

Abbau von ϵ -Caprolactam aus Abluftwäscherlauge mittels Licht verstärkter Fenton-Reaktion

E. Heck¹, Chr. Jung*, L. de Oliveira, R. Olwig, J.-P. Säck, Chr. Sattler,
Th. Schäfer², M. Senholdt, K. Weskott³, D. Zinner

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

Zusammenfassung

ϵ -Caprolactam-haltige Wässer aus Abluftwäschern der Veredlung von Nylongewebe können mittels der Licht verstärkten Fenton-Reaktion gereinigt und für die Kreislaufführung aufbereitet werden. Der Abbauweg des ϵ -Caprolactams wurde untersucht, um die rasche Eliminierung zu erklären und um die Zwischenprodukte bis zur Mineralisierung zu identifizieren.

1 Einführung und Ziele

Als abschließender Schritt der Veredlung von Nylongewebe erfolgt eine thermische Behandlung in Spannrahmen. Hierbei werden mittels Gasbrennern Temperaturen von 170-220 °C erzeugt, um Textilhilfsmittel zu fixieren, das Gewebe zu entspannen und zu trocknen. Wasser und andere verdampfbare Stoffe werden dabei in das Abgas übergeführt. Das in Nylon produktionsbedingt enthaltene ϵ -Caprolactam gelangt unter den Bedingungen des Spannrahmens in die Abluft. Die zur Kühlung und zur Reinigung des Abgasstromes eingesetzten Wäscher überführen den sehr gut wasserlöslichen Stoff vollständig in die Waschlauge.

Um den Wasserverbrauch und den Abwasseranfall einzuschränken, ist eine Kreislaufführung der Waschlauge wünschenswert. Hierzu ist eine Eliminierung des ϵ -Caprolactams erforderlich, um eine gleich bleibende Abluftqualität zu gewährleisten. Zur Abwasserbehandlung kann eine Licht verstärkte Fenton-Reaktion eingesetzt werden, die oxidierbare Stoffe im Wasser angreift und in Mineralstoffe überführen kann. Die Abbaubarkeit des ϵ -Caprolactams und die bei dem Prozess auftretenden Zwischenprodukte wurden untersucht.

2 Resultate und Diskussion

Zur Aufklärung des Abbauweges von ϵ -Caprolactam wurden ca. 50fach höhere Konzentrationen eingesetzt als im Wäscherbetrieb, um gut nachweisbare Mengen der Zwischenprodukte 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.

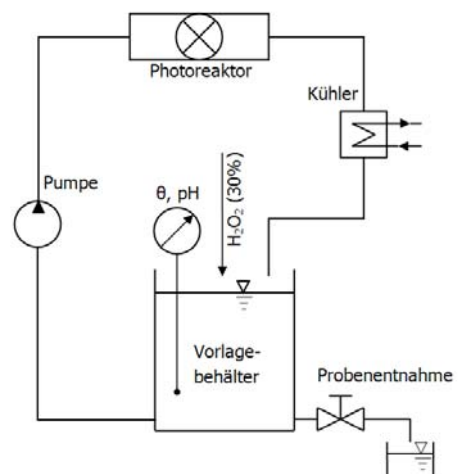


Abbildung 1: links: Laborapparatur, rechts: Schema des Reaktionskreislaufs

Die Caprolactamkonzentration wurde mit 5000 mg/l angesetzt. Wasserstoffperoxid (als 30%ige Lösung) wurde mit 6,0 ml/l vorgelegt und stündlich um 2,4 ml/l ergänzt. Im Gegensatz zu den optimierten Bedingungen für

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

¹ BRÜCKNER Trockentechnik GmbH & Co. KG

² Bluesign Technologies Germany GmbH

³ Elastic & Weskott Textilveredlung GmbH

hohen Durchsatz wurden im Rahmen der Untersuchung des Abbauweges sehr große Mengen Wasserstoffperoxid und sehr lange Behandlungsbedingungen angewendet.

Die Abnahme der Konzentration von ϵ -Caprolactam und die Zunahme der Konzentrationen der frühen (mäßig polaren) Abbauprodukte wurden mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC; mit Diodenarray- und massenspektrometrischer Detektion) untersucht. Die späten (ionischen) Abbauprodukte wurden mittels Ionenchromatographie (IC; mit Leitfähigkeits- und UV-Absorptions-Detektion) verfolgt. Zusätzlich wurde der Abbaugrad durch Bestimmung des Gehaltes organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC; mittels katalytischer Verbrennung) global verfolgt.

Mittels HPLC-MS wurde die Bildung von ϵ -Aminocapronsäure **2** (das offenkettige Hydrolyseprodukt des ϵ -Caprolactams **1**), von N-Hydroxy- ϵ -caprolactam **3** und von ϵ -Nitrosocapronsäure **4** nachgewiesen. Neben ionischen Produkten wie Acetat wurde mittels DAD die Bildung weiterer Substanzen nachgewiesen, deren Natur nicht abschließend mit dem verfügbaren Single-Quad-MS-Detektor aufgeklärt werden konnte. Die Substanzen **2** – **4** bilden sich bereits in den ersten Minuten des Abbaus. Die Konzentration von **3** verläuft fast parallel zu der von **1**, das nach 180 Minuten weitgehend abgebaut ist. **3** bleibt noch bis 480 Minuten nachweisbar. Die Konzentration von **4** durchläuft nach 120 Minuten ein Maximum und nimmt bis 300 Minuten stark ab. Nach ca. 480 Minuten ist es nicht mehr nachweisbar. Das Hydrolyseprodukt **2** wird nur in vergleichsweise geringer Menge gebildet und durchläuft zwischen 200-300 Minuten ein breites Maximum. In den Proben nach 360 Minuten ist es nicht mehr nachweisbar. Die Struktur der Stoffe **1** – **4** und die zeitlichen Konzentrationsverläufe legen nahe, dass sich bei dem Abbau zunächst aus **1** parallel hauptsächlich **2** und untergeordnet **3** bilden. Im weiteren Verlauf wird **4** gebildet. Dieses ist zugleich aus **2** und auch aus **3** möglich. **3** könnte jedoch parallel auch zu **2** reagieren.

Mittels Ionenchromatographie wurde die Bildung von Acetat und Formiat nach etwa 60 Minuten beobachtet. Beide Stoffe bleiben bis zum vollständigen Abbau nachweisbar mit einem Maximum zwischen 200-400 Minuten für Formiat und zwischen 400-600 Minuten für Acetat. Oxalat ist etwa ab 300 Minuten nachweisbar mit einem Maximum zwischen 420-480 Minuten. Nitrat kann nur in Spuren nachgewiesen werden. Laut der TOC-Analyse ist nach 1000 Stunden eine vollständige Mineralisierung eingetreten.

Zwischen den identifizierten höheren Abbauprodukten **2** - **4** und den beobachteten Anionen sollten weitere Zwischenprodukte auftreten. Hinweise zu weiteren Stoffen ergeben sich insbesondere aus der HPLC-Analyse. Voraussichtlich handelt es sich um gering konzentrierte Intermediate, die demzufolge schneller als die anfänglich und abschließend gebildeten Stoffe abreakieren. Acetat und Formiat stehen am Ende des Abbaus. Nach ihrer Eliminierung sind gemäß der TOC-Analyse keine weiteren organischen Stoffe mehr vorhanden.

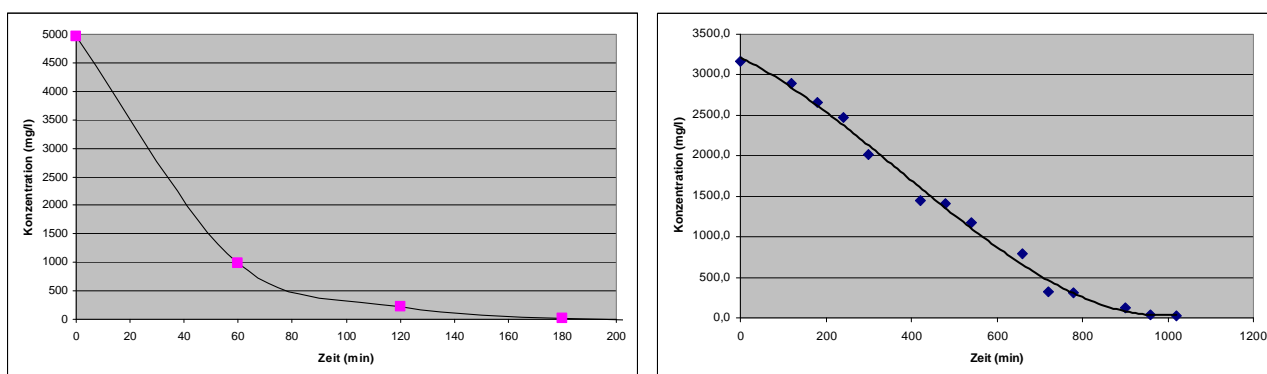


Abbildung 2: Konzentrationsverlauf des ϵ -Caprolactams (links) und des TOC (rechts) bei dem Abbau von ϵ -Caprolactam mittels der UV-Licht verstärkten Fenton Reaktion

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zwischen- und Endprodukte des ϵ -Caprolactams bei der Behandlung mit der Licht verstärkten Fenton Reaktion wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine schnelle Umwandlung zu hydroxylierten Verbindungen erfolgt und dass vor der Mineralisierung einfache organische Säuren durchlaufen werden. Es bilden sich offensichtlich nur gut eliminierbare Intermediate, der Abbau des ϵ -Caprolactams erfolgt sehr zügig.

Die Arbeiten wurden im Rahmen des Projektes InProTex (0330677A) vom Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziell gefördert.