

**Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V.**  
**Postfach 549**  
**09005 Chemnitz**

**Chemnitz, den 25.08.1997**

**Förderkennzeichen: 02 WA 9432/6**

**Forschungsvorhaben:**

**Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten durch chemische  
Umsetzung mit Ampholyten in Verbindung mit Membrantrennverfahren  
und Versuche zum Wiedereinsatz entfärbter Bäder**

**Schlußbericht**

**Abschluß des Vorhabens: 31.03.1997**



**Dr. rer. nat. Rainer Teichmann**  
**Projektleiter**



**Prof. Dr.-Ing. Hilmar Fuchs**  
**Geschäftsführender Direktor**

**Inhaltsverzeichnis**

	Seite	
1	Aufgabenstellung	1
2	Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens	2
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	2
3.1	Experimentelle Untersuchungen zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten	3
3.1.1	Farbstoffauswahl	3
3.1.2	Ampholytauswahl	3
3.1.3	Auswahl der Membranfiltrationstechnik	4
3.1.4	Durchführung der experimentellen Untersuchungen	4
3.1.5	Bewertung der Effekte	4
3.2	Versuche zum Wiedereinsatz entfärbter Bäder und Untersuchungen zur Entsorgung der Konzentrate	5
3.2.1	Wiederverwendung der Permeate	5
3.2.2	Beurteilung der Färbungen	5
3.2.3	Untersuchungen zur Entsorgung der Konzentrate	5
4	Wissenschaftlich-technischer Stand	6
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
6	Ergebnisse	8
6.1	Eliminierung von Reaktivfarbstoffen aus Modellflotten	8
6.1.1	Verwendung von Ampholyt-Handelsprodukten	8
6.1.1.1	Vorversuche zur Auswahl der UF-Membranen	8
6.1.1.2	Einfluß der Ampholytkonzentration auf die Restfarbigkeit	9
6.1.1.3	Einfluß des pH-Wertes auf die Restfarbigkeit	10
6.1.1.4	Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Restfarbigkeit	11
6.1.1.5	Einfluß der Salzkonzentration auf die Restfarbigkeit	12
6.1.1.6	Entfärbungseffekte mit Ampholyt-Handelsprodukten	14
6.1.2	Verwendung von Ampholyt-Modellsubstanzen	16
6.1.2.1	Screening-Tests	16
6.1.2.2	Einfluß von Salz-, Ampholyt- und Farbstoffhydrolysatkonzentration sowie von pH-Wert und Temperatur der Reaktionsführung auf die Restfarbigkeit	17
6.1.2.3	Entfärbungseffekte mit den Copolymeren DMDAAMS und CarbMAS/DAA	20
6.1.2.4	Einfluß des Molekulargewichtes des Polampholyten DMDAAMS auf die Restfarbigkeit	22
6.1.2.5	Entfärbungseffekt mit der optimierten Polyampholyt-Variante DADMAC-MSIIG	24
6.1.2.6	Entfärbungseffekte mit Polyampholyten auf der Basis kommerzieller MSA-Copolymerer	26

	Seite	
6.2	Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Färbereiabwässern	28
6.2.1	Typfärbungen mit Farbstoffen unterschiedlicher Konstitution	28
6.2.1.1	Färbung mit C. I. Reactive Orange 5	29
6.2.1.2	Färbung mit C. I. Reactive Brown 2	30
6.2.1.3	Färbung mit C. I. Reactive Red 120	31
6.2.1.4	Färbung mit C. I. Reactive Yellow 1	32
6.2.1.5	Färbung mit C. I. Reactive Blue 109	33
6.2.1.6	Färbung mit C. I. Reactive Yellow 17	34
6.2.1.7	Färbung mit C. I. Reactive Blue 19	35
6.2.1.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Typfärbungen	36
6.2.2	Kombinationsfärbungen	38
6.2.2.1	Färbung mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 198	39
6.2.2.2	Färbung mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Blue 5	39
6.2.2.3	Färbung mit C. I. Reactive Blue 4 und C. I. Reactive Yellow 1	40
6.2.2.4	Färbung mit C. I. Reactive Orange 82, C. I. Reactive Orange 10742 und C. I. Reactive Red 180	
6.2.2.5	Färbung mit C. I. Reactive Yellow 15, C. I. Reactive Orange 16 und C. I. Reactive Blue 19	43
6.2.2.6	Färbung mit C. I. Reactive Black 5, C. I. Reactive Yellow 17 und C. I. Reactive Orange 16	44
6.2.2.7	Färbung mit C. I. Reactive Black 5 und C. I. Reactive Red 198	44
6.2.2.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Kombinationsfärbungen	45
6.3	Wiederverwendung entfärbter Permeate für Reaktivfärbungen	47
6.3.1	Verwendung gereinigter Abwässer für Typfärbungen	47
6.3.1.1	Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 unter Verwendung von entfärbten Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Red 120, C. I. Reactive Blue 109 und C. I. Reactive Blue 19	47
6.3.1.2	Färbungen mit C. I. Reactive Blue 109 unter Verwendung von entfärbten Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Blue 109, C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 19	51
6.3.1.3	Färbungen mit C. I. Reactive Blue 19 unter Verwendung von entfärbten Permeaten aus Abwässern der Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 109	53
6.3.1.4	Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 1 unter Verwendung von entfärbten Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 1 und C. I. Reactive Blue 109	55
6.3.2	Verwendung gereinigter Abwässer für Kombinationsfärbungen	57
6.3.2.1	Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 198 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1, 4 und 7	58

	Seite	
6.3.2.2	Färbungen mit C. I. Reactive Blue 4 und C. I. Reactive Yellow 1 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1, 4 und 7	60
6.3.2.3	Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 1, C. I. Reactive Orange 16 und C. I. Reactive Blue 19 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1 und 4	63
6.3.2.4	Färbungen mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Blue 5 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbung 2 und einer Typfärbung mit C. I. Reactive Blue 109	65
6.3.2.5	Färbungen mit C. I. Reactive Black 5, C. I. Reactive Yellow 17 und C. I. Reactive Orange 16 unter Verwendung des Abwassers der Kombinationsfärbung 8	67
6.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wiedereinsatz entfärbter Permeate	69
6.4	Untersuchungen zu Möglichkeiten der Konzentrat-Entsorgung	69
6.5	Vergleichende Untersuchungen mit kationischen Flockungsmitteln	73
7	Nutzen und Verwertbarkeit	76
8	Andere einschlägige F/E-Ergebnisse	77
9	Veröffentlichung des Ergebnisses	78
10	Literaturverzeichnis	79
<b>Anlage 1:</b>	Abschlußbericht des IAP Teltow: „Chemische Synthesen von Polyampholyten auf Basis von Maleinsäurederivaten und Diallylammoniumverbindungen durch radikalische Polymerisation“	
<b>Anlage 2:</b>	Patentanmeldung Verfahren zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten aus Abwässern	

## 1 Aufgabenstellung

Reaktivfarbstoffe spielen aufgrund ihrer umfangreichen Farbpalette mit sehr brillanten Farbtönen und hohen Farbechtheiten in der modernen Cellulosefärberei eine entscheidende Rolle, bereiten aber dem Textilveredler im Hinblick auf das Abwasser die größten Sorgen. Aufgrund ihres Fixiergrades von 50 - 90 % gelangen hohe Mengen an Restfarbstoffen und Farbstoffhydrolysaten ins Abwasser, die in mechanisch-biologischen Kläranlagen weder abgebaut noch ausreichend an Belebtschlamm adsorbiert werden. Somit können diese Farbstoffe bei hohen Produktionsanteilen an reaktiv gefärbten Artikeln, hohen Einleitungsanteilen der Textilbetriebe und bei niedriger Aufnahmekapazität der Vorfluter zu farbigen Kläranlagenabläufen führen und damit zum Umweltproblem werden.

Um den Forderungen des Gesetzgebers - gemäß Anhang 38 zur Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift - Rechnung zu tragen, besteht für den Textilveredler die Aufgabe, u.a. die Farbigekeit des Abwassers entscheidend zu reduzieren.

Die Farbstoffhydrolysate müssen durch geeignete Maßnahmen aus dem Abwasser entfernt werden. Möglichkeiten dazu sind in zahlreichen Arbeiten intensiv untersucht worden. Verschiedene Entfärbungsmethoden sind heute bekannt, wobei jedoch keines der Verfahren eine vollkommen befriedigende Lösung für alle Anwendungsfälle darstellt, wie unter Punkt 4 noch näher erläutert wird.

Ein weiteres gravierendes Problem der Reaktivfärberei ist die hohe Salzfracht, verursacht durch notwendige Kochsalz- bzw. Glaubersalzzusätze, die bis zu 100 g/l betragen können. Das führt in der Kanalisation zu Korrosionsvorgängen und zur Aufsalzung im Vorfluter mit allen nachteiligen Folgen für den Klärprozeß. Demzufolge existieren in einigen Indirekteinleitungsverordnungen bereits Grenzwerte für Sulfat. Für Chlorid weisen die gesetzlichen Bestimmungen zwar noch keine Grenzwerte auf, jedoch kann auch Chlorid den Klärprozeß in höheren Konzentrationen negativ beeinflussen und wirkt noch korrosiver als Sulfat.

In dieser Arbeit soll deshalb ein neues Verfahren zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus ausgezogenen Färbebädern untersucht werden, bei dem der Entfärbungseffekt durch eine chemische Umsetzung der Reaktivfarbstoffhydrolysate mit Ampholyten in Verbindung mit einer nachfolgenden Membranfiltration erreicht werden soll.

Bisherige Arbeiten zur Anwendung von Membrantrennverfahren für die Entfärbung von Abwässern der Reaktivfärberei zeigten, daß ein akzeptabler Effekt nur mittels Umkehrosmose möglich ist.

Da dieses Verfahren jedoch aus wirtschaftlichen Überlegungen heraus für den alleinigen Zweck der Abwasserreinigung nicht prädestiniert ist, wird in dieser Arbeit untersucht, ob durch die chemische Umsetzung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten mit ausgewählten Produkten mit amphoteren Eigenschaften die Bildung von Farbstoff-Hydrolysat/Ampholyt-Addukten möglich ist, die es aufgrund der Molekülgröße und des Molekülbaus der Addukte gestattet, anstelle der Umkehrosmose kostengünstigere Membrantrennverfahren wie Mikro- bzw. Ultrafiltration einzusetzen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit besteht darin, die zwar entfärbten, jedoch noch stark salzhaltigen, alkalischen und damit ökologisch bedenklichen Permeate für den Färbeprozess wiedereinzusetzen, da die hohen Wasser-, Abwasser und Chemikalienkosten bereits bei einmaliger Wiederverwendung beachtliche ökonomische Effekte zur Folge haben könnten.

Des Weiteren sind für die bei der Membranfiltration anfallenden Konzentrate Möglichkeiten zu deren Entsorgung zu untersuchen.

## **2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens**

Im Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. bestehen alle personellen und apparativen Voraussetzungen zur Bearbeitung des Forschungsvorhabens.

Die Fachspezialisten verfügen in ihren Tätigkeitsbereichen über langjährige Erfahrungen, stehen in ständigem Kontakt mit Textilveredlungsunternehmen und besitzen umfangreiche Kenntnisse auf textiltechnologischem, veredlungstechnischem, textilchemischem, analytischem und prüftechnischem Gebiet.

Im Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. existieren sowohl Möglichkeiten zur Färbung unter industriellen Bedingungen als auch im labortechnischen Maßstab. Es sind u. a. Haspelkufe, Baumfärbeapparat, Laborjetfärbeapparat, Laborfärbapparat Multicolor und Laborjigger vorhanden.

Die Labor- und Technikumsausstattungen entsprechen dem Stand der Technik und befinden sich auf einem hohen Niveau.

Prüftechnische Teilbereiche (physikalische, physikalisch-chemische, visuelle Prüfungen; Brennprüfungen; Schutzkleidung; Geotextilien; Technische Textilien; Ökotex-Prüfverfahren) des Sächsischen Textilforschungsinstitutes e. V. sind durch den Deutschen Akkreditierungsrat akkreditiert.

Für die Anwendung der Membrantrenntechnik wurden zu Beginn der Projektbearbeitung mit der Investition einer Labor-Niederdruckfiltrationszelle und diverser Cross-Flow-Filtrationstechnik die materiell-technischen Voraussetzungen geschaffen.

Für die analytischen Untersuchungen der Färbeflotten, Permeate und Konzentrate wurden u.a. die UV-VIS-Spektralphotometer Specord M40 und CADAS 100, das pH-Meßgerät pH537, das IDC-Analysensystem AOX-2, das Meßsystem LUMISTox, das Konduktometer LF 323-B, das Trübungsmeßgerät 2100 N und der Mikro-Prozessor-Titrierstand 665 eingesetzt. Die drei letztgenannten Geräte sind Investitionen im Rahmen dieses Vorhabens.

Die Prüfungen der Gebrauchsechtheiten erfolgten mittels Xenotest 450 LF (Lichtechtheit), Linitest-Gerät (Waschechtheit) und Crockmeter (Reibecktheit).

Für die Bestimmung der Farbdifferenzen stand das Farbmeßgerät Macbeth-Color Eye 3100 zur Verfügung.

Mit der Beschaffung von Ampholyt-Handelsprodukten der Firmen Witco Surfactants GmbH und Zschimmer & Schwarz GmbH sowie von neuartigen Polyampholyt-Versuchsprodukten, die im Rahmen der Leistungen Dritter vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung in Teltow synthetisiert wurden, von Versuchsgewebe aus Baumwolle von der Lautex GmbH Neugersdorf sowie der Bereitstellung von ausgewählten Reaktivfarbstoffen, Chemikalien und Textilhilfsmitteln waren alle materiellen Voraussetzungen für die Bearbeitung des Vorhabens gegeben.

## **3 Planung und Ablauf des Vorhabens**

Gemäß Punkt 1 - Aufgabenstellung - gliedert sich das Vorhaben in folgende zwei Schwerpunkte:

1. Durchführung von experimentellen Untersuchungen zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten
2. Versuche zum Wiedereinsatz entfärbter Bäder (Permeate) und Untersuchungen zu Möglichkeiten der Entsorgung der Konzentrate aus der Membranfiltration

### 3.1 Experimentelle Untersuchungen zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten

#### 3.1.1 Farbstoffauswahl

Die experimentellen Untersuchungen wurden sowohl an Modellflotten als auch an Abwässern von Reaktivfärbungen mit Vertretern der wichtigsten Reaktivsysteme durchgeführt.

Es wurden Farbstoffe mit unterschiedlicher chemischer Struktur ausgewählt, wobei die Anzahl der Sulfogruppen und das Molekulargewicht eine entscheidende Rolle spielten, da vermutet wurde, daß diese Unterschiede Auswirkungen auf den Entfärbungseffekt haben könnten. Die Untersuchungen wurden vorrangig mit folgenden Farbstoffen durchgeführt:

Monochlortriazine:

- C. I. Reactive Orange 5 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 788; 3 Sulfogruppen)
- C. I. Reactive Brown 2 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 966; 4 Sulfogruppen)
- C. I. Reactive Red 120 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 1337; 6 Sulfogruppen)

Dichlortriazine:

- C. I. Reactive Yellow 1 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 714; 2 Sulfogruppen)
- C. I. Reactive Blue 109 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 1041; 5 Sulfogruppen)

Vinylsulfone:

- C. I. Reactive Yellow 17 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 626; 2 Sulfogruppen)
- C. I. Reactive Blue 19 (Anthrachinonfarbstoff, Molekulargewicht: 682; 2 Sulfogruppen)
- C. I. Reactive Black 5 (Azofarbstoff, Molekulargewicht: 868; 4 Sulfogruppen)

Darüber hinaus wurden für Kombinationsfärbungen folgende Farbstoffe verwendet, deren Strukturformeln nicht offengelegt sind:

- C. I. Reactive Blue 198 (Monochlortriazin)
- C. I. Reactive Blue 4 (Dichlortriazin)
- C. I. Reactive Yellow 15 (Vinylsulfon)
- C. I. Reactive Orange 16 (Vinylsulfon)
- C. I. Reactive Orange 107 (Vinylsulfon)
- C. I. Reactive Red 180 (Vinylsulfon)
- C. I. Reactive Red 198 (Vinylsulfon)

#### 3.1.2 Ampholytauswahl

Die ausgewählten Ampholyte sind zum einen Handelsprodukte der Textilhilfsmittel- und Kosmetikindustrie, zum anderen spezielle Neuentwicklungen auf dem Gebiet der wasserlöslichen Polymere, die im Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung im Rahmen der Projektbearbeitung synthetisiert wurden.

Aus den Lieferprogrammen der Textil- und Kosmetikindustrie wurden folgende 5 amphotere Handelsprodukte mit Betain- und Sulfobetainstruktur mit guter Alkali- und Elektrolytbeständigkeit ausgewählt und beschafft:

- Rewoteric AM R 40 (Witco Surfactants GmbH), Alkylamidobetain
- Rewoteric AM B 14 (Witco Surfactants GmbH), Alkylamidobetain
- Rewoteric AM DML (Witco Surfactants GmbH), spez. Alkylamidobetain
- Rewoteric AM CM 5 (Witco Surfactants GmbH), Sulfobetain
- Amphotensid B 4 (Zschimmer & Schwarz GmbH), Alkylamidobetain

Vom Unterauftragnehmer, dem Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung Teltow, wurden für das Untersuchungsprogramm spezielle wasserlösliche Ampholyt-Modellsubstanzen durch Copolymerisation von Maleinsäurederivaten mit Diallylamin- und Diallylammoniumverbindungen synthetisiert.

### **3.1.3 Auswahl der Membranfiltrationstechnik**

In Vorversuchen wurde zunächst die installierte Membranfiltrationstechnik auf die damit erzielbaren Effekte geprüft. In der Niederdruckfiltrationszelle wurden Membranfilter unterschiedlicher Materialien und Porenweiten eingesetzt. Für die Crossflow-Technik wurden chemisch stabile Ultrafiltrationsmembranen auf Basis Polyethersulfon ausgewählt, die von der Porengröße her so beschaffen sind, daß sie die unbehandelten Farbstoffhydrolysatlösungen ungehindert passieren lassen. Es wurden eine Reihe von Membranfiltern unterschiedlicher Trenngrenzen im Bereich von 5000 g/mol bis 50 000 g/mol getestet. Dabei erwiesen sich die Filtrationseinheiten mit den Trenngrenzen 30 000 g/mol und 50 000 g/mol als gut geeignet. Im Verlauf der Bearbeitung konnten in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Polyampholyte auch Membranfilter mit der Trenngrenze 100 000 g/mol verwendet werden. Es zeigte sich, daß mit den Crossflow-Einheiten Sartocoon Micro und Sartocoon Mini deutlich bessere Effekte als mit der Niederdruckfiltrationszelle erzielbar sind, so daß für die experimentellen Untersuchungen zur Entfärbung vorzugsweise diese Technik Anwendung fand.

### **3.1.4 Durchführung der experimentellen Untersuchungen**

Die experimentellen Untersuchungen zur Entfärbung wurden unter Labor- und Technikumsbedingungen zunächst mit Modellflotten und im Fortgang der Arbeit mit Färbereiabwässern durchgeführt. Die Modellflotten wurden durch Hydrolyse ausgewählter Reaktivfarbstoffe bei pH 11 während 2 Stunden bei 80 °C hergestellt. Die Farbstoffhydrolysatkonzentration betrug vorzugsweise 0,2 g/l. Derartige Konzentrationen sind bei Färbungen mittlerer Farbtöne, Fixiergraden von 70-80 % und Flottenverhältnissen von 1:10 bis 1:20 zu erwarten. Für die Untersuchungen an echten Färbereiabwässern wurden sowohl Typ- als auch Kombinationsfärbungen in praxisüblichen Konzentrationen vorgenommen. Jedes Behandlungsbad, das während des Färbeprozesses anfiel, wurde bezüglich seiner abwasserrelevanten Parameter geprüft. Aus diesen Werten ergab sich aufgrund der vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Grenzwerte die Notwendigkeit, das ausgezogene Farbbad, das erste und das zweite, ggf. auch das dritte Spülbad zu reinigen. Die Flotten wurden vereinigt und zur Entfärbung bereitgestellt. Zu diesen Abwässern wurde der Ampholyt unter Rühren zudosiert und die Lösung anschließend membranfiltriert.

Anhand von Modellflotten ausgewählter Monochlortriazin-Farbstoffhydrolysate wurde der Einfluß von Ampholyt-, Farbstoffhydrolysat- und Salzkonzentration sowie von pH-Wert, Zeit und Temperatur bei der Reaktionsführung auf den Entfärbungseffekt untersucht.

### **3.1.5 Bewertung der Effekte**

Die Bestimmung der Restfarbigkeit der Permeate erfolgte mittels Extinktionsmessungen im Absorptionsmaximum.



Als weitere relevante Prüfparameter für die Beurteilung der entfärbten Flotten wurden der CSB, die Durchsichtsfarbzahlen bei 436, 525 und 620 nm, der pH-Wert, die Leitfähigkeit, die Trübung, die Bakterientoxizität und der AOX ermittelt.

Die Ampholyte wurden hinsichtlich ihres CSB und Stickstoffgehaltes geprüft.

### **3.2 Versuche zum Wiedereinsatz entfärbter Bäder und Untersuchungen zur Entsorgung der Konzentrate**

#### **3.2.1 Wiederverwendung der Permeate**

Die ein- bzw. mehrmalige Wiederverwendung der entfärbten, jedoch noch salz- und alkali-haltigen Abwässer für den erneuten Prozeß der Reaktivfärbung erforderte, die Bedingungen hinsichtlich der möglichen Einsatzmenge an Permeat und der Steuerung des Färbeverlaufes durch Salz- und Alkalidosierung je nach Abwasseranteil zu ermitteln.

Die Anteile an Abwasser und Frischwasser im Färbebad wurden variiert. Es wurde mit 33,3 %; 50 % und 100 % Abwasser gearbeitet. Die Gestaltung des Färbeprozesses erfolgte so, daß pH-Wert und Leitwert den Werten einer Färbung mit 100 % Frischwasser entsprachen. Diese Färbung diente in jedem Fall zum Vergleich.

Die Permeate wurden sowohl für Färbungen des gleichen Reaktivsystems als auch für Färbungen mit anderen Reaktivkomponenten verwendet. In der Mehrzahl der Fälle wurden die Permeate der Typfärbungen erneut wieder für Typfärbungen und die Permeate der Kombinationsfärbungen für Kombinationsfärbungen eingesetzt.

#### **3.2.2 Beurteilung der Färbungen**

Die Bewertung der unter Verwendung von entfärbtem Abwasser erstellten Färbungen erfolgte im Hinblick auf Egalität, Farbtonreue und Gebrauchsechtheiten durch Vergleich zu den Färbungen, die mit Frischwasser vorgenommen wurden. Der visuelle Vergleich wurde dabei durch die farbmetrische Auswertung ergänzt.

Folgende Gebrauchsechtheiten wurden bestimmt:

- Lichtechtheit nach DIN 54004
- Waschechtheit 60 °C nach DIN EN 20 105 C 03
- Reibechtheit nach DIN EN ISO X12
- Schweißechtheit nach DIN EN ISO 105 E04

Von den Abwässern der Färbungen wurden die pH-Werte, die Leit- und CSB-Werte sowie die Durchsichtsfarbzahlen ermittelt und mit den Standardfärbungen verglichen.

#### **3.2.3 Untersuchungen zur Entsorgung der Konzentrate**

Ziel der orientierenden Untersuchungen war es, zu testen, ob die Konzentrate durch Elektrolyse bzw. Ozonisierung in Verbindung mit UV-Oxidation soweit aufgearbeitet werden können, daß eine problemlose Entsorgung mit dem Abwasser möglich ist. Als Prüfparameter dienten Restfarbigkeit, Durchsichtsfarbzahlen, CSB und pH-Wert.

Hierfür stand eine Labor-Elektrolysezelle zur Verfügung, die aus einem thermostatisierbaren Becherglas mit 2 l Inhalt und einem darin befindlichen sogenannten Elektrodenstack (stabförmige Elektroden, durch nichtleitendes Material miteinander verbunden) besteht.

Die Untersuchungen zur Ozonisierung wurden in einem Labor-Glasreaktor vorgenommen, in den gleichzeitig zur Ozonanwendung noch ein UV-Strahler eingesetzt werden kann.

In weiteren Versuchen wurde geprüft, ob es möglich ist, den Ampholyt/Farbstoffhydrolysat/Komplex aufzuspalten und anschließend den Ampholytanteil abzutrennen und ggf. wieder zu verwenden.

#### 4 Wissenschaftlich-technischer Stand

Zum interessierenden Sachverhalt wurde anhand folgender Quellen recherchiert:

- Datenbank TOGA des FIZ Technik, Frankfurt a. M. (Recherchezeitraum 1978 bis Juli 1996), Möglichkeit zur online-Datenbankrecherche
- Chemiedatenbanken DECH und DKII des FIZ Technik.

Möglichkeiten zur Entfärbung von Abwässern aus der Reaktivfärberei sind in zahlreichen Arbeiten untersucht worden.

Zur Entfernung der Reaktivfarbstoffe bzw. der Hydrolysate wurden folgende Verfahrensprinzipien erprobt:

- Fällung/Flockung;
- Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen
- Oxidation/Reduktion
- Adsorption
- Ionenaustausch
- biologische Reinigung
- Membrantrennverfahren

Diese Verfahren weisen alle mehr oder minder Nachteile auf.

Fällungs-/Flockungsverfahren, die überwiegend Eisen- oder Aluminiumsalze als primäre Flockungsmittel und organische Polymere als sekundäre Flockungsmittel erfordern, sind mit dem Anfall zusätzlicher Schlämme verbunden, dessen Entsorgung weitere Probleme verursacht. Kationische Flockungsmittel, die mit dem Reaktivfarbstoff-Hydrolysat schwer lösliche Ionenpaare bilden, besitzen den Nachteil, daß bei einer Überdosierung die Entfärbungswirkung deutlich geringer wird. Sie sind auch ökologisch bedenklich, da sie schlecht biologisch abbaubar sind sowie häufig den Abwasserparameter Stickstoff zusätzlich eintragen [1].

Bei einem weiteren Verfahren werden mit Hilfe makrocyclischer Liganden Farbstoff-Einschlußverbindungen gebildet. Die Entfärbungseffektivität ist hierbei von der Molekülstruktur des Farbstoffes und vom pH-Wert abhängig. Zudem konkurrieren Salze mit den Farbstoffen um den makrocyclischen Liganden. Die Entfernung von Farbstoffen durch ungelösten macrocyclischen Liganden, der als Füllmaterial in Säulen verwendet wird, bedingt dessen polymere Fixierung und führt außerdem zu weiteren Problemen bezüglich der Regenerierung der Säulen, die mittels Ionenpaarextraktion der Farbstoffe erreichbar sein soll [2].

Als Oxidationsmittel können Chlor, Ozon und Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.

Bei der Oxidation durch Chlor bzw. Hypochlorit entstehen chlororganische Verbindungen, die zum AOX des Abwassers beitragen. Aus ökologischen Gründen ist eine derartige Behandlung heute nicht mehr praktikierbar [3].

Für die Ozonanwendung ist aus Sicherheitsgründen ein hoher technischer Aufwand erforderlich. Zudem ist die Einwirkungszeit relativ lang, dies bedeutet relativ große Behandlungsaggregate. Die erheblichen Investitions- und Betriebskosten stehen bisher einer industriellen Anwendung entgegen [4, 5].

Aus Arbeiten von Pitroff und Gregor [7] ist bekannt, daß der Entfärbungseffekt bei einer UV-Oxidation in Verbindung mit Wasserstoffperoxid stark vom Farbton abhängig ist. Während rote und blaue Reaktivfarbstoffe mit Hilfe von UV-Licht entfärbt werden können, ist das bei Gelb- und Grüntönen nur mit der Kombination UV/Wasserstoffperoxid möglich.

Der UV-Anwendung sind in der Textilabwasserbehandlung jedoch durch zu geringe Eindringtiefe aufgrund der Farbigkeit und der Schwebstoffe sowie durch Belagbildung häufig Grenzen gesetzt.

Entscheidende Nachteile der Anwendung von Wasserstoffperoxid in Verbindung mit Eisen-II-sulfat (Fenton's Reagens) sind die zusätzliche Aufsalzung durch Einstellung auf pH 3 - 4 während der Reaktion und die anschließende Neutralisation sowie der anfallende Schlamm.

Der Entfärbungseffekt hängt stark von der Struktur der Farbstoffe ab. Schwer oxidierbare Farbstoffe benötigen die achtfache Menge an Wasserstoffperoxid wie leicht oxidierbare, woraus erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der exakten Dosierung entstehen [8].

Die reduktive Entfärbung mittels Natriumdithionit bzw. Schwefliger Säure und deren Salzen erfordert in vielen Fällen noch eine Nachreinigung, z. B. Adsorption an Aktivkohle und führt zu Abwasserbelastungen durch Sulfid und Sulfat sowie möglicherweise zu toxischen Spaltprodukten [3, 5].

Reine Adsorptionsverfahren, die u. a. Aktivkohle, Braunkohlenkoks, Aluminiumoxid oder Aktivtonerde als Adsorbens einsetzen, konnten sich aufgrund der damit erzielbaren geringen Entfärbungsleistungen und der Entsorgungsschwierigkeiten für beladene Adsorbentien sowie hoher Kosten nicht durchsetzen. Im Labormaßstab wurde auch Polyamid als Polymer mit großer Oberfläche hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als Adsorbens geprüft. Dabei wurde gefunden, daß ein Polymerabbau bis zu einem definierten Molekulargewicht erforderlich ist, um Polyamid als Adsorptivreiniger wirkungsvoll einzusetzen; die industrielle Anwendbarkeit scheint daher sehr in Frage gestellt [9].

Eine weitere, im Labormaßstab geprüfte Methode zur Abwasserentfärbung stellt die Ionenpaarextraktion mit langkettigen aliphatischen Aminen im sauren Medium dar. Die Trennung in eine angereicherte organische und eine abgereicherte wäßrige Phase gelingt nicht vollständig, so daß zwangsläufig die wäßrige Phase auch mit Amin und apolarem Lösungsmittel belastet ist. Die Rückgewinnung des Extraktionsmittels geschieht durch Zugabe von Alkali und ggf. Wasser. Dabei fällt der Farbstoff als Salz in konzentrierter Form an, das als Sonderabfall entsorgt werden muß. Zudem resultieren hohe Kosten für den Einsatz und die Rückgewinnung der Chemikalien, so daß diesem Verfahren keine Realisierungschancen eingeräumt werden [10].

Im Gegensatz zu gewöhnlichen mechanisch-biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sollen spezielle aerobe biologische Systeme, z.B. auf Aktivkohle fixierte Biomasse, den Abbau von Reaktivfarbstoffen unter definierten Systembedingungen ermöglichen. Das Verfahren funktioniert nur bei Einhaltung günstigster Systembedingungen und birgt verfahrenstechnisch die Gefahr einer hohen Störanfälligkeit in sich. Weiterhin sind lange Aufenthaltszeiten für den Abbau notwendig, was sehr große Reaktoren zur Folge hat.

Anaerobe Entfärbungen von Abwässern mit Reaktivfarbstoffen sind möglich, sollten aber aufgrund der erforderlichen langen Verweilzeiten und der daraus resultierenden großen Anlagendimensionierung auf schwermetallfreie Rest-Farbklotzflotten beschränkt sein. Bei dieser Verfahrensweise ist nicht sichergestellt, daß die Spaltprodukte, d. h. die aromatischen Amine, durch die in jedem Fall erforderliche nachfolgende aerobe Behandlung weiter abgebaut werden [11].

Untersuchungen zum Einsatz der Membrantrenntechnik ergaben, daß ein akzeptabler Entfärbungseffekt den Einsatz des Umkehrosmoseverfahrens erfordert. Aufgrund der hohen Salzkonzentration der Abwässer sind dazu hohe osmotische Drucke zu überwinden, die unwirt-

schaftlich hohe Bau- und Betriebskosten zur Folge haben. Membrantechnisch von Vorteil wäre die Trennung in salzreiche und salzarme Teilströme, die sich durch Kombination von Nanofiltrations- und Umkehrosroseverfahren entfärben lassen. Diese mehrstufigen Behandlungsanlagen erfordern jedoch erhebliche Investitions- und Betriebskosten [12, 13].

## **5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Eine intensive Zusammenarbeit bestand während der gesamten Projektbearbeitung mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung Teltow (IAP), das mit der Synthese und Optimierung spezieller wasserlöslicher Polyampholyte beauftragt war.

Um die Problematik möglichst umfassend lösen zu können, wurden darüber hinaus Kontakte zu folgenden Einrichtungen gepflegt:

- Witco Surfactants GmbH
- Zschimmer & Schwarz GmbH & Co.
- Lautex GmbH
- Sartorius AG
- Technische Universität Dresden, Institut für Makromolekulare Chemie und Textilchemie

## **6 Ergebnisse**

### **6.1 Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Modellflotten**

#### **6.1.1 Verwendung von Ampholyt-Handelsprodukten**

##### **6.1.1.1 Vorversuche zur Auswahl der UF-Membranen**

Die Versuche wurden zunächst mit hydrolysierten Lösungen folgender Reaktivfarbstoffe durchgeführt:

- C. I. Reactive Orange 5
- C. I. Reactive Orange 12
- C. I. Reactive Red 120

Da die Molekulargewichte der Reaktivfarbstoffe zwischen 500 g/mol und 1400 g/mol liegen, wurde erwartet, daß eine Entfärbung der reinen Farbstoffhydrolysatlösungen durch Filtration mit der Filtrationseinheit der Trenngrenze 5 000 g/mol nicht auftritt.

Im Ergebnis mußte jedoch festgestellt werden, daß die Farbigekeit der Hydrolysate erheblich reduziert wird (Restfarbigkeit je nach Molekulargewicht 8...23 %), was möglicherweise auf Agglomerationserscheinungen zurückzuführen ist.

Der im Vergleich zu C. I. Reactive Orange 5 bzw. C. I. Reactive Orange 12 nahezu doppelt so große Farbstoff C. I. Reactive Red 120 wurde selbst bei der Filtration durch die UF-Membran mit der Trenngrenze 30 000 g/mol in hohem Maße zurückgehalten.

Aufgrund dieser Untersuchungen wurden für die Entfärbungen nach der Bildung der Hydrolysat/Ampholyt-Addukte Ultrafilter mit den Trenngrenzen 10 000 g/mol, 30 000 g/mol und 50 000 g/mol verwendet.

##### **6.1.1.2 Einfluß der Ampholytkonzentration auf die Restfarbigkeit**

Die experimentellen Ergebnisse der Entfärbung salzfreier Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 und den Ampholyt-Handelsprodukten zeigten, daß im untersuchten Bereich

von 0,5 g/l bis 3 g/l Ampholytkonzentration ein Zusammenhang zwischen Ampholytkonzentration und Restfarbigkeit besteht, d. h. steigende Ampholytkonzentration führte zu besseren Entfärbungseffekten, wie in Bild 1 am Beispiel der Entfärbung einer Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 dargestellt ist.

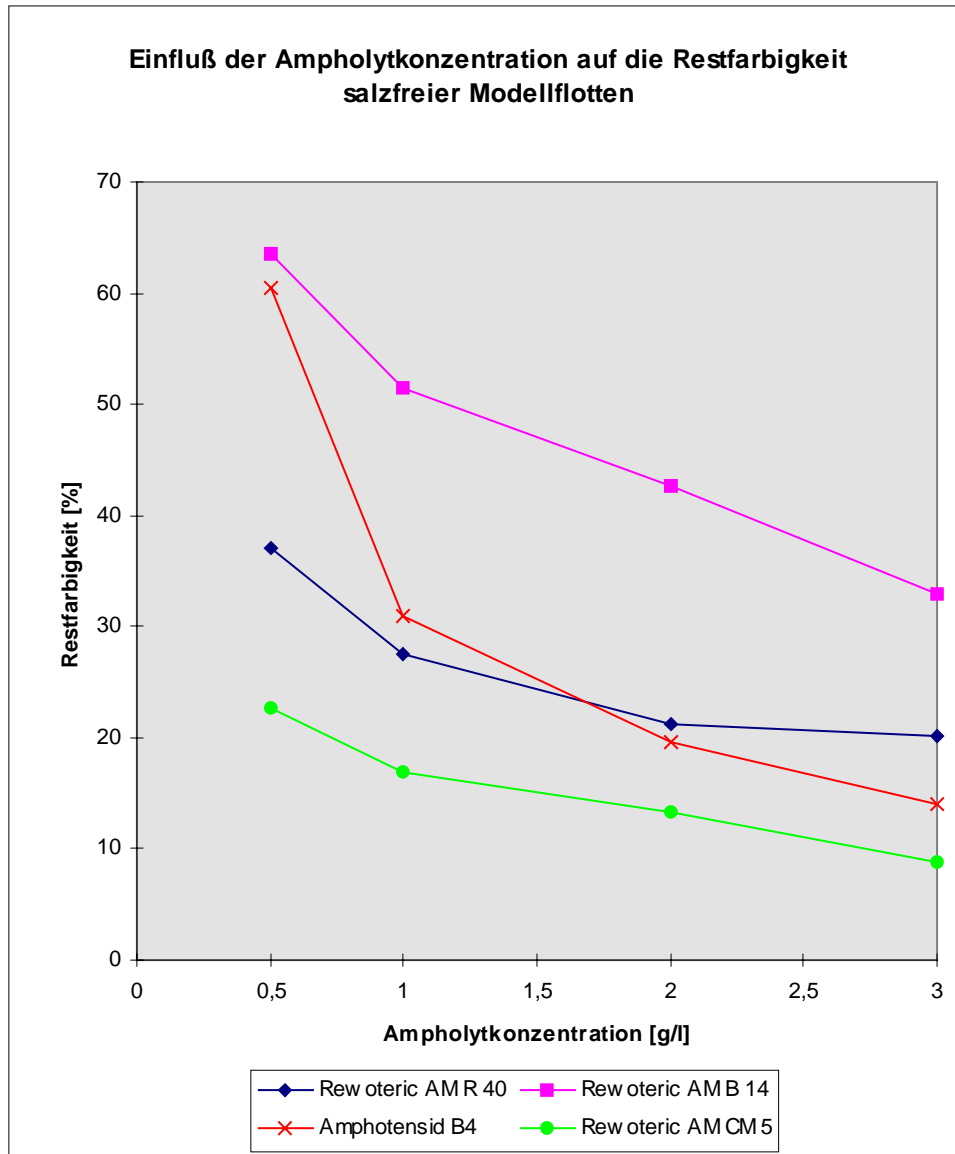


Bild 1: Einfluß der Ampholytkonzentration auf die Restfarbigkeit am Beispiel von salzfreien Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5

Bei der Entfärbung salzhaltiger Modellflotten ausgewählter Monochlortriazine, Dichlortriazine und Vinylsulfone mit dem Sulfobetain Rewoteric AM CM 5 war dagegen zu beobachten, daß es einen optimalen Konzentrationsbereich für die Ampholytdosierung gibt. Wird dieser überschritten, nimmt die Restfarbigkeit wieder zu, wie in Bild 2 dargestellt ist.

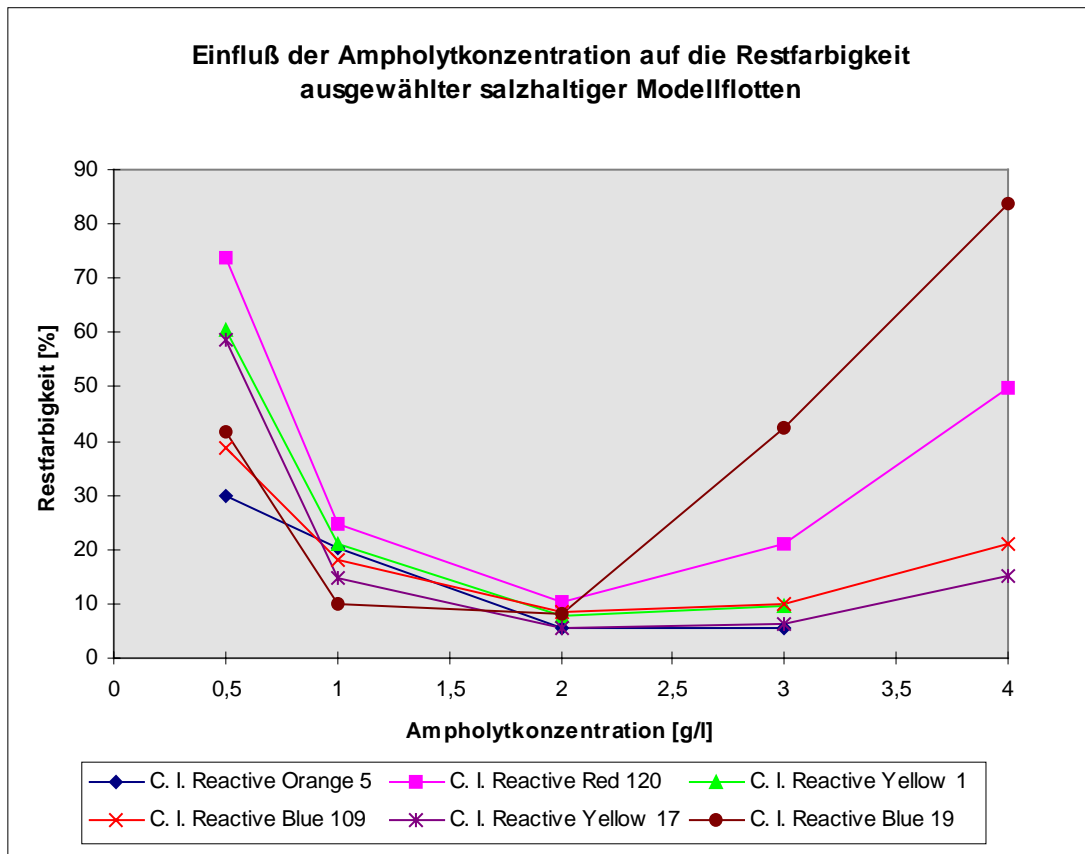


Bild 2: Zusammenhang zwischen Restfarbigkeit und Ampholytkonzentration bei ausgewählten salzhaltigen Modellflotten

Zur Entfärbung von 0,2 g/l Farbstoffhydrolysat wurden als optimale Einsatzkonzentration 2 g/l Ampholyt-Handelsprodukt (Aktivgehalt: 30-40 %) festgestellt und für nachfolgende Untersuchungen verwendet.

### 6.1.1.3 Einfluß des pH-Wertes auf die Restfarbigkeit

Um den Einfluß des pH-Wertes auf den Entfärbungseffekt zu ermitteln, erfolgte die Reaktionsführung bei den pH-Werten 3, 5, 7, 9, 11 und 13.

Für das Sulfobetain wurde über den gesamten untersuchten pH-Bereich keine Abhängigkeit der Restfarbigkeit vom pH-Wert gefunden; die mit Alkylamidobetainen erzielten Entfärbungen ließen im Bereich von pH 5 bis pH 9 keine pH-Abhängigkeit erkennen. Im stark alkalischen Bereich trat hier ein deutlicher Anstieg der Farbigkeit auf, im stark sauren Bereich wurde eine Effektverbesserung erzielt.

Da die pH-Werte der Abwässer von Reaktivfärbungen im Bereich von pH 10 bis 12 liegen und die wäßrigen Lösungen der Ampholyte leicht sauer reagieren, erforderte die Reaktionsführung keine definierte pH-Wert-Einstellung.

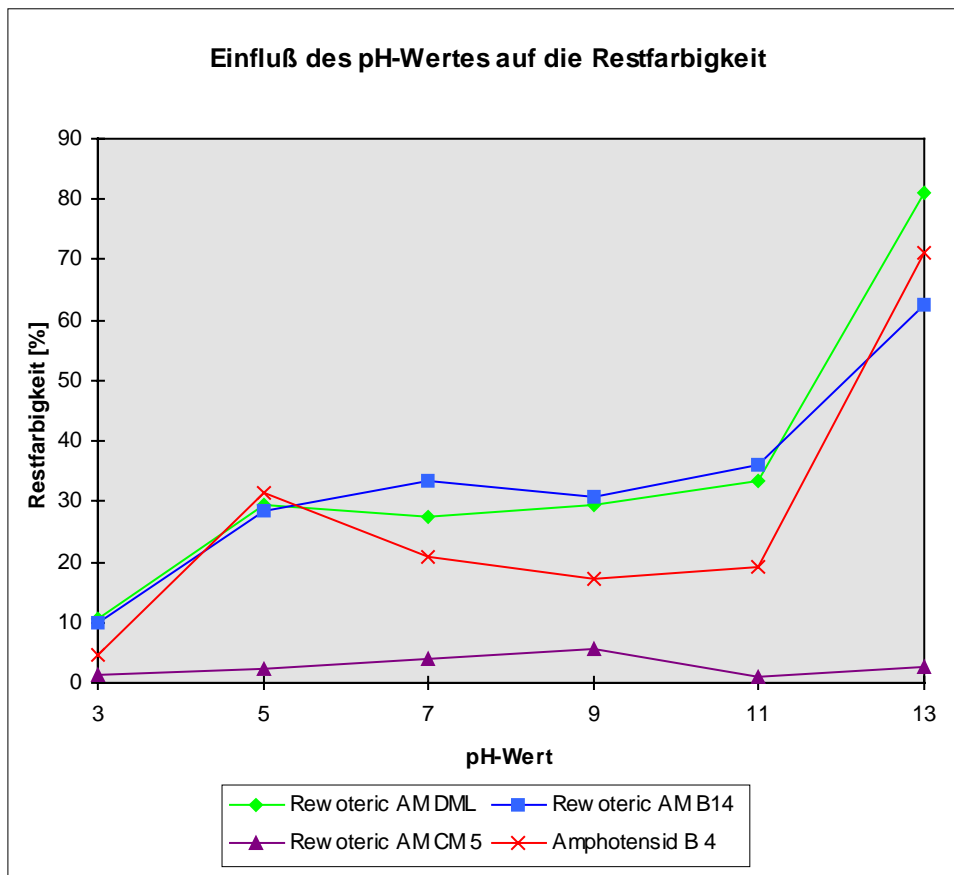


Bild 3: Einfluß des pH-Wertes auf die Restfarbigkeit am Beispiel der Entfärbung von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 mit verschiedenen Ampholyt-Handelsprodukten

#### 6.1.1.4 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Restfarbigkeit

Zur Abklärung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf den Entfärbungseffekt wurden einer Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 jeweils 2 g/l Amphotensid B4 und 2 g/l Rewoteric AM CM 5 bei 25 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C unter Rühren zugesetzt. Nach Abschluß der Reaktion wurde mittels einer Ultrafiltrationseinheit mit der Trenngrenze 30 000 g/mol membranfiltriert.

Wie aus Bild 4 ersichtlich ist, hat die Temperatur bei der Reaktionsführung keinen Einfluß auf die Restfarbigkeit der Flotten, so daß alle nachfolgenden Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

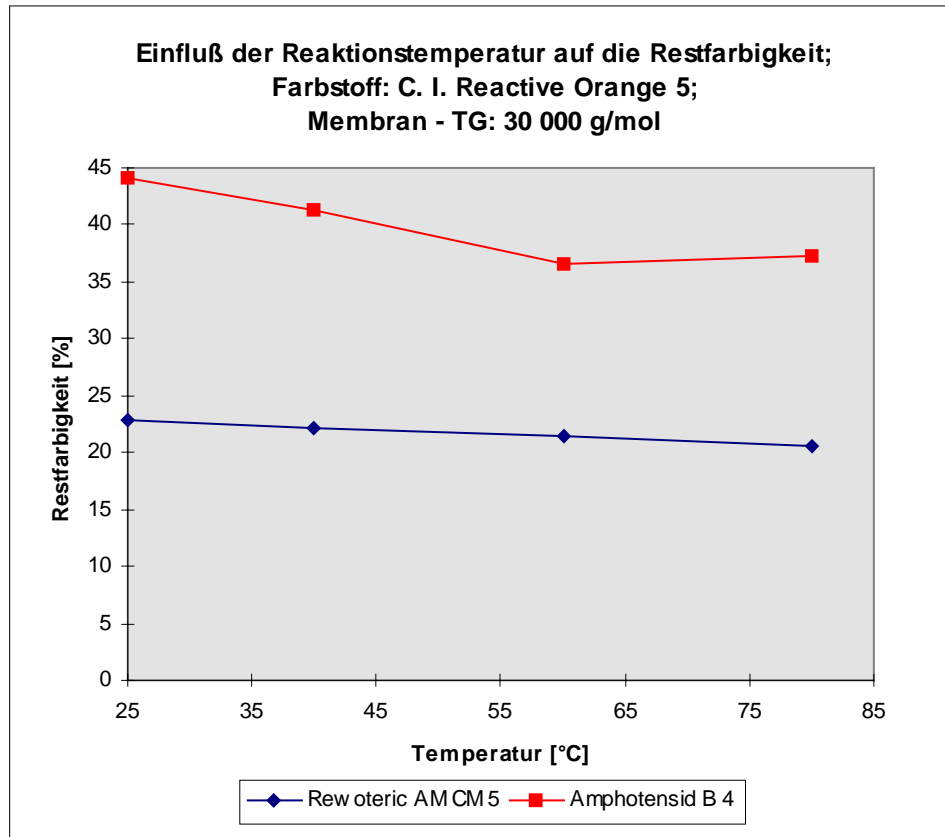


Bild 4: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Restfarbigkeit von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 nach chemischer Umsetzung mit Amphotensid B4 und Rewoteric AM CM 5 und anschließender Membranfiltration

#### 6.1.1.5 Einfluß der Salzkonzentration auf die Restfarbigkeit

Abwässer der Reaktivfärberei beinhalten üblicherweise hohe Salzfrachten. In Farbstoffhydrolysaten dissoziieren ähnlich wie in Alkoholen die H-Ionen der OH-Gruppen nur geringfügig. Im Falle von Salzbildung ist das Dissoziationsvermögen verbessert. Durch den Elektrolytzusatz wird die Salzbildung gefördert, womit verstärkt anionische Strukturen zur Verfügung stehen. Dadurch ist die Wechselwirkung mit dem Ampholyt erleichtert. Folglich war eine bessere Entfärbung zu erwarten.

Der Einfluß von Salz auf den Entfärbungseffekt wurde geprüft, indem zu Modellflotten von Monochlortriazin definierte Salzmengen im Konzentrationsbereich von 10 g/l bis 100 g/l zugegeben wurden.



Die Untersuchungen zeigten, daß Farbstoffhydrolysatlösungen mit Salz, jedoch ohne Ampholyt die Membranfiltrationseinheiten ungehinderter passieren als ohne Salz. Bei allen Versuchen war die Restfarbigkeit größer als 90 %.

Der Entfärbungseffekt salzhaltiger Modellflotten war deutlich besser als der von salzfreien, wie aus den Bildern 5 und 6 hervorgeht.

Da für Reaktivfärbungen mittlerer Farbtöne Salzkonzentrationen von 50 bis 60 g/l praxisüblich sind, wurde bei allen weiteren Untersuchungen 50 g/l Glaubersalz kalz. eingesetzt.

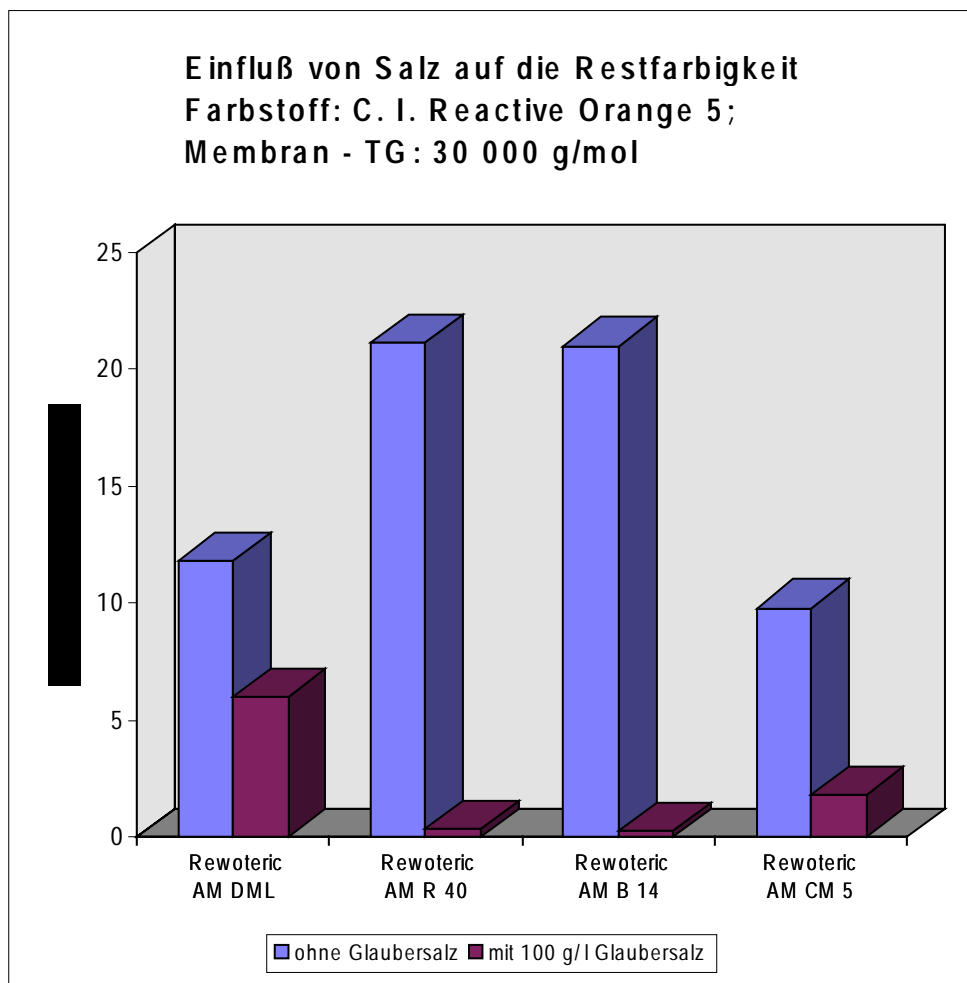


Bild 5: Einfluß von Salz auf die Restfarbigkeit von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 nach chemischer Umsetzung mit ausgewählten Ampholyten und anschließender Membranfiltration

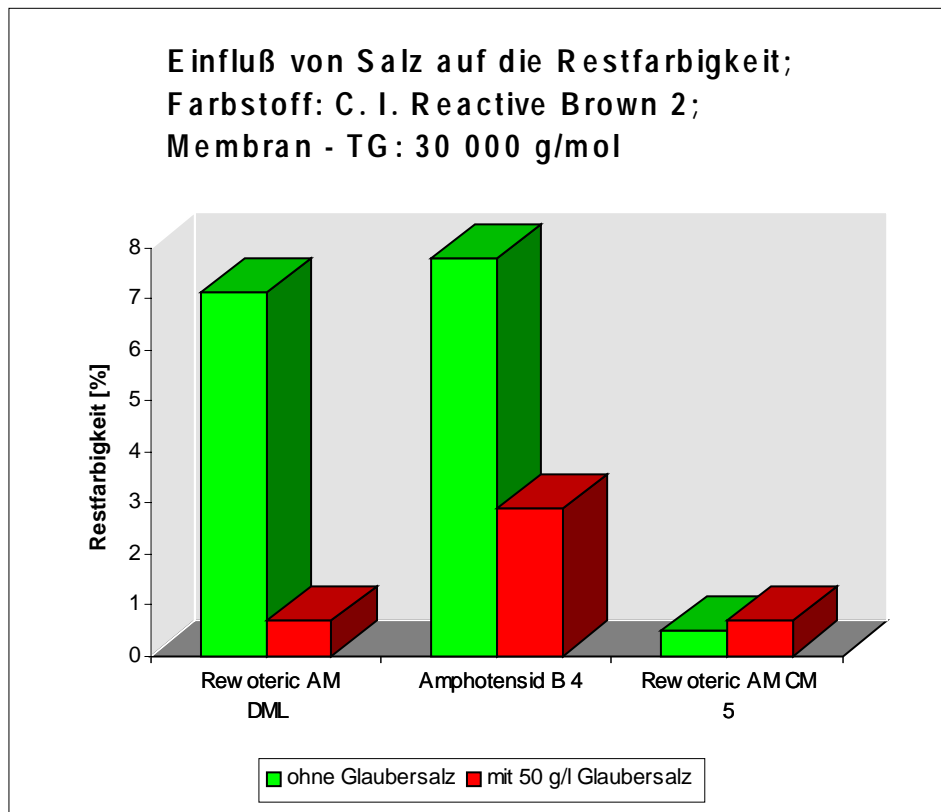


Bild 6: Einfluß von Salz auf die Restfärbigkeit von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Brown 2 nach chemischer Umsetzung mit ausgewählten Ampholyten und anschließender Membranfiltration

#### 6.1.1.6 Entfärbungseffekte mit Ampholyt-Handelsprodukten

Die Ampholyt-Handelsprodukte wurden ausgewählten salzfreien und salzhaltigen Farbstoffhydrolysatlösungen der Monochlortriazine zugesetzt.

Nach der chemischen Umsetzung kam es in keinem Fall zu Eintrübungen oder Niederschlägen. Die Farbstofflösungen blieben völlig klar. Durch die Membranfiltration konnte die Färbigkeit in allen untersuchten Beispielen deutlich reduziert werden.

Die Entfärbung salzhaltiger Modellflotten gelang besser als die Entfärbung salzfreier Flotten; z. B. betrug die Restfärbigkeit einer salzfreien Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 nach der chemischen Umsetzung mit 2 g/l Rewoteric AM DML und anschließender Membranfiltration über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol 12 %. Die gleiche Modellflotte, der 100 g/l Glaubersalz kalz. zugegeben wurden, wies lediglich eine Restfärbigkeit von 6 % auf. Eine Übersicht über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen gibt Tabelle 1.

Tab. 1: Restfarbigkeiten ausgewählter salzfreier und salzhaltiger Modellflotten (Monochlortriazine) nach chemischer Umsetzung mit Ampholyt-Handelsprodukten und anschließender Membranfiltration

Farbstoff	Restfarbigkeit [%] nach Entfärbung mit									
	Rewoteric AM DML		Rewoteric AM R 40		Rewoteric AM B 14		Ampho-tensid B4		Rewoteric AM CM 5	
	ohne Salz	mit Salz	ohne Salz	mit Salz	ohne Salz	mit Salz	ohne Salz	mit Salz	ohne Salz	mit Salz
C. I. Reactive Orange 5	11,8	6	1,2	0,4	21,3	0,3	19,7	3,1	9,8	1,8
C. I. Reactive Brown 2	7,1	0,7					7,8	2,9	0,5	0,7
C. I. Reactive Red 120		8,8						14,6		10,5

Das Sulfobetain Rewoteric AM CM 5 wurde auch für die Entfärbung salzhaltiger Modellflotten der Dichlortriazine und Vinylsulfone eingesetzt.

In Bild 7 sind die Ergebnisse der Entfärbungen dargestellt. In Abhängigkeit vom eingesetzten Farbstoff konnte eine Reduzierung der Farbigkeit um 89-99 % erzielt werden.

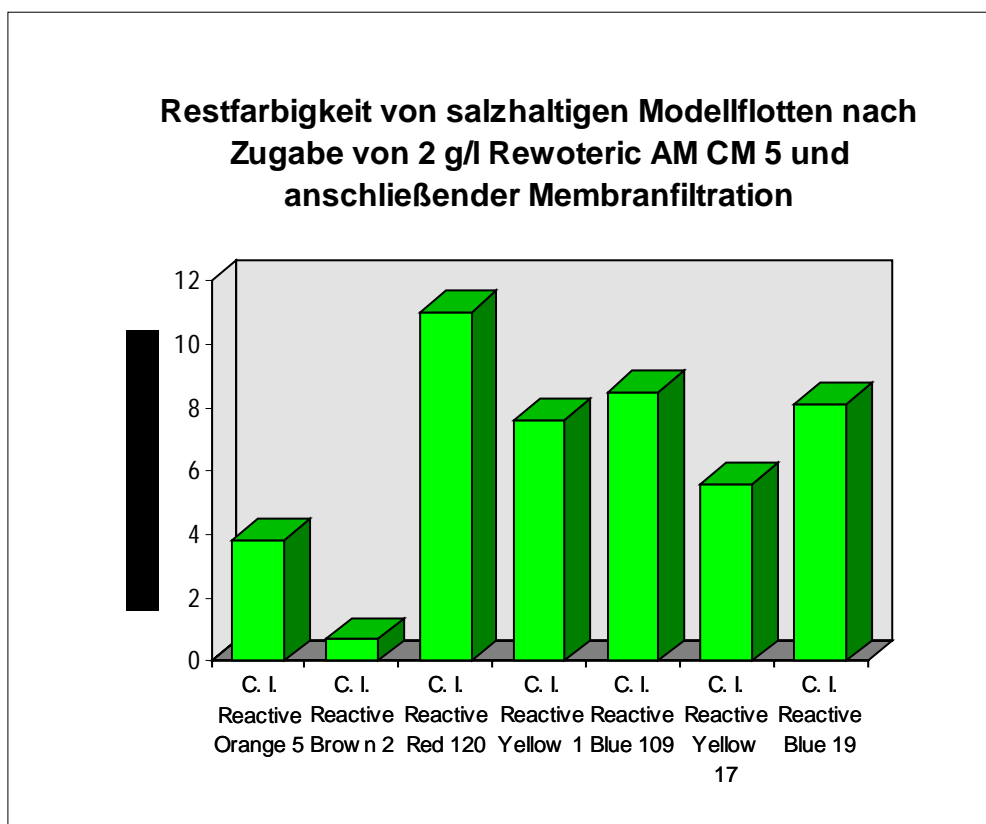


Bild 7: Entfärbung ausgewählter salzhaltiger Modellflotten der Monochlortriazine, Dichlortriazine und Vinylsulfone mit Rewoteric AM CM 5 und anschließender Membranfiltration

## 6.1.2 Verwendung von Ampholyt-Modellsubstanzen

### 6.1.2.1 Screening-Tests

Zu Beginn der Untersuchungen wurde vom Kooperationspartner IAP Teltow eine Testserie von 6 Modellsubstanzen, davon 4 mit Amin- und 2 mit quarternärer Ammoniumstruktur bereitgestellt. Angaben zu den Polymerisationsrezepturen enthält Pkt. 3.2 des Teilberichtes „Chemische Synthesen von Polyampholyten auf Basis von Maleinsäurederivaten und Diallylammoniumverbindungen durch radikalische Polymerisation“ des IAP Teltow (siehe Anlage 1).

Die Ergebnisse, die in Ermangelung einer größeren Ampholytsubstanzmenge nur von einer Modellflotte vorliegen, waren nicht befriedigend.

Im Vergleich zu den Ampholyt-Handelsprodukten, bei denen unter analogen Bedingungen Restfarbigkeiten von 10-20 % erhalten wurden, lagen diese hier bei 34-66 %, wie aus Bild 8 hervorgeht.

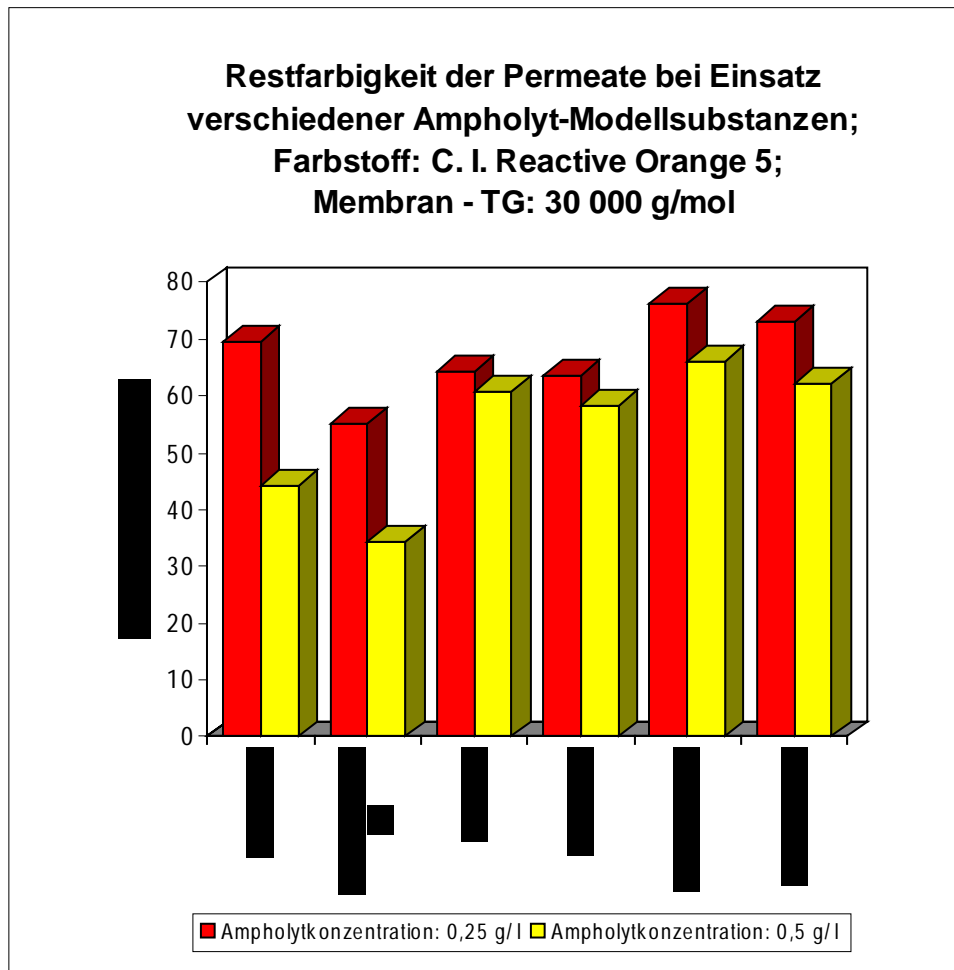


Bild 8: Entfärbung salzfreier Modellflotten mit Ampholyt-Modellsubstanzen und anschließender Membranfiltration

Nach diesen Screening-Tests wurden vom Kooperationspartner ein Copolymer mit quarternärer Ammoniumfunktion (Produktbezeichnung: DMDAAMS) und ein Copolymer mit Amin-

funktion (Produktbezeichnung: CarbMAS/DAA) neu synthetisiert und für Untersuchungen in größerem Umfang bereitgestellt.

### 6.1.2.2 Einfluß von Salz-, Ampholyt- und Farbstoffhydrolysatkonzentration sowie von pH-Wert und Temperatur der Reaktionsführung auf die Restfarbigkeit

Zunächst wurde der Einfluß des Salzes auf die Restfarbigkeit der Permeate untersucht. Zu Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 bzw. 0,2 g/l C. I. Reactive Brown 2 wurde Glaubersalz kalz. im Konzentrationsbereich von 10 bis 75 g/l zugegeben. In jede Flotte wurde 0,5 g/l DMDAAMS bzw. 0,5 g/l CarbMAS/DAA zudosiert und nach der Reaktion über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol filtriert.

Die in Bild 9 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß in Analogie zu den Ergebnissen mit den Ampholyt-Handelsprodukten auch hier der Entfärbungseffekt mit steigender Salzkonzentration zunimmt.

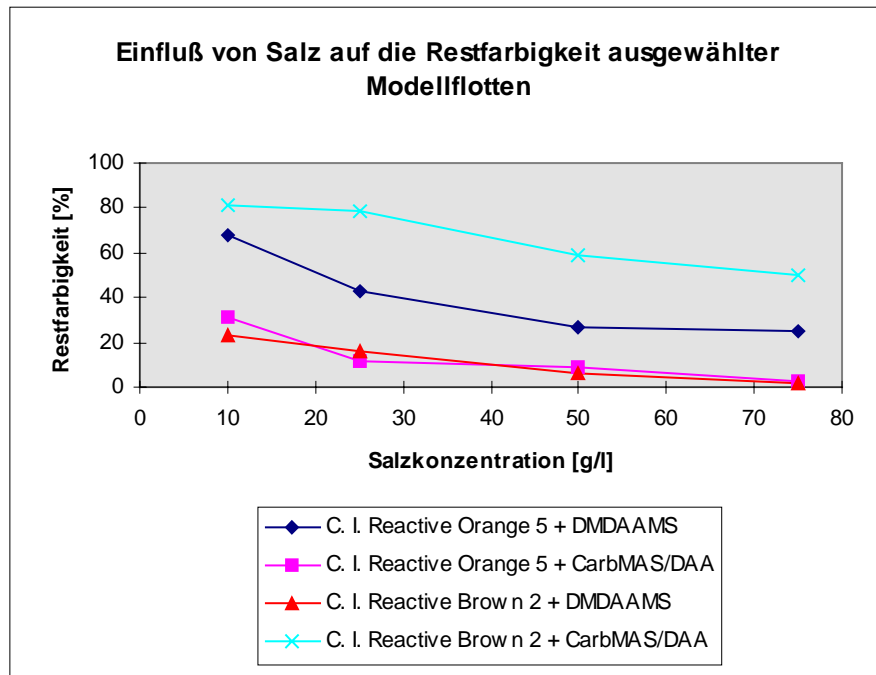


Bild 9: Einfluß von Salz auf die Restfarbigkeit von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 und C. I. Reactive Brown 2 nach chemischer Umsetzung mit DMDAAMS und CarbMAS/DAA und anschließender Membranfiltration (Trenngrenze: 30 000 g/mol)

Der Einfluß der Ampholytkonzentration wurde an ausgewählten salzhaltigen Modellflotten mit je 0,2 g/l Farbstoffhydrolysat geprüft. Als Ampholyt wurde DMDAAMS verwendet. Aus Bild 10 ist ersichtlich, daß der Farbigkeit der Permeate mit steigender Ampholytkonzentration abnimmt.

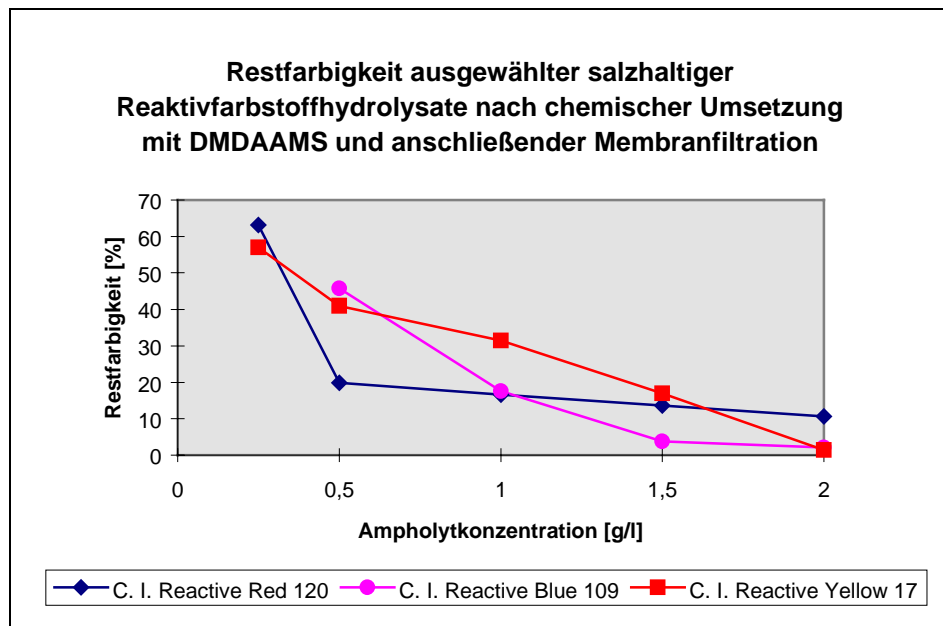


Bild 10: Einfluß der Ampholytkonzentration auf die Restfarbigkeit am Beispiel von Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Red 120, 0,2 g/l C. I. Reactive Blue 109 und 0,2 g/l C. I. Reactive Yellow 17

Um abzuklären, welchen Einfluß die Farbstoffhydrolysatkonzentration auf den Entfärbungseffekt ausübt, wurden Untersuchungen an Modellflotten mit 0,2 g/l; 0,4 g/l und 0,8 g/l Farbstoffhydrolysat vorgenommen. Derartige Hydrolysatkonzentrationen sind durchaus praxisüblich. Eine Hydrolysatkonzentration von 0,8 g/l ist z. B. bei einer 4 %igen Färbung mit einem Fixiergrad von 80 % und einem Flottenverhältnis von 1:10 zu erwarten.

Es wurde festgestellt, daß bei gleicher Ampholytkonzentration mit zunehmender Farbstoffhydrolysatkonzentration eine deutliche Abnahme des Entfärbungseffektes auftritt. Mit steigender Hydrolysatkonzentration gelang trotz deutlich höherer Ampholytkonzentration die Entfärbung schlechter, wie Bild 11 zeigt.

Untersuchungen zum Einfluß des pH-Wertes im Bereich von pH 5 bis pH 11 wurden mit zwei Modellflotten unter Verwendung von DMDAAMS und anschließender Membranfiltration durchgeführt. Wie aus Bild 12 hervorgeht, konnte keine allgemeingültige Tendenz im Hinblick auf den Entfärbungseffekt gefunden werden. Während die Entfärbung von C. I. Reactive Orange 5 im Bereich von pH 7 bis pH 11 nahezu pH-unabhängig ist, nimmt die Restfarbigkeit im Falle von C. I. Reactive Brown 2 mit steigendem pH-Wert deutlich zu. Bei Entfärbungen mit diesem Ampholyt sollte der pH-Wert daher Werte von 9 nicht wesentlich übersteigen, um eine möglichst hohe Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolysate zu erreichen.

Die Reaktionstemperatur während der chemischen Umsetzung hat auf den Entfärbungseffekt keinen Einfluß, so daß auch mit den Ampholyt-Modellsubstanzen alle weiteren Untersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche sind aus Bild 13 ersichtlich.

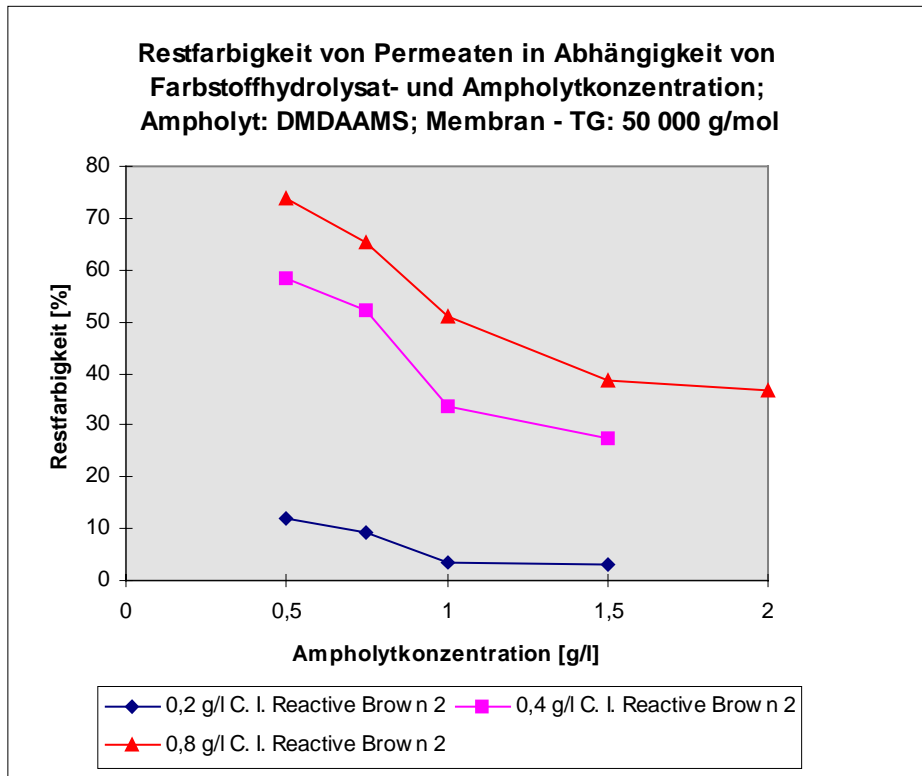


Bild 11: Einfluß von Farbstoffhydrolysat- und Ampholytkonzentration auf die Restfarbigkeit am Beispiel salzhaltiger Modellflotten mit 0,2 g/l; 0,4 g/l und 0,8 g/l C. I. Reactive Brown 2

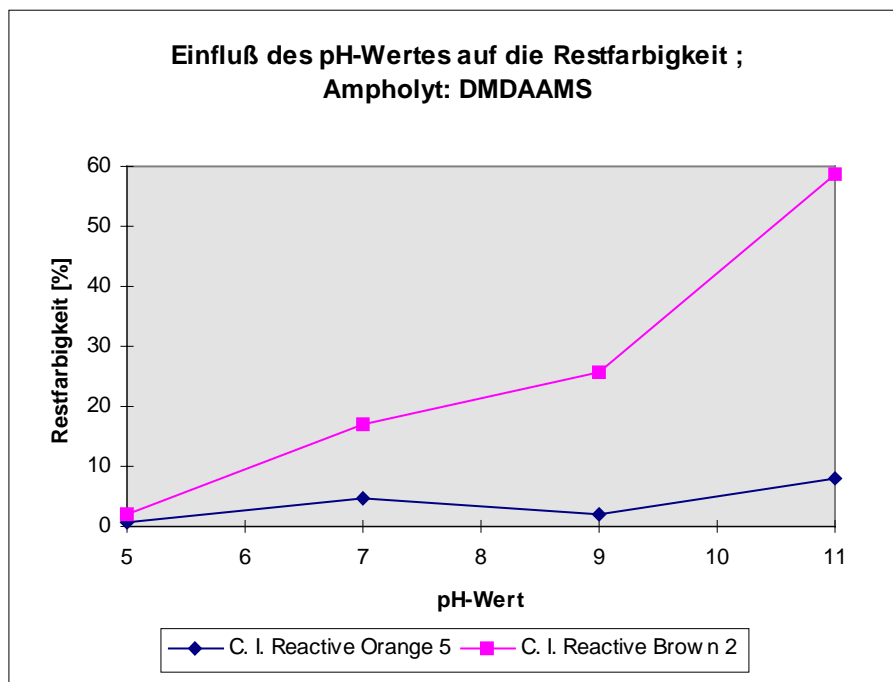


Bild 12: Einfluß des pH-Wertes auf die Entfärbung ausgewählter Modellflotten mit der Ampholyt-Modellsubstanz DMDAAMS und anschließender Membranfiltration

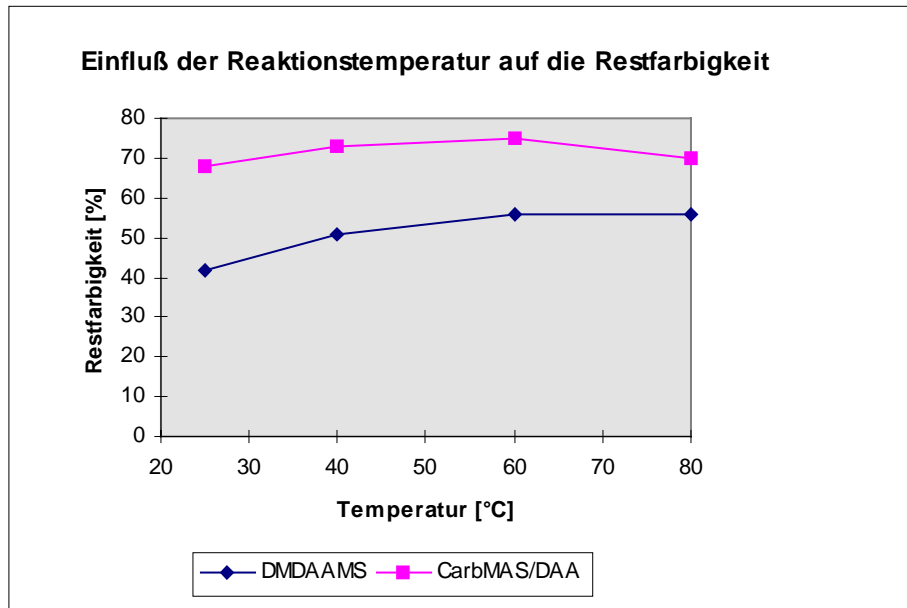


Bild 13: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Restfarbigkeit am Beispiel von salzfreien Modellflotten mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5

### 6.1.2.3 Entfärbungseffekte mit den Copolymeren DMDAAMS und CarbMAS/DAA

Die beiden Copolymeren wurden zunächst für die Entfärbung von Modellflotten ausgewählter Monochlortriazine eingesetzt.

Dabei konnten mit dem Produkt mit quaternärer Ammoniumstruktur (DMDAAMS) ähnlich gute Effekte wie mit den Ampholyt-Handelsprodukten erzielt werden. Die Restfarbigkeiten der salzhaltigen Monochlortriazin-Modellflotten lagen bei 2 bis 19 %.

Mit dem Polyampholyten CarbMAS/DAA konnte die Farbigkeit allerdings nur um 47-91 % reduziert werden. Die Zusammenfassung der Versuchsergebnisse enthält Bild 14.

Der Polyampholyt DMDAAMS wurde in weiteren Versuchen auch für Entfärbungen von Modellflotten der Dichlortriazine und Vinylsulfone in Konzentrationen von 0,5 g/l bis 2 g/l verwendet.

Auch bei diesen reaktiven Systemen führte das angewandte Verfahrensprinzip zur Reduzierung der Farbigkeit der Modellflotten. Allerdings war der erzielte Entfärbungseffekt - auch bei Erhöhung der Ampholytkonzentration - nicht immer zufriedenstellend, wie Bild 15 verdeutlicht.

Im weiteren Verlauf der Projektbearbeitung wurden vom Kooperationspartner Optimierungsarbeiten zum Polyampholyten DMDAAMS durchgeführt. Mit dem Polyampholyten CarbMAS/DAA erfolgten keine weiteren Untersuchungen.



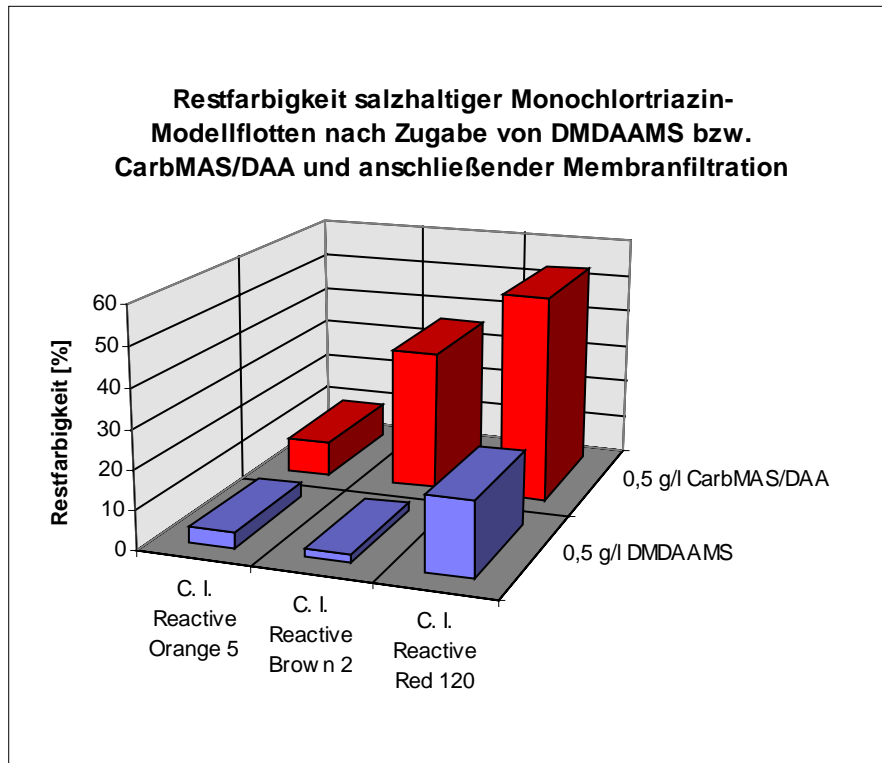


Bild 14: Entfärbung ausgewählter salzhaltiger Modellflotten der Monochlortriazine mit DMDAAMS bzw. CarbMAS/DAA und anschließender Membranfiltration

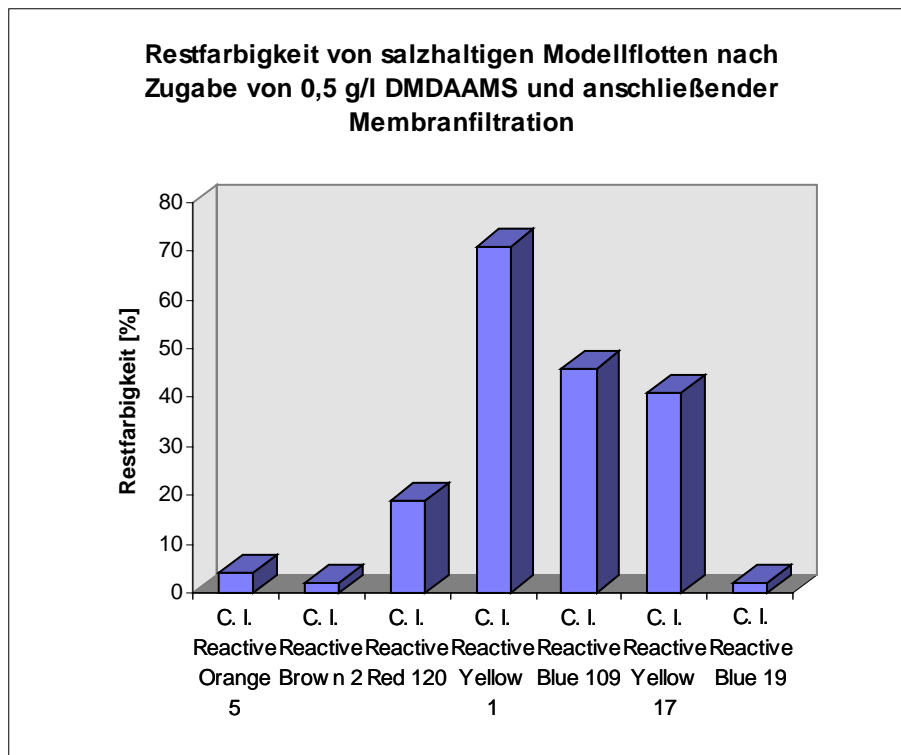


Bild 15: Entfärbung ausgewählter salzhaltiger Modellflotten der Monochlortriazine, Dichlortriazine und Vinylsulfone mit DMDAAMS und anschließender Membranfiltration

### 6.1.2.4 Einfluß des Molekulargewichtes des Polyampholyten DMDAAMS auf die Restfarbigkeit

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Entfärbungseffektes vom Molekulargewicht standen die Produkte DMDAAMS-LMW (ca. 5 000 g/mol), DMDAAMS-HMW1 (synthetisiert durch UV-initiierte Polymerisation; ca. 30 000 g/mol) und DMDAAMS-HMW2 (synthetisiert durch radikalische Polymerisation; ca. 30 000 g/mol) mit gleicher chemischer Grundstruktur zur Verfügung. In Entfärbungsversuchen mit salzhaltigen Modellflotten der Monochlortriazine konnte nachgewiesen werden, daß die Produkte mit dem höheren Molekulargewicht zu wesentlich besseren Entfärbungen führen (Restfarbigkeit: 4-17 %) als der Ampholyt mit dem niedrigen Molekulargewicht (Restfarbigkeit: 48-68 %).

Aufbauend auf diesen Versuchsergebnissen wurden vom IAP Teltow weitere 8 Copolymere gleicher Grundstruktur und Molekulargewichten von ca. 2 000 g/mol bis ca. 100 000 g/mol synthetisiert. Deren Ansatzbedingungen und Polymerisationsergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 im Teilbericht (s. Anlage 1) enthalten.

Zu salzhaltigen Lösungen mit Farbstoffhydrolysatkonzentrationen von 0,2 g/l wurde jeweils 1 g/l von jeder Ampholyt-Variante zugegeben und die Restfarbigkeit der Lösung im Anschluß an die Membranfiltration bestimmt.

Tab. 2: Restfarbigkeit der Permeate ausgewählter salzhaltiger Modellflotten nach Zugabe verschiedener DMDAAMS-Varianten (1 g/l) und anschließender Membranfiltration

Variante	Anteil MS im Copolymer [Mol-%]	$\eta$ [dl/g]	Restfarbigkeit [%]						
			MF 1	MF 2	MF 3	MF 4	MF 5	MF 6	MF 7
I	50	0,428	36	0,7	24	52	0,6	56	2
II	13	1,372	2	0,3	0,15	3	0,4	5	0,6
III	16	0,76	2	0,2	14	6	0,5	22	0,1
IV	40	0,19	52	65	16	67	52	30	10
V	45	0,191	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	66	n. g.	n. g.
VI	50	0,118	n. g.	55	34	n. g.	52	50	9
VII	50	2,014	25	1	4	45	1	31	1
VIII	50	0,575	27	2	29	39	2	48	1

Erläuterung:

MF 1: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5

MF 2: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Brown 2

MF 3: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Red 120

MF 4: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Yellow 1

MF 5: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Blue 109

MF 6: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Yellow 17

MF 7: Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Blaue 19

n. g.: Variante aufgrund zu hoher Trübung oder Ausfällung nicht geeignet

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, konnte nachgewiesen werden, daß die Varianten mit hohem Molekulargewicht (hohe Grenzviskositätszahlen  $\eta$ ) zu einer besseren Entfärbung führen als die Varianten mit niedrigem Molekulargewicht.

Offenbar spielt für die Güte der Entfärbung außerdem das Verhältnis MS:DADMAC im Polymer eine Rolle. Im Falle der Varianten II und III wurde die Polymerisation mit einem hohen Überschuß an DADMAC durchgeführt, was zu einer deutlichen Erhöhung der kationischen Einheiten in den Finalpolymeren geführt hat.

Die Eliminierung aller Farbstoffhydrolysat-Modellflotten gelang am besten mit dem Produkt DMDAAMS-II, das durch einen Überschuß an kationischer Ladung und ein Molekulargewicht von ca. 60 000-70 000 g/mol charakterisiert ist. Die Farbigekeit salzhaltiger Modellflotten konnte damit auf 1-5 % reduziert werden. In Bild 16 sind die Ergebnisse der untersuchten Modellflotten nach den chemischen Umsetzungen mit jeweils 1 g/l DMDAAMS-II und den anschließenden Membranfiltrationen dokumentiert.

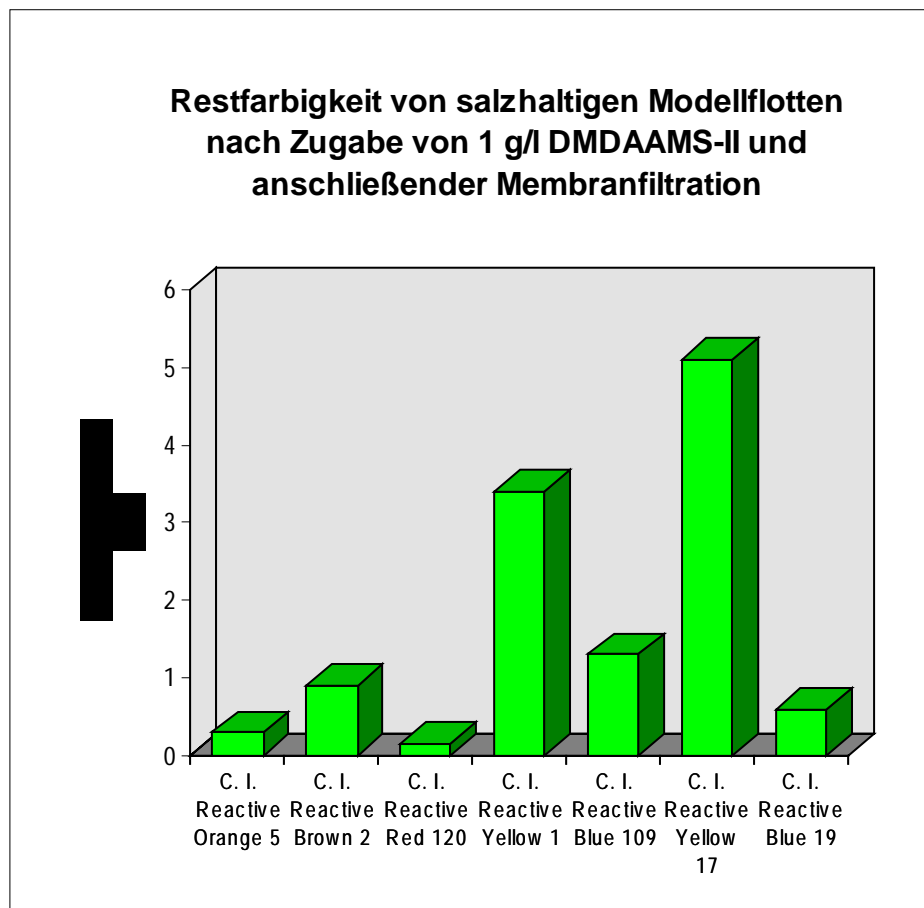


Bild 16: Entfärbung salzhaltiger Modellflotten mit DMDAAMS-II bei pH 10 und anschließender Membranfiltration

### 6.1.2.5 Entfärbungseffekte mit der optimierten Polyampholyt-Variante DADMAC-MSIIG

Die unter Punkt 6.1.2.4 dargestellten Ergebnisse führten zu der Schlußfolgerung, ein Copolymer aus DADMAC und Maleinsäure mit maximal möglicher Viskosität zu synthetisieren, daß zwischen 15 und 20 Mol-% Maleinsäureeinheiten enthält. Ein solcher Polyampholyt mit der Produktbezeichnung DADMAC-MSIIG wurde vom IAP unter technisch relevanten Bedingungen dargestellt und stand als hochviskose Polymerlösung für Untersuchungen in größerem Umfang zur Verfügung. Durch entsprechende Analytik wurde ein Molekulargewicht von ca. 125 000 g/mol und ein Maleinsäureanteil von 14 Mol-% sowie ein spezifischer CSB-Wert von 208 mg O<sub>2</sub>/g und ein Stickstoffgehalt von 10,1 % ermittelt.

Mit diesem Ampholyt wurden analoge Untersuchungen wie mit den in Pkt. 6.1.2.4 beschriebenen Produkten durchgeführt.

In Bild 17 sind die Prüfwerte der Restfarbigkeit dargestellt. Die unter diesen Versuchsbedingungen resultierenden Entfärbungseffekte waren > 94 %.

Von allen Permeaten wurden die Durchsichtsfarbzahlen bei 436, 525 und 620 nm bestimmt, die in keinem der Versuche die Grenzwerte (7 m<sup>-1</sup>, 5 m<sup>-1</sup>, 3 m<sup>-1</sup>) überschritten.

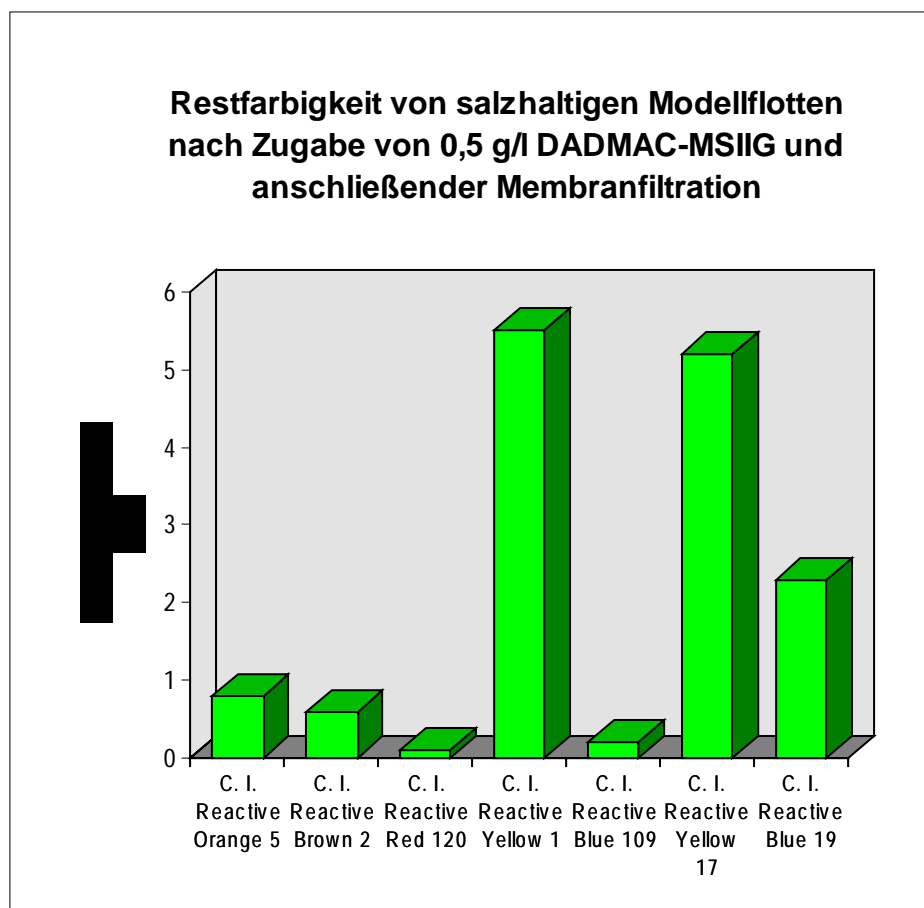


Bild 17: Entfärbung salzhaltiger Modellflotten mit DADMAC-MSIIG ohne definierte pH-Wert-Einstellung und anschließender Membranfiltration

Aufgrund der Polymergröße ließen sich Membranfilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol mit gutem Erfolg verwenden. Für den großmolekularen Farbstoff C. I. Reactive Red 120 und den

anthrachinoiden Farbstoff C. I. Reactive Blue 19 konnten sogar Membranfliter mit der Trenngrenze 100 000 g/mol erfolgreich eingesetzt werden. Des weiteren konnte der Ampholyteinsatz von 1 g/l auf 0,5 g/l verringert werden.

Allerdings kam es mit diesem Produkt zu einer schnelleren Verblockung der Membran als bei den anderen Ampholyten, was häufigere Reinigungsprozeduren zur Folge hatte und zu schnellerem Verschleiß führte.

Zusätzlich zur Cross-Flow-Filtrationstechnik wurden verschiedene Flachmembranen auf ihre Entfärbungswirkung getestet. Dafür fand die Niederdruckfiltrationszelle mit Polyamidmembranen (0,45; 0,2 und 0,1  $\mu\text{m}$ ) sowie einer PTFE-Membran (0,2  $\mu\text{m}$ ) Verwendung.

Die Ergebnisse der Filtrationen zeigten, daß diese Technik mit den verwendeten Membranfiltern nicht geeignet ist. Die Farbigkeit der Modellflotten war deutlich höher als bei Anwendung der Cross-Flow-Filtrationstechnik, wie aus Bild 18 hervorgeht. Zudem kam es - insbesondere bei der PTFE-Membran - zu einer sehr schnellen Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit durch die Belegung der Membran.

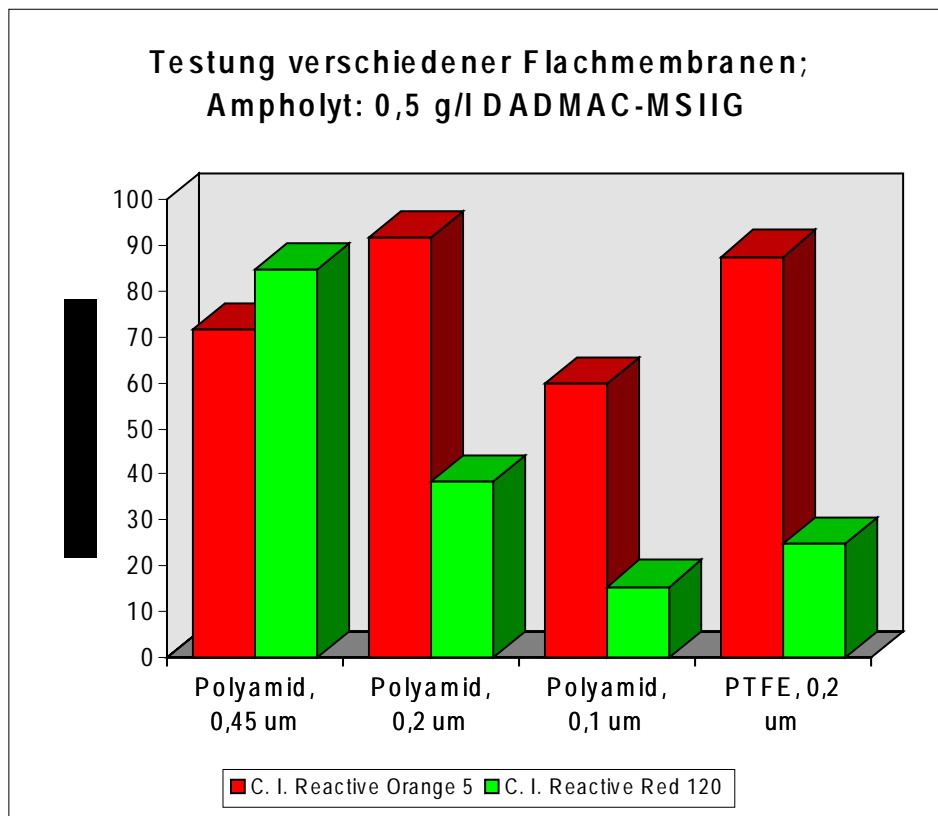


Bild 18: Entfärbung von salzhaltigen Modellflotten mittels gerührter Niederdruckfiltrationszelle

### 6.1.2.6 Entfärbungseffekte mit Polyampholyten auf der Basis kommerzieller MSA-Copolymerer

Außer der Ampholyt-Serie auf der Basis von Maleinsäure und DADMAC wurden 2 Ampholyte in die Untersuchungen einbezogen, die vom Kooperationspartner auf der Basis kommerzieller MSA- $\alpha$ -Olefine (MSA-Propylen; MSA-Octadecen) durch Aminolyse mit 1-dialkylierten Diaminen und Quaternisierung synthetisiert wurden.

Es zeigte sich, daß - bedingt durch schlechte Wasserlöslichkeit und schnelle Belegung der Membranen - der Ampholyt, basierend auf MSA-Octadecen nicht für die Entfärbung geeignet war.

Mit dem zweiten Produkt dieser Reihe wurden bei einer Einsatzkonzentration von 1 g/l und unter Verwendung von Membranen mit der Trenngrenze 30 000 g/mol bzw. 50 000 g/mol (C. I. Reactive Red 120; C. I. Reactive Blue 19) akzeptable Entfärbungseffekte erzielt, die in Bild 19 dargestellt sind.

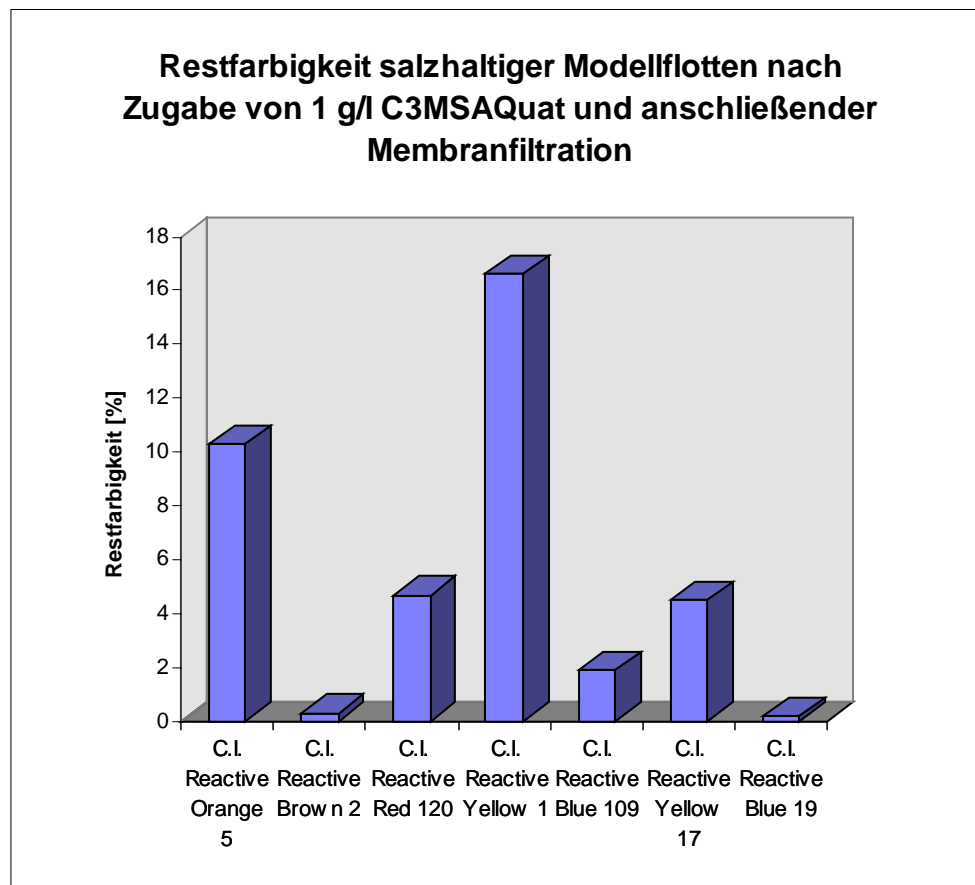


Bild 19: Entfärbung salzhaltiger Modellflotten mit C3MSAQuat bei pH 6 und anschließender Membranfiltration

Entfärbungsversuche im pH-Bereich von pH 6 bis pH 10 ließen eine starke Abhängigkeit der Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolysate vom pH-Wert erkennen. Im leicht sauren bis neutralen Bereich wurden deutlich bessere Effekte als im alkalischen erzielt.

Die Absenkung des pH-Wertes auf pH 5,5... 6 erfolgte bereits durch die Zugabe des Ampholyten zur Farbstoffhydrolysatlösung; eine zusätzliche Säurezugabe war nicht erforderlich.

In Bild 20 ist die pH-Sensibilität der Entfärbung am Beispiel einer Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Yellow 17 dokumentiert.

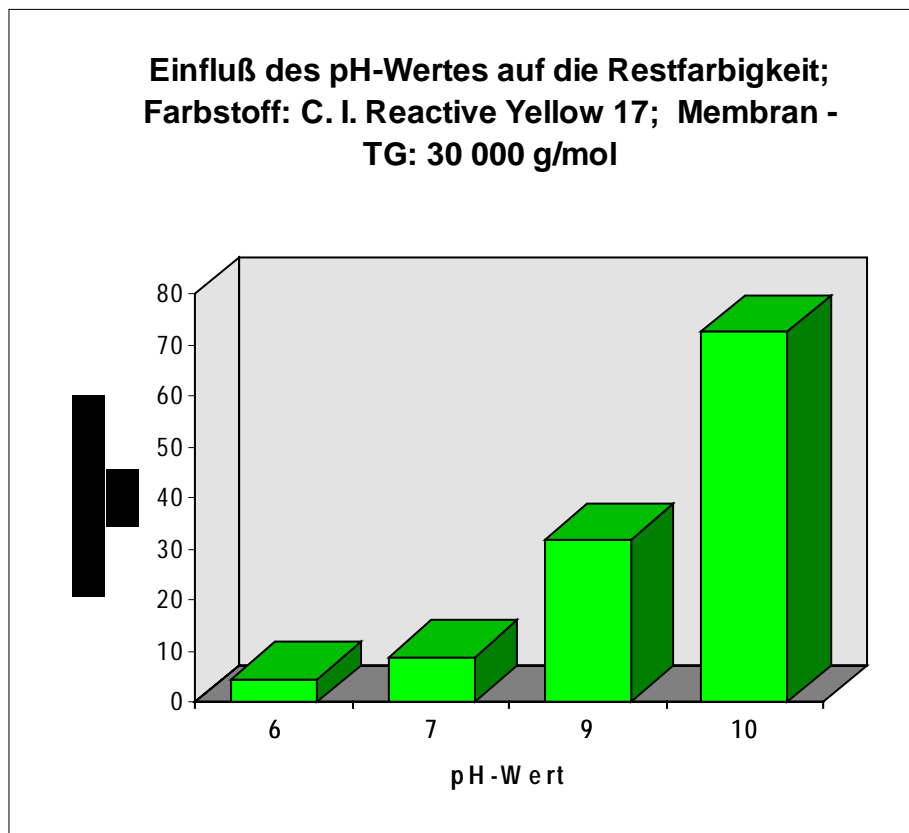


Bild 20: Zusammenhang zwischen Entfärbung und pH-Wert bei der chemischen Reaktion am Beispiel von salzhaltigen Modellflotten mit C. I. Reactive Yellow 17

Da bei den Ampholyt-Handelsprodukten mit dem Sulfobetain die Farbigkeit der Farbstoffhydrolysatlösungen am besten reduziert werden konnte, wurde im IAP Teltow ein Derivat des Ampholyten mit der Produktbezeichnung DEAPMAS/Prop3 auf der Basis von MSA-Propylen durch Sulfonierung hergestellt.

Dieses Sulfobetain wurde den Modellflotten des Monochlortriazin-Farbstoffes C. I. Reactive Orange 5 und des Dichlortriazin-Farbstoffes C. I. Reactive Blue 109 zugesetzt. Die Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolysate entsprach jedoch nicht den Erwartungen. Bei einer Einsatzkonzentration von 1 g/l wurden Restfarbigkeiten von 45 % für die Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 5 und 27 % für die Modellflotte mit 0,2 g/l C. I. Reactive Blue 109 festgestellt. Die Erhöhung der Ampholytkonzentration auf 2 g/l brachte eine Verbesserung der Entfärbung auf 14 % bzw. 17 % Restfarbigkeit.

Im Vergleich zum Ampholyten DADMAC-MSIIG war der Entfärbungseffekt trotz Erhöhung der Konzentration von 0,5 auf 2 g/l wesentlich geringer, so daß von weiteren Untersuchungen mit diesem Produkt abgesehen wurde.

## 6.2 Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Färbereiabwässern

Nachdem die ersten grundlegenden Untersuchungen mit Ampholyt-Handelsprodukten und Ampholyt-Modellsubstanzen abgeschlossen waren, wurden parallel zu den Arbeiten mit Modellflotten Versuche zur Reduzierung der Farbigkeit an Abwässern von Reaktivfärbungen durchgeführt. Dazu erfolgten im Labor- und Technikumsmaßstab zunächst Typfärbungen, später auch Kombinationsfärbungen in praxisüblichen Konzentrationen.

Zur Vorbereitung der Entfärbung wurden die stark belasteten Flotten einer Färbung vereinigt. Das betraf das ausgezogene Farbbad sowie das erste und zweite, ggf. auch das dritte Spülbad. Die Prüfung der relevanten Abwasserparameter ergab, daß alle weiteren Spülbäder unterhalb der vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Grenzwerte gemäß Anhang 38 der Abwasser-Verwaltungsvorschrift lagen und somit ohne spezielle Behandlung als Abwasser abgeleitet werden konnten.

In Tabelle 3 ist dieser Sachverhalt am Beispiel einer Laborfärbung mit 4 % C. I. Reactive Red 120 dargestellt. Die prozentuale Restfarbigkeit wurde dabei wie folgt bestimmt:

$$\text{RF [\%]} = \text{Extinktion der Behandlungsflotte} / \text{Extinktion der Ansatzflotte} \cdot 100 \%$$

Tab. 3: Prüfwerte der Abwasserparameter von Flotten einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Red 120

Behandlungsbad	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
Ansatzflotte	1798				1115/3390/56
ausgezogenes Farbbad	885	5900	10,36	20,2	299/704/33,4
1. Spülbad 70 °C	375	1200	10,49	12,3	184/432/26,4
2. Spülbad 95 °C	170	202	10,1	7,6	85/248/26,4
3. Spülbad 60 °C		53	9,65	1,6	10/49,6/0,9
4. Spülbad 40 °C		33	9,42	0,25	2,1/8,6/0,8
5. Spülbad kalt		27	9,25		0,6/2/0,8
Gesamtabwasser	330	1602	10,51	6,5	93,2/225/14,8
Abwasser von Farbbad, 1., 2. u. 3. Spülbad	343	2140	10,5	12,3	97/398/0,6

### 6.2.1 Typfärbungen mit Farbstoffen unterschiedlicher Konstitution

Als Vorstufe für die Entfärbung der Abwässer wurden bei einem Flottenverhältnis von 1:20 folgende Typfärbungen durchgeführt:

- 4 % C. I. Reactive Orange 5
- 4 % C. I. Reactive Brown 2
- 4 % C. I. Reactive Red 120
- 4 % C. I. Reactive Yellow 1
- 4 % C. I. Reactive Blue 109



- 4 % C. I. Reactive Yellow 17
- 4 % C. I. Reactive Blue 19

Nach der Prüfung der Abwasserparameter wurden die zu behandelnden Flotten vereinigt. Die chemische Umsetzung erfolgte mit dem Ampholyt-Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 und ausgewählten Ampholyt-Modellsubstanzen des IAP Teltow, die entsprechend dem Bearbeitungsstand zur Verfügung standen.

Die Farbstoffhydrolysatkonzentrationen der Abwässer betragen 0,24 ... 0,54 g/l und lagen damit z. T. deutlich über denen der Modellflotten, so daß es sich teilweise erforderlich machte, die Ampholytkonzentration zu erhöhen.

Die Ampholyt-Lösung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren in das Abwasser zugegeben. Anschließend wurde noch 10 min nachgerührt. Für die Membranfiltrationen kamen die Crossflow-Einheiten Sartocoon-Micro bzw. Sartocoon-Mini mit Membranfiltern der Trenngrenzen 30 000 g/mol, 50 000 g/mol und 100 000 g/mol zur Anwendung.

### 6.2.1.1 Färbung mit C. I. Reactive Orange 5

Das zu reinigende Abwasser dieser Färbung (ausgezogenes Farbbad, 1. und 2. Spülbad) wies eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 548 mg/l auf. Für die Entfärbung wurden die Ampholyte Rewoteric AM CM 5, DADMAC-MSIIG und C3MSAQuat verwendet.

In Bild 21 sind die Ergebnisse der Entfärbungen dargestellt.

Die Prüfung der Durchsichtsfarbzahlen (bei 436, 525 und 620 nm) der Permeate ergab folgende Werte:

3 g/l Rewoteric AM CM 5	116/102/0,2 m <sup>-1</sup> (Membran-TG: 30 000 g/mol)
0,75 g/l DADMAC-MSIIG	10,5/9,8/0 m <sup>-1</sup> (Membran-TG: 30 000 g/mol)
1 g/l DADMAC-MSIIG	7,8/8,4/0 m <sup>-1</sup> (Membran-TG: 50 000g/mol)
0,75 g/l DADMAC-MSIIG	8/7/0 m <sup>-1</sup> (Membran-TG: 100 000 g/mol)
1 g/l C3MSAQuat	212/225/0 m <sup>-1</sup> (Membran-TG: 30 000 g/mol)

Obwohl mit dem Produkt DADMAC-MSIIG die Farbigkeit des Abwassers weitgehend reduziert werden konnte, liegen die Durchsichtsfarbzahlen noch geringfügig über den Grenzwerten (7 /5/3 m<sup>-1</sup>).

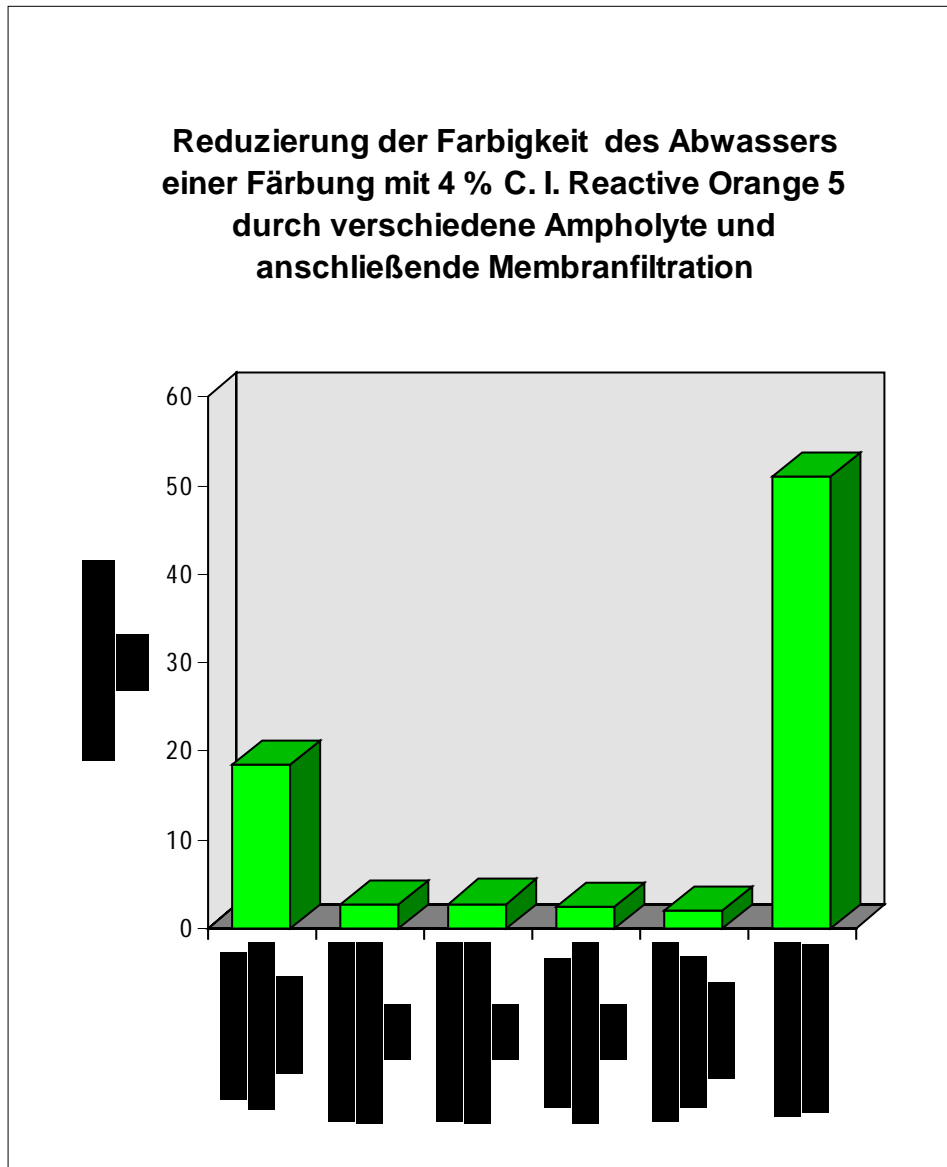


Bild 21: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Orange 5 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.1.2 Färbung mit C. I. Reactive Brown 2

Die Entfärbungen wurden mit Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS, DADMAC-MSIIG und C3MSAQuat durchgeführt. Es kamen Membranen mit den Trenngrenzen 30 000 g/mol (für Rewoteric AM CM 5; DMDAAMS) und 50 000 g/mol (für DADMAC-MSIIG, C3MSAQuat) zum Einsatz.

Die Farbstoffhydrolysatkonzentration betrug 324 mg/l.

Mit dem Produkt DADMAC-MSIIG betrug die Restfarbigkeit nach der Membranfiltration lediglich 1 %. Die Grenzwerte für die Durchsichtsfarbzahlen wurden unterschritten.

In Bild 22 sind die Ergebnisse nach der Membranfiltration verdeutlicht.

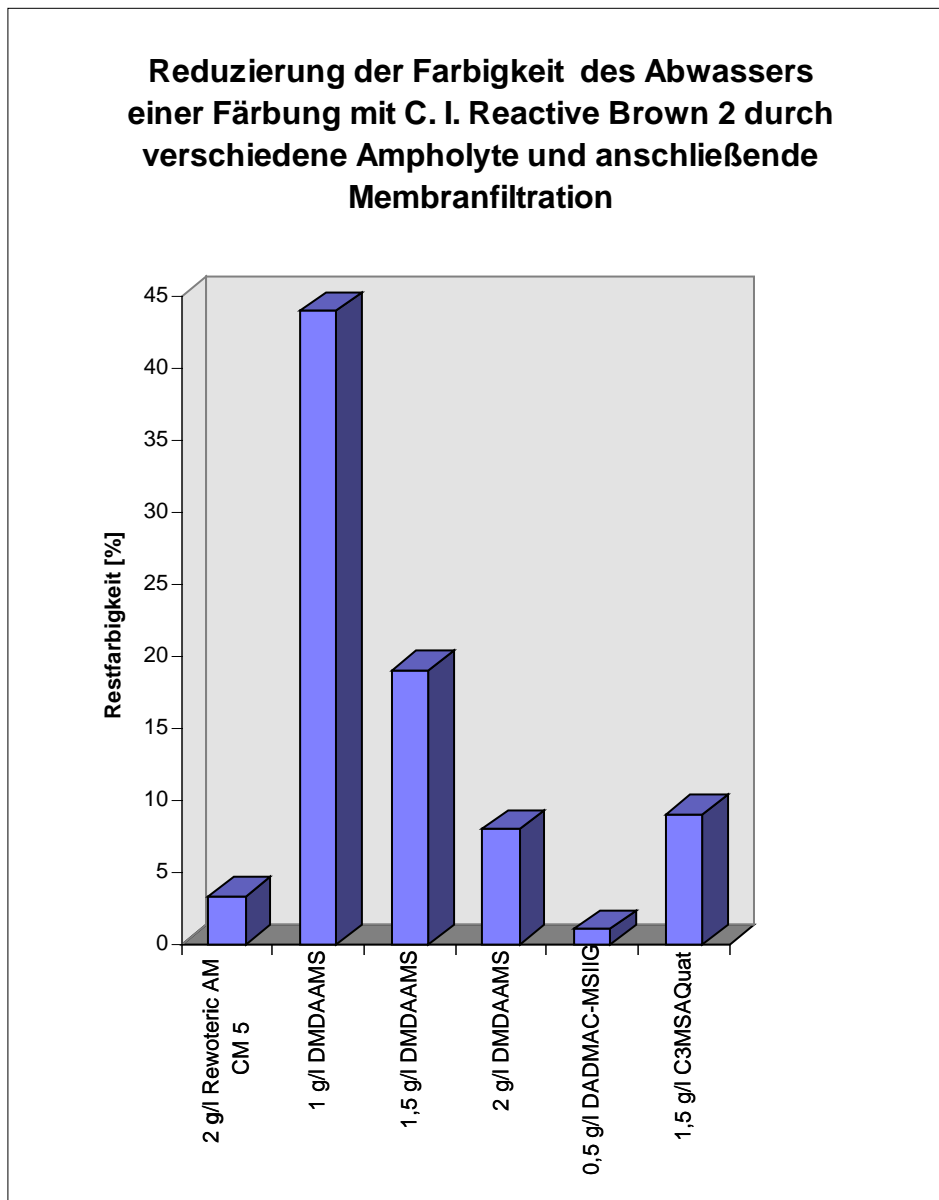


Bild 22: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Brown 2 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.1.3 Färbung mit C. I. Reactive Red 120

Nach Vereinigung der stark belasteten Abwasserflotten dieser Färbung wurde eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 254 mg/l bestimmt.

Die Reinigung des Abwassers dieser Färbung erfolgte mit den Ampholyt-Handelsprodukten Rewoteric AM CM 5 und Rewoteric AM DML sowie den Ampholyt-Modellsubstanzen DMDAAMS, DADMAC-MSIIG und C3MSAQuat. Die Membranfiltration wurde mit einer Membran mit der Trenngrenze 50 000 g/mol (bei Verwendung von DADMAC-MSIIG: 100 000 g/mol) durchgeführt.

Mit dem Copolymeren DADMAC-MSIIG wurde wiederum eine nahezu vollständige Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolysate erreicht.

Die Ergebnisse der Entfärbung dieses Abwassers sind in Bild 23 grafisch dargestellt.

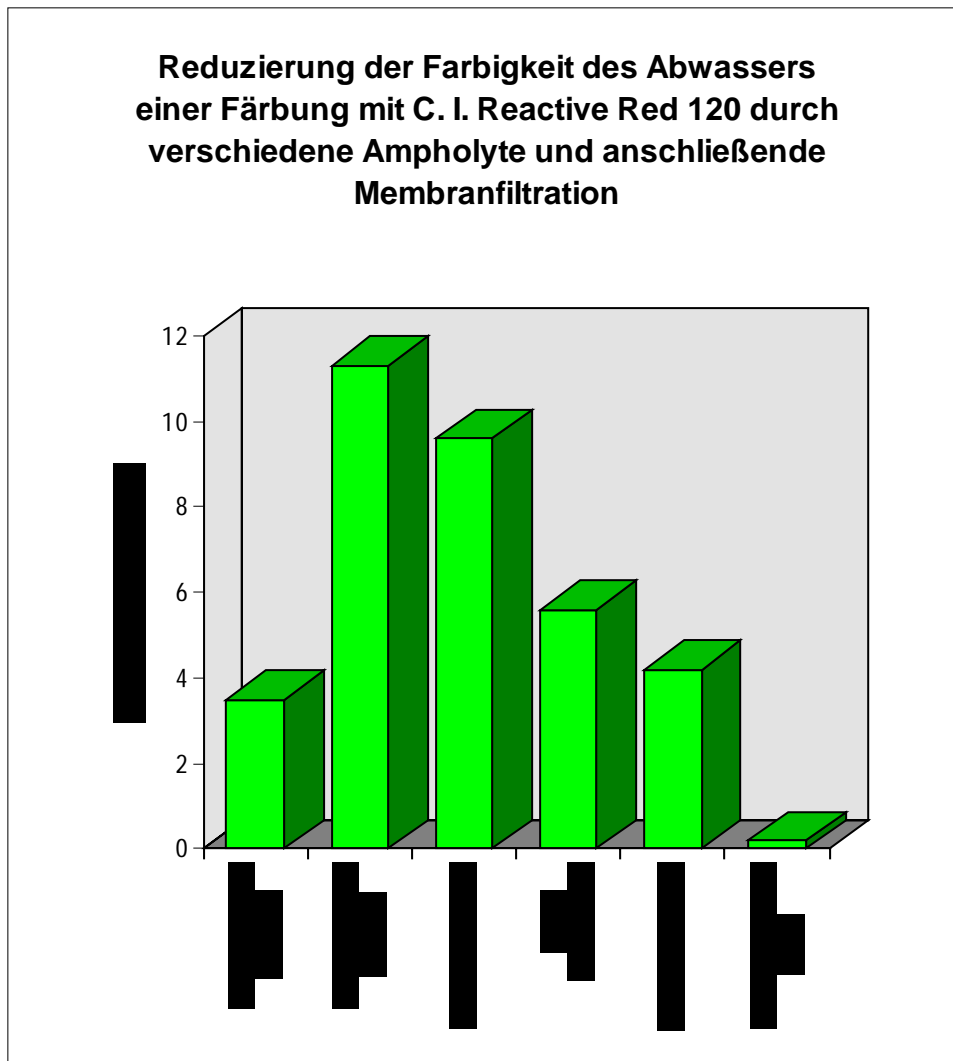


Bild 23: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Red 120 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

#### 6.2.1.4 Färbung mit C. I. Reactive Yellow 1

Für die Abwasserbehandlungen kamen die Ampholyte Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS, DADMAC-MSIIG und C3MSAQuat zum Einsatz. Für die anschließende Membranfiltration wurden Membranfilter mit den Trenngrenzen 30 000 g/mol (Rewoteric AM CM 5; DMDAAMS) und 50 000 g/l (DADMAC-MSIIG; C3MSAQuat) eingesetzt.

Die Farbstoffhydrolysatkonzentration des zu reinigenden Abwassers betrug 494 mg/l.

Wie aus Bild 24 hervorgeht, kann das Abwasser dieser Färbung nicht so gut entfärbt werden wie die Abwässer der Färbungen mit den Monochlortriazin. Es wird vermutet, daß die Ursache hierfür in der Anzahl der Sulfogruppen im Farbstoffmolekül zu suchen ist. Im Gegensatz zu den Färbungen mit den ausgewählten Monochlortriazin-Farbstoffen mit 3, 4 bzw. 6 Sulfogruppen, die für die Bildung der Farbstoff-Hydrolysat/Ampholyt-Addukte zur Verfügung stehen, besitzt dieser Farbstoff lediglich 2 Sulfogruppen.

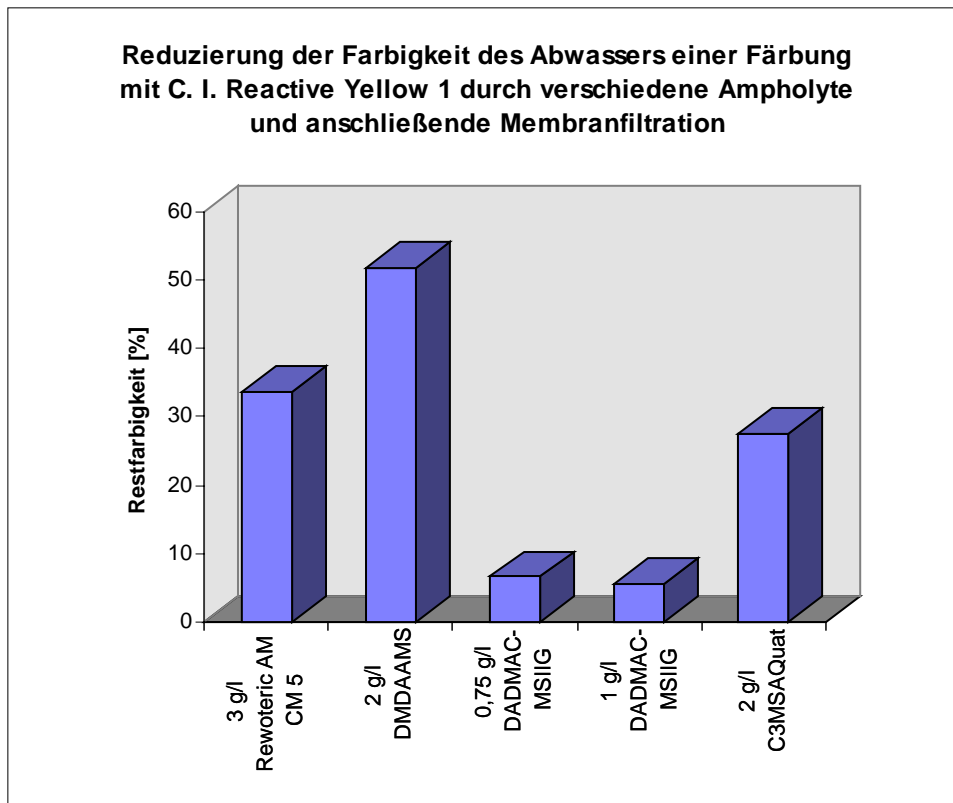


Bild 24: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.1.5 Färbung mit C. I. Reactive Blue 109

Die Behandlungen des Abwassers dieser Färbung erfolgten mit den Ampholyten Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS und DADMAC-MSIIG. Für die Membranfiltration wurde ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol verwendet.

Die Farbstoffhydrolysatkonzentration im Abwasser betrug 437 mg/l. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wurde mit DADMAC-MSIIG eine vollständige Entfärbung erreicht. In Bild 25 sind die Versuchsergebnisse aufgezeigt.

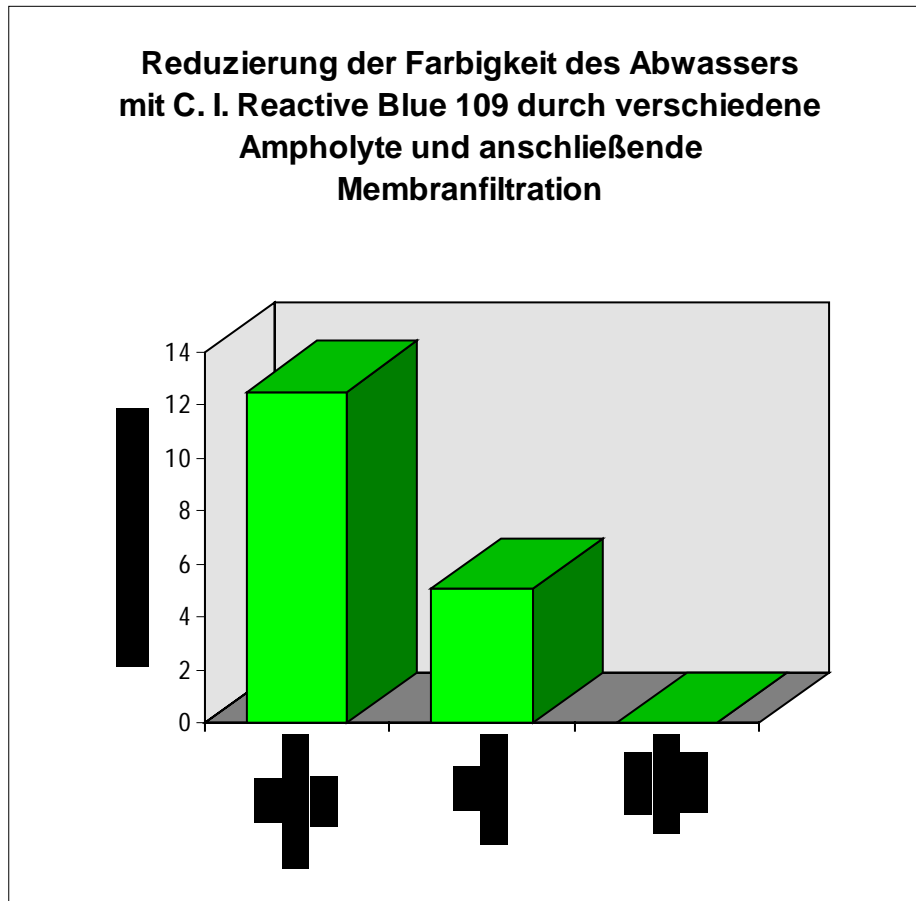


Bild 25: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.1.6 Färbung mit C. I. Reactive Yellow 17

Die Untersuchungen zur Entfärbung dieses Abwassers wurden mit den Produkten Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS-II, DEAPMAS2 und DADMAC-MSIIG durchgeführt. Für die Membranfiltrationen wurde ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol verwendet. Das Abwasser dieser Typfärbung, dessen Farbstoffhydrolysatkonzentration 342 mg/l betrug, konnte mit dem Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 am besten entfärbt werden. Der erzielte Entfärbungseffekt war jedoch deutlich schlechter als in allen anderen Versuchen.

Mit dem Produkt DADMAC-MSIIG gelang die Entfärbung bei diesem Abwasser keinesfalls so gut wie bei den anderen Abwässern.

Die Farbigkeit aller behandelten Flotten lag über den Grenzwerten für die Durchsichtsfarbzahlen. Die ermittelten Restfarbigkeiten sind aus Bild 26 zu entnehmen.

Auch dieser Farbstoff hat - wie der Dichlortriazin-Farbstoff C. I. Reactive Yellow 1- lediglich 2 Sulfogruppen im Farbstoffmolekül, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die Güte der Entfärbung von der Anzahl der Sulfogruppen mit beeinflußt wird.

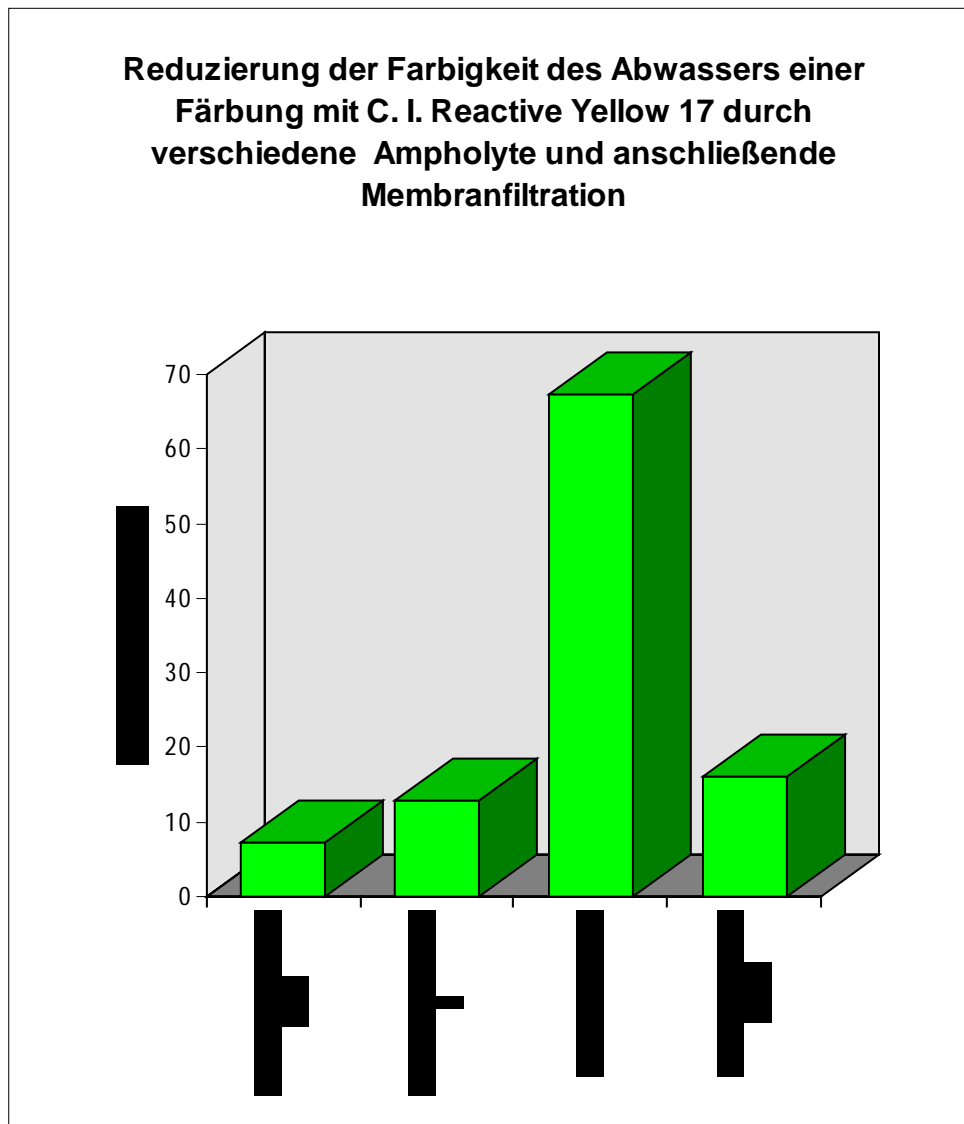


Bild 26: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Yellow 17 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.1.7 Färbung mit C. I. Reactive Blue 19

Das zu entfärbende Abwasser, dessen Farbstoffhydrolysatkonzentration 148 mg/l betrug, wurde mit den Ampholyten Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS-II, DMDAAMS-VII, DEAPMAS2 und DADMAC-MSIIG behandelt. Die Membranfiltration erfolgte über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol.

Das Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 ist für die Entfärbung dieses Abwassers aufgrund des ungenügenden Entfärbungseffektes ungeeignet. Mit den Ampholyt-Substanzen des IAP Teltow gelang die Eliminierung der Farbstoffhydrolysate sehr gut. Die Restfarbigkeit war bei allen Versuchen <3 %; die Grenzwerte für die Farbigkeit wurden unterschritten.

Die Versuchsergebnisse sind in Bild 27 dargestellt.

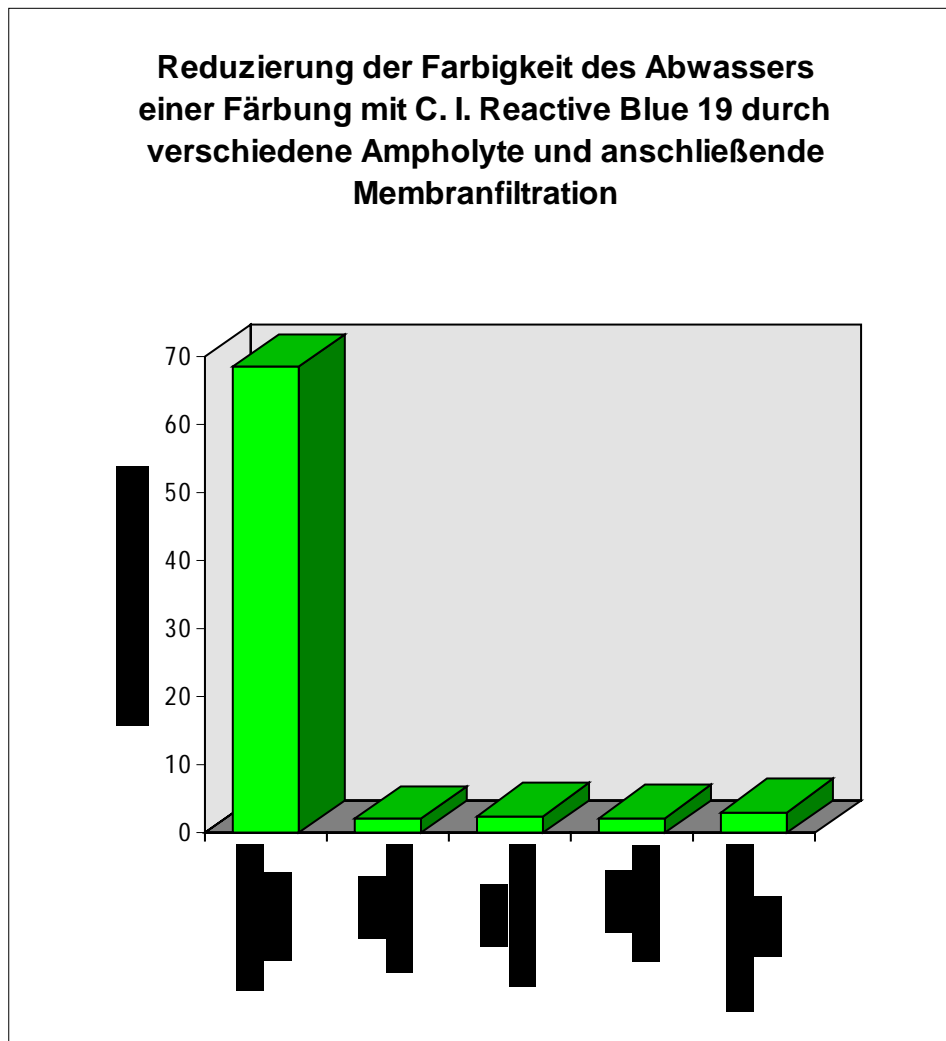


Bild 27: Entfärbung des Abwassers einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 19 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

#### 6.2.1.8 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Typfärbungen

Die Untersuchungen zeigten, daß die Eliminierung der Farbstoffhydrolysate aus Abwässern von Typfärbungen am besten mit dem Ampholyt DADMAC-MSIIG gelingt. Lediglich in einem Fall war der Entfärbungseffekt geringer als 90 %. Die Farbigkeit konnte sehr deutlich reduziert werden. In 4 der untersuchten 7 Abwässer war es durch das angewandte Verfahrensprinzip möglich, die Farbigkeit soweit zu reduzieren, daß die im Anhang 38 der Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift vorgeschriebenen Grenzwerte unterschritten wurden.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Tabelle 4 wieder.

Von den Permeaten wurden ausgewählte Abwasserparameter bestimmt, die in Tabelle 5 zusammengefaßt sind.

Durch die Entfärbung veränderten sich Leitfähigkeit und pH-Wert kaum, der CSB-Wert wurde bei allen untersuchten Abwässern bis auf eine Ausnahme erheblich reduziert. Der hohe CSB-Wert des entfärbten Abwassers von Reactive Brown 2 kann nicht interpretiert werden,



zumal die Farbstoffkonzentration nach der Entfärbung nur ca. 3 mg/l betrug (99 %ige Entfärbung).

Als weitere relevante Prüfwerte wurden in ausgewählten Fällen die Bakterientoxizität, der AOX-Gehalt und die Stickstoffkonzentration bestimmt.

Von allen eingesetzten Farbstoffen weist C. I. Reactive Yellow 1 aufgrund seiner Strukturformel den höchsten Gehalt an organisch gebundenem Chlor auf. Dies drückt sich auch im gefundenen AOX-Wert aus, der deutlich über dem Grenzwert (0,5 mg/l) lt. Anhang 38 der Rahmen-Abwasserverwaltungsvorschrift liegt.

Mittels Leuchtbakterientest wurden Werte für die Hemmung der Biolumineszenz ermittelt, woraus eingeschätzt werden kann, daß die Abwässer hinsichtlich ihrer Toxizität nicht (Reactive Blue 109) bzw. kaum bedenklich sind.

Die Stickstoffkonzentrationen sind - bei vergleichbarem Entfärbungseffekt - deutlich geringer als nach der Entfärbung mittels Flockung/Fällung mit kationischen Flockungsmitteln ( 24 bis 62 mg/l).

Tab. 4: Restfarbigkeit von Färbereiabwässern aus Typfärbungen nach chemischer Umsetzung mit DADMAC-MSIIG und anschließender Ultrafiltration

Färbung	Farbstoffhydrolysatkonzentration [mg/l]		Restfarbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436/525/620 nm	
	vor der Entfärbung	nach der Entfärbung		vor der Entfärbung	nach der Entfärbung
4 % C. I. Reactive Orange 5	548	10,96	2	256/254/2,7	8/7/0
4 % C. I. Reactive Brown 2	324	3,24	1	310/143/9	1,8/0/0
4 % C. I. Reactive Red 120	254	2,29	0,9	97/398/0,6	1,7/4,6/0
4 % C. I. Reactive Blue 109	394	3	0,7	98/200/493	0,5/0,9/3,3
4 % C. I. Reactive Yellow 1	494	33	6,6	493/3/0	25/0/0
4 % C. I. Reactive Yellow 17	342	55	16	802/76/2	128/12/0
4 % C. I. Reactive Blue 19	148	4	3	24/55/97	3,1/3,1/2,7

Tab. 5: Abwasserparameter von Färbereiabwässern aus Typfärbungen nach chemischer Umsetzung mit DADMAC-MSIIG und anschließender Ultrafiltration

Färbung	CSB [mg/l]		Bakterientoxizität [% Hemmung]	AOX [mg/l]	Gesamtstickstoff [mg/l]
	vor der Entfärbung	nach der Entfärbung			
4 % C. I. Reactive Orange 5	583		31		
4 % C. I. Reactive Brown 2	1277	991	36		
4 % C. I. Reactive Red 120	380	89	45		
4 % C. I. Reactive Blue 109	185	50	16	0,04	10,9
4 % C. I. Reactive Yellow 1	300	70	27	1,2	13,4
4 % C. I. Reactive Yellow 17	450				
4 % C. I. Reactive Blue 19	604	305	40	0,14	11,7

Mit dem Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 konnten bei der Entfärbung der Abwässer aus den Typfärbungen mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Red 120 Restfarbigkeiten unter 5 % erzielt werden. Bei den anderen 5 Entfärbungen mit diesem Produkt resultierten deutlich höhere Restfarbigkeiten. Zudem führte die Verfahrensführung mit Rewoteric AM CM 5 zu einer deutlichen Erhöhung des CSB-Wertes des Permeates im Vergleich zur Ausgangsflotte. Offensichtlich wird dieser Ampholyt, der im Überschuß zudosiert wird und dessen spezifischer CSB-Wert mit 755 mg O<sub>2</sub>/g ermittelt wurde, unter den gewählten Versuchsbedingungen durch die Membranfiltration nicht zurückgehalten.

## 6.2.2 Kombinationsfärbungen

Im Fortgang der Arbeit wurde geprüft, wie sich Abwässer aus Kombinationsfärbungen der Monochlortriazine, der Dichlortriazine und der Vinylsulfone bei der Entfärbung mittels Ampholyten verhalten.

Für die Untersuchungen wurden im Labor- und Technikumsmaßstab folgende Färbungen durchgeführt:

Monochlortriazine:

1) 1,5 % C. I. Reactive Red 120  
0,5 % C. I. Reactive Blue 198

2) 2,8 % C. I. Reactive Brown 2  
0,5 % C. I. Reactive Blue 5

3) 3,00 % C. I. Reactive Brown 2  
0,25 % C. I. Reactive Blue 5

Dichlortriazine:

4) 3,00 % C. I. Reactive Blue 4  
0,52 % C. I. Reactive Yellow 1

5) 4,0 % C. I. Reactive Yellow 1  
1,6 % C. I. Reactive Blue 4

Vinylsulfone:

6) 1,0 % C. I. Reactive Orange 82  
1,0 % C. I. Reactive Orange 107  
0,8 % C. I. Reactive Red 180

7) 0,35 % C. I. Reactive Yellow 15  
0,35 % C. I. Reactive Orange 16  
0,25 % C. I. Reactive Blue 19

8) 0,8 % C. I. Reactive Black 5  
0,3 % C. I. Reactive Yellow 17  
0,3 % C. I. Reactive Orange 16

9) 2,7 % C. I. Reactive Black 5  
0,9 % C. I. Reactive Red 198

Als Ampholyt wurde - außer bei Versuch 9 - DADMAC-MSIIG verwendet. Darüber hinaus kam für die Versuche 3, 5, 6 und 9 das Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 und die Ampholyt-Modellsubstanzen DADAAMS-II und DEAPMAS2 (außer Versuch 9) sowie für Versuch 9 zusätzlich die Ampholyt-Modellsubstanzen C3MSAQuat und DMDAAMS-VII in un-

terschiedlichen Konzentrationen zum Einsatz. Die Ampholyte wurden den vereinigten, stark belasteten Abwasserteilströmen (ausgezogenes Farbbad, 1. bis 3. Spülbad) zugesetzt und die Reaktionen in Analogie zu den Typfärbungen geführt.

### 6.2.2.1 Färbung mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 198

Das zu reinigende Abwasser dieser Kombinationsfärbung, die im Technikumsmaßstab erfolgte, wies eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 135 mg/l auf. Für die Durchsichtsfarbzahlen wurden folgende Werte ermittelt: 382 m<sup>-1</sup> bei 436 nm; 1195 m<sup>-1</sup> bei 525 nm und 349 m<sup>-1</sup> bei 620 nm. Die chemische Umsetzung erfolgte mit 0,5 g/l DADMAC-MSIIG. Filtriert wurde über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 100 000 g/mol.

Die Eliminierung der Farbstoffhydrolysate gelang hervorragend. Das Permeat war nahezu wasserklar. Die experimentell bestimmte Restfarbigkeit betrug 0,4 %. Die Durchsichtsfarbzahlen lagen bei 0,6 m<sup>-1</sup> (436 nm), 0,8 m<sup>-1</sup> (525 nm) und 0,2 m<sup>-1</sup> (620 nm). Nach der Entfärbung wies das Abwasser einen CSB-Wert von 150 mg O<sub>2</sub> /l auf. Somit könnte dieses Abwasser - ggf. nach pH-Wert-Korrektur - direkt in die Gewässer oder indirekt in die Kanalisation eingeleitet werden.

### 6.2.2.2 Färbung mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Blue 5

Für das zu behandelnde Abwasser der zweiten Kombinationsfärbung mit einer Farbstoffhydrolysatkonzentration von 266 mg/l und den Durchsichtsfarbzahlen 233 m<sup>-1</sup> bei 436 nm, 89 m<sup>-1</sup> bei 525 nm und 41 m<sup>-1</sup> bei 620 nm wurde ebenfalls das Copolymere DADMAC-MSIIG mit einer Konzentration von 0,75 g/l verwendet. Die Membranfiltration erfolgte über ein Ultrafilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol.

Auch hier konnte ein ausgezeichneter Entfärbungseffekt erzielt werden. Die Restfarbigkeit des Permeates betrug 0,6 %. Für die Durchsichtsfarbzahlen wurden Werte von 1; 0,5 und 0 m<sup>-1</sup> ermittelt. Für das entfärbte Abwasser wurde ein CSB-Wert von 150 mg O<sub>2</sub> /l bestimmt.

Die Wirksamkeit der Ampholyte Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS-II, DADMAC-MSIIG und DEAPMAS2 wurde bei der dritten Kombinationsfärbung untersucht.

Es lag eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 280 mg/l vor. Das Abwasser wies vor der Behandlung Durchsichtsfarbzahlen von 237; 85 und 25 m<sup>-1</sup> auf.

Es wurde über ein Membranfilter mit der Trenngrenze von 30 000 g/mol filtriert.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Entfärbung wiederum am besten mit dem Produkt DADMAC-MSIIG gelingt. Nach der Membranfiltration wurde folgende Durchsichtsfarbzahlen bestimmt: 2,3; 1,3; 0 m<sup>-1</sup>. Die Entfärbung war nahezu vollständig, es wurde eine Restfarbigkeit von 1,2 % ermittelt.

Mit dem Copolymeren DMDAAMS-II wurde ein ähnlich gutes Ergebnis erreicht, die Restfarbigkeit des Permeates betrug 1,8 %.

Auch mit dem Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 wurde ein akzeptabler Entfärbungseffekt von > 98 % erzielt.

Dagegen gelang die Entfärbung mit dem Copolymeren DEAPMAS2 nur zu ca. 80 %.

In Bild 28 sind die Versuchsergebnisse grafisch dargestellt.

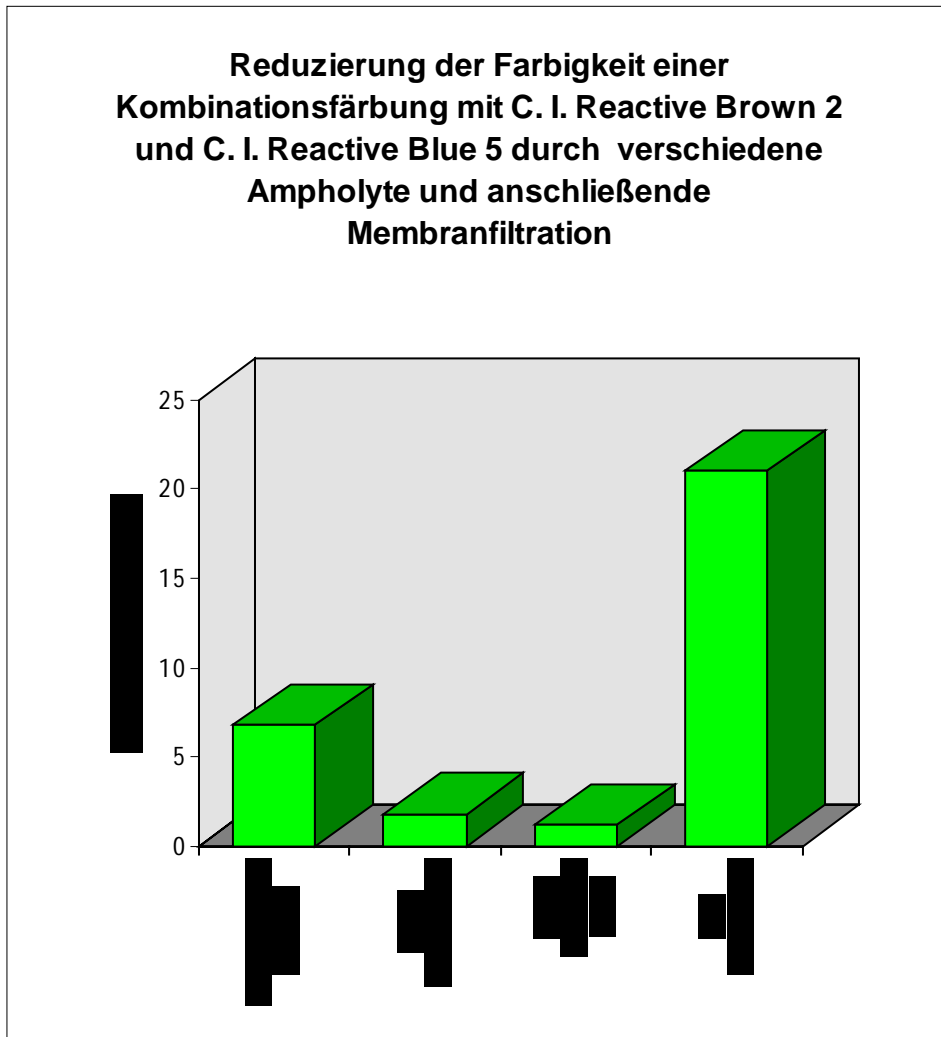


Bild 28: Entfärbung des Abwassers einer Kombinationsfärbung mit 3 % C. I. Reactive Brown 2 und 0,25 % C. I. Reactive Blue 5 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.2.3 Färbung mit C. I. Reactive Blue 4 und C. I. Reactive Yellow 1

Das Abwasser dieser Färbung mit einer Farbstoffhydrolysatkonzentration von 484 mg/l wurde mit 0,6 g/l DADMAC-MSIIG behandelt und über ein Membranfilter der Trenngrenze 100 000 g/mol filtriert.

Der Entfärbungseffekt war wiederum >99 %, der CSB-Wert betrug 122 mg O<sub>2</sub>/l. Die Durchsichtsfarbzahlen verringerten sich von 113/119/261 m<sup>-1</sup> vor der Behandlung auf 7/0.7/0,5 m<sup>-1</sup> nach der Behandlung. Somit wurden die Grenzwerte dieser Abwasserparameter eingehalten bzw. unterschritten.

Für das zu behandelnde Abwasser der fünften Kombinationsfärbung, das eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 654 mg/l aufwies, kamen die Ampholyte Rewoteric AM CM 5, DEAPMAS2, DMDAAMS-II und DADMAC-MSIIG zum Einsatz. Es wurde über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol filtriert.

Die mit Rewoteric AM CM 5 und DEAPMAS2 erzielten Entfärbungseffekte (ca. 39 % bzw. 26 %) entsprachen nicht den Erwartungen.

Mit den Produkten DMDAAMS-II und DADMAC-MSIIG betrug die Restfärbigkeit jeweils < 2%. Allerdings wurde zur Entfärbung dieses Abwassers aufgrund der relativ hohen Farbstoffhydrolysatkonzentration eine Ampholytkonzentration von 1,5 g/l verwendet. In Bild 29 sind diese Ergebnisse dargestellt.

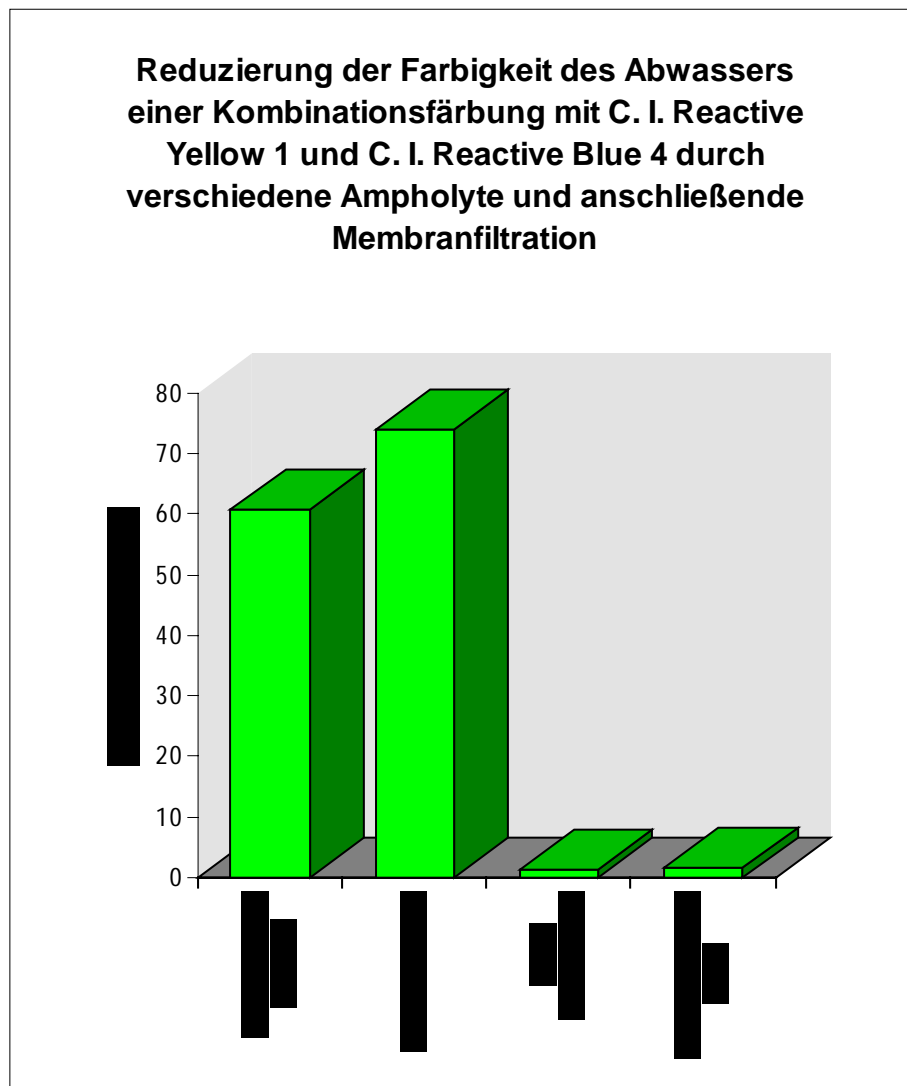


Bild 29: Entfärbung des Abwassers einer Kombinationsfärbung mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1 und 1,6 % C. I. Reactive Blue 4 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

### 6.2.2.4 Färbung mit C. I. Reactive Orange 82, C. I. Reactive Orange 107 und C. I. Reactive Red 180

Für das zu reinigende Abwasser wurden das ausgezogene Farbbad und das erste bis dritte Spülbad vereinigt. Es resultierte eine Farbstoffhydrolysatkonzentration von 164 mg/l. Die Werte für die Durchsichtsfarbzahlen bei 436, 525 und 620 nm betragen  $195 \text{ m}^{-1}$ ;  $152 \text{ m}^{-1}$  und  $0,5 \text{ m}^{-1}$ .

Für die Abwasserbehandlungen wurden die Ampholyte Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS-II, DEAPMAS2 und DADMAC-MSIIG sowie Membranfilter mit den Trenngrenzen 30 000 g/mol und 50 000 g/mol (bei Verwendung von DADMAC-MSIIG) eingesetzt.

Die Eliminierung der Farbstoffhydrolysate aus dem Abwasser dieser Färbung vom Vinylsulfon-Typ war nicht so vollständig möglich wie bei den Abwässern der Färbungen mit Monochlortriazin- und Dichlortriazin-Verbindungen, wie in Bild 30 dargestellt ist.

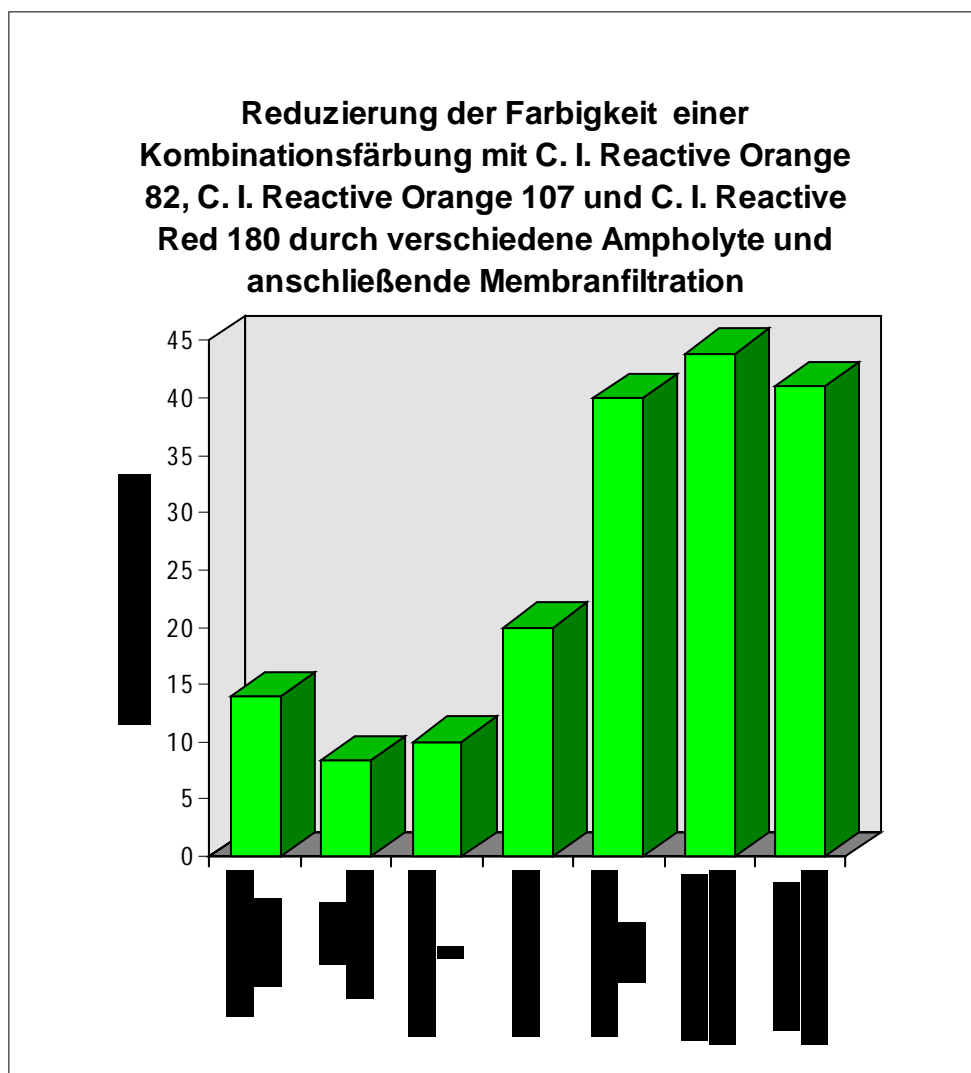


Bild 30: Entfärbung des Abwassers einer Kombinationsfärbung mit 1 % C. I. Reactive Orange 82, 1 % C. I. Reactive Orange 107 und 0,8 % C. I. Reactive Red 180 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

Mit dem Copolymeren DADMAC-MSIIG wurde lediglich ein Entfärbungseffekt von 60 % erreicht. Die DFZ-Werte des Permeates betragen 15; 20 und  $0,3 \text{ m}^{-1}$ . Die Erhöhung der Ampholytkonzentration brachte keine gravierende Verbesserung. Ebenso führte der Einsatz eines Membranfilters mit niedrigerer Trenngrenze nicht zur gewünschten Erhöhung des Effektes. Bessere Ergebnisse hinsichtlich der Reduzierung der Farbigeit wurden mit den Ampholyten Rewoteric AM CM 5, DMDAAMS-II und DEAPMAS2 erhalten. Die Verwendung von Rewoteric AM CM 5 führte jedoch - wie bei den Typfärbungen bereits festgestellt - zu einem Anstieg des CSB-Wertes auf ca. das Dreifache des Ausgangswertes.

Bei der Entfärbung wurde beobachtet, daß die orange-rote Farbe des Abwassers durch die Behandlung nicht nur heller wurde, sondern daß das Abwasser nach der Membranfiltration eine gelbe bis hellgelbe Farbe aufwies.

Offenbar wurde die rote Komponente dieser Kombinationsfärbung bevorzugt eliminiert, während die beiden Orange-Marken das Membranfilter relativ ungehindert passieren konnten. Somit resultierte zwangsläufig eine Verschiebung des Absorptionsmaximums. Da die Bestimmung der Restfarbigkeit im Absorptionsmaximum des unbehandelten Abwassers erfolgte, können die Angaben für die Restfarbigkeit in diesem Fall nur als Richtwerte betrachtet werden. Eine quantitative Bestimmung der Farbstoffhydrolysatkonzentration wurde nicht vorgenommen.

Aufgrund der visuellen Beurteilungen und der gemessenen Durchsichtsfarbzahlen wird jedoch eingeschätzt, daß durch die Behandlung mit den Ampholyten bei dieser Kombinationsfärbung zwar deutliche Entfärbungseffekte möglich sind, die jedoch nicht an die Güte der Effekte von Abwasserbehandlungen aus Färbungen mit Monochlortriazinen und Dichlortriazinen heranreichen.

#### **6.2.2.5 Färbung mit C. I. Reactive Yellow 15, C. I. Reactive Orange 16 und C. I. Reactive Blue 19**

Das Abwasser dieser Färbung mit einer Farbstoffhydrolysatkonzentration von 73 mg/l wurde mit 1 g/l DADMAC-MSIIG behandelt und über ein Membranfilter der Trenngrenze 50 000 g/mol filtriert. Durch die Behandlung verminderte sich die Farbigeit von  $71/52/11 \text{ m}^{-1}$  auf  $23/18/0,7 \text{ m}^{-1}$ . Die Restfarbigkeit des Permeates lag bei 35 %.

Bei einer weiteren Färbung mit dieser Farbstoffkombination wurden 50 % entfärbtes Permeat einer vorangegangenen Färbung mit 1,5 % C. I. Reactive Red 120 und 0,5 % C. I. Reactive Blue 198 sowie 50 % Frischwasser verwendet. Das Abwasser (DFZ-Werte:  $68/47/11 \text{ m}^{-1}$ ) wurde mit 0,75 g/l DADMAC-MSIIG behandelt. Die anschließende Membranfiltration erfolgte ebenfalls über ein Ultrafilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol. Für die Farbigeit des Permeates wurden die DFZ-Werte  $10/9/0,1 \text{ m}^{-1}$  bestimmt. Der ermittelte Entfärbungseffekt betrug 80 %.

Auch bei diesen Färbungen zeigte sich, daß die Eliminierung der Vinylsulfon-Farbstoffe mit dem Verfahrensprinzip schwieriger ist als mit den beiden anderen untersuchten Farbstoffgruppen.

### 6.2.2.6 Färbung mit C. I. Reactive Black 5, C. I. Reactive Yellow 17 und C. I. Reactive Orange 16

Auch dieses Abwasser wurde mit 1 g/l DADMAC-MSIIG behandelt und anschließend über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol filtriert. Bei einer Farbstoffhydrolysatkonzentration von 75 mg/l betragen die Durchsichtsfarbzahlen des Abwassers vor der Behandlung 90/90/63 m<sup>-1</sup>.

Nach der Behandlung reduzierte sich die Farbigekeit auf 30/19/1 m<sup>-1</sup>.

Ähnlich wie bei der in Pkt. 6.2.2.4 beschriebenen Entfärbung trat auch hier durch die chemische Umsetzung und Filtration eine Änderung im Farbton des Abwassers auf, die auch in der Verschiebung des Absorptionsmaximums von 514 nm auf 473 nm zum Ausdruck kam.

Die aus den Extinktionswerten ermittelte Restfarbigkeit betrug ca. 40 %.

### 6.2.2.7 Färbung mit C. I. Reactive Black 5 und C. I. Reactive Red 198

Die Entfärbung des Abwassers dieser Färbung erfolgte mit den Produkten Rewoteric AM CM 5, C3MSAQuat, DMDAAMS-II, DMDAAMS-VII und einer anschließenden Membranfiltration über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 30 000 g/mol. Das Abwasser einer weiteren analogen Färbung wurde mit DADMAC-MSIIG behandelt und über ein Membranfilter mit der Trenngrenze 50 000 g/mol filtriert.

Die Farbstoffhydrolysatkonzentrationen betragen 251 bzw. 146 mg/l. Die Werte für die Farbigekeit lagen bei 164/462/589 m<sup>-1</sup> bzw. bei 105/292/307 m<sup>-1</sup>.

Alle Produkte führten zu einer deutlichen Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolysate. Mit den Ampholyten des IAP Teltow war eine nahezu vollständige Entfärbung möglich. Allerdings waren dafür notwendigen Einsatzmengen der Ampholyte C3MSAQuat und DMDAAMS-VII mit 2 g/l sehr hoch für die relativ niedrige Farbstoffhydrolysatkonzentration.

Bei der Verwendung von C3MSAQuat kam es zur Erhöhung des CSB-Wertes im Permeat von 510 mg O<sub>2</sub>/l auf 675 mg O<sub>2</sub>/l. Mit Rewoteric AM CM 5 wurde ein Anstieg auf 1555 mg O<sub>2</sub>/l ermittelt. Die CSB-Werte der anderen Permeate waren niedriger als der Ausgangswert. Mit DADMAC-MSIIG konnte der lt. Anhang 38 vorgeschriebene Grenzwert für den CSB-Wert unterschritten werden.

In Bild 31 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit diesem Abwasser zusammengefaßt.



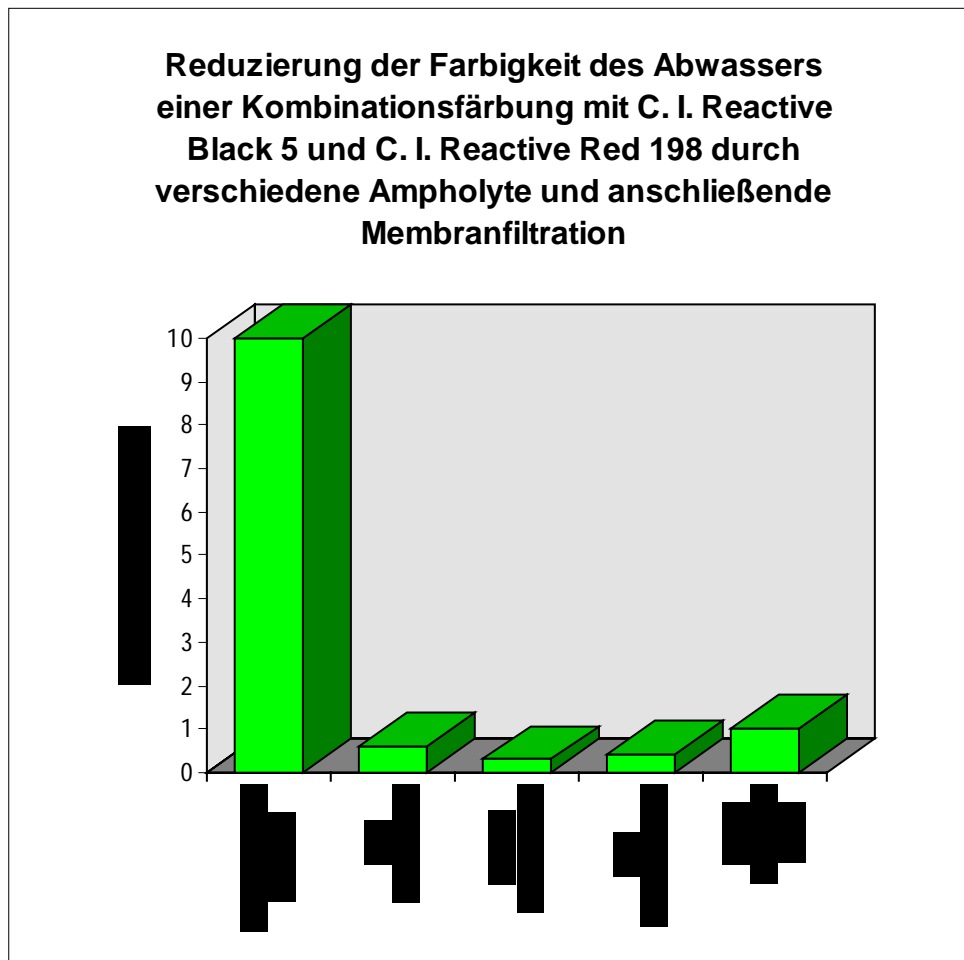


Bild 31: Entfärbung des Abwassers einer Kombinationsfärbung mit 2,7 % C. I. Reactive Black 5 und 0,9 % C. I. Reactive Red 198 durch ausgewählte Ampholyte und anschließende Membranfiltration

#### 6.2.2.8 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Kombinationsfärbungen

Prinzipiell führten sowohl das Sulfobetain-Handelsprodukt Rewoteric AM CM 5 als auch alle verwendeten Ampholyt-Modellsubstanzen des IAP Teltow zur Entfärbung der Abwässer von Kombinationsfärbungen.

Bis auf eine Ausnahme (Kombinationsfärbung Nr. 6) erwies sich das Produkt DMDAAAMS-MSIIG am geeignetsten. Durch diesen Ampholyt konnte in Verbindung mit der nachfolgenden Ultrafiltration bei sämtlichen Abwässern der Monochlortriazine und Dichlortriazine ein Entfärbungseffekt > 98 % erzielt werden.

Aus den Untersuchungen mit Abwässern der Vinylsulfone geht hervor, daß die Entfärbung mit dem angewendeten Verfahrensprinzip offenbar nicht so vollständig gelingt wie im Falle der Monochlortriazine und Dichlortriazine. Mögliche Ursache dafür könnte der andere Reaktionsmechanismus sein.

Bei der Entfärbung der Abwässer aus den Kombinationsfärbungen Nr. 6 und 8 wurde beobachtet, daß jeweils eine Komponente der Farbstoffkombination bevorzugt eliminiert wird.

In 3 von 4 Fällen konnten die Grenzwerte für die Durchsichtsfarbzahlen ( $7/5/3 \text{ m}^{-1}$ ) gemäß Anhang 38 nicht erreicht werden.

Die wesentlichsten Versuchsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tab. 6: Restfärbigkeit von Färbereiabwässern aus Kombinationsfärbungen

Kombinationsfärbung-Nr.	Farbstoffhydrolysatkonzentration [mg/l]		Restfärbigkeit [%] nach der Entfärbung mit				DFZ [ $\text{m}^{-1}$ ] 436/525/620 nm für beste Entfärbung
	vor der Entfärbung	nach der besten Entfärbung	Rewo-teric AMCM5	DADAAMS-II	DEAPMAS2	DADMAC-MSIIG	
1	135	0,5				0,4	0,6/0,8/0,2
2	266	1,6				0,6	1/0,5/0
3	280	3,4	6,8	1,8	21	1,2	2,3/1,3/0
4	484	1,2				0,25	7/0,7/0,5
5	654	10,5	60,7	1,3	74	1,6	6,5/0/0
6	164	65,6	13,9	8,4	20	40	15/20/0,3
7	73	25,6				35	23/18/0,7
8	75	30				40	30/19/1
9	148	1,5	10	0,3	0,4	1,0	4,4/4,3/1,2

Es wird vermutet, daß der Entfärbungseffekt von der Verfügbarkeit dissoziationsfähiger Gruppen im Farbstoff- bzw. Farbstoffhydrolysatmolekül abhängt, die mit dem Ampholyten in ionische Wechselwirkungen treten.

Am Beispiel der Dichlortriazine C. I. Reactive Yellow 1 und C. I. Reactive Blue 109 mit 2 bzw. 5 Sulfogruppen wurde versucht, den Mechanismus näher zu beleuchten.

Es wurde eine Mischung mit je 0,1 g/l Farbstoffhydrolysat hergestellt, 0,5 g/l DADMAC-MSIIG zudosiert und anschließend membranfiltriert. Das Permeat war leicht gelb gefärbt (DFZ:  $9/0,1/0,1 \text{ m}^{-1}$ ). Extinktionsmessungen in den Absorptionsmaxima der Mischung und der Einzelfarbstoffe machten deutlich, daß der blaue Farbstoff durch die Behandlung vollständig eliminiert wurde, während der gelbe Farbstoff nachgewiesen werden konnte.

Durch diese Tatsache wurde die Vermutung erhärtet, daß die Anzahl der Sulfogruppen im Farbstoffmolekül die Entfärbung beeinflusst.

In einem zweiten Versuch mit den 2 strukturell unterschiedlichen Monochlortriazin-Farbstoffen C. I. Reactive Yellow 3 (2 Sulfogruppen) und C. I. Reactive Red 120 (6 Sulfogruppen) konnte diese Vermutung jedoch nicht bestätigt werden. Beide Farbstoffe wurden vollständig entfärbt.

Offenbar spielen für die Entfärbung neben der Anzahl der Sulfogruppen weitere dissoziationsfähige Gruppen eine Rolle. Deren Dissoziationsgrad ist wiederum abhängig von der chemisch strukturellen Umgebung dieser Gruppen. Außerdem können auch sterische Effekte des Farbstoffmoleküls den Grad der Entfärbung mit bestimmen.

Die Anzahl der durchgeführten Untersuchungen zu dieser Problematik läßt die Aufstellung einer allgemein gültigen Regel derzeit nicht zu. Zur Aufklärung dieses Phänomens wären de-

taillierte Grundlagenuntersuchungen erforderlich, die jedoch daran scheitern, daß die Strukturen der meisten Reaktivfarbstoffe nicht offengelegt sind.

Als abwasserrelevante Parameter wurden von den entfärbten Flotten die CSB- und pH-Werte sowie die Leitfähigkeit geprüft. Für ausgewählte Permeate erfolgte zusätzlich die Bestimmung der Bakterientoxizität und des AOX-Wertes. Die Meßwerte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 7: Abwasserparameter von Färbereiabwässern aus Kombinationsfärbungen nach chemischer Umsetzung mit DADMAC-MSIIG anschließender Membranfiltration

Kombinationsfärbung-Nr.	CSB [mg/l]		Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Bakterientoxizität [% Hemmung]	AOX [mg/l]
	vor der Entfärbung	nach der Entfärbung				
1	295	150	2200	10,4		0,09
2	268	93	2350	11,9	32	0,05
3	395	350	2760	11,0		
4	431	122	2100	10,2		
5	497	255	2280	10,0		
6	432	253	1550	10,3	92	
7	214	185	1500	10,7		
8	199	n. best.	1600	10,6		
9	510	132	2000	10,1	92	0,07

Durch die Eliminierung der Farbstoffhydrolysate wurde der CSB-Wert deutlich reduziert, während sich die pH-Werte und Leitfähigkeiten im Vergleich zu den unbehandelten Abwässern kaum änderten.

Die Hemmung der Bakterienlumineszenz im Falle der Abwässer der Vinylsulfone läßt auf eine hohe Toxizität der zwei untersuchten Abwässer schließen.

Die AOX-Werte sind unbedenklich.

### 6.3 Wiederverwendung entfärbter Permeate für Reaktivfärbungen

#### 6.3.1 Verwendung gereinigter Abwässer von Typfärbungen

##### 6.3.1.1 Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Red 120, C. I. Reactive Blue 109 und C. I. Reactive Blue 19

Basis der Untersuchungen waren die stark farbigen Abwässer (vereinigt Abwasser von ausgezogenem Farbbad und 1.-3. Spülbad) von jeweils 4 %igen Färbungen, die mit 0,5 g/l DADMAC-MSIIG behandelt und anschließend unter Verwendung eines Membranfilters mit der Trenngrenze 100 000 g/mol (Färbung mit C. I. Reactive Red 120 und mit C. I. Reactive Blue 19) bzw. mit der Trenngrenze 50 000 g/mol (Färbung mit C. I. Reactive Blue 109) bei einer Aufkonzentrierung auf das 10fache ultrafiltriert wurden.

Die Ausgangsparameter der verwendeten gereinigten Permeate sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tab. 8: Abwasserparameter der Permeate zum Zwecke des Wiedereinsatzes für erneute Färbungen

Permeat der Färbung mit	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	Sulfatkonzentration [g/l]	pH-Wert	Farbstoffhydrolysatkonzentr. [mg/l]	DFZ [ $m^{-1}$ ] 436/525/620 nm
4 % C. I. Reactive Red 120	89	2400	12,7	10,4	2,3	1,7/4,6/0
4 % C. I. Reactive Blue 109	50	1700	10,3	10,3	1,6	0,5/0,9/3,3
4 % C. I. Reactive Blue 19	305	1600	10,6	10,6	7,2	4,3/7/5

Diese Permeate wurden für neuerliche Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Red 120 verwendet. Die Anteile an Abwasser und Frischwasser im Färbebad wurden variiert.

Bei jeder Färbung wurden jeweils 50 % bzw. 1/3 der notwendigen Wassermenge durch entfärbtes Abwasser ersetzt. Die Salz- und Alkalikonzentrationen wurden entsprechend der Abwasserparameter der Permeate und der Anteile an verwendeten Permeaten verringert. Die Zeit- und Temperaturführung erfolgte in Analogie zu den Färbungen mit 100 % Frischwasser (Standardfärbung). Salz und Alkali wurden in Abhängigkeit von den vorab bestimmten Meßwerten der Permeate und der Standardfärbung zugegeben. Die Versuchsbedingungen für die Färbungen sind aus Tabelle 9 ersichtlich.

Tab. 9: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Red 120

Färbung Nr.	Permeat aus Färbung mit	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]
1	-	100 %//0 %	70	20
2	4 % C. I. Reactive Red 120	50 %//50 %	60	17
3	4 % C. I. Reactive Red 120	2/3//1/3	65	17
4	4 % C. I. Reactive Blue 109	50 %//50 %	60	17
5	4 % C. I. Reactive Blue 109	2/3//1/3	65	17
6	4 % C. I. Reactive Blue 19	50 %//50 %	60	13
7	4 % C. I. Reactive Blue 19	2/3//1/3	64	15

Tab. 10: Ergebnisse der Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Red 120 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichtechtheit	Reibecktheit		Waschechtheit 60 °C			Schweißechtheit, sauer Schweißechtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			3	4	2	4	4-5	4 blauer	3 2-3	4 4-5	3-4 blauer 3-4 blauer
2	geringfügig stumpfer, blauer; Farbtonänderung Note 4	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,26 (CMC 2:1)	2-3	4	2	4-5	5	4 blauer	2-3 3	4 4-5	4 röter 4-5
3	geringfügig blauer, Farbtonänderung Note 4	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,86 (CMC 2:1)	2-3	4-5	2	4-5	5	4 blauer	3 2-3	4-5 4-5	3-4 blauer 3-4 blauer
4	etwas heller, blauer, Farbtonänderung Note 3	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 3-4; dE: 1,37 (CMC 2:1)	3-4	4	2	4	4-5	4 blauer	3 3-4	4 4	4 blauer 4 blauer
5	etwas heller, blauer, Farbtonänderung Note 3	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 3-4; dE: 1,38 (CMC 2:1)	3-4	4	2	4	4-5	4 heller	3 3	4 4-5	3-4 blauer 3-4 blauer
6	etwas blauer, heller, Farbtonänderung Note 3	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,33 (CMC 2:1)	3	4	2	4	4-5	4 heller	3 3	4 4-5	4 blauer 4 blauer
7	etwas blauer, heller, Farbtonänderung Note 3	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,22 (CMC 2:1)	3	4	2	4	4-5	4 blauer	2-3 3	4 4-5	4 blauer 4 blauer

Aus den in Tabelle 10 zusammengefaßten Färbeergebnissen kann abgeleitet werden, daß es prinzipiell möglich ist, Baumwollgewebe unter Verwendung von entfärbtem Abwasser mit Reaktivfarbstoffen zu färben.

Hinsichtlich der Gebrauchsechtheiten gab es keine Unterschiede zwischen der Standardfärbung mit Frischwasser und denen mit anteiligen Mengen an entfärbtem Abwasser.

Im Hinblick auf den Farbausfall wurden die besten Ergebnisse mit entfärbtem Abwasser einer vorangegangenen Färbung erzielt, die mit der gleichen Rezeptur vorgenommen wurde. Die Farbtonänderung wurde visuell sowie farbmetrisch mit der Note 4 bewertet. Die entfärbten Abwässer der blauen Färbungen anderer Reaktivkomponenten hatten einen helleren Farbton zur Folge. Die Änderung der Farbtöne wurde mit Note 3-4 (farbmetrisch) bzw. Note 3 (visuell) bewertet.

Egalitätsprobleme traten keine auf.

Die stark farbigen Behandlungsbäder jeder Färbung wurden vereinigt. Von diesen Abwässern wurden als abwasserrelevante Parameter der CSB, der pH-Wert, die Leitfähigkeit, die Restfarbigkeit und die Durchsichtsfarbzahlen bestimmt. Die Zusammenstellung dieser Werte in Tabelle 11 erlaubt einen Vergleich aller durchgeführten Färbungen bezüglich der Abwasserbeschaffenheit.

Tab. 11: Abwasserparameter von Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Red 120 , die unter Verwendung von Frischwasser bzw. in Mischung mit entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
1	380	2500	10,4	13	127/577/6
2	453	2500	10,5	14,1	142/627/4
3	421	2500	10,5	14,2	143/632/6
4	366	2250	10,4	14,6	128/514/5
5	378	2300	10,5	15,3	124/537/0
6	404	2300	10,4	15,7	130/550/2
7	380	2300	10,4	15,8	127/552/1

Durch die Verwendung von entfärbtem Abwasser kam es nicht zur Erhöhung des CSB-Wertes der Abwässer der Färbungen, die sich hinsichtlich der Farbigkeit kaum unterschieden.

Die geringere Leitfähigkeit der Abflotten von Färbung 4 bis 7 kann die Ursache für den etwas helleren Farbausfall dieser Färbungen sein.

### 6.3.1.2 Färbungen mit C. I. Reactive Blue 109 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Blue 109, C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 19

Die in Tabelle 8 (s. Pkt. 6.3.1.1) aufgeführten Permeate wurden für neuerliche Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 verwendet.

Die Anteile an Abwasser und Frischwasser im Färbebad wurden variiert. Alle Versuchsbedingungen sind aus Tabelle 12 ersichtlich.

Tab. 12: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 109

Färbung Nr.	Permeat aus Färbung mit	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]
1	-	100 %//0 %	50	7
2	4 % C. I. Reactive Blue 109	50 %//50 %	45	3,3
3	4 % C. I. Reactive Red 120	50 %//50 %	40	6,5
4	4 % C. I. Reactive Red 120	2/3//1/3	45	6,5
5	4 % C. I. Reactive Blue 19	50 %//50 %	42	6
6	4 % C. I. Reactive Blue 19	2/3//1/3	43	6,6

Tabelle 13 enthält die Ergebnisse dieser Färbungen.

Die Verwendung von entfärbtem Abwasser der Färbung mit gleicher Rezeptur führte zu einer geringen, tolerierbaren Farbabweichung, die Verwendung der Abwässer der anderen Reaktivkomponenten hatte deutliche Farbtonänderungen zur Folge. Diese Färbungen waren im Vergleich zur Standardfärbung deutlich heller.

Der Vergleich der Werte für die Durchsichtsfarbzahlen und Restfarbigkeiten (siehe Tabelle 14) bestätigt den geringeren Badauszug bei teilweise höherer Leitfähigkeit.

In den Gebrauchsechtheiten unterscheiden sich die mit Abwasser durchgeführten Färbungen nicht von der Standardfärbung mit Frischwasser.

Tab. 12: Ergebnisse der Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichte- echt- heit	Reibe- chtheit		Waschechtheit 60 °C			Schwei- ße- chtheit, sauer Schwei- ße- chtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			2-3	5	3	4-5	4-5	4 -5	4 4	4-5 4-5	4 gelber 4 gelber
2	geringfügig dunkler; Farbton-änderung Note 4	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 0,81(CMC 2:1)	2-3	5	3	4-5	4	4-5	n. gepr.	n. gepr.	n. gepr.
3	etwas heller, blauer, Farbtonänderung Note 3-4	heller, roter, gelber; Farbtonänderung Note 3; dE: 1,88 (CMC 2:1)	2-3	4-5	3	4	4-5	4 heller	4 4	4 4-5	4 4 gelber
4	heller, Farbtonände- rung Note 3	heller, roter, gelber; Farbtonänderung Note 3; dE: 1,75 (CMC 2:1)	2-3	5	3	4-5	4-5	4 heller	4 4-5	4-5 4-5	4-5 gelber 4 gelber
5	deutlich heller, Farbtonänderung Note 2-3	heller, roter, gelber; Farbtonänderung Note 2-3; dE: 2,1 (CMC 2:1)	2	4-5	3	4-5	4-5	4 heller	4 4	4-5 4-5	4 gelber 4 heller, gelber
6	deutlich heller, Farbtonänderung Note 2- 3	heller, roter, gelber; Farbtonänderung Note 3; dE: 1,64 (CMC 2:1)	2	4-5	3-4	4-5	4	4	4 3-4	4-5 4-5	4 gelber 4 gelber



Tab. 13: Abwasserparameter von Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 109, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. in Mischung mit entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfärbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
1	185	1620	10,3	16	67/134/383
2	310	1625	10	15,7	73/135/373
3	178	2200	10,4	29,3	134/254/695
4	168	2200	10,3	28,7	131/249/682
5	160	1600	10,4	22	101/189/511
6	146	1600	10,3	23,1	106/199/537

### 6.3.1.3 Färbungen mit C. I. Reactive Blue 19 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 109

Für die Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 19 wurde entfärbtes Abwasser der Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Red 120 sowie mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 jeweils in Mischung zu 1/3 und zu 1/2 mit Frischwasser eingesetzt. Die Versuchsbedingungen sind Tabelle 14 zu entnehmen.

Tab. 14: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 19

Färbung Nr.	Permeat aus Färbung mit	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glauber-salz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]	NaOH 38 °Bé [ml/l]
1	-	100 %//0 %	50	5	1
2	4 % C. I. Reactive Red 120	50 %//50 %	40	4	1
3	4 % C. I. Reactive Red 120	2/3//1/3	45	4	1
5	4 % C. I. Reactive Blue 109	50 %//50 %	40	4	1
6	4 % C. I. Reactive Blue 109	2/3//1/3	45	4,5	0,7

Die Egalität aller Färbungen war gut. Die Prüfung der Gebrauchsechtheiten ergab keine negativen Abweichungen im Vergleich zu den Noten der Standardfärbung.

Der Farbausfall der Färbungen mit dem Abwasser des Monochlortriazin-Farbstoffes C. I. Reactive Red 120 entsprach dem der Standardfärbung. Die Verwendung von entfärbtem Abwasser der Färbung mit C. I. Reactive Blue 109 führte trotz geringerer Leitfähigkeit zu dunkleren Farbtönen (siehe Tabelle 15). Diese Tatsache wurde durch die Werte für die Färbigkeit der resultierenden Abwässer und die ermittelten Restfärbigkeiten bestätigt (siehe Tabelle 16).

Tab. 15: Ergebnisse der Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 19 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichte- echt- heit	Reibe- chtheit		Waschechtheit 60 °C			Schwei- ße- chtheit, sauer Schwei- ße- chtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			5-6	4-5	3	4	4-5	4 heller	4 4	4-5 4-5	4-5 4-5
2	geringfügig dunkler; Farbtonänderung Note 4-5	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,13(CMC 2:1)	5-6	4-5	3	4	4-5	4-5 blauer	4 4-5	4-5 5	4-5 4-5 röter
3	geringfügig dunkler; Farbtonänderung Note 4-5	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,67 (CMC 2:1)	5-9	4-5	2-3	4	4	4 heller	4-5 4	4-5 4-5	4-5 4-5
4	etwas dunkler; Farbtonänderung Note 3- 4	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 3-4; dE: 1,81 (CMC 2:1)	5	4-5	2-3	4	4	4 heller	4-5 4	4-5 5	4-5 4-5
5	etwas dunkler, blauer; Farbtonänderung Note 3-4	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 3; dE: 2,42 (CMC 2:1)	5	4-5	3	4	4	4 heller	4 4	4 4	4-5 4 dkl.

Tab. 16: Abwasserparameter von Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Blue 19, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. in Mischung mit entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436 /525/ 620 nm
1	185	1620	10,3	16	67/134/383
2	310	1625	10	15,7	73/135/373
3	178	2200	10,4	29,3	134/254/695
4	168	2200	10,3	28,7	131/249/682
5	160	1600	10,4	22	101/189/511

#### 6.3.1.4 Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 1 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern von Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 1 und C. I. Reactive Blue 109

Hierfür kam entfärbtes Abwasser einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1 mit folgenden Parametern zum Einsatz: CSB: 70 mg O<sub>2</sub>/l, Leitfähigkeit: 2200 mS/m; pH-Wert: 10,2; Farbstoffhydrolysatkonzentration: 34 mg/l; DFZ 31/0,5/0 m<sup>-1</sup>. Dem Farbbad wurde dieses Abwasser zu 50 % bzw. zu einem Drittel beigemischt.

Des Weiteren wurde eine Färbung unter Verwendung von 50 % gereinigtem Abwasser einer vorausgegangenen Färbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 durchgeführt (Parameter s. Tab. 8, Pkt. 6.3.1.1).

Die Versuchsbedingungen der Färbungen sind in nachfolgender Tabelle 17 zusammengestellt.

Tab. 17: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1

Färbung Nr.	Permeat aus Färbung mit	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]
1	-	100 %//0 %	50	7
2	4 % C. I. Reactive Yellow 1	50 %//50 %	39	6
3	4 % C. I. Reactive Yellow 1	2/3//1/3	41	6
4	4 % C. I. Reactive Blue 109	50 %//50 %	45	3,3

Tab. 18: Ergebnisse der Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichte- echt- heit	Reibe- echt- heit		Waschechtheit 60 °C			Schweiße- chtheit, sauer Schweiße- chtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			4	5	4	5	5	4-5	5 5	4-5 4-5	4-5 gelber 4-5
2	Spur röter; Farbtonänderung Note 4-5	heller, roter; Farb- tonänderung Note 5; dE: 0,3 (CMC 2:1)	3-4	5	4	5	4-5	4 heller	5 5	5 4-5	4-5 gelber 4-5 gelber
3	Spur dunkler; Farbtonänderung Note 4-5	dunkler, grüner, gelber; Farbtonän- derung Note 5; dE: 0,04 (CMC 2:1)	3-4	5	4	5	4-5	4 heller	5 5	4-5 4-5	4-5 gelber 4-5 gelber
4	geringfügig dunkler; Farb- tonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonän- derung Note 4-5; dE: 0,68 (CMC 2:1)	4	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5 4-5	4-5 4-5	4-5 4-5

Tab. 19: Abwasserparameter von Färbungen mit 4 % C. I. Reactive Yellow 1, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. in Mischung mit entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfärbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436 /525/ 620 nm
1	300	2140	10,1	28,1	559/3/0
2	n. best.	2100	10,1	28,4	561/4/0
3	292	2100	10,2	27,7	554/3/0
4	351	1922	10,1	17	462/2/0

Die Färbeergebnisse (Tabelle 18) zeigten, daß durch die Verwendung von Abwasser der Färbung mit C. I. Reactive Yellow 1, welches noch einen gewissen Anteil Farbstoffhydrolysat enthielt, der Farbausfall, die Gebrauchsechtheiten und die Egalität nicht negativ beeinflußt wurden. Das entfärbte Abwasser der blauen Färbung hatte ebenfalls keine negativen Auswirkungen auf das Färbeergebnis. Im Vergleich zur Standardfärbung resultierte ein geringfügig dunklerer Farbton, obwohl der Leitwert unter dem der Standardfärbung lag.

### 6.3.2 Verwendung gereinigter Abwässer von Kombinationsfärbungen

Die Untersuchungen wurden mit den Permeaten der Kombinationsfärbungen 1, 2, 4, 7 und 8 (s. Pkt. 6.2.2) durchgeführt. Die Entfärbung dieser Abwässer erfolgte wie in den Punkten 6.2.2.1 bis 6.2.2.3 sowie 6.2.2.5 und 6.2.2.6 beschrieben.

Die Permeate der Kombinationsfärbungen wurden vorrangig für erneute Kombinationsfärbungen des gleichen oder eines anderen Reaktivsystems eingesetzt.

Einen Überblick über die Abwasserparameter der verwendeten Permeate gibt Tabelle 20.

Tab. 20: Abwasserparameter der Permeate von Kombinationsfärbungen zum Zwecke des Wiedereinsatzes für erneute Kombinationsfärbungen

Permeat der Kombinationsfärbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	Sulfatkonzentration [g/l]	pH-Wert	Farbstoffhydrolysatkonzentr. [mg/l]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436/525/620 nm
1	150	2200	12,9	10,4	0,5	0,6/0,8/0,2
2	93	2350	n. best.	11,6	5,2	5/2/0,4
4	122	2100	10,2	10,2	1,2	7/0,7/0,5
7	185	1500	8,7	10,7	25	23/18/0,7
8	n. best.	1600	8,2	10,6	30	30/19/1

### 6.3.2.1 Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 198 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1, 4 und 7

Das entfärbte Abwasser aus Kombinationsfärbung 1 wurde zu 100 %, zu 50 % und zu 1/3 für erneute Färbungen mit dieser Farbstoffkombination eingesetzt.

Für weitere Färbungen wurde jeweils 1/2 bzw. 1/3 des notwendigen Frischwassers durch entfärbtes Abwasser der Kombinationsfärbungen 4 bzw. 7 ersetzt. Die Zugabe von Elektrolyt und Alkali erfolgte entsprechend der vorab bestimmten Werte der Permeate und der Standardfärbung. Tabelle 21 enthält die Versuchsbedingungen der durchgeführten Färbungen.

Tab. 21: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit C. I. Reactive Red 120 und C. I. Reactive Blue 198

Färbung Nr.	Permeat aus Kombinationsfärbung Nr.	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]
1	-	100 %//0 %	60	15
2	1	0 %//100 %	43	10
3	1	50 %//50 %	56	10
4	1	2/3//1/3	60	11,7
5	4	50 %//50 %	35	15
6	4	2/3//1/3	45	12
7	7	50 %//50 %	42	15
8	7	2/3//1/3	45	12

In Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Färbungen zusammengefaßt.

Unegale Anfärbungen des Baumwollgewebes waren bei den durchgeführten Versuchen nicht zu verzeichnen.

Der Farbausfall war nicht in jedem Fall befriedigend. Bei der Verwendung von Abwasser einer vorangegangenen Färbung mit der gleichen Farbstoffkombination traten weit größere Farbabweichungen zur Standardfärbung auf als bei der Verwendung von Abwasser der Reaktivkomponenten mit anderen chemischen Strukturen, wo das verwendete Permeat z. T. - wie im Falle der Färbungen 7 und 8 - noch eine höhere Farbstoffhydrolysatkonzentration aufwies. Hinsichtlich der Gebrauchsechtheiten gibt es zwischen den Färbungen und im Vergleich zur Standardfärbung mit 100 % Frischwasser keine Unterschiede.

Tab. 22: Ergebnisse der Färbungen mit 1,5 % C. I. Reactive Red 120 und 0,5 % C. I. Reactive Blue 189 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichtechtheit	Reibecktheit		Waschechtheit 60 °C			Schweißechtheit, sauer Schweißechtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			3	4-5	3	4	4-5	4-5 blauer	3-4 3-4	4 4-5	4 röter 4 blauer
2	deutlich blauer; Farbtonänderung Note 3	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 3; dE: 2,4 (CMC 2:1)	2	4-5	3	4	4	4-5	3-4 3	4-5 4	3-4 4
3	deutlich blauer, Farbtonänderung Note 3	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 3; dE: 1,86 (CMC 2:1)	2	5	3	4-5	4-5	4-5	4 2-3	4-5 4	4-5 4-5
4	deutlich blauer, etwas dunkler, Farbtonänderung Note 2-3	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 2-3; dE: 2,26 (CMC 2:1)	1-2	4-5	2-3	4-5	4-5	3	4 4	4-5 3	4 3-4
5	geringfügig heller, blauer, Farbtonänderung Note 3-4	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,04 (CMC 2:1)	2-3	5	3	4-5	4-5	3-4 heller	3 3	4 4	4 blauer 4 blauer
6	Spur heller, Farbtonänderung Note 4-5	heller, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,58 (CMC 2:1)	3	4-5	3	4	4-5	4	3-4 3-4	4 4-5	4 röter 4 blauer
7	geringfügig blauer, Farbtonänderung Note 4-5	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,63 (CMC 2:1)	3	4-5	3	4-5	4-5	4 heller	4 4	4-5 4-5	4-5 4-5
8	geringfügig blauer, Farbtonänderung Note 4	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 3-4; dE: 1,23 (CMC 2:1)	3	4-5	3	4-5	4-5	4 heller	4 4	4-5 4-5	4 blauer 4 blauer

Tab. 23: Abwasserparameter von Färbungen mit 1,5 % C. I. Reactive Red 120 und 0,5 % C. I. Reactive Blue 198, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfärbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
1	295	2300	10,4	13,5	41/173/60
2	270	2200	10,4	12,1	34/158/45
3	241	2200	10,5	11,8	32/154/45
4	264	2300	10,5	12,1	34/158/45
5	284	2000	10,3	16,8	59/225/67
6	278	2100	10,2	15,5	52/211/67
7	353	2470	10,4	20,3	56/268/74
8	372	2600	10,4	20,3	56/269/76

Zwischen dem Farbausfall der Färbungen 7 und 8 und der Restfärbigkeit des Abwassers besteht keine Korrelation. Da diese Färbungen dunkler als die Standardfärbung sind, war eine geringere Färbigkeit des Abwassers zu erwarten, was durch die Prüfwerte jedoch nicht bestätigt wurde.

### 6.3.2.2 Färbungen mit C. I. Reactive Blue 4 und C. I. Reactive Yellow 1 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1, 4 und 7

Für diese Untersuchungen wurden ebenfalls die Permeate der Kombinationsfärbungen 1, 4 und 7 wieder verwendet.

Erneut wurden für die Färbeflotten 50 % bzw. 1/3 entfärbtes Abwasser eingesetzt. Die für die Färbung notwendige Salz- sowie Alkalimenge wurde entsprechend der Meßwerte für die Leitfähigkeit und den pH-Wert vermindert.

In Tabelle 24 sind die Färbebedingungen der durchgeführten Versuche zusammengefaßt.

Wie die Färbeergebnisse in den Tabellen 25 und 26 zeigen, konnten auch bei der Färbung dieser Farbstoffkombination mit Dichlortriazinen entfärbte Permeate einer analogen Färbung sowie von Färbungen mit Monochlortriazinen und Vinylsulfonen erfolgreich eingesetzt werden.

Hinsichtlich der Egalität und der Farbechtheiten sind keine Unterschiede zu den Standardfärbungen aufgetreten.

Die resultierenden Farbtöne weichen im Vergleich zur Standardfärbung etwas ab, insbesondere bei der Verwendung des Permeate aus der Kombinationsfärbung Nr. 7 (Vinylsulfone).



Tab. 24: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit C. I. Reactive Blue 4 und C. I. Reactive Yellow 1

Färbung Nr.	Permeat aus Kombinationsfärbung Nr.	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]
1	-	100 %//0 %	50	7
2	4	50 %//50 %	40	6,5
3	4	2/3//1/3	45	6,5
4	1	50 %//50 %	40	6,5
5	1	2/3//1/3	45	6,5
6	7	50 %//50 %	40	6,5
7	7	2/3//1/3	45	6,5

Tab. 25: Abwasserparameter von Färbungen mit 3 % C. I. Reactive Blue 4 und 0,52 % C. I. Reactive Yellow 1, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
1	323	1700	10,4	21	90/95/204
2	482	2100	10,2	28,2	118/124/266
3	455	2300	10,3	28,5	118/126/270
4	359	1800	10,4	21,8	98/101/217
5	364	1800	10,4	22,4	98/101/217
6	327	1560	10	22	75/85/189
7	323	1580	10	22	76/86/189

Tab. 26: Ergebnisse der Färbungen mit 3 % C. I. Reactive Blue 4 und 0,52 % C. I. Reactive Yellow 1 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichte- echt- heit	Reibe- chtheit		Waschechtheit 60 °C			Schweiße- chtheit, sauer Schweiße- chtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			4	4-5	3	4-5	4-5	4-5 röter	4 4-5	4-5 4-5	4-5 4 gelber
2	geringfügig dunkler, blauer; Farbtonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,49 (CMC 2:1)	4	5	3	4	4-5	4 blauer	4-5 4	4-5 4-5	4-5 4 gelber
3	geringfügig dunkler, blauer, Farbtonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,53 (CMC 2:1)	4	5	3-4	4-5	4-5	4 blauer	4 4	4-5 4-5	4-5 4 gelber
4	etwas dunkler, blauer, Farbtonänderung Note 3-4	heller, roter, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE:0,29 (CMC 2:1)	4-5	5	4	4-5	4-5	4 dunkler	4-5 4	4-5 4-5	4 dunkler 4 dkl., gelber
5	geringfügig dunkler, blauer, Farbtonänderung Note 4	dunkler, roter, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,43 (CMC 2:1)	4	5	4	4	4-5	4 röter	4-5 4	5 4-5	4-5 4 dkl., gelber
6	geringfügig dunkler, röter, Farbtonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 3-4; dE: 1,33 (CMC 2:1)	4	4-5	4	4	4-5	4 heller	4 4	4-5 4-5	4 gelber 4 gelber
7	geringfügig dunkler, röter, Farbtonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 1,04 (CMC 2:1)	4	4-5	3-4	4	4-5	4 gelber	4 4	4 4	4 gelber 4 gelber

### 6.3.2.3 Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 15, C. I. Reactive Orange 16 und C. I. Reactive Blue 19 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbungen 1 und 4

Es wurde geprüft, ob die Verwendung von Permeaten aus Färbungen mit Monochlortriazinen (Kombinationsfärbung 1) sowie mit Dichlortriazinen (Kombinationsfärbung 4) in Anteilen von 50 % bzw. 1/3 in Mischung mit Frischwasser für Färbungen mit Vinylsulfon-Farbstoffen möglich ist. Folgende Bedingungen lagen den Versuchen zugrunde:

Tab. 27: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit C. I. Reactive Yellow 15, C. I. Reactive Orange 16 und C. I. Reactive Blue 19

Färbung Nr.	Permeat aus Kombinationsfärbung Nr.	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glauber-salz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]	NaOH 38 ° Bé [ml/l]
1	-	100 %//0 %	50	5	1,5
2	1	50 %//50 %	44	4	-
3	1	2/3//1/3	50	5	-
4	4	50 %//50 %	25	4	1,5
5	4	2/3//1/3	34	4,6	1,5

Tab. 28: Abwasserparameter von Färbungen mit 0,35 % C. I. Reactive Yellow 15, 0,35 % C. I. Reactive Orange 16 und 0,25 % C. I. Reactive Blue 19, die unter Verwendung von Frischwasser bzw. entfärbtem Abwasser vorgenommen wurden

Färbung Nr.	CSB [mg/l]	Leitfähigkeit [mS/m]	pH-Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ [m-1] 436 /525/ 620 nm
1	214	2100	11,4	16	92/66/14
2	262	2100	11,3	16,5	95/69/14
3	244	2100	11,3	16	93/67/13
4	210	1600	11,6	14,3	68/48/10
5	205	1700	11,4	13,8	66/47/10

Tab. 29: Ergebnisse der Färbungen mit 0,35 % C. I. Reactive Yellow 15, 0,35 % C. I. Reactive Orange 16 und 0,25 % C. I. Reactive Blue 19 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Licht- echt- heit	Reibecheitheit		Waschechtheit 60 °C			Schweißechtheit, sauer Schweißechtheit , alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			3	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	4 4-5
2	etwas blauer, grau- er, Farbtonände- rung Note 3	heller, grüner, blauer; Farb- tonänderung Note 4-5; dE: 0,77 (CMC 2:1)	2	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5 4-5	5 4-5	4-5 4-5
3	etwas blauer, dunkler, Farbton- änderung Note 3	dunkler, röter, blauer; Farb- tonänderung Note 4-5; dE: 0,76 (CMC 2:1)	2	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5 4-5	4-5 4-5	5 4-5
4	geringfügig grauer, Farbtonänderung Note 4	heller, grüner, blauer; Farb- tonänderung Note 4-5; dE: 0,92 (CMC 2:1)	3	4-5	4-5	5	5	4 heller	5 4-5	4-5 4-5	4 röter 4 röter
5	geringfügig grauer, Farbtonänderung Note 4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 5; dE: 0,29 (CMC 2:1)	3	5	4-5	4-5	4-5	3-4 röter	5 5	4-5 4	4 röter 4 röter

Die Färberesultate (Tabelle 29) können sowohl hinsichtlich des erzielten Farbtones als auch der Egalität im Vergleich zur Standardfärbung als gut bewertet werden. Die Prüfung der Gebrauchsechtheiten entsprach ebenfalls den Werten der Standardfärbung.

#### 6.3.2.4 Färbungen mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Blue 5 unter Verwendung von Permeaten aus Abwässern der Kombinationsfärbung 2 und einer Typfärbung mit C. I. Reactive Blue 109

Das verwendete Permeat für diese Färbung stammte aus einer vorangegangenen Färbung mit gleicher Farbstoffkombination und wies folgende Prüfwerte auf:

CSB: 93 mg O<sub>2</sub>/l; Leitfähigkeit: 2350 mS/m; pH-Wert: 11,9; Farbstoffhydrolysatkonzentration: 4 mg/l; Durchsichtsfarbzahlen bei 436/525/620 nm: 5/2/0,4 m<sup>-1</sup>. Es wurden Versuche mit 50 % Permeat und mit 1/3 Permeat durchgeführt.

Für eine weitere Färbung wurde das Permeat einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 verwendet, die ebenfalls bereits mit 50 % entfärbtem Abwasser einer vorangegangenen Färbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 109 erstellt wurde. Für diese Färbung kamen 50 % Permeat und 50 % Frischwasser zum Einsatz.

Die Färbungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Tab. 30: Versuchsbedingungen für die Färbungen mit C. I. Reactive Brown 2 und C. I. Reactive Blue 5

Färbung Nr.	Permeat aus Färbung mit	Anteil Frischwasser//Abwasser	Glaubersalz kalz. [g/l]	Soda kalz. [g/l]	NaOH 38 ° Bé [ml/l]
1	-	100 %//0 %	70	20	4
2	2,8 % C.I. Reactive Brown 2; 0,5 % C. I. Reactive Blue 5	50 %//50 %	57	15	-
3	2,8 % C.I. Reactive Brown 2; 0,5 % C. I. Reactive Blue 5	2/3//1/3	58	17	-
4	4 % C. I. Reactive Blue 109	50 %//50 %	63	10	4

Hinsichtlich der Farbtreue zur Standardfärbung konnten die Färbeergergebnisse nicht befriedigen, wie aus Tabelle 31 deutlich wird.

Insbesondere bei Verwendung des Permeates einer vorangegangenen analogen Färbung resultierten bei vergleichbarem Leitwert und pH-Wert deutlich hellere Färbungen, was auch durch die Prüfwerte für die Farbigkeit der Abwässer bestätigt wurde.

Tab. 31: Ergebnisse der Färbungen mit 2,8 % C. I. Reactive Brown 2 und 0,5 % C. I. Reactive Blue 5 mit entfärbten Abwässern im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Licht- echt- heit	Reibechtheit		Waschechtheit 60 °C			Schweißechtheit, sauer Schweißechtheit , alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			4	4	3-4	4	4	3-4	4 4-5	4-5 4-5	4-5 4
2	deutlich heller, grauer, Farbtonän- derung Note 3	heller, grüner, blauer; Farb- tonänderung Note 2-3; dE: 2,64 (CMC 2:1)	4	5	3-4	4	4-5	3-4 heller	4 4	4-5 4-5	4-5 4 gelber
3	noch heller, grauer, Farbtonänderung Note 3	heller, grüner, blauer; Farb- tonänderung Note 2-3; dE: 2,42(CMC 2:1)	4	5	3-4	4-5	4-5	3-4 heller	4 4	4-5 4-5	4-5 4 gelber
4	etwas blauer, Farbtonänderung Note 3-4	heller, grüner, blauer; Farb- tonänderung Note 4-5; dE:0,89 (CMC 2:1)	5	4	3-4	4-5	4-5	4	3 3-4	4-5 4-5	4-5 5

### **6.3.2.5 Färbungen mit C. I. Reactive Black 5, C. I. Reactive Yellow 17 und C. I. Reactive Orange 16 unter Verwendung des Abwassers der Kombinationsfärbung 8**

In einem letzten Versuch zum Wiedereinsatz der Permeate wurde geprüft, ob entfärbtes Abwasser einer Kombinationsfärbung mit Vinylsulfonen erneut für eine analoge Färbung einsetzbar ist.

Wie in Pkt. 6.2.2.6 dargestellt, wies dieses Abwasser noch eine Restfärbigkeit von ca. 40 % auf. Für die Färbungen wurden erneut 50 % Permeat sowie 1/3 Permeat verwendet.

Aufgrund der Leitfähigkeit und der Alkalität des Permeates wurden anstelle von 50 g/l Glaubersalz kalz., 5 g/l Soda kalz. und 1,5 ml/l NaOH 38 °Bé (Standardfärbung) für die Färbung mit 50 % Abwasser lediglich 38 g/l Glaubersalz kalz., 3,4 g/l Soda kalz. und 1,5 ml/l NaOH 38 °Bé und für die Färbung mit 1/3 Abwasser 40 g/l Glaubersalz kalz., 4 g/l Soda kalz. und 1,5 ml/l NaOH 38 °Bé verwendet.

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse dieser Färbungen zusammengefaßt.

Obwohl die Färbigkeit des verwendeten Abwassers im Vergleich zu anderen Permeaten relativ hoch war, resultierten hinsichtlich Farbausfall, Egalität und Gebrauchsechtheiten gute Färberegebnisse, die denen der Standardfärbung entsprachen.

Tab. 32: Ergebnisse der Färbungen mit 0,8 % C. I. Reactive Black 5; 0,3 % C. I. Reactive Yellow 15 und 0,3 % C. I. Reactive Orange 16 mit entfärbtem Abwasser im Vergleich zur Standardfärbung

Färbung Nr.	Bewertung im Vergleich zur Standardfärbung		Farbechtheiten								
	visuell	farbmetrisch	Lichtechtheit	Reibecheit		Waschechtheit 60 °C			Schweißechtheit, sauer Schweißechtheit, alkalisch		
				trocken	naß	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung	Anbluten CO	Anbluten WV	Änderung
1			2	4-5	4	4-5	5	4-5 blauer	4 4-5	4-5 5	4-5 4-5
2	Spur blauer, Farbtonänderung Note 4-5	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4; dE: 0,81 (CMC 2:1)	2	4-5	4	4-5	4-5	4 blauer	4 4	5 5	4-5 blauer 4-5 blauer
3	etwas dunkler, blauer, Farbtonänderung Note 3-4	dunkler, grüner, blauer; Farbtonänderung Note 4-5; dE: 0,38(CMC 2:1)	2	4-5	3-4	4-5	4-5	4 blauer	4 4	5 4-5	4-5 blauer 4-5 blauer



### **6.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Wiedereinsatz entfärbter Permeate**

Die Ergebnisse der Laborausfärbungen lassen prinzipielle Aussagen zu den Möglichkeiten des Permeatwiedereinsatzes zu.

Bei ca. zwei Drittel der 39 vorgenommenen Färbungen traten keine bzw. nur geringe Farbabweichungen zur Standardfärbung auf.

Durch die farbmimetrische Bewertung wurde dieser Sachverhalt bestätigt.

Bei 25 Färbungen wurde die Farbabweichung im Vergleich zur Standardfärbung mit mindestens Note 4 bewertet. Für 14 Färbungen wurden Noten zwischen 3-4 und 2-3 ermittelt.

Im Vergleich zur Standardfärbung war der Farbausfall z. T. weniger brillant. Es wird eingeschätzt, daß durch entsprechende Nachsätze eine Verbesserung möglich wäre.

Bei den Typfärbungen wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn Permeate von Abwasser einer Färbung verwendet wurde, die den gleichen Farbstoff enthielt.

Es läßt sich jedoch aus den Färbeergebnissen nicht zuverlässig ableiten, ob für den Wiedereinsatz der entfärbten Permeate die chemische Struktur der ursprünglich eingesetzten Farbstoffe von Bedeutung ist.

In einigen Fällen wirkte sich die Menge des verwendeten Permeates ebenfalls auf die Farbtouren aus. Mit geringerem Abwassereinsatz wurden bessere Resultate erreicht.

Die Gebrauchsechtheiten der Färbungen, die mit Anteilen an Permeaten durchgeführt wurden, entsprachen denen der Standardfärbung mit Frischwasser.

Die Egalität der Färbungen wurde durch die Verwendung von entfärbtem Abwasser nicht negativ beeinflußt. Ebenso wurden keine negativen Auswirkungen auf die Abwasserqualität festgestellt.

Mit dem entwickelten Verfahrenskonzept zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten kann eine derartige Reduzierung der Farbigekeit erzielt werden, die es gestattet, die entfärbten Abwässer nach der Membranfiltration anteilig erneut für Reaktivfärbungen einzusetzen, ohne die Egalität, die Gebrauchsechtheiten und die Abwasserparameter negativ zu beeinflussen.

Aus Gründen färberischer Sicherheit wird empfohlen, für den Färbeprozess ca. ein Drittel entfärbtes Abwasser und zwei Drittel Frischwasser zu verwenden.

Da jedoch hinsichtlich der Reaktivität der Farbstoffe, des zu färbenden Textilmaterials und der Apparatechnik sehr unterschiedliche Voraussetzungen vorliegen können, müssen die Färbebedingungen jeweils den konkreten Applikationsbedingungen angepaßt werden.

Nicht untersucht wurde die Wiederverwendung der Permeate für Spülprozesse. Es wird erwartet, daß für diesen Anwendungsfall das Problem der Farbänderung nicht auftritt.

## **6.4 Untersuchungen zu Möglichkeiten der Konzentrat-Entsorgung**

Folgende Möglichkeiten zur Entsorgung von Konzentraten der Membranfiltration sind aus der Literatur bekannt:

- Oxidative Verfahren
- Anaerobe Behandlung von Azofarbstoffen
- Verdampfung

Zu den oxidativen Verfahren gehört die Ozonisierung. Untersuchungen dazu wurden von Schulz und Mitarbeitern [6] durchgeführt.

Reaktivfarbstoffe in Konzentrationen von 0,1-0,2 g/l lassen sich mittels Ozon während 50 min gut entfärben. Höhere Farbstoffkonzentrationen bedürfen einer längeren Ozonisierungsdauer. Für Farbstoffkonzentrationen von 2 g/l ist eine Behandlungsdauer von 180 min erforderlich, um die Farbigkeit auf 10 % zu reduzieren. Je Gramm zu entfärbender Reaktivfarbstoffe werden 0,25-0,5 g Ozon benötigt.

Ein weiteres oxidatives Verfahren ist die NaBoxidation.

Bei einer Temperatur von ca. 200 °C und hohem Druck von ca. 100 bar ist eine 70-80 %ige Oxidation zu CO<sub>2</sub> und Wasser möglich [4]. Dieses Verfahren, das für schwer oxidierbare Farbstoffkonzentrate (z. B. Phthalocyanine) geeignet ist, erfordert jedoch sehr hohe Investitions- und Betriebskosten und ist für die Textilveredlungsindustrie als separate Anlage aus Kostengründen nicht realisierbar. Es wird zur Oxidation von Abwässern aus der Farbstoffproduktion eingesetzt.

Als anaerobe Behandlungsmethode für schwermetallfreie Konzentrate von Azofarbstoffen wäre die mikrobielle Reduktion in kommunalen Faultürmen denkbar. Allerdings ist hier der weitere Verbleib der Spaltprodukte, d. h. der aromatischen Amine zu untersuchen.

Eine wesentlich teurere Möglichkeit, die eventuell für schwermetallhaltige Konzentrate in Frage käme, ist die Eindampfung, wobei die Belagbildung an Wärmetauschern und Verdampfern ein Problem darstellt. Mit derartigen Eindampfanlagen werden bspw. Abwässer der Farbenproduktion der Fa. Bayer aufkonzentriert. Das Konzentrat mit ca. 50-70 % Trockensubstanz wird über einen Feuerraum eingegeben und mit überhitztem Dampf zerstäubt [14].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich Elektrolyse bzw. Ozonisierung für die Aufarbeitung der Konzentrate eignen und welche Effekte damit erreichbar sind.

Ausgangspunkt für diese orientierenden Untersuchungen waren die folgenden, im Technikummaßstab durchgeführten Färbungen:

1. Typfärbung mit 4 % C. I. Reactive Blue 19
2. Kombinationsfärbung mit 1,5 % C. I. Reactive Red 120 und 0,5 % C. I. Reactive Blue 198

Für die Abwasserbehandlung wurden die Flotten aus ausgezogenem Farbbad sowie erstem bis drittem Spülbad vereinigt, mit 0,5 g/l DADMAC-MSIIG behandelt und anschließend membranfiltriert. In beiden Fällen wurde eine Membran mit der Trenngrenze 100 000 g/mol verwendet. Es erfolgte jeweils eine 10 %ige Konzentrierung.

Mit den Konzentraten wurde jeweils eine 60 minütige Elektrolyse sowie eine 90 minütige Ozonisierung durchgeführt.

Mittels Elektrolyse konnte die Farbigkeit um ca. ein Drittel (Typfärbung) bzw. um 20 % (Kombinationsfärbung) reduziert werden.

Nach der Behandlung mit Ozon war lediglich ein geringer Effekt bezüglich der Minimierung der Farbigkeit zu verzeichnen. Es wurde daher geprüft, ob durch die Zuschaltung eines UV-Strahlers eine weitere, entscheidende Reduzierung der Farbigkeit möglich ist. Die Ozonbehandlung mit Einwirkung von UV-Strahlung wurde nochmals über 180 min durchgeführt.

Im Ergebnis dieser Behandlung wurde die Farbigkeit um ca. 20 % (Typfärbung) bzw. um ca. ein Drittel (Kombinationsfärbung) vermindert.

Tabelle 33 enthält die Versuchsergebnisse, die mittels Elektrolyse, Ozonisierung sowie Ozonisierung mit UV-Oxidation resultierten. Die erzielten Effekte stehen in keinem Verhältnis zum Aufwand.

Die Untersuchungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß unter den gewählten Verfahrensparametern keines der Verfahrensprinzipien geeignet ist, um die Konzentrate mit dem Abwasser entsorgen zu können.

Tab. 33: Versuche zur Aufarbeitung von Konzentraten mittels Elektolyse, Ozonisierung sowie Ozonisierung + UV-Oxidation

Behandlung	CSB [mg O <sub>2</sub> /l]	pH- Wert	Restfarbigkeit [%]	DFZ 436/525/620 nm
1. Konzentrat der Typfärbung	11900	10,25		264/626/1232
1.1 Elektolyse, 60 min (4 V; 4,5 A)	6370	9,85	69	278/492/1232
1.2 Ozonisierung	12900	10,3	95	269/608/1177
1.2.1 Ozonisierung, 90 min				
1.2.2 weitere Ozonisierung + UV-Oxidation (150 W), weitere 180 min	13000	9,95	78	280/608/966
2. Konzentrat der Kombinationsfärbung	12030	10,4		443/1514/396
2.1 Elektolyse, 60 min (4 V; 4,5 A)	9230	10,2	80	418/1260/376
2.2. Ozonisierung				462/1490/440
2.2.1 Ozonisierung, 90 min				
2.2.2 weitere Ozonisierung + UV-Oxidation, weitere 180 min (Typfärbung)	9550	10	66	377/1270/330

In weiteren Laborversuchen wurde die Möglichkeit der Aufspaltung des vorhandenen Ampholyt-/Farbstoffhydrolysat-Komplexes untersucht.

Zunächst erfolgten anhand von drei unterschiedlichen Konzentraten im IAP Teltow orientierende Vorversuche mit dem Ziel, zu testen, ob durch Zusatz von Polyelektrolyten die Vorzugsbindungen Polyampholyt-Farbstoffhydrolysat unter Ausbildung von Polymersymplexen gebrochen und nach Abtrennung des farbstofffreien Polyampholyt-Polyelektrolyt-Komplexes der Polyampholyt in einer anschließenden Stufe durch Säurespaltung zurückgewonnen werden kann.

Als Polyelektrolyte wurden Poly-Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid (kationisch), Polyacrylsäure (anionisch), Natrium-Carboxymethylcellulose (anionisch), Natrium-Cellulose-sulfat (anionisch) und Go Pur 3000 (Ampholyt) verwendet. Nach den Erfahrungen des IAP Teltow bilden diese Substanzen mit DADMAC-Polymeren optimale Symplexstrukturen.

Die Konzentrate mit bekannten Feststoffgehalten sowie bekannten Polymerkonzentrationen wurden mit den o. g. Polyelektrolyten unter Rühren versetzt. Die ausfallenden Niederschläge wurden durch Zentrifugation abgetrennt und in Salzsäure aufgenommen.

Die Untersuchungen wurden unter konstanten Bedingungen geführt (Rührzeit, Rührgeschwindigkeit, Temperatur, Zugabezeit, Zugabevariante, Verdünnung).

Zusammengefaßt können folgende Ergebnisse aufgeführt werden:

Prinzipiell verhielten sich alle untersuchten Konzentrate gleichartig. Trotz unterschiedlicher Anzahl an Sulfogruppen im Farbkörper resultierten im Aufarbeitungsprozeß keinerlei Unterschiede sowohl im Verhalten zu den einzelnen Zusätzen als auch im Flockungs- und Wiederauflösungsverhalten.

Der Zusatz des Polykations Poly-DADMAC bewirkte keinerlei Veränderung der Probe.

Der Zusatz von Polyanionen und Polyampholyten führte zur Ausbildung von Niederschlägen, die sich in ihrer Konsistenz unterscheiden. Starke Polyanionen (Cellulosesulfat) und der Polyampholyt Go Pur ergaben harte Fällungen. Es resultierte eine zähe Masse, die den Farbstoff weitgehend eingeschlossen enthielt.

Bei Verwendung schwächerer Polyanionen kam es zu einer feinflockigeren Fällung. Die gebildeten Symplexe klumpten auch über einen längeren Zeitraum weniger zusammen. Der Farbstoff wurde mehr oder weniger im Präzipitat eingeschlossen. So resultierte im Falle der Verwendung von Polyacrylsäure ein nahezu völlig entfärbter Überstand, während bei der Anwendung von Carboxymethylcellulose die Restfärbigkeit des Überstandes relativ hoch war. Die durch Symplexformierung gebildeten Präzipitate mit harten Polysäuren (Cellulosesulfat) sowie Go Pur waren in 0,1 N HCl nicht wieder auflösbar.

Die Salzsäure verblieb als klarer, ungefärbter Überstand.

Im Falle der schwächere Polyanionen enthaltende Niederschläge kam es zur Wiederauflösung bzw. Redispergierung.

Mit Polyacrylsäure stellte sich der Ausgangszustand wieder ein (klare gefärbte Lösung), mit Carboxymethylcellulose wurde die Lösung langsam wieder trüb und es resultierte ein Bodensatz (Carboxymethylcellulose). Der Überstand enthielt neben Restfarbstoff den Polyampholyten. Die Lösung bildete beim Eintrocknen einen farbigen Film.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Aufarbeitung der Konzentrate im Sinne einer Recyclisierung des Polyampholyten nicht trivial sind.

Während kationische Polyelektrolyte völlig wirkungslos sind, scheiden auch starke Polyanionen und selbstaggregierende Polyampholytsysteme aus. Neben einer unvollständigen Entfärbung gelang in diesen Fällen auch keine Wiederauftrennung des Polymersymplexes.

Als mögliche Varianten kommen daher lediglich schwache Polyanionen in Frage.

Mit Polyacrylsäure resultiert zwar eine sehr gute Ausflockung und Entfärbung, die Aufarbeitung müßte jedoch auf der Stufe der Schlammabtrennung stehen bleiben. Eine Recyclisierung des Ausgangspolymeren ist nicht möglich.

Die Verwendung von Carboxymethylcellulose scheint somit die einzigste Alternative.

Unter den angewandten Bedingungen resultierte hier die größte Restfärbigkeit der Lösung bei Polymerzusatz und eine Auftrennung des Polymersymplexes und Rückgewinnung des Polyampholyten scheint nicht aussichtslos zu sein.

Im STFI wurden dazu mit 10 Konzentraten weitere Untersuchungen unter Variation der Zugabebedingungen durchgeführt. Es wurde sowohl das Polyanion unter Rühren dem Konzentrat zugegeben als auch in einer zweiten Versuchsserie eine 2 %ige Lösung mit Polyanion vorgelegt und das Konzentrat zudosiert. Beide Varianten führten zu prinzipiell ähnlichen Resultaten. Die chemische Struktur zugrunde liegenden Farbstoffmoleküle ist dabei offenbar unerheblich.

Durch die Verwendung von Carboxymethylcellulose scheint die Vorzugsbindung zwischen Farbstoffanion und Polyampholyt aufbrechbar. In den durchgeführten Versuchen gelang es jedoch noch nicht, einen farbstofffreien Polymerkomplex zu bilden. Nach der Abtrennung des Komplexes gelang die Spaltung durch Ansäuern, wobei die Carboxymethylcellulose wieder ausfiel, der Polyampholyt aber in Lösung blieb. Eine quantitative Trennung von Farbstoffhy-

drolysat, Carboxymethylcellulose und Polyampholyt gelang jedoch mit den Vorversuchen nicht.

Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß diese Form der Konzentrataufarbeitung nicht trivial ist. Um eine exakte Aussage über die Anwendbarkeit der Methodik zu erreichen und um ein Verfahren zu entwickeln, daß eine ausreichende Trennung und Rückgewinnung gewährleistet, bedarf es umfangreicher systematischer Untersuchungen bezüglich der Reaktionsführung, die über den Rahmen dieses Projektes hinausgehen.

## **6.5 Vergleichende Untersuchungen mit kationischen Flockungsmitteln**

Führende Farbstoffhersteller bieten zur Minimierung der Farbigkeit von Abwässern der Reaktivfärberei organische Flockungsmittel an, die mit dem Reaktivfarbstoffhydrolysat Ionenpaare bilden, welche schwer löslich sind und ausfallen. Diese Flockungshilfsmittel sind biologisch nicht abbaubar und nicht eliminierbar. Da ca. 1/3 des Flockungsmittels nicht flockungswirksam ist, wird das Abwasser zusätzlich mit biologisch schwer abbaubaren Substanzen belastet. Für eine optimale Entfärbung ist das Verhältnis von Flockungsmittel zu Farbstoffhydrolysatmenge entscheidend. Bei einer Überdosierung geht die Entfärbungswirkung wieder deutlich zurück. Oftmals sind zeitaufwendige Vorversuche notwendig, um für jedes Abwasser die optimalen Flockungs-/Fällungsbedingungen zu ermitteln. Der hohe Schlammanfall wirft zudem Entsorgungsprobleme auf.

Für vergleichende Entfärbungsversuche wurden die Flockungsmittel Levafloc R01 (Bayer AG) und Colfloc RD (Ciba-Geigy GmbH) zur Entfärbung von Abwässern folgender Färbungen verwendet.

- A) 2,8 % C. I. Reactive Brown 2; 0,5 % C. I. Reactive Blue 5 (Monochlortriazine)
- B) 3 % C. I. Reactive Yellow 1; 1,6 % C. I. Reactive Blue 4 (Dichlortriazine)
- C) 4% C. I. Reactive Blue 19 (Vinylsulfon)

Die Ergebnisse wurden denen gegenübergestellt, die mittels des wirksamsten Polyampholyten erzielt wurden. Sie sind in den Tabellen 34 bis 36 zusammengefaßt.

Für die Behandlung des Abwassers der Färbung A) betragen die Einsatzmengen an Colfloc RD 0,25 g/l, 0,5 g/l und 1 g/l.

Anwendungskonzentrationen von < 1 g/l Colfloc RD führten aber zu keiner deutlichen Entfärbung, so daß die Meßwerte nicht erfaßt wurden.

Levafloc R01 wurde in den Konzentrationen 0,25 g/l und 0,5 g/l verwendet. Mit Levafloc 01 wurde lediglich ein minimaler Entfärbungseffekt erzielt. Auf die Bestimmung der relevanten Abwasserparameter wurde verzichtet.

Die resultierenden Entfärbungseffekte bei Anwendung von 1 g/l Colfloc RD bzw. 0,5 g/l DADMAC-MSIIG sind ähnlich. In beiden Fällen konnte durch die Behandlung nahezu die gesamte Restfarbe eliminiert werden.

Tab. 34: Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus dem Abwasser der Kombinationsfärbung A) durch Fällung/Flockung mit Colfloc RD sowie durch chemische Umsetzung mit DADMAC-MSIIG und Membranfiltration

Behandlungsbad	CSB [mg O <sub>2</sub> /l]	Leitfähig- keit [mS/m]	pH- Wert	Rest- farbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436/525/620 nm	Schlamm [ml/l]
Abwasser (ausgezogenes Farbbad; 1. und 2. Spülbad) vor der Behandlung	268	2500	11,8		331/129/61	
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 1 g/l Colfloc RD	210	2400	9,3	2,8	9,5/5/2,5	64
Abwasser nach chem. Umsetzung mit 0,5 g/l DADMAC-MSIIG und Membranfiltration mit TG 100 000 g/mol	93	2350	11,9	1,6	5/2/0,4	

Tab. 35: Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus dem Abwasser der Kombinationsfärbung B) durch Fällung/Flockung mit Colfloc RD sowie durch chemische Umsetzung mit DADMAC-MSIIG und Membranfiltration

Behandlungsbad	CSB [mg O <sub>2</sub> /l]	Leitfähig- keit [mS/m]	pH- Wert	Rest- farbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436/525/620 nm	Schlamm [ml/l]
Abwasser (ausgezogenes Farbbad; 1. und 2. Spülbad) vor der Behandlung	497	2400	10,5		568/66/133	
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 1 g/l Colfloc RD	n. best.	2300	10,2	60	344/6/8	68
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 1,5 g/l Colfloc RD	240	2300	10,1	31,4	168/2/3	104
Abwasser nach chem. Umsetzung mit 1,5 g/l DADMAC-MSIIG und Membranfiltration mit TG 30 000 g/mol	255	2280	10,0	1,6	6/0/0	

Zur Abwasserbehandlung der Färbung B) mittels Fällung/Flockung wurden Versuche mit 0,5 g/l; 0,75 g/l und 1 g/l und 1,5 g/l Colfloc RD sowie mit 0,5 g/l; 0,75 g/l und 1 g/l Levafloc R01 durchgeführt.

Die Verwendung von Levafloc R01 führte erneut zu nur ungenügenden Effekten, die nicht bestimmt wurden.

Um einen meßbaren Entfärbungseffekt zu erzielen, mußte diesem Abwasser mindestens 1 g/l Colfloc RD zudosiert werden.

Bei gleicher Einsatzkonzentration gelang die Entfärbung des Abwassers mit Ampholyt nahezu vollständig, wogegen nach der Flockung noch ca. ein Drittel Restfarbe im Abwasser verblieb.

Tab. 36: Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus dem Abwasser einer Typfärbung C) durch Flockung/Fällung mit Levafloc R01 und Colfloc RD sowie durch chemische Umsetzung mit DADMAC-MSIIG und Membranfiltration

Behandlungsbad	CSB [mg O <sub>2</sub> /l]	Leitfähig- keit [mS/m]	pH- Wert	Rest- farbigkeit [%]	DFZ [m <sup>-1</sup> ] 436/525/620 nm	Schlamm [ml/l]
Abwasser (ausgezogenes Farbbad; 1. bis 3. Spülbad) vor der Behandlung	604	1300	10,5		28/84/159	
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 0,5 g/l Colfloc RD	473	n. best.	n. best.	n. best.	10/15/23	46
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 1 g/l Colfloc RD	258	1300	9,7	1,4	2,6/3/3,4	75
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 0,5 g/l Levafloc R01	282	1300	9	2,3	4,6/4,6/5	76
Abwasser nach Flockung/Fällung mit 1 g/l Levafloc R01	331	1300	9,7	3,3	3,4/3/2,7	65
Abwasser nach chem. Umsetzung mit 0,5 g/l DADMAC-MSIIG und Membranfiltration mit TG 50 000 g/mol	305	1300	10,5	3	3,1/3,1/2,7	

Für die Entfärbung dieses Abwassers konnte sowohl Colfloc RD als auch Levafloc R01 für die Flockung/Fällung erfolgreich eingesetzt werden. Die erzielten Effekte entsprachen denen mit DADMAC-MSIIG und Membranfiltration.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß kationische Flockungsmittel nicht universell für alle anfallenden Abwässer aus der Reaktivfärberei geeignet sind.

Der Flockungsmiteleinsatz ist relativ hoch. In den Versuchen wurde für den gleichen Entfärbungseffekt nahezu doppelt soviel kationisches Flockungsmittel wie Ampholyt benötigt.

Die Kosten für die kationischen Flockungsmittel betragen 4 bis 8 DM/kg.

Die Gesamtkosten für die Behandlung einschließlich Schlamm Entsorgung und Anlagenkosten werden auf ca. 3 DM/m<sup>3</sup> geschätzt [5].

Der Preis für den Polyampholyten DADMAC-MSIIG könnte nach Voreinschätzung des IAP Teltow zwischen 16,- und 20,- DM/kg liegen.

In [13] werden Angaben zu den Kosten für die membranrententechnische Abwasserbehandlung gemacht. Eingesetzt werden dabei Ultrafiltrationsmembranen niedriger Trenngrenze (ca. 3000 g/mol). Ausgehend von ca. 200 m<sup>3</sup> täglich anfallendem Abwasser ist bei einer mittleren Permeatflußdichte von 1500 l/ m<sup>2</sup> Tag eine Membranfläche von 130 m<sup>2</sup> erforderlich. Die Investitionssumme für eine derartige Anlage wird mit ca. 1 Million DM angegeben. Danach kostet die Behandlung ca. 7,-DM/m<sup>3</sup>.

Mit dem in diesem Projekt entwickeltem Verfahrenskonzept wird die Verwendung von Ultrafiltrationsmembranen mit hoher Trenngrenze (50 000 - 100 000 g/mol) möglich. Es ist zu erwarten, daß dadurch die mittlere Permeatflußdichte erhöht werden kann, die einen erheblichen Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit der Membranrententechnik hat und letztendlich zur Reduzierung der Investitionskosten führen kann.

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens spielen jedoch auch die Kosten für die Entsorgung des Konzentrates eine Rolle, die den erzielbaren Einsparungen gegenübergestellt werden müssen. Dies sind die Minimierung der Abwassergebühren durch Reduzierung von CSB-Fracht und Farbigeit, die Minimierung des Wasserbedarfes sowie die Reduzierung der Kosten für Salz und Alkali.

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen muß jedes Unternehmen für den konkreten Anwendungsfall selbst vornehmen. Globale Aussagen sind nicht möglich. In Anbetracht der hohen und noch ständig steigenden Abwassergebühren kann dieses ökologische Verfahren auch ökonomische Vorteile bieten.

## **7 Nutzen und Verwertbarkeit**

Die wirtschaftliche Bedeutung der Reaktivfarbstoffe in der Färberei ist nach wie vor unumstritten. Wegen der zu erwartenden Abwasserbestimmungen, vor allem hinsichtlich der Farbigeitshöchstwerte, wird die Verwendung dieser wichtigen Farbstoffklasse zukünftig jedoch in Frage gestellt, wenn es nicht gelingt, die von Reaktivfarbstoffen ausgehende Abwasserbelastung zu minimieren.

Da alle bekannten Verfahren zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Färbereiabwässern jedoch mehr oder weniger gravierende Nachteile aufweisen, ist die Suche nach neuen Verfahren unerläßlich.

In diesem Forschungsprojekt wurde ein Verfahrenskonzept zur Verringerung der Farbigeit von Teilströmen aus der Reaktivfärberei entwickelt, daß aus folgenden Teilschritten besteht:



- Behandlung des Abwassers mit wasserlöslichem Polyampholyt
- Abtrennung der gebildeten wasserlöslichen großmolekularen Farbstoff-Hydrolysat / Polyampholyt-Addukte mittels Membranfiltration durch organische Ultrafiltrationsmembranen mit Trenngrenzen  $> 30\,000$  g/mol
- Wiedereinsatz des entfärbten, salzhaltigen Permeates als Prozeßwasser

Für dieses Verfahrensprinzip wurde eine Schutzrechtsanmeldung vorgenommen.

Das Verfahrensprinzip wurde im Labor- und Technikumsmaßstab auf seine Wirksamkeit geprüft.

Unter Verwendung des im IAP Teltow synthetisierten Polyampholyten DADMAC-MSIIG konnte eine deutliche Reduzierung der Farbigkeit und des CSB-Wertes der Abwässer von Reaktivfärbungen erzielt werden. Für Monochlortriazine und Dichlortriazine gelang eine nahezu vollständige und für Vinylsulfone die weitgehende Eliminierung der Reaktivfarbstoffhydrolyse.

Die vorliegenden Resultate des Forschungsprojektes gewährleisten wichtige Erkenntnisse. Die Praxisrelevanz des Verfahrenskonzeptes ist nunmehr in Betriebsversuchen bei Textilveredlungsunternehmen zu untersuchen.

Dies erfordert die Bereitstellung von großtechnisch synthetisiertem Polyampholyt sowie eine entsprechend dimensionierte Pilot-Membranfiltrationsanlage.

Die Fa. Kaptol-Chemie GmbH Bitterfeld ist an der industriellen Synthese des Polyampholyten interessiert.

Die Effektivität der Membranfiltration setzt das Vorhandensein von Ultrafiltrationsmembranen voraus, die eine minimale Neigung zum Verblocken aufweisen, um den Aufwand an Reinigungsoperationen möglichst gering zu halten.

Im Hinblick auf eine geringe Membranbelegung werden kationisch modifizierte Membranen für das Verfahren als besonders geeignet angesehen. Diese standen im Rahmen der Projektbearbeitung nicht zur Verfügung, sollen aber nach Aussagen der Fa. Pall-Filtron GmbH in den USA Stand der Technik sein, so daß die Verfügbarkeit geeigneter Membranen kein Problem darstellen wird.

## **8           Andere einschlägige F/E-Ergebnisse**

Im Bearbeitungszeitraum wurden eine Reihe weiterer Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Reinigung von Textilabwässern befassen. Dabei handelt es sich jedoch um andere Verfahrenswege als im vorliegenden Forschungsprojekt.

Janitza und Koscielski [15] führten Untersuchungen zur Reinigung und Wiederverwendung von Druckereiabwässern durch, die u. a. auch Reaktivfarbstoffe enthielten. Durch kombinierte Anwendung von aerober Kohlebiologie und chemischer Oxidation mittels UV und Ozon konnten derartige Abwässer schlammarm und wiederverwendungsgerecht gereinigt werden. Mit dem aufbereiteten Abwasser wurden im Labor- und Technikumsmaßstab Färbungen durchgeführt; deren Ergebnisse entsprachen dem betriebsüblichen Qualitätsstandard. Konzepte für Abwasserreinigungsanlagen verschiedener Textilveredlungsunternehmen werden in [16] und [17] vorgestellt. Diese beruhen auf bekannten Prinzipien der Abwasserreinigung

wie Fällung/Flockung, Adsorption, Oxidation mittels Ozon und UV-Licht, Rauchgasneutralisation bzw. Kombination von mehreren Verfahrensstufen. Sie stellen jeweils eine betriebsspezifische Lösung dar, basierend auf der exakten Erfassung aller betrieblichen abwasserrelevanten Daten.

Gähr und Lehr [18] befaßten sich mit dem Abbau verschiedener Farbstoffe unter anaeroben Bedingungen. Sie stellten fest, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit einer gut abbaubaren Nährsubstanz die meisten wasserlöslichen Farbstoffe, darunter auch anthrachinoide Reaktivfarbstoffe abbaubar sein sollten, sofern nicht ungünstige Rahmenbedingungen vorliegen.

Zur Behandlung hochbelasteter Teilströme schlugen Meyer und Marte [19] ein flexibles Entsorgungskonzept mit einem aneorob-biologischen und einem chemischen Reaktor vor, wobei der chemische Reaktor bei Vorhandensein schwer abbaubarer Chemikalien vor-, parallel oder nachgeschaltet werden kann.

Wehlmann [20] prüfte die Eignung von Membrantrennverfahren für Abwasser aus der Textilveredlung. Teilströme aus der Färberei, die allerdings keine Reaktivfarbstoffe enthielten, konnten mittels Ultrafiltration so weit entfärbt werden, daß die Farblichkeitsgrenzwerte erreicht wurden. Zur Reinigung von Teilströmen der Textilveredlung wird als zweistufige Membranfiltration die Kombination von Ultrafiltration und Umkehrosiose vorgeschlagen.

Ein anderes Verfahrensprinzip zur Senkung der Abwasserbelastung durch Erhöhung der Fixierausbeute beim Färben mit Reaktivfarbstoffen untersuchten Herlinger und Mitarbeiter. Dabei wird die Reaktionsfähigkeit der Cellulose gegenüber Reaktivfarbstoffen durch chemische Modifizierung deutlich erhöht. In die Cellulose werden durch Umsetzung mit 2-Aminoethyl-schwefelsäure im stark alkalischen Medium Aminoethylgruppen eingebaut. Durch Modifizierung des Färbeverfahrens und Anwendung eines neuen, sogenannten „Trokenfixierverfahrens“ soll die Fixierausbeute bei Mono- und Dichlortriazinfarbstoffen auf ca. 95 % und bei Vinylsulfonen auf nahezu 100 % erhöht werden können [21].

## **9 Veröffentlichung des Ergebnisses**

Zur Bundestagung der Abwassertechnischen Vereinigung wurde am 15.10.96 in Leipzig ein Referat mit dem Titel "Vermeidung von Emissionen problematischer Stoffe aus Abwässern der Textilveredlung" gehalten, wobei erste Ergebnisse des Projektes vorgestellt wurden. Des weiteren erfolgte die Gestaltung eines Posters zur "Eliminierung von Reaktivfarbstoffhydrolysaten aus Abwässern der Textilfärberei und Versuche zum Wiedereinsatz entfärbter Bäder", das zur BMBF-Veranstaltung Technologie-Dialog Umwelt am 06.12.96 in Halle präsentiert wurde.

Es ist geplant, die Ergebnisse des Forschungsprojektes zur Postersession des Kolloquiums „Produktionsintegrierter Umweltschutz und Abwasserreinigung“ des Institutes für Umweltverfahrenstechnik der Universität Bremen vom 15.-17.09.97 in Form eines Posters mit dem Titel „Eliminierung von Reaktivfarbstoffen aus Abwässern der Textilfärberei“ und im Rahmen des Vortrages „Neue Methode zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffen aus Abwässern der Textilveredlung“ zum Kolloquium „Behandlung von Abwässern der Textilveredlung“ der Technischen Universität Berlin vom 17.-18.11.97 zu veröffentlichen.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Schulz, G.; Fiebig, D.; Herlinger, H.  
Entfernung von Reaktivfarbstoff-Hydrolysaten aus Teilabwasserströmen durch Fällungs-/Flockungsreaktionen  
Textilveredlung 33 (1988) 12, S. 445-448
- [2] Buschmann, H.-J.; Gardberg, A.; Schollmeyer, E.  
Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen, Teil 1: Entfernung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten  
Textilveredlung 26 (1991) 5, S. 153-157
- [3] Sewekow, U.  
Färbereiabwässer - behördliche Anforderungen und Problemlösungen  
Melliand Textilber. 70 (1989) S. 589-596
- [4] Peschel, G.; Belouschek, P.  
Redoxprozesse in der Abwasseraufbereitung  
Melliand Textilber. 68 (1987) 5, S.357-361
- [5] Beckmann, W.; Sewekow, U.  
Farbige Abwasser aus der Reaktivfärberei - Probleme und Lösungen  
Textilpraxis 46 (1991) 4, S. 346-348; 5 S. 445-449
- [6] Schulz, G.; Herlinger, H.; Gähr, F. U.; Lehr, T.  
Oxidativer Abbau von Farbstoffen durch Ozon  
Textilpraxis 47 (1992) 11, S. 1055-1061
- [7] Pitroff, M; Gregor, K.-H.  
Entfärbung von Textilabwässern durch UV-Bestrahlung mit Wasserstoffperoxid  
Melliand Textilber. 73 (1992) 6, S. 526-529
- [8] Sewekow, U.  
Behandlung von reaktivfarbigen Abwässern mit Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat  
Melliand Textilber. 74 (1993) 2, S. 153-157
- [9] Gärtner, R.; Müller, W.; Schulz, G.; Lehr, T.  
Neue Sorptionsmaterialien auf Basis speziell aufbereiteter Polyamidabfälle als Adsorptivreiniger für Färbereiabwässer  
Melliand Textilber. 77 (1996)1-2, S. 67-72
- [10] Kermer, W.-D.; Steenken-Richter, I.  
Entfärbung von Färbereiabwasser durch Ionenpaarextraktion  
Melliand Textilber. 76 (1995), 6, S. 433-437; 7, S. 535-540
- [11] Janitza, J; Koscielski, S.; Schnabel, H.  
Untersuchungen zur umweltgerechten Reinigung bzw. Entsorgung konzentrierter farbiger Abwässer aus der Gewebeerzeugung durch anaerobe Behandlung  
Textilpraxis 49 (1994) 5, S. 336-338
- [12] Minke, R.; Rott, U.  
Untersuchungen zur Behandlung von Färbereiabwässern mit verschiedenen chemisch-physikalischen Verfahren  
Wasser & Boden (1994) 4, S. 20-29
- [13] Tegtmeier, D.  
Möglichkeiten und Chancen einer membrantechnischen Abwasserbehandlung in der Textilfärberei  
Melliand Textilber. 74(1993) 2, S. 148-151

- [14] Schönberger, H.; Kaps, U.  
Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie  
Forschungsbericht 102 06 511, UBA-FB 93-143, 1994
- [15] Janitza, J.; Koscielski, S.  
Reinigung und Wiederverwendung von Druckereiabwässern  
ITB Färberei/Druckerei/Ausrüstung (1996) 4, S. 28-32
- [16] Oles, V.; Lazar, D.  
Abwasseraufbereitungskosten in der Textilindustrie  
Melliand Textilber. 76 (1995) 9, S. 720-723
- [17] Glöckler, R.  
Optimiertes Textilabwasserreinigungsverfahren  
Melliand Textilber. 76 (1995) 11, S. 1020-1021
- [18] Gähr, F.; Lehr, H.  
Verbesserung der anaeroben Abbaubarkeit von Teilströmen aus der Textilveredlung  
durch Ozonbehandlung  
Textilveredlung 32 (1997) 3/4, S. 70-73
- [19] Meyer, U.; Marte, W.  
Moderne Verfahrenskonzepte zur Teilstrombehandlung textiler Abwässer  
Vortrag anläßl. des 17. IFVTCC-Kongresses in Wien vom 05.-07.06.96
- [20] Wehlmann, U.  
Reinigen von Abwasser aus der Textilveredlung mit Membranverfahren  
Melliand Textilber. 78 (1997) 4, S. 249-252
- [21] Herlinger, H.; Braun, R.; Hardtmann, G; Vichr, A.  
Herstellung von Cellulosefasern mit erhöhter Reaktionsfähigkeit  
Textilveredlung 30 (1995) 11/12, S. 244-246

## Anlage 1

### Abschlußbericht:

## **"Chemische Synthesen von Polyampholyten auf Basis von Maleinsäurederivaten und Diallylammoniumverbindungen durch radikalische Polymerisation"**

Verantwortlicher Bearbeiter: Dr. Mathias Hahn  
Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung  
Teltow,

### Zusammenfassung:

*Durch radikalische Copolymerisation von Maleinsäurederivaten mit Diallylamin- und Diallylammoniumverbindungen wurden eine Reihe von neuartigen Polyampholyten mit definiertem Strukturaufbau synthetisiert und deren Einfluß auf die Abtrennung von Farbstoffhydrolysaten aus Färbereiabwässern mittels Membrantrennverfahren untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß relativ hochmolekulare Copolymerisate aus Diallyl-dimethyl Ammoniumchlorid (DADMAC) und Maleinsäure mit einem Überschuß an kationischen Funktionen in der Polymerkette in effektiver Weise für einen derartigen Trennprozeß wirksam sind. Für dieses Copolymer wurde ein Syntheseverfahren durch Lösungspolymerisation entwickelt und im 10l-Maßstab erprobt, was technische Relevanz besitzt.*

## 1. Einleitung

Kationische Ladungen tragende Polymere (kationische Polyelektrolyte) werden in weiten Bereichen der Industrie und der Abwasseraufbereitung als Flockungsmittel verwendet. Durch Wechselwirkung der kationischen Ladungen des Polymer mit der anionischen Oberflächenladung von suspendierten Partikeln kommt es dabei zu einer Destabilisierung der Teilchen, eine beschleunigte Ausflockung ist die Folge.

Demzufolge wird in verstärktem Maße eine derartige Destabilisierung dann erreicht, wenn in Wasser gelöste oder suspendierte Stoffe diskrete anionische Ladungsträger enthalten. Dies um so mehr, wenn das anionische Agens z.B. einen längeren organischen Rest (Anionentenside) enthält, oder Träger mehrere anionischer Ladungen ist (polyvalente Anionen wie z.B. Persulfat, oder anionische Polyelektrolyte). Durch diesen Ladungsneutralisierungsmechanismus werden die Anionen über eine Polymersymplexbildung ausgefällt.

Vom Mechanismus in ganz ähnlicher Weise verhalten sich sog. selbstaggregierende Polymersysteme in wässriger Lösung. Dies sind in der Regel Polyampholyte (Polymere mit sowohl basischen als auch sauren funktionellen Gruppen in der Polymerkette) mit besonderen ionischen funktionellen Gruppen, die durch eine drastische Änderung des Löslichkeitsprofils in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung charakterisiert sind. Im sauren oder basischen Milieu in Wasser löslich, fallen derartige Polymere beim Übergang in den Neutralbereich am isoelektrischen Punkt grobflockig aus, wobei Wasserinhaltsstoffe durch eine Einschlußflockung eliminiert werden.

Die Verwendung rein kationischer Polyelektrolyte, sowie selbstaggregierender Polyampholyte für eine Komplexbildung und Abtrennung mittels Ultrafiltration von Farbstoffhydrolysaten aus der Textilfärberei, die zwischen 2 und 6 Sulfonatgruppen tragen, ist somit wenig sinnvoll.

Die Lösungseigenschaften von Polyampholyten generell sind andererseits sehr vielschichtig und werden in starkem Maße sowohl von der Art (und damit von der Acidität bzw. Basizität) und der Konzentration der jeweiligen Ladungsträger, vom Strukturaufbau des Polymeren, als auch von äußeren Einflüssen wie dem pH-Wert der Lösung oder deren Elektrolytgehalt bestimmt. So gibt es Polymersysteme, die über dem gesamten pH-Bereich in Wasser gelöst vorliegen, aber auch solche, die im Bereich des Isoelektrischen Punktes eine Löslichkeitslücke aufweisen bis hin zu Polymeren, die vollständig wasserunlöslich sind.

Am IAP sind in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von regulären Polyampholyten durchgeführt worden. Reguläre Polyampholyte sind Polymere, die die gegensätzlich geladenen funktionellen Gruppen in definierter Weise in der Polymerkette enthalten (Betaine mit beiden Ladungsträgern als funktionelle Gruppen einer Monomereinheit, Blockcopolyampholyte mit blockweiser Anordnung der jeweiligen ionischen Einheiten sowie alternierende Copolymere, in denen anionische und kationische Einheiten streng alternierend das Rückgrat des Makromoleküls bilden).

Strukturbedingt gelingt es bei der Verwendung von Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, oder deren Halbamide in einer Reihe von Copolymerisationssystemen (hierzu gehören z.B. Diallylammoniumverbindungen) bei der radikalischen Polymerisation in einfacher Weise derartige alternierende Copolymere aufzubauen. Somit werden bei der Copolymerisation von Maleinsäurederivaten und Diallylammoniumverbindungen Copolyampholyte mit alternierender Anordnung der basischen und sauren Funktionen erhalten, wobei bei Verwendung von Maleinsäure ein Ladungsverhältnis anionischer zu kationischer Gruppen von 2:1 im Polymer resultiert, während sich im Falle von Maleamidsäurederivaten äquimolare Ladungsverhältnisse einstellen.

Die Löslichkeit der so darzustellenden Polyampholytstrukturen in wässriger Lösung kann in sehr weiten Grenzen eingestellt werden und ist sowohl von der Basizität der verwendeten Aminfunktionalität (sek., tert., oder quaternäre Diallylammoniumverbindung) als auch von der Struktur (Hydrophil-hydrophob Balance) des Maleinsäurederivates abhängig.

Im Falle eines Copolymeren aus Dimethyl-diallyl Ammonium- und Maleinateinheiten herrschen starke innermolekulare ionische Wechselwirkungen in Lösung vor. Das Copolymer ist sehr gut wasserlöslich und der Lösungszustand ist nur unwesentlich pH-sensibel.

## 2. Synthesestrategie

Aufgrund der bevorzugten innermolekularen Wechselwirkungen der gegensätzlich geladenen ionischen Spezies in den streng alternierenden Copolymeren aus Diallylammoniumverbindungen und Maleinsäurederivaten konnte abgeleitet werden, daß auch bei der Wechselwirkung mit anderen Fremdionen keine drastische Veränderung des Lösungszustandes bis hin zur Separierung des Polymer-Farbstoff-Komplexes erfolgt. Die Aufgabe der chemischen Synthese innerhalb des Projektes bestand deshalb in der Optimierung der Polymerstruktur von derartigen durch radikalische Copolymerisation darstellbaren Polyampholyten hinsichtlich der Art der zur Polymerisation eingesetzten Monomersäuren und Monomerbasen (hydrophil-hydrophob Balance, Acidität, Basizität), der Zusammensetzung (Erzwingung von Abweichungen vom 1:1- Verhältnis der gegensätzlich geladenen Monomere) und der Molekulargewichte. Darüber hinaus war es das Ziel, für die Herstellung von Polymerstrukturen mit optimalen Wirkeigenschaften einen technisch relevanten Syntheseprozess zu entwickeln.

Strukturähnliche Polyampholyte sind generell auch durch polymeranaloge Umsetzungen an kommerziellen MSA/  $\alpha$ -Olefin- Polymeren zu erhalten. Auch diese Variante der Synthese von alternierenden Polyampholytstrukturen war zu erproben.

Im einzelnen wurden eine Reihe von Polymerserien hergestellt, die wie folgt charakterisiert werden können:

1. Synthese einer Reihe von Copolymerisaten mit unterschiedlicher Diallylaminfunktion und verschiedenen Maleinsäurederivaten für Screening-Tests zur Farbstoffhydrolysatkomplexierung und Abtrennbarkeit mittels Ultrafiltration.
2. Auswahl erfolgreich erscheinender Strukturen und Variation von Syntheseparametern bei der Copolymerisation zur Erzielung unterschiedlicher Molekulargewichte, sowie unterschiedlicher Polymerzusammensetzungen.

3. Untersuchungen zur Optimierung eines Syntheseprozesses für ein Copolymer mit optimalen Eigenschaften für die Komplexierung und Abtrennung der Farbstoffhydrolysate aus Färbereiabwässern im Hinblick auf ein technisch relevantes Polymerisationsverfahren mit hoher Rohstoff- und optimaler Raum-Zeit-Ausbeute.
4. Darstellung von wasserlöslichen Polyampholyten durch polymeranaloge Umsetzung von MSA/Propylen- bzw. MSA/Octadecenpolymeren mit N,N-Dimethylpropylendiamin und anschließender Quaternisierung

### 3. Polymersynthesen

#### 3.1 Darstellung der Monomere

Maleinsäureanhydrid (Merck), Maleinsäure (Merck), Dimethyl-diallyl Ammoniumchlorid (NALCO-Produkt Pr-4273, techn. 62%-ige Lösung) und Diallylamin (Merck) wurden ohne weitere Reinigung für die Polymerisationsversuche eingesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren wurden Ammoniumpersulfat (Merck) und Azoamidiniumchlorid (V-50, WAKO) verwendet. Alle weiteren Monomere wurden nach folgenden allgemeinen Vorschriften hergestellt:

##### Diallylmethylamin:

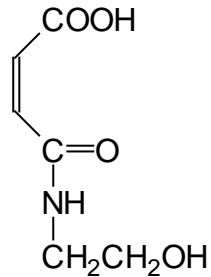
1 Mol einer 25%-igen wäßrigen Methylaminlösung wurden bei Raumtemperatur in einem Sulfierkolben vorgelegt und simultan und gleichzeitig 2,05 Mol Allylchlorid und 2 Mol einer 45%-igen Natronlauge unter Rühren zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur unter 30°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde langsam zum Rückfluß erhitzt und bei Siedetemperatur 4h gehalten. Der Ansatz wurde über Nacht stehen lassen, die obere organische Phase abgetrennt, über Ätzkali getrocknet und fraktioniert destilliert ( $K_p =$  ). Die Ausbeute nach Destillation lag bei 70%.



### Hydroxyethylmaleamidsäure

Summenformel:  $C_6H_9NO_4$ , Molekulargewicht: 159,14 g/mol

Chemische Struktur:



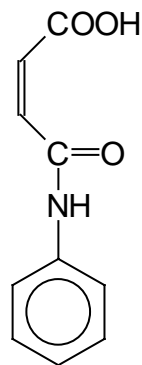
In einem Sulfierkolben wurden 0,5 Mol Maleinsäureanhydrid (MSA) - entspricht 49g- in 100ml Toluol bei 90°C gelöst und 0,5 Mol Ethanolamin (30,55g) innerhalb 2h zugetropft, anschließend noch 1h bei dieser Temperatur gehalten. Der Ansatz wurde ohne Heizung über Nacht weiter gerührt. Die abgeschieden pastenförmige Masse wurde vom Lösungsmittel abgetrennt und getrocknet, wobei ein stark hygroskopisches, glasartiges und schwach gelb gefärbtes Material resultiert. Die Struktur wurde durch  $^{13}C$ -NMR bestätigt.

Ausbeute: 85%

### N-Phenylmaleamidsäure

Summenformel:  $C_{10}H_9NO_3$ , Molekulargewicht: 191,18 g/mol

Chemische Struktur:



In einem Sulfierkolben wurden 0,5 Mol MSA (49 g) in 100 ml Dimethylacetamid gelöst und die Mischung auf 90°C aufgeheizt. Innerhalb von 2h wurden dann 0,5 Mol (46,5 g) frisch destilliertes Anilin zugetropft. Es wurde noch 1h bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich nach ca. 30 min. die anfangs klare Lösung trübte. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Produkt in hellgelben Nadeln. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert, ( 10g Substanz auf 500 ml Lösungsmittel).

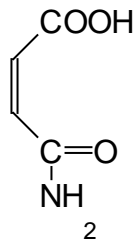
Ausbeute: 45% nach Umkristallisation

F<sub>p</sub>: 204-206°C, hellgelbe Nadeln.

### Maleamidsäure

Summenformel: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>, Molekulargewicht: 115,09 g/mol

Chemische Struktur:



In einem Sulfierkolben wurden 0,5 Mol MSA (49g) in 100 ml Chloroform gelöst und die Mischung unter Rühren auf 40°C erwärmt. In die Lösung wurden dann portionsweise 0,5 Mol Ammoniumcarbaminat (39g) innerhalb einer Stunde, so daß die Gasentwicklung moderat gehalten werden konnte, eingetragen. Nach weiteren 2h Kochen am Rückfluß wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Ansatz über Nacht stehen gelassen. Das kristallisierte Produkt wurde abfiltriert und aus Wasser/Ethanol-Mischung (1:1) umkristallisiert.

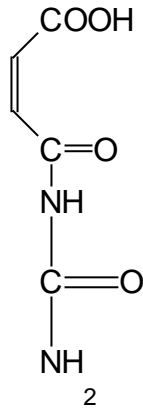
Ausbeute: 50% (nach Umkristallisation), 78% (roh)

F<sub>p</sub>= 184°C

### Carbamidoylmaleamidsäure

Summenformel:  $C_5H_6N_2O_4$ , Molekulargewicht: 158,11 g/mol

Chemische Struktur:



Ein Gemisch aus 100g Eisessig, 30g Harnstoff (0,5 Mol) und 50g MSA (0,51 Mol) wurden 12h bei 50°C im Sulfierkolben unter Rühren erhitzt und der Ansatz anschließend über Nacht stehen gelassen. Das kristallisierte weiße Produkt wurde abfiltriert, mit 25ml Eisessig gewaschen und bei 50°C solange getrocknet, bis kein Essiggeruch mehr wahrnehmbar ist.

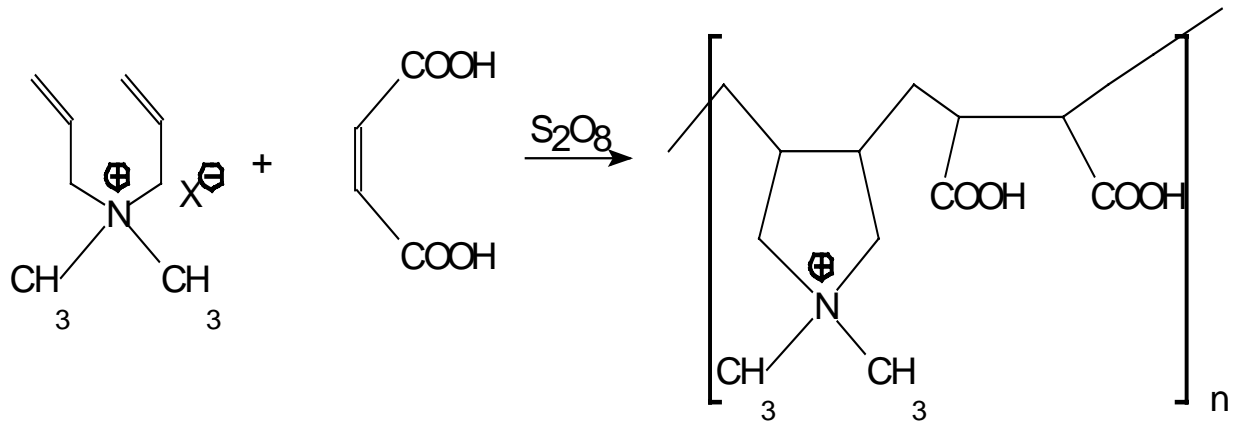
Ausbeute: 84%

$F_p = 160^\circ C$ .

### **3.2 Copolymerisation der Maleinsäurederivate mit Diallylaminverbindungen**

Aus Voruntersuchungen war bekannt, daß sowohl bei der Copolymerisation von Maleinsäure als auch von unsubstituierter sowie N-substituierten Maleamidsäuren mit sekundären, tertiären und quaternären Diallylammmoniumderivaten zumindest in Bereichen ähnlicher Ausgangsmonomerkonzentrationen (25/75....75/25-Mol-%) alternierende Copolymere gebildet werden, [1,2]. Die Reaktionsgleichungen der Copolymerisationsreaktionen können somit in folgender allgemeinen Form angegeben werden:

(a) für eine Copolymerisation einer quaternären Ammoniumverbindung (hier DADMAC) mit Maleinsäure

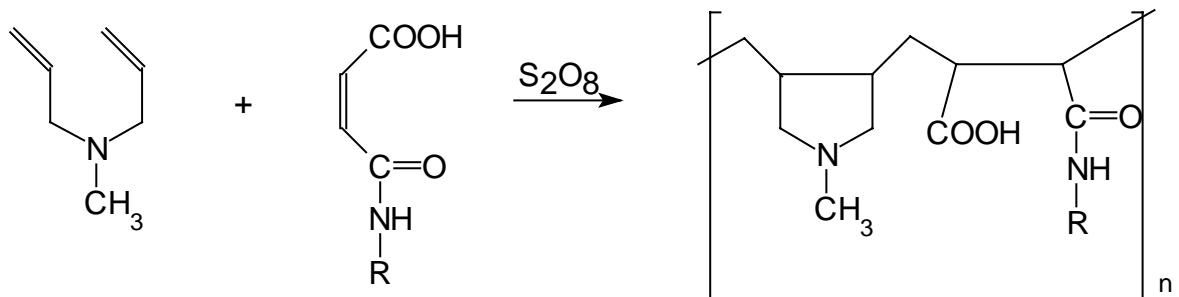


X= Halogenid; n= Polymerisationsgrad

$S_2O_8^{2-}$  = Initiator Persulfat

und

(b) für die Copolymerisation von sekundären und tertiären Diallylaminen (hier am Beispiel von Diallylmethylamin als tertiäres Amin; im Falle des sek. Amins ist -CH<sub>3</sub> durch -H ersetzt) mit Maleamidsäuren:



R= -H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, -Phenyl, -NH-C(O)-NH<sub>2</sub>.

## Polymerisationsrezepturen und analytische Angaben

### Produktserie für Screening-Tests

Maleinsäurederivat und Diallylaminverbindung wurden im äquimolaren Verhältnis in Wasser gelöst (Angaben zu den Polymerisationsansätzen vgl. Tab.1) und die Monomerlösung in einem speziellen Laborpolymerisationsreaktor mit thermostatisierbarem Doppelmantel, Stickstoffeinleitung, Rührer und Rückflußkühler 30 min. mit Stickstoff durchspült, wobei der Ansatz auf 50°C aufgeheizt wurde. Zur Initiierung der Copolymerisation wurden dann  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Ammoniumpersulfat, welches in wenig Wasser gelöst wurde, zugesetzt und die Polymerisation 6h bei diesen Temperaturbedingungen gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das gebildete Polymer durch langsames Eintropfen in der 20-fachen Menge Aceton ausgefällt. Das zumeist schmierige Präzipitat wurde in Methanol aufgenommen und erneut in Aceton gefällt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis eine feinflockige Fällung erzielt wurde. Der Feststoff wurde schließlich abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei milden Bedingungen (max. 30°C) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Strukturen der resultierenden Copolymere wurden durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert, und die molekularen Daten durch Lösungsviskosimetrie in 1N NaCl bestimmt, (Tab.2). Durch Kernresonanzspektroskopie konnte in jedem Fall erwartungsgemäß der alternerende Aufbau der Polyampholyte bewiesen werden, andererseits verblieb jedoch ein Restmonomergehalt nach NMR zwischen 3 und 7% bedingt durch eine unvollständige Abtrennung der Monomere mit der hier angewandten Polymerisolierungstechnik durch Umfällen.

Tabelle 1: Ansatzbedingungen und Polymerisationsergebnisse

Copolymer	Gesamtmonomerkonzentration im Ansatz mol/l	Polymerisationsumsatz %	Restmonomergehalt %
CarbMAS/DAA	3,5	35	4
MAS/MDAA	3,5	52	4
MS/MDAA	3,5	58	3
HEMAS/MDAA	3,5	32	7
DMDAAMS	3,5	67	5
DMDAASPhenMAS	2,0	26	7

CarbMAS/DAA - Copolymer aus Carbamidoylmaleamidsäure und Diallylamin  
MAS/MDAA - Copolymer aus Maleamidsäure und Diallylmethylamin  
MS/MDAA - Copolymer aus Maleinsäure und Diallylmethylamin  
HEMAS/MDAA - Copolymer aus Hydroxyethylmaleamidsäure und Diallylmethylamin  
DMDAAMS - Copoly-Diallyl Dimethylammonium-Maleinat  
DMDAASPhenMAS - Copoly-Diallyl Dimethylammonium-N-Phenylmaleamat

Der Polymerisationsumsatz wurde gravimetrisch ermittelt, wobei der Restmonomergehalt bei der Berechnung in Betracht gezogen wurde.

Tabelle 2: Grenzviskositätszahlen in 1N NaCl bei 30°C

Polyampholyt.	Carb-MAS/DAA	MAS/MDAA	MS/MDAA	HEMAS/MDAA	DMDAAM S	DMDAA PhenMAS
[ $\eta$ ] dl/g	0,22	0,41	0,45	0,24	0,56	0,18

Eine Bestimmung der Polymermolekulargewichte an Polyampholyten ist wegen der starken Assoziierungstendenz nicht sinnvoll möglich, jedoch kann aus dem Vergleich mit dem kationischen Polyelektrolyten Poly-DADMAC bei Grenzviskositätszahlen um 0,2 auf ein zahlenmittleres Molekulargewicht um 10 000 g/mol geschlossen werden. Viskositätswerte um 0,5 dl/g bedeuten danach Molekulargewichte bei ca. 35 000.

#### Serie Poly- Diallyl Dimethyl-Maleinat mit unterschiedlichen Molekulargewichten

Zu dieser Polymerisationsserie wurde das vorher synthetisierte innere Salz beider Monomere (Diallyl Dimethylammonium-maleinat) eingesetzt. Das 1:1 Salz wurde durch Umsetzung von DADMAC mit frisch hergestelltem Silberhydroxid und anschließender Zugabe der äquimolaren Menge an Maleinsäure nach Abtrennung von Silberchlorid aus der wässrigen Lösung hergestellt, [1].

Die Polymerisationen selbst erfolgten nach der gleichen prinzipiellen Verfahrensweise wie vorher beschrieben, wobei das Produkt DMDAAMS-HMW1 mittels UV-Licht initiiert Polymerisation mit Diacetyl als UV-Sensibilisator dargestellt wurde. Tabelle 3 enthält die Ansatzbedingungen, sowie die Ergebnisse der Polymerisationsversuche.

Die nach jeweils 6-stündiger Polymerisation bei 50°C (im Falle der UV-initiierten Polymerisation bei Raumtemperatur) erhaltenen Polymerlösungen wurden durch Ultrafiltration gereinigt, wobei für die HMW-Produkte eine Membran mit einer Ausschlußgrenze von 10 000 Dalton und für das LMW-Produkt mit 3000 Dalton eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der NMR-Analyse bestätigten wieder den streng alternierenden Aufbau der Polymere, der Restmonomergehalt betrug unter 1% (Auflösungsgrenze der Methode. Damit konnte durch Anwendung dieser Polymerreinigungsmethode eine vollständige Entmonomerisierung erreicht werden.

[1] M.Hahn, J.Kötz, K.-J. Linow, B. Philipp, Acta Polymerica **40**, 36 (1989)

Tabelle 3: Synthese von Diallyl Dimethylammonium-Maleinat mit unterschiedlichem Molekulargewicht

Polymer	Monomerkonzentration mol/l	Polymerisationsumsatz %	[ $\eta$ ] dl/g
DMDAAMS-LMW	1,5	35	0,28
DMDAAMS-HMW1	3,5	40	0,43
DMDAAMS-HMW2	3,5	68	0,56

Polymere Diallyl-Dimethyl-Maleinate mit unterschiedlicher Zusammensetzung und variierten Molekulargewichten

Die Synthesen basierten auf den technischen Produkten MSA und DADMAC (PR 4273, NALCO). Zur Herstellung der Monomerenmischung wurde 58g MSA (0,59 Mol) in 56g Wasser aufgeschlämmt und langsam und portionsweise 23,6g NaOH-Plätzchen unter Kühlung zugesetzt, so daß die Temperatur der Lösung bei 40°C gehalten wurde. Anschließend wurden unter starkem Rühren bei 40°C 286g der DADMAC-Lösung (1 Mol) zugegeben. Das beim Abkühlen teilweise auskristallisierende Na-Maleinat wurde abgetrennt, oder es wurde der Mischung Wasser zugesetzt, um das Präzipitat zu lösen (vgl. Tabelle 4). Bei einer zusätzliche Wasserzugabe von 225g zur Mischung geht das Natriummaleinat vollständig in Lösung. Die Mischung wurde dann in einen Polymerisationsreaktor überführt, und die Polymerisation wie vorher beschrieben durchgeführt (30min Stickstoffspülen, dabei auf 50°C aufheizen, bei Reaktionstemperatur  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Initiator V-50 zugeben, 6h Rühren bei Reaktionstemperatur). Die Polymeraufarbeitung erfolgte in jedem Falle durch Ultrafiltration und die Polymerisolierung durch Gefriertrocknung.

Tabelle 4: Ansatzbedingungen und Polymerisationsergebnisse der Reihe 10/95 (Polymerisation Na-Maleinat/DADMAC)

Polym.-Versuch	Wasserzusatz (g)	Monomer im Batch (%)	Initiatormenge (g)	Polym.-umsatz (%)	Anteil DADMAC im Copolymer (Mol-%)	[ $\eta$ ] (dl/g)
I-10/95	0	62,5	1,09	15	50	0,428
II-10/95	100	50	1,55	45	13	1,372
III-10/95	225	40	1,98	62	16	0,760
IV-10/95	430	30	2,57	40	40	0,190
V-10/95	430	30	2,17*	52	45	0,191
VI-10/95	750	20	3,12	31	50	0,118

\*- Für diesen Versuch wurde die äquimolare Menge an Ammoniumpersulfat als Initiator verwendet

Die Polymerzusammensetzung wurde durch  $^{13}\text{C}$ -NMR ermittelt. Durch die Verwendung eines großen Überschusses an DADMAC werden bei Polymerisationen bis zu höheren Umsätzen (Experimente II und III) deutliche Abweichungen vom 1:1-Einbau der Monomere erreicht. Nach den NMR-Analysen jedoch der Einbau der Maleinsäureeinheit als isolierte Funktion erhalten.

Aus den Angaben der Tabelle 4 ergibt sich eindeutig, daß zur Synthese der in der Anwendung wirksamsten hochmolekularen Produkte (hohe Grenzviskositätszahlen) die Monomerkonzentration so hoch wie möglich gehalten werden muß. Durch Austausch der Natriumsalze der Maleinsäure mit den Ammoniumsalzen kann die Löslichkeit der Maleinate verbessert werden und somit ein höherer Monomergehalt im System realisiert werden.

Die Umsetzung von MSA zur Maleinsäure wurde deshalb mit der äquimolaren Menge an Ammoniak (25%-ige Lösung) durchgeführt. Es wurde so verfahren wie vorher beschrieben, 58g MSA wurden in 56g Wasser aufgeschlämmt und 140g Ammoniak (25%-ig) zugesetzt. Die Lösung wurde in 260,7g DADMAC-Lösung (62%-ig) unter Rühren gegeben und die resultierende klare Lösung so zur Polymerisation eingesetzt (Versuch VIII-10/95) oder vor der Polymerisation auf 400g eingengt. Die Ansatzbedingungen und Polymerisationsergebnisse enthält die Tabelle 5.

Tabelle 5: Copolymerisation von Ammoniummaleinat mit DADMAC

Polym.- versuch	Batch- volumen (g)	Monomer- gehalt (%)	Initiator- menge (g)	Polym.- umsatz (%)	Anteil MS im Copoly- mer. (Mol-%)	$[\eta]$ (dl/g)
VII- 10/95	400	55	1,64	77	50	2,014
VIII-10/95	550	40	2,38	53	50	0,575

Als Initiator für die Synthese der Polymere VII und VIII wurde Ammoniumpersulfat eingesetzt.

Die Analyse der Produkte nach Reinigung mittels Ultrafiltration durch potentiometrische Chloridtitration ergab, daß die Copolymere frei von Chloridionen sind. Somit liegen die Polyampholyte als echte polymer innere Salze vor.

#### Optimierte Variante der Synthese von DADMAC-Maleinsäure Copolymeren

Syntheseziel war, ein Copolymer aus DADMAC und Maleinsäure mit zwischen 15 und 20 Mol-% Maleinsäureeinheiten und maximal möglicher Viskosität (Molekulargewicht), was sich in den Anwendungstests als Optimum erwiesen hatte, unter technisch relevanten Bedingungen darzustellen. Es wurde eine Vorschrift für die radikalische Polymerisation im 10l-Maßstab entwickelt, die einzelnen Syntheseschritte sind im folgenden dargelegt:



In einem 10l- Doppelmantel-Rührreaktor mit automatischer Innentemperaturregelung über einen externen Heiz-Kühlkreislauf werden 8 Mol Ammoniak (544g 25%-ige Lösung) vorgelegt und unter Kühlung (Solltemperatur max. 35°C) 4 Mol MSA portionsweise innerhalb 30 min. zugesetzt. Der Temperatursollwert konnte dabei eingehalten werden. Anschließend erfolgt die Zugabe von 6,452 kg DADMAC-Lösung ( PR- 4273, NALCO, 62%-ig) bevor die Mischung auf 50°C aufgeheizt wird. Dabei wird unter Rühren (Propellerrührer, 400 U7min) ein gelinder Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach 45 min setzt man innerhalb 4h 43,4g Initiator V-50, der vorher in 210g Wasser gelöst wurde weitgehend kontinuierlich zu (wegen einer fehlenden geeigneten Pumpe wurde aller 15min eine entsprechend berechnete Portion des Initiators zugesetzt). Die Temperatursollwerteinstellung erfolgt auf 50±5°C. Die vorgegebene Innentemperatur konnte in jedem Fall eingehalten werden, eine Temperaturspitze trat innerhalb der ersten Stunde der Polymerisation auf, jedoch wurde dabei 55°C nicht überschritten. Die Innentemperatur wird 8h gehalten, nach 7h Reaktionszeit erfolgt eine zusätzlich Initiatorgabe von 25 g Ammoniumpersulfat (gelöst in 100g Wasser). Der Ansatz wird ohne Heizung über Nacht weitergerührt.

Es resultierte eine hochviskose Polymerlösung, die auf 1:10 mit Wasser verdünnt wurde. Durch Ultrafiltration ( Centrasette, Filtron, 30 000 Dalton Membran, Filterfläche 7 m<sup>2</sup>) wurde die Lösung solange gereinigt, bis das Filtrat eine vergleichbare Leitfähigkeit wie das im Prozeß eingesetzte VE-Wasser aufwies. Das Polymer wurde partiell durch Gefriertrocknung isoliert, teilweise auf eine Lösungskonzentration von 13,3% durch Abziehen von Wasser am Rotationsvakuumverdampfer aufkonzentriert.

Der Polymerisationsumsatz lag bei Anwendung der Polymerisationsvorschrift bei 92%. Die NMR- Analyse ergab für den Ansatz IIG-2/96 einen Maleinsäureanteil von 14%, die in 1N NaCl bestimmte Grenzviskositätszahl betrug 1,685 dl/g (bezogen auf Poly-DADMAC entspricht dies einer Molmasse von ca. 125 000 g/mol).

### **3.3 Polyampholyte auf Basis kommerzieller MSA-Copolymerer durch polymeranaloge Umsetzungen**

MSA- $\alpha$ -Olefin Copolymere sind kommerzielle Produkte, die insbesondere in Schmierstoffformulierungen Verwendung finden. Eine Reihe von Firmen bieten Produkte mit einer Olefinpalette von Propylen bis hin zu Octadecylen an. Aus diesen nichtionischen Polymeren sind durch einfache Aminolyse mit 1-dialkylierten Diaminen Polyampholyte mit variabler hydrophil-hydrophob Balance darstellbar, die Umsetzungen selbst sind patentrechtlich umfassend geschützt.

Wir haben auf Basis einer Literaturvorschrift [2] MSA-Propylen- (Leuna) bzw. MSA-Octadecen-(Aldrich) Copolymere für Polyampholytsynthese mit quaternären Stickstofffunktionen eingesetzt.

[2] M.Hahn, W.Jaeger, R.Schmolke, J.Behnisch, Acta Polymerica **41**,107(1990)

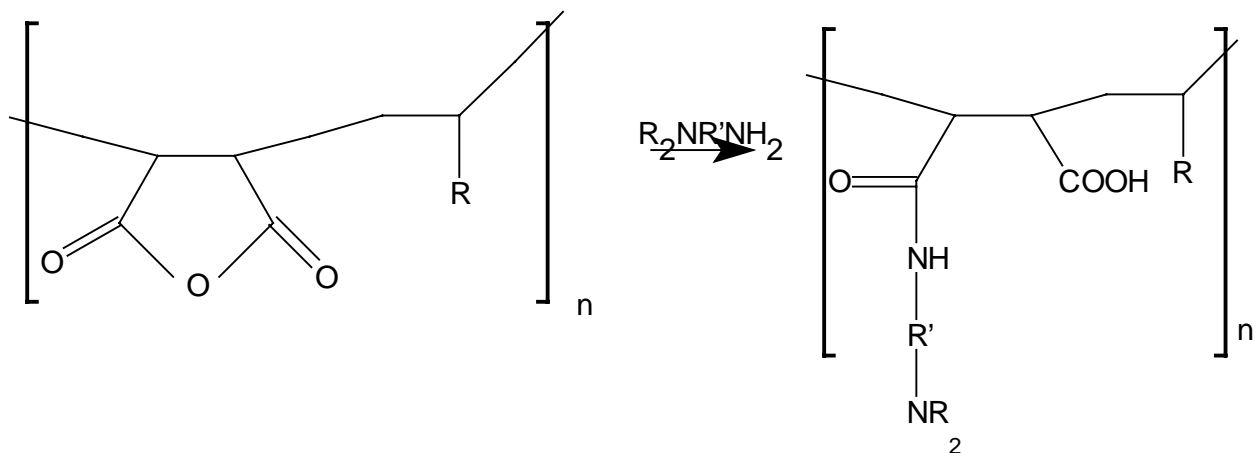
### 1. Stufe: Aminolyse

0,25 Mol MSA- $\alpha$ -Olefin Copolymer (35g für MSA-Propylen, 87,5g für MSA-Octadecen) wurden in einem Rührreaktor in 150ml Lösungsmittel (DMF für MSA-Propylen; Cyclohexanon für MSA-Octadecen) bei 60°C gelöst und 0,25 Mol (32,5g) N,N-Diethyl-propylendiamin innerhalb 30min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2h bei dieser Temperatur gehalten und der Ansatz über Nacht stehen gelassen.

Im Falle der Verwendung von DMF als Lösungsmittel wird der Ansatz über Nacht fest.

Zur Polymerisolierung wird mit viel Wasser verdünnt (1:20), ultrafiltriert (lösungsmittelfrei) und gefriergetrocknet. Man erhält den Polyampholyten in vollständiger Ausbeute.

Die Reaktionsgleichung der Umsetzung ist in nachfolgendem Schema dargestellt:



R= C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl

R'= Propylen

### 2. Stufe: Quaternisierung

Zur Quaternisierung werden die resultierenden Lösungen aus der ersten Synthesestufe ohne Zwischenisolierung weiterverarbeitet. Im Falle der DMF-Lösung wird das Polymer durch Erhitzen auf 70° zu Lösung gebracht (im Falle des C18-Copolymers in Cyclohexanon wird die Reaktionstemperatur auf 40°C eingestellt). Der Reaktor wird mit einem Intensivkühler ausgerüstet und über einen Tropftrichter werden zur tert. Stickstofffunktion äquimolare Mengen an Allylchlorid (19,5g) sehr langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 2h bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen gehalten, dann jeweils eine Temperatur von 50°C eingestellt und die gleiche Menge Allylchlorid auf Einmal erneut zugesetzt. Der Ansatz wird über Nacht bei 40°C weitergerührt, mit etwas Wasser verdünnt und in Aceton ausgefällt.

Durch <sup>13</sup>C-NMR wurde ein Quaternisierungsgrad von 20% ermittelt.

### 3. Stufe: Sulfonierung

Die partiell quaternisierten Polyampholyte (1 Mol bez. auf Quat. Einheiten) wurden zu einer 25%-igen Lösung in Wasser gelöst, (Lösung A). Es wurde eine Lösung B hergestellt, bestehend aus 0,1 Mol Natriumsulfit, 0,5 Mol Natriumdisulfit und 1,4 kg Wasser, sowie eine Lösung C aus 0,1 Mol Natriumsulfit in 0,5l Wasser.

Lösung C wurde in einem Becherglas vorgelegt, eine Spatelspitze  $\text{FeCl}_3$  zugegeben und unter kräftigen Durchleiten von Druckluft die Lösungen A und B simultan innerhalb von 30 min unter Rühren zudosiert. Die Mischung wurde anschließend 2h auf einer Heizplatte bei  $60^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei die anfänglich gelb gefärbte Lösung entfärbt wurde. Die Lösung wurde durch Ultrafiltration gereinigt und das Polymer durch Gefriertrocknung isoliert. Durch NMR wurde die vollständige Umsetzung der Allyldoppelbindung bestätigt.

## Anlage 2

### Patentanmeldung

Verfahren zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten aus Abwässern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Abwässern hoher Farbigkeit, verursacht durch Reaktivfarbstoffe und deren Hydrolysate, zum Zweck der Minimierung der Farbigkeit und der Möglichkeit zum Wiedereinsatz der entfärbten, jedoch alkalischen und salzhaltigen Abwässer für neuerliche Färbungen.

Die Reinigung von Abwässern, die Reaktivfarbstoffe bzw. deren Hydrolysate beinhalten, bereitet bekanntermaßen besondere Probleme, weil diese Produkte in mechanisch-biologischen Kläranlagen weder abgebaut noch ausreichend an Belebtschlamm adsorbiert werden und somit farbige Kläranlagenabläufe verursachen.

Zur Entfernung der Reaktivfarbstoffe bzw. der Hydrolysate wurden folgende Verfahrensprinzipien bereits erprobt: Fällung/Flockung; Oxidation/Reduktion; Adsorption; Ionenaustausch; biologische Reinigung, Membranverfahren. Diese Verfahren weisen alle mehr oder minder Nachteile auf.

Fällungs-/Flockungsverfahren, die überwiegend Eisen- oder Aluminiumsalze als primäre Flockungsmittel und organische Polymere als sekundäre Flockungsmittel erfordern, sind mit dem Anfall zusätzlicher Schlämme verbunden, deren Entsorgung weitere Probleme verursachen. Kationische Flockungsmittel, die mit dem Reaktivfarbstoff-Hydrolysat schwer lösliche Ionenpaare bilden, besitzen den Nachteil, daß bei einer Überdosierung die Entfärbungswirkung deutlich geringer ist. Sie gelten auch als ökologisch bedenklich, da sie schlecht biologisch abbaubar sind sowie häufig den Abwasserparameter Stickstoff zusätzlich eintragen [Entfernung von Reaktivfarbstoff-Hydrolysaten aus Teilabwasserströmen durch Fällungs-/ Flockungsreaktionen; Textilveredlung 33 (1988) 12, S. 445-448].

Bei einem weiteren Verfahren werden mit Hilfe makrocyclischer Liganden Farbstoff-Einschlußverbindungen gebildet. Die Entfärbungseffektivität ist hierbei von der Molekülstruktur des Farbstoffes und vom pH-Wert abhängig. Zudem konkurrieren Salze mit den Farbstoffen um den makrocyclischen Liganden. Die Entfernung von Farbstoffen durch Bildung von schwerlöslichen Farbstoffeinschlußverbindungen mit einem makrocyclischen Komplexbilder, der als Füllmaterial in Säulen verwendet wird, bedingt dessen polymere Fixierung und führt außerdem zu weiteren Problemen bezüglich der Regenerierung der Säulen, die mittels Ionenpaarextraktion der Farbstoffe erreichbar sein soll [Die Entfärbung von textilem Abwasser durch Bildung von Farbstoffeinschlußverbindungen, Teil 1: Entfernung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten; Textilveredlung 26 (1991) 5, S. 153-157].

Als Oxidationsmittel können Chlor, Ozon und Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Bei der Oxidation durch Chlor bzw. Hypochlorit entstehen chlororganische Verbindungen, die zum AOX des Abwassers beitragen. Aus ökologischen Gründen ist eine derartige Behandlung heute nicht mehr praktizierbar.

Für die Ozonanwendung ist aus Sicherheitsgründen ein hoher technischer Aufwand erforderlich. Zudem ist die Einwirkungszeit relativ lang, dies bedeutet relativ große Behandlungsaggregate. Die erheblichen Investitions- und Betriebskosten stehen bisher einer industriellen

Anwendung entgegen [Oxidativer Abbau von Farbstoffen durch Ozon, Textilpraxis 47 (1992) 11, S. 1055-1061].

Wasserstoffperoxid muß bei seiner praktischen Anwendung durch UV-Licht oder Eisen(II)Ionen (Fenton's Reagens) aktiviert werden. Der UV-Anwendung sind in der Textilabwasserbehandlung durch zu geringe Eindringtiefe aufgrund der Farbigekeit und der Schwebstoffe sowie durch die Belagbildung häufig Grenzen gesetzt. Entscheidende Nachteile der Anwendung von Fenton's-Reagens sind die zusätzliche Aufsalzung durch Einstellung auf pH 3-4 während der Reaktion und die anschließende Neutralisation sowie der anfallende Schlamm. Der Entfärbungseffekt hängt stark von der Struktur der Farbstoffe ab. Schwer oxidierbare Farbstoffe benötigen die achtfache Menge an Wasserstoffperoxid wie leicht oxidierbare, woraus erhebliche Schwierigkeiten hinsichtlich der exakten Dosierung entstehen [Behandlung von reaktivgefärbten Abwässern mit Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat; Melliand Textilberichte 74 (1993) 2, S.153-157].

Die reduktive Entfärbung mittels Natriumdithionit bzw. Schwefliger Säure und deren Salzen erfordert in vielen Fällen noch eine Nachreinigung, z. B. Adsorption an Aktivkohle und führt zu Abwasserbelastungen durch Sulfit und Sulfat sowie möglicherweise zu toxischen Spaltprodukten [Farbige Abwasser aus der Reaktivfärberei - Probleme und Wege zur Lösung; Textilpraxis 46 (1991) 4, S. 346-348; 5, S. 445-449].

Reine Adsorptionsverfahren, die u. a. Aktivkohle, Braunkohlenkoks, Aluminiumoxid oder Aktivtonerde als Adsorbens einsetzen, konnten sich aufgrund der damit erzielbaren geringen Entfärbungsleistungen und der Entsorgungsschwierigkeiten für beladene Adsorbentien sowie hoher Kosten nicht durchsetzen. Im Labormaßstab wurde auch Polyamid als Polymer mit großer Oberfläche hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als Adsorbens geprüft. Dabei wurde gefunden, daß ein Polymerabbau bis zu einem definierten Molekulargewicht erforderlich ist, um Polyamid als Adsorptivreiniger wirkungsvoll einzusetzen; die industrielle Anwendbarkeit scheint daher sehr in Frage gestellt [Neue Sorptionsmaterialien auf Basis speziell aufbereiteter Polyamidabfälle als Adsorptivreiniger für Färbereiabwasser; Melliand Textilberichte 77 (1996) 2, S. 67-72].

Eine weitere, im Labormaßstab geprüfte Methode zur Abwasserentfärbung stellt die Ionenpaarextraktion mit langkettigen aliphatischen Aminen im sauren Medium dar. Die Trennung in eine angereicherte organische und eine abgereicherte wäßrige Phase gelingt nicht vollständig, so daß zwangsläufig die wäßrige Phase auch mit Amin und apolarem Lösungsmittel belastet ist. Die Rückgewinnung des Extraktionsmittels geschieht durch Zugabe von Alkali und ggf. Wasser. Dabei fällt der Farbstoff als Salz in konzentrierter Form an, das als Sonderabfall entsorgt werden muß. Zudem resultieren hohe Kosten für den Einsatz und die Rückgewinnung der Chemikalien, so daß diesem Verfahren keine Realisierungschancen eingeräumt werden [Entfärbung von Färbereiabwasser durch Ionenpaarextraktion; Melliand Textilberichte 76 (1995) 6, S. 433-437; 7/8, S.535-540].

Im Gegensatz zu gewöhnlichen mechanisch-biologischen Abwasserbehandlungsanlagen sollen spezielle aerobe biologische Systeme, z. B. auf Aktivkohle fixierte Biomasse, den Abbau von Reaktivfarbstoffen unter definierten Systembedingungen ermöglichen. Das Verfahren funktioniert nur bei Einhaltung günstigster Systembedingungen und birgt verfahrenstechnisch die Gefahr einer hohen Störanfälligkeit in sich. Weiterhin sind lange Aufenthaltszeiten für den Abbau notwendig, was sehr große Reaktoren zur Folge hat. Anaerobe Entfärbungen von Abwässern mit Reaktivfarbstoffen sind möglich, sollten aber aufgrund der erforderlichen langen

Verweilzeiten und der daraus resultierenden großen Anlagendimensionierung auf schwermetallfreie Rest-Farbklotzflotten beschränkt sein. Bei dieser Verfahrensweise ist nicht sichergestellt, daß die Spaltprodukte, d. h. die aromatischen Amine, durch die in jedem Fall erforderliche nachfolgende aerobe Behandlung weiter abgebaut werden [Untersuchungen zur umweltgerechten Reinigung bzw. Entsorgung konzentrierter farbiger Abwässer aus der Gewebeerzeugung durch anaerobe Behandlung; Textilpraxis 49 (1994) 5, S. 336-338].

Untersuchungen zum Einsatz der Membrantrenntechnik ergaben, daß ein akzeptabler Entfärbungseffekt den Einsatz des Umkehrosmoseverfahrens erfordert. Aufgrund der hohen Salzkonzentration der Abwässer sind dazu hohe osmotische Drücke zu überwinden, die unwirtschaftlich hohe Bau- und Betriebskosten zur Folge haben. Membrantechnisch von Vorteil ist die Trennung in salzreiche und salzarme Teilströme, die sich durch Kombination von Nanofiltrations- und Umkehrosmoseverfahren entfärben lassen. Diese mehrstufigen Behandlungsanlagen erfordern jedoch erhebliche Investitions- und Betriebskosten [Untersuchungen zur Behandlung von Färbereiabwässern mit verschiedenen chemisch-physikalischen Verfahren; Wasser und Boden (1994) 4, S. 20-29, Reinigen von Abwasser aus der Textilveredlung mit Membranverfahren; Melliand Textilberichte 78 (1997) 4, S. 249-252].

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für Abwässer und Prozeßwässer, die Reaktivfarbstoffe und deren Hydrolysate enthalten, ein Reinigungsverfahren zu entwickeln, daß zur Senkung der Abwasserlast durch weitgehende Reduzierung der Farbigekeit führt, ohne die genannten Nachteile der bisher bekannten Verfahren aufzuweisen und das darüber hinaus einen Wiedereinsatz des gereinigten Abwassers im Produktionsprozeß ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß den farbigen alkalischen Abwässern unter Rühren ein wasserlöslicher Polyampholyt zugesetzt wird, wodurch sich wasserlösliche großmolekulare Addukte bilden, die anschließend mittels Membranfiltration durch organische Ultrafiltrationsmembranen mit einer Trenngrenze  $> 30\,000$  g/mol abgetrennt werden. Danach steht das weitgehend entfärbte, jedoch noch salzhaltige, alkalische Permeat als Prozeßwasser zur Verfügung und wird anteilig zusammen mit Frischwasser erneut für das Färben mit Reaktivfarbstoffen verwendet. Zur Einstellung der technisch notwendigen Salz- und Alkalikonzentrationen bedarf es nur einer relativ geringen Aufkonzentration, wodurch die technologisch notwendigen Salz- und Alkalimengen reduziert werden können.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung ist darin zu sehen, daß zur Reinigung reaktivfarbstoffhaltiger Abwässer anstelle der üblichen notwendigen Kombination von Ultrafiltration und Umkehrosmose bereits ausschließlich durch Ultrafiltration eine deutliche Reduzierung der Farbigekeit und Absenkung des CSB erreicht wird, so daß die Grenzwerte der Abwassereinleitbedingungen eingehalten werden können. Zudem können beim Wiedereinsatz der entfärbten Permeate für den erneuten Färbeprozess Alkali und Salz reduziert werden und somit Chemikalien-, Wasser- und Abwasserkosten eingespart werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist prinzipiell auch für die Entfärbung von Abwässern geeignet, die andere anionische Farbstoffe enthalten.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### Beispiel 1:

Von einer Färbung mit 4 % C. I. Reactive Red 120 wurde das Abwasser des ausgezogenen Farbbades sowie des ersten bis dritten Spülbades vereinigt, mit 0,5 g/l eines Polyampholyten, bestehend aus Diallyl-Dimethyl-Ammoniumchlorid (DADMAC) und Maleinsäure und einem Gehalt an Maleinsäureeinheiten von 14 Mol-% mit einem Molekulargewicht von 125 000 g/mol bei Raumtemperatur während 10 min bei pH 10,5 behandelt und anschließend durch eine UF-Membran der Trenngrenze 100 000 g/mol membranfiltriert, wobei das Retentat um den Faktor 10 aufkonzentriert wurde.

Zur Charakterisierung der Effektivität des erfindungsgemäßen Verfahrens (zur Eliminierung der Reaktivfarbstoffe und deren Hydrolysate) wurden die Extinktion zur Ermittlung der Restfarbigkeit, die Durchsichtsfarbzahlen bei 436, 525 und 620 nm und die CSB-Werte von behandelter und unbehandelter Probe herangezogen (siehe Tabelle 1).

Das Permeat wurde für Färbungen des gleichen Farbtones und auch für Färbungen mit C. I. Reactive Blue 109 sowie mit C. I. Reactive Blue 19 in Mischung mit Frischwasser im Verhältnis 1:1 und 1:2 ohne negative Beeinflussung der Nuance und der Farbechtheiten eingesetzt. Bei diesen Färbungen wurden im Vergleich zu Färbungen ohne Permeateinsatz bis zu 25 % Salz und Alkali eingespart, um die Soll-Konzentrationen in der Färbeflotte zu erreichen.

Tabelle 1:

<b>Abwasser</b>	<b>Farbstoffkonzentration [mg/l]</b>	<b>Restfarbigkeit [%]</b>	<b>DFZ [m<sup>-1</sup>] 436/525/620 nm</b>	<b>CSB [mg O<sub>2</sub> /l]</b>
vor der Behandlung	254		113/506/0	380
nach der Behandlung	2,3	0,9	1,7/4,6/0	89

### Beispiel 2:

Die stark farbigen Teilströme einer Färbung mit 3 % C. I. Reactive Blue 4 und 0,52 % C. I. Reactive Yellow 1 wurden vereinigt. Zu diesem Prozeßabwasser, das einen pH-Wert von 10,4 aufwies, wurde unter Rühren 0,6 g/l des Polyampholyten aus Beispiel 1 zudosiert und 10 min behandelt. Danach wurde es einer Membranfiltration unterzogen, wobei ein Ultrafilter mit der Trenngrenze 100 000 g/mol verwendet und das Retentat um den Faktor 10 aufkonzentriert wurde.

Zur Bewertung der Reduzierung von Farbigkeit und Abwasserbelastung erfolgte die Ermittlung der Extinktion, des CSB und der Durchsichtsfarbzahlen des Permeates, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

Das Permeat fand nochmals Verwendung für eine weitere Färbung mit der gleichen Rezeptur und des weiteren für eine Färbung mit 1,5 % C. I. Reactive Red 120; 0,5 % C. I. Reactive Blue 198 sowie für eine Färbung mit 0,35 % C. I. Reactive Yellow 15; 0,35 % C. I. Reactive Orange 16; 0,25 % C. I. Reactive Blue 19, jeweils in Mischung mit Frischwasser im Verhältnis 1:1 und 1:2, wobei bis zu 20 % Alkali und bis zu 50 % Salz eingespart wurden. Die Färbergebnisse entsprachen hinsichtlich Farbton, Egalität und Gebrauchsechtheiten den Färbungen, die ausschließlich mit Frischwasser erstellt wurden.

Tabelle 2:

<b>Abwasser</b>	<b>Farbstoffkonzentration [mg/l]</b>	<b>Restfarbigkeit [%]</b>	<b>DFZ [m<sup>-1</sup>] 436/525/620 nm</b>	<b>CSB [mg O<sub>2</sub> /l]</b>
vor der Behandlung	484		113/119/261	431
nach der Behandlung	1,2	0,25	7/0,7/0,5	122

Beispiele 3 bis 7:

Die Beispiele sollen die Wirksamkeit unterschiedlicher erfindungsgemäßer Polyampholytstrukturen belegen. Dazu wurden Farbstoffhydrolysatlösungen mit jeweils 0,2 g/l C. I. Reactive Orange 12 mit 0,5 g/l Polyampholyt während 15 min bei Raumtemperatur behandelt und anschließend durch eine UF-Membran der Trenngrenze 30 000 g/mol membranfiltriert. Als Polyampholyte wurden die folgenden Copolymere verwendet:

- PA 1 - Copolymer aus Diallyl-Methylamin und Maleinsäure (MS) mit 50 Mol-% MS, Molekulargewicht 30 000 g/mol
- PA 2 - Copolymer aus Diallyl-2-Hydroxyethylamin und Maleamidsäure (MAS) mit 50 Mol-% MAS; Molekulargewicht 19 000 g/mol
- PA 3 - Copolymer aus Diallylamin und N-Butylmaleamidsäure mit 50 Mol-% Maleamidsäureeinheiten, Molekulargewicht 15 000 g/mol
- PA 4 - Copolymer aus DADMAC und Phenylmaleamidsäure mit 50 Mol-% Maleamidsäureeinheiten, Molekulargewicht 17 000 g/mol
- PA 5 - Copolymer aus DADMAC und MS mit 50 Mol % MS, Molekulargewicht 35 000 g/mol

Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle.

Tabelle 3:

<b>Polyampholyt</b>	<b>Restfarbigkeit nach der Membranfiltration [%]</b>
PA 1	61
PA 2	62
PA 3	58
PA 4	34
PA 5	29



### Beispiel 8-10:

Die folgenden Beispiele sollen den Einfluß des Molekulargewichtes auf die Effektivität beim Farbstoffeliminierungsprozeß demonstrieren. Hierzu wurden DADMAC-MS Copolymere mit einem Gehalt an Maleinsäure von jeweils 50 Mol-% hergestellt. Die Molekulargewichte der einzelnen Polyampholyte enthält die folgende Zusammenstellung:

PA 6	10 000	g/mol
PA 7	50 000	g/mol
PA 8	150 000	g/mol

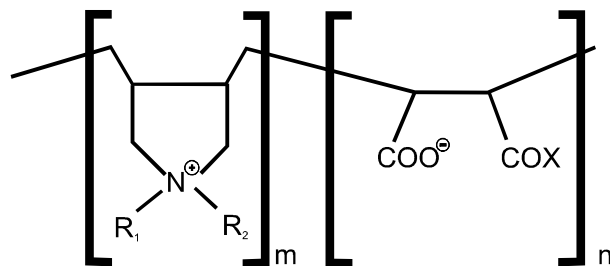
Jeweils 1 g/l Polyampholyt wurde in Lösungen mit 0,2 g/l Farbstoffhydrolysat (FH 1: C.I. Reactive Orange 12; FH 2: C. I. Reactive Red 120; FH 3: C. I. Reactive Yellow 1; FH 4: C. I. Reactive Yellow 17) eingerührt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min erfolgte die Membranfiltration mit Ultrafiltern der Trenngrenzen 30 000 ... 50 000 g/mol. Die Güte der Farbstoffeliminierung ist aus den Restfarbigkeiten der Lösungen, die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind, ersichtlich.

Tabelle 4 :

Polyampholyt	Restfarbigkeit nach der Membranfiltration [%]			
	FH 1	FH 2	FH 3	FH 4
PA 6	52	34	67	50
PA 7	27	29	39	48
PA 8	21	15	31	31

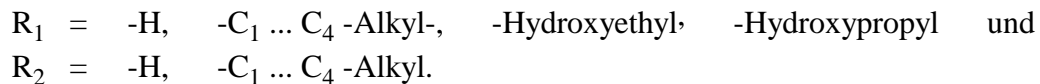
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Eliminierung von Reaktivfarbstoffen und deren Hydrolysaten aus Abwässern hoher Farbigkeit, gekennzeichnet dadurch, daß dem Abwasser ein wasserlöslicher Polyampholyt zugegeben wird, wobei sich wasserlösliche Farbstoff/ bzw. Farbstoffhydrolysat/Polyampholyt-Addukte bilden, die anschließend mittels Querstrom- Membranfiltration, vorzugsweise unter Verwendung organischer Ultrafilter, separiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Polyampholyt ein wasserlösliches, lineares Copolymer aus ungesättigten Alkylammoniumverbindungen und Dicarbonsäurederivaten der folgenden Formel

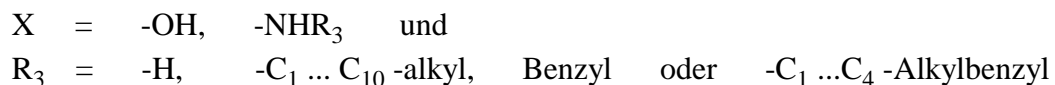


ist, wobei die molaren prozentualen Anteile m:n zwischen 90:10 bis 50:50 liegen und die Summe  $m + n$  100 % ergibt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß die ungesättigten Alkylammoniumverbindungen Diallylammoniumderivate sind mit



4. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Dicarbonsäuren Derivate der Maleinsäure sind, wobei



bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Polyampholyte durch radikalische Polymerisation in Wasser mit einem wasserlöslichen Initiator, vorzugsweise einer Azobisamidiniumverbindung bei Temperaturen zwischen 30°C und 70°C, vorzugsweise im Bereich zwischen 50°C und 60°C hergestellt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Molekulargewichte der Polyampholyte zwischen 10 000 und 150 000 g/mol, vorzugsweise >50 000 g/mol liegen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe des Ampholyten bei Temperaturen zwischen 15°C und 80°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur im alkalischen Bereich erfolgt und die Reaktionszeit zur Bildung der Farbstoff/ bzw. Farbstoffhydrolysat/Polyampholyt-Addukte unter 60 min, vorzugsweise bei 10 - 15 min liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Ampholytkonzentration zwischen 0,2 und 5,0 g pro 1 g Restfarbstoff bzw. Farbstoffhydrolysat, vorzugsweise zwischen 1 und 2 g, beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das bei der Membranfiltration anfallende alkalische und salzhaltige Permeat als Prozeßwasser, vorzugsweise für den Prozeß der Reaktivfärberei unter Einsparung von Alkali und Salz anteilig wieder eingesetzt werden kann, wobei der Anteil Permeat zu Frischwasser variabel ist und vorzugsweise bei 1:2 liegt.