. Batch am 2. Tag (oben) und 11. Tag (unten)

Die Abbauprodukte, die im Vorhinein während der Voruntersuchung im Labormaßstab beobachtet und identifiziert wurden, waren auch im anaeroben Reaktor zu beobachten. Die Hauptabbauprodukte der anaeroben Behandlung werden in Tabelle 23 aufgelistet. Außerdem wurden neben den Ausgangsstoffen, die im realen Abwasserkonzentrat vorliegen, neue Stoffe im anaeroben Reaktor ausfindig gemacht. Um ihre Struktur aufklären zu können, wurde für alle Stoffe eine massenspektrometrische Messung im EPI-Scan-Modus durchgeführt. Die Ergebnisse der EPI-Spektren werden im Folgenden aufgeführt und im einzelnen erläutert.

Tabelle 23: CABVBF-Intermediate und Abbauprodukte im anaeroben Reaktor

Nr.	RT <sub>TBAAC</sub> [min]	$\lambda_{\text{max-TBBAC}}$ [nm]	Mw [g/mol]	m/z [amu]	Precursor-Ion	Abkürzung
1	7,92	220, 300	303,2	302,1	[M-H] <sup>-</sup>	CSRF
2	7,92	220, 300	144,3; 288	143,2	[M-H] <sup>-</sup> , [M-2H] <sup>-2</sup>	HN
3	8,0	225, 270, 315	344,2	343,2	[M-H] <sup>-</sup>	HHPDA
4	8,15	245, 315	288,2	287,2	[M-H] <sup>-</sup>	NDSA
5	8,3	245, 315	329,1	328,1	[M-H] <sup>-</sup>	DOPAD
6	8,4	215,260,310,425	451,2	450,1	[M-H] <sup>-</sup>	AMMPD
7	8,6	225, 270,315	299,2	298,2	[M-H] <sup>-</sup>	PANSA
8	8,7	220,275,540	463	462	[M-H] <sup>-</sup>	HMMPD
9	9,2	275 & 500	629,2	628,2	[M-H] <sup>-</sup>	HPASN
10	9,7	220,375,565	777,3	776,3	[M-H] <sup>-</sup>	CABVBF
11	9,9	230, 530	Unbekannt	507,1	?	?

Gemäß Untersuchung sind die Azobindungen der Farbstoffe unter den reduktiven Bedingungen im anaeroben Bioreaktor bei Formation von aromatischen Aminen vollständig zu reduzieren. Das Produkt-Ionen-Spektrum eines Intermediates, bei dem die Reduktion der ersten Azobindung stattgefunden hat, ist in Abbildung 60 dargestellt. Bei dem Abbauprodukt mit  $m/z = 302$  handelt es sich um das Edukt CSRF (M = 303 g) des Farbstoffs. Das Molekülion bildet ein intensives Fragmentation mit  $m/z = 222,3$ , was auf die  $\text{SO}_3$ -Abspaltung hindeutet. Ferner lässt sich ein Fragmentation bilden, das nach weiterer  $\text{SO}_2$ -Abspaltung aus diesem Fragmentation entsteht und eine Masse von 158 amu hat. Ein weiteres intensives Ion mit  $m/z = 238,2$  ist im Diagramm zu erkennen, das auf  $\text{SO}_2$ -Abspaltung im Molekülion zurückzuführen ist.

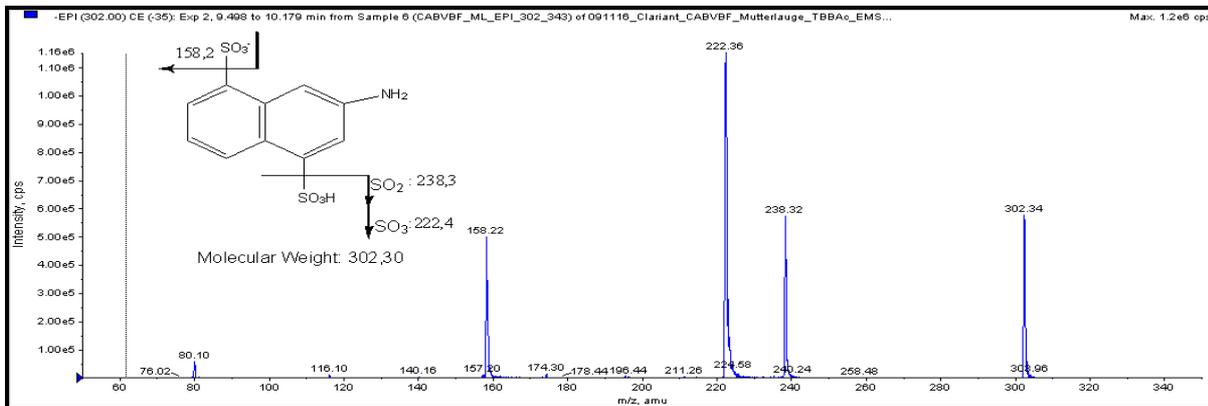


Abbildung 60: Fragmentierungsspektrum von CSRF

Für das Molekülion HHPDA (M = 344,2 g) kann die in Abbildung 61 dargestellte Struktur vorgeschlagen werden. Das Molekülion bildet als kritisches Abbauprodukt mit einer Azoverbindung ein intensives Fragmentation mit  $m/z = 263,4$  nach Verlust von  $\text{SO}_3$ , das über das ganze Spektrum das intensivste Ion darstellt. Der Fragmentierungsweg, der zur Bildung des Fragmentions mit  $m/z = 236,4$  führt, kann auf eine Keto-Typ-Spaltung der Azobindung in die tautomere Form des Moleküls als Ketohydrazone zurückgeführt werden. Das Ion bildet sich nur sehr schwach mit  $m/z = 159,2$ , hervorgerufen durch die Azo-Typ-Spaltung an der N-C-Bindung auf der sulfonsäuretragenden Seite des Moleküls unter weiterem  $\text{SO}_2$ -Verlust.

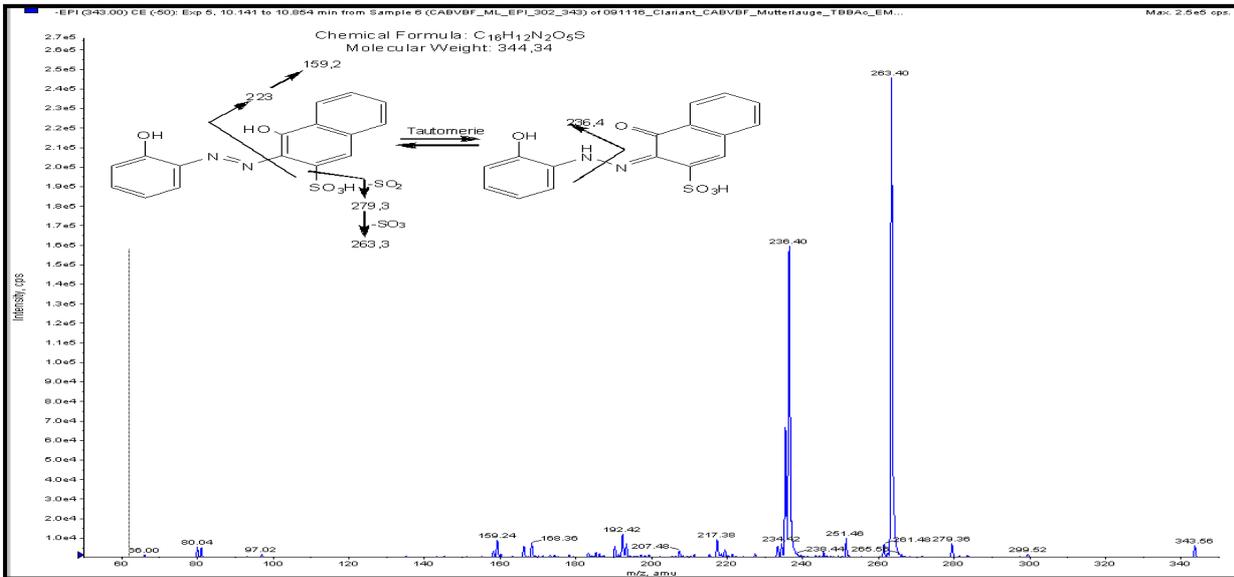


Abbildung 61: Fragmentierungsspektrum des Moleküls HHPD

Hypothetisch könnte die in Abbildung 62 vorgeschlagene Struktur einem Reduktionsprodukt entsprechen, das nach der vollständigen Reduktion der zweiten Azobindung im Farbstoff gebildet wird. Das intensive Ion mit  $m/z = 434,5$  entsteht nach Spaltung der Amino-Gruppe im Molekülion. Das weitere intensive Fragmentation mit  $m/z = 370$  zeigt eine  $\text{SO}_3$ -Abspaltung im Molekülion, welches durch Verlust zweier Methyl-Gruppen auf die Bildung des Ions mit  $m/z = 343,2$  hindeutet.

Vom Molekülion her lässt sich ein Ion mit  $m/z = 355,4$  nach  $\text{NH}_2$ -Verlust im Spektrum formieren. Im Gegensatz dazu ist die Intensität des Fragmentions mit  $m/z = 386$  nach  $\text{SO}_2$ -Verlust des Molekülions sehr gering.

Ferner wurde im Fragmentierungsspektrum ein Ion mit  $m/z = 287$  beobachtet, das auf eine Azo-Typ-Spaltung an der C-N-Bindung auf der sulfonsäuretragenden Seite des Molekülions zurückzuführen ist.

Die Produktionen mit  $m/z = 420$  und  $407$  können nach  $\text{NH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Spaltung des Molekülions mit  $m/z = 450,5$  gebildet werden. Die Bezeichnung für das Produktion mit  $m/z = 327$  deutet auf die Spaltung der Methoxy-, Methyl- und Amino-Gruppe im Molekülion hin. Von diesem Molekülion können weitere Ionen mit  $m/z = 238,7$  und  $222,4$  formiert werden. Die Bildung des Fragmentions mit  $m/z = 238$  entspricht einer Keto-Typ-Spaltung an der N=N-Bindung, und das Ion mit  $m/z = 222,4$  entsteht durch einen weiteren Hydroxy-Verlust.

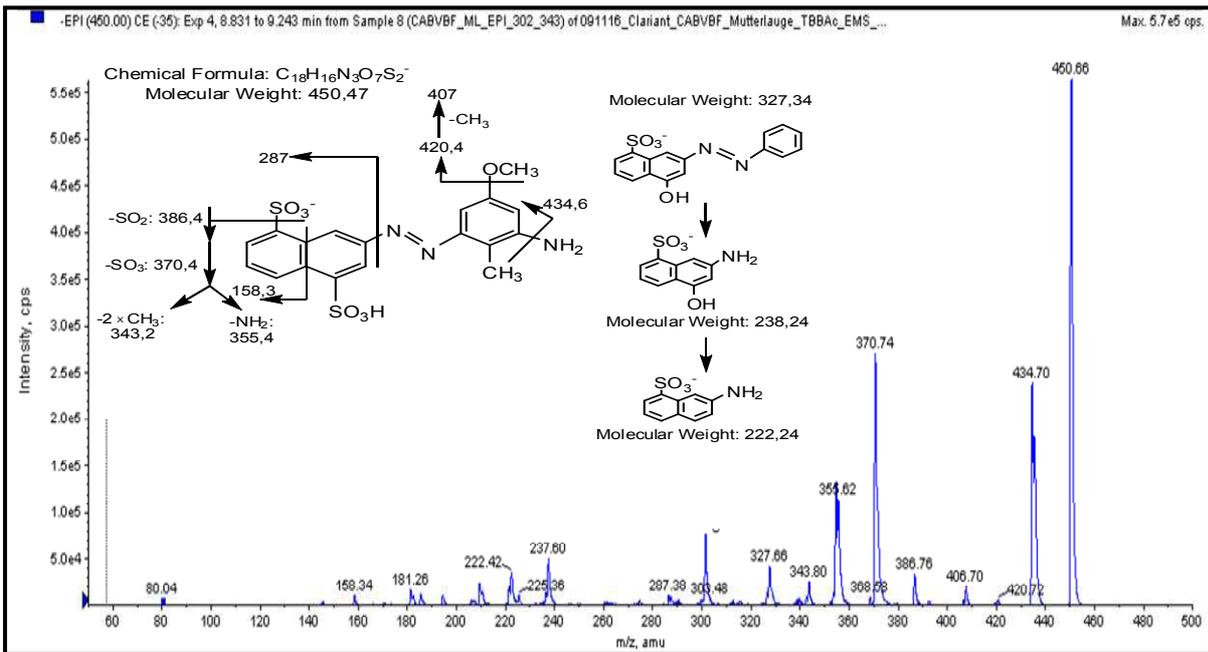


Abbildung 62: Fragmentierungsspektrum des Moleküls AMMPD

Dem Intermediat DOPAD ( $M = 329$  g) kann die in Abbildung 63 dargestellte Struktur zugeordnet werden. Die Bildung dieses Stoffes mit  $m/z = 328$  wurde im Rahmend der Literatur dargestellt [10], [61], [114]. Bei der Bildung kann davon ausgegangen werden, dass es mit der Masse von 329 g/mol nach Autooxidation und Hydrolyse des Abbauprodukts entsteht, das nach der Keto-Typ-Spaltung an der N-N-Bindung in der tautomeren Ketohydranonform des Farbstoffs gebildet werden kann.

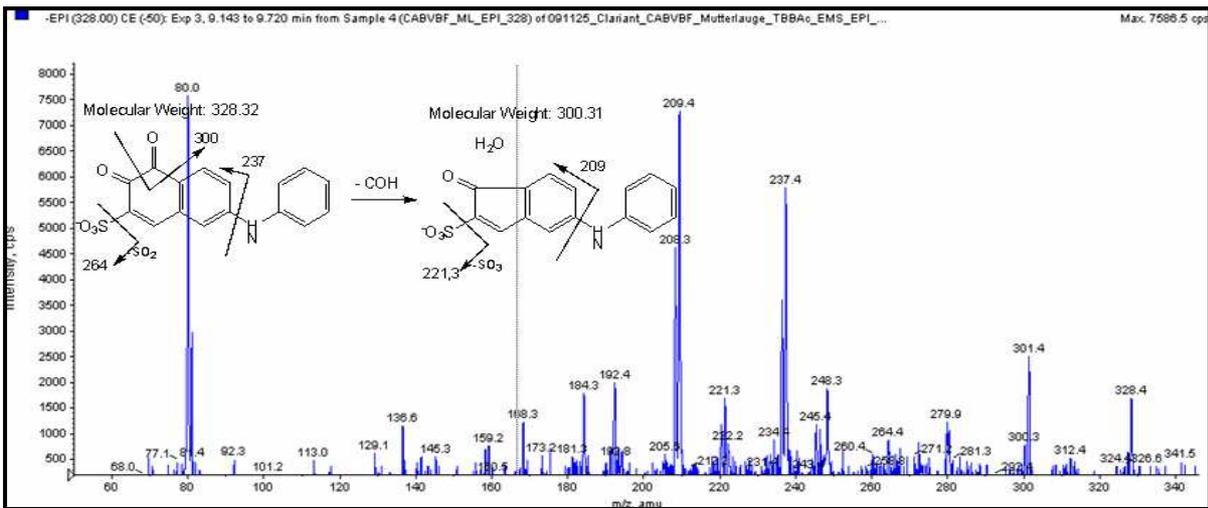


Abbildung 63: Fragmentierungsspektrum vdes Moleküls DOPAD

Der Mechanismus der Hydrolyse vom Imin zum Keton wird nach allgemeiner Übereinkunft vom Reaktionsmechanismus der Aminosäure-Dehydrogenasen, etwa der Glutamat-Dehydrogenase abgeleitet. Kudlich et al. berichten erstmals in Zusammenhang mit der Reduktion von Azofarbstoffen mit ortho-ständigen Hydroxygruppen zur Azobindung über die Bildung von Autooxidationsprodukten, die sich bei der Hydrolyse eines Diimins zum Ketoimin bilden [10]. Die Bildung solcher Verbindungen wird in Kapitel 6.11 ausführlich erörtert.

Die Bildung des Ions mit  $m/z = 300,4$  kann durch die C=O-Abspaltung interpretiert werden, das zur Bildung eines stabilen Benzocyclopentadienylanions führt. Im Produktionenspektrum ist ein intensives Ion mit  $m/z = 209$  zu erkennen, welches auf Keto-Typ-Spaltung an der C-N-Bindung auf der sulfonsäuretragenden Seite des Fragmentions hindeutet. Eine Keto-Typ-Spaltung an der C-N-Bindung des Moleküliions, die zum intensiven Fragmention mit  $m/z = 237$  führt, ist in Abbildung 63 dargestellt.

Es wurden Fragmentionen mit  $m/z = 279,9$  und  $264,4$  beobachtet, die nach Abspaltung von  $SO_2$  und  $SO_3$  entstehen können. Sehr viel intensiver sind die Fragmente nach Abspaltung der  $SO_3$ -Gruppe, die aus beiden Sulfonsäuregruppen herrühren.

### 6.8.3 Stoffspezifisches Monitoring anaerober Abbauprodukte

Neben dem Monitoring des Konzentrationsverlaufs des Farbstoffs CABVBF wurde der Verlauf seiner Nebenverbindungen und Abbauprodukte in der anaeroben und aeroben

Behandlungsstufe in Batch-Versuchen überwacht. Für das Monitoring der Stoffe wurde eine Online-Analysenmethode eingesetzt. Die Einzelstoffkonzentrationen wurden als integrierte Peakfläche vom DAD-Chromatogramm und als absolute Werte angegeben. In den folgenden Abbildungen sind die Abbauprodukte und ihre DAD-Intensitätsänderungen im anaeroben Bioreaktor jeweils im zeitlichen Verlauf dargestellt.

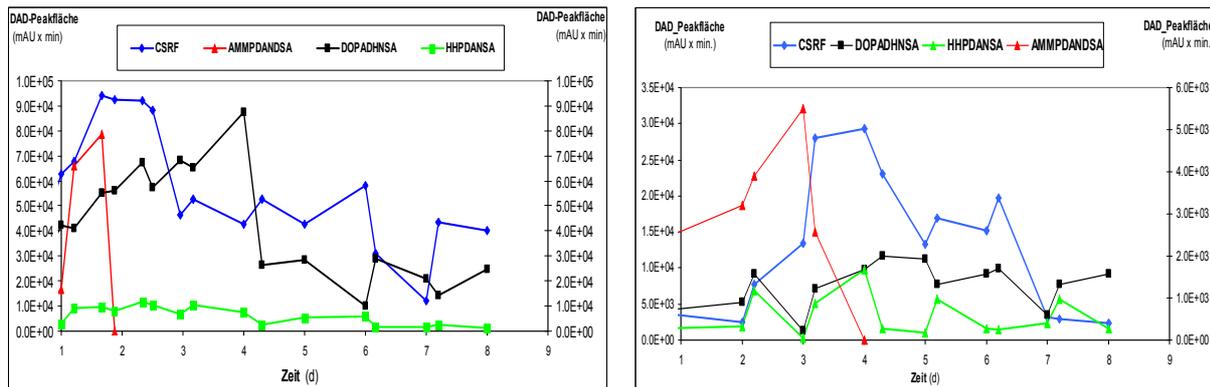


Abbildung 64: Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Abbauprodukte im anaeroben Reaktor im 1. (links) und 2. (rechts) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L

Es ergab sich, dass der Farbstoff CABVBF unter anaeroben Bedingungen abbaubar ist. Die gebildeten Abbauprodukte, die durch reduzierte Spaltung der Azoverbindungen im Farbstoff entstehen, verhalten sich unterschiedlich.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, wurde das Primärabbauprodukt AMMPDA (M = 451 g/mol) innerhalb von zwei bis drei Tagen vollständig abgebaut. Das Absinken des Redoxpotenzials und die Abnahme der Konzentration des Farbstoffs innerhalb eines anfänglichen Zeitraums von zwei bis drei Tagen korrelierten mit der Zunahme der Konzentration des AMMPD. Dieser Stoff entsteht nach Reduktion der zweiten Azobindung im Farbstoff.

Das Primärabbauprodukt, welches nach Reduktion der ersten Azobindung im Farbstoff entsteht, wurde im anaeroben Reaktor nicht nachgewiesen. Dieses enthält eine -N=N-Bindung und deshalb wird unter anaeroben Bedingungen schnell abgebaut. Im Abschnitt 6.11 „Reaktionsmechanismus“ wird sein Verhalten unter anaeroben Bedingungen ausführlich diskutiert. Die Konzentration der Intermediate DOPAD (M = 329 g) und HHPDA (M = 344 g), die nach weiterer Reduktion dieses Primärabbauproduktes entstehen, ergab einen abnehmenden Verlauf. Es erfolgte aber kein vollständiger Abbau.

Das Abbauprodukt CSRF (M = 303 g) zeigte sich insgesamt als das intensivste und stabilste Intermediat. Der Stoff entsteht nach Reduktion der ersten und zweiten Azobindung. Am dritten Betriebstag erreichte der Stoff seine maximale Konzentration. Diese sank danach ab. Die Abnahme der Konzentration kann mit der Abnahme des Redoxpotenzials in Korrelation gesetzt werden.

Die Abbildung 65 stellt die Ergebnisse der 3. und 4. Batch-Versuche dar, bei denen die Farbstoffkonzentration mit Mutterlauge eingestellt war. Es wurde ein vollständiger Abbau aller Nebenprodukte beobachtet (siehe Tabelle 21), abgesehen vom PANSAs (M = 299 g). Dieser Stoff verhält sich abweichend und benötigt einen längeren Zeitraum für den Abbau im anaeroben Reaktor.

Die Batch-Versuche zeigen, dass der biologische Abbau des Farbstoffs und seiner Nebenprodukte in der Mutterlauge stark von ihrer Konzentration abhängig ist. Hierauf deutet der für den Abbau erhöhte Zeitbedarf bei zugleich erhöhter Stoffbeladung hin, wie aus der Abbildung 65 (rechts) ersichtlich.

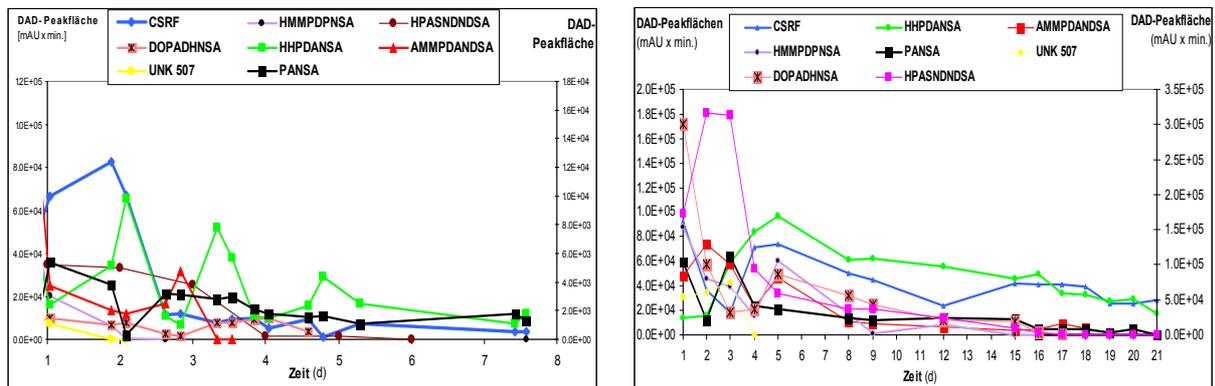


Abbildung 65: Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Abbauprodukte im anaeroben Reaktor im 3. (links) und 4. (rechts) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 bis 2 mmol/L

#### 6.8.4 Monitoring des Intermediatenverlaufes im aeroben Reaktor

Die Zuführung des anaerob behandelten Abwassers zur aeroben Stufe stellte den nächsten Schritt im Prozessablauf dar. In der aeroben Stufe wurde die Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe des Abwassers und die Bildung neuer Intermediate im Rahmen eines Batch-Versuchs untersucht. Nach Zugabe von 25 L aerobem Schlamm und 5L Abwasser aus dem Ablauf des anaeroben Reaktors in den aeroben Reaktor konnte das

Abbauverhalten der Intermediate beobachtet werden. Die Intermediate sollten im aeroben Reaktor oxidativ bis zur Mineralisierung koreagieren. Die Abbildung 66 stellt die im aeroben Reaktor nachgewiesenen Stoffe und deren Intensitätsänderungen dar. Diese Intermediate waren jedoch nach 13 Tagen noch im aeroben Reaktor vorhanden. Im Rahmen des Batch-Versuchs wurde ein ähnlicher Verlauf der Konzentration von CSRF und HHPDA beobachtet. Bis zum dritten Betriebstag ergab sich eine Zunahme der Konzentration, anschließend eine Abnahme bis zum Ende des Batch-Versuches.

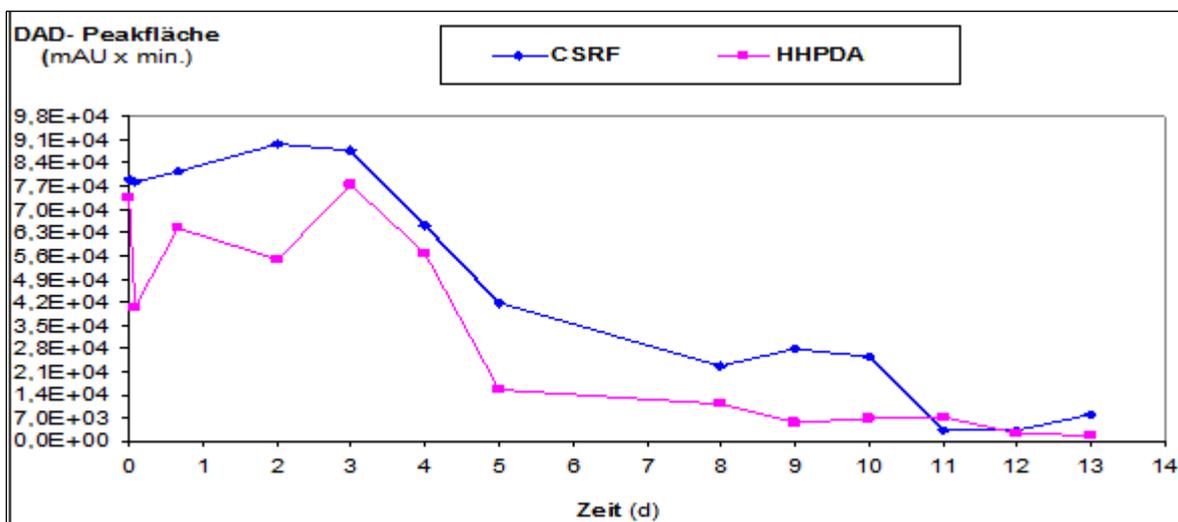


Abbildung 66: Gegenüberstellung zweier Intermediate im aeroben Reaktor im Batch-Versuch

## 6.9 Kontinuierliche Versuche in der Pilotanlage

Zur Verbesserung der Regelung des biologischen Entfärbungsverfahrens und um die optimalen Behandlungsbedingungen zu ermitteln, wurde das Realabwasser mit dem Hauptinhaltsstoff CABVBF und seinen Begleitstoffen kontinuierlich behandelt. Im kontinuierlichen Betrieb erfolgte die Feedzugabe-Regelung in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial im anaeroben Reaktor. Ethanol diente als Induktor wie bei den Batch-Versuchen zur Redoxpotenzialsteuerung. Der Feed und der Induktor wurden mittels Regelsoftware „LabView“, die im manuellen Modus oder mithilfe von Fuzzy-Reglern zu programmieren ist, dem anaeroben Reaktor zudosiert. Während des manuellen Betriebs der Regelsoftware ist die Ethanolzugabe konstant, und sie beträgt  $10 \text{ mL} \cdot \text{d}^{-1}$

bei Überschreitung des definierten Schwellenwertes für das Redoxpotenzial -400 mV. Der Induktor wird im Fuzzy-Modus aufgrund der hohen Reaktorbelastung täglich dosiert, unabhängig vom Wert für Redoxpotenzial. Der anaerobe Reaktor wurde mit unterschiedlicher Raumbelastung von 0,12 bis 1,2 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> gespeist, siehe Abschnitt I bis V in Abbildung 67. Für das Monitoring des Farbstoffabbaus und die Überwachung des Intermediatenverlaufs wurde die Online-HPLC-DAD-IC-ESI-MS/MS-Analysenmethode eingesetzt.

### 6.9.1 Monitoring der Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor

Vom ersten bis dritten Betriebstag mit einer Raumbelastung von 0,12 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> (Feedkonzentration 1,5 mM) war der Farbstoff CABVBF im anaeroben Reaktor nicht nachweisbar. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass der zudosierte Farbstoff schnell abgebaut wurde. Ab dem 3. bis 12. Betriebstag wurde die Feedkonzentration auf 7 mmol/L eingestellt und mit einer Raumbelastung von 0,56 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> dem anaeroben Reaktor zudosiert (siehe Abschnitt I in der Abbildung 67). Nach Erreichen des Steady-State-Zustands wurde ein vollständiger Farbstoffabbau innerhalb von 12 Tagen erzielt. Wie bereits in Batch-Versuchen ermittelt, war eine deutliche Korrelation zwischen dem Farbstoffabbau und dem Redoxpotenzial im anaeroben Bioreaktor festzustellen. Der Farbstoffkonzentrationsverlauf in Abbildung 67 zeigt, dass zum Abbau des Farbstoffes ein Redoxpotenzial von -450 mV erforderlich ist. Ab dem 13. bis zum 24. Betriebstag (Abschnitt II in Abbildung 67) mit der verdoppelten Raumbelastung von 1,2 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> stieg das Redoxpotenzial an. Es wurde kein Steady-State-Zustand erreicht. Demzufolge wurde kein Farbstoffabbau beobachtet. Das Online-Monitoring des Farbstoffverlaufs wies eine ansteigende Konzentration im anaeroben Reaktor nach. Die dem anaeroben Reaktor nachgeschaltete Ultrafiltrationsmembran war belastet und in Konsequenz gelangten der Farbstoff und seine Abbauprodukte mit noch ungeöffneter Azobrücke in den aeroben Reaktor. Dies führte zur Deaktivierung und Vergiftung des Bioschlammes in dem aeroben Reaktor. Daher wurde ab dem 24. bis 28. Betriebstag die Feedzugabe gestoppt und der anaerobe Reaktor auf Kreislaufbetrieb umgestellt (siehe Abschnitt III in Abbildung 67). Gleichzeitig wurde der aerobe Reaktor entleert und mit frischem aeroben Schlamm gefüllt.

Das Online-Monitoring der Hauptfarbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor im Kreislaufstand erwies einen Abbau des Farbstoffs. Der gesunkene Redoxpotenzialwert deutete darauf hin, dass der Bioschlamm sein optimales Niveau zwischen -450 bis 400 mV wieder erreicht hatte. Nachdem das System wieder vom 28. bis 39. Betriebstag kontinuierlich mit einer Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  betrieben wurde, waren erneut eine ansteigende Farbstoffkonzentration und ein erhöhter Redoxpotenzialwert zu beobachten (siehe Abschnitt IV in Abbildung 67).

Der Anstieg der Farbstoffkonzentration kann daher auf die erhöhte Raumbelastung bzw. die erhöhte Feedkonzentration zurückgeführt werden, die wiederum zu einer Erhöhung des Redoxpotenzials beiträgt und die Bakterienaktivität beeinträchtigt. Aus diesem Grund wurde die Raumbelastung auf  $0,56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  mit einer Feedkonzentration von 7 mM eingestellt (siehe Abschnitt V in Abbildung 67) und das Farbstoffverhalten im anaeroben Reaktor mittels der Monitoring-Methode verfolgt.

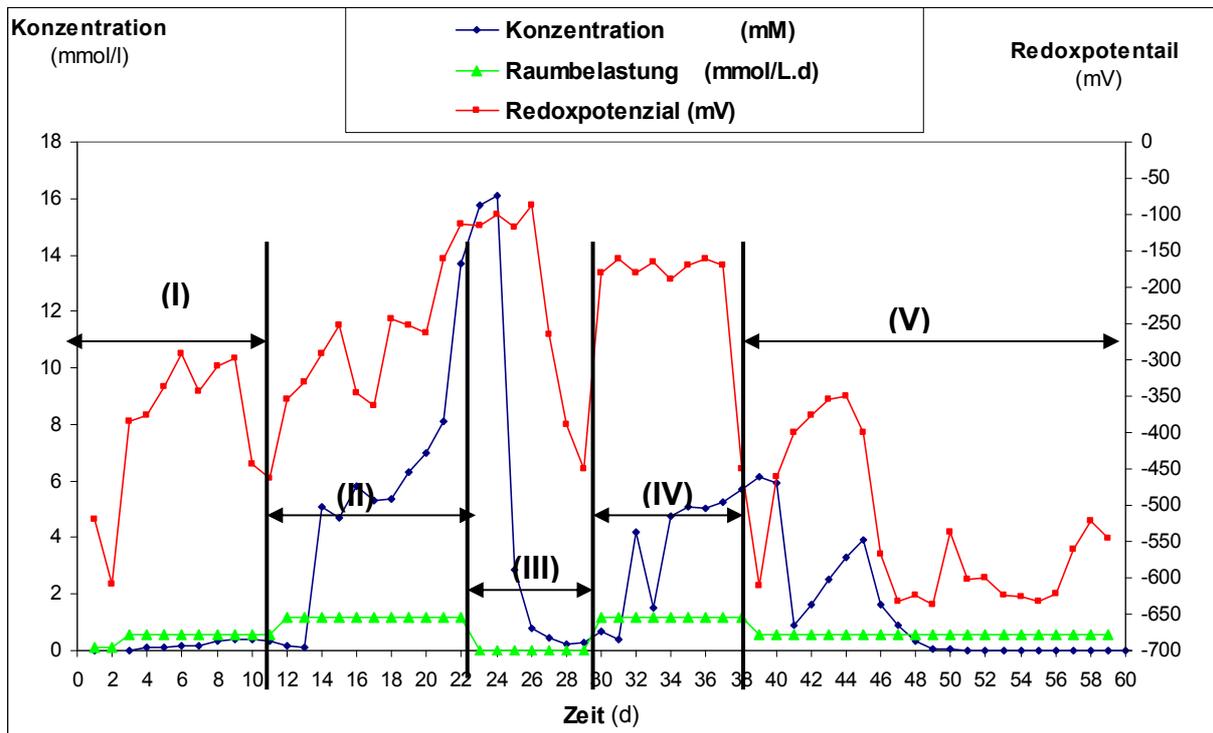


Abbildung 67: Korrelation des Farbstoffs CABVBF mit dem Redoxpotenzial im kontinuierlichen Betrieb

Vom 40. bis 45. Betriebstag war ein Anstieg der Konzentration zu beobachten. Am 45. Tag wurde der Steady-State-Zustand erreicht, zugleich sank das Redoxpotenzial. Die

LC-MS-Ergebnisse erbrachten einen Abbau von Farbstoffkonzentration ab dem 45. Betriebstag. Es wurde ein vollständiger Farbstoffabbau am 54. Tag, also innerhalb von 11 Tagen erzielt. Der zum Abbau des Azofarbstoffs und seiner Abbauprodukte benötigte Redoxpotenzialwert lag im Bereich zwischen -450 bis -620 mV.

Ein mit dem DAD-Detektor online aufgenommenes Chromatogramm der Reaktorflüssigkeit, zugesetzt mit Realabwasser jeweils am Anfang und Ende des kontinuierlichen Betriebs, ist in Abbildung 68 dargestellt.

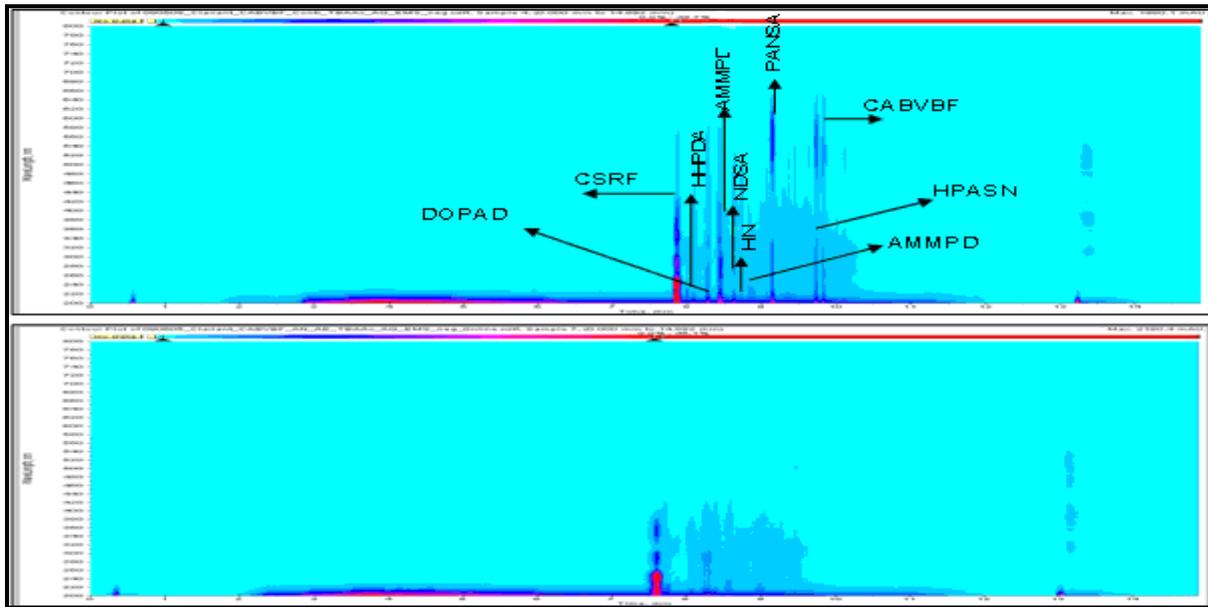


Abbildung 68: DAD-Chromatogramm des Reaktorinhalts im anaeroben Reaktor am Beginn (links) und am Ende (rechts) des kontinuierlichen Betriebs

### 6.9.2 Monitoring des Intermediatenverlaufs im anaeroben Reaktor

Die Abbildungen 69-71 zeigen den Konzentrationsverlauf von Intermediaten in Bezug auf die mit Dioden-Array-Detektor ermittelte Peakfläche. Die Angaben zu den gemessenen Einzelsubstanzen wurden halbquantitativ ausgewertet und sind als absolute Intensität dargestellt. Zu einer genaueren und übersichtlicheren Betrachtung werden sie jeweils separat in verschiedenen Diagrammen dargestellt.

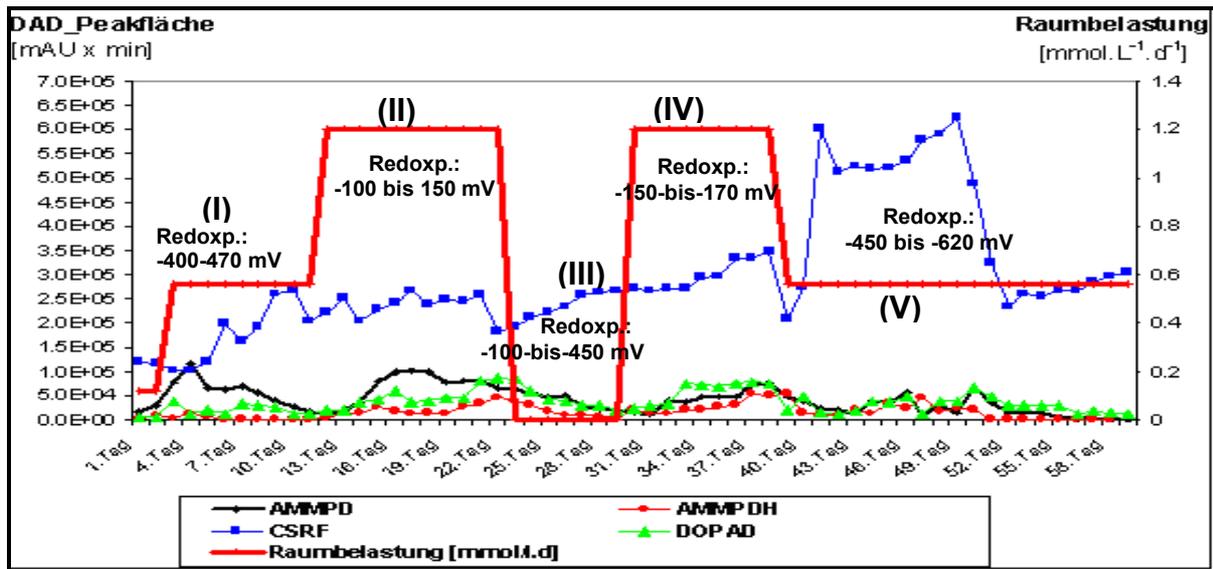


Abbildung 69: Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb

Die Abbildung 69 zeigt den Konzentrationsverlauf der Abbauprodukte im kontinuierlichen Betrieb. Für das Abbauprodukt AMMPD ( $M = 451 \text{ g/mol}$ ), das nach Reduktion der zweiten Azobindung im Diazofarbstoff CABVBF entsteht, wurde die gleiche Änderung wie bei dem Hauptfarbstoff CABVBF beobachtet. Seine Konzentration blieb aber nach Entstehung nicht konstant, sondern sie baute sich weiter ab. Der Abbau ist auf die reduktive Spaltung der Azobrücke in diesem Stoff zurückzuführen. In der zweiten und vierten Phase (siehe Abschnitt II und IV in der Abbildung 69) mit einer verdoppelten Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  war aufgrund der Reaktorbelastung und Verschlechterung der Bioschlammaktivität eine Zunahme der Konzentration zu beobachten. Während des Kreislaufs (siehe Abschnitt III), sank die Konzentration erneut ab. Es konnte am Ende des kontinuierlichen Betriebs, am 58. Tag, ein vollständiger Abbau des Stoffes festgestellt werden.

Ein ähnlicher Verlauf war bei dem anderen Abbauprodukt AMMPD ( $M = 478 \text{ g/mol}$ ) zu beobachten. Dieses Intermediat entsteht nach Reduktion der ersten Azobindung im Diazofarbstoff CABVBF. Unter Berücksichtigung der jeweiligen DAD-Peakflächenintensität (siehe Abbildung 69) liegt der Höhepunkt seiner Konzentration insbesondere in der ersten und zweiten Phase (siehe Abschnitt I und II) um das 10fache niedriger als diejenige des Stoffes AMMPD. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion des Diazofarbstoffs bevorzugt bei der zweiten Azobindung abläuft und dazu

ein niedrigeres Redoxpotenzial erforderlich ist. Da in diesem Stoff noch eine Azobindung vorhanden ist, wird er unter anaeroben Bedingungen abgebaut.

Da die Abbauprodukte nach weiterer reduktiver Spaltung der beiden Stoffe AMMPD und AMMPD ähnlich sind, kann nicht festgestellt werden, welche Azobindungsreduktion die Geschwindigkeitsdetermination zukommt. Es ist aber davon auszugehen, dass im anaeroben Reaktor die Reduktion der beiden Azobindungen in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial stattfindet.

Von dem anderen Abbauprodukt CSRF wurde ein Konzentrationsanstieg beobachtet, welcher der Konzentrationsreduktion des Farbstoffs CABVBF entspricht. Das Abbauprodukt CSRF entsteht nach reduktiver Spaltung der ersten Azobindung im Farbstoff und nach weiterer Reduktion des Stoffes AMMPD. Daher war eine ansteigende Konzentration im kontinuierlichen Betrieb zu beobachten. Nur in der zweiten Phase mit der Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  blieb er fast unverändert (siehe Abschnitt II in Abbildung 69). CSRF erreichte seine maximale Intensität, wenn der Farbstoff und das Abbauprodukt AMMPD vollständig abgebaut wurden. Unter dieser Bedingung blieb seine Konzentration bis zum Ende des Versuchs nahezu unverändert. Dieser Stoff ist biologisch sehr schwer abbaubar und deshalb als kritischer Stoff einzustufen.

Der Konzentrationsverlauf des Stoffs DOPAD ( $M = 329 \text{ g/mol}$ ) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die ersten zwei Abbauprodukte AMMPD und AMMPD. Dieser Stoff entsteht wie CSRF nach reduktiver Spaltung der zweiten Azobrücke und nach weiterer Reduktion des Stoffes AMMPD. Daher ist zu erwarten, dass seine Konzentration wie diejenige von CSRF ansteigt. Jedoch war bei diesem Stoff tatsächlich eine abnehmende Konzentration zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass der Stoff weiter abgebaut wird. Aus diesem Grund ist die Bildung neuer Intermediate im anaeroben Reaktor möglich respektive eine Fortsetzung der hypothetischen Grundlage des Modells.

Der Konzentrationsverlauf der im Abwasser vorhandenen Nebenverbindungen HPASN ( $M = 629 \text{ g/mol}$ ) und des unbekanntes Stoffes mit  $m/z = 507$  ist in Abbildung 70 dargestellt. Wie in den Batch-Versuchen ermittelt und in Abbildung 70 zu erkennen ist, war ein vollständiger Abbau beider Stoffe zu beobachten. Am 12. Betriebstag lagen beide Stoffe im anaeroben Reaktor in sehr geringen Mengen vor. In der zweiten Phase mit einer Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  waren sie erneut zu beobachten. Im

Kreislaufbetrieb war eine Konzentrationsabnahme beider Stoffe festzustellen. Sobald die Versuchskläranlage wieder mit einer Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  im kontinuierlichen Modus betrieben wurde, nahm ihre Konzentration im anaeroben Reaktor zu. Bei der eingestellten Raumbelastung von  $0,56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  war eine abnehmende Konzentration zu beobachten. Ab dem 52. Betriebstag konnten die beiden Nebenverbindungen im anaeroben Reaktor nicht mehr nachgewiesen werden. Das Abbauprodukt HHPDA ( $M = 344,1$ ) wurde auch im Batch-Versuch gefunden. Dieses anaerob schwer abbaubare Intermediat enthält eine  $-\text{N}=\text{N}-$ Bindung. Aus diesem Grund wird er als kritischer Stoff eingestuft.

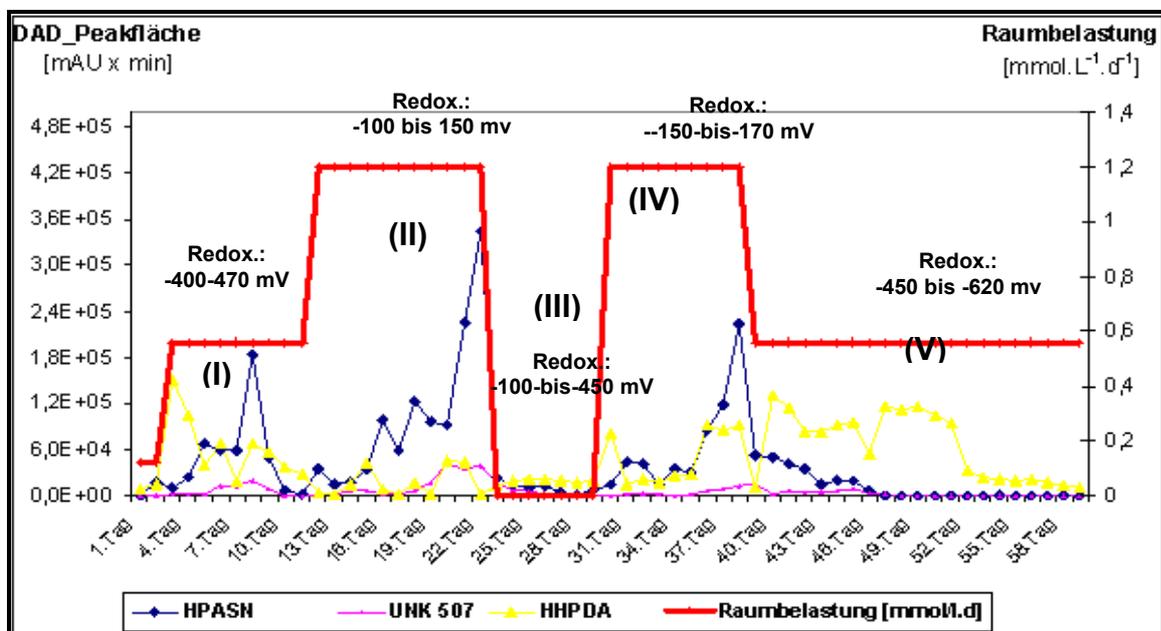


Abbildung 70: Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb und im Kreislaufstand

Das Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Mutterlaugennebenprodukte NDSA ( $M = 288 \text{ g/mol}$ ), PANSAs ( $M = 299,2 \text{ g/mol}$ ) und Hydroxynaphtalen ( $M = 144,2 \text{ g/mol}$ ) zeigte ein ähnliches Abbauverhalten. In der ersten und zweiten Phase mit Raumbelastungen von  $0,56$  bis  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  war bei beiden Stoffen eine Konzentrationszunahme festzustellen. Während des Kreislaufbetriebs wurden sie abgebaut, gleichwohl nicht vollständig. Am Ende des kontinuierlichen Betriebs ist bezüglich der verbliebenen Menge eine bessere biologische Abbaubarkeit auf Seiten des Stoffs PANSAs festzustellen. Der Konzentrationsverlauf des Stoffs Hydroxynaphtalin deutet trotz der Abnahme im anaeroben Reaktor auf einen biologisch schwer abbaubaren Stoff hin. Es

ließ sich für diesen Stoff jedoch keine Akkumulation feststellen. Auffallend ist in diesem Zusammenhang die Bildung einiger neuer Intermediate: OPASA (M = 301 g/mol), IDSA (M = 276 g/mol) und UNK318 ab dem 28. Betriebstag.

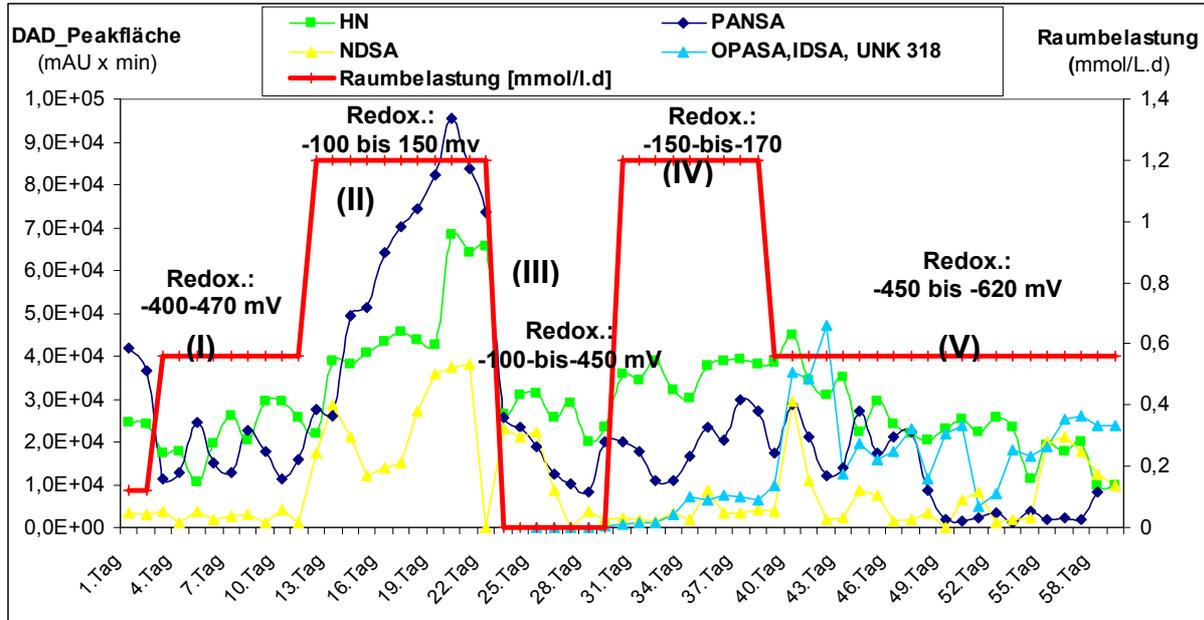


Abbildung 71: Intermediatenverlauf im anaeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb und im Kreislauf

Wie bei den Batch-Versuchen war eine deutliche Korrelation der Abbauprodukte mit dem Redoxpotenzial zu beobachten. Dies bedeutet, dass beim Absinken bzw. Anstieg des Redoxpotenzials eine zunehmende bzw. abnehmende Konzentration zu beobachten ist.

### 6.9.3 Monitoring des Intermediatenverlaufes im aeroben Reaktor

Der Konzentrationsverlauf der Intermediate im aeroben Reaktor wurde mittels Online-Monitoring-Methode während des kontinuierlichen Betriebs erfasst und ist in Abbildung 72 dargestellt.

Die LC-MS-Untersuchungen des aerob behandelten Abwassers im kontinuierlichen Betrieb erbrachten Änderungen hinsichtlich der Zusammensetzung im Vergleich zur anaeroben Stufe. Am Anfang und ab dem 27. Betriebstag wurden neue Intermediate

gefunden. Trotz der Abnahme der Konzentration der Intermediate im aeroben Reaktor war kein vollständiger Abbau zu beobachten. Eine Übersicht über die Zusammensetzung des Abwassers vermittelt das in Abbildung 72 dargestellte DAD-Chromatogramm, das einer Probe aus dem aeroben Reaktor entstammt.

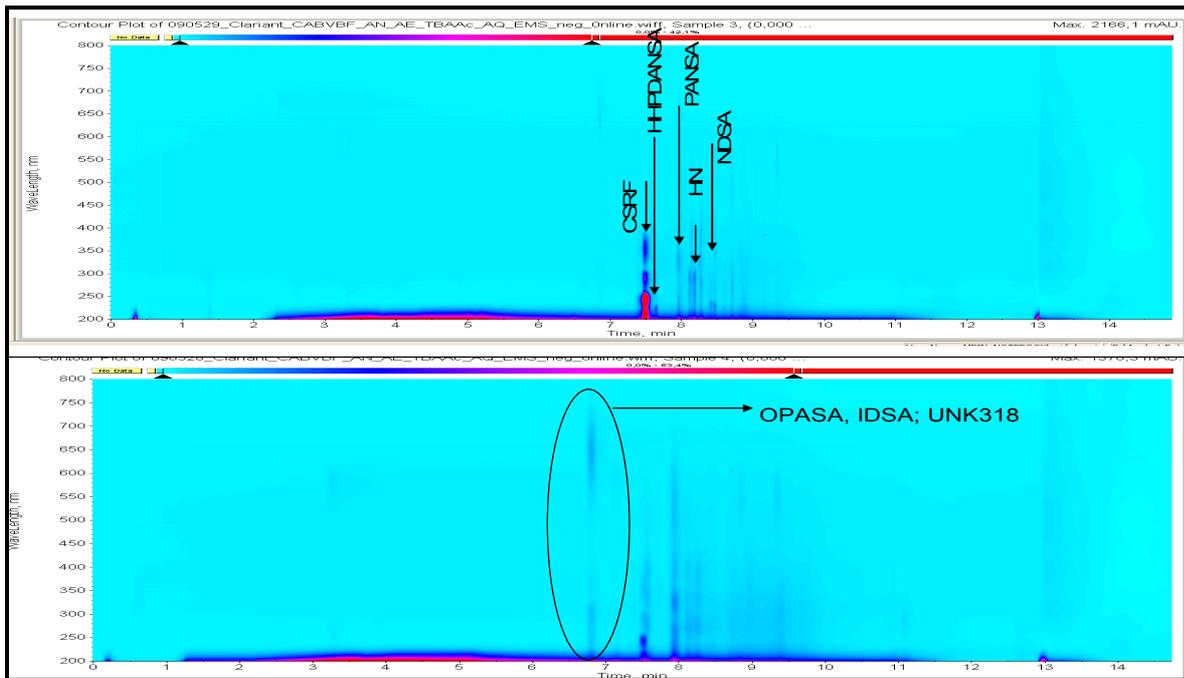


Abbildung 72: DAD-Chromatogramm des Reaktorinhalts im aeroben Reaktor am Beginn (links) und am Ende (rechts) des kontinuierlichen Betriebs

Wie aus Diagramm 73 zu erkennen, ist die Konzentration des schwer abbaubaren Stoffs CSRF im kontinuierlichen Betrieb abgesehen vom 4.-7. und vom 24.-26. Betriebstag fast unverändert geblieben. Die erste Konzentrationszunahme lässt sich durch den Abbau des Farbstoffs und des Primärabbauprodukts AMMPD im anaeroben Reaktor erklären. Die Zunahme der Farbstoffkonzentration vom 24. bis 26. Betriebstag ist auf die erhöhte Raumbelastung zurückzuführen.

Bezüglich des anderen Intermediats HHPDA war ein ähnlicher Verlauf im kontinuierlichen Betrieb zu beobachten. Die ansteigende Konzentration vom 16. bis 27. Betriebstag ist auf die erhöhte Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  zurückzuführen. Der Stoff HHPDA wurde im Rahmen von Batch-Versuchen wegen seiner schweren Abbaubarkeit als kritischer Stoff eingestuft. Es handelt sich um ein Abbauprodukt mit N=N-Bindung. Solche Verbindungen könnten im oxidativen Schritt zu einer Rückverfärbung führen. Jedoch wurde während der aeroben Behandlung keine

Rückverfärbung beobachtet. Auffallend war der Auftritt eines neuen Intermediats UNK362 ab dem ersten Betriebstag, das dieselbe Retentionszeit wie HHPDA aufweist. Dem Stoff konnte keine Struktur zugeordnet werden. Die neue Intermediate im anaeroben Reaktor OPASA ( $M = 301 \text{ g/mol}$ ), IDSA ( $M = 276 \text{ g/mol}$ ) und UNK318 wurden auch in der aeroben Stufe ab dem 27. Tag detektiert.

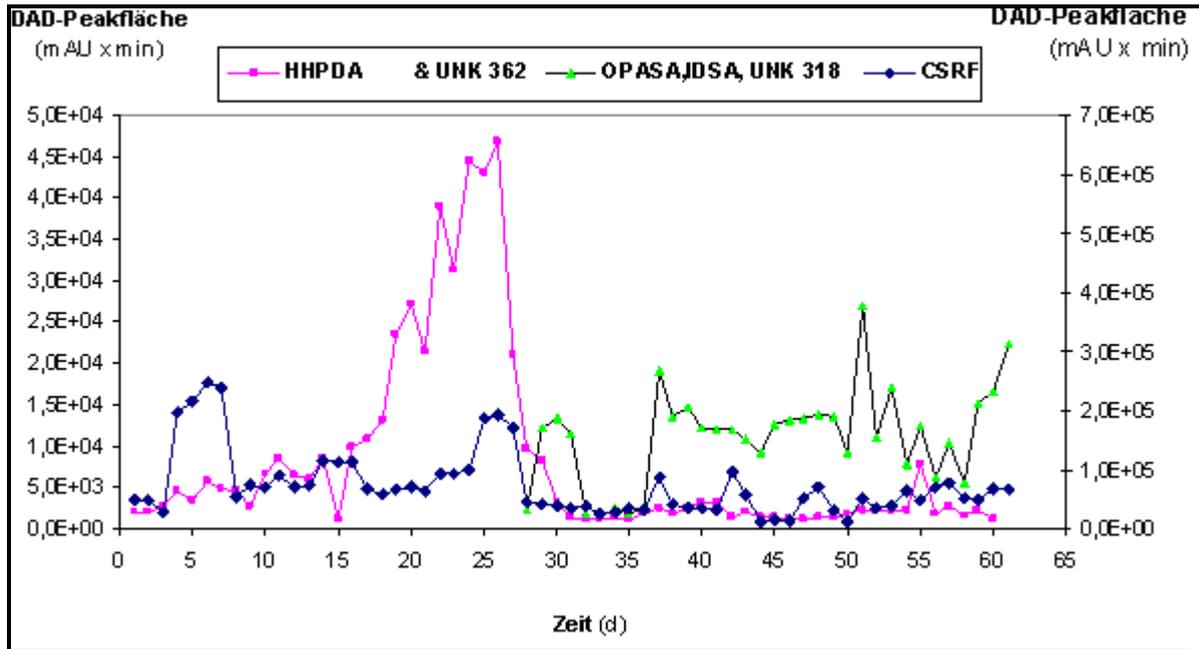


Abbildung 73: Intermediatenverlauf im aeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb

Wie aus Abbildung 74 zu erkennen, wurde das Intermediat mit NDSA ( $M = 287 \text{ g/mol}$ ) im Gegensatz zu den anderen zwei Begleitstoffen Hydroxynaphtalin ( $M = 144 \text{ g/mol}$ ) und PANDSA ( $M = 299 \text{ g/mol}$ ) fast vollständig abgebaut. Nach Erreichen des Steady-State-Zustands nahm seine Konzentration zu, um danach wieder langsam abgebaut zu werden.

Das andere Intermediat PANSANSA zeigt zusammen mit Hydroxynaphtalin einen schwankenden Konzentrationsverlauf. Sie sind aufgrund ihrer schweren Abbaubarkeit als kritische Stoffe einzustufen.

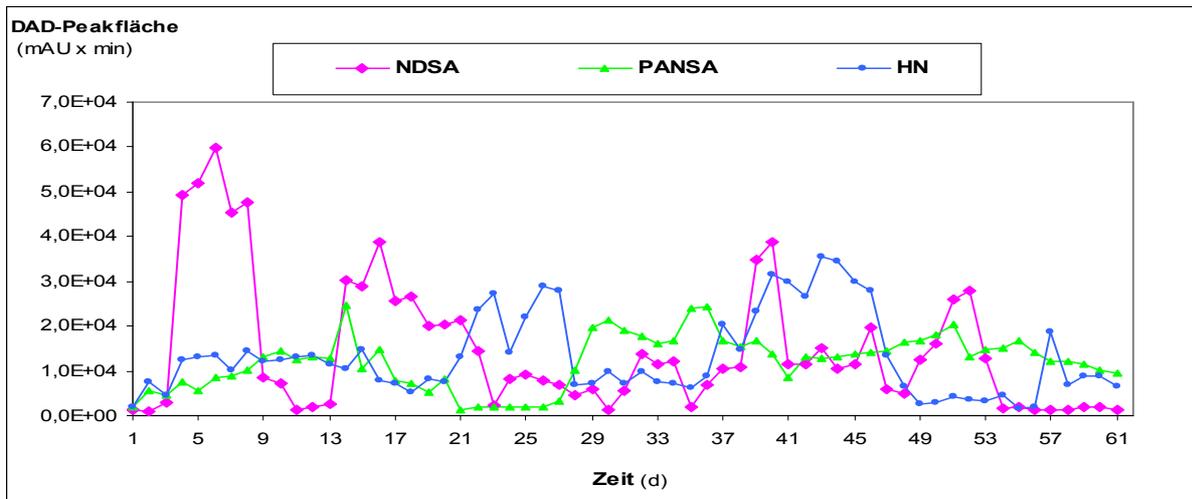


Abbildung 74: Korrelation der Intermediatkonzentration und des Redoxpotenzials im aeroben Reaktor im jeweils kontinuierlichen und Batch-Betrieb

### 6.10 Ermittlung der Reaktionskinetik anhand der HPLC–Peakflächen

Im Rahmen der meisten kinetischen Untersuchungen zum Abbau von Azofarbstoffen wurde eine Kinetik 1. Ordnung bezüglich der Farbstoffkonzentration festgestellt [10], [36]. Die hieraus gefolgerte formale Hypothese geht zwecks Ermittlung der Abbaukinetik des untersuchten Azofarbstoffes CABVBF von einer Kinetik 1. Ordnung aus. Das ausgewählte kinetische Modell lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_t$$

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c_t} = -k \int_{t_0}^t dt$$

Aus Integration der obigen Gleichung und mit folgenden Rahmenbedingungen:

$$t_0 = 0 \rightarrow C_t = C_0$$

Erhält man die folgende Gleichung:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k \cdot t + k'$$

Zur Bestimmung der Kinetik werden die logarithmische Farbstoffkonzentrationsänderung gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Im Fall eines

linearen Verlaufes entspricht die Steigung der Gerade der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  [ $\text{h}^{-1}$ ]. Die Abbildung 75 stellt den kinetischen Verlauf aller Batchversuche im anaeroben Reaktor dar.

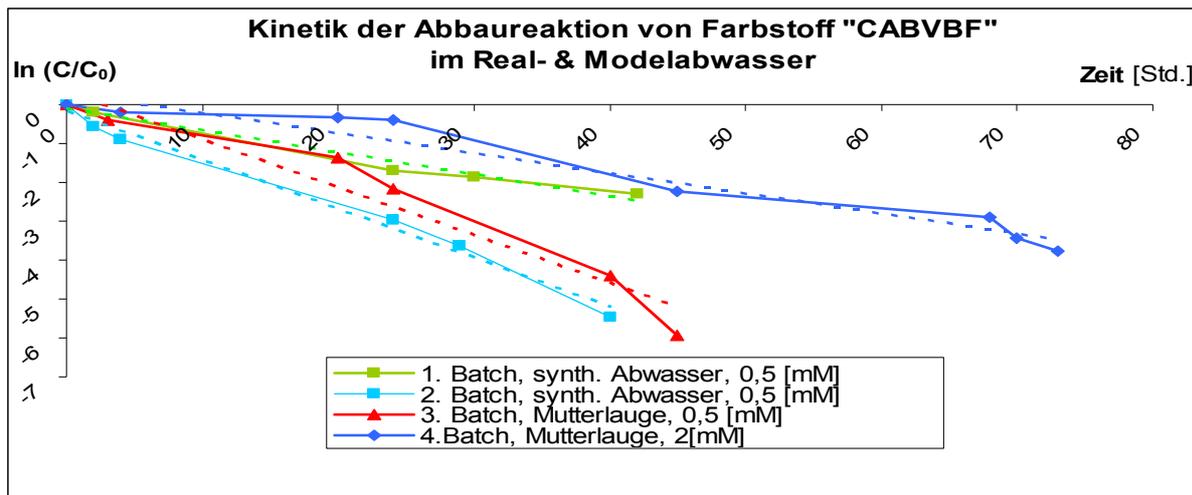


Abbildung 75: Kinetischer Verlauf des Abbaus von CABVBF im anaeroben Reaktor

Die eingezeichneten Verläufe zeigen, dass die Abbaureaktion bezüglich der Farbstoffkonzentration tatsächlich nach erster Ordnung verläuft. Die Raumbelastungen und die ermittelten kinetischen Daten der Batchversuche im anaeroben Reaktor sind in der Tabelle 24 aufgelistet:

Tabelle 24: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten

Versuchsreihe	Konzentration [mM]	$R^2$	$K$ [ $\text{h}^{-1}$ ]	$\tau_{1/2} = -(\ln 2) / k$ [h]
1. Batch	0,5	0,9733	-0,0565	12,27
2. Batch	0,5	0,9886	-0,126	5,50
3. Batch	0,5	0,9429	-0,123	5,64
4. Batch	2	0,9507	-0,0516	13,43

Die Versuchsreihe erweist, dass die Versuche 2 und 3 mit gleicher Farbstoffkonzentration eine fast gleiche Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen. Die Versuche 1 und 4 weisen eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf. Die geringe Geschwindigkeit im ersten Versuch ist darauf zurückzuführen, dass zunächst

eine Prägung der Bakterienkultur stattfinden musste. Im vierten Versuch wurde die Farbstoffkonzentration um das vierfache erhöht. Hier war eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass es sich um eine Überlastung des Systems handelt und die Bakterienkultur deshalb mehr Zeit zur Spaltung benötigt. Im Weiteren wird der Abbauweg und Entfärbungsmechanismus des Farbstoffs CABVBF im anaeroben Reaktor beschrieben.

### **6.11 Entfärbungs- und Abbaumechanismus der anaeroben Reduktion des Farbstoffs CABVBF**

Laut Literaturangaben kann der Abbaumechanismus bei der biologischen Behandlung der Azofarbstoffe im anaeroben Milieu durch eine Reduktion der chromophoren Azobindungen als terminaler Elektronenakzeptor stattfinden [10], [119], [120], [121], [122], [123]. Im anaeroben Reaktor wird Sulfat von bestimmten Bakterien, den sogenannten Desulfurizierern, zu Sulfid reduziert. Desulfurizierer sind obligat anaerobe Bakterien und kommen nur in anoxischen Milieus vor. Sie nutzen Sulfat oder elementaren Schwefel als Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung und reduzieren diese zu Sulfid. Das reduzierte Sulfid spaltet danach den Farbstoff an der Azobrücke als terminaler Elektronenakzeptor. Dadurch wird Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert [36], [46], [119], [120].

Der vorgeschlagene Abbaumechanismus des Diazofarbstoffes CABVBF geht von der Hypothese aus, dass die bei den Azobindungen im Farbstoff reaktiv gespalten werden. Es wurde dann mithilfe des online-HPLC-DAD-MS-Analysenverfahrens untersucht, ob die nach Reduktion der 1. und der 2. Azobindung möglichen Abbauprodukte im anaeroben Reaktor nachgewiesen werden können. Mit Errechnung der Intermediatenkonzentration, die sich proportional zu den integrierten Peakflächen des jeweils HPLC-Chromatogramms bzw. MS-Chromatogramms verhält, kann der Verlauf aller Intermediate quantitativ verfolgt werden. Durch Korrelation mit Summenparametern wie Redoxpotenzial und pH-Wert kann eine Aussage über die Reaktionsbedingungen gemacht werden. Die Primärreduktionsprodukte waren bei einem Redoxpotenzial von -400 bis -450 mV zu beobachten. Bei der nächsten zweiten Reduktion sank das Redoxpotenzial bis auf -620 mV ab.



Bei der Reduktion einer Ortho-Hydroxyazobindung wird ein Ortho-Aminohydroxynaphtalin gebildet, dem die Funktion eines Redoxmediators zugeschrieben wird [10], [36]. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass dieses Molekül instabil ist und einer weiteren Reduktion im anaeroben Reaktor unterliegt. Auch wird vermutet, dass die tautomere Azofarbstoffform einer weiteren Reduktion unterliegt, welche zur Bildung der Ketohydrazoneform führt, die weiterhin einer Disproportionierung unterliegt. Die Reduktion der Azobindung in diesem Stoff ist in Abbildung 77 dargestellt.

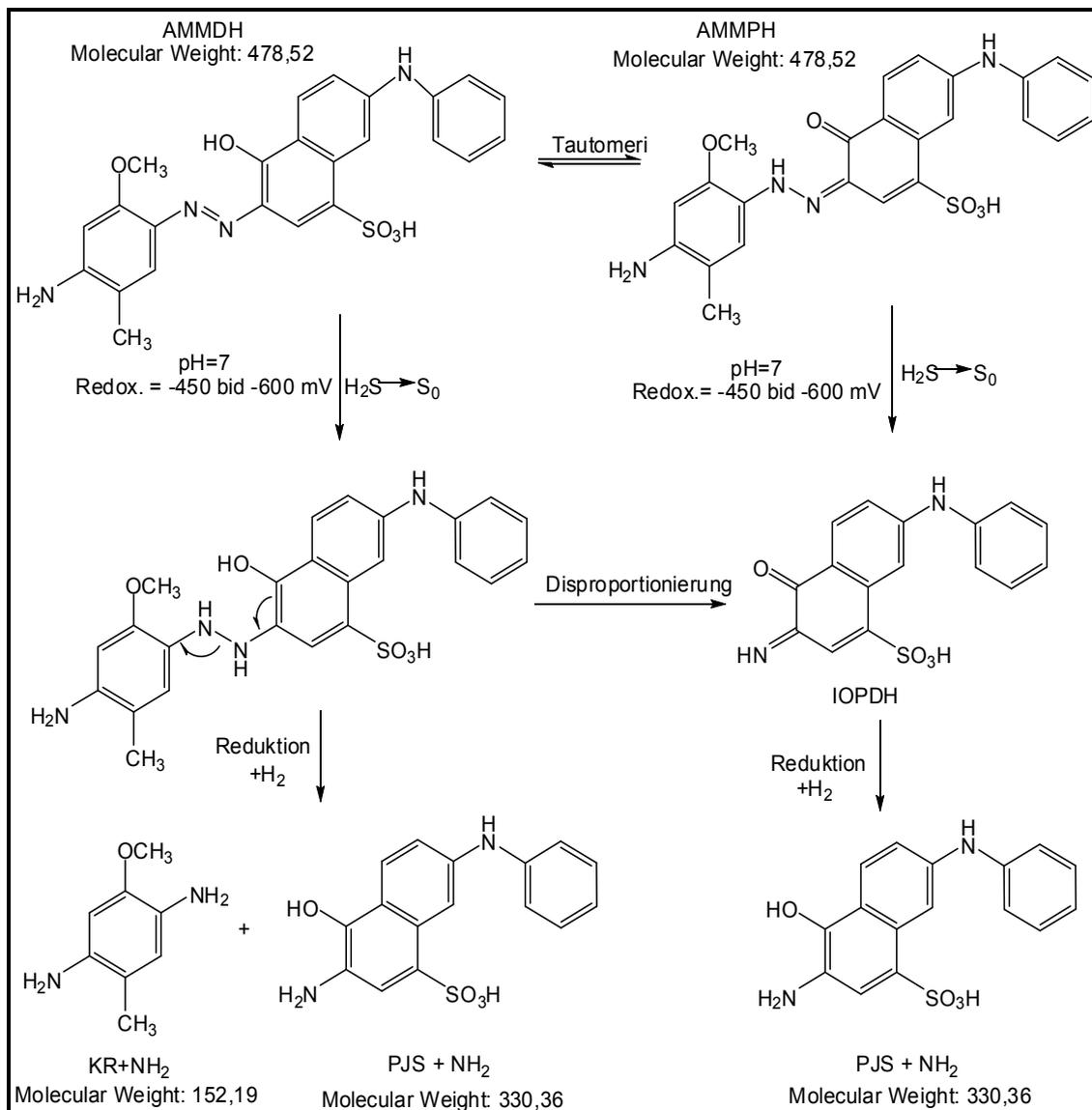


Abbildung 77: Reduktion des Intermediats AMMDH und sein tautomeres Molekül AMMHO im anaeroben Reaktor

Die in Abbildung 77 dargestellten möglichen Abbauprodukte, KR+NH<sub>2</sub> (M = 152 g/mol), PJS+NH<sub>2</sub> (M = 330 g/mol) und IOPDH (M = 328 g/mol), waren analytisch nicht zu ermitteln. Während des Online-Monitoring des anaeroben Reaktorinhaltes war jedoch ein Stoff mit m/z-Wert von 328 festzustellen. Aufgrund der Annahme, dass es sich bei diesem Ion um ein Quasimolekülion der Form [M-H]<sup>-1</sup> handelt, kann davon ausgegangen werden, dass es mit der Molmasse von 329 g/mol nach Autooxidation und Hydrolyse des Stoffs PJS+NH<sub>2</sub> entsteht. Die Autooxidations- und Hydrolysenmechanismen sind in der Abbildung 78 dargestellt. Das zur Identifizierung des DOPAD (M = 329 g/mol) ermittelte Fragmentierungsspektrum unter Einsatz des EPI-Scan-Modus und dessen Interpretation wurde bereits in Abschnitt 6.9 dargelegt.

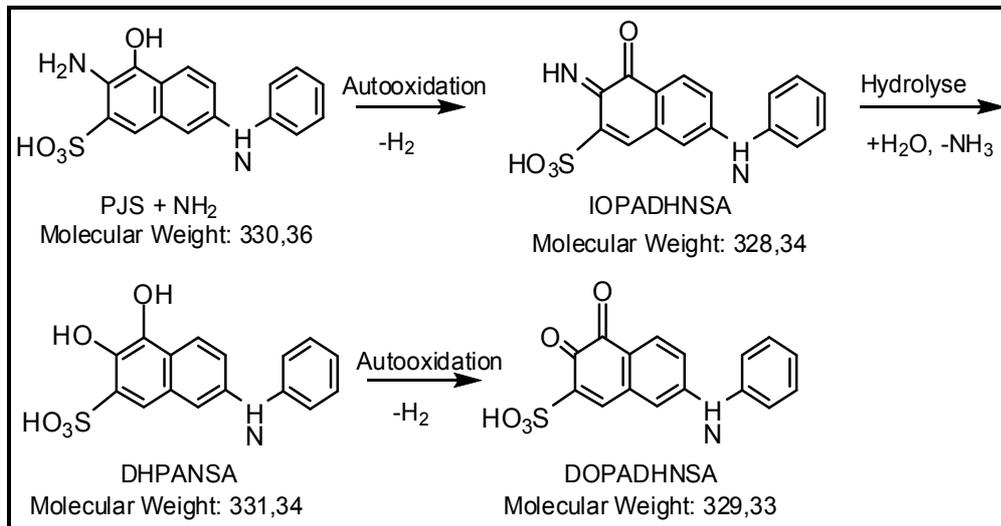


Abbildung 78: Autooxidation und Hydrolysebildung vom PJS+NH<sub>2</sub> im anaeroben Reaktor

Die Bildung von DOPAD ist aus der Literatur abgeleitet worden [10], [61], [115], [116], [117], [124]. Der Mechanismus der Hydrolyse vom Imin zum Keton wurde aus dem allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismus von Aminosäure-Dehydrogenasen, p.e. der Glutamat-Dehydrogenase, abgeleitet. Kudlich et al. berichten in Zusammenhang mit der Reduktion von Azofarbstoffen mittels gegenüber Azobindung ortho-ständigen Hydroxygruppen erstmals über die Bildung von Autooxidationsprodukten, die sich bei der Hydrolyse eines Diimins zum Ketoimin bilden [10], [124]. In seiner Arbeit untersuchte er die Reaktionsprodukte der reduktiven Spaltung von Naphtholblauschwarz, einem Diazofarbstoff, der H-Säure als Kupplungskomponente

und Anilin und 1,4-Benzoldiamin als Diazoniumkomponenten besitzt [10]. Als Reaktionsprodukte der reduktiven Behandlung beschreibt er unter der hypothetischen Voraussetzung, dass beide Azobindungen reduziert werden, die beiden Diazoniumkomponenten und 3,5,6-Triamino-4-hydroxy-naphthalin-2,7-disulfonsäure (Diamino-H-Säure) [10]. Analog dazu hat er nachgewiesen, dass bei der Reduktion von Reactive Black 5 Diamino-H-Säure sowie zwei Moleküle p-Base freigesetzt werden [10]. Bei chromatographischen Untersuchungen in Verbindung mit UV-VIS und massenspektrometrischer Detektion konnte er im UV-VIS-Spektrum neben der p-Base zwei weitere Verbindungen nachweisen, von denen nur eine mit ESI-MS zu detektieren war [10]. Analog dazu kann die Autooxidation und Hydrolyse von  $\text{PJS}+\text{NH}_2$  so beschrieben werden, dass  $\text{PJS}+\text{NH}_2$  in wässriger Reaktionslösung zu IOPAD hydrolysiert wird. Die beiden Verbindungen unterliegen bei Kontakt mit Luftsauerstoff einer Oxidation zu DOPAD.

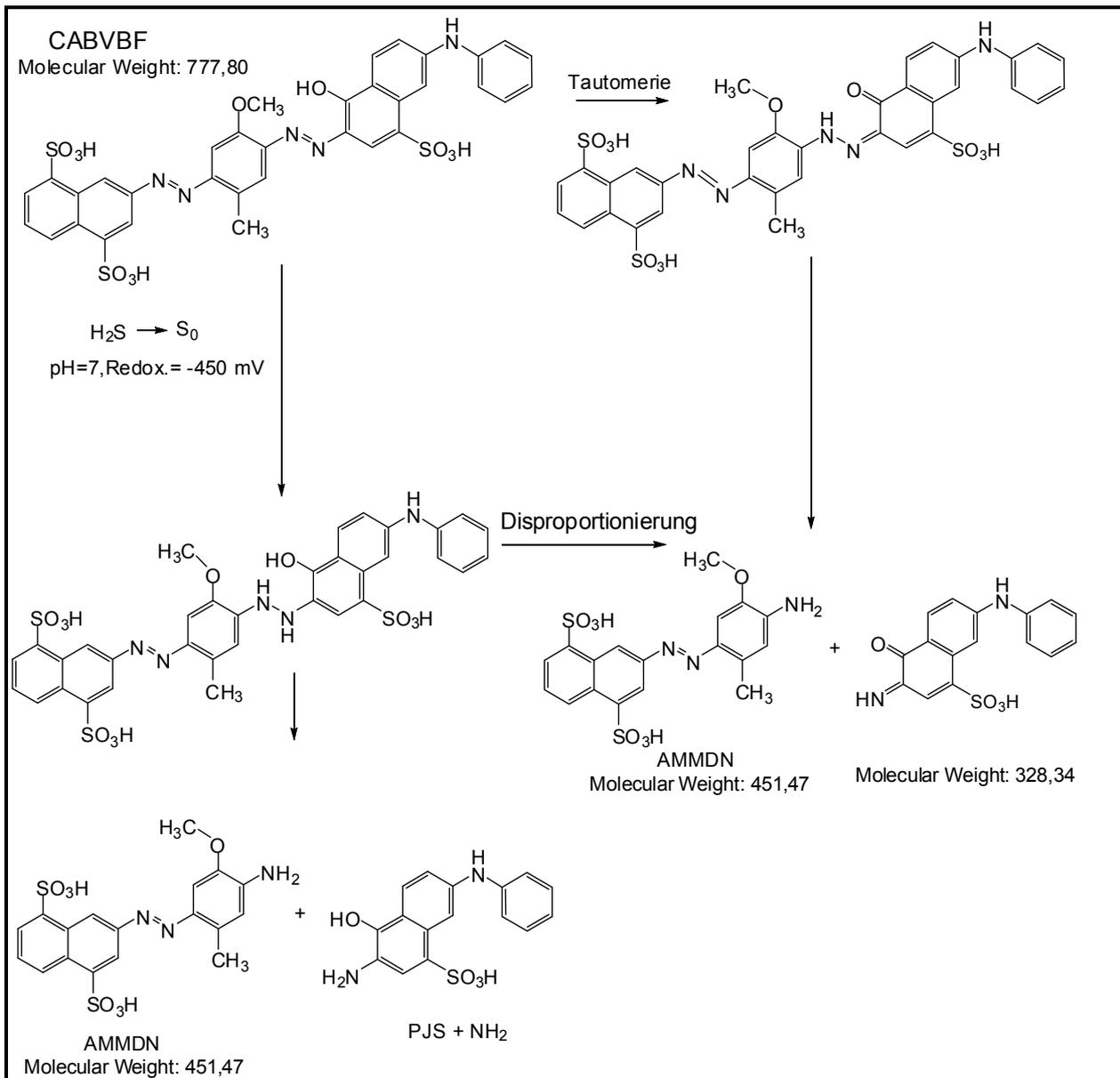


Abbildung 79: Die reduktive Spaltung der 2. Azobindung des Diazofarbstoffs CABVBF

Die Reduktion der zweiten Azobindung im Farbstoff CABVBF und die dadurch gebildeten Abbauprodukte sind in Abbildung 79 dargestellt. Auch hier wird ein Abbaumechanismus angenommen, der eine tautomere Azofarbstoffform mit der Ortho-Hydroxy-Azobindung voraussetzt, die innerhalb einer Disproportionierungsreaktion zu IOPHD reagiert. Das Primärreduktionsprodukt nach der 2. Reduktion, 3-((4-Amino-2-methoxy-6-methylphenyl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure, AMMPD (M = 451 g/mol) wurde analytisch nachgewiesen. Diese besitzt eine Azobindung und kann daher anaerob in einer Reduktionsreaktion gespalten werden. Die reduktive Spaltung dieses Stoffes zieht Abbildung 80. Die quantitativ ausgewerteten flüssigchromatographischen

bzw. massenspektroskopischen Chromatogramme der Konzentrationsverläufe von AMMPD und CSRF mittels Online-Analysenverfahren deuten auf eine direkte Korrelation zwischen den beiden Stoffen hin.

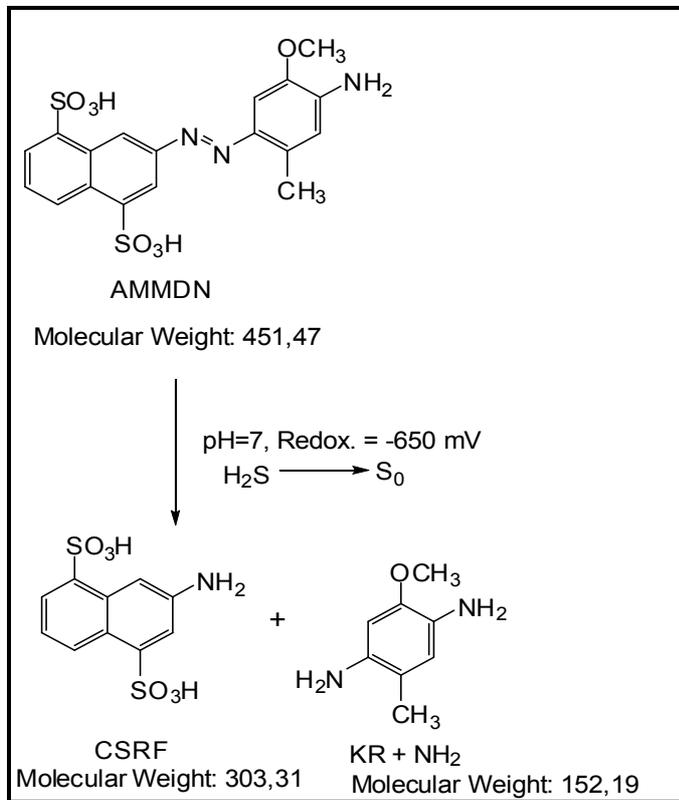


Abbildung 80: Reduktion des Intermediates AMMDN im anaeroben Reaktor

Die Ergebnisse zeigen, dass während der anaeroben Behandlung des Diazofarbstoffes die reduktive Spaltung der beiden Azobindungen stattfindet. Dabei ist von der Hypothese auszugehen, dass die Spaltung der Azobindung, bei der eine Hydroxygruppe die Ortho-Position einnimmt, bevorzugt wird. Zu berücksichtigen sind die nahezu gleichen Abbauprodukte bei der 1. und 2. Azobrückenspaltung. Demnach lässt sich nicht feststellen, welcher Schritt hier geschwindigkeitslimitierend ist. Jedoch zeigte sich, dass die 1. Azobrücke schneller reduziert wird als die zweite, da das erste Intermediat, 3-((3-Amino-2-methoxy-5-methylphenyl)diazenyl)-4-hydroxy-7-(phenylamino)naphthalin-2-sulfonsäure, AMMPD (M = 478,2 g/mol) nach wenigen Stunden nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Im Gegenzug ist das Intermediat der zweiten Azobrückenspaltung ((4-Amino-2-methoxy-6-methylphenyl)diazenyl)naphthalin-1,5-disulfonsäure, AMMPD (M = 451 g/mol) über einen längeren Zeitraum nachweisbar.

## **6.12 Monitoring des biologischen Abbaus anhand von Summenparametern**

In Abwässern können sehr viele unterschiedliche, organische Inhaltstoffe enthalten sein. Von Summenparametern spricht man, wenn ein Parameter mehrere Stoffe in gleicher Weise kennzeichnet [125], [126], [127]. Der Vorteil besteht in der relativ einfachen gesamtartigen Erfassung und der damit verknüpften Indizierung umweltbelastender Stoffe in Abwässern [3].

Ein wichtiger Summenparameter, der sich zur einfachen und schnellen Bestimmung von Belastungen mit farbigen Stoffen in Abwässern eignet, ist der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bzw. die Durchsichtigkeitsfarbzahl (DFZ). Die photometrische Bestimmung des DFZ im UV-VIS-Bereich bei 400-800 nm ermöglicht die Messung von Färbungen. Durch Messung des DFZ bei 436, 525 und 620 nm kann geprüft werden, ob Abwässer vor dem Einleiten zu entfärben sind. Die Durchsichtigkeitsfarbzahl wird unter Angabe der Wellenlänge in der Einheit  $[m^{-1}]$  angegeben [9].

### **6.12.1 Monitoring der Farbigekeit in Batch-Versuchen**

Zur Beurteilung der Entfärbeleistung wurden im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen neben dem stoffspezifischen Monitoring des Farbstoffs und der Intermediate die DFZ als ein Maß für die Farbigekeit gemessen, wie sie auch in Kläranlagen gemeinsam Verwendung finden und vom Gesetzgeber als Kriterien zur Einleitfähigkeit in Gewässer Anwendung finden und verlangt werden [9].

Die Farbigekeitsänderung in Batch-Versuchen wird in Abbildung 81-82 dargestellt. Es wurden zwei Batchversuche mit Modellabwasser mit einer Stossbelastung von 0,5 mmol CABVBF pro Reaktorvolumen durchgeführt. Im ersten Batch zeigte sich am zweiten Tag eine 85 %ige Reduktion der Farbigekeit bei allen gemessenen Wellenlängen, jeweils in Bezug auf die maximale DFZ während des Versuchs.

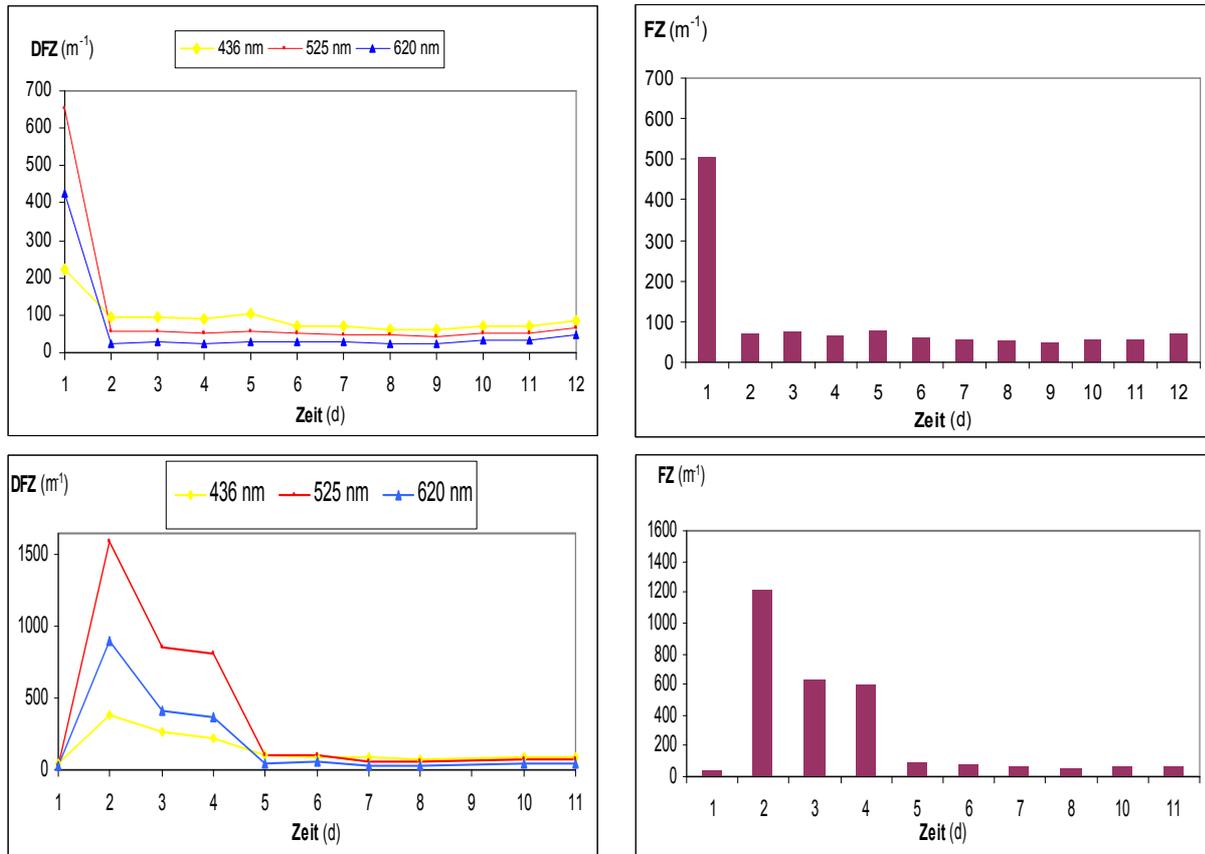


Abbildung 81: DFZ- und Farbzahlverlauf des Modellabwassers mit CABVBF im 1. (oben) und 2. (unten) Batch mit Farbstoffbeladung von 0,5 mmol/L

Es wurde keine weitere Farbzahlreduktion bis zum 12. Tag beobachtet, was auf den noch nicht adaptierten Bioschlamm und eine langsame Durchmischung zurückzuführen ist. Dieser Effekt wurde in den weiteren Versuchen durch stärkere Umwälzung des Reaktorinhalts in den ersten Stunden nach Farbstoffdosierung kompensiert. Der zweite Batch mit gleicher Stoffbeladung von 0,5 mmol CABVBF pro Liter Reaktorvolumen zeigte einen 93%-igen Abbau der Farbigkeit innerhalb von drei Tagen. Wie aus Abbildung 82 zu erkennen ist, folgt ab dem zweiten Tag ein Anstieg der DFZ bei allen Wellenlängen, welcher auf die Bildung von farbigen Intermediaten hindeutet. Der Anstieg der Abbaurate ist auf eine Adaption der Mikroorganismen an den Farbstoff zurückzuführen.

Ferner wurden Batchversuche mit realen Abwässern, sogenannten Mutterlaugen, durchgeführt. Der schon an den reinen Farbstoff adaptierte Bioschlamm in der anaeroben Reaktorstufe wurde mit einer Stossbelastung von 0,5 mmol/L Farbstoff beaufschlagt. Hierbei wurde eine 70%ige Entfärbung innerhalb von sieben Tagen

festgestellt. Wie aus der Abbildung 82 zu erkennen, folgt ab dem zweiten bis zum fünften Tag ein Anstieg des DFZ-Wertes bei allen Wellenlängen aufgrund der Bildung von farbigen Intermediaten. In einem weiteren Batchversuch wurde eine viermal höhere Stossbelastung vorgegeben. Der Trend ist in Abbildung 81 abgebildet. Nach sieben Tagen war der DFZ-Wert um 30% gesunken. Auffallend war auch hier der DFZ-Anstieg bei allen gemessenen Wellenlängen ab dem 3. Tag.

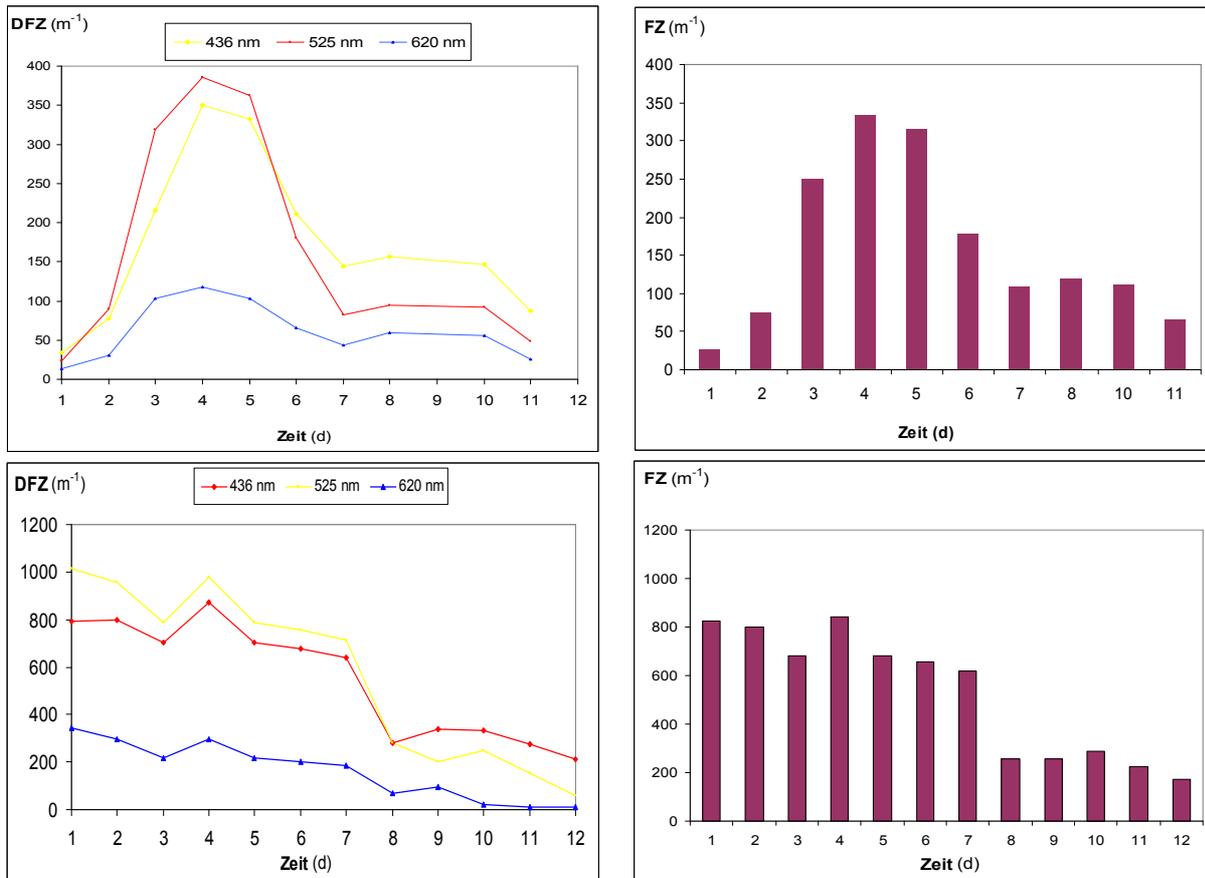


Abbildung 82: Extinktionsverlauf des Realabwassers mit CABVBF im 3. (oben) und 4. (unten) Batch mit Farbstoffbelastung von 0,5 und 2 mmol/L

### 6.12.2 Monitoring der Farbigkeit im kontinuierlichen Betrieb

Die Abbildung 83 zeigt den DFZ-Verlauf aller drei Wellenlängen im anaeroben Reaktor und kontinuierlichen Betrieb. Der Farbstoff und seine Abbauprodukte, die auch eine Azobindung enthalten, beweisen eine maximale Absorption bei der Wellenlänge 550 nm im roten Bereich. Bei einer ansteigenden Farbstoffkonzentration ist eine zunehmende Extinktion bei 525 nm zu erwarten. Dies ist aus Abbildung 83 zu erkennen, die eine

maximale Farbigkeit am 21. und 39. Betriebstag bei einer Raumbelastung von  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  zeigt. Wenn die Feedkonzentration auf  $15 \text{ mM}$  bzw. die Raumbelastung auf  $1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  eingestellt war, stieg die Farbigkeit. Die maximale Entfärbung wurde bei einer Raumbelastung von  $0,56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  am 12. und 52. Betriebstag erreicht. Nach dem vollständigen Abbau des Farbstoffs und seiner Intermediate wurde eine Zunahme der Extinktion bei  $436 \text{ nm}$  im gelben Bereich beobachtet. Das ist hauptsächlich auf die Intermediate CSRF, HHPDA, PANSA und Hydroxynaphthalin zurückzuführen, die über eine maximale Absorption im Bereich von  $250$  bis  $450 \text{ nm}$  verfügen. Während des Farbstoffabbaus wurde vom 4. bis 8. und vom 45. bis 48. Betriebstag eine leichte Zunahme in der Extinktion bei allen Wellenlängen beobachtet. Wie im Rahmen des Batch-Versuchs ist dies auf die Bildung von farbigen Intermediaten zurückzuführen. Die Kläranlage wurde insgesamt 58 Tage kontinuierlich betrieben. Am Ende des kontinuierlichen Betriebs wurde eine 97%ige Farbighkeitsreduktion im anaeroben Reaktor erreicht. Allerdings liegt die Farbzahl noch oberhalb der gesetzlich einzuhaltenden Farbzahl [9], und daher wurde das anaerob behandelte Abwasser dem aeroben Reaktor zur weiteren Behandlung zugeführt.

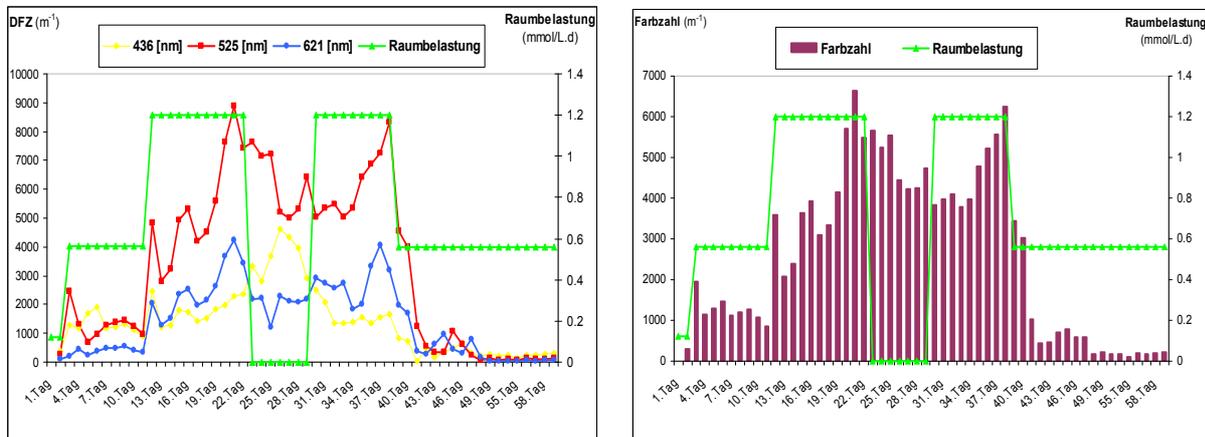


Abbildung 83: Farbighkeitsänderung im anaeroben Reaktor während des kontinuierlichen Betriebs

Die Abbildung 84 zeigt die Entfärbleistung im aeroben Reaktor und im Ablauf (Ultrafiltrationsschritt). Im Vergleich zur Farbighkeit im anaeroben Reaktor liegt die maximale Absorption bei  $436 \text{ nm}$ . Die geringe Farbighkeit zwischen dem 30. bis 41. Betriebstag ist darauf zurückzuführen, dass der Reaktor entleert und wieder befüllt wurde. Es wurde insgesamt eine maximal 70%ige Entfärbung erreicht. Wie aus Abbildung 84 zu erkennen, liegt die Farbighkeit oberhalb des einzuhaltenden Grenzwerts

[9]. Durch den nachgeschalteten Ultrafiltrationschritt war es möglich, die Farbigkeit davon abzuhalten, in den Ablauf zu gelangen.

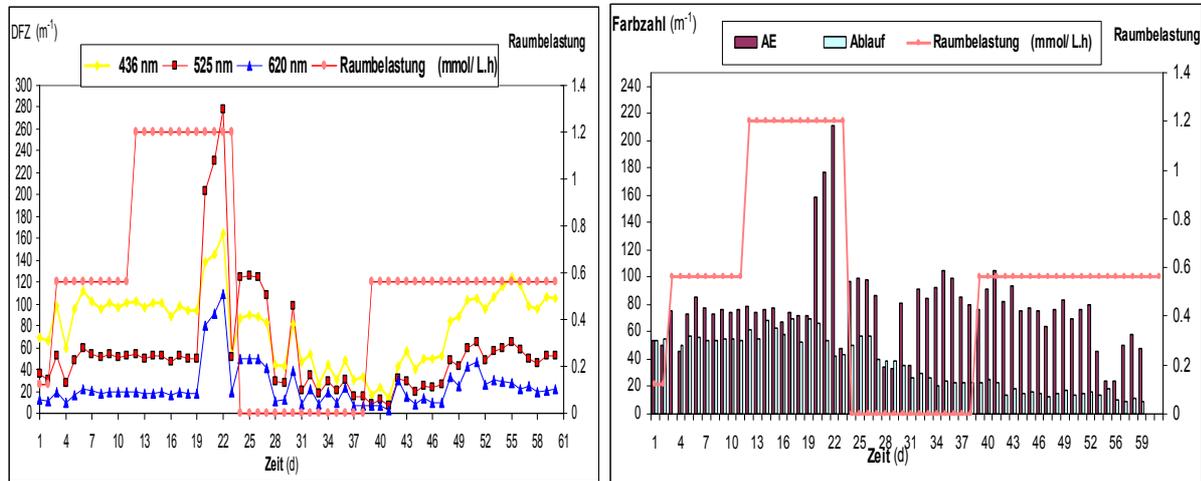


Abbildung 84: Farbigkeitsänderung im aeroben Reaktor und im Ablauf während des kontinuierlichen Betriebs

### 6.12.3 Abbauverhalten des CSB-Werts im Batchbetrieb

„Der chemische Sauerstoffbedarf ist ein Summenparameter, dessen Bedeutung im angewandten Bereich der Abwasserbehandlung liegt [128]. Der CSB-Wert ist ein Maß für die Summe aller im Wasser bzw. Abwasser vorhandenen und unter bestimmten Bedingungen oxidierbaren Stoffe. Er gibt in mg/L die Menge an Sauerstoff an, die zur vollständigen Oxidation benötigt würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre. Der chemische Sauerstoffbedarf dient insbesondere als Summenparameter zur Quantifizierung der Belastung von Abwässern mit organischen Stoffen“ [128]. Als Hauptverursacher von organischen Belastungen der Textilabwässern sind Textilhilfsmitteln und Chemikalien zu nennen. Der Anteil der Farbstoffe am CSB liegt bei Realabwässern aus Färbereien unter 5 % [10], [36]. Bei den Modellabwässern liegt der Anteil nahezu bei 100%, da keine weiteren Chemikalien bzw. Hilfsmitteln hinzugefügt werden [10], [36]. Der Grenzwert für den CSB-Wert von Abwässern liegt gemäß Abwasserverordnung Anhang 38 für die indirekte Einleitung bei 160 mg/L [9].

Zur Bestimmung des CSB-Wertes wurden Küvettentests von der Fa. Hach Lange, LCK514 Messbereich 1000-10.000 mg/L und LCK114 Messbereich 150-1000 mg/L,

eingesetzt, wobei als chemisches Oxidationsmittel in der Regel Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) verwendet wird. Das Oxidationsmittel oxidiert sowohl biologisch leicht und schwer abbaubare als auch biologisch nicht abbaubare organische Stoffe zu Kohlendioxid. Dabei werden aber einige anorganische Verbindungen wie z.B. Iodid, Nitrit und bestimmte Schwefelverbindungen gleichfalls oxidiert. Unter diesen Umständen ist der Verbrauch von Kaliumdichromat auf den CSB-Wert zurückzuführen [129].

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde das CSB-Verhalten von Realabwässern mit CABVBF im Batch- und kontinuierlichen Betrieb in der Versuchskläranlage untersucht. Die Abbildungen 85-87 zeigen den CSB-Verlauf im sowohl anaeroben als aeroben Reaktor.

Es ist zu erkennen, dass im anaeroben Reaktor der CSB-Wert bei jedem Versuch nahezu konstant bleibt. Die Batchversuche mit CABVBF-Farbstofflösung dienten als Nachweis, dass in der aeroben Reaktorstufe eine Reduktion des CSB-Werts erfolgt. Eine abnehmende Stärke der Reduktion des CSB-Werts geht mit der der Anzahl der Batchversuche einher. Das ist auf eine anfänglich vorhandene Mischkultur aus anaeroben und aeroben Bakterien zurückzuführen.

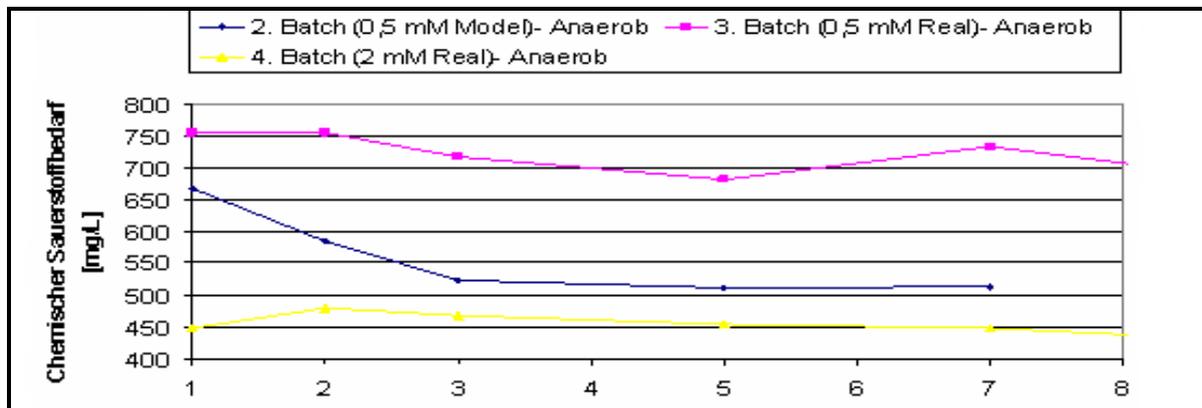


Abbildung 85: Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im anaeroben Reaktor

Eine Menge von 8 L des Reaktorinhalts mit anaerob vorbehandeltem Abwasser wurden der aeroben Stufe zugeführt. Der Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs in der oxidativen Stufe ist in Abbildung 86 dargestellt. Der Abbau des CSB-Werts liegt bei durchschnittlich  $3,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .

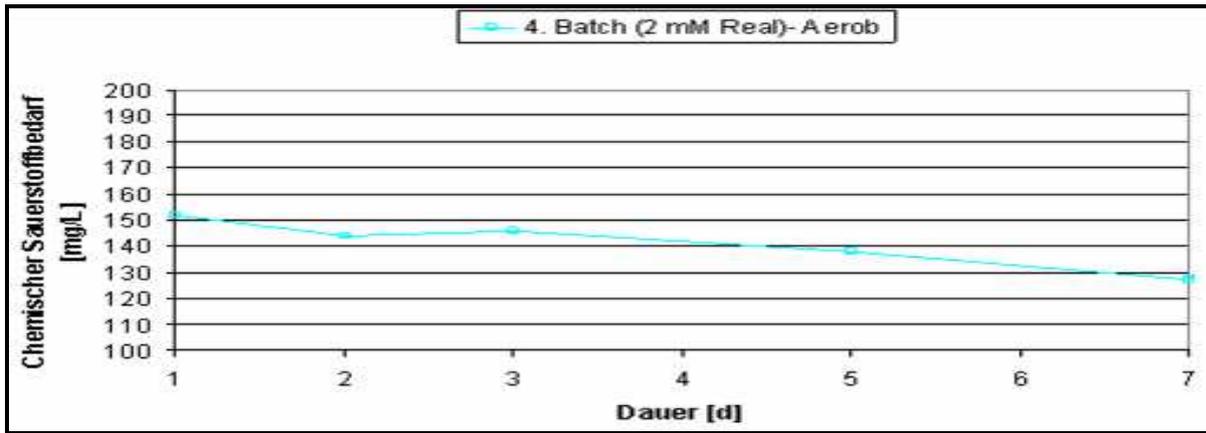


Abbildung 86: Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im aeroben Reaktor

Während des Batch-Versuchs sank der CSB-Wert weiter ab. Der aerobe Reaktor wurde diskontinuierlich mit anaerob behandeltem Abwasser versorgt. Nach jeder Feedzugabe nahm der CSB-Wert zu. Allerdings war danach eine Abnahme des CSB-Werts zu beobachten. Jedoch liegt der CSB unterhalb der geforderten Grenze von 160 mg/L [9].

#### 6.12.4 Abbauverhalten des CSB-Werts im kontinuierlichen Betrieb

In Abbildung 87 ist der CSB-Verlauf im aeroben Reaktor innerhalb des kontinuierlichen Betriebs dargestellt. Aufgrund des kontinuierlich zudosierten Feeds in den aeroben Reaktor und der Tatsache, dass einige Intermediate schwer abbaubar sind, war die Abbauleistung des aeroben Reaktors herabgesetzt und infolgedessen nahm der CSB-Wert zu. Nach Erreichen des Steady-State-Zustands stieg die Abbauleistung an. Demzufolge bewegte sich der CSB-Wert nach unten.

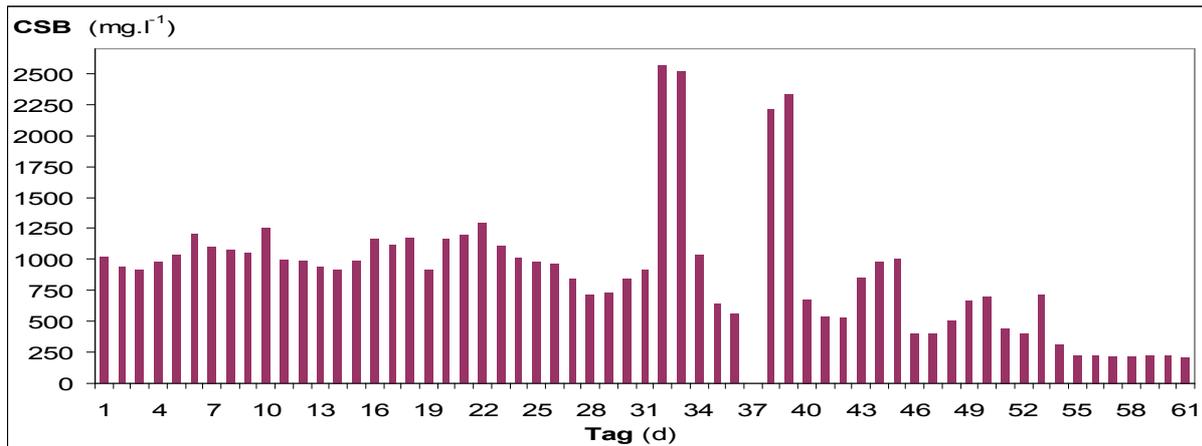


Abbildung 87: Chemischer Sauerstoffbedarf der Intermediate im aeroben Reaktor im kontinuierlichen Betrieb

### 6.13 Übersicht über alle Verfahrensschritte

In Tabelle 25 sind alle Stoffe, die im anaerob/aeroben Reaktor analysiert wurden, hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie biologische Abbaubarkeit, Akkumulation und Vorhandensein der Azobindungen aufgelistet.

Kritisch sind die Stoffe, die noch Azobindungen beinhalten und in den oxidativen Schritt eintreten. Wie aus Tabelle 25 zu sehen ist, wurden viele problematische Stoffe nach der anaeroben Behandlung entfernt. Es wurden viele im aeroben Reaktor detektierte Stoffe anschließend strukturell identifiziert. Allerdings konnte für die Stoffe mit  $m/z = 362$ ,  $m/z = 507$  und  $m/z = 318$  keine Struktur vorgeschlagen werden. Der Stoff mit  $m/z = 507$  scheint nicht problematisch zu sein, da dieser während der anaeroben Behandlung vollständig abgebaut wurde. Die Stoffe mit  $m/z = 318$  und  $m/z = 362$  dürften auch als unkritisch gelten, da sich im aeroben Reaktor keine Rückverfärbung beobachten ließ. Dies deutet darauf hin, dass sie vermutlich keine  $-N=N-$ Bindung enthalten.

Tabelle 25: Übersicht über alle Verfahrensschritte

m/z	AN	AE	Abbaubarkeit	Azobindung	Struktur
776,1	xxx	-	++	√	√
302	xx	xx	+ -	-	√
328,1	xx	-	+	-	√
343,1	x	x	+ -	√	√
450,1	xx	-	++	√	√
478,1	xx	-	++	√	√
628,1	xx	-	+	√	√
462,1	xx	-	+	√	√
507,1	x	-	+	?	?
298,1	xx	xx	+	-	√
300	x	xx	+	-	√
362	x	xx	+	?	?
318	x	x	+	?	?
143	x	x	+	-	√
275	-	x	+	-	√

xxx: intensiv; xx: relativ intensiv; x: gering; ++ : schnell abbaubar; + : abbaubar; + -: schlecht abbaubar;

?: nicht klar; - : liegt nicht vor; √: liegt vor

## 6.14 Zusammenfassung der CABVBF-Ergebnisse

Ziel der CABVBF-Untersuchung war es, ein biologische Behandlungsverfahren zu entwickeln, das eine 95%-ige Entfärbung und einen hohen CSB-Abbau gewährleistet. In diesem Zusammenhang waren auch nicht farbige Abbauprodukte zu identifizieren, die imstande sind, beim Übergang von der Anaerob- zur Aerobstufe die Biomasse zu stören (nicht geöffnete Azobrücke), oder am Ende des Prozesses noch potenziell toxisch einzustufen sind (aromatische Amine) oder sich akkumulieren können.

Der Azofarbstoff CABVBF und sein biologischer Abbau wurden in einem zweistufigen anaerob/aeroben Bio-Membran-Reaktor im kontinuierlichen Betrieb untersucht. Für die Identifizierung und das quantitative Monitoring der Intermediate wurde ein HPLC-DAD-ESI-MS-MS-System eingesetzt. Auf dieser Verfahrensgrundlage wurden das stoffspezifische Monitoring, die Farbigkeit und der chemische Sauerstoffbedarf sowie die Betriebsparameter Temperatur, pH-Wert und Redoxpotenzial untersucht.

Während des kontinuierlichen Betriebs wurde die Kläranlage mit unterschiedlichen Raumbelastungen von 0,12 bis 1,2 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> betrieben. Bei den Versuchen im kontinuierlichen Betrieb wurde bei einer Raumbelastung von 0,56 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> mit einer Konzentration von 7 mM ein Steady-State-Zustand erreicht. Es war innerhalb von 11 Tagen ein vollständiger Farbstoffabbau festzustellen. Die Ergebnisse der Monitoring-Methode haben nachgewiesen, dass die maximal mögliche Feedkonzentration beim kontinuierlichen Versuch mit der eingestellten Konzentration von 7 mM pro Liter Reaktorvolumen einhergeht.

Durch Korrelation der stoffspezifischen HPLC-DAD und LC-MS/MS-Daten mit den Summenparametern konnte eine Abhängigkeit der Entfärberrate von den Prozessparametern, insb. dem Redoxpotenzial, nachgewiesen werden. Die kontinuierlichen Versuche zur Entfärbung von Abwasser mit Azofarbstoffbeladung zeigten, dass durch anaerobe Behandlung die Spaltung beider Azo-Doppelbindungen ab einem Redoxpotenzial von -450 mV möglich ist. Es ergab sich, dass der Schwellenwert für den Abbau des CABVBF bei -450 mV liegt. Um einen vollständigen Farbstoffabbau zu erreichen, muss das Redoxpotenzial unter -450 mV eingestellt werden. Bis zum Redoxpotenzial von -620 mV werden auch die Intermediate mit Azobrücken komplett abgebaut.

Ausgehend von der ermittelten Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 13,43$  h kann die Abbauleistung bestimmt werden. Den kinetischen Berechnungen zufolge wird eine Abbaurrate von  $2,48 \cdot 10^{-3} / 0,05952$  mmol CABVBF pro Liter Reaktorvolumen in einer Stunde / in einem Tag erreicht. Ein weiteres Ergebnis bestand darin, dass die aus den Batchversuchen ermittelte Verweilzeit in der kontinuierlichen Betriebsweise ausreichend ist.

Basierend auf der ermittelten Kinetik der Abbaureaktion kann die hydraulische Verweilzeit ausgerechnet werden. Es wird die momentan mögliche hydraulische Verweilzeit berechnet, in der sich das System im Steady-State-Zustand befand. Die ermittelte hydraulische Verweilzeit liegt in dem Bereich zwischen 0,88 und 1 Tag.

Das Monitoring des biologischen Abbaus anhand des Summenparameters Farbigkeit erbrachte eine 80%ige Entfärbung im kontinuierlichen Betrieb bei allen gemessenen Wellenlängen innerhalb der ersten 12 Tage und ersten Phase. Danach war ein Anstieg zu beobachten, welcher mit der erhöhten Raumbelastung von 1,2 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> zu erklären ist. Eine 90%ige Farbighkeitsreduktion wurde in der vierten Phase, ab 39. bis 58. Betriebstag, bei einer Raumbelastung von 0,56 mmol·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> innerhalb von 20 Tagen

erzielt. Die Entfärbungsrate betrug im Rahmen der Batchversuche im anaeroben Reaktor ca. 70% in einem Zeitraum von 12 Tagen.

Für die Batch-Versuche im anaeroben Reaktor lag der durchschnittliche CSB-Wert bei 2500 bis 2800 mg/L. Eine CSB-Reduzierung war in den beiden Reaktoren zu beobachten. Der CSB-Wert sank im Batchbetrieb bei 2 mM Ausgangskonzentration des CABVBF mit einer durchschnittliche Abbaurrate von 3,6 mg/L·d auf 150 mg/L·d. Im kontinuierlichen Betrieb wurde eine Reduktion CSB-Werts auf 250 mg/L festgestellt.

Der biologische Abbau wurde stoffspezifisch mittels Chromatographie und Massenspektrometrie überwacht. Das kontinuierliche Monitoring ergab, dass sich die gebildeten Intermediate hinsichtlich der Abbaugeschwindigkeit in der anaeroben bzw. aeroben Behandlungsphase stark unterscheiden. Schließlich wurde festgestellt, dass die Stoffe CSRF, Hydroxynaphthalin und PANDSA als kritisch einzuordnen sind, da sie sich nur schwer unter anaeroben und aeroben Bedingungen aus dem Abwasser entfernen lassen. Die massenspektroskopischen Messungen ergaben eine schlechte Abbaubarkeit, aber keine Akkumulation. Die gemessenen Daten lassen den Schluss zu, dass der eingesetzte anaerobe Faulschlamm sich auf den Farbstoff prägen ließ.

### **6.15 Behandlung des Diazofarbstoffs NYROF**

Der zweite Azofarbstoff, der im Rahmen der Untersuchungen im Auftrag des Unternehmens Clariant behandelt wurde, war der Diazofarbstoff mit der internen Bezeichnung NYROF. In diesem Abschnitt wird die biologische Behandlung des azofarbstoffhaltigen Abwasserkonzentrats mit NYROF in der Versuchskläranlage präsentiert. Das Behandlungskonzept basiert auf dem in Kapitel 4 (siehe S. 56) erläuterten zweistufigen Reinigungsverfahren, bestehend aus miteinander verkoppelten anaerob/aeroben Reaktoren. Hierbei wurde im Rahmen einiger Batchversuche das Modellabwasser und schließlich die Mutterlauge aus der Farbstoffproduktion verwendet. Zur Überwachung des biologischen Entfärbungsprozesses in jedem Verfahrensschritt wurde als Monitoring-Methode das HPLC-DAD-IC-MS/MS-Analysenverfahren eingesetzt. Die Untersuchungen teilen sich in zwei Bereiche. Im ersten Teil wurden flüssigchromatographische und massenspektroskopische Untersuchungen zur Identifizierung der Inhaltstoffe des Farbstoffs NYROF und im Abwasserkonzentrat durchgeführt. Wie beim Azofarbstoff CABVBF wurden Vorversuche im Labormaßstab zu Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit und der Nachweisgrenze durchgeführt. Der zweite Teil befasst sich mit den Batchversuchen in den anaeroben und aeroben Reaktoren. Die Versuchsergebnisse, die Methodenentwicklung, der Abbauweg des Azofarbstoffs sowie die Identifizierung seiner Abbauprodukte werden im Folgenden detailliert dargestellt und erläutert.

Die Informationen über die Synthesevorschrift und das Reaktionsschema des untersuchten Diazofarbstoffs NYROF wurden vom Farbstoffproduzenten, wie beim anderen Azofarbstoff CABVBF, erhalten. Im nächsten Abschnitt werden diese im Einzelnen dargestellt.

## 6.16 Theoretisch mögliche Nebenprodukte des Farbstoffs NYROF

Laut Informationen des Farbstoffproduzenten könnten einige Nebenkomponenten bei der Herstellung des Farbstoffs in jedem Syntheseschritt entstehen. Diese sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 26: Die theoretisch zu erwartenden Nebenkomponenten bei der Herstellung des Diazofarbstoffs NYROF

NYROF-Vorprodukte (Reaktionskomponenten und Hilfsstoffe)	Mögliche Nebenkomponenten
<b>AABS:</b> 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure, Presskuchen 100%, 277,30 g/mol	- AABS und zerstörter AABS-Diazo - AABS->JS in Para- statt Ortho-Stellung
<b>JS:</b> 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, l-Säure, 238,3 g/mol	zur OH-Gruppe gekuppelt und entsprechende Folgeprodukte
<b>CYCL:</b> 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin; Cyanurchlorid, 184,41 g/mol	- AABS->JS , nicht mit CYCL kondensiert
<b>LAUDA:</b> 1-Dodecylamin, 185,35 g/Mol	
<b>Antimussol WLN Flüssigkeit:</b> Entschäumer, Einsatzmenge ca. 2 kg /100 kg NYROF 100 %	- Zielmolekül, jedoch mit OH- statt Cl- Gruppe,
<b>Hostapal:</b> Netzmittel, Einsatzmenge ca. 2 kg /100 kg NYROF 100 %	- Nebenkomponente in Presskuchen und Mutterlauge erwartet - CYCL teilverseift (OH- statt Cl-Gruppe)
<b>Hostapal NIN Flüssigkeit:</b> Netzmittel, Einsatzmenge ca. 0,1 kg /100 kg NYROF 100 %	

Eine weitere theoretisch mögliche Nebenkomponente sind Triazene. Solche Komponenten können hypothetisch bei der Herstellung von Azofarbstoffen während der Diazotierungsprozesse entstehen [112], [113]. Wie an dem Reaktionsschema zur Farbstoffproduktion von NYROF zu sehen ist, kann bei der Diazotierung von AABS als einzig- ablaufende Diazotierungsreaktion das Triazen-AABS mit folgender Form gebildet werden:

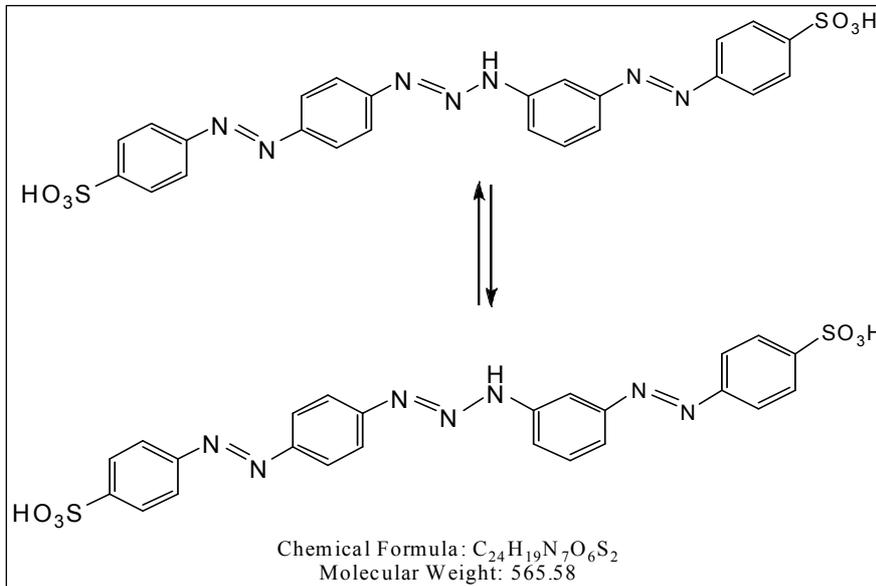


Abbildung 88: Triazen-Bildung von AABS

Wie in Tabelle 26 erwähnt wurde, kann die Verwendung des Netzmittels Hostapal zur Verseifung des Stoffes Cyanurchlorid (CYCL) führen. Dadurch ist die Entstehung einer Nebenkomponente vorstellbar, in der eine Hydroxy-Gruppe statt einer Cl-Gruppe vorhanden ist. Diese Verbindung ist in Abbildung 89 dargestellt:

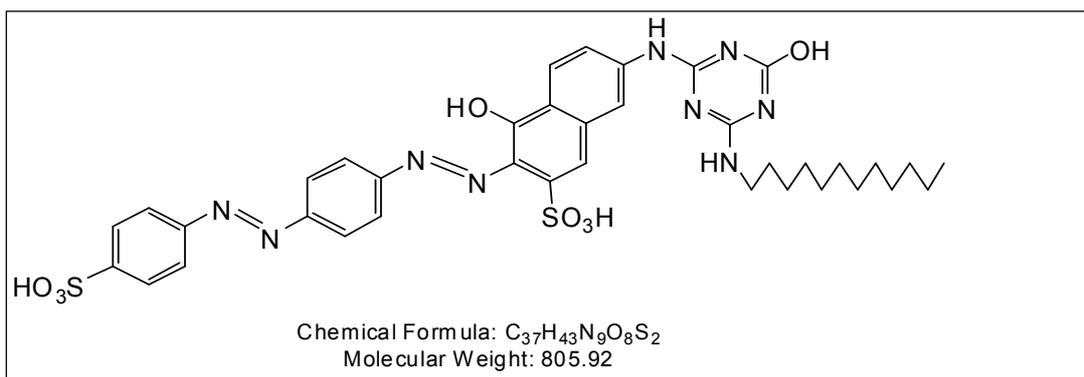


Abbildung 89: Darstellung des Nebenprodukts mit versetzter Hydroxy-Gruppe

### 6.17 Identifizierung der Inhaltsstoffe der Referenzsubstanz NYROF

Um das Vorhandensein dieser theoretisch möglichen Nebenverbindungen in der Referenzsubstanz von NYROF zu untersuchen, wurden Standardlösungen verschiedener Konzentrationen chromatographisch und massenspektroskopisch untersucht. Die zu diesem Zweck verwendete Methode ist die bereits im Kapitel 4.1.4 beschriebene Analysenmethode. Allerdings unterscheidet sich die verwendete Analysenmethode zur massenspektroskopischen Messung von der bisher eingesetzten Methode in den eingestellten MS-Parametern wie DP, CE. Mit diesen neuen MS-Parametern lässt sich der Farbstoff NYROF besser ionisieren. Die Methode mit den neuen Parametern ist in Anhang I beschrieben. Die Ergebnisse der LC-MS-Untersuchungen zeigten bei geringeren Konzentrationen zwischen 0,01 bis 0,1 mM keine Spuren der untersuchten Nebenkomponenten. Erst ab einer Konzentration von 0,2 mM wurde ein kleiner Peak im MS-DAD-Chromatogramm beobachtet. Dieser Peak mit dem  $m/z = 804,2$  kann auf das  $[M-H]^{-1}$ -Ion der Nebenkomponente mit der Molekülmasse  $805 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zurückgeführt werden. Die Intensität des detektierten Peaks ist im MS und DAD-Chromatogramm im Vergleich zur Hauptfarbstoffintensität zwar gering, aber nicht vernachlässigbar. Die Abbildung 90 zeigt die LC-MS-Chromatogramme der Farbstofflösung NYROF mit 0,2 mMol Farbstoff.

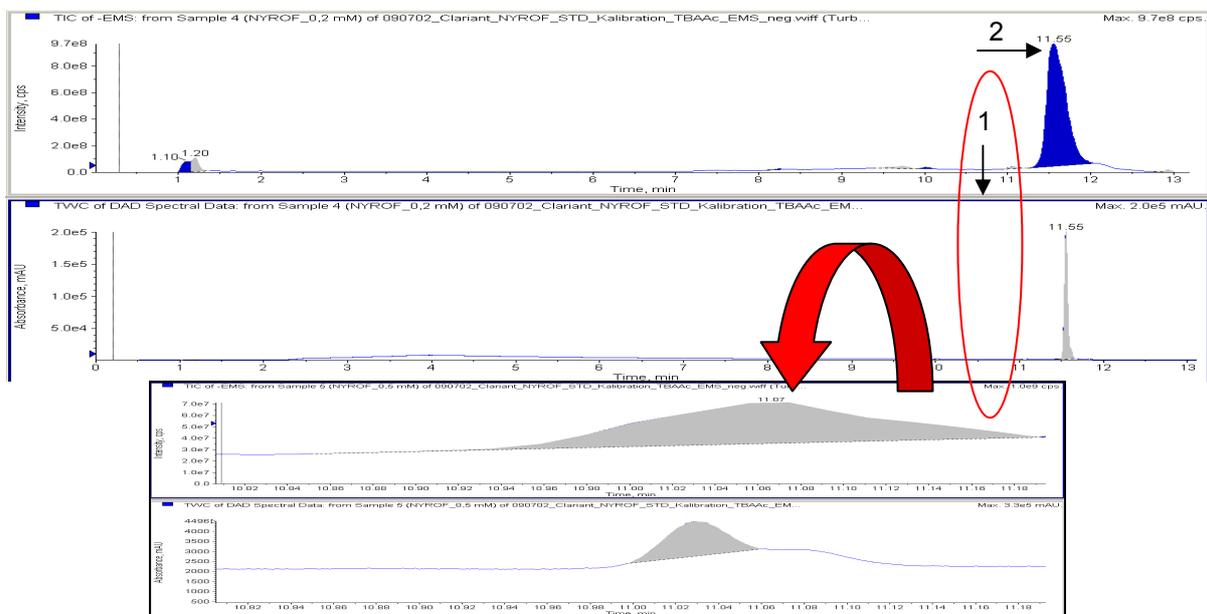


Abbildung 90: MS-DAD-Chromatogramm der Farbstofflösung NYROF inklusive Darstellung des Nebenproduktpeaks

Die beiden gefundenen Peaks wurden ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zu sehen:

Tabelle 27: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Masse der detektierten Peaks

Peak Nr.	Verwendete Eluenten	$\lambda_{\max}$ [nm]	m/z [amu]	RT [min]	$\epsilon_{200-800}$ [L.mmol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ]
1	TBAAc & ACN	520	804,4, 402,3	11,07	
2	„	280, 230, 410, 520	822,3, 411, 533	11,2	1,7E+7

Es wurde aus dem MS-Chromatogramm das Full-Scan-Spektrum (EMS) der beiden detektierten Peaks erstellt, das jeweils in Abbildung 91-92 dargestellt ist. Einfach und zweifach negativ geladene Ionen der Art  $[M-H]^{-1}$  und  $[M-2H]^{-2}$  wurden beim Peak des Azofarbstoffs NYROF im EMS-Spektrum identifiziert. Unter Berücksichtigung der Massenunterschiede gegenüber dem Hauptmolekül kann die Bildung solcher Ionen auf eine ionisierte Sulfonsäure-Gruppe zurückgeführt werden. Das Ion mit  $m/z = 533,4$  kann durch eine Azo-Typ-Spaltung gebildet werden. Das Ion mit  $m/z = 171,2$  kann nach der Keto-Typ-Spaltung der ersten Azobrücke entstehen. Die Entstehung der beiden Ionen ist in Abbildung 91 dargestellt. Die Bildung von Ionen der Art  $[M-nNa]^{n-}$  sowie Addukte wie  $[M-nNa+H]^{n-}$  ( $n=1,2,3,\dots$ ) war nicht zu beobachten.

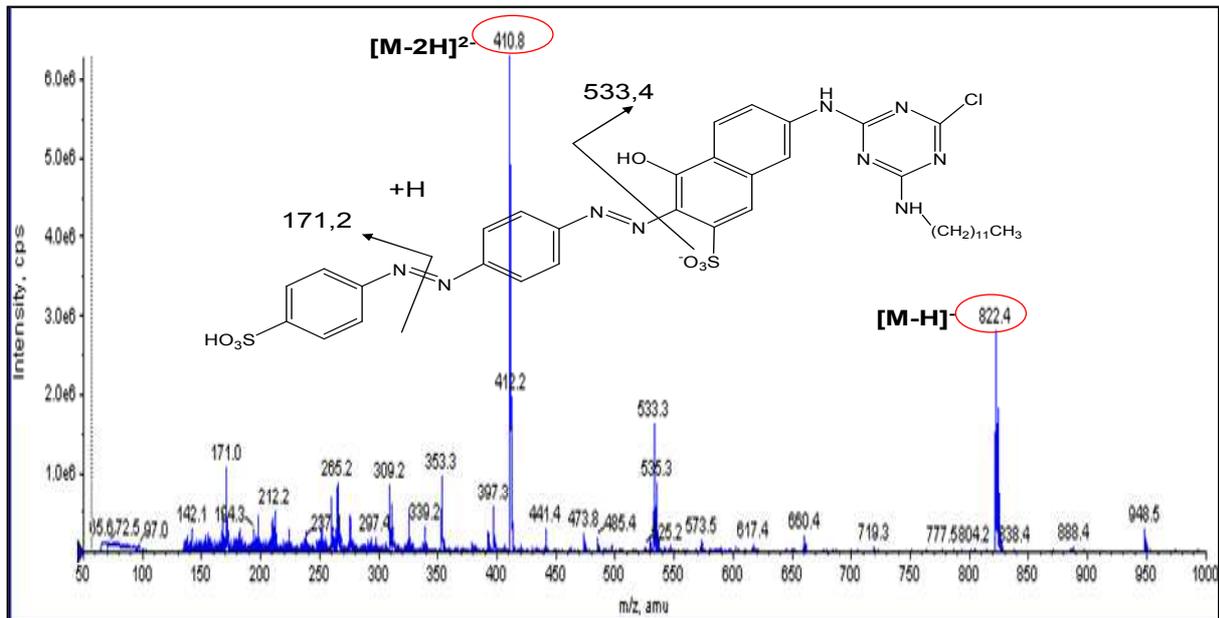


Abbildung 91: Das Full-Scan-Spektrum (EMS) des detektierten Peaks versus Farbstoffpeak

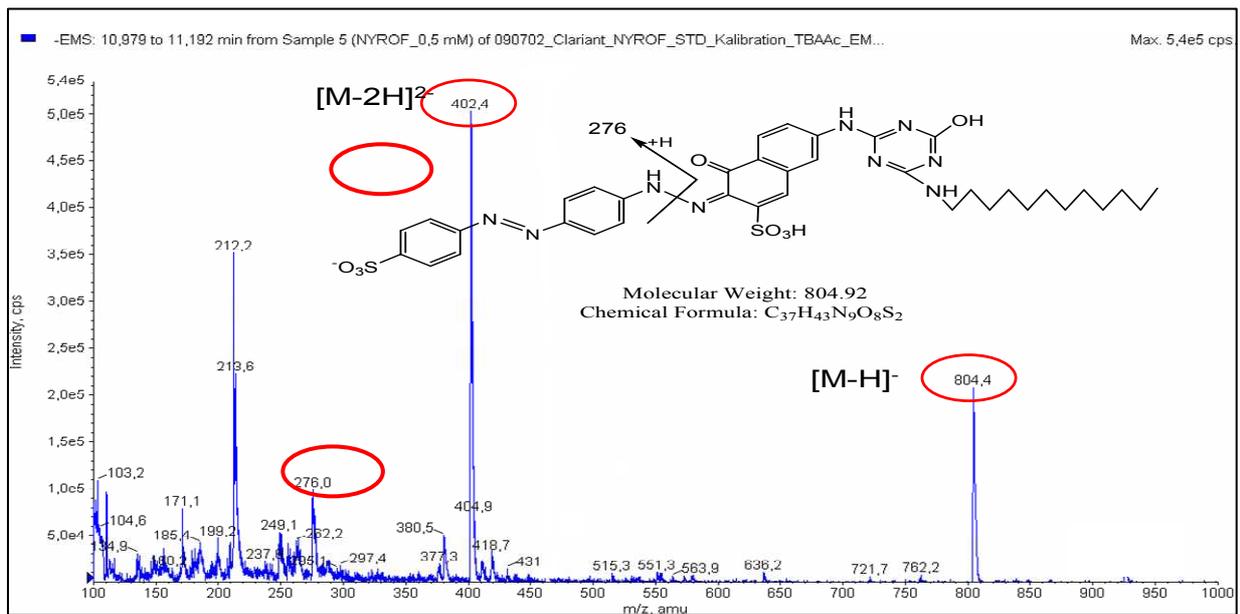


Abbildung 92: Entstehung des Ions mit  $m/z=277$  durch Keto-Typ-Spaltung

Der Nebenstoff mit der Molmasse  $801 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  hat gegenüber der Azobindung auch eine Hydroxy-Gruppe in Ortho-Position. Wie schon in Kapitel 6.5 besprochen, kann es in wässriger Lösung zur Bildung der Hydroketazonform des Moleküls bzw. zu Tautometrie führen. Die Bildung des Ions mit  $m/z = 277$  ist auf die Keto-Typ-Spaltung der -N-N-Bindung in tautomerer Stoffform zurückzuführen, wie in Abbildung 92 dargestellt:

## 6.18 Identifizierung der Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat des Farbstoffs NYROF

Um die Inhaltsstoffe im Abwasserkonzentrat des Diazofarbstoffs NYROF zu ermitteln, wurde das aus der Farbstoffproduktion stammende Realabwasser mittels Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie untersucht. Mithilfe der verwendeten Analysenmethode wurde das Realabwasser in seine Einzelsubstanzen aufgetrennt und die Lichtabsorption und jeweilige Masse der Stoffe erfasst. Im Vergleich zur NYROF-Farbstofflösung, die bis auf wenige Begleitstoffe hauptsächlich aus dem Farbstoff NYROF besteht, wurden im Realabwasser 12 Stoffe identifiziert. Die Abbildung 93 zeigt das DAD-Chromatogramm mit Contour-Plot. Die detektierten Peaks sind deutlich zu erkennen.

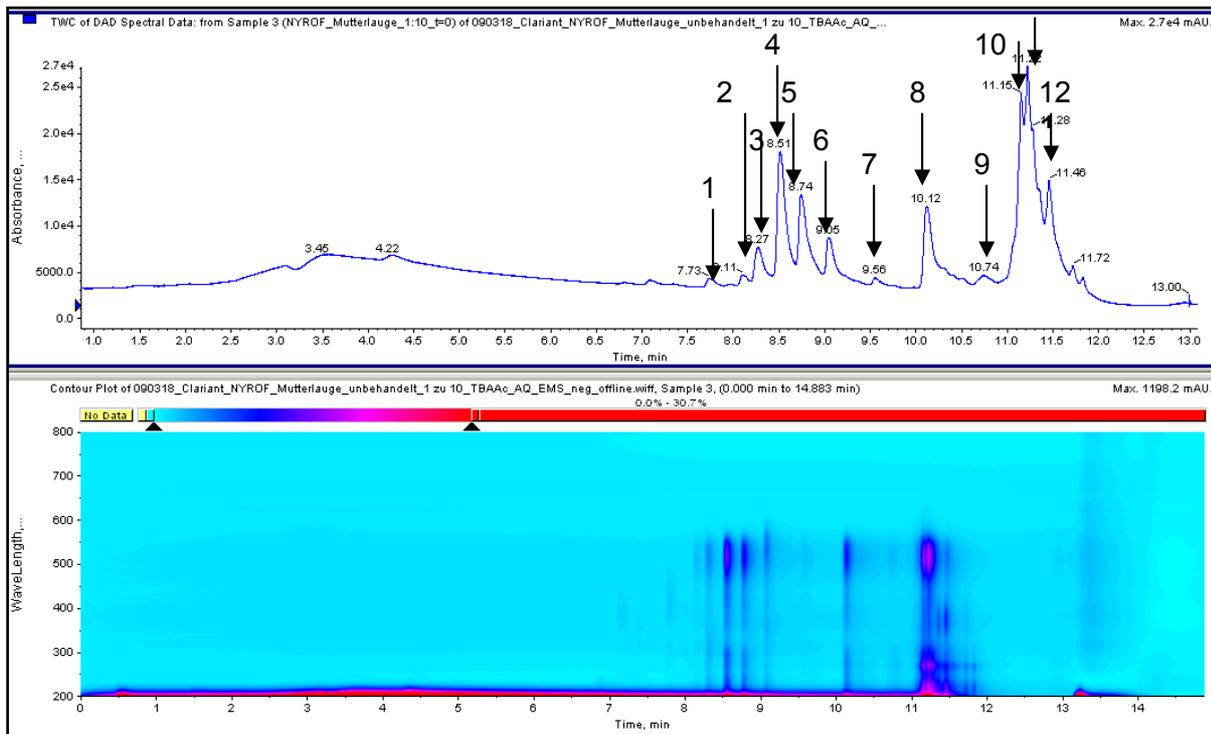


Abbildung 93: Mittels Ionenaenchromatographie ermitteltes DAD-Chromatogramm mit dem Contour-Plot des Realabwassers aus Herstellung des Diazofarbstoffs NYROF

Mehrere untersuchte Abwasserkonzentrate wiesen Unterschiede in den erhaltenen Chromatogrammen auf. Während der Probenaufbereitung, die sich aus einem Zentrifugier- und einem Filtriervorgang zusammensetzt, bildete sich ein rotgefärbter Niederschlag. Nach Filtration blieb eine klare gelbe Lösung zurück. In Abbildung 94 ist die Bildung des roten Niederschlags ersichtlich.

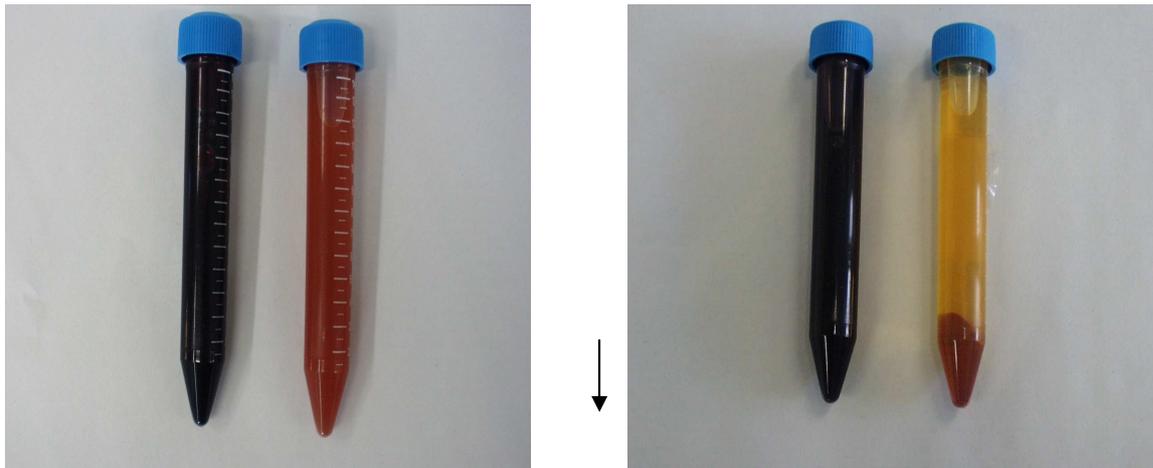


Abbildung 94: Zwei Abwasserproben des Farbstoffs NYROF, (i) vor dem Zentrifugieren (links), (ii) nach dem Zentrifugieren (rechts) mit gebildetem Niederschlag

Bei der chromatographischen und massenspektroskopischen Messung der aufbereiteten Abwasserprobe konnte kein Peak des Farbstoffs NYROF identifiziert werden. Diese Tatsache deutete auf ein vorbehandeltes Abwasserkonzentrat hin. Nach Informationen des Farbstoffherstellers handelt es sich um ein behandeltes Abwasser, in dem durch Flockung der Hauptfarbstoff entfernt wurde. Es wurde ein unbehandeltes Abwasser erhalten und chromatographisch und massenspektrometrisch untersucht. Um den Unterschied zwischen den beiden Abwässern zu verdeutlichen, wurden ihre MS-DAD-Chromatogramme verglichen. Dies ist in Abbildung 95 dargestellt. Die Retentionszeit, die Absorptionsmaxima sowie die Masse der detektierten Substanzen der beiden Abwasserkonzentrate sind in Tabelle 28 aufgeführt. Als Orientierung für die physikochemikalische Vorbehandlung wurde folgende Angabe vom Farbstoffproduzenten erhalten: einem (1) Liter Abwasser mit einer CSB-Beladung von 6000 mg/l sind 6 mL Eisenchlorid-Lösung (13%-ig) zuzugeben. Zur pH-Korrektur wird Kalkmilch oder Natronlauge verwendet.

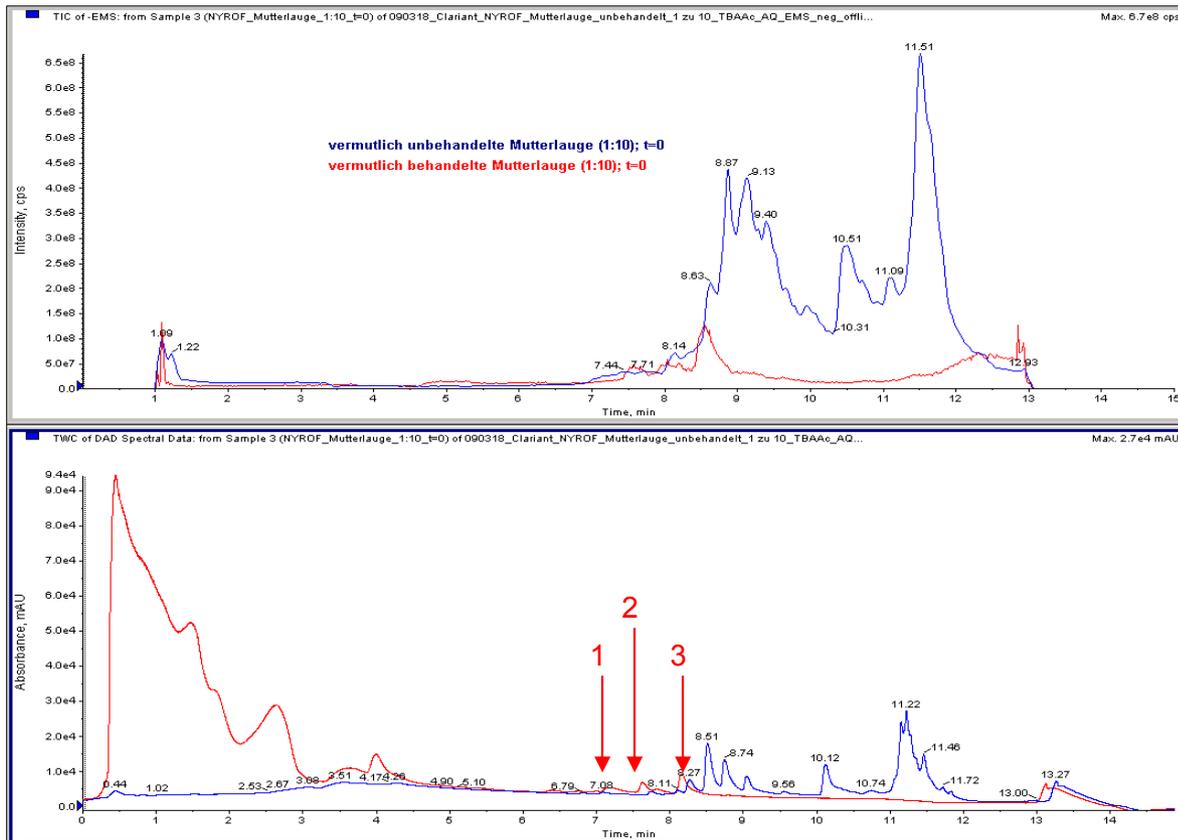


Abbildung 95: Überlagerte MS-DAD-Chromatogramme der Abwasserproben des Azofarbstoffs NYROF

Bei der Realabwasserbehandlung in der Versuchskläranlage wurde der anaerobe Reaktor mit dem Abwasser 2 befüllt und die Änderung der Inhaltsstoffe mittels Online-Monitoring-Methode beobachtet. Daher werden die im unbehandelten Abwasser 1 angetroffenen Substanzen nicht weiter untersucht. Um die Struktur der Stoffe im Abwasser 2 aufklären zu können, wurden sie massenspektroskopisch im EPI-Modus zur Erstellung von Fragmentierungsspektren untersucht. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 6.24 zur Bestimmung anaerober Abbauprodukte des Azofarbstoffs NYROF ausführlich erläutert.

Tabelle 28: Retentionszeit, Absorptionsmaxima und Massen der detektierten Peaks

Nr./ [min]	RT	m/z	Abwasser 1	Abwasser 2	$\lambda_{\max}$ [nm]
1/ 4,07		172	-	x	205;250
2/ 7,29		241,2; 277,1	-; -	x;x	250, 350
3,1/ 7,79		215,8;	x	x	280; 315; 315
2/ 7,99		237,2	x	-	215; 265; 370;450
3/ 8,29		526,1;261,2	x; x	-, x	240; 270; 330; 450
4/ 8,52		287,2; 552,1; 655,1; 158	x; x; x; x	-, -, -, -	280; 420; 520
5/ 8,87		781.2; 390.1	x; x;	-, -	250; 270; 510
6/ 9,05		271 ,1; 406,7; 814,1	x; x; x	-, -, -	230; 350; 565
7/ 9,68		580,2	x	-	240; 275; 410; 520
8/ 10,11		462.5; 925.3; 402.6; 804.4	x; x; x; x	-, -, -, -	240; 275; 410; 520
9/ 10,32		299.5; 640	x; x;	-, -	230; 270; 300; 520
10/ 10,68		533.3; 411.7; 822.4	x; x; x	-, -, -	230; 270; 300; 520
11/ 10,79		473,3; 948,2	x; x		220; 270; 520
12/ 11,15		724,2	x		220; 250; 375

### 6.19 Versuche im Labormaßstab

Wie bei dem Azofarbstoff CABVBF wurden vor der Behandlung in den anaerob/aeroben Reaktoren Vorversuche im Labormaßstab durchgeführt, um die biologische Abbaubarkeit des Farbstoffs NYROF, seine Abbauprodukte und die Konzentrationsuntergrenze zwecks Behandlung in den Reaktoren zu bestimmen. Hierzu wurden drei Reaktionsmischungen mit den Konzentrationen 0,01, 0,1 und 0,5 mM vorbereitet und in Enghalsflaschen gegeben. Die Reaktionsmischungen wurden

geschüttelt und auf 38 °C temperiert. Abbildung 96 zeigt die Contour-Plot-Spektren der drei Mischungen jeweils zu Beginn.

Zur Vorbereitung der Reaktionsmischungen wurde kein frischer Belebtschlamm, sondern Schlamm, der zur Behandlung des Azofarbstoffs CABVBF eingesetzt worden war, verwendet. In diesem Schlamm befinden sich Abbauprodukte des Farbstoffs CABVBF. Die im UV-Bereich (200-400 nm) absorbierenden Intermediate bzw. Abbauprodukte sind neben dem Azofarbstoff NYROF – mit einer Retentionzeit in der elften Minute – in den Spektren zu erkennen.

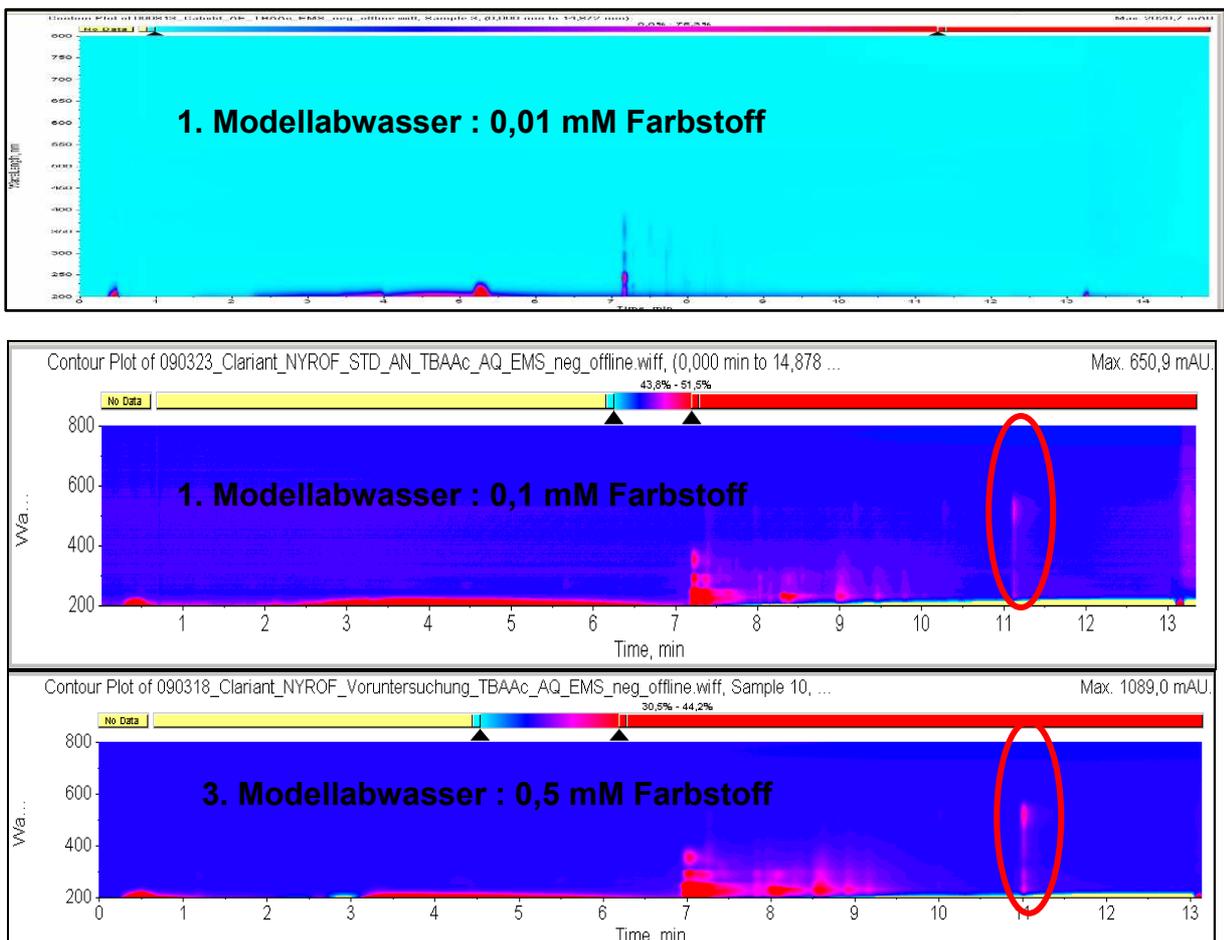


Abbildung 96: DAD-Chromatogramme von drei unterschiedlich konzentrierten Modellabwässern im anaeroben Bioschlamm

Wie aus der Abbildung zu erkennen, können die Versuche im anaeroben Reaktor bei einer Konzentration von 0,1 mM durchgeführt werden. Die weitere Abbildung zeigt die Änderung des Farbstoffes NYROF im zweiten Modellabwasser innerhalb von sieben Tagen. Es wurde die Konzentrationsabnahme des Farbstoffs NYROF und die

Entstehung neuer Stoffe aufgezeichnet. Die LC-MS-Messungen wurden über einen Zeitraum von sieben Tagen durchgeführt. Es konnte nachgewiesen werden, dass das Modellabwasser des Azofarbstoffs NYROF unter anaeroben Bedingungen generell abbaubar ist.

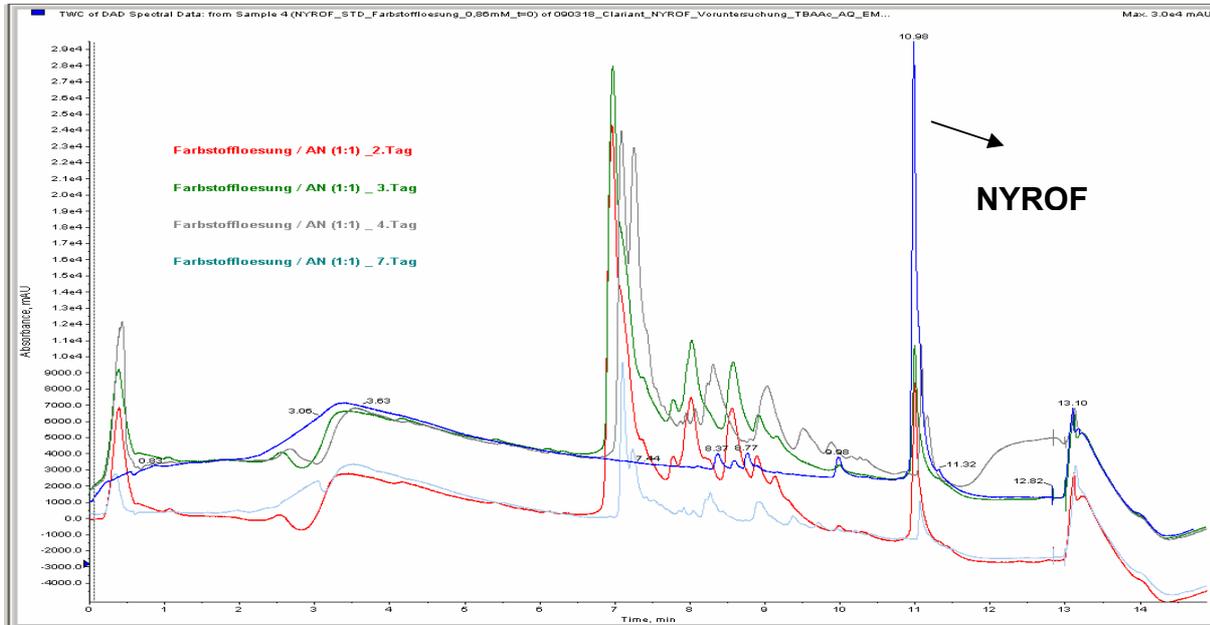


Abbildung 97: Darstellung der Farbstoffänderung des 2. Modellabwassers mit 0,1 mM Farbstoff mittels DAD-Chromatogramme-Überlagerung innerhalb von 7 Tagen

Die Abbauprodukte bzw. Intermediate, die sich unter anaeroben Bedingungen gebildet haben, werden einschließlich ihrer Konzentrationsverläufe in den nächsten Abschnitten erläutert.

## 6.20 Batchversuche in der Pilotanlage

In einigen Batchversuchen wurde das Abbauverhalten des Synthese- und des Realabwassers des Farbstoffs NYROF untersucht. Hierzu wurde der anaerobe Bioreaktor mit einer Belastung von 0,1–0,5 mM betrieben.

Wie beim Farbstoff CABVBF wurde zur Prägung der Bakterien im anaeroben Reaktor zuerst Syntheseabwasser und schließlich Mutterlauge behandelt, und danach die Entfärbung des Farbstoffs und der relevanten farbigen Bestandteile aufgezeichnet. Tabelle 29 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Batchversuche:

Tabelle 29: Versuchsübersicht

Versuch	Datum	Substrat	Konzentration [mM]	Reaktorstufe
1. Batch	23.06.09-06.07.09	Modellabwasser	0,1	AN
2. Batch	06.07.09-05.08.09	Modellabwasser	0,5	AN
3. Batch	06.08.09-21.09.09	Mutterlauge	10% V/V	AN + AE

### 6.20.1 Monitoring des biologischen Abbaus des Farbstoffs NYROF

Die Konzentration des Farbstoffs NYROF wurde online mittels der unter 4.3 erläuterten Prozessanalysetechnik verfolgt. In Abbildungen 98-99 ist die Farbstoffkonzentration anhand der ermittelten DAD-Peakflächen inklusive Redoxpotenzial dargestellt.

Der erste Batch mit einer Stoffbeladung von 0,1 mmol Farbstoff pro Liter Reaktorvolumen weist eine Verringerung der Farbstoff-DAD-Peakfläche um 70% innerhalb von vier Tagen auf. Es wurde ein 95%iger Abbau des Farbstoffes am 10. Tag erreicht. Nach der Dosierung des Farbstoffs sinkt das Redoxpotenzial aufgrund der versuchseinleitenden Belastung für die Bakterienkultur. In den folgenden Tagen stabilisiert es sich auf sein normales Niveau und bleibt während der Behandlung nahezu konstant. Auffallend war ein ziemlich starker Anstieg des Redoxpotenzials nach dem vollständigen Abbau auf bis zu -450 mV.

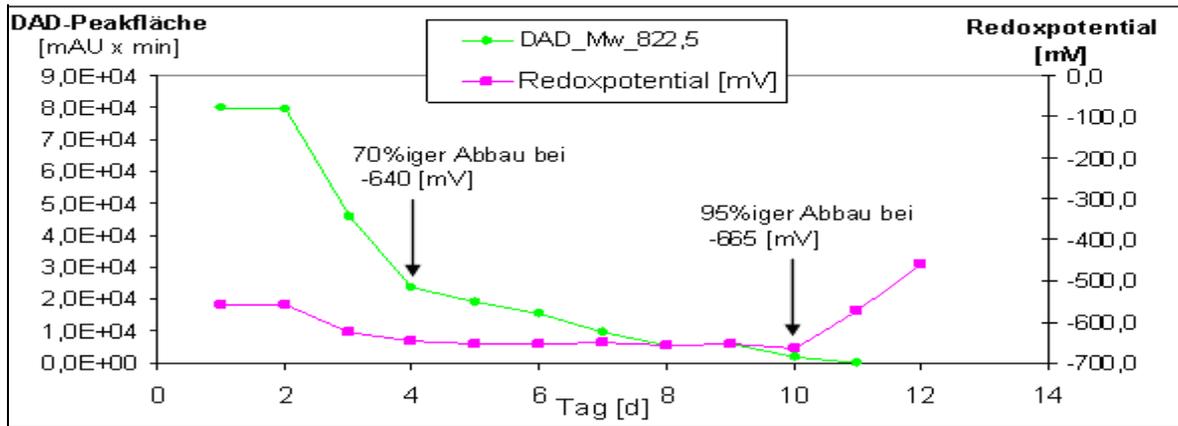


Abbildung 98: NYROF-Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor im ersten Batch anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Redoxpotenzial

Beim zweiten Batchversuch mit der fünffach erhöhten Stossbelastung von 0,5 mmol Farbstoff pro Reaktorvolumen wurde ein annähernd gleicher Verlauf der Farbstoffkonzentration wie in den ersten vier Tagen beobachtet. Ein vollständiger Abbau des Azofarbstoffs wurde aber erst nach 26 Tagen erreicht. Das Redoxpotenzial blieb während der Behandlung fast unverändert. In Tabelle 30 ist das Redoxpotenzial im Zeitraum des stärksten Farbstoffabbaus bei beiden Batchversuchen dargestellt

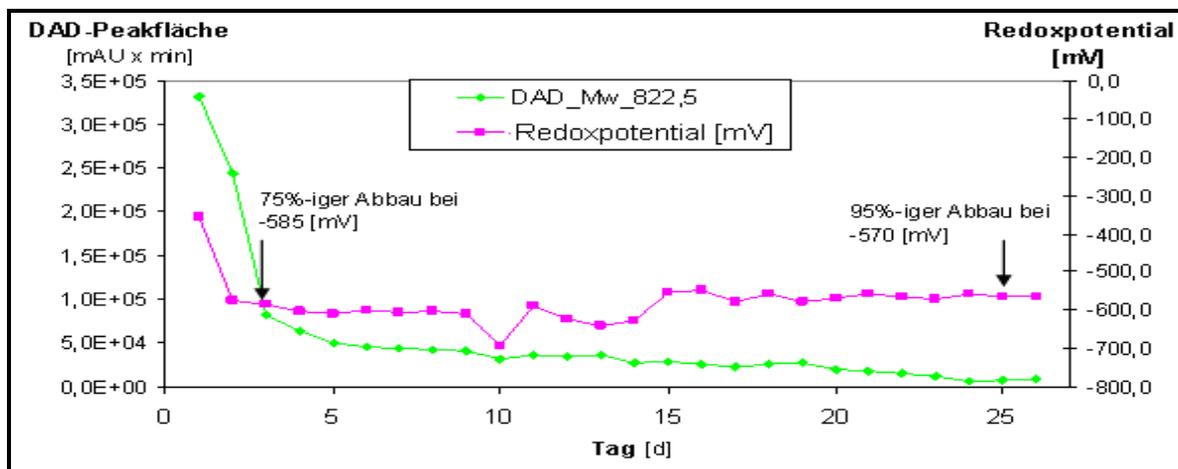


Abbildung 99: NYROF-Farbstoffkonzentration im anaeroben Reaktor im zweiten Batch anhand der DAD-Peakflächen (200-800nm) und Redoxpotenzial

Tabelle 30: Redoxpotenzial zur Zeit des stärksten Abbaus

Versuchsreihe	Reaktorstufe	Redoxpotenzial [mV]
1. Batch	AN	-640 bis -665
2. Batch	AN	-585 bis -570

### 6.20.2 Stoffspezifisches Monitoring anaerober Abbauprodukte

Die Abbildungen 100-101 zeigen die Ergebnisse der im Online-Monitoringverfahren aufgezeichneten Abbauprodukte im anaeroben Reaktor. Wie im letzten Abschnitt beschrieben, wurden nach reduktiver Spaltung des Diazofarbstoffs NYROF einige Intermediate ermittelt, die im UV-VIS-Bereich (200-800 nm) keine Absorption zeigen. Die diesen Verbindungen zugehörigen MS-Peaks wurden quantitativ ausgewertet und als absolute MS-Peakintensität dargestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen den Konzentrationsverlauf aller mittels MS-DAD-Chromatogramm detektierten Verbindungen.

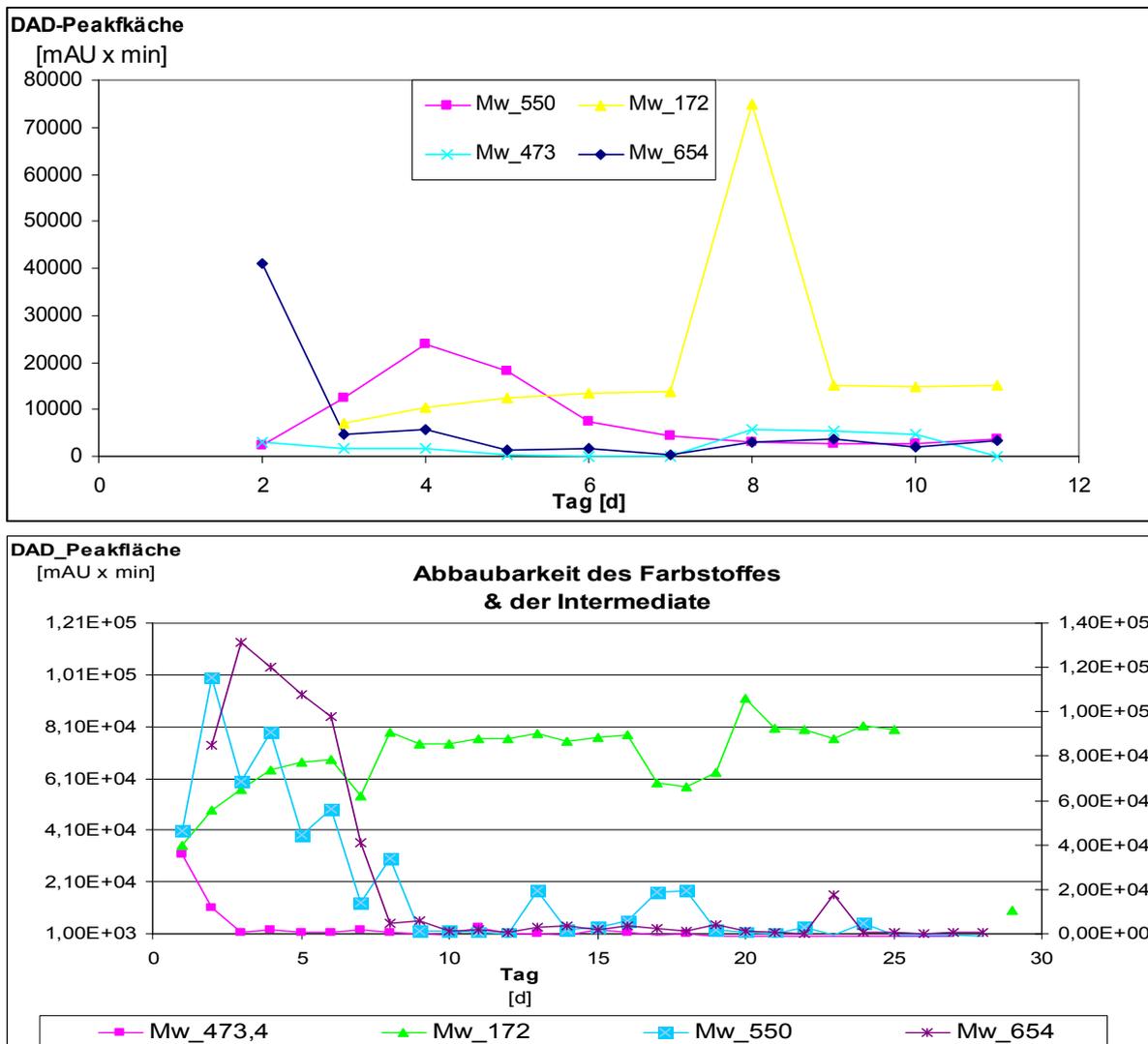


Abbildung 100: Monitoring anhand der DAD-Peakflächenänderung im anaeroben Reaktor bezüglich 1. und 2. Batchversuch mit Modellabwasser

Das Abbauprodukt mit  $m/z = 172$  ist als intensivste Masse zu erkennen. Dieser Stoff entsteht nach Reduktion der ersten Azobindung im Farbstoff NYROF und nach weiterer Reduktion des Moleküls mit  $m/z = 277$ . Die Abbaubarkeit der anderen Intermediate ist anhand ihrer Konzentrationsverläufe zu erkennen bzw. abzulesen.

Ein ähnlicher Verlauf der oben aufgeführten Verbindungen wurde im MS-Chromatogramm festgestellt, der in der Abbildung 101 dargestellt wird. Die Konzentrationsverläufe der im UV-VIS-Bereich nicht absorbierbaren Verbindungen weisen auch eine biologische Abbaubarkeit nach.

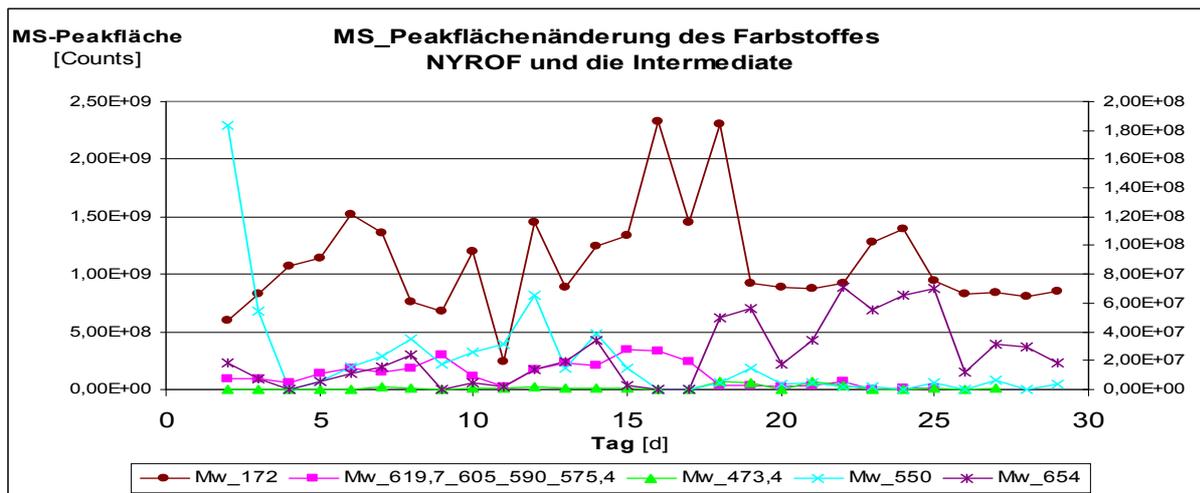
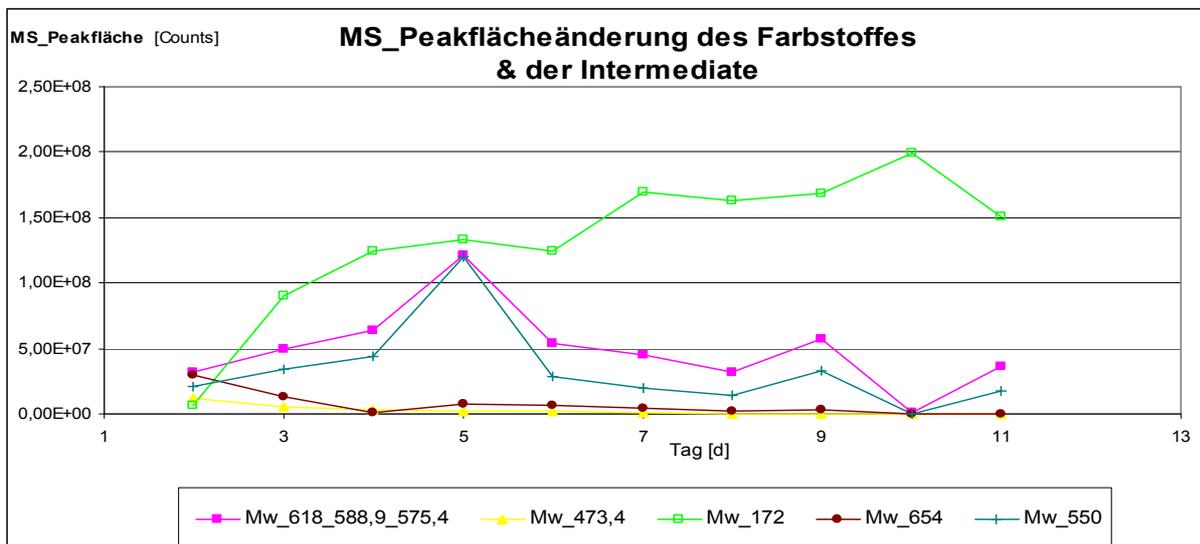


Abbildung 101: Monitoring der MS-Peakflächenänderung im anaeroben Reaktor bezüglich 1. (oben) und 2. (unten) Batchversuch

Die Ergebnisse zeigen, dass sich während der anaeroben Behandlung des Diazofarbstoffs die reduktive Spaltung der Azoverbindungen mit unterschiedlichen

Geschwindigkeiten vollzieht. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei der 1. und 2. Azobrückenspaltung dieselben Abbauprodukte entstehen. Daher lässt sich nicht exakt festlegen, welchem Schritt die Geschwindigkeitsdetermination zukommt. Die Abbildungen 102-105 stellen die Fragmentierungsspektren der anaeroben Abbauprodukte dar.

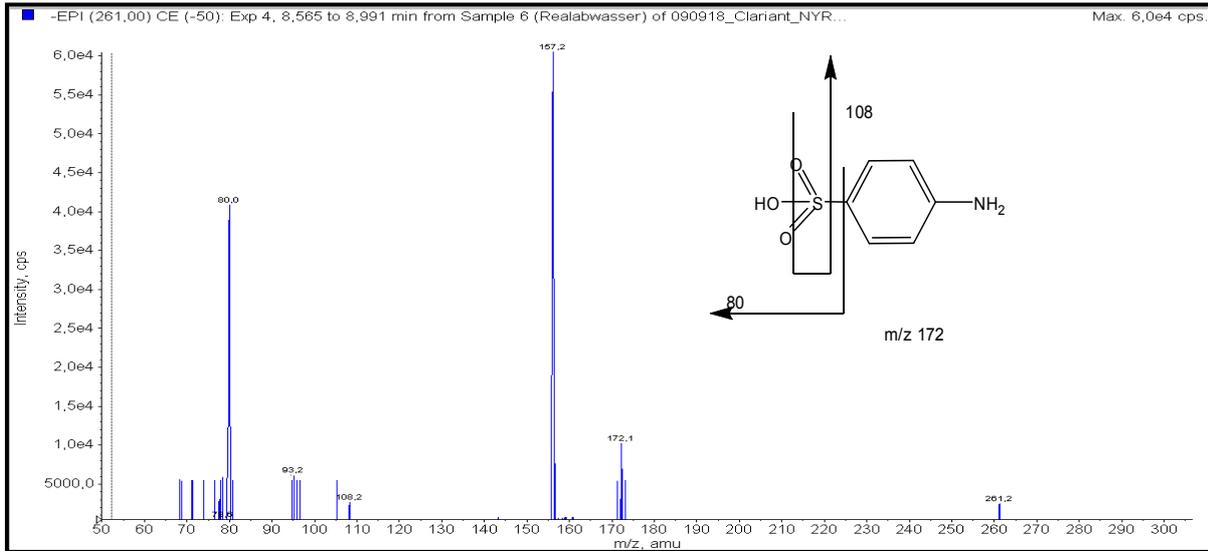


Abbildung 102: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff 3-Aminobenzolsulfonsäure

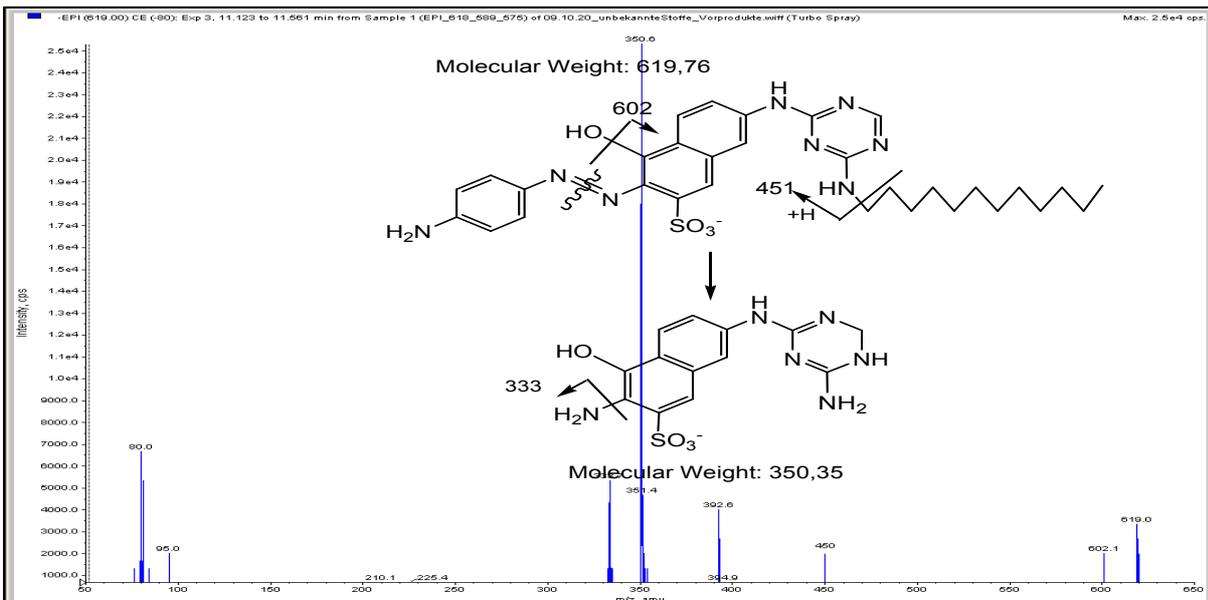


Abbildung 103: Fragmentierungsspektrum des Stoffs mit m/z von 619

Wenn im Molekül mit der Ionenmasse von 654 amu die Alkyl-Kette abgespalten wird, entsteht ein Molekül mit der Ionenmasse von 473 amu. Das entsprechende Ion wurde auch im MS-Spektrum nachgewiesen.

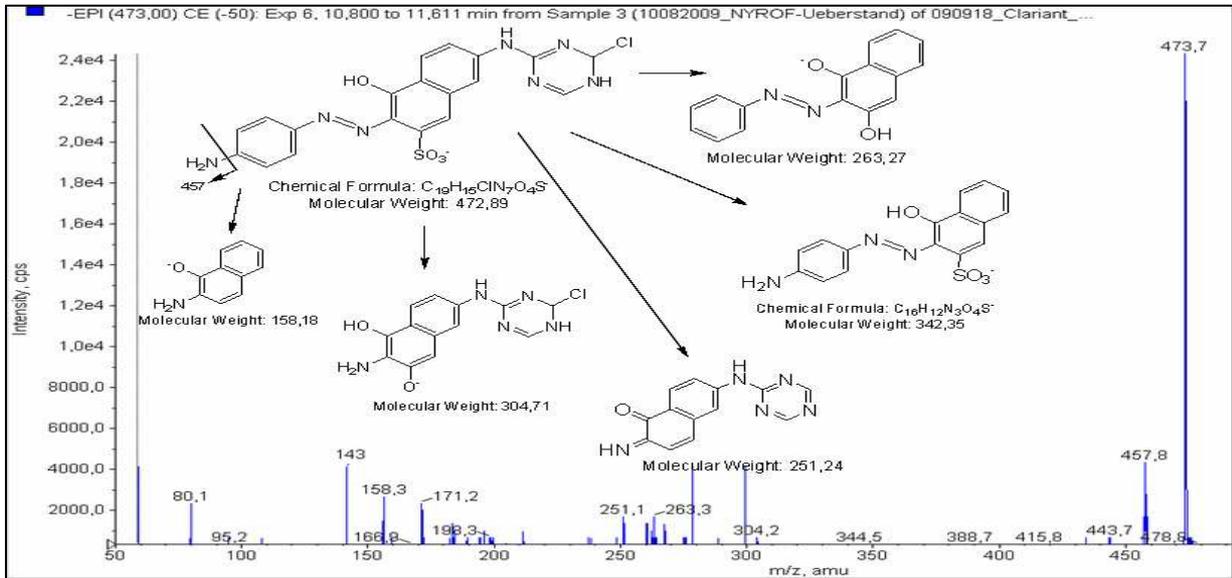


Abbildung 104: Fragmentierungsspektrum des Stoffes mit  $m/z = 473$

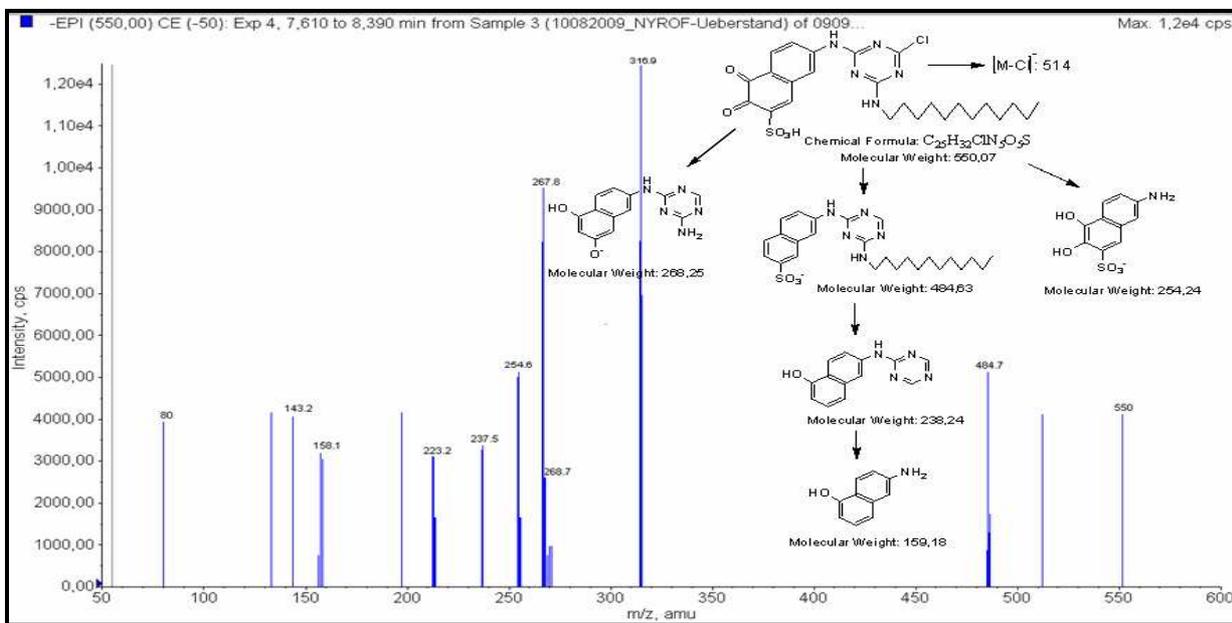


Abbildung 105: Fragmentierungsspektrum des Stoffes mit  $m/z = 550$

Der dritte Batchversuch wurde mit realem Abwasser, sogenannter Mutterlauge, durchgeführt. Wie schon diskutiert ist dieses Abwasser vorbehandelt und der Azofarbstoff kann im MS- bzw. im DAD-Chromatogramm nicht nachgewiesen werden.

Allerdings befinden sich in diesem Abwasser noch einige Bestandteile, die im UV-VIS-Bereich Farbigkeit zeigen. Zur Untersuchung ihrer biologischen Abbaubarkeit wurden 3 Liter Realabwasser in den anaeroben Reaktor gegeben, so dass sich eine 10%-ige Reaktionsmischung im anaeroben Reaktor befand. Die Abbildung 106 zeigt den Konzentrationsverlauf der Inhaltsstoffe im Realabwasser während des dritten Batchversuchs im anaeroben Reaktor.

Ihr Verlauf, wie im Diagramm zu erkennen, weist einen ziemlich langsamen Abbau innerhalb von 45 Tagen auf. Das aus den letzten Batchversuchen übrig gebliebene Intermediat mit  $m/z = 172$  wurde vollständig abgebaut.

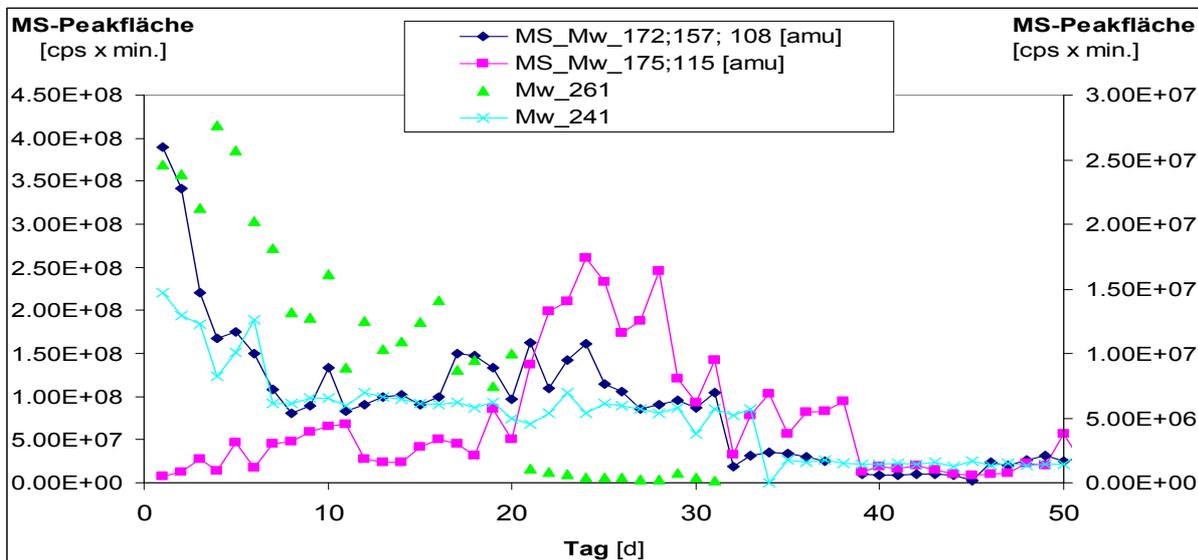


Abbildung 106: Monitoring des Konzentrationsverlaufs der Bestandteile in der Mutterlauge des Farbstoffs NYROF im anaeroben Reaktor (MS)

### 6.20.3 Stoffspezifisches Monitoring der aeroben Behandlung der Realabwasserinhaltsstoffe

In der aeroben Behandlungsstufe wurde die biologische oxidative Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe des Abwassers sowie die Bildung neuer Abbauprodukte untersucht. Das im aeroben Reaktor zu behandelnde Abwasser war die anaerob behandelte realen Mutterlauge. Für diesen Versuch wurden zuerst 2 Liter und dann zweimal 5 Liter Abwasser diskontinuierlich dem Ablauf des anaeroben Reaktors entnommen und der aeroben Stufe zugeführt. Für die Untersuchung des Abbauverhaltens der Intermediate

wurde die Online-Monitoring-Methode eingesetzt und die Ergebnisse quantitativ ausgewertet. Es wurde ab dem 3. Tag neben den in der anaeroben Stufe nachgewiesenen Verbindungen ein neues Molekül mit  $m/z = 145$  aufgezeichnet. Die Konzentrationsverläufe in Abbildung 107 weisen nach, dass alle vorliegenden Inhaltsstoffe unter aeroben Bedingungen fast vollständig biologisch abbaubar sind.

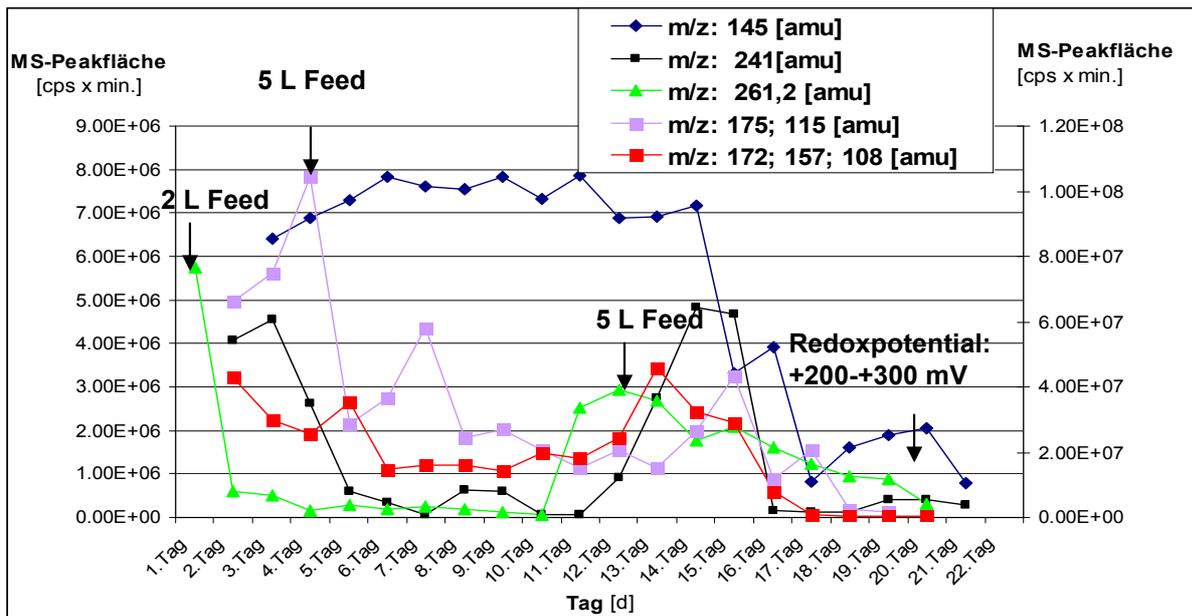


Abbildung 107: Das Monitoring der MS-Peakfläche der Abwasserbestandteile im aeroben Reaktor

## 6.21 Monitoring des biologischen Abbaus des Farbstoffs NYROF anhand von Summenparametern

Während der Behandlung des Azofarbstoffs NYROF wurden im Rahmen des Monitoring der Entfärbung neben den chromatographischen und massenspektrometrischen Methoden auch Summenparameter gemessen, i.e. die maximale Lichtabsorption bei drei vorgegebenen Wellenlängen [9] und der CSB-Wert.

### 6.21.1 Monitoring der Farbigkeit

Wie schon im Kapitel 6.12 besprochen, wurde zur Messung der Farbigkeit die Extinktion bei den Wellenlängen 436, 525 und 620 nm gemessen. Daraus wurde die Durchsichtigkeitsfarbzahl (DFZ) errechnet. In Abbildung 108 ist der DFZ-Verlauf im

ersten und zweiten Batch mit einer Stossbelastung von 0,1-0,5 mmol Farbstoff pro Reaktorvolumen dargestellt. Im ersten Batch zeigte sich nach der Farbstoffdosierung eine ansteigende DFZ bei den Wellenlängen 436 und 525 nm im Zeitraum 2. bis 4. Tag. Das ist auf den noch nicht adaptierten Bioschlamm und eine langsame Durchmischung zurückzuführen. Durch stärkere Umwälzung des Reaktorinhalts wird der Effekt kompensiert. Ab dem vierten Tag war eine Reduktion der Farbigkeit zu beobachten. Innerhalb von sieben Tagen wurde ein 80%-iger Farbigeitsabbau erreicht, ausgehend von der maximalen Farbigkeit während des Versuchs. Bis zum 14. Tag konnte eine Reduktion von 92% erzielt werden.

Der zweite Batch mit einer Stossbelastung von 0,5mM NYROF zeigte eine 60%ige Abnahme der Farbigkeit innerhalb von 8 Tagen. Der Anstieg der Abbaurrate ist auf eine Adaption der Mikroorganismen an den Farbstoff zurückzuführen. Wie aus der Abbildung zu erkennen, ist ab dem 11. Tag ein leichter Anstieg der DFZ in zwei Wellenlängen im roten und gelben Bereich erkennbar, welcher auf die Bildung von farbigen Intermediaten zurückzuführen ist. Bei der weiteren Behandlung im anaeroben Reaktor sank die Farbigkeit weiter bis auf 7% ab.

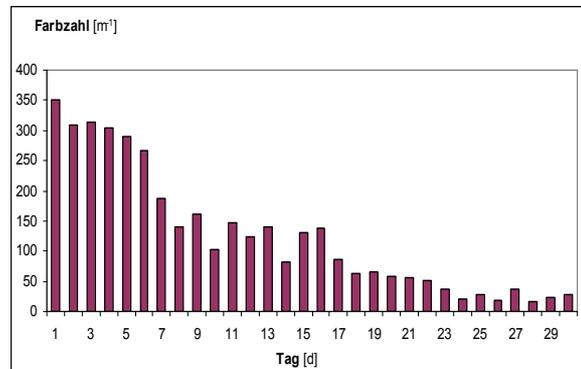
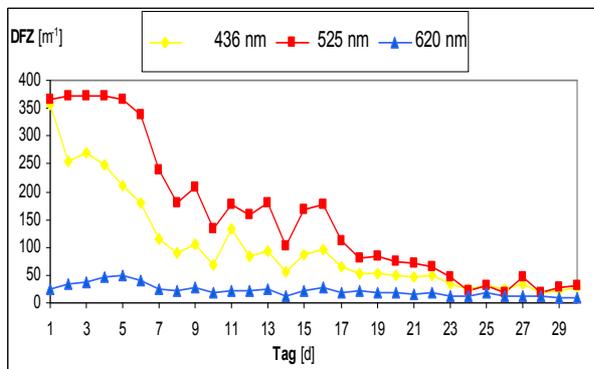
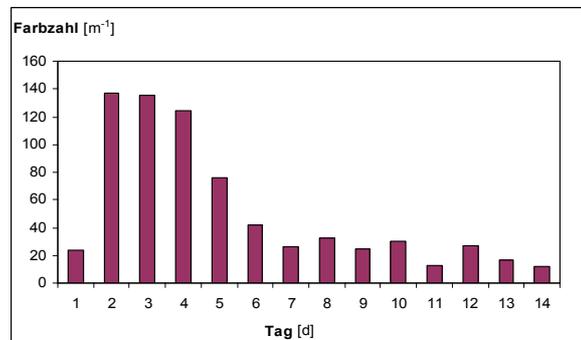
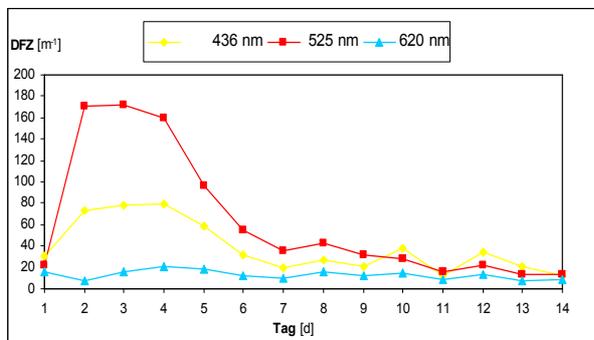


Abbildung 108: Extinktionsverlauf des Syntheseabwassers im anaeroben Reaktor, 1. Batch mit 0,1mM Farbstoffbelastung (oben), 2. Batch mit 0,5 mM Farbstoffbelastung (unten)

Anschließend wurde ein Batchversuch mit realem Abwasser, sogenannter Mutterlauge, durchgeführt. Der schon an den reinen Farbstoff adaptierte anaerobe Bioschlamm wurde mit einer Stossbelastung von 10% Mutterlauge beaufschlagt. Hier war innerhalb von 8 Tagen eine 60%ige und nach 15 Tagen eine 70%-ige Entfärbung festzustellen. Nach 35 Tagen war die Farbzahl um ungefähr 85% gesunken und nach 45 Tage lag sie bei  $7 \text{ m}^{-1}$ . Der Trend ist in Abbildung 109 dargestellt. Eine weitere Farbigekeitsreduktion war in der aeroben Stufe zu beobachten. Die Inhaltstoffe beweisen eine maximale Farbigekeit bei  $\text{WI} = 436 \text{ nm}$ , welche bis zum Ende des Versuchs eine 70%ige Reduktion durchläuft. Jede diskontinuierliche Feedzufuhr führte zu einer Farbigekeitszunahme, welche sich in den nächsten Tagen wieder reduzierte. Es wurde in der oxidativen Behandlungsstufe eine 80%-ige Entfärbung am 33. Betriebstag erreicht. Die stark reduzierte Farbzahl auf  $4 \text{ m}^{-1}$  liegt unterhalb des einzuhaltenden Grenzwerts gemäß Abwasserverordnung [9]. Es wurde keine Rückverfärbung beobachtet.



Abbildung 109: DFZ- und Farbzahl-Verlauf des 10%-igen Realabwassers im anaeroben (oben) und im aeroben (unten) Reaktor

### 6.21.2 Verhalten des chemischen Sauerstoffbedarfs

Die Batchversuche mit NYROF-Farbstofflösung haben erwiesen, dass in der anaeroben Reaktorstufe keine Reduktion des chemischen Sauerstoffbedarfs erfolgt.

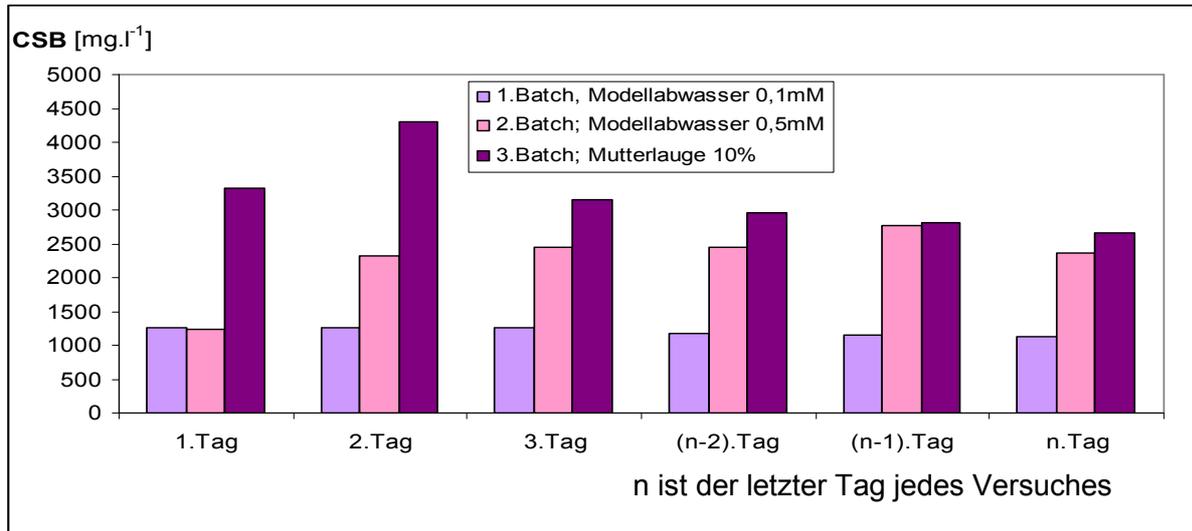


Abbildung 110: Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs im anaeroben Reaktor während des ersten Batchversuchs

Die Entwicklung des chemischen Sauerstoffbedarfs im aeroben Reaktor ist in Abbildung 111 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im aeroben Reaktor ein nahezu kontinuierlicher Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs von durchschnittlich  $3,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , stattfindet. Der angestiegene CSB-Wert reduzierte sich nach der Feedzugabe, und es wurde insgesamt ein ca 80%iger Abbau erreicht.

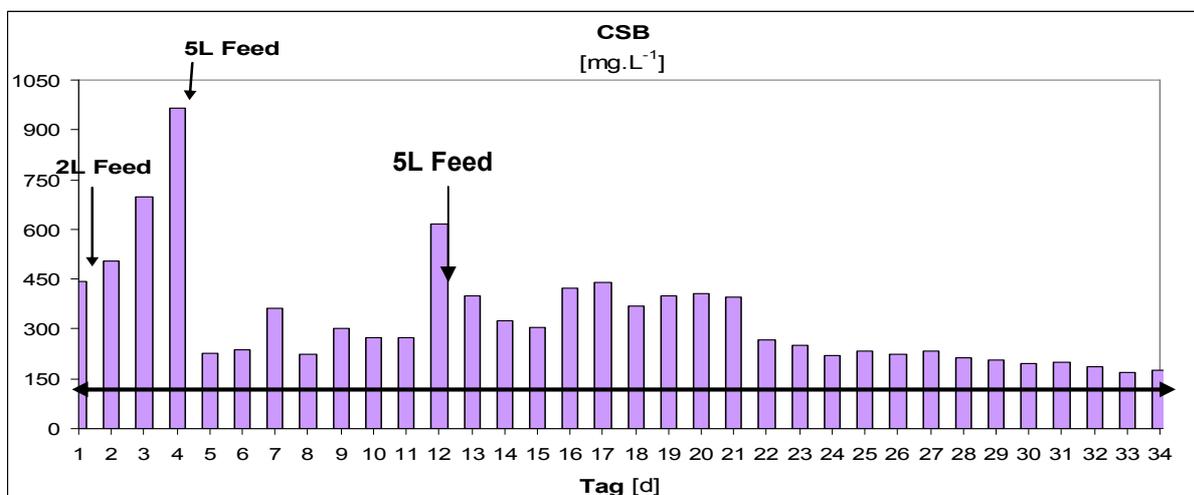


Abbildung 111: Verlauf des chemischen Sauerstoffbedarfs vom Realabwasser im aeroben Reaktor

## 6.22 Ermittlung der Reaktionskinetik anhand der HPLC–Peakflächen

Zur Bestimmung der Abbaukinetik des Azofarbstoffs NYROF wird die formale Hypothese einer Kinetik erster Ordnung im Bezug auf die Farbstoffkonzentration vorausgesetzt, wie in Kapitel 6.10 erläutert. Beim Auftragen der logarithmischen Konzentrationsänderung des untersuchten Farbstoffs  $\ln(C_t/C_0)$  über die Zeit sollte sich ein linearer Verlauf ergeben, dessen Steigung der Geschwindigkeitskonstanten entspricht.

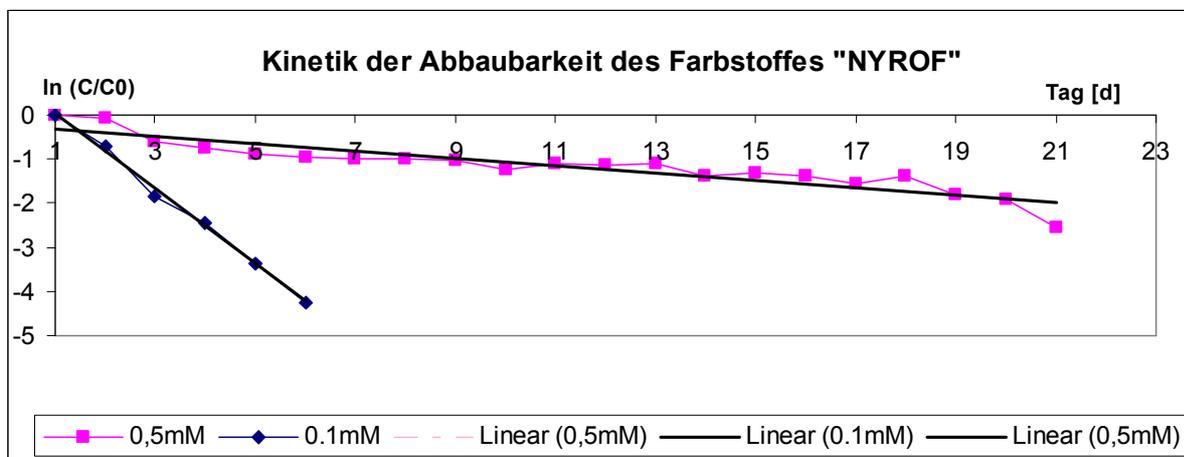


Abbildung 112: Kinetischer Verlauf des Abbaus des Farbstoffs NYROF im anaeroben Reaktor

Tabelle 31: Ermittelte kinetische Formeln und Geschwindigkeitskonstanten im anaeroben Reaktor

Versuchsreihe	Kinetische Formel, $R^2$	$k$ [ $h^{-1}$ ]
1. Batch; 0,1mM	$y = -0.8525x + 0.8807$ ; $R^2 = 0.9959$	-0.8525
2. Batch; 0,5mM	$y = -0.1937x - 0.5237$ ; $R^2 = 0,8418$	-0.1937

Im zweiten Versuch wurde eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nachgewiesen. Bei diesem Versuch wurde die Farbstoffkonzentration um das Fünffache erhöht. Da das System hierdurch überlastet wird, benötigt die Bakterienkultur mehr Zeit zur Spaltung des Farbstoffs. Folgerichtig ist die deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen.

Da im Realabwasser keine Spuren vom Azofarbstoff nachgewiesen wurden, konnte für den dritten Batchversuch mit Realabwasser keine Kinetik bestimmt werden. Stattdessen war eine Abnahme der CSB- und Farbzahlwerte während des Versuchs festzustellen.

### **6.23 Entfärbungs- und Abbaumechanismus der anaeroben Reduktion des Farbstoffs NYROF**

Wie beim Azofarbstoff CABVBF kann auch für diesen Farbstoff ein Mechanismus bezüglich des biologischen Abbaus vorgeschlagen werden. Hypothetisch ist davon auszugehen, dass im anaeroben Reaktor der Abbau bzw. die Entfärbung durch Reduktion der chromophoren Azobindungen als terminaler Elektronenakzeptor stattfindet [10], [119], [120], [121], [122], [123]. Das Prinzip beruht darauf, dass Sulfatbakterien zu Sulfid reduziert werden. Das reduzierte Sulfid spaltet dann den Farbstoff an der Azobrücke als terminaler Elektronenakzeptor. Dadurch wird Sulfid zu elementarem Schwefel oxidiert [36], [46], [119], [120], [119]. Es kann mit Hilfe des Online-Analysenverfahrens sodann untersucht werden, ob die nach Reduktion der 1. und der 2. Azobindung entstehenden Abbauprodukte im anaeroben Reaktor nachgewiesen werden können.

Die Abbildung 113 zeigt die Reduktion der 1. Azobindung im Farbstoff NYROF. Die Reaktionsbedingungen sind während der Behandlung in der Versuchskläranlage ermittelt worden. Alle in Abbildung 113 dargestellten Moleküle wurden im MS-Chromatogramm gefunden.

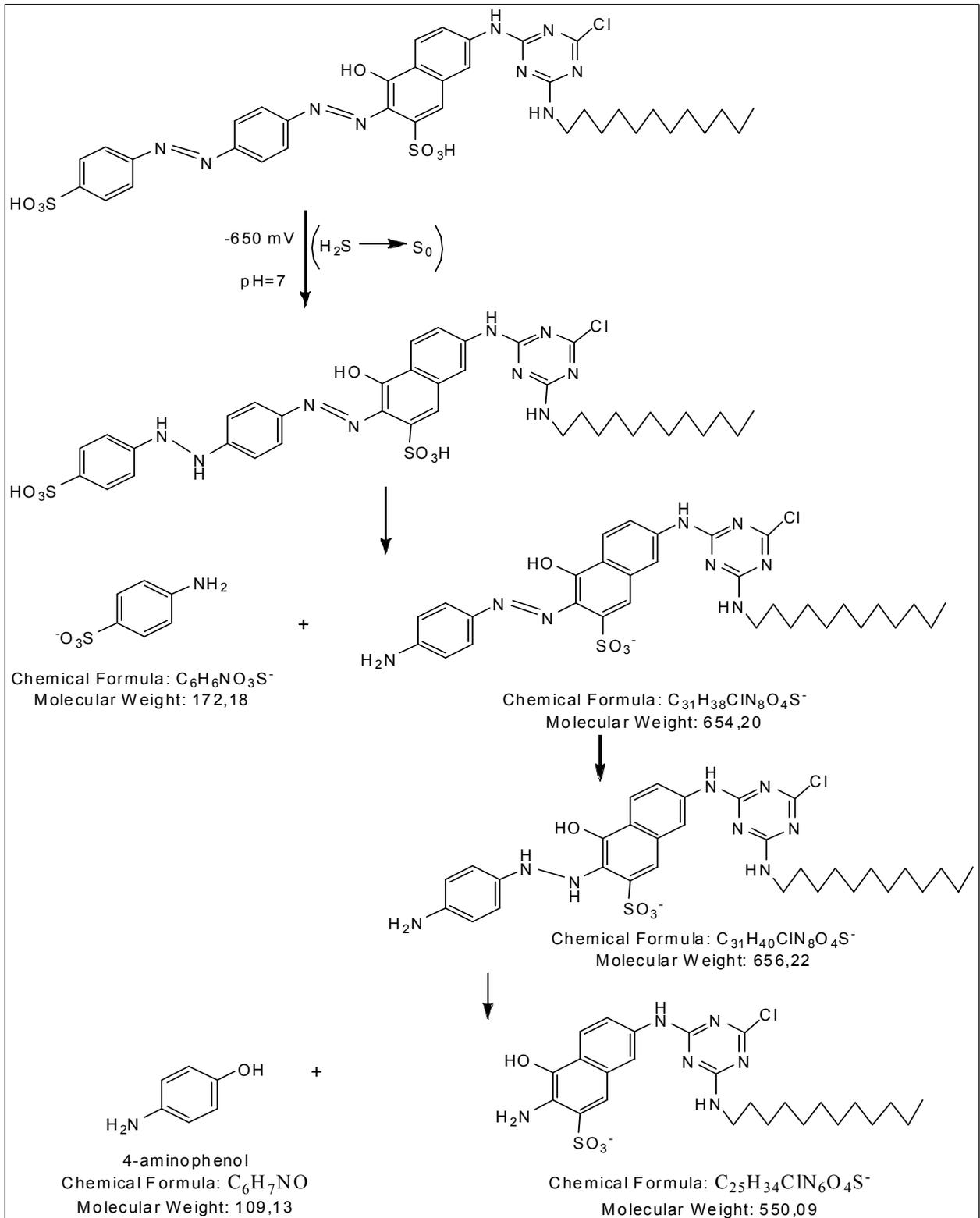


Abbildung 113: Die zweistufige Reduktion der 1. Azobindung des Diazofarbstoffes NYROF

Das im MS nachgewiesene Abbauprodukt (E)-3-((4-aminophenyl)diazenyl)-7-(4-chloro-6-(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-ylamino)-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure (M = 655

g/mol) besitzt eine Azobindung, und daher ist (hypothetisch) davon auszugehen, dass es weiteren Reduktionen im anaeroben Reaktor unterliegt. Bei der Reduktion einer Ortho-Hydroxyazobindung wird Ortho-Aminohydroxynaphtalin gebildet, dem in der Literatur die Funktion eines Redoxmediators zugeschrieben wird [10], [36]. Die Reduktion der Azobindung in diesem Stoff ist in Abbildung 114 dargestellt.

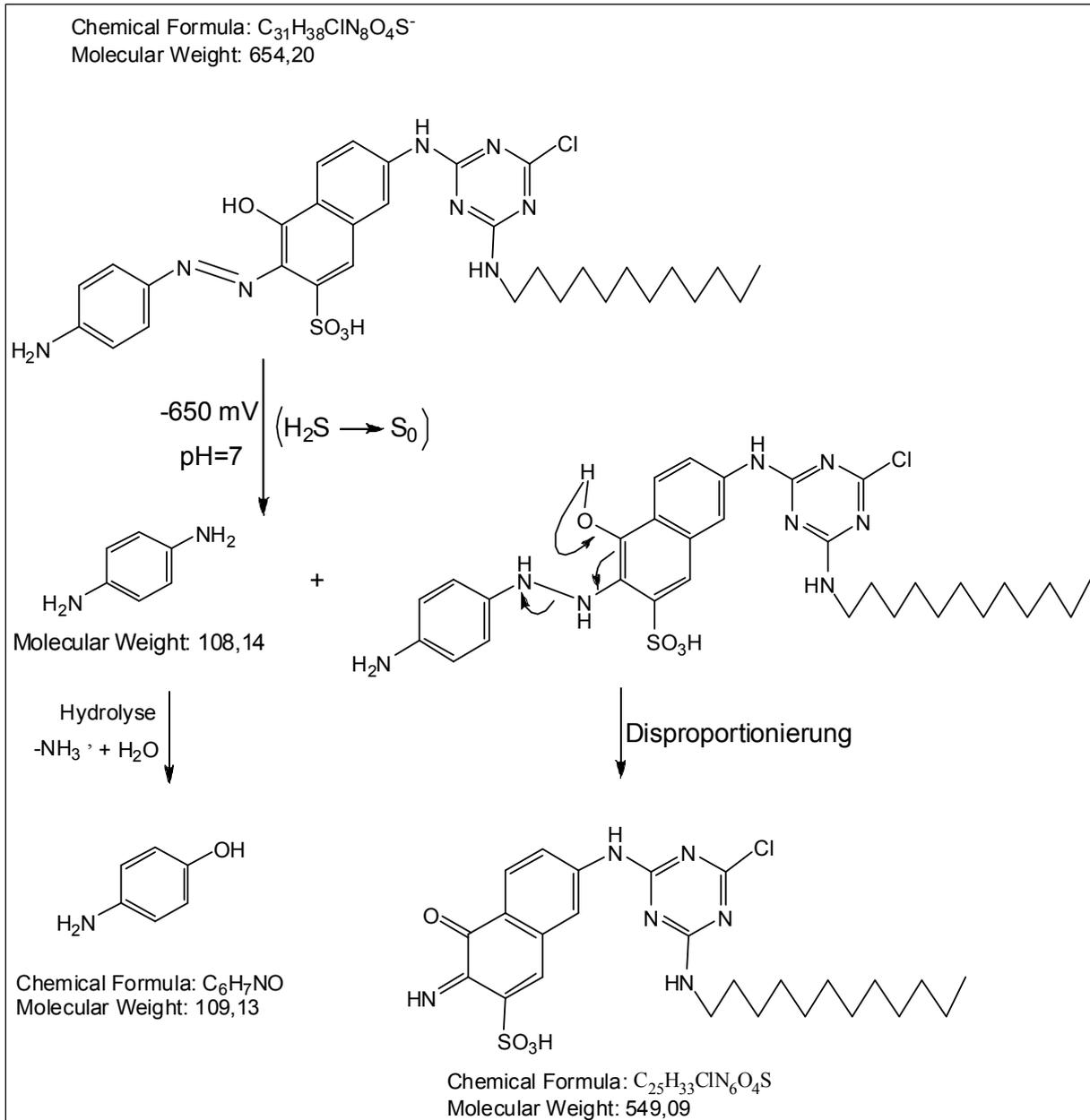


Abbildung 114: Reduktion des Intermediates mit  $m/z = 655,4$  im anaeroben Reaktor

Es wurde während des Online-Monitoring des anaeroben Reaktorinhaltes nur das Molekül mit  $m/z = 549$  beobachtet. Mit der Annahme, dass es sich bei diesem Ion um

ein Quasimolekülion der Form  $[M-H]^{-1}$  handelt, ist es das Molekül mit der Molmasse von 550 g/mol, das nach Hydrolyse und Autooxidation des Stoffes mit der Molmasse von 548 entsteht. Die Autooxidations- und Hydrolysenmechanismen sind in Abbildung 115 dargestellt. Der Mechanismus der Hydrolyse vom Imin zum Keton ist vom allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismus der Aminosäure-Dehydrogenasen abgeleitet [10], [36]. Bei der Reduktion von Azofarbstoffen mit ortho-ständigen Hydroxygruppen versus Azobindung bilden sich Autooxidationsprodukte, die sich bei der Hydrolyse eines Diimins zum Ketoimin bilden [10], [36], [124]. Wie beim Abbaumechanismus des Farbstoffs CABVBF (siehe S. 136-139) beschrieben, kann in wässriger Reaktionslösung das hydrolysierte Molekül ( $M = 552 \text{ g/mol}$ ) beim Kontakt mit Luftsauerstoff einer Oxidation unterliegen.

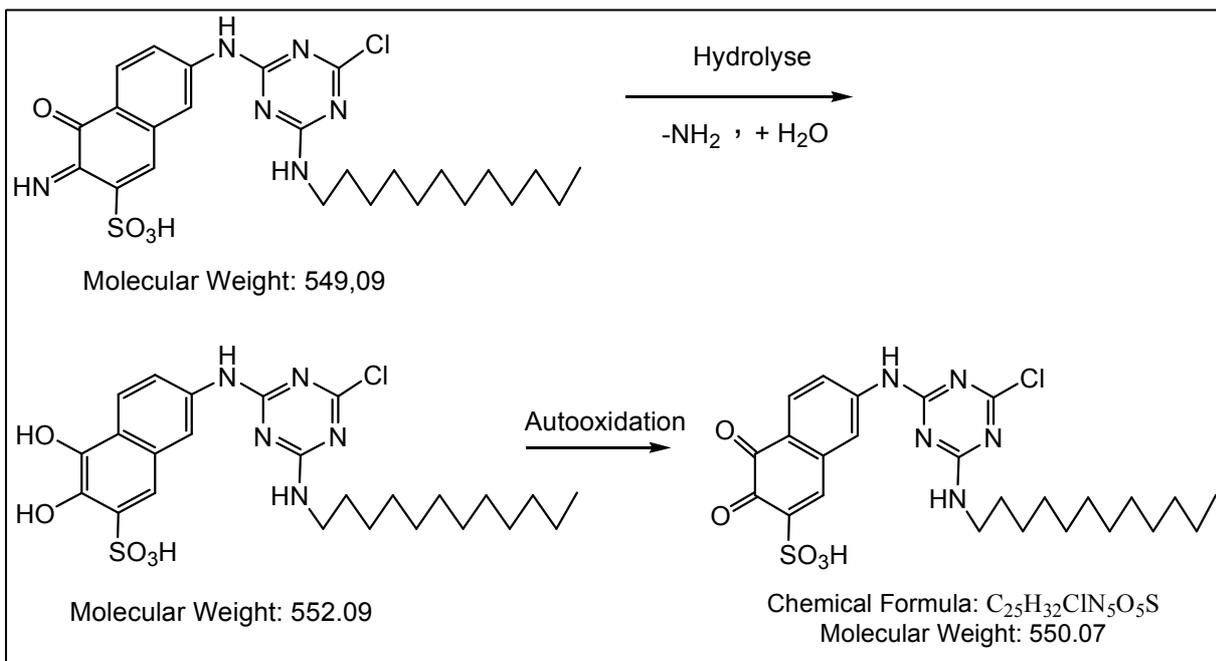


Abbildung 115: Hydrolyse und Autooxidation des Intermediates mit  $m/z = 548$

Die Reduktion der zweiten Azobindung des Farbstoffs NYROF und die dadurch gebildeten Abbauprodukte sind in Abbildung 116 dargestellt. Dabei wird eine Spaltung der Azobindung mit einer Hydroxygruppe in Ortho-Position angenommen, die im Rahmen einer Disproportionierungsreaktion reagiert wie in Abbildung 116 dargestellt. Das Primärreduktionsprodukt ( $M = 551 \text{ g/mol}$ ) wurde analytisch nicht nachgewiesen. Wie schon beschrieben und in Abbildung 115 dargestellt, unterliegt dieses Molekül einer Oxidation. Das oxidierte Molekül mit der Molmasse von 549 g/mol wurde im MS-

Spektrum ermittelt. Die reduktive Spaltung der zweiten Azobindung lässt sich wie folgt mit den ermittelten Daten unterstützen.

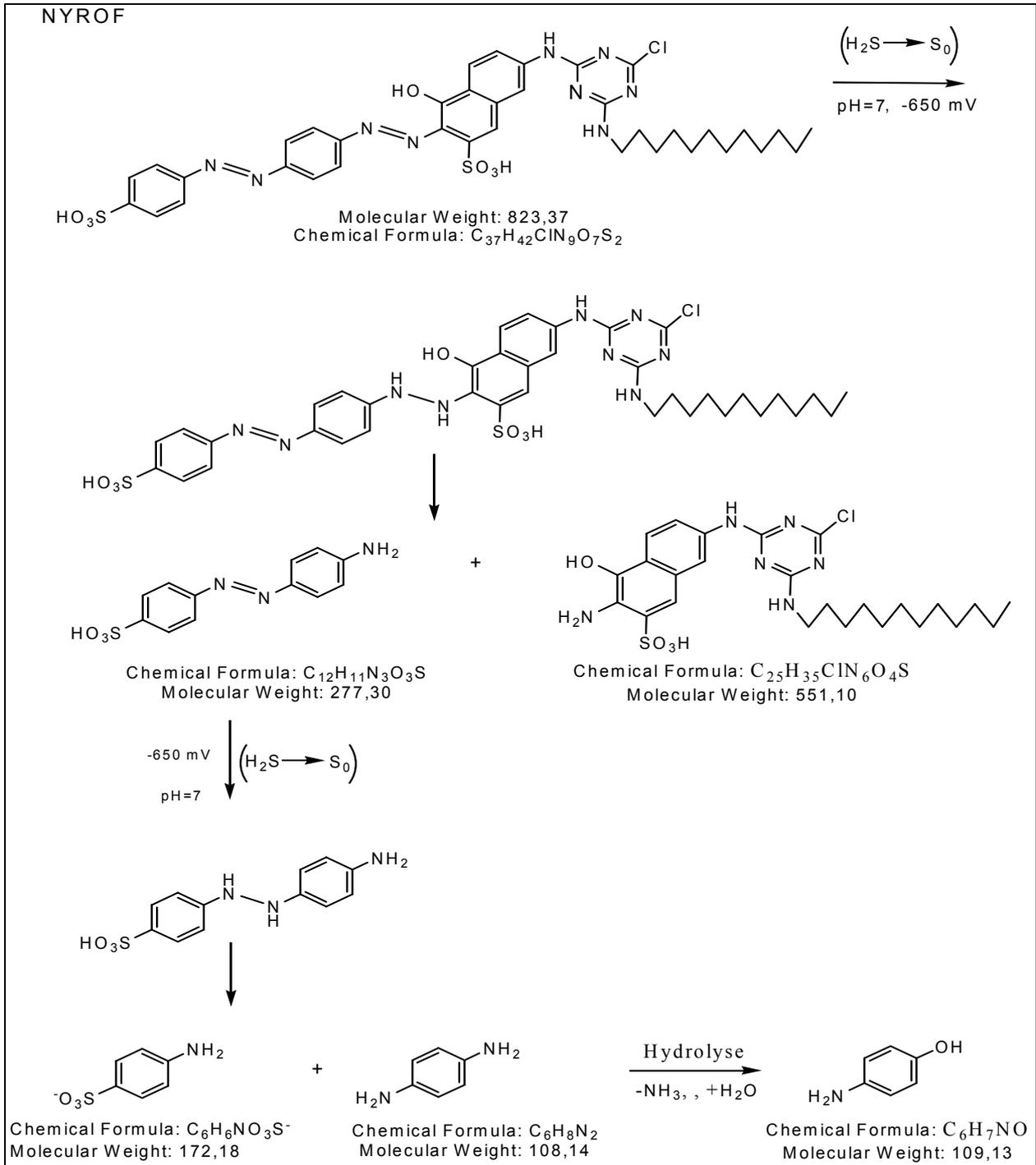


Abbildung 116: Die zweistufige Reduktion der 2. Azobindung des Diazofarbstoffs NYROF

Verliert das Molekül mit der Molmasse von 655,2 ein Cl-Atom, dann muss (hypothetisch) das Ion mit  $m/z = 619$  entstehen. Das Ion wurde im MS auch tatsächlich

ermittelt. Die folgende Abbildung zeigt die Entstehung dieses Ions. Weitere Ionen wurden im MS-Spektrum mit gleicher Retentionszeit des Moleküls mit  $m/z = 619,7$  bei 11,95 min gefunden. Diese Ionen können durch Abspaltung von  $[CH_3]^\bullet$ ,  $[C_2H_5]^\bullet$  und  $[C_3H_7]^\bullet$ -Radikalen entstehen. Diese Verbindungen zeigen keine oder eine nur vernachlässigbare Lichtabsorption im UV-VIS-Bereich (200-800 nm) aufgrund des DAD-Chromatogramms.

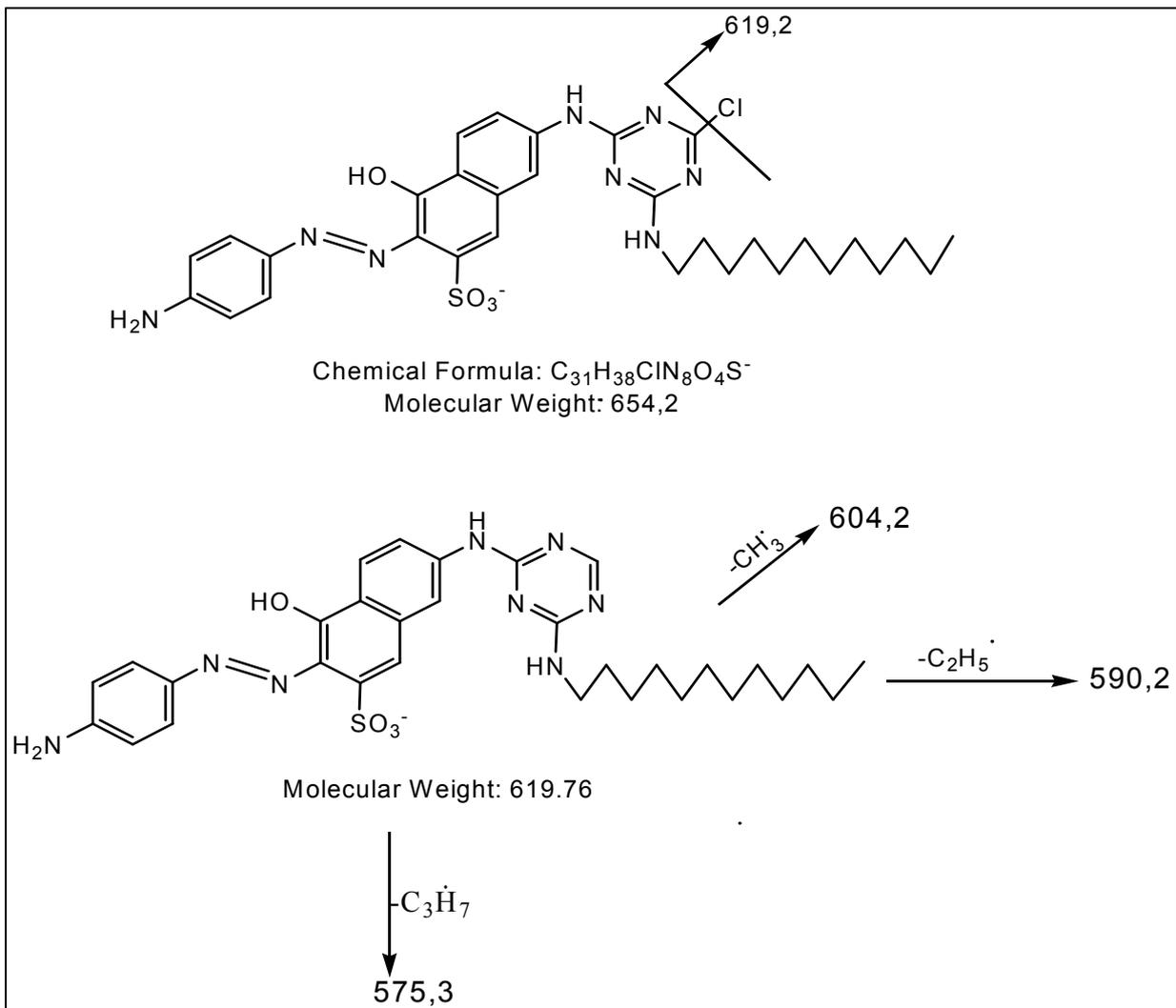


Abbildung 117: Entstehung einiger Intermediate nach der Reduktion der 1. Azobindung

### 6.24 Übersicht über die anaerob/aerobener Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe im realen Abwasser des Farbstoffs NYROF

Das stoffspezifische Monitoring der Inhaltsstoffe des realen NYROF-Abwassers in anaerob/aeroben Reaktoren beweist eine biologische Abbaubarkeit aller Verbindungen. In Tabelle 32 werden die im anaerob/aerob Reaktor detektierten Verbindungen aufgelistet. Alle im anaeroben Reaktor ermittelten Stoffe erwiesen sich als redundant im Verhältnis zum aeroben Reaktor. Aus den Ergebnissen im Rahmen des stoffspezifischen Monitoringverfahrens lässt sich für alle Stoffe eine über 90%ige Abbaubarkeit feststellen. Dies gilt auch für den neu detektierten Stoff mit  $m/z = 145$ .

Die für die ermittelten Stoffe vorgeschlagenen Strukturen wurden aus der Struktur des Azofarbstoffs NYROF abgeleitet und sind daher nicht zu 100% bewiesen.

Es wurden keine kritischen bzw. problemverursachenden Stoffe im Hinblick auf eine schwere Abbaubarkeit oder Akkumulation gefunden. Selbst die strukturmäßig nicht aufgeklärten Verbindungen weisen eine gute Abbaubarkeit auf.

Tabelle 32: Übersicht über alle Verfahrensschritte

m/z [amu]	Anaerob	Aerob	Abbaubarkeit	Azo-Bindung	Struktur
157,08	x	x	++	-	√
172,1	xx	x	++	-	√
175,2	x	x	++	-	√
115	x	x	++	-	√
108	x	x	++	-	√
145	-	xx	++	-	√
241,2	x	x	++	?	?
261,24	x	x	++	+	√

xx: intensiv; x: weniger intensiv, ++ : abbaubar; + : abbaubar; + -: schlecht abbaubar  
?: nicht klar; √: liegt vor, -: liegt nicht vor

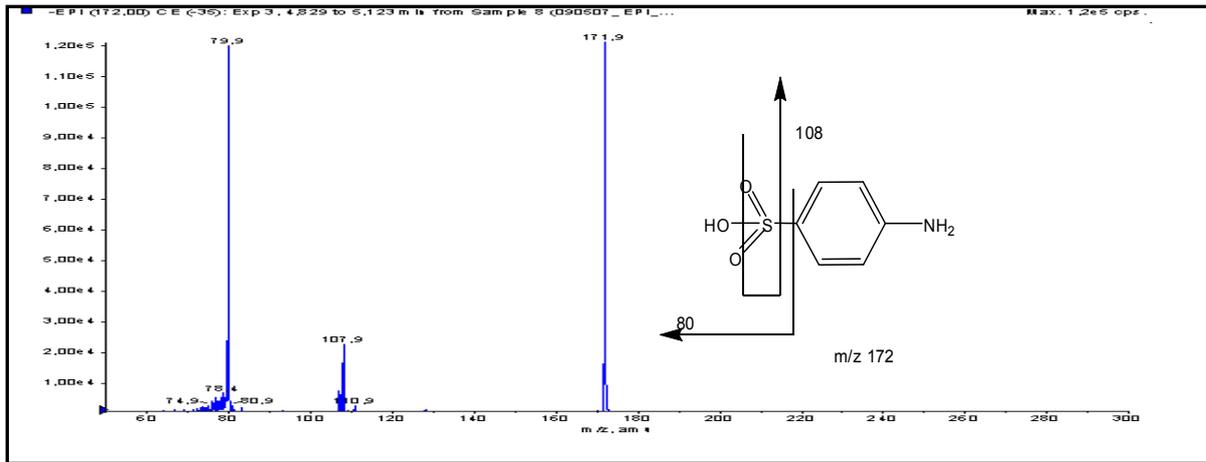


Abbildung 118: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff 3-Aminobenzolsulfonsäure

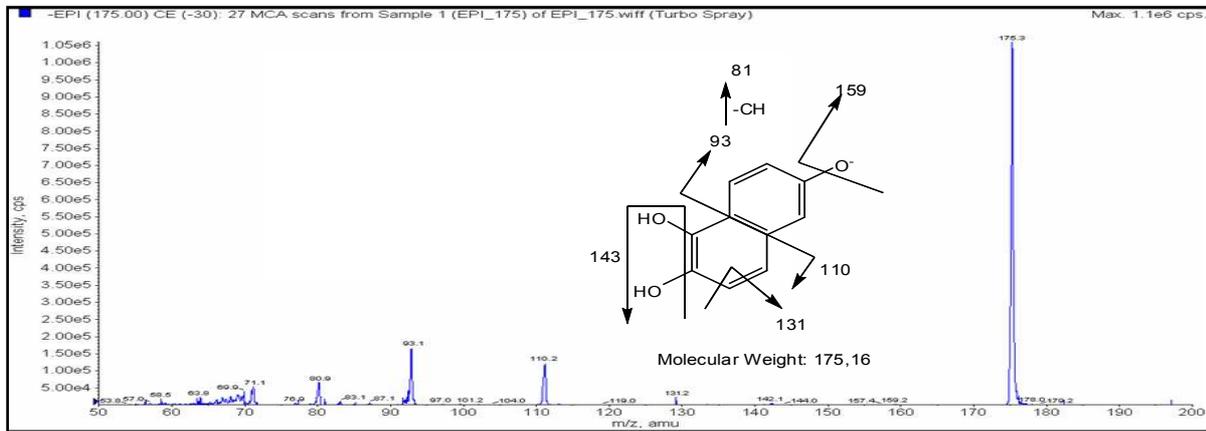


Abbildung 119: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff 1,2,6-Naphthalintriol

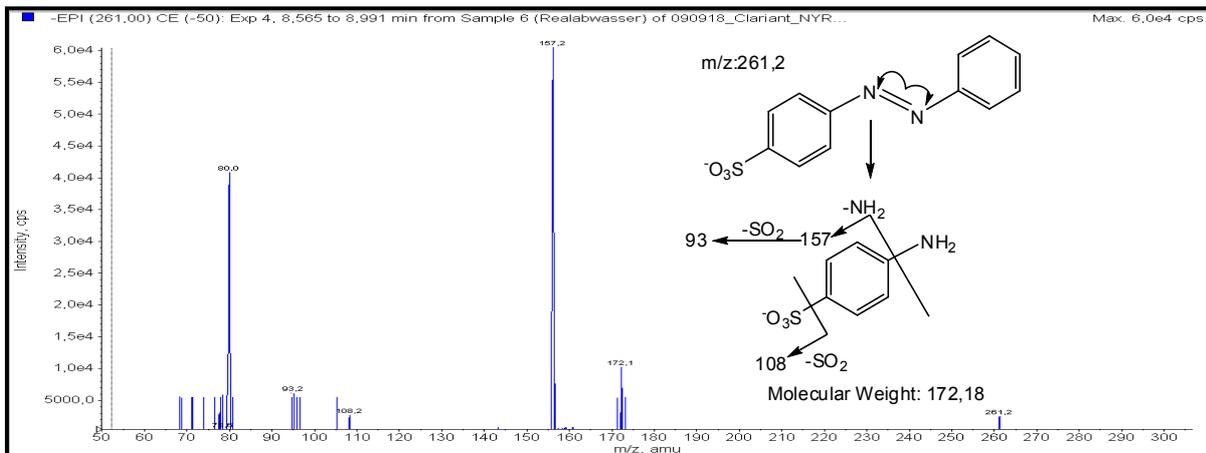


Abbildung 120: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff (Phenyldiazenyl)Benzolsulfonsäure

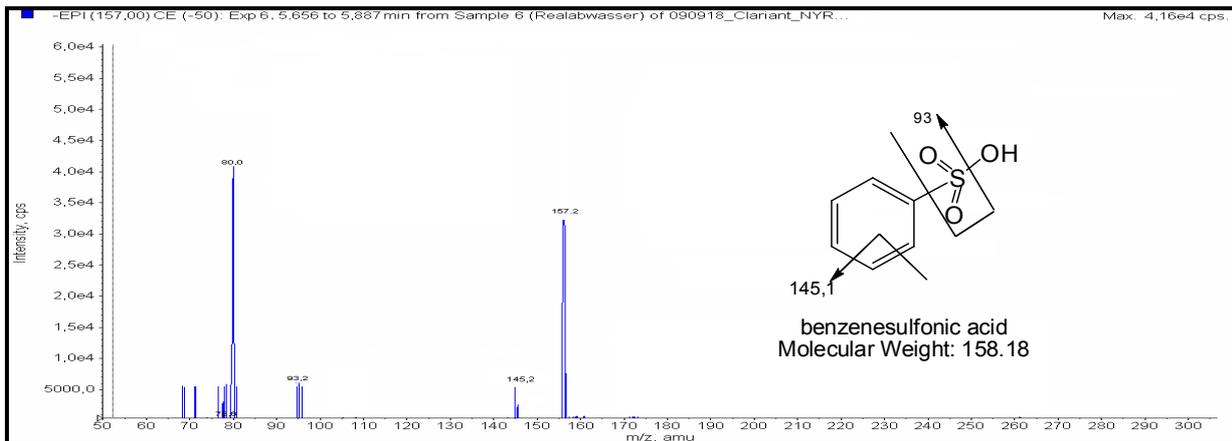


Abbildung 121: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff Benzolsulfonsäure

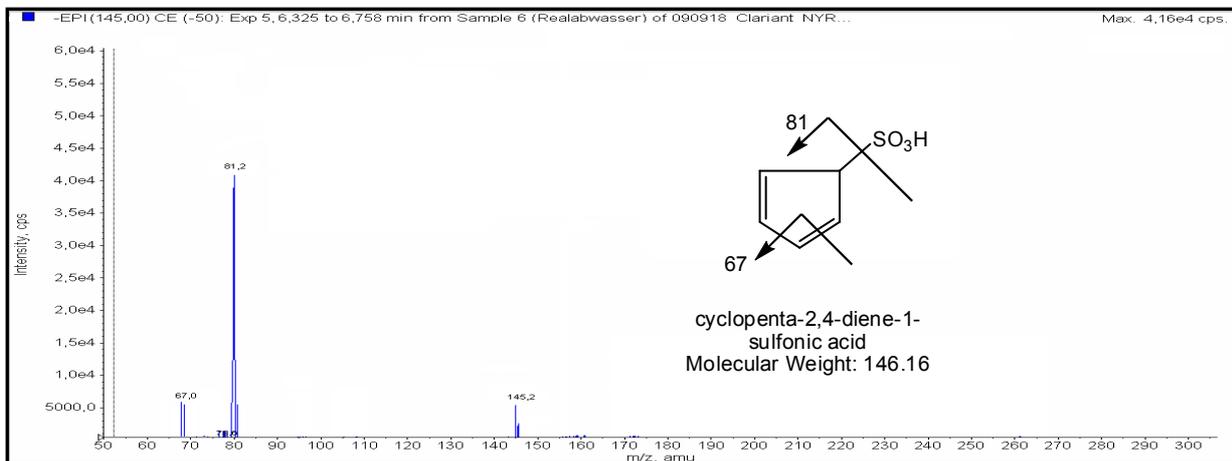


Abbildung 122: Fragmentierungsmuster und Strukturvorschlag für den Stoff Cyclopenta-2,4-diene-1-sulfonsäure

## 6.26 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbau des Farbstoffs NYROF

Der Abbau des Diazofarbstoffs NYROF wurde im Rahmen eines biologischen, zweistufigen, anaerob/aeroben Verfahrens zur Abwasserbehandlung untersucht. Für die Ermittlung der Entfärb- und Abbauleistung des Verfahrens sowie die Bestimmung der Kinetik der Abbaureaktion wurden prozessanalytische Online- und Offline-Messungen mittels des LC-DAD-ESI-MS-MS-Systems durchgeführt. Die flüssigchromatographischen Analysen wurden unter Nutzung von Tetrabutylammoniumacetat als Ionenpaarreagenz ermittelt. Für das halbquantitative Monitoring der Farbstoffkonzentration und des Intermediatenverlaufs wurde das

Monitoringverfahren im Hinblick auf die massenspektroskopische Analyse optimiert. Die Betriebsparameter wie Redoxpotenzial, pH-Wert und Temperatur sowie Summenparameter wie Farbzahl und chemischen Sauerstoffbedarf wurden eingehend untersucht. Hierbei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Es konnte nachgewiesen werden, dass die beiden Azobindungen im Farbstoff NYROF unter anaeroben Bedingungen reduktiv gespalten werden. Das Monitoring der Farbstoffkonzentration in der anaeroben Stufe erbrachte eine nachhaltige Korrelation des Farbstoffabbaus mit dem Redoxpotenzial. Der Redoxpotenzialwert lag im Bereich von -570 bis -650 mV. Aufgrund der ermittelten Werte ist allerdings festzustellen, dass der Azofarbstoff NYROF im Vergleich mit CABVBF biologisch schwer abbaubar ist. Während der vollständige Abbau des Farbstoffs CABVBF bei einer Konzentration von 0,5 mmol Farbstoff pro Liter Reaktorvolumen 2 Tage beanspruchte, bedurfte es für den Farbstoff NYROF mit gleicher Konzentration eines wesentlich längeren Zeitraums, i.e. 25 Tage. Es wurde nach zwei durchgeführten Batchversuchen eine Kinetik erster Ordnung für die Abbaureaktion des Farbstoffes bestimmt.

Die LC-MS-Ergebnisse des realen NYROF-Abwassers erbrachten keine Spuren des Hauptfarbstoffs. Alles deutete stattdessen auf ein vorbehandeltes Abwasser hin. Trotzdem wurde das vorbehandelte Abwasser in der Versuchskläranlage im anaerob/aeroben Reaktor behandelt, um die biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe zu untersuchen. Das stoffspezifische Monitoring der Inhaltsstoffe im realen Abwasser des Produktfarbstoffs NYROF ergab tatsächlich eine biologische Abbaubarkeit: Es wurde nach 45 Tagen ein 85%iger Abbau von allen Verbindungen erreicht. Die Inhaltsstoffe unterlagen weiteren Reaktionen in der oxidativen Stufe. Das Monitoring des Prozessverlaufs zeigte auch hier eine biologische Abbaubarkeit aller Stoffe. Es wurden bezüglich der biologischen Abbaubarkeit keine kritischen Stoffe während der Behandlung in den beiden Reaktoren gefunden.

Das Monitoring des biologischen Abbaus anhand relevanter Summenparameter erwies eine über 90%ige Entfärbung bei allen gemessenen Wellenlängen innerhalb von 11/30 Tagen für den ersten /zweiten Batchversuch mit der Farbstoffkonzentration von 0,1/0,5 mMol. Es wurde auch beim dritten Batchversuch eine 94%ige Farbigkeitsreduktion erreicht. Die Farbzahl in diesem Batchversuch lag nach der aeroben Stufe unter  $4 \text{ m}^{-1}$ . Es wurde festgestellt, dass beim ersten Batch in der anaeroben Stufe ein geringfügiger CSB-Abbau parallel zur Abbaureaktion stattfindet. Der CSB-Wert blieb im zweiten Batch

unverändert. Erst bei dem dritten Batchversuch mit realem Abwasser war eine Senkung des CSB-Werts zu beobachten. Diese Tatsache ist hauptsächlich auf die oxidierbaren Stoffe zurückzuführen, die nach der Behandlung des Abwassers entstehen. Der CSB-Verlauf der Verbindungen im aeroben Reaktor zeigte eine kontinuierliche Abnahme. Der CSB-Wert lag nach 22 Tagen bei 220 mg/l.

Die Empfehlung bezüglich der Zukunft lautet, dass kontinuierliche Versuche mit unbehandeltem Abwasser zur Ermittlung optimaler Redoxpotenzialwerte durchgeführt werden. Außerdem ist zu klären, ob die im Rahmen der Batchversuche ermittelte Verweilzeit in der kontinuierlichen Betriebsweise ausreichend ist und welche Auswirkungen eine Variation der Verweilzeit und die Raumbelastung haben.

Ein möglicher industrieller Einsatz des biologischen anaerob-aeroben Verfahrens zur Abwasserbehandlung erfordert weitere Informationen über das reale Abwasser, das von Clariant durch Flockung vorbehandelt wird.

## **7 Pilotierungskonzept für die anaerobe Behandlung hochkonzentrierter, azofarbstoffhaltiger Teilstromabwässer**

Die meisten Gewerbe- und Industriebetriebe haben ein betriebswirtschaftliches Interesse, leistungsfähige und kostengünstige Behandlungsmaßnahmen zur Abwasserreinigung zu betreiben. In aller Regel beinhalten die Vorbereitungen, die der Lösung eines Abwasserbehandlungsproblems dienen, zwei Phasen:

- Vorbereitende Vorversuche im Labor und deren Übertragung auf eine Versuchsanlage, gegebenenfalls Ermittlung der Funktionscharakteristik der Pilot-Anlage in Probeläufen.
- Betriebsphase der Pilotanlage, gekennzeichnet durch systematische Versuche zur Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen unter Berücksichtigung von Belastungsschwankungen [131], [132].

Nach der Durchführung der Voruntersuchungen im Labormaßstab und den Testläufen der Versuchskläranlage im Batch- und kontinuierlichen Betrieb galt es, die gewonnenen reaktionsmechanistischen Kenntnisse über die Abbaureaktionen und die ermittelten optimalen Betriebsparameter als Grundlage zu nehmen, um den Vorschlag für die prozesstechnische Gestaltung und Auslegung einer anaeroben Reinigungsanlage in Form eines anaeroben Reaktors auszuarbeiten. Der Betrieb der Versuchsanlage gibt Aufschluss über die zu berücksichtigenden Parameter und deren Regelung bzw. Steuerung in der Großanlage.

Um eine erfolgreiche biologische Behandlung in der Großanlage zu gewährleisten, ist die Voraussetzung maßgeblich, dass die Inbetriebnahme des neuen anaeroben Reaktors unter denselben Bedingungen stattfindet wie in der Versuchskläranlage.

Es ist aber nur selten möglich, alle Ähnlichkeitstheoretischen Gesichtspunkte vollumfänglich zu berücksichtigen. Daher empfiehlt es sich, ein Verzeichnis der wichtigen Zielgrößen herzustellen und die prozessdeterminanten Parameter nach Prioritäten zu berücksichtigen [132].

In Rahmen der entsprechenden Konzeption wurden dieser einige Annahmen zugrunde gelegt, um die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine Großanlage zu ermöglichen:

- Durchmesser-Höhenverhältnis oder Schlankheitsgrad;
- Umwälzrate, die der durchfließenden Volumenmenge im Reaktor entspricht,
- Verweilzeitverhalten, basierend auf kinetischer Berechnung und gewonnen mittels der Versuchsdurchläufe im Versuchsreaktor.

Auf der Grundlage der vorausgesetzten Hypothesen ließ sich die Kenntnis über den zufließenden Volumenstrom des Abwassers als Berechnungsgrundlage für die Bemessung abwassertechnischer Reinigungsanlagen bemessen, die hierbei von herausragender Bedeutung ist. Die Berechnungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Basierend auf der ermittelten Kinetik der Abbaureaktion des Farbstoffs CABVBF (siehe S.134) kann die hydraulische Verweilzeit berechnet werden. Die allgemeine Formel für eine Kinetik 1. Ordnung lautet:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k \times t,$$

mit:  $k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstant [ $\text{h}^{-1}$ ],

$t$  = Verweilzeit [h],

$k'$  = Gleichungskonstant [-],  $\Rightarrow$

$$t = \ln\left(\frac{C_{\text{aus}}}{C_{\text{ein}}}\right) - 0,297 \quad / \quad -0,05116 \quad [\text{hr}]$$

Auf dieser Basis wurden verschiedene Verweilzeiten für den kontinuierlichen Betrieb berechnet. Die optimale Lösung besteht wiederum darin, die Verweilzeit auszuwählen, bei der sich das System im Steady-State-Zustand befindet. Die ermittelte hydraulische Verweilzeit im Steady-State-Zustand für die Raumbelastung von  $0,56 \text{ mmol L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  liegt bei 0,88 bis 1 Tag. Mit dem bekannten Reaktorvolumen,  $3 \text{ m}^3$ , lässt sich der Volumenstrom  $V^\circ$  [ $\text{m}^3/\text{d}$ ] wie folgt berechnen:

$$\tau = \frac{V_R}{V} \rightarrow \dot{V} = \frac{V_R}{\tau} \rightarrow \rightarrow$$
$$\dot{V}_{\text{max}} = 5,68 \text{ m}^3/\text{d}$$
$$\dot{V}_{\text{min}} = 5,0 \text{ m}^3/\text{d}$$

Für ein System ohne Membrantrennung kann dem Reaktor bei linearer Hochrechnung eine tägliche Dosis zwischen 0,98 bis 4,89 kg Farbstoff zudosiert werden. Die Berechnungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 33: Abbaumöglichkeiten für CABVBF bei linearer „Hochrechnung

Zulaufangaben	Versuchsreaktor 0,04 m <sup>3</sup>	Pilotanlage 3 m <sup>3</sup>
Feedkonzentration [mMol/l]	7	7
Feedkonzentration [g/l]	5,44	5,44
Flussrate [l/h]	0,1-0,5	12,5-62,5
Flussrate [g/h]	0,54-2,72	68-340
Flussrate [g/d]	13,1-65,3	982-4897,5
Raumbelastung [g/d.l <sub>Reaktor</sub> ]	0,38-1,87	0,33-1,63
Abbauleistung [mMol/ l <sub>Reaktor</sub> ·h]	2,48x10 <sup>-3</sup>	2,48x10 <sup>-3</sup>
Abbauleistung [mMol/ l <sub>Reaktor</sub> ·d]	0,05952	0,05952

Basierend auf den hypothetischen Voraussetzungen wie gleichbleibende Geometrie- und Strömungsverhältnisse sowie Umwälzrate ließen sich die folgenden technischen Daten berechnen:

Tabelle 34: Technische Daten

Höhe/Durchmesser	1.567
Durchmesser [m]	1.60
Höhe [m]	2.500
Fläche [m <sup>2</sup> ]	2.00
V <sub>R</sub> [m <sup>3</sup> ]	4.999
V <sup>o</sup> <sub>Pumpe</sub> [m <sup>3</sup> /h]	25.0
V <sup>o</sup> <sub>Pumpe</sub> [m <sup>3</sup> /s]	0.007
ω <sub>R</sub> [m/s]	0.0035
ω <sub>L</sub> [m/s]	2.0293
Umwälzung [n/h]	5
D <sub>Leitung</sub> [mm]	66 <sup>4</sup>

mit V<sub>R</sub>: Reaktorvolumen  
ω<sub>R</sub>: Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor

<sup>4</sup> Für die Leitung wurde der in der Industrie am häufigsten gebrauchte Leitungsdurchmesser mit folgenden Spezifikationen ausgewählt: Nennweite DN 65 mit Rohraußendurchmesser 70 mm; Grenzabmaße Außen (+-) 0,3; Rohrrinnendurchmesser 66 mm; Wanddicke 2 mm; Grenzabmaße Wand (+-) 0,1; Gewicht 3,409 kg/m.

$\omega_L$ : Strömungsgeschwindigkeit in der Leitung,  
 $V_{\text{Pumpe}}^\circ$ : Volumenstrom der Pumpe

Im Folgenden werden die wichtigsten Parameter vorgestellt und ihr Einfluss auf das gesamte Verfahren wird ausführlich erläutert.

Zwecks Errichtung einer anaeroben Reinigungsanlage werden im Allgemeinen Hochreaktoren aufgrund ihres geringeren Platzbedarfs bevorzugt [133]. Hierbei genießen Stahlbehälter mit innerem und äußerem Korrosionsschutz Vorrang [18].

Im Rahmen des Belebungsverfahrens wird die Biomasse üblicherweise durch ein nachgeschaltetes Sedimentationsbecken (Nachklärung) zurückgehalten und wieder in den Bioreaktor zurückgeleitet. Die Biomassenkonzentration wird durch die Abscheideleistung des Nachklärbeckens begrenzt. Beim Überschreiten eines Trockensubstanzgehalts von ca. 4-6 g/l ist ein sicherer Rückhalt nicht mehr gewährleistet [3], [133], [134]. Es gibt verschiedene Verfahrenstechniken, welche einem externen Biomassenrückhalt dienen, i.e. Absetzbecken, Lamellenabscheider, Flotation, Filtration und Zentrifugation [133]. In jüngster Zeit werden bei biologischen Abwasserbehandlungsverfahren häufig Membranbioreaktoren (MBR) eingesetzt. Die Reaktoren sind eine weiterentwickelte Form des klassischen Belebungsverfahrens für die Abwasserbehandlung. Bei einer Mikrofiltrationsmembran wird das gereinigte Abwasser vom belebten Schlamm abgetrennt. Meist werden die Membranmodule direkt in den belebten Schlamm getaucht. Das behandelte Abwasser (Permeat) wird mittels Überdruck abgezogen [133], [135]. Dieses Verfahren empfiehlt sich bei der gestellten Aufgabe, da durch eine geeignete Membranauswahl gewährleistet ist, dass Stoffe mit noch nicht reduzierten Azobrücken im anaeroben Reaktor verbleiben.

Als ausschlaggebende Vorteile der MBR-Technik lassen sich die hohe Ablaufqualität des Wassers und der sehr geringe Platzbedarf anführen [135]. Die Membranen stellen eine Barriere dar, die Feststoffe komplett zurückhält. Somit lässt sich die Ablaufqualität des Abwassers sowohl hinsichtlich der hygienischen als auch der chemischen Parameter verbessern [135]. Auf diesem Wege kann die Konzentration der Biomasse in der Belebung gegenüber der konventionellen Verfahrenstechnik erheblich gesteigert werden. In der Regel werden MBR-Anlagen mit Feststoffkonzentrationen von 10 bis 12 g/l betrieben [134], [135]. Da das Wasser nach der Filtration frei von Feststoffen und hygienisch unproblematisch ist, kann es entweder direkt als Brauchwasser wiederverwendet oder eine nachfolgende Nanofiltrations- oder Umkehrosmose-

Membran durchlaufen, um den Wasserkreislauf zu schließen [133], [135]. Da in diesem Fall die Nachklärung entfällt und die Biomassenkonzentration im Belebungsbecken ansteigt, kann der Platzbedarf im Vergleich zur konventionellen Technik um 50% eingespart werden [135]. Darüber hinaus ist der Prozess unabhängig vom Sedimentierverhalten der Biomasse. Diesen Vorteilen steht der Nachteil entgegen, dass MBR im Vergleich mit konventionellen Belebungsanlagen einen erhöhten Energiebedarf haben. Außerdem müssen die Membranen aufgrund von Ablagerungen (Scaling und/oder Fouling) an den Membranflächen regelmäßig gereinigt werden. Die Abwasserzusammensetzung spielt hier eine entscheidende Rolle, welche sich eng mit der Häufigkeit und Effektivität der Reinigung korrelieren lässt [35], [134], [135], [137].

Im Allgemeinen können Festbettreaktoren sowohl im Aufstrom als auch im Abstrom betrieben werden. In der Praxis finden im Aufstrom betriebene Festbettreaktoren eine häufigere Anwendung. Die Biomasse befindet sich in suspendierter Form in den Hohlräumen im Trägermaterial und kann daher stärker als der Biofilm an dem Abbauprozess beteiligt werden [133]. Die im Aufstrom betriebenen Reaktoren funktionieren aus diesem Grund effektiver und leistungsfähiger, solange es gelingt, die suspendierte Biomasse in dem Reaktor zu halten. Solche Systeme eignen sich für feststoffarme, hochbelastete Abwässer, da Feststoffe in abströmig angelegten Festbettreaktoren aufgrund der gleichgerichteten Strömung und Sedimentation leichter ausgetragen werden. Im Abstrom betriebene Reaktoren sind daher verstopfungssicherer und eignen sich eher für die Behandlung feststoffreicherer Abwässer [133], [134]. Unter diesen Voraussetzungen kann der neu erstellte anaerobe Reaktor zwecks Behandlung hochbelasteter azofarbstoffhaltiger Abwässer mit den Farbstoffen CABVBF und NYROF im Aufstrom betrieben werden.

Als optimale Bedingungen für die Mischpopulation aus hydrolysierenden und versäuernden Bakterien gelten folgende Parameter: eine Temperatur von 38 °C, ein pH-Wert von 6,8-7,2 und ein Redoxpotenzial unter -450 mV .

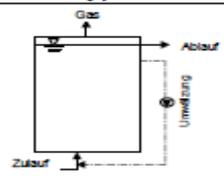
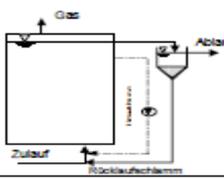
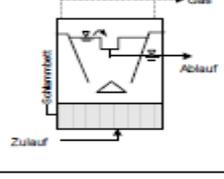
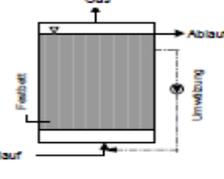
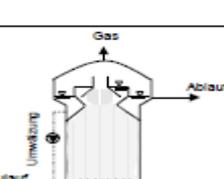
Verfahrenstechnik	Reaktortypen	Reaktorbezeichnung	Anmerkung
Ohne Biomasse-anreicherung		<u>Ausschwemmreaktor</u> [Rührkessel, Gärkanal, CSTR (Completely Stirred Tank-Reactor)];	Einstufige, homogene, kontinuierliche Reaktoren
Mit Biomasse-Anreicherung		<u>Anaerobes Belebungsverfahren</u> [Kontaktverfahren oder Kontaktschlammverfahren, UAC (Upflow Anaerobic Contact)];	Einstufige, kontinuierliche Reaktoren mit Biomasserückführung
Mit Biomasse-anreicherung		<u>Schlammbedreaktor</u> [UASB-Reaktor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor), Upflow Reaktor]	
Mit Biomasse-anreicherung		<u>Festbettreaktor</u> AF (Anaerobic Filter), Biofilmreaktor, UAF (Upflow Anaerobic Filter), DSFF-Reaktor (Downflow-Stationary Fixed Film Reactor). DFFR (Downflow Fixed Film Reactor). Teilfestbettreaktor, Festbett-Umlaufreaktor;	
Mit Biomasse-anreicherung		<u>Wirbelbettreaktor</u> [Schwebebettreaktor: Fließbettreaktor, Wirbelschichtreaktor, Up-flow-Verfahren]	

Abbildung 123: Gegenüberstellung der verwendeten Reaktortypen zwecks anaerober Behandlung industrieller Abwässer [134]

## 7.1 Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge

### 7.1.1 Abwasser- und Schlammbeschaffenheit

Die unbedingte Voraussetzung für eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den halbtechnischen Anlagen auf eine Großanlage besteht darin, dass die Großanlage mit dem Abwasser betrieben wird, das auch in der Versuchsanlage behandelt wurde. Dabei ist zu beachten, dass selbst geringfügige Veränderungen in der Beschaffenheit des Abwassers zu einem wesentlich anderen Verhalten im Rahmen der Behandlung des Abwassers in den einzelnen Stufen führen können [130]. Daher ist zu berücksichtigen, dass innerhalb der Pilotierung ähnliche Abwässer mit gleicher Zusammensetzung

behandelt werden. Ein weiterer Faktor besteht in der Schlammbeschaffenheit. Der anaerobe Abbau durchläuft vier Stufen, Hydrolysephase, Versäuerungsphase, Acetogenphase und Methanogenphase.

Die seit geraumer Zeit gesammelten Erfahrungen des Arbeitskreises mit den Farbstoffen sprechen dafür, dass es sich bei der Öffnung der Azobrücken der verwendeten Azofarbstoffe im anaeroben Vorbehandlungsschritt unter gezielt gewählten Prozessbedingungen im Wesentlichen nicht um einen echten, selektiv enzymatischen oder mikrobiologischen Verfahrensschritt handelt. Es wird kein anderes Substrat außer den Azofarbstoffabwässern zugegeben, und die Biozönose ist in diesem Fall ein günstiger Lieferant von Redox-Equivalenten, die aus dem Stoffwechsel der anaeroben Mischkultur herrühren. Es wird kein Biogas oder Überschussschlamm gebildet. Für den Betrieb der Anaerobstufe bedeutet dies einen Vorteil. Sie ist robust und kann auch Schwankungen bezüglich der Azofarbstoffart gut verkraften.

Für eine Entfärbung der meisten gelösten Farbstoffe ist das Erreichen der Methanogenphase nicht erforderlich. Eine Entfärbung kann während der Hydrolyse- und Versäuerungsphase stattfinden [18].

Bei biologischen Verfahren ist in der Regel eine bis zu mehreren Wochen dauernde Adaptationsphase nötig. Erfahrungsgemäß schließt die Inbetriebnahme von anaeroben Festbettreaktoren das Problem ein, dass sich die Biozönose sehr langsam entwickelt und der Festbettbewuchs dementsprechend nur zögerlich einsetzt [134]. Da bei der Inbetriebnahme einer neu erstellten Anaerobanlage meist kein adaptierter Anaerobschlamm zur Verfügung steht, kann auf die Verwendung von Faulschlamm aus kommunalen Faulbehältern zurückgegriffen werden. Dieser Schlamm ist als Inokulum<sup>5</sup> universell geeignet, da er über ein breites Spektrum anaerober Mikroorganismen verfügt. Allerdings dauert es einige Zeit, bis sich eine leistungsfähige, spezialisierte Biozönose gebildet hat, welche den typischen Substrat- und Betriebsverhältnisse der neuen Anlage gerecht werden. Der einzufahrende Reaktionsraum sollte zunächst vollständig mit dem Bioschlamm befüllt werden, bevor die Substratzufuhr erfolgt [132], [133]. Durch Verwendung eines Trägermaterials, welches über einen Durchmesser zwischen 5 und 25 µm und 1,5-3 Volumenprozent des Reaktorvolumens verfügt, kann die Schlammabsetzeigenschaft verbessert werden [136]. Als Trägermaterial wurden im

---

<sup>5</sup> „Eine Menge lebender Mikroorganismen, die zu ihrer Vermehrung auf ein frisches Nährmedium aufgebracht werden. Dies erfolgt unter keimfreien Bedingungen, um Infektionen mit Fremdkeimen zu vermeiden“ [137].

Rahmen der Untersuchung aktivkohlebeschichtete PU-Schaumwürfel verwendet. Vorversuche zur optimalen Bestückung des anaeroben Bioreaktors mit Schlamm und Schaumwürfeln haben ergeben, dass durch die Immobilisierung mit PU-Schaumwürfeln eine wesentliche schnellere Abbaurate des Farbstoffs erzielt wird [10], [35], [136].

Zusätzlich kann beim Einsatz aktivkohlebeschichteter PU-Schaumwürfel (PU-Carrier), welche zu einer Immobilisierung des Bakterienstamms führt, das Fouling der Membranoberfläche erheblich reduziert werden. Die Immobilisierung auf aktivkohlebeschichteten PU-Schaumwürfeln kann den Schlamm bzw. die Mikroorganismen vor äußeren Einflüssen (pH-Wert-Schwankungen, Temperaturschwankungen, etc.) schützen. Insgesamt leistet die Beschichtung mit Aktivkohle einen Beitrag für die Verbesserung der Reduktionsvorgänge [10], [36], [136][61].

### 7.1.2 pH-Wert

Eine unbehinderte Entwicklung der Mikroorganismen ist sehr eng mit einem optimalen pH-Wert verbunden. Die anaerobe Biozönose ist als sehr pH-spezifisch einzustufen. In der Literatur wird der Toleranzbereich für den pH-Wert allgemein mit pH=6,8 bis pH=7,5 angegeben [135]. Die pH-Wert-Problematik stellt sich bei der anaeroben Industrieabwasserbehandlung als erheblich problembelasteter im Vergleich mit der Behandlung kommunaler Schlämme dar. Die pH-Werte von Industrieabwässern liegen häufig weit ab vom neutralen Bereich und sind dementsprechend stark sauer oder alkalisch, so dass sie für einen anaeroben Abbau nur schlecht oder gar nicht zugänglich sind. Bei allen Abwässern, zu denen auch die zu behandelnden Teilstrom-Abwässer der Farbstoffe CABVBF und NYROF mit pH-Werten von 2,2 und 2,7 gehören, ist eine pH-Wert-Korrektur vor der biologischen Reinigung notwendig. Während der biologischen Behandlung in der Versuchskläranlage waren Schwankungen des pH-Werts zu beobachten. Da der überwiegende Teil der aus den beiden Azofarbstoffen herrührenden Abbauprodukte sauer ist, war häufig eine pH-Wert-Senkung festzustellen. Zur pH-Wert-Anhebung kann Natronlauge oder Kalklösung und zur pH-Wert-Senkung Säure verwendet werden. Die im Rahmen der Untersuchung verwendeten Lösungen waren 0,5 mM Natronlauge und 0,5 mM Schwefelsäure.

### 7.1.3 Temperatur

Biochemische Reaktionen sind stark temperaturabhängig. Sie verlaufen bei steigenden Temperaturen bis zu einem Temperaturoptimum schneller (über 40 °C), weil in thermodynamischer Hinsicht zum Abbau organischer Substanz weniger Energie erforderlich ist. Die Umsatz- und Wachstumsrate aller Mikroorganismen steigt zunächst an. Beim Erreichen des Temperaturoptimums sinkt sie aber sehr schnell auf Null ab [138]. Dies Faktum lässt sich mit der Denaturierung (Zerstörung) der Enzyme und Nukleinsäuren (DNA, RNA) erklären [138]. Das Temperaturoptimum der jeweiligen Bakterienart ist dem psychophilen Bereich (4-15 °C), dem mesophilen Bereich (20-42 °C) oder dem thermophilen Bereich (45-70 °C) zuzuordnen [138]. Im Rahmen der durchgeführten Versuchsergebnisse wurde ermittelt, dass für den Abbau von Azofarbstoffen der Temperaturbereich im mesophilen Bereich auf 37 bis 38 °C eingestellt werden muss. Daher sollte der Versuchsreaktor über eine Temperierung verfügen und bei 38°C betrieben werden.

### 7.1.4 Redoxpotenzial

Während der Untersuchung der biologischen Behandlung der Azofarbstoffe CABVBF und NYROF konnte gezeigt werden, dass das Redoxpotenzial als Haupteinflussfaktor anzusehen ist, der für den Abbau bzw. die vollständige Reduktion der Azobindungen bei beiden Farbstoffe verantwortlich ist. Ein negatives Redoxpotenzial bildet die notwendige Voraussetzung für die Entfärbung im anaeroben Milieu durch Reduktion zu Aminen.

Es konnte nachgewiesen werden, dass im Hinblick auf alle bisher im Arbeitskreis untersuchten Azofarbstoffe die anaerobe Reduktion als ein Prozess zu gelten hat, der vom Redoxpotential und nicht von speziellen Kulturen an Mikroorganismen abhängt.

Es lässt sich auch mit „normalen“ Faulturmkulturen erzielen, wenn diese entsprechend mit Azofarbstoffen geprägt und angewöhnt werden. Beim Reactive Black 5 mit zwei Azobrücken geht zunächst nur eine Azobrücke auf, was mit dem Redoxpotenzial und dem Zulauf deutlich korreliert (Tabelle 35). Die absolute Farbstoffkonzentration ist dabei nicht so entscheidend wie die Raumbelastung und der Adaptationsgrad der Biologie.

Für RB5 war es möglich, mit der vorhandenen adaptierten anaeroben Schlammkultur zu Raumbelastungen von bis zu 4 mMol pro Liter und Tag zu kommen, solange das Redoxpotenzial unter  $-200$  mV lag. So dann erlauben diese Konzentrate insgesamt bei einer relativ geringen hydrodynamischen Verweilzeit von 3-4 Tagen noch eine Entfärberrate von 95 %. Liegt das Redoxpotenzial im Anaerobreaktor höher, dann steigt die Zahl der Intermediate durch Restazobrücken, die aerob schwer abbaubar sind.

Die durchgeführte Untersuchung im kontinuierlichen Betrieb erbrachte einen Schwellenwert von  $-450$  mV für den Azofarbstoff CABVBF. Liegt der Redoxpotenzialwert im anaeroben Bioreaktor unterhalb dieses Schwellenwertes, werden die Azobindungen reduziert und Intermediate gebildet. Beim weiteren Abbau der azobindungshaltigen Abbauprodukte sank das Redoxpotenzial weiter bis auf  $-620$  mV ab.

Tabelle 35: Erzielte charakteristische Entfärbungsparameter für untersuchte Azofarbstoffe

Raumbelastung RB5-Hydrolysat [mmol/ L Tag]	an	Erforderliches Redoxpotenzial [mV]	Entfärbungsrate [%]	Hydraulische Verweilzeit [Tage]
0,5 - 1,5		-150 bis -200	95	4-12
3 – 4		-200 bis -250	95	3-4
0,562		-450 bis -620	95	10

Folgende Redoxpotenzial-Schwellenwerte wurden für die ausgewählten Azofarbstoffe ermittelt. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, dass bei entsprechender Beladung alle Azobrücken vollständig geöffnet werden, da sich dies in der aeroben Stufe schlecht durchführen lässt und bei Verschleppung Störungen im Betrieb der oxidativen Stufe auftreten können.

Tabelle 36: Minimal erforderliche Redoxpotenzialwerte für die vollständige anaerobe Behandlung der Farbstoffe

Farbstoff	Redoxpotenzial [mV]
RB 5	-225 bis -400
RO 16	-310
RO 107	-400
CABVBF	-470 bis -620
NYROF	-650
DRIMARO	-320

Es ist davon auszugehen, dass alle Azofarbstoffe vollständig anaerob zu behandeln sind, solange es möglich ist, ein Redoxpotenzial von mindestens -650 mV vorzugeben. Während der Untersuchungen wurde Ethanol als Induktor dem anaeroben Reaktor zugegeben. Ein Induktor wirkt als Elektronendonator zwecks Übertragung von Wasserstoff auf Azobindungen. Dies bedeutet, dass während der Behandlung und nach Reduktion des Induktors der freigewordene Wasserstoff auf Redoxmediatoren wie NADH bzw. NADPH und FADH übertragen wird. In den weiteren Schritten nehmen die Azobindungen als terminaler Elektronenakzeptor den Wasserstoff von diesen reduzierenden Redoxequivalenten auf, um anschließend reduziert zu werden (siehe Seite 33). Durch die gezielte Zudosierung von Ethanol lässt sich das Redoxpotenzial dementsprechend absenken.

Sowohl im Rahmen der Batchversuche als auch des kontinuierlichen Betriebs mit unterschiedlichen Farbstoffbeladungen bzw. Raumbelastungen ist das Redoxpotenzial infolge der Ethanol-Zugabe bis zu einem Wert von -620 mV gesunken. Daraus lässt sich ableiten, dass die Dosierung des Ethanols zu einer Senkung des Redoxpotenzials führt.

Durch die nachgewiesene Korrelation zwischen der Farbstoffkonzentration bzw. Raumbelastung und des Redoxpotenzials (siehe Seite 113-114 und Seite 166-167) kann ein Senkungseffekt im Verhältnis der Abnahme der Raumbelastung zum Absenken des Redoxpotenzials abgeleitet werden. Während des kontinuierlichen Betriebs wurde ein Anstieg des Redoxpotenzials auf -100 mV (siehe Seite 125) bei

Verdopplung der Raumbelastung beobachtet. Folglich kann das Redoxpotenzial mithilfe der Änderung der Raumbelastung gesteuert werden.

Auf der Grundlage der im Rahmen der Versuche gewonnenen Informationen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass das Redoxpotenzial sich einerseits über die Höhe der Raumbelastung und andererseits über eine Ethanol dosierung steuern lässt. Aus technischer Sicht und um einen leistungsfähigen Entfärbungsprozess zu gewährleisten, ist unter optimalen Bedingungen eine Regelung des Redoxpotenzials durch Ethanolzugabe zu bevorzugen.

Die Einstellung wechselnder Raumbelastungen durch die Regelung des Zulaufvolumens erfordert Pufferkapazitäten, die bei geringer Zulaufmenge das anfallende Abwasservolumen auffangen müssten [134].

Die Versuche zur Entfärbung von CABVBF-haltigem Realabwasser haben nachgewiesen, dass bei einer kontinuierlichen Ethanolzugabe von 10 mL EtOH pro Tag das Redoxpotenzial bei einer Raumbelastung von 0,12 bis 0,56  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ , was einer Feedkonzentration von 1,5 bis 7 mM Farbstoff entspricht, bei etwa  $-450$  mV gehalten werden kann.

## **8 Gesamtzusammenfassung**

### **8.1 Ziele der prozessanalytischen Verfahrensweiterentwicklung**

Das Ziel der Verwendung der LC- bzw. LC-MS-Prozessanalysetechnik bestand darin, nachzuweisen, wie chemische und biochemische Prozesse durch eine stoffbezogene, prozessintegrierte Analytik detailliert aufgeklärt und optimiert werden können. Die mit der Massenspektrometrie verkoppelte Online-Flüssigchromatographie bietet den Vorteil einer prozessbegleitenden stoffspezifischen Mehrkomponentenmessung. Sie dient hierbei zugleich der automatisierten Bestimmung von Einzelstoffkonzentrationen, was neben der Prozesskontrolle kinetische und reaktionsmechanistische Informationen liefert und eine Aussage über die ablaufenden Prozessen erlaubt.

Es konnte nachgewiesen werden, dass das entwickelte Online-LC-MS-prozessanalytische Verfahren eine optimale und effektive Methode darstellt, um ein schnelles, robustes und kontinuierliches Prozessmonitoring zu gewährleisten. Mithilfe dieser Technik war es möglich, die Entfärbeprozesse und die Abbaubarkeit aller Verbindungen in den anaeroben und aeroben Bioreaktoren stoffspezifisch zu beobachten.

Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen für die untersuchten Azofarbstoffe konnte nachgewiesen werden, dass die anaerobe Reduktion einen wesentlichen Einfluss auf den gesamten Entfärbungsprozess hat und vorrangig vom Redoxpotenzial, nicht aber von speziellen Kulturen an Mikroorganismenabhängig ist. Die mittels LC-MS-Daten manifestierte Korrelation zwischen dem anaeroben Abbau und dem Redoxpotenzial ermöglicht eine Prozesskontrolle über die Steuerung des Redoxpotenzials. Dasselbe wurde über eine Induktor-Zugabe mittels Ethanolzusatz (2-3 mL innerhalb der Batchversuche, bis zu 10 mL im kontinuierlichen Versuch pro 40 Liter und Tag) geregelt. Zulauf und Induktor-Zugabe wurden jeweils geregelt, indem das Redoxpotenzial in der anaeroben Behandlungsstufe kontinuierlich gemessen wurde. Es wurden die Schwellenwerte des Redoxpotenzials für die ausgewählten Azofarbstoffe ermittelt. Bei Einstellung des Redoxpotenzials unterhalb des Schwellenwertes ist es möglich, fast alle Azofarbstoffe anaerob vollständig zu reduzieren (siehe Seite 197).

Das beschriebene biologische Verfahren, das auf der Kontrolle des Redoxpotenzials beruht, erlaubte die Vorbehandlung der untersuchten Azofarbstoffe im Maßstab von

zwei 40-Liter-Reaktorstufen mit einer Entfärberate bis zu etwa 95%. Dieses Ergebnis erfüllt die Anforderung des Anhangs 38 der Abwasserverordnung vom Januar 2004.

Durch die mikrofiltrationsmembranbasierte Probenahme konnten kontinuierlich repräsentative Proben aus der Pilotanlage dem Analysengerät zugeführt werden. Diese Maßnahme war speziell für den anaeroben Reaktor vorteilhaft, da die Proben sauerstofffrei aufbereitet werden müssen. Insbesondere diese anaeroben Intermediate beeinflussen die Arbeitsweise der sich anschließenden biologischen Aerobstufe. Durch die eingesetzten Membranen war eine feststofffreie Probenahme gewährleistet.

Die entwickelte chromatographische Methode auf der Grundlage des ionenpaarchromatographischen Verfahrens mit Tetrabutylammoniumacetat als Ionenpaarreagenz zeichnete sich durch ihre hohe Selektivität bezüglich der organischen Verbindungen aus, bei denen es sich zumeist um sulfonierte benzol- und naphthalinbasierte Verbindungen handelte. Dadurch war es möglich, sowohl polare als auch mittel- bis nicht-polare Verbindungen abzutrennen und schließlich mit dem Dioden-Array-Detektor bzw. Massenspektrometer zu detektieren.

Durch Entfernung der kationischen Matrixbestandteile und insbesondere des Tetrabutylammonium-Kations mittels kationischer Suppression, installiert zwischen der Ionenchromatographie und der Ionenquelle, konnte eine störungsfreie Ionisierung der Verbindungen erfolgen. Diese Maßnahme gewährleistete eine präzise MS-Analyse mit einer erhöhten Empfindlichkeit.

Das Elektrospray-Interface war im negativen Ionenmodus am besten für die massenspektrometrische Detektion der untersuchten Azofarbstoffe sowie ihrer Abbauprodukte geeignet. Für die unbekanntes Verbindungen konnten die Fragmentierungsspektren mittels Einsatz des EPI-Scan-Modus erstellt werden. Auf dieser Grundlage konnten Molekülstrukturen vorgeschlagen werden, welche ihrer Identifizierung dienen.

Anhand der aus MS- bzw. DAD-Messungen resultierenden Peakflächen wurden die Konzentrationsverläufe aller Verbindungen und schließlich ihre Abbaubarkeit in den anaerob-aeroben Prozessstufen halbquantitativ beobachtet und berechnet. Dabei war es möglich, sowohl farbige als auch nicht farbige Stoffe und folglich kritische und problemverursachende Stoffe zu bestimmen und zu identifizieren.

## **8.2 Ergebnisse der Online-Prozessanalysetechnik zur Verfahrensoptimierung der Behandlung azofarbstoffhaltiger Abwässer**

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, ein biologisches Behandlungsverfahren zu entwickeln, das eine 95%-ige Entfärbung und einen hohen CSB-Abbau gewährleistet. Die Farbigkeit und die CSB-Werte sollten soweit reduziert werden, dass die gereinigten Abwässer für die indirekte Einleitung in die kommunale Kläranlage geeignet sind. In diesem Zusammenhang mussten auch nicht farbige Abbauprodukte identifiziert werden, die (i) beim Übergang von der Anaerobstufe zur Aerobstufe die Biomasse stören können (nicht geöffnete Azobrücke), (ii) am Ende des Prozesses noch potenziell toxisch sind (aromatische Amine) oder (iii) sich akkumulieren können.

Dazu wurde ein biologisches Behandlungsverfahren entwickelt, das sich aus einem zweistufigen Bio-Membran-Reaktorsystem für azofarbstoffhaltige Abwässer zusammensetzt und auf einer anaeroben, reduktiven Spaltung der Azobindung und einer nachgeschalteten aeroben oxidativen Behandlungsstufe mit Bio-Membran-Reaktoren beruht.

Es wurde geprüft, ob die ausgewählten Azofarbstoffe anaerob entfärbbar sind und ob die durch Öffnung der Azobrücke entstandenen Amine in den weiteren oxidativen Schritten in gut abbaubare Bruchstücke überführt werden können.

Um das biologische Behandlungsverfahren für salzhaltige azofarbstoffdominierte Farbabwässer mit Durchsichtigkeitsfarbzahlen (DFZ) in einem Bereich von 30.000 bis 50.000 m<sup>-1</sup> störungsfrei verfolgen zu können, wurde das im letzten Abschnitt beschriebene Online-LC-MS-Prozessmonitoringsystem mit kontinuierlicher Kopplung für das zweistufige Bio-Membran-Reaktorsystem (je 40 Liter) eingesetzt. Dabei konnten Proben vollautomatisch und direkt aus der Flüssigkeit der anaeroben und aeroben Biomasse gezogen und die auftretenden Abbauprodukte getrennt und jeweils identifiziert werden.

Durch das stoffspezifische Monitoring der farbigen und nicht farbigen Substanzen im anaeroben und aeroben Bioreaktor konnte nachgewiesen werden, dass im Rahmen der anaeroben Behandlungsstufe die beiden Azofarbstoffe sowie die Azobindung enthaltenden Nebenprodukte und Intermediate bei Einstellung des geeigneten Redoxpotenzials auf ihre entsprechenden Amine reduziert werden. Es wurde nachgewiesen, dass der anaerobe Prozessschritt einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtentfärbeleistung hat.

In der Pilotanlage wurden die beiden Reaktoren diskontinuierlich (Batch) und kontinuierlich betrieben. Für die beiden untersuchten Azofarbstoffe wurde unter beiden Betriebsbedingungen eine 95%-ige Entfärbung und eine über 90%-ige CSB-Reduktion erreicht. Anhand der mittels Monitoring-Verfahren ermittelten Daten wurde die Abbaubarkeit der untersuchten Azofarbstoffe mit Summenparametern wie dem Redoxpotenzial und den Farbzahlen korreliert, und es wurden die Abbaumechanismen der beiden Aofarbstoffe bestimmt.

Bei der Belastung des anaeroben Reaktors mit Modell- und Realabwässern bei Raumbelastungen von 2 bis zu 7 mM CABVBF pro Liter Reaktorvolumen konnte nachgewiesen werden, dass die Spaltung beider Azo-Doppelbindungen ab einem Redoxpotenzial von -450 mV möglich ist. Es ergab sich, dass der Schwellenwert für den Abbau des CABVBF bei -450 mV liegt. Bis einem Redoxpotenzialwert von -620 mV wurden die Intermediate mit Azobrücken komplett abgebaut.

Das Monitoring der NYROF-Farbstoffkonzentration in der anaeroben Behandlungsstufe erwies auch eine deutliche Korrelation des Farbstoffabbaus mit dem Redoxpotenzial. Es wurde eine vollständige Reduktion ab einem Redoxpotenzial von -570 bis -650 mV beobachtet.

In Einklang mit den ermittelten Konzentrationsverläufen ist allerdings auch festzustellen, dass der Azofarbstoff NYROF im Vergleich mit dem Farbstoff CABVBF biologisch schwerer abbaubar ist. Während zum vollständigen Abbau des Farbstoffs CABVBF bei einer Konzentration von 0,5 mmol pro Liter Reaktorvolumen 2 Tage im Batchbetrieb benötigt wurden, dauerte derselbe Prozess für den Farbstoff NYROF mit gleicher Konzentration wesentlich länger, i.e. 25 Tage.

In diesem Zusammenhang wurde untersucht, wie die Prozess im Einzelnen kinetisch und mechanistisch abläuft und welche Bedingungen (pH-Wert, Redoxpotenzial, mögliche Beladungen/ Durchsätze usw.) eingehalten werden müssen.

Bezüglich der Farbstoffe CABVBF/ NYROF war es möglich, mit der vorhandenen adaptierten anaeroben Schlammkultur Raumbelastungen von bis zu 7/ 0,5 mMol pro Liter Reaktorvolumen und Tag zu erzielen, solange das Redoxpotenzial unter -450 mV/ -650 lag.

Anhand der ermittelten DAD- bzw. MS-Daten wurde eine Kinetik erster Ordnung für die Abbaureaktion der beiden Farbstoffe bestimmt. Der Hauptmechanismus der Entfärbung

der Diazofarbstoffe CABVBF und NYROF war auf eine zweistufige reduktive Spaltung der Azobindungen zurückzuführen.

Die entstandenen Amine unterlagen im aeroben Bioreaktor einem weiteren Abbau. In der Versuchsreihe mit Realabwasser des Farbstoffs CABVBF war in der oxidativen Stufe Restfarbigkeit im Ablauf des Behandlungsverfahrens zu beobachten, welche auf die schwer abbaubaren Amine CSRF (M= 303 g/mol), Hydroxynaphtalin (M=143 g/mol) und PANSA (M= 298 g/mol) zurückzuführen ist. Trotz ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit wurde keine Rückverfärbung festgestellt.

In Übereinstimmung mit den kinetischen Berechnungen wurde eine Abbaurrate von  $2,48 \cdot 10^{-3} / 0,0017$  mmol CABVBF/ NYROF pro Liter Reaktorvolumen in einer Stunde ermittelt. Bei der Behandlung von CABVBF wurde herausgefunden, dass die im Rahmen der Batchversuchen analysierte Verweilzeit in der kontinuierlichen Betriebsweise ausreichend war.

Auf der Grundlage der ermittelten Kinetik der Abbaureaktion lässt sich die hydraulische Verweilzeit berechnen. Die ermittelte hydraulische Verweilzeit liegt zwischen 0,88 bis 1 Tag für CABVBF und 25 Tage für NYROF.

Das Monitoring des biologischen Abbaus anhand des Summenparameters Farbigkeit bewies bei der Behandlung von CABVBF im kontinuierlichen Betrieb eine 80%-ige Entfärbung bei allen gemessenen Wellenlängen innerhalb von 12 Tagen. Bei Batch-Versuchen wurde im anaeroben Reaktor innerhalb von 12 Tagen eine ca. 70%-ige Farbigkeitsreduktion erzielt. Die Farbzahl lag im Ablauf der Versuchskläranlage bei  $7 \text{ m}^{-1}$ .

Das Monitoring der biologischen Entfärbung des Farbstoffs NYROF bewies eine über 90%ige Entfärbung bei allen gemessenen Wellenlängen innerhalb eines Zeitraums von 11 und 30 Tagen für die beiden Batchversuche mit einer Farbstoffbeladung von 0,1/ 0,5 mmol pro Liter Reaktorvolumen. Es wurde beim dritten Batchversuch mit Realabwasser eine 94%-ige Farbigkeitsreduktion erreicht. Die Farbzahl lag im Ablauf des aeroben Reaktors unter  $4 \text{ m}^{-1}$ .

Beim Monitoring der untersuchten Modell- und Realabwässer des Farbstoffs CABVBF lagen die CSB-Werte zwischen 2500 bis 4500 mg/L. Bei der Behandlung von CABVBF sank der CSB-Wert bis zu 150 mg/L (im Batch-Modus) und 250 mg/L (im kontinuierlichen Modus) ab. Demnach wurde eine über 80 %-ige CSB-Eliminierung erreicht. Der CSB-Abbau beim Realabwasser mit NYROF und einer CSB-Belastung von

4500 mg/L ergab eine weitestgehende Reduktion bis zu 210 mg/L, welche einem über 90%-igen Abbau entspricht.

Auf diesen Grundlagen wurde ein Vorschlag für die Auslegung eines 3 m<sup>3</sup> anaeroben Reaktors erarbeitet, der auf der Übertragung der mechanistischen und kinetischen Ergebnisse beruht. Zu diesem Zweck wurden geeignete Prozessparameter wie das Redoxpotenzial, der pH-Wert und die Raumbelastung zur Verfügung gestellt.

### **8.3 Ergebnisse der Prozessanalysetechnik zur Beurteilung der Abbaubarkeit von Schadstoffen aufgrund von Organophosphatverbindungen in Abwässern**

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Untersuchungsergebnisse des aquasonolytischen Behandlungsverfahrens für organophosphathaltige Textilveredelungsabwässer des Unternehmens ADO Gardinenwerke. Die auf Organophosphatverbindungen beruhenden Antiflammschutzstoffe Stoff A, Stoff B und Stoff C gelten als Verursacher der Phosphor-Fracht im Abwasser. Sie werden im Bereich der Textilveredelung eingesetzt, um die Schwerentflammbarkeit und die antistatische Aufladung der Produkte (Gardinen- und Dekostoffe) zu gewährleisten, und fallen danach in den Abwässern an.

Diese Stoffe erwiesen sich durchgehend als problematisch, da sie im Rahmen der biologischen und chemischen Behandlungsverfahren nicht in dem gewünschten Umfang abgebaut bzw. zurückgehalten werden.

Mithilfe einer Bilanzierung wurde die Menge aller anfallenden Abwässer mit entsprechendem Phosphorgehalt im gesamten Veredelungsprozess ermittelt, um die Hauptverursacher für die Phosphor-Fracht zu bestimmen und die optimale Stelle für eine sonochemische Vorbehandlung festzulegen. Es wurde in diesem Zusammenhang nachgewiesen, dass jeweils die Stufe des Nachwaschens der Gardinen und der Reinigung der Behandlungswanne innerhalb des Bearbeitungsprozesses Schwerentflammbarkeit (SEF) für den Gesamtphosphorgehalt im gesamten Abwasser verantwortlich sind.

Die einzelnen Reinsubstanzen und das Realabwasser wurden analytisch mithilfe von Ionenpaarflüssigchromatographie untersucht. Auch hier erwies sich die analytische Methode mit dem Ionenpaarreagenz Tetrabutylammoniumacetat als am besten geeignet. Bei der MS-Analyse erbrachte das Elektrospray-Interface eine gute Leistung

im Hinblick auf Sensitivität und Auflösung sowohl im positiven als auch im negativen Modus.

Das Realabwasser wurde in einem Ultraschallreaktor mit einer Frequenz von 575 kHz und einem akustischen Leistungseintrag von 30 W über einen Zeitraum von 5,5 Stunden behandelt. Die für die Behandlung eingestellten Betriebsparameter beziehen sich auf die Ergebnisse, die in einem Vorversuch zur Behandlung der Reinsubstanzen ermittelt und in dieser Arbeit vertieft wurden. Es konnte nachgewiesen werden, dass sowohl die ermittelten Betriebsparameter als auch die eingestellten analytischen Methodenparameter gleichermaßen für das Realabwasser verwendet werden können.

Anhand der LC-MS-Chromatogramme ist gut zu erkennen, dass Ultraschall zur Verringerung der Inhaltstoffe (siehe Abbildungen 31-32, Seite 80) führt. Die LC-MS-Chromatogramme vom Abwasser vor und nach der Ultraschallbehandlung erbrachten einen Abbau der Peaks nach 5,5 Stunden zwischen 55% bis 72%. Die gebildeten Intermediate zeigten dabei ein polarerer Verhalten als die Ausgangsstoffe.

Der Phosphatgehalt im Realabwasser ist nach 5,5 Stunden Ultraschall-Behandlung auf 11,7% gestiegen.

Mithilfe der eingesetzten prozessanalytischen Technik HPLC-DAD-IC-ESI-MS und Ionenchromatographie vor, während und nach der Behandlung konnte der Abbau der Inhaltsstoffe im Abwasser sowie die Entstehung neuer Intermediate beobachtet werden. Hierdurch wurde nachgewiesen, dass der Einsatz des Ultraschalls zu einer Spaltung der Problemstoffe führt. Somit konnte auch nachgewiesen werden, dass sich diese chemisch und biologisch schwer abbaubaren Verbindungen mittels einer sonochemischen Behandlung verringern bzw. in biologisch verwertbare Stoffe umwandeln lassen.

Durch Einfügen des Radikalfängers tert-Butanol im Abwasser wurde herausgefunden, dass der sonochemische Abbau der Stoffe nach einer Kombination aus Pyrolyse und Radikalbildung erfolgt. Anhand der zum Stoff A ermittelten DAD- und MS-Daten im Abwasser konnte die Kinetik des Abbauprozesses bestimmt werden. Es wurde eine Kinetik höherer Ordnung festgestellt. Daher ist eine Behandlung bei Ultraschall mit höheren Ausgangskonzentrationen wirtschaftlicher und grundsätzlich zu empfehlen.

## 9 Literatur

- [1] Junghanns C., Behandlung von Textilfarbstoffen durch aquatische Pilze, Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2008
- [2] Späth H., Welche Möglichkeiten zur Nährstoffentfernung aus dem Abwasser gibt es?, Vortrags UTF2, 2. Moosburger Umwelttechnikforum: Effizienz auf Kläranlagen“, S. 1, 2008
- [3] Honkins J. , Lindner E., Chemie für Ingenieure, 13. Auflage, Wiley-VCH, 2007
- [4] ATV-Arbeitsgruppe 7.2.23 "Textilveredelungsindustrie", Abwasser der Textilindustrie, Korrespondenz Abwasser- ATV-Arbeitsberichte, Nr.36, 1989
- [5] Bürgi D., Gnehm R., FRIEDELPartner AG-Bericht im Auftrag von Bundesamt für Gesundheit (BAG), Textilfarbstoffe/ Inventar, Stoffdaten und Prioritisierung verwendeter Substanzen, S. 13, 2009
- [6] Gharaibeh S., Khair M., Alshireen M., Kostengünstige Behandlung von Textilabwasser aus der Blue-Jeans-Produktion im Industriegebiet Al-Hassan, Jordanien, KA-Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr.12, S. 1329-1334, 2008
- [7] M. Senholdt, Charakterisierung des Metrohm Suppressor 753 für den Einsatz im Online-Bioreaktor-LC-MS-System, Masterthesis, Fachhochschule Köln, 2004
- [8] Alter D.M., Ay P, Aufbereitung von Textilabwässern am Beispiel der Entfärbung von Azofarbstoffen mittels Trägerbiologie, Forum der Forschung, Nr.11, S. 145-151, 2000
- [9] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, AbwV Anhang 38 Textilherstellung, Textilveredlung, WassR 2.2.1.38, Stand 6/2004
- [10] Plum A., Prozessanalytische und verfahrenstechnische Methodenentwicklung zur Optimierung der biologischen Entfärbung azofarbstoffhaltiger Textilabwasserkonzentrate, Dissertation, Universität Leipzig, 2005

- [11] Döpkins E., Lebek M., Simon G. Meierling L., Verfahrensauswahl für Abwässer der Textilveredelungsindustrie, KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, Nr.4, S. 387-391, 2008
- [12] Bundesinstitut für Risikobewertung, (BfR)-Bericht, Einführung in die Problematik der Bekleidungstextilien, Information Nr. 018, 2007
- [13] Fabian Ch., Vorlesungsskript Chemie, Bischöfliches Gymnasium Graz, 2001/2002,  
<http://www.bischgym.at/Bilder/fba/200102/farbeblau.doc>
- [14] Blaschke Ch., Chemie Leistungskurs, Skript zum Thema Farbstoffe, Albrecht-Dürer Schule Weiterstadt, 2007,  
<http://www.klassenarbeiten.de/oberstufe/leistungskurs/chemie/farbstoffe/farbstoffe.html>
- [15] Hesse M., Meier H., Zeeh B., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, 7. Auflage, 2005
- [16] DIN 55943, Normenausschuss Wasserwesen im Deutschen Institut für Normung e.V., Definition von Farbmitteln, 2001-2010
- [17] Schellenträger M., Untersuchung zur oxidativen Entfärbung ausgewählter Reaktivfarbstoffe: Analyse der Abbauprodukte mittels hochauflösender LC-MS, Dissertation, Universität Wuppertal, 2006
- [18] Ohmann U., Aerobe Reinigung und anaerobe Entfärbung von Abwässern der Textilveredelungsindustrie, Dissertation, Universität Chemnitz, 2006
- [19] H. Zollinger, Color Chemistry-Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 3. Auflage, Wiley-VCH, 2003
- [20] <http://ruschmidt.de/FarbSite/pages/BBecker/BBecker.html>, 2006
- [21] <http://www.enius.de/schadstoffe/azofarbstoffe.html>, 2006
- [22] Herbs W., Hunger K., Industrielle organische Pigmente, Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, Wiley-VCH, 2. Auflage, 1995
- [23] Bedemann K.H., Brandt B., Eickmann U., Lindner G., Pucknat U., Böckler M., Kraus W., Seibel J., Weigl M., Dahmann D., Brüning Th., Präfke K., Blome H.,

Aromatische Amine - Eine Arbeitshilfe im Berufskrankheiten-Ermittlungsverfahren, BK-Report 1/2009, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2009

- [24] [www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS\\_derivate\\_000000001660/01\\_kapitel\\_1.pdf](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001660/01_kapitel_1.pdf), 2006
- [25] Beckert H., Organikum, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [26] <http://kremer-pigmente.de/azofarbstoffe.html>
- [27] Libra J.A., Borchert M., Vigelahn L., Storm T., Two Stage Biological Treatment of a Diazo Reactive Textile and the Fate of the Dye Metabolites, Chemosphere, Nr.56 (2), S. 167-180, 2004
- [28] Braun U., Wirkungsmechanismen von Rotem Phosphor als Flammschutzmittel in Thermoplasten, Dissertation, Universität Berlin, 2005
- [29] <http://www.at.hessnatur.com/shop/glossary.action?letter=a>
- [30] Germer S., Effekte bromierter Flammschutzmittel auf den Fremdstoffmetabolismus, Dissertation, Technischen Universität Kaiserslautern, 2008
- [31] Beard A., Clariant GmbH, ERFA-Bericht, Chemie für die Welt von morgen, Flammschutzmittel, 2004
- [32] <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/hintergrund/flammschutzmittel.pdf>
- [33] <http://www.raumausstattung.de/wohnen/querverweis-seriennummer-898.html>
- [34] [http://www.allnatura.de/schadstoffe\\_tests/schadstoff-pruefungen/schadstofflexikon/Aromatische-Amine.html](http://www.allnatura.de/schadstoffe_tests/schadstoff-pruefungen/schadstofflexikon/Aromatische-Amine.html)
- [35] Londong J., Rosenwinkel K.-H., Universität Weimer und Leipzig, in Fachkooperation mit DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall, Industrieabwasserbehandlung, 2. Auflage, Verlag der Bauhaus-Universität Weimar, 2009

- [36] Rehorek A., Plum A., Senholt M., Gornacka B., Yildiz B., Abschlussbericht MUNLV IV-9-042 537, Forschungsprojekt zur Verbesserung des Abbaus von Textilabwässern in einem anaerob/aeroben Reaktor zur Vorbehandlung von Abwasserkonzentraten, Fachhochschule Köln, Fachbereich Anlagen- und Verfahrenstechnik, ISBN 3-00-019432-02006/ 978-3-00-019432-0, 2006
- [37] Pittrof M., Gregor K.-H., Entfärbung von Textilabwässern durch UV-Bestrahlung mit Wasserstoffperoxid, Melliand Textilberichte, Nr.73, S. 526-529, 1992
- [38] Funke B., Kolb M., Kopp A., Engelhart G., Reduktive Entfärbung von Textilabwasser mit Fe(II)/ Ca(OH)<sub>2</sub>-Chemie und Verfahrenstechnik; Korrespondenz Abwasser, Nr. 97, S.1484-1487, 1990
- [39] Ruppert G., Bauer R., UV-O<sub>3</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-TiO<sub>2</sub> and the Photo-Fenton Reaction-Comparison of Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Chemospher, Nr. 28 (8), S. 1447-1454, 1994
- [40] Lall R., Mutharasan R., Shah Y.T., P. Dhurjati, Decolorization of the Dye Reactive Blue 19, Using Ozonation, Ultrasound, and Ultrasound-Enhanced-Ozonation, Water Environment Research, Nr.75 (2), S.171-179, 2003
- [41] Rosenwinkel K.-H., Wagner J., Nagy J., Membranverfahren in der industriellen Abwasserbehandlung, Chemie Ingenieur Technik, Nr.72, S. 433-440, 2000
- [42] Marzinkowski J. M., Aufbereitung und Recycling von textilem Abwasser der Färberei und Druckerei, Bergische Universität Wuppertal, 23. Osnabrücker Umweltgespräch, Prozessnahe Maßnahmen zum integrierten Umweltschutz in der Textilveredlung, CD des Tagungsbands, 2003
- [43] Bojaxhiu E., Untersuchung der Abbauprodukte der chemischen und elektrochemischen Reduktion ausgewählter Dispersionsfarbstoffe mittels LC- und GCxGC-(TOF)MS, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, 2008
- [44] Melin T., Rautenbach R., Membranverfahren „Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung“, 3. Auflage, Springer Verlag, 2009
- [45] Tegtmeyer D., Möglichkeiten und Chancen einer membrantechnischen Abwasserbehandlung in der Textilfärberei, Melliand Textilberichte 742, S. 48-151, 1993

- [46] Sosath F., Biologisch-chemische Behandlung von Abwässern der Textilveredelung mit Reaktivfarbstoffen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999
- [47] Bäuerle U., Neue Abwasserreinigungsanlage in einem Textilbetrieb, Informationsveranstaltung „ Neue gesetzliche Regelungen im Umweltbereich“ des Verbandes der Nord-Ostdeutschen Textil- und Bekleidungsindustrie e.V., 2001
- [48] [http://www.gunt.de/download/aerobic%20processes\\_german.pdf](http://www.gunt.de/download/aerobic%20processes_german.pdf)
- [49] Jhonniers G., Technologieauswahl für die Abwasserreinigung kleiner Ortschaften in Kolumbien, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2003
- [50] Bever J., Stein A., Teichmann H., Weitergehende Abwasserreinigung, 4. Auflage, Oldenburg Industieverlag, 2002
- [51] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaftbericht, Schutz oberirdischer Gewässer, Abwasserentsorgung, Verfahren der biologischen Abwasserreinigung, 2003
- [52] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting Azo Dye Toxicity, Critical Review in Environmental Science and Technology, Nr.23 (3), S.249-324, 1993
- [53] Rau J., Die anaerobe Reduktion von Azofarbstoffen durch Bakterien in Gegenwart von Redoxmediatoren, Dissertation, Universität Stuttgart, 2002
- [54] Rehorek A., Malov J., Bongards M, Fuzzy-Regelung des Redoxpotenzials an einer anaerob/aeroben Abwasserteilstrombehandlungsanlage für Azofarbstoffkonzentrate, wasserwirtschaft-wassertechnik–wwt INDUSTRIE + WASSER SPECIAL, Nr. 9, S. 8-13, 2007
- [55] Svobodova K., Senholdt M., Rehorek A., Novotny C., Mechanism of Reactive Orange 16 degradation with the white rot fungus *Irpex lacteus*, Process Biochemistry, Nr. 42, S. 1279-1284, 2007
- [56] Liebelt U., Hempel D.C., Anaerobe Spaltung von Reaktivfarbstoffen mit chromophorer Azogruppe, gwf-Wasser-Abwasser, Nr. 137, S. 372–380, 1996

- [57] Russ R., Rau J., Stolz A., The Function of Cytoplasmic Flavin Reductases in the Reduction of Azo Dyes by Bacteria, Applied and Environmental Microbiology, Nr.66, S. 1429-1434, 2000
- [58] Tan N. C. G., Integrated and Sequential Anaerobic/Aerobic Biodegradation of Azo Dyes, Dissertation, Universität Wageningen (Niederlande), 2001
- [59] Glässer A., Entwicklung eines zweistufigen Verfahrens zum Totalabbau von Azofarbstoffen, Universität Paderborn, Dissertation, 1992
- [60] Yildiz B., Untersuchungen zur Prozessoptimierung des kombiniert anaerob-aeroben Abbaus von C.I. Reactive Orange 107, Masterthesis, Fachhochschule Köln, 2006
- [61] Gornacka B., Stoffspezifisches LC-MS-Monitoring des biologischen Entfärbung von Reactive Orange 16 Farbstoffkonzentraten, Masterthesis, Fachhochschule Köln, 2005
- [62] Schulze-Rettmer R., Helle K., Metzen P., Neue Erkenntnisse über die anaerobe Vorbehandlung von Abwasser der Textilindustrie, Preprints Colloquium Produktionsintegrierter Umweltschutz-Abwässer der Textilindustrie, Wollverarbeitung und Nahrungsmittelindustrie, Bremen, B119-B134, 1997
- [63] Cruz A., Buitron G., Biodegradation of Disperse Blue 79 using Sequenced Anaerobic/Aerobic Biofilters, Water Science and Technology, Nr. 44 (4), S. 159-166, 2001
- [64] Mason T.J., Sonochemistry, 1. Auflage, Oxford University Press, 1999
- [65] Pohls Einführung in die Physik, 22. Auflage, Springer Verlag, 2006
- [66] Mark H.F., Othmer D.F., Overbreger C.G., Seaborg G.T., Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, John Wiley, 1985
- [67] Hua I., Hoffmann M.R., Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology, Environmental Science & Technology, Nr. 31, S. 2237-2243, 1997

- [68] Adewuyi Y.G., Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications Industrial Engineering Chemical Research, Nr. 40, S. 4681-4715, 2001
- [69] Lifka J., Ondruschka B., Hofmann J., Einsatz von Ultraschall zum Schadstoffabbau in Wasser: Aquasonolyse, Eine Übersicht, Chemie Ingenieur Technik, Nr. 74, S. 403-413, 2002
- [70] Frömmel R., Machbarkeitsstudie zur sonochemischen Behandlung organophosphathaltiger Abwässer der ADO Gardinenwerke, Masterthesis, Fachhochschule Köln, 2005
- [71] Fischer C. H., Hart E.J.; Henglein A., Ultrasonic Irradiation of Water in the Presence of Oxygen 18,  $18\text{O}_2$ : Isotope Exchange and Isotopic Distribution of Hydrogen Peroxide, Journal of Physical Chemistry, Nr. 90, S. 1954-1956, 1986
- [72] Unger K.K., Weber E., Handbuch der HPLC-Teil 1: Leitfaden für Anfänger und Praktiker, GIT Verlag, 1989
- [73] Aced G., Möckel H.J., Liquidchromatographie, Apparative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC, Wiley-VCH Verlag, 1991
- [74] Praktikumskript Makromolekulare Chemie, Anhang-A, Gelpermeationchromatographie (GPC), Universität Marburg, <http://www.chemie.uni-marburg.de/~akgr/praktikum/files/gpc.pdf>
- [75] Weiß J., Handbook of Ionchromatographie, 3. Auflage, Wiley-VCH, 2001
- [76] Meyer V.R., Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, Wiley-VCH, 2004
- [77] Ansorgova D., Holcapek M., Jander P., Ion-pairing High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry of Impurities and Reduction Products of Sulphonated Azo dyes, Journal of Separation Science, Nr. 26 (11), S. 1017-1027, 2003
- [78] Loo J. A., Edmonds C.G., Ogorzalek Loo R.R., Udseth R.H., Smith R.D., Electrospray Ionisation Mass Spectrometry and Tandem Massspectrometry of Large Biomolecules, Science, Nr. 4926, S.64-71, 1989

- [79] Kessler R.W., Prozessanalytik, Strategien und Fallbeispiele aus der Praxis, A. Rehorek, Kapitel 13; Arten und Ziele der Prozess-Flüssigchromatographie, Definition und Überblick, Auflage 2006, Wiley-VCH, 2006]
- [80] Ebel S., Reyer B., Werner-Busse A., Betriebssicherer HPLC-Meßplatz für die rechnergesteuerte In-line-Prozeßanalytik, Journal of Analytical Chemistry, Nr. 327, S. 193-197, 1987
- [81] Segura Pedro A., Gagnon Ch., Sauve S., A Fully Automated On-line Preconcentration and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method for the Analysis of Anti-Infectives in Wastewaters, Analytica Chimica Acta, Nr. 604(2), S. 147-157, 2007
- [82] Viglino L., Aboufadi Kh., Atlasi Daneshvar M., Prevost M., Sauve S., On-line Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry to Quantify Pharmaceuticals, Pesticides and some Metabolites in Wastewaters, Drinking, and Surface Waters, Journal of Environmental Monitoring, Nr. 10(4), S. 482-489, 2008
- [83] Naxing Xu R., Fan L., Rieser J. M., El-Shourbagy T., Recent advances in high-throughput quantitative bioanalysis by LC–MS/MS, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Nr. 44(2), S. 342-55, 2007
- [84] McLafferty F. W., Turecek F., Interpretation von Massenspektren, 4. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 1995
- [85] Gaskeli S., Electrospray: Principles and Practice, Journal of Mass Spectrometry, Nr. 32, S. 677-688, 1997
- [86] Hoffmann de E, Stroobant V., Mass Spectrometry, Principles and Applications, 3. Auflage, Wiley & Sons Verlag, 2007
- [87] Ferguson P. L., Iden C. R., McElroy A. E., Brownawell B. J., Determination of Steroid Estrogens in Wastewater by Immunoaffinity Extraction Coupled with HPLC-Electrospray-MS, Analytical Chemistry, Nr. 73, S. 3890–3895, 2001
- [88] Allen T. M., Falconer T. M., Cisper M. E., Borgerding A. J., Wilkerson Jr. C.W., Real-Time Analysis of Methanol in Air and Water by Membrane Introduction Mass spectrometry, Analytical Chemistry, Nr. 73, S. 4830-4835, 2001

- [89] Wang J., Kingston S., Han Y., Saini H., McDonald R., Mui R., Controlling Wafer Contamination using Automated On-line Metrology during Wet Chemical Cleaning, American Institute of Physics, Nr.1(683), S. 300-308, 2003
- [90] Edwards E., Thomas-Oates J., Hyphenating Liquid Phase Separation Techniques with Mass Spectrometry: On-line or Off-line, The Analyst, Nr. 130, 13-17, 2005
- [91] Ardrey R.E., Liquid Chromatography-Massspectrometry, 4. Auflage, Wiley & Sons Verlag, 2003
- [92] Gauglitz G., Vo-Dinh Th., Handbook of Spectroscopy, 1. Auflage, Wiley and Sons Verlag, 2003
- [93] Ansorgova D., Holcapek M., Jander P., Ion-pairing High Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry of Impurities and Reduction Products of Sulphonated Azo Dyes, Journal of Separation Science, Nr. 11, S. 1017-1027, 2003
- [94] [http://www.woche-der-umwelt.de/index.php?menuecms=847&Exid=130&menuecms\\_optik=846](http://www.woche-der-umwelt.de/index.php?menuecms=847&Exid=130&menuecms_optik=846)
- [95] Bacaloni A., Cucci F., Guarino Ch., Nazzari M., Samperi R., Laganà A. Occurrence of Organophosphorus Flame Retardant and Plasticizers in Three Volcanic Lakes of Central Italy, Environmental Science and Technology, Nr. 42 (6), S. 1898–1903, 2008
- [96] Marklund A., Andersson B., Haglund P., Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Swedish Sewage Treatment Plants, Environmental Science Technology, Nr. 39(19), S. 7423-7429, 2005
- [97] Fries E., Püttmann W., Monitoring of the Three organophosphate Esters TBP, TCEP and TBEP in River Water and Ground Water, Journal of Environmental Monitoring, Nr. 5, S. 346–352, 2005
- [98] Wensing M., Uhde E., Salthammer T., Plastics Additives in the Indoor Environment, Flame Retardants and Plasticizers, Science of the Total Environment, Volume. 339, No.1-3, S. 19-40, 2005

- [99] Marklund A., Anderson B., Haglund P., Traffic as a Source of Organ Phosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Snow, Environmental Science Technology, Nr. 39(10), S.3555–3562, 2005
- [100] Patentblatt; Reimann P., Günter R., Flammhemmende Ausrüstung, ihre Herstellung, Aufbringung auf brennbare Produkte und Verwendung, DE-Aktenzeichen: 102006056661, 2008,  
<http://www.patent-de.com/20080605/DE102006056661A1.html>
- [101] [www.ado-gardinenwerke.de](http://www.ado-gardinenwerke.de)
- [102] Behördliche Überwachung von Abwasserleitungen in Niedersachsen; Bezirksregierung Weser-Ems, NLWK-Betreibsstelle-Meppen, 2004
- [103] Albers D., Information zur Industriekläranlage ASD-ADO, Stadt Papenburg, 2. Ausgabe, 2005
- [104] Horrocks R., Price D., Fire retardant materials, Chapter 4: Textiles, 3. Auflage, Woodhead Publishing Ltd. 2004
- [105] Peller J., Wiest O., Kamat P.V., Sonolyse of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution- Evidence for \*OH-Radical-Mediated Degradation, Journal of Physical. Chemistry, Nr. 105 (13), S. 3176–3181, 2001
- [106] Shemer H., Narkis N, Mechanisms and Inorganic Byproducts of Trihalomethane Compounds Sonodegradation, Environmental Science und Technology, Nr. 38(18), S. 4856–4859, 2004
- [107] Prozessdokumentation, Fabrikation FA/939, Clariant (Schweiz) AG, 2008
- [108] Sicherheitsdatenblatt von CABVBF in Übereinstimmung mit den Vorschriften EC Nr.1907, Substance key: KS2840, Clariant AG, 2006
- [109] Sicherheitsdatenblatt von NYROF in Übereinstimmung mit den Vorschriften EC Nr.1907, Substance key: KS5186, Clariant AG, 2006
- [110] Steiger J., Weber K., Clariant AG, TLP Abteilung, Production und Technology, Production Dyes, 2008

- [111] Vorlesungsskript Organische Chemie II, Universität Konstanz, [http://www.chemie.uni-konstanz.de/arb/OC\\_II.pdf](http://www.chemie.uni-konstanz.de/arb/OC_II.pdf), 2005
- [112] McNaught A. D., Wilkinson A., IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2. Auflage (the "Gold Book"), Blackwell Science Publications, 1997
- [113] <http://de.wikipedia.org/wiki/Triazene>
- [114] Straub R., Voyksner R.D., Keever J.T., Thermospray, Particle Beam and Electropray Liquid Chromatography-Mass Spectrometry of Azo Dyes, Journal of Chromatography, Volume 627, Nr. 1-2, S. 173-186, 1992
- [115] Kudlich M., Der Abbau von Azofarbstoffen durch Mikroorganismen: Mechanismus der reduktiven Spaltung und Charakterisierung von Reaktionsprodukten, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997
- [116] Ballard J.M., Betwoski L.D., Identification of Dyes by Thermospray Ionization and Mass Spectrometry/Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, Nr.56(13), S. 2604–2607, 1984
- [117] Borgerding A. J., Hites R. A., Effect of Tautomerization on the Fast-Atom-Bombardement Tandem Mass Spectra of Azo Dyes, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, Volume 5, Issue 5, S. 407-415, 1994
- [118] Beukelman T. E., Venkataraman K., The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes, Chapter 9.4: Mass Spectrometry-Azo Dyes, 1. Auflage, Wiley & Sons, 1977
- [119] Odom J.M., Singleton R., The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary perspectives, Brock/Springer in contemporary bioscience Springer Verlag, 1993
- [120] Barton L., Biotechnology handbooks, volume 8, Sulfate-Reducing bacteria, Plenum Press Verlag, 1995
- [121] Stüber M., Vorkommen und Verhalten von Naphthalinsulfonaten in der biologischen Abwasserbehandlung – Untersuchung mittels Kopplung von Hochleistungsflüssigchromatographie und Massenspektrometrie, Dissertation, TU Berlin, 2005
- [122] Mudrack K., Kunst S., Biologie der Abwasserreinigung, 5. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, 2003

- [123] Eui Sun Y., Biological and Chemical Mechanisms of Reductive Decolorization, Dissertation, TU Berlin, 2000
- [124] <http://de.wikipedia.org/wiki/Imine>
- [125] <http://de.wikipedia.org/wiki/Summenparameter>
- [126] <http://www.aquakulturtechnik.de/Lexikon/s/summenparameter.html>
- [127] <http://www.abwasserpool.de/abwasserlexikon/s/summenparameter.html>
- [128] [http://de.wikipedia.org/wiki/Chemischer\\_Sauerstoffbedarf](http://de.wikipedia.org/wiki/Chemischer_Sauerstoffbedarf)
- [129] <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/c/csb.html>
- [130] ATV-Arbeitsgruppe 7.2.23, Zur Farbigkeit vom Abwasser der Textilindustrie, GFa Verlag für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz, Hennef, 1999
- [131] Hemmi M, Krull R., Hempel D.C., Untersuchungen zur Teilstrombehandlung hochbelasteter Färbereiabwässer, Abschlussbericht des Forschungsprojekts AZ03744, gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück, 1998
- [132] ATV-760, Regelwerk," Planung, Durchführung und Auswertung von Versuchen zur industriellen Abwasserreinigung", DK 628. 32.001.4; 1986
- [133] Böhnke H, Bischofsberger W., Seyfried C.F., Anaerob Technik- Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm, 2. Auflage, Springer Verlag, 2005
- [134] Sarsour J., Reduzierung der Belastung des Textilveredlungsabwassers durch eine kombinierte anaerob/ aerobe Behandlung hochkonzentrierter Abwasserteilströme, Dissertation, Universität Stuttgart, 2004
- [135] Kapp H., Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 86, Verlag Oldenburg, 1984
- [136] Pascik I., Leistungsverbesserung von Bioprocessen durch die Immobilisierung der Biomasse an adsorbierenden, porösen LEVAPOR-C Trägern, von <http://www.biocons.de/index2a.html>

[137] <http://www.wissen.de/wde/generator/wissen/ressorts/natur/naturwissenschaften/indexoffline, page=1129248.html>

[138] Meyer H., Leistungsfähigkeit anaerober Reaktoren zur Industrieabwasserreinigung, Dissertation, Universität Hannover, 2004

## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. A. G. Griesbeck / Prof. Dr. Astrid Rehorek betreut worden.

## Publikationen:

1. "Online-HPLC coupled to diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of intermediates produced in the anaerobic/aerobic steps of the microbiological degradation of azo dye CABVBF", Arezou Fakouri, Astrid Rehorek, Eleventh International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatography Analyzers", 27.-29. Januar 2010, Bruges, Belgien, Poster
2. „Praxisnahes Online-LC-MS-MS-Verfahren für die Verfahrensentwicklung zur biologischen Abwasserbehandlung eines industrierelevanten, schwer abbaubaren Azofarbstoffs“, Arezou Fakouri, Wissenschaftliches Kolloquiums der STEPS-Kompetenzplattform, S. 14-21 des Tagungsbands, 5. November 2009, Köln, Deutschland, Vortrag
3. „Praxisnahe chromatographische Online-Verfahren (LC/LC-MS) für die Analyse wassertechnischer oder biotechnologischer Prozesse“, Arezou Fakouri, Andreas Röhl, Astrid Rehorek, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie "Mit Chemie besser leben", S. 309 des Tagungsbands, 30. August -02. September 2009, Frankfurt am Main, Deutschland, Vortrag
4. „HPLC- bzw. LC-MS- Trennung von sulfonierten Farbstoffen“, Marc Schulz, Arezou Fakouri, Astrid Rehorek, GDCh-Tagung: ANAKON 2009, 17.-20. März 2009, Berlin, Deutschland, Poster
5. "HPLC coupled to diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of intermediates produced in the anaerobic/aerobic steps of the microbiological degradation of C.I. Reactive Orange 107", Arezou Fakouri, Astrid Rehorek, 27th International Symposium on Chromatography, 21.–25. September 2008, Münster, Deutschland, Poster
6. "Process analytical optimisation of wastewater treatments", Arezou Fakouri, Astrid Rehorek, Özlem Tunc, Johanna Wittmann, Christiane Rieker, Zümriye Aksu, 1st European Conference on Process Analytics and Control Technology, 22.-25. April, 2008, Frankfurt am Main, Deutschland, Poster

## 10 Anhang I

### LC-MS :

**Agilent 1100 LC Pump:**

Gradientenfahrweise der Eluenten:

Flussrate: 1 mL/min

**Eluent A:** 5mM wässrige Lösung

Tetrabutylammoniumacetat;

**Eluent B:** Acetonitril

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	95	5
0,5	95	5
1	95	5
10	40	60
11	0	100
12	0	100
13	95	5
14,9	95	5
15	95	5

<b>Autosampler Agilent 1100:</b>	<b>Injektionsvolumen:</b> 20 µL
<b>Säulen:</b>	ProntoSIL 120-3-C18 AQ 3 µm, 60 x 4 mm, (Bischoff, De), 40°C
<b>Agilent 1100 Detektor:</b>	Diodenarray (DAD); Messbereich 200-800 nm
<b>753 Suppressor</b> (Fa. Metrohm):	Regenerierlösung 200 mM /L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> mit 20% Aceton; Neutralisierung mit HPLC-Wasser und 5% Acetonitril )
<b>MS-Parameter für den Azofarbstoff CABVBF:</b>	<b>Ionenquelle:</b> Turbo Ionen-Spray, <b>Eingangsspannung:</b> -10V, <b>Declusteringpotenzial:</b> -50V, <b>Nebulizer Gas :</b> 10 psig, <b>Exhaust gas:</b> 25 psig, , <b>Curtain Gas:</b> 30 psig, <b>Temperatur:</b> 400°C , <b>Kollisionsenergie:</b> -10V (EMS-Modus), <b>Scan rate:</b> 4000u/s
<b>Angepasste MS-Parameter für den Azofarbstoff NYROF</b>	<b>Ionenquelle:</b> Turbo Ionen-Spray, <b>Eingangsspannung:</b> -7,5V, <b>Declusteringpotenzial:</b> -80V, <b>Nebulizer Gas :</b> 10 psig, <b>Exhaust gas:</b> 25 psig, , <b>Curtain Gas:</b> 30 psig, <b>Temperatur:</b> 400°C , <b>Kollisionsenergie:</b> -28 V (EMS-Modus), <b>Scan rate:</b> 4000u/s