

Abbau von Chromkomplexfarbstoffen aus Textilfärbereispülflotten mittels Licht verstärkter Fenton-Reaktion

B. Brandt, Chr. Jung*, L. de Oliveira, R. Olwig, J.-P. Säck, Chr. Sattler,
Th. Schäfer¹, M. Senholdt, A. Wagner²

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) e. V.,
Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung,
Linder Höhe, 51147 Köln

Zusammenfassung

Bei der oxidativen Aufbereitung von Spülflotten aus Färbungen mit Chrom(III)-Komplexfarbstoffen kann sich unerwünschtes sechswertiges Chrom bilden. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurde der Abbauweg eines Chrom(III)-Azokomplexfarbstoffes bei der Licht verstärkten Fenton-Reaktion ermittelt und der Einfluss der Bedingungen auf die Bildung von sechswertigem Chrom untersucht.

1 Einführung und Ziele

Zur Färbung von Polyacrylat und Wolle kommen u. a. Chrom(III)-Komplexfarbstoffe zum Einsatz. Diese weisen zwar besonders gute Aufziehraten von 90-95% auf, gelangen jedoch immer noch in merklicher Menge in das Abwasser bspw. über die verbrauchte („ausgezogene“) Färbeflotte und über die der Färbung angeschlossenen Spülprozesse. Möchte man die Spülflotten zur Kreislaufführung aufbereiten, bieten sich hierfür oxidierende Verfahren an, um organische Belastungen zu eliminieren. Diese können im Wasser enthaltene Stoffe ggf. mineralisieren, sodass ein hinreichend wenig belastetes Prozesswasser erzielt wird. Die Licht verstärkte Fenton-Reaktion ist eine hierzu sehr wirkungsvolle Variante unter den verfügbaren Prozessen. Im Fall von Chrom(III)-haltigen Spülflotten ist darauf zu achten, dass sich kein Chrom(VI) bilden soll, da dieses krebsverursachend ist. Die Abbauweg eines Chrom(III)-Komplexfarbstoffes und der Einfluss der Abbaubedingungen auf die gebildete Menge sechswertigen Chroms wurden daher untersucht.

2 Resultate und Diskussion

Zur Aufklärung des Abauweges von Trinatrium Bis[3-hydroxy-4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]-7-nitronaphthalen-1-sulphonato(3-)] chromat(3-) bzw. Erionyl Schwarz AMR-01 wurde eine im Vergleich zu Spülflotten oder ausgezogenen Färbeflotten hohe Farbstoffkonzentration eingesetzt, um gut nachweisbare Mengen der Zwischenprodukte und von etwaig gebildeten Chrom(VI) zu erzielen. Die Abbaureaktion wurde in einem Enviolet-Laborreaktor der Fa. ack aquaconcept mit einem Quecksilbermitteldruckleuchtmittel (nicht dotiert, ozonfrei, 1 kW_{el}) mit 5 Liter Vorlage bei pH 3 und mit 20 mg/l Eisen durchgeführt.

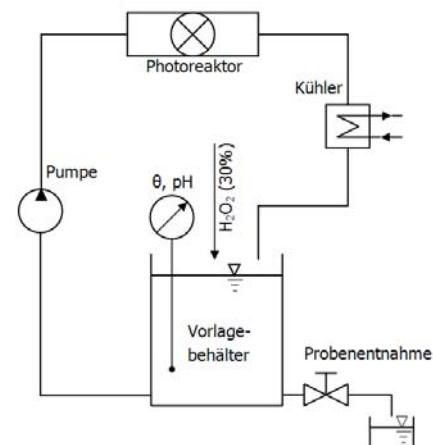
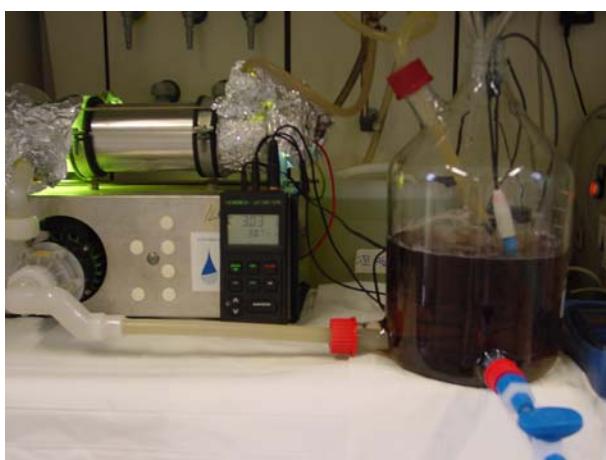


Abbildung 1: links: Laborapparatur, rechts: Schema des Reaktionskreislaufs

Die Farbstoffkonzentration wurde mit 1000 mg/l angesetzt. Wasserstoffperoxid (als 25%ige Lösung) wurde mit 8,0 ml/l vorgelegt und bei Unterschreiten einer Konzentration von 30mg/l in Abständen von 20 Minuten mit 0,5-

* Korrespondenzautor: Tel.: +49 2203 601 2940, Fax: +49 2203 601 4141, e-mail: christian.jung@dlr.de

¹ Bluesign Technologies Germany GmbH,

² Knopf's Sohn GmbH

1,0 ml/l ergänzt. (Im Gegensatz zu Durchsatz-optimierten Bedingungen wurden zur Untersuchung des Abbauprozesses größere Mengen Wasserstoffperoxid und längere Behandlungsbedingungen angewendet.) Die Abnahme der Farbstoffkonzentration und die Zunahme der Konzentrationen der organischen Abbauprodukte wurden mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC; mit Diodenarray- und massenspektrometrischer Detektion) untersucht. Die Bildung von anorganischen Chrom(VI)-Spezies wurde mittels Ionenchromatographie (IC; mit UV-Absorptions-Detektion) verfolgt. Zusätzlich wurde der Abbaugrad durch Bestimmung des Gehaltes organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC; mittels katalytischer Verbrennung) global verfolgt.

Die HPLC-MS-Daten legen die Bildung einer Reihe von Abbauprodukten nahe, die aufgrund ihrer zeitlichen Bildung und Abnahme für folgenden Reaktionsweg sprechen. Voraussichtlich erfolgt zunächst die oxidative Spaltung in einem der beiden identischen Liganden, so dass aus diesem zwei einzähnige Liganden resulieren mit OH-Funktionen anstelle der Stickstoffatome. Im nächsten Schritt erfolgt die Eliminierung des sulfonierten und nitrierten einzähnigen Liganden, voraussichtlich da dieser die geringere Koordinationswirkung aufweist. Im nächsten Schritt wird die Azobrücke des zweiten Liganden gespalten, eine Substitution der Sulfonsäuregruppe zur OH-Gruppe erfolgt und eine Änderung der Koordinationssphäre führt zur Eliminierung eines koordinierten Wassermoleküls, so dass wieder drei zweizähnige Liganden koordiniert sind. Im Anschluss erfolgt eine Substitution der Nitrogruppe zur Hydroxygruppe ehe im weiteren Verlauf die Liganden weiter funktionalisiert werden, der organische Komplex degradiert und anorganische Chromverbindungen gebildet werden.

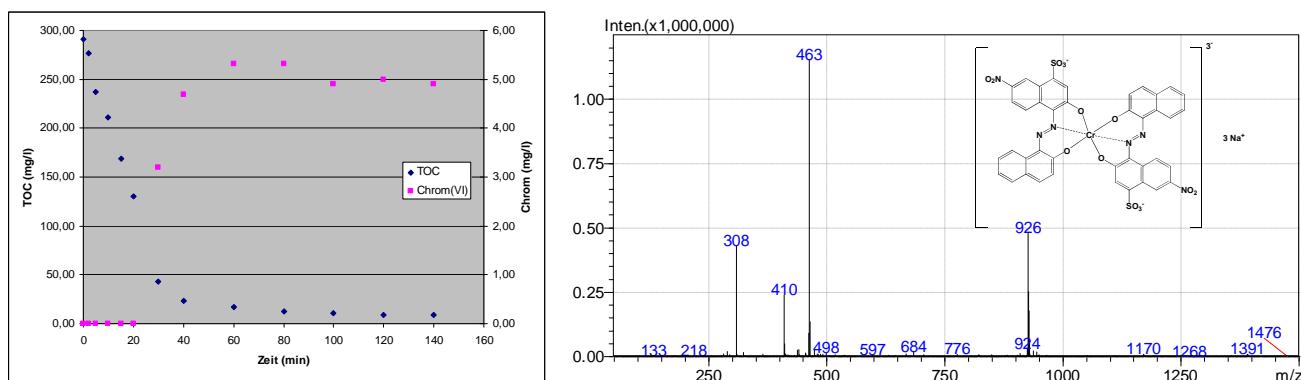


Abbildung 2: links: TOC- und Chrom(VI)-Verlauf beim Abbau von Erionyl Schwarz AMR-01 mittels der Licht verstärkten Fenton Reaktion; rechts: ESI-Massenspektrum des Farbstoffs

Die IC-Analyse weist auf die Bildung von sechswertigem Chrom bei fortgeschrittenener Mineralisierung hin. Bereits nach 20 Minuten sind 55% des TOC abgebaut, ohne dass sich sechswertiges Chrom nachweisen lässt. Nach 30 Minuten beträgt der Abbaugrad des TOC bereits 85%. Zu diesem Zeitpunkt sind 3,2 mg/l Chrom(VI) entstanden, was ca. 66% des Endwertes entspricht. Kontrolluntersuchungen zeigen, dass Lösungen von sechswertigem Chrom durch den Farbstoff reduziert werden. Demnach wird zu einem frühen Zeitpunkt des Abbaus gebildetes sechswertiges Chrom voraussichtlich wieder reduziert und unterstützt potentiell die Degradation.

Produktionsintegrierte Untersuchungen mit einem 12kW-UV-Reaktor und einer mit Farbstoff dotierten, ausgezogenen Färbeflotte aus dem laufenden Färbereibetrieb führten ebenfalls zur Bildung von sechswertigem Chrom bei fortgeschrittenem Abbau des TOC. Bei Wiederverwendung des aufbereiteten und von Eisen befreiten Wassers in einem reduzierenden Färberezepten konnte das Chrom quantitativ in den dreiwertigen Zustand übergeführt und ein einwandfreies Färbeergebnis erzielt werden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Der Abbauprozess des Chrom(III)-Azofarbstoffs Erionyl Schwarz AMR-01 wurde mittels HPLC-MS untersucht und die ersten Abbauschritte plausibel erklärt. Die unerwünschte Chrom(VI)-Bildung bei der Licht verstärkten Fenton-Reaktion wurde bei fortgeschrittenener Mineralisierung bestätigt. Im Rahmen eines Versuches im Technikumsmaßstab wurden die Befunde mit dotierten, ausgezogenen Färbeflossen verifiziert. Die Möglichkeit der Kreislaufführung des aufbereiteten und von Eisen befreiten Wassers wurde durch einen semi-technischen Färbeversuch bestätigt. Hierbei wurde auch die Machbarkeit einer der Aufbereitung nachgeschalteten Eliminierung des Chrom(VI) ohne einen zusätzlichen Verfahrensschritt durch Anwendung eines reduktiven Färberezeptes demonstriert.