

Eignung verschiedener Sorbentien zur Entfernung von Reaktivfarbstoffen aus Abwasser

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin

Silke Karcher

Von der Fakultät III — Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
– Dr.-Ing. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. W. Hegemann
Berichter: Prof. Dr.-Ing. M. Jekel
Berichter: Prof. Dr.-Ing. E. Worch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12. Dezember 2000

Berlin 2000

D83

Wofür arbeitet ihr? — Ich halte dafür, dass das einzige Ziel der Wissenschaft darin besteht, die Mühseligkeit der menschlichen Existenz zu erleichtern. Wenn Wissenschaftler (...) sich damit begnügen, Wissen um des Wissens willen aufzuhäufen, dann kann die Wissenschaft zum Krüppel gemacht werden, und eure neuen Maschinen mögen nur neue Drangsale bedeuten.

B. Brecht, Leben des Galilei.

Technik allein schützt keine Umwelt.
Gedenkstein im Institut für Technischen Umweltschutz.

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Fachgebiet Wasserreinhaltung der TU Berlin im Rahmen des Sonderforschungsbereich 193. Herrn Prof. Jekel möchte ich danken, für die Möglichkeit in seinem Fachgebiet zu arbeiten, für die Ermutigung in der schwierigen Anfangsphase und für die gewährte Freiheit und Selbständigkeit in meiner Forschungsarbeit.

Herrn Prof. Worch danke ich für die freundliche Übernahme des Co-Referats sowie für die wertvollen Anregungen, die ich aus der Korrespondenz und einigen Gesprächen gewonnen habe.

Herrn Dr. Buschmann, DTNW, danke ich für die freundliche Überlassung von Cucurbituril sowie einer Probe Cucurbituril-Kieselgel-Material, sowie für den offenen Austausch.

Herrn Dr. Mauer, Fa. Miontec, und Herrn Lehmann, Fa. Bayer, stellten Sorbensproben zur Verfügung, und unterstützten meine Arbeit durch informative Fachgespräche. Herzlichen Dank!

Die Diskussionen unter KollegInnen und die Arbeit im Sonderforschungsbereich halfen, zumindest zuweilen über den Tellerrand der eigenen Forschung hinaus zu blicken. Herrn Prof. Wiesmann danke ich dafür, dass er diesen Geist des Austausches im Sonderforschungsbereich immer wieder hochgehalten hat. Sein Interesse an meiner Arbeit hat mich motiviert, seine kritischen Fragen waren wichtige Anregungen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse verdanke ich vielfältiger Zusammenarbeit. Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Susanne Södler für ihre engagierte Mitarbeit im Labor. Ohne ihre Sorgfalt und Zuverlässigkeit, ihre genauen Beobachtungen und ihr Mitdenken wären große Teile dieser Arbeit nicht entstanden. Die Zusammenarbeit wird mir fehlen. Ebenfalls mit großem Engagement haben DiplomandInnen, ProjektlerInnen und studentische Hilfskräfte zum Fortschritt des Projektes beigetragen. Mein Dank gilt Myriam Beatriz Medina, Silke Appenheimer, Ines Günther, Ivana Moscato, Daniela Donadoni, Christoph Hofmann, Ira Schöfeld und Christina Rüter.

Für ihre Hilfsbereitschaft bei vielen Gelegenheiten danke ich Peter Zalewski und Hans Willms aus der Werkstatt. Jutta Friedrichs und Uta Stindt danke ich für viele kleine Hilfestellungen und für das Bereitstellen der Infrastruktur im Labor — einer Arbeit, die man wohl erst richtig sieht, wenn sie fehlt. Ohne Computer läuft natürlich auch nichts — und ohne Wolfgang Wichmann und Hans Rietorf laufen die Computer nicht — vielen Dank!

Allen meinen KollegInnen danke ich für das angenehme Miteinander. Meiner Projektkollegin Anja Kornmüller danke ich für die freundschaftliche, effiziente, produktive und humorvolle Zusammenarbeit im Projekt. Thomas Storm danke ich für die Einarbeitung in die HPLC, die Einführung in LATEX sowie für wichtig Literaturtips. Irena Savric gilt besonderer Dank für die HighTOC Betreuung. Wichtige Unterstützung gaben mir die regelmäßigen Promovierendentreffen. Be-

sonders Sabine Wischnack, Irena Savric, Dörte Ziegler und Claudia Hartig danke ich für Korrekturlesen, Trostspenden — und unvergessliche Kneipenabende.

Aller Anfang ist schwer — Marco Schulz und Sabine Wischnack bin ich dankbar für die moralische Unterstützung in dieser Zeit.

Ich danke allen meinen Freunden, die mich unterstützend, ermutigend und ablenkend durch die Hochs und die Tiefs der letzten Jahre begleitet haben. Ellen und Tim boten immer wieder einen Anlaufpunkt und andere Perspektiven, Malte, Kerstin, Jan, Maike und Almut haben sich wieder und wieder geduldig meinen Frust angehört, mich bemitleidet oder gescholten — und waren im Notfall immer da. Und Klaus war von der Entscheidung zur Promotion bis zur Endphase ein großartiger coach.

Last but not least möchte ich meinen Eltern danken — für mehr als sich aufzählen lässt! Meinem Vater, H. Karcher, danke ich zudem speziell für die Einführung in MATLAB, für die Zusammenarbeit bei der Programmierung und vor allem dafür, dass ich dabei so viel spannendes Neues gelernt habe.

Abstract

The textile finishing industry has a high specific water consumption (approx. 100 L per kg of product), part of which is due to dyeing and subsequent rinsing processes. Dyes need to be removed from wastewater for water recycling in the industry but also to prevent those persistent substances from being released into the environment.

In this study the suitability of various sorbents for sorptive removal of reactive dyes was investigated. The macrocyclic ligand cucurbituril, a new type of sorbent, as well as several commercial sorbents were used.

The characteristics and behavior of cucurbituril were studied in depth: Cucurbituril is partly dissolved in pure water (approx. 15 mg/L). It dissolves more readily in salt solutions (e.g. 200 mg/L are dissolved in 1 M Ca-chloride solution). Cucurbituril solubility in pure salt solutions (alkaline and alkaline earth salts) is reported and a stoichiometric model for cation complexation is suggested. Complexes with divalent cations are more stable than with monovalent ions. Also, larger ions form stronger complexes than smaller ones. However, due to its solubility cucurbituril is not suitable for practical purposes, even though high removal rates for reactive dyes (above 1 mol dye per mol cucurbituril) can be obtained under optimized conditions. Permanent (covalent) fixation on a support material would remedy this problem, but no such fixation has been described in literature.

Zeolithes and microporous resins were found to be ineffective for reactive dye sorption. Moderate to high affinity and capacity were observed with granulated ferric hydroxide (GEH), macroporous polymeric resins and anion exchangers. GEH has the lowest capacity and is ineffective at high pH or high sulfate concentration. Regeneration through oxidative destruction of sorbed dyes with hydrogen peroxide is possible. The polymeric resins had insufficient capacity for large dyes (above 1000 g/mol). The anion exchangers showed high affinity and high capacities for all dyes (maximum loading 0.2-1 mmol/g). The strongly basic type has to be regenerated with HCl or a HCl-methanol mixture. For some dyes, which are precipitated at very low pH, regeneration is unsatisfactory. The weakly basic type can be regenerated with alkaline methanol for all dyes. Methanol recovery through distillation would be feasible. The only drawbacks are the necessity of HCl-conditioning after regeneration and the fact that the sorbent cannot be used above pH 8.

Batch sorption kinetic was modeled with software based on the surface diffusion model. However, modeling of filter breakthrough using the kinetic parameters from batch experiments failed. Therefore treated volume till breakthrough is the only approximation to estimate filter dimensions for practical applications. With the weakly basic anion exchanger 800 bed volumes (BV) of a model solution with

200 mg/L dye could be treated before breakthrough. Assuming a regenerant demand of 2-4 BV concentration in the regenerate would be increased by factor 200. Further concentration and regenerant recovery could be achieved by distillation and the highly concentrated residue could be disposed of by incineration. Thus the basic parameters necessary for developing a technical application are provided.

Zusammenfassung

Die Textilveredelnde Industrie ist eine der Industrien mit dem höchsten spezifischen Wasserverbrauch (ca. 100 L pro kg Produkt). Ein hoher Anteil des Wasserverbrauchs geht auf Färbeprozesse und nachfolgende Spülprozesse zurück. Restfärbung in Abwässern stört insbesondere beim innerbetrieblichen Wasserrecycling, stellt aber auch bei der Einleitung in Vorfluter oder die kommunale Kläranlage ein Problem dar, da insbesondere Reaktivfarbstoffe biologisch schwer bis gar nicht eliminierbar sind.

In dieser Arbeit wurden Cucurbituril als innovatives Material sowie verschiedene kommerziell erhältliche Sorbentien auf ihre Eignung zur sorptiven Entfernung von Reaktivfarbstoffen untersucht.

Die Eigenschaften von Cucurbituril wurden umfangreich untersucht. Es löst sich bereits in Reinstwasser teilweise (ca. 15 mg/L), in salzhaltigen Medien hingegen sogar stark auf (z.B. ca. 200 mg/L in 1 M Ca-Chlorid) und ist daher - trotz z.T. hoher Entfernungsraten (über 1 mol Farbstoff pro mol Cucurbituril) - für die Textilabwasserbehandlung ungeeignet, sofern es nicht kovalent trägerfixiert eingesetzt werden kann. Eine solche Fixierung ist jedoch in der Literatur nicht beschrieben. Die Löslichkeit von Cucurbituril in farbstofffreien Lösungen verschiedener Alkali- und Erdalkalisalze wurde untersucht und ein stöchiometrisches Modell der Komplexierung der Kationen vorgeschlagen. Die Komplexe mit zweiwertigen Kationen sind stabiler als mit einwertigen; größere Ionen bilden stabilere Komplexe als kleine.

Zeolithe und mikroporöse Harze zeigten sich völlig ungeeignet zur Farbstoffsorption. Moderate bis gute Sorption wurde hingegen mit einem granulierten Eisenoxidhydrat (GEH) sowie mit makroporösen Adsorberharzen und Anionentauschern festgestellt. Die Sorption an GEH gelingt nicht bei hohen Sulfatgehalten oder hohen pH-Werten. Die untersuchten Harze sorbieren nur kleine und mittelgroße Farbstoffe gut, bei Molekulargewichten ab ca. 1000 g/mol versagen sie. Mit einem stark basischen und einem schwach basischen Anionentauscher wurden für alle Farbstoffe hohe Kapazitäten (Maximalbeladungen von 0,2 bis 1 mmol/g) bei hoher Affinität festgestellt. Problematisch ist beim stark basischen Tauscher die Regeneration, die nur mittels konzentrierter HCl oder einem Gemisch aus HCl (konz.) und Methanol gelingt und zudem bei Farbstoffen, die im Säuren ausfallen, sehr schwer bis fast unmöglich ist. Der schwach basische Tauscher lässt sich für alle Farbstoffe mit alkalischer Methanollösung regenerieren. Damit wäre ein Verfahren mit Rückgewinnung des Methanol über Destillation möglich. Nachteile sind, dass nach der Regeneration eine Konditionierung mit HCl notwendig ist und dass nur bei pH-Werten bis ca. 8 gearbeitet werden kann.

Die Modellierung der Batch-Sorptionskinetik erfolgte mit einem Programm

auf Grundlage des Oberflächendiffusionsmodells. Die Modellierung der gemessenen Filter-Durchbruchskurven gelang nicht. Eine Abschätzung der Dimensionierung für die Praxis war somit nur über die durchgesetzten Bettvolumina (BV) bis zum Durchbruch möglich. Beim schwach basischen Anionentauscher waren dies bei einer Zulaufkonzentration von 200 mg/L Farbstoff (technisches Produkt) bis zu 800 BV. Somit ließe sich mit einem solchen Abwasser bei einem Regeneriermittelbedarf von 2-4 Bettvolumina zunächst eine Aufkonzentrierung um mindestens den Faktor 200 erzielen. Eine weitere Aufkonzentrierung würde über die Abdestillation des Methanol erfolgen. Das stark eingeeengte Konzentrat könnte verbrannt werden. Damit sind die Grundlagen für den Praxiseinsatz weitgehend bereitgestellt.

Die nächsten Schritte auf dem Weg zur technischen Realisierung wären weitere Versuche mit dem schwach basischen Anionentauscher zur abschließenden Klärung von Einflüssen der Abwassermatrix und zur Optimierung des Regeneriermittelbedarfs sowie die Modellierung der Filterdynamik für das up-scaling.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Zusammenfassung	iii
Verzeichnis der Begriffe und Abkürzungen	xi
Verzeichnis der Formelzeichen	xiii
1 Einleitung	1
1.1 Problemfeld Textilabwasser	1
1.2 Ziele dieser Arbeit	2
2 Textilabwasser: Ein Überblick	4
2.1 Entwicklung der Textilindustrie in der BRD	4
2.2 Wasserverbrauch und Abwassereinleitung	4
2.3 Abwasserentsorgung der Textilindustrie	6
2.3.1 Gesetzliche Grundlagen der Abwasserentsorgung	6
2.3.2 Ausgewählte Prozesse der TVI und ihre Abwässer	6
2.3.3 Produktionsintegrierte Maßnahme	10
2.3.4 Behandlung von Abwasser der TVI	10
3 Reaktivfarbstoffhaltige Abwässer	12
3.1 Reaktivfarbstoffe	12
3.1.1 Färben mit Reaktivfarbstoffen	13
3.2 Produktionsintegrierte Maßnahmen	15
3.3 Behandlungsverfahren	16
3.3.1 Biologische Verfahren für Reaktivfarbstoffabwässer	16
3.3.2 Membranverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer	16
3.3.3 Oxidationsverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer	17
3.3.4 Sorptionsverfahren für die Reaktivfarbstoff-Entfernung	17
3.3.5 Kombinationsverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer	19
4 Sorption	20
4.1 Definitionen	20
4.2 Sorptionsverfahren	21
4.3 Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	21
4.4 Sorption an verschiedene Sorbentien	22
4.4.1 Sorption an Aktivkohle und Adsorberharze	23

4.4.2	Sorption an Anionentauscher	23
4.4.3	Sorption an Oxide	24
4.4.4	Einschlusskomplexierung	24
4.5	Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten	25
4.5.1	Mehrstoff-Sorptionsgleichgewichte	27
4.5.2	Aufnahme von Isothermen	27
4.6	Sorptionskinetik (Batch)	28
4.6.1	Stofftransport im Film	29
4.6.2	Stofftransport im Korn	30
4.6.3	Bestimmung der kinetischen Parameter	31
4.7	Filterdynamik	35
5	Cucurbituril	36
5.1	Synthese von Cucurbituril	37
5.2	Eigenschaften von Cucurbituril	37
5.2.1	Löslichkeit	37
5.2.2	Komplexbildung	38
5.2.3	Farbstoffentfernung	41
5.2.4	Sorption von Textilhilfsmitteln	41
5.2.5	Regeneration	41
5.2.6	Trägerfixierung	42
6	Schritte zu einem Sorptionsverfahren	44
6.1	Anforderungen an ein ideales Sorbens	44
6.2	Auswahl der zu untersuchenden Sorbentien	45
7	Material und Analytik	46
7.1	Material	46
7.1.1	Laborchemikalien	46
7.1.2	Verwendete Farbstoffe und Textilhilfsmittel	46
7.1.3	Abwässer	47
7.1.4	Sorbentien	47
7.2	Analytik	48
8	Versuchsdurchführung	50
8.1	Untersuchungen der Farbstoffe	50
8.1.1	Untersuchungen zur Farbstoffhydrolyse	50
8.1.2	Versuche zur Aggregation	50
8.1.3	pH-Titration	51
8.2	Versuche mit Cucurbituril	51
8.2.1	Löslichkeit von Cucurbituril	51
8.2.2	Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht mit Cucurbituril	51
8.2.3	Kinetik der Entfärbung mit Cucurbituril	52

8.2.4	Versuche mit Cucurbituril-Kieselgel-Material	52
8.3	Versuche mit kommerziellen Sorbentien	52
8.3.1	Batchversuche mit Sorbentien	52
8.3.2	Screening-Versuche	53
8.3.3	Einflüsse verschiedener Parameter auf die Sorption	53
8.3.4	Aufnahme von Isothermen	53
8.3.5	Regeneration der Sorbentien	54
8.3.6	Versuche zur Kinetik der Film- und Korndiffusion	54
8.3.7	Versuche mit Adsorbersäulen / Durchbruchskurven	55
9	Eigenschaften der Farbstoffe	56
9.1	Hydrolyse	56
9.2	Aggregation	58
9.3	pH-Titrationen	59
9.4	Diffusionskoeffizienten	60
10	Cucurbituril — Ergebnisse	62
10.1	Löslichkeit in Salzlösungen	62
10.1.1	Stöchiometrie der Cucurbituril-Metall-Komplexe	63
10.2	Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	68
10.2.1	Ioneneinflüsse	68
10.2.2	pH-Einfluss	70
10.2.3	Temperatur-Einfluss	71
10.2.4	Hydrolyseeinfluss	71
10.3	Isothermen auf Cucurbituril	73
10.4	Kinetik der Sorption an Cucurbituril	75
10.5	Behandlung von Abwasser- und Textilhilfsmittelproben	76
10.6	Versuche mit Cucurbituril-Kieselgel Material	77
10.7	Bewertung von Cucurbituril	78
11	Kommerzielle Sorbentien	79
11.1	Screening und Auswahl	79
11.2	Verwendung aufgemahlener Sorbentien	80
11.3	OC1064 — ein Adsorberharz	80
11.3.1	Harz: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	80
11.3.2	Harz: Isothermen	81
11.3.3	Harz: Regeneration	82
11.3.4	Harz: Sorptionsmechanismen	82
11.4	GEH — granuliertes β -FeOOH	83
11.4.1	GEH: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	83
11.4.2	GEH: Isothermen	84
11.4.3	GEH: Regeneration	84
11.4.4	GEH: Sorptionsmechanismen	85

11.5	S6328A — ein stark basischer AT	86
11.5.1	S6328A: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	86
11.5.2	S6328A: Isothermen	86
11.5.3	S6328A: Regeneration	86
11.5.4	S6328A: Sorptionsmechanismen	89
11.6	MP62 — ein schwach basischer AT	89
11.6.1	MP62: Zyklische Beladung und Regeneration	89
11.6.2	MP62: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht	90
11.6.3	MP62: Isothermen	90
11.7	Vergleich der Sorbentien	92
11.7.1	Isothermen — Kapazität und Affinität	92
11.7.2	Einstoff- oder Mehrstoffsorption?	94
11.7.3	Behandlung von Abwasserproben	96
11.7.4	Durchbruchskurven	97
11.7.5	Vergleichende Bewertung der Sorbentien	100
11.8	Kinetik und Modellierung	101
11.8.1	Batch-Kinetik	101
11.8.2	Filterdynamik und Scale-up	104
12	Schlussbetrachtungen	107
12.1	Abschließende Diskussion	107
12.2	Schlussfolgerungen	109
12.3	Ausblick	111
	Abbildungsverzeichnis	113
	Tabellenverzeichnis	115
	Anhang	117
A	Farbstoffe und Abwässer	118
A.1	Farbstoffe	118
A.2	Abwässer	119
B	Sorbentien-Daten	120
C	Literaturdaten zur Farbstoffsorption	125
D	Firmen	131
E	Analytik	132
E.1	HPLC	132
E.2	Präparative HPLC	132

E.3 Ionenchromatographie	132
F pH–Titrationsen	133
F.1 Titrationskurven RR198	133
F.2 Titrationskurven RB5	134
F.3 Titrationskurven RR120	135
G Spektren der Farbstoffe	136
H Qualitative Einflüsse auf die Sorption	137
H.1 Qualitative Einflüsse - OC1064	137
H.2 Qualitative Einflüsse - GEH	139
H.3 Qualitative Einflüsse - S6328a	141
I Einfluss der Farbstoffgröße	143
J Calciumbilanz bei der Sorption	145
K Isothermen: Variation von Konzentration und Sorbensmenge	147
L Modellierungsprogramme	148
L.1 Korndiffusion nach LDF-Modell	148
L.2 Korndiffusion - Oberflächendiffusionsmodell	148
L.3 Filterdynamik nach LDF-Modell	156
L.3.1 Das Programm <i>ts-netz2-Lm</i>	156
M Sourcecode <i>korndiffusion</i>	162
N Sourcecode <i>ts-netz2-Lm</i> und Unterprogramme	168
N.1 <i>ts-netz2-Lm</i>	168
N.2 <i>sorbpara-Lm</i>	172
N.3 <i>find-xs-ys-Lm</i>	174
N.4 <i>tt-achse-Lm</i>	174
N.5 <i>s-achse-Lm</i>	175
N.6 <i>recreate-dim-Lm</i>	176
O Grafik-Output von <i>ts-netz2-Lm</i>	178
Literatur	
Software	181
Literatur	181

Verzeichnis der Begriffe und Abkürzungen

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AbwV	Abwasserverordnung aufgrund §7a WHG
AT	Anionentauscher
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
BTX	Benzol, Toluol, Xylyl
BV	Bettvolumen, Gesamtvolumen (Sorbens und Lücken) des Filterbetts
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cl	bei Farbstoffnamen: Cl-Form des MCT-Ankers
Cuc.	Cucurbituril
DBK	Durchbruchskurve, Auftragung der Filterablaufkonzentration über Volumen oder Zeit
DGL	Differentialgleichung
DOC	Dissolved Organic Carbon, gelöster organischer Kohlenstoff
EP63	ein mikroporöses Adsorberharz
Fst.	Farbstoff oder Farbstoffe
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid, β -FeOOH, Akaganeit
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HS	bei Farbstoffnamen: Hydroxyethylsulfonform des VS-Ankers
hy.	hydrolysiert
konkav	mathematisch: Kurve mit $d^2y/dx^2 < 0$
konvex	mathematisch: Kurve mit $d^2y/dx^2 > 0$
MCT	Monochlortriazin (Reaktivanker)
MS	Mass Spectrometry
MP62	ein schwach basischer AT
OC1064	ein makroporöses Adsorberharz
OC1066	ein makroporöses Adsorberharz
OH	bei Farbstoffnamen: OH-Form des MCT-Ankers
P12	ein makroporöses Adsorberharz
P2	ein schwach basischer AT
RB2	Reactive Blue 2
RB15	Reactive Blue 15
RB5	Reactive Black 5
RO16	Reactive Orange 16
RO96	Reactive Orange 96
RR120	Reactive Red 120
RR120	Reactive Red 120

S	bei Farbstoffnamen: Sulfatoethylsulfonform des VS-Ankers
S6328a	ein stark basischer Anionentauscher
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient (1/m, 1/cm)
stAT	stark basischer Anionentauscher
tech.	technisch; Konzentration auf Einwaage technisches Produkt be- zogen
TOC	Total Organic Carbon, gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
TVI	Textilveredelnde Industrie
UBA	Umweltbundesamt
VS	bei Farbstoffnamen: Vinylsulfonform des VS-Ankers sonst Vinylsulfon-Reaktivanker
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

Verzeichnis der Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

a	spezifische Fläche
a_s	spezifische Sorbensoberfläche, massenbezogen (m^2/kg)
a_v	spezifische Sorbensoberfläche, volumenbezogen, Bezug Filterbettvolumen (m^2/m^3)
A	(spektrale) Absorption ($1/\text{m}$; $1/\text{cm}$) oder Fläche (m^2)
A_F	Filterquerschnittsfläche (m^2)
A_p	Partikeloberfläche (eines Partikels) (m^2)
c	Konzentration (g/L ; mg/L ; $\mu\text{mol/L}$, mmol/L , mol/L ; SI: mol/m^3 oder kg/m^3)
c_0	Anfangs- oder Zulauf-Konzentration (g/L ; mg/L ; $\mu\text{mol/L}$, mmol/L , mol/L ; SI: mol/m^3 oder kg/m^3)
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration (bei der Ergebnisdarstellung $\mu\text{mol/L}$; in theoretischen Herleitungen bzw. Modellierung, SI: mol/m^3 oder kg/m^3)
c_s	Kornrandkonzentration (g/L ; mg/L ; $\mu\text{mol/L}$, mmol/L , mol/L ; SI: mol/m^3 oder kg/m^3)
cf	capacity factor, Kapazitätsfaktor für Sorptionsfilter, dimensionslos
d_p	Partikeldurchmesser (mm, in Herleitungen bzw. Modellierung, SI: m)
Cuc_{tot}	Gesamtmenge von Cucurbituril in Lösung (mol/L)
$[Cuc]$	Konzentration von frei gelöstem Cucurbituril (mol/L)
$[CucM]$	Konzentration des 1:1 Komplexes Cucurbituril:Kation (mol/L)
$[CucM_2]$	Konzentration des 1:2 Komplexes Cucurbituril:Kation (mol/L)
K_1	Komplexbildungskonstante des 1:1 Komplexes (L/mol)
K_2	Komplexbildungskonstante des 1:2 Komplexes (L^2/mol^2)
D	Diffusionskoeffizient (m^2/s)
D_L	Diffusionskoeffizient, flüssige Phase
D_s	Oberflächendiffusionskoeffizient, feste Phase
D_P	Porendiffusionskoeffizient, Poren in fester Phase (Sorbens)
D_z	Axialer Dispersionskoeffizient, beinhaltet Diffusion und Vermischung in Axialrichtung
Iso	Bezeichnung der Isothermenfunktion, die einer Konzentration c eine Beladung q zuordnet
k_s	$= \beta_k/(1-\epsilon)$ Stoffübergangskoeffizient der Korndiffusion aus dem LDF-Modell, auf Filterbett bezogen (m/s)

$k_s \cdot a_v$	zusammengefasster Stoffübergangskoeffizient der Korndiffusion aus dem LDF-Modell (1/s)
$klav$	$= \beta_L \cdot a_v$, $klav$ wird in der Software verwendet, s. Anhang (1/s)
$ksav$	$= k_s \cdot a_v$, $ksav$ wird in der Software verwendet, s. Anhang (1/s)
K_1	Komplexbildungskonstante des 1:1 Komplexes (L/mol)
K_1	Komplexbildungskonstante des 1:2 Komplexes (L/mol)
K_F	Freundlich-Konstante
K_L, KL	Langmuir-Konstante
KL_{norm}	normierte Langmuir-Konstante, $KL_{norm} = KL \cdot c_0$, dimensionslos
L	Länge (m)
L_F	Filterlänge (m)
m	Masse (kg)
m_p	Masse eines Sorbenspartikels (kg)
m_S	Sorbensmasse (kg)
M_t	Gesamtkonzentration gelöstes Kation (mol/L)
$[M]$	Konzentration frei gelöstes Kation (mol/L)
n	Freundlich-Exponent
$\dot{n}$	flächenbezogener, spezifischer Stoffstrom (mol/(s*m ²))
q	Beladung (bei der Ergebnisdarstellung $\mu\text{mol/g}$; bzw bei Cucurbituril: mol/mol; in theoretischen Herleitungen, SI: mol/kg oder kg/kg)
q_0	Beladung, die im Gleichgewicht zu c_0 steht
q_{eq}	Gleichgewichtsbeladung
qm, q_m	Maximalbeladung, Langmuirparameter
q_s	Kornrandbeladung
$\bar{q}$	Durchschnittsbeladung
r	Radius (m)
R	dimensionsloser Radius
Re	Reynoldszahl
Sc	Schmidtzahl
Sh	Sherwoodzahl
Sh_L	Sherwoodzahl für laminare Strömung in Kugelschüttung
Sh_T	Sherwoodzahl für turbulente Strömung in Kugelschüttung
St	Stantonzahl
t	Zeit (s)
t_{eff}, t_{eff}	effektive Aufenthaltszeit im Filter (s)
T	Temperatur (K), dimensionslose Zeit (für Batch und Filterdynamik unterschiedlich definiert!)
v	Geschwindigkeit (m/h, in Herleitungen bzw. Modellierung, SI: m/s)

v_{leer}	Leerrohrgeschwindigkeit, $v_{leer} = \dot{V}/A_F$
v_{real}	reale Geschwindigkeit, $v_{real} = v_{leer}/\epsilon$
V	Volumen (m^3)
$\dot{V}$	Volumenstrom (m^3/s)
V_B	Volumen der flüssigen Phase im Batch Versuch (m^3)
V_F	Volumen des Filterbetts (m^3)
V_p	Volumen eines Sorbenspartikels (m^3)
X	dimensionslose Konzentration
X_s	dimensionslose Kornrandkonzentration
Y	dimensionslose Beladung
Y_s	dimensionslose Kornrandbeladung
z	Ortskoordinate im Filter (m)
Z	dimensionslose Ortskoordinate im Filter

Griechische Buchstaben

β_2	Kombinierte Komplexbildungskonstante, $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ (L^2/mol^2)
β	Stoffübergangskoeffizient (m/s)
β_L	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion (m/s)
$\beta_L \cdot a_v$	Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion aus dem LDF-Modell; in der Literatur oft auch $k_f \cdot a_v$; im Anhang (Software) $klav$ ($1/\text{s}$)
β_k	Stoffübergangskoeffizient der Korndiffusion (m/s)
η	dynamische Viskosität ($\text{kg}/(\text{m}^*\text{s})$), $\eta_{Fl} = \rho_{Fl} \cdot \nu_{Fl}$
ρ	Dichte (g/cm^3 oder in SI: kg/m^3)
ρ_F	Schüttdichte des Sorbens im Filter (kg/m^3)
ρ_p	scheinbare Dichte eines Sorbenspartikels, inklusive intrapartikuläres Porenvolumen (kg/m^3)
ρ_{Fl}	Dichte des Fluids (kg/m^3)
ν	kinematische Viskosität (m^2/s)
ν_{Fl}	kinematische Viskosität des Fluids (m^2/s)
ϵ	Lückengrad einer Filterschüttung (-), $\epsilon = \frac{\rho_F - \rho_P}{\rho_F}$

Indizes (ergänzend)

eq	Gleichgewicht
Fl	Fluid, Flüssigkeit
l, L	liquid, flüssig
p	Partikel, Sorbensteilchen
P	Poren
s	surface, Oberfläche, (Korn)Rand; in k_s "solid"
S	Sorbens

1 Einleitung

1.1 Problemfeld Textilabwasser

Die Textilveredelnde Industrie (TVI) gehört heute zu den abwasserintensivsten Industriezweigen. So beträgt der spezifische Wasserverbrauch 100 Liter Wasser und mehr pro Kilogramm Produkt. Textilabwässer sind meist komplex zusammengesetzt und wegen des Chargenbetriebes schwankt die Zusammensetzung stark. Viele Einsatzstoffe sind mit klassischen Abwasserbehandlungsverfahren nicht oder nur schwer entfernbar. Bei der Indirekteinleitung über kommunale Kläranlagen erfolgt zwar eine Verdünnung, gut wasserlösliche und persistente Stoffe werden jedoch nicht eliminiert.

Zur Behandlung des Mischabwassers eines Textilbetriebes reicht ein Verfahrensschritt in der Regel nicht aus, sondern es sind aufwändige Verfahrenskombinationen nötig. In realisierten Anlagen werden häufig Biologie, Flockung und Adsorption (Aktivkohle) kombiniert, oft kommt noch ein Oxidationsschritt mit Ozon hinzu.

In vielen Fällen kann eine Behandlung der Teilströme vor der Vermischung ökonomisch und ökologisch sinnvoller sein als eine Mischabwasserreinigung. Die gezielte Behandlung bestimmter Teilströme kann darüber hinaus die Wiederverwendung des Wassers im selben oder in anderen betrieblichen Prozessen ermöglichen, und damit insgesamt zur Wassereinsparung, bei warmem Wasser ggf. auch zur Energieeinsparung, beitragen.

Abwässer aus der Textilfärberei und den nachfolgenden Spülschritten bilden einen der größten in der TVI anfallenden Abwasserteilströme. Die meisten Farbstoffe sind nicht oder schwer biologisch abbaubar, so dass zur Reinigung andere Verfahren oder eine — i.d.R. oxidative — Vorbehandlung vor der Biologie angewandt werden müssen.

Reaktivfarbstoffe sind die am meisten verwendete und gleichzeitig die wohl am schwersten zu entfernende Farbstoffgruppe. Sie sind biologisch schlecht abbaubar und auch mit anderen Methoden nur unzureichend oder mit hohem Aufwand zu entfernen. Angewandt werden derzeit Kombinationen aus anaerober und aerober biologischer Behandlung, Membranverfahren, Ozonung und AOP (Advanced Oxidation Processes), klassische Flockungsverfahren sowie Aktivkohleadsorption. Jedes einzelne Verfahren hat jedoch Schwächen oder Nachteile. So führt beispielsweise die anaerobe biologische Behandlung zwar i.d.R. zur Entfärbung der Abwässer, die Abbauprodukte sind jedoch oft toxischer als die Ausgangssubstanzen und biologisch nicht bis schlecht weiter abbaubar. Oxidations- und Membranverfahren bedingen einen relativ hohen Investitions und Energieaufwand, bei Membranverfahren kommt das Problem der Konzentratentsorgung hinzu. Flockungsverfahren sind oft nur bedingt wirksam, zudem ist der Schlamm zu beseitigen. Beladene Aktivkohle muss ebenfalls entsorgt oder zur Regeneration transportiert werden.

Andere Sorbentien werden bislang kaum eingesetzt, grundsätzlich stellt sich aber auch hier das Folgeproblem der Weiterbehandlung oder Beseitigung des beladenen Sorbens oder des entsprechenden Regenerates. Somit bietet keine der Methoden eine allgemein anwendbare Patentlösung. Um eine befriedigende Qualität des behandelten Abwassers bei vertretbarem finanziellem Aufwand zu erhalten, werden daher in der Praxis i.d.R. mehrere Verfahren kombiniert.

In dieser Arbeit werden die Sorptionsverfahren näher betrachtet. Sie können in der TVI zum einen als "polishing"-Schritt zur Entfärbung bereits (vor)behandelter Abwässer und zum anderen zur Entfärbung von Spülwässern zur innerbetrieblichen Wiederverwendung eingesetzt werden. Sorptionsfilter sind relativ einfach zu installieren und zu betreiben. Damit wären sie bei entsprechender Leistungsfähigkeit gerade für kleine und mittlere Betriebe eine interessante Option.

Aktivkohle wird zur Nachbehandlung bereits teilweise eingesetzt. Untersuchungen über eine Vielzahl anderer potentieller Sorbentien für (Reaktiv-)Farbstoffe sind in der Literatur beschrieben. Allerdings handelt es sich dabei fast ausschließlich um preisgünstige Abfallprodukte, die nicht regeneriert werden, sondern nach einmaliger Verwendung entsorgt werden müssen. Solche Verfahren können gerade in Entwicklungsländern sicherlich sinnvoll eingesetzt werden, wünschenswerter wären jedoch Verfahren mit Regeneration des Sorbens — soweit auch die Regeneratentsorgung bzw. -wiederverwendung gesichert ist.

1.2 Ziele dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von Grundlagen für ein Sorptionsverfahren zur Entfernung von Reaktivfarbstoffen mittels eines *regenerierbaren* Sorbens.

Zunächst schien Cucurbituril ein viel versprechender innovativer Ansatz: Laut Literatur (Buschmann et al. 1991a-c, 1994) waren Selektivität für Farbstoffe, hohe Kapazitäten und die interessante Möglichkeit der oxidativen Regeneration mit Ozongas gegeben. Rasch zeigten sich jedoch erhebliche technische Probleme in Gestalt der Löslichkeit von Cucurbituril in salzhaltigen Medien. Ein praktischer Einsatz schien nur nach kovalenter Trägerfixierung sinnvoll möglich. Forschung in diese Richtung konnte im Rahmen dieses Projektes jedoch nicht geleistet werden. Dies bleibt eine Herausforderung für die synthetische Chemie.

Dennoch wurden die Eigenschaften und Potentiale von Cucurbituril weitgehend untersucht, bevor das Problem mit einem neuen Ansatz angegangen wurde: Anstatt — wie zuvor mit Cucurbituril — ein neues Material mit hoher Kapazität auf seine Eignung als Sorbens zu untersuchen, wurde begonnen, kommerziell erhältliche Sorbentien auf ihre Eignung zur Reaktivfarbstoffentfernung zu screenen und einige näher zu untersuchen. Ziel war es, die Sorbentien bezüglich ihrer Eignung zu bewerten, ihre Eigenschaften gegenüber Reaktivfarbstoffen zu beschreiben und, wenn möglich, ein oder mehrere Sorbentien für den praktischen Einsatz vorzuschlagen.

Wie oft in der Wissenschaft praktiziert und selten ausgesprochen, wurde diese Arbeit somit nicht nach einem ursprünglichen Plan durchgeführt, sondern nach jeder Versuchssequenz wurde neu über das weitere Vorgehen entschieden. Hierbei wurde einerseits dem praktischen Ziel der Entwicklung eines anwendbaren Verfahrens und zum anderen, besonders was Cucurbituril betrifft, dem Wunsch nach theoretischem Verständnis der zu Grunde liegenden Mechanismen Rechnung getragen.

Diese Arbeit gliedert sich daher in einleitende Kapitel zur Problematik des Textilabwassers, insbesondere der Reaktivfarbstoffe, in eine Charakterisierung von Cucurbituril und Bewertung für den technischen Einsatz und schließlich in die Charakterisierung und Bewertung verschiedener kommerzieller Sorbentien für die Reaktivfarbstoffentfernung. Dieser Teil schließt mit dem Versuch der Extrapolation auf den praktischen Einsatz.

2 Textilabwasser: Ein Überblick

2.1 Entwicklung der Textilindustrie in der BRD

Die Textilindustrie ("Textilgewerbe" in der Systematik des Statistischen Bundesamtes) umfasst die textilveredelnde Industrie (TVI) sowie Spinnerei, Weberei, Wirkerei, Garnherstellung etc. — nicht jedoch die Bekleidungsindustrie. Die TVI umfasst im wesentlichen die Nassveredelung (Entschlichten, Färben, Ausrüsten). Die Textilindustrie hatte in Deutschland 1998 bezüglich Umsatz und Beschäftigung einen Anteil von 1-2% am verarbeitenden Gewerbe insgesamt (StBA 1998a). In den 70er Jahren betrug dieser Anteil in der BRD bis zu 6% (StBA 1996). Die Entwicklung der Textilindustrie in der Bundesrepublik (ab 1991 mit den neuen Ländern) im Verhältnis zum verarbeitenden Gewerbe insgesamt ist in Bild 2.1 dargestellt. Die TVI macht heute bezüglich Umsatz und Beschäftigung ca. 12-14% der Textilindustrie aus (StBA 1995a).

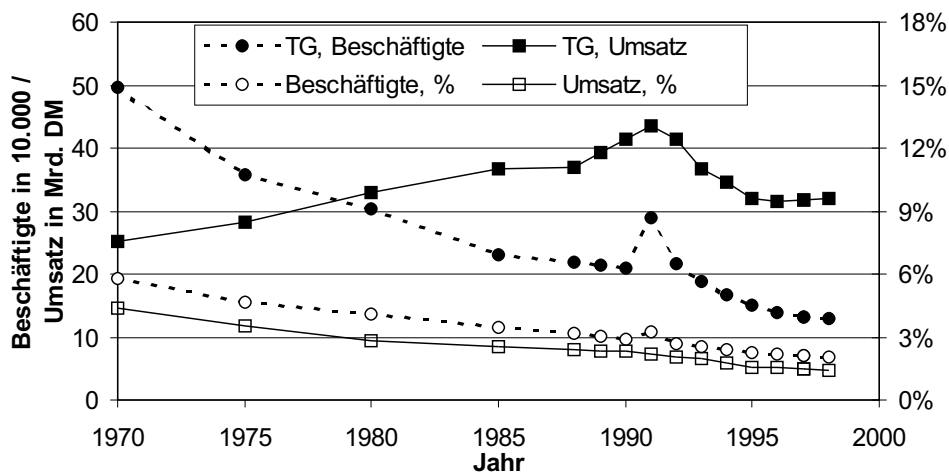


Bild 2.1: Entwicklung des Textilgewerbes (TG; =Textilindustrie) absolut und in Prozent des verarbeitenden Gewerbes in Deutschland (BRD), 1970 bis 1998; ab 1991 mit den neuen Ländern.

2.2 Wasserverbrauch und Abwassereinleitung

Die TVI hat einen hohen spezifischen Wasserbedarf. In Deutschland werden z.B. nach Hillenbrand et al. (1999) 110-120 Liter pro Kilogramm Produkt verbraucht. Ähnlich liegt nach Kalliala und Talvenmaa (1999) der Verbrauch in Finnland mit 100-500 L/kg. Das deutsche Textilgewerbe erzeugte 1995 ca. 1,9 Mio. m³ Abwasser, auf die TVI entfielen davon mit ca. 1,6 Mio. m³ etwa 83% (StBA 1995c). Der

Beitrag der Textilindustrie und insbesondere der TVI zur Abwassereinleitung ist damit deutlich höher als ihr Anteil an Beschäftigung und Umsatz, so dass die Textilabwasserreinigung trotz der geringen volkswirtschaftlichen Bedeutung der Textilbranche ein relevantes Problem darstellt. In Bild 2.2 ist der prozentuale Beitrag der Textilindustrie und der TVI zu volkswirtschaftlichen Größen sowie zur Abwassererzeugung dargestellt.

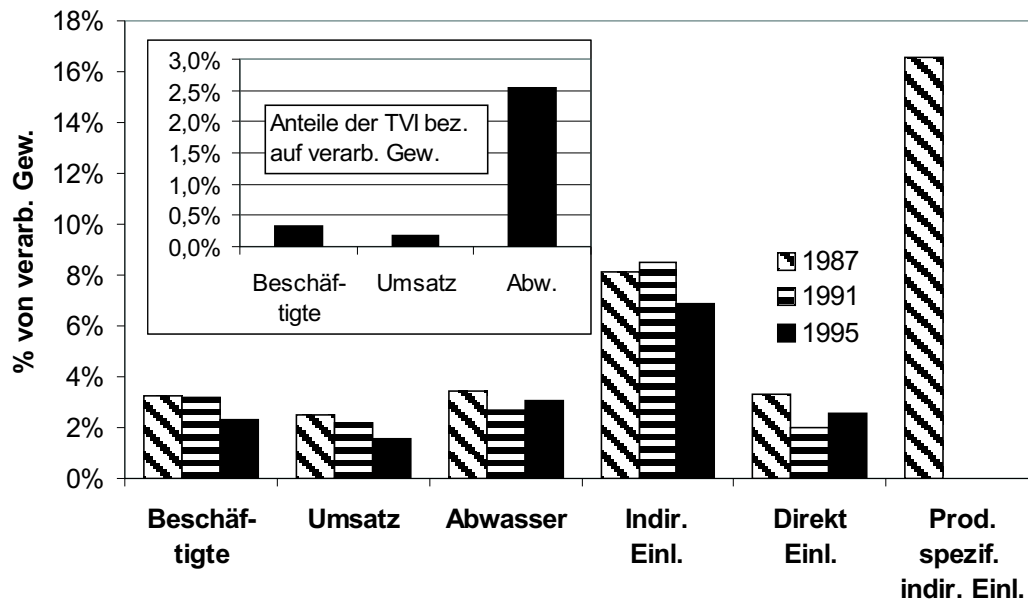


Bild 2.2: Beitrag des Textilgewerbes zu volkswirtschaftlichen Größen sowie zur Abwassererzeugung (1987-1995) (StBA 1987-1995a+b); Beitrag der TVI 1995 eingefügt (StBA 1995c). Abw.=Abwasser; Einl.=Einleiter; Indir. =Indirekt; Prod. sp. indir.= Indirekteinleitung produktionsspezifischen Abwassers.

Der hohe Anteil an der Indirekteinleitung, insbesondere der Indirekteinleitung produktionsspezifischen Abwassers, fällt auf. Eine Betrachtung der TVI alleine (Bild 2.2, Einsatz) zeigt im Vergleich zum verarbeitenden Gewerbe noch deutlicher überproportionale Abwassermengen. Einem Anteil der TVI an volkswirtschaftlichen Größen von 0,2-0,4% steht ein Anteil am Abwasser von 2,5% gegenüber, bei Indirekteinleitung bzw. Indirekteinleitung von Produktionsabwasser dürfte der Anteil um 7% bzw. um 14% liegen (aus Werten der Textilindustrie abgeschätzt). Statistisch ist die Textilabwasserbehandlung in Deutschland somit hauptsächlich eine Maßnahme zur Entlastung der öffentlichen Kläranlagen. Andernorts, insbesondere in Ländern der "3. Welt", wo sich ein Großteil der TVI befindet und in denen eine flächendeckende öffentliche Abwassersammlung und -behandlung nicht existiert, kann sich das Problem jedoch deutlich anders darstellen (siehe z.B. Flor 1992). Dort schafft die TVI mit Direkteinleitung von

unbehandeltem Produktionsabwasser oft wesentlich größere Umweltprobleme.

2.3 Abwasserentsorgung der Textilindustrie

Wasserbedarf und Abwassermenge hängen stark von den jeweiligen Veredelungsschritten, dem textilen Material (z.B. Baumwolle, Polyester) und seiner Verarbeitungsstufe (Flocke, Garn, Gewebe, Masche, Kleidungsstück) sowie von dem angewandten Verfahren ab. Für die Abwasserentsorgung stehen verschiedene prinzipielle Möglichkeiten, Organisationsformen und technische Lösungen zur Verfügung. Innerhalb des Betriebes gibt es vor jeglicher Abwasserentsorgung zunächst die Maßnahmen zur Wassereinsparung sowie zu Recycling und Weiterverwendung — mit oder ohne vorherige Behandlung. Bezüglich des Restabwassers kann eine Behandlung des Gesamtabwassers oder eine Teilstrombehandlung erfolgen. Derzeit üblich ist noch eine Behandlung des Mischabwassers. Gereinigtes Abwasser kann direkt in den Vorfluter oder (indirekt) in die öffentliche Kanalisation eingeleitet werden. In Deutschland überwiegt bei der Textilindustrie letzteres (Schönberger 1996). An technischen Verfahren zur Abwasserreinigung steht im Prinzip die ganze Palette der Abwassertechnik von biologischen Verfahren bis zur Abwasserverbrennung zur Verfügung. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die Verfahrensschritte der TVI, sowie über Abwasserqualität und -quantität. Verfahren zu Wassereinsparung, Recycling und Behandlung werden vorgestellt und ein Einblick in die gesetzlichen Regelungen gegeben.

2.3.1 Gesetzliche Grundlagen der Abwasserentsorgung

Zunächst muss zwischen Behandlung zur Direkt- und zur Indirekteinleitung unterschieden werden. Hierfür gelten nach Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und Abwasserverordnung (AbwV) unterschiedliche Kriterien: Die Anforderungen der AbwV sind in die Punkte B-E unterteilt. Die allgemeinen Anforderungen nach B sowie die Grenzwerte der Punkte D und E gelten für jede Einleitung. Die Grenzwerte unter Punkt C müssen hingegen erst bei Einleitung in den Vorfluter eingehalten werden, betreffen Indirekteinleiter also nicht. Bei diesen Grenzwerten (C) handelt es sich um in Kläranlagen normalerweise eliminierbare Stoffe bzw. Parameter wie die organische Belastung (CSB und BSB₅) und die Nährstoffe (N und P). Im bisherigen Anhang 38 ("Textilherstellung, Textilveredelung") zur AbwV gab es keine Grenzwerte zur Farbigkeit, in der seit Mai 2000 gültigen Fassung sind jedoch folgende Grenzwerte für die Direkteinleitung vorgegeben: SAK_{436nm} 7 m⁻¹, SAK_{525nm} 5 m⁻¹, SAK_{620nm} 3 m⁻¹.

2.3.2 Ausgewählte Prozesse der TVI und ihre Abwässer

Zur Planung und Beurteilung der Abwasserbehandlung und -vermeidung ist ein Überblick über die entsprechenden Verfahrensschritte und ihre Abwässer nötig.

Im Folgenden werden Vorbehandlung, Färbung und Ausrüstung diskutiert.

2.3.2.1 Vorbehandlung

Die Vorbehandlung umfasst die Vorbereitung des Textilgutes für die nachfolgenden Veredelungsprozesse (wie Färben, Drucken, Ausrüsten), insbesondere die Reinigung der Rohstoffe vor der Weiterverarbeitung. Hinzu kommen Prozesse wie das Mercerisieren und Bleichen.

Vorwäsche Bei der Vorwäsche werden Rückstände aus der Produktion bzw. Inhaltsstoffe aus dem natürlichen Wachstum der Rohstoffe entfernt. Die Abwasserzusammensetzung hängt von den Begleitstoffen der Rohware ab.

Mercerisieren Beim Mercerisieren wird die Baumwolle unter Druck und Hitze mit 20-30%iger NaOH behandelt, um eine glänzende Oberfläche, höhere Haltbarkeit sowie bessere Farbaufnahme zu erzielen (Schönberger und Kaps 1994). Hierbei entsteht ein stark alkalisches Abwasser.

Bleichen Zum Bleichen werden neben dem Reduktionsmittel Natriumdithionit hauptsächlich verschiedene Oxidationsmittel eingesetzt. Neben H_2O_2 und (selten) Peressigsäure sind dies hauptsächlich chlorhaltige Reagenzien wie NaOCl und NaClO_2 (Schönberger und Kaps 1994). Daher können entsprechende Abwässer neben hohen CSB- und BSB-Werten auch hohe AOX-Werte aufweisen.

Entschlichten Beim Entschlichten von Geweben wird die zur Verstärkung der Kettfäden beim Weben aufgebrachte Schlichte durch einen Waschvorgang entfernt. Abwässer aus der Entschlichtung haben daher sehr hohe DOC-Konzentrationen und CSB-Werte. Die biologische Abbaubarkeit hängt vom verwendeten Schlichtemittel ab: Nach Schönberger und Kaps (1994) sind Schlichten auf Stärkebasis je nach Produkt gut bis schwer, Schlichten auf PVA-Basis (Polyvinylalkohol) mittelmäßig, Carboxymethylzelluloseschlichten schwer und Schlichten auf Polyacrylatbasis praktisch gar nicht abbaubar.

2.3.2.2 Färben und Drucken

Ein Verarbeitungsschritt mit relativ hohem Wasserverbrauch ist die Färbung mit den anschließenden Spülschritten. Die Färberei unterscheidet sich nach Art der eingesetzten Farbstoffe, Färbegut, und angewandtem Verfahren. Die eingesetzten Stoffe sind beim Drucken in etwa dieselben, allerdings kommen hier noch Verdickungsmittel hinzu.

2.3.2.2.1 Farbstoffe Für die Textilfärbung steht eine Palette von Farbstoffen zur Verfügung, die in unterschiedlichem Umfang eingesetzt werden. Farbstoffe

werden nach ihrer Eignung für die spezielle Anwendung sowie nach Kostenaspekten ausgewählt. In Tabelle 2.1 sind Farbstofftypen und ihre Verwendungsmengen weltweit und in Deutschland (BRD 1988) aufgeführt (neuere Daten waren leider nicht erhältlich). Im Folgenden werden die wichtigsten Farbstofftypen kurz beschrieben.

Tabelle 2.1: Farbstoffeinsatzmengen in der BRD 1988 (Kaps et al. 1990) und weltweit nach einer Schätzung der Bayer AG, Gesamtmenge 0,535 Mio. t (Grütze et al. 1995). PA=Polyacryl, PAN=Polyacrylnitril, PES=Polyester, Zel.=Zellulose. Für PES werden i.d.R. Dispersionsfarbstoffe eingesetzt, für Wolle und PA Säure- u. Metallkomplexfarbstoffe und für PAN basische Farbstoffe.

Farbstoffgruppe	BRD 1988		Welt 1995
	t/a	%	%
Reaktivfarbstoffe	4209	37,2	20
Direktfarbstoffe	1278	11,3	11
Küpenfarbstoffe	2062	18,2	4
Schwefelfarbstoffe	288	2,5	17
Sonst. Farbstoffe für Zel.			19
Dispersionsfarbstoffe	1227	10,9	
Farbstoffe für PES			19
Pigmente	777	6,9	
Säurefarbstoffe	814	7,2	
Metallkomplexfarbstoffe	411	3,6	
Farbstoffe für Wolle u. PA			7
Basische Farbstoffe	1223	1,1	
Farbstoffe für PAN			4
Sonst. Farbstoffe (Naphtole)	134	1,2	

Reaktivfarbstoffe Reaktivfarbstoffe bilden eine kovalente Bindung mit der Faser und sind daher besonders waschecht. Gefärbt wird im Alkalischen bei hohen Salzgehalten. Details zur Reaktivfärbung und ihren Abwässern siehe Kap. 3.

Direkt- oder Substantivfarbstoffe Direktfarbstoffe sind wasserlöslich und ziehen aus dem Färbebad direkt auf die Faser auf, wo sie sorptiv gebunden und durch Nachbehandlung fixiert werden (Ullmann 1982). Gefärbt wird bei Siedetemperatur im Neutralen bis schwach Alkalischen unter Zugabe von Glaubersalz (Na_2SO_4) und/oder Kochsalz (Rudolph et al. 1995). Meist handelt es sich bei den Direktfarbstoffen um Azo-Farbstoffe. Sulfatgruppen tragen zur Löslichkeit bei. Die Farbstoffe sind gut lichtecht und mäßig waschecht (Rudolph et al. 1995).

Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe Bei den Küpen- und Schwefelfarbstoffen handelt es sich um unlösliche Pigmente, die durch Reduktion (Natrium-

sulfid, Natriumdithionit) löslich gemacht werden. Einer der wichtigsten Vertreter ist Indigo. Auf der Faser wird das unlösliche Pigment durch Oxidation (z.B. H_2O_2 bei Küpenfarbstoffen, Essigsäure bei Schwefelfarbstoffen) wieder hergestellt (Rudolph et al. 1995). Sie sind gut wasch- und lichtecht, allerdings können nur eher gedeckte Farbtöne gefärbt werden. Ein wichtiger Vertreter dieser Stoffgruppe ist Indigo. Im Abwasser finden sich die Reduktionsmittel sowie Restfarbstoffe (Rudolph et al. 1995).

Dispersionsfarbstoffe Mit Dispersionsfarbstoffen werden hauptsächlich synthetische Fasern, insbesondere Polyester, gefärbt. Die Färbebäder enthalten Dispergatoren in z.T. hohen Konzentrationen, um die schwerlöslichen Farbstoffe in Lösung zu bringen, aus der sie auf die Faser aufziehen (Ullmann 1982).

Säurefarbstoffe Säurefarbstoffe werden nach Ullmann (1982) zur Färbung von Wolle, Seide und Polyamid verwendet. Mittels Sulfonsäuregruppen bilden sie salzartige Verbindungen mit den basischen Gruppen des Substrates. Gefärbt wird bei pH 2,5-3 (Egalisierfarbstoffe) oder 5,5-6,5 (Walkfarbstoffe). Entsprechend erhält man saure Abwässer. Zu den Säurefarbstoffen gehören auch **Metallkomplexfarbstoffe** mit Chrom und Kobalt. **Chromierungsfarbstoffe** sind Säurefarbstoffe mit komplexbildenden Gruppen. Nach dem Aufziehen wird Chromat hinzugegeben, das auf der Faser zu Chrom(III) reduziert und komplexiert wird. Hierdurch erhöht sich die Echtheit der Färbung. Entsprechende Abwässer enthalten Chromspezies.

Basische Farbstoffe haben für die Zellulosefärbung eine sehr geringe Bedeutung, da Zellulose nur nach Vorbeizung gefärbt werden kann und die Färbung wenig nassecht ist. Basische Farbstoffe werden nach Ullmann (1982) hauptsächlich zur Färbung von Polyacrylnitril (PAN) eingesetzt. Sie formen kovalente Bindungen mit eigens zur besseren Einfärbbarkeit in das Polymer eingeführten Säuregruppen. Die kationischen (basischen) Farbstoffe haben eine sehr hohe Affinität zu den Fasern, so dass Baderschöpfungen von 97-100% erzielt werden. Gefärbt wird bei pH 4-5, oft unter Zusatz von Salz (Na_2SO_4); entsprechend sind die Abwässer leicht sauer und haben ggf. einen erhöhten Salzgehalt.

Naphtolfarbstoffe Das Substrat wird zunächst mit Naphtol AS gebeizt; durch Behandlung mit einer Diazotierungskomponente bildet sich der Farbstoff auf der Faser. Naphtolfarbstoffe werden z.B. häufig zur Batik-Färbung eingesetzt, da bei relativ niedriger Temperatur gefärbt werden kann (Ullmann 1982).

2.3.2.3 Ausrüstung

Unter Ausrüstung (finishing) versteht man verschiedene Schritte am Ende des Veredelungsprozesses, die die Eigenschaften des Produktes beeinflussen. Hierzu gehören z.B. Impregnierungen für wasserabweisende Textilien, Knitterfrei-

Ausrüstung, Flammschutz-Ausrüstung und ähnliches. Bei diesen Verfahrensschritten kann je nach Ausrüstungsprozess eine Vielzahl unterschiedlicher Abwässer anfallen, eine zusammenfassende Charakterisierung ist daher nicht möglich.

2.3.3 Produktionsintegrierte Maßnahmen zur Reduzierung der Abwasserbelastung

Produktionsintegrierte Maßnahmen zur Verminderung der Abwassermenge oder Verbesserung der Abwasserqualität bezüglich der weiteren Behandlung sind 1. der Verzicht auf problematische Stoffe oder ihr Ersatz durch jeweils geeignetere Substanzen und 2. die Behandlung oder das Recycling von Teilströmen. Beispiele für (1) sind der Ersatz chlorhaltiger Bleichmittel durch H_2O_2 oder Peressigsäure (Schönberger und Kaps 1994), der Ersatz schwer abbaubarer Schlichtemittel durch leichter abbaubare (siehe 2.3.2.1) oder auch der teilweise mögliche Verzicht auf Tenside beim Auswaschen nach dem Färben (Burkinshaw und Katsarelis 1997). Beispiele für (2) sind die Rückgewinnung von Indigo (Schönberger und Kaps 1994, Porter 1996), was sich aufgrund des hohen Indigopreises relativ schnell amortisieren kann, die Schlichterückgewinnung mittels Ultrafiltration oder anderen Verfahren (Schönberger und Kaps 1994) sowie die NaOH Rückgewinnung aus Spülwasser nach dem Mercerisieren durch Eindampfen (Porter 1996). Beim Färben kann insbesondere durch die Verwendung gutfixierender Farbstoffe und durch ein kurzes Flottenverhältnis (s.u. 3.1.1.1 bzw. 3.2) Wasser und Farbstoff gespart werden. Durch Membrantrennverfahren können Wasser, Färbhilfsmittel und z.T. auch Farbstoffe abgetrennt und wiederverwendet werden (Elliott 1996). Details zu Reaktivfärbung siehe 3.3.

2.3.4 Behandlung von Abwasser der TVI

2.3.4.1 Biologie

Aerobe biologische Verfahren werden besonders für Mischabwasser angewandt, z.B. in Form der gemeinsamen Behandlung mit Kommunalabwasser in einer klassischen Belebtschlammanlage. Beispiele hierfür sind verschiedene Kläranlagen in Deutschland mit Textilabwasseranteilen von bis zu 70% (Schönberger und Kaps 1994). Farbstoffe werden im klassischen Belebtschlammverfahren jedoch allenfalls durch Adsorption an den Schlamm entfernt (Kermer et al. 1993, Vandevivere et al. 1998), gut lösliche Farbstoffe werden dabei unzureichend eliminiert (Vandevivere et al. 1998). Aerobe Biologie kann aber als Teilschritt in einem kombinierten Verfahren (s.u.) eingesetzt werden. **Anaerob-Verfahren** eignen sich für (biologisch abbaubare) Teilströme mit hohem CSB, z.B. Entschlichtungsabwasser mit Schlichte auf Stärkebasis. Außerdem gelingt die anaerobe Entfärbung vieler Farbstoffe (siehe hierzu 3.3).

2.3.4.2 Chemisch-oxidative Verfahren

Oxidationsverfahren werden insbesondere in Kombination mit biologischen Verfahren (siehe 2.3.4.5), als polishing Schritt zur Entfärbung biologisch behandelter Mischabwässer oder zur Behandlung von Teilströmen mit biologisch nicht oder schwer abbaubaren Stoffen (z.B. Farbstoffe) diskutiert (Vandevivere et al. 1998). Zur Farbstoffoxidation siehe 3.3.

2.3.4.3 Fällungs- und Flockungsverfahren

Nach Vandevivere et al. (1998) werden Fällungs und Flockungsverfahren besonders für farbstoffhaltige Abwässer eingesetzt. Klassische Verfahren, wie Flockung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, sowie spezielle Verfahren, wie die Flockung mit Kalk und Eisen(II)salz oder die Ausfällung von anionischen Farbstoffen mit kationischen Polymeren als Fällungsreagenzien, kommen zum Einsatz. Die klassischen Verfahren eliminieren gut wasserlösliche Farbstoffe jedoch i.d.R. schlecht. Hinzu kommt die Problematik der Schlammbehandlung und -entsorgung. Spezielle Reagenzien sind teuer und können aufgrund von Toxizität ein neues Problem bedeuten.

2.3.4.4 Sorptionsverfahren

Aktivkohlesorption als Pulverkohledosierung oder im Festbettfilter ist ein in der Textilabwasserbehandlung häufig eingesetzter Verfahrensschritt (z.B. Schönberger und Kaps 1994, Bergna et al. 1998, Lepri et al. 1998), siehe auch 2.3.4.5. Andere Sorbentien wurden zwar insbesondere für die Farbstoffentfernung getestet (vgl. 3.3.4 und Anhang C) sind aber bisher nicht etabliert.

2.3.4.5 Kombinationsverfahren

Oft ist die Kombinationen verschiedener Verfahren für zufriedenstellende Ergebnisse notwendig. In einer italienischen Anlage in Prato wird Abwasser (65% Textilabwasser und 45% Kommunalabwasser) — zum Teil bis zu industriellen Wiederverwendbarkeit — aufbereitet. Dies geschieht mit folgenden Reinigungsstufen: Flockung/Sedimentation, aerobe Biologie, zweite Flockung, Ozon. Der Teilstrom zur Wiederverwendung wird anschließend folgenden Schritten unterzogen: Polyelektrolytflockung, Sandfilter, Aktivkohlefilter (Lepri et al. 1998). Eine Ozonung oder ein anderes chemisch-oxidatives Verfahren kann auch als Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden, um nicht oder schlecht abbaubare Substanzen anzuoxidierten und so bioverfügbar zu machen. Eine Reihe von Anlagen zur Behandlung von Textilmischabwässern, allein und im Gemisch mit Kommunalabwasser, beschrieben Schönberger und Kaps (1994) sowie Ciardelli und Ranieri (1998).

3 Reaktivfarbstoffhaltige Abwässer

Gegenstand dieser Arbeit ist die Reaktivfarbstoffentfernung, daher sollen diese Farbstoffe sowie Abwässer aus den entsprechenden Färbungen im Folgenden näher betrachtet werden.

3.1 Reaktivfarbstoffe

Reaktivfarbstoffe zeichnen sich durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung zum Färbesubstrat aus. Nach Vogel (1980) wurden die ersten Reaktivfarbstoffe, geeignet für Wolle, 1952 unter der Bezeichnung Remalan von Hoechst angeboten. Der wirtschaftliche Durchbruch für die Reaktivfarbstoffe begann jedoch 1956 mit der Produktion der Porcionfarbstoffe für Baumwolle durch ICI. Schon ein Jahr später brachte CIBA mit den Cibacron-Farbstoffen eine weitere Reaktivfarbstoffvariante für die Zellulosefärbung auf den Markt. Nach Vogel (1980) führten patentrechtliche Gegebenheiten dazu, dass die Sortimente der Farbstoffhersteller sich hauptsächlich in der reaktiven Gruppe unterschieden; 1980 gab es so bereits circa 10-15 verschiedene Reaktivsysteme.

Vorteile der Reaktivfarbstoffe sind ihre breite Farbpalette, gute Lichtechtheit und vor allem ihre aufgrund der kovalenten Bindung zur Faser (siehe 3.1.1) gute Waschechtheit. Aufgrund der guten Gebrauchseigenschaften der gefärbten Textilien haben Reaktivfarbstoffe heute einen hohen - und weiter steigenden - Anteil an den verwendeten Färbemitteln (siehe Tabelle 2.1). 1992 machten Baumwolle und Regeneratzellulose weltweit mit 22 Mio. t etwa 53% der Faserproduktion aus (Grütze et al. 1995). Nach DyStar (1996) machten Reaktivfarbstoffe wiederum ca. 50% (Warenwert) der für Zellulose eingesetzten Farbstoffe, bzw. nach Grütze et al. (1995) 20% (Gewicht) der Weltproduktion an Farbstoffen insgesamt (für alle Substrate) aus.

Der große Nachteil der Reaktivfarbstoffe sind ihre geringen Fixierraten, die bei traditionellen Reaktivfarbstoffen bei 50-90% liegen (Grütze et al. 1995, Beckmann u. Sewekow 1991), was bedeutet, dass 10-50% der Farbstoffe ins Abwasser gelangen. Bei anderen Farbstoffklassen liegen die Fixierausbeuten mit 80-95% deutlich höher (Grütze et al. 1995, Beckmann und Sewekow 1991). In den letzten Jahren bemühen sich die Hersteller daher verstärkt, besser fixierende Produkte zu entwickeln. Mit solchen Farbstoffen können Ausbeuten von 80-90% erzielt werden (Grütze et al. 1995). Nach DyStar (1996) werden beispielsweise mit der *Remazol RR Trichromie* Fixierausbeuten um 80% erzielt. — Farbstoffe werden oft als "Trichromie" angeboten, d.h. ein roter, ein gelber und ein blauer Farbstoff mit möglichst gleichen färberischen Eigenschaften (Farbtiefe, Fixiergeschwindigkeit, Fixierausbeute, etc.), so dass problemlos gemischt werden kann (DyStar 1996).

Bei der Herstellung gutfixierender Farbstoffe wird häufig auf bifunktionelle Substanzen, also Farbstoffe mit 2 reaktiven Gruppen (Ankergruppen) gesetzt

(zur Färbereaktion siehe 3.1.1). So enthalten die *Remazol RR* Farbstoffe von DyStar zumindest teilweise mehr als einen Vinylsulfonanker (DyStar 1996). Auch die meisten in dieser Arbeit verwendeten Farbstoffe sind bifunktionell und haben z.T. sogar 2 verschiedene Anker (siehe Kap. 9). Solche heterobifunktionellen Farbstoffe beschreiben z.B. Phillips et al. (1999) und Omura et al. (1995). Nach Omura et al. (1995) haben heterobifunktionelle Farbstoffe mit Vinylsulfon- (VS) und Monochlortriazin-Anker (MCT) deutlich verbesserte Färb- und Gebrauchseigenschaften im Vergleich zu Farbstoffen mit nur jeweils einer der beiden Gruppen. Phillips et al. (1999) erklären, dass es erst durch die verbesserte Technik (Maschinen, Dosiersysteme, elektronische Prozesskontrolle) seit etwa Beginn der 90er Jahre möglich wurde, die Farbstoffe auf hohe Fixierausbeuten hin zu optimieren. Vorher hatten Eigenschaften, die eine gleichmäßige und reproduzierbare Färbung erleichterten, im Vordergrund gestanden.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass zu der Vielzahl der vorhandenen Farbstoffe ständig weitere, i.d.R. komplexere, Verbindungen hinzukommen. Das Problem der geringen Fixierraten und somit hohen Abwasserkonzentrationen der Reaktivfarbstoffe wird damit voraussichtlich gemildert werden, während die grundsätzliche Schwierigkeit, Reaktivfarbstoffe aus Abwasser zu entfernen, bestehen bleiben, bzw. sich im Falle der Bioabbaubarkeit mit den komplexeren Stoffen sogar verschärfen wird.

3.1.1 Färben mit Reaktivfarbstoffen

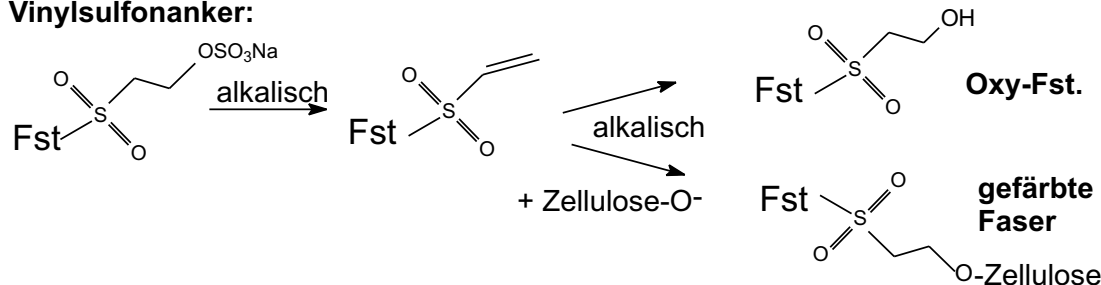
Eine Vielzahl verschiedener Reaktivfarbstoffe ist auf dem Markt erhältlich. Reaktive und farbgebende Gruppen der Moleküle variieren. Als Reaktiv- oder Ankergruppen werden u. a. Halogen-substituierte Triazin-, Pyrimidin- und Chinoxalingruppen sowie Vinylsulfone (im Handel in der Sulfatoethyl-Form) verwendet. Chromophore sind oft Azogruppen, zum Teil mit komplexierten Metallionen; hinzu kommen hauptsächlich Phthalozyanine und Anthrachinone (Ullmann 1993, 1995).

Gefärbt wird in der Regel unter Zugabe hoher Salzmengen (NaCl und Na_2SO_4), um den Aufziehgrad zu verbessern. Die Salze senken die Löslichkeit der Farbstoffe und Erhöhen so die Affinität zur Textilfaser. Beim Klotzverfahren (s.u.) werden Harnstoff, Salze und z.T. Wasserglas verwendet (Ullmann 1982).

Gefärbt wird unter Zugabe von Alkalien (NaOH , Na_2CO_3), i.d.R. bei pH-Werten über 10, da die Ankergruppen nur im Alkalischen reagieren. Es wird je nach Farbstoff ("warme Färber" oder "heiße Färber") bei verschiedenen Temperaturen gefärbt. So ist für Vinylsulfone eine Temperatur von ca. 60°C ausreichend, während mit Monochlortriazin-Ankern bei $60\text{--}80^\circ\text{C}$ gefärbt wird (Ullmann 1993, 1995). Beim Färben konkurriert die Bindung zur Faser mit der Reaktion der Farbstoffe mit Wasser, der sogenannten Hydrolyse (keine Hydrolyse als hydrolytische Bindungsspaltung im eigentlichen Sinne). Die entstehende Form des Farbstoffs wird als hydrolysiertes Farbstoff, Oxy-Farbstoff oder Hydrolysat bezeichnet. Bild

3.1 zeigt Färbung und Hydrolyse für das Vinylsulfon- und das Monochlortriazin-Ankersystem.

Vinylsulfonanker:



Monochlortriazinanker:

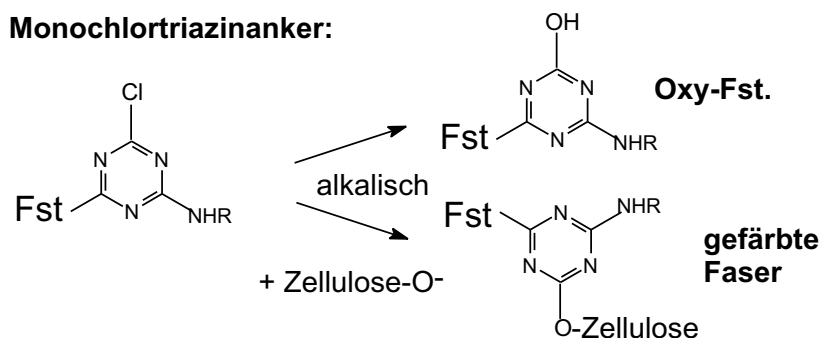


Bild 3.1: Färbereaktion und Hydrolyse des Vinylsulfon- und des Monochlortriazin-Ankersystems.

Im Abwasser ist somit hauptsächlich — aber nicht nur — die hydrolysierte Form zu erwarten. Über unhydrolysierte Monochlortriazin-Farbstoffe in erschöpften Farbbädern (Burkinshaw und Graham 1995) und die Haltbarkeit der Vinylsulfon-Form in der Umwelt (Weber u. Stickney 1993) wurde berichtet. Bei bestimmten Färbeverfahren — namentlich dem KKV (Kalt-Klotz-Verweilverfahren, siehe 3.1.1.1), bei dem kalt gefärbt wird — sind durchaus relevante Mengen auch der nicht oder nur teilweise hydrolysierten Farbstoffe zu erwarten.

3.1.1.1 Färbetechnik für Reaktivfarbstoffe

Neben dem verwendeten Farbstoff spielt auch das Färbeverfahren für die Abwasserqualität und Menge eine entscheidende Rolle. Zum Teil hängt das Verfahren außer vom Farbstoff vom Färbegut ab, in der Regel stehen aber dennoch mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die wichtigsten Techniken und Apparate. Alle Angaben sind aus Ullmanns Enzyklopädie (Ullmann 1982, 1995) entnommen. Die Färbeverfahren unterteilen sich in diskontinuierliche (Auszieh-) und kontinuierliche (Klotz-) Verfahren. Nach Ullmann (1995) werden ca. 20% der Reaktivfarbstoffe für Druck, 30% in Klotzverfahren und 50% in der Ausziehfärbung verwendet.

3.1.1.1.1 Diskontinuierliche Verfahren Bei den diskontinuierlichen Verfahren wird das Färbegut auf einmal in den Färbeapparat gegeben und darin bis zum Abschluss der Färbung hin- und herbewegt bzw. durchströmt. Dabei ist die Ausbeute umso größer, je kleiner das Flottenverhältnis (Substratmenge zu Farbbadmenge in kg) ist. Verwendete Apparate sind z.B. Jigger, in dem das Färbegut über Walzen im Bad hin- und herbewegt wird, Haspelkufe, Stranggarnfärbemaschinen und Jet (Düsenfärbemaschine), in dem das Textil mit dem im Umlauf gepumpten Farbbad bewegt wird. Im Jigger können Flottenverhältnisse von 1:3 bis 1:5, in den anderen Apparaten von 1:6 bis 1:20 realisiert werden.

Bezüglich des Färbeverlaufes gibt es zwei Methoden: a) Das Substrat wird bei Raumtemperatur in das Farbbad gegeben. Nach Salzzugabe läßt man den Farbstoff ca. 30 min. aufziehen. Danach wird Alkali zugegeben und sukzessive auf 60-90°C erhitzt. b) Das Substrat wird in das vollständige Farbbad gegeben. Nach 10 min. wird mit dem Aufheizen begonnen. Letztere Methode ist etwas zeitsparender aber nur für Heißfärber möglich.

3.1.1.1.2 Kontinuierliche und semikontinuierliche Verfahren Bei den (semi)kontinuierlichen oder Klotzverfahren wird das Textilgut durch einen Foulard bewegt und mit Farbstoff imprägniert. Der Foulard besteht aus einem Trog mit der Färbeflotte und Walzen zum definierten Abquetschen der überschüssigen Lösung.

Beim semikontinuierlichen Verfahren wird Farbstoff, Salz und Alkali zugleich aufgeklotzt. (Teilweise muss dabei mit Mischpumpen direkt vor dem Foulard gearbeitet werden, da die Flotten nicht beständig sind.) Das Färbegut wird sodann aufgerollt und je nach Farbstoff 2-20 h, i.d.R. bei Raumtemperatur, rotiert. Dieses Verfahren wird auch als Kalt-Klotz-Verweilverfahren (KKV) bezeichnet.

Beim kontinuierlichen Verfahren wird die Flotte aufgeklotzt. Dies geschieht in einem Schritt oder in zwei getrennten Foulards für Farbstoff und Salz-Alkali-Mischung, ggf. mit Zwischentrocknung. Es folgt die Fixierung durch Erhitzen mit Heißluft oder Sattedampf.

Bei den Klotzverfahren wird meist eine höhere Ausbeute erzielt als bei den Ausziehverfahren (Helling 1992).

3.2 Produktionsintegrierte Maßnahmen bei der Reaktivfärbung

Die erste produktionsintegrierte Maßnahme ist die Farbstoffauswahl. So wird z.B. zumindest in den Industriestaaten, und immer mehr auch in den Schwellen- und Entwicklungsländern, auf die Verwendung bestimmter Azofarbstoffe verzichtet, bei deren anaerober Spaltung krebserregende aromatische Amine entstehen (Clarke 1996, Smith 1996). Auch schwermetallhaltige Farbstoffe stellen eine oft vermeidbare Umweltbelastung dar. Allerdings scheint besonders bei den Blautönen

ein Verzicht hierauf noch schwierig zu sein: Nach Grütze et al. (1995) können Türkistöne schwermetallfrei gar nicht und Violett-Blau-Töne nur mit Einbußen in der Lichtechtheit gefärbt werden.

Die Auswahl gutfixierender Farbstoffe ermöglicht gerade bei Reaktivfarbstoffen mit Fixierraten von unter 50 bis über 90% eine deutliche Abwasserentlastung.

Bei der Auswahl des Färbeverfahrens kann dasjenige Verfahren mit der höchsten Ausbeute ausgewählt werden. Apparate mit möglichst geringem Totvolumen (z.B. in Dosierschläuchen) können den Anteil der Farbstoffe, der ins Abwasser gelangt, deutlich vermindern. Da beim Chargenwechsel und Spülen der Apparate nicht verbrauchte Flotte ins Abwasser gelangt, sind größere Chargen generell günstiger als ein häufiger Wechsel.

Der nächste Schritt der produktionsintegrierten Maßnahmen ist auch hier die Behandlung und von Abwasserteilströmen zur Rückgewinnung und Wiederverwendung von Prozesswasser, Wärmeenergie und/oder Einsatzstoffen. Hierfür muss das für den Anwendungsfall am besten geeignete Reinigungsverfahren ausgewählt werden. Im Folgenden sind verschiedene Verfahren dargestellt.

3.3 Behandlungsverfahren für Reaktivfarbstoff-Abwässer

3.3.1 Biologische Verfahren für Reaktivfarbstoffabwässer

Reaktivfarbstoffe sind i.d.R. aerob biologisch nicht oder praktisch nicht abbaubar (Dubrow et al. 1996, Vandevivere et al. 1998, Pagga u. Brown 1986). Die anaerobe Entfärbung von Farbstoffen wurde oft gezeigt (siehe z.B. Vandevivere et al. 1998, Brown u. Hamburger 1989, Beydilli et al. 1998, O'Neill et al. 2000). Nach Vandevivere et al. (1998) gelingt die Entfärbung jedoch in technischen Anlagen oft weniger vollständig als im Labor. Bei der anaeroben Entfärbung von Azofarbstoffen wird die Azobindung reduktiv gespalten. Es entstehen aromatische Amine, deren Toxizität oft höher ist als die der Ausgangsverbindungen (Dubrow et al. 1996). Diese Produkte sind anaerob i.d.R. nicht weiter abbaubar (Brown u. Hamburger 1989). Aerober Abbau gelang im Laborversuch nur für einen Teil der entstehenden Amine (Brown u. Hamburger 1989, Kudlich et al. 1999). Literatur zur Metabolisierung der Amine unter technischen Bedingungen konnte nicht gefunden werden. Auch in vielen Laborstudien wird mit Summenparametern wie TOC oder CSB und nicht mit Einzelstoffanalytik gearbeitet, so dass keine Rückschlüsse auf die Mineralisierung oder Persistenz der Farbstoffmetabolite möglich ist (z.B. Chinwetkitvanich et al. 2000).

3.3.2 Membranverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer

Farbstoffe können prinzipiell mittels Membranverfahren abgetrennt werden (Elliott 1996). Besonders interessant ist der Einsatz bei warmem oder heißem Wasser, da so beim Wasser-Recycling auch Wärmeenergie gespart werden kann (Porter

1997). Temperaturbeständige Membranen mit guten Abtrenneigenschaften für Reaktivfarbstoffe beschreiben Jian et al. (1999).

3.3.3 Oxidationsverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer

Reaktivfarbstoffe können grundsätzlich durch oxidative Verfahren (Ozon, H_2O_2 -UV, Photooxidation mit TiO_2 , Fenton-Reaktion, Nassoxidation) entfärbt und bei entsprechend höherer Dosierung mineralisiert bzw. vollständig entfernt werden (Strickland u. Perkins 1995, Namboodri et al. 1994, Perkins et al. 1994, Peralta-Zamora et al. 1999).

Ozon: Die Entfärbung mit Ozon ist sehr schnell (Strickland u. Perkins 1995, Namboodri et al. 1994, Perkins et al. 1994), allerdings sind die Farbstoffe zum Zeitpunkt der Entfärbung noch kaum mineralisiert (Peralta-Zamora et al. 1999). Die Ozonung von verbrauchten Farbbädern zur Entfärbung und Wiederverwendung wird von Perkins et al. (1994) und Namboodri et al. (1994) vorgeschlagen.

UV/ H_2O_2 , TiO_2 /UV, Fenton: Mit H_2O_2 /UV und TiO_2 /UV ist die Entfärbung etwas langsamer als mit Ozon. Nach Peralta-Zamora et al. (1999) kann jedoch in 1-2 h eine vollständige Mineralisierung erzielt werden. Über erfolgreiche Laborversuche mit der Fenton-Reaktion (Rearick et al. 1997) wurde berichtet. Namboodri u. Walsh (1996) gelang im Labor die erfolgreiche Behandlung von Farbbädern zu Wiederverwendung mit H_2O_2 /UV.

Die **Nassoxidation** gelingt im Labor (Shende und Mahajam 1994, 1995), über die erfolgreiche Behandlung farbiger Abwässer mit hohem CSB in der Praxis berichteten Frey und Meyer (1996). Nach Schönberger und Kaps (1994) wäre ein solches Verfahren ökonomisch effizient jedoch nur als off site Konzentratbehandlung in einer zentralen Anlage denkbar.

Anwendungsseitig wird bisher hauptsächlich die Ozonung als Nachbehandlungsschritt (Lepri et al. 1998, Schönberger u. Kaps 1994) oder zur Anoxidation von biologisch nicht oder nur schlecht abbaubaren Substanzen als Vorbehandlung oder im bypass eingesetzt (Hemmi et al. 1997, Sosath et al. 1997).

3.3.4 Sorptionsverfahren für die Reaktivfarbstoff-Entfernung

Verschiedene Sorbentien wurden für die Sorption von Farbstoffen getestet. Das Spektrum reicht von Aktivkohle über verschiedenste organische und anorganische Materialien bis zu vereinzelt Quellen zu Ionentauschern. In Anhang C sind einige Literaturstellen tabellarisch zusammengestellt. Eine kurze Übersicht gibt Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Literaturzusammenstellung zu Reaktifarbstoffsorption

Material	Fst. / Medium	Ergebnisse	Regeneration	Quelle
Aktivkohlen	Reaktivfarbstoffe, andere Fst., Abwasser	Reaktivfarbstoffe: 10-200 mg/g (1 Studie bis 1000 mg/g), andere Fst. bis 1000 mg/g	ggf. thermisch	Dai 1998, Rosell et al. 1985, Thomanez et al., 1987, Hager 1973, Prabu u. Velu 1995, Walker u. Weatherley 1999, Safarik et al. 1997, Reife 1990, Prabu u. Kaspar 1994, Menzel 1997, Lambert et al. 1997, Wu et al. 1999, Al-Degs et al. 2000, McKay et al. 1978
Organische Materialien	Reaktivfarbstoffe, andere Fst.	Reaktivfarbstoffe i.d.R. bis 100 mg/g, vereinzelt mehr, oft weniger.	keine Angaben, oder nur unvollständige Reg. möglich	Hu 1992, Polmann u. Beckenridge 1996, Morais et al. 1999, McKay et al. 1987, Michelsen et al., 1993, Kim et al. 1997, Juang et al. 1997a, Lebek u. Wardas 1996
Quaternisierte org. Materialien	Reaktivfarbstoffe	60-420 mg/g	ungesichert, ggf. mit NaCl und/oder NaOH	Lazlo 1996, Lazlo 1995, ow u. Lee 1997
Ionentauscher	Abwasser, verschiedene Fst.	Kombination Harz Anionentauscher: Behandlung von > 80 BV	Harz: Methanol AT: Base und Methanol, Säure zur Konditionierung.	Rock u. Stevens 1975
Anorg. Materialien	Reaktivfarbstoffe, andere Fst.	Reaktivfarbstoffe: max 20 mg/g, basische Fst. bis 200 mg/g	keine Angaben	Hu 1992, McKay et al. 1987, Lambert et al. 1997, Juang et al. 1997
Belebtschlamm	Abwasser, Reaktivfarbstoffe	Aerobe Abbauteils, Zahn Wellens, Modellkläranlage: Entfernung bis 90% durch Sorption. Sorption steigt mit Ca-Konzentration.	nein	Pagga u. Brown 1986, Kermer et al. 1993

Mit Aktivkohlen werden Beladungen um 100 mg/g, gelegentlich darüber, erzielt. Eine thermische Regeneration ist bei Verwendung von granulierter AK möglich, allerdings i.d.R. mit Transport zu einer entsprechenden Anlage verbunden. Bei den organischen Materialien handelt es sich meist um billige (Abfall-)Produkte wie Zuckerrohrabfälle oder Eukalyptusborke (McKay et al. 1978, Morais et al. 1999), für die eine Regeneration nicht angestrebt wird. Bei den anorganischen Sorbentien wie Silika oder Tonerde sind die erzielbaren Beladungen sehr gering. Die Regenerierbarkeit wurde auch hier nicht untersucht. Quaternisierte organische Materialien (im Prinzip billig herzustellende Anionentauscher) zeigen eine recht hohe Affinität und Kapazität (Lazlo 1996). Es gibt Hinweise, dass eine Regeneration mit NaOH möglich sein könnte (Lazlo 1996, Lazlo 1995). Systematische quantitative Untersuchungen hierzu (insbesondere zur Wiederbeladbarkeit) fehlen jedoch. Einzig für die Kombination Anionentauscher/Adsorberharz berichten Rock u. Stevens (1975) über Regeneration mit guter Wiederbeladbarkeit (3 Zyklen mit geringem Kapazitätsverlust) — allerdings ohne direkte Angaben zur Beladung. Trotz der Vielzahl getesteter Materialien (vgl. Anhang C) findet sich in der betrachteten Literatur somit keine umfassende Beschreibung eines in situ regenerierbaren Sorbens zur Reaktivfarbstoffentfernung. Von den zitierten Materialien wird ausschließlich Aktivkohle in größerem Umfang technisch eingesetzt, i.d.R. als Nachbehandlungsschritt (Lepri et al. 1998, Schönberger und Kaps 1994, Minke und Rott 1998).

3.3.5 Kombinationsverfahren für Reaktivfarbstoffabwässer

Ein Kombinationsverfahren im Sequencing Batch entwickelten Hemmi et al. (1997): Zunächst wird eine Ausbrennerflotte mit hohem CSB und BSB (ohne Farbstoffe) anaerob behandelt. Die so angezogene anaerobe Kultur entfärbt einen reaktivfarbstoffhaltigen Teilstrom (Kalt-Klotz-Restflotte). Es folgt aerober Abbau mit Ozonung im Bypass, um nicht oder schwer abbaubare Stoffe zu bioverfügbaren zu oxidieren oder sie zu mineralisieren. — Eine relativ einfache Kombination zur Behandlung eines reaktivfarbstoffhaltigen Mischabwassers zum innerbetrieblichen Recycling beschreiben Minke und Rott (1998): Eine durch Braunkohlekokszugabe unterstützte Biologie gefolgt von Flockung (AlCl_3 und Polyelektrolyt als Flockungshilfsmittel) und Aktivkohleadsorption (Festbettfilter) ermöglicht sehr hohe Wiederverwendungsraten des so behandelten Abwassers.

4 Sorption

Alle Wissenschaftler sind stolz auf die von ihnen einmal entwickelten Modellvorstellungen. Das ist heute besonders wichtig, weil man mit geeigneten Modellen am Computer die schönsten "Experimente" machen kann. Deren Resultate lassen sich dann mit den praktischen Beobachtungen vergleichen. Allerdings ist das, was die Wissenschaftler in einem solchen Falle und oft mit großem mathematischen Aufwand tun, nach der persönlichen Ansicht des Autors, nicht allzu verschieden von dem, was Kinder tun, wenn sie sich eine Geschichte, ein Märchen, ausdenken.

H. Sontheimer in: *Trinkwasser aus dem Rhein?*

4.1 Definitionen

Sorption: Unter Sorption versteht man die Bindung eines Moleküls, Atoms oder Ions (Sorbiv) an einen festen Stoff (Sorbens) oder die Aufnahme in eine Flüssigkeit. Der Oberbegriff Sorption lässt sich zur genaueren Beschreibung in verschiedene Arten der Sorption unterteilen. Sorption in einer Flüssigkeit wird als Absorption bezeichnet. Im Folgenden sind die wesentlichen verschiedenen Formen der Sorption an feste Sorbentien zusammengestellt.

Physisorption: Als Physisorption wird die Anlagerung eines Teilchens an eine Oberfläche aufgrund von Van-der-Waals Kräften bezeichnet. Hierunter fällt die hydrophobe Wechselwirkung bei der Sorption unpolarer Stoffe durch unpolare Sorbentien aus einem polaren Lösemittel. Nach Atkins (1990) liegen molare Bindungsenthalpien bei der Physisorption um 20 kJ/mol.

Chemisorption: Als Chemisorption werden Sorptionsprozesse bezeichnet, bei denen eine chemische Reaktion stattfindet. Hierzu gehören beispielsweise Antigen–Antikörper–Reaktionen bei Immuno–Essays. Ionentausch und Oberflächen–Komplexierung können als Chemisorption betrachtet werden. Nach Atkins (1990) liegen molare Bindungsenthalpien bei der Chemisorption mit um 200 kJ/mol um eine Größenordnung höher als bei der Physisorption.

Ionentausch: Als Ionentausch wird der Austausch von Ionen durch andere Ionen an entgegengesetzt geladenen ionischen Oberflächengruppen (Festionen) bezeichnet. Beispiele sind der Austausch von Ca^{2+} aus der Lösung gegen H^+ oder Na^+ an Festanionen bei der Enthärtung, oder der Austausch von NO_3^- oder Cl^- gegen OH^- an Festkationen bei der Entsalzung. Eine detailliertere Darstellung des Anionenaustausches erfolgt in 4.4.2.

Oberflächen-Komplexierung: Bei der Oberflächenkomplexierung bildet das Sorptiv Komplexe mit Oberflächengruppen des Sorbens, analog der Komplexbildung in Lösungen (Sigg u. Stumm 1991). Ein Beispiel ist die Arsenat- oder Antimonat-Bindung an Metalloxide (Enders 1996).

Desorption: Desorption ist die Entfernung des Sorptivs vom Sorbens.

4.2 Grundlagen der Sorptionsverfahren in der (Ab)wasserbehandlung

Sorptionsverfahren zur Stofftrennung im Allgemeinen und zur (Ab)wasserreinigung im Besonderen beruhen auf der Sorption eines gelösten Stoffes oder einer Stoffgruppe an ein Sorbens. Der sorbierte Stoff wird am Sorbens zurückgehalten und so aus der Lösung abgetrennt. Für die weiteren Verfahrensschritte bestehen drei prinzipielle Möglichkeiten:

1. Entsorgung des beladenen Sorbens, z.B. Deponierung oder Verbrennung. Beispiel: Pulveraktivkohle (z.B. Normann 1987).
2. Regenerierung des Sorbens durch Zerstörung der sorbierten Stoffe. Beispiele: Thermische Regenerierung von granulierter Aktivkohle, oxidative Regenerierung von Farbstoff-beladenem β -FeOOH mittels warmer H_2O_2 -Lösung (Kornmüller et al. 2000a,b).
3. Regenerierung des Sorbens durch zerstörungsfreie Desorption des Sorptivs. Beispiele: Ionentauscher, Regeneration mit Salzlösung Säure oder Lauge; Adsorberharze, Regeneration mit organischen Lösemitteln. Ggf. Rückgewinnung des Sorptivs und/oder Wiederverwendung des Regeneriermittels. Beispiel: Regeneration mit organischen Lösemitteln und Rückgewinnung der Lösemittel durch Destillation (Faust u. Aly 1987).

Für alle regenerativen Verfahren ist eine möglichst hohe Anzahl von Sorptions-Regenerations-Zyklen entscheidend. Im Falle einer desorptiven Regeneration ist das Volumenverhältnis benötigtes Regeneriermittel zu gereinigtem Wasser, also der Aufkonzentrierungsfaktor, ein wichtiger Parameter für die wirtschaftliche und ökologische Effizienz eines Verfahrens. Siehe auch 6.1.

4.3 Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Faktoren, die die Lage des Sorptionsgleichgewichts bestimmen, werden im Folgenden kurz vorgestellt:

1. **Sorbensstruktur und sterische Effekte:** Die Sorbensstruktur wirkt sich über die verfügbare Sorbensoberfläche auf die Kapazität aus. Je höher die

verfügbare Oberfläche, desto höher — *ceteris paribus* — die Kapazität. Nicht immer ist jedoch die gesamte innere Oberfläche auch für die Sorption verfügbar. Das Verhältnis Porenweite zur Sorptiv-Molekülgröße und -struktur spielt hier eine wichtige Rolle: Poren, die zu klein für das Sorptiv sind, stehen nicht zur Verfügung. Die Molekülgröße kann am einfachsten über das Molekulargewicht abgeschätzt werden, allerdings gilt es zu beachten, dass auch die Struktur eine Rolle spielt und es sozusagen "sperrige" und weniger "sperrige" Moleküle gibt.

2. **Elektrostatische Effekte:** Bei Sorption von Ionen wirken sich elektrostatische Anziehung und Abstoßung auf die Affinität aus. Ein gleich geladenes Sorptiv-Ion wird von einer geladenen Oberfläche abgestoßen, ein entgegengesetzt geladenes angezogen. Die Sorption geladener Teilchen ändert die Oberflächenladung des Sorbens, wenn kein Ladungsausgleich (z.B. über Ligandenaustausch oder Mitsorption entgegengesetzt geladener Teilchen) stattfindet, die Affinität für weitere Sorptiv-Ionen kann so abnehmen.
3. **Löslichkeit und Polarität:** Allgemein gilt, dass eine geringere Löslichkeit des Sorptivs im Medium (hier: wässrige Matrix) mit einer stärkeren Tendenz zur Sorption einher geht. Entsprechend ist die Affinität eines eher hydrophoben Sorptivs zu einem eher hydrophoben Sorbens grundsätzlich höher als zu einem — sonst gleichen — polaren Sorbens.
4. **Spezifische Affinität:** Neben allgemeinen Parametern wie Ladung, Größe und Löslichkeit kann auch eine spezifische Affinität zwischen Sorbens und Sorptiv gegeben sein. Der Unterscheidung zwischen spezifischen und unspezifischen Effekten ist jedoch etwas willkürlich und der Übergang fließend. Bereits den einfachen Ionentausch kann man als spezifischen Effekt bezeichnen, aber es gibt noch deutlich spezifischere Mechanismen wie z.B. Chelatbildung, Antigen-Antikörper-Wechselwirkung oder auch die Bildung spezifischer Oberflächenkomplexe.

Diese Faktoren hängen zunächst vom System Sorbens-Sorptiv ab, sie werden aber z.T. auch durch Veränderung des Mediums (pH-Wert, Salzgehalt, usw.) beeinflusst.

4.4 Sorption an verschiedene Sorbentien

Im Folgenden werden verschiedene Sorbentien und ihre Bindungsmechanismen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Sorption organischer Anionen, wie der in dieser Arbeit untersuchten Reaktivfarbstoffe.

4.4.1 Sorption an Aktivkohle und Adsorberharze

Aktivkohle wird durch Verkokung und thermische Aktivierung aus verschiedenen organischen Rohstoffen wie z.B. Torf, Kokosnussschalen, Braun- oder Steinkohle gewonnen. Es entsteht ein Material mit Porenweiten von ≥ 50 nm in den Makroporen und ≤ 1 nm in den Mikroporen, die 95% der inneren Oberfläche ausmachen (Normann 1987). Die Sorption an Aktivkohle beruht auf hydrophoben Wechselwirkungen bzw. Van-der-Waals Kräften. Zum Teil kommen Ionenaustauschprozesse mit ionischen Gruppen der Oberfläche hinzu. So konnte Ulmer (1998) zeigen, dass bei der Sorption von Sulfonaten die Gegenionen (Na^+) nur zum Teil mitsorbieren. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei der Sulfonatsorption an Aktivkohle zum Teil auch um Anionentausch handelt. Die Regeneration von Aktivkohle erfolgt thermisch, mit Verlusten bis ca. 10% (Normann 1987).

Ähnliche Eigenschaften wie Aktivkohle haben nichtfunktionalisierte organische Polymere, im Folgenden kurz (**Adsorber**)**harze**. I.d.R. handelt es sich um vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisate (vgl. Anhang B) oder Polymethacrylate (Faust u. Aly 1987). Sorption an Adsorberharze beruht auf hydrophoben Wechselwirkungen. Die Harze unterscheiden sich im Wesentlichen durch Porenstruktur und innere Oberfläche. Im Prinzip ermöglicht eine große innere Oberfläche eine hohe Sorptionskapazität. Allerdings geht eine große Oberfläche mit einem geringen Porendurchmesser einher. Wird der Porendurchmesser zu klein für das Zielmolekül, so findet praktisch keine Sorption mehr statt. Die höchste Oberfläche ($1000\text{--}1400 \text{ m}^2/\text{gTS}$) haben mikroporöse (Porenweite $0,5\text{--}10$ nm) Harze wie EP63 (Bayer o.A.). Für die Sorption großer Moleküle ($>100 \text{ g/mol}$) gibt es makroporöse Harze mit Porendurchmessern von $5\text{--}30$ nm (Bayer o.A.). Adsorberharze werden i.d.R. mit organischen Lösemitteln regeneriert, die durch Destillation zurückgewonnen werden können (Faust u. Aly 1987).

4.4.2 Sorption an Anionentauscher

Nach Dorfner (1991) bestehen moderne Anionentauscher aus einer funktionalisierten organischen Matrix. Die wichtigste Gruppe sind organische Polymere wie vernetztes Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisat. Aber auch Zellulose- und Dextran-Ionentauscher spielen besonders in der Analytik eine Rolle. Funktionelle Gruppen sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine bei schwach basischen, quarternäre Amine bei stark basischen Austauschern. Schwach basische Tauscher in der OH-Form können nur die Anionen starker (Mineral)Säuren austauschen. Zur Entfernung organischer Anionen müssen sie durch Konditionieren mit HCl in die Cl^- -Form gebracht werden. Dabei werden die Amin-Gruppen protoniert. Nach Dorfner (1991) unterscheidet man bei den Ionentauschern zwischen gelförmigen, makroporösen und isoporösen Harzen. In gelförmigen Austauscherharzen ist das Wasser gleichmäßig in der Matrix verteilt, sie haben keine speziellen Poren.

Makroporöse Tauscher bestehen aus teilweise untereinander vernetzten Mikrosphären, zwischen welchen sich echte Poren befinden. Isoporöse Austauscherharze sind gleichmäßiger vernetzt als makroporöse. Gelförmige Tauscher haben generell höhere Kapazitäten sie sind jedoch für zu große Moleküle ungeeignet. Auch wenn sehr große Moleküle als Verunreinigungen neben den eigentlichen Zielstoffen vorhanden sind, bieten sich makroporöse Tauscher an, da kleinerporige Sorbentien oft irreversibel belegt werden (Martinola und Richter 1970).

Die Bindung von Anionen geschieht über den Austausch gegen schwächer gebundene Gegenionen, in der Regel Chlorid- oder Hydroxidionen. Bei organischen Anionen kommen Matrixeffekte, also Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und den organischen Molekülen, analog der Sorption an unfunktionalisierte Harze (s.o.), hinzu. Anionentauscher werden im Regelfall mit Salzlösungen (NaCl), Alkalien (Na_2CO_3 , NaOH) oder Mischungen aus beiden, seltener mit Säure regeneriert; bei organischen Ionen kann ggf. mit einem organischen Lösemittelanteil (z.B. Methanol) bis 100% gearbeitet werden (vgl. eigene Daten in Kap. 11).

4.4.3 Sorption an Oxide

Die Sorption von anorganischen (An)ionen an Eisen- und Aluminiumoxide bzw. -hydroxide wurde umfassend untersucht (Sigg u. Stumm 1991; Dzomak u. Morel 1987,1990; Enders 1996; Driehaus 1994). Sorptionsmechanismen sind Ligandenaustausch sowie inner- und außersphärische Komplexbildung, z.T. mit Protolysereaktionen. Zur Sorption organischer Substanzen gibt es ebenfalls Literatur: Teermann und Jekel (1999) untersuchten die Sorption von Huminstoffen an β -FeOOH, Persson et al. (1998) beschrieben die Sorption von o-Phthalat an Aluminiumoxid und -hydroxid sowie an Goethit. Nach Teermann und Jekel (2000) hat β -FeOOH oder Akaganeit eine im Vergleich zu Goethit besonders hohe Kapazität für verschiedene organische Säuren. Die Sorption erfolgt über innersphärische (Salicylat, Phthalat) oder außersphärische (Benzoat) Komplexe. Die Regeneration kann z.B. mittels NaOH (Teermann und Jekel 1999) oder oxidativ mit warmer H_2O_2 -Lösung (Kornmüller et al. 2000b) erfolgen.

4.4.4 Einschlusskomplexierung

Eine Sonderform der Sorption ist die Komplexbildung mittels festem oder immobilisiertem Liganden. Dieser Mechanismus wurde für das in dieser Arbeit untersuchte Cucurbituril vorgeschlagen (siehe Kap. 5). Verbindungen mit innerem Hohlraum wie z.B. Cucurbituril, Cyclodextrine oder Kronenether können andere Moleküle oder Teile von Molekülen aufgrund hydrophober Wechselwirkungen im Hohlraum komplexieren. Wechselwirkungen mit Gruppen an der Öffnung können die Komplexbildung verstärken oder stören (Mock 1995, siehe auch Kap. 5). Für die Komplexbildung spielt die Größe der Sorptiv-Moleküle bzw. -Gruppen sowie

Art und Stellung der Substituenten eine Rolle.

4.5 Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten

Die Charakterisierung von Sorptionsgleichgewichten geschieht in der Regel mittels Isothermen, also der Auftragung der Beladung (q) über der Gleichgewichtskonzentration (c_{eq}) bei fester Temperatur. Diese Beschreibung stammt ursprünglich aus der Gasadsorption, bei der die Temperatur eine große Rolle spielt. Für die Sorption von Wasserinhaltsstoffen an feste Sorbentien ist der Temperatureinfluss in der Regel geringer, dies ist jedoch stark vom System Sorbens–Sorbiv und dem betrachteten Temperaturintervall abhängig (vgl. eigene Ergebnisse, Kap. 11). Die allgemeine Aussage von Sontheimer et al. (1985), dass der Temperatureinfluss hier "vergleichsweise gering" sei, ist dagegen irreführend, und sollte wohl nur bezogen auf Trinkwasserbehandlung mit Aktivkohle gelesen werden.

Isothermen lassen sich nach ihrer Form unterschiedlich klassifizieren. Für die Wasseraufbereitung relevant sind im Wesentlichen folgende grundsätzliche Typen:

1. Lineare Isotherme oder Henry-Gesetz ($d^2q/dc_{eq}^2 = 0$): Die Beladung ist direkt proportional zur Konzentration. Oft lassen sich Sorptionsgleichgewichte im unteren Konzentrationsbereich auf diese Weise beschreiben (Faust u. Aly 1987).
2. Konkave Isothermen ($d^2q/dc_{eq}^2 < 0$): Mit steigender Gleichgewichtskonzentration steigt die Beladung — mit abnehmender Steigung — i.d.R. bis zu einer Maximalbeladung. Konkave Isothermen sind der häufigste Fall bei der Wasser- und Abwasserbehandlung (Faust u. Aly 1987).
3. Konvexe Isothermen ($d^2q/dc_{eq}^2 > 0$): Mit steigender Gleichgewichtskonzentration steigt die Beladung mit *zunehmender* Steigung (in der Regel nur bis zu einer gewissen Grenze, ab der auch diese Isothermen konkav verlaufen). Konvexe Isothermen treten allgemein relativ selten auf. Ein Beispiel ist der sigmoide Verlauf des Isothermen bei der Sorption von Tensiden an poröse Gläser (Dabiri et al. 2000). Hierbei folgt auf eine flache Anfangssteigung ein steiler Verlauf oberhalb der kritischen Oberflächenaggregationskonzentration und schließlich Sättigung.

Darüber hinaus gibt es stufige Isothermen und verschiedene Mischformen, die sich abschnittsweise aus den beschriebenen Verläufen zusammen setzen (siehe z.B. Kümmel u. Worch 1990).

Für die mathematische Beschreibung von Isothermen wurden eine Vielzahl theoretisch und/oder empirisch begründeter Modelle vorgeschlagen (für Übersichten siehe z.B. Sontheimer et al. 1985, Faust u. Aly 1987, Kümmel u. Worch 1990,

Ulmer 1998). Am häufigsten verwendet werden die relativ einfachen, zweiparametrischen Isothermengleichungen von Langmuir und Freundlich, die auch beispielhaft für zwei unterschiedliche Ansätze stehen: Während die Langmuir-Gleichung mathematisch aus einem theoretischen Modell hergeleitet wird, stellte Freundlich empirisch fest, dass sich Isothermen zumindest stückweise oft sehr gut mit einer einfachen Potenzfunktion beschreiben lassen.

Die Langmuir-Isotherme Für die Langmuir-Isotherme gelten folgende Modellvoraussetzungen:

1. Es gibt eine feste Anzahl von Sorptionsplätzen.
2. Alle Sorptionsplätze sind gleichberechtigt (keine unterschiedliche Affinität).
3. Die Sorption ist vollständig reversibel.
4. Die Sorptionsrate hängt von der Konzentration und den übrigen freien Sorptionsplätzen ab: $\left[\frac{dq}{dt}\right]_{\text{Adsorption}} = k_{\text{ads}}c(q_m - q)$
5. Die Desorptionsrate hängt allein von der Beladung ab: $\left[\frac{dq}{dt}\right]_{\text{Desorption}} = k_{\text{des}}q$

Damit ergibt sich durch Gleichsetzen von Desorptions- und Adsorptionsrate im Gleichgewicht die Langmuir-Gleichung:

$$q_{\text{eq}}(c_{\text{eq}}) = \frac{q_m K_L c_{\text{eq}}}{1 + K_L c_{\text{eq}}} \quad (4.1)$$

Mit: $K_L = k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$; c_{eq} = Gleichgewichtskonzentration; q_{eq} = Gleichgewichtsbeladung; q_m = maximale Beladung.

Bei der Langmuirgleichung lassen sich die beiden Konstanten leicht interpretieren. q_m gibt die Maximalbeladung an und beschreibt somit die Kapazität, während K_L die Steigung der Isotherme bestimmt und damit die Affinität beschreibt.

Die Freundlich-Isotherme ist ein rein empirisches Modell. Mit der Funktion

$$q_{\text{eq}}(c_{\text{eq}}) = K_F c_{\text{eq}}^n \quad (4.2)$$

lassen sich Sorptionsgleichgewichte oft — zumindest über einen bestimmten Konzentrationsbereich — gut beschreiben. Zur Beschreibung der Adsorption an Aktivkohle wird häufig die Freundlich-Isotherme benutzt, da verschiedene Voraussetzungen des Langmuir-Modells nicht oder eingeschränkt gelten: Die Oberfläche ist nicht energetisch homogen, d.h. es gibt Sorptionsplätze unterschiedlicher Affinität; eine Mehrschichtadsorption ist oft möglich.

Weitere Isothermen–Modelle Eine Vielzahl weiterer Modelle mit 3 und mehr freien Parametern wurde vorgeschlagen. Überblicke finden sich bei Sontheimer et al. (1985), Kümmel und Worch (1990) oder auch bei Ulmer (1998). Keines dieser Modelle hat sich allgemein durchgesetzt. Für jedes Modellierungsproblem dürfte sich jedoch eine geeignete Isothermengleichung finden.

Zur Beschreibung aber auch Interpolation und Extrapolation von Daten sollte grundsätzlich das einfachste Modell gewählt werden, das die Daten mit den Anforderung entsprechender Genauigkeit beschreibt und dessen Voraussetzungen das zu beschreibende System erfüllt. Bei ähnlicher Übereinstimmung von Modell und Messdaten ist in aller Regel das Modell mit weniger freien Parametern zu bevorzugen. Das heißt, es sollte sehr kritisch hinterfragt werden, ob eine etwas höhere Übereinstimmung von Experiment und Modell wirklich einen dritten (oder weiteren) freien Parameter rechtfertigt, und vor allem, ob der/die weiteren Parameter mehr sind als empirisch an die Daten angepasste Werte, die keinen theoretischen Erkenntnisgewinn bieten. Meist bietet die Auswahl aus Henry-, Freundlich- und Langmuir–Isotherme genügend Anpassungsgenauigkeit. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit der Isothermengleichung von Langmuir gearbeitet.

4.5.1 Mehrstoff–Sorptionsgleichgewichte

Es gibt verschiedenen Theorien zur Beschreibung bzw. Vorausberechnung der Sorption aus Gemischen. Nach Kümmel und Worch (1990) lassen sie sich in Gemischisothermen zum einen und thermodynamische Berechnungsmodelle zum anderen unterteilen. Die Gemischisothermen haben eine einfachere Struktur, während die thermodynamischen Modelle bezüglich der Vorausberechnung von Gleichgewichten leistungsfähiger sind. Insbesondere die Ideal Adsorbed Solution (IAS) Theorie hat breite Anwendung auch in der Modellierung von Adsorptionskinetik und -dynamik gefunden.

In dieser Arbeit wurde kein Versuch unternommen, Sorption aus Mehrstoffgemischen theoretisch zu beschreiben oder zu Modellieren. Für eine detaillierte Darstellung entsprechender Modelle sei daher auf die genannte Literatur verwiesen.

4.5.2 Aufnahme von Isothermen

Die Aufnahme von Isothermen kann entweder mittels Variation der Sorbenskonzentration bei fester Sorptivkonzentration oder umgekehrt, durch Variation der Sorptivkonzentration, erfolgen. Diese Methoden werden auch als Variation des Lösemittel:(Sorbens)Masse–Verhältnisses einerseits und Variation der (Sorptiv)–Konzentration andererseits charakterisiert. Bestimmt man Einzelstoffisothermen, so sollten beide Methoden zum gleichen Resultat führen. Bei der Aufnahme von Isothermen in Stoffgemischen oder bei der Bestimmung von "Einzelstoffisothermen" in Gegenwart von Hintergrundkonzentrationen anderer Stoffe führen die

beiden Verfahren aufgrund veränderter Konkurrenzbedingungen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Daher kann aus dem Vergleich der beiden Methoden geschlossen werden, ob ein gegebenes System als Einstoffsystem behandelt werden kann oder nicht. Diese Frage ist bei Mehrstoffsystemen, in denen nur ein Stoff von Interesse ist, relevant.

4.6 Sorptionskinetik (Batch)

Zunächst wird das geschlossene und vollständig durchmischte System betrachtet. Dem entspricht z.B. ein Rührreaktor oder ein im Kreislauf beschickter Differentialfilter (kein Gradient im Filter).

Zur Berechnung bzw. Beschreibung werden folgende Beziehungen genutzt:

- Eine **Isothermengleichung**, die das Gleichgewicht von Beladung und Konzentration am Kornrand beschreibt. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Gleichgewicht *am Rand* sofort einstellt. Transportvorgänge zum Korn und im Korn werden betrachtet.
- Eine **Massenbilanz**, die die Erhaltung der Masse (Sorptiv) im geschlossenen System beschreibt.
- Eine **Transportgleichung (Korn)**, die den Transport des Sorptivs im Korn beschreibt.
- Eine **Transportgleichung (Film)**, die den Transport durch die flüssige Grenzschicht um das Korn beschreibt, in der kein konvektiver Transport stattfindet.

Diese Beziehungen können mit unterschiedlichen Zusatzannahmen und/oder Vereinfachungen in Gleichungen übersetzt werden (für Bedeutung der Symbole und Einheiten siehe Verzeichnis der Formelzeichen). Verschiedene **Isothermengleichungen** wurden bereits dargestellt (4.5). Welche Isothermengleichung gewählt wird, ist unabhängig von der Auswahl der übrigen Gleichungen, kann sich aber auf die Schwierigkeit der numerischen Berechnung auswirken. Die Isotherme kann allgemein geschrieben werden als:

$$q = Iso(c) \quad (4.3)$$

Die **Massenbilanz** lautet:

$$V_B \cdot c_0 + m_S \cdot q_0 = V_B \cdot c + m_S \cdot q \quad (4.4)$$

I.d.R. wird von zu Beginn unbeladenem Sorbens ausgegangen, der Term $m \cdot q_0$ auf der linken Seite fällt damit weg. Die Bilanz kann auch als differentielle Bilanz geschrieben werden:

$$V_B \cdot \frac{dc}{dt} = -m_S \cdot \frac{dq}{dt} \quad (4.5)$$

4.6.1 Stofftransport im Film

Der Stofftransport im Film wird theoretisch durch die Diffusionsgleichung beschrieben, die allgemein lautet (Fick'sches Gesetz):

$$\dot{n} = D \cdot \frac{\partial c}{\partial s} \quad (4.6)$$

Das heißt, der Stoffstrom ist proportional dem örtlichen Gradienten der Konzentration mit einem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätsfaktor. D hat die Dimension einer Ausbreitungsgeschwindigkeit (m^2/s in SI-Einheiten). Für den Film heißt das:

$$\dot{n} = D_L \cdot \frac{\partial c}{\partial \delta} \quad (4.7)$$

Die Grenzschichtdicke δ ist jedoch nicht bekannt und auch der Gradient kann nicht gemessen werden. Real gibt es nicht einmal eine klar abgegrenzte Schicht ohne konvektiven Transport, sondern einen kontinuierlichen Übergang von vollständig durchmischter Lösung zu rein diffusivem Transport. Nach Sontheimer et al. (1985) nimmt man daher i.d.R. ein lineares Konzentrationsgefälle an und kann dann mit $\beta_L = D_L/\delta$ Gleichung (4.7) durch den Transportansatz (4.8) ersetzen:

$$\dot{n} = \beta_L \cdot (c - c_s) \quad (4.8)$$

Kombination mit (4.5) liefert:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{m}{V_B} \cdot a_s \cdot \beta_L \cdot (c - c_s) \quad (4.9)$$

Volumenbezogen lässt sich dies als Gleichung (4.10) schreiben (vgl. Worch (2000), wobei dort die Bezeichnung k_f statt β_L verwendet wird):

$$-\frac{dc}{dt} = \beta_L \cdot a_v \cdot (c - c_s) \quad (4.10)$$

Mit $a_v = \rho_F \cdot a_s = \frac{m}{V_B} \cdot a_s$.

β_L bzw. $\beta_L \cdot a_v$ kann experimentell bestimmt oder aus empirischen Korrelationen berechnet werden (s.u.). Der Transportansatz (4.8) ist eine Vereinfachung gegenüber der Theorie und dient dazu, das Modell handhabbar zu machen. Solche Vereinfachungen sind dann gerechtfertigt, wenn die Vereinfachung den Verlust an Genauigkeit der mathematischen Beschreibung aufwiegt. Der Transportansatz für die Filmdiffusion hat sich allgemein durchgesetzt und liefert bei Modellrechnungen zufriedenstellende Ergebnisse (z.B. Sontheimer et al. 1985, Kümmel u. Worch 1990).

4.6.2 Stofftransport im Korn

Der Stofftransport im Korn kann unterschiedlich beschrieben werden. Beim **Oberflächendifusionsmodell** stellt man sich vor, dass das Sorptiv im Feststoff bzw. auf der Feststoffoberfläche entlang diffundiert. Das Sorbens wird als homogene Matrix betrachtet, in der das Sorptiv einen bestimmten Diffusionskoeffizienten hat. Mit dem 1. Fick'schen Gesetz (4.6) in Kugelkoordinaten ergibt sich die Transportgleichung dieses Modells:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.11)$$

Beim **Porendiffusionsmodell** stellt man sich nach Sontheimer et al. (1985) vor, dass das Sorptiv nur in den Poren des Feststoffs diffundiert. Die Konzentration in den Poren ist an jeder Stelle im Gleichgewicht mit der Beladung. Es ergibt sich folgende Diffusionsgleichung:

$$\dot{n} = D_P \cdot \frac{\partial c_P}{\partial r} \quad (4.12)$$

Daraus folgt, wenn man die Speicherung in der Poren in der Massenbilanz vernachlässigt, folgende Transportgleichung:

$$\rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = D_P \cdot \left(\frac{\partial^2 c_P}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_P}{\partial r} \right) \quad (4.13)$$

Natürlich kann man auch davon ausgehen, dass beide Mechanismen beim inneren Stofftransport eine Rolle spielen. Entsprechend werden die Gleichungen komplizierter und der Berechnungsaufwand höher. Eine kurze Erläuterung des Modells und Verweise auf die entsprechende Literatur finden sich im Standardwerk von Sontheimer et al. (1985).

4.6.2.1 Vereinfachung der Korndiffusion: LDF

Analog Gleichung (4.8) kann auch das Oberflächendifusionsmodell mit einem linearen Ansatz vereinfacht werden. Nach Sontheimer et al. (1985) schlagen Glückauf und Coates (1947) folgenden Ansatz vor:

$$\dot{n}_k = \beta_k \cdot \rho_p \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (4.14)$$

Damit ergibt sich eine gewöhnliche DGL für den Transport:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \beta_k \rho_p a_s (q_s - \bar{q}) = \beta_k \frac{m_p}{V_p} \frac{A_p}{m_p} (q_s - \bar{q}) = \frac{6\beta_k}{d_p} (q_s - \bar{q}). \quad (4.15)$$

Dieses Modell ist deutlich einfacher und lässt sich vor allem mit geringerem Aufwand numerisch rechnen. Es wurde von Worch und Mitarbeitern aufgegriffen und weiterentwickelt (Worch 2000, Sierig 1999, Rabolt 1998, s.u.).

4.6.3 Bestimmung der kinetischen Parameter

4.6.3.1 Filmdiffusion: D_L und β_L

Der Diffusionskoeffizient D_L (in Wasser) ist idealer Weise eine Stoffeigenschaft, die, ansonsten systemunabhängig, nur noch von Temperatur abhängt.

Dies gilt jedoch nur in ideal verdünnter Lösung. Real kann D_L auch von der Konzentration des betrachteten Stoffes und anderer Stoffe abhängig sein, da bei konzentrierteren Lösungen Wechselwirkungen zwischen gelösten Substanzen nicht mehr vernachlässigt werden können. Auch Parameter wie der pH-Wert (H^+ -Ionen Konzentration) können eine Rolle spielen, da sich z.B. Diffusionskoeffizienten einer undissoziierten Säure und des dazugehörigen Säureanions unterscheiden. In der Regel wird D_L jedoch als (temperaturabhängige!) Konstante behandelt.

Zur Bestimmung von D_L gibt es verschiedene empirische Korrelationen sowie Mess- und Berechnungsmethoden (s.u.). Für kinetische Berechnungen wird jedoch der systemabhängige Koeffizient β_L benötigt. Er lässt sich auf verschiedene Weise messen, z.B. mit der unten dargestellten KleinfILTER-Durchfluss-Methode. Ist D_L bekannt, so kann β_L aus empirischen Korrelationen zwischen Re , Sc und Sh berechnet werden, siehe unten. Ebenso kann mittels derselben Gleichungen aus experimentell bestimmten β_L -Werten D_L berechnet werden. Auf diese Weise muss β_L nur für ein Parameter-Set gemessen werden und kann für jede weitere Einstellung aus dem so bestimmten D_L berechnet werden. Zusammenstellungen nutzbarer empirischer Korrelationen finden sich bei Sontheimer et al. (1985) und Worch (2000). Verwendet werden folgende Kennzahlen:

Die **Reynoldszahl** zur Charakterisierung des Strömungszustandes:

$$Re = \frac{d_p \cdot v_{real}}{\nu} \quad \text{mit} \quad v_{real} = \frac{v_{leer}}{\epsilon} \quad (4.16)$$

Die **Schmidtzahl**:

$$Sc = \frac{\nu}{D_L} \quad (4.17)$$

Die **Sherwoodzahl** als dimensionslose Stoffübergangszahl:

$$Sh = \frac{\beta_L \cdot d_p}{D_L} \quad (4.18)$$

Verschiedene empirische Gleichungen (siehe Sontheimer et al. 1985, Worch 2000) beschreiben Sh als Funktion von Re und Sc . Die Bestimmungsgleichungen für Sh gelten jeweils für einen bestimmten Größenordnungsbereich der Reynoldszahl und der Schmidtzahl. Beispielfhaft sind hier die Korrelationen für Kugelschüttungen von Williamson et al. (1963) (Gleichungen (4.19) und (4.20)) Wilson und Geankoplis (1966) (Gleichung (4.21)) sowie Gnielinski (1978) genannt:

$$Sh = 2,4 \cdot \epsilon Re^{0,34} Sc^{0,42} \quad (0,08 < Re < 125; \quad 150 < Sc < 1300) \quad (4.19)$$

$$Sh = 0,442 \cdot \epsilon Re^{0,69} Sc^{0,42} \quad (125 < Re < 5000) \quad (4.20)$$

$$Sh = 1,09 \cdot \epsilon^{-2/3} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (0,0016 < Re < 55; \quad 950 < Sc < 7 \cdot 10^5) \quad (4.21)$$

$$Sh = \left(2 + \sqrt{(Sh_L^2 + Sh_T^2)} \right) \cdot (1 + 1,5 \cdot (1 - \epsilon)) \quad (4.22)$$

mit: $(Sc \cdot Re > 500; \quad Sc < 12000)$

$$Sh_L = 0,644 Re^{1/2} Sc^{1/3}; \quad Sh_T = (0,037 Re^{0,8} Sc) / (1 + 2,344 Re^{-0,1} (Sc^{2/3} - 1))$$

Mittels einer dieser Gleichungen ((4.19), (4.20) oder (4.21)) in Kombination mit (4.16)-(4.18) und den hydrodynamischen Bedingungen lässt sich eine Bestimmungsgleichung für D_L bei bekanntem β_L (oder umgekehrt) aufstellen. Zur Berechnung von D_L kann bei Verwendung von (4.21) analytisch nach D_L aufgelöst werden. Für die Berechnung mittels (4.22) muss iterativ vorgegangen werden. Alternativ kann man die Differenz der Gleichungen (4.18) und (4.22) bilden und D_L "per Hand" so lange variieren, bis die Differenz klein genug ist (dieses Verfahren wurde zur Ermittlung der in 9.4 aufgelisteten Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe angewandt).

D_L kann, wie bereits erwähnt, aus empirischen Korrelationen bestimmt werden. Wilke und Chang (1955) ermittelten folgende Beziehung, nach der D_L neben Temperatur und Viskosität des Lösemittels vom Molvolumen abhängt:

$$D_L = 7,4 \cdot 10^{14} \cdot \frac{(2,6 \cdot M_{Wasser})^{0,5} \cdot T}{\eta \cdot V_{mol}^{0,6}}. \quad (4.23)$$

Mit: D_L in cm^2/s , M_{Wasser} in g/mol , η in $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, V , das Molvolumen am Kondensationspunkt, in cm^3/mol .

Die Gleichung von Wilke und Chang hat den Nachteil, dass das Molvolumen häufig nicht bekannt oder mühsam zu ermitteln ist. Worch (1993) ermittelte eine vergleichbare Formel, die mit der molaren Masse arbeitet:

$$D_L = 3,595 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{\eta \cdot M^{0,53}}. \quad (4.24)$$

Mit: D_L in m^2/s , η in $\text{Pa} \cdot \text{s}$, M , in g/mol .

Die direkte Messung von Diffusionskoeffizienten ist z.B. in Diaphragmazellen möglich (siehe z.B. Ulmer 1998).

Die Bestimmung von β_L kann im KleinfILTER-Durchfluss-Versuch (offenes System) erfolgen. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Ablaufkonzentration eines Kleinfilters in der Anfangsphase konstant ist, wenn näherungsweise gegeben ist, dass

das Sorbens unbeladen ist. Außerdem muss das Filterbett so kurz sein, dass sich kein Konzentrationsgradient ausbildet (Sontheimer et al. 1985). Eine differentielle Stoffbilanz mit (4.8) liefert:

$$\frac{\partial \dot{N}}{\partial z} = A_F \cdot \epsilon \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{m_S \cdot \beta_L \cdot a_s}{L} \cdot (c - c_s) \quad (4.25)$$

Das bedeutet: Die Veränderung des Stoffstroms setzt sich zusammen aus veränderter Speichermenge im Porenvolumen und Adsorption (was durch den Film transportiert wird, ist adsorbiert, der Film hat im Modell keine eigene Speicherkapazität). Mit $c_s = 0$, da $q_s = 0$ und unter der Annahme, dass sich die Konzentration zunächst nicht ändert, ergibt sich für die Anfangsphase:

$$\left. \frac{d\dot{N}}{dz} \right|_{t \rightarrow 0} = \frac{m_S \cdot \beta_L \cdot a_s}{L_F} \cdot c \quad (4.26)$$

Unter Vernachlässigung der Axialdispersion gilt außerdem:

$$\left. \frac{d\dot{N}}{dz} \right|_{t \rightarrow 0} = \dot{V} \frac{dc}{dz} \quad (4.27)$$

Kombination von (4.26) mit (4.27), Integration der resultierenden DGL und Berechnung von $c_a = c(z = L)$ liefert:

$$\left. \frac{c_a}{c_0} \right|_{t \rightarrow 0} = \exp \left(- \frac{m_S \cdot \beta_L \cdot a_s}{\dot{V}} \right) \quad (4.28)$$

Nach β_L aufgelöst ist dies die Bestimmungsgleichung für β_L aus der Zulauf und Ablaufkonzentration in der Anfangsphase (solange c_a konstant).

$$\beta_L|_{t \rightarrow 0} = - \frac{\dot{V}}{m_S \cdot a_s} \cdot \ln \frac{c_a}{c_0} \quad (4.29)$$

β_L kann auf ähnliche Weise auch aus dem anfänglichen Konzentrationsverlauf eines Batch-Versuches bestimmt werden, siehe hierzu Sontheimer et al. (1985) oder Kümmel und Worch (1990).

4.6.3.2 Korndiffusion: D_s

Der Diffusionskoeffizient der Korndiffusion D_s oder D_P muss durch Anpassung an kinetische Messungen ermittelt werden. Nach Sontheimer et al. (1985) lässt sich experimentell i.d.R. nicht zwischen Oberflächen- und Porendiffusion unterscheiden. Modellrechnungen mit den verschiedenen Modellen führen zu annähernd gleichen Ergebnissen (deutliche Unterschiede ergeben sich bei Mehrstoffgemischen (Sontheimer et al. 1985)). Die Auswahl des Modells kann also nach

der physikalischen Vorstellung von dem betrachteten System oder pragmatisch erfolgen. Viele veröffentlichte Modellierungen (z.B. Crittenden et al. 1980, Eichenmüller 1997, Hildebrandt 1999) arbeiten mit dem etwas übersichtlicheren Oberflächendiffusionsmodell. Das in Anhang M dokumentierte und in Anhang L.2 erläuterte Programm *korndiffusion* berechnet die Diffusion im Batch nach diesem Modell, ohne Berücksichtigung des Transportwiderstands im Film, der bei hohen Umströmungsgeschwindigkeiten vernachlässigt werden kann. Die Modellierung erfolgt mittels numerischer Lösung des Gleichungssystems aus Bilanzgleichung (4.4), Oberflächendiffusion (4.11) und Isotherme (4.3 bzw. 4.1) mit den entsprechenden Anfangsbedingungen.

4.6.3.3 Korndiffusion: LDF-Modell

Deutlich einfacher zu ermitteln ist der Transportkoeffizient des LDF-Modells. Dafür wird Gl. (4.15) mit $k_s = \beta_k/(1 - \epsilon)$ und $a_v = \text{Sorbensoberfläche pro Filterbettvolumen}$ zu (4.30) umgeformt. (Der term $(1/\epsilon)$ ergibt sich, weil sich (4.15) auf Volumen bzw. Masse der Sorbenskörner, (4.30) hingegen auf das Bettvolumen bezieht.)

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s \cdot a_v \cdot (q_s - \bar{q}). \quad (4.30)$$

Mit $dq/dt = -(V_L/m_S) \cdot (dc/dt)$ ergibt sich aus (4.30) Gleichung (4.31).

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{m_S}{V_L} \cdot k_s \cdot a_v \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (4.31)$$

$k_s \cdot a_v$ kann nun angepasst werden, nachdem die einfache DGL (4.31) numerisch gelöst wurde, auch hier ohne Berücksichtigung des äußeren Transportwiderstands. Gleichung ergibt sich mit aus.

Das Programm KIN15 (Worch 1998) modelliert ein geschlossenes System nach diesem Modell und bestimmt den Stoffübergangskoeffizienten $ksav = k_s \cdot a_v$ der Gleichung (4.30). Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Berechnung von $ksav$ mittels Lösung der DGL im Halbschrittverfahren in einer Tabellenkalkulation (EXCEL97). Das Verfahren ist in Anhang L.1 erläutert.

In weiterführenden Arbeiten leiteten Worch und Mitarbeiter mittels Versuchen mit verschiedenen Aktivkohlen und Sorptiven empirische Korrelationen zur Bestimmung von $k_s \cdot a_v$ her (Worch 2000, Sierig 1999). Danach kann $ksav$ wie folgt als Funktion von D_L , c_0 , d_p und q_0 geschrieben werden:

$$k_s \cdot a_v = A \cdot \sqrt{\frac{D_L \cdot c_0}{(d_p/2)^2 \cdot q_0}}. \quad (4.32)$$

Für Aktivkohlen wurde $A = 0,00129$ bestimmt.

Die Modellierung von Batch-Kinetik und von Durchbruchkurven (s.u.) gelingt trotz der starken Vereinfachung oft sehr gut (Sierig 1999, Worch 2000).

Nach Sierig (1999) lässt sich $k_s \cdot a_v$ aus D_s mittels Gleichung (4.33) ermitteln:

$$k_s \cdot a_v = \frac{15 \cdot D_s}{(d_p/2)^2}. \quad (4.33)$$

4.7 Filterdynamik

Zur Berechnung der Filterdynamik werden folgende Gleichungen benötigt:

- Eine Isotherme (4.3),
- ein Transportansatz für den Film (4.8)
- und eine Gleichung für den inneren Stofftransport, z.B. (4.11) oder (4.32).
- Außerdem wird eine differentielle Massenbilanz benötigt (4.34):

$$0 = \dot{V} \frac{\partial c}{\partial z} + \epsilon \cdot A_F \cdot \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\beta_L \cdot a_s \cdot m_S}{L_F} \cdot (c - c_s) + D_z \cdot \epsilon \cdot A_F \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4.34)$$

Das bedeutet, dass in einem differentiellen Filterelement die Veränderung von eintretender und austretender Stoffmenge (1. Term) gleich der Veränderung der im Porenvolumen gespeicherten Stoffmenge (2. Term) und (hauptsächlich!) der adsorbierten Stoffmenge ist. Der adsorbierte Stoffstrom (3. Term) ist hier durch den Transport durch den Film repräsentiert. Die Axialdispersion wird (4. Term) wird oft vernachlässigt. Der Stoffstrom im Korn wird mittels (4.11) oder (4.32) berechnet, beide Stoffströme sind über c_s bzw. q_s verbunden. Das sich ergebende Gleichungssystem mit den entsprechenden Anfangs- und Randbedingungen kann numerisch gelöst werden, dies bedarf jedoch einigen Aufwandes.

Entsprechende Programme wurden z.B. von Crittenden et al. (1980) und von Eichenmüller (1997) in Zusammenarbeit mit Karsten Behrend, Universität Stuttgart, entwickelt.

Programme für das einfachere LDF-Modell entwickelte Worch (LDF 2.1 ((c) Worch 1996), Mehrstoffgemisch; EBDKLA 1.0 ((c) Worch 1999), Einstoffdurchbruchskurve, Langmuir; und EBDK ((c) Worch 1998), Einstoffdurchbruchskurve, Freundlich). Ein auf dem LDF-Modell und der Dokumentation zu EDBK beruhendes MATLAB-Programm — *ts-netz2-Lm* — wurde im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit H. Karcher, Universität Bonn, geschrieben. Es berechnet Einstoffdurchbruchskurven (Langmuir Isotherme) sowie Ort-Zeit-Verläufe von Beladung und Konzentration im Filter. *ts-netz2-Lm* ist in Anhang N.1 dokumentiert und in Anhang L.3 erläutert.

5 Cucurbituril

Gelegentlich synthetischer Versuche, welche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben, wurde Glycoluril mit Formaldehyd zur Reaction gebracht. ...

Behrend et. al. 1905; Erster Satz des ersten Artikels über Cucurbituril.

Cucurbituril ($C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$) ist ein zyklisches Kondensationsprodukt aus Glycoluril und Formaldehyd. Die Strukturformeln des Moleküls sowie seines Monomers sind in Bild 5.1 dargestellt.

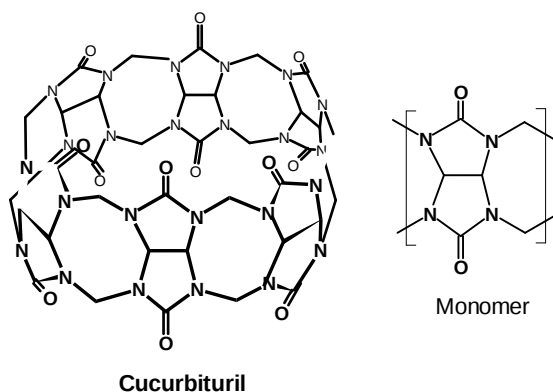


Bild 5.1: Strukturformeln von Cucurbituril und seinem Monomer

Cucurbituril wurde erstmals 1905 von Behrend et al. (1905) erwähnt. Sie beschrieben die Herstellung eines nicht ganz korrekt als $C_{10}H_{11}N_7O_4 \cdot 7H_2O$ charakterisierten Produktes und berichteten über dessen Eigenschaften. Erst über 70 Jahre später fand Cucurbituril seine zweite Erwähnung: Freeman et al. (1981) gelang die Wiederholung der Synthese sowie die Bestimmung der korrekten Summen- und Strukturformel (Bild 5.1). Der systematische Name des Moleküls nach Chemical Abstracts Index lautet:

Dodecahydro-1H, 4H, 14H, 17H-2, 16:3, 15-dimethano5H, 6H, 7H, 8H, 9H, 11H, 12H, 13H, 18H, 19H, 20H, 21H, 22 H, 23 H, 23 H, 24 H, 25 H, 26H-2, 3, 4a, 5a, 6a, 7a, 8a, 9a, 10a, 11a, 12a, 13a, 15, 16, 17a, 18a, 19a, 20a, 21,a, 22a, 23a, 24a, 25a, 26a-tetracosaaazabispentaleno[1''', 6''' : 5'', 6'', 7''] cycloocta[1'', 2'', 3'': 3', 4'] pentaleno (1', 6': 5, 6, 7)-cycloocta(1, 2, 3-gh : 1', 2', 3'-g'h)cycloocta(1, 2, 3-cd:5, 6, 7-c'd') dipentalene-1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 17, 19, 21, 23, 25-dodecone. (Freeman et al. 1981)

Statt dieses doch etwas komplizierten Namens schlugen Freeman et al. (1981) auf Grund der Ähnlichkeit der Struktur mit einem Kürbis den Trivialnamen Cu-

curbituril vor, abgeleitet von *Cucurbitaceae*, der Familie der Kürbisgewächse, und mit Anspielung auf den Molekülbaustein Harnstoff ("uril" von urea). Der Name Cucurbituril hat sich seither in der Literatur etabliert.

5.1 Synthese von Cucurbituril

Die Synthese erfolgt in 2 Schritten. Zunächst wird aus Glycoluril (das aus Harnstoff und Glyoxal hergestellt werden kann) und Formaldehyd (im Überschuss) durch Kondensation in salzsaurer Lösung unter Kochen das offenkettige Polymer hergestellt und gut getrocknet. Kochen in konzentrierter Schwefelsäure führt zur Bildung des zyklischen Hexamers (Behrend et. al 1905, Freeman et al. 1981, Shih 1981). Es wird ausschließlich das zyklische Hexamer gebildet (Mock 1995), woraus Mock (1995) auf eine template-(=Schablonen)Synthese mit Hydroniumionen als Kern schließt. Ein zyklisches Pentamer wurde aus Dimethylglycoluril hergestellt (Flinn et al. 1992). Flinn und Mitarbeiter äußern die Erwartung, auch weitere Cucurbituriltypen herstellen zu können.

Weitere synthetische Möglichkeiten bestehen z.B. in der Herstellung von *Polyrotaxanen*, Polymeren, auf deren Monomerketten je ein Cucurbiturilmolekül wie eine Perle "aufgefädelt" ist. Hierüber berichteten z.B. Meschke et al. (1998) sowie Whang und Kim (1997). Für die technische Anwendung im Sorptionsbereich sind diese Materialien jedoch voraussichtlich irrelevant.

5.2 Eigenschaften von Cucurbituril

Mock (1995) lieferte eine ausführliche Beschreibung des Stoffes und seiner Eigenschaften. Wichtige Charakteristika sind danach der innere Hohlraum von ca. 0,55 nm Durchmesser und die Öffnungen von ca. 0,4 nm Durchmesser. Die Struktur wird ausschließlich durch C-C und C-N-Einfachbindungen zusammengehalten. Lediglich zu den 12 Sauerstoffatomen an den Öffnungen bestehen Doppelbindungen. Das Molekül ist bis auf die leicht negativ polarisierten Carbonyl-Sauerstoff-Atome unpolar. Es ist wenig reaktiv und relativ beständig gegenüber Oxidationsmitteln (Behrend et al. 1905, Kornmüller et al. 2000a). Kristallstrukturen wurden über Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Freeman et al. 1981, Jeon et al. 1996), siehe 5.2.2.1.

5.2.1 Löslichkeit

Cucurbituril ist in allen üblichen organischen Lösemitteln praktisch unlöslich (Mock 1995). Die Löslichkeit in Wasser wird mit 13 $\mu\text{mol/L}$ (Karcher et al. 1998) bis 20 $\mu\text{mol/L}$ (Buschmann et al. 1997) angegeben. Es ist löslich in Säuren (Buschmann et al. 1991a, Neugebauer 1997), sowie in Salzlösungen (Behrend et. al. 1905,

Buschmann et al. 1992, Jeon et al. 1996, Karcher et al. 1999). Die erhöhte Löslichkeit in Salzlösungen (und Laugen) beruht auf der Bildung von Komplexen mit Kationen (s.u., 5.2.2.1).

5.2.2 Komplexbildung

Cucurbituril bildet Komplexe mit Kationen sowie mit verschiedenen organischen Verbindungen.

5.2.2.1 Komplexe mit Metallkationen

Bereits Behrend und Mitarbeiter (1905) berichteten, dass sich Cucurbituril aus salzhaltigen Lösungen nicht durch Neutralisierung ausfällen lässt. Buschmann et al. (1992) sowie Hoffmann et al. (1994) beschrieben die Bildung von Komplexen mit Kationen, wobei sie von einer Komplexierung der Ionen an den negativ polarisierten Carbonylgruppen ausgehen. Dies deckt sich mit röntgenstrukturanalytischen Daten von Jeon et al. (1996) und Freeman et al. (1981), die Kristalle mit Natrium- bzw. Calciumionen an den Öffnungen des Cucurbiturilmoleküls beschrieben. Freeman et al. (1982) fanden je 1 Calciumion zwischen zwei Cucurbituril-Portalen, quasi als Verbindung. Dagegen beschreiben Jeon et al. (1996) Kristalle mit je 2 Natriumionen an einer Cucurbiturilöffnung, also 4 Na zwischen 2 Portalen.

Die Komplexbildung führt zu einer deutlichen Erhöhung der Löslichkeit des Cucurbituril in Gegenwart von Kationen (Buschmann et al. 1992, Buschmann 1997, Karcher et al. 1999; siehe dazu auch Kap. 10). Dies lässt sich durch die bessere Hydratisierbarkeit des geladenen Komplexes gegenüber dem ungeladenen, unpolaren Molekül erklären.

Komplexstabilitäten wurden auf verschiedene Weise bestimmt: Buschmann et al. (1992) berechneten über die UV-Absorption die erhöhte Löslichkeit von Cucurbituril in Salzlösungen, Hoffmann et al. (1994) berechneten Konstanten mittels der Konkurrenz der Kationen zum 4-methylbenzylammoniumion in 48:52 (v/v) Ameisensäure–Wasser–Gemisch und Neugebauer (1997) untersuchte die Komplexierung von K^+ in 1 M HCl mittels der Konkurrenz zu 4,4'-diamino-azobenzol. Buschmann (1997) nutzte kalorimetrische Messungen in 50%iger Ameisensäure, um ein weiteres Set von Stabilitätskonstanten zu ermitteln.

Buschmann et al. (1992) gingen von der ausschließlichen Bildung von 1:2 Komplexen Cucurbituril:Kation aus und nahmen darüber hinaus an, dass K_1 und K_2 (siehe 10.1.1) gleich sind, da sich die Öffnungen gegenseitig nicht beeinflussen. Diese Annahmen sind jedoch inkompatibel. Die ausschließliche Bildung von 1:2 Komplexen könnte durch $K_2 \gg K_1$ beschrieben werden, was jedoch unwahrscheinlich erscheint. Somit ist das von Buschmann et al. (1992) gewählte mathematische Modell inkonsistent: Nach Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für 1:1 und 1:2 Komplexe wurde der 1:1 Komplex aus der Massenbilanz

fortgelassen, die Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 (siehe 10.1.1) wurden gleichgesetzt. Der 1:1 Komplex kann jedoch in diesem Fall nicht einfach ignoriert werden.

Die Autoren der genannten Studie argumentieren, dass dies möglich sei, da die Kationen in großem Überschuss vorlägen. Dieses Argument träfe auf verdünnte Cucurbiturillösungen ohne Bodensatz möglicherweise zu. Im Falle von Systemen mit ungelöstem Cucurbituril im Gleichgewicht zu frei gelöstem und komplexiertem, trifft diese Überlegung jedoch nicht zu, da durch Komplexbildung bis zum Erreichen des Gleichgewichts immer weiter zusätzliches Cucurbituril in Lösung geht.

Auch die aus ihrem Ansatz resultierende quadratische Gleichung wurde bei Buschmann et al. (1992) falsch gelöst, indem die größere Lösung für die Konzentration des 1:2 Komplexes gewählt wurde, womit sich für die freie Kationenkonzentration ein negativer Wert ergibt. Die ursprünglichen Absorptionsdaten können jedoch rekonstruiert und daraus die Cucurbiturillöslichkeit berechnet werden. Dafür wurden unabhängige Daten zu Cucurbiturillöslichkeit in Wasser (eigene Daten) und die Tatsache, dass Cucurbituril und seine kationischen Komplexe identische Absorptionskoeffizienten haben (Hoffmann et al. 1994) verwendet. Es ergibt sich eine lineare Korrelation zwischen Kationenkonzentration und Cucurbiturillöslichkeit.

Hoffmann et al. (1994) gelang die optimale Anpassung ihrer Daten mit der Annahme von 1:1 und 1:2 Komplexen, wobei K_1 deutlich größer ist als K_2 . Neugebauer (1997) bestimmte in den oben genannten Versuchen die Summe $\log K_1 + \log K_2$. In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Konstanten zum Vergleich angegeben. Eine Diskussion möglicher Komplexstöchiometrien und Komplexbildungsmodelle sowie der mit verschiedenen Methoden ermittelten Komplexbildungskonstanten erfolgt in Kap. 10.

5.2.2.2 Komplexe mit organischen Verbindungen

Cucurbituril bildet auch mit einer Vielzahl organischer Verbindungen Komplexe. In der Literatur beschriebene Beispiele sind verschiedene Farbstoffe (z.B. Buschmann und Schollmeyer 1997b, siehe auch 5.2.3), substituierte Ammoniumverbindungen (Mock und Shih 1986, Neugebauer 1997) sowie substituierte Aromaten (Danz 1998) und substituierte Phenole (Tekleab 1997).

Mock und Shih (1986) beschrieben ausführlich die Komplexbildung verschiedener substituierten Ammoniumionen. Hierbei werden die aromatischen oder aliphatischen Substituenten im hydrophoben Hohlraum des Cucurbituril komplexiert, während ionische Wechselwirkungen der Ammoniumgruppe(n) mit den Carbonylgruppen des Cucurbituril die Komplexstabilität erhöhen. Neugebauer (1997) betrachtete detailliert die Komplexbildung von 4-amino-4'-nitro-azobenzol und 4,4'-diamino-azobenzol.

Danz (1998) untersuchte die Komplexbildung verschiedener substituierten Aro-

Tabelle 5.1: Stabilitätskonstanten von Cucurbituril und Kationen.

Quelle:	1)	2)	3)	4)
Methode:	UV abs.	kalorimetrisch	Konkurrenz	Konkurrenz
Medium:	H_2O	50% Ameisensäure.	48:52 Ameisensäure./ H_2O	HCl 1M
Kation	$\log K^*)$	$\log K^*)$	$\log K_1/\log K_2^*)$	$\log K_1 + \log K_2^*)$
Li^+		2,38	2,23 / <0,48	
Na^+	3,69	3,23	3,16 / 1,78	
K^+	3,96	2,79	2,75 / <1,3	3,44
Rb^+	4,41	2,68	2,7 / <0	
Cs^+	4,82			
Mg^{2+}				
Ca^{2+}	4,57	2,8		
Sr^{2+}		3,18		
Ba^{2+}		2,83		

*) K in L/mol

Quellen: 1) Buschmann et al. 1992, 2) Buschmann 1997, 3) Hoffmann et al. 1996, 4) Neugebauer (1997).

maten, und zwar Chlorbenzol, 4-Nitrotoluol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol und p-Xylol, durch pulverförmiges Cucurbituril. Mit Nitrotoluol wurden Beladungen bis ca. 300 mmol/mol (Aromat/Cucurbituril) erzielt. Für alle Substanzen wurden die Freundlichparameter (vgl. 4.5) K_F und n für den Konzentrationsbereich 0,01-1 mg/L bestimmt. Die Isothermen für 4-Nitrotoluol, Toluol, p-Xylol und Chlorbenzol verlaufen ähnlich, mit Beladungen zwischen 30 und 60 mmol/mol bei Restkonzentrationen von 0,01 mmol/L ($K_F = 1300-1500$ und $n = 0,68-0,83$). o- und m-Xylol sorbieren sehr viel schlechter: Es wurden nur Beladungen von 0,5 bzw. 3 mmol/mol bei Restkonzentrationen von 0,01 mmol/L erzielt. Die starken Unterschiede lassen sich nach Danz (1998) mit sterischen Behinderungen bei der Einschlusskomplexierung erklären.

Tekleab (1997) beschrieb die Sorption von Phenol und Phenolderivaten an sorptiv fixiertes Cucurbituril (siehe 5.2.6). Er stellte fest, dass die Sorption aus wässriger Phase mit zunehmender Löslichkeit der Derivate abnimmt, während eine Sorption der Phenolderivate aus organischen Lösemitteln nicht erfolgt. Die Sorption ist reversibel und die Adsorptionseenthalpien der Phenolderivate liegen zwischen 15 und 25 kJ/mol. Aus seinen Ergebnissen zur Adsorptionseenthalpie und zur Sorption aus Lösemitteln schloss er für den Bindungsmechanismus auf Physisorption der Aromaten im hydrophoben Hohlraum des Cucurbituril.

Die komplexierenden Eigenschaften des Cucurbituril wurden auch für die katalytische Synthese untersucht. Mock et al. (1989) beschreiben die katalytische Wirkung von Cucurbituril auf die Cycloaddition von Alkinen und Alkylaziden zu Triazolen. In Gegenwart von Cucurbituril wird nur eines der zwei möglichen Isomere gebildet und die Reaktionsgeschwindigkeit vervielfacht sich um das etwa 10^5 -fache.

5.2.3 Farbstoffentfernung

Cucurbituril wurde verschiedentlich bezüglich seines Potentials zur Entfärbung von farbstoffhaltigen Lösungen untersucht. Bereits Behrend et al. (1905) beschreiben Komplexe des Cucurbituril mit Indikatorfarbstoffen. Buschmann und Schollmeyer (1997b) untersuchten die Komplexierung von Methylorange und verschiedenen anderen orangen Farbstoffen und fanden Stabilitätskonstanten ($\log K$) zwischen 1,6 und 2,7. Buschmann et al. (1991a-c, 1992, 1993a-b) sowie Buschmann und Schollmeyer (1997a, 1998) betrachteten die Entfernung von Textilfarbstoffen mittels Fällung durch Dosierung von in Säure gelöstem Cucurbituril sowie durch Sorption an suspendiertes Cucurbituril. Darüber hinaus wurden die Entfernung von Farbstoffen in Filtersäulen mit auf Kieselgel niedergeschlagenem Cucurbituril sowie dessen oxidative Regenerierung mit Peressigsäure (Buschmann et al. 1994) und Ozongas (Buschmann 1997, Eilers 1996) beschrieben. Aus den Angaben der Autoren lassen sich Beladungen (Farbstoff auf Cucurbituril) von ca. 100 bis 1000 mg/g abschätzen. Diese Abschätzung beruht auf der Annahme von Reinfarbstoffgehalten von 50% in den verwendeten technischen Produkten, da übliche Reinfarbstoffgehalte bei Reaktivfarbstoffen in der Regel zwischen 50 bis maximal 70% liegen. Bezüglich des Cucurbituril wurde mit der eingesetzten Menge gerechnet, d.h. für die Fällungsversuche wurde ggf. nicht ausgefälltes Cucurbituril nicht berücksichtigt (vgl. 10.3). Für Reaktivfarbstoffe ergeben sich Beladungen bis ca. 300 mg/g, für Direkt- und Säurefarbstoffe auch darüber. Reaktivfarbstoff-Beladungen liegen damit zwischen ca. 300 mg/g in den Fällungsversuchen (Buschmann et al. 1991a) und ca. 77 mg/g in den Säulenversuchen (entspricht ca. 11 mg pro g Säulenmaterial) (Eilers 1996). — Für die Sorptionsversuche mit festem Cucurbituril (Buschmann et al. 1991) wurden keine quantitativen Werte angegeben.

5.2.4 Sorption von Textilhilfsmitteln

Im Hinblick auf den Einsatz von Cucurbituril in der Textilabwasserreinigung wurde auch die Sorption von Tensiden und ihr Einfluss auf die Farbstoffentfernung untersucht (Buschmann et al. 1998). Die meisten dort untersuchten Tenside wurden mit vergleichbarer oder höherer Kapazität als Cucurbituril sorbiert (6-50 mg/g Säulenmaterial, 42-350 mg/g Cucurbituril). Die Farbstoffentfernung durch Cucurbituril nahm in Gegenwart der Tenside tensidabhängig z.T. kaum, z.T. aber auch deutlich ab. Farbstoffe werden gegenüber Tensiden offenbar nicht stark selektiv entfernt, eine Entfernung in Gegenwart von Tensiden ist aber möglich.

5.2.5 Regeneration

Eilers (1996) setzte das oben genannten Cucurbituril-Kieselgel-Material (siehe auch 5.2.6) in Regenerationsversuchen ein. Die Entfärbung von Farbstoff-beladenen Säulen mittels Ozongas sowie deren erneute Beladung gelang (Eilers 1996) in 15 Zyklen ohne sichtbaren Kapazitätsverlust (Eilers 1996, Buschmann

1997). Allerdings war die erzielte Kapazität mit ca. 11 mg/g Säulenmaterial bzw. maximal 10 Bettvolumina (BV) pro Zyklus von Anfang an äußerst gering. Zudem wurde nach 15 Beladungszyklen bei Untersuchungen des Säulenmaterials festgestellt, dass im oberen und mittleren Teil der Säule Cucurbituril mittels IR-Spektroskopie nicht mehr eindeutig nachweisbar war. Lediglich am unteren Ende der Säule konnte Cucurbituril noch eindeutig nachgewiesen werden. Außerdem fand sich im Ablauf Cucurbituril in unterschiedlichen Mengen (Eilers 1996). Offensichtlich wurde das Cucurbituril durch mechanischen Abrieb und/oder Auflösung aus den Säulen ausgetragen (vgl. Kap. 10).

Kornmüller et al. (2000c) untersuchten die Stabilität von Cucurbituril gegenüber Ozon und stellten fest, dass gelöstes Cucurbituril im Alkalischen ($\text{pH} > 7$) über die radikalische Reaktion von Ozon angegriffen wird. Auch im neutralen bis schwach sauren ($\text{pH} 5\text{--}7$) konnten Oxidationsprodukte nachgewiesen werden, allerdings nur in gegenüber der Cucurbiturilkonzentration sehr geringer Menge. Offenbar wird gelöstes Cucurbituril von OH-Radikalen oxidiert, in der direkten Reaktion von Ozon jedoch nicht oder kaum angegriffen. Die Zerstörung von Cucurbituril durch Ozon kann also nicht sicher ausgeschlossen werden.

Als weitere Regeneriermöglichkeit wurde die Auflösung von Cucurbituril mit Säure, Extraktion der Farbstoffe mittels eines alkylierten Amins, Ausfällen des Cucurbituril durch Verdünnen mit Wasser und Wiedergewinnung der organischen Phase durch Rückextraktion des Farbstoffes mit wässriger alkalischer Lösung genannt (Buschmann et al. 1994). Diese Methode erscheint jedoch aufgrund der vielen Verfahrensschritte eher unpraktikabel und eignet sich zudem nicht für ein trägerfixiertes Material.

5.2.6 Trägerfixierung

Für den technischen Einsatz von Cucurbituril, sei es zur Katalyse oder Sorption, wäre eine Fixierung der pulverförmigen Substanz in der Regel sinnvoll, für viele Zwecke sogar erforderlich (vgl. 6.1). Je nach Anwendungsbereich wäre eine echt kovalente Fixierung, die eine Auflösung des Cucurbituril wirksam und vollständig verhindert, notwendig. Für bestimmte spezielle Anwendungen in entsprechenden Medien könnte auch eine adsorptive oder mechanische (z.B. Filtereinlagerung) Fixierung ausreichend sein.

Buschmann und Mitarbeiter (Buschmann 1994, Eilers 1996, Buschmann u. Schollmeyer 1997) arbeiteten mit auf Kieselgel niedergeschlagenem Cucurbituril für die Farbstoffentfernung. Die Auf- oder Ablösung des Sorbens wurde von Buschmann et al. (1994) sowie Buschmann und Schollmeyer (1997) nicht genauer betrachtet. Bei Eilers (1996) gibt es hingegen deutliche Hinweise auf einen Austrag von Cucurbituril aus mit dem Kieselgel-Cucurbituril-Material befüllten Säulen (siehe 5.2.5).

Buschmann und Schollmeyer (1997) untersuchten verschiedene Materialien zur physikalischen Fixierung von Cucurbituril durch Niederschlagen auf der Trä-

geroherfläche. Näher betrachtet wurde nur Kieselgel 60. Weitere Materialien (Mikroglaskugeln, Mikrotonkugeln, Molekularsieb, Glaskugeln mit aufgerauter Oberfläche) wurden wegen zu hoher Filtergeschwindigkeit in den Laborversuchen mit schwerkraftgesteuerter Durchflussrate (Chromatographiesäule mit Tropftrichter) bereits in den Vorversuchen aussortiert. Eine Regelung des Durchflusses wurde nicht erwogen. (Aus nicht nachvollziehbaren Gründen sehen die Autoren diese Schwierigkeit als relevant für den Praxiseinsatz an.) Mit Materialien mit unterschiedlichem Cuc:Kieselgel Verhältnis wurden unterschiedliche Beladungen erzielt. Die maximale Beladung mit dem Säurefarbstoff Acid Red 44 (weitere Farbstoffe wurden nicht betrachtet) beträgt 6 mg/g Material (entsprechend 30 mg/g bezogen auf reines Cucurbituril). Die mögliche Ablösung des Cucurbituril vom Kieselgel wurde nicht betrachtet.

Eine aufwändigere Methode der Fixierung über Adsorption an ein modifiziertes Kieselgel beschrieb Tekleab (1997): Kieselgel wird durch Propylsulfonsäuresiloxan-Oberflächengruppen modifiziert. Diese Festsäure hat eine so hohe Affinität zu Cucurbituril, dass eine Imprägnierung mit Cucurbituril aus saurer Lösung gelingt. Das so produzierte Material hat einen Cucurbiturilgehalt von bis zu 0,11 mmol/g. Es ist im Säuren bis 2 mol/L HCl stabil, bei höheren Säurekonzentrationen wird das Cucurbituril abgelöst. Im Basischen kann bis pH 8,5 gearbeitet werden, bei höheren OH⁻-Konzentrationen kann die Matrix durch Hydrolyse zerstört werden. Bei NaCl-Konzentrationen über ca. 3,7 mmol/L kann das Material nicht verwendet werden, da Cucurbituril abgelöst wird.

Über eine kovalente Trägerfixierung gibt es keine Literatur, lediglich den Hinweis auf geplante Versuche (Buschmann et al. 1991, Danz et al. 1998). Rotard (2000) hält eine kovalente Polymerfixierung — z.B. durch Reaktion mit einer Aminogruppe unter H₂O-Abspaltung — zwar für voraussichtlich grundsätzlich möglich, aufgrund der geringen Reaktivität der Carbonylgruppe und möglichen sterischen Problemen jedoch für relativ schwierig und aufwändig.

Für bestimmte analytische oder katalytische Zwecke können die zitierten, nicht kovalenten, Fixierungsmethoden möglicherweise genügen. Für eine technische Anwendung in der Abwasserreinigung sind die genannten Methoden wegen der Auflösung des Cucurbituril — auch aus sorptiver Fixierung — bei ungünstigen pH-Werten oder erhöhten Salzgehalten voraussichtlich nicht geeignet. Da auch Trinkwasser Na⁺ und Ca²⁺ bereits in Konzentrationen enthält, die eine nennenswerte Auflösung des Cucurbituril bewirken, würde auch hier eine praktische Anwendung — z.B. zur Entfernung von BTX-Aromaten oder Phenolderivaten, wie von Danz et al. (1998) vorgeschlagen — eine kovalente Trägerbindung voraussetzen.

6 Schritte zu einem Sorptionsverfahren

Wie in 2.3.4.5 und 3.3.5 dargestellt, wird für einen Textilbetrieb i.d.R. nicht *ein* Abwasserbehandlungsverfahren sondern eine Kombination aus mehreren Verfahrensschritten und/oder die getrennte Behandlung von Teilströmen sinnvoll sein. Sorptionsverfahren zur Reaktivfarbstoffentfernung können z.B. als Polishing-Verfahren zur Elimination von Restfärbung nach einer Mischabwasserbehandlung oder als alleiniger Aufbereitungsschritt zur Entfärbung von Spülwässern zur Wiederverwendung eingesetzt werden. Gerade für kleine Betriebe würden sich Sorptionsverfahren mit *in situ* Regeneration als einfaches Verfahren zum (Spül-)Wasserrecycling anbieten. Die Auswertung der Literatur zu Sorptionsverfahren (3.3.4) zeigt, dass ein ideales Sorbens hierfür bisher nicht bereitsteht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auf der Suche nach einem idealen bzw. gut geeigneten Sorbens verschiedene Alternativen untersucht. Zur Beurteilung werden die in 6.1 zusammengestellten Kriterien vorgeschlagen.

6.1 Anforderungen an ein ideales Sorbens zur Reaktivfarbstoffentfernung

Folgende Kriterien sollten bei der Suche nach einem geeigneten, regenerierbaren Sorbens zur Reaktivfarbstoffentfernung einbezogen werden. Die Variante der Wegwerf-Sorbentien aus Abfallprodukten, für die z.T. ganz andere Kriterien gelten, wird hier nicht betrachtet.

- Kapazität: Das Sorbens sollte eine möglichst hohe Kapazität aufweisen. Erzielbare Beladungen sollten mindestens die Werte bei Aktivkohle, also um 100 mg/g erreichen.
- Affinität: Wie bei jedem Sorptionsprozess sollten bei möglichst niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen bereits hohe Beladungen erzielt werden.
- Toleranzbereich: Das Sorbens sollte in einem breiten Spektrum von Abwasserzusammensetzungen, insbesondere bezüglich pH-Wert und Salzgehalt (NaCl , Na_2SO_4), aber auch in einem möglichst weiten Temperaturbereich sicher funktionieren. Es muss beständig gegen das zu behandelnde Medium sein, sich also weder auflösen, zersetzen noch geschädigt werden.
- Regeneration: Das Sorbens sollte mit vertretbarem Aufwand an Energie und Chemikalien und mit einem möglichst geringen Regeneriermittelvolumen regenerierbar sein. Es sollte ohne nennenswerten Kapazitätsverlust erneut einzusetzen sein. Die Entsorgung oder Behandlung des Regenerates muss sichergestellt und mit vertretbarem Aufwand durchführbar sein.

- Spektrum: Aufgrund der Vielzahl in der TVI in raschem Wechsel eingesetzter Reaktivfarbstoffe muss das Sorbens die genannten Eigenschaften gegenüber allen Reaktivfarbstoffen haben. Ein Sorbens, das bestimmte Farbstoffe nicht sorbiert oder von dem nicht alle Farbstoffe wieder desorbiert werden können, ist für die Praxis wertlos.
- Verfügbarkeit: Das Sorbens sollte kommerziell erhältlich, oder, im Falle eines neuen Produktes, theoretisch mit vertretbarem Aufwand zu einem konkurrenzfähigen Preis herstellbar sein.

6.2 Auswahl der zu untersuchenden Sorbentien

Die Auswahl der untersuchten Produkte folgte zwei völlig unterschiedlichen Ansätzen: Zum einen wurde das neue, noch wenig untersuchte Material Cucurbituril betrachtet. Hierzu gab es zu Beginn der Untersuchungen nur wenig Literatur, die jedoch auf sehr hohe Kapazitäten bei der Farbstoffentfernung, Selektivität gegenüber Farbstoffen und oxidative Regenerierbarkeit hindeutete (Buschmann 1994). Fragen der technischen Handhabbarkeit waren noch völlig ungeklärt. Es bestand also eine, wenn auch unsichere, Chance zur Entwicklung eines hochleistungsfähigen Verfahrens. Nachdem dies aufgrund mangelnder technischer Handhabbarkeit des Materials (Löslichkeit etc., siehe Kap. 10) gescheitert war, wurde das ursprüngliche Ziel auf anderem Wege weiterverfolgt: Eine Anzahl grundsätzlich technisch einsetzbarer, kommerziell erhältlicher Sorbentien wurden auf ihre spezielle Eignung für Reaktivfarbstoffe untersucht. Die Auswahl der Sorbentien erfolgte nach Vorschlägen der Hersteller.

7 Material und Analytik

7.1 Material

7.1.1 Laborchemikalien

Die verwendeten **Salze** hatten die Qualität *pro analysi* (Fluka, Aldrich; ein Verzeichnis der genannten Firmen findet sich in Anhang [D](#)). Salze für die Versuche zur Cucurbiturillöslichkeit und zum Salzeinfluss auf die Farbstoffsorption an Cucurbituril wurden in der Qualität *puriss.* (Merck, Aldrich) mit möglichst niedrigem Ca-Gehalt verwendet. Alle verwendeten **Säuren und Alkalien** waren *p.a.* (Merck, Fluka, Aldrich). Folgende organischen **Lösemittel** wurden verwendet: Methanol für Regenerationsversuche: Methanol *p.a.* (Baker). Methanol zur präparativen HPLC: Methanol für die Flüssigchromatographie, Merck, und Methanol gradient grade (Baker). Acetonitril für die HPLC-Analytik der verschiedenen Farbstoffe und Hydrolyseformen: Acetonitril *gradient grade* (Aldrich). Als **Reinstwasser** verwendet wurde: 1. Vollentsalztes Wasser aus der Hausanlage, in dieser Arbeit als v.e. Wasser bezeichnet. 2. In einer Millipore Anlage weiter aufgereinigtes v.e. Wasser, in dieser Arbeit als Millipore-Wasser (MP) bezeichnet. 3. In einer ELGA-Anlage (Firma Millipore) weiter aufbereitetes v.e. Wasser, in dieser Arbeit als ELGA-Wasser bezeichnet.

7.1.2 Verwendete Farbstoffe und Textilhilfsmittel

Folgende **Reaktivfarbstoffe** wurden verwendet: Reactive Red 120 (RB120) (Ciba); Reactive Orange 96 (RO96), Reactive Red 198 (RR198) (beide DyStar), Reactive Black 5 (RB5) (DyStar, Aldrich, für alle Versuche wurde die Substanz von DyStar verwendet, die Substanz von Aldrich diente zum Vergleich bezüglich des Reinfarbstoffgehaltes), Reactive Orange 16 (RO16)(Aldrich), Reactive Blue 2 (RB2) (Fluka, Aldrich) sowie Reactive Blue 15 (RB15) (Aldrich). Die Farbstoffe wurden von den Herstellern in technischer Reinheit (ca. 50-70% reiner Farbstoff, siehe Anhang [A.1](#)) bezogen. Außer Reinfarbstoff enthalten diese Mischungen hauptsächlich Salze sowie zu geringen Teilen organische Chemikalien wie Dispergatoren (Naphthalinsulfonate) und Entstaubungsmittel (z.B. Hexylenglykol, Öl) Konzentrationsangaben in mg/L beziehen sich i.d.R. auf diese technischen Mischungen. Dies wird durch den Zusatz "tech." deutlich gemacht. Die Farbstoffe wurden in Wasser gelöst oder nach Hydrolyse (vgl. [3.1.1](#)) verwendet. Die Hydrolyse wurde durchgeführt wie in [9.1](#) beschrieben. Zu den Farbstoffeigenschaften siehe Kap. [9](#) und Anhang [A.1](#).

Als Beispiel für einen Textilhilfsstoff wurde der Dispergator Setamol (Bayer) eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein Gemisch von Naphthalinsulfonaten.

7.1.3 Abwässer

Folgende Abwässer wurden in Versuchen eingesetzt:

1. Farbbad I: Restflotte einer schwarzen Auszieh-Färbung für Garn.
2. Seifbad: Seifbad aus der Spülkaskade nach der o.g. Färbung.
3. Spülbad: Spülbad in der Spülkaskade direkt nach dem Seifbad.
4. Kalt-Klotz-Restflotte: 4-Wochen Mischprobe von Kaltklotzrestflotten
5. Farbbad II: Restflotte einer roten Auszieh-Färbung für Kleidungsstücke aus einer kleinen Färberei (Verwendung von Haushaltswaschmaschinen als Färbearparate).

Eine Charakterisierung der Abwässer findet sich in Anhang [A.2](#).

7.1.4 Sorbentien

Eine Aufstellung der bekannten Eigenschaften der verwendeten Sorbentien findet sich in Anhang [B](#). Im Folgenden werden die untersuchten Sorbentien kurz charakterisiert:

Cucurbituril wurde bezogen vom Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West (DTNW, Arbeitsgruppe Buschmann) bzw. von Fa. Synthon. Cucurbituril wurde durch Waschen in v.e. Wasser vorbehandelt. Dazu wurden 5 g/L suspendiert und anschließend abfiltriert.

Aktivkohlen Die Pulveraktivkohlen Norit W 35 (Torfbasis, BET-Oberfläche 800 m²/g, Partikelgröße 10-60 μ m), sowie einige weitere Aktivkohlen wurden verwendet. Zur Auswahl der Aktivkohle wurden vorher mehrere verschiedenen Kohlen (siehe Anhang [B](#)) getestet.

Zeolithe Die Zeolithe DayP und DAZP wurden von Fa. Degussa als Muster zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um Materialien mit Porendurchmessern um 8 nm.

Harze Die Adsorberharze EP63 (mikroporös), OC1064 (Divinylbenzol-Polystyrol, makroporös, unfunktionalisiert, Poren 5-30 nm, BET-Oberfläche 670 m²/g, dp 0,3-0,5 mm) und OC1066 (wie OC1064, etwas kleinere Poren, BET-Oberfläche 700 m²/g) wurden von Bayer, die Probe P12 (makroporös, unfunktionalisiert, BET-Oberfläche 650 m²/g, Porenweite 5-15 nm) von Miontec, als Muster zur Verfügung gestellt.

Anionentauscher Der stark basische Anionentauscher S6328A (vernetztes Polystyrol, makroporös, stark basisch - quartäres Amin -, 0,8 eq/L bei 0,7 kg/L Schüttdichte, Porenweite ca. 40 nm, innere Oberfläche 21 m²/g) und die schwach basischen Tauscher MP62 (mittlerer Porendurchmesser 35 nm, innere Oberfläche 36 m²/g) wurden von Bayer, die Probe P2 (innere Oberfläche 800 m²/g, mittlerer Porendurchmesser 5 nm) von Miontec, als Muster zur Verfügung gestellt.

Eisenhydroxidgranulat β -FeOOH (Akaganeit, Porenweite 0,5-10 nm, BET-Oberfläche 250-300 m²/g), Handelsname GEH (granuliertes Eisenhydroxid), wurde von der GEH-Wasserchemie, Osnabrück, zur Verfügung gestellt (Anschriften aller genannter Firmen finden sich in Anhang D).

7.2 Analytik

Farbstoffe Farbstoffkonzentrationen wurden in der Regel photometrisch bei der maximalen Absorptionswellenlänge im sichtbaren Bereich des Spektrums bestimmt (Lambda 12 Spectrophotometer, Perkin Elmer). Mit dem selben Gerät wurden Absorptionsspektren von Farbstoffen und Abwässern aufgenommen. Für Versuche mit Variation des pH-Wertes oder der Salzkonzentration wurde die prozentuale **Restfärbung** der Proben gegenüber dem Blindwert bestimmt und über die Anfangskonzentration die absolute Konzentration berechnet. (Dies war notwendig, da pH und Salzgehalt den molaren Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe beeinflussen.) Für die anderen Versuche erfolgte die Konzentrationsbestimmung mittels Kalibrierung des Photometers anhand von Standards im selben pH und Salzkonzentrationsbereich wie die zu messenden Proben. Toleranzbereiche für pH-Wert und Salzgehalt für die Kalibrierungen wurden bestimmt. Unterschiedliche Hydrolyseformen wurden mit HPLC getrennt und mit DAD bzw. UV-Vis detektiert (Methodenparameter siehe Anhang E.1).

Auf verschiedene Weise wurde versucht, die genauen **Reinfarbstoffgehalte** der technischen Farbstoffe zu bestimmen. Versuche, die Farbstoffe aufzureinigen, Reinfarbstoff-Standards herzustellen, und so den spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) der Reinfarbstoffe zu bestimmen, schlugen fehl: Aufreinigungsversuche wurden mit Ultrafiltration (MW 500 Membran, micon(R) 8200 UF-Zellen) sowie mittels präparativer HPLC (siehe Anhang E.2) durchgeführt. Mittels Rückhaltung der Farbstoffe und Ausspülen der Salze durch Ultrafiltration gelang die Erhöhung des Farbstoffgehaltes im getrockneten Feststoff, nicht jedoch die Gewinnung eines Reinstoffes. Die präparative HPLC führte zu einer guten Aufreinigung bezüglich der organischen Mischungsbestandteile (Storm 1999), jedoch waren die gewonnenen Stoffmengen gering (wenige mg) und enthielten offenbar noch Salze. Schließlich wurde der Farbstoffgehalt über den Stickstoffgehalt der Mischungen berechnet. Der Gesamtstickstoff der Mischungen wurde im Fachgebiet Bodenkunde der TU-Berlin mit einem Nitrogen Analyser 1500 der Fa. Fisons bestimmt. Nitrit und Nitrat wurden ionenchromatographisch (siehe Anhang

E.3) bestimmt. Davon ausgehend, dass die Mischungen außer den Farbstoffen keine weiteren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen und kein Ammonium enthalten, wurde der Farbstoffgehalt der technischen Mischungen aus dem Stickstoffgehalt der getrockneten Proben wie folgt berechnet:

$$N_{tech.Mischung} = N_{tech.Mischung,TS} \cdot (1 - Wassergehalt) \quad (7.1)$$

$$R_{tech.Mischung} = N_{tech.Mischung} \cdot \frac{1}{N_{Farbstoffmolekül}} \quad (7.2)$$

Mit: N = Stickstoffanteil (Gewichtsanteil). R = Reinfarbstoffanteil (Gewichtsanteil).

Die so gewonnenen Ergebnisse stimmten z.T. schlecht mit den Angaben der industriellen Farbstoffhersteller überein. Die Übereinstimmung bei von Fa. Aldrich bezogenen Farbstoffen war hingegen recht gut (Abweichung um max. 5 Prozentpunkte).

Zetameter Zetapotential-Messungen wurden an einem Lazer Zee Meter Model 501, Pen Kem, durchgeführt.

TOC, Ca und pH TOC wurde mit dem thermischen Gerät HighTOC der Fa. Elementar bestimmt. Für die pH Bestimmung standen eine Elektrode für ionenarme Wässer, eine pHast-Temp-Elektrode (beide Fa. Bioblock), eine ionode-Elektrode (Fa. GAT) sowie zwei WTW-Geräte zur Verfügung (pH 525 und pH 537). Die Calciumanalytik erfolgt mit AAS (SpectrAA-400, Varian).

8 Versuchsdurchführung

Reality is that which when you stop believing in it, it doesn't go away.

Philip K. Dick, Valis

8.1 Untersuchungen der Farbstoffe

Neben den verschiedenen Sorptionsversuchen (s.u.) wurden einige Versuche zur Charakterisierung der Farbstoffe — namentlich des Hydrolyseverhaltens, des Pufferverhaltens und der Aggregation — durchgeführt. Auch die Flüssigdiffusionskoeffizienten der Farbstoffe sind rein farbstoffabhängige Parameter, ihre Ermittlung erfolgte jedoch über Sorptionsversuche und ist in 8.3.6 beschrieben. Farbstoffkonzentrationen werden bei der Versuchsbeschreibung i.d.R. als "mg/L tech." angegeben. Das bedeutet, dass sich die Konzentrationsangabe auf die Einwaage des technischen Produktes, also nicht auf Reinfarbstoff, bezieht.

8.1.1 Untersuchungen zur Farbstoffhydrolyse

Es wurden die in 7.2 erwähnten und in Anhang E.1 beschriebenen HPLC-Methoden zur Trennung der Hydrolyseformen der Farbstoffe RB5, RR120 und RR198 entwickelt (zur Farbstoffhydrolyse siehe 3.1.1). Dabei erfolgte die Peakzuordnung zunächst nach Plausibilität; und zwar zum einen nach Polarität (polarere Stoffe sollten schneller eluieren) und zum anderen nach erwartetem Vorhandensein in der Probe. Diese Zuordnung wurde durch Bestimmung der Molekülmasse mittels LC-MS bestätigt.

Die Hydrolyse in 50 mg/L (tech.) Lösungen der Farbstoffe wurde über eine Woche verfolgt. Da niedrige pH-Werte die Hydrolyse unterdrücken sollten, wurde der Einfluss verschiedener pH-Werte (pH 2-7) auf die Haltbarkeit der nicht hydrolysierten Form in 50 mg/L und 2.5 g/L (tech.) Lösungen verfolgt. Außerdem wurde die Verteilung der Hydrolyseformen nach Lösen der Farbstoffe in 0,1 M NaOH sofort und nach 30 min, sowie nach 10minütigem Erhitzen auf $\geq 90^{\circ}\text{C}$ bestimmt.

8.1.2 Versuche zur Aggregation

Einige Farbstoffe bilden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration Aggregate, hauptsächlich Dimere. Dieses Verhalten kann aus den UV-Vis-Spektren ermittelt werden (siehe 9.2). Dafür wurden Lösungen (50 mg/L tech.) der Farbstoffe RO96, RB5, RB2 und RR120 mit CaCl_2 Konzentrationen von 0,1-1000 mmol/L hergestellt. Für RR120 wurden auch Li-, Na-, K-, Rb-, Mg- und Sr-Chlorid-Lösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Die UV-Vis Spektren (190 bis 800nm) der Lösungen wurden am Photometer aufgenommen.

8.1.3 pH-Titration

Lösungen der Farbstoffe RR198, RR120 und RB5 (1 g/L, tech., hydrolysiert) wurden zunächst mit HCl auf ca. pH 3 eingestellt und anschließend mit NaOH (0,01 M) von pH 3 bis pH 10 und in weiteren Versuchen mit HCl (5 M) von pH 3 bis pH 1 titriert, um die Pufferbereiche der Substanzen zu ermitteln. Die Titrationen wurden mit einer Kolbenbürette T100 mit Wechselaufsatz TA05, beide Schott, und einem WTW-pH-Meter 537 durchgeführt.

8.2 Versuche mit Cucurbituril

8.2.1 Löslichkeit von Cucurbituril in Salzlösungen und Reinstwasser

Eine bestimmte Menge Cucurbituril (200-2000 mg/L) wurde in je 100 mL von Lösungen verschiedener Salze, Säuren oder NaOH suspendiert. Die Suspensionen wurden für mindestens 24 h bei ca. 20°C mit Magnetrührern gerührt. Anschließend wurde das feste Cucurbituril mittels Vacuumfiltration mit 0,2 μm Celluloseacetat-Membranfiltern abfiltriert. In den Filtraten wurde der DOC bestimmt und daraus die Menge gelösten Cucurbituril berechnet. Die Salze wurden in Konzentrationen von 0,1 bis 5 mmol/L, HCl in Konzentrationen bis 100 mmol/L eingesetzt. Es wurden HCl, NaOH, Chloride fast aller Alkali- und Erdalkalimetalle sowie verschiedene Natrium- und Calciumsalze verwendet. Die jeweiligen Salze, Säuren etc. sowie die entsprechenden Konzentrationen sind mit den Ergebnissen angegeben.

8.2.2 Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht mit Cucurbituril

Die Versuche zu Salzeinflüssen, pH-Effekten, Vergleich verschiedener Hydrolyseformen, Sorption von Textilhilfsstoffen (Setamol) und zum Temperatureinfluss sowie die Versuche zur Aufnahme von Isothermen wurden sämtlich nach dem gleichen Schema durchgeführt: In 100 mL Messkolben wurden Farbstoffstammlösung (bzw. Hilfsstoff-Stammlösung) und ggf. Salzstammlösung(en) gemischt und mit Wasser (Millipore) bis auf ca. 50-75 mL aufgefüllt. Danach wurde ggf. der pH-Wert eingestellt und schließlich Cucurbituril aus der Stammsuspension (1-10 g/L) zudosiert, bevor auf 100 mL aufgefüllt wurde. Der pH-Wert nach Einstellung des Endvolumens wurde gemessen. Versuche mit Abwasser (und mit Setamol) wurden ebenso durchgeführt; z.T. mit verdünnten Proben, z.T. mit Originalabwasser. Die Lösungen wurden in 100 mL Laborflaschen verschlossen bei 20°C für mindestens 5 Tage mit Magnetrührern gerührt. Nach Separation des Feststoffs durch Vacuumfiltration mit 0,2 μm Celluloseacetatfiltern wurden Farbstoffkonzentration sowie ggf. pH-Wert und DOC-Konzentration gemessen. Es wurden grundsätzlich Blindwerte ohne Cucurbiturilzugabe angesetzt und exakt gleich behandelt. Abweichend von diesem Vorgehen wurden sehr hohe Salz- oder Cucurbiturilmengen direkt eingewogen. Nachdem sich gezeigt hatte, dass in den Blindwerten weder

Fällungen noch sonstige Veränderungen eintraten, wurde, wegen knapper Rührerplätze, teilweise auf das Rühren der Blindwerte verzichtet.

8.2.3 Kinetik der Entfärbung mit Cucurbituril

Versuche zur Kinetik der Farbstoffentfernung mit Cucurbituril wurden in Standardrührreaktoren — Höhe=15 cm, d=14,5 cm, Sechsstab-Scheibenrührer mit d=7,25 cm — mit 1,8 L Farbstofflösung bei einem Schergefälle G von ca. 900 s^{-1} durchgeführt. Probenahmen erfolgten bis zu einem Restvolumen von mindestens 1 L. Die Proben wurden filtriert und die Restfärbung bestimmt.

8.2.4 Versuche mit Cucurbituril-Kieselgel-Material

Zur Untersuchung des von Buschmann und Mitarbeitern (Buschmann et al. 1994, Buschmann u. Schollmeyer 1997) beschriebenen Cucurbituril-Kieselgel-Materials (ca. 17% Cuc.) wurde je 1 g als Schicht zwischen Glasperlen (d=1 mm) in Glas-säulen (d=2,4 cm) gefüllt. Die Säulen wurden mit je 200 mL Farbstofflösung bzw. Abwasserprobe über 48 h im Kreislauf beschickt ($\dot{V}=20 \text{ mL/min}$, $v_{\text{leer}}=4,4 \text{ m/h}$). Färbung und TOC in der im Kreislauf geführten Lösung bzw. Abwasser wurden bestimmt.

8.3 Versuche mit kommerziellen Sorbentien

8.3.1 Batchversuche mit Originalgranulaten, gemahlenen Sorbentien und PAK

Batchversuche wurden wegen der rascheren Gleichgewichtseinstellung i.d.R. mit aufgemahlenen Sorbentien durchgeführt. Die Versuche wurden bei 20°C in der Klimakammer durchgeführt, die Durchmischung erfolgte mittels Magnetrührer. Die Kontaktzeit betrug bei gemahlenem Sorbens, wo nicht anders angegeben, 6-8 Tage, das Lösungsvolumen 100 mL. Batchversuche mit Pulveraktivkohle wurden analog durchgeführt. Die Separation des Sorbens erfolgte über Filtration, ggf. nach vorhergehender Sedimentation. Einige Versuche wurden zu Vergleichszwecken mit Originalgranulaten durchgeführt. Hier erfolgte die Durchmischung i.d.R. auf Schütteln, da die Granulate durch Magnetrührer zerstört (zerrieben) werden. Die Versuche wurden ebenfalls bei 20°C durchgeführt. Das Sorbens kann durch Sedimentation und Abdekantieren separiert werden. Es wurden Volumina von 100 bis 500 mL behandelt. Wo nicht anders angegeben, betrug das behandelte Flüssigvolumen 100 mL. Bei allen Versuchen wurden zunächst die Sorbentien eingewogen und anschließend die vorbereiteten Probelösungen hinzugefügt.

In einigen Batchversuchen wurde für verschiedene Sorbentien (stark basischer AT und OC1064) die Verwendung von gemahlenem Sorbens und Originalgranulat verglichen. Für OC1064 wurden die Versuche mit 50 und 25 mg/L RR198

(hy., tech.) auf Magnetrührern durchgeführt. Da das Granulat dabei z.T. zerstört wird (s.o.), kann hier nur qualitativ festgestellt werden, ob sich identische Gleichgewichtszustände ergeben. Beim AT wurden Isothermen für RB5 (hy.) mit Granulat und gemahlenem Sorbens aufgenommen. Die Granulat-Proben wurden geschüttelt. Wie in 11.2 gezeigt, gibt es keine Unterschiede in der Gleichgewichtsbeladung. Für das GEH wurden keine entsprechenden Versuche durchgeführt, da dieses Material bereits durch die Reibung beim Schütteln zerstört wird.

8.3.2 Screening-Versuche

Aktivkohle Zum Vergleich mit den anderen Sorbentien wurde z.T. auch Aktivkohle (AK) untersucht. Hierfür wurden zunächst 4 AK (Norit W35, PCO-Super, OXOR und Chemviron Filtrasorp, gemahlen) qualitativ verglichen. Dazu wurden je 100 mL RR198-Lösung (hy., 50 mg/L tech.) mit 1 g/L AK versetzt und nach 20 h die Restfärbung gemessen. Die AK mit der geringsten Restfärbung (Norit W35) wurde für die weiteren Versuche verwendet.

Sorbentien Im ersten Screening wurden je 100 mg/L (tech.) Lösungen des Farbstoffs R. Red 120 ohne Calcium und mit 5 mmol/L Ca-Zugabe mit 10 g/L Sorbens (Originalgranulat, ohne Vorbehandlung) versetzt und für 24 h mit Magnetrührern gerührt. Eingesetzt wurden 2 Zeolithe, 3 Adsorberharze, ein stark basischer Anionentauscher, die AK Norit W35 sowie GEH.

Bei späteren Screening-Versuchen neue hinzugenommener Sorbentien (dem Harz P12 und den schwach basischen Tauschern P2 und MP62) wurde auf Erfahrungen zurückgegriffen und mit gemahlenem Sorbens gearbeitet (schnellere Gleichgewichtseinstellung). Die Konzentrationsverhältnisse wurden an Erfahrungen mit bekannten Sorbentien angepasst (2 g/L Farbstoff (tech.), 0,5-1 g/L Sorbens (feucht)).

8.3.3 Einflüsse verschiedener Parameter auf die Sorption

Versuche zu Temperatur-, pH- und Salzeinfluss wurden i.d.R. mit gemahlenem Sorbens durchgeführt, da so das Gleichgewicht deutlich rascher erreicht wurde. Temperatur, pH, Salzkonzentration etc. wurde bei gleicher Sorbens- und Sorbatkonzentration variiert, um qualitativ den Einfluss des entsprechenden Parameters festzustellen. Für ausgewählte Beispiele wurden zur Quantifizierung des Einflusses Vergleichsisothermen bei zwei Parameterwerten (verschiedene pH-Werte; mit/ohne 2 mmol/L Ca; mit/ohne 100 mmol/L Na₂SO₄) aufgenommen.

8.3.4 Aufnahme von Isothermen

Isothermen wurden im Batchversuch i.d.R. mit gemahlenem Sorbens und teilweise zum Vergleich mit Originalgranulat aufgenommen. Variation der Konzentration und Variation der Sorbensmenge wurde verglichen. Die meisten Isothermen

wurden mit standardisiertem Medium — ohne Ca oder 2 mM CaCl_2 , neutraler pH-Wert — aufgenommen. Ausnahmen siehe 8.3.3.

8.3.5 Regeneration der Sorbentien

Screening Erster Schritt zur Auswahl geeigneter Regeneriermittel zur Regeneration der Sorbentien (Desorption der sorbierten Stoffe) ist ein entsprechendes Screening. Hierbei wurden definierte Mengen (meist 100 mg Feuchtgewicht) von Sorbens mit bekannter Beladung einmal oder mehrfach für eine bestimmte Zeit mit definierten Volumina der Testlösungen (je nach Versuch 5-50 mL) versetzt und geschüttelt. Die Versuche fanden bei 20 °C in der Klimakammer statt. Anschließend konnte über Messung der Konzentration des desorbierten Farbstoffes der Regenerationsgrad bestimmt werden.

Regeneration und Wiederbeladung Nach Auswahl eines geeignet erscheinenden Regeneriermediums wurde die zyklische Beladung und Regeneration untersucht. Hierzu wurde Sorbens als dünne Schicht in eine mit Glasperlen ähnlichen Durchmessers (ca. 1mm) befüllte Glassäule ($d=2,4$ cm, $L=4$ cm) eingebracht und im Kreislauf oder Durchfluss mit der Sorptivlösung (Modelllösung oder Abwasser) beschickt. Nach einer bestimmten Zeit wurde — nach einem Spülschritt mit v.e. Wasser — mit dem Regeneriermedium im Kreislauf oder Durchfluss regeneriert. Nach einem weiteren Spülschritt wurde erneut wie zuvor beladen. Durch Vergleich der Durchbruchkurven (bzw. Konzentrationsabnahme in der Sorptivlösung) vor und nach einem oder mehreren Regenerationszyklen wurde die Wiederbeladbarkeit der Sorbentien nach der Desorption betrachtet. Die Versuche wurden ohne Temperaturregelung bei Raumtemperatur (20°C-30°C) durchgeführt. Die genauen Bedingungen finden sich bei den jeweiligen Ergebnissen.

Konditionierung Wie in 4.4.2 erläutert, müssen schwach basische AT ggf. konditioniert werden. Der schwach basische Tauscher MP62 wurde für Batch-Versuche ca. 16 h in 0,1 M HCl aufbewahrt, bei Konditionierung im Kleinfilter (siehe Regeneration und Wiederbeladung) wurde ca. 16 h im Kreislauf mit 0,1 M HCl beschickt. Beladungsangaben für MP62 beziehen sich auf Trockensubstanz nicht konditionierten Materials. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,7, d.h. 1 gTS konditioniert (Cl-Form) entspräche 0,7 gTS bezogen auf Rohmaterial (OH-Form).

8.3.6 Versuche zur Kinetik der Film- und Korndiffusion

Die Stoffübergangskoeffizienten der Filmdiffusion und der Korndiffusion wurden gemessen. Der Stoffübergangskoeffizient der Filmdiffusion wurde mittels Kleinfilter-Durchfluss-Test ermittelt (vgl. 4.6): In einem Kleinfilter ($d=2,4$ cm, $L=4$ cm) wurde eine Schicht Sorbens (1-2 g, feucht) in eine Packung aus Glasperlen ($d=1$ mm) eingebracht. Das Sorbens wurde mit Farbstoffmodelllösung (2-10 mg/L

(tech.)) beschickt. Bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten (1,6 m/h) wurde die — über Zeiträume von bis zu 30 min. konstante — Ablaufkonzentration on-line photometrisch gemessen. Aus den Ergebnissen kann, wie in 4.6 dargestellt, der Stoffübergangskoeffizient und daraus der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Für die Ermittlung des Oberflächendiffusionskoeffizienten der Korndiffusion wurde eine kleine Packung Sorbens (100-200 mg, feucht) definierter Korngröße in einer kleinen Säule ($d=5$ mm) mit hoher Geschwindigkeit (>100 m/h) im Kreislauf mit Farbstofflösung (300 bzw. 500 mL, 50 mg/L tech.) durchspült. Der Konzentrationsverlauf wurde zu Anfang (10-60 h) on-line alle 3-10 min., später für bis zu 24 Tage im Abstand von ein oder mehreren Tagen gemessen. Die Filmdiffusion kann bei diesen Strömungsverhältnissen vernachlässigt werden. Durch Anpassungsrechnung kann nun, wie in 4.6 dargestellt, der kinetische Parameter der Korndiffusion, in diesem Fall der Oberflächendiffusionskoeffizient D_s bestimmt werden.

8.3.7 Versuche mit Adsorbersäulen / Durchbruchskurven

Durchbruchskurven wurden für alle Sorbentien wie folgt aufgenommen: Das Medium wurde mittels Schlauchpumpe von oben oder unten über das in Glassäulen von 20-25 mm Durchmesser gefüllte Sorbens gepumpt. In regelmäßigen Zeitintervallen wurden Momentan- und Mischproben des Säulenablaufes genommen. Versuche wurden mit OC1064 (Harz), S6328a (stark basischer AT), MP62 (schwach basischer AT) und GEH durchgeführt, die Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 wurden verwendet. Die Versuche unterscheiden sich des weiteren durch folgende Parameter: Korngrößenverteilung des Sorbens, Säulendurchmesser, Bettvolumen (BV), kontinuierliche oder diskontinuierliche Fahrweise und Filtergeschwindigkeit (0,2-0,6 m/h und 3-8 BV/h).

9 Eigenschaften der Farbstoffe

Die Strukturformeln aller verwendeten Farbstoffe (vgl. 7.1.2) sind in Bild 9.1 dargestellt. Eine Tabelle der Farbstoffe mit Reinfarbstoffgehalten etc. findet sich in Anhang A.1. Ergänzend zum Sorptionsverhalten werden im Folgenden einige Eigenschaften der Farbstoffe beschrieben. Konzentrationsangaben mit dem Zusatz "tech." bedeuten, dass sich die Konzentrationsangabe auf die Einwaage des technischen Produktes, also nicht auf Reinfarbstoff, bezieht (vgl. 7.2 und 8).

Das Hydrolyseverhalten muss zur Standardisierung der vollständigen Hydrolyse und zur Beurteilung der Zusammensetzung nicht hydrolysierter Lösungen bekannt sein. Die Flüssigdiffusionskoeffizienten werden für die Filtermodellierung benötigt, während die pH-Titrationen bei der Interpretation von pH-Effekten helfen können. Die Aggregation wurde im Zusammenhang mit Salzeffekten bei der Sorption betrachtet (siehe insbesondere Kap. 11).

9.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse von Reaktivfarbstoffen ist in 3.1.1 beschrieben. Die verwendeten Farbstoffe (siehe Bild 9.1) haben Vinylsulfon- (VS) und/oder Monochlortriazinanker (MCT). Für VS-Anker gibt es drei mögliche im Verlauf der Hydrolyse auftretende Formen, im folgenden Hydrolyseformen (des Farbstoffs) genannt, und zwar: Die ursprüngliche Sulfatoethylsulfonform (S), die aktive Vinylsulfon-Form (VS) und die abreagierte Hydroxyethylsulfonform (HS). Beim MCT-Anker treten die Chloridform (Cl) und die OH-Form auf (vgl. Bild 3.1). Für die Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 wurde das Auftreten der verschiedenen Formen unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wie in 8.1.1 beschrieben. Die Hydrolyseformen werden mit dem Farbstoffnamen und der Form der beiden Anker benannt; so steht z.B. RB5-S/VS für RB5 mit einem Anker in der S-Form und einem aktivierten (VS) Anker. Die 50 mg/L Lösungen der 3 Farbstoffe verhalten sich wie in Tabelle 9.1 dargestellt. Hochkonzentrierte Stammlösungen im g/L Bereich können sich anders verhalten.

Die Hydrolyse wurde ausgehend von der von Cee und Gassparic (1968) beschriebenen Methode (lösen in 0,1 M KOH, 10 min. kochen) standardisiert. Zur vollständigen Hydrolyse wurden die Farbstoffe in 0,1 M NaOH gelöst und für ca. 10 min. auf über 90°C erhitzt. Dabei erhält man zu 95-100% die vollständig hydrolysierte Form. Die Zwischenformen können je nach Farbstoff unterschiedlich selektiv hergestellt werden. Bei RB5 kann fast 90% RB5-VS/VS hergestellt werden, indem sofort nach dem Auflösen in NaOH mit HCl neutralisiert wird. Bei RR198 lassen sich die Zwischenstufen nur weniger rein herstellen.

In Standardlösungen im Konzentrationsbereich 50-100 mg/L Farbstoff (tech.) sind die Hydrolyseformen bei RR120 von alleine stabil, bei RR198 werden sie durch Einstellen auf pH 3,7 zuverlässig konserviert. Bei RB5 kann die Hydroly-

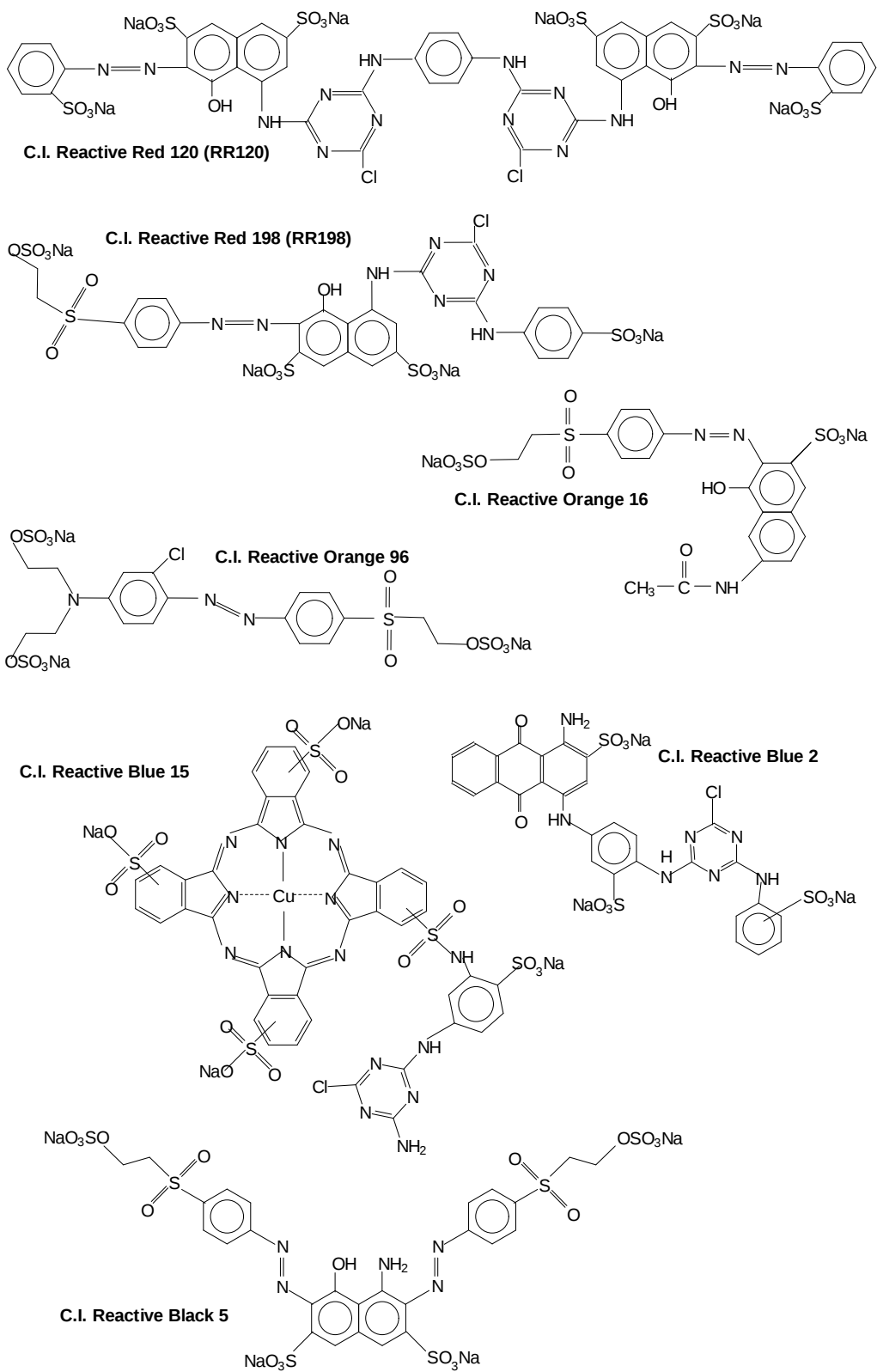


Bild 9.1: Strukturformeln aller verwendeten Farbstoffe, unhydrolysiert.

Tabelle 9.1: Autohydrolyse der Farbstoffe in verdünnter Lösung: Verteilung der Hydrolyseformen von RB5, RR198 und RR120 in frischer Lösung, nach 1 Tag und nach 1 Woche.

Farbstoff	frisch	nach 1 Tag	nach 1 Woche
RB5	78% S/S	68% S/S	12% S/S; 45% S/VS
	22% S/VS	32% S/VS	44% VS/VS
RR198	Cl/S	72% Cl/S	49% Cl/S
	wenig Cl/VS	28% Cl/VS	51% Cl/VS
RR120	100% Cl/Cl	100% Cl/Cl	fast 100% Cl/Cl
			Spuren Cl/OH

se von RB5-S/S zu RB5-S/VS bei pH 3,5 nicht vollständig unterdrückt, jedoch deutlich verlangsamt werden. Stammlösungen (2,5 g/L Farbstoff tech.) ließen sich weder für RR198 noch für RB5 zuverlässig konservieren. Die vollständig hydrolysierten Lösungen bleiben natürlich stabil, eine Rückreaktion findet nicht statt.

9.2 Aggregation

Wie z.B. von Hamlin et al. (1999) und Hihara et al. (2000) beschrieben, neigen viele Reaktivfarbstoffe abhängig von Farbstoffkonzentration und Salzgehalt des Mediums zur Aggregation in Lösung. Dabei werden hauptsächlich Dimere gebildet (Hihara et al. 2000). Je höher der Salzgehalt desto höher ist i.d.R. der Dimerisierungsgrad. Nach Hamlin et al. (1999) und Hihara et al. (2000) kann der Dimerisierungsgrad anhand der Farbstoffspektren wie folgt beurteilt werden: Wenn Farbstoffspektren im sichtbaren Bereich zwei Maxima haben, werden diese dem Monomer und dem Dimer zugeordnet. Ein solches Spektrum zeigt z.B. RR120 bereits in salzfreier Lösung (siehe Bild 9.2 und Spektren in Anhang G). Auch die in der Literatur beschriebenen Maxima liegen wie bei RR120 nah beieinander. Nach Hamlin et al. (1999) gehört das Maximum bei der kürzeren Wellenlänge zur aggregierten Spezies. Hamlin et al. (1999) zeigten für zwei rote Azo-Reaktivfarbstoffe und Hihara et al. (2000) für drei blaue Reaktivfarbstoffe mit Triphenoxidiazin-Chromophor, dass die Aggregation mit zunehmendem Salzgehalt steigt.

Vergleiche der Spektren von RR120 bei Konzentrationen von 0-100 oder 1000 mmol/L verschiedener Alkali- und Erdalkalichloride zeigen eine deutliche Aggregationszunahme bei höheren Salzkonzentrationen. Bild 9.2 zeigt die unterschiedlich starke Wirkung der verschiedenen Kationen (links) und den mit höherer Salzkonzentration zunehmenden Aggregationseffekt am Beispiel von Calcium (rechts). Zweiwertige Ionen wirken stärker als einwertige, größere stärker als kleinere. Wie zu erwarten nimmt die Aggregation mit der Salzkonzentration zu. Bei 1000 mmol/L Ca fällt RR120 bereits aus. Bei RR5, RO96 und RB2 wurden nur Ca-

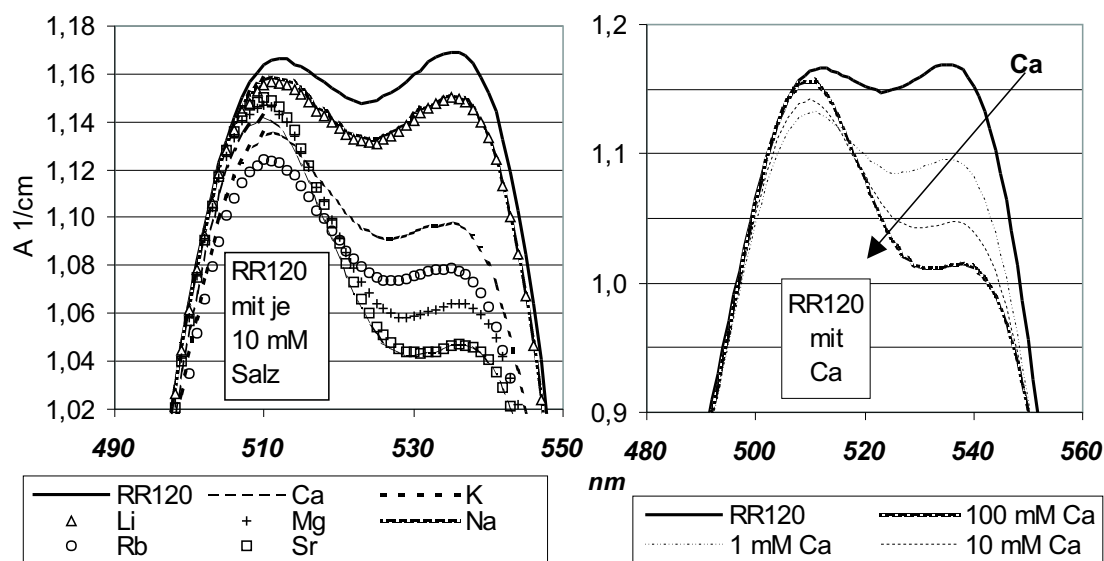


Bild 9.2: Veränderung der Spektren von RR120 durch Salzzugabe: Je 50 mg/L RR120, tech., unhydrolysiert; Zugabe von verschiedenen Chloriden.

Konzentrationen von 0 bis 100 mmol/L untersucht. Bei RB5 und RB2 sieht man kein Doppelmaximum wie bei RR120, jedoch jeweils eine leichte relative Verschiebung des Maximums des relativ breiten Peaks hin zu kürzeren Wellenlängen. Bei RO96 lässt sich kein Effekt messen. Das unterschiedliche Verhalten der Farbstoffe lässt sich zum Teil mit ihrer unterschiedlichen Größe und Hydrophobie erklären: Der große, relativ hydrophobe Farbstoff RR120 neigt am stärksten, der kleinste Farbstoff RO96 am wenigsten zur Aggregation.

9.3 pH-Titrationen

Wie in 8.1.3 beschrieben wurden Lösungen der Farbstoffe RR198, RR120 und RB5 (alle hydrolysiert) mit NaOH von pH 3,5 bis pH 10 sowie RR198 und RB5 mit HCl von pH 3 bis pH 1 titriert. So konnten die Pufferbereiche der Substanzen bestimmt werden und damit auch die Bereiche in welchen Sulfatgruppen — und ggf. andere Gruppen — protoniert werden. Die Titrationskurven sind in Anhang F dargestellt. RB5 puffert im Bereich pH 1 bis 0,7; RR198 im Bereich 2 bis 1. RR120 fällt bei pH-Werten $<$ ca. 3-4 aus. Im höheren, für die Sorptionsexperimente relevanten, pH-Bereich, verhalten sich die Farbstoffe wie folgt: RR198 puffert deutlich zwischen 3,5 und 4 und schwächer zwischen 7,5 und 9. RB5 puffert von pH 3,5 bis 4,5 und von pH 6,5-7,5; RR120 am deutlichsten zwischen pH 3,25 und 4,7, also in dem Bereich in dem die Ausfällung beginnt. Vermutlich werden im Bereich 3-5 die Sulfatgruppen protoniert, was im Falle von RR120 zur Ausfällung führt, da mit sinkender Ladung die Hydrophobie des Moleküls zu- und damit die

Löslichkeit abnimmt. Im pH-Bereich unter 1 und im oberen pH-Bereich konnte keine Pufferung gemessen werden.

9.4 Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe in wässriger Lösung können zum einen über empirische Formeln (siehe 4.6) und zum anderen über KleinfILTERversuche (siehe 8.3.6 und 4.6) bestimmt werden.

Bei der KleinfILTERmethode wurde D_L wie in 4.6.3.1 dargestellt aus den Gleichungen (4.16)-(4.18) in Kombination mit Gl. (4.22) bzw. (4.21) bestimmt. Die Ergebnisse der KleinfILTERversuche und die Berechnungen nach Worch (1993) (4.24) sind in Tabelle 9.2 gegenübergestellt.

Tabelle 9.2: Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe RR198, RR120 und RB5 nach KleinfILTERmethode mittels der Gleichungen von Gnielinski (4.21) und Wilson und Geankoplis (4.22) ermittelt und nach Worch (1993) (4.24) berechnet.

Fst.	M ¹⁾ g/mol	D_{Gn} ²⁾ $10^{-10}m^2/s$	D_{WG} ³⁾ $10^{-10}m^2/s$	D_{Worch} $10^{-10}m^2/s$	D_{Gn}/D_{Worch}
RR198	795	$2,9 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,2$	5,4	0,54
RR120	1295	$2,3 \pm 0,35$	$1,2 \pm 0,4$	4,2	0,55
RB5	742	$2,7 \pm 0,35$	$1,75 \pm 0,3$	5,6	0,48

1) Molmasse des hydrolysierten Farbstoffes; 2) nach (4.22); 3) nach(4.21)

Es fällt auf, dass die nach Worch (1993) berechneten Diffusionskoeffizienten größer als die nach der KleinfILTERmethode mittels der Gleichung von Gnielinski bestimmten sind. Ein Vergleich mit von Ulmer (1998) in einer Diaphragma-Zelle sowie mit KleinfILTERmethode bestimmten Diffusionskoeffizienten für aromatische Sulfonate zeigt, dass auch hier die gemessenen Koeffizienten geringer als die nach (4.24) berechneten sind, und zwar um einen Faktor 0,6-0,8. Offenbar gibt es bei großen Sulfonaten eine systematische Abweichung von der empirischen Korrelation. Möglicher Grund hierfür ist, dass die empirische Formel mit kleineren, unpolareren Stoffen entwickelt wurde, und daher für sehr große, ionische Stoffe nicht mehr exakt gilt.

Andererseits ist die KleinfILTER-Messmethode fehlerbehaftet: Erstens haben die Werte eine relativ große Schwankungsbreite, hier etwa 10-15%. Auch Ulmer (1998) ermittelte die Koeffizienten mit Fehlern von 4-24% (Mittelwert ca. 7%). Zweitens hängen die berechneten Zahlenwerte deutlich von der verwendeten Formel zur Berechnung von Sh aus Re und Sc ab. In Tabelle 9.2 sind daher zum Vergleich die nach Gnielinski (1978) und nach Wilson und Geankoplis (1966) berechneten Werte angegeben. Berechnet man mittels Gleichung (4.19), obwohl Sc etwas oberhalb des angegebenen Gültigkeitsbereiches liegt, so ergeben sich

ähnliche Werte wie nach Gnielinski. Laut Ulmer (1998) hat sich die Gnielinski-Gleichung besonders gut bewährt. Aufgrund dieser Angabe sowie aufgrund der Übereinstimmung mit der dritten Korrelation wurden diese Werte für den Vergleich herangezogen.

10 Cucurbituril — Ergebnisse

10.1 Löslichkeit in Salzlösungen und Komplexbildung mit Kationen

Wie in Kap. 5 dargestellt, bildet Cucurbituril in wässriger Lösung Komplexe mit Kationen, wodurch sich seine Löslichkeit erhöht. Dieser Aspekt war von Interesse, da (Textil-)Abwässer verschiedene Salze in z.T. hohen Konzentrationen enthalten können. Die Betrachtung auch von Salzen, die in Abwässern eher nicht zu erwarten sind, sollte der Aufklärung von Korrelationen und ggf. Mechanismen dienen. Nach der in 8.2 beschriebenen Methode wurde die Löslichkeit von Cucurbituril in verschiedenen Salzlösungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Bild 10.1 dargestellt.

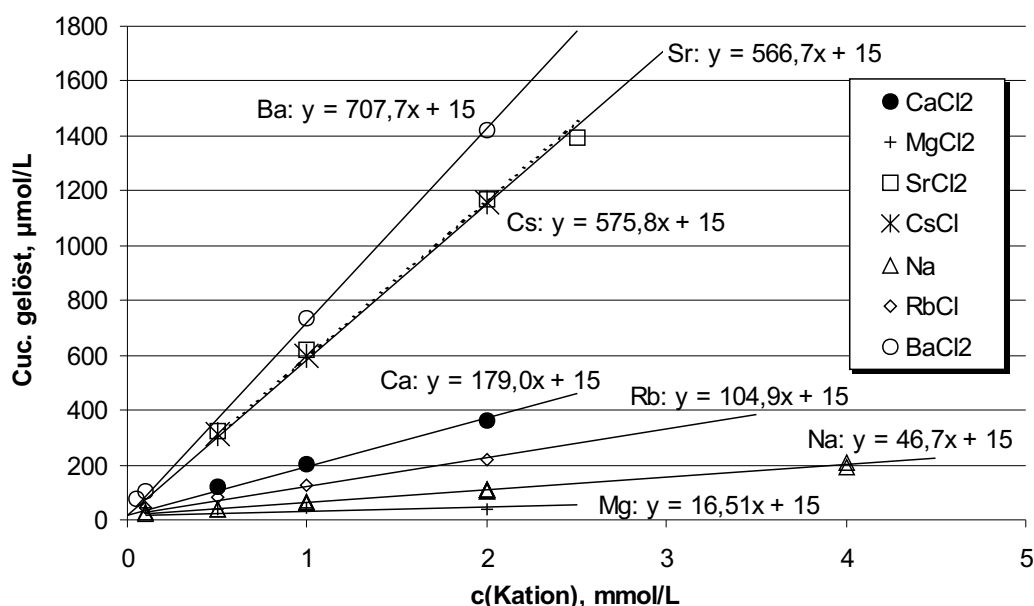


Bild 10.1: Löslichkeit von Cucurbituril in Salzlösungen verschiedener Konzentration. Verwendet werden Chloride; bei Natrium Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat.

Offenbar steigt die Auflösungswirkung mit steigendem Ionenradius und zweiwertige Kationen haben einen stärkeren Effekt als einwertige (vgl. 10.1.1.4). Eine Ausnahme bildet Mg^{2+} , vermutlich aufgrund seiner großen Hydrathülle. Die Korrelation zwischen Salzkonzentration und Cucurbiturillöslichkeit ist im untersuchten Konzentrationsbereich bei allen Salzen eindeutig linear.

In der Literatur (siehe Kap. 5) finden sich Annahmen über Komplexstöchiometrien Cucurbituril:Kation von 1:2 (Buschmann et al. 1992, Hoffmann et al.

1994) bis 1:4 (Jeon et al. 1996). Mit Massenwirkungsgesetz, Stoffbilanzen und entsprechenden Modellannahmen kann für jede Stöchiometrie die Löslichkeit als Funktion der Salzkonzentration beschrieben werden; die Komplex-Konstanten sind hierbei freie Parameter und können durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse bestimmt werden (s.u.). Bei mehr als 2 Metallliganden muss iterativ berechnet werden. Die Berechnungen für 1:1 und 1:2 Komplexe sind im Folgenden dargestellt:

10.1.1 Stöchiometrie der Cucurbituril-Metall-Komplexe

Zur Betrachtung verschiedener Modelle zur Komplexierung von Kationen durch Cucurbituril werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Kationen werden an den Cucurbiturilöffnungen komplexiert.
2. Die - geladenen - Komplexe sind in den auftretenden Konzentrationen vollständig gelöst.
3. Es gibt eine konstante Konzentration frei gelösten Cucurbituril ($15 \mu\text{mol/L}$).
4. Es gibt einen Bodensatz an ungelöstem Cucurbituril.

Es können nun verschiedene mögliche Komplexstöchiometrien für die Komplexierung von Kationen an Cucurbituril angenommen werden. Daraus ergeben sich entsprechende Massenwirkungsgesetz(MWG)-Gleichungen und Bilanzen. Diese Gleichungssysteme können so aufgelöst werden, dass die Gesamtmenge des gelösten Cucurbituril (Cuc_t , vgl. (10.6) und (10.12)) aus den Konstanten und der frei gelösten Cucurbiturilkonzentration berechnet werden kann. Cuc_t kann andererseits mittels TOC gemessen werden. Durch Anpassung für mehrere Kationenkonzentrationen (M_t) können dann die Konstanten bestimmt werden.

Folgende MWG-Modelle können für 1:1 und 1:2 Stöchiometrien formuliert werden:

- Cuc:Metall-Kation nur 1:1-Komplexe:

$$K_1 = \frac{[CucM]}{[Cuc] \cdot [M]} \quad (10.1)$$

- Cuc:Metall-Kation 1:1 und 1:2-Komplexe:

$$K_2 = \frac{[CucM_2]}{[CucM] \cdot [M]} \quad (10.2)$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[CucM_2]}{[Cuc] \cdot [M]^2} \quad (10.3)$$

Mit: $c(Cuc)_{frei} = [Cuc]$; $c(Kation)_{frei} = [M]$.

10.1.1.1 Nur 1:1 Komplexe

Für eine 1:1-Söchiometrie kann wie folgt gerechnet werden:

$$[M] = M_t - [CucM] = M_t - K_1[Cuc][M] \quad (10.4)$$

$$[M] = \frac{M_t}{(1 + K_1[Cuc])} \quad (10.5)$$

$$Cuc_t = [Cuc] + [CucM] = [Cuc] + [M]K_1[Cuc] \quad (10.6)$$

$$Cuc_t = [Cuc] + \frac{M_t}{1 + K_1[Cuc]} \cdot K_1[Cuc] \quad (10.7)$$

$$Cuc_t = [Cuc] + M_t \cdot \left(\frac{K_1[Cuc]}{(1 + K_1[Cuc])} \right) \quad (10.8)$$

Mit: $c(Kation)_{total} = M_t$; $c(Cuc)_{total} = Cuc_t$.

Damit hinge Cuc_t linear von M_t ab, was den experimentellen Ergebnissen entspricht. In Gleichung (10.8) entspricht dann der erste Term ($[Cuc]$) dem y-Achsenabschnitt und der Bruch ($(K_1[Cuc])/(1 + K_1[Cuc])$) der Steigung der entsprechenden Geraden (vgl. hierzu auch Bild 10.1).

K_1 könnte somit aus dieser Geraden, also aus der jeweiligen Regressionsgeraden aus Bild 10.1, berechnet werden:

$$Steigung = \frac{K_1[Cuc]}{1 + K_1[Cuc]} \quad (10.9)$$

$$K_1 = \frac{Steigung}{[Cuc] - [Cuc] \cdot Steigung} \quad (10.10)$$

Mit K_1 in L/mol und $Steigung$ in mol/mol.

10.1.1.2 1:1 und 1:2 Komplexe

Folgende Bilanzen ergeben sich für 2 mögliche Komplexe aus (10.1, 10.2, 10.3):

$$M_t = [M] + [CucM] + 2[CucM_2] \quad (10.11)$$

$$Cuc_t = [Cuc] + [CucM] + [CucM_2] \quad (10.12)$$

Wenn $[M]$ bekannt ist, kann daraus einfach $[CucM]$ und daraus $[CucM_2]$ berechnet werden:

$$[CucM] = K_1[Cuc][M] \quad (10.13)$$

$$[CucM_2] = K_2[CucM][M] = K_2K_1[Cuc][M]^2 \quad (10.14)$$

Nun wird mittels (10.11), (10.13) und (10.14) $[M]$ berechnet:

$$[M] = M_t - [CucM] - 2 \cdot [CucM_2] \quad (10.15)$$

$$[M] = M_t - K_1[Cuc][M] - 2K_2K_1[Cuc][M]^2 \quad (10.16)$$

Es ergibt sich die quadratische Gleichung

$$0 = [M]^2 + [M] \left(\frac{1}{2K_1K_2[Cuc]} + \frac{1}{2K_2} \right) - \frac{M_t}{2K_1K_2[Cuc]} \quad (10.17)$$

Und damit:

$$p = \frac{1}{2K_1K_2[Cuc]} + \frac{1}{2K_2} \quad (10.18)$$

$$q = -\frac{M_t}{2K_1K_2[Cuc]} \quad (10.19)$$

$$\begin{aligned} [M] = & - \left(\frac{1}{4K_1K_2[Cuc]} + \frac{1}{4K_2} \right) \\ & + \sqrt{\left(\frac{1}{4K_1K_2[Cuc]} + \frac{1}{4K_2} \right)^2 + \frac{M_t}{2K_1K_2[Cuc]}} \end{aligned} \quad (10.20)$$

Gleichung (10.20) lässt sich vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} [M] = & -\frac{1}{4K_2} \cdot \left(\frac{1}{K_1[Cuc]} + 1 \right) \\ & + \frac{1}{4K_2} \cdot \sqrt{\frac{1}{K_1^2[Cuc]^2} (1 + K_1^2[Cuc]^2 + 2K_1[Cuc] + 8K_1K_2M_t[Cuc])} \end{aligned} \quad (10.21)$$

$$\begin{aligned} [M] = & \frac{1}{4K_2} \cdot \left(-\frac{1}{K_1[Cuc]} - 1 \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{1}{K_1^2[Cuc]^2} (1 + K_1^2[Cuc]^2 + 2K_1[Cuc] + 8K_1K_2M_t[Cuc])} \right) \end{aligned} \quad (10.22)$$

$$\begin{aligned} [M] = & \frac{1}{4K_2} \frac{1}{K_1[Cuc]} \cdot \\ & \left(-1 - K_1[Cuc] + \sqrt{1 + K_1^2[Cuc]^2 + 2K_1[Cuc] + 8K_1K_2M_t[Cuc]} \right) \end{aligned} \quad (10.23)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit wird A eingeführt:

$$A = -1 - K_1[Cuc] + \sqrt{1 + K_1^2[Cuc]^2 + 2K_1[Cuc] + 8K_1K_2M_t[Cuc]} \quad (10.24)$$

$$[CucM] = \frac{1}{4K_2} \cdot A \quad (10.25)$$

$$[CucM_2] = \frac{1}{16K_1K_2[Cuc]} \cdot A^2 \quad (10.26)$$

Cuc_t wird durch Einsetzen von (10.25) und (10.26) in (10.12) berechnet. Es ergibt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen M_t und Cuc_t . Allerdings können für verschiedene Werte der Konstanten K_1 und K_2 Kurven Cuc_t von M_t berechnet werden. Die Kurvenverläufe sind deutlich konvex ($d^2x/dy^2 > 0$) solange nicht $K_2 \ll K_1$.

10.1.1.3 Vergleich der Komplexierungsmodelle mit den Experimenten

Im Experiment wird im betrachteten Konzentrationsbereich ein linearer Zusammenhang zwischen Metallionenkonzentration und gelöster Cucurbiturilkonzentration festgestellt (siehe oben; Bild 10.1). Diese Ergebnisse lassen sich mit der Annahme der Bildung von nur oder hauptsächlich 1:1 Komplexen beschreiben. Somit bleibt — bei Gültigkeit der Modellvoraussetzungen — nur das durch (10.1) beschriebene Modell bzw. Gl.(10.3) mit $K_2 \ll K_1$ übrig, was auf dasselbe hinausläuft. Eine mögliche physikalische Erklärung hierfür ist, dass der positiv geladene 1:1 Komplex nicht oder nur sehr schwer ein weiteres Kation anlagern kann.

10.1.1.4 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

Komplexstabilitätskonstanten In Tabelle 10.1 sind die nach (10.10) berechneten Werte sowie die Cucurbituril-Löslichkeit in Lösungen mit 1 mmol/L der jeweiligen Kationen dargestellt. Entsprechende Literaturwerte finden sich in Tabelle 5.1.

Tabelle 10.1: Berechnete Komplexstabilitätskonstanten für Cucurbituril und Kationen; Löslichkeit in Salzlösungen mit $c(\text{Kation})=1 \text{ mmol/L}$ bei 20°C .

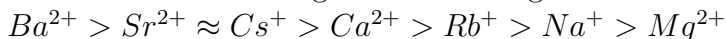
Kation	Li ⁺	Na ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
logK ₁ *)	3,51	3,51	3,89	4,96	3,05	4,16	4,94	5,21
Löslichkeit μmol/L **)	16	62	120	591	32	194	582	723

*) K in L/mol, **) Löslichkeit bei 20°C , 1 mM Kation.

Die Konstanten unterscheiden sich von den Literaturwerten. Im Vergleich zu Buschmann et al. (1992), die auch in Wasser arbeiteten, ergeben sich zwar andere

Zahlenwerte, die relative Reihenfolge der Konstanten stimmt jedoch überein, außer dass Buschmann et al. bei Ba^{2+} keine Erhöhung der Löslichkeit feststellten. Im Vergleich zu Hoffmann et al. (1992) und Buschmann (1997), die in Ameisensäure/Wasser arbeiteten, ergibt sich jedoch neben den aufgrund der unterschiedlichen Medien zu erwartenden anderen Zahlenwerten auch eine andere Reihenfolge:

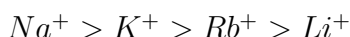
In dieser Studie wurde folgende Reihenfolge ermittelt:



Dem steht folgende Reihenfolge bei Buschmann (1997) gegenüber:



Dies stimmt mit den Daten von Hoffmann et al. (1996) überein:



Ein möglicher Grund für die Unterschiede wären grundsätzlich unterschiedliche Komplexbildungsmechanismen (oder Einflüsse auf dieselben) in Wasser und in 50%iger Ameisensäure. Auch mit unterschiedlichen Löslichkeiten der Komplexe — so dass ein direkter Schluss von der Löslichkeit auf die Komplexstabilität und umgekehrt nicht gerechtfertigt wäre — ließen sich die Diskrepanzen erklären. Eine abschließende Klärung dieser Fragen war jedoch anhand der vorliegenden eigenen Daten und Literaturwerte nicht möglich.

Löslichkeit Mittels des aufgestellten Modells (siehe 10.1.1.1) lassen sich die Ergebnisse auch mit Literaturdaten zur Löslichkeit von Cucurbituril bei höheren und niedrigeren Kationenkonzentrationen vergleichen. Ein Vergleich mit den aus Buschmann et al. (1992) berechneten Löslichkeiten im Bereich 0,01-0,5 mmol/L ($c(\text{Kation})$) ergibt eine recht gute Übereinstimmung bei Rb^+ und Na^+ , bei Ca^{2+} und Cs^+ waren die Verläufe bei Buschmann et al. (1992) sehr viel flacher, im Falle von Ba^{2+} beobachteten sie im Gegensatz zu der hier dargestellten starken Auflösung keinen Anstieg der Löslichkeit. Jeon et al. (1996) geben die Löslichkeit in 0,2-molaren Lösungen von Na_2SO_4 , CsCl , CaCl_2 , LiCl und KCl an. Ein Vergleich mit nach dem oben dargestellten Modell (10.7) extrapolierten Daten ergibt folgendes Bild: Für 0,2 M Ca^{2+} und 0,4 M Na^+ ergeben sich niedrigere Werte als in der genannten Literatur, für 0,2 M Cs^+ jedoch deutlich höhere. Wie in 10.1.1.2 erwähnt, ergeben sich unter der Annahme von 1:1 und 1:2 Komplexen Kurven mit positiver 2. Ableitung ($d^2x/dy^2 > 0$). Daher wurde überprüft, ob die Konstanten K_1 und K_2 so gesetzt werden können, dass mittels der Annahme von 1:1 und 1:2 Komplexen sowohl der praktisch lineare Verlauf zwischen 0,0001 und 0,002 mol/L als auch die Literaturwerte für 0,2 und 0,4-molare Lösungen beschreiben werden können. Dies gelingt für Ca^{2+} und Na^+ , wenn, wie oben vorgeschlagen, $K_2 \ll K_1$ gesetzt wird. Für Cs^+ gelingt eine Anpassung natürlich nicht. Die Werte für K_1 entsprechen in etwa den in Tabelle 10.1, die Werte für K_2 sind deutlich geringer. Im Einzelnen ergibt sich für Na^+ $\log K_1 = 3,51$ und $\log K_2 = 1,14$ und für Ca^{2+} $\log K_1 = 4,13$ und $\log K_2 = 1,7$.

Da diese Berechnungen jedoch auf nur jeweils einem Datenpunkt für Kationenkonzentrationen größer 2 mmol/L beruhen, wären zur endgültigen Absicherung

des stöchiometrischen Modells und der entsprechenden Zahlenwerte der Konstanten weitere Versuche zur Aufnahme von Daten im Konzentrationsbereich 2-200 mmol/L notwendig.

10.2 Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

10.2.1 Ioneneinflüsse auf die Farbstoffentfernung

10.2.1.1 Calciumeinfluss

Die starke Abhängigkeit der Farbstoffentfernung mit Cucurbituril von Salzen ist eine Zufallsentdeckung: Die Entfernung von Farbstoffen aus Leitungswasser ist — unter sonst gleichen Bedingungen — um Größenordnungen besser als aus Milipore Wasser. Dies lässt sich durch den in Bild 10.2 dargestellten Ca-Einfluss erklären.

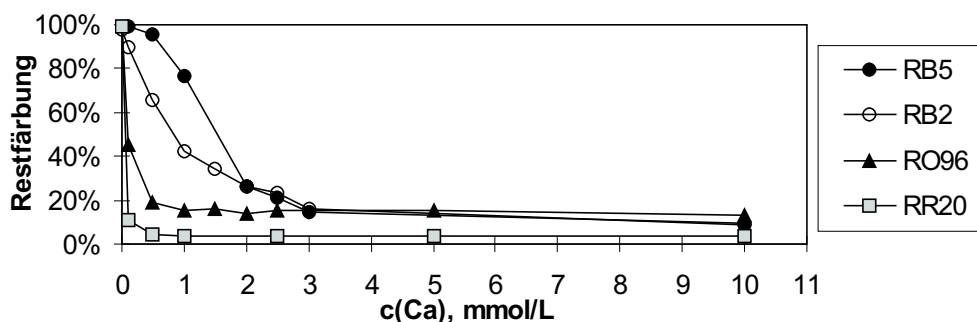


Bild 10.2: Einfluss von Ca^{2+} (CaCl_2) auf die Entfernung von Farbstoffen mit Cucurbituril. 50 mg/L Cuc; 50 mg/L Fst. (tech.), bei RO96 100 mg/L; pH 5-8.

Ein Vergleich mit Tabelle 10.1 und Bild 10.1 zeigt, dass sich das dosierte Cucurbituril bei den vorliegenden Calciumkonzentrationen in rein wässrigem Medium vollständig auflösen würde. In Gegenwart sorbierender Farbstoffe löst sich Cucurbituril offenbar wesentlich weniger auf. Diese Beobachtung bestätigt sich, wie die in 10.2.1.2 gezeigten Ergebnisse belegen, auch für andere Ionen. — Zu mechanistischen Überlegungen siehe folgende Abschnitte.

10.2.1.2 Einfluss von Alkali- und Erdalkalikationen auf die Farbstoffentfernung

Der Einfluss der Alkali- und Erdalkalimetalle auf die Farbstoffentfernung durch Cucurbituril sowie auf die Auflösung von Cucurbituril in denselben Versuchen wurde systematisch für mehrere Farbstoffe untersucht. Dabei wurden ausschließlich die entsprechenden Chloride eingesetzt, um einen Einfluss verschiedener Anionen auszuschließen (vgl. 10.2.1.3).

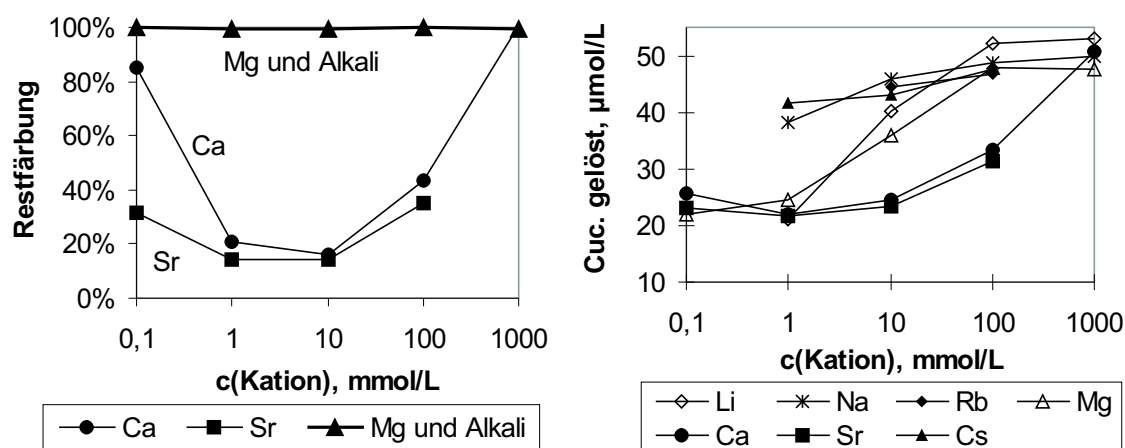


Bild 10.3: Einfluss von Kationen (als Chloride) auf die Entfernung von RO96 und auf die Cucurbiturillöslichkeit. Versuchsbedingungen: 50 mg/L Cuc., 50 mg/L Fst. (tech.), unhydrolysiert, pH 5-8, 20°C.

Für die meisten Farbstoffe zeigt sich folgendes Bild: Die zweiwertigen Kationen haben bis zu Konzentrationen von 10 mmol/L einen positiven Einfluss auf die Entfärbung, bei noch höheren Konzentrationen steigt die Restfärbung wieder an. Parallel zu diesem Anstieg nimmt auch die Auflösung von Cucurbituril zu, bis zu 100% der dosierten Menge bei 100-1000 mmol/L Salz. Die einwertigen Kationen haben keinen messbar positiven Effekt. Mit zunehmender Konzentration steigt aber die Auflösung von Cucurbituril. Diese Trends sind in Bild 10.3 beispielhaft für RO96 dargestellt. Die Verläufe für RB5 und RB2 sehen ähnlich aus.

Auffällig ist, dass bei den **Alkali**ionen im unteren Konzentrationsbereich ein stärkere Cucurbiturilauflösung erfolgt als bei Ca und Sr. Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu den in Tabelle 10.1 und Bild 10.1 dargestellten Daten. Es kann aber durch die oben aufgeführte These, dass die Sorption von Farbstoffen die Löslichkeit von Cucurbituril herabsetzt, erklärt werden.

Von den untersuchten Farbstoffen zeigt sich einzig bei RR120 auch ein positiver Einfluss der Alkaliionen, allerdings erst in höherer Konzentration als bei den Erdalkaliionen.

Folgende Erklärungsansätze für die Kationeneffekte sind möglich:

1. Ladungsausgleich: Die negative Ladung sorbierter Farbstoffanionen wird durch co-sorbierende Kationen ausgeglichen. Damit reduziert sich die elektrostatische Abstoßung und weitere Anionen können sorbieren.
2. Löslichkeit: In Gegenwart von Salzen sinkt die Löslichkeit der Farbstoffe. Eine geringere Löslichkeit bedeutet fast immer eine bessere Sorbierbarkeit.
3. Bildung von Farbstoffaggregaten: Kationen können als Brücken zur Zusammenlagerung von zwei oder mehr Farbstoffmolekülen wirken. Diese größeren

Aggregate sorbieren ggf. besser als einzelne Farbstoffmoleküle (vgl. 9.2).

4. Farbstoff-Kation-Cucurbituril-Aggregate: Kationen können an den Cuc-Portalen komplexiert werden; an die Kationen könnten sich wiederum die anionischen Farbstoffe anlagern.

Für einen Ladungsausgleich-Effekt spricht, dass das Zetapotential von suspendiertem Cucurbituril bei Zudosierung von Farbstoff von ca. -14 mV (Spanne der Messwerte: -5 bis -30 mV) auf ca. -45 mV (Spanne -29 bis -55 mV) absinkt, in Gegenwart von Ca^{2+} und Farbstoff jedoch wieder bei ca. -11 mV (Spanne -4 bis -12) liegt. Der für die verschiedenen Kationen stark unterschiedliche Einfluss spricht andererseits für eine spezifischere Wechselwirkung, wie z.B. Aggregatbildung mit Cucurbituril. Hierfür spricht auch, dass Kationen, die zu einer starken Auflösung von Cucurbituril führten (bzw. stabile Komplexe bilden), auch einen besonders stark positiven Effekt auf die Farbstoffentfernung haben.

Eine Calciumbilanz bei der Sorption zeigt, dass Calcium deutlich mitentfernt wird: 0,1 bis 1,6 μmol Ca^{2+} sorbiert pro μmol Farbstoff. Ein festes stöchiometrisches Verhältnis oder eine bestimmte Abhängigkeit desselben ließ sich nicht etablieren. Somit liefert auch der Versuch der Calciumbilanzierung keine ausreichenden Hinweise, um den Farbstoffbindungsmechanismus zu beschreiben.

Von weiteren Untersuchungen zur Aufklärung der beteiligten Mechanismen wurden zugunsten von Versuchen mit praxisrelevanteren Sorbentien abgesehen, siehe Kap. 11.

10.2.1.3 Einfluss verschiedener Anionen auf die Farbstoffentfernung

Die Untersuchung der Entfärbung bei 0,1 bzw. 1 bis 1000 mmol/L verschiedener Calcium- und Natriumsalze (bei 50 mg/L Cuc. und 50 mg/L RB5 tech.) ermöglicht die Einschätzung der Anionen-Einflüsse. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 und CaSO_4 zeigen nur geringe Unterschiede. Bei $\text{Na}(\text{NO}_3)$, NaCl und Na_2SO_4 wird erwartungsgemäß keine Entfärbung beobachtet. Einzig bei Na_2HPO_4 ergibt sich abweichend eine mit der Salzkonzentration abnehmende Restfärbung (40% bei 10 und 20% bei 100 und 1000 mmol/L). Worauf dieser positive Effekt des Phosphates auf die Entfärbung beruht, konnte nicht geklärt werden.

10.2.2 Einfluss des pH-Wertes auf die Farbstoffentfernung mit Cucurbituril

Neben Salzen beeinflusst auch der pH-Wert die Farbstoffentfernung mit Cucurbituril. Der pH-Einfluss bei verschiedenen Farbstoffen, z.T. auch bei unterschiedlichen Konzentrationen ist in Bild 10.4 dargestellt.

Hohe pH-Werte beeinflussen die Entfernung der meisten Farbstoffe negativ. Einige visuelle Beobachtungen deuteten darauf hin, dass sich Cucurbituril bei

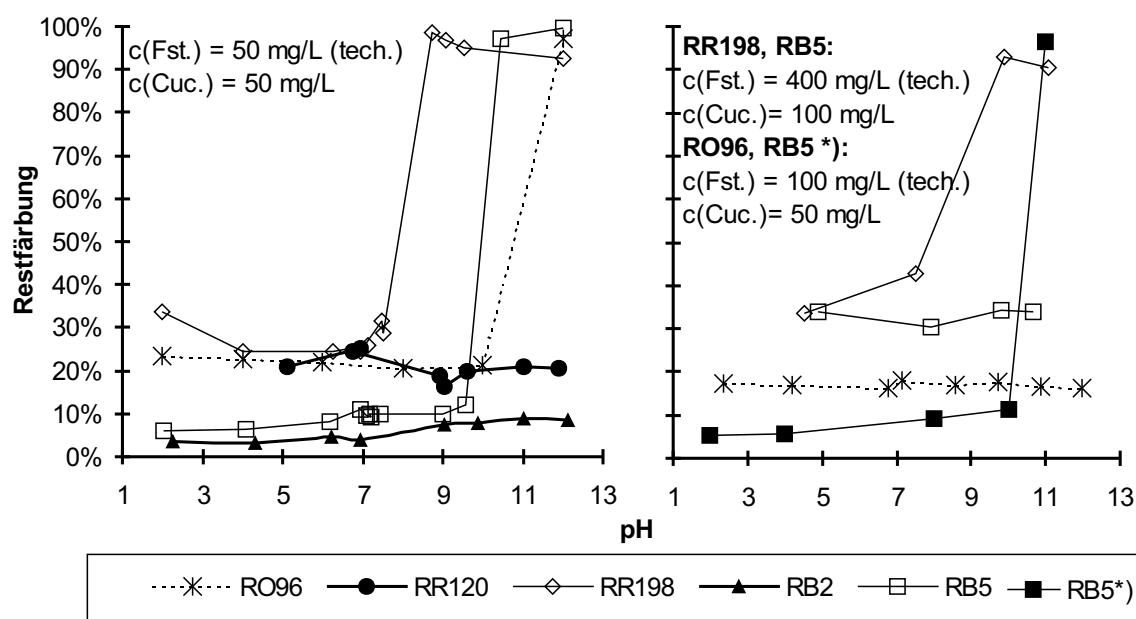


Bild 10.4: Einfluss des pH-Wertes auf die Entfernung von Farbstoffen. Eingesetzt wurden je 50 mg/L Fst. (tech., hydrolysiert), 50 mg/L Cuc; andere Konzentrationen sind in der Legende angegeben.

diesen Versuchen auch zum großen Teil auflöste. TOC-Messungen bei Wiederholungsversuchen konnten dies jedoch nicht erhärten. Einige Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass der pH-Effekt bei höheren Konzentrationen weniger stark ist. Eine Erklärung für die pH-Effekte wurde nicht gefunden.

10.2.3 Temperatur-Einfluss auf die Farbstoffentfernung

Die Farbstoffentfernung nimmt unter sonst gleichen Bedingungen (RB5 hydrolysiert, 100 mg/L tech., 100 mg/L Cucurbituril, pH 7) mit steigender Temperatur ab (Bild 10.5). Bei 20°C wird 94% des Farbstoffes entfernt, bei 60°C nur noch 1%. Die TOC-Bestimmung in den Proben zeigt, dass bei 60°C mit ca. 80 $\mu\text{mol/L}$ mehr Cucurbituril gelöst ist als bei 20°C mit ca. 70 $\mu\text{mol/L}$ (ca. 80% bzw. ca. 70% der Gesamtmenge). Es kann somit angenommen werden, dass zumindest ein Teil des Temperatureffektes auf die verstärkte Auflösung von Cucurbituril zurückzuführen ist, dies allein reicht jedoch nicht als Erklärung. Vermutlich kommt der in aller Regel grundsätzlich negative Temperatureinfluss auf die Sorption hinzu.

10.2.4 Hydrolyseeinfluss auf die Sorption an Cucurbituril

In den meisten Versuchen mit Cucurbituril wurden unhydrolysierte Farbstoffe verwendet. Nach Standardisierung der Hydrolysebedingungen (siehe 7.1.1) wurde die Sorption der verschiedenen Hydrolysestufen von RR198, RR120 und RB5

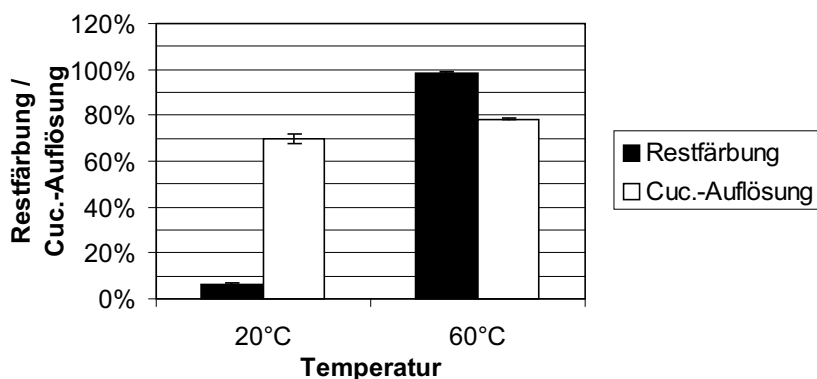


Bild 10.5: Temperatureinfluss auf die Entfernung von RB5, 100 mg/L tech., hydrolysiert, mit Cuc. (100 mg/L). pH ca. 7, 20°C und 60°C.

qualitativ verglichen. Für RR198 wurden mittels Aufnahme von Isothermen für verschiedene Hydrolyseformen die Unterschiede quantitativ ermittelt. Es gibt eindeutig messbare Unterschiede in der Entfernbarekeit der verschiedenen Hydrolyseformen durch Cucurbituril. Dies zeigt Bild 10.6 (links). Die unpolareren Spezies werden besser entfernt. Bei RR198 verhält sich die Polarität der Hydrolyseformen wie folgt (zur Nomenklatur siehe 9.1):

$$\text{RR198-Cl/VS} < \text{RR198-Cl/HS} < \text{RR198-Cl/S} \approx \text{RR198-OH/HS}.$$

Diese Reihenfolge deckt sich jeweils mit der Restfärbung in Bild 10.6.

Bei der Quantifizierung der Spezies-Unterschiede in Isothermen wird dieser Trend reproduziert (siehe Bild 10.6, rechts). Es zeigt sich aber auch, dass die Beladungsunterschiede eher gering sind. D.h. die unterschiedliche Sorbierbarkeit der Hydrolysespezies hätte für eine praktische Anwendungssituation keine oder nur geringe Bedeutung.

Bei RB5 verhält sich die Polarität der Hydrolyseformen wie folgt:

$$\text{RB5-VS/VS} < \text{RB5-HS/HS} < \text{RB5-S/S}.$$

Die Restgehalte in Sorptionsversuchen verhalten sich entsprechend:

$$\text{RB5-VS/VS} \leq \text{RB5-HS/HS} < \text{RB5-S/S}.$$

Es liegt damit nahe, die Polarität als bestimmend für die Unterschiede anzusehen, letztgültig belegen lässt sich dies mit den vorliegenden Daten jedoch nicht. Zudem liegt der einzige Erklärungsansatz in der allgemeinen Tatsache, dass unpolarere, schlechter wasserlösliche Verbindungen generell besser sorbieren (vgl. Kap. 5 und Tekleab (1997)).

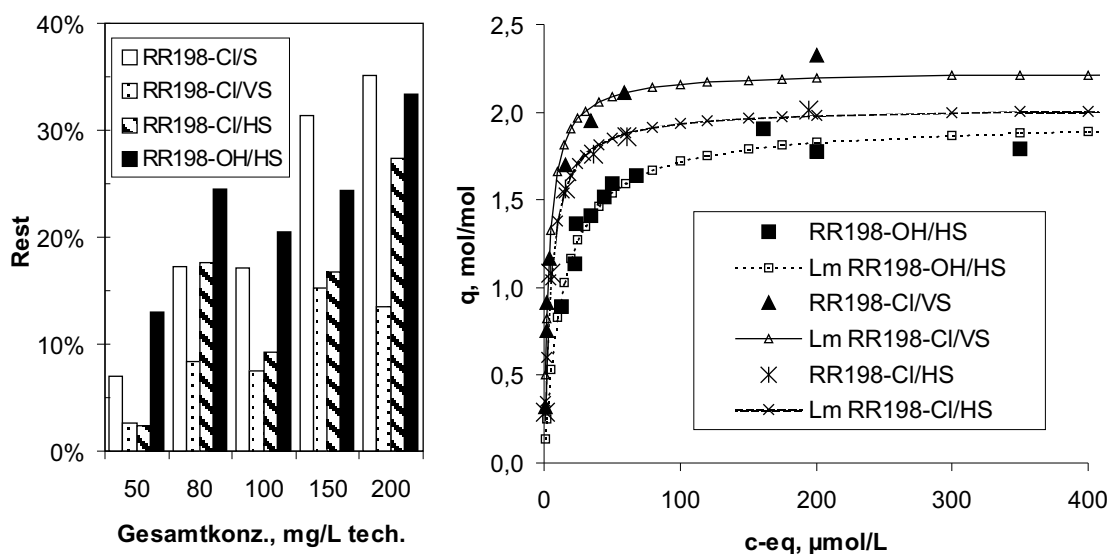


Bild 10.6: Links: Sorption verschiedener Hydrolyseformen von RR198 an Cucurbituril bei verschiedenen Gesamtfarbstoffkonzentrationen. Restgehalte nach der Sorption; bestimmt mit HPLC. c_0 (gesamt) wie angegeben; 50 mg/L Cuc. Rechts: Isothermen verschiedener RR198-Hydrolyseformen auf Cucurbituril. 50 mg/L Cuc., 50-500 mg/L Farbstoff (tech.). Lm= Langmuiranpassung.

10.2.4.1 Konkurrenz der Hydrolyseformen

Qualitative Tests zur Sorption von je 2 Hydrolysespezies der 3 Farbstoffe RR120, RR188 und RB5 zeigen, dass eine konkurrierende Sorption vorliegt. Restgehalte der einzelnen Spezies sind immer höher, wenn aus Mischungen sorbiert wird. Wieder lassen sich auch deutliche Affinitätsunterschiede zeigen: Aus Mischungen sorbiert i.d.R. eine Farbstoffspezies deutlich besser als die andere. Eine Zusammenfassung dieser Mischversuche bietet Tabelle 10.2. Die RR120-Spezies sorbieren generell am besten, entsprechend sind die Restgehalte der anderen Spezies in ihrer Gegenwart am höchsten. — Es muss darauf hingewiesen werden, dass es sich bei diesen Versuchen um ein einmaliges qualitatives Screening handelt. Sie können daher nur einen Trend zeigen; Zahlenwerten oder einzelnen Ausreißern sollte daher kein Gewicht beigemessen werden.

10.3 Isothermen der Farbstoffe auf Cucurbituril.

Isothermen für ein Sorbens-Sorbat-System zeigen die Beladung (q) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration (c_{eq}). Die Beladung ist hierbei definiert als Sorbatmenge, die auf/in einer Sorbensmenge sorbiert ist. Normalerweise kann q als Quotient aus entfernter Sorbatmenge und dosierter Sorbensmenge berech-

Tabelle 10.2: Sorption verschiedener Hydrolysespezies von RR120, RR198 und RB5 aus Gemischen. pH ca. 6; 5 mmol/L Ca. Gesamtfarbstoffkonzentration jeweils 100 mg/L (tech.). Weitere Spezies waren teilweise in geringer Menge mit anwesend, da keine völlig reinen Stammlösungen vorlagen.

	RR120 Cl/Cl	RR120 OH/OH	RR198 Cl/VS	RR198 OH/HS	RB5 S/S	RB5 VS/VS	RB5 HS/HS
Zugemischte Spezies:	Entfernung in %						
keine	0%	0%	4%	53%	18%	7%	9%
RR120-Cl/Cl		—	14%	23%	42%	39%	—
RR120-OH/OH	—		8%	75%	97%	97%	95%
RR198-Cl/VS	0%	0%		—	—	10%	32%
RR198-OH/HS	0%	0%	—		—	9%	91%
RB5-S/S	0%	0%	—	—		—	—
RB5-VS/VS	0%	0%	1%	7%	—		—
RB5-HS/HS	—	0%	4%	65%	—	—	

net werden. Im Falle eines sich teilweise auflösenden Sorbens kann man entweder a) die Auflösung kalkulatorisch ignorieren und auf die selbe Weise rechnen, oder aber b) die gelöste Sorbensmenge bestimmen und für die Berechnung von der dosierten abziehen.

Die Autorin hat sich aus zwei Gründen für die erste Lösung (a) entschieden: 1. wurde aus Zeitgründen und wegen längerer Ausfallzeiten des Gerätes nicht in allen Proben der TOC bestimmt. 2. muss die gelöste Cucurbiturilmenge unter Berücksichtigung des Restfarbstoffs sowie der übrigen organischen Bestandteile der Farbstoffmischung berechnet werden. Die eingehenden Größen sind nicht genau bekannt, da die Sorption der nicht-farbigem Organik nicht gemessen werden konnte. Daher wird die Berechnung, insbesondere bei hohen Farbstoffkonzentrationen, recht ungenau.

Das bedeutet, dass die in den Isothermen dargestellte Größe q eher einer Entfernungsrates als einer Beladung im klassischen Sinn entspricht. Dies erscheint gerechtfertigt, da sich Cucurbituril im Grenzbereich zwischen Sorbens und Fällungsmittel bewegt.

Bild 10.7 zeigt Isothermen für eine Reihe von Reaktivfarbstoffen. Es fällt auf, dass Beladungen über 1 mol/mol erzielt werden. Bei einer Einschlusskomplexierung einer aromatischen Gruppe des Farbstoffmoleküls ist dies nicht möglich, es sei denn, man geht von der Anlagerung weiterer Moleküle an ein bereits komplexiertes Molekül aus. Bei Aggregatbildung wie in 10.2.1.2 beschrieben, sind jedoch Beladungen bis 2 mol/mol möglich, bei Anlagerung weiterer Moleküle an

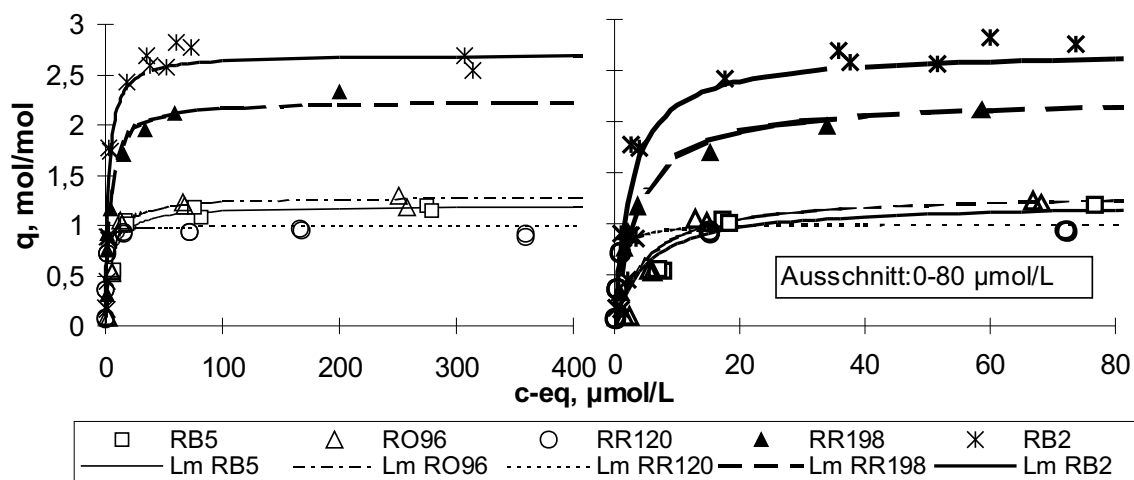


Bild 10.7: Isothermen Cucurbituril-Reaktivfarbstoffe. Versuchsbedingungen: 50 mg/L Cuc, 50-2000 mg/L Fst. (tech.; unhydrolysiert, RB2: hydrolysiert, RR198-Cl/VS). Lm=Langmuiranpassung.

ein komplexiertes Molekül noch höhere. (Es muss allerdings auf 7.2 verwiesen werden: Die Berechnung molarer Beladungen kann nur so genau sein, wie das Wissen über den Reinfarbstoffgehalt der Mischungen.)

10.4 Kinetik der Sorption an Cucurbituril

Die Kinetik der Sorption an Cucurbituril wird wie in 8.2.3 beschrieben im Standardrührreaktor untersucht. Bild 10.8 zeigt die Entfärbungsverläufe für RR120, unhydrolysiert, und RR198, hydrolysiert und unhydrolysiert. Es fällt auf, dass die Kinetik für die verschiedenen Farbstoffe und Hydrolysestufen sehr unterschiedlich ist. RR120 wird sehr schnell entfärbt (ca. 30 min. bis zur Gleichgewichtseinstellung), RR198 langsamer (ca. 6 h), und hydrolysiertes RR198 noch deutlich langsamer (>100 h). Die Kurven zeigen insbesondere bei RR198 gelöst einen unerwarteten dreigeteilten Verlauf: Auf eine Phase fast konstanter Konzentration oder langsamer Entfärbung folgt eine schnelle Konzentrationsabnahme und schließlich die Gleichgewichtseinstellung. Bei RR120 ist dieser Verlauf nur angedeutet. Für RR198 käme eine Reaktion des gelösten RR198-Cl/S zum besser sorbierenden RR198-Cl/VS (vgl. 10.2.4) und anschließende Sorption in Frage. Im Hydrolysat ist dagegen nur die wiederum schlechter sorbierende RR198-OH/HS Form vorhanden.

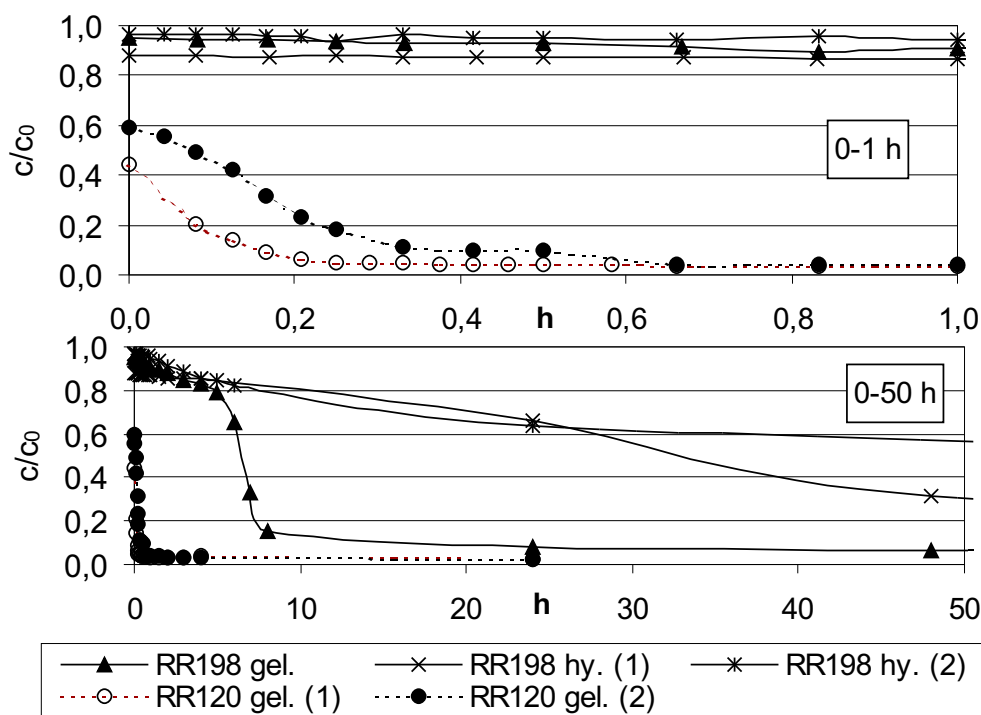


Bild 10.8: Kinetik der Entfärbung mit Cucurbituril. Versuchsbedingungen: 50 mg/L Cuc., 50 mg/L Fst. (tech.), pH 5-7, ca. 25°C, 400 U/min, $\bar{G}=1360 \text{ s}^{-1}$.

10.5 Behandlung von Abwasser- und Textilhilfsmittelproben mit Cucurbituril

Um sicherzugehen, dass sich die oben dargestellten Ergebnisse der Modelllösungen auf die Realität übertragen lassen, wurden einige Experimente mit Abwässern durchgeführt. Die Abwässer sind in Anhang A.2 charakterisiert. Cucurbituril löste sich wie erwartet in salzhaltigen Abwässern teilweise auf. Bild 10.9 zeigt die Ergebnisse der Behandlung von 4 Originalabwässern. Es konnte keinerlei Behandlungserfolg erzielt werden: Die Färbung nahm praktisch nicht ab, dafür stieg der DOC auf Grund von Cucurbiturilauflösung (ca. 10-100% der Gesamtmenge) drastisch an. Alle Abwässer enthielten praktisch kein Calcium, da beim Färben und Spülen i.d.R. mit enthärtetem Wasser gearbeitet wird.

Anhand einer verdünnten Kalt-Klotz-Flotte (KKF, siehe Anhang A.2) wurde der Einfluss von Ca-Dosierung untersucht. Zwar konnte bei hoher Cucurbiturildosierung (1 g/L bei einem DOC von 10,7 mg/L in der 1:500 verdünnten KKF) und Ca-Zudosierung von 5 mmol/L eine Entfärbung von 75% erzielt werden (ohne Ca 25%), allerdings unter DOC-Erhöhung um 370 mg/L oder ca. 3400%. Dies entspricht einer Cucurbiturilauflösung von mindestens 80% (eine exakte Bilanzierung ist in solchen Versuchen nicht möglich, da der DOC durch Cucurbiturilauflösung

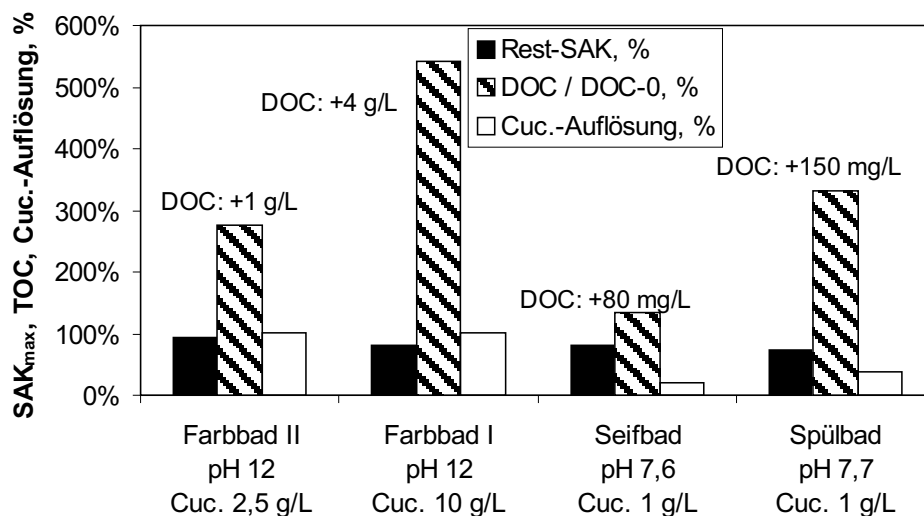


Bild 10.9: Batchversuche zur Behandlung verschiedener Originalabwässer mit Cucurbituril. Dosierung: 25 g/L für Farbbad I, 10 g/L für Farbbad II, je 1 g/L für Seif- und Spülbad.

ansteigt, gleichzeitig aber DOC durch Sorption entfernt wird).

Am Beispiel des Dispergators Setamol (Naphthalinsulfonat–Mischung) wurde die Sorption von Textilhilfsstoffen untersucht, um herauszufinden, ob Farbstoffe ggf. auch in Gegenwart anderer Organik selektiv entfernt werden könnten. 100 mg/L Setamol wurden mit 1 g/L Cucurbituril bezüglich der UV–Absorption etwa zu 60% entfernt, sofern 2 mmol/L Ca zugegeben wurden. Ohne Calcium fand auch hier keine Entfernung statt. Es zeigt sich also, dass auch die Naphthalinsulfonate sorbiert werden, jedoch schlechter als die Farbstoffe. Wie auch die in Kap. 5 referierten Versuche von Buschmann und Schollmeyer (1998) zeigen, werden Hilfsstoffe in unterschiedlichem Umfang mitsorbiert. Eine echt selektive Entfärbung dürfte damit eher nicht möglich sein, während eine bevorzugte Farbstoffadsorption je nach Hilfsstoff möglich sein könnte.

10.6 Versuche mit Cucurbituril-Kieselgel Material

Schließlich wurde zum Vergleich mit der Literatur (Buschmann et al. 1991c, 1994) das Verhalten von auf Kieselgel niedergeschlagenem Cucurbituril (Kieselgel–Cucurbituril–Material mit ca. 17% Cuc.-Gehalt) in Kleinfiltren betrachtet wie in 8.2.4 beschrieben. Es wurde Farbbad I (1:5 verdünnt), das Spülbad, 200 mg/L (tech.) Lösungen von RO16 und RB5 (beide hydrolysiert) sowie v.e.-Wasser eingesetzt. Die Entfärbung betrug 8% bis maximal 60%, dabei je ca. 20% bei den Abwasserproben. Der TOC stieg um 12% bis 100% (23 bis 46 mg/L Zunahme).

Wie zu erwarten löst sich auf Kieselgel niedergeschlagenes Cucurbituril unter Filterbedingungen ab. Dennoch kann eine gewisse Entfärbung erzielt werden, die sich, wie von Buschmann et al. (1991c, 1994) gezeigt, bei Durchsatz von geringen Volumina Farbstofflösung auch bis ca. 100% steigern lässt. Mit geringen Durchsätzen, einer fortschreitenden Auflösung und einer Belastung des behandelten Wassers mit zusätzlichem TOC ist dieses Verfahren jedoch eindeutig nicht praxistauglich.

10.7 Bewertung von Cucurbituril

Cucurbituril kann als Pulver oder Kieselgel-Cucurbituril-Material nicht zur Textilabwasserbehandlung eingesetzt werden, da es sich je nach Salzgehalt mehr oder weniger stark im zu behandelnden Wasser auflöst. Zwar ist die Auflösung in Gegenwart sorbierender Farbstoffe deutlich geringer als in reinen Salzlösungen, aber immer noch deutlich zu hoch. Zudem würde bei Verwendung von Filtersäulen das entfärbte Wasser im unteren Teil des Filters verstärkt Cucurbituril ablösen.

Es ist davon auszugehen, dass Cucurbituril aus den genannten Gründen auch für andere Abwässer nicht eingesetzt werden kann. Der ebenfalls vorgeschlagene Einsatz zur Entfernung von Spurenkontaminanten im Rahmen der Trinkwasseraufbereitung ist undenkbar, da sich beim Salzgehalt natürlicher Wässer und einem geringen DOC erhebliche Mengen von Cucurbituril lösen (z.B. bereits ca. 200 mg/L bei einer Ca-Konzentration von nur 1 mmol/L, also im Bereich trinkwasserüblicher Calciumkonzentrationen).

11 Kommerzielle Sorbentien

Eine Reihe kommerziell erhältlicher Sorbentien wurde auf ihre Eignung zur Reaktivfarbstoffentfernung untersucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

11.1 Screening und Auswahl

Aktivkohle Im qualitativen Screening von 4 Aktivkohlen (siehe 8.3.2) wurde mit Norit W35 die geringste Restfärbung erzielt (1,8% gegenüber 7-17% bei den anderen Kohlen). Daher wurde für alle folgenden Versuche mit Aktivkohle Norit W35 verwendet.

Sorbentien Von Sorbensherstellern für das Sorptionsproblem empfohlene Sorbentien wurden zunächst qualitativ auf ihre grundsätzliche Eignung hin untersucht. Ergebnisse des Screenings einer Reihe von Sorbentien anhand der Sorption von RR120 sind in Bild 11.1 (links) dargestellt.

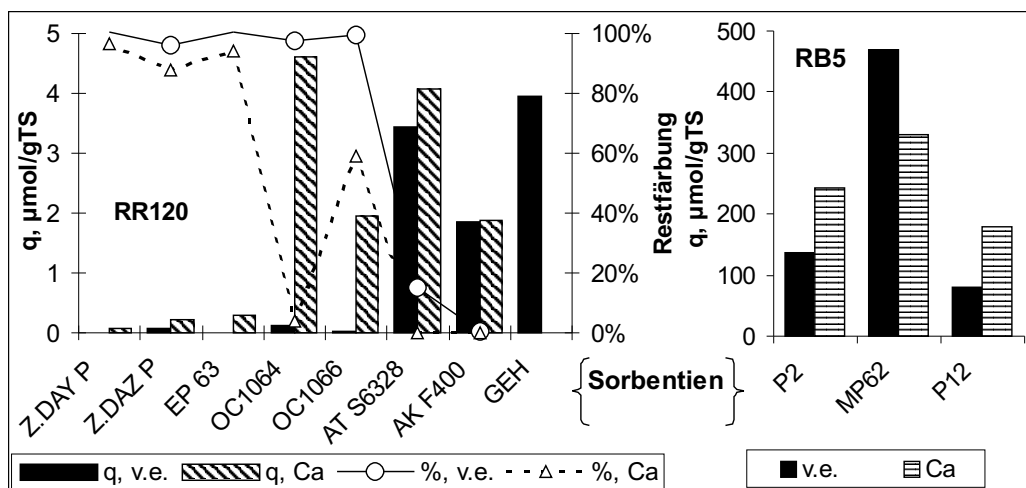


Bild 11.1: Screening verschiedener Sorbentien: Links: Sorption von RR120, 50 mg/L (tech.), 10 g/L Sorbens (4-10 g/L TS), GEH: 5 g/L (2,5 g/L TS), in v.e. Wasser und mit 5 mmol/L Ca-Zudosierung. Rechts: Sorption von RB5, 2000 mg/L (tech.), 0,5 g/L Sorbens (ca. 0,25 g/L TS), in v.e. Wasser und mit 2 mmol/L Ca-Zudosierung.

Gezeigt ist die Beladung (Balken) und die Restfärbung (Kurven). Hier, sowie in allen folgenden Darstellungen, sind bei den Versuchsbedingungen Farbstoffkonzentrationen als mg/L tech. und Sorbensdosierungen als g/L des feuchten Sorbens angegeben, da die Versuche so angesetzt wurden und die Zahlenwerte daher übersichtlicher sind. Beladungen werden dagegen in $\mu\text{mol/gTS}$ angegeben. Es ist zu beachten, dass sich bei gleicher Einwaage der Originalsorbentien unterschiedliche

TS-Dosierungen ergeben. Insbesondere wurden Aktivkohle und Zeolithe trocken eingewogen, während die anderen Sorbentien jeweils ca. 50% Wasser enthalten (siehe Anhang B) und auch nicht zerstörungsfrei getrocknet werden können. Bei vollständiger Entfärbung ist so die Beladung des höher dosierten Sorbens geringer. Für ein qualitatives Screening war der Versuch jedoch völlig ausreichend, da sich sehr deutliche Unterschiede ergaben. Er führte zur Auswahl des stark basischen Anionentauschers S6328A (im Folgenden stAT), des Harzes OC1064 (im Folgenden: Harz oder OC) und des Eisenhydroxidgranulates GEH zur weiteren Untersuchung. Pulveraktivkohle wurde z.T. als Vergleichssubstanz mit untersucht. Das mikroporöse Harz EP63 und das Harz OC1066 mit etwas geringerer Porengröße als OC1064 zeigten praktisch keine Sorption. Es ist davon auszugehen, dass hier die Porengröße nicht ausreicht, um RR120 in das Korn diffundieren zu lassen. Aus dem selben Grund sind die Zeolithe (DAY-P und DAZ-P) mit Porenweiten von maximal 8 nm ineffektiv. Spätere Tests (siehe Bild 11.1, rechts) mit einem weiteren Harz (P12) und zwei schwach basischen Anionentauschern (P2 und MP62, im Screening ohne Säurekonditionierung) führten zur Aufnahme von MP62 in das Untersuchungsprogramm.

11.2 Verwendung aufgemahlener Sorbentien

Wie in 8.3 dargestellt, wurde bei den Gleichgewichtsuntersuchungen i.d.R. mit gemahlenem Sorbens gearbeitet. So stellt sich das Gleichgewicht schneller ein. Natürlich musste dafür zunächst überprüft werden, ob das Sorptionsgleichgewicht in beiden Fällen gleich ist. Entsprechende Versuche mit Harz (Farbstoff RR198) und stAT (Farbstoff RB5) ergaben praktisch exakt gleiche Werte für gemahlene Sorbens und Granulat. Beim Harz war gemahlen nach 24 h das Gleichgewicht erreicht, nach 7 Tagen war auch beim Granulat keine Konzentrationsänderung mehr zu messen. Beim stark basischen AT unterschieden sich die Isothermen nach 3 Tagen noch deutlich, nach 16 Tagen wurden mit Granulat und gemahlen praktisch identische Werte gemessen. Es wurde zudem davon ausgegangen, dass durch Aufmahlen theoretisch neue Oberfläche zugänglich gemacht und die Kapazität erhöht, jedoch nicht vermindert werden kann. So wurde angenommen, dass beim Granulat das Gleichgewicht erreicht ist, wenn sich dieselbe Restkonzentration wie beim gemahlene Sorbens (im Gleichgewicht) eingestellt hat.

11.3 OC1064 — ein Adsorberharz

11.3.1 Harz: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

Die Einflüsse der Parameter pH, Salze (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4) und Temperatur wurden zunächst qualitativ untersucht.

Bei pH-Werten unter 4 wird die Sorption deutlich besser, bei Werten über

11 deutlich schlechter. Im pH-Bereich 4-11 zeigt sich eine geringfügig bessere Sorption bei den niedrigeren pH-Werten. Die Temperatur hat einen deutlichen Einfluss auf die Sorption: zwischen 10 und 60°C steigt die Restfärbung bei $c_0 = 50$ mg/L (RR198 tech.) und 0,5 g/L Harz (feucht) von 60% auf 90%, die Beladung sinkt von über 60 auf unter 20 $\mu\text{mol/gTS}$. Salze verbessern die Sorption deutlich, wobei der Effekt bei Ca stärker ist als bei Na und sowohl mit NaCl als auch mit Na_2SO_4 auftritt. Grafiken zum qualitativen Einfluss der genannten Parameter finden sich in Anhang H.1.

11.3.2 Harz: Isothermen

Der quantitative Einfluss von CaCl_2 und Na_2SO_4 auf Affinität und Kapazität des Sorbens wurde anhand von Isothermen mit RB5 genauer untersucht (Bild 11.2).

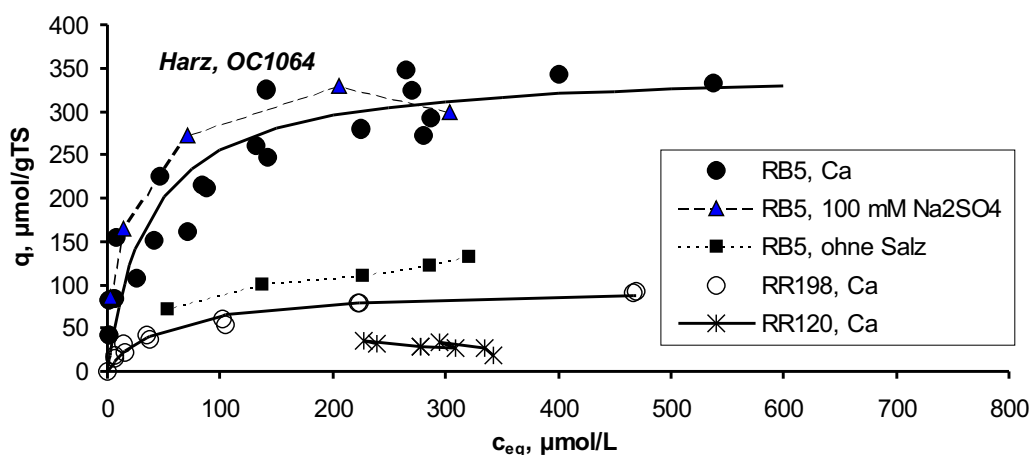


Bild 11.2: Isothermen auf dem Adsorberharz OC1064: RB5, RR198, RR120 hydrolysiert, mit 2 mmol/L CaCl_2 und pH ca. 7, Variation von c_0 (25-1000 mg/L tech. bei 1 g/L Sorbens, feucht) und Sorbensmenge (0,5-10 g/L bei c_0 von 1000 mg/L tech.); RB5 auch ohne Salz und mit 100 mmol/L Na_2SO_4 , hier Variation der Sorbensmenge (0,25-10 g/L feucht, bei c_0 von 500 mg/L tech.).

Bild 11.2 zeigt, dass sowohl 2 mmol/L CaCl_2 als auch 100 mmol/L Na_2SO_4 zu einer Sorption mit moderater Affinität (mäßig steile Isothermensteigung) und hoher Kapazität (bei RB5) führen. Sind keine Salze zugegen, wird jedoch viel weniger Farbstoff entfernt. Hohe Salzgehalte in Textilabwasser wären also kein Problem, während die Entfärbung stark verdünnter Spülwässer, die wegen Einsatz von enthärtetem Wasser auch kein Ca enthalten, deutlich schlechter funktionieren würde.

Bild 11.2 zeigt auch Isothermen der Farbstoffe RB5, RR198 und RR120 im Vergleich (jeweils mit 2 mmol/L Ca). RB5 wird am besten (q_m ca. 320 $\mu\text{mol/gTS}$), RR198 moderat (q_m ca. 80 $\mu\text{mol/gTS}$) und RR120 praktisch gar nicht ($q_m < 50$ $\mu\text{mol/gTS}$).

$\mu\text{mol/gTS}$) sorbiert. Offenbar ist die Sorption stark farbstoffabhängig. Da insbesondere ein großer Farbstoff wie RR120 schlecht sorbiert wird, kann auf eine Limitierung der Sorption bestimmter Farbstoffe aufgrund zu kleiner Poren geschlossen werden. Qualitative Tests zur Sorption weiterer Farbstoffe (siehe Anhang I) unterstützen diesen Ansatz: Der kleine Farbstoff RO16 (618 g/mol, Azofarbstoff) wird mit einer Maximalbeladung von gut 200 $\mu\text{mol/gTS}$ gut sorbiert. Der große Phthalozyaninfarbstoff RB15 (1283 g/mol) hingegen wird praktisch nicht sorbiert (Maximalbeladung unter 20 $\mu\text{mol/g}$). Andere als sterische Struktureffekte können ausgeschlossen werden, da alle Farbstoffe ähnliche funktionelle Gruppen haben. Polarität und Löslichkeit kommen ebenfalls nicht als Erklärung infrage, da die größeren Farbstoffe, was diese Parameter betrifft, eher besser sorbieren sollten.

11.3.3 Harz: Regeneration

Ein Screening verschiedener Regeneriermittel (Methanol; Mischungen von Methanol, NaOH und Wasser; NaOH 0,1 M und 1 M; v.e. Wasser; HCl 0,1 M und 1 M) ergab keine Farbstoffdesorption bei HCl, geringe Desorption bei Methanol und NaOH und die stärkste Desorption bei den Mischungen. Das Ergebnis eines systematischen Vergleichs von Lösungen verschiedener Methanol-, Wasser- und NaOH-Gehalte zeigt Bild 11.3 (links) (die NaOH-haltigen Methanollösungen enthielten geringe Mengen Wasser, da NaOH aus wässriger Stammlösung dosiert wurde). NaOH verbessert die Regeneration, allerdings hat eine Konzentration über 50 mmol/L keinen zusätzlichen positiven Effekt mehr, möglicherweise würde auch eine geringere Konzentration ausreichen. Mischungen von Methanol und Wasser sind effizienter als das jeweilige Lösemittel alleine, insbesondere ohne NaOH. Am ineffizientesten sind die Lösungen ohne Methanol. Dieses Verhalten lässt sich erklären wie folgt: Methanol trägt zur Aufhebung der hydrophoben Wechselwirkungen bei, das Alkali erhöht leicht die Farbstofflöslichkeit und sorgt evtl. für eine negative Oberflächenladung des Sorbens.

Die Wiederbeladbarkeit nach Regeneration wurde über Aufnahme von Durchbruchkurven (DBK) mit Originalmaterial und nach Regeneration (in 2 Zyklen) überprüft (Bild 11.3). Die DBK sind identisch, was auf eine erfolgreiche Regeneration schließen lässt. Da nicht bis zum Gleichgewicht beladen wurde, kann über einen Einfluss auf die Gesamtkapazität jedoch keine sichere Aussage getroffen werden.

11.3.4 Harz: Sorptionsmechanismen

Bei der Sorption an unfunktionalisierte Harze ist von Physisorption auf Grund hydrophober Wechselwirkungen auszugehen. Die positive Wirkung von Salzen kann neben dem allgemeinen Effekt der besseren Sorbierbarkeit bei geringerer Löslichkeit auf die Ladungsneutralisation durch Mitsorption der Kationen sowie z.T. auf die Aggregation der Farbstoffe (siehe 9.2) zurückgeführt werden. Eine

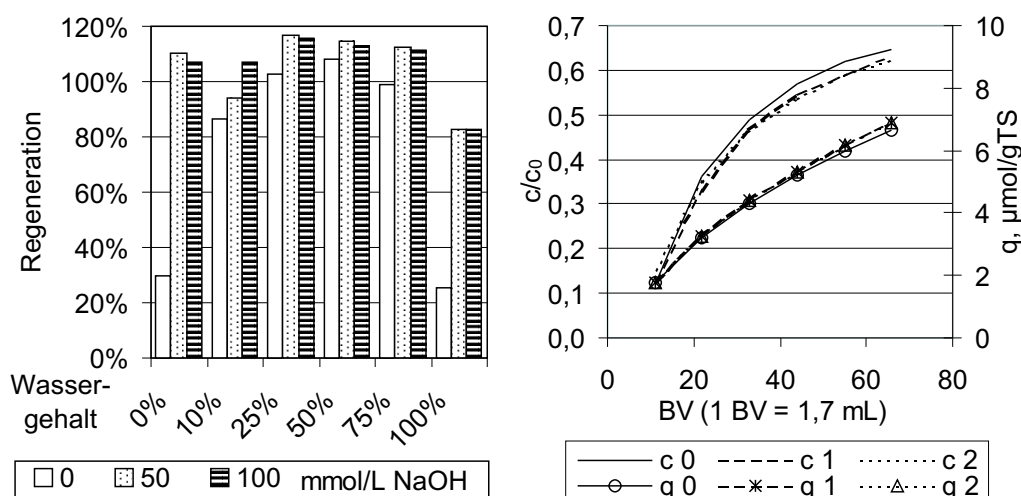


Bild 11.3: Links: *Regeneration von je 100 mg OC1064 (feucht), Beladung 65 $\mu\text{mol/gTS}$. Je 50 mL Regeneriermittel: Wasser bzw. Methanolgehalt von 0-100% variiert. NaOH-Konzentration 0-100 mmol/L.* Rechts: *Zyklische Beladung und Regeneration. 1 g Sorbens, feucht. DBK mit RR198, hy., 200 mg/L tech.; Regeneration mit alkalischer Methanollösung (50 mmol/L NaOH). 0 Originalsorbens; 1, 2 nach 1., 2. Regeneration.*

Calciumbilanzierung zeigt, dass pro μmol Farbstoff ca. 0,5-1 μmol Ca mitsorbieren, was der Neutralisation von um 50-90% der Ladungen der SO_3^- -Gruppen des Farbstoffs entspricht (Daten im Detail siehe J). Vermutlich sorbieren außerdem noch aus der Hydrolyse vorhandene Na^+ -Ionen mit.

11.4 GEH — granuliertes β -FeOOH

11.4.1 GEH: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

Die qualitative Untersuchung der Parameter pH-Wert, Temperatur und Salzgehalt ergab folgende Trends: Hohe pH-Werte (deutlich ab ca. pH 8) haben einen negativen, niedrige pH-Werte einen positiven Einfluss auf die Farbstoffsorption an GEH. Erhöhung der Temperatur führt zur Verschlechterung der Sorption: Unter den gewählten Versuchsbedingungen (50 mg/L RR198 tech., 0,5 g/L GEH, feucht) steigt die Restfärbung zwischen 10°C und 60°C von 10% auf 40%, die Beladung sinkt von gut 120 $\mu\text{mol/gTS}$ auf ca. 70 $\mu\text{mol/gTS}$. CaCl_2 hat einen leicht positiven Einfluss, ein signifikanter Einfluss von NaCl wurde nicht festgestellt. Na_2SO_4 wirkt deutlich negativ: unter den Versuchsbedingungen (c_0 200 mg/L RR198 tech., 1 g/L GEH, feucht) stieg die Restfärbung von 0 bis 100 mmol/L Na_2SO_4 von ca. 60 bis 100%. Die genannten Ergebnisse sind in Anhang H.2 noch einmal als Grafiken dargestellt.

11.4.2 GEH: Isothermen

Die nach 11.4.1 bzw. Anhang H.2 kritischen Parameter pH und Sulfat wurden genauer in Form von Isothermen von RB5 betrachtet. Bild 11.4 zeigt die Resultate. Bei pH 7 mit 2 mmol/L Ca werden Beladungen von bis 150 $\mu\text{mol/g}$ erzielt. Bei pH 9 sinkt die Maximalbeladung auf ca. 60 $\mu\text{mol/g}$. Noch drastischer wirkt sich eine Sulfatkonzentration von 100 mmol/L aus: Die Affinität sinkt stark, Beladungen um 50-60 $\mu\text{mol/g}$ werden erst bei Restkonzentrationen um 300 $\mu\text{mol/L}$ erreicht. Außerdem zeigt Bild 11.4, dass die 3 Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 etwa gleich gut sorbieren (die massenbezogene Beladung liegt für RR120 etwas höher als für die beiden anderen). Die Farbstoffgröße scheint hier praktisch keinen Einfluss zu haben. Dies bestätigt ein im Anhang (siehe I) dargestelltes screening der Sorbentien mit einem weiteren großen und einem kleinen Farbstoff (RB15 mit 1283 und RO16 mit 618 g/mol). Beide werden mit etwa gleicher Kapazität ($\mu\text{mol/gTS}$) sorbiert, d.h. die massenbezogene Beladung ist wiederum bei größeren Farbstoff etwas höher.

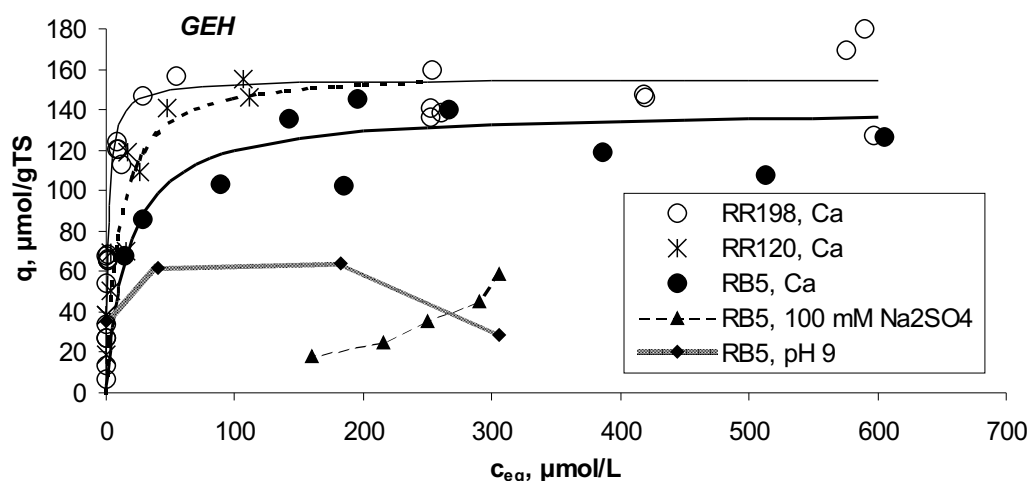


Bild 11.4: Isothermen auf dem Eisenhydroxidgranulat GEH: RB5, RR198, RR120 hydrolysiert, mit 2 mmol/L CaCl_2 und pH ca. 7, Variation von c_0 (25-1000 mg/L tech. bei 1 g/L Sorbens, feucht) und Sorbensmenge (0,5-10 g/L bei c_0 von 1000 mg/L tech.); RB5 bei pH 9 und mit 100 mmol/L Na_2SO_4 , hier Variation der Sorbensmenge (1-20 g/L bei c_0 von 500 mg/L tech.).

11.4.3 GEH: Regeneration

Ein Screening verschiedener Regenerierlösungen (Methanol, NaOH, NaCl und Mischungen; je 10 ml auf 100 mg (feucht) beladenes Sorbens) zeigte, dass Methanol und NaCl-Lösung (bis 2 M) mit Elutionsraten von < 10% praktisch keine Wir-

kung haben. Mit 1 M NaOH wurde ca. 85%, mit 2 M ca. 90% eluiert. Kornmüller et al. (2000b) entwickelten ein oxidatives Regenerationsverfahren mit warmer (50°C) H_2O_2 -Lösung. Hierbei werden die sorbierten Farbstoffe aufgrund der katalytischen Umsetzung von H_2O_2 zu OH-Radikalen an der Hydroxidoberfläche radikalisch oxidiert. Kornmüller et al. (2000b) zeigten die Wiederbeladung ohne Kapazitätsverlust mit RR198 über 4 Zyklen.

11.4.4 GEH: Sorptionsmechanismen

Als Bindungsmechanismen kommen die unter 4.4.3 beschriebenen Mechanismen infrage. Der negative Einfluss von OH^- -Ionen geht vermutlich auf die dadurch verursacht negative Oberflächenladung des Hydroxids zurück. Hierfür spricht der starke Anstieg der Restfärbung ab ca. pH 8, dem Ladungsnullpunkt des Materials (Teermann 2000c). Sulfat könnte einerseits durch Konkurrenz, zum anderen auch durch Beeinflussung der Oberflächenladung wirken. Eine Konkurrenz von Sulfat wäre sowohl bei Ligandenaustausch als auch bei anderen Formen der Oberflächenkomplexierung gegeben, wenn für Sulfat und Farbstoffe dieselben Sorptionsplätze infrage kommen. Dies ist nicht unwahrscheinlich, da es sich bei den anionischen Gruppen der Farbstoffe um SO_3^- -Gruppen handelt. Im Gegensatz zum Anionentauscher wird Ca bei der Sorption an GEH deutlich mitentfernt: Versuche zur Calciumbilanzierung ergaben eine Sorption von 0,1 bis 0,6 mmol Ca pro mmol Farbstoff, bzw. eine Ladungsneutralisation von 12-38% bezogen auf die SO_3^- -Gruppen des Farbstoffes (Daten siehe Anhang J). Offenbar findet neben Ligandenaustausch auch Physisorption oder statt. Möglich ist zum einen Farbstoffbindung durch Oberflächenkomplexierung mit Ladungsneutralisation durch mitsorbierendes Ca^{2+} . Ca-Ionen könnten auch — wie bei der Aggregation in Lösung (9.2) — als Brücken zwischen bereits sorbierten Farbstoffmolekülen und weiteren Molekülen, die sich an diese anlagern, wirken. Möglich ist auch die Physisorption weiterer Farbstoffmoleküle an bereits durch Ligandenaustausch sorbierte unter Ladungsneutralisation durch Ca^{2+} . Auffällig ist die relativ hohe Kapazität trotz der geringen Porenweiten von GEH (diese liegen nach Teermann (2000c) zwischen 3,5 und 6 nm). Dies lässt sich ggf. durch Mehrschichtsorptions nach den genannten Mechanismen erklären.

11.5 S6328A — ein stark basischer AT

11.5.1 S6328A: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

Folgende qualitative Einflüsse des Mediums auf die Sorption an den stark basischen AT S6328a wurden ermittelt: Hohe pH-Werte haben einen leicht positiven Einfluss auf die Sorption an den stark basischen AT. Unter den getesteten Bedingungen (500 mg/L RR198, 0,5 g/L stAT) nimmt die Beladung zwischen pH 2 und 11 etwa linear um gut 20% von 180 auf 220 $\mu\text{mol/g}$ zu. Ca und Na haben einen minimal positiven Einfluss. Sulfat (Na_2SO_4) hat, wie bei einem Anionentauscher zu erwarten, einen negativen Einfluss auf die Sorption. Bei einer Erhöhung der Sulfatkonzentration von 0 auf 100 mmol/L steigt die Restfärbung unter den Versuchsbedingungen (200 mg/L RR198 (tech.), 0,2 g/L stAT, feucht.) von 40 auf 60%, die Beladung fällt von knapp 800 $\mu\text{mol/g}$ auf gut 500 $\mu\text{mol/g}$. Die Temperatur wirkt sich kaum auf die Sorption aus, zwischen 10°C und 60°C stieg die Beladung im Versuch leicht an (von 450 auf 500 $\mu\text{mol/g}$). Grafiken zu den genannten Ergebnissen sind in Anhang [H.3](#) zusammengestellt.

11.5.2 S6328A: Isothermen

Die auf Grund der qualitativen Untersuchungen am wichtigsten erscheinenden Einflussgrößen Ca und Sulfat wurden anhand von Isothermen an RB5 genauer untersucht. Bild [11.5](#) zeigt Isothermen für RB5 ohne Salz und mit 100 mmol/L Na_2SO_4 sowie Vergleichswerte mit 2 mmol/L Ca. Die Isothermen unterscheiden sich nicht signifikant. Offenbar hat auch ein relativ hoher Sulfatgehalt keinen bestimmenden Einfluss auf Affinität und Kapazität des Sorbens gegenüber dem Reaktivfarbstoff. Auch ob Ca anwesend ist oder nicht, macht keinen deutlichen Unterschied. Das Sorbens kann damit voraussichtlich unter Textilabwasserbedingungen eingesetzt werden.

Bild [11.5](#) zeigt auch Isothermen der drei Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 im Vergleich. Die Kapazitäten und Affinitäten sind in allen 3 Fällen hoch. Die molare Kapazität für RR120 ist etwas geringer als für die beiden anderen Farbstoffe, in mg/g berechnet, ergibt sich jedoch etwa der gleiche Wert. Wie ein screening weiterer Farbstoffe (details siehe Anhang [I](#)) zeigte, werden auch der große Farbstoff RB15 und das relativ kleine RO16-Molekül gut sorbiert. Die Farbstoffgröße scheint hier kein limitierender Faktor zu sein. Der stark basische AT ist also zur Sorption aller getesteten Farbstoffe geeignet.

11.5.3 S6328A: Regeneration

Die Regeneration des stark basischen AT gelingt für die Farbstoffe RR198 und RB5 mit konzentrierter HCl: Mit 5 mL Regeneriermittel auf 100 mg Sorbens (feucht) hat 0,5 M HCl nur eine geringe Wirkung, mit 2 M HCl werden ca. 60%, mit 5 M HCl ca. 80% der Beladung eluiert. Mit entsprechenden Lösungen mit

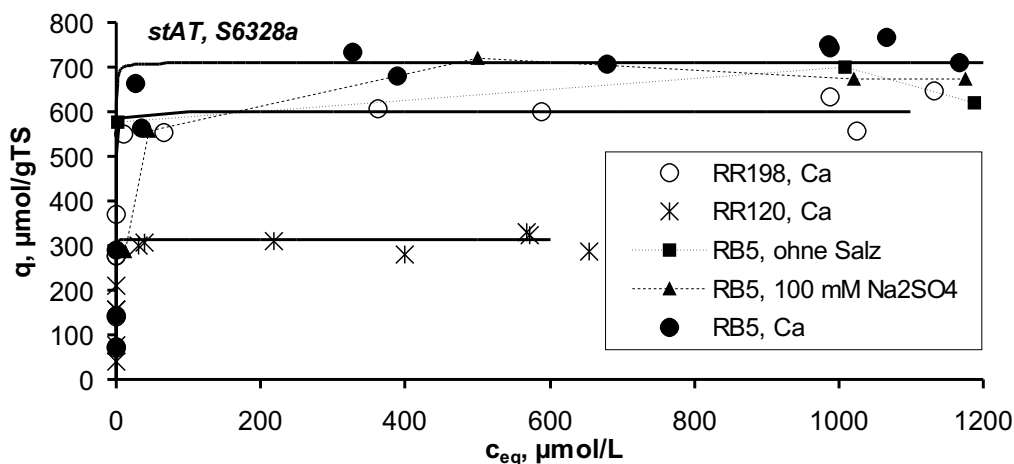


Bild 11.5: Isothermen auf dem stark basischen AT S6328a: RB5 (auch als Granulat), RR198, RR120 hydrolysiert, mit 2 mmol/L CaCl_2 und pH ca. 7, Variation von c_0 (50–2000 mg/L tech. bei 1 g/L Sorbens, feucht) und Sorbensmenge (2,5–10 g/L bei c_0 von 1000 mg/L tech.); RB5 auch ohne Salz und mit 100 mmol/L Na_2SO_4 , hier Variation der Sorbensmenge (0,5–10 g/L bei c_0 von 2000 mg/L tech.).

50% Methanolgehalt funktioniert die Desorption noch etwas besser, die Restbeladung wird jeweils etwa halbiert. Eine Regeneration mit NaCl oder NaOH gelingt nicht. Die Effizienz von HCl kann mit seiner zweifachen Wirkung erklärt werden: Zum einen konkurrieren Cl^- -Ionen wie bei der Regeneration mit NaCl um die Austauscherplätze, andererseits können die SO_3^- -Gruppen des Farbstoffs protoniert werden, so dass sie nicht mehr zum Ionentausch zur Verfügung stehen. In Mischungen mit Methanol ist die Löslichkeit der Farbstoffe möglicherweise etwas höher. Hydrophobe Wechselwirkungen mit der Polymermatrix werden schwächer. Bei RR120 gelingt die Regeneration nicht, weil RR120 bei pH-Werten unter ca. 3–4 ausfällt, vermutlich aufgrund der Protonierung der löslichmachenden SO_3^- -Gruppen. Mit warmer HCl-Methanollösung konnte in qualitativen Tests eine langsame, teilweise Desorption erzielt werden.

11.5.3.1 Zyklische Beladung und Regeneration

Die Zyklische Beladung und Regeneration wurde in Kleinfiltren (1g Sorbens, feucht) untersucht, die im Kreislauf mit RR120 bzw. RB5 beschickt wurden. Die Regeneration erfolgte mit einer HCl-Methanol Mischung (Methanol:HCl (konz.) 2:1), ebenfalls im Kreislauf. Das Regeneriermittel wurde nach 1 h gewechselt und danach mit frischem Regeneriermittel weitere ca. 12–16 h regeneriert. Die Ergebnisse sind in den Bildern 11.6 (RB5) und 11.7 (RR120) dargestellt.

Man sieht, dass bei Beschickung mit RB5 nach der ersten Regeneration, die

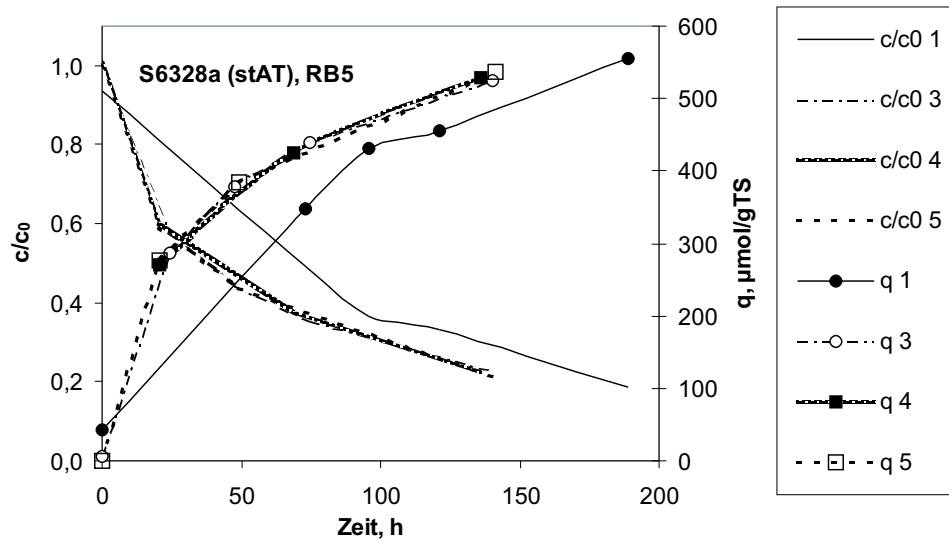


Bild 11.6: Zyklische Beladung und Regeneration des stark basischen AT S6328a mit RB5: 2 g/L RB5, tech., hy.; 200 mL; 1 g Sorbens, feucht. Regeneration mit Methanol:HCl (konz.) 2:1.

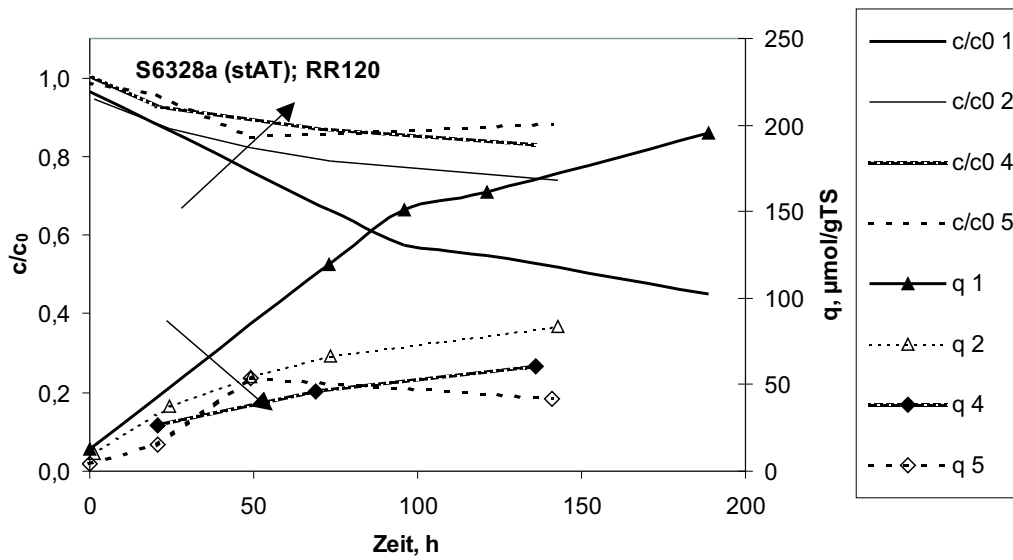


Bild 11.7: Zyklische Beladung und Regeneration des stark basischen AT S6328a mit RR120: 2 g/L RR120, tech., hy.; 200 mL; 1 g Sorbens, feucht. Regeneration mit Methanol:HCl (konz.) 2:1. Die Pfeile zeigen in Richtung zunehmender Anzahl an Beladungszyklen

zu einer verbesserten Sorption führt, keine Kapazitäts- oder Affinitätsänderung mehr stattfindet. Wie die oben dargestellten Batch-Versuche vermuten ließen, nimmt die Kapazität bei wiederholter Beschickung mit RR120 jedoch ab, da die Regeneration nicht bzw. nur sehr unvollständig gelingt.

11.5.4 S6328A: Sorptionsmechanismen

Die Sorption der Farbstoffe an S6328A verhält sich wie ein reiner Ionentausch: In der Lösung vorhandenes Ca wird nicht, wie bei den anderen Sorbentien, teilweise mitsorbiert. Die Kapazität des AT beträgt 0,8 eq/L (siehe Anhang B), das sind umgerechnet 2,4 meq/gTS. Die Ausnutzung der theoretischen Ionentauschkapazität bei Maximalbeladung ist in Tabelle 11.1 für die drei Farbstoffe RB5, RR198 und RR120 dargestellt.

Tabelle 11.1: Ausnutzung der Austauschkapazität des stark basischen AT bei Maximalbeladung mit RR198, RB5 und RR120.

Farbstoff ¹⁾	Beladung ²⁾ mmol/g	z^- ³⁾	genutzte Kapazität ⁴⁾
RR198	0,6	3	75%
RB5	0,7	2	58%
RR120	0,3	6	75%

1) hydrolysiert; 2) Maximalbeladung; 3) Ladungszahl des Farbstoffanions;

4) Bezogen auf Gesamtaustauscherkapazität von 2,4 meq/gTS.

Die Kapazität wird nur zu 60-75% ausgenutzt. Vermutlich spielt der Platzbedarf der Farbstoffmoleküle auch eine Rolle. Hierfür spricht, dass die Maximalbeladungen für RB5 und RR198 nah beieinander liegen, obwohl RR198 drei und RB5 nur zwei negative Ladungen trägt.

11.6 MP62 — ein schwach basischer AT

Im Screening wurden mit MP62 in der OH-Form eine relativ hohe Beladung von RB5 erzielt (vgl. 11.1. Zur weiteren Untersuchung wurde die zyklische Beladung und Regeneration in Kleinfiltren (1 g Sorbens, feucht; 2,4 cm Durchmesser, siehe 8.3.5) unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Beladungen sind pro TS nichtkonditionierten Materials angegeben. Bezieht man auf konditioniertes Material, so sind die berechneten Beladungen um ca. Faktor 0,7 geringer (vgl. 8.3.5 zu Konditionierung).

11.6.1 MP62: Zyklische Beladung und Regeneration

Im Kleinfilter-Beladungsversuch wurden nach Konditionierung mit HCl (0,1 M) nach 140 h Beschickung mit RR120 (1 g/L tech., hy., 200 mL) im Kreislauf

eine Beladung von 118 $\mu\text{mol/gTS}$ erzielt. Zyklische Beladungs-Regenerations-Versuche unter den gleichen Bedingungen ergaben Regenerierbarkeit mit alkalischer Methanollösung (50 mmol/L NaOH) ohne Kapazitätsverlust über 5 Zyklen (vgl. Bild 11.8). Ohne Konditionierung lagen die erzielbaren Beladungen bei etwa der Hälfte.

Die zyklische Beladung in jeweils 2 Zyklen konnte auch für RO16 (Endbeladung: 567 $\mu\text{mol/gTS}$) und RB15 (Endbeladung: 141 $\mu\text{mol/gTS}$) sowie für Abwasser (Seifbad) gezeigt werden; siehe Bild 11.9 und Tabelle 11.2.

Die erzielten Beladungen und Restkonzentrationen der zyklischen Beladungsversuche sind in Tabelle 11.2 noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 11.2: Beladung des schwach basischen AT MP62 mit RR120, RO16 und RB15 im Kleinfiltersversuch. Angabe der durchschnittlichen Restkonzentration und Beladung am Zyklusende. Die Tendenz gibt an, ob die Beladung bereits konstant war oder noch im Anstieg begriffen. Versuchsbedingungen: Je 1 g Sorbens feucht (0,5 gTS), konditioniert; 200 mL Farbstofflösung; 1 g/L RR120 tech., hy., 2 g/L RO16 tech., hy.; 2 g/L RB15 tech., hy.; Beladungszeit 6-10 d; $\text{pH}_{\text{Anfang}}$ ca. 7, pH_{Ende} ca. 5.

Farbstoff	c_0 g/L tech.	Zeit d	Restkonzentration $\mu\text{mol/L}$	Beladung $\mu\text{mol/gTS}$	Tendenz
RR120	1	6	25	118	steigend
RO16	2	10	35	567	konstant
RB15	2	10	140	141	steigend

11.6.2 MP62: Einflüsse auf das Sorptionsgleichgewicht

Der Einfluss von Sulfat und von hohen pH-Werten wurde im Kleinfiltersversuch, der pH-Einfluss auch im Batchversuch betrachtet. Aus einer Lösung mit 100 mmol/L Na_2SO_4 sorbierte RR120 ebenso gut wie ohne Sulfat. Bis zur genannten Konzentration hat Sulfat somit offenbar keinen deutlich negativen Konkurrenz-Einfluss auf die Farbstoffentfernung. Auch bei Beschickung mit einer RR120-Lösung von pH 11 verlief die Beladung wie zuvor bei einem Anfangs-pH von 7, allerdings stellte sich auch hier ein End-pH von 5,5 ein. Im Batch-Versuch mit verschiedenen pH-Werten zeigte sich, dass eine gute Sorption ab ca. pH 8-9 stattfindet, und zwar unabhängig vom Ausgangs-pH der Lösung. Dies entspricht dem vom Hersteller angegebenen Arbeitsbereich bis pH 8.

11.6.3 MP62: Isothermen

Für RB5, RR120 und RB15 wurden Isothermendaten für gemahlenes Material aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Bild 11.10 dargestellt. Aufgrund einer angesichts der starken Streuung nur relativ geringen Anzahl durchgeführter Versuche konnten die Isothermen jedoch nur relativ ungenau ermittelt werden. Es

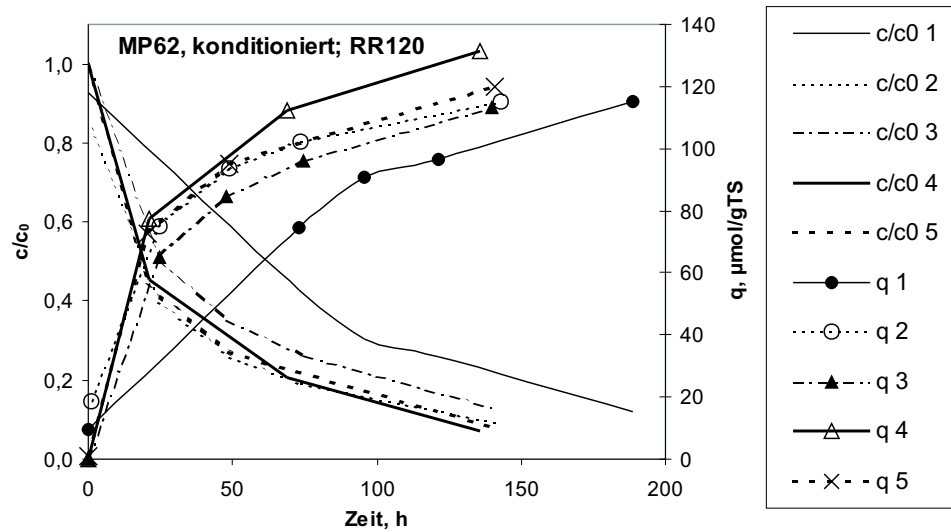


Bild 11.8: Zyklische Beladung und Regeneration des schwach basischen AT MP62 (konditioniert mit HCl 0,1 M) mit RR120: 1 g/L RR120, tech., hy.; 200 mL; 1 g MP62, feucht (0,5 gTS). Regeneration mit Methanol mit 50 mmol/L NaOH.

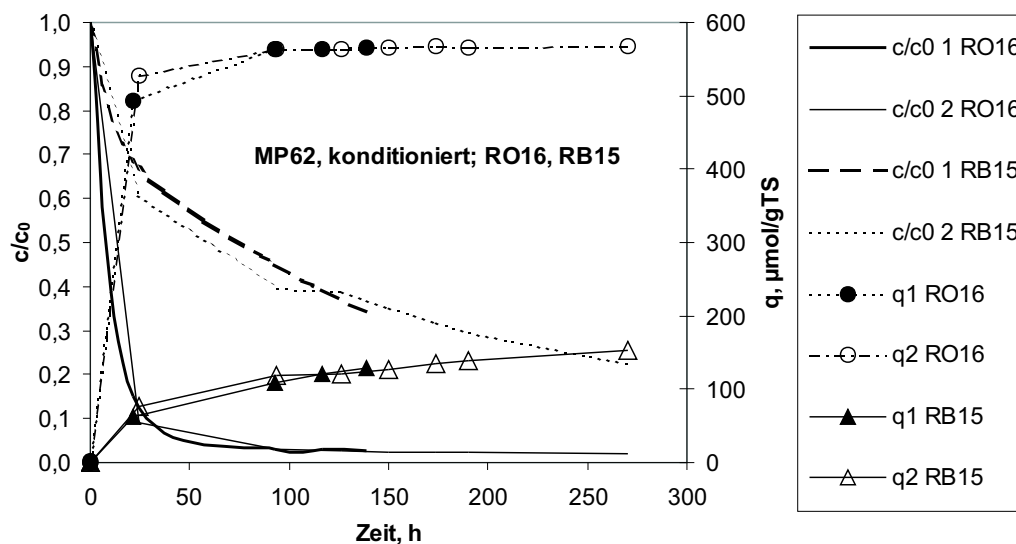


Bild 11.9: Zyklische Beladung und Regeneration des schwach basischen AT MP62 (konditioniert mit HCl 0,1 M) mit RO16 und RB15: 1 g/L Fst., tech., hy.; 200 mL; 1 g MP62, feucht (0,5 gTS). Regeneration mit Methanol mit 50 mmol/L NaOH.

lässt sich feststellen, dass große Farbstoffe mit geringerer Kapazität sorbieren als kleinere, allerdings werden auch bei großen Farbstoffen noch Beladungen über $200 \mu\text{mol/gTS}$ erzielt. Siehe hierzu auch Tabelle 11.2 mit Beladungsdaten aus den Kleinfiltersversuchen.

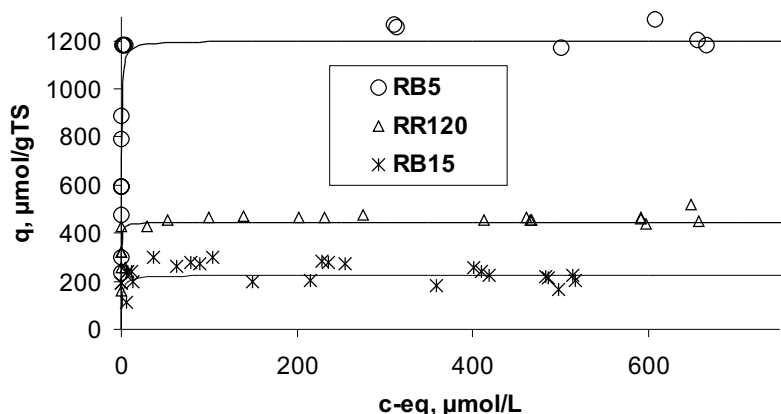


Bild 11.10: Isothermen von RR120, RB5 und Rb15 auf dem schwach basischen AT MP62 (konditioniert mit HCl 1 M). — Variation von c_0 von 0–2000 mg/L (hy., tech.) bei 1 und 2 g/L Sorbens (feucht) und Variation der Sorbensmenge von 0,5–10 g/L (feucht) bei c_0 von 1000 und 2000 mg/L (hy., tech.). Anfangs-pH: 7, End-pH: 5,5.

11.7 Zusammenfassende Betrachtung und Vergleich der Sorbentien

11.7.1 Isothermen — Kapazität und Affinität

Die Modellierung der Isothermen erfolgte in allen Fällen mittels der Langmuirgleichung. Eine Beschreibung mittels der Freundlichgleichung wurde ebenfalls versucht. Bei dem stark basischen Anionentauscher war eine Anpassung der Daten nach Freundlich nicht möglich. Bei dem Harz OC1064 war zumindest für den Konzentrationsbereich bis 200 mg/L (tech.) auch eine Anpassung nach Freundlich möglich. Beim schwach basischen AT MP62 gelang ebenfalls die Langmuiranpassung besser, allerdings lagen hier nicht sehr viele und recht stark streuende Daten vor. Auch die Isothermen auf GEH lassen sich am besten mit dem Langmuir-Modell beschreiben. Die Langmuirparameter für die dargestellten Sorbens-Sorptiv-Systeme sind in Tabelle 11.3 zusammengestellt.

Speziell für die Beschreibung des Ionentausches sind die Voraussetzungen des Langmuir-Modells (siehe 4.5) sehr weitgehend gegeben: Es gibt 1. eine abzählbare, feste Anzahl an Austauscherguppen, diese sind 2. energetisch gleichbe-

Tabelle 11.3: Langmuirparameter für Farbstoffe und Sorbentien: q_m (in $\mu\text{mol/gTS}$) und KL (in $\text{L}/\mu\text{mol}$) für alle angepassten Isothermen (für MP62 Werte aus nur je einem Versuch).

Farbstoff	schwAt MP 62		stAT S6328a		Harz OC1064		GEH β -FeOOH	
	q_m	KL	q_m	KL	q_m	KL	q_m	KL
RB5	1200	3	710	7	350	0,03	140	0,06
RR120	445	5	315	20	(ca. 30)	–	160	0,1
RR198			600	5	97	0,02	155	0,6

reichtigt — abgesehen eventuell von sterischen Behinderungen — und 3. ist der Ionentausch grundsätzlich reversibel.

Offenbar lassen sich jedoch auch die anderen Systeme gut mit dem Langmuir-Modell beschreiben.

In Bild 11.11 sind noch einmal Isothermen auf den verschiedenen Sorbentien zum Vergleich dargestellt. Als Beispiel wurde der Farbstoff RB5 gewählt; nur für das Harz OC1064 sind auch die Werte für RR120 und RR198 dargestellt, da hier die Unterschiede am stärksten sind.

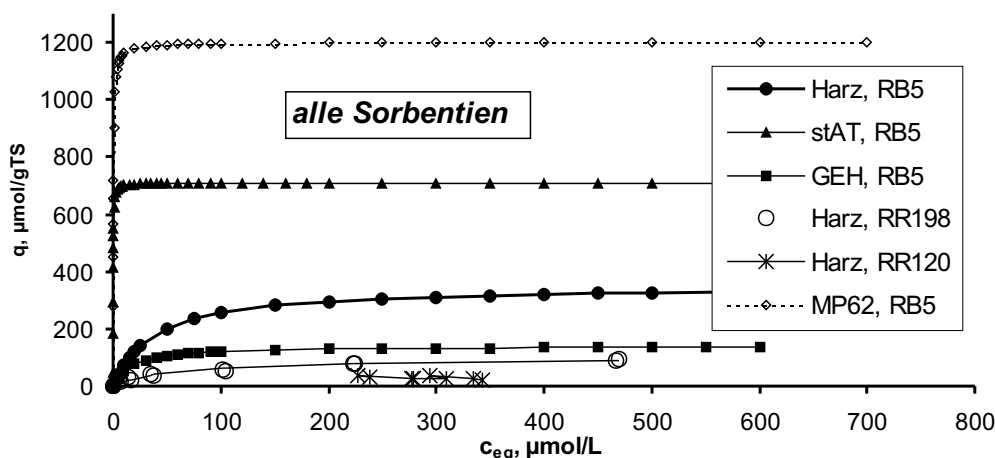


Bild 11.11: Isothermen auf den verschiedenen Sorbentien im Vergleich. Zusammenstellung ausgewählter Daten der Bilder 11.2, 11.4, 11.5 und 11.10. Zur Übersichtlichkeit sind nur die angepasste Kurven dargestellt. Die Symbole stellen hier keine Messpunkte dar, sondern dienen der Kennzeichnung der Kurven.

Die höchsten Kapazitäten haben die Anionentauscher, das Harz und GEH liegen deutlich darunter. Bei allen Sorbentien außer GEH sind die Beladungen für größere Farbstoffe geringer. Beim Harz werden Farbstoffe größer ca. 1000 g/mol praktisch nicht mehr sorbiert. Beim schwach basischen Tauscher MP62 liegt die

Beladung bei RR120 und RB15 zwar tiefer als bei RB5, aber auch diese großen Farbstoffe werden mit Kapazitäten deutlich über $100 \mu\text{mol/gTS}$ sorbiert. Die Affinität ist sowohl bei GEH als auch bei den AT hoch: Die Isothermen steigen fast senkrecht bis zur Maximalbeladung. Beim Adsorberharz ist die Affinität deutlich geringer, die Isothermensteigung ist wesentlich flacher.

11.7.2 Einstoff- oder Mehrstoffsorption?

Bei den verwendeten technischen Farbstoffen handelte es sich nicht um Reinstoffe, sondern um Mischungen mit einem Reinfarbstoffgehalt von ca. 50-60% sowie Salzen und organischen Hilfsstoffen. Daher stellt sich die Frage, ob die Isothermen als Einstoffisothermen betrachtet werden können.

Isothermen wurden durch Variation von Farbstoffkonzentration einerseits und Sorbenskonzentration andererseits ermittelt. Wie in 4.5.2 erläutert, kann aus dem Vergleich der auf verschiedene Weise aufgenommenen Isothermen geschlossen werden, ob sich das betrachtete System als Einstoffsystem beschreiben lässt oder nicht.

Bei den hier beschriebenen Versuchen lagen die Gleichgewichtspunkte bei beiden Methoden im Rahmen der Messgenauigkeit auf denselben Isothermen. Entsprechende Grafiken mit je 2 nach den verschiedenen Verfahren bestimmten Isothermen sind in Anhang K zusammengestellt (es handelt sich hierbei um in den Bildern 11.2, 11.4 und 11.5 und 11.11 bereits dargestellte Daten).

Für das beschriebene Verhalten gibt es zwei Erklärungsansätze: Entweder die übrige Organik sorbiert gar nicht, oder sie sorbiert mit der gleichen Affinität wie der Farbstoff. — Letzteres leuchtet nicht unmittelbar ein, lässt sich jedoch veranschaulichen als Einstoffsystem, eines Stoffes (hier: Gesamtorganik) der zu einem bestimmten Prozentsatz unsichtbar ist.

TOC-Messungen bei ausgewählten Isothermen zeigen, dass je nach Farbstoff beide genannten Erklärungen zutreffen: Ein Teil der nicht-Farbstoff-Organik sorbiert gar nicht, ein Teil praktisch proportional zum Farbstoff.

In Bild 11.12 ist der Rest-TOC aus Sorptionsversuchen mit R120 (oben), RB5 (mitte) und RR198 (unten) dargestellt. Der nicht-Farbstoff-TOC macht bei RR120 ca. 28%, bei RB5 ca. 13% und bei RR198 ca. 13% aus.

Bei RR120 sind Restfärbung und Rest-TOC proportional. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist mit 0,93 nahe 1, allerdings schneidet sie die TOC-Achse bei 3,5%. Rechnet man den so ermittelten nicht sorbierenden TOC heraus, so ergibt sich die korrigierte Ausgleichsgerade. Ihre Steigung beträgt 0,97 und sie geht mit geringer Abweichung durch den Ursprung. Berechnet man den nicht-Farbstoff-TOC, so lässt sich wieder ein nicht-sorbierender Anteil und eine Steigung von 0,93 nach Korrektur ermitteln. Das heißt, ein bestimmter Anteil des TOC — ca. 3,5%, also gut ein Zehntel des Begleitstoff-TOC — wird praktisch nicht sorbiert. Der Rest sorbiert geringfügig besser als der Farbstoff.

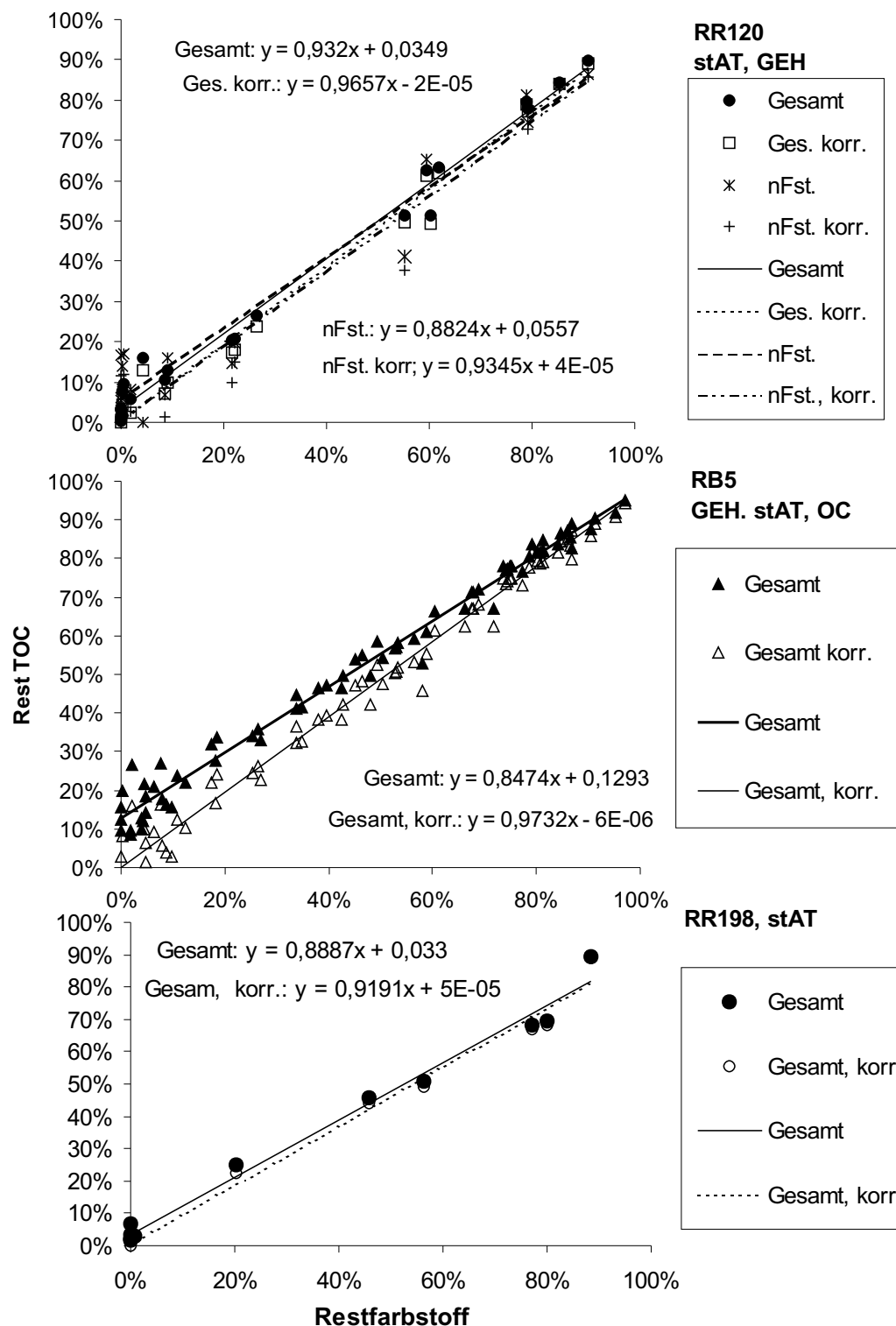


Bild 11.12: Farbstoff- und TOC-Entfernung im Vergleich: Gesamt–Rest–TOC (Gesamt) und berechneter Rest–TOC der nicht–Farbstoff Komponenten (nFst.) aus ausgewählten Isothermen sind gegen die Restfärbung aufgetragen. Korrigierte Werte (abzüglich des nicht sorbierenden TOC; "korr.") sind hinzugefügt. Farbstoffe und Sorbentien wie angegeben.

Bei RB5 sind Restfärbung und Rest-TOC wiederum proportional. Die Ausgleichsgerade schneidet die TOC-Achse jedoch bei 13%. Daraus folgt, dass der nicht sorbierende Anteil des TOC recht genau dem Begleitstoff-TOC entspricht. Entsprechend geht die korrigierte Ausgleichsgerade durch den Ursprung und hat eine Steigung von fast 1 (0,97).

Bei RR198 standen TOC-Messwerten zu einem Versuch zur Auswertung zur Verfügung. Restfärbung und Rest-TOC sind auch hier proportional. Die Ausgleichsgerade schneidet die TOC-Achse bei 3,3%. Der Großteil des Begleitstoff-TOC sorbiert also durchaus. Die Berechnung der Restgehalte an nicht-Farbstoff-TOC ergibt angesichts einer zu geringen Anzahl von Messwerten und großen Fehlern bei der Differenzbildung keine sinnvolles Ergebnis. Ergebnisse aus Durchbruchkurven legen jedoch nahe, dass die TOC-Entfernung weniger effizient als die Farbstoffentfernung erfolgt.

Bei den Systemen mit RR120 und RB5 kann daher recht weitgehend von einem Verhalten wie bei Einstoffsystemen ausgegangen werden, bei RR198 aufgrund der Datenlage nur mit gewissen Einschränkungen.

11.7.3 Behandlung von Abwasserproben

Um die Ergebnisse mit Modelllösungen an Realproben zu überprüfen wurden verschiedene Abwässer (vgl. A.2) in Batchversuchen mit den verschiedenen Sorbentien behandelt. Bild 11.13 zeigt die Ergebnisse für 4 unveränderte Originalabwässer.

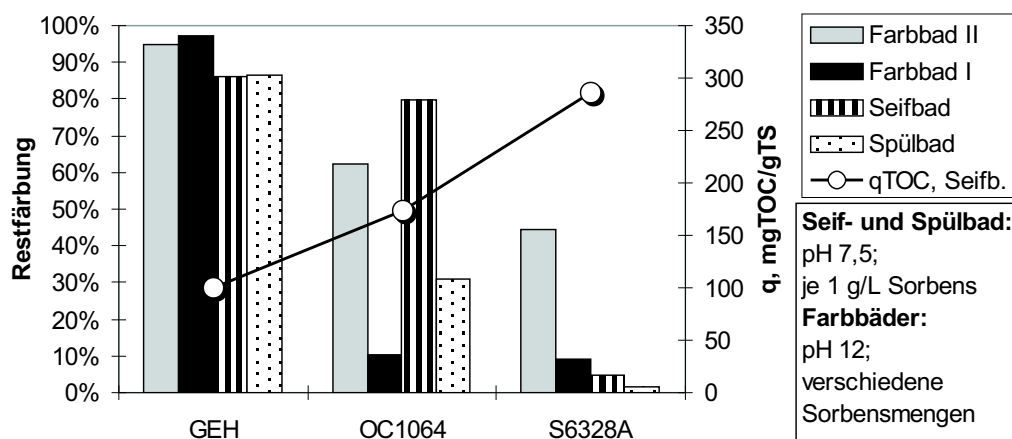


Bild 11.13: Behandlung von Abwässern mit verschiedenen Sorbentien: Bei Seif- und Spülbad je 1 g/L Sorbens, feucht; bei Farbbad I 10 g/L AT S6328a, 30 g/L GEH und 50 g/L OC1064; bei Farbbad II 2,5 g/L AT S6328a, 6 g/L GEH und 10 g/L OC1064. Batchversuch.

Wie bei den Modelllösungen zeigt der stark basische AT die stärkste Entfär-

bung sowie die höchste Beladung. Auch eine Senkung des pH auf 7 veränderte die Ergebnisse nur geringfügig.

In einem weiteren Versuch wurde bei einer 500fach verdünnten Kalt-Klotz-Restflotte zum Vergleich der Original-pH-Wert von 9,4 auf 7 gesenkt sowie Calcium zugegeben. Die Ergebnisse sind in Bild 11.14 dargestellt.

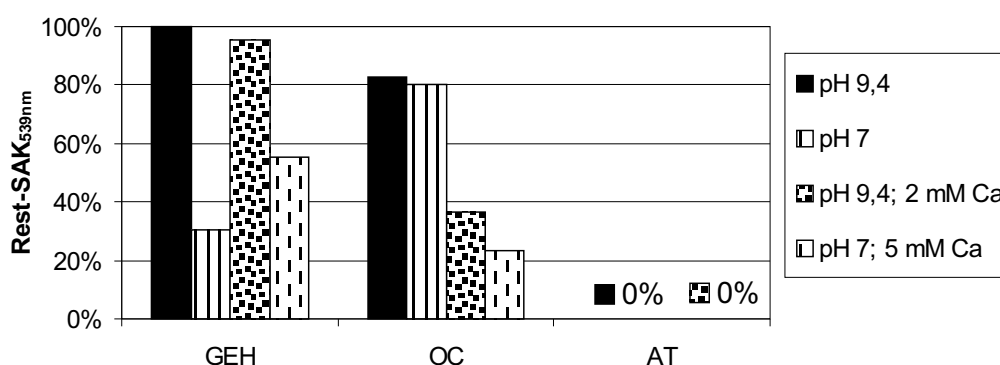


Bild 11.14: Behandlung von verdünnter Kalt-Klotz-Restflotte mit verschiedenen Sorbentien: Je 1 g/L Sorbens, feucht, Abwasser 1:500 verdünnt. Veränderung des verdünnten Originalabwassers durch pH-Einstellung mit HCl und durch CaCl₂-Zugabe. Batchversuch.

Die bei Modelllösungen beobachteten Effekte treten auch bei der Abwassermatrix auf: Der stark basische AT entfärbt die Proben bei Original-pH vollständig. GEH und Harz entfärben deutlich weniger, die starke pH-Abhängigkeit der Sorption an GEH und die Ca-Abhängigkeit beim Harz werden reproduziert.

11.7.4 Durchbruchskurven

Um das Verhalten der Sorbentien in Filtern abzuschätzen, wurden Durchbruchskurven (DBK) aufgenommen. Bild 11.15 zeigt DBK in relativ kleinen Filtern für verschiedene Sorbentien. Weitere Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Bettvolumina, mit Originalsorbens und ausgesiebttem Material, sowie mit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Beschickung zeigt ergänzend hierzu Bild 11.16. In Bild 11.17 sind erste DBK mit dem schwach basischen Tauscher MP62 dargestellt.

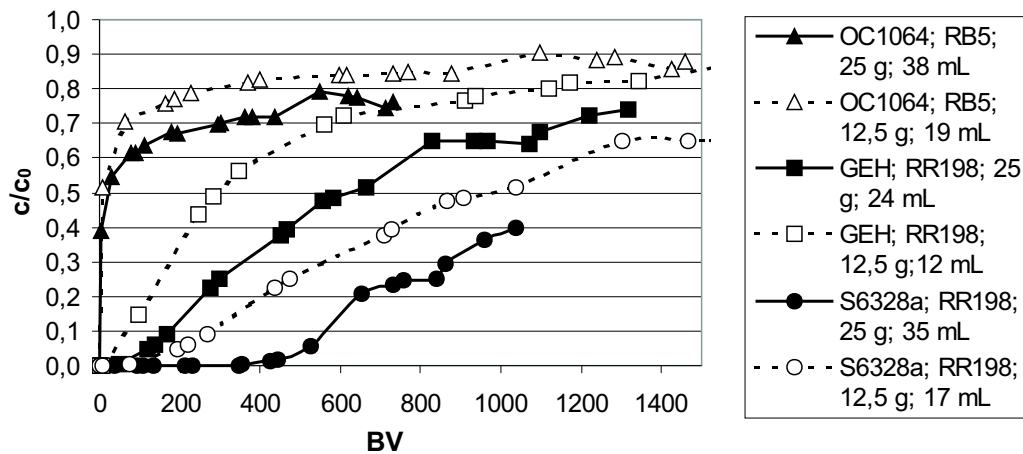


Bild 11.15: DBK: Je 12,5 und 25 g Sorbens (feucht) in Säulen mit 2 cm Durchmesser. Bettvolumina sind in der Legende angegeben. Volumenstrom 150 mL/h. Beschickung mit RR198, hy., 200 mg/L tech., bzw. bei OC RB5, hy., 200 mg/L tech. OC1064 wurde verwendet wie geliefert ($dp \leq 0,5$ mm), bei GEH und AT wurden die Fraktion 0,5-0,72 mm verwendet.

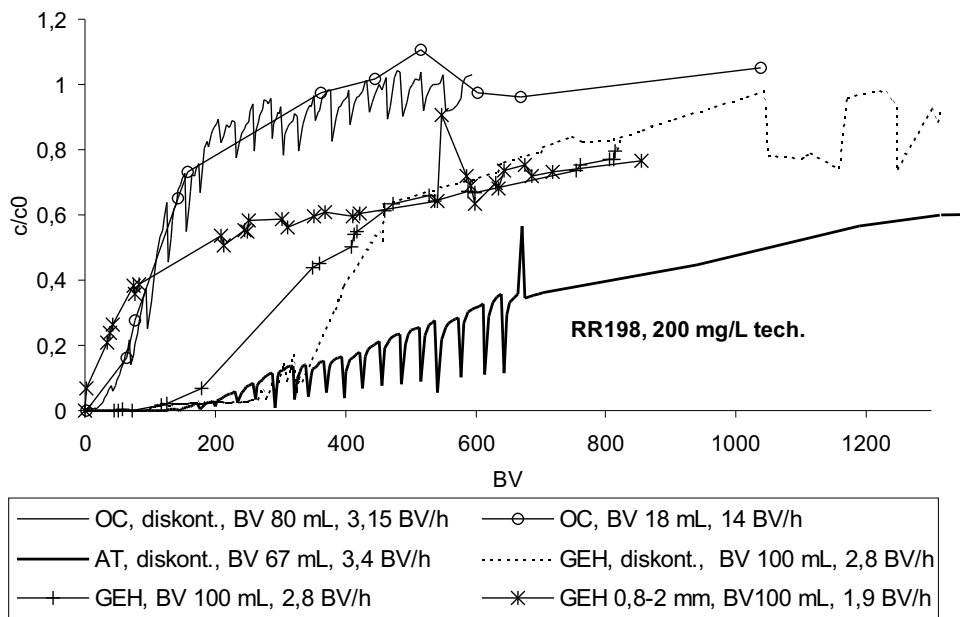


Bild 11.16: Weitere Durchbruchskurven unter unterschiedlichen Bedingungen: Wo der Partikeldurchmesser nicht angegeben ist, wurde mit Originalsorbens gearbeitet. Die Kurven wurden z.T. diskontinuierlich aufgenommen, der Volumenstrom bezieht sich nur auf die Betriebszeiten. Säulendurchmesser 2 cm, Zulauf jeweils 200 mg/L RR198, hy., tech.

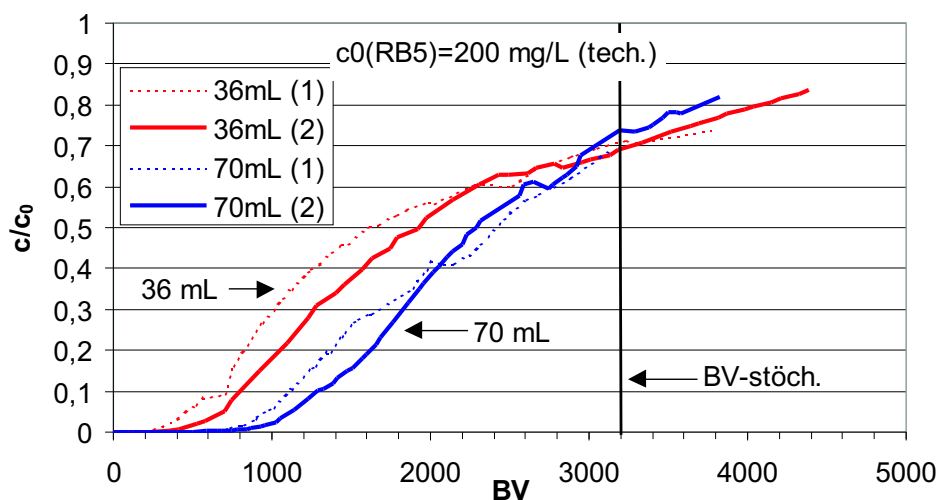


Bild 11.17: Durchbruchskurven von RB5 in MP62-Filter: Säulendurchmesser 2,4 cm; Korngröße 0,5-0,63 mm. Filter A: 25,8 g Sorbens, feucht, Bettvolumen 35,6 mL; Filter B: 51,7 g Sorbens, feucht, Bettvolumen 69,5 mL. Zulauf jeweils 200 mg/L RB5, hy., tech. Erste Beladung gestrichelt ···, 2. Beladung (nach erster Regeneration u. Re-Konditionierung) fett durchgezogen —.

Soweit der Durchbruch nicht praktisch sofort erfolgt, sind alle DBK relativ flach, was auf eine langsame Diffusionskinetik hinweist. Bei dem **Harz OC1064** findet der Durchbruch bei kleinen Filtern sofort (Bild 11.15), bei größeren fast sofort statt (Bild 11.16), hier macht sich neben der langsamen Diffusion auch die relativ geringe Affinität bemerkbar. Bei **GEH** werden bis zum Durchbruch bei Verwendung von Originalmaterial bei langsamer Beschickung bis über 200 BV durchgesetzt. Hier fällt der deutliche Einfluss der Korngröße auf: Bei sehr grobem Material (0,8-2mm) erfolgt der Durchbruch sofort, während mit Originalmaterial, das einen relativ hohen Feinstoffanteil enthält, recht günstige DBK beobachtet werden (Bild 11.16). Bei Verwendung der Korngrößenfraktion 0,5-0,72 mm (Bild 11.15) erfolgt der Durchbruch nicht sofort, die Kurven verlaufen jedoch recht flach. Bei dem **stark basischen AT** werden bis zum Durchbruch bis 400 BV durchgesetzt. Hier ist der Verlauf bei auf 0,5-0,72 mm ausgesiebttem Material (Bild 11.15) günstiger als bei Originalmaterial (Bild 11.16), da im Originalgranulat Korngrößen bis 2 mm vorliegen, der Anteil unter 0,5 mm jedoch gering ist. Bei dem **schwach basischen Tauscher MP62** wurde für die in Bild 11.17 dargestellten DBK die Korngrößenfraktion 0,5-0,63 mm verwendet. Es konnten ca. 300-800 BV bis zum Durchbruch durchgesetzt werden. Dies ist maximal 25% der theoretischen Kapazität, sollte aber dennoch für den technischen Einsatz genügen, zumal sich die Ausnutzung durch entsprechende Filterlänge oder Hintereinanderschaltung möglicherweise noch steigern ließe. Der Verlauf der DBK ist beim größeren Filter günstiger und verbessert sich in beiden Fällen ähnlich den

zyklischen Versuchen auch nach der ersten Regeneration. Visuelle Begutachtung zeigte, dass aufgrund von kleinen Luftblasen kleine Totzonen (Volumen entsprechend je ca. 1-5 Sorbenskörnern) entstanden. Damit ist bei geeigneter Befüllung ohne Luftblaseneinlagerung und ggf. auch durch Wahl eines noch größeren Bettvolumens voraussichtlich eine weitere Verbesserung des Durchbruchverhaltens möglich.

Allgemein können (neben dem verwendeten Sorbens) folgende Einflussfaktoren auf die Durchbruchkurvenverläufe festgestellt werden:

Aufgrund der sehr langsamen Korndiffusion bei allen Materialien (s.u.) spielt auch die Partikelgröße, wie oben bereits erwähnt, eine entscheidende Rolle für den Verlauf der DBK. Zur Optimierung eines technischen Systems würde man daher versuchen, mit der kleinstmöglichen Körnung zu arbeiten, die herstellbar ist und die den hydrodynamischen Anforderungen entspricht.

Auch zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher (nur während des etwa 9-stündigen Arbeitstages) Beschickung zeigen sich z.T. deutliche Unterschiede (siehe GEH in Bild 11.15). Sie beruhen darauf, dass der die Kinetik bestimmende innere Stofftransport auch während der Standphasen weiterläuft — wenn auch langsamer, da der treibende Gradient geringer ist.

Mit steigendem BV werden die DBK unter sonst gleichen Bedingungen günstiger (siehe insbesondere Bild 11.15 und Bild 11.17), allerdings sollte ab einem bestimmten Bettvolumen der Frontverlauf gleich bleiben. Die entsprechende Filterlänge wurde in den Versuchen jedoch vermutlich noch nicht erreicht, d.h. noch günstigere als die gezeigten Durchbruchkurven könnten erzielbar sein.

11.7.5 Vergleichende Bewertung der Sorbentien

Das **Harz OC1064** hat eine im Vergleich zu den anderen Sorbentien geringere Affinität zu den Reaktivfarbstoffen. Es versagt bei großen Farbstoffen und geringen Salzgehalten. Trotz der guten Regenerierbarkeit erscheint es damit ungeeignet für den technischen Einsatz. Die DBK (siehe 11.7.4) bestätigen dies noch einmal. Das **Eisenhydroxidgranulat GEH** bietet zwar die interessante Möglichkeit der katalytisch-oxidativen Regeneration, jedoch sind die Kapazitäten im Vergleich zu denjenigen der anderen Sorbentien eher gering. Der Einsatz unter Textilabwasserbedingungen erscheint auf Grund der Empfindlichkeit gegenüber hohen pH-Werten und hohen Sulfatgehalten fraglich. Obwohl das Sorbens für andere Bereiche interessant sei könnte, dürfte es in der Textilabwasserbehandlung nicht einsetzbar sein. Der **stark basische AT** hat eine sehr hohe Affinität und Kapazität für Reaktivfarbstoffe und ist tolerant gegenüber Textilabwasserbedingungen wie hohen pH-Werten und Salzgehalten. Die Regeneration gelingt jedoch nur mit konzentrierter (5 M) HCl oder einer 1:1 Mischung aus 5 M HCl und Methanol. Die Entsorgung eines solchen Regenerates ist problematisch. Der zentrale Schwachpunkt dieses Sorbens ist jedoch, dass die Regeneration bei Beladung mit bestimmten Farbstoffen, wie RR120, die im Säuren ausfallen, nicht oder nur sehr

mühsam gelingt.

Der **schwach basische Tauscher MP62** erscheint am geeignetsten: pH-Werte bis 8 werden toleriert und ein Sulfatgehalt bis 100 mmol/L stört die Sorption nicht messbar. Kapazität und Affinität sind hoch. Im Gegensatz zum Harz werden auch die größeren Farbstoffe (RR120, RB15) noch sorbiert. Wie Bild 11.17 zeigt, können in Filtern hohe Durchsatzmengen erzielt werden. Die Regeneration mit alkalischer Methanollösung bietet die elegante Möglichkeit der Redestillation des Methanols und weiteren Aufkonzentrierung der Abfalllösung. Das Konzentrat könnte verbrannt werden.

Das Verhalten bei hohen pH-Werten im Zufluss sollte noch genauer anhand von Durchbruchkurven untersucht werden. Möglicherweise reicht die Pufferwirkung des konditionierten Tauschers zumindest bei schwach gepufferten Abwässern zur Behandlung auch von Lösungen mit pH-Werten über 8 aus.

11.8 Kinetik und Modellierung

11.8.1 Batch-Kinetik

Die Gleichgewichtseinstellung im korndiffusionskontrollierten System wurde wie in 8.3.6 dargestellt gemessen. Bild 11.18 zeigt die gemessenen c/c_0 -Verläufe sowie die mit dem Programm *korndiffusion* (vgl. Anhang M und L.2) berechneten Kurven für den AT S6328a. Anpassungsparameter ist hierbei der Korndiffusionskoeffizient D_s . Eine Anpassung des Koeffizienten $ksav$ aus dem LDF-Modell (vgl. 4.6) gelingt nicht. Drei mögliche Anpassungen sind mit eingezeichnet. Die Kurven sind am Anfang zu flach und später zu steil: Der Transport ins Korninnere verlangsamt sich sehr viel stärker, als das mit einem linearen Modell zu beschreiben ist.

Modellrechnungen mit fiktiven, mittels des Oberflächendifusionsmodells (Programm *korndiffusion*) berechneten Batch-Kinetiken zeigen Folgendes: Die Übereinstimmung von LDF- und Oberflächendifusions-Modell ist bei höheren Restkonzentrationen besser. Eine Konzentrationsabnahme bis nahe Null hingegen ist mit dem LDF-Modell schlecht modellierbar.

In den Bildern 11.20a-d sind fiktive Batch-Kinetiken mit festen kinetischen Parametern, jedoch unterschiedlichen Isothermenparametern bzw. unterschiedlichem Batchvolumen (bei gleicher Konzentration), sowie die mit dem LDF-Modell berechneten Kurvenverläufe dargestellt. Der angepasste $ksav$ ist immer gleich ($4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) und entspricht ungefähr dem mit Gl. (4.33) ermittelten Wert ($3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$).

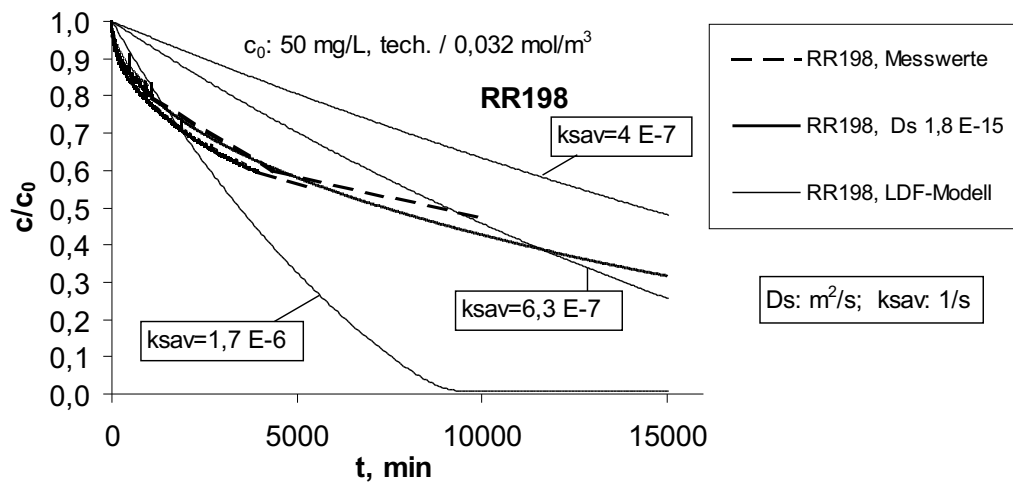


Bild 11.18: Batch-Kinetik AT S6328a: Konzentrations-Zeit-Verläufe für die korn-diffusionskontrollierte Sorption von RR198 (hy., 50 mg/L tech.). 100 mg Sorbens, feucht; 500 mL Lösung; Beschickung im Kreislauf. Sowie: Anpassung mit D_s (in m^2/s^2) (mittels Programm *korndiffusion* siehe [L](#)) und $ksav$ (in $1/\text{s}$) (mittels Lösung der DGL per Tabellenkalkulation siehe [L](#)).

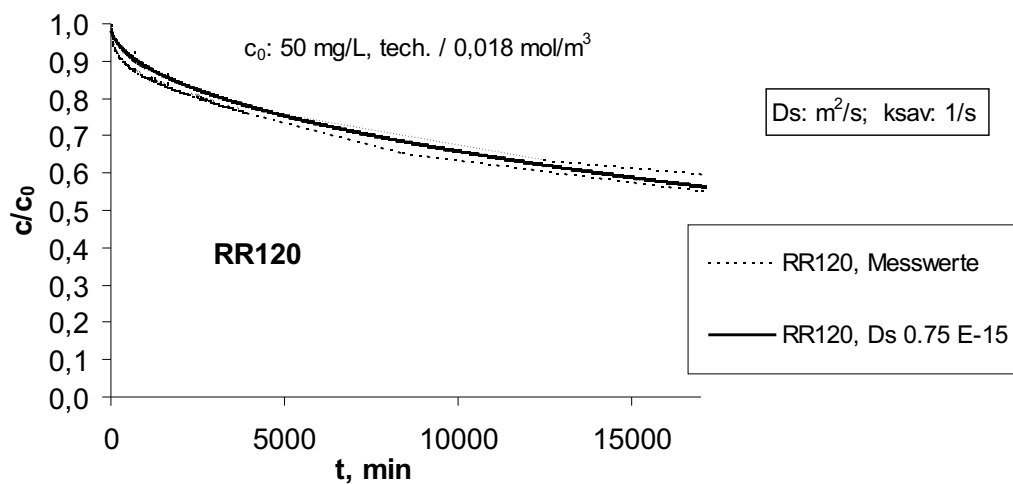


Bild 11.19: Batch-Kinetik AT S6328a: Konzentrations-Zeit-Verläufe für die korn-diffusionskontrollierte Sorption von RR120 (hy., 50 mg/L tech.). 100 mg Sorbens, feucht; 500 mL Lösung; Beschickung im Kreislauf. Anpassung mit D_s (in m^2/s^2) (mittels Programm *korndiffusion* siehe [L](#)).

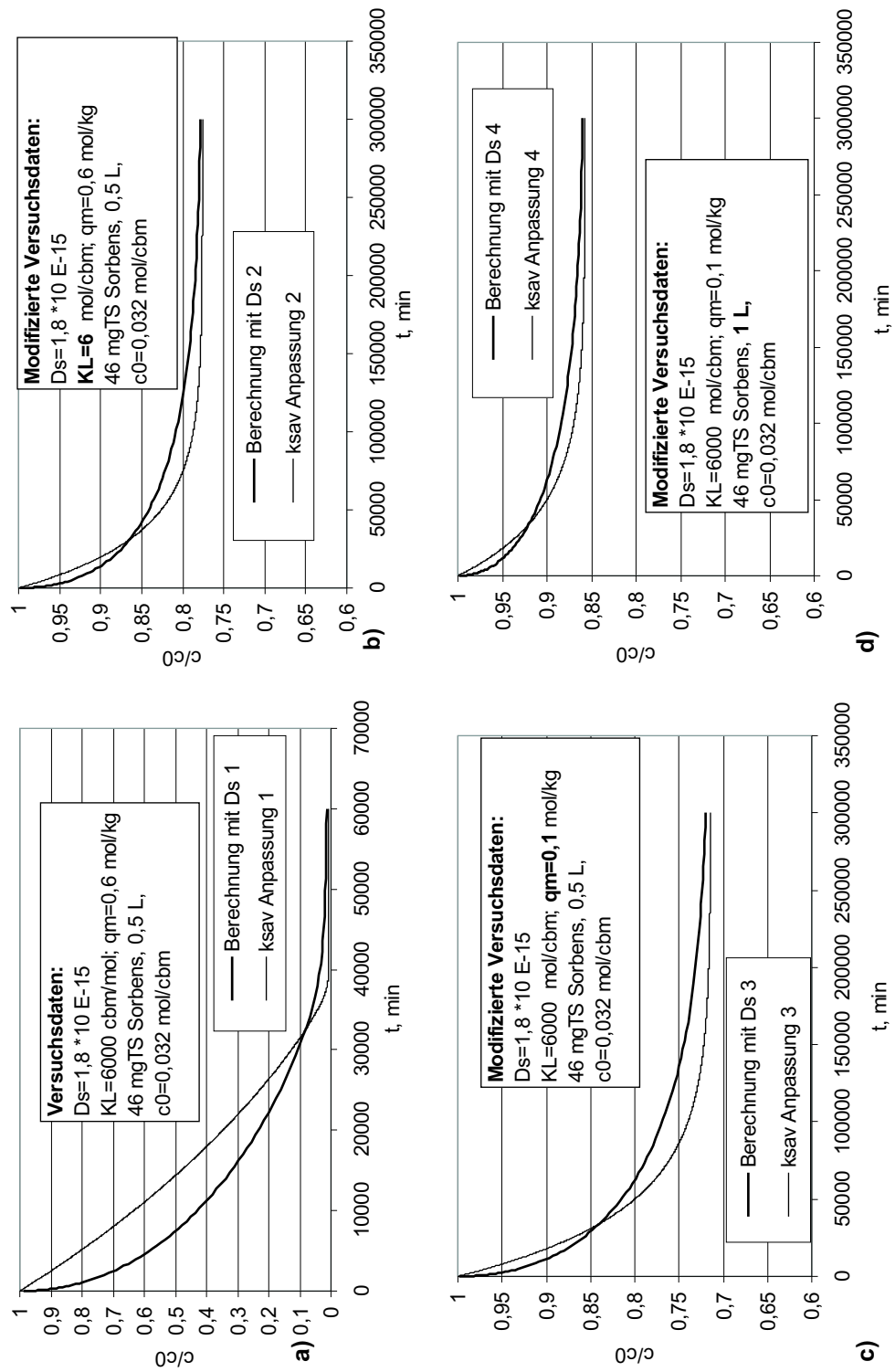


Bild 11.20: Vergleich LDF- Oberflächendifusionsmodell im Batch: Berechnung nach Daten aus 11.18 (a) sowie mit bestimmten Modifikationen — b) geringeres KL , c) geringeres q_m und d) höheres Batchvolumen.

11.8.2 Filterdynamik und Scale-up

11.8.2.1 Modellierung nach dem LDF-Modell

Berechnungen nach dem LDF-Modell erfolgten mit den Programmen EBDK-LA 1.0 ((c)Worch 1999) und *ts-netz* ((c)Karcher und Karcher 2000). (Der Quelltext von *ts-netz* ist in Anhang N.1 dokumentiert und in Anhang L.3 erläutert; ein Beispiel zur grafischen Ausgabe — Parameter wie in Bild 11.21 Kurve A — findet sich in Anhang O.)

β_L wurde mit den Bestimmungsgleichungen für Re , Sc und Sh (siehe 4.6.3.1) und Gleichung (4.22), Gnielinski, bestimmt und daraus $klav = \beta_L * a_v$ bestimmt. $ksav$ wurde aus den oben dargestellten Modellrechnungen (siehe 11.8.1) bzw. aus Gleichung 4.33 übernommen. Die Parameter c_0 , Sorbensmasse und Volumenstrom wurden den bereits in Bild 11.15 dargestellten DBK-Versuchen mit dem stark basischen AT entnommen. Die Langmuirparameter K_L und q_m wurden aus den Isothermenversuchen (siehe 11.5.2) ermittelt. Die berechneten Kurven ergaben jedoch keinerlei Übereinstimmung mit den gemessenen Verläufen.

Durch Variation von $ksav$ gelang es, beide DBK anzupassen — allerdings mit verschiedenen $ksav$ Werten. Die Ergebnisse sind in Bild 11.21 dargestellt. Man sieht, dass zwar beide Kurven modelliert werden können, dass jedoch trotz gleicher Betriebsbedingungen (z.B. Konzentration, Korngröße) (B) nicht mit dem für (A) angepassten $ksav$ gerechnet werden kann. Damit fehlt eine genügend sichere Grundlage, um aufgrund des LDF-Modells und der vorliegenden Parameter eine größere Anlage zu modellieren.

Die Aufnahme weiterer DBK und weiterer Batch-Kinetiken mit verschiedenen Korngrößen, Konzentrationen und Batchvolumina könnte möglicherweise helfen, hier klarer zu sehen, und zu entscheiden ob die Probleme bei der Ermittlung der kinetischen Parameter, der Aufnahme der DBK oder bei dem Modell liegen.

11.8.2.2 Modellierung nach dem Oberflächendifusionsmodell

Es wurde desweiteren versucht, Durchbruchkurven mit dem Program *adsim* ((c) Michigan Tech. Univ.), das mit dem Film-Oberflächendifusionsmodell rechnet (auch Porendiffusion kann gerechnet werden) zu modellieren. Dafür wurden als Eingabegrößen die hydrodynamischen Größen, Angaben über Farbstoffkonzentration und Sorbensmenge etc. einiger gemessener Durchbruchkurven (insbesondere der stAT-Kurven aus Bild 11.15) sowie die zugehörigen Stoffübergangskoeffizienten β_L und die in 11.8.1 dargestellten Korndiffusionskoeffizienten D_s eingegeben. Die berechneten Kurven wiesen jedoch keinerlei Ähnlichkeit mit den gemessenen auf. Die möglichen Ursachen hierfür sind vielfältig: Die Isothermendaten mussten als Freundlichparameter angegeben werden, was wegen der fast rechtwinkligen Isotherme nicht ganz befriedigend möglich war. In den Versuchen wurde statt mit uniformen Partikeln mit einer Korngrößenverteilung (0,5-0,72 mm) gearbeitet. Der Volumenstrom in den Versuchen war nicht völlig konstant. β_L und D_s

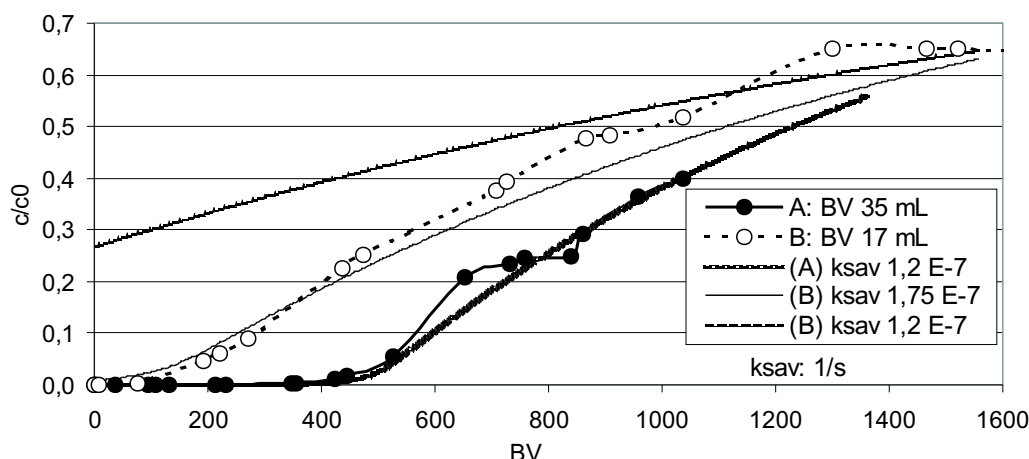


Bild 11.21: Vergleich berechneter und gemessener DBK: DBK aus Bild 11.15 mit Anionentauscher S6328a und Farbstoff RR198; Berechnungen erfolgten mit EBDK-LA 1.5 ((c)Worch 1999) und mit ts-netz ((c) Karcher und Karcher 2000). Folgende Parameter wurden eingesetzt: A) $c_0=0,128 \text{ mol/m}^3$, $q_m=0,6 \text{ mol/kgTS}$, $KL=5000 \text{ m}^3/\text{mol}$, $\dot{V}=0,00016 \text{ m}^3/\text{h}$, Schüttdichte= 333 kg/m^3 , Sorbensmasse= $0,0115 \text{ kg}$; B) wie A, Sorbensmasse= $0,0058 \text{ kg}$.

waren möglicherweise nicht genau genug bekannt (siehe z.B. 9.4). Schließlich kann auch die im Modell vernachlässigte Axialdispersion eine Rolle gespielt haben.

Die Rechnungen mit dem LDF-Modell (EBDKLA 1.5 (c) Worch 1999) hatten bereits gezeigt, dass bereits Veränderungen von $ksav$ um 10% zu deutlichen Veränderungen der berechneten DBK führen. Auch mit dem für das Oberflächendiffusionsmodell verwendeten Programm wäre möglicherweise eine Anpassung mittels Variation von D_s möglich. Auch hier wäre jedoch die Extrapolation aufgrund von an die DBK angepassten kinetischen Parametern, anstatt unabhängig gemessener und anhand der DBK überprüfter Größen, als fragwürdig zu erachten.

Die bereits unter 11.8.2.1 vorgeschlagenen Versuche könnten auch hier zur Lokalisierung des Problems bzw. zur erfolgreichen Modellierung — und Extrapolation — beitragen.

11.8.2.3 Scale-up

Da eine zuverlässige, Filtermodellierung nicht gelang (siehe 11.8.2.1 und 11.8.2.1), ist ein scale-up über die Modellierung des entsprechenden System nicht möglich. Die gemessenen Durchbruchkurven ermöglichen jedoch eine vorsichtige Abschätzung eines technischen Systems über die durchgesetzten Bettvolumina bis zum beginnenden Durchbruch.

Bei geringer Strömungsgeschwindigkeit ($v_{\text{leer}} 0,5 \text{ m/h}$, $4,6 \text{ BV/h}$) konnten beim stark basischen AT bei einem BV von 35 mL über 400 BV einer 200 mg/L

(tech.) Lösung durchgesetzt werden. Der Vergleich mit einem halb so großen Filter — Durchbruch schon bei über 100 BV — lässt vermuten, dass mit weiterer Steigerung des Bettvolumens noch günstigere DBK erzielt werden können, hierauf deuten auch die höheren Durchsätze mit MP62 hin (s.u.). Die getestete Konzentration könnte so ähnlich in gemischten Spülwässern auftreten, und ein Durchsatz von 400 BV bis zum Durchbruch könnte — trotz geringer Kapazitätsauslastung — für die ökonomische Effizienz ausreichen. Allerdings ist S6328a nicht in jedem Fall vollständig regenerierbar und die Regeneratentsorgung ist problematisch. In der Gesamtbilanz ist somit mit einer technischen Anwendbarkeit nicht zu rechnen.

Bei dem schwach basischen Tauscher MP62 wurden mit etwas geringerer Korngröße (0,5-0,63 mm) und relativ großen Bettvolumina (35 und 70 mL) bei Beschickung mit 200 mg/L RB5 (tech.) Durchsätze von bis ca. 800 BV bis zum Beginn des Durchbruchs erzielt. Noch günstigere Kurven sind bei größeren Bettvolumina zu erwarten. Bei einem Regeneriermittelbedarf von ca. 2-4 BV könnte somit eine Aufkonzentrierung um mindestens den Faktor 200 erzielt werden. Mittels Abdestillation des Methanols könnte der Aufkonzentrationsfaktor noch deutlich gesteigert werden. Es ist daher davon auszugehen, dass eine praktische Anwendung dieses Sorbens möglich ist.

12 Schlussbetrachtungen

12.1 Abschließende Diskussion

Die in 3.3.4 und Anhang C dargestellte Sichtung der Literatur hatte gezeigt, dass bisher kein zur Reaktivfarbstoffentfernung geeignetes regenerierbares Sorbens beschrieben wurde. In Kapitel 6 wurde ein Kriterienkatalog erarbeitet, anhand dessen die in der Folge untersuchten Sorbentien beurteilt werden können.

Wie in Kapitel 10 dargestellt, lassen sich mit **Cucurbituril** unter optimierten Bedingungen bei hoher Affinität sehr hohe Farbstoffentfernungsraten erzielen. Das Material ist zwar derzeit sehr teuer, aber die Herstellung ist grundsätzlich einfach und bedarf mit Harnstoff und Formaldehyd keiner teuren Rohstoffe, so dass im Falle einer Massenproduktion marktfähige Preise möglich sein dürften. Cucurbituril löst sich jedoch in salzhaltigen Medien auf. Dies konnte anhand reiner Salzlösungen (siehe 10.1) aber auch mit Originalabwässern (siehe 10.5) gezeigt werden. Zwar sinkt die Cucurbiturillöslichkeit in Gegenwart von Farbstoffen, aber nicht genug, um eine sichere Anwendung in Textilabwässern zu ermöglichen. Hinzu kommt, dass das pulverförmige Material nicht in Filtern eingesetzt werden kann. Eine Trägerfixierung wurde verschiedentlich versucht. Wie in 10.6 gezeigt, reicht die physikalische Fixierung auf Kieselgel nicht aus, um einer Auflösung zu verhindern. Auch die von Tekleab (1997) beschriebene adsorptive Fixierung ist bereits bei moderaten Salzgehalten nicht mehr stabil (siehe 5.2.6). Eine kovalente Trägerfixierung, die diese Probleme beseitigen würde, ist hingegen nicht beschrieben. Sollte eine solche Fixierung gelingen, so könnte das Material möglicherweise eingesetzt werden, allerdings würde sich die Frage nach der ökonomischen Effizienz nach einem weiteren Syntheseschritt erneut stellen. Darüber hinaus würde die Kapazität des neuen Sorbens aufgrund der "Verdünnung" durch das Trägermaterial gegenüber reinem Cucurbituril deutlich verringert sein, und schließlich müsste eine effiziente Regeneration des Materials erst noch gezeigt werden. Es erscheint somit zwar nicht ausgeschlossen aber doch recht unwahrscheinlich, dass Cucurbituril eine Rolle als Sorbens in der Textilabwasserreinigung spielen könnte.

Betrachtet man nun die verschiedenen untersuchten kommerziellen Sorbentien — also Aktivkohle, Zeolithe, Ionentauscher, Adsorberharze und Eisenhydroxidgranulat — so ergibt sich folgendes Bild:

Aktivkohle kann von Kapazität und Affinität her im Prinzip eingesetzt werden, und Aktivkohlesorption wird auch bereits verschiedentlich als Teilschritt in der Textilabwasserreinigung angewandt. Allerdings sind die erzielbaren Beladungen meist recht gering (um 100 mg/g). Die Regeneration ist möglich, kann allerdings nur thermisch, und damit i.d.R. *off site*, erfolgen. Die Möglichkeiten des Aktivkohleeinsatzes in der Textilindustrie sind weitgehend erforscht und beschrieben und daher nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Einige der untersuchten Sorbentien konnten bereits in den allerersten Tests

aussortiert werden, da das Minimalkriterium für eine potentielle Anwendung, dass nämlich Farbstoff mehr als in Spuren sorbiert wird, nicht erfüllt war. Klar nicht einsetzbar waren danach das mikroporöse Harz EP63 und die untersuchten Zeolithe DAZ-P und DAY-P (siehe 11.1).

Die Harze OC1064, OC1066 und P12, die Anionentauscher S6328a, P2 und MP62 sowie das Eisenhydroxidgranulat GEH sorbieren Reaktivfarbstoffe und erfüllen damit das Mindestkriterium.

Die **Harze** OC1066 und P12 wurden nicht weiter betrachtet, da das Harz OC1064 bei ansonsten insgesamt ähnlichen Eigenschaften jeweils höhere Beladungen zuließ (siehe 11.1 und Anhang I). Die Aufnahme von Isothermen zeigte, dass mit OC1064 zwar Beladungen bis ca. 300 $\mu\text{mol/gTS}$ erzielt werden können, jedoch erst bei relativ hoher Restkonzentration (ca. 200 $\mu\text{mol/L}$). Die Regeneration des Sorbens ist mittels alkalischer Methanollösung möglich. Die Entfernung von großen Farbstoffen wie RR120 und RB15 mit Molekulargewichten von deutlich über 1000 g/mol gelingt jedoch nur mit extrem geringer Kapazität (siehe 11.3 und Anhang I). Dies ist auf die Begrenzung der Sorption durch die Porengröße des Sorbens zurückzuführen, wie in 4.3 erläutert. Versuche in verschiedenen Medien zeigten darüber hinaus, dass die Sorption aus calciumfreier und/oder allgemein salzärmer Lösung relativ schlecht gelingt. Damit erfüllt das Harz OC1064 drei der in Kapitel 6 aufgeführten Kriterien nicht oder nicht ausreichend: Die Affinität ist relativ gering, vor allem aber ist das Sorbens nicht für alle Reaktivfarbstoffe verwendbar und bei salzarmem, calciumfreien Abwasser, wie es in Spülprozessen vorkommen kann, ungeeignet. Da ein breiter Toleranzbereich bezüglich der Farbstoffe und der Abwassermatrix zu fordern ist, ist das Harz OC1064 daher ungeeignet. Dass andere Kriterien, wie die gute Regenerierbarkeit erfüllt sind, ist dabei unerheblich.

Das **Eisenhydroxidgranulat GEH** hat für alle untersuchten Farbstoffe eine hohe Affinität. In allen Fällen werden moderat hohe Beladungen zwischen 100 und 150 $\mu\text{mol/gTS}$ erzielt. Hohe pH-Werte (über 8) senken die Effizienz und bei einem Salzgehalt von 100 mmol/L Na_2SO_4 findet kaum noch Farbstoffsorption statt. Es besteht die Möglichkeit der Regeneration mit Wasserstoffperoxid. Diese Methode wäre dann interessant, wenn die in der Regenerierlösung befindlichen Oxidationsprodukte biologisch weiter abgebaut werden können. Untersuchungen hierzu stehen jedoch noch aus. Mit Einschränkungen bezüglich der pH- und Salztoleranz könnte GEH voraussichtlich in der Praxis eingesetzt werden. Allerdings liegen die erzielbaren Beladungen eher an der unteren Grenze und die Regeneratbehandlung bleibt zu klären.

Hohe Beladungen wurden mit dem **stark basischen Anionentauscher S6328a** bei hoher Affinität erzielt. Alle getesteten Farbstoffe konnten gut entfernt werden. Die Regeneration mit Salzsäure oder HCl-Methanol-Gemisch gelang jedoch nicht für alle Farbstoffe, da beispielsweise RR120 im Säuren ausfällt. Trotz hoher Beladungen von bis zu 700 $\mu\text{mol/gTS}$ und Unempfindlichkeit gegen hohen pH-Wert und Salzgehalt ist S6328a damit aufgrund der fehlenden Band-

breite voraussichtlich nicht praxistauglich. Die Regeneration mit konzentrierter Salzsäure stellt auch grundsätzlich ein Problem dar, da das Regenerat nur schwer zu entsorgen wäre.

Bei P2 und MP62 handelt es sich um **schwach basische Anionentauscher**. Nur MP62 wurde näher untersucht, da die mit P2 im Screening erzielten Beladungen deutlich geringer waren (siehe Anhang I). Die Kapazität von MP62 ist bei Bezug auf unkonditioniertes Material höher als bei S6328a, bei Umrechnung auf konditioniertes Material ergeben sich für beide Materialien vergleichbare Werte. Die Regeneration gelingt mit alkalischer Methanollösung. Hohe Salzgehalte (100 mmol/L Na_2SO_4) stellen kein Problem dar, aber bei pH-Werten über 8 kann nicht gearbeitet werden. So hohe pH-Werte treten zwar in Textilabwässern auf, in verdünnten Spülwässern oder vorbehandeltem Mischabwasser dürfte der pH aber unter 8 liegen, bzw. mit geringer Säuredosierung auf unter 8 gesenkt werden können. Eine gewisse Pufferung erfolgt auch bereits durch die Abgabe von H^+ -Ionen des aktivierten Austauschers. Somit kann der Anionentauscher MP62 mit gewissen Einschränkungen aufgrund der pH-Empfindlichkeit als voraussichtlich für den technischen Einsatz geeignet angesehen werden.

Die diskutierten Ergebnisse verschiedener Batchversuche werden ergänzt durch die im Labor aufgenommenen Filterdurchbruchskurven. Diese bestätigen, dass das Adsorberharz OC1064 nicht sinnvoll eingesetzt werden kann, da der Durchbruch zu schnell erfolgt. Der erzielbare Durchsatz bei GEH könnte hingegen ausreichend für die Praxis sein, insbesondere wenn sehr schwach belastete Wässer gereinigt werden sollen. Die mit MP62 aufgenommenen DBK bestätigen, dass dieses Material voraussichtlich praxistauglich ist. Durchsätze von 800 BV bis zum Durchbruch bei einer Zulaufkonzentration von 200 mg/L Farbstoff (technisches Produkt) sollten ausreichend sein, zumal bei einem höheren Bettvolumen möglicherweise auch noch günstigere DBK zu erzielen wären.

12.2 Schlussfolgerungen

Bezüglich der Aufgabe, ein regenerierbares Sorbens zur Reaktivfarbstoffentfernung in der Textilabwasserreinigung zu finden, lassen sich aus den dargestellten Ergebnissen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. In der Literatur wurde bisher kein technisch realisierbares Sorptionsverfahren mit regenerierbarem Sorbens zur Reaktivfarbstoffentfernung beschrieben. Die Schwierigkeiten resultieren zum einen aus dem komplexen Medium Textilabwasser, das durch schwankende, z.T. hohe Salzgehalte sowie ebenfalls schwankende und hohe pH-Werte charakterisiert ist. Zum anderen muss ein technisch praktikables Verfahren für *alle* Reaktivfarbstoffe, und damit für ein recht breites Spektrum an Moleküleigenschaften, funktionsfähig sein. Dies ist sowohl eine hohe Anforderung an das gesuchte Material als auch an die Anzahl der notwendigen Laborversuche.

2. Mit Cucurbituril lassen sich zwar unter optimierten Bedingungen hohe Entfernungsraten erzielen (bis zu mehrere mol Farbstoff pro mol Cucurbituril), aufgrund seiner Löslichkeit, insbesondere in salzhaltigen Medien, kommt ein technischer Einsatz von Cucurbituril jedoch derzeit nicht infrage. Eine kovalente Trägerfixierung könnte hier eventuell Abhilfe schaffen. Allerdings wurde eine solche Fixierung bisher nicht durchgeführt, so dass unsicher bleibt, ob sie unter Erhalt der farbstoffbindenden Eigenschaften überhaupt möglich ist, und wenn ja, ob sie zu einem ökonomisch konkurrenzfähigen Preis durchführbar ist.
3. Sorbentien mit zu geringen Porendurchmessern (mikroporöse Harze, die meisten Zeolithe) sorbieren die Farbstoffe nicht oder nur mit geringer Kapazität.
4. Das Eisenhydroxidgranulat GEH könnte zur Reinigung schwach belasteter Wässer mit geringem Sulfatgehalt und neutralem pH-Wert einsetzbar sein, wenn die Behandlung der Regeneratlösung aus der oxidativen Regeneration gelingt.
5. Makroporöse Sorbentien — Adsorberharze und Anionentauscher — sind grundsätzlich wirksam, unterscheiden sich jedoch untereinander stark in Kapazität für und Affinität zu den Reaktivfarbstoffen sowie in ihrer Regenerierbarkeit.
6. Die untersuchten makroporösen Adsorberharze hatten zu geringe Porengrößen und versagten bei großen Farbstoffen. Ein weiteres Problem sind geringe Affinitäten. Ein Praxiseinsatz erscheint damit nicht machbar. Die Untersuchung weiterer Adsorberharze mit noch größeren Poren erscheint jedoch sinnvoll. Solche Materialien wurden jedoch im Rahmen der dargestellten Untersuchungen nicht gefunden.
7. Hohe Kapazitäten für alle Farbstoffe wurden bei ebenfalls hoher Affinität mit einem stark basischen Anionentauscher erzielt. Sehr gute Toleranz gegenüber Textilabwasserbedingungen ist hier ebenfalls gegeben. Problematisch ist jedoch die Regeneration mit konzentrierter Säure (HCl), oder Säure-Methanol-Gemisch. Die Säure ist schwer zu entsorgen und nicht unproblematisch in der Handhabung, zudem lassen sich bestimmte Farbstoffe nicht desorbieren, da sie bei tiefen pH-Werten ausfallen. Trotz exzellenter Sorptionseigenschaften kann der stark basische AT, S6328a, daher voraussichtlich nicht technisch eingesetzt werden.
8. Am ehesten geeignet für den technischen Einsatz scheint der makroporöse schwach basische AT MP62 zu sein. Hier wurden ebenfalls für alle untersuchten Farbstoffe hohe Kapazitäten erzielt (0,2-1,2 mol/gTS). Ebenso

ist die Desorption aller Farbstoffe mittels alkalischer Methanollösung möglich. Hohe Salzgehalte werden toleriert, pH-Werte über 8 stellen jedoch ein Problem dar. In ersten Filterversuchen konnten mit 300-800 BV bei einer Zulaufkonzentration von 200 mg/L (RB5, tech.) relativ hohe Durchsätze bis zum Durchbruch erzielt werden. Wegen der begrenzten pH-Toleranz sind hier jedoch weitere Versuche, insbesondere die Aufnahme von weiteren Filterdurchbruchskurven mit Modellabwässern und Abwasserproben, notwendig, bevor abschließend über eine Eignung zum technischen Einsatz entschieden werden kann.

Die Modellierungsversuche führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Modellierung der Batch-Kinetik eines Durchfluss-Filters gelingt mit dem Oberflächendifusionsmodell, ohne Berücksichtigung der Filmdiffusion. Eine Anpassung des LDF-Modells gelingt unter den gegebenen Bedingungen nicht. Das LDF-Modell liefert gute Übereinstimmung mit den Berechnungen des Oberflächendifusionsmodells, wenn die Restkonzentration nicht zu klein wird.
2. Eine Modellierung der Filterdynamik gelang — aus nicht völlig geklärten Gründen — weder mit dem LDF-Modell noch mit dem Film-Oberflächendifusionsmodell.
3. Weitere Versuche zur Aufnahme von Durchbruchskurven und zur exakten Ermittlung der kinetischen Parameter sind daher erforderlich.

12.3 Ausblick

Makroporöse Anionentauscher, von den untersuchten Sorbentien besonders der schwach basische Tauscher MP62, bieten ein interessantes Potential für die Reinigung, insbesondere die Entfärbung, reaktivfarbstoffhaltiger Abwässer. Bevor ein allgemein technisch anwendbares System empfohlen und dimensioniert werden kann, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig:

Zum einen muss der Einfluss anderer Abwasserinhaltsstoffe und Parameter (insbesondere pH-Wert, anorganische Anionen, andere organische Substanzen) für MP62 genauer betrachtet, und insbesondere auch in Filterversuchen mit der Aufnahme von Durchbruchskurven praxisnah bewertet werden.

Zum anderen muss der Regeneriermittelbedarf optimiert und die mindestens notwendige Regeneriermittelmenge pro Regeneration bestimmt werden.

Im Hinblick auf die Behandlung schwach belasteter Wässer sollte auch das granuliert FeOOH (GEH) mittels Filterversuchen mit realen und Modellabwässern genauer untersucht werden. Auch hier wäre der optimierte Regeneriermittelbedarf zu quantifizieren und die Möglichkeit der biologischen Regeneratbehandlung zu überprüfen.

Des weiteren sollten für beide Sorbentien kinetische Parameter der Diffusion für verschiedene Farbstoffe bestimmt und erneut die Modellierung von DBK versucht werden, um schließlich die abgesicherte Extrapolation auf technische Systeme mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu ermöglichen. Es ist zu erwarten, dass das Filterverhalten nach genügend genauer Bestimmung der Gleichgewichtsparameter und kinetischen Koeffizienten mit einem der verfügbaren Modelle beschreibbar ist.

Zur Lösung eines *bestimmten* Abwasserproblems wären jedoch wesentlich weniger Versuche notwendig. Hier würden im Rahmen von 1-2 Wochen durchführbare Versuche zur Aufnahme von DBK sowie zur zyklischen Beladung und Regeneration mit dem interessierenden Abwasser und ggf. 1-2 Materialien ausreichen, um festzustellen, ob eines der Sorbentien und, wenn ja, welches, für das angestrebte Reinigungsverfahren geeignet ist.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Entwicklung des Textilgewerbes, 1970 bis 1998	4
2.2	Beitrag des Textilgewerbes zur Abwassererzeugung	5
3.1	Färbereaktion und Hydrolyse	14
5.1	Strukturformeln von Cucurbituril und seinem Monomer	36
9.1	Strukturformeln aller verwendeten Farbstoffe, unhydrolysiert. . .	57
9.2	Veränderung der Spektren von RR120 durch Salzzugabe	59
10.1	Löslichkeit von Cucurbituril in Salzlösungen	62
10.2	Ca-Einfluss auf die Farbstoffsorption an Cucurbituril	68
10.3	Kationeneinfluss auf die Sorption an Cucurbituril	69
10.4	pH-Wert-Einfluss auf die Farbstoffentfernung mit Cuc	71
10.5	Temperatureinfluss auf Entfernung von RB5 mit Cucurbituril . .	72
10.6	Sorption verschiedener Hydrolyseformen von RR198 an Cuc . . .	73
10.7	Isothermen Cucurbituril-Reaktivfarbstoffe	75
10.8	Kinetik der Entfärbung mit Cucurbituril	76
10.9	Behandlung verschiedener Abwässer mit Cuc. (Batch)	77
11.1	Sorbentien screening	79
11.2	Isothermen auf dem Adsorberharz OC1064	81
11.3	Regeneration von OC1064	83
11.4	Isothermen auf GEH	84
11.5	Isothermen auf dem AT S6328a	87
11.6	Zyklische Beladung und Reg.: stark bas. AT mit RB5	88
11.7	Zyklische Beladung und Reg.: stark bas. AT mit RR120	88
11.8	Zyklische Beladung und Reg.: schwach bas. AT MP62 mit RR120	91
11.9	Zyklische Beladung und Reg.: des schw. bas. AT; RO16 u. RB15	91
11.10	Isothermen: RR120, RB5 u. RB15 auf MP62	92
11.11	Isothermen im Vergleich	93
11.12	Farbstoff- und TOC-Entfernung im Vergleich	95
11.13	Behandlung von Abwässern mit verschiedenen Sorbentien	96
11.14	Behandlung von verdünnter Kalt-Klotz-Flotte	97
11.15	Durchbruchskurven	98
11.16	Weitere Durchbruchskurven	98
11.17	Durchbruchskurven von RB5 in MP62-Filter	99
11.18	Batch-Kinetik AT S6328a, RR198	102
11.19	Batch-Kinetik AT S6328a, RR120	102

11.20	Vergleich LDF- / Oberflächendiffusionsmodell im Batch	103
11.21	Vergleich berechneter und gemessener DBK	105
F.1	pH-Titration RR198, pH 3-12	133
F.2	pH-Titration RR198, pH 3-0,5	133
F.3	pH-Titration RB5, pH 3-12	134
F.4	pH-Titration RB5, pH 3-0,5	134
F.5	pH-Titration RR120, pH 3-12	135
G.1	Spektren der Farbstoffe	136
G.2	Veränderung der Spektren von RB5 und RB2 durch Ca-Zugabe .	136
H.1	pH-Abhängigkeit der Sorption an OC1064	137
H.2	Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an OC1064	137
H.3	Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an OC1064	138
H.4	Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an OC1064	138
H.5	pH-Abhängigkeit der Sorption an GEH	139
H.6	Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an OC1064	139
H.7	Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an GEH	140
H.8	Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an GEH	140
H.9	pH-Abhängigkeit der Sorption an den AT S6328a	141
H.10	Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an den AT S6328a . . .	141
H.11	Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an den AT S6328a	142
H.12	Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an S6328a	142
I.1	Screening der Sorbentien mit RO16, 5 g/L Sorbens	143
I.2	Screening der Sorbentien mit RB15, 5 g/L Sorbens	143
I.3	Screening der Sorbentien mit RO16, 1 g/L Sorbens	144
I.4	Screening der Sorbentien mit RB15, 1 g/L Sorbens	144
K.1	Isothermen: Variation von Farbstoffkonz. u. Sorbensmenge . . .	147
O.1	Output von ts-netz: DBK	178
O.2	Output von ts-netz: Konzentrationsprofil	179
O.3	Output von ts-netz: Beladungsprofil	179
O.4	Output von ts-netz: Konzentrationsprofil, Kornrand	180
O.5	Output von ts-netz: Beladungsprofil, Kornrand	180

Tabellenverzeichnis

2.1	Farbstoffeinsatzmengen BRD 1988 und weltweit 1995.	8
3.1	Literaturzusammenstellung zu Reaktifarbstoffsorption	18
5.1	Stabilitätskonstanten von Cucurbituril und Kationen.	40
9.1	Autohydrolyse der Farbstoffe in verdünnter Lösung	58
9.2	Diffusionskoeffizienten der Farbstoffe RR198, RR120 und RB5 .	60
10.1	Komplexstabilitätskonstanten und Löslichkeit von Cucurbituril .	66
10.2	Sorption verschiedener Hydrolysespezies an Cucurbituril	74
11.1	Ausnutzung der Austauschkapazität des stark basischen AT . . .	89
11.2	Beladung schwach bas. AT im Kleinfilter; 3 Fst.	90
11.3	Langmuirparameter für Farbstoffe und Sorbentien	93

Anhang

A Farbstoffe und Abwässer

A.1 Farbstoffe

Farbstoff	Firma	% rein lt. Herst.	% rein nach C/N	Mol. Masse (Na-Form)	Chromophor / Anker	Bemerkung
RB2, Reactive Blue 2	Fluka	k.A.	73%	840	Anthrachinon / Monochlortriazin	
RB2, Reactive Blue 2	Aldrich	60%	55%	840	Anthrachinon / Monochlortriazin	nur zum Reinheitsvergleich
RB5, Reactive Black 5	DyStar	k.A.	66%	992	Azo / Vinylsulfon	
RB5, Reactive Black 5	Aldrich	55%	51%	992	Azo / Vinylsulfon	nur zum Reinheitsvergleich
RB15, Reactive Blue 15	Aldrich	35%	n.b.	1283	Phthalocyanin / Monochlortriazin	
RO16, Reactive Orange 16	Aldrich	50%	44%	618	Azo / Vinylsulfon	
RO96, Reactive Orange 96	DyStar	60%	46%	734	Azo / Vinylsulfon	
RR120, Reactive Red 120	Ciba	70%	53%	1470	Azo / Monochlortriazin	
RR198, Reactive Red 198	DyStar	60%	63%	984	Azo / Vinylsulfon u. Monochlortriazin	

A.2 Abwässer

Abwasser	Beschreibung
Kalt-Klotz-Flotte	4 Wochen Mischprobe, Verschiedene Reaktivfarbstoffe, SiO_4^{2-} , pH 12, TOC 5,5 g/L
Farbbad I	Schwarzer Reaktivfarbstoff, Na_2SO_4 , NaOH, Na_2CO_3 , pH 12, TOC 0,9 g/L
Farbbad II	Roter Reaktivfarbstoff, Salze, pH 12, TOC 0,57 g/L
Seifbad (nach Farbbad II)	Tensid, pH 7,7, TOC 0,22 g/L
Spülbad (nach Seifbad)	pH 7,7, TOC 0,055 g/L

B Sorbentien-Daten

S6328a:

S6328a	stark basischer AT
Matrix	vernetztes Polystyrol
Funktionelle Gruppe	stark basischer AT,
Struktur	Perlen, makroporös,
Korngröße, mm	0,4-1,25
Dichte, kg/m ³	1060
Schüttdichte, kg/m ³	700
Wassergehalt, %	58% - 63%
Kapazität (min.), eq/L	0,8
Oberfläche, m ² /g	20-40 *)
Porenweite / -volumen, nm / mL/g	43 nm / 0,22 mL/g *)
Temperaturbeständig, °C	-20 - 100; Betrieb bis 85
pH-Beständigkeit	0-14, Arbeitsbereich 0-12
Regeneriermittel (Vorschlag)	NaCl / NaOH
Lieferform	Cl ⁻

Quellen: Bayer, Produktinformationen; Mauer (1999, 2000); *) Angaben für MP500

MP62:

MP62	schwach basischer AT
Matrix	Polystyrol
Funktionelle Gruppe	tertiäres Amin
Struktur	Perlen, makroporös
Korngröße, mm	0,315-1,25
Dichte, kg/ m ³	1030
Schüttdichte, kg/ m ³	600-700
Wassergehalt, %	45%-55%
Oberfläche, m ² /g	36
Porenweite/-volumen, nm / mL/g	35 nm / 0.31 mL/g
Kapazität (min.), eq/L	1,8
Temperaturbeständig, °C	-20 - 100; Betrieb bis 70
pH-Beständigkeit	0-14, Arbeitsbereich 1-8
Regeneriermittel (Vorschlag)	NaOH, 2-4%
Konditionierung, (für org. Säuren)	HCl
Lieferform	OH

Quellen: Bayer, Produktinformationen; Mauer (1999, 2000)

P2:

P2	schwach basischer AT
Matrix	Polystyrol
Funktionelle Gruppe	tertiäres Amin
Struktur	Perlen, makroporös
Korngröße, mm	0,315-1
Dichte, kg/m ³	
Schüttdichte, kg/m ³	
Wassergehalt, %	ca. 60%
Kapazität (min.), eq/L	0,19; pro TS: 0.7 meq/g
Oberfläche, m ² /g	800
Porenweite, nm	(mittlere) 5
Temperaturbeständig, °C	
pH-Beständigkeit	vermutlich wie MP 62
Regeneriermittel (Vorschlag)	-
Konditionierung, (für org. Säuren)	HCl
Lieferform	OH

Quellen: Mauer (1999, 2000)

P12:

P12	unfunkt. Harz
Matrix	Polystyrol
Funktionelle Gruppe	keine
Struktur	Perlen, makroporös
Korngröße, mm	0,3-1,2
Dichte, kg/ m ³	
Schüttdichte, kg/m ³	
Wassergehalt, %	55%-65%
Kapazität (min.), eq/L	entfällt
Oberfläche, m ² /g	650
Porenweite, nm	5-15

Quelle: Mauer (1999, 2000).

OC1064:

OC1064	unfunkt. Harz
Matrix	vernetztes Polystyrol
Funktionelle Gruppe	keine
Struktur	Perlen, makroporös
Korngröße, mm	0,4-1
Dichte, kg/m³	1020
Schüttdichte, kg/m³	650-800
Wassergehalt, %	65%-75%
Oberfläche, m²/g	670
Porenweite/-volumen, nm / mL/g	5-10 nm / ca. 1,2 mL/g
Temperaturbeständig, °C	-10 - 120, Betrieb bis 80
pH-Beständigkeit	0-14, Betrieb 1-14
Regeneriermittel (Vorschlag)	keiner

Quellen: Bayer, Produktinformationen; Mauer (1999, 2000)

OC1066:

OC1066	unfunkt. Harz
Matrix	vernetztes Polystyrol
Funktionelle Gruppe	keine
Struktur	Perlen, makroporös
Korngröße, mm	0,3-1,2
Dichte, kg/m³	1080
Schüttdichte, kg/m³	650-800
Wassergehalt, %	45% - 60%
Oberfläche, m²/g	700
Porenweite/-volumen, nm / mL/g	5-10 nm (<OC1064) / ca. 0,5 mL/g
Temperaturbeständig, °C	-10 - 120, Betrieb bis 80
pH-Beständigkeit	0-14, Betrieb 1-14
Regeneriermittel (Vorschlag)	keiner

Quellen: Bayer, Produktinformationen; Mauer (1999, 2000)

EP63:

EP63	unfunkt. Harz
Matrix	vernetztes Polystyrol
Funktionelle Gruppe	keine
Struktur	Perlen, mikroporös / Gel
Korngröße, mm	0,31-1,25
Dichte, kg/m ³	1300
Schüttdichte, kg/m ³	750
Wassergehalt, %	35% - 45%
Oberfläche, m ² /g	1000-1400
Porenweite/-volumen, nm / mL/g	0,5-10 nm / ca. 0,5 mL/g
Temperaturbeständig, °C	0 - 180, Betrieb bis 0-180
pH-Beständigkeit	0 -14, Betrieb 0 -14
Regeneriermittel (Vorschlag)	keiner

Quellen: Bayer, Produktinformationen.

GEH:

GEH	Eisenhydroxidgranulat
Matrix	β-FeOOH
Funktionelle Gruppe	β-FeOOH
Struktur	Granulat
Korngröße, mm	ca. 0-2
Dichte, kg/m ³	1590
Schüttdichte, kg/m ³	1220-1290
Wassergehalt, %	43% - 48%
Oberfläche, m ² /g	250-300
Porenweite/-volumen, nm / mL/g	0,5-10 nm / ca. 0,5 mL/g
Lückengrad / Partikelporosität	0,22-0,28 / 0,72-0,77
Temperaturbeständig, °C	bis ca. 50 °C (eigene Beobachtung)
pH-Beständigkeit	5-14
Regeneriermittel (Vorschlag)	keiner

Quelle: Seith et al. 1999

PAK Norit W35:

Norit W35	Pulveraktivkohle
Rohstoff	Torf
Struktur	Pulver
Partikelgröße, μ m	10-60
Schüttdichte, kg/m³	410
Oberfläche, m²/g	800

Quelle: Norit, Produktinformation.

Weitere Aktivkohlen:

- PCO-Super, Pica
- OXOR, Fa. Oxorbon
- Chemviron, Pulveraktivkohle, Fa. Chemviron
- Chemviron-Filtrisorb, aufgemahlen, Fa. Chemviron

C Literaturdaten zur Farbstoffsorption

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
Aktivkohle					
AK, Pulver	Anionische Farbstoffe: Phenol Red: C ₁₉ SO ₃ H ₁₄ Carmine C ₂₀ S ₂ O ₈ N ₂ H ₁₄ Titan Yellow C ₂₈ S ₄ O ₆ N ₅ H ₂₁	pH, Zetapotential, Zeta relevanter Parameter.	250-1000 mg/g, abhängig von Fst. und pH/Zetapot.	k.A.	Dai 1998
Belebtschlamm / AK	Amarillio Oro Antrazol IRK; Azul Remazol B, Amarillo Ciba. 3G	Laboranlage, Belebtschlamm, AK-Zudosierung	k.A. gute Entfärbung	nein	Rosell et al. 1985
AK, biologische Regeneration (anaerob)	Abwasser (KA-Ablauf); Reaktivfarbstoffe	Festbett, Isothermen	Reinfst.: 200 mg/g aus Abwasser: 10-100 mg/g	anaerob, biologisch	Thomanez et al., 1987
AK, Granulat	Abwässer	Festbett, Pilotanlage	k.A., 80-100% Entfärbung	thermisch	Hager 1973
AK aus Reishülsen	Remazol Orange 3R, nicht hydrolysiert	Batch	ca. 10 mg/g	k.A.	Prabu u. Velu 1995
AK, Filtrasorb 400, Chemviron, 0.3-0.5 mm	Säurefarbstoff, Tectilon Red 2B (Ciba)	Standard-Rührreaktor, AK 0.4-2.5 g/L, 300-500 rpm	200-600 mg/L		Walker u. Weatherley 1999
Magnetische Aktivkohle, AK u. ausgefälltes Eisenoxid	Direkt-, basisch, Safranin		10-20 mg/m ³ ; bzw. 92-257 mg/g		Safarik et al. 1997
Aktivkohle, Calgon Filtersorb F400	R. Red 120, R. Red 24; R. Red 43; Direkt- u. Säurefst.; nicht hydrolysiert; z.T. nach reduktiver Vorbehandlung	pH 7; Vergleich mit/ohne Vorbehandlung	20-60 mg/g für Reaktivfarbstoffe, 70-170 mg/g für andere		Reife 1990

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
AK	Säure-, Direkt-, Metallkomplex-, Küpen-, basisch, Chrom-, Reaktiv-: R. Black 5, Remazol Violet 5R, nicht hydrolysiert	pH 3-11; AK 0.5- 5 g/L, c_0 =10-100 mg/L (tech.)	8-20 mg/g (tech.) - für Reaktivfarb- stoffe	-	Prabu u.Kaspar 1994
AK, Pulver	Abwasser (KA Ablauf)	Batch, 1 h, Isothermen, halbtech. An- lage, großtech. An- lage	Maximalbeladung 50-100 mg/g.	nicht vorgesehen	Menzel 1997
AK, Picatif CNB 100	R. Blue 71, R. Red 120, R. Red 198, nicht hydrolysiert, technisch	Batch, 48 h, c_0 =20 mg/L (tech.), Isothermen, Beladung positiv in Absorptionsein- heiten (m^{-1}/g)	bis 316 m^{-1}/g , k.A. tiefer pH leicht	k.A.	Lambert et al. 1997
AK aus Pflaumenkernen	Acid Blue 25, Basic Red 22	Batch, Isothermen	Acid: bis 900 mg/g, k.A. Basic: bis 500 mg/g	k.A.	Wu et al. 1999
AK	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- und basischer Fst., kein <i>Reaktivfst.</i>	Isothermen	Beladung je nach Farbstoff	Säure: 83 mg/g, Direkt: 35 mg/g, basisch: 985 mg/g, Dispersions: 810 mg/g,	McKay et al. 1978
AK Filtrasorb F-400	Remazol Reactive Black, Red; flüssig, ohne Aufreinigung	Isothermen, ver- schiedene Partikel- größen	Yellow 800 mg/g (Reinfst. ca. 400 mg/g), andere 300- 400 mg/g (Reinfst. ca. 150-200 mg/g)	k.A.	Al-Degs et al. 2000
Biomasse					
Aeromonas Bio- masse, getrock- net	11 Reaktivfarbstoffe	niedriger pH bes- ser, Farbstoffe un- terschiedlich	9.6-27mg/g (pH 3- 5)	k.A.	Hu 1992

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
Aeromonas Zellwände, getrocknet	11 Reaktivfarbstoffe	niedriger pH besser, Farbstoffe unterschiedlich	27-64 mg/g (pH 3-5)	k.A.	Hu 1992
Mikrobielle Biomasse, 30 Arten	R. Black 5, R. Blue 19, hydrolysiert	pH 11 und pH 7; bei 7 viel besser, lebende und tote Biomasse, Batch je 1 mL.	pH 7 max. 450 mg/g, pH 11 max. 100 mg/g	Bis 40 % (1 Schritt) mit 60-100%igem Ethanol.	Polmann u. Beckenridge 1996
Eucalyptusrinde	Reaktivfarbstoff, BB, hydrolysiert	Remazol pH 1-4, 18-70°C, c_0 =100-500 mg/L, cRinde=2-20 g/L	max.: 90 mg/g (tech.). (pH 2.5)	nicht vorgesehen	Morais et al. 1999
Zuckerrohrabfälle bzw. Mark (basse pith)	Säurefarbstoffe u. basische Fst.	Isothermen	Säure: ca. 20 mg/g; basisch: bis 120 mg/g	k.A.	McKay et al. 1987
Diverse org. Materialien (Schweinehaar, Torf, Krabbennmehl, Erdnusschalen, ...)	Navy 106; R. Black 5 (Remazol Red, Remazol Golden Yellow)	Vergleich der Materialien	k.A.	k.A., ADMI nimmt ab, TOC nimmt i.d.R. zu (!)	Michelsen et al., 1993
Holz	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- und basischer Fst., <i>kein Reaktivfst.</i>	Isothermen	Säure: 54 mg/g, Direkt: 30 mg/g, basisch: 120 mg/g, Dispersions: 60mg/g		McKay et al. 1978
Torf	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- und basischer Fst., <i>kein Reaktivfst.</i>	Isothermen	Säure: 99 mg/g, Direkt: 33 mg/g, basisch: 660 mg/g, Dispersions: 135 mg/g		McKay et al. 1978

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
Chitin/Chitosan	Acid Blue 193 (Phthalocyanin), Acid Blue 40, Direct Yellow 44, Direct Blue 78; (Azofarbstoffe), Fst. mit DMF gereinigt	Effekt von pH, Deacetylierungsgrad, Kinetik; Isothermen	bei pH 4: 32-250 mg/g; Säurefst.: 150-700 mg/g	bei pH 11; 25°C: 10-75% 80°C: 50-90%	Kim et al. 1997
Chitosan	R. Red 222, R. Yellow 145, RB 222, Sumifix-Farbstoffe, Vinylsulfon-Monochlortriazin-anker, nicht hydrolysiert	Isothermen, Partikelgrößen-Einfluß, Kinetik	Beladung k.A. Partikelgrößen- und Farbstoff-abhängig, 50-350 mg/g		Juang et al. 1997a
Post Vanillin-Lignin, Abfallprodukt der Vanillinproduktion	R. Red D5 BL; R. Blue DGR (Boruta), tech.	Co-Precipitation mit P.V.L.; pH=0.5, Isothermen	Reaktivfst.: 300mg/g, an- de- re (kationisch) bis 1200 mg/g	k.A.	Lebek u. Wardas 1996
Quaternisierte org. Materialien					
Anionentauscher aus quaternisierter Zuckerrohr-Bagasse	R. Red 180, M=840 g/mol	Isothermen; Einfluß von NaCl und NaOH negativ	0.5 mmol/g; 420 mg/g	nicht vorgesehen, ggf. mit NaOH	Lazlo 1996
Quaternisierte Zellulose	R. Red 180, M=840 g/mol, 94% rein, hydrolysiert	NaCl; NaOH, urea	0.3-0.4mol/kg; 250 mg/g	evtl. mit NaOH 1M	Lazlo 1995
Quaternisierte Reishülsen	R. Blue 2, R. Yellow 2, R. Orange16; 60% rein; hydrolysiert	c ₀ =100-1000 ppm (tech.), z.T. Isothermen, +/- Hy., +/-Salt, +/-OH-	60 mg/g (rein)	50 % mit heißer NaOH	Low u. Lee 1997
Ionentauscher					

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
Anionentauscher, Adsorberharz, Amberlite, Rohm and Haas	Abwasser, verschiedene Fst.	Kombination Harz AT	k.A., mehr als 80 BV behandelt; prinzipiell für alle Fst., nicht gut für Dispersionsfarbstoffe	Harz: Methanol AT: Base und Methanol, Säure zur Konditionierung. 3 Zyklen	Rock u. Stevens 1975
Anorg. Materialien					
Diatomeenerde	11 Reaktivfarbstoffe	Farbstoffe unterschiedlich elim.	2.6-14.54 mg/g (pH 3 o. 11)	k.A.	Hu 1992
Fullers Earth	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- und basischer Fst., <i>kein Reaktivfst.</i>	Isothermen	Säure:-36 mg/g, Direkt:- 5 mg/g, basisch: 827 mg/g, Dispersions:- 201 mg/g,	k.A.	McKay et al. 1978
Fullers Earth, Montmorillonit	R. Blue 71, R. Red 120, R. Red 198, nicht hydrolysiert, technisch	Batch, 48 h, $c_0=20$ mg/L (tech.), Isothermen, Beladung in Absorbtionseinheiten (m^{-1}/g)	sehr gering	k.A.	Lambert et al. 1997
Silika	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- und basischer Fst., <i>kein Reaktivfst.</i>	Isothermen	Säure:- 23 mg/g, Direkt:- 2 mg/g, basisch: 35 mg/g f	k.A.	McKay et al. 1978
Alumina	Je ein Direkt-, Säure-, Dispers- Fst., <i>kein Reaktivfst.</i>	Isothermen	Säure:- 96 mg/g, Direkt:- 13 mg/g, Dispersions:- 22.5mg/g	k.A.	McKay et al. 1978

Material	Farbstoffe / Medium	Bedingungen u. Effekte	Beladung	Regeneration	Quelle
Bauxit	R. Blue 71, R. Red 120, R. Red 198, nicht hydrolysiert, technisch	Batch, 48 h, $c_0=20$ mg/L (tech.), Isothermen, Beladung in Adsorptionseinheiten (m^{-1}/g)	bei tiefem pH (5.5) bis ca. $100 m^{-1}/g$	k.A.	Lambert et al. 1997
Macroscorp (Synthetischer Hydrocalcit-Ton)	R. Blue 71, R. Red 120, R. Red 198, nicht hydrolysiert, technisch	Batch, 48 h, $c_0=20$ mg/L (tech.), Isothermen, Beladung in Adsorptionseinheiten (m^{-1}/g)	$100-1000 m^{-1}/g$, pH-relativ unabhängig	k.A.	Lambert et al. 1997
Activated Clay	Reaktiv Red 123, nicht hydrolysiert, andere Farbstoffe	$c_0=50-500$ mg/L, Isothermen	20 mg/g für Reaktivfarbstoff, mehr für andere Fst. (basische Fst. 400 mg/g)	k.A.	Juang et al. 1997
Belebtschlamm					
Belebtschlamm	verschiedene Reaktivfarbstoffe	aerobe Abbauteests, Batch	Teilentfärbung durch Adsorption		Pagga u. Brown 1986
Belebtschlamm	R. Red 120, R. Violett 38, R. Blue 211	Zahn-Wellens-Test und Untersuchung in Modellkläranlage	Entfernung und Härteabhängig. Bessere Entfernung bei höherer Ca-Konz.		Kerner et al. 1993
Anderes					
Polymereabfälle (Polyamid)	Reaktivfarbstoffe, hydrolysiert, Direktfarbstoffe	Batch	k.A., Entfärbung findet statt		Gärtner u. Koine 1996
β -Cyclodextrin-Epichlorhydrin	Säure, Direkt, R. Black 5, R. Blue 7, R. Blue 19, vermutlich unhydrolysiert	Batch, keine Isothermen, pH Effekt: kein Trend	ca. $10-30$ mg/g	k.A.	Shao et al. 1996

D Firmen

- **Aldrich:** Aldrich Chemical Company, Inc.; Riedstrasse 2, D-89555 Steinheim.
- **Bayer:** Bayerwerk, D-51368 Leverkusen.
- **Ciba:** Basel, Schweiz.
- **DTNW:** Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West, Frankenring 2, D-47798 Krefeld.
- **DyStar:** Postf. 100761; 60007 Frankfurt.
- **Fluka:** Fluka / Riedel-de Haen; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Grünwalder Weg 30, D-82041 Deisenhofen.
- **GEH-Wasserchemie:** Heinrich Hasemeier Str. 33, D-49076 Osnabrück.
- **Miontec:** Im Dorf 29, D-51381 Leverkusen.
- **Synthon:** Werstattstraße 188, 06766 Wolfen.

E Analytik

E.1 HPLC

Folgendes System wurde benutzt:

- Pumpe: intelligent pump L-6200A Fa. Hitachi, Modell "Gradient". Volumenstrom 0,5 mL/min.
- Autosampler: AS-2000A, Merck-Hitachi.
- Säulenofen, Merck. 40°C.
- Detektor: UVD 340 S, Fa. Gynkotec. UV-Detektor, sowie Diodenarray-Detektor.
- Säule: C-18, Superspher-100, 3 mm Innendurchmesser, gepackt, Partikel 4 μm , Fa. Knauer.
- Eluenten: A: 5% Acetonitril, 95% Wasser (ELGA), 25 mmol/L Ammoniumacetat; B: 50% Acetonitril, 50% Wasser (ELGA), 25 mmol/L Ammoniumacetat. Acetonitril wurde beim Ansetzen vorgelegt, mit Wasser aufgefüllt.
- Software: Chromelion, Fa. Gynkotec.

Folgender Gradient wurde zur Trennung aller Hydrolysespezies der Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 verwendet: 0 min: B=12%; 12 min: B=27% (in 12 min von B=12% auf b=58%). Für die Trennung der Hydrolyseformen von RR198 wurde folgender etwas kürzere Gradient verwendet: 0 min: B=12%; 4 min: B=27%; 5 min: B=46%; 8 min: B=50%.

Die Peakdetektion erfolgte bei 500 nm mit Referenzwellenlänge 600 nm. Dabei ergeben sich für die roten Farbstoffe positive, für RB5 negative Peaks.

E.2 Präparative HPLC

Es wurde die selbe Anlage wie zur Analytik [E.1](#), jedoch mit einer ??? Säule verwendet. Als Laufmittel wurde Methanol-Wasser verwendet. Eluent A: 5% Methanol, 95% Wasser (ELGA), 25 mmol/L Ammoniumacetat; Eluent B: 50% Methanol, 50% Wasser (ELGA), 25 mmol/L Ammoniumacetat.

E.3 Ionenchromatographie

Ionenchromatographische Analysen wurden mittels eines Dionex DX500 Ionenchromatographen, einer A AS11 Säule und einem DC20 Leitfähigkeitsdetektor analysiert.

F pH-Titrationen

F.1 Titrationskurven RR198

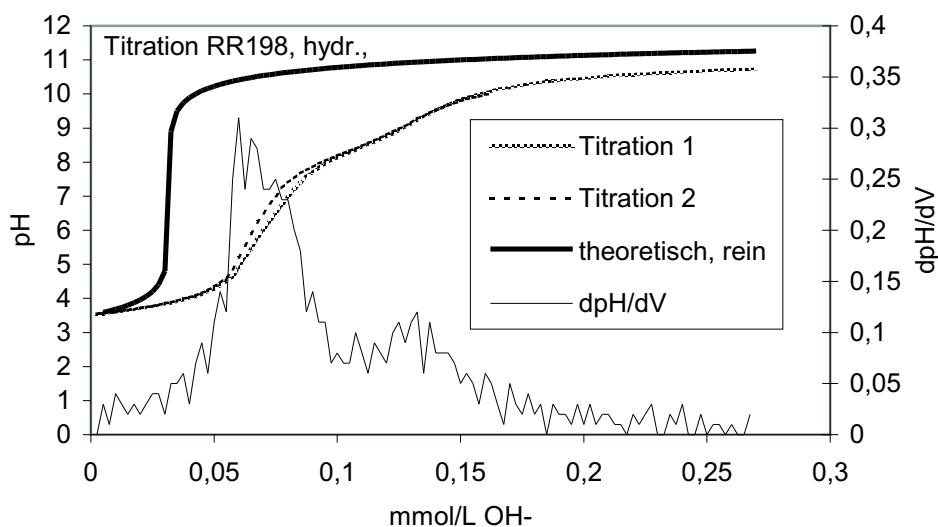


Bild F.1: pH-Titration von RR198, pH 3-12: RR198, hydr., 1 g/L tech.; Titration mit NaOH 0,01 M, in Schritten von 0,25 mL. pH-Verläufe von 2 Titrationen; Steigung in pH pro Titrationsschritt (dpH/dV); theoretischer pH-Verlauf der Titration von Reinstwasser zum Vergleich.

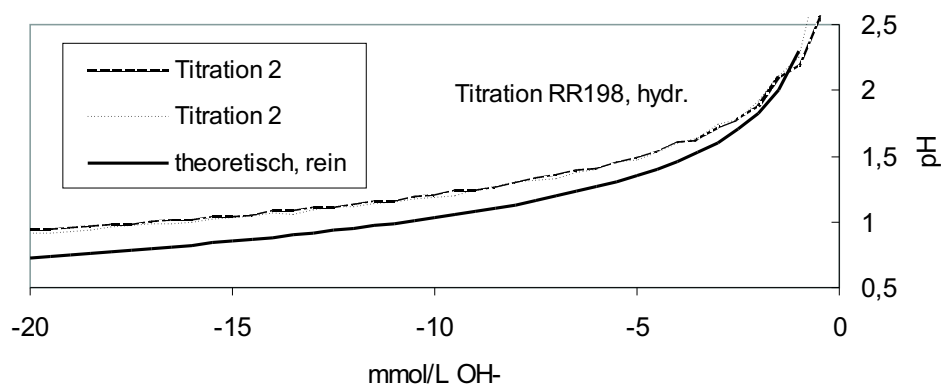


Bild F.2: pH-Titration von RR198, pH 3-0,5: RR198, hydr., 1 g/L tech.; Titration mit HCl 5 M, in Schritten von 0,1 mL. pH-Verläufe von 2 Titrationen; theoretischer pH-Verlauf der Titration von Reinstwasser zum Vergleich.

F.2 Titrationskurven RB5

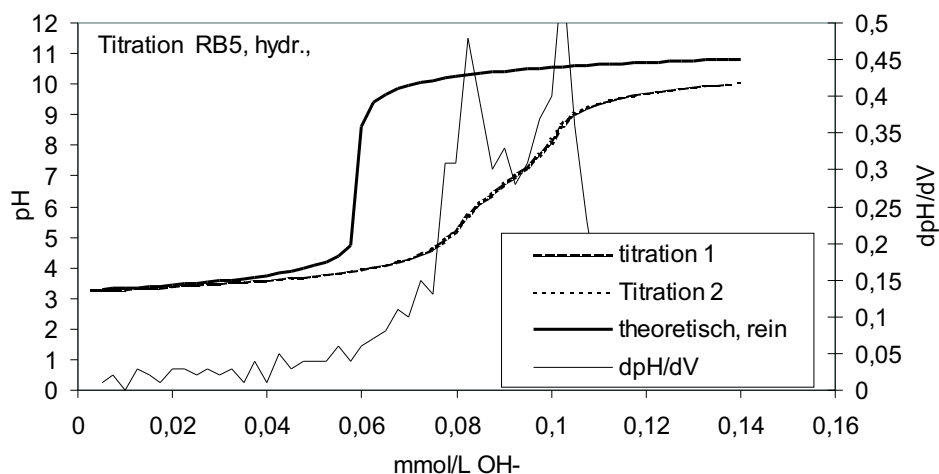


Bild F.3: pH-Titration von RB5, pH 3-12: RB5, hy., 1 g/L tech.; Titration mit NaOH 0,01 M, in Schritten von 0,25 mL. pH-Verläufe von 2 Titrationen; Steigung in pH pro Titrationsschritt (dpH/dV); theoretischer pH-Verlauf der Titration von Reinstwasser zum Vergleich.

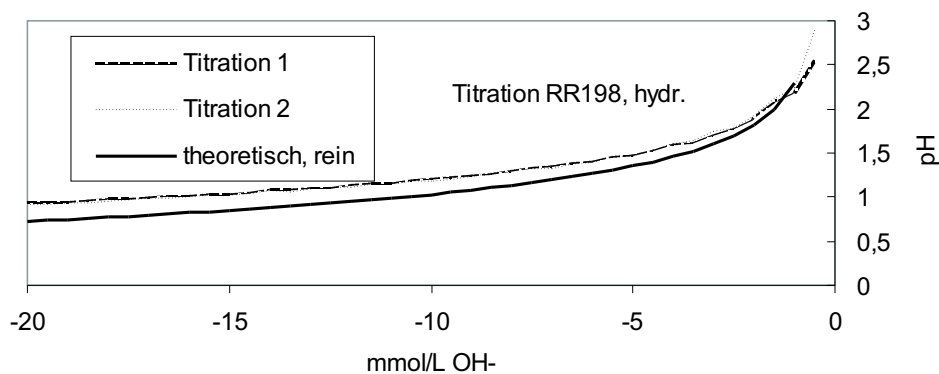


Bild F.4: pH-Titration von RB5, pH 3-0,5: RB5, hy., 1 g/L tech.; Titration mit HCl 5 M, in Schritten von 0,1 mL. pH-Verläufe von 2 Titrationen; theoretischer pH-Verlauf der Titration von Reinstwasser zum Vergleich.

F.3 Titrationskurven RR120

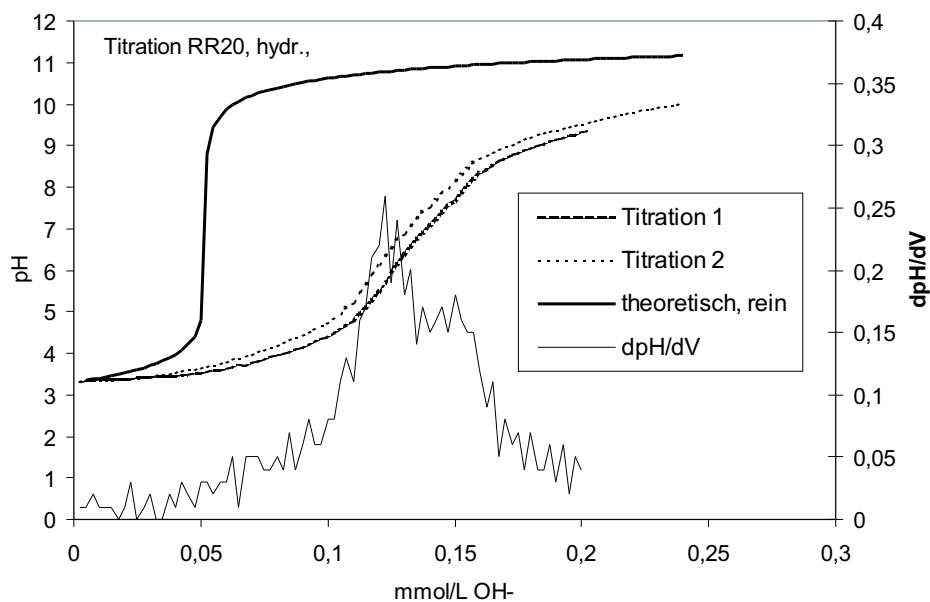


Bild F.5: pH-Titration von RR120, pH 3-12: RR120, hydr., 1 g/L tech.; Titration mit NaOH 0,01 M, in Schritten von 0,25 mL. pH-Verläufe von 2 Titrationsen; Steigung in pH pro Titrationschritt (dpH/dV); theoretischer pH-Verlauf der Titration von Reinstwasser zum Vergleich.

G Spektren der Farbstoffe

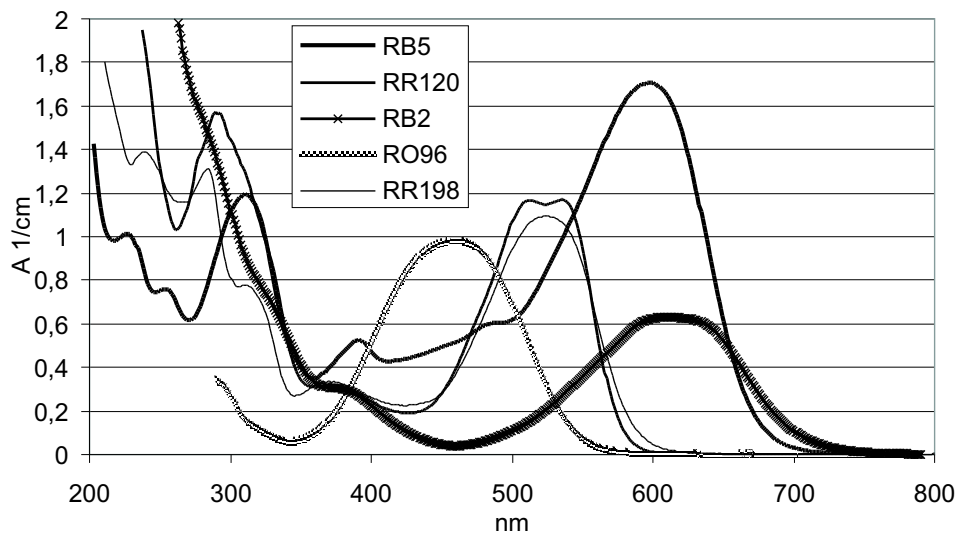


Bild G.1: Spektren der Farbstoffe RR120, RR198, RB2, RB5, RO96. Je 50 mg/L tech., unhydrolysiert.

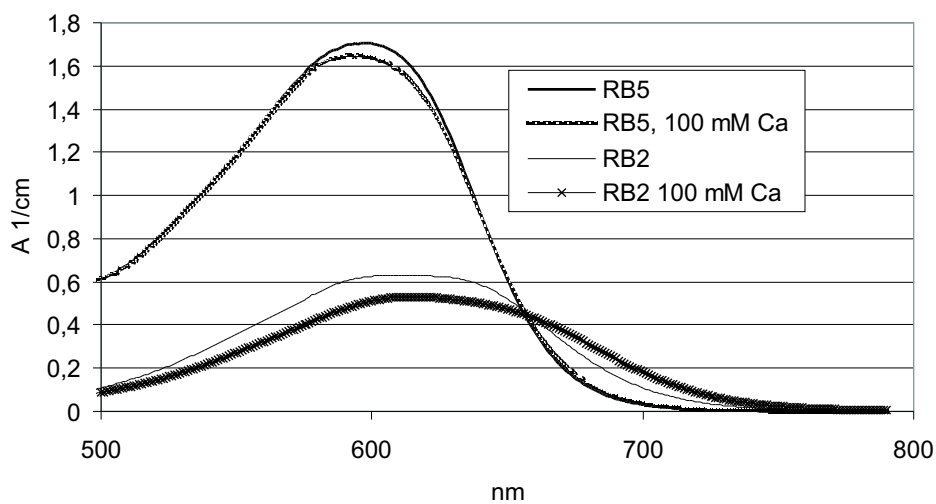


Bild G.2: Veränderung der Spektren von RB5 und RB2 durch Ca-Zugabe: Je 50 mg/L Fst., tech., unhydrolysiert; Zugabe von 100 mmol/L CaCl_2 .

H Qualitative Einflüsse auf die Sorption

H.1 Einflüsse von Ionen, pH und Temperatur auf die Sorption an OC1064

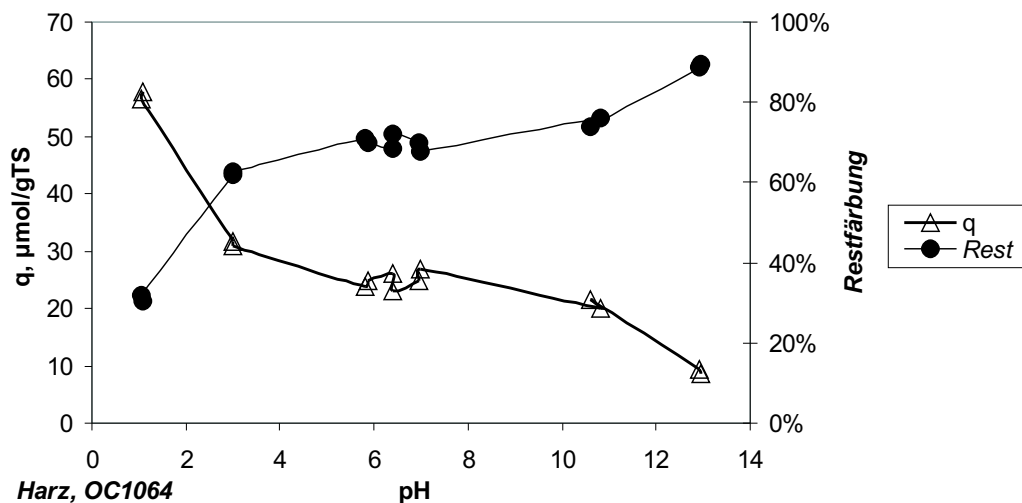


Bild H.1: pH-Abhängigkeit der Sorption an OC1064: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,1 \text{ g/L}$ feucht, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

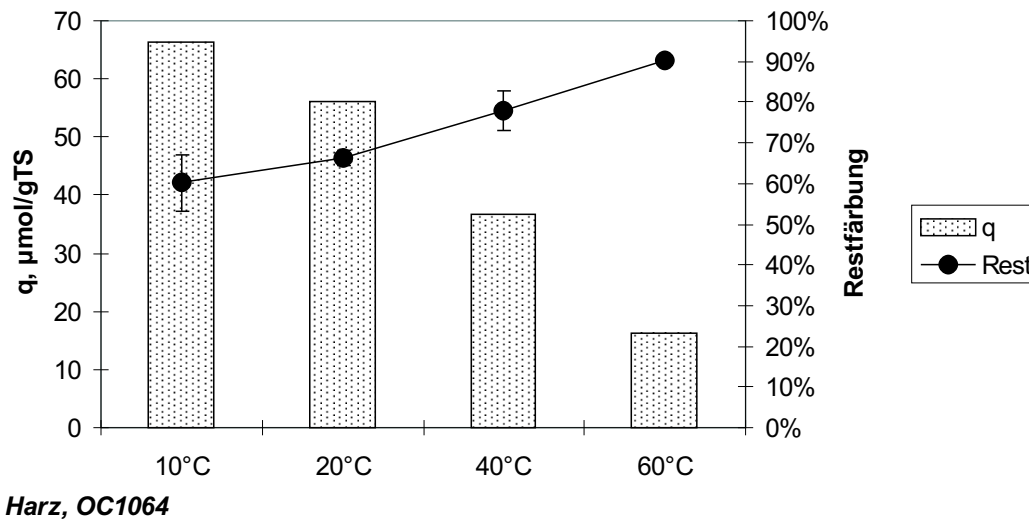


Bild H.2: Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an OC1064: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L}$ feucht, pH 7-8, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

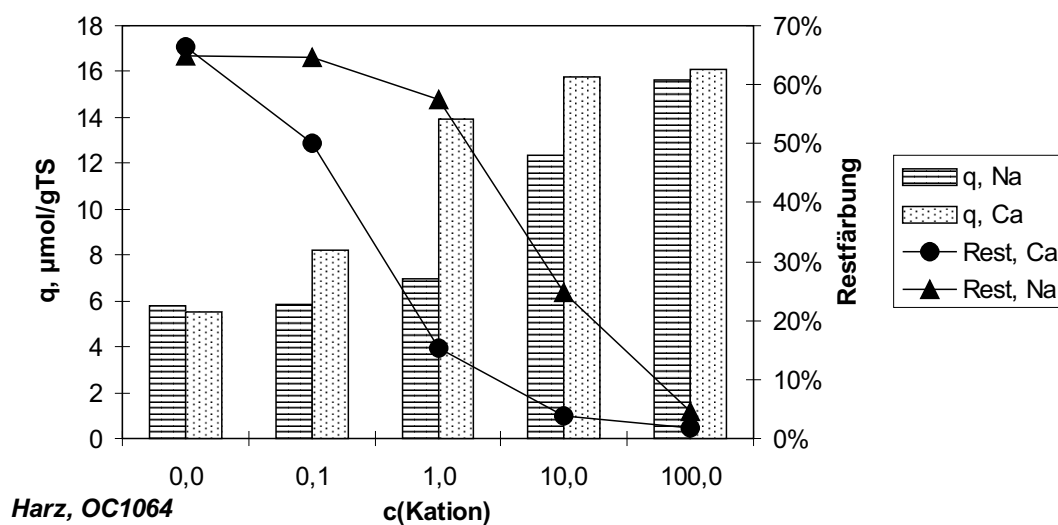


Bild H.3: Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an OC1064: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 100 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 10 \text{ g/L}$ feucht, Granulat, pH 6,5-7. Ca. Ca: 2 Tage, Na:8 Tage. Kein Gleichgewicht.

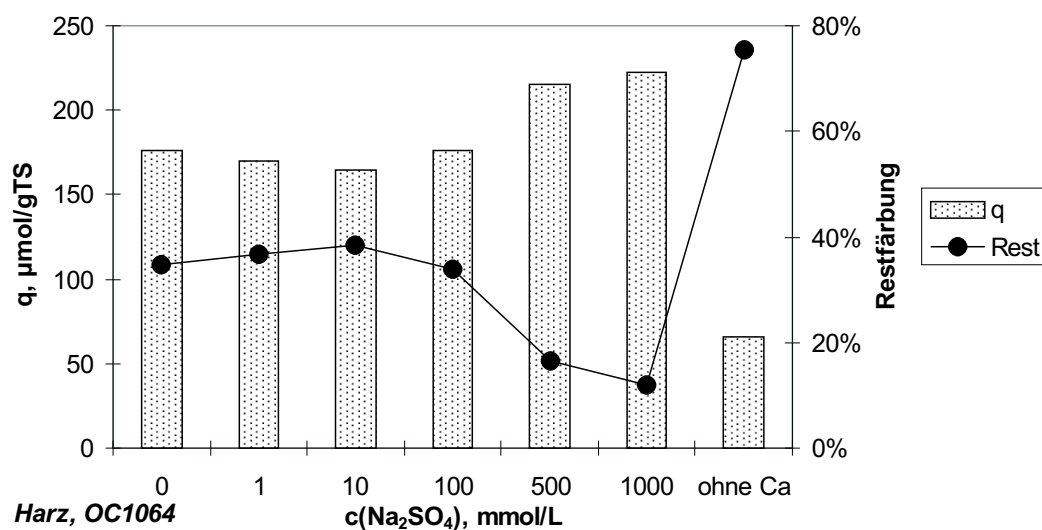


Bild H.4: Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an OC1064: RB5, hy., $c(\text{Fst.}) = 200 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 1 \text{ g/L}$ feucht, pH 6-8, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$, bzw. ohne Sulfat und ohne Ca.

H.2 Einflüsse von Ionen, pH und Temperatur auf die Sorption an GEH

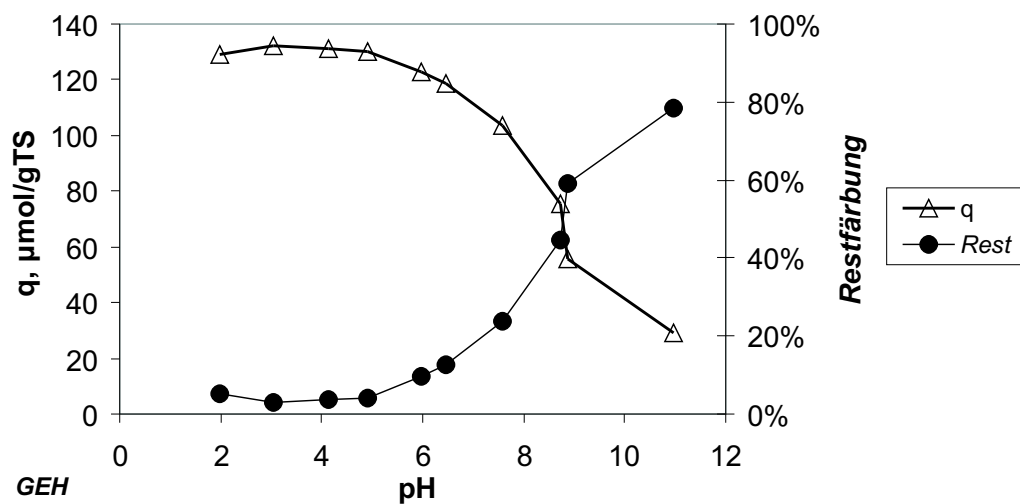


Bild H.5: pH-Abhängigkeit der Sorption an GEH: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L}$ feucht, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

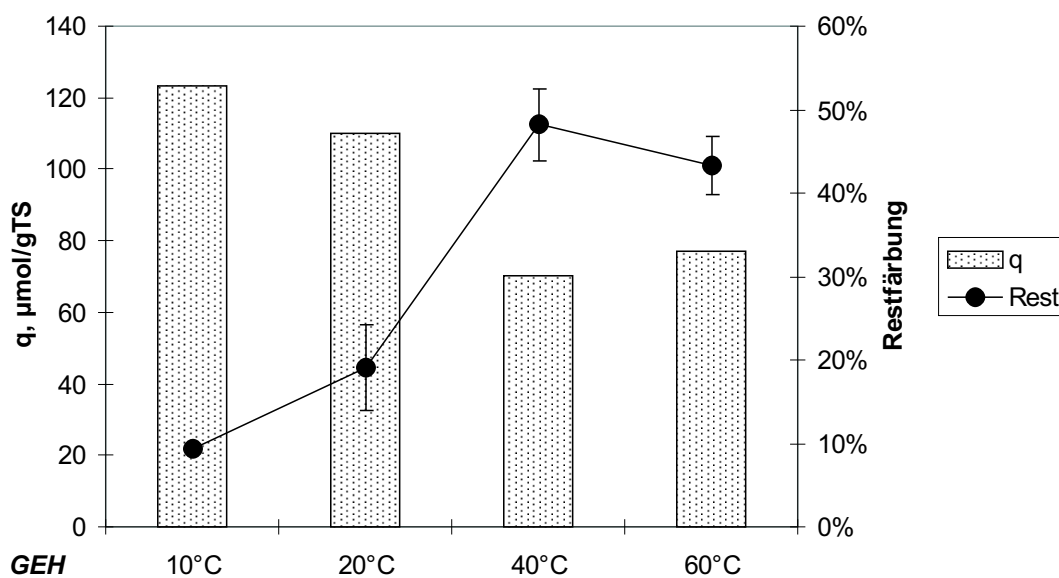


Bild H.6: Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an GEH: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L}$ feucht, pH 7-8, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

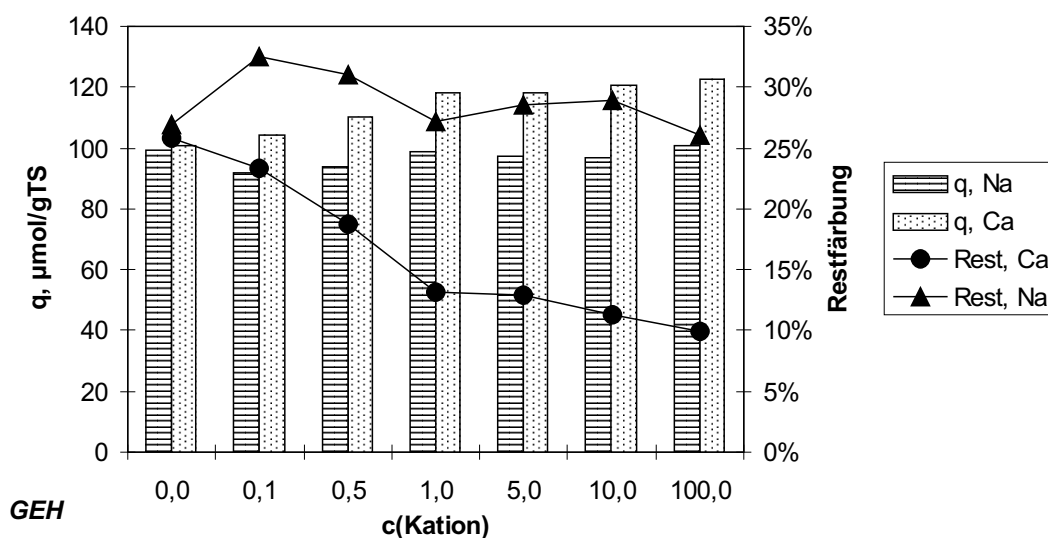


Bild H.7: Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an GEH: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L tech.}$, $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L feucht}$, pH 6-8.

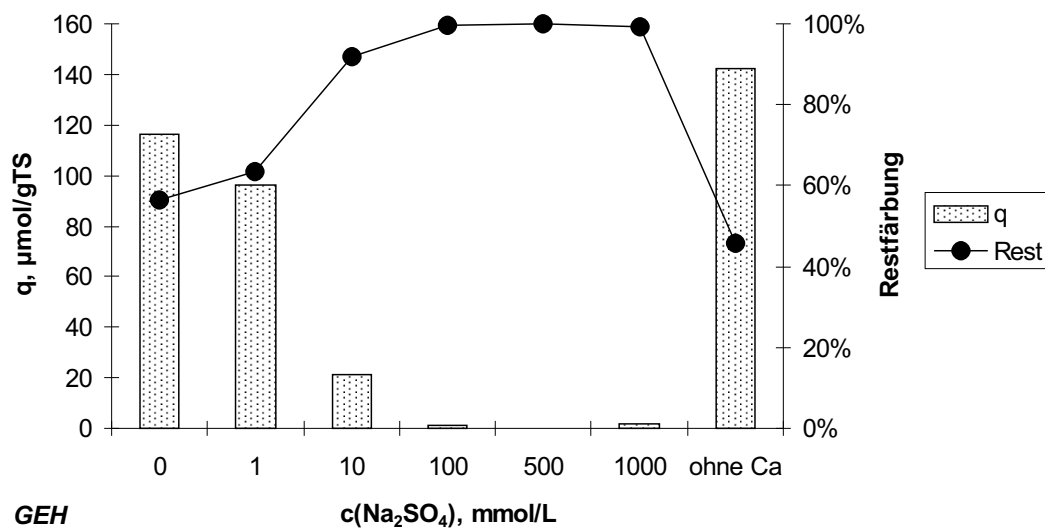


Bild H.8: Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an GEH: RB5, hy., $c(\text{Fst.}) = 200 \text{ mg/L tech.}$, $c(\text{Sorbens}) = 1 \text{ g/L feucht}$, pH 6-8, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$, bzw. ohne Sulfat und ohne Ca.

H.3 Einflüsse von Ionen, pH und Temperatur auf die Sorption an S6328a

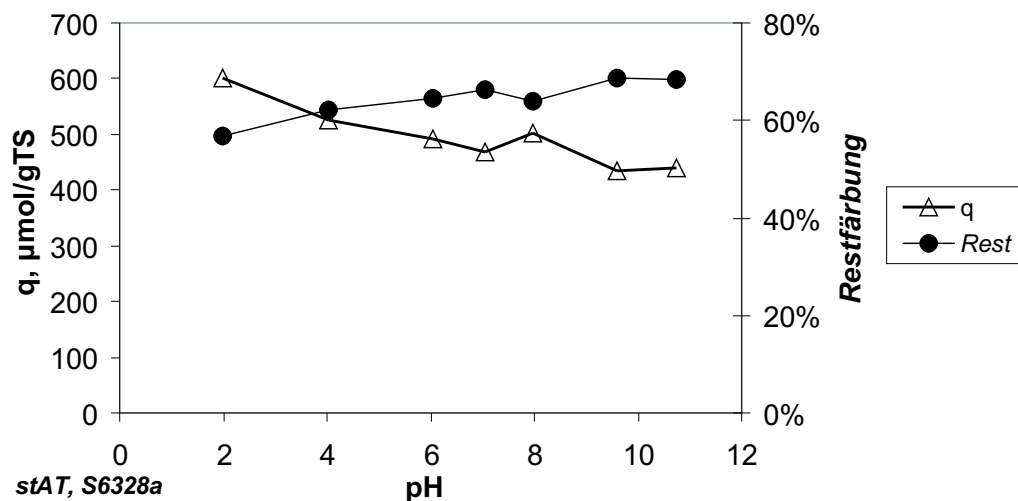


Bild H.9: pH-Abhängigkeit der Sorption an S6328a: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 500 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L}$ feucht, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

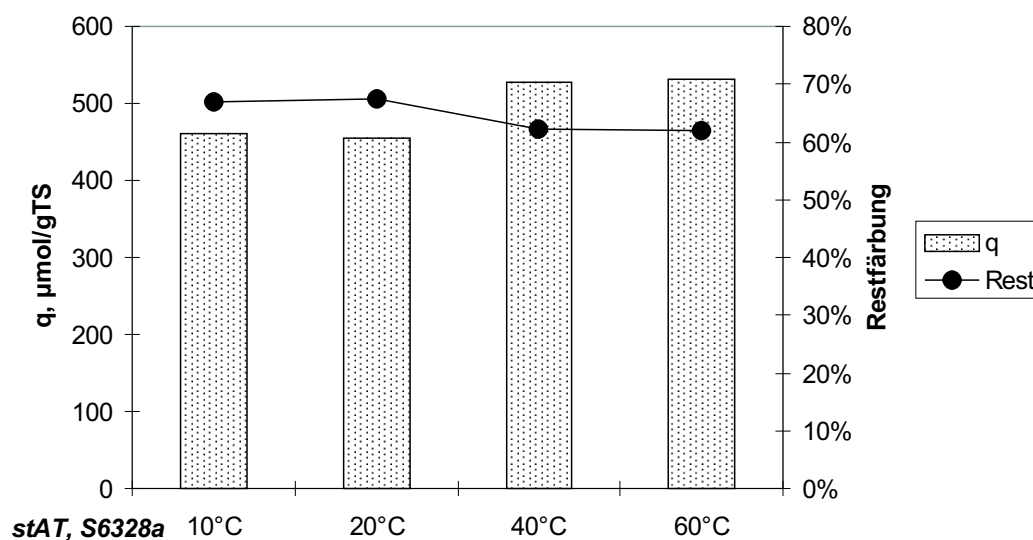


Bild H.10: Temperatur-Abhängigkeit der Sorption an S6328a: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 500 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,5 \text{ g/L}$ feucht, pH 6,9-7,2, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$.

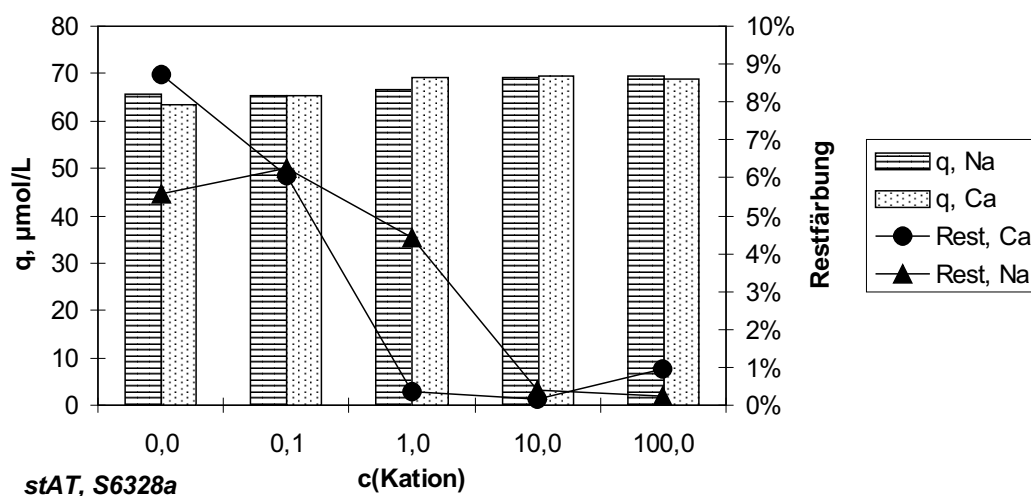


Bild H.11: Na/Ca-Abhängigkeit der Sorption an S6328a: RR198, hy., $c(\text{Fst.}) = 50 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 1 \text{ g/L}$ feucht, pH 6-8.

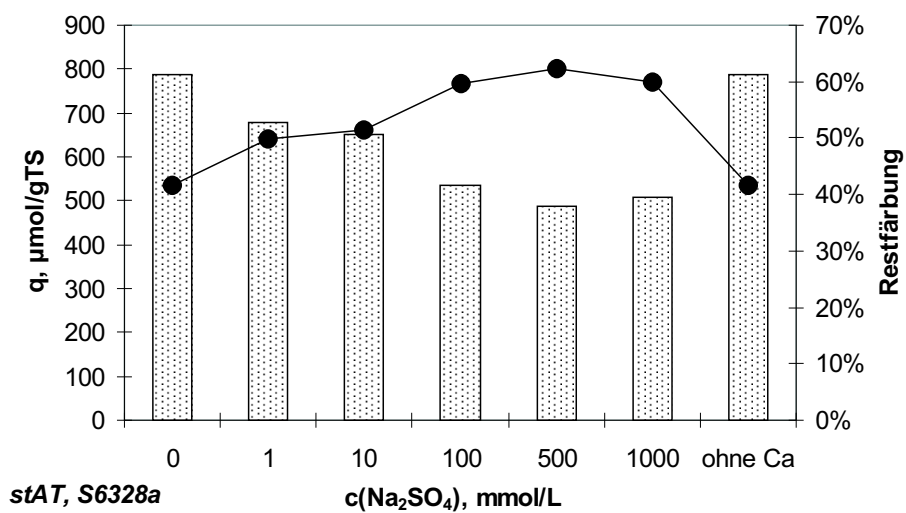


Bild H.12: Sulfat-Abhängigkeit der Sorption an den AT S6328a: RB5, hy., $c(\text{Fst.}) = 200 \text{ mg/L}$ tech., $c(\text{Sorbens}) = 0,2 \text{ g/L}$ feucht, pH 6-8, $c(\text{Ca}) = 2 \text{ mmol/L}$, bzw. ohne Sulfat und ohne Ca.

I Einfluss der Farbstoffgröße

Der Vergleich der Sorption von RO16 (618 g/mol) und RB15 (1283 g/mol) zeigt den Einfluss der Farbstoffgröße bei den verschiedenen Sorbentien. Der Vergleich der beiden Sorbenskonzentrationen ermöglicht Rückschlüsse auf die Maximalkapazität.

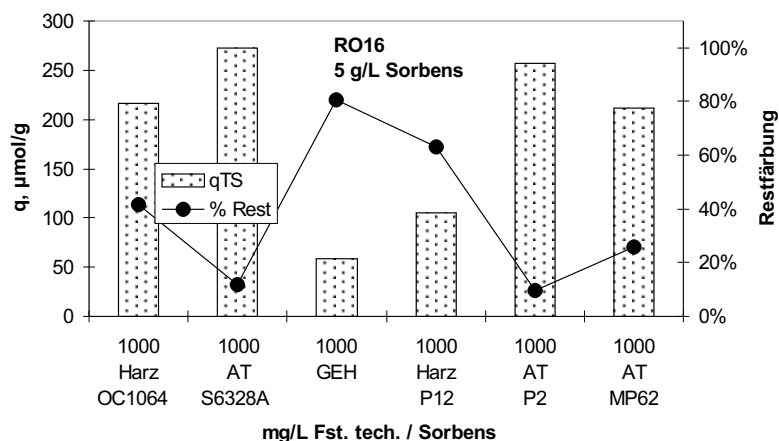


Bild I.1: Screening der Sorbentien mit RO16: 5 g/L Sorbens (feucht, gemahlen), 1 g/L Fst. (hy., tech.)

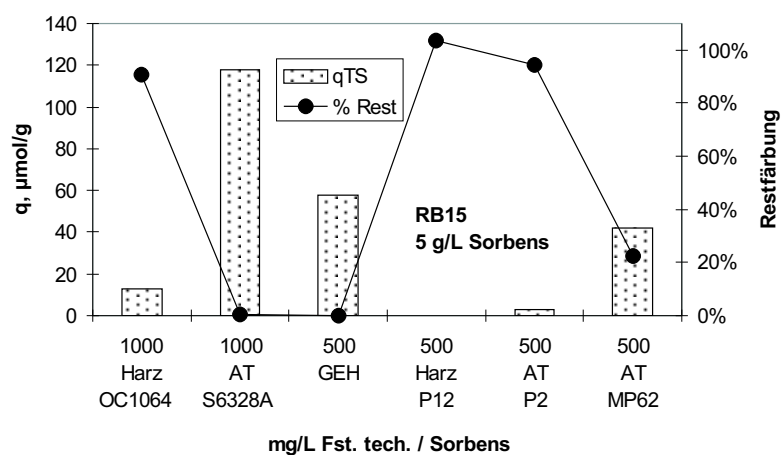


Bild I.2: Screening der Sorbentien mit RB15: 5 g/L Sorbens (feucht, gemahlen), 1 g/L Fst. bzw. 0,5 g/L Fst. (hy., tech.)

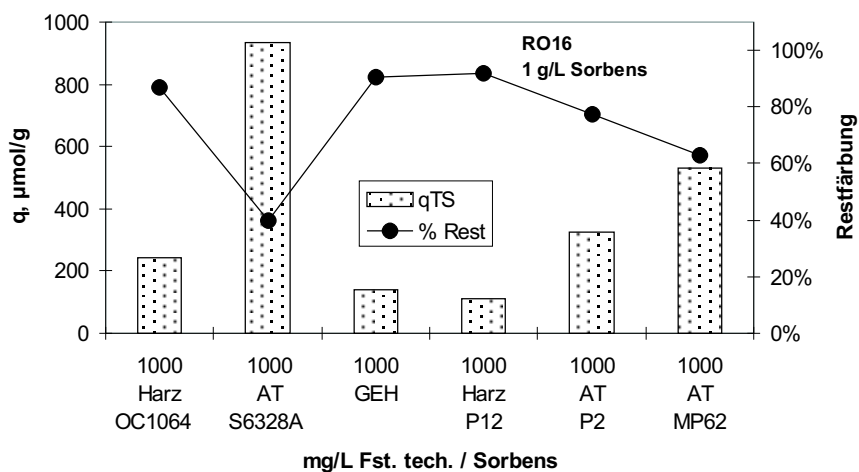


Bild I.3: Screening der Sorbentien mit RB15: 1 g/L Sorbens (feucht, gemahlen), 1 g/L Fst. (hy., tech.)

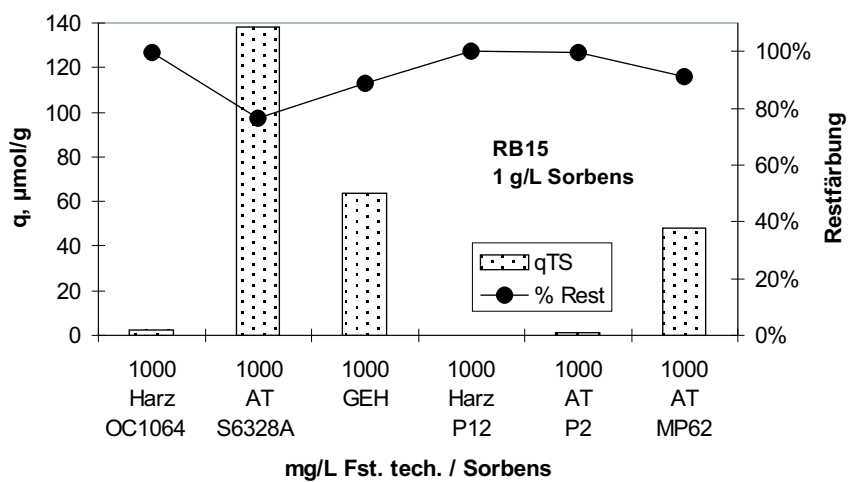


Bild I.4: Screening der Sorbentien mit RB15: 1 g/L Sorbens (feucht, gemahlen), 1 g/L Fst. (hy., tech.)

J Calciumbilanz bei der Sorption

Farbstoff	c(Fst.) mg/L (tech.)	c(Fst.) mmol/L	Sorbens	Sorbens g/L	Ca mmol/L	Rest- färbg. %	c ₀ (Ca)- c ₀ (Fst.) mmol/L	dCa/ dFst.	Ladungs- ausgleich %
RB5	2000	1,33	Cuc	2	0,5	9%	-0,83	0,1	10%
RB5	1000	0,67	Cuc	2	0,25	15%	-0,42	0,1	14%
RB5	1000	0,67	Cuc	2	0,5	8%	-0,17	0,5	49%
RB5	1000	0,67	Cuc	2	1	2%	0,33	0,9	94%
RB5	500	0,33	Cuc	2	0,5	2%	0,17	0,9	94%
RR198	400	0,26	Cuc	0,2	2	14%	1,74	1,07	71%
RR198	400	0,26	Cuc	0,2	1	21%	0,74	1,17	78%
RR198	400	0,26	Cuc	0,2	0,5	41%	0,24	1,25	83%
RB5	500	0,33	GEH	2	0,5	63%	0,17	0,1	12%
RB5	1000	0,67	GEH	2	0,25	86%	-0,42	0,2	24%
RB5	1000	0,67	GEH	2	0,5	84%	-0,17	0,3	29%
RB5	1000	0,67	GEH	2	1	83%	0,33	0,4	39%
RB5	2000	1,33	GEH	2	0,5	96%	-0,83	1,0	99%
RR198	400	0,26	GEH	2	0,5	30%	0,24	0,32	21%
RR198	400	0,26	GEH	2	1	26%	0,74	0,53	35%
RR198	400	0,26	GEH	2	2	20%	1,74	0,57	38%
RB5	2000	1,33	OC1064	2	0,5	85%	-0,83	0,4	38%
RB5	1000	0,67	OC1064	2	0,25	74%	-0,42	0,5	49%
RB5	1000	0,67	OC1064	2	0,5	73%	-0,17	0,6	56%
RB5	500	0,33	OC1064	2	0,5	48%	0,17	0,6	57%

Farbstoff	c(Fst.) mg/L (tech.)	c(Fst.) mmol/L	Sorbens	Sorbens g/L	Ca mmol/L	Rest- färbg. %	c ₀ (Ca)- c ₀ (Fst.) mmol/L	dCa/ dFst.	Ladungs- ausgleich %
RB5	1000	0,67	OC1064	2	1	69%	0,33	0,9	87%
RR198	400	0,26	OC1064	4	0,5	80%	0,24	0,77	51%
RR198	400	0,26	OC1064	4	1	76%	0,74	1,02	68%
RR198	400	0,26	OC1064	4	2	67%	1,74	1,11	74%
RB5	1000	0,67	S6328a	2	0,5	84%	-0,17	-0,1	-8%
RB5	500	0,33	S6328a	2	0,5	63%	0,17	-0,1	-7%
RB5	2000	1,33	S6328a	2	0,5	96%	-0,83	0,0	2%
RB5	1000	0,67	S6328a	2	0,25	86%	-0,42	0,0	4%
RB5	1000	0,67	S6328a	2	1	83%	0,33	0,1	7%
RR198	400	0,26	S6328a	1	1	0%	0,74	-0,11	-7%
RR198	400	0,26	S6328a	1	0,5	0%	0,24	0,00	0%
RR198	400	0,26	S6328a	1	2	0%	1,74	0,06	4%
RR198	400	0,26	PAK	2	0,5	24%	0,24	0,82	54%
RR198	400	0,26	PAK	2	1	20%	0,74	1,56	104%
RR198	400	0,26	PAK	2	2	0%	1,74	2,23	149%

K Isothermen: Variation von Konzentration und Sorbensmenge

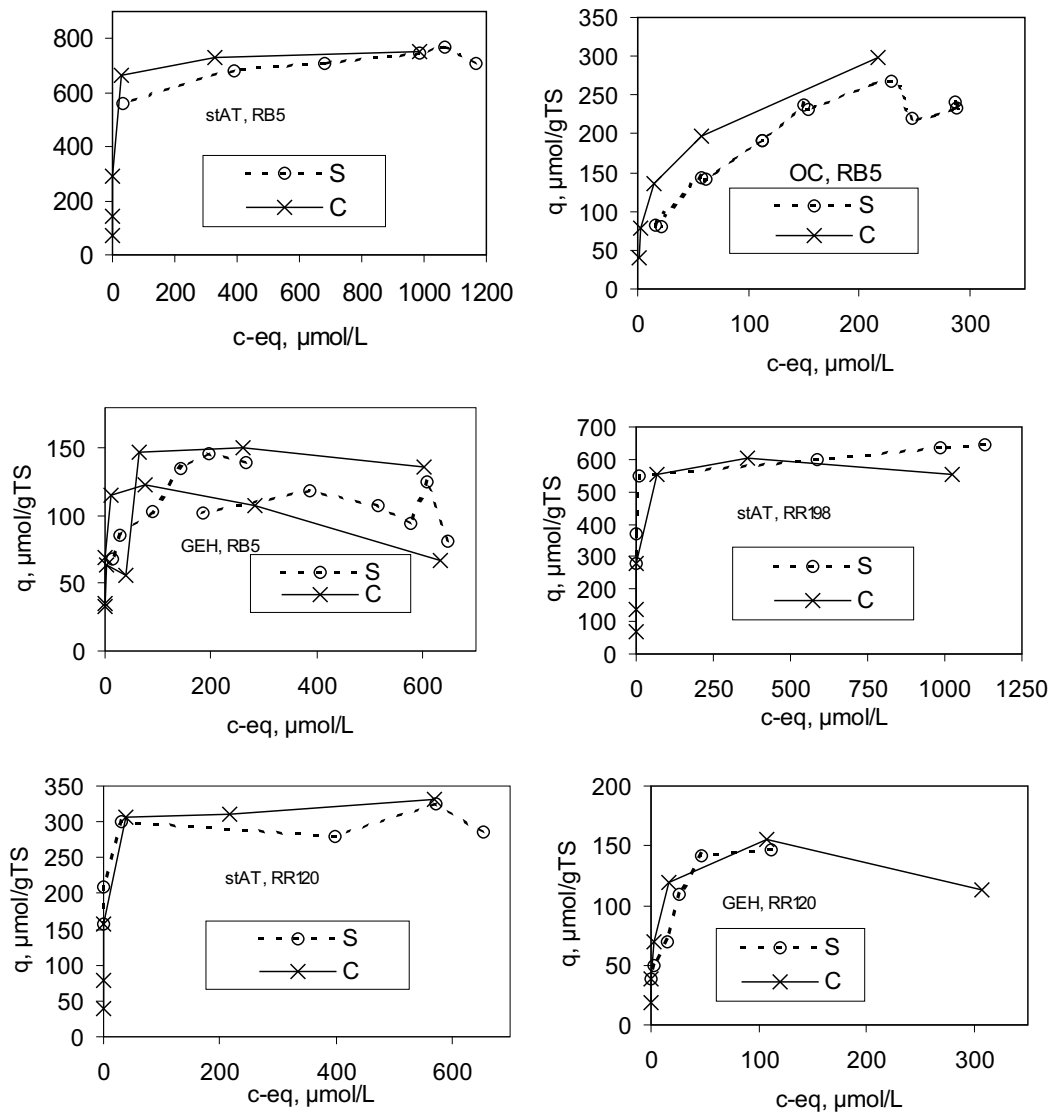


Bild K.1: Isothermen mit Variation der Farbstoffkonzentration (Legende: C) und der Sorbensmenge (Legende: S). Isothermen der Farbstoffe RR120, RR198 und RB5 auf dem stark basischen AT (stAT), GEH, und dem Harz OC1064 (OC). Zusammenstellung ausgewählter Daten der Bilder 11.2, 11.4 und 11.5

L Mathematik und Struktur der Modellierungsprogramme

In diesem Anhang werden die Modellierungsprogramme bzw. -werkzeuge so beschrieben, dass sie — ggf. in Kombination mit dem dokumentierten Sourcecode — nachvollziehbar sein sollten. Die Programme sind in MATLAB 5.1.0 geschrieben. Für die Modellierung mittels Tabellenkalkulation wurde EXCEL97 verwendet. Programme und Tabellen werden von der Autorin auf Anfrage per e-mail zugesandt (silke.karcher@tu-berlin.de, silke.karcher@gmx.net).

L.1 Korndiffusion nach LDF-Modell

Wie in 4.6.3.3 beschrieben kann $ksav$ durch Anpassung an die Messdaten bestimmt werden. Dafür wird die DGL (4.31) numerisch gelöst (hier noch einmal angegeben als (L.1)).

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{m}{V_L} \cdot ksav \cdot (q_s - \bar{q}) \quad (\text{L.1})$$

Zur Lösung der DGL existiert z.B. das Programm KIN15 ((c) Worch 1998). KIN15 arbeitet ausschließlich mit der Freundlichgleichung als Isothermengleichung.

In dieser Arbeit erfolgte die Lösung der DGL mittels einer EXCEL97 Tabellenkalkulation im Halbschrittverfahren: Aus $c(t)$ wird über die Massenbilanz $\bar{q}$ und über die Isotherme q_s berechnet. Die so gewonnene Tangentensteigung dc/dt wird mit der halben Zeitschrittweite multipliziert und erneut $\bar{q}$ und q_s berechnet. Aus diesen Werten wird erneut dc/dt berechnet, und mit dieser Steigung $c(t + \Delta t)$ ermittelt. Dieses Verfahren ist einer einfachen Vorwärtsrechnung ohne den Zwischenschritt weit überlegen und extrem stabil, auch bei relativ großen Schrittweiten. Als Isotherme kann die Langmuir- oder Freundlichgleichung an der entsprechenden Stelle eingesetzt werden.

Die Ergebnisse des Tabellenkalkulationsverfahrens mit Freundlichgleichung decken sich exakt mit den Ergebnissen des KIN15-Programms.

L.2 Korndiffusion - Oberflächendiffusionsmodell

Das Programm *korndiffusion* ((c) Karcher und Karcher 2000) wurde in Zusammenarbeit mit Prof. H. Karcher, Mathematisches Institut Universität Bonn, entwickelt. Es modelliert die reine Korndiffusion nach dem Oberflächendiffusionsmodell. Die Filmdiffusion wird als vernachlässigbar betrachtet (hohe Umströmungsgeschwindigkeit), d.h. $c = c_s$. Das Korn wird als homogen und isotrop betrachtet,

die Poren werden nicht einzeln berücksichtigt, sondern die ggf. stattfindende Porendiffusion geht in den pauschalen Korndiffusionskoeffizienten D_s (m^2/s) ein. Das Modell ist in 4.6 beschrieben. Der Quelltext des Programms befindet sich in Anhang M.

Der Quelltext enthält eine Reihe Kommentare, außerdem werden einige unten nicht erläuterte Testgrößen berechnet. Auch die Grafikdarstellung des Programms ist hier nicht erläutert.

Das Programm kann zur Berechnung der Konzentrationsabnahme im Batch oder zur Anpassung von D_s mittels Daten eines Batchversuchs verwendet werden. Folgende Größen werden als Informationen benötigt:

- KL = Langmuirkonstante
- qm = Maximale Beladung aus Langmuir-Isothermengleichung
- dp = Korndurchmesser
- c_0 = Anfangskonzentration
- V = Gesamtvolumen der Lösung
- $mass$ = Sorbensmasse, die Angabe kann in TS oder feucht erfolgen, wichtig ist nur, dass die Langmuirparameter den gleichen Bezug haben (TS oder feucht).
- $ttot$ = Gesamtzeit, für die gerechnet werden soll. (=tgesamt)
- D_s = Korndiffusionskoeffizient; zur Ermittlung von D_s wird dieser Parameter per Hand variiert bis die Ergebnisse der Modellierung mit den experimentellen Daten übereinstimmen.
- Beim Programmaufruf werden darüber hinaus Gesamtzeit und Diskretisierung angegeben.

Die Angabe der Größen erfolgt in SI-Einheiten, z.T. bietet das Programm aber direkt unter der Eingabezeile eine entsprechende Umrechnung aus üblicheren Einheiten.

Daraus berechnen sich folgende zusammengesetzten Größen:

- $q_0 = qm \cdot KL \cdot c_0 / (1 + KL \cdot c_0)$; die der Gleichgewichtskonzentration c_0 entsprechende Beladung, die aber im Batch nie erreicht wird, da mit steigendem q , c abnimmt!
- $X = c/c_0$; normierte Konzentration, *dimensionslos*.
- $Y = q/q_0$; normierte Beladung, *dimensionslos*.

- Y_{tot} = Gesamtbeladung bzw. Durchschnittsbeladung (wegen der Normierung dasselbe).
- $R = r/(d_p/2)$; normierter Radius; $R=1$ am Rand; *dimensionslos*.
- $tbtot = (ttot \cdot 4 \cdot D_s)/(dp^2)$; dimensionslose Gesamtzeit.
- $T = (t \cdot 4 \cdot D_s)/(dp^2)$; dimensionslose Zeit (t =Zeit in s).
- $cb = (masse \cdot q_0)/(V c_0)$; Umrechnungsfaktor zwischen Beladung und Konzentration; es gilt der Erhaltungssatz: $1 = X + Y \cdot cb$. *Dimensionslos*.
- $KL_{norm} = KL \cdot c_0$; *dimensionslose* Langmuirkonstante der normierten Langmuirisotherme: $Y = (1 + KL_{norm})X/(1 + KL_{norm}X)$
- $f_1 = 1 + KL_{norm}$ (Abkürzung)

Wie bereits in 4.6 beschrieben, werden folgende Gleichungen benötigt:

- Massenbilanz (auch Gl. 4.4):

$$V_B \cdot c_0 = V_B \cdot c + m \cdot q \quad (L.2)$$

- Isotherme, hier die Langmuirisotherme, als Randbedingung für den Kornrand (auch Gl. 4.3 bzw. 4.1):

$$q_s = \frac{q_m \cdot c \cdot KL}{1 + c \cdot KL} \quad (L.3)$$

- Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten (auch Gl. 4.11):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (L.4)$$

- Außerdem wird der Gauss'sche Satz benötigt, um die Zeitableitung der Gesamtbeladung und die Raumbableitung am Kornrand zu verknüpfen. Anschaulich besagt der Gauss'sche Satz, dass alles, was zu einem Zeitpunkt in einem Volumen (hier: Sorbenspartikel) ist, über die Oberfläche hineingelangt sein muss. Oder: Die zeitliche Änderung der Stoffmenge im Partikel ist gleich dem Stofffluss durch die Oberfläche. Mit dem Fickschen Gesetz ist dieser Stofffluss proportional zum Gradienten. Dieser Zusammenhang ist im Gauss'schen Satz wie folgt mathematisch formuliert, wobei $q = q(r, t)$, siehe (L.5).

$$\begin{aligned}
m_p \cdot \frac{d\bar{q}}{dt} &= \rho_p \cdot \frac{d}{dt} \left(\int q(r, t) 4\pi r^2 dr \right) \\
&= \frac{m_p}{V_p} \cdot 4\pi \cdot \left(\int \frac{d}{dt} (q(r, t) r^2) dr \right) \\
\frac{d\bar{q}}{dt} &= \frac{4\pi}{V_p} \cdot \int \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) q(r, t) \cdot r^2 dr \\
&= \frac{4\pi}{V_p} \cdot r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r = d_p/2, t) = \frac{4\pi}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3} \cdot \frac{d}{dr} q(r = d_p/2, t) \\
&= 3 \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \cdot \frac{d}{dr} q(r = d_p/2, t)
\end{aligned} \tag{L.5}$$

Anmerkung: Für L.5 wird benutzt:

- Integration und Differentiation dürfen vertauscht werden.
- Gl. (L.4).
- Produktregel: $(r^2 q'(r))' = r^2 q''(r) + 2r q'(r)$.

Werden t , q und r durch die oben definierten Größen T , Y und R ersetzt und in der Isotherme KL_{norm} eingeführt, so lässt sich das Modell als System dimensionsloser Gleichungen schreiben:

Dimensionslose Massenbilanz:

$$1 = X + cb \cdot Y_{tot} \tag{L.6}$$

Dimensionslose Isotherme (Randbedingung für $R=1$):

$$Y_s = \frac{(1 + KL_{norm})X}{1 + KL_{norm}X} \tag{L.7}$$

Dimensionslose Diffusionsgleichung in Kugelkoordinaten:

$$\frac{dY}{dT} = \left(\frac{d^2 Y}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dY}{dR} \right) \tag{L.8}$$

Dimensionsloser Gauss'scher Satz:

$$\begin{aligned}
\frac{dY_{tot}}{dT} &= 3 \cdot \frac{d}{dT} \cdot \int Y(R, T) R^2 dR \\
&= 3 \cdot \int \frac{\partial}{\partial T} (Y(R, T) R^2) dR \\
&= 3 \cdot \int \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) Y(R, T) R^2 dR \\
&= 3 \cdot R^2 \frac{\partial}{\partial R} Y(R=1, T) = 3 \frac{\partial}{\partial R} Y(R=1, T) = 3 \frac{\partial}{\partial R} Y(R=1, T) \quad (\text{L.9})
\end{aligned}$$

Es ist:

$$Y(R=1, T) = Y_s \quad (\text{L.10})$$

Mit der Diffusionsgleichung kann für jede Stelle innerhalb des Korns die Zeitableitung aus dem örtlichen Profil ermittelt werden. Bis hierher fehlt jedoch noch eine Verknüpfung mit der Randbedingung, d.h. der Isotherme, aus der die Zeitableitung am Rand berechnet werden kann. Dazu werden die Isotherme (L.7) und die Massenbilanz (L.6) differenziert:

$$\frac{dY_s}{dX} = \frac{f1}{(1 + KL_{norm}X)^2} \quad (\text{L.11})$$

$$0 = \frac{dX}{dT} + cb \frac{dY_{tot}}{dT} \quad (\text{L.12})$$

Mit (L.9), (L.11) und (L.12) folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dT} Y(R=1, T) &= \frac{dY_s}{dX} \cdot \frac{dX}{dT} \\
&= \frac{dY_s}{dX} \cdot \left(-cb \frac{dY_{tot}}{dT} \right) \\
&= -\frac{dY_s}{dX} \cdot cb \cdot 3 \frac{\partial}{\partial R} (Y(R=1, T)) \quad (\text{L.13})
\end{aligned}$$

Damit liegt auch für den Rand eine Zeitableitung vor.

Diskretisierung Zur numerischen Berechnung wird nun räumlich und zeitlich diskretisiert. Die räumliche Diskretisierung wandelt das System partieller DGLen in ein System gewöhnlicher DGLen um, da die Beladung an einer Raumkoordinate dann nur noch zeitabhängig ist. Dieses DGL-System ist hochdimensional.

Für jede partielle DGL entstehen so viele gewöhnliche DGLen wie Raumdiskretisierungspunkte gewählt wurden.

Dieses hochdimensionale DGL-System kann gut in Form von Vektoren und Matrizen geschrieben werden. Es wird durch zeitliche Diskretisierung und numerische Berechnung gelöst.

Das Programm hat 3 Ergebnisgrößen: *profile*, *konzentration* und *beladung*. *profile* ist eine Matrix mit *pt* (Anzahl der Zeitpunkte incl. 0) Zeilen und *pr* (Anzahl der Diskretisierungsstellen im Korn) Spalten und enthält für jeden Radialpunkt zu jedem Zeitpunkt die lokale Beladung *Y*. *konzentration* und *beladung* sind Spaltenvektoren mit je *pt* Zeilen und enthalten die (Rest-)konzentration bzw. die Gesamtbeladung zu jedem Zeitpunkt.

Die Gesamtbeladung zu jedem Zeitpunkt wird über Integration über das Korn berechnet. Es ist

$$Y_{tot} = 3 \int R^2 Y(R) dR \quad (L.14)$$

(Der Faktor 3 statt 4π ergibt sich wie in Gl. (L.5) aus der Division durch das Volumen der Einheitskugel.)

Numerisch wird dieses Integral nach dem Simpsonverfahren, d.h. über eine gewichtete Mittelung aus Tangenten-Trapez- (Mittelpunktswert-) und Sehnen-Trapez-Verfahren (oft: Trapezverfahren) berechnet.

Die Gewichte kommen wie folgt zustande: 0,5 für jeden Intervallrand aus dem Sehnen-Verfahren, 2 für jeden zweiten Wert, als Mittelpunkt eines Intervalls $2dR$ aus dem Tangenten-Verfahren, sowie Faktor $1/3$ für das Tangenten-Verfahren mit Intervalllänge $2dR$ und $2/3$ für das Sehen-Verfahren mit Intervalllänge dR . Diese Gewichte werden in *simpsongewichte* gesetzt. Jedes Intervall wird zusätzlich mit R^2 multipliziert, da das Volumen einer Kugelschale quadratisch mit dem Radius (R) zunimmt. Dies geschieht durch punktweise Multiplikation des Gewichtsvektors *gew* mit dem R -Vektor zu *gewR*. Die Integration erfolgt dann durch Skalarmultiplikation der entsprechenden Zeit-Zeile der Matrix *profile* mit dem Vektor *gewR*.

Das DGL-System soll nun mit dem impliziten Verfahren gelöst werden. Dafür wird zunächst wie folgt geschrieben:

$$Y'(T) = M \cdot Y(T) \quad (L.15)$$

Mit Y = Vektor aller Radialpunkte (= entsprechende Zeile aus *profile*); M = Matrix zur Berechnung der Ableitung. Nun wäre das einfachste,

$$Y_{neu} = Y_{alt} + M \cdot Y_{alt} \cdot dT \quad (L.16)$$

zu rechnen. Dieses Verfahren liefert jedoch bei der Diffusionsgleichung extrem schlechte Ergebnisse (eine Begründung erfolgt hier nicht).

Deutlich besser ist das Implizit–Verfahren: Gl. (L.16) wird wie folgt umgeformt:

$$\begin{aligned}
 Y'_{neu} &= M \cdot Y_{neu} \\
 Y_{neu} &= Y_{alt} + M \cdot Y_{neu} \cdot dT \\
 Y_{neu} - M \cdot Y_{neu} \cdot dT &= Y_{alt} \\
 (id - M \cdot dT)Y_{neu} &= Y_{alt} \\
 Y_{neu} &= (id - M \cdot dT)^{-1} \cdot Y_{alt}
 \end{aligned} \tag{L.17}$$

Mit id = Einheitsmatrix, die Vektoren auf sich selbst abbildet.

Mit (L.17) verfügt man über ein **wesentlich** besseres Verfahren. Voraussetzung ist nur, dass sich $(id - M \cdot dT)$ invertieren lässt. Diese Voraussetzung ist gegeben, wenn die Spaltenvektoren linear unabhängig sind. Dies kann angenommen werden, da id die Voraussetzung erfüllt und $M \cdot dT$ relativ klein ist. Die Inversion selbst berechnet die MATLAB–Funktion *inv*.

Nun muss M definiert werden. Für die inneren Punkte ist dies einfach: Die Diskretisierung der dimensionslosen Diffusionsgleichung liefert:

$$\frac{2}{R} \cdot \frac{dY}{dR} = \frac{2}{R} \cdot \frac{Y_{n+1} - Y_{n-1}}{2dR} \tag{L.18}$$

$$\frac{d^2Y}{dR^2} = \frac{-2Y_n + Y_{n-1} + Y_{n+1}}{dR^2} \tag{L.19}$$

Damit ergibt sich eine Matrix zur Berechnung von dY/dT an jeder Stelle, die Nullen enthält bis auf jeweils in der n -ten Zeile folgende Werte:

$$Element_{n-1} = -1(R_{(n)}dr)^{-1} + 1(dr)^{-2}$$

$$Element_n = -0(R_{(n)}dr)^{-1} - 2(dr)^{-2}$$

$$Element_{n+1} = +1(R_{(n)}dr)^{-1} + 1(dr)^{-2}$$

Da diese Diskretisierungsformeln Stützstellen auf beiden Seiten der zu berechnenden Stelle benötigen, können sie in der Kornmitte und am Kornrand nicht verwendet werden.

Die Ableitung in der Mitte wird nach Grenzwertsatz berechnet, da R_n gegen 0 geht. damit ergeben sich für die Elemente 1 bis 3 der 1. Zeile die Werte $-6/dr$, $6/dr$, 0.

Am Rand wird folgende Diskretisierung gewählt:

$$\frac{dY}{dR}(R_n) = \frac{3Y_n - 4Y_{n-1} + Y_{n-2}}{2dR} \tag{L.20}$$

Diese Diskretisierung ist so gewählt, dass sie für Geraden und quadratische Polynome die richtigen Werte für die Steigung liefert.

Am Rand muss jedoch desweiteren die Kopplung von $Y(\text{Rand})$ und X — und damit auch der entsprechenden Zeitableitungen — über die Isotherme berücksichtigt werden. Anders gesagt: Es muss dafür gesorgt werden, dass sich aus Massenbilanz und Isotherme am Rand derselbe Wert für X ergibt. Daher reicht es nicht aus, die in Gl. (L.20) beschriebene Diskretisierung in M für die Berechnung von $Y(\text{Rand})$ zu verwenden, sondern die genannte Koppelung muss einbezogen werden.

Zunächst wird dazu $dY/dT(R = 1, T_{\text{neu}})$ aus $dX/dT(T_{\text{alt}})$ und dY/dX (also der Isotherme) geschätzt. dX/dT ergibt sich mittels der Isothermen aus dY/dR am Rand. dY/dR wird aus Differenzenquotienten (siehe Gl. L.20) ermittelt.

Die Isothermensteigung wird für das aus dX/dT abgeschätzte X_{neu} berechnet. Im ersten Versuch werden die letzten 3 Elemente der letzten Matrixzeile gesetzt wie folgt: Für dX/dT müsste geschrieben werden: $[(1)(-4)(3)](-0.5 \cdot 3 \cdot cb)$. Damit ergibt sich für $dY/dT = dX/dT \cdot dY/dX$: $[(1)(-4)(3)](-0.5 \cdot 3 \cdot cb)(dY/dX)$. Im Programm wird $3 \cdot cb \cdot dY/dX$ als dP übergeben.

Mit dieser ersten Versuchsmatrix werden (mittels Inversion und Implizitschritt) die neuen $Y(R, T_{\text{neu}})$ berechnet. Nun lassen sich, wie erwähnt, zwei Werte für X_{neu} berechnen: 1. X aus der Massenbilanz und 2. X aus der inversen Isotherme als Funktion von Y (vgl. Gl. L.21).

$$X = \frac{Y}{1 + KL_{\text{norm}} - Y \cdot KL_{\text{norm}}} \quad (\text{L.21})$$

Diese Werte stimmen nicht überein, da die numerische Lösung der Diffusionsgleichung nicht automatisch die Massenerhaltung liefert. Der richtige Wert liegt zwischen den beiden berechneten Werten. Die Subfunction *massererhaltung* liefert die entsprechende Korrektur: Das gesamte Profil ($Y(R)$) wird so skaliert, dass Gl. L.6 gültig bleibt. Aus dieser Skalierung ergibt sich eine neue Konzentration/Beladung am Rand. Diese bessere Schätzung für X_{neu} wird nun zur erneuten Berechnung von dP verwendet. (Das skalierte Profil wird NICHT weiterbenutzt!) Es wird eine neue Matrix berechnet, erneut das Profil zur Massenerhaltung skaliert usw. bis die aus Isotherme und Massenbilanz berechneten Werte für X nahe genug beieinander liegen (das Konvergenzkriterium wird vorgegeben, im Programm 2^{-10}). Das Verfahren konvergiert gut. Im Programm wurde festgelegt, dass für die ersten 20% der Zeitpunkte 2-mal M wird 3-mal berechnet, danach nur 1-mal (M wird 2-mal berechnet) iteriert wird. Falls das Konvergenzkriterium nicht eingehalten wird, wird als Warnung die Differenz als Größe *test* ausgegeben. (Natürlich wäre auch eine while-Schleife möglich.)

Grundsätzlich wären andere Korrekturverfahren denkbar, um für die Massenerhaltung bei der numerischen Berechnung zu sorgen. Das angewandte Verfahren hat sich jedoch bewährt.

Nachdem $Y(R)$ für alle T berechnet ist, testet das Programm, ob die Berechnung des Verlaufes der Gesamtbeladung Y_{tot} über Integration der Normalenableitungen am Rand über die Zeit mit der Berechnung über die Integration der Profile zu jedem Zeitpunkt übereinstimmt (vgl. Gl. L.9). Dies ist der Fall.

Die Integration der Normalenableitungen erfolgt in der Subfunction *stammfkt*. Hier wird numerisch integriert; in einem ersten einfachen Schritt nach der oben dargelegten Sehn-Trapez-Methode, in einem 2. Schritt mit einem genaueren Verfahren, dass die Gewichte so setzt, dass auch quadratische Funktionen richtig integriert werden. *stammfkt* kann auch integrieren, wenn die Argumente nicht äquidistant sind. Dies ist nötig, weil zu Beginn mit kleineren Zeitschritten gerechnet wird.

L.3 Filterdynamik nach LDF-Modell

In dieser Arbeit wurde die Filterdynamik nach dem in 4.6 beschriebenen LDF-Modell berechnet. Dafür standen das Programm EBDKLA 1.0 ((c) Worch 1999) sowie das MATLAB Programm *ts-netz* ((c) Karcher u. Karcher 2000) mit seinen Unterprogrammen zur Verfügung. *ts-netz* wurde in Zusammenarbeit mit Prof. H. Karcher, Mathematisches Institut Universität Bonn, entwickelt. Als Grundlage diente die Beschreibung des Programms EBDK 1.5 ((c) Worch 1998). Der Quelltext des Programms sowie der aufgerufenen Unterprogramme findet sich in Anhang N. Im Folgenden soll die Funktionsweise des Programms erläutert werden.

L.3.1 Das Programm *ts-netz2-Lm*

Das Programm *ts-netz2-Lm* berechnet wie EBDKLA 1.0 die Filterdynamik nach dem LDF-Modell. EBDKLA 1.0 liefert als Ausgabe eine Durchbruchskurve, als Grafik und als Daten-File. *ts-netz2-Lm* zeigt darüber hinaus weitere Bilder: Die initialisierte T- und S-Achse (s.u.) sowie als 3-dimensionale Grafik den Verlauf der 4 betrachteten Parameter (X, Y, X_s und Y_s , s.u.) über Ort (im Filter) und Zeit.

In Anhang O findet sich eine Zusammenstellung dieser 4 Bilder für die bereits in Bild 11.21 dargestellte DBK (35 mL), hier allerdings bis zur fast vollständigen Filterbeladung berechnet.

L.3.1.1 Das verwendete Gleichungssystem

Als Gleichgewichtsbedingung am Kornrand wird die Langmuirisotherme verwendet:

$$q_s = \frac{q_m \cdot KL \cdot c_s}{1 + KL \cdot c_s} \quad (\text{L.22})$$

Darüber hinaus werden Transportgleichungen für Film- und Korndiffusion benötigt.

Für die Filmdiffusion wird folgender Ansatz verwendet (siehe auch 4.6.1, im Programm und dieser Erläuterung wird jedoch $klav$ anstatt $\beta_L \cdot a_v$ geschrieben.):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{klav}{\rho_F} (c - c_s) \quad (\text{L.23})$$

Hierbei sind die spezifische Fläche av ($av \cdot kl = klav$), sowie die Dichte ρ_F , jeweils auf die Filterschüttung bezogen.

Für die Korndiffusion wird folgender Ansatz verwendet (siehe auch 4.6.2 und 4.6.3.3):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{ksav}{\rho_F} (q_s - \bar{q}) \quad (\text{L.24})$$

Folgende differentielle Bilanz gilt:

$$-v_{leer} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = \rho_F \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{L.25})$$

Bzw.:

$$v_{leer} \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \rho_F \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{L.26})$$

Das heißt, die Differenz aus konvektiv zugeführtem und abgeführten Stoffstrom ist gleich der Speicherung im Volumenelement. Speicherung im Porenraum sowie Axialdispersion werden vernachlässigt.

Die Kontinuitätsbedingung am Kornrand lautet wie folgt:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{klav}{\rho_F} \cdot (c - c_s) = ksav(q_s - q) \quad (\text{L.27})$$

Um das System dimensionslos zu schreiben, werden folgende Größen definiert:

$$X = c/c_0; Y = q/q_0;$$

$$S = z/L_F, \text{ normierte Filterlänge};$$

$$T = t/t_{stöch}, \text{ normierte Laufzeit};$$

$$t_{stöch} = m_S \cdot q_0 / (\dot{V} \cdot c_0) = L_F \cdot \rho_F \cdot q_0 / (v_{leer} \cdot c_0)$$

wegen: $m_S = \rho_F \cdot v_{leer} \cdot A_F$

und $\dot{V} = v_{leer} \cdot A_F$.

Damit ist $T = t \cdot c_0 \cdot v_{leer} / (L_F \cdot \rho_F \cdot q_0)$

Mit dieser Vorbereitung können nun die dimensionslosen Größen NF, als Filmdiffusionsparameter, und NS, als Korndiffusionsparameter, definiert werden.

$$NF = \frac{klav \cdot L_F}{v_{leer}} = \frac{klav \cdot m_S}{\dot{V} \cdot \rho_F} \quad (\text{L.28})$$

Zur Veranschaulichung: NF ist groß wenn Flüssig-Diffusion schnell im Vgl. zu Fließgeschwindigkeit. Die Fließgeschwindigkeit ist dabei noch bezogen auf die Filterlänge.

$$NS = \frac{ksav \cdot q_0 \cdot \rho_F}{v_{leer} \cdot c_0} = \frac{ksav \cdot m_S \cdot q_0}{\dot{V} \cdot c_0} \quad (\text{L.29})$$

Zur Veranschaulichung: NS ist groß wenn Korn-Diffusion schnell im Vgl. zu Fließgeschwindigkeit. Außerdem wird das Verhältnis q_0/c_0 , also die spezifische Kapazität, einbezogen.

Durch Ersetzen der dimensionsbehafteten durch dimensionslose Größen ergibt sich folgendes normiertes Gleichungssystem:

1. Bilanzgleichung (aus (L.26)):

$$\frac{\partial X}{\partial S} + \frac{\partial Y}{\partial T} = 0 \quad (\text{L.30})$$

2. Stofftransport und Kontinuität am Kornrand (aus (L.27)):

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = NF \cdot (X - X_s) = NS \cdot (Y_s - Y) \quad (\text{L.31})$$

3. Isotherme am Rand, hier nach Langmuir:

$$Y_s = \frac{X_s + KL_{norm}}{1 + KL_{norm} \cdot X_s} \quad (\text{L.32})$$

Nun können X_s und Y_s aus Transportgleichung und Isotherme bestimmt werden:

$$Y_s = \frac{NF}{NS} (X - X_s) + Y = Y_{s, isotherme} \quad (\text{L.33})$$

Mit (L.32) folgt:

$$Y_s = X_s \frac{1 + KL_{norm}}{1 + KL_{norm} \cdot X_s} = \frac{NF}{NS}(X - X_s) + Y \quad (L.34)$$

$$X_s \frac{1 + KL_{norm}}{1 + KL_{norm} \cdot X_s} + Q \cdot X_s = \frac{NF}{NS} \cdot X + Y \quad (L.35)$$

Mit $C_{X,Y} = \frac{NF}{NS}(X) + Y$ und $Q = NF/NS$ (Q für Quotient) ergibt sich eine quadratische Gleichung zur Bestimmung von X_s :

$$0 = X_s^2 + X_s \left(\frac{1 + KL_{norm} + Q - KL_{norm} \cdot C_{X,Y}}{KL_{norm} \cdot Q} \right) - \frac{C_{X,Y}}{KL_{norm} \cdot Q} \quad (L.36)$$

Es wird gesetzt:

$$p = \frac{1 + KL_{norm} + Q - KL_{norm} \cdot C_{X,Y}}{KL_{norm} \cdot Q} \quad (L.37)$$

$$q = \frac{Z}{KL_{norm} \cdot Q} \quad (L.38)$$

Mit (L.37) und (L.38) ist (nach "p-q-Formel"):

$$X_s = -\frac{p}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 + q} \quad (L.39)$$

Wenn der Wurzelterm abgezogen wird, ergeben sich negative Werte, daher wird die andere Lösung mit der positiven Wurzel gewählt.

D.h., wenn X und Y bekannt sind, kann daraus mittels (L.39) X_s und durch Einsetzen in (L.32) auch Y_s bestimmt werden. Es sind also alle benötigten Größen bestimmbar, und der Verlauf der Filterbeladung kann numerisch berechnet werden.

L.3.1.2 Der Programmaufbau

Zunächst werden die benötigten Parameter eingegeben (siehe Quelltext in Anhang N). Aufruf des Unterprogramms *sorbpara* berechnet daraus die Parameter NF und NS. Zur Berechnung von *klav* wird β_L bzw. k_L benötigt. Die Berechnung erfolgt wie in 4.6 beschrieben, und zwar unter Verwendung der Korrelation von Gnielinski zur Bestimmung von *Sh*.

Als nächstes wird die T-Achse initialisiert, d.h. alle Werte für X , Y , X_s und Y_s für $S = 0$, also am Filterzulauf, werden gesetzt. Dies geschieht mittels des Unterprogramms *tt-achse-Lm*. Aus den Anfangswerten für X und Y , die übergeben

werden, werden hier zunächst mittels des Unterprogramms *find-xs-ys-Lm1* die zugehörigen X_s und Y_s berechnet. Dieses Unterprogramm wird auch im weiteren Verlauf immer wieder aufgerufen. Es arbeitet wie folgt:

Im Prinzip wird Gleichung (L.39) zur Berechnung von X_s verwendet. Um den hohen Rundungsfehler bei der Subtraktion ähnlich großer Zahlen zu verhindern, wird die Gleichung jedoch umgestellt. Aus $X_s = -(p/2) + wrz = wrz - (p/2)$ mit $wrz = \sqrt{(p/2)^2 + q}$ wird mittels der dritten binomischen Formel — $(a+b)(a-b) = a^2 + b^2$ — Gleichung (L.40):

$$X_s = (wrz^2 - (p/2)^2) / (wrz + (p/2)) \quad (\text{L.40})$$

Es ist $(wrz^2 - (p/2)^2) = q$, deshalb tritt faktisch keine Subtraktion mehr auf.

Im Programm ist dabei wrz der Wurzelterm, $(p/2)$ wird a genannt, und (NF/NS) wird ausgeschrieben (und nicht durch Q ersetzt). (Das Programm erlaubt zwar die Eingabe von Zeilen für X und Y , dies wird aber nicht benötigt.)

Nun können in *tt-achse-Lm* für alle 3 Ergebnisvektoren — yy für Y , xxs für X_s und yys für Y_s — die Anfangswerte gesetzt werden ($X = 1$ gilt bei $S = 0$ für alle Zeitpunkte). Alle weiteren Werte werden in einer Schleife, mit je einem Durchlauf pro Zeitpunkt, berechnet (Index k). Die Anzahl der Zeitpunkte entspricht der Gesamtanzahl der Zeitpunkte, die im Hauptprogramm für jede Filterschicht berechnet werden sollen. Für die erste Schicht ($S = 0$) soll jedoch mit n -fach kleineren Schritten gerechnet werden. Daher gibt es innerhalb der ersten Schleife eine zweite Schleife (Index l) in der in n kleineren Schritten gerechnet wird, um aus den Werten für T die Werte für $T + n(\Delta T)$ zu berechnen. Danach werden die entsprechenden Werte in den Ergebnisvektoren gesetzt.

Die Berechnung in kleinen Schritten erfolgt in der Subfunction *iterationstep*. Jeder Aufruf von *iterationstep* rechnet einen Δt -Schritt weiter:

Die zeitliche Änderung der Beladung ist gegeben durch Gleichung (L.27). Damit kann die Änderung der Beladung zu einem Zeitpunkt, aus Y und Y_s (oder X und X_s) zu diesem Zeitpunkt bestimmt werden. Mit dieser Steigung als Hilfssteigung (*myhilf*) wird für den Zwischen-Zeitpunkt $T + \Delta T/2$ zunächst ein Y und dann mittels *find-xs-ys-Lm* die dazugehörigen X_s und Y_s berechnet. Die Steigung an diesem Zwischenpunkt wird dann benutzt, um Y zum Zeitpunkt $T + \Delta T$ und dann wiederum mittels *find-xs-ys-Lm* die dazugehörigen X_s und Y_s zu ermitteln.

Nachdem alle X für $S = 0$ 1 gesetzt, und so die t -Achse initialisiert ist, werden per Aufruf des Unterprogramms *s-achse-Lm* die X -, X_s und Y_s -Werte für $T = 0$ über die ganze Filterlänge initialisiert. Y ist bei $T = 0$ überall 0. In der Realität sind auch alle anderen Werte für $T = 0$ und $S > 0$ gleich 0. Im mathematischen Modell haben sie jedoch Werte größer 0.

Erneut wird mit der Berechnung der ersten X_s - und Y_s -Werte begonnen. Wieder wird für die Initialisierung der S -Achse eine n -fach engere Diskretisierung als für die spätere Rechnung gewählt. Mit den Gleichungen (L.30) und (L.31) kann

die Veränderung von X mit S mittels Y und Y_s berechnet werden. Dies geschieht exakt analog der Berechnung von Y entlang der T-Achse. (Diese mathematische Gleichbehandlung von T und S führt zu der o.g. Abweichung des Modells von der Realität in der Initialisierung). Nach Aufruf von *s-achse-Lm* werden alle Y auf der S-Achse 0 gesetzt.

Nachdem so alle Werte auf T- und S-Achse initialisiert sind, werden die Ergebnismatrizen initialisiert; d.h. sie werden mit Nullen aufgefüllt und anschließend die bereits bekannten Werte gesetzt.

In 2 geschachtelten Schleifen wird nun die Filterbeladung berechnet. Die äußere Schleife (Index ti) wird für jeden Zeitpunkt 1-mal durchlaufen, die innere Schleife (Index si) für jeden Ortspunkt, d.h. für jeden neuen Zeitpunkt werden alle Ortspunkte neu berechnet.

Die Berechnung der neuen Werte erfolgt im Prinzip wie in *tt-achse-Lm* und *s-achse-Lm*. Einziger Unterschied: Zur Verbesserung der Genauigkeit der Numerik wird hier nicht die Steigung an einem Zwischenpunkt berechnet (hierfür sind nicht alle Informationen vorhanden), sondern der Mittelwert der Steigungen am Anfangspunkt und am Endpunkt (hier wäre eine mehrfache Iteration möglich, erscheint aber nicht notwendig).

Der Rest des Programms besteht aus Grafikbefehlen und der Rückrechnung von dimensionslosen auf dimensionsbehaftete Größen im (hier nicht erläuterten) Unterprogramm *recreate-dim-Lm*.

M Sourcecode des Programmes *korndiffusion*

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
function [profile, konzentration, beladung]=korndiffusion(tgesamth,pt,pr)

% TRY:
%   Ds=ksav*((0.25/2)^2)/15 % m2/s
%   [profile, konzentration, beladung] = korndiffusion(0.5, 31,13);
%   [profile, konzentration, beladung] = korndiffusion(500,1000,100);
%   [profile, konzentration, beladung] = korndiffusion(1000,2000,30);

% korndiffuaion Die Diffusionsgleichung wird mit Randbedingung
%               implizit gel"ost; Masse-Erhaltung wird erzwungen.

% korndiffusion soll im BATCH die Beladungsprofile im Korn mit der Zeit
% und den Konz.-Zeit Verlauf berechnen.

global cb  KLnorm  f1  f3 f4 gewichte

%=====PARAMETER=====

KL=5000;      % mol, kg basis
qm=0.6;       % mol/kg basis:  1mol/kg=ca. 1000 g\kg =ca. 1000mg/g
dp=0.6;       % mm
dp=dp/1000;   % m
c0=0.03201;   % mol/m3        0.01 mol/m3=ca. 10g/m3 =ca. 10mg/L
V=0.5;        % liter
V=V/1000;     % m3
masse=46.08;  % mg (ts)
masse=masse/1000000; % kg
Ds=1.8*(10^(-15))
tgesamt=tgesamth*3600; %

% ----- dimensionslose Groessen einfuehren -----
%-----

q0 = qm*KL*c0 / (1+KL*c0);      % Langmuir Isotherme fuer c0
cb = masse*q0 / (V*c0),
tbgesamt=tgesamt* 4*Ds/(dp^2) %t=T (dp^2) / 4*Ds
T=[0:pt-1]/(pt-1);   T=tbgesamt*T.^3; dT = [0,T(2:end)-T(1:end-1)];

KLnorm=KL*c0, f1=(1+KLnorm);

%-----Raster, Ergebnismatrices
profile = zeros(pt,pr); % Ergebnismatrix der Konz.-Profile
% profile(t,:) ist das radiale Profil zur Zeit t
konzentration=zeros(pt,1); % eine SPALTE fuer pt bulk-Konzentrationen
beladung=zeros(pt,1);      % eine SPALTE fuer pt durchschnittsbeladungen
konztest=zeros(pt,2);      % F"ur Kontrollen

```

```

%-----Radialachse, konz.initialisieren-----
rad=[pr-1:-1:0]/(pr-1);
rad=1-rad;                %% "Aquidistante radiale Teilpunkte
dr = 1/(pr-1);  dR=dr; gewR=simpsongewichte(dr,pr,'S');
gewichte=(gewR.*rad.*rad)';    % Gewichte f"ur Integral f(r) r^2 dr

%====Integration des Profils: -> Gesamtbeladung, hier: Startschritt====
profile(1,end) =1;% rad.^96; % Hier andere Startprofile eintragen <<<====
[nval,konz,belR] = masse_erhaltung( profile(1,:) );
profile(1,:)=nval;
konzentration(1) = konz;
beladung(1) = belR;
profile1_end=profile(1,pr)      %% Erste Randanpassung ausdrucken<====
% Anfangsprofil fertig, inklusive Massenbilanz
konztest(1,1:2) = [konz, konz];    % F"ur Prognose-Kontrolle
% ===== Die neue implizite L"osungsmethode mit Iteration =====
vv=3*cb;
%%figure
for ti=2:pt                % Berechnung fuer pt Zeitpunkte
    dkonz = - vv*[1 -4 3]/2*profile(ti-1, end-2:end)'/dr;
    % vv*Ableitung der Isotherme( konz(ti+dT) )
    dP = vv*f1/(1+KLnorm*(konz+0.5*dkonz*dT(ti)))^2;
    % Alles zwischen konz und konz+dkonz*dT scheint zu funktionieren
    MD = diffusionM(rad,dP) ;
    %MDV = (eye(pr) + MD*dT) ;          % Matrix f"ur Vorwärts-Lösung
    MDI = inv( eye(pr) - MD*dT(ti));    % Implizit-Schritt f"ur Prognose

    for rp=1:(1+1+ (ti < pt/5))          % Iteriere f"ur gute konz-Prognose
        val = (MDI*profile(ti-1, :))' ;
        [nval,konz,belR] = masse_erhaltung(val); % reskaliert f"ur kompatibles konz
        konztest(ti,2) = konz;            % Prognose-Kontrolle
        % vv*Ableitung der Isotherme( konz(ti+dT) ) :
        dP = vv*f1/(1+KLnorm*konz)^2;
        MD = diffusionM(rad,dP) ;
        MDI = inv( eye(pr) - MD*dT(ti));
    end % rp

    % Letzter impliziter Schritt nach der Iteration f"ur konz :
    [nval,konz,belR] = masse_erhaltung( (MDI*profile(ti-1, :))' );
    testflag = (0<1);    % comparison with differential adaption
    if testflag,
        val = (MDI*profile(ti-1, :))' ;
    end

    profile(ti,:) = nval;
    konzentration(ti) = konz;
    beladung(ti) = belR;
    konztest(ti,1)=konz;          % Prognose-Kontrolle
    test=konz + cb*belR;          if abs(test-1) > 2^(-10), test, end
    % ===== N"achste Profillinie, profile(ti,:), fertig

```

```

end % ti
subplot(2,1,1), hold off, subplot(2,1,2), hold off
% TEST ++++++
ut = (3*profile(:,end) - 4*profile(:,end-1) + profile(:,end-2))/2/dr;

ut = ( ut(1:end-1)+ut(2:end) )/2; totbel = 3*(stammfkt(T(1:end-1), ut'))';

totbel = [totbel;totbel(end)];
% TEST ++++++ENDE
%===== BILDER=====
T=T';           % Spalte mit pt Zeiten
RR=(0:pr-1);    % Zeile mit pr radien

figure, subplot(2,1,1),
plot( T, konztest(:,2)./konztest(:,1), '.k', [0,0], [0.99,1.01], 'ob')
title(' (Vorhersage / Wert) von konz')

subplot(2,1,2), plot( T(1:end-1), ut, 'g', T(1:end-1), ut, '.k' ),
title('Randableitung'),
drawnow

figure,
subplot(2,1,1),      plot(T, konzentration)           %(:,punkte_s))
title(['c, dim-los, t-gesamt:', num2str(tgesamt),']),
xlabel('T'), ylabel('X')
konzentratAnfangEnde = [konzentration(1), konzentration(end)] %ausdrucken

subplot(2,1,2),
plot(T, beladung, T,totbel),% totbel = Randintegral
title(['q, dim-los, t-gesamt:', num2str(tgesamt),']),
xlabel('T'), ylabel('Y') drawnow

% DIM c - T - Verlauf:
figure,
tdim=T*(dp^2)/(4*Ds)/60; %mit dim und in minuten!
concdim=konzentration*c0*1000; %mol/m3 = mmol/L = 1000 mikromol/L

subplot(2,1,1), plot(tdim,konzentration), title(['c von t']),
xlabel('t, min'),
ylabel('c/c0')

subplot(2,1,2), plot(tdim,concdim),
title(['c von t; c0=', num2str(c0),'mol/m3']),
xlabel('t, min'), ylabel('c, mikromol/L') drawnow

%===== EXPORT=====
tdim=[tgesamth;tdim]; konzentration=[c0;konzentration];
otput=[tdim,konzentration];
wklwrite('kdex',otput); konzentration(end,1)
%===== EXPORT=====

```

```

figure, subplot(2,1,1), plot(T, profile(:,pr) ),
title(['Rand-Profil: (t=',num2str(tgesamt),'')' ] ),
xlabel('T'), ylabel('X')

konz2prof = (1+Klnorm)*konzentration./ (1 + Klnorm*konzentration);

subplot(2,1,2),
plot(T(floor(2/3*end):end), konz2prof(floor(2/3*end):end),...
      T(end),(1-konzentration(end))/cb,'ok')
%% Dasselbe Bild wie davor; daher nur die letzten 2/3 (genauer) aufgetragen
title(['Rand aus Konz mit Isotherme: (tgesamt=', num2str(tgesamt),'')' ] ),
xlabel('T'),
ylabel('Y'), drawnow

bildstep=floor(length(T)/pr); [meshR,meshT]=meshgrid(rad,T(1:bildstep:end));

%%+++++++ Zusatz zur Verbesserung des letzten Bildes ++++++
r_curves=20; pts=4; bildstep=max(1, round(length(T)/r_curves/pts));
[meshR,meshT]=meshgrid(rad,T(1:bildstep:end)); figure, k=[1:pr];

    % alle Zeitkurven, rad = const, nicht alle (zeit?)Punkte benutzt

plot3( meshT(:,k), meshR(:,k), profile(1:bildstep:end, k) ), hold on
k=[1:pts:size(meshT,1)];
kp = [1+bildstep*(k-1), size(profile,1) ]; % Auf jeden Fall letzte Kurve
k=[k, size(meshT,1)];
    % r_curves radiale Profile, t=const
plot3( meshT(k,:)', meshR(k,:)', profile( kp, :)' ),
hold off title(['profile(r,t)',
'Teilpunkte [ pt , pr] = [',...
    num2str(pt),' ', num2str(pr),'')'],

% ===== Subfunctions =====

function M = diffusionM(rad,rand,varargin)
% M = diffusionM(rad,rand) makes the matrix for
% solving a diffusion equation numerically
% u.t = u.r.r + 2/r*u.r
% rad=[radial points], rand=[factor for boundary influence]
% varargin allows to call function without or without all arguments
switch nargin case 0 % number of arguments in call =0
    pr=9; rad=[0:pr-1]/(pr-1); rand=1;
case 1 % number of arguments in call =1 (rad)
    rand=1;
otherwise
end

pr=length(rad); dr=rad(2)-rad(1); M=zeros(pr,pr); M(1,1:3)=[-6 6 0]/dr;
M(end,end-2:end)=[1 -4 3]*(-0.5*rand); % <==== dimension factor

```

```

for k=[2: pr-1];
    M(k,[k-1:k+1]) = [-1 0 1]/rad(k) + [1 -2 1]/dr;
end M=M/dr;
% -----
function [nval,konz,belR] = masse_erhaltung(val) % quadr. Gleichung
% [nval,konz] = masse_erhaltung(val) reskaliert val, so dass die aus
% der Isotherme berechnete Konzentration und die aus konz=1-beladung
% berechnete "ubereinstimmen. --- Dies ist n"otig, weil die diskretisiert
% gel"oste Differentialgleichung die Masse nicht erh"alt
global cb KLnorm f1 gewichte

bl = val(end); ba=bl;
tt = cb*(3*val*gewichte); % dies muss < 1 bleiben
km = 1 - tt;
kz = bl / (f1 - KLnorm*bl);
kmin=min(km,kz); kmax=max(km,kz); % Der Ausgleich liegt zwischen km, kz
%kmin=0; % Mit kmin=0 unstetige Startwerte ok !!
nn = tt*KLnorm*bl;
B = f1/nn; A = (tt+bl)*f1/nn; % ff^2 - A*ff + B = 0
ww=sqrt(A^2/4-B);
ff = A/2 + ww; konz = 1-ff*tt;
if (konz > kmin)&(konz < kmax), nval = ff*val; belR = ff*tt/cb;
else ff = A/2 - ww; konz = 1-ff*tt;
    if (konz > kmin)&(konz < kmax), nval = ff*val; belR = ff*tt/cb;
        else ff1=A/2+ww, ff2=A/2-ww, break,
    end
end

% compff=[km-konz, kz-konz, ff-1],

% -----
function [kz,dkz] = iiso(bl)
% kz = iiso(bl) inverse Isotherme beladung --> konzentration
% und deren Ableitung
global KLnorm f1 nenner = f1-KLnorm*bl;
kz = bl/nenner; dkz=f1/nenner^2;
% -----
function gew = simpsongewichte(dx,pn,ch)
% gew = simpsongewichte(dx,pn) Gewichte f"ur Simpson-Integration, pn Punkte
gew=dx*ones(1,pn); % Gewichte f"ur Trapez Integration, und Simpson:
gew([1,end])=gew([1,end])/2;

switch ch case 'S' gew(2:2:end)=2*gew(2:2:end); gew=gew/1.5; end
% -----
function pval = stammfkt(arg,val)
% pval = stammfkt(arg,val) interpretiert val=val(arg)
% und integriert, tval nur Trapez, pval mit Parabelkorrektur
% TRY: arg=8*[0:5]/10; val=(arg).^3; [tval,pval]=stammfkt(arg,val);
% plot(arg,val,arg,tval, arg,pval,arg,1/4*arg.^4,'ok')

dx=arg(2:end)-arg(1:end-1); trapez=(val(2:end)+val(1:end-1))/2.*dx;
tval=cumsum([0,trapez]);

```

```

%----- Parabel-Korrektur-----
dx=[dx, dx(end)];    val=[val,val(end)];    % Zusatzpunkt am Ende
qdx=dx(2:end)./dx(1:end-1);

pval = (val(3:end) - val(2:end-1) ) +(val(1:end-2) -val(2:end-1)).*qdx;

parabel=-pval/6 .*dx(1:end-1) ./qdx ./(1+qdx);

ptrapez=trapez+parabel; pval=cumsum([0,ptrapez]);

```

N Sourcecodes des Programmes *ts-netz2-Lm* und seiner Unterprogramme

N.1 *ts-netz2-Lm*

```
function
[t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts]=...
    ts_netz2_Lm(x0,y0,tgesamt,sgesamt,n_t,n_s,p_t,p_s)

% ts_netz berechnet x,xy xs ys, von t und s.
% es gibt x ...ys als matritzen der groesse t(zeilen) und s(spalten) aus.
% vorsicht mit n_s und n_t, haben nichts mit NS, NF zu tun!

%TRY: [t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts]=ts_netz2_Lm(1,0,1.5,1,2,2,200,50);

%% try: [t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts]=ts_netz2_Lm(1,0,0.1,0.1,2,2,20,20);
%% try: [t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts]=ts_netz2_Lm(1,0,1,1,2,2,1000,1000);

global NF NS KL qm KLnorm punkte_t
global punkte_s vstrom masse rhoschuett dp
global ks dfilter eb mmstoff tkelvin c0

% ***** !!! ***** INPUTFILE ***** !!! *****
%-----INPUTFILE -----

% ANWEISUNGEN: eingabe STRENG in SI einheiten!!

vstrom=0.00016/3600; % cbm/s,
masse=0.0115;        % kg
rhoschuett=333;      % kg/cbm
dp=0.6;              % cm
dp=dp/100;           % m
%ks=1;               % platzhalter, wird vorerst aus kl abgeschaetzt,
dfilter=0.02;        % m
eb=0.339623;         % (ohne einheit),
mmstoff=794;         % g/mol,!!! Abweichung von SI
tkelvin=298;         % K
KL=5000;             % Einheit: Kehrwert von c0!
qm=0.6;              % wie q, i.d.r. q in kg/kg
                    % hier q in mol/kg und c in mol/cbm)
c0=0.128;            % Einheit: Kehrwert von KL!!
                    %0.1 mol/cbm=0.1 mmol/L=100mikromol/L
                    %=ca 100mg/L rein=ca200mg/L tech

% anzahl der zu berechnenden punkte:
punkte_t=p_t+1; punkte_s=p_s+1;
%" +1" für Bilder. die kommen dann bei Eingabe von n*100 für ps, pt hin!
%(wg. Bildpunktzahlbegrenzung)
% -----INPUTFILE ENDE; weitere Parameter -----
```

```

[nf, ns, ksav, klav]=sorbpara_Lm1
NF=nf; NS=ns; Klnorm=KL*c0;

% ***** Parameter ENDE *****

% ----- INITIALISIERUNG: -----

% Schritt 1: die t-achse wird initialisiert
[y_tachse,xs_tachse,ys_tachse,t] = tt_achse_Lm(x0,y0,tgesamt,n_t);

x_tachse=ones(1,punkte_t); % x_tachse soll genauso lang sein; alle =1

dt=tgesamt/(punkte_t)

% Schritt 2: die s-achse wird initialisiert
[x_sachse,xs_sachse,ys_sachse,s] = s_achse_Lm(x0,y0,sgesamt,n_s);
y_sachse=s-s; % y_sachse soll genauso lang sein; alle =0
ds=sgesamt/(punkte_s);

% ----- Ergebnismatrizen anlegen -----
y_alle=zeros(punkte_t,punkte_s); x_alle=zeros(punkte_t,punkte_s);
xs_alle=zeros(punkte_t,punkte_s); ys_alle=zeros(punkte_t,punkte_s);
% ----- Ergebnismatrizen anlegen ENDE / -----

% ----- INITIALISIERUNG ENDE/-----

% ----- ITERATION: -----
% Nun folgt die Iteration: y fuer die naechste s_achse
% also fuer t=t0+dt, wird berechnet.
% danach wird aus x,y an der stelle (s0, t0+dt) auch x berechnet
% wir haben also nach dem 1.It. Schritt:
% x,y von t und t+dt fuer alle s.

% -----werte auf Achse t=0 : -----
y_alle(1,:)=y_sachse; % (1,:) = 1. Zeile
x_alle(1,:)=x_sachse; xs_alle(1,:)=xs_sachse; ys_alle(1,:)=ys_sachse;

% -----werte auf Achse s=0 : -----
y_alle(:,1)=y_tachse'; % (:,1) = 1. Spalte
x_alle(:,1)=x_tachse'; xs_alle(:,1)=xs_tachse'; ys_alle(:,1)=ys_tachse';

% ----- Iterationsschleife fuer die s-achsen -----
% jedes neue ti ist eine komplette neue ortsachse mit allen werten
% =====

for ti=2:punkte_t % so oft fuer t+dt neue s-achse berechnen!
                    % ti = index t

    % ----- Iterationsschleife fuer 1 Durchgang t=konst, also ti=konst!-----
    %-----

```

```

for si=2:punkte_s          % so viele punkte auf jeder s-achse
                           % si = index s
myanf=NF*(x_alle(ti-1,si)-xs_alle(ti-1,si));
yend=y_alle(ti-1,si) + dt*myanf;
    % (ti-1,si) heisst: ein dt vorher, gleicher ort
mxanf=-NF*(x_alle(ti,si-1)-xs_alle(ti,si-1));
xend=x_alle(ti,si-1) + ds*mxanf;
    % (ti,si-1) heisst: ein ds vorher, gleiche zeit
    % Ableitungen bis auf Vorzeichen gleiche parameter!
    % hier aber von versch. stellen (t,s) aus.
[xsend,ysend]=find_xs_ys_Lm(xend,yend);

myend=NF*(xend-xsend);
mymittel=0.5*myanf+0.5*myend;
yneu=y_alle(ti-1,si) + dt*mymittel;
    % hier koennte xs mit yneu neu berechnet werden!

mxend=-NF*(xend-xsend);
mxmittel=0.5*mxanf+0.5*mxend;
xneu=x_alle(ti,si-1) + ds*mxmittel;

[xsneu, ysneu]=find_xs_ys_Lm(xneu,yneu);

% AKTUALISIEREN:

y_alle(ti,si)=yneu(1,1); % (1,1) ist ueberfluessig (size(yneu)=1,1)
x_alle(ti,si)=xneu(1,1); % aber das weiss MATLAB nicht
xs_alle(ti,si)=xsneu(1,1);
ys_alle(ti,si)=ysneu(1,1);
end
% ----- Iterationsschleife s,t=konst, ENDE/ jetzt naechstes s -----

zeile=ti    % info fuer zuschauer!

% Aktualiesierung erfolgt in si= Schleife,
%doppelschleife: durchlauf von erst s=1 bis ende fuer ein t, dann naechstes t,

%jetzt naechstes t:

end

% ----- Iterationsschleifen ENDE/ -----

% ===== ERGEBNISSE =====
y_ts=y_alle; x_ts=x_alle; xs_ts=xs_alle; ys_ts=ys_alle;

% ----- ERGEBNISSE: GRAPHIK -----
maxpunkt_t=25; maxpunkt_s=25; bildstep_t=p_t/maxpunkt_t;
bildstep_s=p_s/maxpunkt_s;

%normal:

```

```

%[mesht,meshs]=meshgrid(t,s);
% % === meshgrid(zeilen,spalten)
%mesht=mesht';
%meshs=meshs';

%k=kurz:
[kmesht,kmeshs]=meshgrid(t(1:bildstep_t:end),s(1:bildstep_s:end));
% meshgrid(zeilen,spalten)
kmesht=kmesht'; kmeshs=kmeshs'; color=floor(kmesht./kmesht)

color=color*0;
figure, mesh(kmesht,kmeshs,y_ts(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end),color)
title(['Y (T , S) : Beladung']), xlabel('T'), ylabel('S'),zlabel('Y')

if (1>0) %Schalter: Das Folgende läuft bei (1>0), nicht bei (1<0)

figure, mesh(kmesht,kmeshs,x_ts(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end))
title(['X (T , S) :Konzentration']), xlabel('T'), ylabel('S'),zlabel('X')

figure, mesh(kmesht,kmeshs,ys_ts(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end))
title(['Ys (T , S) : Rand-Bel.']), xlabel('T'), ylabel('S'),zlabel('Ys')

figure, mesh(kmesht,kmeshs,xs_ts(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end))
title(['Xs (T , S) : Rand-Konz.']), xlabel('T'), ylabel('S'),zlabel('Xs')

figure, plot(t, x_ts(:,punkte_s))
title(['DBK, X(T, S= ', num2str(sgesamt), ')']), xlabel('T'), ylabel('X')

% ===== ERGEBNISSE ENDE/ =====

% ===== ERGEBNISSE mit Dimensionen: =====

[tdim,bvdim,vdim,sdim,cdim,qdim,csdim,qsdim]=...
recreate_dim_Lm(t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts,'labor');

%[tdim,bvdim,vdim,sdim,cdim,qdim,csdim,qsdim]=...
%recreate_dim_Lm(t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts,'SI');

[meshbvdim,meshsdim]=meshgrid(bvdim(1:bildstep_t:end),sdim(1:bildstep_s:end));
% meshgrid(zeilen,spalten)
meshbvdim=meshbvdim'; meshsdim=meshsdim';

% BV, s
figure, mesh(meshbvdim,meshsdim,qdim(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end)),
title(['q (BV , s) : Beladung']), xlabel('BV'),
ylabel('s, cm'),zlabel('q, mikromol/gTS')

figure, mesh(meshbvdim,meshsdim,cdim(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end))
title(['c (BV , s) : Konzentration']),
xlabel('BV'), ylabel('s, cm'),zlabel('c, mikromol/L')

```

```

%%% jetzt dieselben Figuren gedreht! manchmal besser sichtbar
% s, BV
figure, mesh(meshsdim,meshbvdim,qdim(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end),color)

title(['q (s , BV) : Beladung']),
xlabel('s, cm'), ylabel('BV'),zlabel('q, mikromol/gTS')

figure, mesh(meshsdim,meshbvdim,cdim(1:bildstep_t:end,1:bildstep_s:end),color)

title(['c (s , BV) : Konzentration']), xlabel('s, cm'),
ylabel('BV'),zlabel('c,mikromol/L')
%%%% Ende gedreht

figure, plot(bvdim, x_ts(:,punkte_s))

title(['DBK, c(BV, s-stelle=', num2str(sgesamt),')']),
xlabel('BV'), ylabel('c/c0')

%EXPORT=====
outputdbk=[bvdim',x_ts(:,punkte_s)]; wklwrite('dbknetz',outputdbk);
%EXPORT=====ENDE
end % if 1<0

```

N.2 *sorbpara-Lm*

```

function [nf,ns, ksav, klav]=sorbpara_Lm1

global NF NS KL punkte_t punkte_s
global vstrom masse rhoschuett dp ks
global dfilter eb mmstoff tkelvin
global qm c0

% sorbpara() berechnet die parameter fuer die DBK berechnung
% eingabe STRENG in SI einheiten!! z.B.
% vstrom=8.33-08cbm/s, masse=0.1 kg (100g), rhoschuett=700kg/cbm
% dp=1e-03m (1mm) ,
% dfilter=0.02m (2 cm), eb=0.3 (ohne einheit),
% mmstoff=800g/mol,tkelvin,

% -----1. Allgemein -----
ksav=1.2*10^-6;%-6
eta=0.00089; rho=1000; % Wasser, um 20 C, in Pa s, bzw kg/cbm
ni=eta/rho aquer=pi*(dfilter/2)^2 vl=vstrom/aquer vreal=vl/eb av=6*(1-eb)/dp;
h=masse/(rhoschuett*aquer);

% -----2. Filmdiffusion -----
% diff1= 5.595*(10^-14)*tkelvin / (eta*mmstoff^0.53) %nach Worch (1983)
diff1=2.8*10^-10 %direkte eingabe

```

```

kl=kl_calc(diff1,ni,eb,dp,vreal)
klav=kl*av %
%klav=0.046 % klav kann hier auch per Hand gesetzt werden
nf=klav*h/vl;

% ----- 3. Korndiffusion -----

ks=ksav/av; q0=qm*c0*KL/(1+c0*KL); ns=ks*av*masse*q0/(vstrom*c0);

% ----- subfunktion kl_calc -----
function kl=kl_calc(diff1,ni,eb,dp,vreal);
Re=dp*vreal/ni; Sc=ni/diff1;
Sh=Sh_calc(Re,Sc,eb);
% Sh=kl*dp/diff1; daher:
kl=Sh*diff1/dp;

% ----- subfunktion Sh_calc-----

function Sh=Sh_calc(Re,Sc,eb);
% Sh_calc berechnet die sherwoodzahl
%fuer die verschiedenen Stroemungsbereiche

% Sh nach Gnielinski
Sh_lam=0.664*(Re^(1/2))*(Sc^(1/3));

Sh_turb=0.037*(Re^0.8)*Sc/(1+(2.443*(Re^-0.1)*(Sc^(2/3)-1)));

Sh_misch=2+(Sh_lam^2+Sh_turb^2)^(0.5);
% Umrechnung nach Schluender fuer Schuettungen:
faktor=1+1.5*(1-eb); Sh_lam=Sh_lam*faktor; Sh_turb=Sh_turb*faktor;
Sh_misch=Sh_misch*faktor;

% Sherwoodzahlen nach Williamson (1963) (einfacher!)
Sh_w1=2.4*eb*Re^0.34*Sc^0.42;
% 0.08<Re<125 (gilt meistens bei Filtern wie hier).

Sh_w2=0.442*eb*Re^0.69*Sc^0.42; % 125<Re<5000

% nun auswahl der zur Stroemungsart passenden sherwoodzahl:
% !!! nur EINE der Auswahlzeilen aktivieren!!!
% (entsprechend der gewählten Formel)

% zunaechst: Gnielinski/ Schluender

if (Re*Sc>500)&(Sc<12000) Sh=Sh_misch;

else warning='Sc*Re or Sc out of range for Gnielinski', end

% oder (williamson):
%if (Re<=125)&(Re>0.08), Sh=Sh_w1;
%elseif (0.08<Re)&(Re>125)&(Re<=5000), Sh=Sh_w2;

```

```
%else Sh='Re ausserhalb Bereich'; end

% ((andere korrelationen koennen hier eingebaut werden))
```

N.3 *find-xs-ys-Lm*

```
function [xs,ys] = find_xs_ys_Lm(x,y)

% find_xs_ys_Lm(x,y) dient normalerweise als unterprogramm zu ts_netz2_Lm.
% entfernt man die auskommentierungen fuer die eingabe von NF NS und KLn timer
% so ist das programm auch alleine lauffaehig.

% Das Programm erlaubt, Zeilen fuer x und y einzugeben,
% try: [xs,ys] = find_xs_ys_Lm([0.5,0.5,0.5,0.5],[0.4,0.3,0.2,0.1])
% (z.B um "+" oder "-" sqrt zu entscheiden!)

global NF NS KLn timer
% mit KLn timer=KL*c0 wird aus langmuir: Y=X*(1+KLn timer)/(1+x*KLn timer)
% damit:
% xs*(1+KLn timer)/(1+KLn timer*xs) + NF/NS*xs = NF/NS*x+y = xyfest
% Bestimmung von xs gelingt analytisch ueber (NF/NS)quadratische Gleichung:
% xs=0.5*(1+KLn timer+(NF/NS)-wKLn timer)/(KLn timer(NF/NS)) +/- ...
%... Wurzel (0.25*(1+KLn timer+(NF/NS)-wKLn timer)/(KLn timer(NF/NS))^2)

%==FÜR TESTZWECKE (=find-xs-ys als sebständiges programm)==
%NF=35;
%NS=1.4;
%KLn timer=0.1*6000;
%==FÜR TESTZWECKE===ENDE

xyfest = x.*(NF/NS) + y;
a = 0.5*(1+KLn timer+(NF/NS)-xyfest*KLn timer)/(KLn timer*(NF/NS)); % a= "p/2"
wrz = sqrt(xyfest/((NF/NS)*KLn timer) + a.^2); % "q"= xyfest/((NF/NS)*KLn timer)
xs = xyfest/((NF/NS)*KLn timer) ./ (a + wrz);
% xs = wrz-a; umgeformt mit a^2-b^2= ..
%xs2=-a-wrz; %ergibt negative Werte!

ys = (1+KLn timer)*xs ./ (1+KLn timer*xs);

xs = xs(1,:); ys=ys(1,:);
%1. Spalte, --- gibt aber normalerweise nur noch eine!!
```

N.4 *tt-achse-Lm*

```
function [y,xs,ys,t] = tt_achse_Lm(x0,y0,tgesamt,n)
% t-achse berechnet die werte y, xs, ys, entlang der Achse s=0
% dafuer ist zunaechst x=const=1, jede andere Konst. waere auch moeglich.
```

```

% tgesamt = gesamtzeit (darf groesser 1 sein!)
% n für schrittweite der TEILschritte. anzahl der berechneten punkte ist fest!

global NF NS KL qm KLnorm punkte_t
global punkte_s vstrom masse rhoschuett
global dp ks dfilter eb mmstoff
global tkelvin c0

punkte=punkte_t; n=10*n;

% ----- schritt 1: berechnung von xs, ys offset-----
[xs,ys]=find_xs_ys_Lm(x0,y0); y=y0; t0=0; t=t0;
dt=tgesamt/(punkte*n) % teilschrittweite
yy(1)=y0(1); xxs(1)=xs(1); yys(1)=ys(1);
% sammelvektoren, spaeter ergebnisvektoren
tt(1)=t; for k=2:punkte
    for l=1:n
        [y,xs,ys,t]=iterationstep(x0,y,xs,ys,t,dt);
    end
    yy(k)=y; xxs(k)=xs; yys(k)=ys; tt(k)=t;
end
% Ergebnis:
y=yy; xs=xxs; ys=yys;t=tt;
% bild:
figure, plot(t,y,'rs') title(['t,y (s=0)'])

figure, plot(t,ys,'b+') title(['t,ys (s=0)'])

figure, plot(t,xs,'cd') title(['t,xs (s=0)'])

% ----- subfunction: iterationstep -----
function [yneu,xsneu,ysneu,tneu]=...
iterationstep(x0,yalt,xsalt,ysalt,talt,dt);

global NF NS
% test try: [yneu,xsneu,ysneu]=iterationstep(0,0.903,0.9698)
% myhilf=NF*(x0-xsalt);
myhilf=NS*(ysalt-yalt); % bei gelegenheit vergleichen!
yhilf=yalt+(dt/2)*myhilf; [xshilf, yshilf]=find_xs_ys_Lm(x0,yhilf);
% my=NF*(x0-xshilf);
my=NS*(yshilf-yhilf); % bei gelegenheit vergleichen!

% Ergebnis:
yneu=yalt+my*dt; [xsneu,ysneu]=find_xs_ys_Lm(x0,yneu); tneu=talt+dt;

```

N.5 s-achse-Lm

```

function [x_sachse,xs_sachse,ys_sachse,s] = s_achse_Lm(x0,y0,sgesamt,n)
% s-achse berechnet die werte y, xs, ys, entlang der Achse t=0

```

```

% dafuer ist zunaechst y=const=0, und x(t0)=1.
% WARNUNG: es ergibt sich x(s) fuer t=0 nicht immer gleich 0!!
% n=schrittweite der TEILSchritte. anzahl der berechneten punkte ist fest!

% try: [x_sachse,xs_sachse,ys_sachse,s] = s_achse(1,0,0.5,10)

global NF NS KL qm Klnorm punkte_t
global punkte_s vstrom masse rhoschuetz dp
global ks dfilter eb mmstoff tkelvin c0

punkte=punkte_s % zu berechnende punkte.

% ----- schritt 1: berechnung von xs, ys offset-----
[xs,ys]=find_xs_ys_Lm(x0,y0); x=x0; y=y0; s0=0; s=s0;
ds=sgesamt/(punkte*n) % teilschrittweite
xx(1)=x0; xxs(1)=xs; yys(1)=ys; % sammelvektoren, spaeter ergebnisvektoren
ss(1)=s; for k=2:punkte
    for l=1:n
        [x,xs,ys,s]=iterationstep(y0,x,xs,ys,s,ds);
    end
    xx(k)=x; xxs(k)=xs; yys(k)=ys; ss(k)=s;
end
% Ergebnis:
x_sachse=xx; xs_sachse=xxs; ys_sachse=yys; s=ss;
% bild:
figure, plot(s,x_sachse) title(['s,x-sachse (t=0)'])

% ----- subfunction: iterationstep -----
function [xneu,xsneu,ysneu,sneu]=iterationstep(y0,xalt,xsalt,ysalt,salt,ds);

global NF NS
% test try: [yneu,xsneu,ysneu]=iterationstep(0,0.903,0.9698)
% mxhilf=-NF*(xalt-xsalt);
mxhilf=-NS*(ysalt-y0); xhilf=xalt+(ds/2)*mxhilf;
[xshilf,yshilf]=find_xs_ys_Lm(xhilf,y0);
% mx=-NF*(xhilf-xshilf);
mx=-NS*(yshilf-y0);

% Ergebnis:
xneu=xalt+mx*ds; [xsneu,ysneu]=find_xs_ys_Lm(xneu,y0); sneu=salt+ds;

```

N.6 *recreate-dim-Lm*

```

function
[tdim,bvdim,vdim,sdim,cdim,qdim,csdim,qsdim]=...
recreate_dim_Lm(t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts,dim)
% recreate_dim_Lm berechnet aus dimlosen dim. behaftete groessen zureck.

```

```

% try: [tdim,bvdim,vdim,sdim,cdim,qdim,csdim,qsdim]=...
%recreate_dim(t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts)

global NF NS KL qm KLnorm punkte_t
global punkte_s vstrom masse rhoschuett dp
global ks dfilter eb mmstoff tkelvin
global c0 KLnorm

q0=qm*KL*c0/(1+c0*KL); BV=masse/rhoschuett; h=BV/((dfilter/2)^2*pi);
t_stoech=masse*q0/(vstrom*c0);

tdim=t*(masse*q0/(vstrom*c0)); vdim=tdim*(vstrom); bvdim=vdim/BV;
sdim=s*(h); cdim=x_ts*c0; qdim=y_ts*q0; csdim=xs_ts*c0; qsdim=ys_ts*q0;

switch dim case 'SI',
    t=t;
case 'labor',
    t_stoech_h=t_stoech/3600                % s -> h
    BV_mL=BV*1000000
    h_cm=h*100
    c0_mgL=c0*1000                %mol/cbm -> mikromol/L
    q0_mgg=q0*1000                %mol/kg -> mikromol/g
    tdim=tdim/(3600);                % s -> h
    vdim=vdim*(1000*1000);                % cbm -> mL
    bvdim=bvdim;                % bleibt natuerlich!
    sdim=sdim*100;                % m -> cm
    cdim=cdim*1000;                % kg/m3 -> mg/L
    qdim=qdim*1000;                % kg/kg -> mg/g
    csdim=csdim*1000;                % kg/m3 -> mg/L
    qsdim=qsdim*1000;                % kg/kg -> mg/g

end

```

O Grafik–Output von *ts-netz2-Lm*

Bei Aufruf von *ts-netz* mit Parameterwerten wie im abgedruckten Quelltext mittels:

```
[t,s,x_ts,y_ts,xs_ts,ys_ts]=ts_netz2_Lm(1,0,3,1,2,2,1200,100)
```

(D.h.: $X_0 = 1$, $Y_0 = 0$, Gesamtberechnungszeitraum= 3-mal stöchiometrische Durchbruchzeit, Berechnung für gesamte Filterlänge (1). Je 20-fach kleinere Schrittweite bei Initialisierung, 1200 Zeitpunkte, 100 Ortspunkte.)

wird u.a. folgender grafischer Output erzeugt: Die DBK (Bild O.1), Raum–Zeit–Profile für Konzentration (Bild O.2), Beladung (Bild O.3), Kornrandkonzentration (Bild O.4) und Kornrandbeladung (Bild O.5).

An den Bildern sind u.a. die Auswirkungen einer sehr steilen Isotherme zu beobachten.

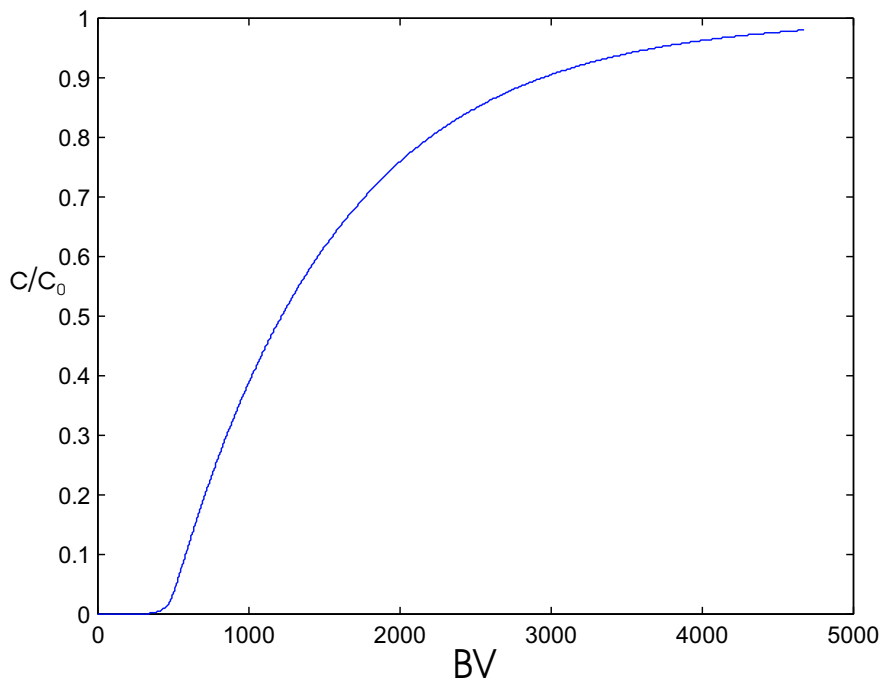


Bild O.1: Output von *ts-netz*: DBK

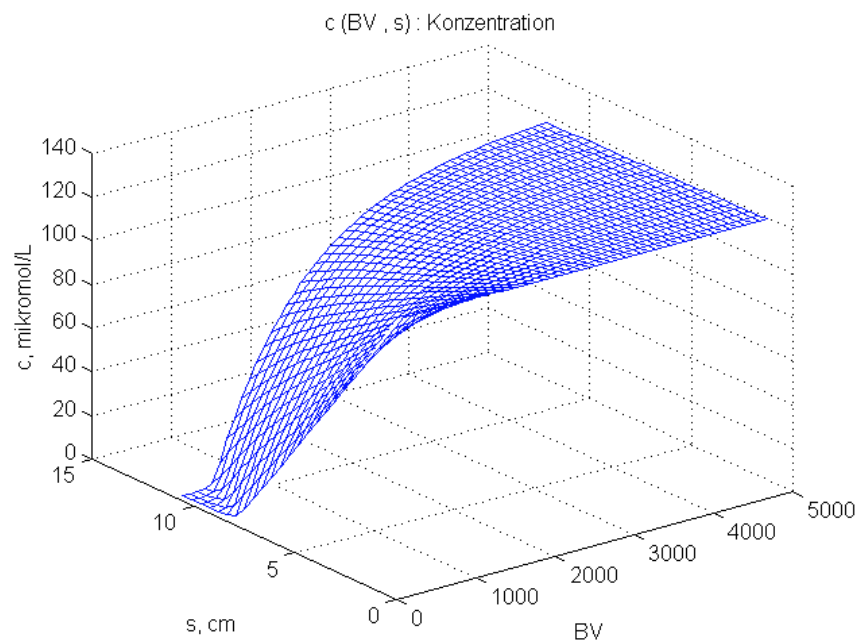


Bild O.2: Output von ts-netz: Konzentrationsprofil

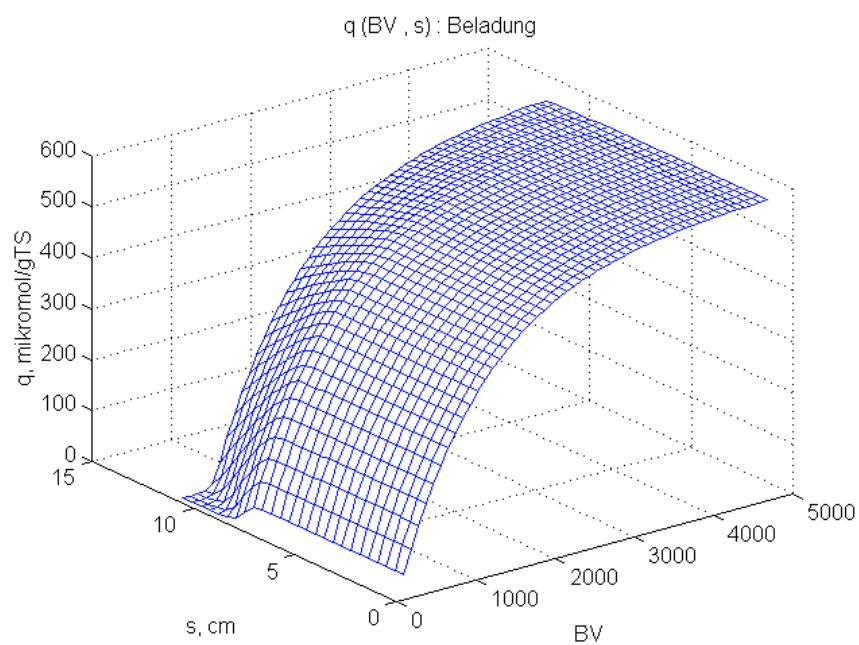


Bild O.3: Output von ts-netz: Beladungsprofil

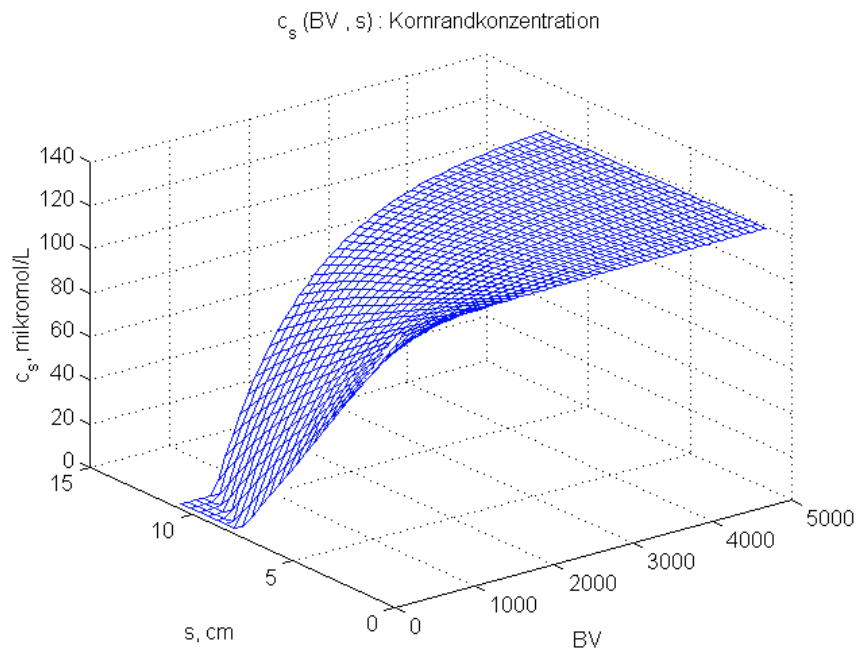


Bild O.4: Output von ts-netz: Konzentrationsprofil, Kornrand

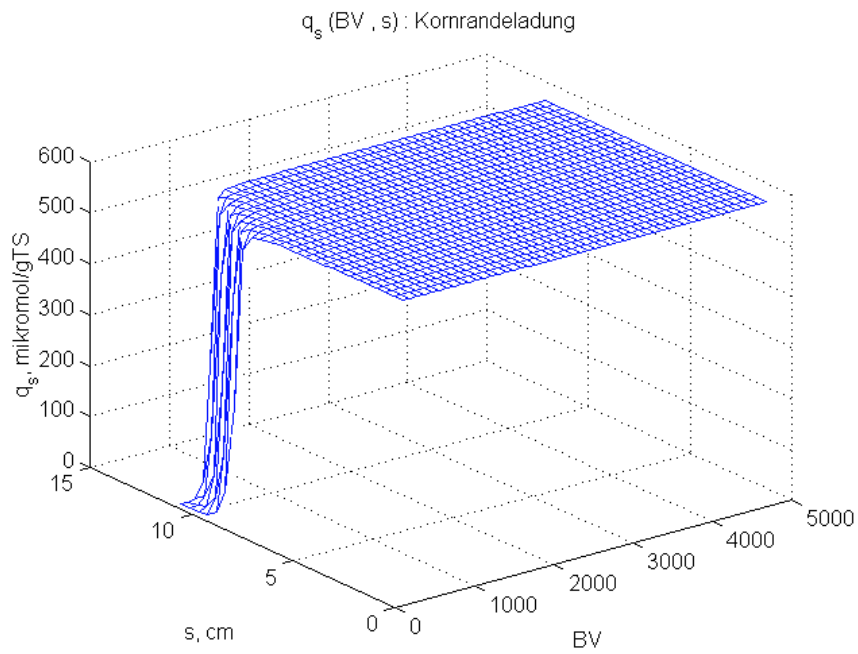


Bild O.5: Output von ts-netz: Beladungsprofil, Kornrand

Literaturverzeichnis

Software

EBDK-La 1.0 (c) Worch E. (1998). Das Programm wurde vom Autor, E. Worch, Universität Dresden, zur Verfügung gestellt.

KIN 1.5 (c) Worch E. (1998). Das Programm wurde vom Autor, E. Worch, Universität Dresden, zur Verfügung gestellt.

korndiffusion (c) Karcher S. und Karcher H. (2000), Programm ist im Anhang dieser Dissertation beschrieben und abgedruckt.

ts-netz2-Lm (c) Karcher S., Karcher H. (2000), Programm mit Unterprogrammen ist im Anhang dieser Dissertation beschrieben und abgedruckt.

Literatur

Al-Degs Y., Khraisheh M. A. M., Allen J., Ahmad M. N. (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Wat. Res. 34,3, 927-935.

Bae S.-H., Motomura H. and Morita Z. (1997). Adsorption Behaviour of Reactive Dyes on Cellulose. Dyes and Pigments 34 (1), 37-55.

Bayer, Produktinformationen. Produktdatenblätter zu den Sorbentien OC1066, OC1064, EP 63, MP 62, MP500, S6328A.

Bayer (o.A.). Lewatit Adsorberpolymere. Technische Daten. Broschüre der Fa. Bayer, ohne Jahresangabe.

Beckmann W., Sewekow U. (1991). Farbige Abwasser aus der Reaktivfärberei: Probleme und Wege zur Lösung - Anfang. Textil Praxis International. April 1991. 46 (4). 346-348. Und: Farbige Abwasser aus der Reaktivfärberei: Probleme und Wege zur Lösung - Fortsetzung. Textil Praxis International. Mai 1991. 46 (5). 445-449.

Beydilli M. I., Pavlostathis S.G., Tincher W. C. (1998). Decolorization and Toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions. Wat. Sci. Tech., 38 (4-5); 225-232.

Behrend R.; Meyer E., Rusche,F. (1905). Ueber Condensationsprocucte aus Glycoluril und Formaldehyd. Jusuts Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 339, 1-137.

- Brecht, B.** Leben des Galilei. in: Brecht, B. Die Stücke, Verlag Suhrkamp.
- Brown D., Hamburger B. (1989).** The degradation of dyestuffs: Part III - Investigations of their ultimate degradability. Chemosphere 16, 1539-1553.
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe) (1995).** C.I. Reactive Black 5 (Nr. 147; Stand: April 1994). BUA-Stoffberichte 145-147, 1-20.
- Burkinshaw S. M. and Graham C. (1995).** Recycling of Exhausted Reactive Dyebaths Dyes and Pigments, Volume 28, Issue 3, 193-206.
- Burkinshaw S. M. and Katsarelias D. (1995).** A Study of the Wash-off and aftertreatment of Dichlorotriazinyl Reactive Dyes on Cotton. Dyes and Pigments, Volume 29, Issue 2, 139-153.
- Burkinshaw S. M. and Katsarelias D. (1997)** The Wash-off of Reactive Dyes on Cellulosic Fibres. Part 2. Monochlorotriazinyl Dyes on Cotton. Dyes and Pigments, Volume 33, Issue 1, 11-31
- Buschmann H.-J., Gardberg A. Schollmeyer, E. (1991a).** Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 1. Entfernung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten, Textilveredelung 26, 153-157.
- Buschmann H.-J., Rader D., Schollmeyer E. (1991b).** Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 2. Entfernung von Direktfarbstoffen. Textilveredelung 26,157-160.
- Buschmann H.-J., Gardberg A., Rader D, Schollmeyer E. (1991c)** Die Entfärbung von textilem Abwasserdurch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 3. Einsatz von festem Liganden. Textilveredelung 26, 160-162.
- Buschmann H.-J.; Cleve E.; Schollmeyer E. (1992).** Cucurbituril as a ligand for the complexation of cations in aqueous solutions. Inorg. Chim. Acta 193, 93-97.
- Buschmann H.-J.; Carvalho C.; Driessen U.; Schollmeyer E. (1993a).** Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 4. Entfernung von Säurefarbstoffen. Textilveredelung 28,167-179.
- Buschmann H.-J.; Gardberg A.; Rader D; Schollmeyer E. (1993b).** Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 5. Einfluß von Textilhilfsmitteln, Textilveredelung 28,179-182.

Buschmann H.-J.; Gardberg A.; Schollmeyer E. (1994). Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 6. Untersuchungen von industriellen Abwässern und zur Regenerierung des Komplexbildners. *Textilveredelung* 29, 58-60.

Buschmann H.-J. (1997). Cucurbiturilcomplexe mit Farbstoffen und anderen organischen Molekülen. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 9, Sfb 193, TU Berlin.

Buschmann H.-J. und Schollmeyer E. (1997). Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 7. Untersuchungen mit Cucurbituril auf verschiedenen Trägermaterialien. *Textilveredelung* 32, 11/12, 249-250.

Buschmann H.-J., Gardberg A., Schollmeyer E. (1998). Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen. Teil 8. Komplexierung von Farbstoffen mit Cucurbituril und der Einfluss von Salzen und Tensiden *Textilveredelung* 34, 3/4, 44-47.

Cee A., Gasparic J.(1968). Chromatographie und Elektrophorese von Vinylsulfon-(Sulfoester)-Reaktivfarbstoffen. *Collection Czechoslov. Chem Commun.*, 33, 1091-1099.

Chinwetkitvanich S.,Tuntoolvest M., Panswad T. (2000). Anaerobic decolorization of reactive dybath effluents by a two stage USAB system with tapioca as a co-substrate. *Wat. Res.*, 34 (8), 2223-2232.

Ciardelli G. Ranieri N. (1998). Water Recycling in the Textile Industry: Several Case Studies. *AWT98 - Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Milano 14.-16. Sept. 1998. 831-838.

Clarke E. A. (1996). Regulatory Affairs. in: Reife und Freeman (1996), 307-316.

Crittenden J. C., Bryant W. C. W., Thacker E. T., Snoeyink V. L., Hinrichs R. L. (1980). Mathematical model of sequential loading in fixed-bed adsorbers. *Journal Wat. Poll. Contr. Fed.* Vol 52, No. 11. 2780-2795.

Dabiri R., Dietsch o., Findenegg G. H. (2000). Temperatur-Wechsel-Adsorptions(TWA)-Verfahren zur Abtrennung von Tensiden aus Spülwässern. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des Sfb 193, Band 13. 93-108.

Dai M. (1997). Mechanism of adsorption for dyes on activated carbon. *J. of Colloid and Interface Science*, 198, 6-10.

Danz, D. (1994). Analytische Verfolgung des biologischen Abbaus von Reaktivfarbstoffen am Beispiel des Remazol Goldgelb 3R, Diplomarbeit am Inst. f. Technischen Umweltschutz u. Inst. f. Synthetische und Analytische Chemie der TU Berlin.

Danz D., Otyakmaz Ö., Buschmann H.-J., Schollmeyer E. (1998). Abtrennung von Aromaten aus Wasser mit dem supramolekularen regenerierbaren Komplexbildner Cucurbituril. *Vom Wasser*, 91, 305-314.

Dick P. K. (1981). *Valis*. Vintage Books, New York.

Driehaus W. (1994). Arsenentfernung mit Manganoxid und Eisenhydroxid in der Trinkwasseraufbereitung. *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15*, Nr. 135, VDI Verlag, Düsseldorf.

Dubrow S.F., Boardman G.D., Michelsen D.J. (1996). Chemical Pretreatment and aerobic-anaerobic degradation of textile dye wastewater. **in:** Reife und Freeman (1996).

Dorfner K., Ed. (1991). *Ion Exchangers*. Walter de Gruyter, New York.

DyStar N.N. (1996). Die neue Remazol RR-Trichromie. *Textilveredelung*, 31 (7/8). 144-148.

Dzombak D. A., Morel F. M. M. (1987). Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. *J. o. hydraulic Engineering*, Vol. 113, No. 4, 430-475.

Dzombak D. A., Morel F. M. M. (1990). Surface complexation modeling - Hydrous ferric oxide. *J. Wiley and sons*, New York etc..

Eichenmüller, B. (1997). Entfernung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Abwässern: Selektive Adsorption und Regeneration der Adsorbentien. Dissertation an der Technischen Universität Berlin, Fachbereich 15, Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie.

Eilers, M. (1996). Entfärbung von Farbabwässern mit Cucurbituril und Ozon. Diplomarbeit FH Ostfriesland, Emden.

Elliot J. (1996). Membrane Filtration Techniques in Dyestuff Recovery. **in:** Reife und Freeman (1996), 215-238.

Enders R. (1996). Untersuchungen und Modellierung der Antimonentfernung aus wässrigen Lösungen durch Fällung, Mitfällung und Adsorption. Dissertation TU-Berlin, Fachbereich 06.

Faust D. S., Aly O. M. (1987). Adsorption processes for water treatment. Butterworth Publishers, Stoneham, USA.

- Flinn A., Hough G. C., Stoddart J. F., Williams D. J. (1992).** Decamethylcucurbit[5]uril. *Angew. Chem.* 104(11), 1550-1551.
- Flor, A. R. (1992):** Reinigung von Abwässern der Textilindustrie in Indonesien. Diplomarbeit, FG Verfahrenstechnik, TU Berlin.
- Freeman, W.A.; Mock, W.L.; Shih, N.-Y. (1981).** Cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 7367-7368.
- Ganesh R., Boardman G. D. and Michelsen D. (1994).** Fate of azo dyes in sludges. *Wat. Res.* 28 (6), 1367-1476.
- Gärtner R. und Koine A. (1996).** Aufbereitung von Polyamidabfällen im Extruder. *Kunststoffberater* 41 (1-2), 33-38.
- Glückauf E. und Coates J. I. (1947).** Theory of Chromatography Part 2.-5. *J. Chem Soc.* 149 (2), 1302-1329; zitiert nach Sontheimer et al. (1985).
- Gnielinski V. (1978).** Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten Kugelschüttungen bei mittleren und großen Peclet-Zahlen. *Verfahrenstechnik* 12, 363-367. Zitiert nach Worch (2000).
- Grütze J., Hoffmann F., Sewekow U., Westerkamp A. (1995).** Ökotoxikologische Anforderungen an Farbstoffsortimente - Parameter für Direkt- und Reaktivfarbstoffsysteme. *Melliand Textilberichte* 10. 875-883.
- Hager D. G. (1973).** Industrial wastewater treatment by granular activated carbon. *Am. Dyestuff Reporter*, 62(11), 69-75.
- Hamlin J. D., Philips D. A. S., Whiting A. (1999).** UV/Visisble spectroscopic studies of the effects of common salt an urea upon reactive dye solutions. *Dyes and Pigments*, 41, 137-142.
- Hihara T., Okada Y., Morita Z. (2000).** The aggregation of triphenyldioxazine reactive dyes in aqueous solution and on cellulosic and nylon substrates. *Dyes and Pigments*, 45, 131-143.
- Helling H. (1992).** Ökologische Aspekte bei Reaktivfarbstoffen. *Internationales Veredler Jahrbuch / Deutscher Färberkalender*, Bd. 96, 166-176.
- Hemmi M., Krull R., Hempel C. D. (1997).** Developing a sequenced batch process for the biological and chemical purification of residual dyehouse liquor. *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung* 9, Sfb 193, TU Berlin.
- Hildebrandt U: (1999).** Untersuchungen zur Adsorption von Arsenat(V) an aktiviertem Aluminiumoxid. Dissertation TU-Berlin, FB6.

Hillenbrand T., Böhm E., Landwehr M., Marscheider-Weidemann F. (1999). Die Abwassersituation in der deutschen Papier, Textil- und Lederindustrie. *gwf Wasser Abwasser* 140 (4), 267-273.

Hu T. L. (1992). Sorption of reactive dyes by aeromonas biomass. *Wat. Sci. Tech.*, 26(1-2), 357-366

Hoffmann, R.; Knoche, W.; Fenn, C.; Buschmann, H.-J. (1994). Host-Guest Complexes of Cucurbituril with the 4-Methylbenzylammonium Ion, Alkali-metal Cations And NH_4^+ . *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (11), 1507-1511.

Jeon, Y.-M.; Kim, J.; Whang, D.; Kim, K. (1996). Molecular Container Assembly Capable of Controlling Binding and Release of its Guest Molecules: Reversible Encapsulation of Organic Molecules in Sodium Ion Complexed Cucurbituril. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 9790-9791.

Jian X., Dai Y., He G., Chen G. (1999). Preaparation of UF and NF poly(phthalazine ether sulfone ketone) membranes for high temperature application. *J.o. Membrane Sc.*, 161, 185-191.

Juang R. S., Wu F. C. and Tseng R. L. (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environmental Technology*, 18, 525-531

Juang R. S., Wu F. C. and Tseng R. L., Lee S. H. (1997a). Adsorption Behaviour of Reactive Dyes from Aqueous Solutions on Chitosan. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 70, 391-399.

Kalliala E., Talvenmaa P. (2000). Environmental profile of textile wet processing in Finland. *Journal of Cleaner Production*, 8, 143-154.

Khare S. K., Srivastava R. M., Panday K. K. and singh V. N. (1988). Removal of basic dye (cristal violet) from water using wollastonite as adsorbent. *Environmental Technol. Letters*, 9, 1163-1172.

Kaps, U.; Kopp, M.; Richter, K. (1990). Quantitative Untersuchungen zur Erfassung der Umweltexpositionen im Bereich der in der Textilveredelung eingesetzten Chemikalien. Umweltforschungsvorhaben des Bundesministers für Umwelt Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsvorhaben 106 02 061, 73.

Karcher S., Kornmüller A. and Jekel M. (1999). Effects of alkaline and alkaline earth cations on reactive dye removal with cucurbituril. *Acta hydrochim. et hydrobiol.* 27(1), 38-41.

- Karcher S., Kornmüller A. and Jekel M. (1999).** Removal of reactive dyes by sorption/complexation with cucurbituril. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 40, 4-5, 425-433.
- Kermer W.-D., Patsch M., Steenken-Richter I. (1993).** Entfärbung von Färbereiabwasser durch langkettige Amine. 1. Colloquium Produktions-integrierter Umweltschutz: Abwässer der Textil und Wollverarbeitung am Inst. f. Umweltverfahrenstechnik, Univ. Bremen, 262-278.
- Kim C. Y., Choi H.-M., Cho H. T. (1997).** Effect of deacetylation on Sorption of Dyes and chromium on Chitin. *J. Appl. Polym. Sc.*, 63(6), 725-736.
- Kornmüller A., Schwaab K., Karcher S., Jekel M. (2000a).** Oxidative regeneration of granulated iron hydroxide adsorbed with reactive dyes. Proceedings of the 2nd International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. May 28-31, 2000 Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Kornmüller A., Schwaab K., Karcher S., Jekel M. (2000b).** Oxidative regeneration of granulated iron hydroxide adsorbed with reactive dyes. *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des Sfb 193*, Band 13. 57-72.
- Kornmüller A., Karcher S., Jekel M. (2000c).** Cucurbituril for water treatment. Part II. *Wat. Res.* (submitted).
- Kudlich M., Hetheridge M. J., Knackmuss H.-J., Stolz A. (1999).** Autoxidation Reactions of Different Aromatic o-Aminohydroxynaphthalenes that are Formed during the Anaerobic Reduction of Sulfonated Azo Dyes. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 896-901.
- Kümmel R., Worch E. (1990).** Adsorption aus wäßrigen Lösungen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Lambert S. D., Graham N. J. D., Sollars C. J. and Fowler G. D. (1997).** Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Wat. Sci. Tech.*, 36(2-3), 173-180.
- Lazlo J. A. (1996).** Preparing an ion exchange resin from sugarcane bagasse to remove reactive dye from wastewater. *Textile Chemist and Colorist*, 28(5), 13-17.
- Lazlo J. A. (1995).** Electrolyte effects on hydrolyzed reactive dye binding to quaternized cellulose. *Textile Chemist and Colorist*, 27(4), 25-27.
- Lazlo J. A. (1994).** Removing Acid Dyes From Textile Wastewater using Biomass For Decoloration. *American Dyestuff Reporter*, 83(8), 17-21, 48.

Lebek J. and Wardas W. (1996). Adsorption of some textile dyes on post vanilin lignin during its precipitation. *Cellulose Chem. Technol.*, 30, 213-221.

Lepri L., Masi F. Lubello C., Verlicchi P., Valeri R., Ciatti L., Dettori P., Masotti I. (1998). Water Reuse in Prato, Italy. Proceedings: Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse, Milano, 14.-16. Sept. 1998.

Low K. S. and Lee C. K. (1997). Quaternized rice husks as sorbent for reactive dyes. *Bioresource Tech.*, 61, 121-125.

Martinola F. und Richter A. (1970). Makroporöse Ionenaustauscher und Adsorbentien zur Aufbereitung organisch belasteter Wässer. *Jahrbuch vom Wasser*, Bd. 37, Verlag Chemie, Weinheim.

Mauer D. (1999, 2000). Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Dieter Mauer, Fa. miontec, Leverkusen.

McKay G., El Geundi M., Nassar M.M. (1987). Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith. *Water Research* 22(3), 1513-1520.

McKay G., Otterurn M. S., Sweeney A. G. (1978). The Removal of Colour from Effluent using various Adsorbents: some Preliminary considerations. *J. Soc. Dyers and Colourists* 94, 8, 375-360.

Michelsen D. L., Fulk L. L., Woodby R. M. and Boardman G. D. (1993). Adsorptive and chemical pretreatment of reactive dye discharges. *ACS Symposium Series*, 518, 119-136.

Meschke C, Buschmann H.-J. u. Schollmeyer E. (1998). Polyrotaxanes and pseudopolyrotaxanes of polyamides and cucurbituril. *Polymer* 40 (4), 945-949.

Minke R., Rott U. (1998). Three-stage process for the economical in-plant treatment and reuse of the industrial waste of a textile finishing industry. AWT98 - Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse. Milano 14.-16. Sept. 1998. 831-838.

Mock W.I., (1995). Cucurbituril. *Topics in Current Chemistry*. Vol 175. 1-24.

Mock W. I., Shih N.-Y. (1986). Structure and Selectivity in Host-Guest Complexes of Cucurbituril. *J. Org. Chem.* 51, 4440-4446.

Mock W. I., Irra T. A., Wepsiec J. P., Adhya M. (1986). Catalysis by Cucurbituril. The Significance of Bound-Substrate Destabilization for Induced Triazole Formation. *J. Org. Chem.* 54, 5302-5308.

Menzel U. (1997). Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen. Dissertation Universität Stuttgart. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 143.

Morais L. C., Freitas O. M., Goncalves E. P., Vasconcelos L. T., Gonzalez C. G. (1999). Reactive dyes removal from wastewater by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process. Wat. Sci. Tech. 33 (4), 979-988.

Neugebauer R. (1997). Einschlußkomplexe des Cucurbituril mit substituierten Ammoniumionen in verdünnter wäßriger Salzsäure. Verlag Hans Jacobs. Zugleich: Dissertation Univ. Bielefeld, 1996.

Normann S. (1987). Sorptionsverfahren. in: Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 206. DVGW, Eschborn.

Omura T. Yokogawa K., Kayane Y., Tezuka Y. (1995). Design and Properties of Reactive Dyes with Heterobifunctional Reactive Systems. Dyes and Pigments 29, 1. 1-21.

O'Neill C., Hawkes F.R., Esteves S., Wilcox S.J. (2000). Anaerobic-aerobic biotreatment of simulated textile effluent containing varied ratios of starch and azo dye. Wat. Res., 34(8), 2355-2361.

Padhye M. R. and Karnik R. R. (1972). Adsorption of dyes from partially aggregated state in solution. Indian J. Tech., 9, 320-322.

Pagga U. and Brown D. (1986). The degradation of dyestuffs. Part II. Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15(4), 479-491.

Perkins S. W., Walsh W. K., Reed I. E., Namboodri C. G. (1994). A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal With Ozone. Konferenzbericht: Americ. Assoc. of Textile Chemists and Colorists, Charlotte, USA, 1994. 356-371.

Persson P, Nordin J, Rosenquist, J, Lövgren L, Öhman L. L., Sjöberg, S. (1998). Comparison of the Adsorption of o-Phthalate on Boehmite (γ - AlOOH), Aged γ - Al_2O_3 , and Goethite (α - FeOOH). J.o. Colloid and Interface Sc., 206, 252-266.

Phillips D.A.S., Taylor J.A., Kao Y.C., Ansari I. (1999). The dyeing performance on cotton of reactive dyes containing the alpha-bromoacrylamido group. Dyes and Pigments 43. 153-160.

Polmann K., Beckenridge C. (1996). Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents. *Textile Chemist and Colorist* 28 (4), 31-35.

Porter J. J. (1992). Developing and equilibrium equation for direct dye mixtures on cellulose. *Textile Res. J.*, 62 (4), 236-246.

Porter J. J. (1997). Filtration and recovery of dyes from wastewater. *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung* 9, Sfb 193, TU Berlin.

Prabu H. G., Kaspar A. (1994). Studies on colour removal by activated charcoal. *Textile Dyer and Printer*, 27 (22), 19-21.

Prabu H. G. and Velu A. T. (1995). Colour removal with adsorbents derived from rice husk (part A). *Textile Dyer and Printer*, 28(18), 16-18.

Rearick W. A., Farias L. T. (1997). Water and Salt Reuse in the Dyehouse. *Tex. Chemist and Colorist*. Vol. 29, No. 4, 10-19.

Reife A., Freeman H. S. Eds. (1996). Environmental Chemistry of dyes and pigments. J. Wiley. USA.

Reife A. (1990). Waste treatment of soluble azo acid, direct and reactive dyes using a sodium hydrosulfite reduction pretreatment followed by carbon adsorption. *Book of Papers, National Technical Conference, AATCC, Boston*, 201-204.

Rotard (2000). Gespräch mit Prof. Rotard, TU-Berlin, FG Umweltchemie.

Rock Steven L., Stevens Bruce W. (1975). Polymeric adsorption - ion exchange process for decolorizing dye waste streams. *Tex. Chem. Colorist*, 7, 169-171.

Roy C. and Volesky B. (1978). Activated carbon adsorption process for purification of textile wastewater. *Textile Chemist and Colourist*, 10 (5), 94-101.

Rudolph K. U., Köppke K. E., Korbach J. (1994). Ermittlung des Standes der Abwassertechnik in verschiedenen Branchen. *UBA Texte* 72/95.

Crespi Rosell M., Valdeperas Morell J., Cegarra Sanchez J. (1985). Posibilidad de reciclar las aguas residuales textiles despues de un tratamiento biologico con carbon activado. *Revista de Quimica textil*, 77, 21-32.

Safarik I., Nyumburska K. and Safarikova M. (1996). Adsorption of Water-Soluble Organic Dyes on Magnetic Charcoal. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69, 1-4.

Schönberger H. (1996). The wastewater problem in the textile finishing industry (Zur Abwasserfrage der Textilveredelungsindustrie). Dissertation TU-Berlin, Germany.

Schönberger H., Kaps U. (1994). Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie. UBA Texte 3/94.

Seith R., Böhmer C., Jekel M. (1999). Vergleich konventioneller und neuer Verfahren zur Entfernung von Arsen in der Trinkwasseraufbereitung. gwf Wasser Abwasser, 140, Nr. 10, 717ff.

Shao Y., Martel B., Marcellet M., Weltrowski M. and Crini G. (1996). Sorption of textile dyes on β -cyclodextrin-epichlorhydrin gels. J. Inclusion Phen. Mol. Recogn. in Chem. 25, 209-212.

Shibusawa T., Okamoto J., Abe K. Sakata K., Ito Y. (1998). Inclusion of azo disperse dyes by cyclodextrins at dyeing temperature. Dyes and Pigments, 36 (1), 79-91.

Sierig U. (1999). Untersuchungen zur Kinetik der Adsorption organischer Wasserinhaltsstoffe an Aktivkohle. Dissertation TU Dresden, Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften.

Sigg L., Stumm W. (1991). Aquatische Chemie. 2. durchgesehene Auflage. B.G. Teubner, Stuttgart.

Smith H. M. (1996). U.S: Safty Health and Environmental Regulatory Affairs for Dyes and Pigments. in: Reife und Freeman (1996), 295-306.

Sontheimer H., Frick B. R., Fettig J., Hörner G., Hubele C., Zimmer G. (1985). Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. DVGW Forschungsstelle Universität Karlsruhe.

Sontheimer H. (1991). Trinkwasser aus dem Rhein? Academia Verlag, St. Augustin.

Sosath F., Libra J., Link W., Wiesmann U. (1996). Biologisch-chemische Behandlung von Abwässern der Textilfärberei unter Einsatz eines neuen Rotationasscheibenreaktors. Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer. Sfb 193. Arbeits- und Ergebnisbericht 1994-1995-1996, 23-56.

Sosath F., Libra J., Wiesmann U. (1997). Combined biological and chemical treatment of textile dye-house wastewater using rotating disk reactors. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 9, Sfb 193, TU Berlin.

StBA - Statistisches Bundesamt - (1995-1998a). Produzierendes Gewerbe, Fachserie 4, Reihe 4.1.1(erscheint jährlich), Verlag Metzler/Poeschel.

StBA - Statistisches Bundesamt - (1987-1998b). Produzierendes Gewerbe, Fachserie 19, Reihe 2.2(**erscheint jährlich**), Verlag Metzler/Poeschel.

StBA - Statistisches Bundesamt - (1996). Lange Reihen zur Wirtschaftsentwicklung 1996, Verlag Metzler/Poeschel.

StBA - Statistisches Bundesamt - (1995c). Statistik der Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1995. Abwasser im Textilgewerbe.

Storm T.(1999). Persönliche Mitteilung, Thomas Storm, TU-Berlin, Fakultät 3, FG Wasserreinhaltung.

Teermann I. P., Jekel M. R. (1999). Adsorption of humic substances onto β -FeOOH and its chemical regeneration. Wat. Sci. Tech. , Vol. 40, No.9, 199-206.

Teermann I. P., Jekel M. R. (2000a). Besonderheiten bei der Sorption von Carbonsäuren an einem Adsorbermaterial aus β -FeOOH. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des Sfb 193, Band 13. 73-92.

Teermann I. (2000b). Untersuchungen zur Huminstoffsorption an β -Eisenoxidhydrat. Dissertation TU-Berlin, FB6.

Teermann I. (2000c). Persönliche Mitteilung.

Tekleab T. (1997): Dissertation Universität Duisburg.

Thomanez E., Bardtke D. & Köhler E. (1987). Untersuchungen zur Entfärbung von kommunalem Abwasser mittels biologisch sich regenerierender Aktivkohle. Teil 1. gwf wasser abwasser, 128(8), 432-441

UBA (1999). Neuentwurf Anhang 38 zur AbwV. Stand 21.9.1999.

Ullmanns (1982). Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 22, Textilfärberei.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A 22, (1993). Reactive Dyes, 651-664.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A 26, (1995). Textile Dyeing, 354-477.

Ulmer M. (1998). Zur Adsorption aromatischer Sulfonate an Aktivkohle. Dissertation Universität Karlsruhe, Fakultät Chemieingenieurwesen.

Vandevivere P.C., Bianchi R., Versraete W. (1998). Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of emerging Technologies. J. Chem Technol. Biotechnol, 72, 289-302.

- Vogel R. (1980).** Die Reaktivfarbstoffe - Versuch einer Gesamtdarstellung. Wirkerei- und Strickereitechnik, 30 (6), 392-399.
- Walker G.M., Weatherley L. R. (1999).** Kinetics of Acid Dye Adsorption on GAC. Wat. Res. 33(8), 1895-1899.
- Weber E. J. and Stickney V.C. (1993).** Hydrolysis Kinetics for Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. Water Research, Vol. 27, 1, 63-67.
- Whang D., und Kim K. (1997).** Polycatenated two-dimensional polyrotaxane net. J.Am. Chem. Soc. 119. 451-452.
- Wilke and Chang (1955).** Correlation of coefficients in dilute solutions. Am. Inst. of Chem. Engineering J., 1, June 1955, 264-270.
- Williamson J. E., Bazaire K.E., Geankoplis C. J. (1963).** Liquid-phase mass transfer at low Reynolds numbers. Ind. Engng. Chem. Fundam. 2, 126-129. Zitiert nach Worch (2000) und Sontheimer et al. (1985).
- Williamson J. E., Geankoplis C. J. (1963).** Liquid-phase mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. Chem. Fundam. 5, 9-14. Zitiert nach Worch (2000).
- Worch E. (2000).** Adsorptionsprozesse zu Wasseraufbereitung - neuere Aspekte der Prozessmodellierung. Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung 13., TU Berlin, Sfb 193. 3-28.
- Wu G., Koliadima A., Her Y.-S., Matievic E. (1997).** Adsorption of dyes on nanosize modified silica particles. J. Colloid and Interface Sc., 195, 222-228.
- Wu F. C., Tseng R. L., Juang R. S. (1999).** Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels. J. of Haz. Mat., 69, 287-302.