

Fachhochschule Köln  
University of Applied Sciences Cologne



Chemie, Chemische Verfahrens- und Prozessanalysetechnik

Arbeitskreis Prof. Dr. A. Rehorek

---

## Abschlussbericht

# Forschungsprojekt zur Verbesserung des Abbaus von Textilabwässern in einem anaerob/aeroben Reaktor zur Vorbehandlung von Abwasserkonzentraten

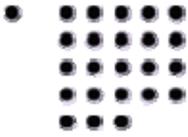
## -Kurzfassung-

**Prof. Dr. Astrid Rehorek**

Dr. Alexander Plum, M.Eng. Marion Senholdt, M.Eng. Barbara Gornacka, Betül Yildiz

Fachhochschule Köln  
Fakultät 09 für Anlagen, Energie- und Maschinensysteme  
Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik  
Arbeitsgruppe Chemische Verfahrens- und Prozessanalysetechnik

Betzdorfer Strasse 2  
D-50679 Köln  
Tel. 0221-8275-2234/ 2235  
Fax 0221-8275-2202  
E-Mail [astrid.rehorek@fh-koeln.de](mailto:astrid.rehorek@fh-koeln.de)



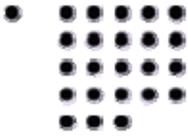
## Zielsetzung

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines anaerob/aeroben Abbauverfahrens für Azofarbstoffe aus **Konzentraten**, wodurch der Eintrag farbiger und toxischer Stoffe in die Gewässer erheblich vermindert werden kann.

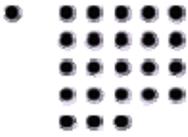
Das Verfahren sollte auf dem fakultativen Einsatz von anaerobem und aerobem Schlamm in einem Zweistufenbioreaktor basieren und stoffspezifisch kontrollierbar sein.

## Stichpunktartige Kurzzusammenfassung

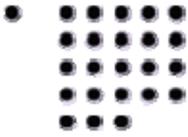
- Es wurde ein anaerob/aerobes Verfahren entwickelt, das Azofarbstoffkonzentrate mit bis zu 8,5 Gramm Farbstoff pro Liter (bis etwa 11 mmol/L) bzw. Volumenbelastungen von 3 Gramm Farbstoff pro Liter und Tag (4mM/Lxd) bei gleichzeitigen Salzbelastungen von bis zu 80 Gramm pro Liter Kochsalz (1,4 mM) und etwa 8 Gramm pro Liter Natriumsulfat (50 mM) mit einer Durchsichtigkeitsfarbzahl  $DFZ_{585nm}$  von  $50.000 \text{ m}^{-1}$  bis zu einer Entfärberrate von mindestens 95% reinigen kann. Der chemische Sauerstoffbedarf CSB wurde dabei um 80% gesenkt.  
Es ist keine Zusatzsubstratgabe erforderlich, und es tritt kein Überschussschlamm auf.
- Die Schlammkulturen mussten durch Immobilisation an Polyurethanschaumwürfeln stabilisiert und aktiviert werden. Ein PU-Schaumwürfelgehalt von etwa 15% -20% des Reaktorvolumens erwies sich als optimal. Die Kunststoffwürfel müssen mit Aktivkohle beschichtet und aktiviert sein. Die Schlammimmobilisation war wesentliche Voraussetzung für die Etablierung eines stabilen analytischen Online-LC-MS-Prozessanalytensystems. Es wurden die notwendigen analytischen Online-Mess-Strategien entwickelt (IP-RP-HPLC-DAD mit Ionensuppression für ESI-MS-MS oder reine RP-LC-ESI-MS-MS) und zum Teil publiziert. Siehe dazu J. Chromatogr. A, 1084 (2005), 119-133.
- Für das stoffspezifische Prozessmonitoring wurde ein Verfahren zur Gewinnung feststofffreier Reaktorflüssigkeit mittels Cross-Flow-Membranfiltration und Inline-Mikrofiltrationssonden zur kontinuierlichen automatischen Bypass-Probenahme (MF-LC-IC-MS<sup>n</sup>) entwickelt.



- Das zweistufige Bio-Membran-Reaktor-Verfahren wurde durch die Entwicklung dieses kontinuierlich arbeitenden stoffspezifischen Prozessmonitorings auf der Basis flüssigchromatographischer Trennung mit massenspektroskopischer Detektion für die technisch wichtigen Azofarbstoffe der massenhaft eingesetzten Trichromie „Marine Blau“ aus C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Orange 16 und C.I. Reactive Orange 107 optimiert. Es konnten optimale Prozessparameter für Beladungsrate, hydrodynamische Verweilzeiten, pH-Wert und Redoxpotenzial abgeleitet werden, die auch für die Verfahrensweise industrieller und kommunaler Kläranlagen wichtig sind.
- Für die genannten Azofarbstoffe konnten Intermediate des anaeroben und aeroben Abbaus identifiziert und reaktionsmechanistische Informationen gewonnen werden, die der Optimierung der Verfahrensführung dienlich sind. Allein für C.I. Reactive Black 5 wurden etwa 40 neue Intermediate gefunden. Es können nun Informationen zur Herkunft, Farbigkeit, Abbaubarkeit und Reaktivität in den einzelnen Verfahrensstufen gegeben werden. Zahlreiche Ergebnisse zur stoffspezifischen Abbaubarkeit und Zuordnung von Restfarbigkeiten wurden gewonnen.
- Die Strukturaufklärung bestimmter autoxidationsempfindlicher Abbauprodukte der anaeroben Behandlung ermöglichte die Erkennung verschiedener Entfärbemechanismen mit unterschiedlicher Neigung zu Rückverfärbungen. Wird z.B. beim C.I. Reactive Black 5 nur eine Azobrücke in der Anaerobstufe geöffnet, so tritt zunächst Entfärbung ein, die autoxidativ wieder verloren geht. In der aeroben Stufe ist kein weiterer Abbau möglich. Die noch Azobrücken enthaltenden Intermediate reichern sich im Aerobschlamm an, dessen Funktion ab bestimmten Konzentrationen gestört wird.
- Die unvollständigen Abbauprodukte des C.I. Reactive Orange 16 oder des C.I. Reactive Orange 107, wie aromatische ortho-Aminophenole, können zu Dimerisierungen und Polymerisationen führen, die rötlich-braune oder selbst schwarze Rückverfärbungen zur Folge haben, die besonders für die oxidativen Verfahren weiter untersucht werden müssen.



- Multivariate Datenanalysen mittels „Unscrambler“ zeigten durch Korrelation von stoffspezifischen Konzentrationen und Summenparametern wie Farbigkeit und Redoxpotenzial, dass sich die Entfärbemechanismen über die Steuerung des Redoxpotenzials optimieren lassen. Die anaerobe Entfärbung des C.I.Reactive Black 5 beginnt bereits ab -250 mV, ist aber erst unterhalb -400 mV mit einer vollständigen Öffnung beider Azobrücken möglich. Für die C.I. Reactive Orange 16 und 107 Farbstoffe sind auch bei einer Azobrücke immer mindestens -350 mV erforderlich. Das Redoxpotenzial kann einfach durch minimale Gaben (0.5-1 ml/ 40 L Reaktorvolumen) an Redoxinduktoren wie Ethanol geregelt werden.
- **Die hohe mindestens 95%ige Entfärberate und die mindestens 80% ige CSB-Senkung für Konzentrate sowohl aus synthetischen als auch aus realen Azofarbstoff-Textilabwässern konnte im mehrmonatigen Dauerbetrieb kontinuierlich gehalten werden. Das gelang stabil immer dann, wenn neben der Schlammimmobilisation das Redoxpotenzial der biologischen Stufen je nach Farbstoffdominanz des jeweiligen Feeds optimal eingestellt wurde und eine Ultrafiltration als Sicherheitsstufe zur Rückhaltung von Rückverfärbungsprodukten aus Abbauschwankungen nachgeschaltet wurde.**
- Das Prozessmonitoring zeigt, das trotz der guten Entfärbeleistungen und CSB-Senkungen des entwickelten anaerob/aeroben Konzentratbehandlungsverfahrens nach wie vor ein nicht vernachlässigbarer Organikanteil im Effluent enthalten ist, der durchaus auch Aromaten bzw. teilweise auch noch aminosubstituierte, sulfonierte oder hydroxylierte Aromaten enthalten kann, die besser mineralisiert werden sollten. Das ist bei den hohen Feedkonzentrationen nicht überraschend. In Zukunft soll neben der Optimierung des Abbaus der Farbigkeit und der Ausgangsstoffe verstärkt in die auf die Erkennung möglicherweise umweltrelevanter bzw. biologisch wirksamer Produkte und deren Abbauoptimierung investiert werden.  
In dieser Hinsicht sollten auch andere, ausschließlich oxidative Verfahren per Prozessmonitoring untersucht werden, um noch besser optimierte und sicherere Verfahrensparameter oder Verfahrenskombinationen zu finden.
- Insgesamt ist das hier entwickelte **spezifisch adaptierte Konzentratbehandlungsverfahren** aber dadurch wertvoll, dass es als **Teilstrom-Vorbehandlungsstufe** für die indirekte Einleitung in zentrale Kläranlagen gedacht ist, die nun nicht mehr mit den Azofarbstoffen selbst umgehen müssen, die dort verdünnt würden aber stark persistent wären.



## Ausführlichere Kurzzusammenfassung

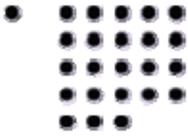
### Hintergrund und Untersuchungsfarbstoffe

Brilliant und vielfältige Farbigkeit von Textilien sind unverzichtbarer Teil der Lebensqualität. Textilherstellende und textilveredelnde Prozesse sind intensive Wasserverbraucher, weshalb z.B. moderne Membrantechnologien eingesetzt werden, um Färbe- und Spülflotten zu reinigen und das eingesetzte Wasser zurück zu gewinnen. Dabei fallen intensiv gefärbte Abwasserkonzentrate an, deren Reinigung und Entgiftung generell ein nicht vollständig gelöstes Problem ist. Die Konzentratbehandlung erfolgt meistens chemisch mittels Fällungs- oder Adsorptionsverfahren, was Schlämme liefert, die verbrannt werden müssen.

Entwickelt wurde ein biologisches Konzentratbehandlungsverfahren für azofarbstoffhaltige Prozess- und Abwässer, das auf der reduktiven anaeroben Öffnung der Azobindung und einer nachgeschalteten aeroben oxidativen Behandlung beruht. Damit es für stark salzhaltige azofarbstoffdominierte Konzentrate mit Durchsichtsfarbzahlen (DFZ) von 30.000 bis 50.000 m<sup>-1</sup> störungsfrei arbeiten kann, wurde ein Online-LC-MS-Prozessmonitoringsystem mit kontinuierlicher Kopplung zum zweistufigen Bio-Reaktorsystem aufgebaut. Das System kann vollautomatisch und direkt aus der Flüssigkeit der anaeroben und aeroben Biomasse die auftretenden Abbauprodukte trennen und identifizieren, die bei der Anaerobstufe bei normaler Laboranalytik durch Sauerstoffzutritt verfälscht würden. Gerade diese anaeroben Intermediate beeinflussen die Arbeitsweise der folgenden Aerobstufe.

Bei der mikrobiologischen Behandlung von Textilfarbstoffwässern mit hohem Gehalt an **Reactive Black 5, Reactive Orange 16 und Reactive Orange 107**, die z.B. im **Jeansfarbstoff Marine Blau** industriell sehr häufig eingesetzt werden, wurden **neue reaktionsmechanistische Erkenntnisse** gewonnen, die zur **Verfahrensoptimierung** und zur **Absicherung eines vollständigeren Abbaus** genutzt werden.

Zwei weitere Farbstoffe aus der Klasse der Säure- und Direktfarbstoffe, Acid Orange 5 und Direct Blue 171, waren als Untersuchungsfarbstoffe bei der Antragstellung zu diesen Arbeiten aufgeführt worden. Bei der Untersuchung an realen Abwässern und in Rücksprache mit der Färberei WGF Colocton, Wuppertal zeigte sich jedoch, dass beide Farbstoffe in der Anwendung keine abwasserrelevante Rolle spielen. Bei Farbstoffen dieser Klasse treten im Färbeprozess keine relevanten Verluste wie bei den Reaktivfarbstoffen auf, bei denen der Verlust durch Hydrolyse bei bis zu 50% der eingesetzten Menge liegt. Daher wurden die farbstoffbezogenen Untersuchungen dieses Projektes auf die mengenmäßig am meisten eingesetzten Reaktivfarbstoffe des Marine Blaus konzentriert.



## Verfahrenstechnische und analytische Methodenentwicklung

In industriellen und kommunalen Kläranlagen werden bestimmte Summenparameter wie der pH-, der CSB- oder der AOX-Wert online gemessen. Diese lassen kaum Rückschlüsse auf die Eliminierung von Einzelsubstanzen zu. Daher ist die Entwicklung selektiver prozessintegrierter Online-Analysensysteme für die Verfahrensentwicklung, die Verfahrensoptimierung und möglichst auch die produktions- bzw. prozessintegrierte Qualitätskontrolle wünschenswert. Für Fermentationsprozesse werden bereits online-HPLC-basierte Monitoring- und Steuerungssysteme eingesetzt.

Eine massenspektroskopische Analyse, die eine Stukturaufklärung von einzelnen Substanzen und Abbauprodukten ermöglicht, ist aus komplexer biologischer Matrix wie dem anaerob/aerobem Schlamm schwierig. Sulfonierte Farbstoffe selbst sind massenspektroskopisch schwer ionisierbar und erfordern den bisher wenig untersuchten negativen Ionisierungsmodus.

In Abwasserkonzentraten stört neben den generell hohen Konzentrationen an Begleitstoffen besonders der hohe Salzgehalt die massenspektroskopisch notwendige Ionisierung der Proben. In **Abbildung 1** ist der Aufbau des entwickelten reaktorgekoppelten Online-Analysensystems illustriert, das diese Probleme weitgehend zu lösen vermag.

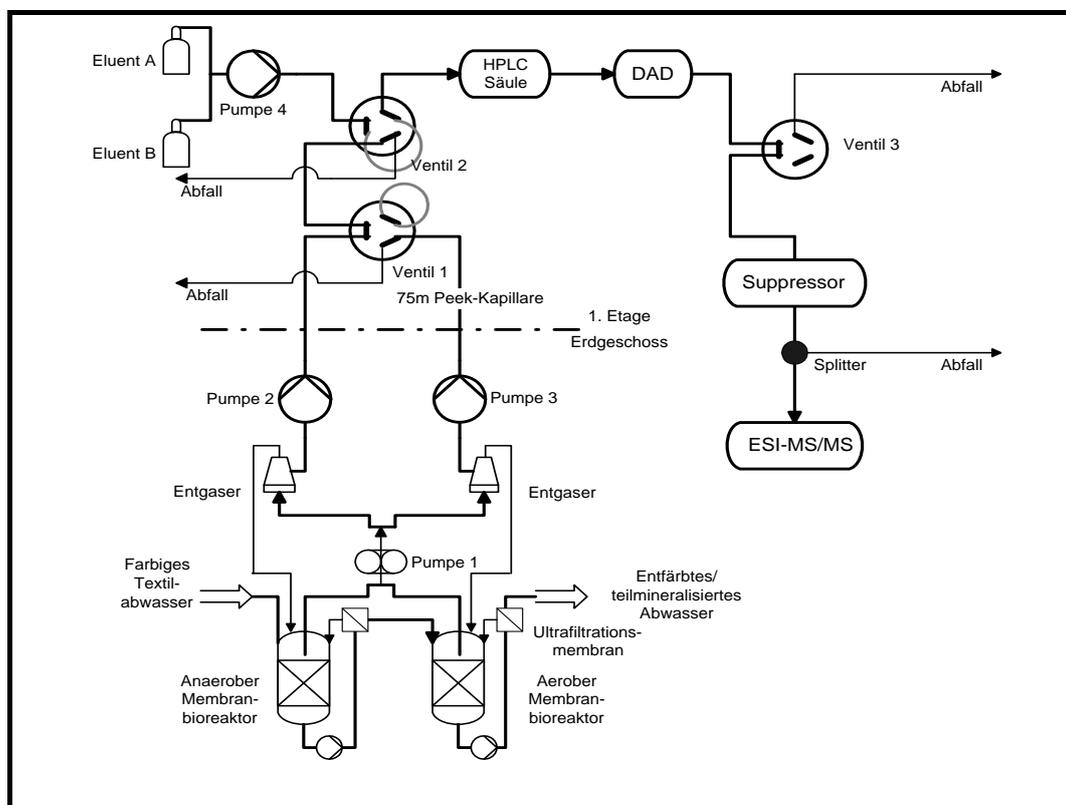
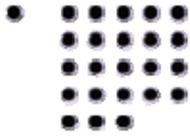


Abbildung 1: Anaerob/aerobere zweistufiger Bioreaktor mit integrierter Ultrafiltration und kontinuierlich Bypass-gekoppeltem Online-MF-IP-HPLC-DAD-IC-ESI-MSMS-Analysensystem

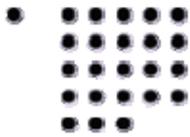


Die mikrobiologische Behandlung der Reactive Black 5, Reactive Orange 16 und Reactive Orange 107 enthaltenden Textilfarbwässer erfolgt in zwei 40-Liter-Reaktoren mit anaerobem bzw. aerobem Schlamm, der auf mit Aktivkohle aktivierten Polyurethanschäumwürfeln immobilisiert wurde. Das stabilisiert die den Konzentraten ausgesetzte Kultur und erleichtert die Online-Probenahme. Im ersten anaeroben Reaktor wird durch Azobrückenöffnung die möglichst vollständige Farbstoffreduktion realisiert, die einmal indirekt möglich ist durch enzymatisch erzeugte Redoxmediatoren und zum anderen direkt durch biogene Reduktoren wie dem Schwefelwasserstoff, der so vollständig gebunden wird. In der aeroben Stufe erfolgt die oxidative Behandlung, die zu weiterem Abbau und vollständiger Entfärbung führen soll. Die Rückhaltung von Festpartikeln oder nicht immobilisierten Bakterien und die hydrodynamische Verweilzeit schwerabbaubarer Substrate wird am Auslauf der aeroben Reaktorstufe durch Ultra- bzw. Mikrofiltrationsmembranzellen bestimmt. Das gesamte Zweistufenreaktorsystem wird durch eine klassische Prozesskontrolleinheit gesteuert, die die Summenparameter Zu- und Abfluss, pH-Wert, Redoxpotenzial, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit permanent erfasst.

Für das substanzspezifische LC-MS-Monitoring sind beide Reaktoren mit Inline-Mikrofiltrationsprobenahmesonden ausgestattet. Diese versorgen kontinuierlich über die 1/16-Zoll-Peak-Kapillaren eines Bypass-Kreislaufsystems die LC-MS mit pumpengeführter, partikelfreier Probenflüssigkeit aus den Reaktorstufen. Die Probenahme erfolgt so vollautomatisch über ein programmgesteuertes Sechswegenventil wahlweise aus der Anaerob- bzw. Aerobstufe. Manuelle Probenanreicherungsschritte entfallen, da das Verfahren so geführt wird, dass der Reaktor die interessierenden Intermediate und Abbauprodukte entsprechend konzentriert anbietet. Es kann gewährleistet werden, dass das Mikrofiltrations-Inline-Probenahmesystem keine Retention für gelöste Substanzen zeigt, auch bei Anwesenheit von kolloidal gelöstem molekularem Schwefel robust schwebstofffreie Proben liefert und die Mikrofiltrationsmembranstufen nur wöchentlich gereinigt werden müssen.

Das eigentliche LC-MS-Monitoring-System stellt ein mehrdimensionales Analysensystem dar, wie es nötig ist, um eine Trennung und Detektion sowohl polarer als auch unpolarer, sowohl farbiger als auch farbloser, sowohl höhermolekularer als auch niedermolekularer Substanzen zu bewältigen. Es besteht aus drei Einheiten: einem Agilent 1100 HPLC-DAD-Gradientensystem, einer ionenchromatographischen Kationensuppressoreinheit von Metrohm und einem Qtrap Hybrid-Massenspektrometer von Applied Biosystems mit ESI (Elektrosprayionisation) und APCI (Atmospheric Pressure Ionisation).

Um die breite Palette der interessierenden Substanzen aus komplexer Konzentratmatrix hinsichtlich der Aufklärung ihrer Struktur abdecken zu können, wurden für die LC-DAD-Analyse zwei unterschiedlich optimierte Trennmethode entwickelt: eine mit besonders hoher polarer Selektivität für polysulfonierte Azofarbstoffe und nichtsulfonierte aromatische Amine, die die Verwendung auch rein wässriger Gradientenabschnitte mit Acetat- oder Formiatpuffern und den direkten Anschluss des Massenspektrometers ermöglicht.



Daneben ist eine zweite Methode auf der Basis einer ionenpaarchromatographischen (IPC) Gradiententrennung mit Tetrabutylammoniumacetat (TBAAC) unverzichtbar. Sie wird für kurze  $3\mu\text{m-C18}$ -Phasen und in Kombination mit der Vorschaltung der ionenchromatographischen Kationensuppression (IC) vor der Massenspektrometrie eingesetzt. Für sulfonierte Verbindungen ist der negative Ionisierungsmodus der MS besonders geeignet, und die Kationensuppression hilft Ionisierungsstörungen durch die Matrix zu vermeiden. Die Kationensuppression entfernt die hohe Salzfracht aus der Bioreaktorprobe und die TBA-Kationen der Gradientenelution. Insgesamt ist die MF-IP-HPLC-DAD-IC-ESI-MSMS im Routinebetrieb stabiler als die MF-HPLC-DAD-ESI-MSMS und für kleine einfach sulfonierte aromatische Amine besonders geeignet.

Die gesamte Analysendauer für TBAAC-Ionenpaarchromatographie mit anschließender IC-Kationensuppression und ESI-MSMS konnte für kurze Bischoff-AQ-Säulen auf 15 Minuten reduziert werden, was das substanzspezifische Monitoring aus beiden Bioreaktoren im Halbstundentakt ermöglicht. Die Auswertung und Interpretation der gewonnenen DAD- und MS-Daten macht den wesentlich aufwendigeren Teil der Arbeiten aus.

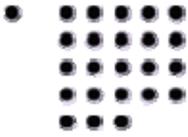
Insgesamt konnte eine sichere, automatisierte Methode für das qualitative und quantitative Online-Monitoring von biologischen Azofarbstoffabbauprozessen als Mikrofiltrations-Ionenpaar-HPLC-DAD-Ionensuppressions-ESI-MSMS-Reaktorkopplung etabliert werden. Die quantitative Validierung erfolgte mit konzentrierten Farbstoffhydrolysaten in Realmatrix angenäherter Salzlösung von bis zu  $20\text{ g/L NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aus der Biomasse an 15 ausgewählten Substraten und bekannten Intermediaten. Qualitativ wurden allein für das die Farbabwasserkonzentrate dominierende Reactive Black 5 an die 40 verschiedenen Ausgangssubstrate und Abbauprodukte gefunden. Die mit einem geringeren Mengenanteil in der Trichromie Marineblau vertretenden Farbstoffe Reactive Orange 16 und Reactive Orange 107 folgten dem gleichen Abbaumechanismus wie Reactive Black 5. Auch bei diesen beiden Farbstoffen konnten jeweils bis zu 35 verschiedene Verbindungen im Hydrolysat und der nachfolgenden biologischen Behandlung nachgewiesen werden.

Die Strukturanalysen wurden mit Hilfe der gezielten MS-Analyse von Molpeaks, Vorläufer- und Produkt-Ionen-Peaks sowie von Fragmentierungsmustern, die für den negativen Ionisierungsmodus in der Literatur noch kaum beschrieben sind, abgesichert.

## Ergebnisse des kontinuierlichen Online-LC-MS-Monitorings

Es konnten eine Vielzahl von kinetischen und mechanistischen Daten ermittelt werden. Wichtige Abbauprodukte und Reaktionsmechanismen von Reactive Black 5 (RB5) sind in **Abbildung 2** zusammengefasst.

Im Textilabwasserkonzentrat aus der Reaktivfärbung mit dominierendem Reactive Black 5 liegen hauptsächlich das Farbstoffhydrolysat und bestimmte Nebenkomponenten vor, z.B. Nebenkomponenten mit noch einem reaktiven Vinylanker. Dadurch können im Zulauf der biologischen Behandlungsstufe auch höhermolekulare Verbindungen auftreten als dem Ausgangsfarbstoff entspricht. So konnte erstmalig ein RB5-Hydrolysat mit Di-p-Base-Ether-Anlagerung und Molekulargewicht von 926 nachgewiesen werden.



Hauptabbauprodukte der **anaeroben Behandlungsstufe** sind p-Base und Tri-amino-hydroxynaphthalin-disulfonsäure (TAHNDS), die als „degradation product 1“ (DP1) vorhergesagt wurde, nun aber eindeutig verfolgt werden konnte. DP1 wird nur bei vollständiger Reduktion gebildet, wenn beide Azobrücken geöffnet wurden. Kommen Produkte mit noch einer intakten Azobrücke in die Aerobstufe, so belastet das die Entfärbelistung der oxidativen Stufe. Insgesamt sinkt die Entfärbelistung, und die hydrodynamische Gesamtverweilzeit steigt drastisch.

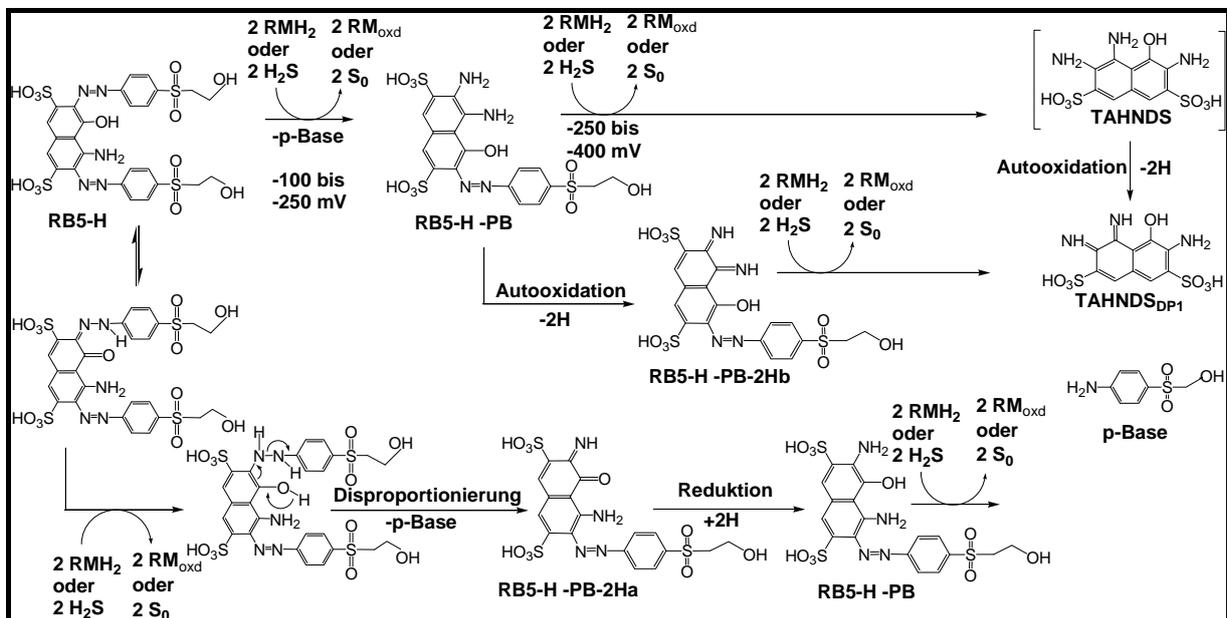


Abbildung 2: Identifizierte Mechanismen zur zweistufigen anaerobe Reduktion des hydrolysierten Reactive Black 5 Diazofarbstoffes (RM = Redoxmediator)

Der Effekt der Rückverfärbung von autoxidationsempfindlichen Verbindungen konnte auch bei Reactive Orange 16 und Reactive Orange 107 nachgewiesen werden. Insbesondere bei Reactive Orange 16 konnte die Rückkopplung der durch anaerobe Reduktion gebildeten p-Base mit dem korrespondierenden aromatischen Amin beobachtet werden, wodurch das farbige Intermediat „Reactive Orange 16 Derivat „ gebildet wurde (siehe **Abbildung 3**).

Beim Farbstoff Reactive Orange 107 wurde bei Sauerstoffzutritt nach der anaeroben Behandlung im Bioreaktor die Möglichkeit einer besonders starken Rückverfärbung beobachtet. Diese Rückverfärbungsverbindungen konnten im aeroben Reaktor unter bestimmten Prozessbedingungen weiter abgebaut werden. Die genaue strukturelle Charakterisierung dieser Phänomene steht noch aus.

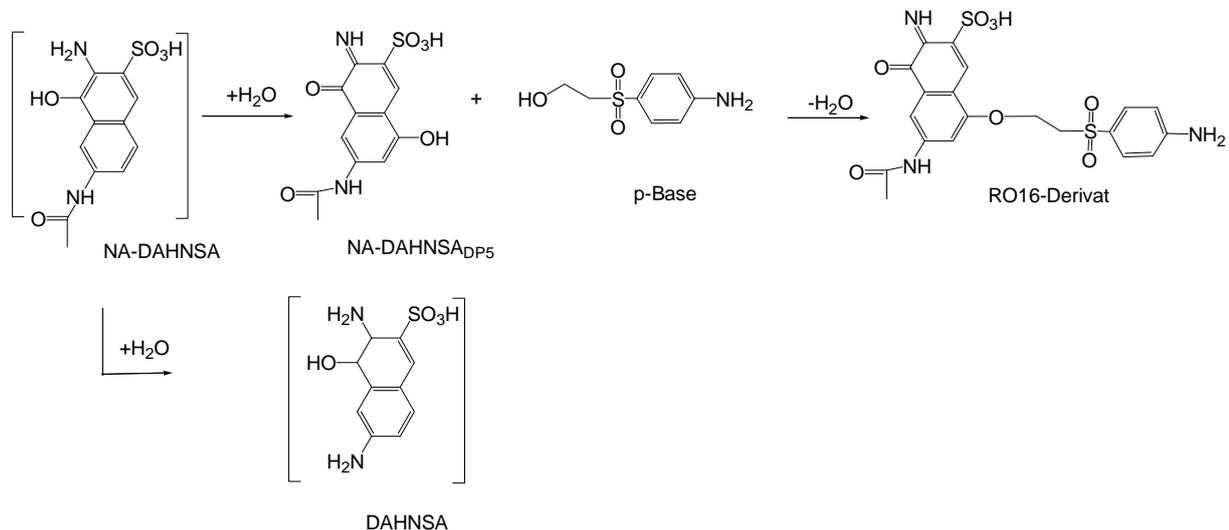
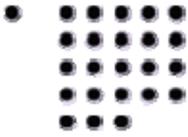


Abbildung 3:  
Mechanismus der Bildung von Rückverfärbungsprodukten (RO16-Derivat) bei RO 16

Mit den Untersuchungen an Konzentraten verschiedener Reaktivfarbstoffe konnte gezeigt werden, dass die anaerobe Reduktion ein zweistufiger Prozess ist, bei dem zunächst nur eine Azobrücke geöffnet wird, was mit dem Redoxpotenzial und dem Zulauf korreliert (siehe **Tabelle 1**).

Die absolute Farbstoffkonzentration ist dabei nicht so entscheidend wie die Raumbelastung.

Tabelle 1: Erzielte charakteristische Entfärbungsparameter für Reactive Black 5

Raumbelastung an Reaktivfarbstoff-Hydrolysat [mMol/ L Tag]	Erforderliches Redoxpotenzial [mV]	Entfärbungsrate [%]	Hydraulische Verweilzeit [Tage]
0,5 - 1,5	-150 bis -250	95	4-12
3 - 4	-250 bis -400	95	3-4

Es war möglich, mit der vorhandenen adaptierten anaeroben Schlammkultur zu Raumbelastungen von bis zu 4 mMol pro Liter und Tag zu kommen, solange das Redoxpotenzial unter -400 mV lag. Die absolute Farbstoffkonzentration kann bis zu 11mM pro Liter betragen. Dann ist insgesamt für diese Konzentrate bei einer relativ geringen hydrodynamischen Verweilzeit von 3-4 Tagen noch eine Entfärberrate von 95% möglich. Liegt das Redoxpotenzial im Anaerobreaktor höher, so steigt die Zahl der Anaerobintermediate, die aerob schwer abbaubar sind. Die Korrelation mit Zulauf und Redoxpotenzial ermöglicht eine durch Monitoring gesteuerte Verfahrensoptimierung, z.B. über Auxiliarsubstratgaben wie Ethanolzusatz und Zulaufregulation in der anaeroben Behandlungsstufe.



Während die Verbindung DP2 gebildet aus dem Farbstoff Reactive Black 5 vorhergesagt wurde, liefert das LC-MS-Monitoring der Abbauprozesse in der **aeroben Schlammkultur** ebenfalls bisher unbekannte Intermediate, z.B. die Autoxidationsprodukte DP3 und DP4

(siehe **Abbildung 3**).

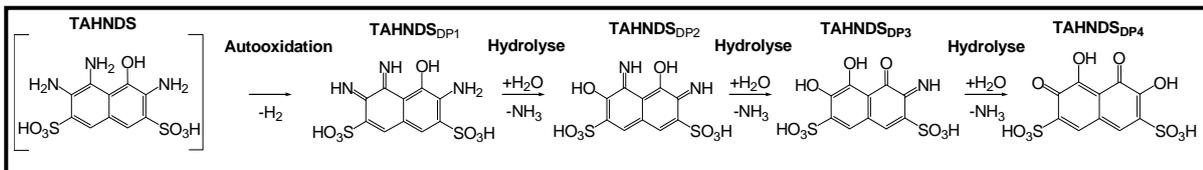


Abbildung 3: Vorgeschlagener Autoxidations- und Hydrolysebildungsmechanismus für  $\text{TAHNDS}_{\text{DP1-4}}$  aus  $\text{TAHNDS}$

Es konnte gezeigt werden, dass die Aerobstufe in der Lage ist, Substanzen wie p-Base, Vinyl-p-Base, Di-p-Base-Ether oder Sulfanilsäure nach entsprechender Adaption abzubauen. Der Abbau sulfonierter aromatischer Amine ist langsamer als von aromatischen Aminen, aber er ist möglich. Substanzen wie DP3 und DP4 können aber nicht weiter abgebaut werden. Diese Verbindungen erscheinen im Auslauf, und es sind ihnen nicht nur Teile der sichtbaren Restfarbigkeit zuzu schreiben, sondern sie sind die Hauptverursacher der häufig beobachteten sogenannten „Rückverfärbung“ nach der anaeroben Entfärbung.

Ein Problem sind auch bestimmte Nebenprodukte der Farbstoffsynthese wie 2-[2-(4-Aminobenzen-sulfonyl)-ethoxy]-ethan-sulfonsäure, die normalerweise nur in sehr geringen Mengen im Färbebad vorkommen, im anaerob-aeroben Behandlungsprozess aber verstärkt werden.

Insgesamt positiv ist, dass es jetzt generell möglich ist, nicht nur vorgeschriebene Farbzahlen für die interessanten Spektralbereiche im UV Bereich und besonders im sichtbaren Bereich zu verwenden, sondern Substanzen individuell und strukturell im Zulauf, in den biologischen Behandlungsstufen und im Auslauf zu identifizieren und ihr gesamtes Absorptionsverhalten und ihre anaerobe und/oder aerobe Abbaubarkeit einzeln zuzuordnen.

**Abbildung 4** illustriert die substanzspezifische und quantitative Zuordnung der Restfarbigkeit des biologisch behandelten RB5-Abwasserkonzentrates durch das LC-DAD-MS-Monitoring.

Hervorzuheben ist, dass zwischen Entfärbbarkeit und Abbaubarkeit deutlich unterschieden werden muss. Die „Restfarbigkeit“ im anaeroben Reaktor bedeutet nicht, dass noch der reine Farbstoff vorhanden ist, sondern die neuen reduzierten Intermediate haben ebenfalls Absorptionsbanden, die z.B. bei RB5 zu blauer Farbigkeit beitragen können. Andererseits bedeutet eine weitgehende Entfärbung im aeroben Auslauf auch nicht, dass eine wirkliche Mineralisierung der Farbstoffe stattgefunden hat. Beobachtet wurde ein nicht vernachlässigbarer Anteil an Aromaten und kondensierten Aromaten, die sich nur teilweise durch „Rückverfärbungsphänomene“ oder durch hohe UV-Absorptionen verraten und deren potenzielle toxische Umweltgefährdung damit noch nicht erfasst wird.

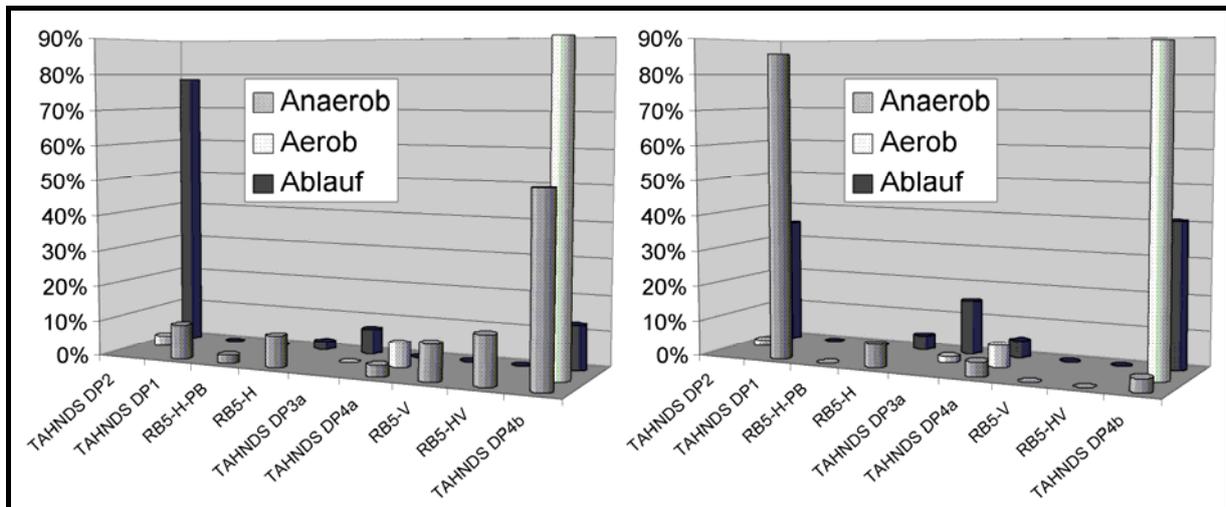
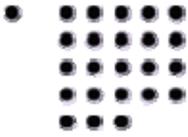


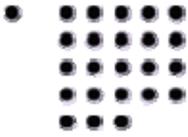
Abbildung 4: Stoffspezifische Zuordnung der VIS-Absorption (585 nm) bei einer Raumbelastung von  $1,6 \text{ mM}_{\text{RB5-H}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  am 4. Betriebstag (links) und am 15. Betriebstag (rechts)

Das beschriebene LC-MS-Monitoring kann der stoffspezifischen Verfahrensoptimierung dienen und sollte die Entwicklung weiterer Verfahrensschritte zur vollständigen Mineralisierung kontrollierend begleiten.

## Fazit

Von den jährlich weltweit etwa 300.000 Tonnen hergestellten Farbstoffen ist ein wesentlicher Teil immer noch den wasserlöslichen Azofarbstoffen zuzuordnen, die im Faulturm schlecht abgebaut werden und einer speziellen Behandlung bedürfen, um entfärbt und sicher mineralisiert zu werden.

Das beschriebene biologische Verfahren erlaubt im Maßstab von zwei 40-Liter-Reaktorstufen die Reinigung von Farbkonzentraten mit z.B. bis zu etwa 10-15 g/L Reaktive Black 5, Reaktive Orange 16 und 107 bis zu einer Entfärbung auf etwa 95%, was den Anforderung des Anhang 38 der Abwasserverordnung bzw. den BMU-/LAGA Hinweisen und Erläuterungen zu Anhang 38 vom Januar 2004 als Vorbehandlungsmethode genügt. Die beschriebene Online-LC-MS-Methode ermöglicht darüber hinaus die substanzspezifische Zuordnung von Farbigkeit und Abbaubarkeit. Es kann zwischen Restfarbigkeit und Rückverfärbungen unterschieden werden und der Abbau strukturanalytisch, stoffspezifisch kontrolliert und optimiert werden. Trotz der guten Entfärbeleistung weisen die gereinigten Wässer noch einen nicht vernachlässigbaren Anteil an relativ hochmolekularen organischen Verbindungen auf, deren Struktur nun klarer wird.



Prinzipiell ist die Reaktor-LC-MS-Anlage geeignet, reaktionsmechanistische Informationen zu liefern, die über Prozessparameter wie das Redoxpotenzial eine Optimierung und Steuerung der Wasserbehandlung ermöglichen kann. Das Online-LC-MS-System ist durch konsequenten Einsatz von Mikrofiltrationssonden – und -stufen sowie der ionenchromatographischen Kationensuppression zwischen LC- und MS-Einheit robust und kontinuierlich vollautomatisiert einsatzfähig. Es ist beabsichtigt, dieses Potenzial weiter auszubauen, um z.B. durch FUZZY-geregelte Induktor- oder Co-Substratgaben an die Reaktorstufen gemäß LC-MS-Monitorings von kritischen Intermediaten auch den biologischen Abbau anderer Farb- oder Schadstoffe zu untersuchen und zu verbessern.

Durch seine universellen Einsatzmöglichkeiten ist das entwickelte Prozessanalyseverfahren auf viele analytische Problemstellungen übertragbar, bei denen ein stoffspezifisches und selektives Multikomponenten-Monitoring erforderlich ist.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die bislang nicht weit verbreitete Möglichkeit zur Behandlung von azofarbstoffhaltigen Konzentraten mit anaerob-aeroben Behandlungsverfahren eine gute Ergänzung zu ausschließlich oxidativen Verfahren darstellt (siehe auch Ergebnisse Bericht OXITEX-Projekt), die die billige Öffnung aller Azobrücken absichert. Interessant wäre die weitere mechanistische und kostenmäßige Untersuchung einer Kombination der optimal geführten biologischen Anerobstufe mit anderen sogenannten Advanced Oxidation Verfahren wie der Nassoxidation.

Die Anwendung des entwickelten Verfahrens könnte in der Teilstrombehandlung für Restklotzflotten und Abwasserkonzentrate aus innerbetrieblichen Prozesswasserkreislaufschließungen liegen, um die Vermeidung von „Verdünnungsentsorgungen“ zu ermöglichen. Darüber hinaus können bestehende biologische Verfahren zur Entfärbung niedrig belasteter Abwässer durch Anwendung der diskutierten Optimierungsansätze in ihrer Entfärbungskapazität für Abwasserkonzentrate effektiv erweitert werden.