

Verfahrensoptimierung zur Azofarbstoff- Produktionsabfallwasserverwertung

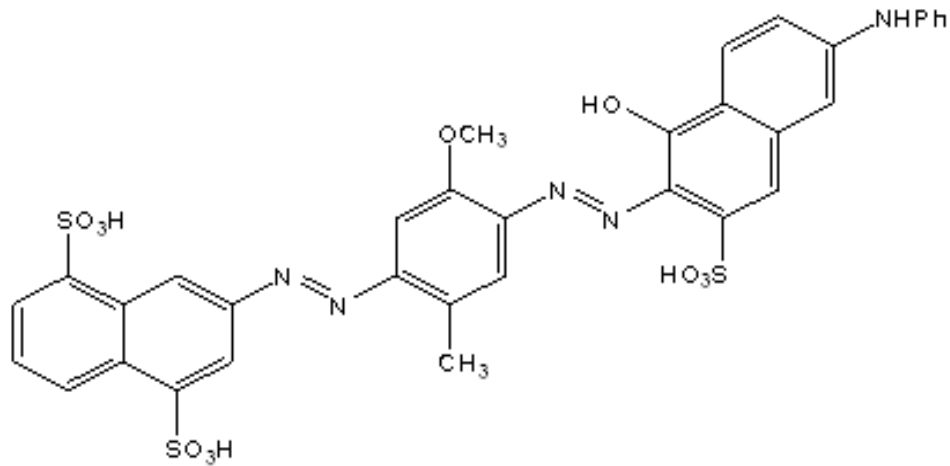
Arezou Fakouri , Astrid Rehorek

*Fachhochschule Köln
Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften*



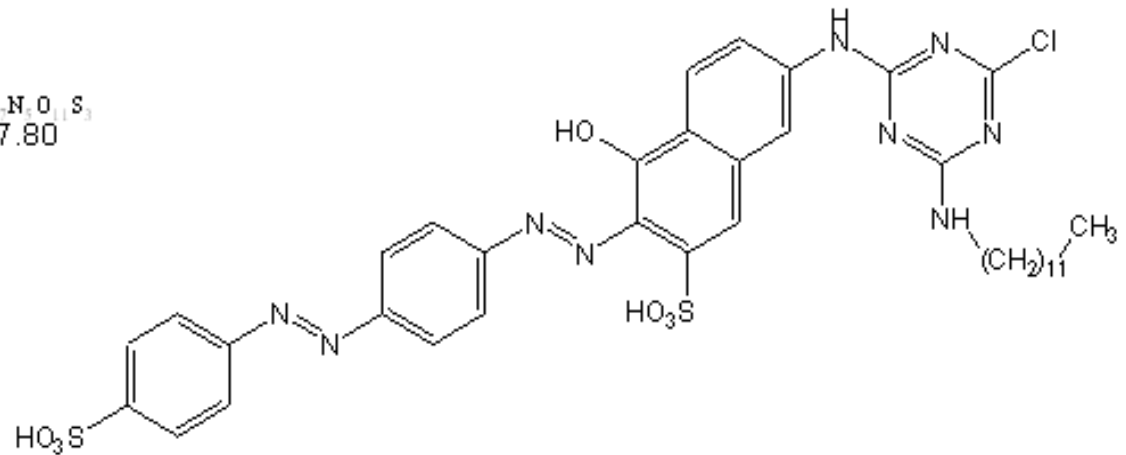
Inhalt der Produktionsabfallwässer

CABVBF



Chemical Formula: $C_{21}H_{14}N_2O_6S_2$
Molecular Weight: 777.80

NYROF



Chemical Formula: $C_{37}H_{42}ClN_9O_7S_2$
Molecular Weight: 823,37



Ziel:

- **Erzielung einer 95% Entfärbung und 85%-CSB-Reduktion**

- **Ermittlung der Abbauraten bzw. Reaktionskinetik**

- **Ermittlung einer Korrelation zwischen Farbstoffabbau mit Summenparametern (Redoxpotential, CSB, FZ)**

- **Übertragbarkeit des anaeroben Abbaus auf eine Großanlage**



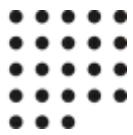
Behandlungskonzepte & ausgewählte Verfahren

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

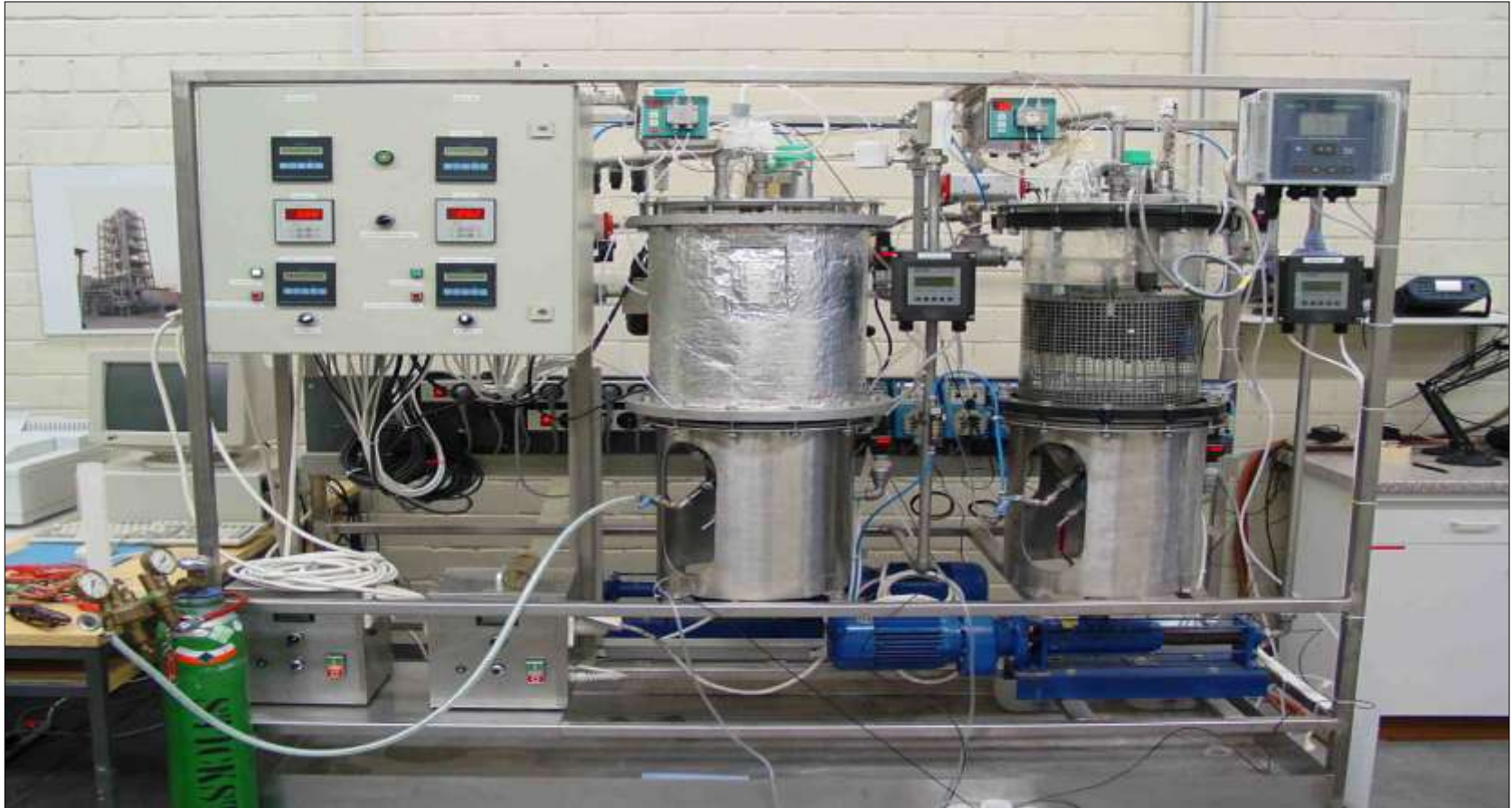
++ - sehr positive, + positive, - negative,



Einsatz eines kombiniert anaerob-aeroben Verfahrens zur biologischen Abwasserbehandlung von neuen, industrierelevanten Azofarbstoffen



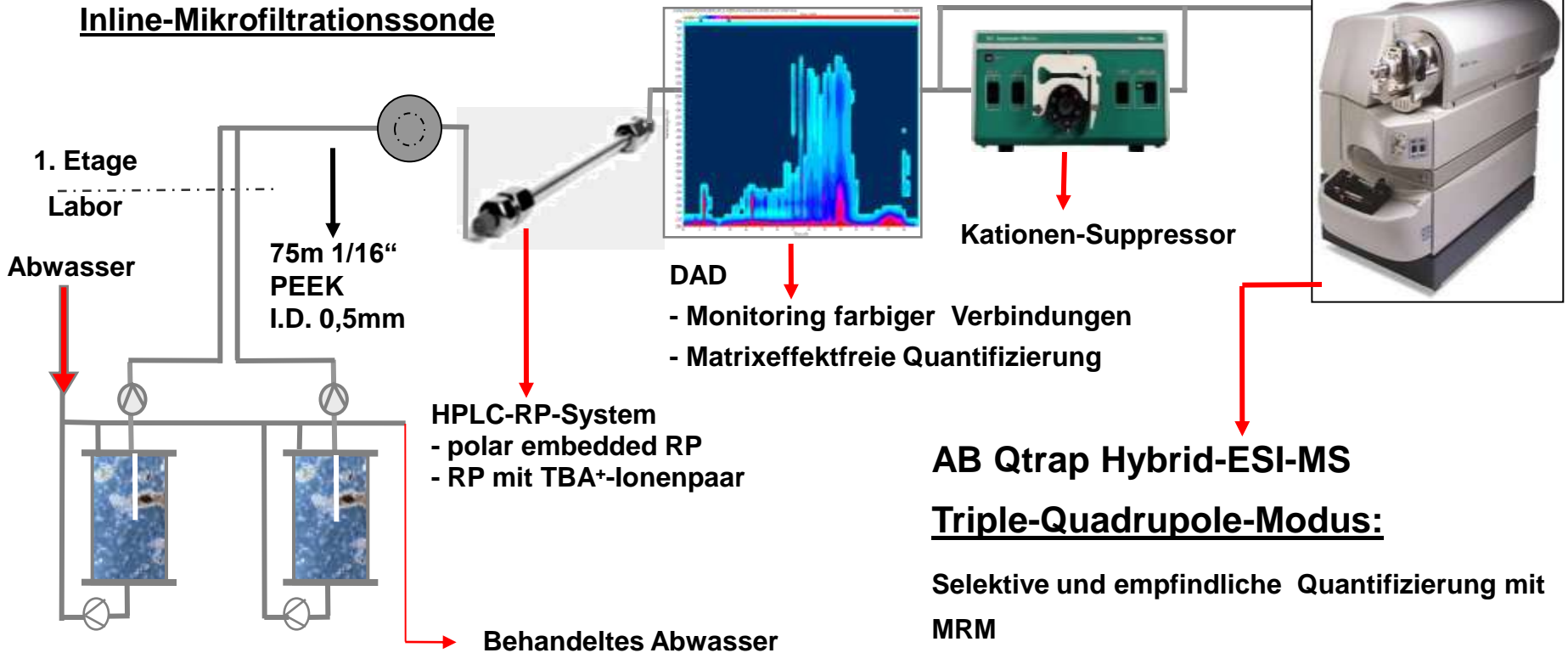
Anaerob (links)-Aerobes (rechts) Bio-Membran-Reaktor-System für die Behandlung von azofarbstoffenthaltenden Abwasserkonzentraten





Online-HPLC-DAD-IC-ESI-MS²- Analysenverfahren

Kontinuierliche Probenahme mit Inline-Mikrofiltrationssonde

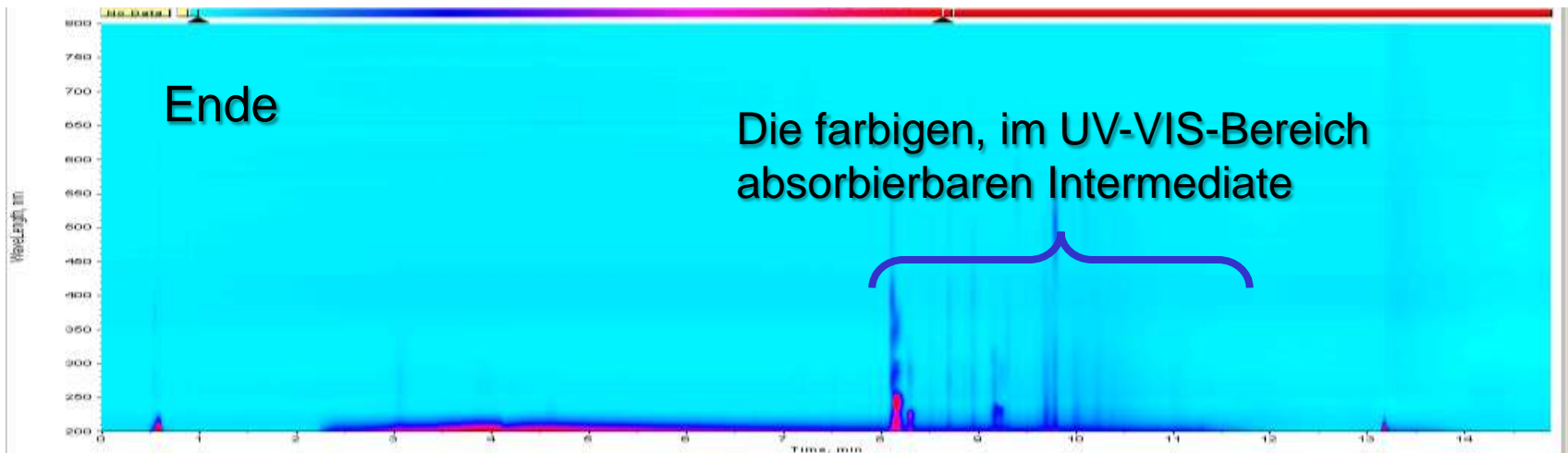
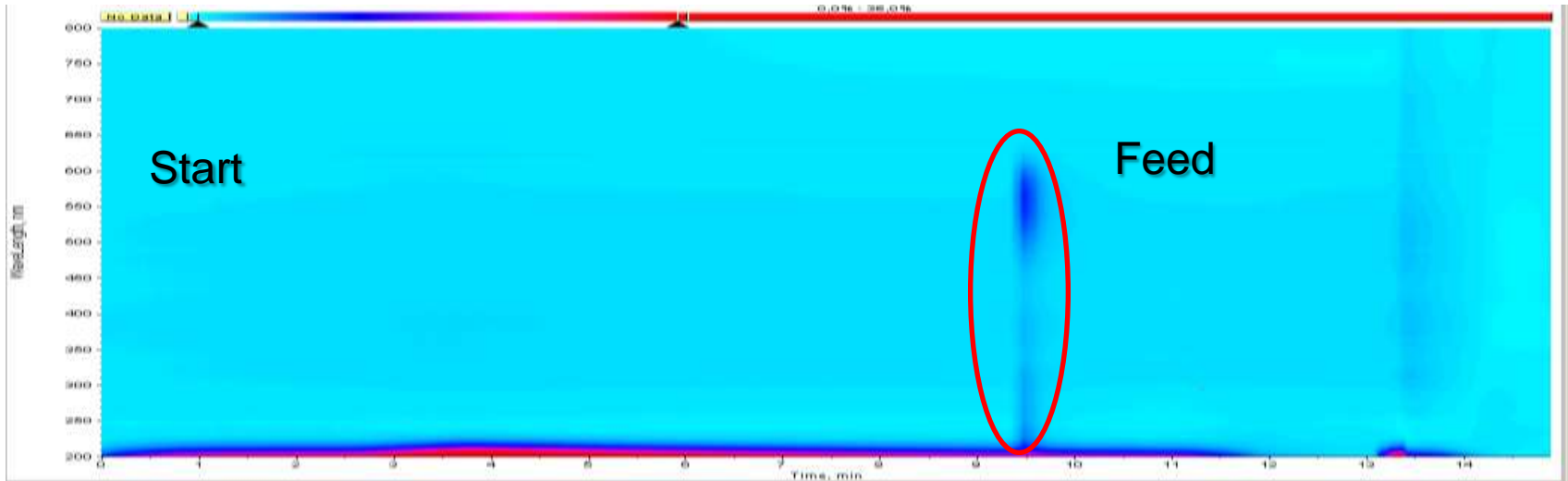


Zweistufiger anaerob/aerober Bioreaktor

(2 x 40L)

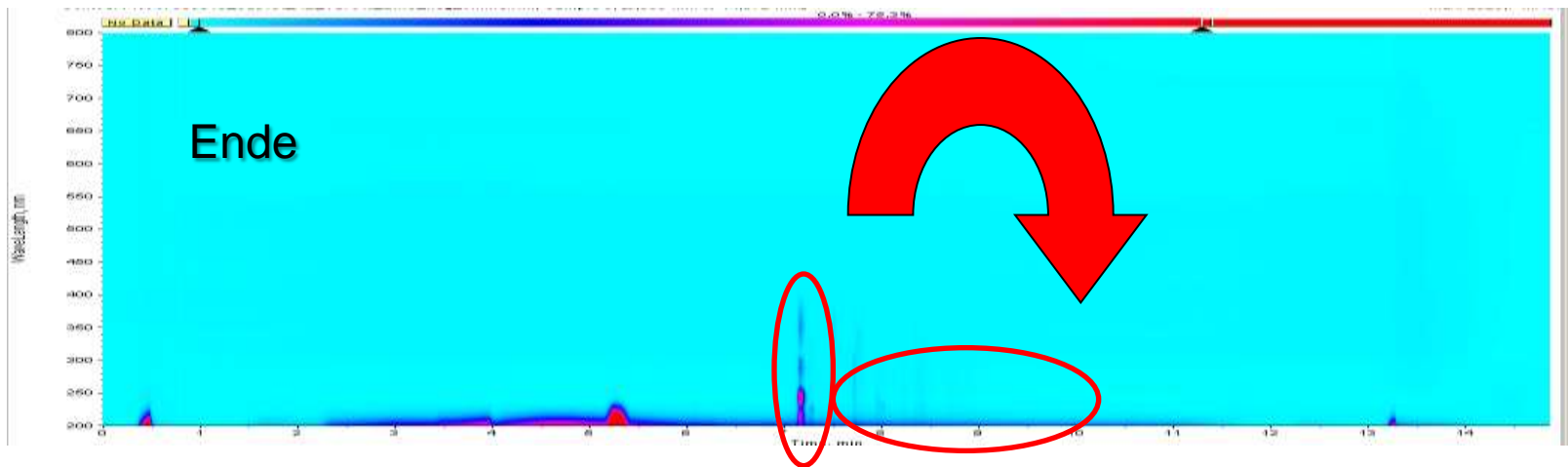
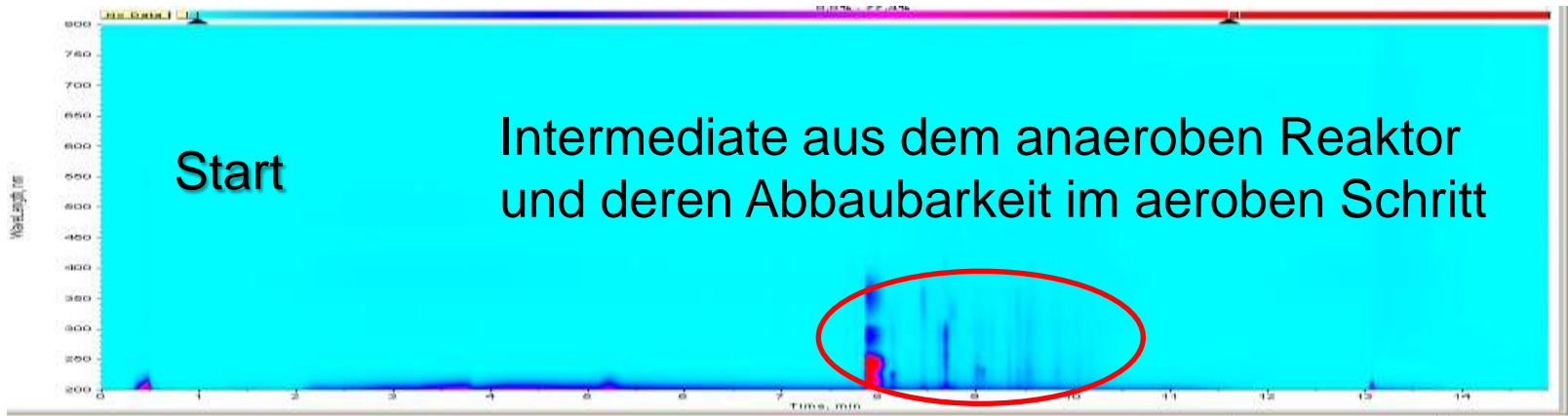


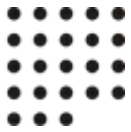
Online-Monitoring des anaeroben Reaktors



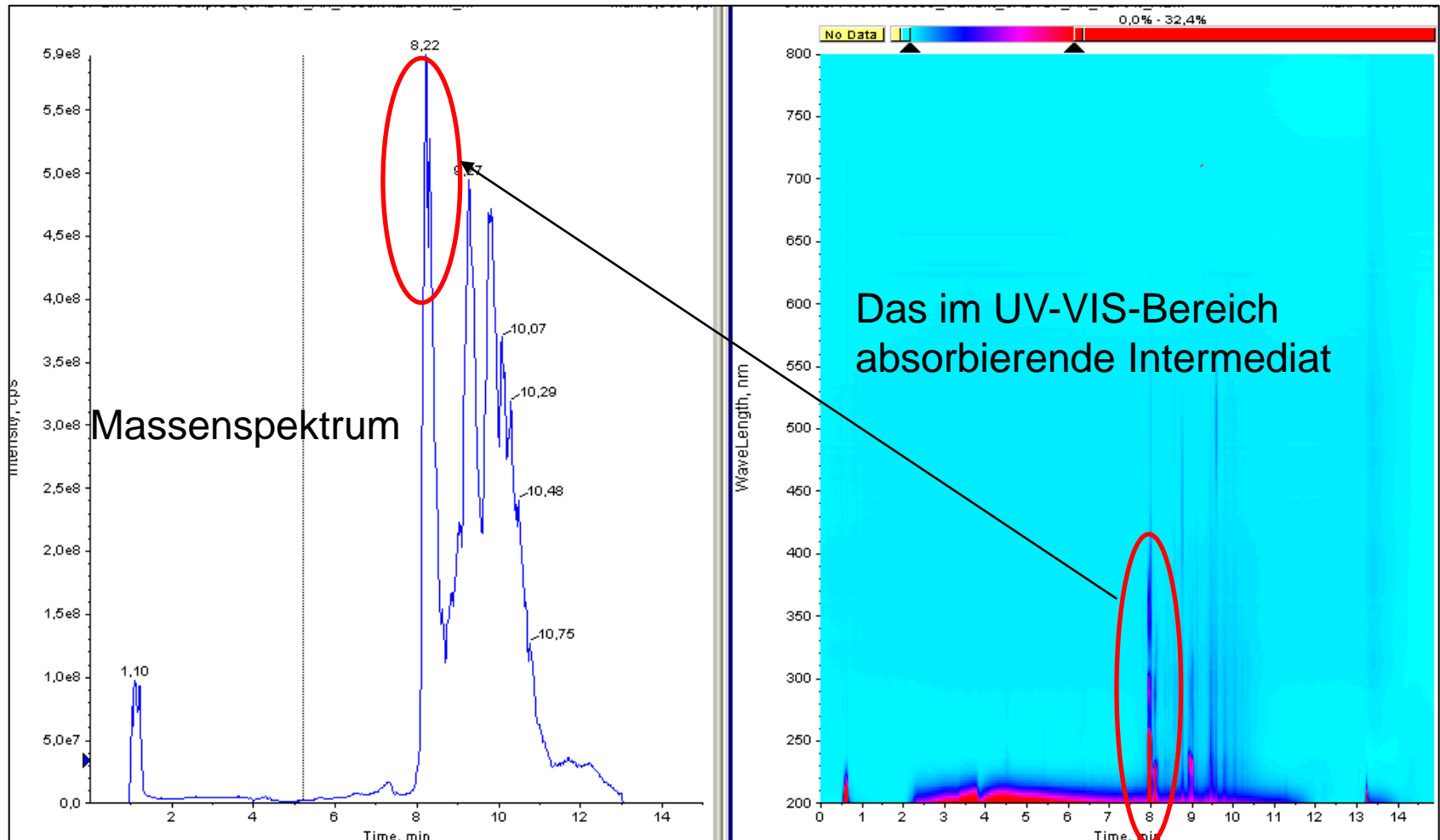


Online-Monitoring des aeroben Reaktors





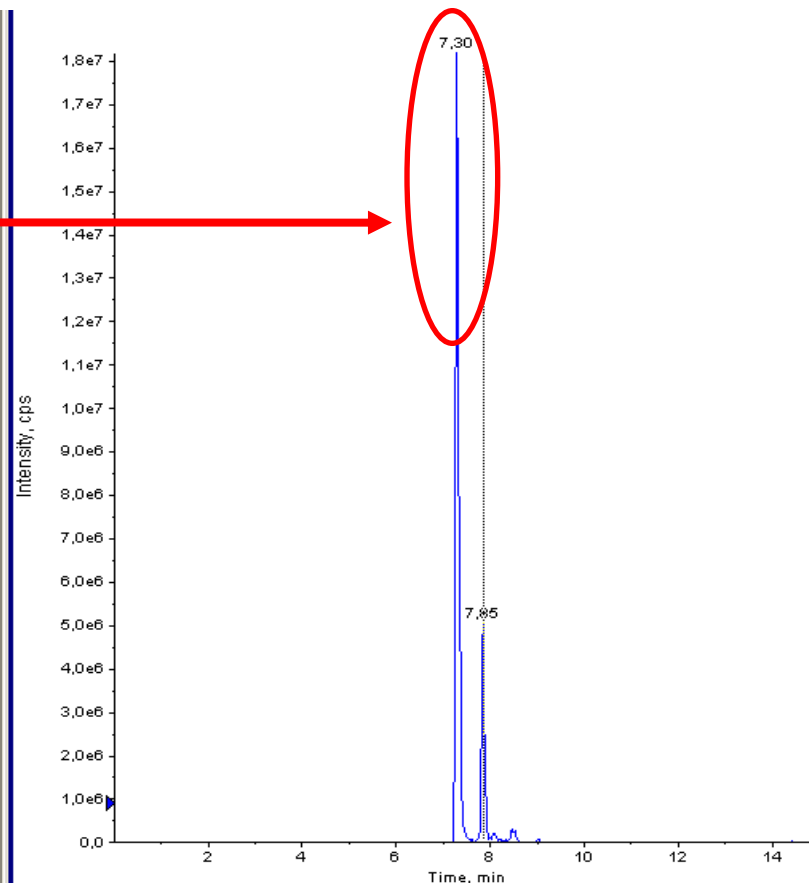
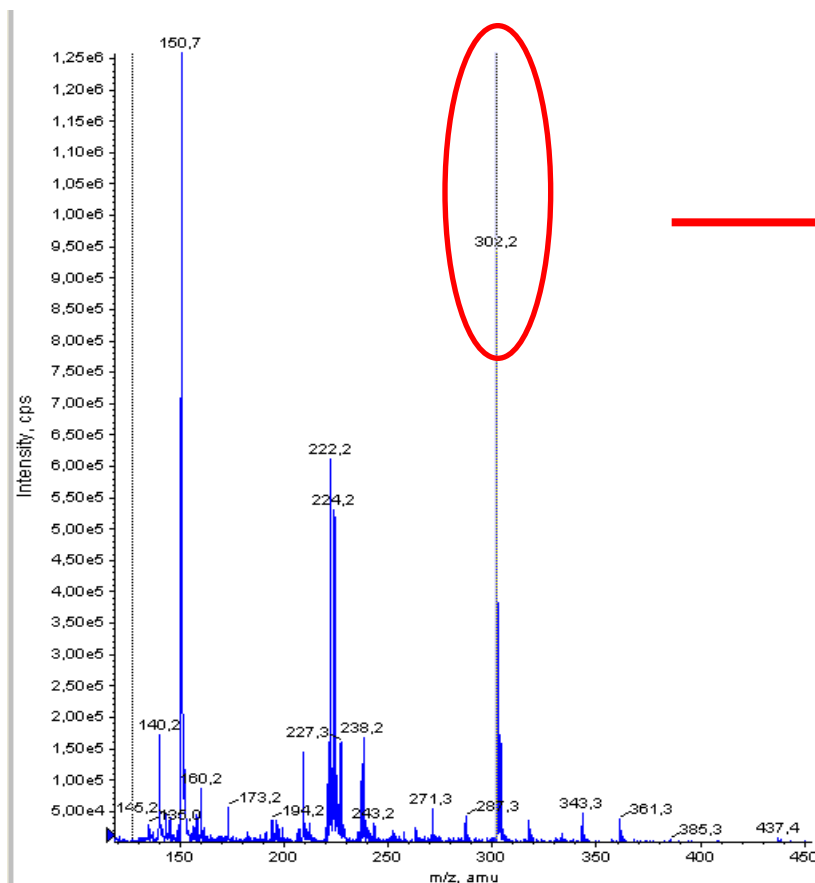
Identifizierung von Farbabbau-Intermediaten im anaeroben Reaktor mittels Online-LC-MS-Technik

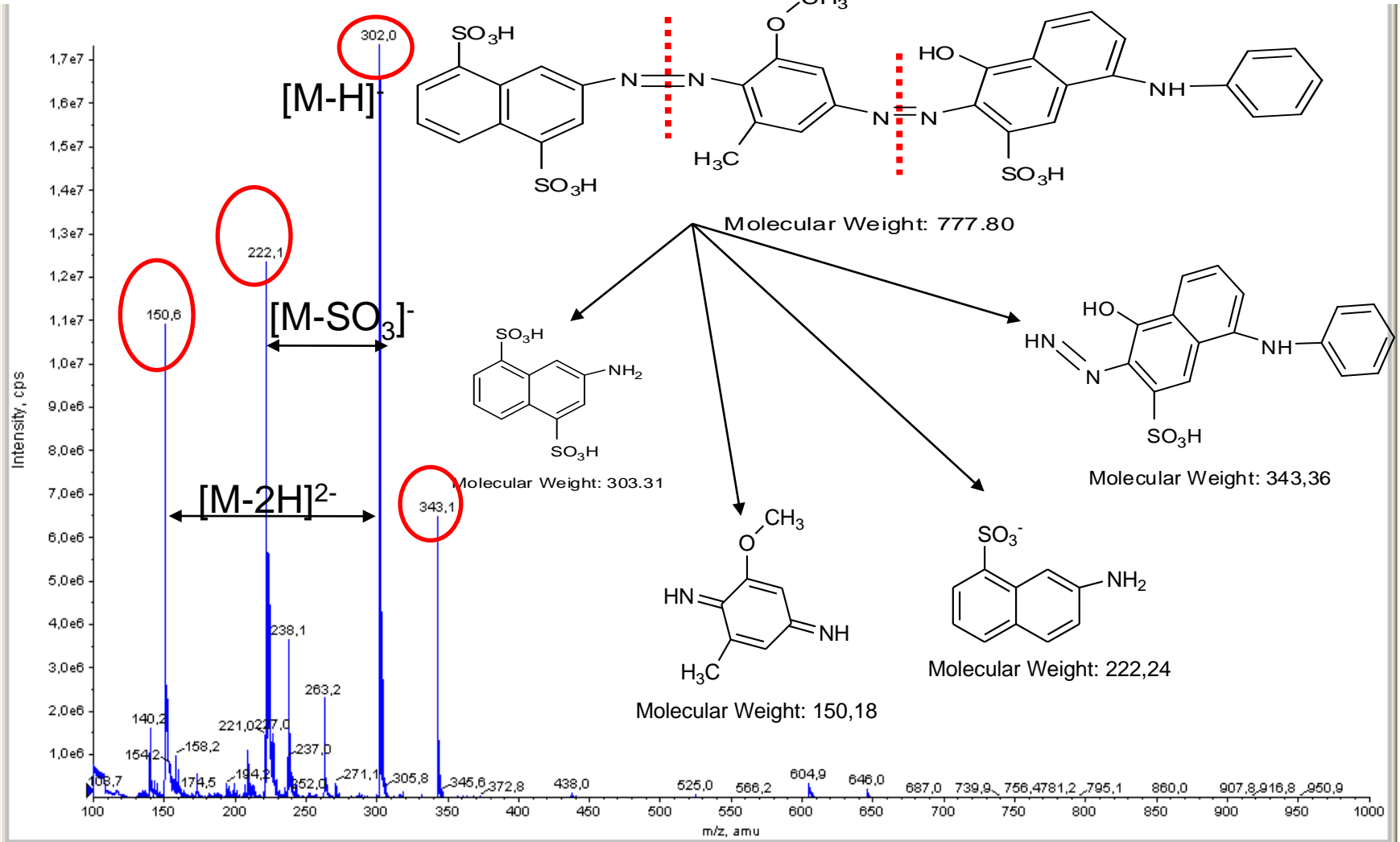
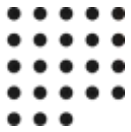




Ein charakteristischer Peak mit $m/z:302$ [amu] im MS-Spektrum

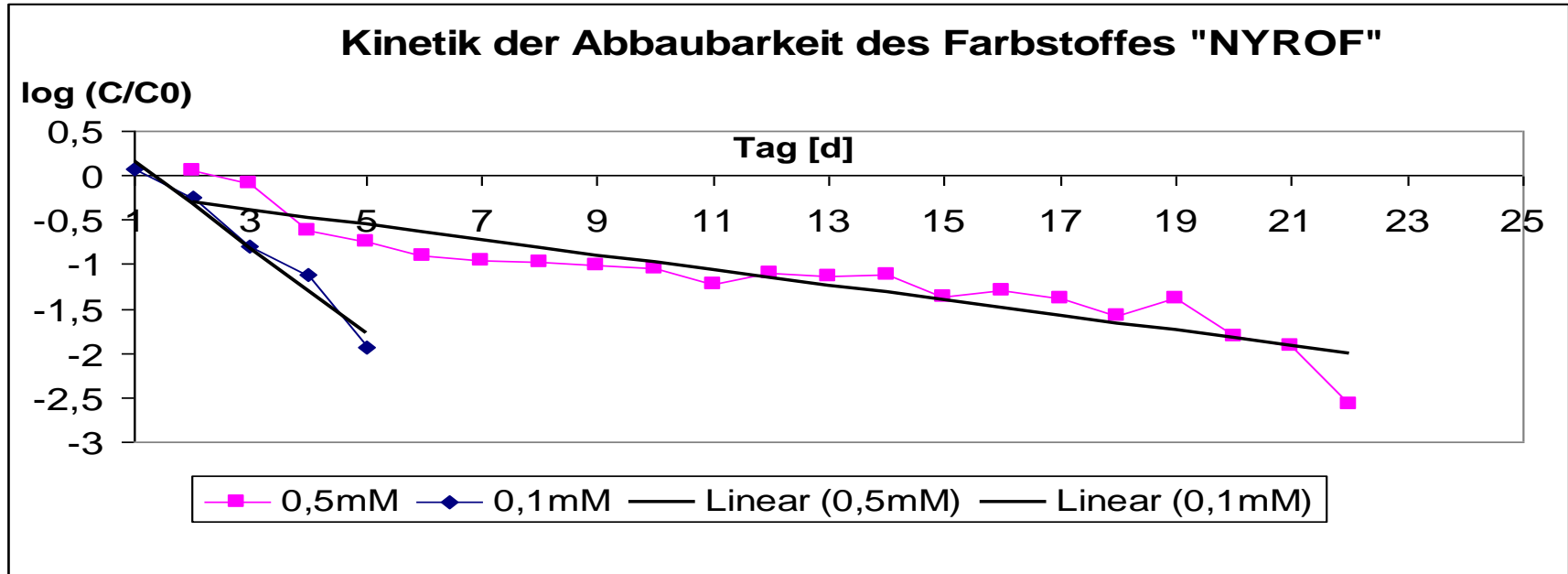
Extrahiertes Ion-Chromatogramm des Peaks mit $m/z: 302$ [amu]



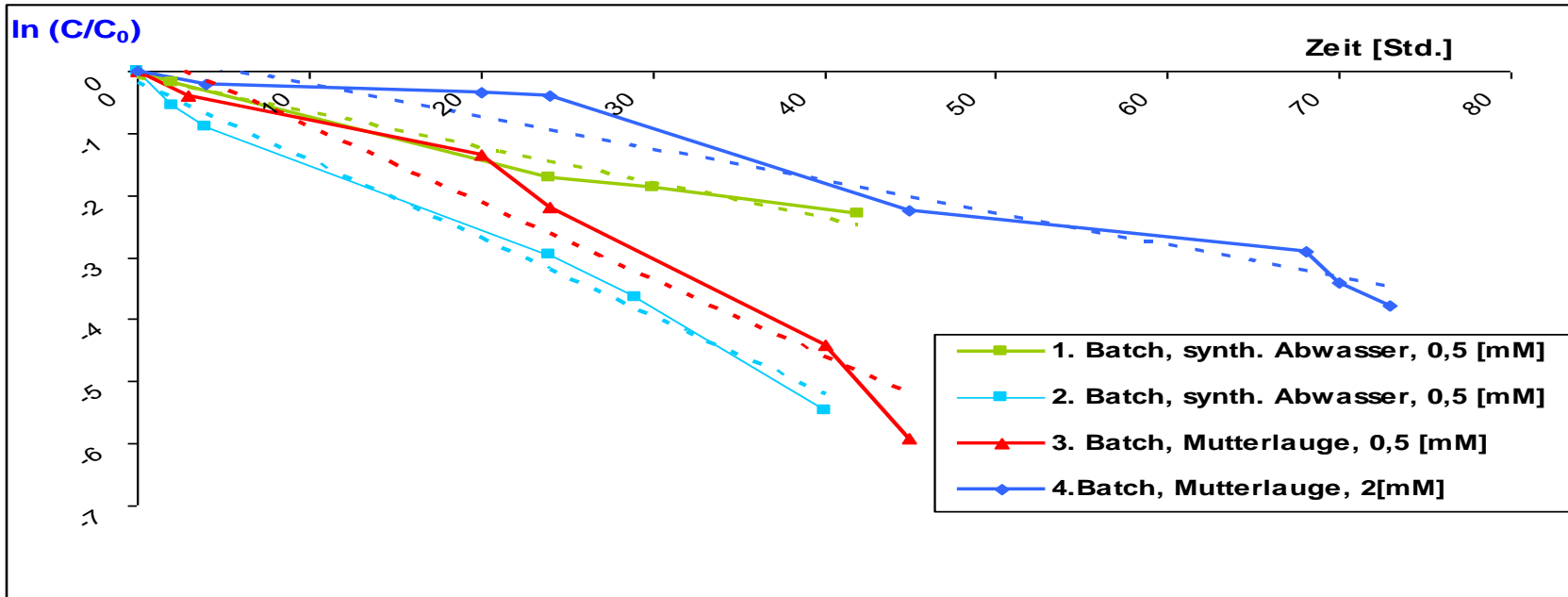




Ermittlung der Reaktionskinetik: 1. Ordnung im Bezug auf Farbstoffkonzentration



Versuchsreihe	Konzentration [mM]	kinetische Formel, R ²	k [h ⁻¹]	τ _{1/2} = - ln2 / k [h]
1. Batch	0,1	y = -0,487x - 0,653; R ² = 0,9723	-0,487	1,42
2. Batch	0,5	y = -0,0849x - 0,1314; R ² = 0,8391	0,0849	8,17



Versuchsreihe	Konzentration [mM]	kinetische Formel, R ²	k [h ⁻¹]	τ _{1/2} = - ln2 / k [h]
1. Batch	0,5	y = -0,0565x - 0,1027; R ² = 0,9733	-0,0565	12,27
2. Batch	0,5	y = -0,126x - 0,1749; R ² = 0,9886	-0,126	5,50
3. Batch	0,5	y = -0,123x + 0,3294; R ² = 0,9429	-0,123	5,64
4. Batch	2	y = -0,0516x + 0,297; R ² = 0,9507	-0,0516	13,43



Der beste anaerobe Abbau an CABVBF & NYROF wurde mit folgenden Parametern erreicht:

Farbstoff / Konzentration	Redoxpotential	pH	Umwälzung des Reaktorinhalts [h ⁻¹]
CABVBF / 0,5 - 7 mM	(-350 mV) – (620mV)	6,4- 7,2	4,3
NYROF / 0,1- 0,5 mM	(-550 mV) – (690 mV)	6,1 -7,3	4,3

Farbzahlreduktion

Konzentration mM	AN-Abbau (%)	AE-Abbau (%)	UF
CABVBF (7mM)	90%	75%	80 %
NYROF (10%)	85%	73%	97 %

CSB-Reduktion

Konzentration (mM)	Feed	AN (Start-Ende)	AE (Start-Ende)	UF
CABVBF (7mM)	6560	2800-1200 (62%)	1100-250 (77,5%)	210
NYROF (10%)	13600	4300-2600 (32%)	1200-210 (82%)	160-180



Übersicht über die gesamten Verfahrensschritte

Masse [m/z]	AN	AE	Abbaubarkeit	Azo-Verbindung	Akkumulation	Struktur
776,1	+++	-	++	√	-	√
302	++	+	+ -	-	-	√
328,1	++	-	+	-	-	√
343,1	+	+	+ -	√	-	√
450,1	++	-	++	√	-	√
478,1	++	-	++	√	-	√
628,1	++	-	+	?	-	-
462,1	++	-	+	√	-	√
507,1	+	-	+	?	-	-
298,1	++	++	+	-	-	√
300	+	++	+	-	-	√
362	+	++	+	?	-	-
318	+	+	+	-	-	√
143	+	+	+	-	-	√
275	-	+	+	?	-	-
182	-	+	+	?	-	-
264	+	+	+	-	-	√
237	+	+	+	-	-	√

++ : schnell abbaubar; + : abbaubar; - : liegt nicht vor; + - : schlecht abbaubar; ? : nicht klar ; √ : liegt vor



Inbetriebnahmebedingungen und getroffene Annahmen

Ähnliche Abwasser- und Schlammbeschaffenheit

pH-Wert: 6,8-7,2

Temperatur: 37-38 C

Redoxpotential:

optimal bei -450-690mV,
Steuerung mit Induktor (Ethanol) möglich

Zu empfehlen: Immobilisierung der Mikroorganismen

Gleiche Geometrieverhältnisse, Strömungsverhältnisse und
Umwälzrate wie Versuchsreaktor

Erzielen gleicher Abbauraten

Downflow im Reaktor



Technische Daten

Höhe/Durchmesser	1.567
Durchmesser [m]	1.60
Höhe [m]	2.500
Fläche [m ²]	2.00
V _R [m ³]	4.999
V _{Pumpe} [m ³ /h]	25.0
V _{Pumpe} [m ³ /s]	0.007
ω _R [m/s]	0.0035
ω _L [m/s]	2.0293
Umwälzung [n/h]	5
D _{Leitung} [mm]	66

V_{pumpe}: Volumenstrom der
Pumpe

ω_R: Strömungsgeschwindigkeit
im Reaktor

ω_L: Strömungsgeschwindigkeit
in der Leitung



Abbaumöglichkeiten für CABVB bei linearer „Hochrechnung“

Zulaufangaben	Versuchsreaktor 0,04 m ³	Pilotanlage 5 m ³
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	1632-8160
Raumbelastung [g/d·l _{Reaktor}]	0,38-1,87	0,33-1.63
Abbauleistung mMol/ l _{Reaktor} ·h	2,48*10 ⁻³	"2,48*10 ⁻³ "
Abbauleistung mMol/ l _{Reaktor} ·d	0,05952	"0,05952"



Literatur

- [-] Aerobe Reinigung und anaerobe Entfärbung von Abwässern der Textilveredlungsindustrie**, Ulf Ohmann, Technische Universität Chemnitz, 2006

- [-] Analysis of fiber dyes by liquid chromatography massspectrometry (LC-MS) with electrospray ionization: Discriminating between dyes with indistinguishable UV-visible absorption spectra**, Huang, M., Russo, R., Fookes, B. G., Sigman, M.E.; Journal of Forensic Sciences, 2005

- [-] Removal of synthetic dyes from wastewaters**, Forgacs, E.a; Cserhati, T.a; Oros, G.b, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, Plant Protection Institute, Budapest, Hungary, 2004

- [-] Reduzierung der Belastung der Textilveredlungsabwasser durch eine kombinierte aerob/anaerobe Behandlung hochkonzentrierter Abwasserteilströme**, Jamal Sarsour, Universität Stuttgart, 2004

- [-] Online monitoring of a bioprocess based on a multi- analyser system and multivariate statistical process modelling**, Christian Cimander, Linköping University, Sweden, 2002

- [-] Biologisch-chemische Verfahrenskombination zur Reinigung von Mischabwässern der Textilveredlung**, T. Rapp, U. Wiesmann, TU Berlin, Institut für Verfahrenstechnik, 2002

- [-] The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements via Fenton's Reactions**, Joseph, J.M.; Destailats, H.; Hung, H.-M; Hoffmann, M.R., California Institute of Technology, 2000

- [-] Adewuyi, Y. G. Ind Eng Chem Res 40, 2001, 4681-4714**



***Danke für Ihre
Aufmerksamkeit***