

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5876

**Untersuchungen zur Bildung
chlorierter aromatischer
Verbindungen während der
Na β oxidation von Nitrobenzol-
sulfonsäuren bei Anwesenheit
von Chlorid- und Kupfer(II)ionen**

J. Malisz

Institut für Technische Chemie

April 1997

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5876**

Untersuchungen zur Bildung chlorierter aromatischer Verbindungen während der Na₂O₂-Oxidation von Nitrobenzolsulfonsäuren bei Anwesenheit von Chlorid- und Kupfer(II)ionen

Jacek Malisz

Institut für Technische Chemie

**Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997**

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit geht von der an der technischen Naßoxidationsanlage entstandenen Vermutung aus, daß es bei höheren Chlorid- und Kupferkonzentrationen neben der Elimination von AOX auch zu einer vorübergehenden „de-novo“ Bildung von Verbindungen, die zum AOX beitragen, kommt. Es war daher Ziel der Untersuchungen, die für die de-novo Bildung von AOX verantwortlichen Verbindungen aufzuspüren und den Reaktionsverlauf sowie seine Geschwindigkeit aufzuklären.

Dafür wurde eine Autoklavenanlage mit einem Probeentnahmesystem und einer Chemikalienschleuse entwickelt und aufgebaut. Die angewandten wesentlichen Reaktionsbedingungen waren 285°C bzw. 250°C, ein Überschuß von Sauerstoff, relativ zum berechneten Bedarf für vollständige Mineralisierung, Reaktionszeiten von 25 bis 320 min, Kupferkonzentrationen von 100 bis 500 mg/L und Chloridkonzentrationen von 0,1 bis 5%.

Bei der Naßoxidation von 17 aromatischen Einzelstoffen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen bei 5% Chlorid, 500 mg/L Kupferionen, 285°C und nach 25 min Reaktionszeit wurde eine erhebliche Bildung chlororganischer Verbindungen als Zunahme des AOX nachgewiesen. Allerdings liefern nur bestimmte Verbindungen einen wesentlichen Beitrag zur AOX-Entstehung. Die gebildeten chlorierten Stoffe wurden mittels GC/MS als Chlornitro-, Dichlornitro-, Chlor-, Dichlor-, Trichlorbenzole, Chlorbenzaldehyde und Dichlorbenzaldehyde identifiziert.

Die Chlorierung kann durch einen "Ersatz" anderer funktioneller Gruppen am aromatischen Ring erklärt werden, obwohl Unterschiede je nach abgehender Gruppe festzustellen waren. Das Chlor tritt bevorzugt an eine Position, an der sich zuvor eine Carboxylgruppe befand. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit tritt das Chlor an Sulfonsäure-, Nitro- und Aminopositionen. Die Chlorierungsreaktion wurde ab 100 mg/L Cu^{2+} sowie 1000 mg/L Cl^- beobachtet.

Bei der Naßoxidation von Abwasserproben wurde festgestellt, daß Kupferionen den TOC-Abbau katalysieren, jedoch tritt ab einer Kupferkonzentration von 100 mg/L keine weitere Verbesserung mehr ein. Die AOX-Bildung steigt dagegen proportional zur Kupferkonzentration bis zum höchsten untersuchten Wert von 500 mg/L. Im zeitlichen Verlauf werden bei 285°C Maxima der AOX-Konzentration beobachtet, deren Höhe und Zeit des Auftretens von der Kupferkonzentration abhängt. In Gegenwart von 500 mg/L Cu^{2+} und 5% Chlorid wurde im Maximum das 2,5-fache der AOX-Anfangskonzentration gemessen.

Der Reaktionsablauf der Bildung chlororganischer Verbindungen wurde am Beispiel 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure studiert. Als Hauptprodukt entsteht 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure. Die Umsetzung läßt sich mit dem Zeitgesetz erster Ordnung in bezug auf die Konzentration des Eduktes beschreiben. Aufgrund der Meßergebnisse und der Literaturangaben wird als möglicher Mechanismus das Entstehen des Komplexes zwischen der Carboxylgruppe und Kupfer(II)chlorid, Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) und Abspaltung von Kohlendioxid und Kupfer(I)chlorid von der chlorierten Verbindung diskutiert.

Auf Basis der Untersuchungsergebnisse und Simulationsrechnungen wurde eine Prozeßführung zur Verbesserung der AOX-Elimination vorgeschlagen. Diese besteht hauptsächlich darin, das als Katalysator erforderliche Kupfer erst nach der Hälfte der Reaktionszeit zuzuge-

ben und seine Gesamtkonzentration auf 100 mg/L zu begrenzen, bzw. einzustellen. Experimente mit dieser Prozeßführung ergaben, daß die AOX-Endkonzentration halbiert und die Rest-TOC-Konzentration um 40% reduziert wird. Als Nebeneffekt verringert sich die Anzahl chlorierter Verbindungen, insbesondere werden zwei- und dreifach chlorierte Stoffe nicht mehr nachgewiesen.

Investigation of the formation of chlorinated aromatic compounds bei wet air oxidation of nitrobenzol sulfonic acids in the presence of chloride and cupper(II)ions

Summary

Originated at a technical wet air oxidation plant this thesis is based on the assumption that a higher chloride and copper concentration beside the elimination of AOX temporarily causes a "de-novo" formation of compounds leading to AOX. It was the target of this study to identify the responsible components and to elucidate the reaction course as well as the reaction rate.

Therefore an autoclave unit with a sampling device and a chemical add lock was developed and set up. The essential reaction conditions employed were 285°C resp. 250°C, an excess of oxygen relative to the calculated need for complete mineralization, reaction times from 25 to 320 minutes, copper concentrations from 100 to 500 mg/L and chloride concentrations from 0.1 to 5%.

The wet air oxidation of 17 aromatic compounds with different functional groups at 5% chloride and 500 mg/L copper ions at 285°C after 25 minutes showed considerable formation of chlorinated organic substances that was expressed as an increase of AOX. However only particular compounds essentially contribute to AOX formation. The chlorinated substances formed were detected and identified by GC/MS as chloronitro-, dichloronitro-, chloro-, dichloro-, trichlorobenzenes, as well as chloro-, and dichlorobenzaldehydes.

The chlorination can be explained as a "replacement" of other functional groups at the aromatic ring, even though differences in the leaving groups were found. The chlorine goes preferentially to a position where a carboxyl group was before. With a lower probability the chlorine goes to a position where a sulfonic acid-, nitro or an amino group was before. The chlorination was investigated beginning at 100 mg/L Cu^{2+} and 1000 mg/L Cl^- .

During wet air oxidation of waste water samples it was found that copper ions catalyse the TOC decomposition. However there is no further improvement at a copper concentration above 100 mg/L. However AOX formation increases proportionally to the copper concentration up to the highest investigated value of 500 mg/L. The maximum of the AOX concentration was detected during the time interval at 285°C. Its amount and appearance are dependent on the copper concentration. The maximum 2.5 times of the initial concentration of AOX was measured in the presence of 500 mg/L Cu^{2+} and 5% chloride.

As an example the reaction course of the formation of chlorinated organic compounds was studied with 4-nitro-2-sulfobenzoic acid. 2-chloro-5-nitrobenzene sulfonic acid was formed as the main product. Based on measurements and references the formation of a complex between the carboxyl group and the copper(II)chloride, reduction from copper(II) to copper(I) and the cleavage of carbon dioxide and copper(I)chloride from the chlorinated compound were discussed as possible mechanisms.

Based on the results of the investigations and on simulation calculations a process control for improving the AOX elimination was proposed. This is mainly the way that the necessary catalyst copper should be added after half of the reaction time and that its total concentration

should not exceed 100 mg/L. Experiments with this process control resulted in halved AOX end concentration and the rest TOC concentration was reduced by an additional 40%. As a side-effect the amount of chlorinated compounds was reduced especially the two- and three times chlorinated substances could no longer be detected.

Abkürzungen	IX
1. Einführung	1
1.1. Naßoxidation als Methode zur Reinigung von Abwässern	1
1.2. Problemstellung und Zielsetzung	4
2. Bisheriger Kenntnisstand über die Naßoxidation von Problemabwässern	7
2.1. Naßoxidation von Abwässern mit schwer abbaubaren Inhaltsstoffen	7
2.2. Abbau und Bildung des AOX bei oxidativen Abbauprozessen	8
2.3. Kinetik des Naßoxidationsprozesses	11
2.4. Rolle des Katalysators	11
2.5. Die Naßoxidationsanlage im Werk Ciba AG in Grenzach	12
3. Beschreibung der Laborapparatur und der Versuchsdurchführung	16
3.1. Aufbau der Hochdruckapparatur	16
3.2. Allgemeine experimentelle Bedingungen	17
3.3. Versuchsdurchführung	18
3.4. Auswertung der Versuche	18
4. Untersuchungen zur AOX-Bildung anhand des zeitlichen Verlaufes von TOC und AOX während der Naßoxidation von "Dinitrostilben"-Abwasser	26
4.1. Charakterisierung des Abwassers	26
4.2. Versuchsdurchführung	28
4.3. Einfluß der Kupferkonzentration auf die Elimination von TOC und AOX bei 250°C und 285°C	29
4.4. Einfluß der Chloridkonzentration auf die Elimination von TOC- und AOX bei 285°C	33
4.5. Diskussion des Verhaltens von TOC und AOX	37
5. Untersuchung der Elimination und Bildung von Einzelstoffen des Dinitrostilben-Abwassers bei der Naßoxidation	43
5.1. Produktspektrum und Konzentrationsverlauf bei 250°C	43
5.2. Produktspektrum in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration bei 285°C	49
5.3. Mögliche Bildungspfade chlorierter Verbindungen im Naßoxidationsprozess	51
6. Einfluß von funktionellen Gruppen aromatischer Verbindungen auf die Bildung chlorierter Verbindungen	53
6.1. Reaktionsbedingungen	53
6.2. Analytik	55
6.3. Abbau von Einzelstoffen bei der Naßoxidation gemessen als TOC-Elimination	57
6.4. AOX-Bildung bei der Naßoxidation von Einzelstoffen	59
6.5. Einzelstoffaufklärung bei der Naßoxidation von Einzelstoffen	60
6.6. Aufklärung der Oxidationsprodukte von Einzelstoffen aus dem "Dinitrostilben"-Abwasser	64
6.6.1. 3-Nitrobenzol-sulfonsäure	66
6.6.2. 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	70

6.6.3. 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	74
6.6.4. 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	79
6.6.5. 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	84
6.7. Diskussion der Ergebnisse	86
6.8. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Chlorierungsreaktion bei der Bildung von 2-Chlor-5-Nitrobenzol-sulfonsäure aus 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	88
7. Untersuchungen über die Möglichkeit einer Vermeidung der Bildung chlorierter Oxidationsprodukte durch die Änderung des Zeitpunktes der Zugabe des Kupferkatalysators.	92
7.1. Apparateaufbau	93
7.2. Gleichungen zur Berechnung der Umsatzgeschwindigkeiten der Einzelstoffe und Pauschalmeßgrößen	94
7.3. Ermittlung der Zeitkonstanten und Ausbeutefaktoren bei der Naßoxidation von Einzelstoffen	97
7.3.1. Durchführung der Experimente	98
7.3.2. Zeitkonstanten der Naßoxidation von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure	98
7.3.3. Zeitkonstanten der Naßoxidation von 2-Chlor-5-Nitrobenzol-sulfonsäure	99
7.3.4. Ermittlung der Ausbeutefaktoren der Primärprodukte bei der Naßoxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	101
7.4. Ermittlung der Zeitkonstanten des Verlaufes der Pauschalmeßgrößen bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers	104
7.5. Berechnungen und Überlegungen zur Reduzierung der AOX-Bildung während der Naßoxidation aromatischer Verbindungen	105
7.6. Kontrollversuche mit Abwässern zur Vermeidung von AOX-Bildung im Naßoxidationsprozeß	107
7.6.1. Durchführung der Experimente	107
7.6.2. Verbesserung der TOC- und AOX-Reduktion durch zeitlich gesteuerte Katalysatorzugabe	108
7.6.3. Einfluß der Kupferzugabe auf die Bildung von Einzelstoffen	110
7.6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen	112
8. Analytische Methoden	114
8.1. Messung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC)	114
8.2. Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)	114
8.3. Messung des adsorbierbaren organischen Halogens (AOX)	114
8.4. Bestimmung von Chlorid und Sulfat	115
8.5. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)	115
8.6. Headspace Gaschromatographie (GC/MS)	116
Anhang A. Zeitkonstanten der Summenparameter aus dem "DiNSt"-Abwasser im Naßoxidationsprozess.	118
Anhang B. Tabellenanhang	121
B.1. Tabellen zum Kapitel 4.3 und 4.4	121
B.2. Tabellen zum Kapitel 5	127
B.3. Tabellen zum Kapitel 7	131
Anhang C. GC/MS Chromatogramme zum Kapitel 6 und 7	143
Anhang D. Literaturverzeichnis	152

Abkürzungen

- ABAS 4-Aminobenzaldehyd-sulfonsäure
- AOX Adsorbierbares organisches Halogen
- CNBS 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure
- CNBZ 1-Chlor-3-nitrobenzol
- CSB Chemischer Sauerstoffbedarf
- DCNA 2,6-Dichlor-4-nitroanilin
- DCNBZ 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol
- DiNSt 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure
- DSPEO 1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid
- na nicht auswertbar
- NBAS 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure
- NBS 3-Nitrobenzol-sulfonsäure
- NBZ Nitrobenzol
- nn nicht nachweisbar
- NSBS 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure
- pNTS 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure
- RGK Zeitkonstante
- TOA Tri-n-octylamin
- TOC Total Organic Carbon
- ZWT Zahn-Wellens-Test

1. Einführung

Bei der Reinigung von stark belasteten Abwässern, besonders der chemischen Industrie, reichen biologische Verfahren nicht aus, um eine weitgehende Elimination sowohl der Summenparameter wie „Total Organic Carbon“ (TOC), „Chemischer Sauerstoffbedarf“ (CSB) und „Adsorbierbares Organisches Halogen“ (AOX) als auch von Problemstoffen zu erreichen³⁷⁾. Eine Alternative ist die Anwendung der chemischen Oxidation mit Oxidationsmitteln wie Luftsauerstoff, Reinsauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Ozon^{28, 42, 66)}, die auch biologisch resistente Stoffe angreifen. Man kann dabei eine sehr weitgehende Mineralisierung auf rein chemischem Weg erreichen. Der Betriebsaufwand ist jedoch meist sehr hoch, weil ein Teil der entstehenden Oxidationsprodukte, z. B. Essigsäure, nur sehr langsam weiter reagieren. Es ist deswegen üblich, auf chemischem Weg nur so weit zu oxidieren, bis die im Abwasser noch enthaltenen Reststoffe biologisch abbaubar sind. Den erforderlichen Oxidationsgrad ermittelt man gewöhnlich mittels eines Abbaubarkeits-Testes, z. B. dem Zahn-Welles Test, oder empirisch als den „Rest-CSB“ oder „Rest-TOC“, der für einen ausreichenden Wirkungsgrad der angeschlossenen biologischen Kläranlage erforderlich ist. Die Bevorzugung des CSB bzw. des TOC als Meßgröße für das praktische Vorgehen basiert darauf, daß bei Kläranlagen für Abwässer mit resistenten Stoffen der sonst übliche „Biologische Sauerstoffbedarf“ (BSB) kein geeignetes Maß ist und die Reinigungsforderung als Rest-CSB im Auslauf der Behandlungsanlage quantifiziert wird. Bei hohen Konzentrationen und Volumströmen, wie sie in Prozeßabwässern der chemischen Industrie auftreten, werden zur oxidativen Vorbehandlung meist die Naßoxidation oder die Abwasserverbrennung eingesetzt.

1.1. Naßoxidation als Methode zur Reinigung von Abwässern

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Naßoxidation im engeren Sinn, worunter man die Oxidation organischer oder anorganischer Verbindungen in wäßriger Phase unter Verwendung von Druckluft bei Temperaturen weit unter der einer konventionellen Verbrennung, nämlich ca. 300 °C, versteht. Das Wasser wirkt als Wärmeträger und dient zur Dampferzeugung, also der energetischen Nutzung der Prozeßwärme¹⁹⁾.

◆ *Varianten der Naßoxidation*

Der Begriff „Naßoxidation“ wird nicht ganz einheitlich verwendet, Baillod et al.⁴⁾ sowie Lohmann³⁶⁾ beschränken ihn auf die Verwendung von Druckluft oder Drucksauerstoff bei Temperaturen zwischen 150 und 320 °C und Drücken zwischen 10 und 220 bar. Andere Quellen, z. B. Römpp's Chemielexikon, fassen ihn hinsichtlich des Oxidationsmittels implizit weiter, in Frage kommen vor allem auch thermisch „aktivierbare“ Sauerstoffträger wie H₂O₂. In dem vorliegenden Text wird der Begriff in dem oben genannten engeren Sinn benutzt. Das heutige Verfahren der Naßoxidation, entwickelt im Jahr 1912 durch Strehlenert³⁶⁾, basiert auf einem Patent von Zimmermann⁶⁷⁾. Ursprünglich wurde der Prozeß in den 50er Jah-

ren besonders zur Behandlung von Klärschlämmen und von wenig korrosiven Abwässern aus dem kommunalen Bereich, Schlachthöfen, Papierfabrikation eingesetzt ⁴⁸⁾. Erst durch den Einsatz von korrosionsbeständigen Materialien wie Titan oder hochlegierten Stählen war es möglich, hoch aggressive Abwässer zu reinigen.

Grundsätzlich unterscheidet man drei Naßoxidationsverfahren, die sich primär durch bestimmte Temperatur- und Druckbereiche und für bestimmte Anwendungen von einander unterscheiden ^{6, 48, 60)}.

- Niederdruck-Naßoxidation bei 10 - 80 bar
- Hochdruck-Naßoxidation bei 80 - 220 bar
- Naßoxidation in überkritischem Wasser ab 220 bar

Das Niederdruckverfahren ist für die Konditionierung von Klärschlämmen zwecks besserer Entwässerung, Aktivkohleregeneration ³⁸⁾, Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit von Abwässern sowie Abwasserentfärbung geeignet ^{29, 60)}. Das sogenannte Loprox Verfahren ²⁹⁾, arbeitet mit 150 - 200°C, Drücken von 5 bis 20 bar und mit reinem Sauerstoff bei Verweilzeiten unter 3 Stunden und CSB-Konzentrationen zwischen 5 und 50 g/l. Die Oxidation läuft im sauren Bereich ab und wird mit einer Kombination von Fe^{2+} -Ionen und chinonbildenden organischen Verbindungen katalysiert. O. Horak ³⁰⁾ hat angenommen, daß sich bei der Chinonbildung intermediär Wasserstoffperoxid bildet, das wiederum in Gegenwart von Eisen nach Art des Fenton-Reagenzes $\cdot OH$ -Radikale bildet, die das eigentliche Oxidationsmittel darstellen.

Das Hochdruckverfahren ist zur Reinigung von Prozeßabwässern, Klärschlammoxidation und Rückgewinnung von anorganischen Chemikalien geeignet ^{3, 9, 13, 14, 22, 55, 58)}. Um die Abbauwirkung zu verbessern, wird meist ein Katalysator in Form von Kupfer- oder Eisenionen eingesetzt.

Das Verfahren in überkritischem Wasser arbeitet im Temperaturbereich zwischen 340 bis 700°C und bei Drücken ab 220 bar ⁶¹⁾. Damit lassen sich organische Verbindungen in Verweilzeiten zwischen 5 s und 2 min bis zu 99,95% eliminieren. Dieser Prozeß wurde bis heute großtechnisch nicht realisiert ⁴¹⁾.

◆ *Industrielle Naßoxidationsanlagen*

Im Jahr 1986 wurden weltweit 186 Naßoxidationsanlagen betrieben ¹⁰⁾, wovon 109 zur Behandlung von biologischen Schlämmen und nur eine zur Behandlung von Abwässern aus der Farbstoffproduktion diente. In den Jahren 1988 und 1990 sind zwei weitere Hochdruck-Naßoxidationsanlagen zur Behandlung von Abwässern aus der Farbstoff- und Chemikalienproduktion in Betrieb gegangen.

Naßoxidationsanlage	Temperatur	Verweilzeit	Durchsatz
Brunsbüttel Bayer	250 -270 °C	1 - 2 Std.	bis 32 m ³ /h
Monthey (CH) Ciba	290 - 300 °C	5 - 7 Std.	bis 9 m ³ /h
Grenzach Ciba	280 - 290 °C	5 - 8 Std.	bis 17 m ³ /h

◆ *Produktbildung bei der Naßoxidation*

Ziel der Behandlung in den industriellen Anlagen ist eine möglichst weitgehende Mineralisierung. Als Endumsetzungsprodukte entstehen aus dem organischen Kohlenstoff Kohlendioxid, wenig Kohlenmonoxid und Essigsäure, die gegen Naßoxidation sehr resistent ist, aber sich in der immer vorhandenen anschließenden biologischen Stufe gut abbauen läßt^{17, 23, 34, 36, 41, 63}). Organisch gebundener Stickstoff, Phosphor, Chlor und Schwefel werden im „Normalfall“ zum größten Teil mineralisiert. Die sozusagen „erwünschten“ Produkte⁶) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Element/Gruppe	Abbauprodukt
C-organisch	CO ₂ , CH ₃ COOH
Cl-organisch	HCl
NH ₂ -R	NH ₃
NO ₂ -R	N ₂
S-organisch	H ₂ SO ₄
P-organisch	H ₃ PO ₄

Ihr Anteil nimmt mit steigender Reaktionstemperatur und Verweilzeit zu und hängt unter anderem von der Zusammensetzung des Abwassers ab. Die aromatischen Verbindungen werden nach Öffnen des aromatischen Ringes zu immer kleineren aliphatischen Carbonsäuren^{4, 18, 26, 34}) abgebaut, was auch bei nicht vollständiger Mineralisierung, z. B. beim Einsatz der Niederdruck-Naßoxidation^{29, 60}) zu wesentlicher Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit und allgemein einer Verminderung der Daphnientoxizität führt^{29, 30, 41}).

Verbindliche Aussagen über den Abbau von Stoffgemischen auf Basis des Verhaltens der Einzelstoffe können nicht immer gemacht werden, weil synergistische Effekte zu berücksichtigen sind. Es ist z. B. bekannt, daß Essigsäure die Naßoxidation anderer organischer Verbindungen inhibieren kann²²).

◆ *Energie-Rückgewinnung bei der Naßoxidation*

Damit die Entsorgungskosten der Abwässer und die Umweltverträglichkeit der Naßoxidation im vertretbaren Rahmen gehalten werden können, muß im technischen Bereich der Prozeß mindestens autotherm betrieben werden können, so daß die bei der Oxidation der organischen Stoffe freiwerdende Energie mindestens die Wärmeverluste der Apparate und die zur Vorheizung der Abwässer erforderliche Energie deckt. Man strebt daher einen möglichst hohen TOC bzw. CSB, bis hin zu einer vorhergehenden Aufkonzentrierung^{23, 49}) an.

1.2. Problemstellung und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit geht hauptsächlich von dem Problem des „Adsorbierbaren organisch gebundenen Halogens“ (AOX) bei der Naßoxidation aus.

◆ *Das AOX-Problem der Naßoxidation*

Einer der Vorteile der Naßoxidation ist es, daß auch das AOX sehr effektiv eliminiert werden kann, das ja überwiegend aus biologisch schwer abbaubaren Stoffen besteht. In den letzten Jahren ist jedoch verschiedentlich, u. a. bei der Behandlung von Abwässern der Farbstoffproduktion, beobachtet worden, daß nur eine geringe AOX-Elimination erreicht wird und sogar anscheinend auch chlorierte organische Stoffe entstehen, wenn Chlorid in höheren Konzentrationen (1% und mehr) anwesend ist. Der bisherige Kenntnisstand darüber wird im Kapitel 2.2 dargestellt.

Für den Bau einer technischen Naßoxidationsanlage wurden im Werk Grenzach der CIBA AG intensive Vorversuche mit den einzelnen Prozeßabwässern durchgeführt. Sie ergaben u. a., daß bei 270 °C und 2.5 h Verweilzeit das AOX sich kaum verminderte oder sogar gegenüber dem Zulauf erhöht war. Um den angestrebten Abbau zu erreichen, wurde in der technischen Anlage die Verweilzeit verdoppelt und die Betriebstemperatur auf 285 °C erhöht.

Die schlechte AOX-Elimination wurde mit dem als Katalysator zugegebenen Kupfer und der hohen Chloridkonzentration in Verbindung gebracht.

In Abbildung 1 sind die Eliminationswerte von TOC und AOX der technischen Anlage, berechnet aus den Monatsmischproben, dargestellt. Daraus sieht man, daß die TOC-Elimination nur um 1 bis 2 % schwankt, die AOX-Elimination dagegen im Bereich zwischen 43 und 93 % pendelt. Die geplante TOC-Elimination von über 95% kann, trotz der Verdoppelung der mit 5.4 h recht großen Verweilzeit, nur knapp erreicht werden.

Untersuchungen zeigten, daß die AOX-Zulauffracht nur einen geringen Einfluß auf die relative Elimination hat, die AOX-Ablauffracht jedoch praktisch konstant ist. Daraus ist zu schließen, daß entweder die besser abbaubaren chlororganischen Verbindungen nicht immer im Abwasser vorliegen und man dann nur den Eliminationseffekt von schlecht abbaubaren Verbindungen hat oder daß es unabhängig vom AOX-Zulauf zu einer Bildung von chlororganischen Stoffen kommt.

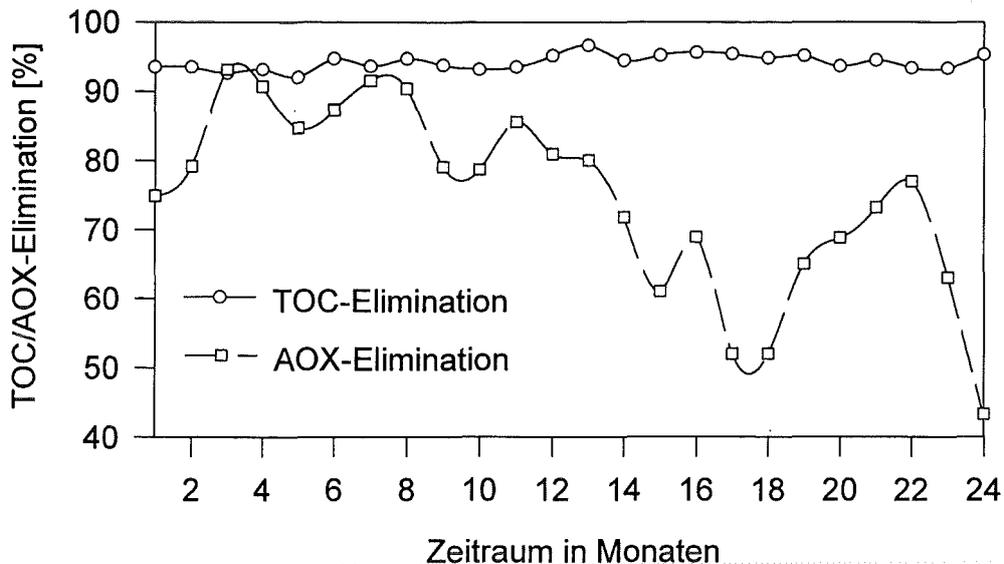


Abbildung 1 **TOC- und AOX-Elimination in der Naßoxidation im Werk Grenzach innerhalb von 24 Monaten**

Zusätzlich wurde bei den Untersuchungen festgestellt, daß die in dieser Anlage als Nebenprodukt anfallende 25%-ige Ammoniaklösung viele organische Verbindungen enthält, welche vermutlich beim Austreiben des NH_3 mit Dampf mitgehen. Als Hauptverunreinigung wurden Pyridin und seine chlorierten Derivate identifiziert. Außerdem fanden sich kleine Mengen Chlorbenzol und Chlornitrobenzole. Diese Stoffe sind im Zulauf der Anlage entweder nicht oder nur in extrem kleinen Konzentrationen vorhanden. Auch aus diesen Fakten kann auf eine Bildung chlororganischer Substanzen geschlossen werden. Eine Naßoxidationsanlage erscheint so als ein chemischer Reaktor, in dem nicht nur Oxidationsreaktionen ablaufen, sondern auch Verbindungen entstehen, deren Zustandekommen sich nicht nur durch eine Abfolge oxidativer Umsetzungen erklären läßt.

◆ Zielsetzung und Vorgehensweise

Hauptgegenstand dieser Arbeit sollte die Aufklärung der Vermutung bzw. des Phänomens sein, daß sich bei der Naßoxidation Chlorid-haltiger, organisch belasteter Abwässer chlorierte organische Stoffe bilden. Vor dem Hintergrund des Anlasses der Untersuchungen war zunächst eindeutig zu ermitteln, ob und gegebenenfalls unter welchen Umständen es zu einer Zunahme des „adsorbierbaren organisch gebundenen Halogens“, des AOX, während der Naßoxidations-Reaktion kommt. Abgesehen von der praktischen Bedeutung sollte ein solcher Fall, wenn er sich finden läßt, der optimale Ansatzpunkt für die stoffliche Aufklärung der Vorgänge sein.

Angesicht der komplexen und ständig wechselnden Zusammensetzung eines Betriebsabwassers wurde zunächst ein „screening“ mit den verschiedenen Prozeßabwässern in Bezug auf die Elimination bzw. die Zunahme des AOX durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß besonders das Abwasser der Produktion von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, im folgenden

mit „DiNSt“ bezeichnet, nach der Naßoxidation chlorierte Stoffe enthält, die im ursprünglichen Abwasser nicht enthalten sind. Über die Vorversuche soll hier nicht weiter berichtet werden. Dem Experimentalprogramm wurde folgender Arbeitsplan zugrunde gelegt, der sich natürlich erst im Laufe der Untersuchungen so herausbildete:

- Messung der Konzentration des AOX und des TOC (organisch gebundener Kohlenstoff) des DiNSt-Abwassers bei der Naßoxidation als Funktion der Reaktionszeit, der Chloridkonzentration und der Konzentration des als Oxidationskatalysator zugegebenen Kupfers (Abschnitt 4).
- Identifizierung und Messung der Konzentration der wesentlichen, in dem Abwasser enthaltenen Stoffe, als Funktion der Reaktionszeit, der Kupfer- und Chloridkonzentration (Abschnitt 5).
- Untersuchung der identifizierten Inhaltsstoffe hinsichtlich ihrer Umsetzungen bei der Naßoxidation (Abschnitt 6 und 7)
- Studien mit Modellverbindungen, um den Einfluß von Substituenten auf die Chlorierungsreaktion zu erkennen (Abschnitt 6).
- Überlegungen und Versuche über die Möglichkeiten, die AOX-Neubildung zu vermeiden oder doch wenigstens zu vermindern (Abschnitt 7).

Für die Experimente wurde eine Autoklavenapparatur aufgebaut, in der die Reaktionsbedingungen variiert werden können und die Zugabe (Einschleusung) von Edukten oder von Katalysator und die Entnahme von Proben unter Druck zu beliebigen Zeiten möglich ist.

Als Hilfsmittel zur Aufklärung der Reaktionspfade und für die Ableitung von in bezug auf die Vermeidung einer AOX-Neubildung optimalen Reaktionsbedingungen wurden die Daten mit einem einfachen Zeitgesetz erster Ordnung ausgewertet, dessen Anwendbarkeit sich aus Publikationen mehrerer Autoren^{3, 34, 35, 40, 57, 64)} entnehmen ließ und das auch die Konzentrations/Zeit-Kurven der eigenen Experimente ausreichend gut wiedergab. Diese ermittelten Zeitkonstanten gelten nur für die Experimente dieser Arbeit, sind also eine im Bereich der Meßwerte interpolierbare mathematische Beschreibung der Konzentrationsverläufe. Es ist kein Anspruch dieser Arbeit, die Kinetik der Naßoxidation aufzuklären. Die Zeitkonstanten sind ferner nicht unmittelbar auf eine technische Anlage übertragbar, weil der Naßoxidationsvorgang mit Abwasser zwei Phasen hat, nämlich die Aufheizphase und die eigentliche Reaktionsphase bei der Betriebstemperatur. Die Länge der Phasen hängt von der Konstellation ab, die in der Autoklavenanlage, einem Satzreaktor, sehr verschieden von einer Durchlaufapparatur ist. Wesentlich an der Zweiteilung der Gesamtzeit ist die gemachte Feststellung, daß bereits in der Aufheizphase erhebliche oxidative Umsetzungen ablaufen. Für die Ermittlung der Zeitkonstanten der Einzelstoffe wurden diese erst nach Erreichen der Betriebstemperatur in den Reaktor eingeschleust.

2. Bisheriger Kenntnisstand über die Naßoxidation von Problemabwässern

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit interessanten, bereits bekannten Sachverhalte bei der Naßoxidation bei höherer Temperatur kurz dargestellt.

2.1. Naßoxidation von Abwässern mit schwer abbaubaren Inhaltsstoffen

Eine Reihe von Autoren^{15, 22, 30, 62)} hat festgestellt, daß durch Naßoxidation Abwässer mit anorganischen Inhaltsstoffen entgiftet oder die anorganischen Inhaltsstoffe regeneriert werden können. Ein guter Wirkungsgrad erfordert die Zugabe eines Katalysators, wofür z. B. Kupfer-salze geeignet sind. Die Schwefelverbindungen der Oxidationsstufe 2- bis 4+ werden bei 60 bis 100°C und 4 - 6 bar mit Sauerstoff zu Sulfat oxidiert. Die Stickstoffverbindungen NO_2^- und N_2H_4 lassen sich im sauren Bereich beim Einsatz eines Katalysators und bei 30 bis 60°C zu Nitrat oder Stickstoff umsetzen. Die Oxidation von Rhodanid ergibt Sulfat, Ammonium bzw. Ammoniak und Kohlendioxid³⁰⁾.

In Batchuntersuchungen mit Modellsubstanzen wurde durch Dietrich, Randall und Canney¹⁹⁾ das allgemeine Abbauverhalten von Stoffgruppen in der Naßoxidation formuliert. Sie geben an, daß folgende Stoffgruppen leicht oxidierbar sind:

- anorganische und organische Cyanverbindungen
- aliphatische und chlorierte aliphatische Verbindungen
- aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Naphthalin
- aromatische und halogenierte aromatische Verbindungen mit weiteren funktionellen Gruppen wie Hydroxy- und Aminogruppen

Die Anwesenheit von funktionellen Gruppen, welche die Elektronendichte am aromatischen Ring verringern, wie Chlor- oder Nitrogruppen, hat eine Stabilisierung des aromatischen Ringes und Verschlechterung der Oxidierbarkeit zur Folge. Aromatische halogenierte und allgemein mehrfach halogenierte organische Verbindungen sind bei Abwesenheit anderer funktioneller Gruppen relativ stabil gegen eine konventionelle Naßoxidation.

Funktionelle Gruppen mit Elektronendonatoreigenschaften dagegen, wie Hydroxy-, Amino- oder Methylgruppen, bewirken, daß der aromatische Ring leichter angegriffen werden kann¹⁹⁾.

In einer Arbeit von Chowdhury und Copa¹⁰⁾ wurden zahlreiche Einzelstoffe (vorwiegend aromatische Verbindungen) bei einer Reaktionstemperatur von 275°C und mit einer Verweilzeit von 1 Stunde naßoxidiert. In der Regel wurden Eliminationsgrade von über 99% erreicht. Bei Abbauuntersuchungen mit ausgewählten Abwässern (Phenole, Pestizide und Herbizide enthal-

tend) wurde nach 60 oder 120 min Verweilzeit bei einer Reaktionstemperatur zwischen 250 und 280°C eine Reduktion toxischer Einzelstoffe von über 99% erreicht, obwohl der CSB-Abbau nur zwischen 45 und 99% schwankte. In einigen Fällen wurde Kupferkatalyse eingesetzt. Es werden aber keine Angaben über den Ausgangs-pH und die Salzkonzentrationen gemacht.

Abwässer aus der Azofarbstoffproduktion mit erhöhter Chloridkonzentration wurden auf die Effizienz der Reinigung bei pH 9 bis 12 und einer Reaktionstemperatur von 330°C und 160 bar Druck untersucht ²²⁾. Eine Reihe von organischen Stoffen, die mit Halogen-, Nitro-, Sulfonsäure-, Carboxyl- und Alkylgruppen substituiert waren, zeigten nach einer Verweilzeit von 30 min eine Verminderung des „Chemischen Sauerstoffbedarfs“ (CSB) zwischen 73 und 89%. Die Färbung derartiger Abwässer wurde um 99% reduziert.

Experimente von Takeichiro, Hashimoto und Sioya ⁵⁶⁾ zeigten, daß wasserunlösliche organische Feststoffe (hauptsächlich biologischer Schlamm) unter Naßoxidationsbedingungen aufgelöst werden können, was die Oxidationswirkung erhöht.

Holzer und Horak ²⁹⁾ stellten fest, daß bei der Naßoxidation toxischer Abwässer meistens auch eine Verminderung der Fisch-, Daphnien- und Bakterientoxizität eintritt. Trotz der Anwesenheit von 5 % Chlorid konnte eine CSB-Elimination von 98% erreicht werden.

2.2. Abbau und Bildung des AOX bei oxidativen Abbauprozessen

Über das Verhalten von organischen Stoffen bei der chemischen Oxidation im Zusammenhang mit einer Wasserreinigung gibt es eine kaum überschaubare Vielzahl von Veröffentlichungen. Im folgenden soll deswegen nur auf solche Arbeiten eingegangen werden, die das Problem der AOX-Elimination behandeln.

◆ *Naßoxidation*

Dietrich, Randall und Canney ¹⁹⁾ haben bei den Untersuchungen mit Einzelstoffen gezeigt, daß o-Chlorphenol nach 20 min Verweilzeit im alkalischen Medium und bei 232 °C zu 96% entfernt wird. Unter dem Einfluß der Kupfer(II)-Katalyse fand man nach dieser Verweilzeit von dem ursprünglich im o-Chlorphenol gebundenen Chlor nur 85% als Chlorid. Obwohl allgemein bekannt ist, daß im sauren pH-Bereich die Naßoxidation besser funktioniert, verlief in diesem Falle die Entchlorierung und die TOC-Reduktion im alkalischen pH-Bereich besser.

Diese Autoren haben ferner festgestellt, daß bei 320°C und 2 Stunden Verweilzeit ein 75%-iger Abbau von 1,2-Dichlorbenzol erreicht wird, im Vergleich zu 93,8% bei 1-Chlor-2-nitrobenzol. Eine 99%-ige Entfernung wurde bei 2,5-Dichlor-3-nitrobenzoesäure und 2,5-Dichlor-6-nitrobenzoesäure erreicht. Diese Ergebnisse zeigen, daß zusätzliche funktionelle Gruppe (in diesem Fall die Nitrogruppe) den Abbau chlororganischer aromatischer Verbindungen positiv

beeinflussen können. In einer Abwassermatrix wurde 1,2-Dichlorbenzol dagegen zu 99% eliminiert, also erheblich weitergehend als bei der reinen Verbindung erreicht wurde. Daraus läßt sich ableiten, daß Matrixeffekte einen Einfluß auf die Oxidation haben.

Bei 320 °C Reaktionstemperatur und einer Verweilzeit von 60 min erwiesen sich in Versuchen von Randall und Knopp ⁴¹⁾ praktisch alle untersuchten Stoffe als zu > 99,9 % eliminierbar, wobei o-Chlorphenol besser bei Anwesenheit von Kupfer abgebaut wurde. Selbst Pentachlorphenol wird bei 320°C praktisch vollständig abgebaut (ca. 99%). Das freigesetzte Chlorid lag immer um einige Prozente niedriger als der prozentuale Pentachlorphenolabbau, was vermuten läßt, daß schwer abbaubare chlorierte Zwischenstufen zurückbleiben.

Yang und Eckert ⁶¹⁾ berichten, daß bei der Naßoxidation in der Dampfphase oder in überkritischem Wasser bei Reaktionstemperaturen zwischen 310 und 400°C und Drücken zwischen 75 bis 240 bar 1,2-Dichlorbenzol unter Wirkung homogener Katalyse (Cu^{2+} oder Mn^{2+}) weitgehend oxidiert wird, wobei die Reaktion innerhalb weniger Minuten abläuft. Sie ließ sich bei niedrigen Konzentrationen mit einem Zeitgesetz erster Ordnung und zweiter Ordnung bei erhöhten Konzentrationen beschreiben. Die Sauerstoffkonzentration hatte keinen Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit.

In den genannten Beispielen wurden in allen Fällen eine ausreichende Elimination des AOX, bzw. der untersuchten chlororganischen Verbindungen erreicht. Über eine netto Neubildung von AOX wurde nichts berichtet. Deswegen galt die Naßoxidation als ein Verfahren, mit dem sich die AOX-Probleme beherrschen lassen und wurde als der „Stand der Technik“ angesehen, der nach Anhang 22 der „Allgemeinen Rahmenverordnung über Mindestanforderungen an das Einleiten von Mischabwasser in Gewässer“ von 25.11.92 ²⁾ für Abwässer mit besonders umweltrelevanten Stoffe gefordert wird.

◆ *andere Oxidationsverfahren*

Bei anderen oxidativen Verfahren zur Beseitigung von Abwässern oder Abfällen findet man dagegen verschiedentlich Hinweise auf eine AOX-Neubildung bzw. die Entstehung von polychlorierten Dioxinen und Furanen. So wurde bei der Verbrennung flüssiger oder fester Abfälle das Auftreten polychlorierter Benzole und polychlorierter Dioxine und Furane in Flugaschen festgestellt ^{5, 11, 31)}. Die Bildung dieser Stoffe, als „de novo Synthese“ bezeichnet ^{53, 54)}, erfolgt unter bestimmten Reaktionsbedingungen, wobei die Anwesenheit von Kupfer ein wesentlicher Faktor ist. In Gegenwart von anderen hier in Betracht zu ziehenden Schwermetallen und von Chlorid ist die Bildung solcher Verbindungen nicht beobachtet worden. In Abwesenheit von Sauerstoff (Stickstoff-Atmosphäre) wurde sie ebenfalls nicht beobachtet. Die Chlorierung und die Dioxinbildung sind stark temperaturabhängig, wobei in Flugaschen ein Maximum bei einer Temperatur von 300°C vorzuliegen scheint.

Seit langem ist bekannt, daß zu Desinfektionszwecken bei der Trinkwassergewinnung ³¹⁾ oder zum Bleichen in der Papierindustrie ^{21, 50, 51)} eingesetztes Chlor zur Bildung chlorierter Ver-

bindungen führt. Dabei entstehen in Trink- oder Badewasser u.a. niedermolekulare aliphatische chlorierte Verbindungen, die eine karzinogene Wirkung haben. In der Papierindustrie ist bei der Abwasserbehandlung die Elimination von AOX das Hauptproblem, das vor allem beim Bleichprozeß entsteht und aus einem breiten Spektrum chlorierter Verbindungen besteht.

Seit etwa 1975 ist das Chlor mehr und mehr durch andere Oxidationsmittel, insbesondere H_2O_2 und Ozon, in der Zellstoffindustrie auch durch Reinsauerstoff bei höheren Temperaturen, ersetzt worden, um die unerwünschte Begleiterscheinung der Chlorierung zu vermeiden. In den letzten Jahren mehren sich aber Berichte, daß diese Oxidationsmittel, die OH-Radikale bilden können, mit Halogenidionen unter Bildung von freiem Halogen reagieren und eine Halogenierung organischer Wasserinhaltsstoffe nicht ganz vermieden werden kann^{25, 42)}.

Bei der Ozonung mit oder ohne UV-Strahlung treten, wie Untersuchungen mit 4-Chlorphenol und Phenol zeigten, in Gegenwart von Halogenidionen ebenfalls chlororganische Verbindungen auf. Das gleiche gilt für die Oxidation mit Wasserstoffperoxid und UV-Strahlung oder in Gegenwart von Fe^{2+} -Ionen, wobei sie in der Regel als Zunahme der AOX-Konzentration verfolgt werden können⁴²⁾. Bromid- oder Iodidionen reagieren schneller als Chlorid zu organischen Halogenverbindungen und tragen definitionsgemäß ebenfalls zum AOX bei. Diese Reaktionen sind stark vom pH-Wert abhängig, welcher einen direkten Einfluß auf das Oxidationspotential der Lösung hat. Es wurden unterschiedlich hohe AOX-Konzentrationen in Abhängigkeit von den eingesetzten Oxidationsmitteln, dem pH-Wert und unterschiedlichen Ozonungszeiten beobachtet.

Thomanetz⁵⁹⁾ hat bei der Behandlung von aliphatischen Verbindungen (Essigsäure, EDTA) mit H_2O_2 und Fe^{2+} in Gegenwart von Chlorid mittels Headspace-GC Chloroform und organisch gebundenes Chlor (AOX) nachgewiesen.

Die Behandlung aromatischer Verbindungen wie Phenol⁵⁹⁾, Sulfonsäuren und Carboxyverbindungen in Gegenwart von Chlorid mit H_2O_2 /Eisenionen²⁴⁾ oder von Benzoesäure mit H_2O_2 /UV⁶⁵⁾ brachte eine nachweisbare AOX-Bildung. Bei der Oxidation aliphatischer Carbonsäuren mit Ozon/UV, H_2O_2 /UV oder Ozon/ H_2O_2 war dagegen keine Bildung chlororganischer Verbindungen festzustellen^{24, 28)}.

2.3. Kinetik des Naßoxidationsprozesses

Untersuchungen zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden mit vielen Einzelstoffen und Abwässern durchgeführt^{3, 9, 55)}. In den meisten Fällen fand man, daß die Reaktion sich mit einem Zeitgesetz erster Ordnung in bezug auf die Konzentration der betreffenden Stoffe oder des TOC und des Sauerstoffs beschreiben läßt. Eine Induktionsperiode und autokatalytisches Verhalten, welche für eine homogene, radikalische Oxidation charakteristisch sind, wurden beobachtet^{8, 23, 30, 44, 45, 64)}.

Nach Spinks und Woods⁵²⁾ zählen $H\cdot$, $\cdot OH$, $Cl\cdot$, $\cdot CH_3$, $Ph\cdot$ zu den reaktiven Radikalen, wobei $H\cdot$ und $\cdot OH$ viel reaktiver als $Cl\cdot$ Radikale sind. Hydroxylradikale sind die reaktivsten Radikale, welche die Autoxidation initiieren und für die Oxidation verantwortlich sind¹²⁾. Sie werden z. B. durch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid in wäßrigem Medium unter Einfluß von Metallionen oder photolytisch gebildet.

Die Wirkung von H_2O_2 und O_2 in der Naßoxidation ist nach Li, Chen und Gloyna³⁵⁾ praktisch identisch, da bei Anfangspräsenz von H_2O_2 Sauerstoff nachgewiesen wird und umgekehrt.

Die Dauer der Induktionsperiode einer radikalischen Reaktion ist durch die Zeit gegeben, welche notwendig ist, um die minimale kritische Konzentration von Radikalen zu erreichen. Am Ende der Reaktion verbrauchen die Abbauprodukte meist einen Teil der Radikale unproduktiv, und deswegen treten dann Abweichungen von den gerechneten Konzentrations/Zeit-Kurven auf⁶⁵⁾.

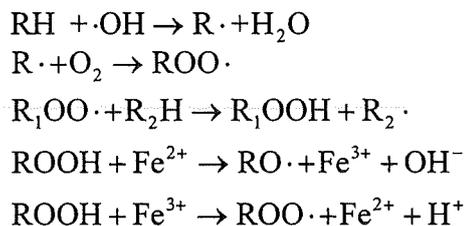
Die Oxidation einer aliphatischen Kette verläuft viel schneller als die eines aromatischen Ringes. Die Oxidation des aromatischen Ringes wurde als eine elektrophile Reaktion vorgeschlagen. Bei den Untersuchungen des CSB-Abbaus hat Chowdhury¹²⁾ festgestellt, daß die Reaktion in den ersten 30 min sehr schnell verläuft. Danach wird sie langsamer, so daß nach 60 min nur noch eine sehr kleine Abnahme von CSB zu beobachten war. Die Kinetik der Reaktion konnte mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden. Der Verlauf der Kurve $\lg(c/c_0) = f(\text{Verweilzeit})$ zeigt, daß diese aus zwei Geraden besteht, was auf zwei Stufen der Reaktion deutet, eine erste, schnelle Anfangsreaktion und eine zweite, langsamere Reaktion. An vielen Beispielen mit diversen reellen Abwässern wurde die beste Oxidation im pH-Bereich zwischen 2 und 5 beobachtet.

2.4. Rolle des Katalysators

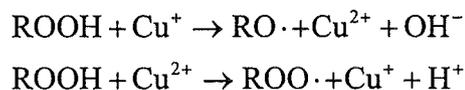
Chowdhury¹²⁾ teilt Katalysatoren in zwei Gruppen; die erste Gruppe enthält Substanzen ohne aktiven Sauerstoff. Dazu gehören Metalle (Ni, Pt) und Metalloxide: Fe_2O_3 , CeO_2 , MnO_2 , PtO_2 , CoO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 . Metalloxide mit Ausnahme von PtO_2 und V_2O_5 wurden als nicht besonders geeignet für die Naßoxidation befunden.

Die zweite Gruppe enthält Peroxyverbindungen von Metallen und Systeme von Metallionen und Peroxidverbindungen. Besonders Metalle, welche zwei oder mehr mögliche Oxidationsstufen besitzen, sind geeignet, Peroxide zu zersetzen mit gleichzeitiger Produktion von Radikalen^{12, 30)}.

Eine charakteristische Eigenschaft aller Metallionsysteme ist, daß diese unabhängig von ihrer absoluten Leistung ein Maximum der Effizienz bei pH 2,5 haben. Deswegen hat Chowdhury¹²⁾ angenommen, daß der Abbau organischer Verbindungen im Wasser unter Wirkung einer homogenen Katalyse unabhängig von der Art des Metallions dem gleichen Mechanismus folgt und eine Funktion des Anfangs-pH ist. Er schlägt folgenden Mechanismus vor:



Bei der Anwendung von Cu^{2+} -Ionen ist die Geschwindigkeit der Zersetzung von Wasserstoffperoxid bei tieferen Temperaturen kleiner als mit dem $\text{Fe}^{2+/3+}$ -System, steigt aber mit der Temperaturerhöhung und zeigt die gleichen Effekte wie $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Ionen ab 250°C. Die katalytische Wirkung der Kupferionen ist durch "ein-Elektron-Redox-System" gegeben¹²⁾.



Randall und Knopp⁴¹⁾ bestätigten den katalytischen Einfluß von Kupferionen auf die TOC-Reduktion besonders bei mittleren Reaktionstemperaturen zwischen 250 und 275°C. Bei einer Reaktionstemperatur von 320°C spielt nach ihren Ergebnissen die Anwesenheit eines Katalysators eine untergeordnete Rolle.

2.5. Die Naßoxidationsanlage im Werk Ciba AG in Grenzach

◆ *Das Entsorgungskonzept in Grenzach*

Die zur Entsorgung in der Naßoxidationsanlage vorgesehenen Abwässer fallen in zu großen Mengen an und haben eine zu geringe Konzentration, um das Verfahren direkt, wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll betreiben zu können. Ein Teil der Abwässer muß deswegen zuerst aufkonzentriert werden. Dazu werden zwei Verfahren eingesetzt: Nanofiltration und Extraktion.

Die Vielfalt der Entsorgungswege verlangt eine separate Führung der von jeder Prozeßanlage stammenden Abwässer. Weil die Produktion im Werk Grenzach in Mehrzweckanlagen durch-

geführt wird, mußte eine Trennkanalisation bis zu fast jeder Filterpresse verlegt werden. Auf diese Art entstand ein kompliziertes System der Trennkanalisation, welches 5 Abwasserteilströme beinhaltet. Abbildung 2 zeigt das Entsorgungskonzept des Werkes mit der Trennkanalisation.

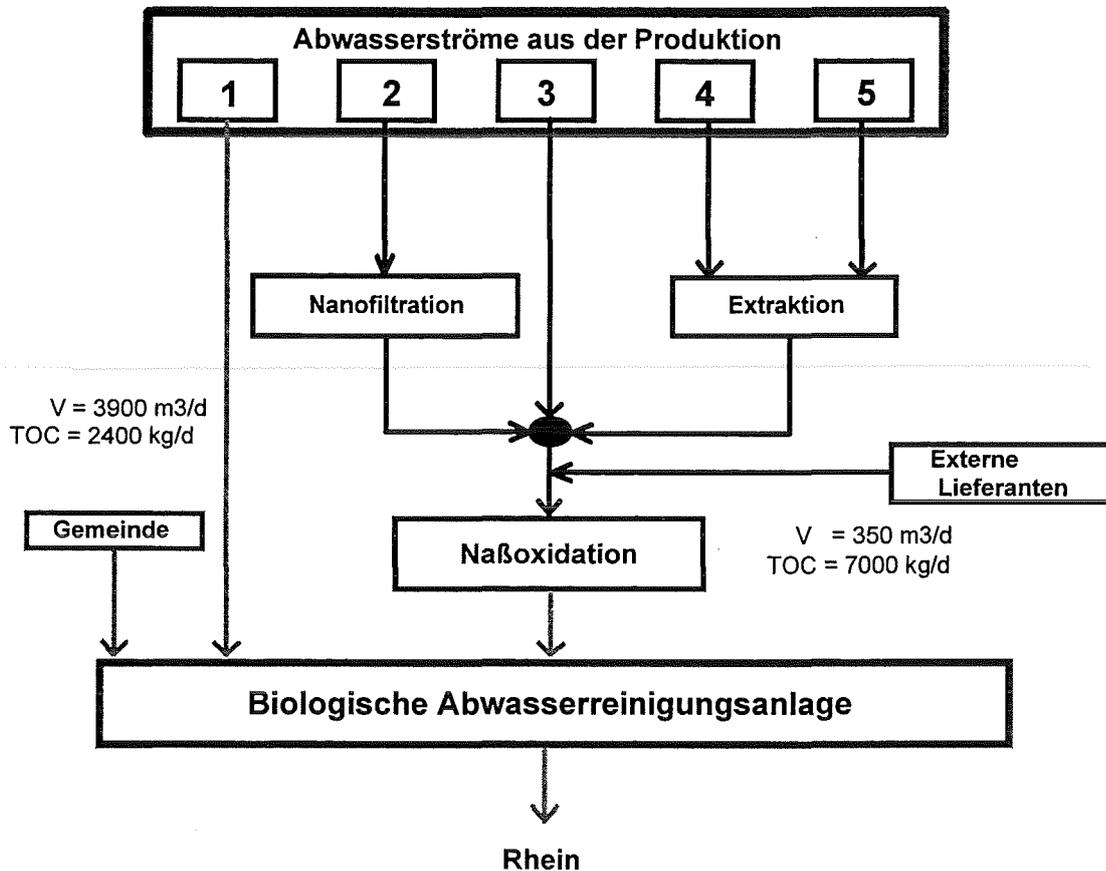


Abbildung 2 Abwasserentsorgungskonzept im Werk Grenzach (Ciba Geigy)

Die zu entsorgenden Abwässer enthalten Natriumchlorid und Natriumsulfat und sind in der Na β oxidation im sauren pH-Bereich 10 bis 20% besser als im alkalischen pH-Bereich abbaubar. Für diese Bedingungen mußte Titan als Werkstoff eingesetzt werden, welcher unter den Reaktionsbedingungen (tiefer pH-Wert und erhöhte Chloridkonzentration) korrosionsbeständig ist. (Die Folge waren überproportional hohe Investitionskosten.)

Für das zu entsorgende Abwasser bestehen Qualitätsanforderungen, deren Einhaltung einen hinsichtlich Korrosion und thermischer Beständigkeit sicheren Betrieb garantiert. Die "Grenzwerte" sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Grenzwerte für die Naßoxidationsanlage in Werk Grenzach	
Parameter	Grenzwerte
TOC	12 - 27 g/L
Salzgehalt	< 150 g/l (Glührückstand)
Sulfat	> 10 g/L
Chlorid/Bromid	< 50 g/L
Fluorid	< 5 ppm
Phosphor (gesamt)	< 400 ppm
Ammonstickstoff	< 2,5 g/L
Ca, Fe, Al	< 100 ppm jeder
Cu	< 100 ppm
Lösungsmittel mit Wasser mischbar	< 2% Vol.
pH	1 - 6

◆ **Die technische Naßoxidationsanlage**

Die Anlage besteht aus zwei Teilanlagen: Einem Hochdruck- und einem Niederdruckteil. Der Hochdruckteil ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Vor dem Eintritt des Abwassers in den Hochdruckteil wird proportional zum Abwasserdurchsatz der Katalysator in Form von Kupfersulfid zudosiert (Katalysatorkreislauf siehe weiter unten).

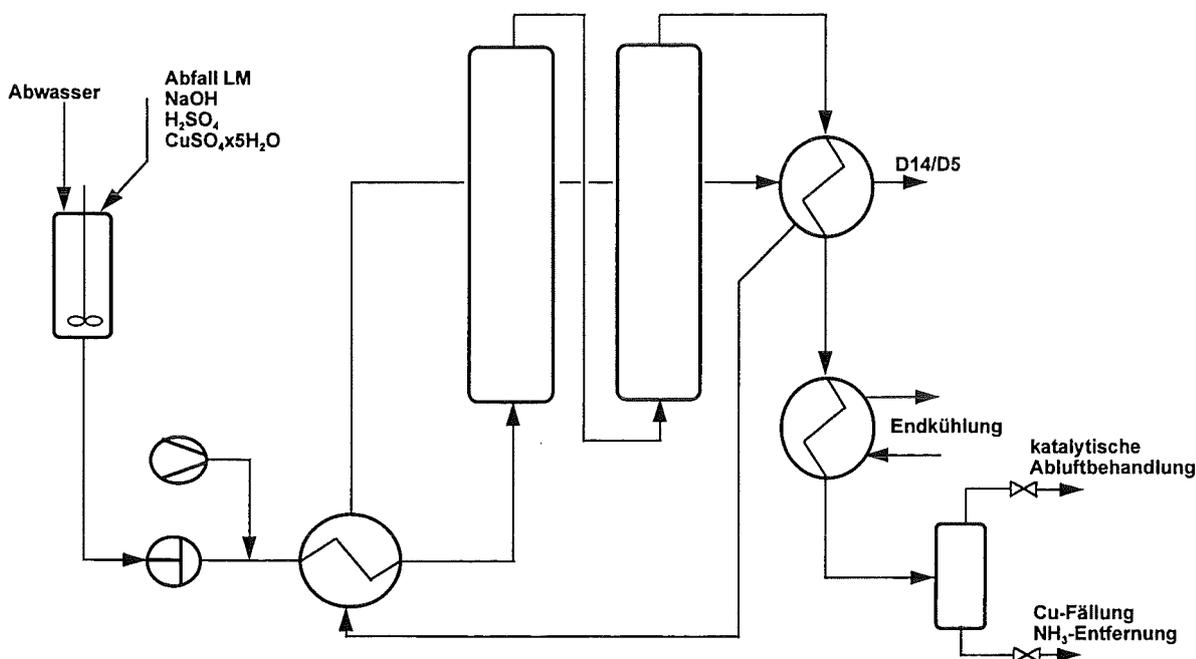


Abbildung 3 Schema der Naßoxidation im Werk Grenzach (Ciba Geigy)

Die Anlage enthält zwei hintereinander geschaltete Wärmetauschersysteme, wobei das in Zustromrichtung gelegene Wärmetauschersystem nur dem Wärmeaustausch dient, und das zweite zusätzlich der Dampfproduktion. Maßgebend für die Dampfproduktion ist die CSB-

Konzentration. Durch die Dampfentnahme wird die Überschusswärme abgeführt und man kann damit auch die Zulauftemperatur zum Reaktor regulieren. Die Regelgenauigkeit beträgt $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Parallel zum Abwasserstrom wird proportional zur CSB-Konzentration und zum Abwasserdurchsatz Luft in das Abwasser eingeführt.

Das auf die gewünschte Temperatur aufgeheizte Abwasser-/Luftgemisch durchströmt zwei Blasenreaktoren, in denen die Oxidationsreaktionen ablaufen. Nach der Rückgewinnung der Wärme wird das Abwasser auf unter 95°C abgekühlt, von der Abluft abgetrennt und auf den atmosphärischen Druck entspannt. Die Abluft wird separat entspannt und in einer Verbrennungsanlage katalytisch von Kohlenmonoxid und von kleinen Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen befreit.

Anschließend an die Naßoxidation werden aus dem Abwasser mit Natriumhydrogensulfid im sauren pH-Bereich Schwermetalle, vorwiegend Kupfer ausgefällt und in einer Mikrofiltrationsanlage aufkonzentriert. Ein Teil des Feststoffes wird zum Hochdruckteil zurückgebracht, um das darin enthaltene Kupfer als Katalysator zu nutzen. Die Anlage arbeitet zur Zeit in bezug auf Kupfer autark, da mit dem Abwasser genügend Kupfer zufließt. Der Überschuss wird auf einem Bandfilter weitgehend entwässert und einer Kupferrückgewinnung zugeführt.

Das von Schwermetallen befreite Abwasser enthält Ammoniak als Abbauprodukt der Amine. Dieses wird im alkalischen Bereich mit Dampf ausgestrippt und mit deionisiertem Wasser zu einer 25%-igen Ammoniaklösung umgesetzt. Das so behandelte Abwasser wird einer biologischen Stufe zugeführt, um den Rest-TOC, vorwiegend niedermolekulare organische Verbindungen, zu eliminieren.

Die charakteristischen Daten der Anlage und der zu entsorgenden Abwässer sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie unterscheidet sich von allen anderen Naßoxidationsanlagen durch die zu behandelnde Abwassermischung. Während die anderen Anlagen für die Behandlung von Einzelabwässern mit begrenzten Stoffbeständen ausgelegt sind, muß diese Anlage ca. 200 Einzelabwässer aus verschiedenen chemischen Prozessen aufnehmen. Diese Vielfalt von Abwasserströmen und die sich ständig ändernde Zusammensetzung sind große Herausforderungen bezüglich der Beherrschung einer störungsfreien und optimalen Fahrweise.

Tabelle 3

Charakteristische Daten der Naßoxidationsanlage und der zu entsorgenden Abwässer

Charakteristik der Anlage		Charakteristik der Abwässer	
Abwasserdurchsatz	10 - 17 m ³ /h	TOC-Zulauf	14 - 27 g/l
Reaktionstemperatur	280 - 290°C	TOC-Elimination	91 - 95 %
Reaktionsdruck	120 - 150 bar	AOX-Elimination	45 - 90 %
Verweilzeit	5 - 8 Std.	Chloridkonzentration	1 - 5%
Kupfer als Katalysator	30 - 120 mg/L	Andere Parameter	siehe Tab.2

3. Beschreibung der Laborapparatur und der Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde eine Autoklavenapparatur aufgebaut, die den hochkorrosiven Eigenschaften der untersuchten Wässer, besonders bei den Reaktionstemperaturen bis zu 285°C, standhalten konnte. Diese Bedingungen verlangten ein Konstruktionsmaterial für die Apparatur, welches u. a. bei Anwesenheit von Chlorid korrosionsbeständig ist. Es wurde Titan eingesetzt, das an sich den Anforderungen nicht ausreichend genügt. Es wird jedoch genügend resistent, indem man es chemisch mindestens 24 Stunden oxidativ bei 250°C, mit 40 bar Luftvordruck mit 1% HNO₃ 1% Schwefelsäure und 10% Natriumsulfat passiviert. Dadurch bildet sich eine genügend dicke schützende Schicht von Titanoxid.

3.1. Aufbau der Hochdruckapparatur

Die Gesamtapparatur besteht aus einem Titanautoklaven, einer Chemikalienschleuse und einem Probenentnahmesystem. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau. Der Autoklav hat ein Gesamtvolumen von 1160 ml und kann nur batchweise betrieben werden.

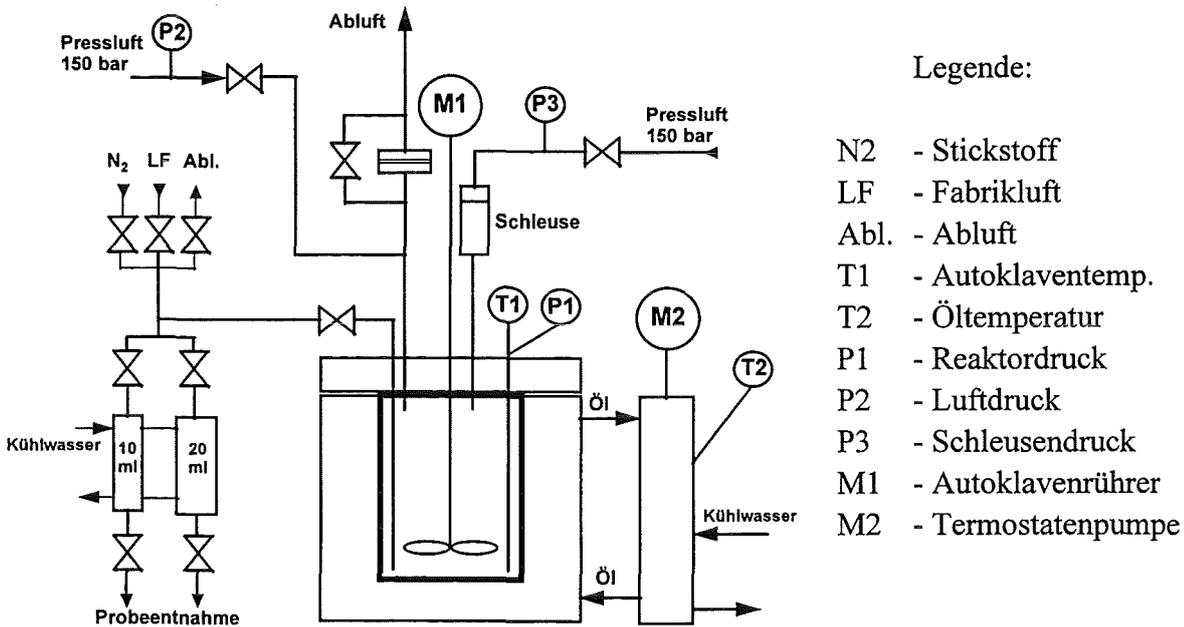


Abbildung 4 Schema der Versuchsapparatur

Er ist mit Anzeigen für die Innentemperatur und das Heizmedium, einem Manometer und einem Turbinenrührer mit geregelter Drehzahl ausgerüstet. Das Öffnen und Schließen erfolgt pneumatisch, wobei der Autoklavendeckel fest montiert ist. Der endgültige Verschluss erfolgt mit 8 Schrauben an einem Flansch, welche den Autoklaven mit dem Deckel verbinden und die mit einem Drehmoment von 80 N·m angezogen werden.

Eine Druckabsicherung von 150 bar ist mit einer Berstscheibe realisiert, die in eine Abluftleitung mündet. Bei Störungen des Temperaturreglers, bei Ausfall der Temperaturanzeige oder bei einer Temperaturüberschreitung wird eine automatische Kühlung eingeleitet, die durch das Beaufschlagen mit Kühlwasser die Temperatur des Systems auf 35°C bringt. Ein integriertes Heiz- und Kühlsystem mit einem mikroprozessorgesteuerten Temperaturregler regelt die Temperatur des Ölbadens bzw. des Autoklaven. Das Öl wird über einen PID-Regler (mit einstellbaren Regelparameter, P-proportional, I-integral, D-differential) elektrisch (bis 4 kW) geheizt, die Regelung der Kühlung von Öl mit Kühlwasser erfolgt digital. Die maximale Temperatur des Heizmediums ist, bedingt durch die thermische Beständigkeit des Öls, auf 325°C begrenzt. Durch die Möglichkeit, die PID-Parameter den Reaktionsbedingungen anzupassen, kann eine Temperaturregelungsgenauigkeit von $\pm 0,5^\circ\text{C}$ erreicht werden. Ein Turbinenrührer sorgt für eine Homogenisierung des Luft-Abwassergemisches und für eine gute Wärmeübertragung.

3.2. Allgemeine experimentelle Bedingungen

Für die Untersuchungen wurden die folgenden Parameter eingehalten:

- Die Sulfatkonzentration wurde mit Natriumsulfat auf 2,5% eingestellt.
- Der pH-Wert wurde vor dem Beginn der Versuche mit H_2SO_4 oder NaOH auf 3,0 eingestellt. Bei den kinetischen Untersuchungen mit Einzelstoffen wurde zusätzlich das Abbauverhalten bei den pH-Werten von 2 und 4 getestet.
- Wegen der maximal erlaubten Reaktionswärme ist für diesen Autoklaventyp die einbringbare CSB-Menge auf 7000 mg begrenzt, was für das untersuchte Abwasser einer TOC-Menge von ca. 2500 mg entspricht.
- Die Versuche wurden immer mit 350 ml Lösung durchgeführt.
- Die TOC-Konzentration des Abwasser lag bei 7000 mg/L, die der Einzelstoffe war abhängig von dem Untersuchungszweck (Siehe Tabelle 16, 32 und 33).
- Als Sauerstoffquelle wurde Preßluft eingesetzt. In allen Versuchen war der Vordruck 40 ± 1 bar, was einem Sauerstoffüberschuß von ca. 40 %, gerechnet auf die theoretische Umsetzung der gesamten TOC-Menge zu CO_2 , entspricht. Die in den Autoklaven eingeführte Luftmenge enthielt ca. 9900 mg O_2 .
- Die Drehzahl des Rührers, in früheren Pilotuntersuchungen zur Auslegung der Großanlage unter dem Aspekt der besten Homogenisierung und des besten Stoff- und Energietransports optimiert, wurde konstant bei 1500 U/min gehalten. Bei dieser Drehzahl ist der Reaktionsverlauf nicht mehr von der Rührerdrehzahl abhängig.

3.3. Versuchsdurchführung

Von der zu untersuchenden Lösung wurden 350 ml in den Autoklaven eingefüllt, der Autoklav pneumatisch verschlossen, der Luftdruck auf 40 bar eingestellt und das Luftventil geöffnet. Nachdem der Druck im Reaktor 40 bar erreicht hatte, wurde die Luftzufuhr abgesperrt, der Autoklav auf Dichtigkeit überprüft und danach der Rührer eingeschaltet.

Ein gewünschtes Temperaturprogramm wurde ausgewählt und gestartet. Da nur die Batchfahrweise möglich war, wurde der gesamte Einsatz bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Aufheizzeit betrug ca. 19 min für eine Reaktionstemperatur von 250°C und ca. 30 min für eine Reaktionstemperatur von 285°C. Nach dem Ablauf der gewollten Verweilzeit wurde der Autoklav intensiv mit Kühlwasser gekühlt, so daß nach ca. 1 min die Temperatur um mehr als 150°C abfallen konnte. Nach dem Erreichen von < 30°C wurde der Reaktor entspannt, geöffnet und eine Probe zur Analyse abpipettiert. Nach jedem Versuch wurde der Autoklav mechanisch und chemisch gereinigt und mit deionisiertem Wasser gespült.

Bei den Untersuchungen zur Bestimmung der Kinetik mit den Modellsubstanzen wurde das auf den gewünschten pH-Wert und die gewünschten Sulfat-, Chlorid- und Kupferkonzentration eingestellte Wasser auf die Reaktionstemperatur von 285°C gebracht und danach die Lösung der zu untersuchenden Substanz eingeschleust. Als "Reaktionsbeginn" ($t=0$) wurde der Zeitpunkt des Erreichens der Reaktionstemperatur bzw. des Einschleusens der Modellsubstanz gewählt.

Die Versuche mit dem Abwasser wurden bei zwei Reaktionstemperaturen durchgeführt.

- **285 °C.** Das ist die Betriebstemperatur der technischen Anlage. Deswegen war es wichtig, die Abhängigkeit der TOC- und AOX-Konzentration von der Chlorid- und Kupferkonzentration detaillierter zu untersuchen.
- **250 °C.** Die Versuche bei dieser Reaktionstemperatur sollten eine Information über den Einfluß der Temperatur auf den Naßoxidationsverlauf liefern. Ab dieser Temperatur beginnt der Bereich der Hochdrucknaßoxidation.

Die Untersuchungen mit Modellverbindungen wurden nur bei der Temperatur 285°C durchgeführt.

3.4. Auswertung der Versuche

Die Identifizierung der Produkte und der in dem Abwasser enthaltenen Edukte erfolgte gemeinsam mit der analytischen Abteilung des Werkes Grenzach, die auch die routinemäßigen qualitativen Analysen ausführte.

Die chlororganischen Verbindungen entstehen im Zuge einer Reaktionsabfolge, wobei aus einem Edukt nacheinander oder parallel chlorierte und andere Produkte entstehen. Für die Ziel-

setzung dieser Arbeit war es entscheidend, die Bildungswege der chlorierten Produkte näher aufzuklären, insbesondere aus welchen Vorläufern sie entstehen. Nur aus dieser Kenntnis lassen sich Verbesserungsvorschläge belastbar begründen. Am sichersten ist das erreichbar, wenn man alle festgestellten Produkte einzeln untersuchen kann. Das war jedoch aus Zeitgründen und weil viele der Zwischenprodukte nicht in reiner Form zugänglich waren bzw. nicht genügend stabil sind, nur in Einzelfällen möglich. Ein alternatives, erfolgversprechendes Verfahren ist die Verwendung von empirischen Beziehungen, welche auf der Basis einer angenommenen Reaktionsabfolge die gemessene Umsatzrate für die betrachteten Reaktionspartner abbilden (Umsatzrate-Gleichungen). Wenn Experiment und Rechnung angemessen übereinstimmen, kann man annehmen, daß die betreffende Variante den Reaktionsablauf richtig abbildet. Man erfaßt so natürlich nur die im verwendeten Zeitmaßstab ablaufenden Reaktionen, vor allem nicht sehr schnelle Reaktionen, deren Primärprodukte sich nicht messen lassen.

Bei der Komplexität der vorliegenden Systeme von mehreren bis vielen Einzelverbindungen in jedem Ansatz lag eine Aufklärung der Kinetik außerhalb des Anspruchs und der Möglichkeit dieser Arbeit. Für den genannten Zweck wurden jedoch Zeitgesetze für den Stoffumsatz ermittelt und verwendet.

Für eine genaue Betrachtung der Kinetik wäre die Einhaltung einer konstanten Sauerstoffkonzentration notwendig, was aber zu einem unverhältnismäßig hohen Aufwand geführt hätte. Es müßte der Sauerstoffpartialdruck im Autoklaven konstant gehalten werden. Zum einen könnte man Sauerstoff durchleiten, den man in einem zweiten Autoklav, der vor dem Versuchsautoklaven angeordnet und nur mit Wasser betrieben wird, mit Wasserdampf sättigt. Dadurch wird das Austrocknen der Probe vermieden. Eine Alternative dazu wäre die Verwendung kleinerer Stoffmengen, so daß der Sauerstoffverbrauch vernachlässigbar wird. Allerdings würden dadurch die Konzentrationen der Edukte und Produkte unangenehm klein werden. Besonders der AOX-Nachweis in der vorliegenden Matrix (Anwesenheit von hohen Chloridkonzentrationen) würde im Bereich der Erfassungsgrenze liegen. Das gleiche gilt für die qualitativen und quantitativen Analysen der Einzelstoffe.

Es gibt eine Reihe von Literaturangaben, daß sich der Umsatz von Einzelstoffen und auch die Veränderung der summarischen Meßgrößen TOC und AOX bei der Naßoxidation mit Zeitgesetzen 1. Ordnung beschreiben läßt^{3, 8, 9, 23, 30, 44, 45, 55, 64}. Das sollte besonders in der Anfangsphase des Oxidationsvorganges der Fall sein, wenn die Konzentration des Eduktes Sauerstoff noch wenig abgenommen hat, und darauf beschränkte sich die Anwendung in dieser Arbeit. Verwendet wurden dementsprechend Zeitgesetze erster Ordnung, bei welchen der Stoffumsatz als binäre Reaktion zwischen dem organischen Edukt und Sauerstoff betrachtet wird.

Die Zeitkonstante k_i ist das mathematische Produkt aus der eigentlichen Stoffumsatz-Zeitkonstante und der als konstant angenommenen Sauerstoffkonzentration. Soweit Meßwerte von Produkten betrachtet werden, ist deren Bildungsrate gegeben durch die Eliminationsrate des zugehörigen Eduktes multipliziert mit einem Ausbeutefaktor α_i ; für sie gilt ferner eine eigene Zeitkonstante der Elimination (die Summe aller Ausbeutefaktoren ist 1). Zwischen Edukt und Produkt können mehrere schnell weiterreagierende Zwischenprodukte liegen; weshalb k_i die Zeitkonstante für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ist.

Diese Art der Auswertung wurde einerseits zur Prüfung vermuteter Reaktionsabfolgen, bei welchen Edukt und Produkt gemessen worden waren eingesetzt, wobei eine ausreichende Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung als Bestätigung der betreffenden Hypothese angesehen wurde. Zum andern dienten bei den pauschalen Meßgrößen die erhaltenen Zeitkonstanten als Basis für Überlegungen hinsichtlich der Möglichkeiten zur Minimierung der AOX-Bildung. Bei beiden Verwendungsarten ist der Gültigkeitsbereich auf die angewandten Prozeßbedingungen beschränkt.

An einigen typischen Beispielen soll mit den nachfolgenden Abbildungen zunächst gezeigt werden, wie gut (mehr oder weniger gut) sich die gemessenen Konzentrationen der Experimente mit einem solchen Zeitgesetz beschreiben lassen.

• **Streuung der Konzentrationsmeßwerte bei Parallelversuchen**

Die Untersuchungen mit 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) wurden je Anfangs-pH fünfmal (bei pH 2 und 4) bzw. dreimal (bei pH 3) wiederholt. Die Streuung der einzelnen Meßwerte für die Verweilzeit 5, 30, 60 und 320 min ist in Tabelle 4 für den Anfangs-pH 4 zusammengestellt. Die Einzelwerte zeigen größere Streuung, besonders am Anfang (5 min) und am Ende (320 min) der Reaktion stoßen die Meßwerte an die Erfassungsgrenze der Methode. Im mittleren Verweilzeitbereich ist die Streuung, besonders bei CNBS und NBS kleiner. Insgesamt gesehen ist die Standardabweichung der Meßwerte erheblich. Die Ursache dürfte besonders bei der Probeentnahme liegen (Totvolumen, Spülen der Einrichtung und Restentleerung des ganzen Systems), ferner tragen auch die Stoffeinschleusung und die Analytik zu der Streuung bei.

Tabelle 4		
Meßwerte und ihre Standardabweichungen bei den Abbauuntersuchungen mit NSBS.		
(c _{NSBS0} =11,5 mmol/L, 285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu ²⁺ , bei pH 4)		
Verweilzeit	Stoff	Konzentration
[min]		[mmol/L]
5 (N=5)	NSBS	8,3 ± 1,1
	NBS	0,4 ± 0,1
	CNBS	0,12 ± 0,04
30 (N=3)	NSBS	2,4 ± 0,4
	NBS	1,8 ± 0,4
	CNBS	0,54 ± 0,08
60 (N=3)	NSBS	0,9 ± 0,3
	NBS	1,9 ± 0,3
	CNBS	0,54 ± 0,03
320 (N=5)	NSBS	0
	NBS	0,56 ± 0,06
	CNBS	0,04 ± 0,01

• **Berechnung der Zeitkonstante von Einzelstoffen**

Die Versuche zur Naßoxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) wurden z. B. unter der Annahme ausgewertet, daß für die drei gemessenen Spezies folgende Reaktionspfade gelten:

- | | | | | | |
|------|------|---|-----------------------------------------------|---|-----------------------|
| 1. | NSBS | — | k_{NSBS} | → | (Oxidations)-Produkte |
| 1.1. | NSBS | — | $\alpha_{\text{NBS}} \times k_{\text{NSBS}}$ | → | NBS-Bildung |
| 1.2. | NSBS | — | $\alpha_{\text{CNBS}} \times k_{\text{NSBS}}$ | → | CNBS-Bildung |
| 2. | NBS | — | k_{NBS} | → | (Oxidations)-Produkte |
| 3. | CNBS | — | k_{CNBS} | → | (Oxidations)-Produkte |

Dabei sind die k_j -Werte die Zeitkonstanten 1. Ordnung für die Elimination der betreffenden Spezies, α_j ist der Ausbeutefaktor für das j -te Produkt.

Aus dem entsprechenden Differentialansatz (siehe Kapitel 7.2) ergibt die Integration folgende Beziehungen:

a) Edukt-Elimination:

$$c_{\text{NBSS}} = c_{\text{NBSS}_0} \cdot e^{-k_{\text{NBSS}} \cdot t}$$

b) Produkt-Konzentrationsverlauf, bei $c_{j_0} = 0$:

$$c_j = \frac{\alpha_j \cdot k_{\text{NBSS}} \cdot c_{\text{NBSS}_0}}{k_j - k_{\text{NBSS}}} (e^{-k_{\text{NBSS}} \cdot t} - e^{-k_j \cdot t})$$

wobei k_j (k_{NBS} oder k_{CNBS}) aus den direkten Abbauntersuchungen stammt.

Gemessene Werte und aus den Zeitkonstanten berechnete Kurven für den Anfangs-pH 4 sind in Abbildung 5 dargestellt. Wie Abbildung 5a zeigt, liegen die Meßpunkte der drei Einzelstoffe recht gut in einer halblogarithmischen Skala auf einer Geraden. Somit kann ihr Abbau für den hier vorgesehenen Zweck mit dem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden. In Abbildung 5b sind die Konzentrationsverläufe des Eduktes und seiner zwei Primärprodukte dargestellt. Die eingetragenen Meßpunkte sind ein Ergebnis von insgesamt fünf Versuchsreihen (mit je 8 Meßpunkten), welche gemeinsam mit dem o. g. Modell ausgewertet wurden.

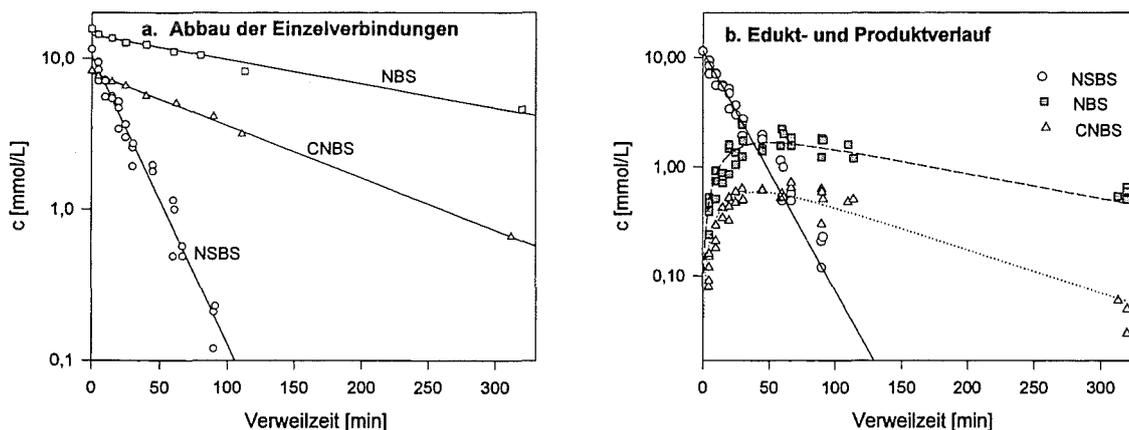


Abbildung 5 **Gemessener und berechneter zeitlicher Verlauf von 4-Nitro-2-sulfoben zoesäure (NSBS) und deren zwei Abbauprodukten**

($c_{0\text{NSBS}}=11,5$ mmol/L, bei 285°C, 120 bar, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} , Anfangs-pH 4
Reaktionsmodell: $\text{NSBS} \rightarrow \text{NBS} + \text{CNBS}$ (Parallelreaktion))

Wie sich zeigt, beschreibt das Modell (parallele und sequentielle Reaktionen) den zeitlichen Verlauf der Meßwerte im Grundsatz richtig. Die Zeitkonstante des Abbaus der Einzelstoffe und die

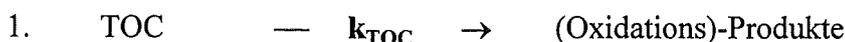
Ausbeutefaktoren mit den jeweiligen Standardabweichungen sind in Tabelle 5 für den Anfangs-pH 4 zusammengestellt (siehe Tabelle 52 im Anhang B und Kapitel 7.5). Sie zeigen eine Streuung unterhalb 10%. Die gemessenen Konzentrationen der Einzelstoffe dagegen (siehe Tabelle 4) sind mit einer höheren Streuung (bis zu 25%) behaftet. Das zahlenmäßig bessere Ergebnis bei der Berechnung der Zeitkonstanten dürfte vor allem darauf beruhen, daß hier wesentlich mehr Meßpunkte (40 statt nur 3 bis 5) ausgewertet wurden.

Konstante	Zeitkonstante [s^{-1}]/ Ausbeutefaktor	Standardabweichung	
		Absolutwert	in [%]
k_{NSBS}	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	4
α_{NBS}	0,19	0,01	5
α_{CNBS}	0,075	0,003	4
k_{NBS}	$0,86 \cdot 10^{-4}$	$0,08 \cdot 10^{-4}$	9
k_{CNBS}	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-4}$	7

• **Berechnung der Zeitkonstante der Pauschalmeßgrößen**

Die mathematische Beschreibung der Elimination der Pauschalmeßgrößen während der Naß-oxidation kann sich als sehr kompliziert erweisen, sobald die der Reaktion unterliegenden Stoffe im sequentiellen oder parallelen Reaktionsschritten Abbauprodukte bilden, deren Abbaugeschwindigkeit sich deutlich von den Anfangsstoffen unterscheidet. Betrachtet man die Tabelle 5, so unterscheiden sich die Zeitkonstanten der drei Einzelverbindungen von einander um Faktoren ($\text{NSBS/NBS} \approx 10$, $\text{NSBS/CNBS} \approx 6$, $\text{CNBS/NBS} \approx 2$ und z. B. $\text{pNTS/NSBS} \approx 4$ (siehe Kapitel 6.6.4)). Die Beschreibung der Konzentration der Pauschalmeßgrößen mit dem Zeitgesetz erster Ordnung ist dann geeignet, wenn das Edukt wesentlich langsamer als seine Oxidationsprodukte abgebaut wird (geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Die beobachtbare TOC-Abnahme stammt dann, weil es sich um Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen handelt, überwiegend aus der schnellen Oxidation der Primärprodukte. Anders ausgedrückt, das Edukt wird nach dem ersten Oxidationsschritt so schnell total mineralisiert, daß der gesamte Vorgang praktisch wie eine einzige Reaktion sich auswirkt. Im anderen Fall könnte eine genaue Beschreibung nur dann möglich sein, wenn Zeitkonstanten aller Hauptprodukte bekannt sind. Dies ist in einem komplexen Abwasser nicht der Fall und die einfache Modellierung wird immer mit größeren Fehler behaftet. Immerhin gibt sie eine Schätzung des Konzentrationsverlaufes. Man beobachtet dabei, daß die Abweichungen im Verlauf der Reaktion immer größer werden.

Ein Zeitgesetz 1. Ordnung für die TOC-Elimination (siehe Kap. 7.2b) entspricht folgenden Schema:



Wenn man annimmt, daß „AOX“ bei der Oxidation von „TOC“ gebildet wird und oxidativ weiter reagieren kann, dann gilt:



2.2. AOX — k_{AOX} → AOX-Abbau

Man müßte eigentlich in 1. ein Δ TOC für die AOX-Elimination berücksichtigen, was jedoch nicht möglich ist, weil man die mit 2.1 verbundene TOC-Elimination nicht kennt und bei Gemischen nicht ermitteln kann. Insofern ist dieser einfache Ansatz von vornherein unvollständig, wenn jedoch der AOX-Abbau sehr langsam verläuft, würde sein Beitrag zur TOC-Elimination keine Rolle spielen. Nur die Auswertung der Experimente kann zeigen, ob die Verhältnisse so einfach sind. Aus den entsprechenden Differentialansätzen ergibt die Integration folgende Beziehungen:

a) TOC-Elimination:

$$c_{TOC} = c_{TOC_0} \cdot e^{-k_{TOC} \cdot t}$$

b) AOX-“Verhalten“:

$$c_{AOX}(t) = c_{AOX_0} \times e^{-k_{AOX} \times t} + \frac{k_{AOX} - B \times c_{TOC_0}}{k_{AOX} - k_{TOC}} \times (e^{-k_{TOC} \times t} - e^{-k_{AOX} \times t})$$

Betrachtet man den TOC-Abbau bei der Naßoxidation von Einzelstoffen (Abbildung 6a), dann findet man zwei verschiedene Verläufe. Während der TOC bei der Naßoxidation von NBS oder CNBS verhältnismäßig gut auf einer Gerade in einer halblogarithmischen Skala liegt, ist das bei NSBS und pNTS nicht der Fall. Nur in der Anfangssteigung könnte man sie mit einer Gerade beschreiben. Dieser Sachverhalt läßt sich mit den Erkenntnissen des Kapitels 6 erklären. Bei der Naßoxidation von NSBS und pNTS werden Produkte gebildet, unter anderem NBS und CNBS, welche wie auch Abbildung 6a zeigt langsamer als die Edukte abgebaut werden. Daher wird im Lauf der Versuchszeit die Abweichung des TOC vom linearen Verlauf immer größer.

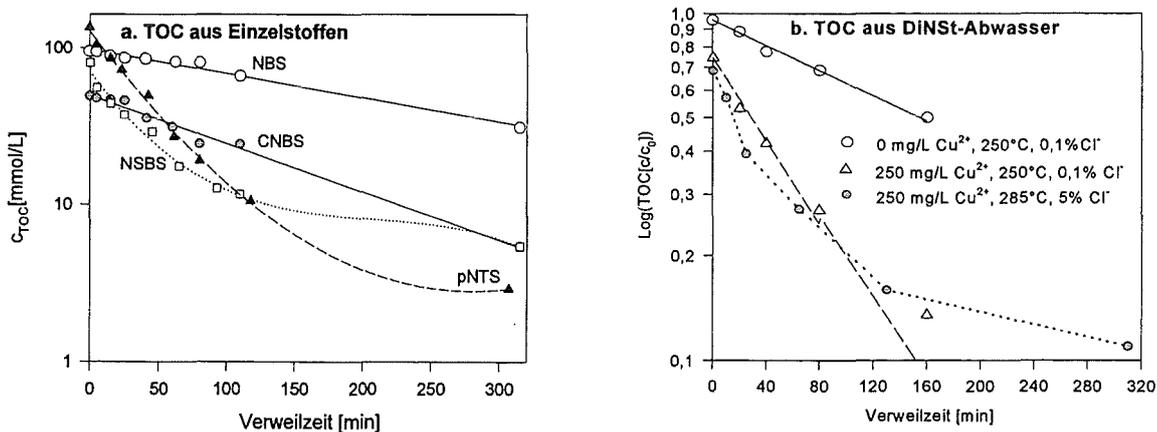


Abbildung 6 Vergleich des kinetischen Modells 1. Ordnung mit den Meßdaten des TOC bei der Naßoxidation der Einzelstoffe und des DiNSt-Abwassers.

Betrachtet man den TOC-Abbau von DiNSt-Abwasser, so findet man, daß bei der Reaktionstemperatur von 250°C und 0,1% Chlorid (Abbildung 6b) die Linearität bis zu einer Verweilzeit von 80 min recht gut ist, aber bei 285°C und in Gegenwart von 5% Chlorid das Modell von den Meßwerten beträchtlich abweicht. Es zeigt sich mindestens, daß die Anfangssteigung bis zu einer Verweilzeit von 25 min sich mit dem Modell beschreiben läßt. Eine identische, wie bei NSBS und pNTS, Erklärung kann angewandt werden, da sie Hauptinhaltsstoffe des Abwassers sind (Zusammensetzung des Abwassers siehe Kapitel 4.1). Da für die AOX-Betrachtung

die ersten 25 min von größter Bedeutung sind, wurde der AOX-Verlauf mit der Zeitkonstante des TOC-Abbaus aus der Anfangssteigung modelliert. Die Einführung mehrerer Konstanten und komplizierter Modellen führt leider zu keinem verbesserten Ergebnis.

Auf diese Art (aus der Anfangssteigung) berechnete Zeitkonstanten (Siehe Kapitel 7.3) sind mit folgenden Standardabweichungen behaftet (Tabelle 6).

Tabelle 6				
Zeitkonstanten des TOC-Abbaus bei der Na ₂ S ₂ O ₈ -Oxidation des DiNSt-Abwassers.				
(Zeitkonstante berechnet aus der Anfangssteigungen, Angaben in Klammern)				
Cu ²⁺	250°C (bis 80 min)		285°C (bis 25 min)	
[mg/L]	0,1% Cl ⁻	5% Cl ⁻	0,1% Cl ⁻	5% Cl ⁻
0	0,70 ± 0,03 · 10 ⁻⁴	0,65 ± 0,01 · 10 ⁻⁴	4,7 ± 0,8 · 10 ⁻⁴	2,7 ± 0,1 · 10 ⁻⁴
250	2,3 ± 0,1 · 10 ⁻⁴	1,1 ± 0,1 · 10 ⁻⁴	7,8 ± 0,6 · 10 ⁻⁴	3,5 ± 0,2 · 10 ⁻⁴

Die Ursache der Abweichungen wird verständlicher, wenn man den TOC-Abbau mit dem Abbau und der Bildung des AOX verbindet und zusätzlich noch das Verhalten der Einzelstoffe einbezieht. Dieser Sachverhalt wird in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben. Abweichungen von dem Zeitgesetz erster Ordnung am Ende der Reaktionszeit sind auch in der Literatur beschrieben^{12, 65)}. Willms et al.⁶⁵⁾ erklären das mit dem unproduktiven „Verbrauch“ eines Teils der Radikale durch die Abbauprodukte. Bei den Untersuchungen des CSB-Abbaus hat Chowdhury¹²⁾ festgestellt, daß die Reaktion in den ersten 30 min sehr schnell verläuft. Danach wird sie langsamer, so daß nach 60 min nur noch eine sehr kleine Abnahme von CSB zu beobachten war. Die CSB-Abnahme konnte mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden, wobei der Verlauf der Kurve $\lg(c/c_0) = f(\text{Verweilzeit})$ aus zwei Geraden besteht. Er schließt daraus auf das Vorliegen von zwei Stufen der Reaktion, eine erste, schnelle Anfangsreaktion und eine zweite, langsamere Reaktion.

Betrachtet man das angenommene einfache Modell für die zusammengesetzten Reaktionen für die Beschreibung des AOX (Siehe Kap. 7.1 und Anhang A), so läßt sich, wie Abbildung 7 zeigt, der AOX-Verlauf des DiNSt-Abwassers, besonders in Gegenwart von 100 und 250 mg/L Cu²⁺ überraschend gut beschreiben. Die Abweichungen werden beträchtlich, wenn 500 mg/L Cu²⁺ anwesend sind.

Bei Abwesenheit von Kupferionen (es wird nur der anfänglich vorhandene AOX abgebaut) läßt sich der AOX-Verlauf, ähnlich wie beim TOC nicht mit einer Gerade beschreiben. Da bei der Optimierungsrechnung eine Zeitkonstante des Abbaus für den AOX erforderlich war, wurden die Meßwerte bis 65 min mit einem Zeitgesetz 1. Ordnung ausgewertet. Man kann in der Abbildung erkennen, daß bis zu dieser Zeit ein derartiges Modell den zeitlichen Verlauf brauchbar beschreibt.

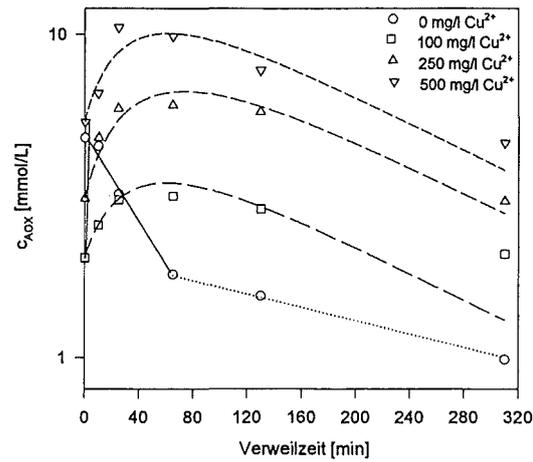


Abbildung 7 **Vergleich des kinetischen Modells 1. Ordnung (mit parallelen und sequentiellen Reaktionsschritten) mit den Meßdaten des AOX bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. (285°C, 5% Chlorid, Anfangs-pH 3)**

4. Untersuchungen zur AOX-Bildung anhand des zeitlichen Verlaufes von TOC und AOX während der Naßoxidation von "Dinitrostilben"-Abwasser

Ziel dieses Abschnittes war es, den qualitativen Nachweis der vermuteten AOX-Bildung bei der Naßoxidation des Abwassers aus der Farbstoffproduktion zu erbringen. Dazu ist der Einfluß der Chlorid- und Kupferkonzentration auf das Verhalten des AOX und auf den TOC-Abbau zu untersuchen. Als Basis zur Klärung der Reaktionswege sollten, soweit erforderlich, die Inhaltsstoffe des Abwassers sowie die bei der Naßoxidation entstandenen Produkte identifiziert werden.

4.1. Charakterisierung des Abwassers

Das für die Untersuchungen verwendete Prozessabwasser entsteht bei der Herstellung eines Zwischenproduktes. Es enthält vorwiegend aromatische Sulfonsäuren, die in einer Extraktionsanlage aus dem Abwasser mit Tri-n-octylamin (TOA) in Xylol extrahiert und dann aus der organischen Phase in ein Zehntel des ursprünglichen Volumens rückextrahiert werden. Das so erhaltene Konzentrat, im folgenden als DiNSt-Abwasser bezeichnet, wird in der Naßoxidationsanlage, gemischt mit anderen Abwässern, behandelt. Seine Inhaltsstoffe sind biologisch sehr schlecht abbaubar, nur 10% des TOC werden im Zahn-Wellens Test (ZWT) nach 6 Tagen eliminiert.

Das Konzentrat ist durch folgende Summenparameter charakterisiert:

Parameter	TOC	AOX	CSB	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	pH
Konz. [g/L] ±10%	56	1,4	154	9,2	2,8	10

Mit Hilfe der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) konnten durch Vergleich mit authentischem Material sieben Einzelstoffe identifiziert werden (Abbildung 8). Es handelt sich um aromatische Nitrosulfonsäureverbindungen und um 2,6-Dichlornitroanilin.

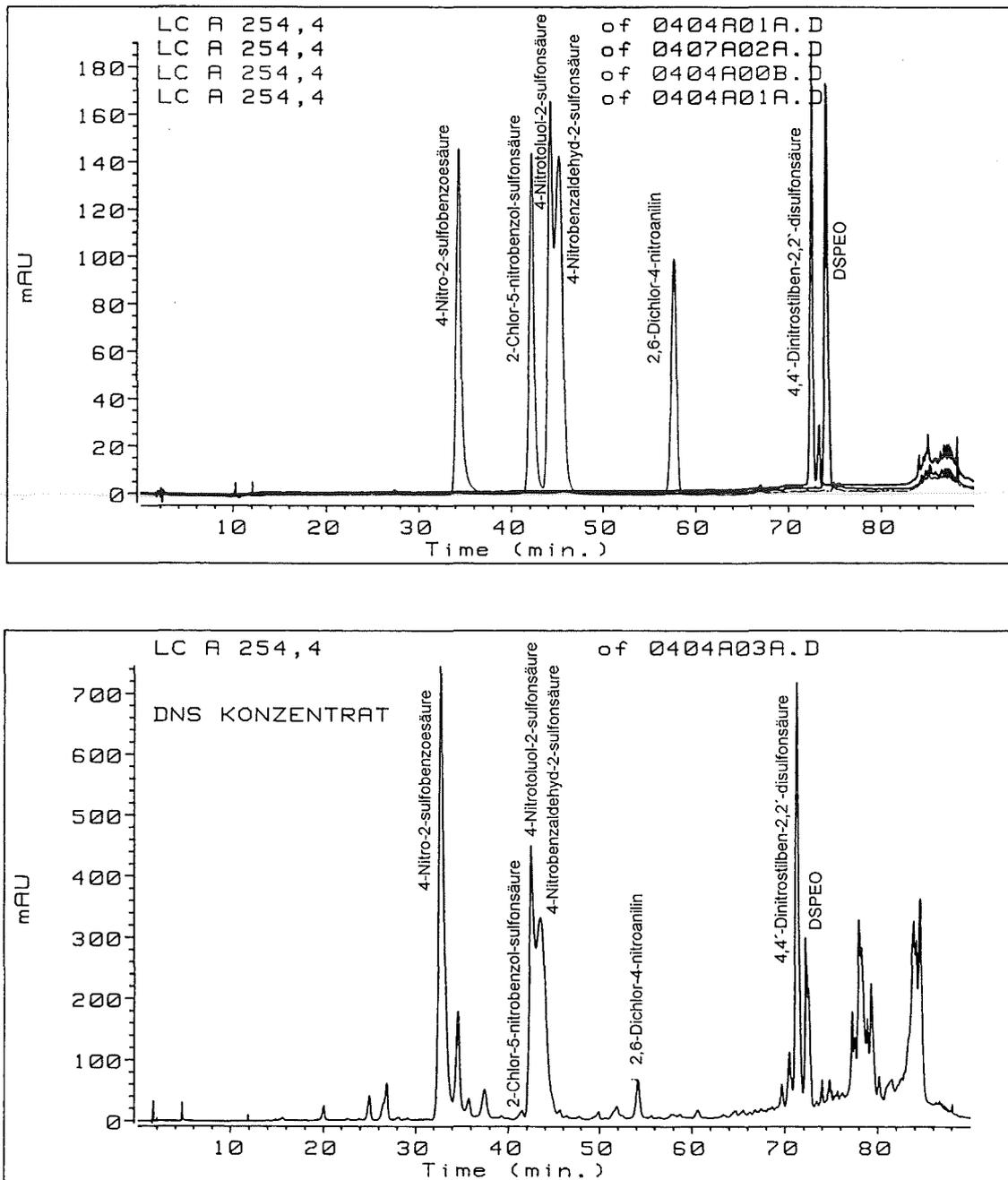


Abbildung 8 **Oben: das HPLC-Chromatogramm der Einzelstoffe,**
unten: das HPLC-Chromatogramm des "DiNSt"-Abwassers.
 (Arbeitsbedingungen siehe Kapitel 8.5)

Die Ergebnisse der quantitativen Erfassung, die mit einem Fehler von $\pm 5\%$ gelang, sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Etwa 95% des gemessenen TOC und 34% des gemessenen AOX konnten den identifizierten Einzelstoffen zugeordnet werden.

Tabelle 7 Konzentrationen der Einzelstoffe im "DiNSt"-Abwasser, „na“ bedeutet quantitativ nicht auswertbar		
Bez.	Einzelstoff	Konzentration [g/L]
I	1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid	10,1
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3,0
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1,7
IV	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1,04
V	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1,3
VI	2,6-Dichlor-nitroanilin	0,2
VII	2-Chlor-5-Nitrobenzol-sulfonsäure	na
	TOC gemessen	6,8
	TOC aus Verbindungen I bis VI	6,5
	AOX gemessen	0,2
	AOX aus Verbindung VI	0,07

Da das Konzentrat durch die Extraktion mit technischen Xylol und Tri-n-octylamin belastet war, sind die durch HPLC nicht erfaßten TOC-Anteile zum Teil auf Xylolisomere, Toluol und TOA zurückzuführen. Eine GC-Analyse ergab, daß ihr Anteil im Abwasser ca. 400 mg/L beträgt, was < 0,5% des TOC entspricht.

Unter den identifizierten Produkten stellt 1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid die Hauptkomponente dar. Die Konzentrationen der anderen Einzelstoffe (II bis V) liegen im Bereich 1 bis 3 g/L und können damit wesentlich zur Produktbildung beitragen. Als chlororganische Verbindung wurde 2,6-Dichlor-nitroanilin quantifiziert; dessen Stoffmenge deckt allerdings nur 30% des AOX-Wertes ab und es müssen noch weitere chlororganische Verbindungen vorliegen. Von diesen konnte lediglich 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure mit der HPLC-Analytik erkannt aber nicht quantifiziert werden. Aus der Peakhöhe (Abbildung 8) ist zu schließen, daß sie nur in einer geringen Konzentration vorliegt.

4.2. Versuchsdurchführung

Für sämtliche Versuche wurde die gleiche Abwassercharge eingesetzt. Jeweils 350 ml des entsprechend Abschnitt 3.2 verdünnten Abwassers wurden, um realitätsnahe Sulfatkonzentration zu erreichen, mit so viel wasserfreiem Natriumsulfat versetzt, daß der Gesamtsulfatgehalt bei 25 g/L lag. Zur Einstellung der Chloridkonzentration wurde Natriumchlorid verwendet. Da das Konzentrat nicht chloridfrei war, lag die kleinste realisierbare Chloridkonzentration bei 0,1%. Die gewünschte Kupferkonzentration wurde mit CuSO₄-Lösung eingestellt. Nach Einstellen des pH mit 20%-iger H₂SO₄ auf ca. 3 wurde die Lösung mit deionisiertem Wasser im Meßkolben zu 2 l aufgefüllt und zum Schluß der pH-Wert mit 1N H₂SO₄ oder 1N NaOH auf 3,00 ± 0,05 korrigiert.

Das Spektrum der angewandten Versuchsbedingungen ist in Tabelle 8 zusammengestellt. Es umfaßt u. a. Kupferkonzentrationen von 0 bis 500 mg/L; der Einfluß höherer Konzentrationen von 750 und 1000 mg/L wurde ebenfalls getestet, aber im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr untersucht, weil dabei nach dem Abkühlen auf den Autoklavenwänden ein schwarzer Belag aus CuO auftrat und somit die effektiv wirksame Kupfer(II)konzentration unsicher ist. (Bis zu der Konzentration von 500 mg/L waren keine Ausfällungen von CuO zu beobachten).

Eine Verweilzeit von 0 min bedeutet, daß der Autoklav nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur sofort wieder abgekühlt wurde.

Veränderte Größen	Parameter	
Temperatur [°C]	250	285
Betriebsdruck [bar]	90	120
Chloridkonzentration [%]	0.1, 5	0.1, 1, 2.5, 3.5, 5
Kupfer(II)konzentration [mg/L]	0, 500	0, 100*, 250*, 500
Verweilzeit [min]	0, 20, 40, 80, 160	0, 10, 25, 65, 130, 310
Aufheizzeit [min]	19	30
* Mit dieser Kupferkonzentrationen wurden die Untersuchungen nur mit 0,1% und 5% Chlorid durchgeführt		

4.3. Einfluß der Kupferkonzentration auf die Elimination von TOC und AOX bei 250°C und 285°C

Die Versuche wurden bei 0,1% Chlorid, der niedrigsten mit dem Abwasser erreichbaren Konzentration, und bei 5% Chlorid, der für das Zulaufabwasser der technischen Anlage repräsentativen Konzentration, ausgeführt. Es erschien zweckentsprechend, auch in diesem, dem Kupfereinfluß gewidmetem Abschnitt diese beiden Variationen zu untersuchen, da die Elimination und eventuelle Bildung von AOX stark von den Chlorid- und Kupferkonzentrationen abhängen sollten.

a. Untersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 250°C

• TOC-Elimination

Der Verlauf der TOC-Elimination in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Verweilzeit ist in Abbildung 9a und 9b dargestellt. Zeitpunkt „null“ ist das Ende der Aufheizphase, d.h. 19 min nach Anschalten der Apparatur.

In Gegenwart von 0,1% Chlorid (Abbildung 9a) und Abwesenheit von Cu^{2+} beträgt die TOC-Elimination in der Aufheizphase (Verweilzeit 0) 5% des TOC, in Gegenwart von Kupferionen, fast unabhängig von den eingesetzten Konzentrationen (100 bis 500 mg/L) dagegen ca. 25%. Am Ende der Reaktionszeit (160 min) lag sie ohne Kupfer bei 50% und mit Kupfer bei

86%. Auch hier ist kein Einfluß der unterschiedlichen Kupferkonzentration festzustellen. Bei 5% Chlorid hingegen bewirkt Kupfer nur noch eine Verbesserung der TOC-Elimination in der Aufheizphase um maximal 10% und am Ende der Reaktionszeit (160 min) um 5% (50% des TOC wurde abgebaut, Abbildung 9b).

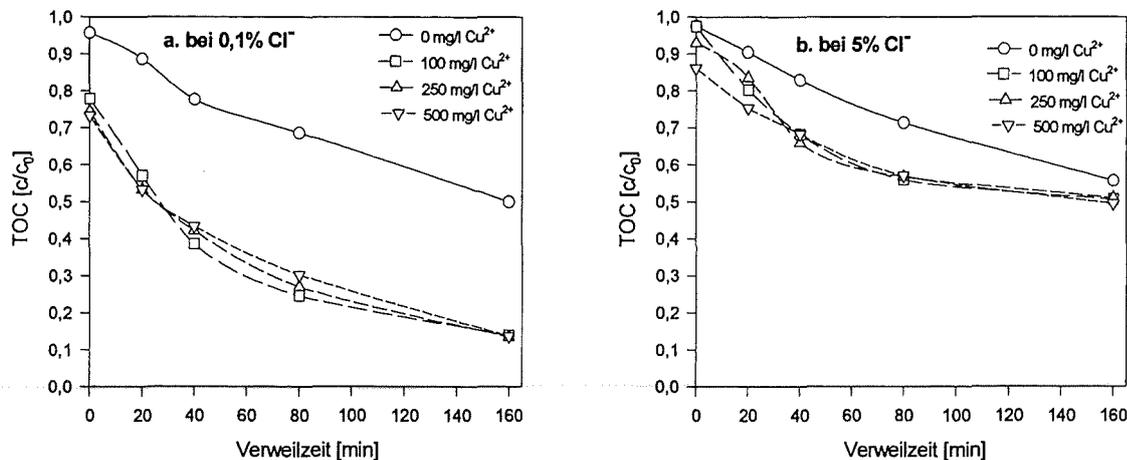


Abbildung 9 TOC-Eliminationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupfer(II)konzentration. (250 °C, 90 bar, Ausgangs-pH 3. a: $c_0=7000$ mg/L, b: $c_0=6830$ mg/L, Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 19 min.)

Kupfer bewirkt insgesamt gesehen eine bedeutende Verbesserung der TOC-Elimination, das ist auch der Grund, warum es in der technischen Anlage verwendet wird. Eine Erhöhung der Chloridkonzentration von 0,1 auf 5% verringert die Wirkung der Kupferkatalyse auf ca. 1/3. Eine Steigerung der Kupferkonzentration über 100 mg/L hinaus hat jedoch nur eine geringere Wirkung.

• AOX-Elimination

Der Verlauf der AOX-Werte in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Verweilzeit ist in Abbildung 10 dargestellt. Ohne Kupferzugabe und bei 0,1% Chlorid (Abbildung 10a) liegt die relative AOX-Restkonzentration nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur bei 0,48, fällt danach stetig und erreicht nach 160 min den Wert 0,04. In Gegenwart von Kupfer dagegen werden in der Aufheizphase ca. 80% des AOX eliminiert, unabhängig von der eingesetzten Kupferkonzentration.

Im weiteren Verlauf der Reaktion nimmt bei 100 mg/L Cu^{2+} die relative AOX-Restkonzentration stetig weiter ab bis auf 0,08 nach 160 min. Bei 250 und 500 mg/L Cu^{2+} jedoch tritt nach 20 min ein Minimum des AOX auf (Maximum der AOX-Elimination), danach steigt er wieder an; in Gegenwart von 500 mg/L Cu^{2+} wird dabei eine „Restkonzentration“ von 0,3 erreicht. Bei 5% Chlorid und Abwesenheit von Kupferionen (Abbildung 10b) wird nach Ende der Aufheizphase eine relative AOX-Restkonzentration von ca. 0,5 und danach ihre stetige weitere Verminderung beobachtet.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es in Gegenwart höherer Kupferkonzentrationen (>100 mg/L) auch bei sehr geringer Chloridkonzentration zu einer Neubildung von AOX kommt. Bei 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} liegen am Ende der Reaktion (nach 160 min) sogar 40% mehr AOX als in der eingesetzten Probe vor.

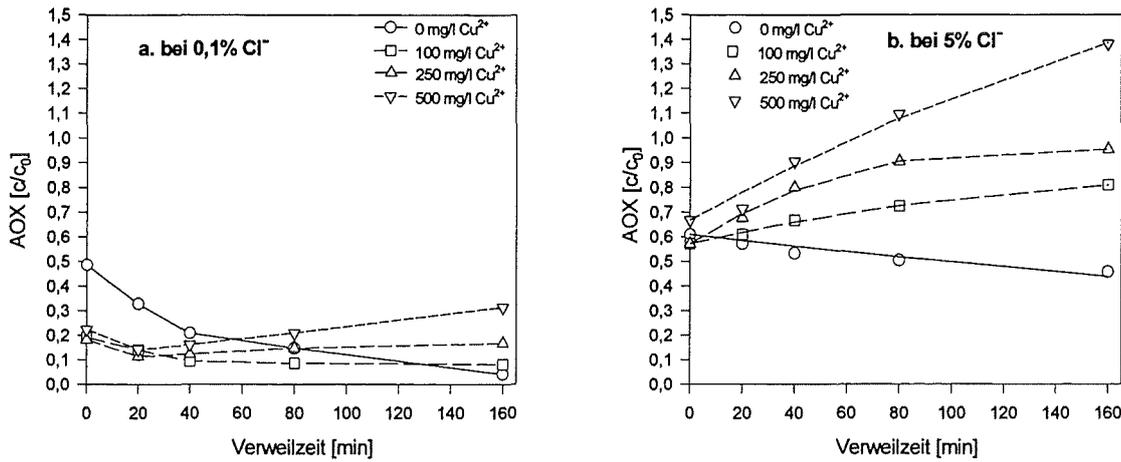


Abbildung 10 **AOX-Konzentrationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupfer(II)konzentration.** (250°C, 90 bar, Ausgangs-pH 3. Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 19 min $c_0=210$ mg/L.)

Andererseits ist der relative Abbau chlororganischer Verbindungen (im untersuchten Abwasser !) in der Aufheizphase auch unter dem Einfluß erhöhter Chloridkonzentrationen besser als der TOC-Abbau; z. B. werden bei 5 % Chlorid ohne Kupfer ca. 50% des AOX aber nur ca. 2 % des TOC eliminiert.

b. Untersuchungen bei einer Reaktionstemperatur von 285°C.

• TOC-Elimination

Der Konzentrationsverlauf des TOC in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Kupferkonzentration ist in den Abbildungen 11a und 11b dargestellt. Zeitpunkt „null“ ist das Ende der Aufheizphase, d.h. 30 min nach Anschalten der Apparatur.

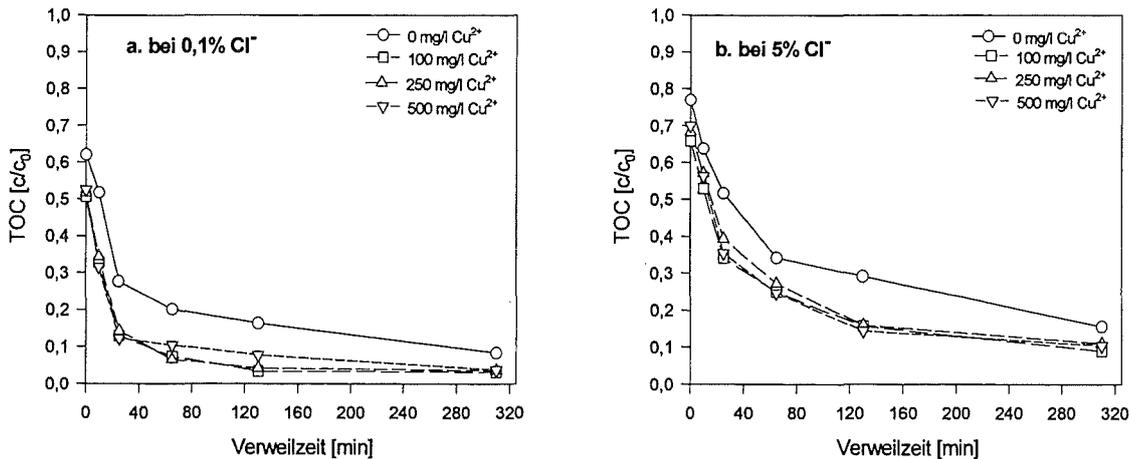


Abbildung 11 **TOC-Eliminationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupfer(II)konzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3. Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 30 min, $c_0=7070$ mg/L.)

Die Meßkurven lehren, daß der Einfluß des Kupfers bei 285°C ebenso wie bei 250°C im Bereich 100 bis 500 mg/L gleich groß ist. Für die Eliminationswirkung ergeben sich folgende

Zahlen der relativen Elimination, wobei für einen besseren Vergleich die Werte der 285°C-Versuche bei 160 min Reaktionszeit abgelesen wurden (Tabelle 9):

Tabelle 9 Relative TOC-Elimination in Abhängigkeit von Kupfer- und Chloridkonzentration nach Ende der Aufheizphase und nach 160 min Verweilzeit			
Chlorid [%]	Kupfer [mg/L]	relative Elimination Ende Aufheizphase	
		250 °C	285 °C
0,1	ohne	0.10	1*
0,1	100..500	≈0.66	≈1.26
5	ohne	0.07	0.57
5	100..500	≈0.18	≈0.84
		relative Elimination nach 160 min Reaktionszeit	
0.1	ohne	0.54	1**
0.1	100..500	≈1.05	≈1.13
5	ohne	0.18	0.85
5	100..500	≈0.61	≈1.04
(*: Bezugswert 38 %; **: Bezugswert 82%)			

Die TOC-Elimination ist bei 285°C erheblich besser als bei 250°C. Der relative Unterschied zwischen 0.1 % und 5 % Chlorid ist bei beiden Temperaturen von ähnlicher Größe. In der Reaktionsperiode zwischen 160 und 310 min tritt nur noch ein geringer Abbau auf; am Versuchsende (nach 310 min) sind bei 5 % Chlorid ohne Kupfer 84 % und mit Kupfer 90% des TOC eliminiert, also nur wenig mehr als nach 160 min (73 bzw. 84 %).

• AOX-Elimination

Der Konzentrationsverlauf des AOX in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Kupferkonzentration ist in den Abbildungen 12a und 12b dargestellt. Die Daten der AOX-Elimination nach der Aufheizphase und nach Versuchsende sind in Tabelle 5 im Anhang B zusammengestellt.

Der wohl auffälligste Befund ist das Auftreten eines Maximums des AOX bei Gegenwart von Kupfer in den ersten 40 Minuten der Reaktion, und zwar bei allen Cu-Konzentrationen. Der höchste gemessene Wert entspricht ca. 230 % des AOX des eingesetzten Abwassers! Ein Vergleich der Kurven in beiden Diagrammen zeigt, daß der AOX mit der Kupferkonzentration ansteigt. Bei 0,1 % Chlorid ist der Unterschied am Versuchsende zwischen 250 mg/L Cu²⁺ und 500 mg/L Cu²⁺ noch klein, bei 5 % Chlorid macht er jedoch ca. 30 % aus. Mit der höchsten Kupferkonzentration (500 mg/L) tritt zwischen Ende der Aufheizphase und dem Versuchsende praktisch keine AOX-Elimination mehr auf; bei 5 % Chlorid wird durch den Naßoxidationsversuch netto kein AOX eliminiert.

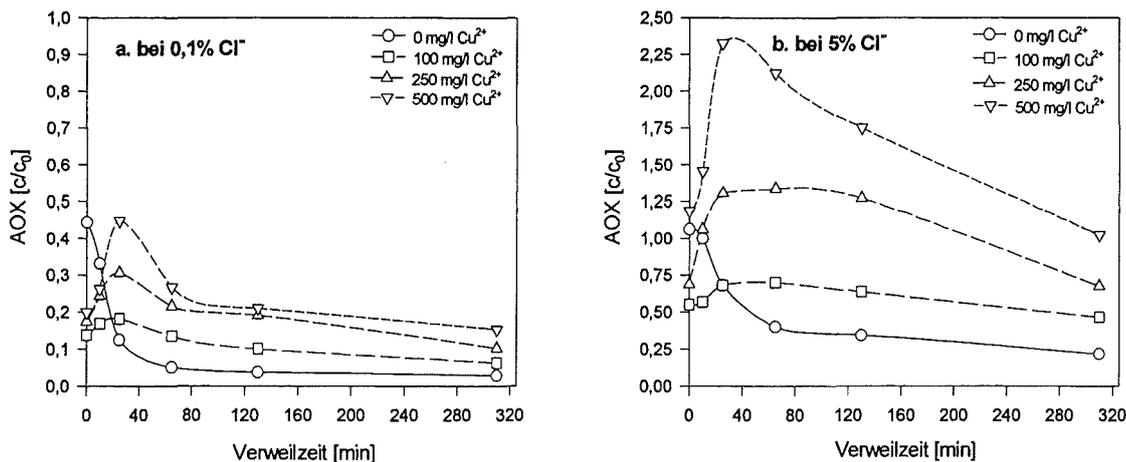


Abbildung 12 **AOX-Eliminationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupfer(II)konzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3, Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 30 min, $c_0=160$ mg/L).

Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß in Gegenwart von Kupfer und Chlorid sowohl Abbau als auch Bildung von AOX eintritt. Die Bildungsreaktion ist offenbar am intensivsten in der Anfangsphase der Oxidationsreaktion nach Erreichen der Reaktionstemperatur.

4.4. Einfluß der Chloridkonzentration auf die Elimination von TOC- und AOX bei 285°C

Zweck der Untersuchungen dieses Abschnittes ist es, den Einfluß der Chloridkonzentration auf die Naßoxidation im Bereich 0,1 bis 5% aufzuklären. Es wurden jeweils eine Serie ohne Kupferzugabe und eine mit Zugabe von 500 mg/L Cu²⁺ ausgeführt.

a. TOC-Elimination

Der Verlauf der TOC-Elimination in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Chloridkonzentration, bei 285°C, Ausgangs-pH 3 ist in den Abbildungen 13a und 13b dargestellt. Zeitpunkt „null“ ist das Ende der Aufheizphase, d.h. 30 min nach Anschalten der Apparatur.

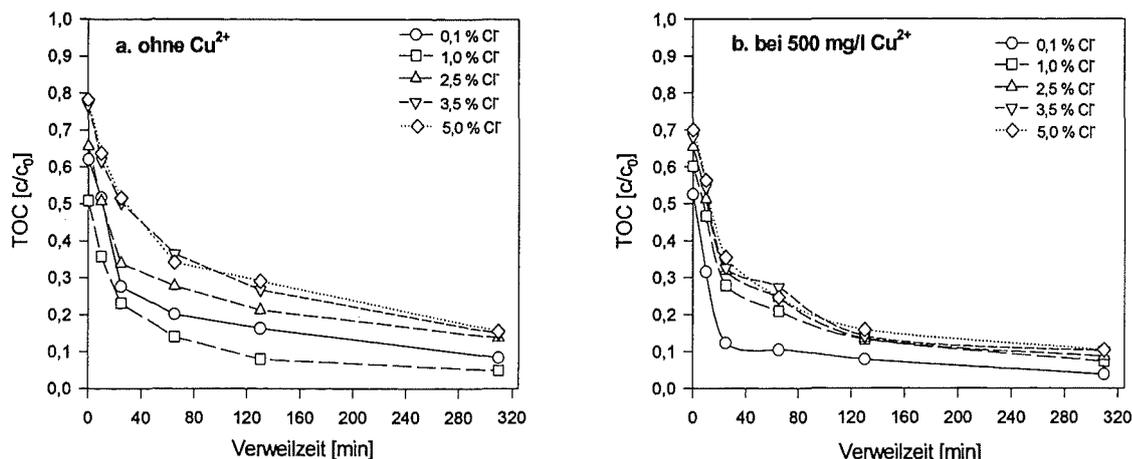


Abbildung 13 TOC-Eliminationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration. (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3. Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 30 min, $c_0=7070$ mg/L).

Die Konzentrations/Zeit-Kurven zeigen keine signifikanten Überschneidungen, so daß die Ergebnisse anhand der Werte für den Zeitpunkt „null“ und das Versuchsende (310 min) besprochen werden können (Tabelle 10).

Chlorid [%]	TOC-Elim. [%] ohne Cu^{2+}		TOC-Elim. [%] bei 500 mg/L Cu^{2+}	
	Zeitpunkt „null“	nach 310 min	Zeitpunkt „null“	nach 310 min
0,1	38	92	48	96
1,0	49	93	40	93
2,5	34	86	34	91
3,5	23	85	32	90
5,0	22	84	30	90

Ein beträchtlicher TOC-Abbau findet schon in der Aufheizphase und zwar bis zu 50% des Endabbaus statt. Bei Abwesenheit von Kupfer verringert er sich mit steigender Chloridkonzentration auf 22%, in Gegenwart von 500 mg/L Cu^{2+} auf 30% des Endabbaus. Die Ergebnisse zeigen, daß man die Aufheizphase für den TOC-Abbau in einer technischen Anlage auch berücksichtigen muß.

Mit einer Ausnahme ist die TOC-Elimination um so schlechter, je mehr Chlorid anwesend ist. Die Ausnahme liegt bei den Experimenten ohne Cu^{2+} -Zugabe vor, hier sind die Meßwerte der Elimination bei 0,1% Chlorid etwas niedriger als bei 1% Chlorid; es könnte sich auch um eine nicht erkannte experimentelle Unregelmäßigkeit handeln, z. B. bei der Probenahme oder der Temperaturführung in der Aufheizphase. Die Zugabe von 500 mg/L Cu^{2+} (als Sulfat) beschleunigt erkennbar die Oxidation so weit, daß praktisch die Hemmung durch steigende Chloridkonzentration kompensiert, ja überkompensiert wird. Gegen das Versuchsende hat Kupfer die Wirkung, daß der Einfluß des Chlorids immer kleiner wird, die Meßkurven für 1% und 5% Chlorid liegen nahe beieinander.

Ein auffälliger Effekt ist die „Stufe“ in den Kurvenverläufen in den Versuchen mit Kupferzugabe bei ca. 40 min Verweilzeit. Zwischen 20 und 70 min Verweilzeit vermindert sich der TOC nur sehr wenig. Einen Hinweis auf die Ursache liefert die Betrachtung des AOX.

b. AOX-Elimination

Die Verläufe der AOX-Elimination in Abhängigkeit von der Verweilzeit und der Chloridkonzentration bei 285°C und Ausgangs-pH 3 sind in den Abbildungen 14a und 14b dargestellt.

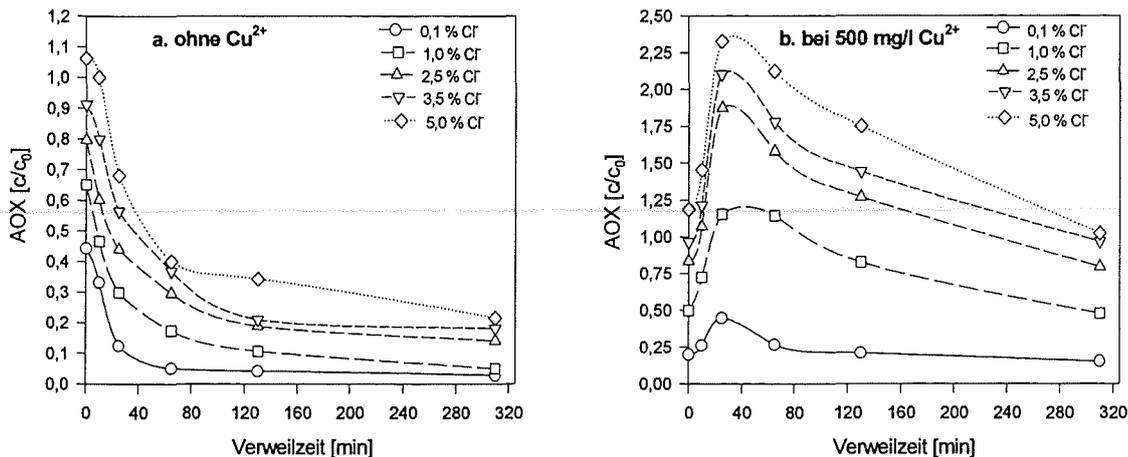


Abbildung 14 **AOX-Eliminationsverlauf im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3. Verweilzeit Null ist der Zeitpunkt nach dem Abschluß der Aufheizphase von 30 min.)

Das AOX ist innerhalb der Meßgenauigkeit um so größer, je größer die Chloridkonzentration ist. Auch hier beobachtet man ein Maximum nach ca. 25 min bei 500 mg/L Cu²⁺. Wie Abbildung 15 zeigt, ist der Anstieg monoton und flacht gegen höhere Chloridkonzentrationen ab. Auffälligerweise gilt das ebenso für die Höhe der Maxima.

Diese Versuchsserie zeigt nochmals und besonders eindrucksvoll die „Bildung“ von AOX, also die von organischen chlorierten Stoffen. Aus der Beobachtung, daß Endwert und Maximalwert des AOX die gleiche Abhängigkeit von der Chloridkonzentration zeigen, ist zu schließen, daß besonders die AOX-Bildungsreaktion durch höhere Chloridkonzentrationen gefördert wird.

Interessant ist auch, daß am Ende der angewandten Reaktionszeit, nach immerhin 310 Minuten, der AOX bei Gegenwart von Kupfer deutlich höher ist als ohne Kupfer, für den TOC gilt ja das Gegenteil. Ferner fällt die AOX-Kurve nach Erreichen des Maximums zunächst schnell und dann deutlich langsamer ab. Diese Sachverhalte sprechen dafür, daß mehrere, sich in ihrer Oxidationsgeschwindigkeit unterscheidende chlorierte Stoffe entstehen. Zwar könnten auch mehrere, verschieden schnelle Chlorierungsreaktionen vorliegen und sich mit der Abbaureaktion überlagern, gegen Ende der Oxidationsreaktion liegt jedoch nur noch wenig organische Substanz vor und diese Möglichkeit ist daher eher unwahrscheinlich.

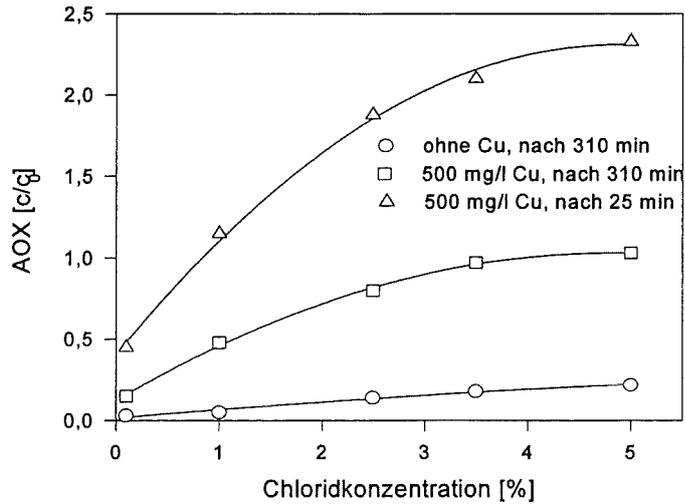


Abbildung 15 **AOX-Elimination im "DiNSt"-Abwasser in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3, nach 310 min mit und ohne Cu²⁺ und nach 25 min mit 500 mg/L Cu²⁺)

In der relativ schnellen Bildung erheblicher Mengen chlorierter Stoffe dürfte auch die Erklärung für das Auftreten der „Stufe“ in der TOC-Abbaukurve liegen (Abbildung 13b). Diese würde z. B. dann auftreten, wenn Mineralisierung und Chlorierung miteinander konkurrieren und die chlorierbaren Abwasserinhaltsstoffe einen erheblichen Anteil des TOC ausmachen. Eine nähere Aufklärung der Vorgänge ist jedoch mit dem Stoffgemisch des Abwassers schwierig und das führte zu dem Entschluß, der Untersuchung von Einzelstoffen das Hauptgewicht der weiteren Untersuchungen zu geben.

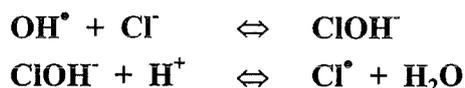
4.5. Diskussion des Verhaltens von TOC und AOX

a. TOC-Abbau

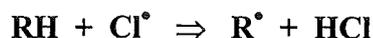
Die Inhaltsstoffe des DiNSt-Abwassers sind bei einer Chloridkonzentration von 5% und 285°C Reaktionstemperatur nur langsam durch Naßoxidation eliminierbar, man benötigt eine Verweilzeit von mehr als 5 Stunden, um 90% zu erreichen. Die Zugabe von Kupfer verbessert das Ergebnis, d. h. beschleunigt die Oxidation, aber nur so weit, daß 90% in 5 Stunden erreicht werden. Die in der Literatur^{9, 10, 19, 22, 41)} beschriebenen Abbauprobungen mit anderen Abwässern zeigten dagegen, daß schon nach einer Verweilzeit von einer bis zwei Stunden und Reaktionstemperaturen zwischen 250 und 280°C in der Regel eine TOC-Elimination bis zu 99% erreicht werden konnte.

Wie zu erwarten war, wirkt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 250°C auf 285°C reaktionsbeschleunigend, und zwar sowohl auf die Elimination des TOC als auch des AOX, gleichzeitig verringert sich die Wirkung der Katalyse.

Chlorid hemmt die Oxidationsreaktionen. Auffälligerweise war jedoch bei 285°C und in Abwesenheit von Kupferionen die Elimination bei 1% Chlorid besser als bei 0,1%. Alle Meßpunkte (6), die in einzelnen Versuchen gewonnen wurden, liegen über den Meßpunkten der Versuche mit 1% Chlorid. Daraus kann angenommen werden, daß ein experimenteller Fehler kaum wahrscheinlich war. Eine mögliche Erklärung hierfür ist nach Jayson³³⁾ die Bildung von Chloratomen. OH-Radikale reagieren schnell mit Chloridionen unter Bildung des unbeständigen Zwischenproduktes ClOH⁻, das schnell wieder zerfällt. Wenn genügend Protonen zur Verfügung stehen, was unter den Naßoxidationsbedingungen der Fall ist, kann es weiter unter Bildung von Chloratomen reagieren.



Die Chlorradikale können eine Radikalkettenreaktion initiieren, indem sie mit organischer Verbindungen laut Yang und Eckert⁶¹⁾ unter Bildung organischer Radikale reagieren:



Wenn diese Interpretation auch für die Inhaltsstoffe des DiNSt-Abwassers zutrifft, würde das eine zusätzliche Oxidationsreaktion sein, die der allgemeinen Hemmung der Oxidation durch Chlorid entgegenwirkt. Die Verhältnisse bei der Naßoxidation sind so kompliziert und die Zusammensetzung des untersuchten Abwassers ist so komplex, daß eine belastbare Erklärung des Befundes mit den verfügbaren Daten nicht möglich ist.

Im Hinblick auf den Arbeitspunkt „Möglichkeiten zur Vermeidung der AOX-Bildung“ wurde der zeitliche Verlauf des TOC zunächst graphisch interpretiert. Trägt man den TOC in halblogarithmischer Darstellung gegen die Verweilzeit auf, so liegen, wie Abbildung 16a zeigt (0,1% Chlorid, 250°C), die Meßpunkte mit akzeptabler Genauigkeit auf Geraden. Das

bedeutet, daß die Gesamtreaktion sich durch ein Zeitgesetz erster Ordnung zumindest näherungsweise und bis einer Verweilzeit von 80 min beschreiben läßt.

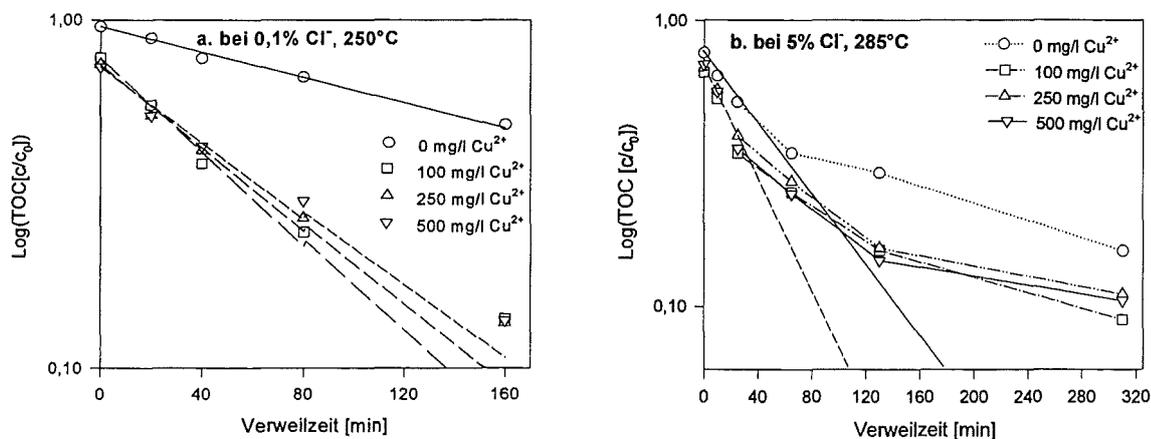


Abbildung 16 Vergleich des kinetischen Modells 1. Ordnung mit den Meßdaten des TOC bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration.

Betrachtet man dagegen den Verlauf des TOC bei 285°C (Abbildung 16b, bei 5% Chlorid), so zeigt sich deutlich, daß die Meßpunkte in der gesamten Verweilzeitperiode nicht auf einer Gerade liegen. In der Anfangsphase (bis 25 min) zeigt der TOC jedoch eine lineare Abnahme im $\lg(c)/\text{Zeit}$ -Diagramm. Wie bereits im Kapitel 3.4 erwähnt, hat Chowdhury¹²⁾ ein ähnliches Verhalten beobachtet, das er mit zwei hintereinander folgenden Reaktionen, die sich mit dem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben lassen, aber unterschiedliche Zeitkonstanten haben. Willms et al.⁶⁵⁾ haben dieses Phänomen mit dem „unproduktiven Verbrauch“ eines Teils der Radikale durch die Abbauprodukte erklärt.

Die Abweichungen können mit der Veränderung der Zusammensetzung des Abwassers während der Naßoxidation erklärt werden. Es wurde schon ausgeführt (Kapitel 3.4), daß derartige Verlauf zu erwarten ist, wenn die Oxidationsprodukte langsamer oxidativ abbaubar sind als die Hauptinhaltsstoffe des Abwassers. Betrachtet man dazu den Verlauf des AOX, so stellt man fest, daß die Abweichungen mit dem AOX in Verbindung gebracht werden können. In den nächsten drei Kapitel werden durch die Einzelstoffuntersuchungen diese Sachverhalte klarer, so daß an dieser Stelle auf eine Diskussion verzichtet werden soll.

Die, wenn auch begrenzt genaue, Beschreibung des TOC-Abbaus mit dem Zeitgesetz erster Ordnung ist wertvoll, da man mit einem einfachen Modell sowohl TOC als auch AOX ausreichend genau beschreiben und mit einer Simulationsrechnung auf Basis der Zeitkonstanten die Möglichkeiten einer besseren AOX-Elimination studieren kann. Dafür wurden die Zeitkonstanten des TOC-Abbaus aus der Anfangssteigung eingesetzt, da diese Reaktionsperiode auch für die AOX-Bildung entscheidend ist und wie man im Kapitel 3.4 erwähnte und man sie mit vertretbarem Aufwand (Überschaubarkeit) und für den Zweck ausreichender Genauigkeit aus den vorliegenden Daten ermitteln kann.

Tabelle 11 enthält die im Kapitel 7.3 berechneten Zeitkonstanten des TOC-Abbaus in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, Chlorid- und Kupferkonzentration für die Anfangsreaktion. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur von 250°C auf 285°C steigt die Zeitkonstante des TOC-Abbaus um den Faktor 4 bis 7 an. Der größte Unterschied, um den Faktor 7, findet

sich bei Abwesenheit von Kupferionen und bei 0,1% Chlorid. Der kleinste Unterschied, um den Faktor 4, tritt bei Abwesenheit von Kupferionen und bei 5% Chlorid auf. In Gegenwart von 500 mg/L Cu²⁺ ist die Zeitkonstante bei 285°C vier mal bei 0,1% Cl⁻ und fünf mal bei 5% Cl⁻ so hoch wie bei 250°C.

Tabelle 11 Vergleich der Zeitkonstanten des TOC-Abbaus bei Reaktionstemperaturen 250°C und 285°C in Abhängigkeit von der Kupfer(II)- und Chloridkonzentration. (Ausgangs-pH 3)		
Bedingungen	Reaktionstemp. 250°C	Reaktionstemp. 285°C
0 mg/L Cu ²⁺ , 0,1% Cl ⁻	0,70 ± 0,03 · 10 ⁻⁴ *)	4,7 ± 0,8 · 10 ⁻⁴ **)
0 mg/L Cu ²⁺ , 5% Cl ⁻	0,65 ± 0,01 · 10 ⁻⁴ *)	2,7 ± 0,1 · 10 ⁻⁴ **)
500 mg/L Cu ²⁺ , 0,1% Cl ⁻	2,1 ± 0,2 · 10 ⁻⁴ *)	9,1 ± 0,4 · 10 ⁻⁴ **)
500 mg/L Cu ²⁺ , 5% Cl ⁻	0,90 ± 0,04 · 10 ⁻⁴ *)	4,3 ± 0,3 · 10 ⁻⁴ **)

*) bis einer Verweilzeit von 80 min, **) bis einer Verweilzeit von 25 min,

b. AOX-“Verhalten“ im Naßoxidationsprozess

Bei der Naßoxidation der Inhaltsstoffe des "DiNSt"-Abwassers wurde in Gegenwart von Chlorid- und Kupferionen die Bildung chlororganischer Verbindungen festgestellt, unabhängig von der angewandten Reaktionstemperatur. Die gebildete AOX-Menge nimmt mit den steigenden Kupfer- und Chloridkonzentrationen zu. Dagegen wird in Abwesenheit von Kupfer, unabhängig von der Chloridkonzentration, keine AOX-Bildung erkennbar. Allerdings hemmen Chloridionen den AOX-Abbau und die Hemmung nimmt mit steigender Chloridkonzentration zu.

Die chlororganischen Inhaltsstoffe des Abwassers werden schon beim Aufheizen weitgehend abgebaut. In der Aufheizphase verläuft ihr Abbau sogar schneller als der entsprechende TOC-Abbau. Der AOX-Abbau kann laut Yang und Eckert⁶¹⁾ durch die Abspaltung von Chlor durch die Bildung von Chlorradikalen erklärt werden, welche die organischen Moleküle verlassen und dadurch auch die radikalische Oxidation begünstigen. Außerdem kann die Dechlorierung laut Schlimm⁴⁷⁾ im reduktiven Abbau durch die Hydrogenolyse, Dimerisierung, Dichloro-Eliminierung und auch durch Hydrolyse oder nukleophile Substitution erklärt werden.

Bei der Reaktionstemperatur von 250°C findet bei 5% Chlorid und bei Kupferkonzentration größer/gleich 250 mg/L eine stetige Zunahme des AOX und der Konzentration von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (Siehe Kapitel 5) im Verlauf der Naßoxidation statt.

Dagegen werden bei 285°C und in Gegenwart von Chlorid und Cu²⁺ gut ausgeprägte Konzentrationsmaxima des AOX beobachtet. Deren Lage ist von der Kupferkonzentration abhängig. Sie verschiebt sich mit steigendem Kupfergehalt in Richtung kürzerer Verweilzeiten. Chlorid hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Lage des Maximums, wohl aber, wie auch Kupfer, auf seine Höhe. In Gegenwart von 5% Chlorid und 500 mg/L Cu²⁺ wurde nach 25 min Verweilzeit fast das 2,5-fache der AOX-Anfangskonzentration gemessen (Siehe Abbildung 15).

Die beobachteten AOX-Maxima bei 285°C können mit folgender Überlegung erklärt werden. Die chlororganischen Stoffe entstehen nicht direkt aus den Ausgangsstoffen, sondern erst aus ihren Oxidationsprodukten. Kupferionen begünstigen die radikalische Oxidation organischer Verbindungen^{44, 45)}, so daß im Verlauf der Naßoxidation auch die Edukte für die Chlorierung gebildet werden, die entweder weiter oxidiert werden oder den Chlorierungsreaktionen unterliegen. Nachdem die Edukte der Chlorierung mit der Zeit durch den oxidativen Abbau oder die Umsetzung zu chlorierten Verbindungen verbraucht werden, wird die Dechlorierung dominant und als sichtbares Ergebnis wird die Abnahme der AOX-Konzentration gemessen. Allerdings ist der Abbau der neu gebildeten chlororganischen Stoffe langsamer als der von den chlororganischen Inhaltsstoffen des DiNSt-Abwassers.

Die schwach ausgeprägten Minima der AOX-Konzentration (Siehe Abbildung 10a) sind nur bei 0,1% Chlorid und 250°C zu sehen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß unter den Bedingungen die Edukte für die Chlorierung zwar langsam gebildet werden, gleichzeitig aber die neu gebildeten chlorierten Stoffe noch langsamer als die anfangs vorhandenen abgebaut werden.

Für den optimalen Abbau des AOX ist die Vermeidung von Chlorid und Kupfer wichtiger als eine höhere Reaktionstemperatur. Ein AOX-Abbau von über 90% findet schon bei 250°C, einer Chloridkonzentration $\leq 0,1\%$ und in Abwesenheit von Kupferionen statt.

c. Umsatzgeschwindigkeit vom AOX

Obwohl die Daten aus dem Abschnitt erst im Kapitel 7 zur rechnerischen Simulation der Abbaubesserung des AOX eingesetzt werden, erscheint es sinnvoll, bei der Betrachtung der Pauschalmeßgrößen bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers die Abhängigkeiten der Zeitkonstanten des AOX-Abbaus und der AOX-Bildung von Chlorid und Kupfer hier zu besprechen. Das kinetische Modell ist im Kapitel 7.1b detaillierter beschrieben. Sowohl der Abbau als auch die Bildung von AOX kann, unter den gemachten Voraussetzungen, mit dem Zeitgesetz erster Ordnung in bezug auf die AOX-Konzentration bei 285°C, unabhängig von der Kupfer(II)- und der Chloridkonzentration beschrieben werden.

Bei Abwesenheit von Kupferionen wird keine erkennbare Bildung chlorierter Verbindungen beobachtet, obwohl, wie Abbildung 17a zeigt, sich die Zeitkonstante des AOX-Abbaus mit steigender Chloridkonzentration verringert.

In Gegenwart von Kupferionen (500 mg/L, Abbildung 17b) nimmt mit steigender Chloridkonzentration die Zeitkonstante der AOX-Bildung zu, obwohl die Unterschiede immer kleiner werden. Dagegen ist die Zeitkonstante des AOX-Abbaus praktisch unabhängig von der Chloridkonzentration und um das 10 bis 15-fache größer als die der AOX-Bildung.

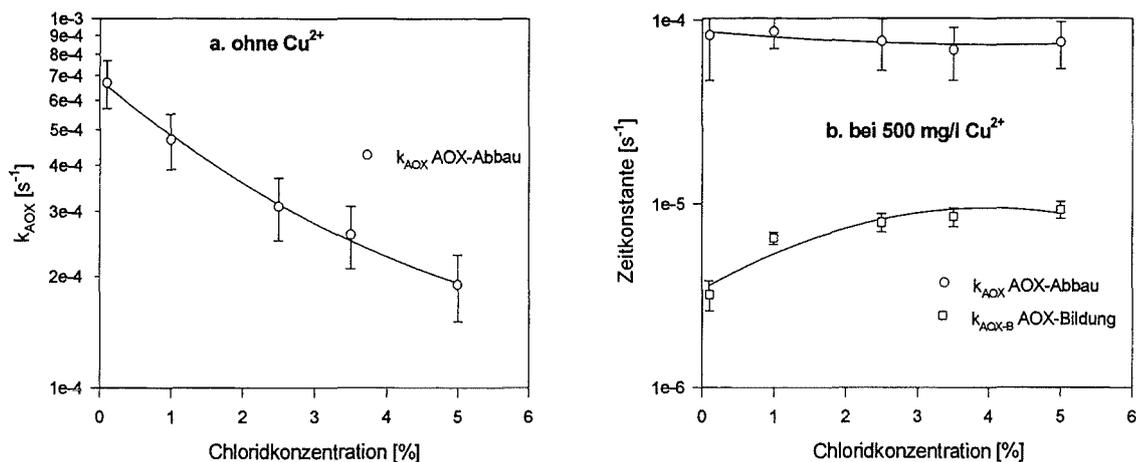


Abbildung 17 Die Zeitkonstante des AOX-Abbaus und der AOX-Bildung in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 3, 120 bar)

In Gegenwart von Kupfer ist die Zeitkonstante des AOX-Abbaus, wie Abbildung 18 zeigt, statistisch gesehen gleich ($7,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) und unabhängig von der Chloridkonzentration (siehe auch Abbildung 17b, $N=9$, $s_{(k)}=0,5 \cdot 10^{-5}$). Bei Abwesenheit von Kupfer ist ihr Wert von der Chloridkonzentration abhängig (siehe auch Abbildung 17a) und um den Faktor 8 bei 0,1% Chlorid und um den Faktor 2 bei 5% Chlorid größer als bei Kupferanwesenheit.

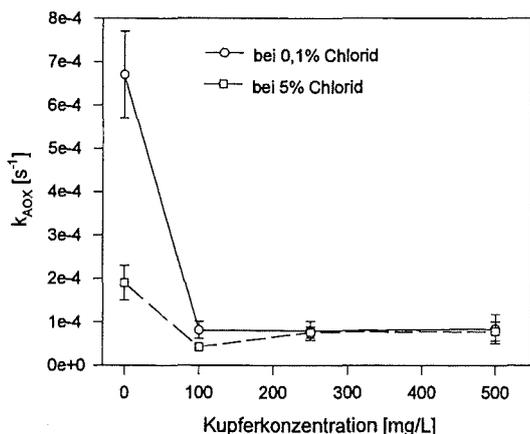


Abbildung 18 Die Zeitkonstante des AOX-Abbaus in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 3, 120 bar, 0,1% und 5% Chlorid)

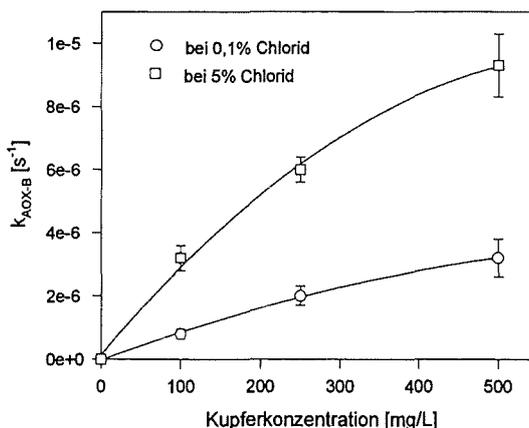


Abbildung 19 Die Zeitkonstante der AOX-Bildung in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 3, 120 bar, 0,1% und 5% Chlorid)

Bei der Berechnung der Zeitkonstanten der AOX-Bildung wurde der Durchschnittswert der Zeitkonstanten des AOX-Abbaus eingesetzt. Ihr Zahlenwert (Abbildung 19) steigt mit der Kupferkonzentration nicht linear an. Gleichzeitig aber wächst die Standardabweichung der berechneten Werte an. Dies kann mit sich veränderten Abbau- und Bildungseigenschaften der AOX-Verbindungen erklärt werden. Mit steigender Kupferkonzentration werden chlororganische Verbindungen gebildet, vorwiegend 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure, welche viel langsamer als die ursprünglichen chlorierten Verbindungen abgebaut werden. Mit dem steigenden Anteil von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure am gemessenen AOX wird die Abweichung vom verwendeten Modell größer (Siehe Kapitel 5). In dem angewandten Modell wurde vorausgesetzt, daß die chlororganischen Stoffe bei der Oxidation organischer Verbindungen

entstehen, keine weiteren chlorierten Abbauprodukte liefern, und den TOC-Abbau nicht beeinflussen. Die Berücksichtigung der zusätzlichen Reaktionen würde zu einem extrem komplizierten kinetischen Modell führen, das für die summarischen Meßgrößen TOC und AOX allein nicht mehr lösbar ist. Dies ist auch nicht das Ziel dieses Kapitels. Es sollte vielmehr gezeigt werden, welchen Einfluß die Chlorid- und Kupferkonzentration auf die Bildung und den Abbau des AOX haben und welche Größenordnung die Zeitkonstanten der beiden Reaktionen annehmen und wie sie miteinander zusammenhängen. Sie werden dann im Kapitel 7 für die rechnerische Simulation der AOX-Reduktion eingesetzt.

Bei der Reaktionstemperatur von 250°C kann der AOX-Konzentrationsverlauf nur bei Abwesenheit von Kupferionen problemlos mit dem Zeitgesetz erster Ordnung mathematisch beschrieben werden. In anderen Fällen treten größere Abweichungen oder rechnerische Schwierigkeiten auf, welche durch die sich stark ändernden Eigenschaften der neu gebildeten chlorierten Verbindungen zu erklären sind. In allen Untersuchungen mit Kupferionen wurde mit steigender Verweilzeit nur eine Zunahme der AOX-Konzentration beobachtet, welche hauptsächlich durch den mit der Verweilzeit und Kupferkonzentration steigenden Anteil von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure verbunden ist. Diese Abweichung kann mit den im Kapitel 5 gemachten Beobachtungen erklärt werden.

Einen Vergleich der Zeitkonstanten des AOX-Abbaus in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Abwesenheit von Kupferionen gibt Tabelle 12 an. Die Temperaturerhöhung von 250°C auf 285°C bewirkt eine Erhöhung der Zeitkonstante um den Faktor 2 bei 0,1% und um den Faktor 5 bei 5% Chlorid.

Tabelle 12		
Zeitkonstante des AOX-Abbaus in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.		
(bei Abwesenheit von Kupferionen, 0,1% und 5% Chlorid, Anfangs-pH 3)		
Reaktionstemperatur	Zeitkonstante des AOX-Abbaus	
	bei 0,1% Chlorid	bei 5% Chlorid
250°C	$3,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,34 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$
285°C	$6,7 \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$

5. Untersuchung der Elimination und Bildung von Einzelstoffen des Dinitrostilben-Abwassers bei der Naßoxidation

Die Inhaltstoffe des Abwassers und die Werte der summarischen Meßgrößen sind im Kapitel 4.1 angegeben. Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war es, den zeitlichen Verlauf der Konzentration der im Abwasser anfangs enthaltenen und gegebenenfalls neu gebildeten organischen Einzelstoffe zu verfolgen und verstehen zu lernen. Zur quantitativen Bestimmung wurde die HPLC verwendet (Methodenbeschreibung Kapitel 8.5). Die Meßdaten liegen für folgende Versuchsbedingungen vor:

Temp. [°C]	250	285
Verweilzeit [min]	0, 20, 40, 80, 160	25
Aufheizzeit [min]	19	30
Chloridkonzentration [%]	0,1 und 5	5
Kupferkonzentration [mg/L]	0, 100, 250 und 500	0, 50, 100, 250, 500, 750 und 1000

Bei gleicher Temperatur gleichen sich die Konzentrations/Zeitdiagramme weitgehend; die Hauptunterschiede liegen in der Höhe der Konzentration und in dem Zeitpunkt des Auftretens von Minima und Maxima. Deswegen werden nur ausgewählte typische Konzentrations/Zeitdiagramme für die Reaktionstemperatur 250°C dargestellt. Die Versuche zum Einfluß der Kupferkonzentration werden anhand von Diagrammen der Stoffkonzentration über die Kupferkonzentration nach bestimmter Reaktionszeit diskutiert. Die Zahlenwerte aller Versuche sind in Anhang B in den Tabellen 11 bis 18 dokumentiert. In diesen Tabellen bedeutet "na", daß wegen Peaküberlagerung eine quantitative Auswertung nicht möglich war, und "nn", daß die betreffende Verbindung nicht nachgewiesen werden konnte.

5.1. Produktspektrum und Konzentrationsverlauf bei 250°C

In den HPLC-Spektren zeigen sich außer den im Abwasser vorhandenen zwei neue Peaks. Sie wurden als die folgenden Verbindungen identifiziert: 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS, VIII) und 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure (ABAS, XI) (Bestätigung durch Gleichheit der Retentionszeit der betreffenden authentischen Verbindung). Insgesamt wurden die in Tabelle 12 angegebenen Einzelstoffe gemessen:

I	DSPEO	1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid	im Abwasser
II	NSBS	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	" "
III	pNTS	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	" "
IV	DiNSt	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	" "
V	NBAS	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	" "
VI	DCNA	2,6-Dichlor-4-nitroanilin	" "
VII	CNBS	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	" "
VIII	NBS	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	neu gebildet
IX	ABAS	4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	neu gebildet

Die Strukturformel der in Tabelle 12 aufgelisteten Verbindungen sind in Abbildung 20 dargestellt.

DSPEO (I)		DCNA (VI)	
NSBS (II)		CNBS (VII)	
pNTS (III)		NBS (VIII)	
DiNSt (IV)		ABAS (IX)	
NBAS (V)			

Abbildung 20 Die Strukturformeln der im Abwasser vorhandenen und während der Naßoxidation neu gebildeten Verbindungen

Verbindungen I und VI waren nach der Aufheizphase nicht mehr nachweisbar; sie werden unter den angewandten Bedingungen offenbar sehr schnell abgebaut.

a. Zeitlicher Konzentrationsverlauf bei 0,1% Chlorid.

In der folgenden Abbildung 21 sind die Daten des zeitlichen Konzentrationsverlaufes der Einzelstoffe in Abwesenheit (Abbildung 21a) und in Gegenwart von Kupfer (500 mg/L, Abbildung 21b) dargestellt. Die Verweilzeit $t=0$ min ist die Zeit nach Erreichen der Reaktionstemperatur, die mit "-" angegebene Zeit bedeutet die Aufheizphase von 22°C bis 250°C (19 min).

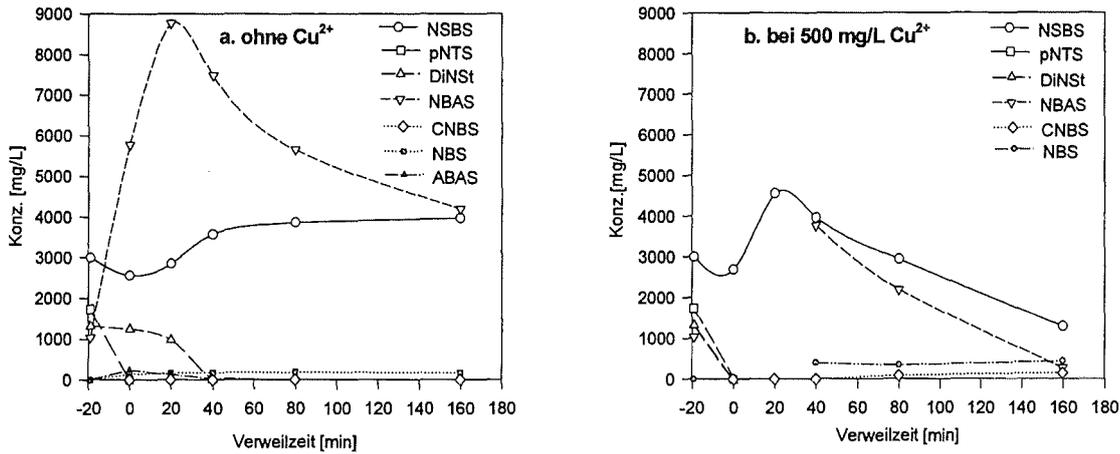


Abbildung 21 **Konzentrationsverlauf der Abwasserinhaltsstoffe und der gebildeten Abbauprodukte in Abhängigkeit von Verweilzeit.** (250°C, 0,1% Chlorid und Anfangs-pH 3. Unterbrochene Linien sind auf nicht Quantifizierbarkeit der Stoffe (bei bestimmten Verweilzeiten) zurückzuführen. Verweilzeit -19 min bedeutet Start des Heizens, Verweilzeit 0 min bedeutet Erreichen der Reaktionstemperatur)

Bei den gemessenen Stoffen kann man die in Tabelle 13 zusammengefaßten Kurvenverlaufstypen unterscheiden.

Typ	Beschreibung	ohne Cu ²⁺	500 mg/L Cu ²⁺
a	Die Verbindung ist im Abwasser nicht vorhanden, jedoch nach der Aufheizphase meßbar, ihre Konzentration bleibt während der Reaktion in etwa konstant.	NBS	NBS
b	Die Verbindung ist im Abwasser nicht vorhanden, jedoch nach der Aufheizphase meßbar, ihre Konzentration nimmt in der Reaktionsphase ab.	ABAS	-
c	Die Verbindung ist nach der Aufheizphase nicht mehr nachweisbar.	DSPEO, DCNA, pNTS	DSPEO, DCNA, pNTS, DiNSt
d	Die Verbindung ist nach der Aufheizphase immer noch vorhanden und ihre Konzentration nimmt in der Reaktionsphase ab.	DiNSt, CNBS	-
e	Die Verbindung ist nach der Aufheizphase immer noch vorhanden, ihre Konzentration fällt anfangs ab, nimmt dann zu, erreicht einen Höchstwert und fällt dann wieder ab.	NSBS	NSBS
f	Die Verbindung ist nach der Aufheizphase immer noch vorhanden, ihre Konzentration steigt bereits in der Aufheizphase an, erreicht ein Maximum und fällt dann ab.	NBAS	NBAS
g	Die Verbindung ist im Abwasser vorhanden und ihre Konzentration steigt in der Reaktionsphase monoton an.	-	CNBS

Kurventyp a und b betrifft die durch die Na₂Oxidationsreaktionen neu gebildeten Verbindungen (NBS, ABAS), die im Abwasser nicht vorhanden sind, bzw. nicht meßbar waren.

Die Verbindungen des Kurventypes e, f und g sind zwar bereits im Abwasser vorhanden, sie werden offensichtlich auch bei der Na₂Oxidation gebildet, sind aber in diesem Prozeß abbaubar.

Die neu gebildeten Verbindungen müssen aus den im Abwasser vorhandenen Stoffen entstanden sein. Um die Reaktionsabfolge aufzuklären, wurden Versuche mit Einzelstoffen ausgeführt, die in Kapitel 6 und 7 beschrieben werden. Deshalb soll an dieser Stelle auf eine Diskussion dazu verzichtet werden.

b. Zeitlicher Konzentrationsverlauf bei 5% Chlorid.

In Abbildung 22 sind die Meßdaten des zeitlichen Konzentrationsverlaufs der Einzelstoffe in Abwesenheit (Abbildung 22a) und in Gegenwart von Kupferionen (500 mg/L, Abbildung 22b) dargestellt.

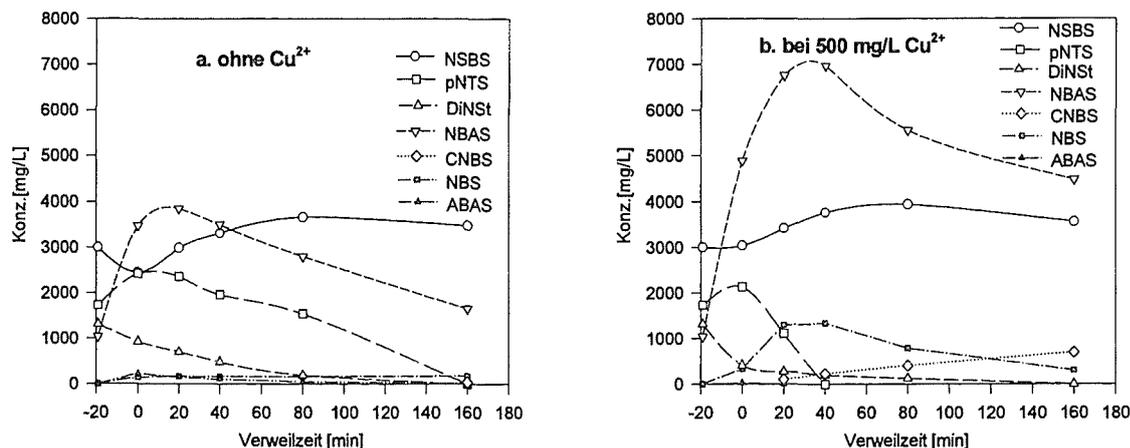


Abbildung 22 **Konzentrationsverlauf der Abwasserinhaltsstoffe und der gebildeten Abbauprodukte in Abhängigkeit von Verweilzeit.** (250°C, 5% Chlorid und Anfangs-pH 3, Verweilzeit -19 min bedeutet Start des Heizens, Verweilzeit 0 min bedeutet Erreichen der Reaktionstemperatur.)

Die zeitlichen Kurvenverläufe bei der höheren Chloridkonzentration (5%) zeigen gegenüber der niedrigeren Chloridkonzentration (0,1%) folgende Unterschiede:

- Der zeitliche Verlauf der Kurven entspricht einer generell langsameren Reaktion. Nur DSPEO und DCNA werden gleich schnell abgebaut und sind nach der Aufheizphase nicht nachweisbar.
- pNTS und DiNSt werden langsamer abgebaut, pNTS-Konzentration steigt sogar über die Anfangskonzentration und sinkt auf null erst nach 160 min in Abwesenheit und nach 40 min in Gegenwart von Kupferionen.
- Die CNBS-Konzentration steigt monoton in Gegenwart von Kupferionen um den Faktor fünf höher als bei 0,1% Chlorid. Ohne Kupferionen ist ihr Abbau nach 160 min noch nicht abgeschlossen.

- d. Diesmal wird ABAS auch in Gegenwart von Kupferionen gebildet, in ihrer Abwesenheit ist der Abbau von ABAS nach 160 min Reaktionszeit nicht beendet.

c. Einfluß des Kupfers

Der Einfluß von Kupferionen wird anhand der Meßdaten bei der Verweilzeit 40 und 160 min für zwei Chloridkonzentrationen (0,1 und 5%) präsentiert. In Abbildung 23a bis d werden die Stoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration dargestellt.

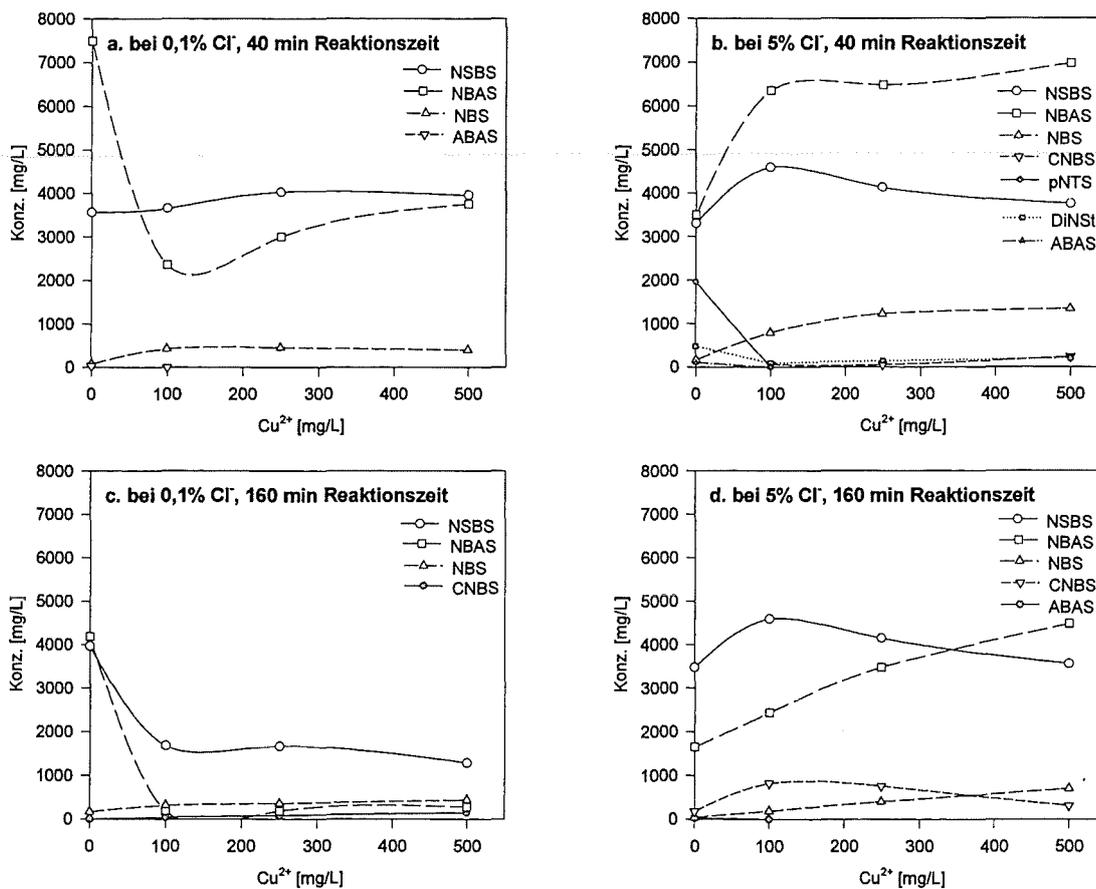


Abbildung 23 Produktkonzentration bei der Naßoxidation vom "DiNSt"-Abwasser als Funktion der Kupferkonzentration. (250°C, Ausgang-pH 3, zwei Verweilzeiten und zwei Chloridkonzentrationen).

Aus den Diagrammen für die Reaktionszeit 40 min läßt sich hinsichtlich der Konzentration der Einzelstoffe folgendes ablesen (Tabelle 14).

Beim Vergleich der beiden Reaktionszeiten fällt auf, daß bei 5% Chlorid die NSBS praktisch die gleiche Konzentration hat. Diese Verbindung ändert im zeitlichen Verlauf ihre Konzentration ab 40 min praktisch nicht mehr (Abbildung 22). Da kaum vorstellbar ist, daß sie zwar anfangs, jedoch später nicht abgebaut werden kann, muß das bedeuten, daß sie während der Reaktion sowohl abgebaut als auch synthetisiert wird und daß sich die beiden Reaktionen hinsichtlich der beobachteten Konzentrationen in etwa ausgleichen. Die Tatsache eines zumindestens anfänglichen Abbaus wird besonders deutlich aus Abbildung 23c.

Tabelle 14 Zusammenfassung des Verhaltens der Einzelstoffe bei der Naßoxidation des "DiNSt"- Abwassers nach 40 min Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. (250°C, Anfangs-pH 3)			
	Verhalten der Einzelstoffe	bei 0,1% Cl ⁻	bei 5% Cl ⁻
a.	Die Kupferkonzentration hat nur einen geringen Einfluß auf die Stoffkonzentration, wobei der Kurvenverlauf den Eindruck vermittelt, daß mittlere Kupferkonzentrationen eine Reaktionsbeschleunigung bewirken.	NSBS, NBS	NSBS
b.	Die Stoffkonzentration zu festen Zeitpunkten nimmt mit steigender Kupferkonzentration durchweg zu, zum Teil ist die Wirkung einer Erhöhung der Kupferkonzentration im tieferen Konzentrationsbereich deutlich größer als im höheren Bereich.	-	NBAS, CNBS, NBS
c.	Die Stoffkonzentration durchläuft ein Minimum bei ca. 100 mg/L Cu ²⁺ .	NBAS	DiNSt
d.	Die Stoffe werden in Gegenwart von Kupferionen abgebaut, bei Abwesenheit von Kupfer hingegen sind sie vorhanden.	ABAS	pNTS, ABAS
e.	Die Stoffe werden, unabhängig von der Kupferanwesenheit, abgebaut.	DSPEO, DCNA, CNBS, pNTS, DiNSt	DSPEO, DCNA

Die Konzentration der CNBS ist bei allen Kupferkonzentrationen nach 160 min größer als nach 40 min Reaktionszeit. Diese Verbindung wird unter dem Einfluß von Kupferionen synthetisiert und zwar um so mehr, je mehr Kupfer vorhanden ist. Alle anderen untersuchten Stoffe haben nach 160 min eine geringere Konzentration als nach 40 min.

d. Zusammenfassung des Verhaltens von Einzelstoffen bei 250°C

Einige Stoffe wie 1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid (DSPEO) und 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DCNA) werden, unabhängig von den angewandten Bedingungen, schon in der Aufheizphase abgebaut, andere dagegen wie 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt), 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS) benötigen eine längere Reaktionszeit. In Gegenwart von 5% Chlorid wird sogar eine Konzentrationszunahme von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure nach der Aufheizphase (t=0) beobachtet.

4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS), 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS) und 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) werden abgebaut, aber auch neu gebildet. Die beiden ersten Verbindungen werden in einer Abfolge der Oxidationsreaktionen, unabhängig von der Kupfer- und Chloridkonzentration, gebildet, und man kann sie als eine Reaktionsabfolge der Oxidation von DiNSt, pNTS und DSPEO betrachten. Die Anwesenheit von Kupferionen ändert nicht das Produktespektrum.

2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) entsteht dagegen nur bei Anwesenheit von Kupferionen. Aus den Kurvenverläufen ist nicht erkennbar, ob diese Verbindung unter den ange-

wandten Reaktionsbedingungen abbaubar ist. In diesem Zusammenhang ist darauf zu verweisen, daß im Verlauf der Reaktion auch AOX ansteigt und zwar um so mehr, je höher die Kupferkonzentration ist. Der Anteil der CNBS an AOX nimmt zu. Bei dieser Verbindung steht also die Bildung während der Naßoxidation im Vordergrund des Geschehens. Nach 160 min und in Gegenwart von 5% Chlorid beträgt der Anteil nur 7,3% bei Abwesenheit von Kupfer(II)ionen, 16,5% bei 100 mg/L Cu^{2+} , 30% bei 250 mg/L Cu^{2+} und 36,2% bei 500 mg/L Cu^{2+} .

Ein interessantes Produkt ist 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure (ABAS). Es wird bereits in der Aufheizphase gebildet, besonders in Gegenwart erhöhter Chloridkonzentration. Die Verbindung erreichte in jedem Fall ein Konzentrationsmaximum nach der Aufheizphase und wurde während der Reaktionszeit zunehmend abgebaut. Die ABAS kann nach Lage der Dinge nur durch die Reduktion der Nitrogruppe der 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS) während der Aufheizphase entstanden sein. Dies obwohl Sauerstoff in hoher Konzentration anwesend war. Die Reduktion der Nitrogruppe führt hier zur Bildung einer Aminogruppe. Bayerich ⁶⁾ gibt an, daß die Nitrogruppe zu Stickstoff reduziert wird. Ferner berichten Hao und Phull ²⁶⁾, daß die Nitrogruppe am aromatischen Ring bei der Naßoxidation zu Stickstoff oder Ammoniak umgesetzt wird. Offenbar ist auch die Bildung eines Amins möglich.

Der mit den erfaßten Einzelstoffen berechnete TOC-Wert erreichte die kleinste Abweichung zu der gemessenen TOC-Konzentration nach 80 min Verweilzeit. Die Bilanz ist beim Erreichen der Reaktionstemperatur am schlechtesten (Siehe Tabellen 7 bis 14 im Anhang B), dies ist wiederum von der Kupferkonzentration unabhängig. Dieses Verhalten wird durch die Erkenntnisse aus dem Kapitel 5.3 erklärbar.

5.2. Produktspektrum in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration bei 285°C

Die Einzelstoffaufklärung der Abwasserproben bei 285°C wurde nur für die Verweilzeit von 25 min (Maximum der AOX-Bildung), 5% Chlorid in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration durchgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Durchschnittlich über 80% TOC und mehr als 45% AOX können ab einer Kupferkonzentration von 250 mg/L durch die identifizierten Einzelstoffe erfaßt werden. Dabei sind 45% des AOX durch nur eine Verbindung: 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) verursacht. Der Rest des AOX kann mit HPLC nicht identifiziert werden.

Die bei der Analyse von Einzelstoffen in den Untersuchungen bei 250°C gemachte Beobachtung, daß der Anteil von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (VII) an AOX mit steigender Kupferkonzentration ansteigt, kann bei der Reaktionstemperatur von 285°C und in Gegenwart von 5% Chlorid bestätigt werden. Bei Abwesenheit von Kupferionen konnten keine chlorierten Verbindungen mit HPLC nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen ferner, daß das Produktspektrum und das Verhalten der Einzelstoffe bei den beiden Reaktionstemperaturen nicht voneinander abweichend ist.

Die im "DiNSt"-Abwasser vorhandenen Stoffe: 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (DCNA, VI) und 1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid (DSPEO, I) werden nach 25 min nicht mehr gefunden, unabhängig von der angewandten Kupferkonzentration.

Tabelle 15
Produktspektrum bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration (285°C, 25 min Verweilzeit, 5% Chlorid, 120 bar und Ausgangs-pH 3)

Bez.	Parameter/Verbindung [mg/L]	Ansatz	Kupfer(II)-Konzentration [mg/L]						
			0	50	100	250	500	750	1000
I	DSPEO	10300	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	2330	2970	2620	2830	2740	1710	1470	1030
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	2150	959	nn	nn	nn	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	680	nn	nn	nn	34	96	96	102
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1250	2420	995	1200	2190	2600	2860	2600
VI	2,6-Dichlor-4-nitroanilin	242	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	nn	114	246	719	1250	1840	2030
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	1450	1630	1600	1520	1400	1270	1050
	TOC gemessen	7310	3780	2990	2500	2880	2600	2880	2630
	TOC berechnet aus I bis VIII	6300	2770	1870	2040	2500	2440	2580	2320
	AOX gemessen	176	120	78	120	230	410	480	560
	AOX berechnet aus VI bzw VII	83	0	17	37	107	187	275	302

4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS) wird schnell und vollständig oxidiert und ist nur in der Probe ohne Kupferionen nachweisbar.

Wie auch bei 250°C wird bei 285°C und bei 5% Chlorid DiNSt (IV) mit steigender Kupferkonzentration langsamer abgebaut. Zu erwarten aber wäre, daß unter den Reaktionsbedingungen, unterstützt durch die Kupferkatalyse, die großen DiNSt-Moleküle mit einer Doppelbindung leicht angegriffen und abgebaut werden.

Das ähnliche Verhalten zeigt 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS), deren Konzentration mit steigender Kupferkonzentration zunimmt. Umgekehrt dagegen fällt die Konzentration von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) ab, obwohl sie bei 100 mg/L Cu²⁺ wie bei 250°C ein Konzentrationsmaximum erreicht. Die Umwandlung des Aldehydes zur Carboxylgruppe scheint langsamer zu verlaufen als die Oxidation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS) zu 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS) oder die weitere Oxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS). Wie NSBS erreicht auch 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) das Konzentrationsmaximum bei tieferer Kupferkonzentration.

Bei 285°C wird 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure (ABAS) auch in Gegenwart von 5% Chlorid nicht mehr gebildet. So läßt sich vermuten, daß bei höherem Oxidationspotential die Nitrogruppe nicht mehr zu der Aminogruppe reduziert wird und die gewünschten Abbauprodukte⁶⁾ liefert.

5.3. Mögliche Bildungspfade chlorierter Verbindungen im Naßoxidationsprozess

Die Einzelstoffklärung der naßoxidierten Abwasserproben zeigte, daß außer den normalen Abbauprodukten auch andere Verbindungen identifiziert wurden, welche nicht direkt oxidativ gebildet werden können.

- Die Nitrogruppe am aromatischen Ring wird bei Abwesenheit von Kupferionen, erhöhter Chloridkonzentration und tiefer Reaktionstemperatur und besonders in der Aufheizphase reduziert. Es ist denkbar, daß 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (III) zur 4-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure (IX) umgesetzt wird. Dadurch wird aus der Nitrogruppe nicht nur Stickstoff, sondern durch den Abbau der Amine auch Ammoniak gebildet. Eine Möglichkeit diesen Effekt zu verstehen, liegt in folgender Betrachtung. Das Reaktionssystem besteht aus einer wäßrigen Phase (350 mL) und einer Gasphase (800 mL) in der sich die Hauptmenge des Sauerstoffs befindet. Der gelöste Sauerstoff wird am Anfang sehr schnell gezehrt, so daß die wäßrige Phase nur eine sehr geringe O₂-Konzentration aufweist. Als Oxidationsprodukte entstehen u. a. Hydroxysäuren und Hydroxyaldehyde, die reduzierend wirken können. Insgesamt gesehen kann dadurch für die NO₂-Gruppe trotz der Anwesenheit des Sauerstoffes ein reduzierendes Milieu zustande kommen.
- Die Bildung chlorierter aromatischer Verbindungen, die durch zunehmende Konzentration von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (VII) ausgedrückt wird. Dies trifft nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid und Kupferionen zu.
- Die Bildung von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (VIII) läßt sich durch eine Decarboxylierung der 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (II) verstehen, die Nitro- und die Sulfonsäuregruppen verbleiben dabei in der 1,3-Stellung. Diese Reaktion wird im Kapitel 6.6.3 direkt untersucht und nachgewiesen.

Aus den Ergebnissen der Einzelstoffaufklärung und dem Verhalten der Summenparameter sollen mögliche Bildungspfade chlorierter Verbindungen diskutiert werden.

Die AOX-Bildung wird, als AOX-Konzentrationszunahme, nicht ganz am Anfang der Reaktion sondern erst nach gewisser Reaktionszeit beobachtet, so daß man vermuten kann, daß nur bestimmte Stoffe, die im vorliegenden Fall keine Edukte sind, Chlorierungsreaktionen eingehen. In den im Kapitel 6 beschriebenen Versuchen wird z. B. gezeigt, daß bei der Naßoxidation von Phthalsäure, Benzaldehyd oder von Toluolderivaten Mono- und Dichlorbenzole auftreten, wenn keine Nitrogruppe in der Verbindung vorhanden ist.

Bei der Naßoxidation von Aromaten, die einen aliphatischen Substituenten tragen, zumeist dieser vor dem aromatischen Kern^{4, 18, 26, 34)} angegriffen wird. Ethylbenzol ergibt z. B. als ein wesentliches Hauptprodukt Benzaldehyd, der seinerseits merklich schlechter als Ethylbenzol oxidiert wird (Tabelle 16). In dem untersuchten DiNSt-Abwasser liegen aufgrund der Voranreicherung als Aromaten fast nur die genannten (Tabelle 15) Sulfonsäureverbindungen (TOC-Anteil 95%) vor. Damit kommen für die AOX-Bildung vor allem 1,2-Bis-(4-nitro-2-sulfo-phenyl)-ethylenoxid (DSPEO), 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS), 4-Nitrobenzaldehyd-2-

sulfonsäure (NBAS), wobei DSPEO bei der Oxidation in NBAS und NSBS gespalten werden sollte. NSBS selbst ergibt bei der Naßoxidation, wie im Abschnitt 7 gezeigt wird, rund 10% 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS). Insgesamt gesehen gibt es starke Hinweise darauf, daß im vorliegenden Fall mindestens 50% des AOX aus chlorierten Aromaten besteht, bei welchen das Chlor an einer Position steht, an der vorher eine aliphatische Kette war. Um den Sachverhalt besser aufzuklären, wurde im Kapitel 6 das Verhalten der NSBS eingehend untersucht (Die Oxidation bzw. Elimination der Seitenkette).

6. Einfluß von funktionellen Gruppen aromatischer Verbindungen auf die Bildung chlorierter Verbindungen

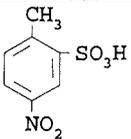
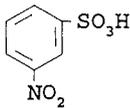
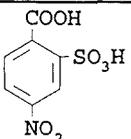
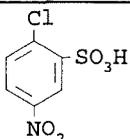
Die in den Kapitel 4 und 5 dargestellten Versuche mit dem "DiNSt"-Abwasser haben bewiesen, daß während der Naßoxidation aromatischer Verbindungen chlorierte Produkte entstehen. Eines diese Produkte, 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure, wurde identifiziert, wobei diese Verbindung auch im Rohabwasser in geringerer Konzentration vorhanden ist. In dem hier beginnenden Kapitel wird über Untersuchungen berichtet, bei denen Einzelstoffe eingesetzt wurden und die entstandene Produkt/Eduktmischung durch HPLC und GC/MS untersucht wurde.

Aus den Ergebnissen im Kapitel 4.5. konnte nicht eindeutig ermittelt werden, aus welcher Verbindung die 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) entsteht. Als Edukte kommen vor allem: 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) und 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) in Frage. Die Klärung des Weges der Bildung von CNBS wird in diesem Kapitel diskutiert. Zusätzlich soll der Frage nachgegangen werden, welchen Einfluß die funktionellen Gruppen auf das Abbauverhalten und die Bildung chlororganischer Verbindungen ausüben. Für die Untersuchungen wurden die Einzelstoffe des "DiNSt"-Abwassers: 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure, 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure, 3-Nitrobenzol-sulfonsäure, 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure, sowie 13 andere aromatische Verbindungen eingesetzt, mit funktionellen Gruppen wie: $-SO_3H$, $-OH$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-COOH$ und aliphatischen Substituenten wie: $-CH_3$, $-C_2H_5$, sowie ihre Kombinationen (Siehe Tabelle 16).

6.1. Reaktionsbedingungen

Es wurden zwei verschiedene Arten von Versuchen durchgeführt:

- a. **Messung des zeitlichen Verlaufs** der Edukt/Produktkonzentrationssignale, die an acht Zeitpunkten eines insgesamt 320 min dauernden Versuches durchgeführt wurden. Die Stoffe wurden erst dann in den Autoklaven eingeschleust, wenn die 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} enthaltene Lösung die Reaktionstemperatur von $285^\circ C$ erreicht hatte. Die angewandten Bedingungen sind im Kapitel 7.1 genau beschrieben. Für diese Messungen wurden vier Einzelstoffe eingesetzt, die als Bestandteile des zuvor untersuchten Abwassers festgestellt wurden. Diese sind:

4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS)		3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS)	
4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS)		2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfon- säure (CNBS)	

b. In Einpunktmessungen wurden insgesamt achtzehn Einzelstoffe untersucht. Außer den im Punkt a. vier erwähnten Stoffen und 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure, die Bestandteile des Abwassers sind, wurden weitere dreizehn Einzelstoffe naßoxidiert.

p-Kresol		p-Toluidin-2-sulfonsäure	
o-Nitrotoluol		Toluol-4-sulfonsäure	
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNST)		Phthalsäure	
Naphthalin		Naphthalin-2-sulfonsäure	
1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure		4-Sulfophthalsäure	
Phenol		Ethylbenzol	
Benzaldehyd		Benzolsulfonsäure	

Die Bedingungen für diese Untersuchungen wurden so ausgewählt, daß sich möglichst viel AOX bilden sollte. Die Daten dafür lieferten die Ergebnisse aus dem Kapitel 4.3. und führten zu folgenden Versuchsbedingungen:

- Reaktionstemperatur 285°C
- Verweilzeit 25 min, ab dem Erreichen der Reaktionstemperatur
- Aufheizzeit 30 min
- Anfangs-pH 3
- Chloridkonzentration 5%
- Sulfatkonzentration 2,5%
- Kupfer(II)konzentration 500 mg/L

Eine wäßrige Lösung, die 5% Chlorid (als NaCl) und 500 mg/L Kupferionen (als Cu-SO₄·5H₂O) enthielt, wurde auf pH 3 eingestellt; davon sind 350 ml mit der abgewogenen Menge der zu untersuchenden Verbindung in den Autoklaven gebracht. Der Autoklav wurde verschlossen, auf 40 bar Luftdruck gebracht und nach dem Einschalten des Rührers ein Temperaturprogramm mit 25 min Reaktionszeit gestartet. Nach der Abkühlung wurde der Autoklav entspannt, geöffnet und eine Probe entnommen, die auf Summenparameter TOC und

AOX und Einzelstoffe mittels HPLC und GC/MS analysiert wurde. Die dazu verwendete Apparatur ist mit der im Kapitel 3.1 beschriebenen identisch.

6.2. Analytik

Bei der Einzelstoffaufklärung hat man als Ziel hauptsächlich die Identifizierung chlorierter Verbindungen verfolgt. Es wurden keine Anstrengungen unternommen, eine vollständige Massenbilanz aufzustellen, weil in Rahmen dieser Arbeit die Vielzahl der Abbauprodukte nicht hätte erfaßt werden können. GC/MS und HPLC sind eingesetzt worden.

a. GC/MS-Headspace

Für die Identifizierung der leicht flüchtigen Komponenten wurde die Headspace-GC/MS-Methode verwendet. Zielspezifisch war eine Trennsäule für die flüchtigen chlororganischen Verbindungen eingesetzt, so daß andere Stoffe nicht oder nicht im vollen Umfang erfaßt werden konnten. Die genaue Beschreibung der Methode ist im Kapitel 8.6. zu finden. Bei der Identifizierung der Chlorbenzole, Chlor- Dichlor- und Trichlornitrobenzole und chlorierten Anilinderivate wurden externe Standards verwendet. Die anderen Stoffe sind aufgrund der Übereinstimmung der Massenspektren mit denen in der internen Bibliothek nachgewiesen worden.

Eine Abschätzung der relativen Konzentration einzelner Produkte wurde dadurch vorgenommen, daß der größte Peak des Ionenstroms zu 100% angesetzt wurde und die anderen Peaks im Verhältnis dazu betrachtet wurden. Für die Bewertung werden folgende Klassen gebildet:

-	nicht gefunden	unter der Nachweisgrenze
+	klein	Peakhöhe bis 20%
○	mittel	Peakhöhe bis 50%
●	hoch	Peakhöhe über 50%, oder beim Auftreten der Isomere die Summe.

Abbildung 24 zeigt als Beispiel ein GC/MS-Chromatogramm einer p-Toluidin-2-sulfonsäure-Lösung nach der Na₂O₂-Oxidation. Insgesamt konnten in diesem Beispiel neun chlorierte Produkte festgestellt werden, womit alle Peaks den Klassen "mittel" und "hoch" bestimmten Verbindungen zugeordnet sind. Auch bei allen anderen Teststoffen wurden mehrere chlorierte Stoffe gefunden.

Zusätzlich zu den aromatischen Verbindungen wurden in einigen Probelösungen aliphatische Carbonsäuren in kleineren Konzentrationen nachgewiesen. Es fanden sich Propion- und Essigsäure bis maximal 30 mg/L. In den meisten Proben lagen die Stoffkonzentrationen unter der Nachweisgrenze. Da bekanntlich ^{4, 18, 26, 34)} der Abbau organischer Verbindungen in der Na₂O₂-Oxidation über die aliphatischen Säuren verläuft und die erfaßten Konzentrationen nichts außergewöhnliches zeigen, wurde diese Stoffgruppe nicht weiter verfolgt, da sie quasi als erwünschte, mindestens jedoch als tolerierbare Endprodukte der Na₂O₂-Oxidation anzusehen sind.

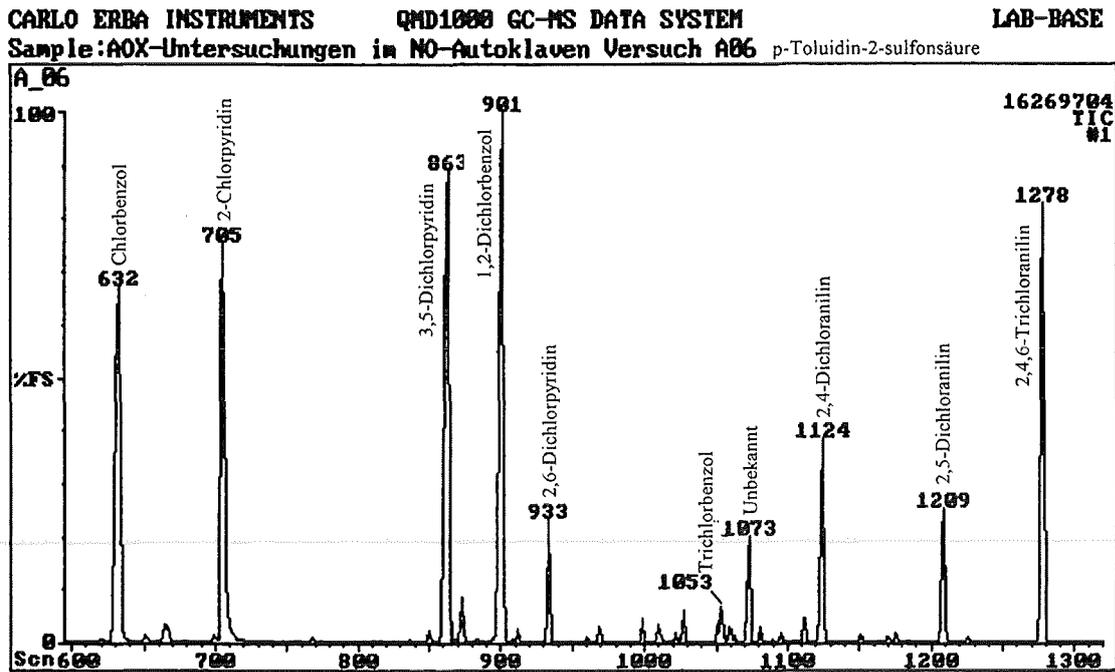


Abbildung 24 Chromatogramm der Abbauprodukte nach der Naßoxidation von p-Toluidin-2-sulfonsäure. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺ und Anfangs-pH 3)

b. HPLC-Methode

Für die Erfassung der Sulfonsäuregruppen enthaltenen Stoffe, besonders für die, die im "DiNSt"-Abwasser vorhanden sind, ist die HPLC-Methode verwendet worden, die einen qualitativen und quantitativen Nachweis ermöglichte. Für die im Abwasser vorhandenen fünf Stoffe konnten sowohl der Abbau als auch die Produkte quantifiziert werden. Bei den restlichen untersuchten Einzelstoffen konnten nach der Naßoxidation mit dieser HPLC-Methode keine Produkte nachgewiesen werden. Die Methode ist im Kapitel 8.5. beschrieben. Beispiele der HPLC-Chromatogramme sind im Kapitel 4.1. dargestellt.

c. Analyse der summarischen Meßgrößen TOC und AOX

Die summarischen Pauschalmeßgrößen wurden für alle Einpunktmessung-Versuche und für einige Versuche zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs gemessen. Die Methoden sind im Kapitel 8 beschrieben.

6.3. Abbau von Einzelstoffen bei der Naßoxidation gemessen als TOC-Elimination

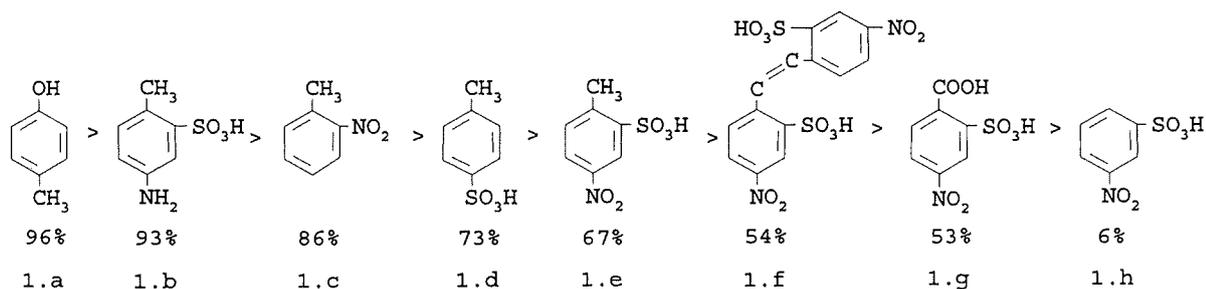
Das Verhalten der Summenparameter TOC und AOX bei der Naßoxidation von Einzelstoffen bei 285°C, 25 min Verweilzeit und in Gegenwart von 5% Chlorid und 500 mg/L Kupferionen ist in Tabelle 16 zusammengestellt. Um die Auswertung der Ergebnisse übersichtlicher zu machen, werden die getesteten Einzelstoffen in drei Gruppen unterteilt:

- Gruppe I aromatische Verbindungen mit mindestens zwei verschiedenen funktionellen Gruppen
- Gruppe II aromatische Verbindungen mit mindestens 2 aliphatischen Substituenten. Hier wurde der zweite aromatische Ring effektiv als zwei aliphatische Reste betrachtet, weil bei der Naßoxidation immer zuerst die Öffnung eines Ringes auftritt.
- Gruppe III aromatische Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe

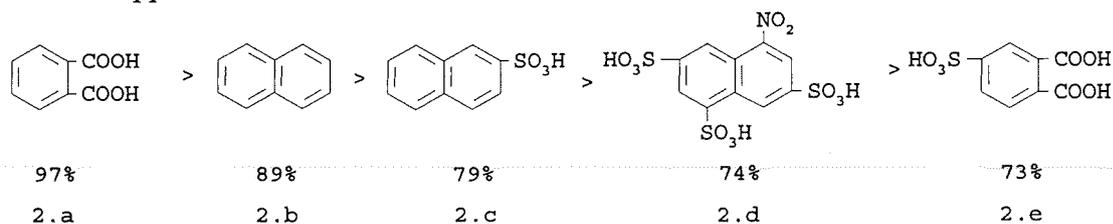
Gr.	Verbindung	Ansatz		Versuchsende			
		Stoff-Konz.	TOC	TOC	AOX	TOC-Eli.	Molverhältnis
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[%]	C : Cl
I	p-Kresol	8570	7760	334	30	95,7	33 : 1
	p-Toluidin-2-sulfonsäure	14300	6430	458	266	92,9	5 : 1
	o-Nitrotoluol	11400	7060	1010	214	85,6	14 : 1
	Toluol-4-sulfonsäure	14300	7030	1920	284	72,7	20 : 1
	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	20050	7800	2540	380	67,4	20 : 1
	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfons.	20500	8000	3680	290	54,0	38 : 1
	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	12100	4130	1960	110	52,5	53 : 1
	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	12600	4490	4250	20	5,4	620 : 1
II	Phthalsäure	14300	8310	259	129	96,9	6 : 1
	Naphthalin	11400	10710	1170	544	89,0	6,4 : 1
	Naphthalin-2-sulfonsäure	11400	6600	1380	810	79,1	5 : 1
	1-Nitronaphthalin-3,6,8-trisulsonsäure	17100	4970	1280	344	74,2	11 : 1
	4-Sulfophthalsäure	14300	5570	1480	169	73,4	26 : 1
III	Phenol	8570	6560	308	23	95,7	40 : 1
	Ethylbenzol	7430	6730	478	29	92,9	50 : 1
	Benzaldehyd	9000	7130	1570	100	77,9	46 : 1
	Benzolsulfonsäure	11429	5210	4540	60	12,7	223 : 1
	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	14570	4430	3220	1630	27,3	6 : 1

Die Versuchsergebnisse können, bezüglich der TOC-Mineralisation, wie folgt interpretiert werden. Der TOC-Abbau nach 25 min vermindert sich in folgender Sequenz, wobei die Angaben unter den Formeln in % der TOC-Elimination entsprechen:

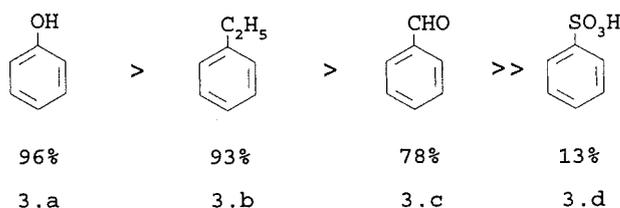
• In der Gruppe I:



• In der Gruppe II:



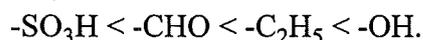
• In der Gruppe III:



Beim Ersetzen einer Aminogruppe durch eine Nitrogruppe (Verbindungen 1b und 1e) verschlechtert sich der TOC-Abbau von 93 auf 67%, also um 1/4. Beim Ersetzen einer Methylgruppe durch eine Carboxylgruppe (Verbindungen 1e und 1g) vermindert sich die TOC-Elimination von 63 auf 53%, also um 1/8.

Sowohl Phthalsäure (2.a) als auch ihr Sulfonsäurederivat (2.e) werden unter den angewandten Bedingungen als TOC betrachtet zu 97% bzw. zu 73% abgebaut. Die 4-Sulfophthalsäure (2.e) wird zwar um 16% weniger abgebaut als die reine Phthalsäure, aber immerhin fünfmal besser als Benzolsulfonsäure (3.d). Auffällig ist ferner, daß sämtliche untersuchte Naphthalinderivate gut abgebaut werden. Besonders auffällig ist der Befund, daß das vierfach substituierte Naphthalin (2.d) sogar zwölfmal besser abgebaut wird als die strukturmäßig ähnliche Nitrosulfonsäureverbindung (1.h). Möglicherweise liegt dies daran, daß das NaphthalinGrundgerüst unter den Naßoxidationsbedingungen leicht angegriffen wird.

Besonders deutlich sieht man den Einfluß der Substituenten auf die TOC-Elimination in der Gruppe III, es wird eine Verschlechterung in der folgenden Sequenz beobachtet:



Benzolsulfonsäure (3d) und 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (1h) sind unter diesen Bedingungen sehr schlecht zu oxidieren.

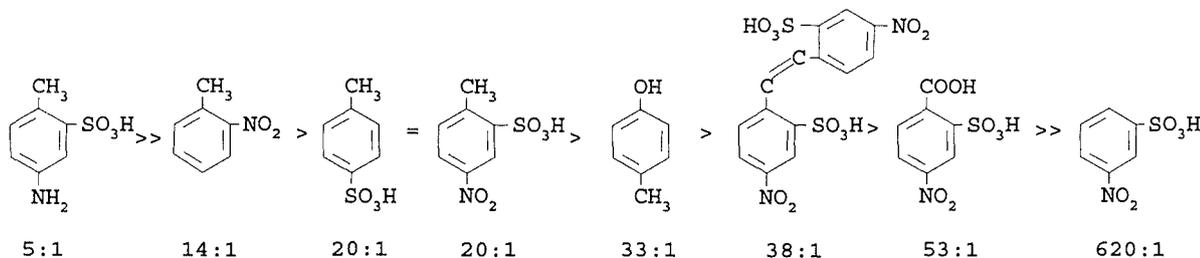
Damit kann der von Dietrich, Randall und Canney ¹⁹⁾ beobachtete Einfluß funktioneller Gruppen auf den TOC-Abbau bestätigt werden. Substituenten wie Amino- und Methylgruppe, welche die Elektronendichte im Ring erhöhen, erleichtern den oxidativen Angriff. Funktionelle Gruppen, wie Sulfonsäure-, Nitro-, Carboxylgruppe, welche die Elektronendichte im aro-

matischen Kern erniedrigen, erschweren den oxidativen Angriff, wobei sich die Hemmung in der Reihenfolge: Carboxyl-, Nitrogruppe-, Sulfonsäure vergrößert.

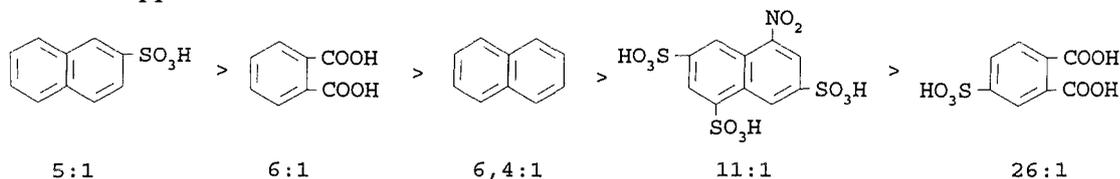
6.4. AOX-Bildung bei der Naßoxidation von Einzelstoffen

Die Lösungen der getesteten chlorfreien Einzelstoffe weisen nach ihrer Naßoxidation in Gegenwart von Chlorid- und Kupferionen in allen Fällen in unterschiedlichen Konzentrationen chlororganische Verbindungen auf, gemessen als Summenparameter AOX, (Tabelle 16). Zur Charakterisierung der Bildung chlorierter Stoffe, wurde das Molverhältnis zwischen C und Cl nach der Naßoxidation betrachtet. Die Tendenz zur AOX-Bildung verringert sich in der folgenden Sequenz, wobei die Angaben unter den Formeln das nach der Reaktion vorliegende Molverhältnis C zu Cl beschreiben.

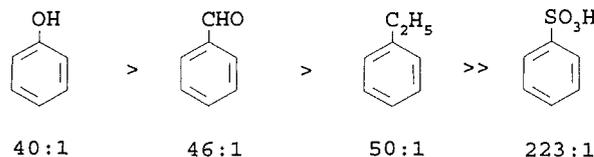
- In der Gruppe I:



- In der Gruppe II:



- In der Gruppe III:



Bei kleinem Verhältnis C : Cl (< 6:1) kann angenommen werden, daß praktisch nur chlorierte Verbindungen vorliegen, dagegen ist bei einem hohen Verhältnis der Anteil chlorierter Verbindungen gering.

Es muß an dieser Stelle betont werden, daß diese Betrachtung keinen Anspruch auf die genaue Quantifizierbarkeit der AOX-Bildung hat, weil der noch in einigen Fällen gebliebene Anteil des untersuchten Stoffes nicht quantifiziert und bei der Prozentbildung berücksichtigt wurde und die Betrachtung nur nach der Reaktionszeit von 25 min erfolgte. Es ist aber anzunehmen, daß Stoffe, die nur sehr langsam naßoxidiert werden, auch kaum zur AOX-Bildung beitragen, sonst müßte bei ihrer hohen Anfangskonzentration als "treibende kinetische Kraft" verhältnismäßig viel AOX gebildet werden.

Substituenten erster Ordnung wie Aminogruppe und aliphatische Reste beeinflussen die Bildung chlorierter Verbindungen positiv. Die funktionellen Gruppen, welche den TOC-Abbau positiv beeinflussen, unterstützen somit auch die AOX-Bildung.

Substituenten wie Sulfonsäuregruppe, Nitrogruppe hemmen die Chlorierung des aromatischen Ringes.

Die Anwesenheit des aliphatischen Kohlenstoffs am aromatischen Ring begünstigt die Chlorierung, besonders in Gegenwart von zwei aliphatischen Kohlenstoffen werden hohe AOX-Konzentrationen gemessen. In Gegenwart von zwei Carboxylgruppen (Gruppe II) wurden die höchsten AOX-Konzentrationen nachgewiesen, wobei bei der Untersuchung mit Naphthalin-2-sulfonsäure die höchste AOX-Konzentration von 810 mg/L gemessen wurde. Verbindungen des Naphthalins und seine Abbauprodukte werden demnach stark chloriert.

Bei Anwesenheit von nur einer funktionellen Gruppe am aromatischen Ring wird wenig AOX gebildet (Gruppe III).

6.5. Einzelstoffaufklärung bei der Naßoxidation von Einzelstoffen

Nach der Naßoxidation der achtzehn Einzelverbindungen wurden die Reaktionslösungen im Hinblick auf organische Reaktionsprodukte mit HPLC und GC/MS analysiert. In Tabelle 17 sind die so ermittelten zweiunddreißig Einzelverbindungen aufgeführt. Auffällig ist, daß nach der Naßoxidation von allen Einzelverbindungen, mit Ausnahme der Stoffe aus dem Abwasser, Chlorbenzol und Dichlorbenzol (in unterschiedlicher Anzahl der Isomere) auftreten. Der Eintritt des Chlor in das Eduktmolekül ist mit der Abspaltung ganz unterschiedlicher funktioneller Gruppen verbunden. Betrachtet man z. B. die Phenollösung, deren TOC-Wert zu 96% und die Benzol-sulfonsäurelösung, deren TOC-Wert nur zu 13% abgebaut wird, so ist bemerkenswert, daß aus den beiden Stoffen die gleichen chlorierten Benzole entstehen. Am leichtesten verständlich wäre das, wenn es einen Reaktionspfade gäbe, bei dem zunächst ein Chloratom in das Molekül eintritt und daß es danach zur Abspaltung der anderen Substituenten käme. Die andere Alternative dazu wäre der Austausch der Substituenten gegen Chlor.

In den Lösungen von p-Kresol, Benzolsulfonsäure und Phenol, wurde nach der Naßoxidation Ethylbenzol (gekennzeichnet mit "1") gefunden. Seine Anwesenheit kann zum einen mit der Kontamination der GC/MS-Säule erklärt werden, weil die Proben in kurzen Abständen am gleichen Tag nach der Analyse der naßoxidierten Ethylbenzollösung untersucht wurden. Genauso ließe sich die Anwesenheit von Benzaldehyd (gekennzeichnet mit "2") in den Lösungen von Phenol und Benzolsulfonsäure nachvollziehen, da sie nach der Analysen von Benzaldehydlösung durchgeführt wurden. Eine Kontamination des Autoklavens ist aufgrund der vorgenommenen jeweiligen Reinigungen wenig wahrscheinlich. Die andere Erklärung für die Befunde ließe sich durch eine primäre Kondensation der Ursprungsmolekül und anschließende Kondensation zu mehrkernigen Verbindungen und deren oxidative Weiterreaktion erklären.

Tabelle 17

Produktespektrum der Abbauprodukte von Einzelstoffen.

(285°C, 5 % Chlorid und 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 3, 25 min Verweilzeit)

Gruppe	I							II				III					
	Getestete Verbindungen							Phthalsäure	Naphthalin	Naphthalin-2-sulfonsäure	1-Nitronaphthalin-3,6,8-tri-ss	4-Sulfophthalsäure	Phenol	Ethylbenzol	Benzaldehyd	Benzolsulfonsäure	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure
Gefundene Stoffe	p-Kresol	p-Toluidin-2-sulfonsäure	o-Nitrotoluol	Toluol-4-sulfonsäure	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3-Nitrobenzol-sulfonsäure									
Chlorbenzol	+	●	○	●	-	-	-	-	●	●	●	○	●	+	+	+	+
Dichlorbenzol (3)	+	●	○	●	-	-	-	-	●	●	●	●	●	+	+	+	+
Trichlorbenzol	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Chlorbenzaldehyd (2)	-	-	+	●	-	-	-	-	●	●	●	+	○	-	-	-	-
Dichlorbenzaldehyd (3)	-	-	-	-	+	○	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Chlornitrobenzol (3)	-	-	○	-	●	●	+	○	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Dichlornitrobenzol (2)	-	-	-	-	●	●	●	+	-	-	-	-	-	-	-	-	●
Trichlornitrobenzol	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Chlortoluol	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Dichlorethen	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Benzaldehyd	●	-	+	○	-	-	-	-	+	●	+	+	-	2	●	●	2
Hydroxybenzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrobenzaldehyd	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylbenzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Toluol	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
4-Nitrotoluol	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrobenzol	-	-	●	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Ethylbenzol	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	●	-	1
Acetophenon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
p-Kresol	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
2-Chlorpyridin	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlorpyridin (2)	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichloranilin (2)	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-Trichloranilin	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure*	-	-	-	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure*	-	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Nitro-2sulfobenzoessäure*	-	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Nitrobenzol-sulfonsäure*	-	-	-	-	●	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure*	-	-	-	-	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure*	-	-	-	-	●	●	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●

* diese Verbindungen wurden mittels HPLC nachgewiesen, (x)- Zahl der gefundenen Isomere, siehe Tabelle 18, "-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2., 1 oder 2 siehe Text.

Das Auftreten solcher Kondensationsprodukte wurde in der technischen Anlage in Form massiven Ablagerungen harziger Natur festgestellt.

In Tabelle 18 sind, ergänzend zu Tabelle 17, die gefundenen Isomere der gebildeten Stoffe angegeben. Es wurden insgesamt achtzehn Isomere von sieben Verbindungen nachgewiesen. Auffällig ist, daß die Bildung bestimmter Isomere in Zusammenhang mit der Struktur der getesteten Verbindung steht. So wird bei den Stoffen der II Gruppe (zwei "aliphatische" Kohlenstoffatome in ortho-Stellung) hauptsächlich 1,2-Dichlorbenzol gebildet. Das entspricht der Chlorierung an der Position der Carboxylgruppe in der Phthalsäure bzw. den Verbindungspositionen der beiden Ringe des Naphthalins. Allerdings tritt bei den genannten Verbindungen auch das 1,3-Dichlorbenzol in der Klasse „hoch“ auf. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, daß bei der Phthalsäure und der Naphthalinderivaten 2-Chlorbenzaldehyd auftritt, den man als eine Vorstufe zu 1,2-Dichlorbenzol ansehen kann. Die Konzentration von 4-Chlorbenzaldehyd dagegen liegt im Spurenbereich. Bei der Naßoxidation von Toluol-4-sulfonsäure wird hauptsächlich 4-Chlorbenzaldehyd gebildet.

Tabelle 18
Spektrum der gebildeten Isomere der Abbauprodukte von Einzelstoffen.
(285°C, 5 % Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 3, 25 min Verweilzeit)

Gruppe	I							II				III							
	Getestete Verbindungen	p-Kresol	p-Toluidin-2-sulfonsäure	o-Nitrotoluol	Toluol-4-sulfonsäure	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfs.	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	Phthalsäure	Naphthalin	Naphthalin-2-sulfonsäure	1-Nitronaphthalin-3,6,8-tri-ss	4-Sulfophthalsäure	Phenol	Ethylbenzol	Benzaldehyd	Benzolsulfonsäure	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure
1,2-Dichlorbenzol	-	●	○	●	-	-	-	-	●	●	●	●	●	-	-	-	-	-	-
1,3-Dichlorbenzol	+	-	○	-	-	-	-	-	●	●	●	○	●	+	-	+	+	-	-
1,4-Dichlorbenzol	+	-	○	●	-	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	-	-
4-Chlorbenzaldehyd	-	-	+	●	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
2-Chlorbenzaldehyd	-	-	-	○	-	-	-	-	●	●	●	+	○	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichlorbenzaldehyd	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dichlorbenzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-Dichlorbenzaldehyd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Chlor-2-nitrobenzol	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Chlor-3-nitrobenzol	-	-	-	-	●	●	+	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
1-Chlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	○	○	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	●	●	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	●
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	+	○	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Dichlorpyridin	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-Dichlorpyridin	-	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Dichloranilin	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-Dichloranilin	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

"-" = nicht gefunden, "+", "○" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch

Nach der Naßoxidation der fünf Abwasserinhaltsstoffe, die funktionelle Gruppen in der para- und meta-Stellung zur Nitrogruppe besitzen, wurden als Hauptkomponenten 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol und 1-Chlor-3-nitrobenzol erfaßt. Die Einführung des Chlors in ortho-Stellung z.B.

1,3-Dichlor-4-nitrobenzol wurde nur in Spuren nachgewiesen, aber kein 1-Chlor-2-nitrobenzol.

Aus dieser Beobachtung läßt sich ableiten, daß die Bildung chlororganischer Stoffe hauptsächlich in der Weise erfolgt, daß anstelle einer funktionellen Gruppe ein Chlorsubstituent auftritt. Das deutet auf eine vorherrschend selektive Chlorierung aromatischer Verbindungen während der Naßoxidation hin.

Die Bildung von z.B. 1,3-Dichlorbenzol aus Phenol oder Benzaldehyd könnte als Substitution des aromatischen Wasserstoffs durch Chlor interpretiert werden. Diese Produkte werden allerdings nur in Spuren nachgewiesen.

Mit der vorliegenden Analysenmethode konnten keine chlorierten Verbindungen mit zwei aromatischen Kernen sowie die Chlorierung der aliphatischen Substituenten nachgewiesen werden.

Unter den Abbauprodukten der Stoffen der Gruppe III wurde u. a. Dichlorethen identifiziert. Die Zerstörung des aromatischen Ringes geht für diese Stoffe vermutlich schneller als die vorrangige Dechlorierung. Für die Verbindungen der Gruppe I und II kann angenommen werden, daß zuerst die Dechlorierung und danach die Öffnung des aromatischen Ringes auftritt.

Die einzige Verbindung mit einer Aminogruppe, die p-Toluidin-2-sulfonsäure, soll separat betrachtet werden, da ihre Abbauprodukte neue überraschende Erkenntnisse lieferten.

• **p-Toluidin-2-sulfonsäure**

Der TOC-Gehalt der Lösung war nach 25 min der Naßoxidation auf 7% zurückgegangen. Mit HPLC konnten weder Abbauprodukte noch das Edukt nachgewiesen werden. Mit GC/MS dagegen ließen sich insgesamt neun Produkte (Abbildung 24 und 25) identifizieren, die mindestens einen Chlorsubstituent tragen.

Die Schlußfolgerung aus dem C:Cl-Verhältnis (Siehe Abschnitt 6.4), daß mehrfach chlorierte Verbindungen vorliegen müssen, bestätigte sich, es wurden Monochlor-, Dichlor- und Trichlororderivate identifiziert, wobei der höchste Chlorierungsgrad die Produkte 2,4,6-Trichloranilin und Trichlorbenzol haben. Man findet drei „Verbindungsgruppen“:

- chlorierte Benzole
- chlorierte Aniline
- chlorierte Pyridine,

wobei jeweils drei chlorierte Verbindungen pro Gruppe nachgewiesen wurden. Aus den ursprünglichen funktionellen Gruppen konnte nur Aminogruppe erfaßt werden. Sie scheint stabiler als die Methyl- oder Sulfonsäuregruppe unter den angewandten Bedingungen zu sein.

Besonders interessant ist der Nachweis der Chlorpyridine als „Oxidationsprodukte“. Diese können nur als das Ergebnis einer vorangehenden Ringöffnung entstanden sein. Aus den vorliegenden Ergebnissen ist eine weitgehende Interpretation der Bildung des Pyridinringes nicht möglich.

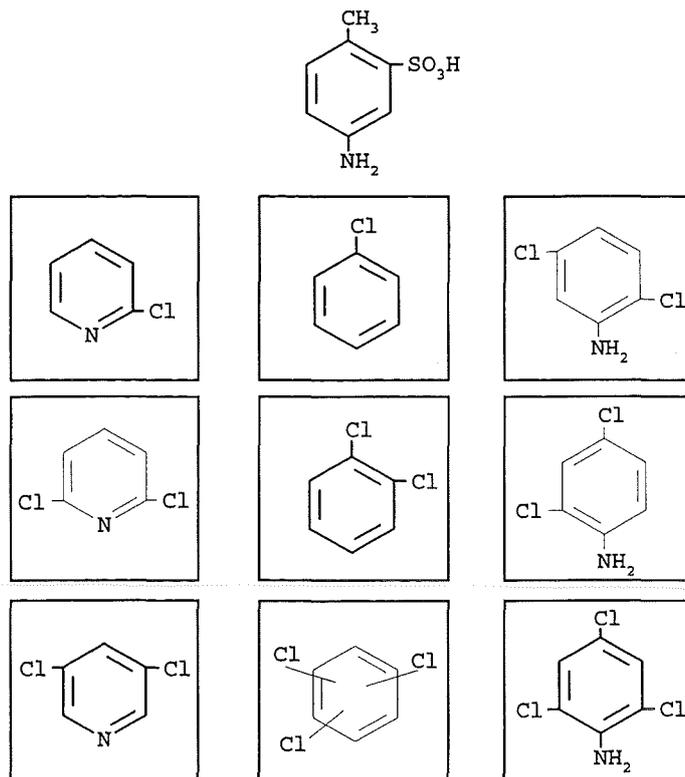


Abbildung 25 Na-oxidation von p-Toluidin-2-sulfonsäure, mit GC/MS identifizierte Verbindungen. (285°C, 120 bar, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfang-pH 3, und 25 min Verweilzeit)

6.6. Aufklärung der Oxidationsprodukte von Einzelstoffen aus dem "Dinitrostilben"-Abwasser

Die im "Dinitrostilben"-Abwasser (DiNSt) vorhandenen Stoffe, welche für die Bildung chlorierter Verbindungen eine wichtige Rolle spielen könnten, wurden als Einzelstoffe den gleichen Untersuchungen unterzogen, sowohl in Einzelmessungen als auch in zeitlicher Messung des Na-oxidationsverlaufs. Ein Teil der Abbauprodukte konnte quantitativ mit HPLC erfaßt werden. Das so ermittelte Produktespektrum wurde mit den qualitativen Ergebnissen der GC/MS-Headspace-Methode erweitert. Aufgrund der so gewonnenen Kenntnisse sollen nachfolgend Hauptpfade für die Bildung der chlorierten Verbindungen vorgeschlagen und diskutiert werden.

Da die bisher in dem Abwasser identifizierte chlorierte Verbindung einen substantiellen Teil des "AOX" ausmacht, war es von Interesse, einen Bildungsweg abzuleiten. Angesichts der komplexen Verhältnissen wird nur die Frage untersucht, ob ein bestimmtes Oxidationsprodukt direkt aus dem jeweiligen Edukt oder über Zwischenprodukte entsteht. Dabei bedeutet "direkt entstanden" nicht unbedingt, daß es kein Zwischenprodukt gibt, sondern daß dieses gegebenenfalls schneller weiter reagiert als gebildet wird. Es soll dem entsprechend zwischen den folgenden Klassen unterteilt werden:

- | | | |
|-----------------------|---|--------------------------|
| 1. Edukt | A | |
| 2. "primäres Produkt" | B | Linie a oder b (Abb. 26) |
| 3. "Folgeprodukt" | C | Linie c (Abb. 26) |

Die weitere Diskussion soll anhand Abbildung 26, welcher den schematischen Verlauf der Konzentrationsänderung des Eduktes und der Produkte zeigt, durchgeführt werden.

Wenn ein Produkt X aus einem Edukt A direkt entsteht, also $X = B$ ist, so ist die Änderung der Konzentrationen der beiden Stoffe zueinander proportional ($\Delta B = -\Delta A$). Falls zwei oder mehrere Produkte in Parallelreaktionen entstehen, dann ist die Änderung der Konzentration des Produktes proportional der Konzentrationsänderung des Eduktes multipliziert mit einem Ausbeutefaktor.

$$\Delta c_B = \alpha_B \cdot (-\Delta c_A) \quad (1),$$

wobei α_B der Ausbeutefaktor des Produktes B ist.

Falls B aus A direkt oder über sehr schnell weiter reagierende Produkte entsteht und nicht weiter reagiert, dann muß bei der Auftragung von Δc_A gegen Δc_B ein linearer Verlauf zustande kommen (Linie a in Abbildung 26). Wenn B weiter z. B. zu C reagiert, muß eine "negative" Abweichung vom linearen Verlauf auftreten (Linie b). Mindestens aber am Anfang der Reaktion soll ungefähr eine Gerade vorliegen. Wenn ein Produkt X nicht direkt aus A entsteht, sondern aus B, ist das ein Folgeprodukt und erhält aus der hier angewandten Nomenklatur das Zeichen C (Linie c). Sein Verlauf zeigt sich durch eine S-förmige Kurve oder durch ein Konzentrationsmaximum an, das erst nach dem Verbrauch von A auftritt.

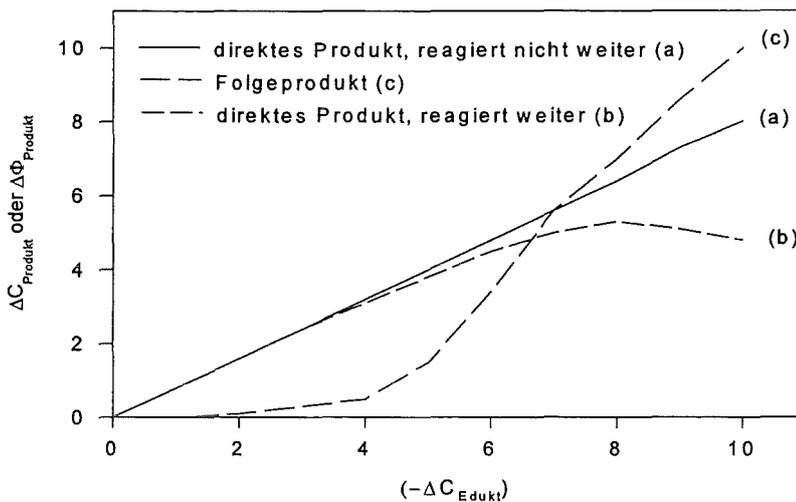


Abbildung 26 Schematischer Verlauf der Konzentrationsänderung der Produkte in Abhängigkeit von der Änderung des Eduktes $\Delta c(\Phi)_{\text{Produkt}} = f(-\Delta c_{\text{Edukt}})$.

Die gleiche Betrachtungsweise kann für den Ionenstrom der mit der GC/MS-Analyse erfaßten Produkte eingesetzt werden. Zwar wurde die GC/MS-Auswertung nur qualitativ durchgeführt aber bei den identifizierten Stoffen konnte man zur halbquantitativen Beurteilung den gemessenen Ionenstrom verwenden, da er der Konzentration eines Stoffes proportional ist und die Chromatogramme unter identischen Meßbedingungen aufgenommen wurden. Somit ist die Änderung des Ionenstroms $\Delta\Phi_B$ der Änderung der Konzentration proportional:

$$\Delta c_B = \beta_B \cdot \Delta\Phi_B \quad (2),$$

wobei β der Proportionalitätsfaktor ist. Setzt man diese Beziehung in (1) ein, so erhält man:

$$\Delta\Phi_B = (\alpha_B / \beta_B) \cdot (-\Delta c_A) \quad (3)$$

Bei dieser Art der Auswertung wird nur der Kurvenverlauf betrachtet und man kommt deswegen nur zu qualitativen Aussagen. Die Verhältnisse können natürlich wesentlich komplexer sein, als durch die einfache Reaktionsabfolge $A \rightarrow B \rightarrow C$ wiedergegeben wird. Die Identifikation ob ein direktes oder Folgeprodukt ist, muß als eine Hypothese angesehen werden, welche den Beobachtungen entspricht.

In den folgenden, die Reaktionspfade darstellenden Abbildungen werden mit einer durchgezogenen Linie diejenigen Spezies verbunden, bei denen eine direkte Bildung als sehr wahrscheinlich angesehen wird, obwohl eine Existenz von sehr schnell weiter reagierenden Zwischenverbindungen, nicht auszuschließen ist. Gestrichelten Pfeile dagegen zeigen einen vermuteten Weg des Abbaus der betroffenen Verbindungen, wobei die Beweislage unvollständig ist. Bei den anderen in den Abbildungen aufgeführten Stoffen konnten keine direkten Vorläuferverbindungen ermittelt werden.

6.6.1. 3-Nitrobenzol-sulfonsäure

• Meßwerte der Sulfonsäurekomponenten und der summarischen Meßgrößen

Bei den Versuchen mit 25 min Reaktionszeit zeigte sich bei 250°C kein Abbau von NBS und bei 285°C durch eine TOC-Abnahme eine Mineralisierung von 5% (Tabelle 16).

Mit HPLC konnten keine Produkte sowohl in Einpunktmessung als auch in der Messung des zeitlichen Verlaufes identifiziert werden.

Der langsame Abbau von NBS wird durch die Messung des zeitlichen Konzentrationsverlaufes bestätigt (Abbildung 27a). Auch nach 320 min Reaktionszeit findet man noch etwa 30% von der Anfangskonzentration des Eduktes.

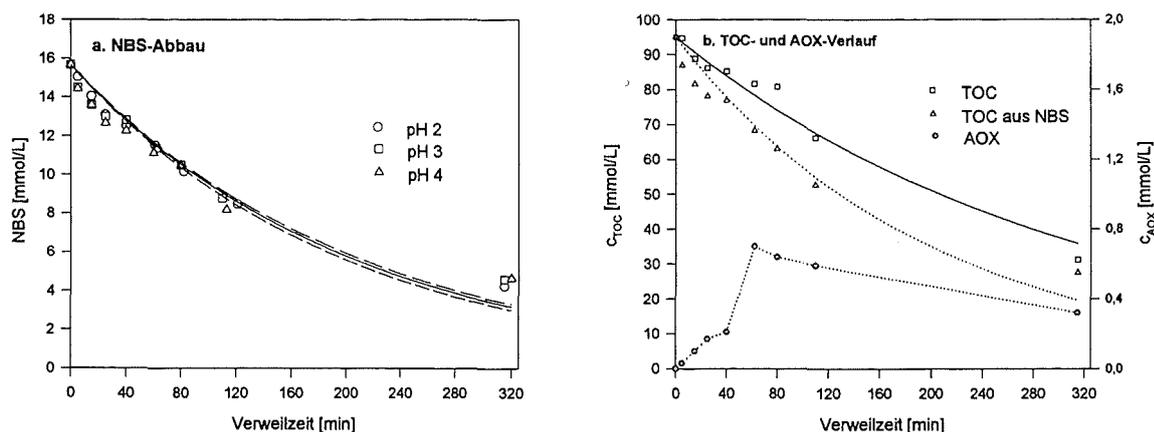


Abbildung 27 **Naßoxidation von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure als Funktion der Zeit in Abhängigkeit vom Anfangs-pH.** (285°C, 120 bar, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} , $c_{\text{NBS}}=15,7$ mmol/L). Abbildung a: Die Punkte entsprechen den Meßpunkten, die Kurven dem Modell nach dem Zeitgesetz erster Ordnung

Die Kurven der Pauschalmeßgrößen TOC und AOX sind in Abbildung 27b dargestellt. Der TOC nimmt im Verlauf der Reaktion monoton ab und erreicht nach 320 min etwas über 30% des Anfangswertes. Der aus der gemessenen NBS-Konzentration berechnete TOC liegt stän-

dig unter dem gesamten TOC, macht aber immer mindestens $\frac{3}{4}$ aus. Die Differenz zeigt die Anwesenheit von Reaktionsprodukten in nicht unerheblichen Konzentrationen an.

Die AOX-Messungen zeigen eine merkliche Bildung von organisch gebundenem Chlor an, das bis 50 min ansteigt. Auffällig ist hier ein erheblicher Anstieg, zwischen 60 und 80 min, der der TOC-Kurve eine vorüber gehende Verminderung der Abnahme entspricht. Beim TOC ist der Effekt nicht so deutlich wie beim AOX.

Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden, allerdings lehren die nachstehenden GC/MS-Messungen, daß in selbem Zeitraum die Zahl der identifizierten chlorierten Produkte ansteigt.

• **Meßwerte der unpolaren Produkte**

Wie Tabelle 19 zeigt, konnten mit GC/MS drei chlorierte Nitrobenzole identifiziert werden. Das 1-Chlor-3-nitrobenzol ist in der gesamten Reaktionsdauer nachweisbar, die beiden anderen Chlornitrobenzole treten erst nach 60 (1-Chlor-4-nitrobenzol) bzw. nach 120 (1,2-Dichlor-4-nitrobenzol) min Reaktionszeit in detektierbaren Peakintensitäten auf. Außer den chlorierten Stoffen ist Nitrobenzol zu finden, aber immer nur in kleinerer Peakintensität.

Identifizierte Verbindung	Verweilzeit [min]							
	5	15	25	40	61	82	121	315
Nitrobenzol	+	+	+	+	+	+	+	+
1-Chlor-3-nitrobenzol	+	+	+	+	○	○	○	●
1-Chlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	+	+	+	○
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	-	-	+	+

"-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

Einen Schätzwert für die Konzentration von 1-Chlor-3-nitrobenzol (CNBZ) kann man aus dem gemessenen AOX ableiten (Tabelle 20). Da, bis zur Verweilzeit von 40 min, keine andere chlorierte Verbindung außer CNBZ festgestellt wurde, kann man für diese Schätzung davon ausgehen, daß der AOX im wesentlichen daraus besteht. Die auf diese Weise geschätzten CNBZ-Konzentrationen wurden im Reaktionsabfolgetest verwendet.

Parameter [mg/L]	Verweilzeit [min]			
	5	15	25	40
AOX	1	4	6	8
Δ =(1-Chlor-3-nitrobenzol)	5	16	27	33

- **Reaktionsabfolgetest**

In Abbildung 28 sind die Änderungen des Ionenstromes von Nitrobenzol und der berechneten Konzentration von 1-Chlor-3-nitrobenzol in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von NBS dargestellt.

Nitrobenzol zeigt, abgesehen von den Ausreißern bei $\Delta c_{\text{NBS}}=1,8$ und 4 mmol, eine von dem NBS-Abbau praktisch unabhängige, obwohl leicht abfallende Peakintensität. Da der NBS-Abbau nach 320 min nicht abgeschlossen ist, muß man annehmen, daß die Abbaugeschwindigkeit von Nitrobenzol etwa gleich der Bildungsgeschwindigkeit ist. Da Benzolsulfonsäure nicht gefunden wurde, sondern nur Nitrobenzol, kann davon ausgegangen werden, daß NBS hauptsächlich durch eine primäre Abspaltung der Sulfonsäuregruppe abgebaut wird. Daraus und weil es bereits beim ersten Meßpunkt nach Versuchsbeginn auftritt, kann geschlossen werden, daß es sich um ein Primärprodukt handelt.

1-Chlor-3-nitrobenzol (CNBZ) wird auch zu Beginn der Reaktion nachgewiesen und seine Konzentration (Abgeleitet aus der AOX-Konzentration) steigt linear mit der Konzentrationsänderung von NBS (Kurventyp a). Die Verbindung ist damit in die Klasse B (direktes Produkt) einzuordnen. Dagegen ergab die Auswertung der Peakintensitäten der GC/MS-Analyse keine eindeutige Aussage. Vergleicht man die Konzentrationsabnahme von NBS und den Verlauf der berechneten Konzentrationen von CNBZ, so ergibt sich der Ausbeutefaktor für CNBZ, zurückhaltender gesagt für den AOX zu etwa 0,08.

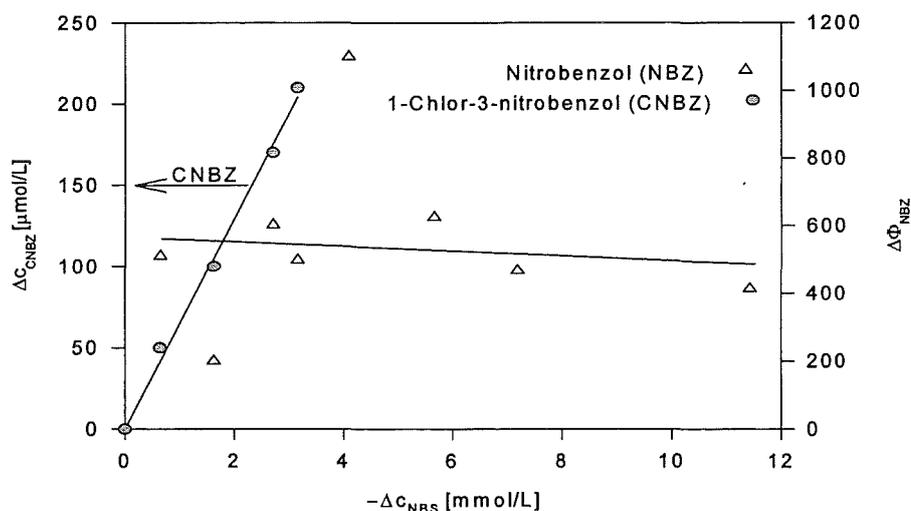


Abbildung 28 **Änderung des Ionenstroms von Nitrobenzol und Änderung der Konzentration von 1-Chlor-3-nitrobenzol in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+} und Anfangs-pH 2, NBS, $c_0=15,7$ mmol/L)

- **Mögliche Abbaupfade von 3-Nitrobenzolsulfonsäure**

Der mögliche Weg des NBS-Abbaus ist aufgrund der Ergebnisse der GC/MS- und HPLC-Analyse und den vorangegangenen Überlegungen in Abbildung 29 dargestellt. Dabei ist davon ausgegangen worden, daß der gebildete AOX auf 1-Chlor-3-nitrobenzol zurückgeht und dementsprechend ist der Ausbeutefaktor von 0,08 angegeben. Die dargestellten Ergebnisse vermitteln nur wenig Sicherheit im Hinblick auf die Reaktionsabfolge. Bei Nitrobenzol ist der zuvor dargelegte graphische Beweis für ein Primärprodukt nicht erfüllt. Statt dessen findet

man eine abfallende Gerade, die man mit Bildung und etwa gleich schnellem Abbau interpretieren kann; es sind aber auch andere Möglichkeiten denkbar. Für den AOX ist jedoch das graphische Kriterium für ein Primärprodukt erfüllt. Da es sich dabei mit größter Wahrscheinlichkeit um 1-Chlor-3-nitrobenzol handelt, kann seine Bildungsreaktion nicht einfach sein. Denkbar wäre, daß die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe und die Anlagerung des Chlors in einem Schritt erfolgt oder beide Reaktionen hintereinander sehr schnell ablaufen. Nitrobenzol wird als Primärprodukt betrachtet, weil es direkt bei der naoxidativ-hydrolytischen Reaktion entstehen kann. Die meisten Untersuchungen dieser Arbeit haben einen Hinweis geliefert, daß die Sulfonsäuregruppe recht schnell und meist als erste Gruppe abgespalten wird.

Laut Hao und Phull ²⁶⁾ führt der Abbau von aromatischen Nitrosulfonsäureverbindungen zu Nitrobenzol. Der weitere Oxidationsweg geht über Phenol und daraus gebildete Chinone, die unter der Öffnung des aromatischen Ringes über immer kleiner werdende (kurzkettigere) Carbonsäuren abgebaut werden.

Bei 1-Chlor-3-nitrobenzol (CNBZ) sprechen die Befunde, besonders wenn man aus den Meßdaten des AOX die Konzentration von CNBZ ableitet für ein Primärprodukt.

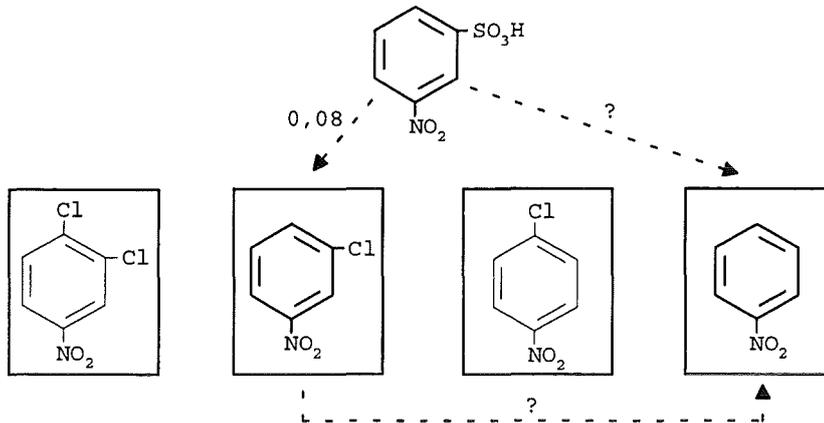


Abbildung 29 **Gebildete Produkte und Vorschlag von Reaktionspfaden bei der Naoxidation von NBS.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺ und Anfangs-pH 2)

Jedoch reichen sie insgesamt gesehen für eine sichere Interpretation über die Reaktionsabfolge nicht aus. Es müßte weiter hauptsächlich durch die Dechlorierung abgebaut werden, da man kein Chlorbenzol sondern nur Nitrobenzol gefunden hat. Damit gäbe es für die Bildung von Nitrobenzol einen zweiten Reaktionsweg. Es könnte sowohl Primäres- als auch Folgeprodukt sein. Dafür spricht auch der Verlauf der Nitrobenzolkurve in Abbildung 28, denn es wächst in der ersten Reaktionsphase schnell an und nimmt nach etwa 20%-igem Umsatz von NBS nicht mehr zu, sondern langsam ab. Der Verlauf des Ionenstroms entspricht einem Zustand einer simultanen Bildung und weiterer Reaktion, wobei letztere die Bildung etwa übersteigt.

Für 1-Chlor-4-nitrobenzol und 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol läßt sich aus den Meßdaten nichts über den Bildungspfad direkt ableiten, sie können natürlich beide bei den gegebenen Reaktionsbedingungen aus z.B. Nitrobenzol entstehen. Es könnte sein, daß die "normalen" Substitutionsregeln bei den angewandten hohen Temperaturen nicht mehr zutreffen.

6.6.2. 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure

• Meßwerte der Sulfonsäurekomponenten und der summarischen Meßgrößen

Bei der Behandlung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) in dem Naßoxidationsautoklaven wurde in Einzelmessung als einziges Produkt 3-Nitrobenzol-sulfonsäure gefunden, allerdings in Spuren. Wie Tabelle 21 zeigt, wurden in den 25 min Reaktionszeit nur ca. 30% des Eduktes abgebaut. Dieses wird also nur sehr langsam oxidiert.

Bez.	Verbindung	Ansatz [mmol/L]	Versuchsende [mmol/L]
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	61,5	42,9
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	-	Spuren

Der langsame Abbau von CNBS wird durch die Messung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs bestätigt (Abbildung 30a). Auch nach 320 min Reaktionszeit findet man noch 4% bei Anfangs-pH 2 bzw. 8% bei Anfangs-pH 4 von der Anfangskonzentration des Eduktes.

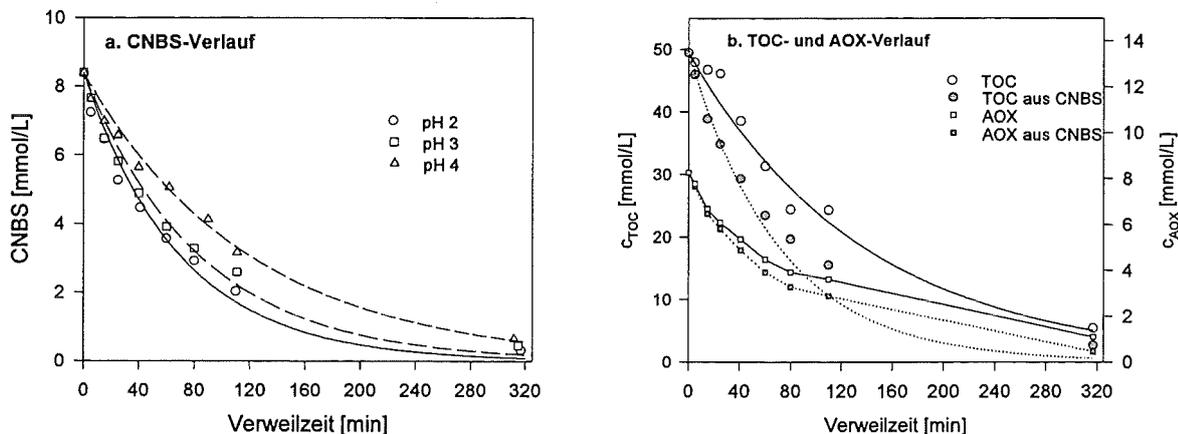


Abbildung 30 **Naßoxidation von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure in Abhängigkeit von der Verweilzeit.** (285°C, 120 bar, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu²⁺, c_{0CNBS}=8,3 mmol/L. Abbildung a: Die Punkte entsprechen den Meßpunkten, die Kurven dem Modell nach dem Zeitgesetz erster Ordnung)

Der Verlauf des TOC (Abbildung 30 b) ist dem der CNBS ähnlich. Das aus CNBS berechnete AOX baut schneller ab, als das gesamte AOX und ihre Differenz wächst mit der Verweilzeit, so daß nach 320 min CNBS nur 40% des AOX ausmacht.

• Meßwerte der unpolaren Produkte

Mit GC/MS (Tabelle 22) wurde nach 5 min Reaktionszeit in kleinerer Peakintensität Nitrobenzol und in einer höheren Peakintensität 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol gefunden. Diese Stoffe findet man auch im weiteren Verlauf der Reaktion, wobei Nitrobenzol bis 110 min eine praktisch konstante Peakintensität erreicht, aber nach 317 min nicht mehr nachweisbar ist.

Identifizierte Verbindung	Verweilzeit [min]							
	5	15	25	41	60	80	110	317
Nitrobenzol	+	+	+	+	+	+	+	-
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	○	●	●	●	●	●	●	●
1-Chlor-3-nitrobenzol	-	-	-	+	-	-	-	+

"-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

Die Peakintensität von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol steigt mit der Verweilzeit stetig an. Die dritte Verbindung: 1-Chlor-3-nitrobenzol findet man nur in kleinerer Peakintensität nach 41 und 317 min.

Einen Schätzwert der Konzentration von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (DCNBZ) kann man wie im Falle NBS aus dem gemessenen AOX ableiten (Tabelle 23). Da praktisch in der gesamten Verweilzeitperiode außer CNBS nur diese chlorierte Verbindung nachgewiesen wurde, kann man davon ausgehen, daß sie im wesentlichen neben CNBS dem AOX entspricht. Für die nachfolgenden Überlegungen des Reaktionsabfolgetests kann der Anteil von bei 41 und 317 min Verweilzeit nachgewiesenem 1-Chlor-3-nitrobenzol vernachlässigt werden, weil seine Peakintensität sehr niedrig war.

Verbindung [mmol/L]	Verweilzeit [min]							
	5	15	25	41	60	80	110	317
AOX	7,76	6,68	6,09	5,35	4,48	3,92	3,61	1,10
2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	7,66	6,48	5,81	4,88	3,91	3,28	2,88	0,45
Δ =(1,2-Dichlor-4-nitrobenzol)	0,05	0,10	0,14	0,24	0,29	0,32	0,37	0,33

• Reaktionsabfolgetest

In Abbildung 31 ist die Änderung des Ionenstroms von Nitrobenzol (NBZ) und der Konzentration von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (DCNBZ) in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von CNBS dargestellt.

Der für 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (DCNBZ) beobachtete Verlauf zeigt einen, zur Elimination des Eduktes, proportionalen Anstieg der Konzentration. Man stellt also, mindestens bis $-\Delta_{\text{CNBS}} = 6$ mmol, den Linientyp a fest und diese Verbindung kann in die Klasse B (primäres Produkt) eingeordnet werden. Der Ausbeutefaktor der Bildung von DCNBZ aus CNBS beträgt ca. 0,06. Da CNBS am Ende der Reaktionszeit nur 40% des AOX darstellt und der Ausbeutefaktor für DCNBZ nur 0,06 beträgt, ist anzunehmen, daß DCNBZ deutlich langsamer als CNBS abgebaut wird.

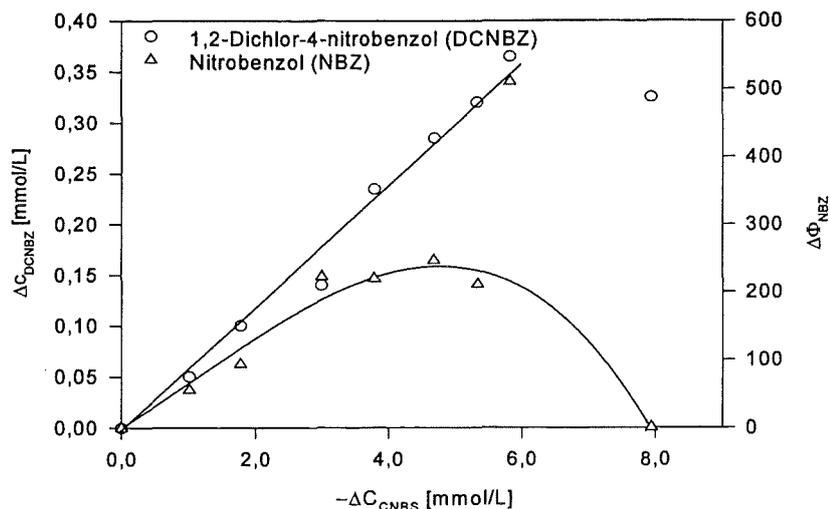


Abbildung 31 Änderung des Ionenstroms von Nitrobenzol und der Konzentration von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von 2-Chlor-5-nitrobenzenesulfonsäure (CNBS). (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+} , Anfangs-pH 2, $c_{0\text{CNBS}}=8,3 \text{ mmol/L}$)

Außer CNBS wurde keine andere Sulfonsäureverbindung gefunden, daher kann man davon ausgehen, daß der Abbau von CNBS über weitere chlorierte Verbindungen geht. Entweder erfolgt das durch den Austausch der abgehenden Sulfonsäuregruppe gegen Chlorsubstituent oder durch die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, jedoch ist das für diesen Fall das erwartete Produkt 1-Chlor-4-nitrobenzol nicht gefunden worden. Es ist denkbar, daß diese Verbindung schneller als CNBS abgebaut wird und unter den angewandten Bedingungen eine mit der GC/MS-Methode nicht nachweisbare quasistationäre Konzentration erreicht.

Anders ist es im Falle des Nitrobenzols, bei dem ein Anstieg und wieder ein Abfall der Peakintensität innerhalb des Versuches auftritt. Die Schlußfolgerung, ob die Verbindung als ein direktes oder ein Folgeprodukt anzusprechen ist, macht etwas Schwierigkeiten. Die Bewertung der Meßwerte von Nitrobenzol ist nicht einfach, weil es zwei Meßpunkte gibt, die einen ganz gegenseitigen Kurvenverlauf bedeuten. Der Meßpunkt bei $\Delta c_{\text{CNBS}}=6$ würde einen etwa geradlinigen Anstieg der Konzentrationskurve entsprechen, wenn auch mit großen Abweichungen. Der Meßpunkt bei $\Delta c_{\text{CNBS}}=8$ führt zu einer zunächst ansteigenden und dann wieder zu einer abfallenden Konzentrationskurve, auf der mit der Ausnahme des vorerwähnten Punktes, alle Meßpunkte mehr oder weniger gut liegen. Es wird angenommen, daß es sich bei dem Meßpunkt $\Delta c_{\text{CNBS}}=6$ um einen Analysenfehler handelt und damit Nitrobenzol im Laufe der NaOxidation von CNBS zunächst anwächst und danach wieder abfällt. Nitrobenzol kann nach Lage der Dinge durch das Abspalten sowohl der Sulfonsäuregruppe als auch des Chlorsubstituenten entstehen. Daß dies in einem Schritt erfolgt, ist wenig wahrscheinlich, so daß die Einordnung in die Klasse C "Folgeprodukt" den Verhältnissen am besten zu entsprechen scheint.

Das dritte Abbauprodukt 1-Chlor-3-nitrobenzol findet man nur in Spuren und nur in zwei Proben, was zeigt, daß diese Verbindung schneller abgebaut als gebildet wird, sonst müßte ihre Kumulation in den Proben beobachtet werden. Sie baut wahrscheinlich schneller als 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol ab. Aus der Literatur ¹⁹⁾ weiß man, daß mit steigender Zahl der Chlora-

tome am aromatischen Ring sich die Geschwindigkeit des Abbaus verringert. Nach Lage der Dinge wird sie durch die Dechlorierung von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol gebildet. Der Beweis kann aber auf der Basis der Ergebnisse nicht erbracht werden.

• **mögliche Abbaupfade 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure**

Aufgrund der Analysenbefunden und den vorangegangenen Überlegungen wurde der Reaktionspfad in Abbildung 32 vorgeschlagen. 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol wird als ein Primärprodukt angesehen, das nur zu etwa 6% zum CNBS-Abbau beiträgt. In dem vorangegangenen Kapitel wurde bereits angeführt, daß vermutlich die Sulfonsäuregruppe schneller als die Nitrogruppe und Chlor abgespalten wird. Das dabei zu erwartende Produkt 1-Chlor-4-nitrobenzol konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Wenn es in meßbarer Menge auftritt, hätte es bei der GC/MS-Analyse nicht übersehen werden können. Es könnte natürlich sein, daß 1-Chlor-4-nitrobenzol so schnell abgebaut wird, daß seine stationäre Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Die Bildung von 1-Chlor-3-nitrobenzol und Nitrobenzol kann man sich durch die Dechlorierung von 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol vorstellen. Beide Verbindungen sollen somit Folgeprodukte sein. 3-Nitrobenzol-sulfonsäure könnte ein direkt durch abspaltendes Chlor entstandenes Produkt sein. Die gemessene Konzentration ist jedoch sehr niedrig. Wie zuvor gezeigt, wird die Verbindung (NBS) selbst nur langsam abgebaut (Kapitel 5.6.1), wenn sie also aus dem Edukt entstanden wäre, hätte man sie in höherer Konzentration und auch in jeder Probe finden müssen. Am einfachsten ist dies zu erklären, daß sie zwar ein Primärprodukt ist, aber nur in einer Nebenreaktion entsteht.

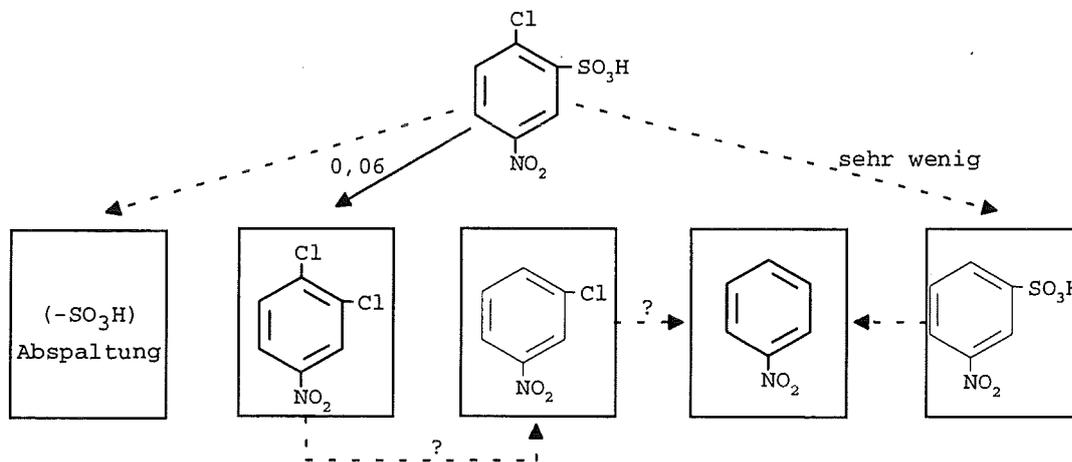


Abbildung 32 **Gebildete Produkte und Vorschlag von Reaktionspfaden bei der Na-oxidation von CNBS.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺ Anfangs-pH 2. Die Zahl über dem Pfeil gibt den Ausbeutefaktor an.)

Die Aufklärung der Reaktionspfade der beiden bisher besprochenen Fälle (NBS und CNBS) wäre wahrscheinlich viel leichter, wenn das Verhalten von Nitrobenzol, 1-Chlor-3-nitrobenzol und 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol bei der Na-oxidation direkt untersucht worden wäre. Leider war das am Anfang nicht zu erkennen und als die Sachlage deutlich wurde, waren die technischen Voraussetzungen für weitere Untersuchungen nicht mehr gegeben.

Zu berücksichtigen ist, daß der Schwerpunkt der Untersuchungen jedenfalls anfangs auf der Bildung chlorierter Sulfonsäuren lag, weil diese, wie schon Untersuchungen im Kapitel 4 zeigten, die sichtbare Zunahme des AOX verursachten und zusätzlich weitere sekundäre chlorierte Produkte bildeten und selbst nur langsam abgebaut wurden.

6.6.3. 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure

- *Meßwerte der Sulfonsäurekomponenten und der summarischen Meßgrößen*

Bei der Naßoxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS, II) wurden in Einpunktmessung (25 min Verweilzeit) 110 mg/L AOX (Tabelle 24) festgestellt. Berechnung in Tabelle 24 zeigt, daß praktisch für die Gesamtmenge (99,6%) des AOX nur eine Verbindung, nämlich 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS, VII) verantwortlich ist. Als weiteres nicht chloriertes Produkt wurde 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS, VIII) identifiziert.

In den 25 min Reaktionsdauer wurden 36 mmol von NSBS abgebaut, die Produkte CNBS und NBS machen jedoch zusammen nur 13 mmol aus (36%). Die Differenz von 23 mmol muß also auf Stoffe zurückgehen, die mit der HPLC-Methode nicht oder nicht mehr erfaßbar sind.

Bez.	Verbindung	Ansatz [mg/L]	Vers. Ende [mg/L]
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	12100	3260
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	0	730
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	0	1780
	AOX gemessen	3,7	110
	AOX berechnet aus VII	0	110

In Abbildung 33 ist der Abbau sowie die Bildung von Sulfonsäuren in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt. Man kann erkennen, daß bei Anfangs-pH 2 der Abbau schneller als bei Anfangs-pH 4 verläuft. Die Summe der Konzentrationen der quantifizierten Abbauprodukte (CNBS und NBS) ist viel kleiner als die abgebaute Menge des Ausgangsproduktes. Der Kurvenverlauf spricht jedoch dafür, daß beide Stoffe primäre Produkte sind.

Eine Auswertung auf Basis von Zeitgesetzen erster Ordnung unter der Voraussetzung, daß NBS und CNBS Primärprodukte sind, ergab die in Tabelle 25 zusammengestellten Zeitkonstanten und die in Abbildung 33 eingezeichneten Kurven. Sowohl die bei etwa 10% liegende Standardabweichung, wie auch die gute Übereinstimmung der gemessenen Punkte und der berechneten Kurve sprechen dafür, daß die oben genannten Annahme über die Produktbildung den Reaktionsverlauf richtig beschreibt; zumindestens lassen sich die Meßergebnisse so widerspruchsfrei interpretieren.

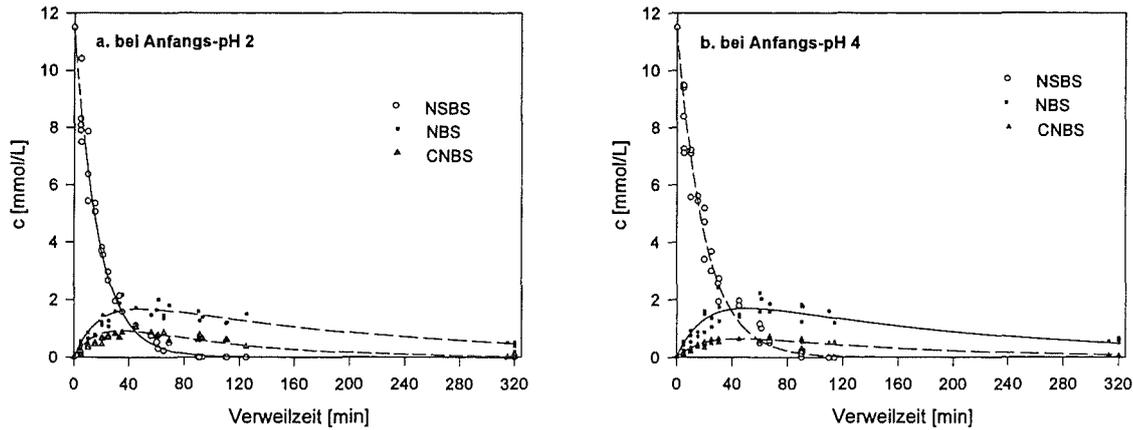


Abbildung 33 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von NSBS und ihrer mit HPLC erfaßten Abbauprodukte: NBS und CNBS in Abhängigkeit vom Anfangs-pH. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, c₀=11,5 mmol/L)

Der Einfluß des Anfangs-pH-Wertes ist sehr gering, in den Zeitkonstanten für NSBS und CNBS deutet sich eine fallende Tendenz mit steigendem pH an.

Tabelle 25
Die Zeitkonstante (RGK) des Abbaus von NBS, CNBS und NSBS in Abhängigkeit vom Anfangs-pH. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺)

Zeitkonstante [s ⁻¹]	pH 2	pH 3	pH 4
k _{NSBS}	9,5 ± 1,2 · 10 ⁻⁴	8,6 ± 1,2 · 10 ⁻⁴	8,5 ± 0,9 · 10 ⁻⁴
k _{NBS}	0,83 ± 0,04 · 10 ⁻⁴	0,82 ± 0,06 · 10 ⁻⁴	0,86 ± 0,08 · 10 ⁻⁴
k _{CNBS}	2,4 ± 0,1 · 10 ⁻⁴	2,0 ± 0,1 · 10 ⁻⁴	1,5 ± 0,1 · 10 ⁻⁴

Es sein noch mal darauf hingewiesen, daß CNBS nur dann gebildet wird, wenn gleichzeitig Kupfer- und Chloridionen anwesend sind. Bei Abwesenheit von Kupferionen war nur NBS mit der HPLC-Methode nachweisbar (siehe Abbildung 46 im Kapitel 7.2.4). Die Anwesenheit von Chloridionen alleine genügt also nicht, um eine meßbare Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure zu bewirken.

Der Verlauf der summarischen Meßgrößen ist bei Anfangs-pH 2 in Abbildung 34a und bei Anfangs-pH 4 in Abbildung 34b dargestellt.

Auffälligerweise hat unter beiden Reaktionsbedingungen das AOX-Maximum praktisch die gleiche Höhe. Eine Berechnung zeigt, daß der Anteil von CNBS an AOX beim Anfangs-pH 2 bis zu der Verweilzeit von 60 min praktisch 100% und danach ständig mehr als 90% ausmacht. Beim Anfangs-pH 4 entspricht die vorhandene CNBS in der gesamten Verweilzeitperiode dagegen nur etwa 60% des AOX. Aus dem jeweiligen abfallenden Ast der AOX-Kurve ist zu erkennen, daß der AOX bei höherem pH-Wert langsamer eliminiert wird. Das entspricht der Veränderung der Zeitkonstanten für die CNBS.

Bei beiden pH-Werten läßt sich an der TOC-Kurve eine Unstetigkeit entsprechend einer positiven Abweichung vom monotonen Verlauf im Zeitraum zwischen 20 und 60 min erkennen. Im gleichen zeitlichen Bereich liegt das Maximum des AOX. Dieses Verhalten dürfte mit der

Bildung und Elimination der chlororganischen Verbindungen zusammenhängen, und wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, entstehen mehrfach chlorierte Verbindungen, wenn aus diesen Chlor wieder sukzessiv abgespalten wird, hat das zunächst keinen Einfluß auf den TOC-Abbau.

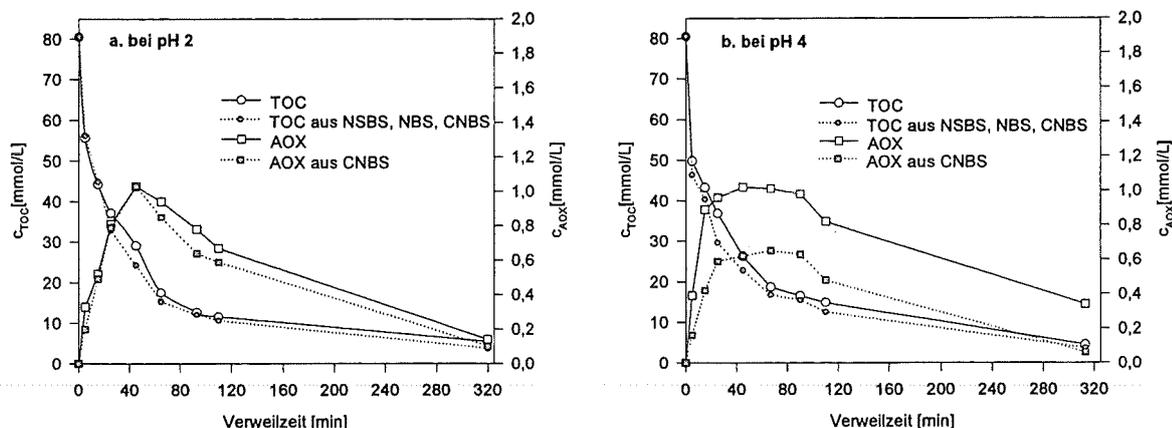


Abbildung 34 **Konzentrationsverlauf von TOC und AOX bei der Naßoxidation von NSBS in Abhängigkeit von Anfangs-pH.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+})

• **Messwerte der unpolaren Produkte**

Mit GC/MS-Analytik wurden die in den Tabellen 26 und 27 neben Nitrobenzol noch zusätzlich aufgeführten vier chlorierte Aromaten nachgewiesen, wobei zwei davon: 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol und 1-Chlor-3-nitrobenzol in größeren Peakintensitäten und mit der Verweilzeit mit steigender Peakintensität, unabhängig von Anfangs-pH, vorliegen. Zwei weitere chlorierte Verbindungen: 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol und Trichlorbenzol sind nur in kleineren Peakintensitäten und erst nach mindestens 90 min Verweilzeit gefunden worden.

Die Ergebnisse der Einzelstoffuntersuchungen bei Anfangs-pH 2 sind vergleichbar mit denen bei pH 4. Nitrobenzol ist bei Anfangs-pH 2 nach 93 min nicht mehr nachweisbar, was auf seine bessere Abbaubarkeit bei den tieferen pH-Werten hindeuten kann. Außerdem ist 1-Chlor-3-nitrobenzol schon nach 15 min, aber bei pH 4 erst nach 45 min Reaktionszeit nachweisbar.

Tabelle 26								
Mit GC/MS gefundene Abbauprodukte von NSBS beim Anfangs-pH 4								
(285°C, 120 bar, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+} , $c_{NSBS}=11,5$ mmol/L)								
Identifizierte Verbindung	Verweilzeit [min]							
	5	15	25	45	67	90	114	320
Nitrobenzol	-	+	+	+	+	+	+	+
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	+	+	+	+	+	+	○	●
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	-	-	+	+
1-Chlor-3-nitrobenzol	-	-	-	+	+	+	+	○
Trichlorbenzol	-	-	-	-	-	-	-	+

"-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

Identifizierte Verbindung	Verweilzeit [min]							
	5	15	25	45	65	93	110	320
Nitrobenzol	-	+	+	+	+	-	-	-
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	-	+	+	+	+	●	○	●
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	-	+	+	+
1-Chlor-3-nitrobenzol	-	+	+	+	+	+	+	○
Trichlorbenzol	-	-	-	-	-	-	-	+

"-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

• Reaktionsabfolgetest

In Abbildung 35a ist deutlich zu sehen, daß die beiden Sulfonsäureverbindungen 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) und 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) die Voraussetzung für ein primäres Produkt des NSBS-Abbaus erfüllen. Die Kurven entsprechen dem Kurventyp b (Abbildung 26), sie zeigen mindestens bis zum 80%-igen NSBS-Abbau einen linearen Verlauf.

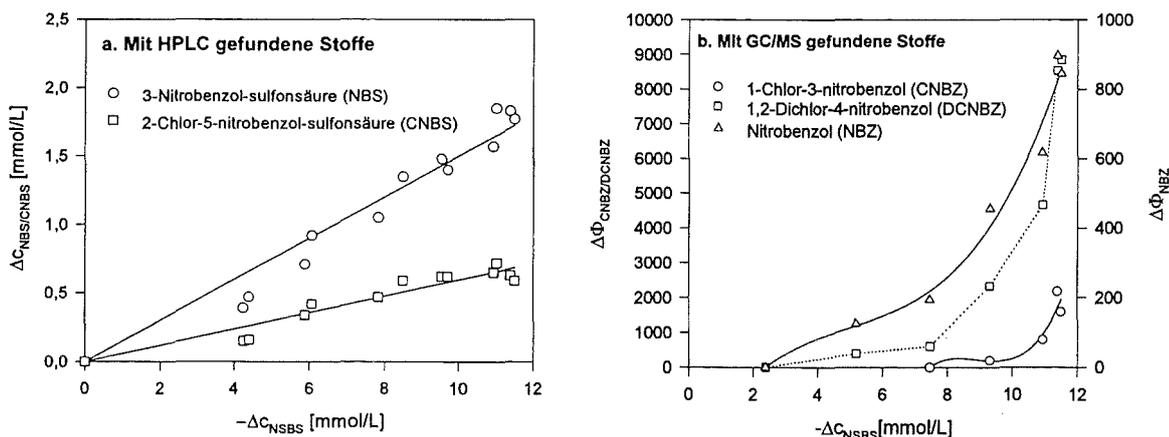


Abbildung 35 a. Änderung der Konzentration und b. des Ionenstroms der Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure während ihrer NaOxidation. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 4, NSBS, c_{0NSBS}=11,5 mmol/L)

Die mit GC/MS identifizierten Stoffe (Abbildung 35b.) können dagegen keine direkten Abbauprodukte von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure sein, da sie erst nach einer längeren Verweilzeit gefunden werden und ihre Peakintensitäten im Verlauf der Reaktion überproportional zum NSBS-Abbau ansteigen, und auch dann, wenn NSBS schon vollständig abgebaut wurde. Die Kurvenverläufe von allen drei Verbindungen entsprechen dem Kurventyp c (Abbildung 26, S-förmiger Verlauf). Somit sind sie als Folgeprodukte der primär entstandenen Produkte angesehen.

• mögliche Abbaupfade von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure

Aufgrund der vorstehend dargestellten Ergebnisse und den Überlegungen aus den Kapiteln 6.6.1 und 6.6.2 wird die in Abbildung 36 Reaktionsabfolge vorgeschlagen. Die Zahlen über den Pfeilen stellen die Ausbeutefaktoren dar, die im Kapitel 7 berechnet wurden.

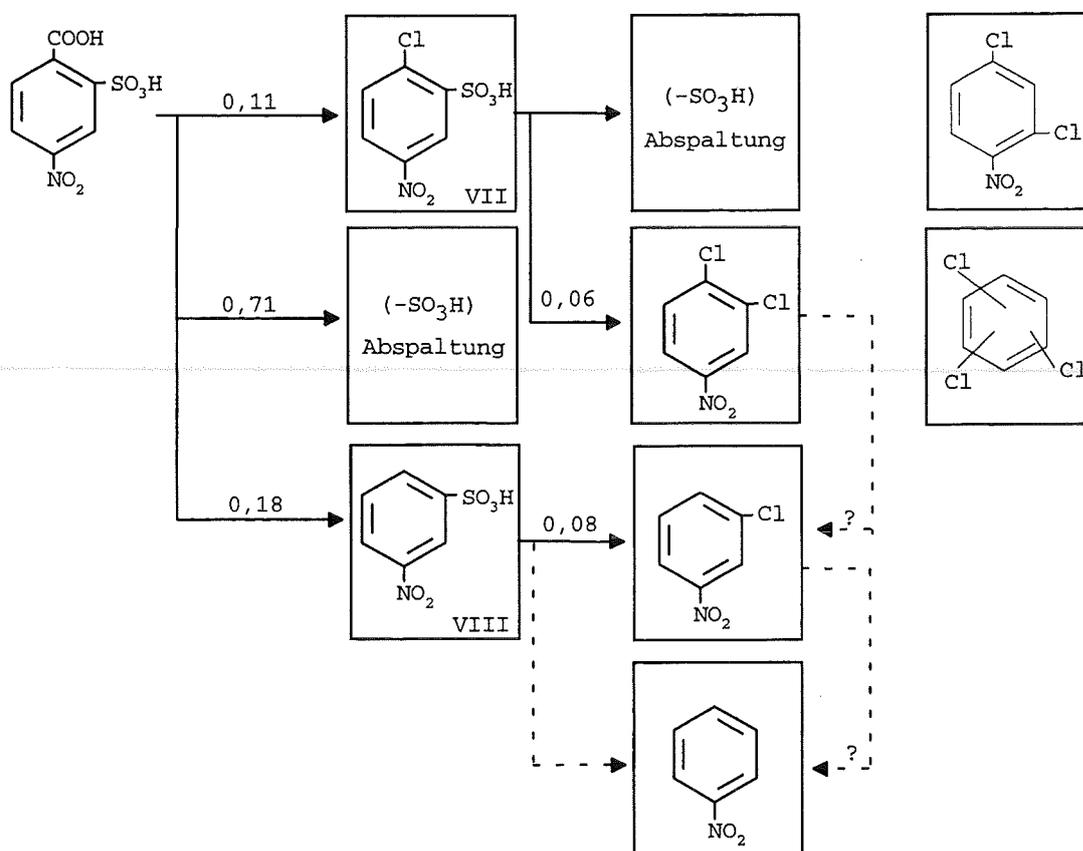


Abbildung 36 Gebildete Produkte und Vorschlag von Reaktionspfaden bei der Naß-oxidation von NSBS. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 2. VII: CNBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.2, VIII: NBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.1)

Die Bildung von NBS ist nichts ungewöhnliches, weil die Decarboxylierung eine zu erwartende Reaktion im Naßoxidationsprozeß ist. Wie der Abfolgetest auch bewiesen hat, ist NBS ein Primärprodukt von NSBS.

Für CNBS ergab der Abfolgetest, daß es ebenfalls ein primäres Produkt sein sollte. Es konnte allerdings durch nachträgliches Chlorieren von NBS entstehen. Diese Abfolge konnte jedoch, wie die Ergebnisse des NBS-Abbaus zeigen, nicht bestätigt werden. Sowohl in Einzelmessungen als auch bei der Untersuchung des zeitlichen Abbauperlaufes von NBS konnte die chlorierte Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Betrachtet man den Verlauf der Konzentration der beiden Produkte bei der Naßoxidation von NSBS, so stellt man fest, daß sie parallel entstehen. Diese Interpretation ergibt sich unter anderen aus der kinetischen Auswertung, die zeigt, daß sich die Konzentrationsverläufe durch parallele Reaktionen quantitativ beschreiben lassen. Man kommt daher zur Vermutung, daß die Bildung von CNBS durch einen schnellen Austausch der Carboxylgruppe durch Chlor-substituent zustande kommt.

Somit läßt sich die Bildung von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure durch die Elimination der Carboxylgruppe (Decarboxylierung), die Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure dagegen durch den Ersatz der Carboxylgruppe mit Chlor erklären.

Wie aber die Ausbeutefaktoren zeigen (siehe auch Tabelle 35 im Kapitel 7), machen die beiden Primärprodukte nur etwa 30% des Abbaus von NSBS aus. Diese Reaktionspfade könnte man somit als Nebenwege einstufen. Es müssen weitere Primärprodukte gebildet werden, deren Identität bei den Untersuchungen unerkant blieb.

Außer den beiden primären Produkten wurden weitere Abbauprodukte gefunden und wie der Abfolgetest zeigte, sind 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, 1-Chlor-3-nitrobenzol und Nitrobenzol, die bei den Abbauntersuchung von CNBS und NBS auch gefunden worden, mit großer Wahrscheinlichkeit als Folgeprodukte einzustufen (Linientyp c, Abbildung 35b). Die weiteren Verbindungen 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol und Trichlorbenzol waren erst nach 90 bzw. 320 min Reaktionszeit und nur in Spuren nachgewiesen. Ihre Edukte können nicht angegeben werden. Sie sind sicher keine Primärprodukte, weil zu diesem Zeitpunkt NSBS nicht mehr nachweisbar war.

6.6.4. 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure

- *Meßwerte der Sulfonsäurekomponenten und der summarischen Meßgrößen*

Bei der NaOxidation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS) wurden in Einpunktmessungen mit Hilfe HPLC außer pNTS vier weitere Sulfonsäuren identifiziert (Tabelle 28). Darunter befindet sich eine chlorierte Verbindung: 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS), die 25% des AOX ausmacht. Die erfaßten Verbindungen stellen 41% des gemessenen TOC dar.

In den 25 min Reaktionsdauer wurden 92 mmol von pNTS abgebaut jedoch machen die vier erfaßten Sulfonsäureverbindungen nur 13 mmol aus (14%). Die Differenz von 79 mmol muß auf Stoffe zurückgeführt werden, die mit der HPLC-Methode entweder nicht oder nicht mehr erfaßbar sind.

Bez.	Verbindung	Ansatz [mg/L]	Versuchsende [mg/L]
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	0	454
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	20050	135
IV	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	0	1180
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	0	641
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	0	605
	TOC gemessen	7800	2540
	TOC berechnet aus II, III, IV, VII und VIII	7760	1040
	AOX gemessen	0	380
	AOX berechnet aus VII	0	96

In Abbildung 37a ist der Konzentrationsverlauf von pNTS und ihrer mit HPLC erfaßten Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt. Der Abbau von pNTS verläuft rasch und ist nach ca. 20 min abgeschlossen. Bis etwa 20 min Reaktionszeit steigt parallel mit dem pNTS-Abbau die 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS, V) an. Die Konzentration erreicht bei 90% pNTS-Abbau ein Maximum und nimmt dann mit mittlerer Rate wieder ab. 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS, II) wird zwar auch zu Beginn der Reaktion nachgewiesen, ihre Konzentration bleibt jedoch im Verlauf der Reaktion kleiner als die des Aldehydes und ihr Konzentrationsmaximum tritt erst nach 22 min auf, also erst nachdem pNTS nicht mehr nachgewiesen wurde.

Der Verlauf der summarischen Meßgrößen ist in Abbildung 37b dargestellt. Auffällig ist, daß AOX gleich am Anfang der Naßoxidation gebildet wird, bevor CNBS nachweisbar ist. Ab der Verweilzeit von 23 min ist die Steigung der AOX-Konzentration mit der Steigung von CNBS identisch, die Konzentration aber um den Faktor zwei größer. Am Ende der Reaktionszeit macht CNBS nur 16% des AOX aus.

Das Verhältnis des aus Sulfonsäureverbindungen berechneten TOC zu dem gesamten TOC bleibt in der gesamten Verweilzeit konstant, bei etwa 80%.

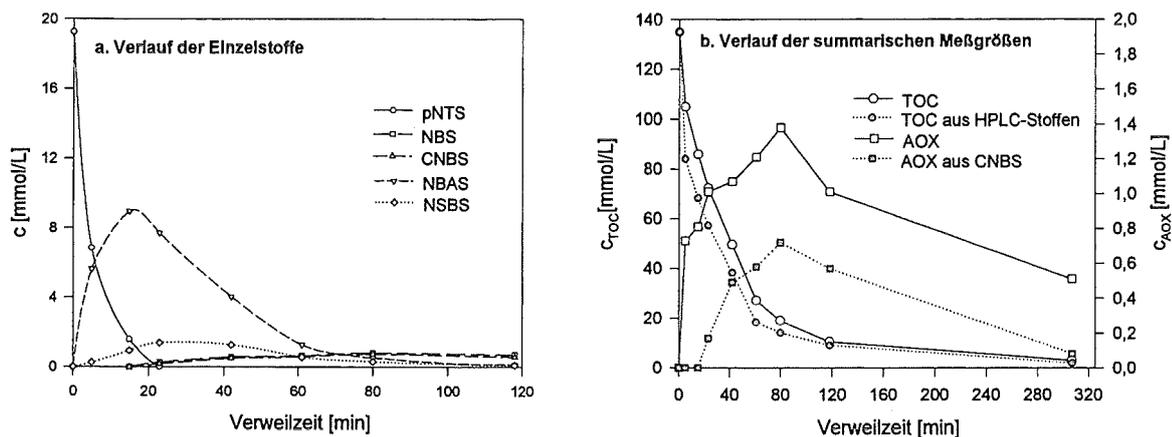


Abbildung 37 **a. Konzentrationsverlauf von pNTS und ihrer Abbauprodukte, welche mit HPLC erfaßbar waren, b. Konzentrationsverlauf der summarischen Meßgrößen.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+} , Anfangs-pH 3, $c_{pNTS}=19,25$ mmol/L)

Aus den Meßdaten der Abbildung 37a wurden die Zeitkonstanten des Abbaus von pNTS und NBAS und der Bildung von NBAS aus pNTS und NSBS aus NBAS berechnet. Dabei wurde angenommen, daß sich die Stoffänderungen mit dem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben lassen. Für die Berechnungen wurden die im Kapitel 7 formulierten Gleichungen verwendet. Die Ausbeutefaktoren zeigen (Tabelle 29), daß etwa 64% der pNTS zu NBAS und ca. 45% der NBAS zu NSBS umgesetzt werden. Als Abbauprodukt der weiteren Oxidation von 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS) wurde 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure festgestellt. Der Vergleich der Abbaukonstante der NBAS mit der Zeitkonstante der Bildung und weiterer Reaktion von NSBS ergibt, daß nur 45% der NBAS zu NSBS umgesetzt werden. (Dieser Faktor ergibt sich bei der Ausgleichsrechnung ohne besondere diesbezügliche Annahme). Wegen der leichten Oxidierbarkeit von Aldehyden wurde erwartet, daß diese bei der Naßoxidation vor jeder anderen Reaktion bevorzugt die Carbonsäure liefern. Das ist nicht der Fall und die Elimination von NBAS ist auch merklich langsamer als die der beiden anderen identifizierten Benzolsulfonsäuren. Der Aldehyd zeigt also etwas überraschende größere Stabilität bei der

Naßoxidation. Der Ausbeutefaktor von 45% für NSBS bedeutet, daß es andere Reaktionspfade für die naßoxidative Elimination von NBAS geben muß. Die Abbauprodukte konnten aber mit den angewandten Analysemethoden nicht gefunden werden.

Tabelle 29
Zeitkonstante des Abbaus von pNTS, NBAS, NSBS und der Bildung von NBAS aus pNTS und NSBS aus NBAS mit den Ausbeutefaktoren, bei der Naßoxidation von pNTS. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺ und Anfangs-pH 3)

Verbindung	RGK-Abbau [s ⁻¹]	RGK-Bildung [s ⁻¹]	Ausbeutefaktor
pNTS	33 ± 2 · 10 ⁻⁴	-	-
NBAS	5,3 ± 0,8 · 10 ⁻⁴	21 ± 2 · 10 ⁻⁴	0,64 aus pNTS
NSBS	8,6 ± 1,2 · 10 ⁻⁴	2,4 ± 0,6 · 10 ⁻⁴	0,45 aus NBAS
TOC	4,8 ± 0,6 · 10 ⁻⁴	-	-

• **Meßwerte der unpolaren Produkte**

Die entnommenen Proben wurden Mittels Headspace GC/MS qualitativ analysiert. Die Ergebnisse sind Tabelle 30 zusammengestellt. Auffallend ist, daß mit der Verweilzeit die Anzahl chlorierter Verbindungen wächst, die mit Ausnahme von 2,4-Dichlorbenzaldehyd auch nach 320 min nachgewiesen werden. Die dreifach chlorierten Stoffe werden erst nach zwei Stunden Reaktionszeit und nur in Spuren gefunden.

Tabelle 30
Identifizierung der Einzelstoffe mittels Headspace GC/MS nach der Naßoxidation von pNTS in Abhängigkeit von der Verweilzeit.
 (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Ausgangs-pH 3, c_{0pNTS}=92,4 mmol/L)

Identifizierte Verbindung	Verweilzeit [min]							
	5	15	23	42	61	80	118	320
Nitrobenzol	+	+	+	+	+	+	+	+
1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	+	+	+	●	●	●	●	●
1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	-	-	-	-	+	+	+	+
2,4-Dichlorbenzaldehyd	-	-	+	+	+	+	+	-
1-Chlor-3-nitrobenzol	-	-	-	●	●	●	●	○
1-Chlor-4-nitrobenzol	-	-	-	○	○	○	○	+
Trichlorbenzol	-	-	-	-	-	-	+	+
Trichlornitrobenzol	-	-	-	-	-	-	+	+

"-" = nicht gefunden, "+" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

• **Reaktionsabfolgetest**

Aus Abbildung 38a. ist zu sehen, daß von den beiden Stoffen: 4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure (NBAS) und 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) nur der Aldehyd (NBAS) das primäre Produkt des Abbaus von pNTS sein kann (Kurventyp b, Abbildung 26), sie zeigt eine lineare Abhängigkeit mindestens bis zum 90%-igen pNTS-Abbau.

Dagegen entspricht der Verlauf von NSBS dem Kurventyp c und kann somit in die Klasse C (Folgeprodukt) eingestuft werden. Nach dem Wissensstand^{12, 26)} über Reaktionsmechanismen während der Na₂O₂-Oxidation wird eine Aldehydgruppe leicht zu Carboxylgruppe oxidiert. Nach Lage der Dinge kann mit großer Wahrscheinlichkeit NSBS als das Primärprodukt der Oxidation von NBAS angesehen werden.

Die in noch geringeren Konzentrationen vorliegenden und erst nach ca. 22 min Reaktionszeit erfaßten NBS und CNBS sind als sekundäre Abbauprodukte einzustufen. Ihre Konzentrationsmaxima treten erst in einem Zeitpunkt auf, bei dem das Edukt nicht mehr nachweisbar ist. Beide Verbindungen wurden als Primärprodukte von NSBS im Kapitel 6.6.3 im Abfolgetest eingeordnet.

Die mit GC/MS identifizierten Stoffe (Abbildung 38b) können keine direkten Abbauprodukte von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure sein, da sie erst nach etwa 50% pNTS-Abbau gefunden wurden und ihre Peakintensitäten im Verlauf der Reaktion überproportional zu pNTS ansteigen, auch dann, wenn pNTS nicht mehr nachweisbar war. Die Kurvenverläufe von Nitrobenzol und 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol entsprechen dem Kurventyp c (Abbildung 26, S-förmiger Verlauf). Somit können sie wiederum als Folgeprodukte der z.B. primär entstandenen Produkte angesehen werden, wie z.B. aus Kapitel 6.6.1 und 6.6.2 hervorgeht. 1-Chlor-3-nitrobenzol konnte, da es erst später gefunden wurde, nur mit zwei Meßpunkten dargestellt werden. Der auf ersten Blick ungewöhnlich hoch liegende Meßpunkt des Ionenstroms ist kein Ausreißer, weil das Ionenstromsignal für diese Verbindung im späteren Verlauf der Na₂O₂-Oxidation noch weiter ansteigt. Die Punkte wurden jedoch nicht eingetragen, weil das Diagramm nur bis zum vollständigen Abbau des Eduktes geht.

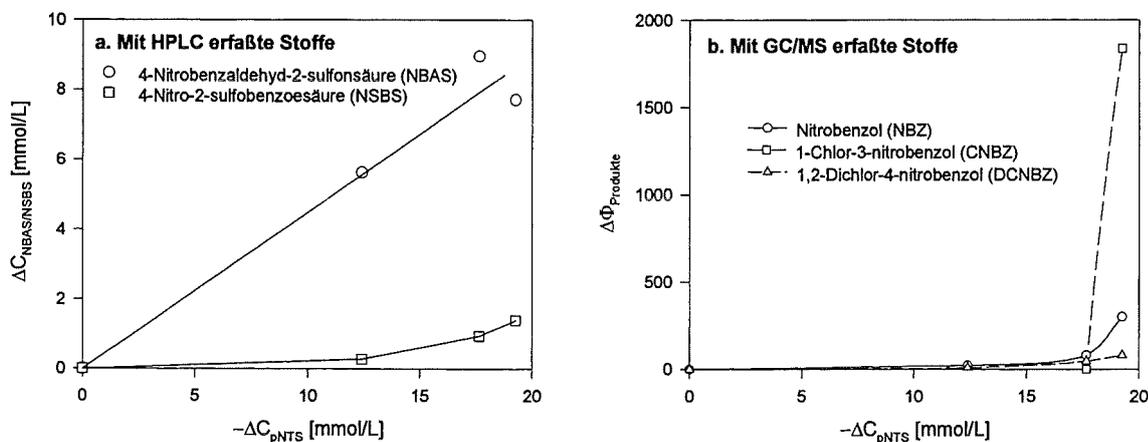


Abbildung 38 a. Änderung der Konzentration und b. des Ionenstroms der Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Konzentrationsänderung von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 3, pNTS, c₀=92,4 mmol/L)

• mögliche Abbaupfade von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure

Aufgrund der identifizierten Produkte, der Erkenntnisse aus den vorangegangenen drei Kapiteln und den Überlegungen aus dem vorstehenden Abschnitt werden in Abbildung 39 die wahrscheinlichen Reaktionspfade vorgeschlagen. Die TOC-Bilanz zeigt, daß neben den identifizierten Primärprodukten noch weitere Primärprodukte vorliegen müssen, die aber nicht gefunden wurden. Ein Reaktionspfad wird über die Oxidation der Methylgruppe über den Alde-

hyd bis zur Carboxylgruppe verlaufen (Abbildung 37). Ein weiterer möglicher Weg ist die primäre Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, wobei Stoffe entstehen, die mit der angewandten HPLC-Methode nicht erfaßt werden. Die Abspaltung der Nitrogruppe würde zur Bildung von Toluol-2-sulfonsäure führen, die aber nicht nachgewiesen werden konnte. Folglich kann diese Reaktion nur eine untergeordnete Rolle spielen.

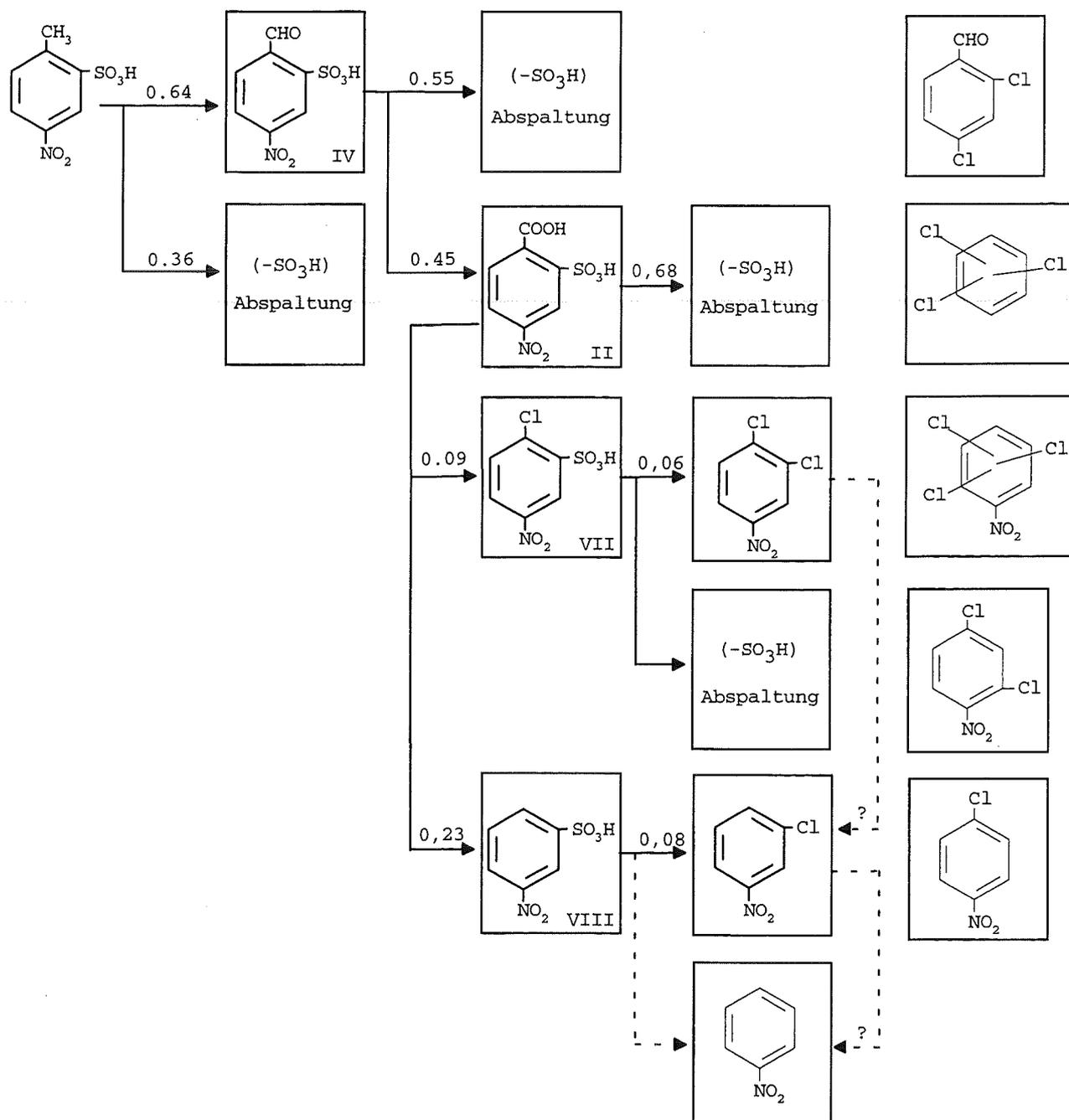


Abbildung 39 **Mögliche Reaktionspfade des Abbaus von pNTS und gefundenen Abbauprodukte.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 3. VII CNBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.2, VIII NBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.1, II NSBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.3. Zahlen über den Pfeilen bedeuten Ausbeutefaktoren)

Der Abbau von pNTS wurde von Hao und Phull²⁶⁾ untersucht, die aber keine chlororganischen Produkte angeben, im übrigen jedoch mit den hier angegebenen Produkten überein-

stimmen. Das Nichtfinden von chlorierten Stoffen liegt daran, daß sie ihre Untersuchungen in Abwesenheit von Chlorid durchgeführt haben.

Die Aldehydgruppe wird laut Abbildung 37 und Tabelle 29 nur zu 45% weiter oxidiert, bevor die anderen Substituenten eliminiert werden. Die Bildung von 2,4-Dichlorbenzaldehyd ist dadurch leichter verständlich und kann mit der Substitution der Nitro- und Sulfonsäuregruppen durch Chlor interpretiert werden, bevor die Methylgruppe vollständig oxidiert wird. Ein Beweis kann aber anhand der vorliegenden Daten nicht erbracht werden.

Die Bildung von Trichlorbenzol und Trichlor-nitrobenzol dürfte nur in Nebenreaktionen der Folgeprodukte erfolgen, die beiden Verbindungen sind nur in Spuren und erst nach längerer Reaktionszeit nachgewiesen worden. Aus den vorliegenden Daten war keine Interpretation ihrer Bildungspfade möglich.

6.6.5. 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure

Für diese Verbindung liegen Meßdaten nur für eine Einpunktmessung-Untersuchung vor.

- *Meßwerte der Sulfonsäurekomponenten*

Die Einzelstoffanalyse mittels HPLC der oxidierten DiNSt-Lösung aus der Einpunktmessung (Tabelle 31) zeigt, daß die gleichen Abbauprodukte wie bei der Na₂O₂-Oxidation von pNTS, gefunden werden. Die chlorierte Verbindung 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS, VII), die auch bei Abbauversuchen mit pNTS und NSBS erfaßt wurde, deckt 50% des AOX ab. Die gemessenen Einzelstoffe machen 95% des TOC aus.

Bez.	Verbindung	Zulauf [mg/L]	Ablauf [mg/L]
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	0	1030
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	20500	920
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	0	6790
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	0	976
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	0	1030
	TOC gemessen	8000	3680
	TOC berechnet aus II, IV, V, VII und VIII	8010	3500
	AOX gemessen	0	280
	AOX berechnet aus VII	0	146

In den 25 min Reaktionsdauer wurden 46 mmol von DiNSt abgebaut und die vier erfaßten Sulfonsäureprodukte machen 43 mmol aus (94%). Die Differenz von 3 mmol (6%) muß als Signifikant angesehen werden, da wie im nächsten Abschnitt beschrieben, eine ganze Reihe von weiteren Produkten mit GC/MS nachgewiesen wurden.

• **Meßwerte der unpolaren Produkte**

Das Molverhältnis C : Cl des nicht erfaßten TOC und AOX (mit HPLC) beträgt 4 : 1, so daß anzunehmen ist, daß die nicht identifizierten Stoffe mehrfach chlorierte aromatische Verbindungen sein müssen. Etwa 50% des AOX liegen als unpolare Stoffe vor. Diese Überlegung wird durch die qualitative Identifizierung chlororganischer Verbindungen mit Hilfe GC/MS (Tabelle 17, 18) gestützt. Es wurden folgende sieben Verbindungen gefunden: 2,4-Dichlorbenzaldehyd, 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol, 1-Chlor-3-nitrobenzol, 1-Chlor-4-nitrobenzol, p-Nitrotoluol und Nitrobenzol.

• **mögliche Abbaupfade von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure**

Die Analysenbefunde der Proben mittels HPLC und GC/MS und die Erkenntnisse aus den vorangegangenen vier Kapitel führen zu den in Abbildung 40 wahrscheinlichen Reaktionspfaden des Abbaus von DiNSt und der Bildung chlorierter Verbindungen.

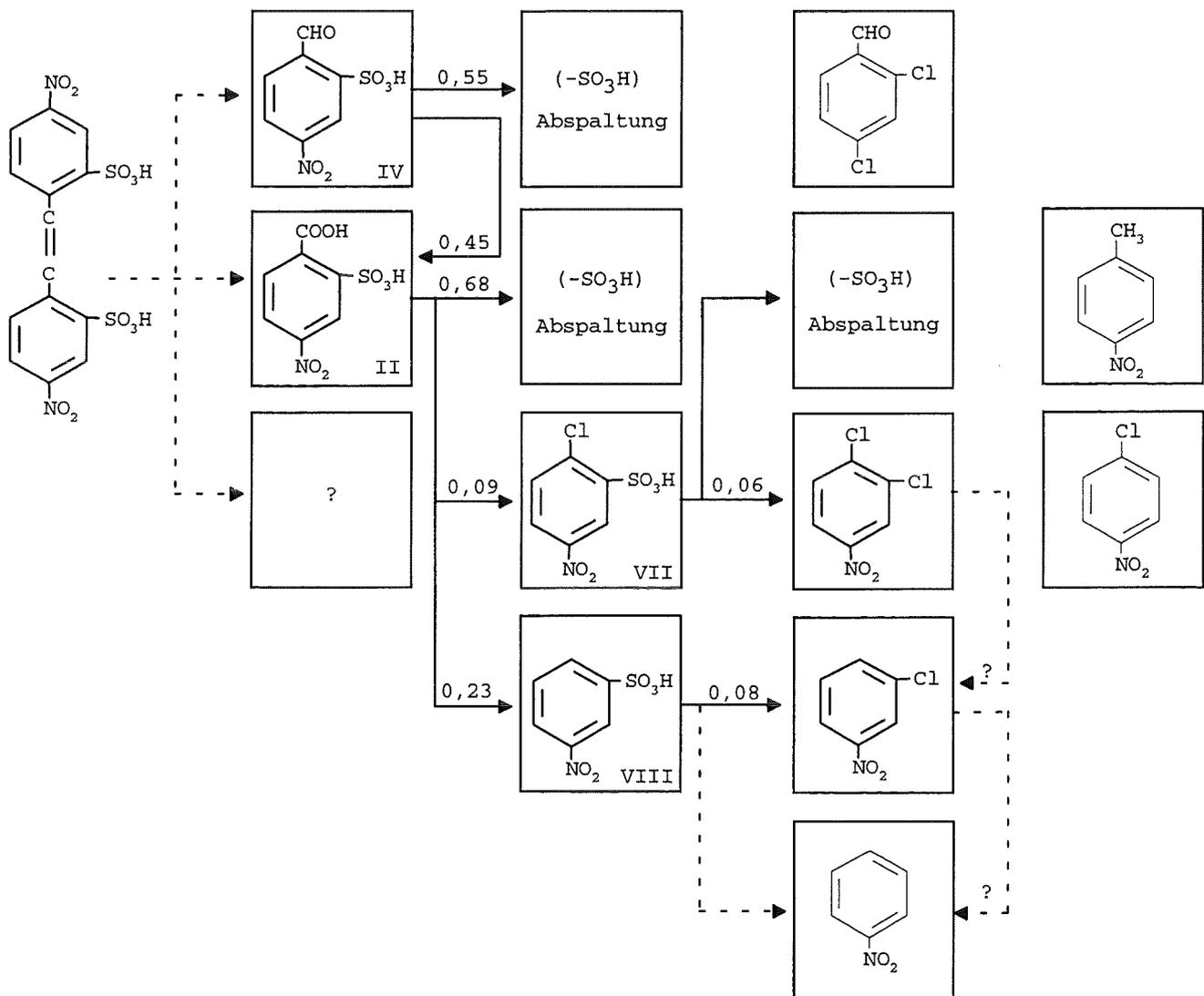


Abbildung 40 **Gebildete Produkte und Vorschlag von Reaktionspfaden bei der Naßoxidation von DiNSt.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, und Anfangs-pH 3. VII CNBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.2, VIII NBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.1, II NSBS-Abbau siehe Kapitel 6.6.3, IV NBAS-Abbau siehe Kapitel 6.6.4.)

Die Ausbeutefaktoren wurden von den zuvor berichteten Untersuchungen übernommen. Das sich bei der Analyse weder ein zweikörniges Produkt noch ein Produkt mit einer aliphatischen Kette von mehr als einem C-Atom nachweisen ließ, muß man annehmen, daß der primäre Angriff auf die Doppelbindung von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt) erfolgt und das Molekül an dieser Stelle gespalten wird, wobei als Primärprodukt sowohl der Aldehyd (NBAS) als auch die Carbonsäure (NSBS) entstehen können. Ihr Verhältnis beträgt nach 25 min Reaktionszeit NBAS : NSBS 7:1. Die Untersuchung der Naßoxidation von pNTS hat gezeigt, daß der Aldehyd (NBAS) als Primärprodukt mit 45%-ger Ausbeute die Carbonsäure liefert, die ihrerseits nicht zu langsam weiter oxidiert wird. Bei dieser Sachlage läßt sich nicht entscheiden, ob die Carbonsäure als Primärprodukt gebildet wird.

Die Bildung der CNBS ist nur auf den Reaktionsweg NSBS → CNBS belegt. Sie könnte auch direkt aus dem Aldehyd entstehen.

6.7. Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den ausgewählten Einzelstoffen zeigen, daß bei der Naßoxidation einige Besonderheiten auftreten.

- Der Abbauweg der aromatischen Amine verläuft, nicht wie vermutet werden konnte zu 100% in Richtung Ammoniak, sondern es wird die Bildung von Pyridin und Pyridinderivaten beobachtet, welche auch in größeren Mengen im Ablauf der technischen Anlage zu finden sind. Auch halogenierte Pyridinverbindungen werden nachgewiesen. Die Untersuchung der Bedingungen und der Reaktionsmechanismus der Pyridinbildung hätte der Rahmen dieser Arbeit überzogen und wurde nicht verfolgt.
- Es können sich chlorierte organische Verbindungen in hoher Ausbeute bilden; in Einzelfällen macht ein Produkt fast 100% des AOX aus.

Bei der Naßoxidation von 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure (pNTS), 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt) und 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) wurde (mit HPLC) 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) als wichtigste chlorierte Verbindung gefunden, die 25%, 50% und 100% des AOX nach 25 min Reaktionszeit, bei 285°C, 5% Chlorid und 500 mg/L Kupferionen ausmacht.

Neben der 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure, die nur bei den oben genannten Einzelstoffe gebildet wird, wurden bei der Naßoxidation aller Einzelverbindungen flüchtige chlororganische Verbindungen gefunden.

Die im Kapitel 5.3 offen gebliebene Frage, aus welchem Edukt die 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS, VII) entsteht, konnte bei der Untersuchung mit 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS, II) eindeutig geklärt werden. CNBS ist, wie der Abfolgetest und die kinetischen Untersuchungen beweisen, eines der Primärprodukte von NSBS. Es gibt Gründe für die Hypothese, daß die Carboxylgruppe mehr oder weniger direkt durch Chlor ersetzt (substituiert)

wird. Diese Reaktion wird detaillierter im nächsten Abschnitt diskutiert. Die Bildung weiterer chlorierter Verbindungen ist verbunden mit der Abspaltung/Austausch der Sulfonsäure- und/oder der Nitrogruppe.

Der oxidative Abbau der beiden Edukte pNTS (III) und DiNSt (IV) ergibt die gleichen Sulfonsäureprodukte, wobei bei dem Abbau von pNTS die Sulfonsäureprodukte 14% und beim Abbau von DiNSt 94% des abgebauten Eduktes nach 25 min Reaktionszeit ausmachen. Der geringere Erfassungsgrad dieser Stoffe bei pNTS kann mit anderen Ausbeutefaktoren der einzelnen Abbaupfade erklärt werden.

Während der Naßoxidation aromatischer Verbindungen werden funktionelle Gruppen am aromatischen Ring mit bestimmter Reihenfolge abgespalten. Wenn noch ein aliphatischer Rest vorhanden ist, wird bevorzugt die Sulfonsäuregruppe, danach, nach der Oxidation des aliphatischen Restes, die Carboxylgruppe und Amino-, Chlor und Nitrogruppe abgespalten. Besonders bei Anwesenheit von zwei Chloratomen am aromatischen Ring wird Chlor schneller abgespalten als die Nitrogruppe.

Wenn der aliphatische Rest bis zur Carboxylgruppe oxidiert wird, wird zuerst die Carboxyl- danach Sulfonsäure-, Amino-, Chlor und Nitrogruppe abgespalten.

Die Abspaltung der Nitrogruppe vom aromatischen Ring verläuft normalerweise nachdem alle anderen funktionellen Gruppen abgespalten sind. Die Nitrogruppe scheint "resistenter" gegen eine Elimination zu sein als aliphatische Gruppen. Sie wird allgemein später als Chlor abgespalten, obwohl auch Chlorbenzol und Trichlorbenzole bei den Untersuchungen mit aromatischen Nitroverbindungen nachgewiesen werden. Nitrobenzol tritt begleitend immer in Spurenkonzentration auf, diese Verbindung reagiert schnell, laut Hau und Kotu ²⁶⁾ zu Phenol weiter.

In allen Untersuchungen mit den Einzelstoffen wurde mit Ausnahme von Ethylbenzol kein Benzol nachgewiesen. Die Zerstörung des aromatischen Ringes verläuft über Phenol und Chinone ^{4, 18, 26, 34)}, welche weitere aliphatische Abbauprodukte liefern.

Die nachgewiesene chlorierte aliphatische Verbindung, Dichlorethen, entsteht wahrscheinlich durch eine oxidative Zerstörung des aromatischen Ringes, bevor die Chloratome von dem aromatischen Ring abgespalten werden. Sie wurde in Spuren bei den Untersuchungen mit Stoffen der Gruppe III gefunden.

Eine allgemeine Regel für die Bildung chlororganischer Stoffe kann anhand der Ergebnisse, wie folgt, formuliert werden. Sie werden dann gebildet, wenn eine funktionelle Gruppe vom aromatischen Ring abgespalten wird und Kupfer- sowie Chloridionen in höheren Konzentrationen anwesend sind. Die chlorierten Hauptprodukte können bei der Naßoxidation der Einzelstoffe, wie die Ergebnisse zeigen, formal als der Austausch eines Substituenten durch Chlor angesehen werden. Nur in wenigen Fällen und nur in Spuren treten Verbindungen auf, die nur durch eine "Chlorierung" des aromatischen Wasserstoffes entstehen können.

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, daß die Wahrscheinlichkeit der AOX-Bildung bei Edukten mit einer Carboxylgruppe deutlich größer ist als bei Edukten die nur -NH₂, -NO₂, -SO₃H als funktionellen Gruppen enthalten.

Die Reihenfolge der Neigung der Bildung chlorierter Verbindungen in Gegenwart von Kupfer- und Chloridionen nimmt ab in der Reihenfolge: Carboxylgruppe >> Sulfonsäuregruppe > Nitrogruppe.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei der Naßoxidation in Gegenwart von Cu^{2+} und Cl^- bevorzugt eine selektive Chlorierung des aromatischen Ringes stattfindet. Bei mehrfach substituierten Edukten wurde immer ein chloriertes Produkt gefunden, bei dem das Chlor an eine Position sitzt, an der sich vorher ein anderes Substituent befand. Monochlorierte Produkte mit einer anderen Position des Halogens wurden nur in einem Teil der Fälle und nur in geringeren Konzentrationen nachgewiesen. Bei mehrfach chlorierten Produkten befand sich häufiger eines der Halogenatome an einer Position, an der sich keiner Substituent befunden hatte. Dies könnte bedeuten, daß es zwei verschiedene Chlorierungsmechanismen gibt. Einer, der mit Ersatz des Substituenten vorgeht und ein weiterer, bei dem das Chlor Wasserstoffatome an aromatischen Kern ersetzt.

Die weitere Diskussion wird im nächsten Kapitel vorgenommen.

6.8. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus der Chlorierungsreaktion bei der Bildung von 2-Chlor-5-Nitrobenzol-sulfonsäure aus 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure

Der Abbau von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) verläuft, was im Kapitel 6.6.3 und 7.2 beschrieben wurde, auf mindestens drei parallelen Wegen:

- in Richtung 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS)
- in Richtung 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS)
- in Richtung 4-Nitrobenzoessäure (Siehe Bemerkungen Kapitel 7.2),

die, bis zur vollständigen Mineralisation, weiter reagieren.

Der gesamte Naßoxidationsprozeß von NSBS ist kompliziert, da außer den drei parallelen Reaktionen auch Nachfolgereaktionen stattfinden, welche teilweise gleiche Abbauprodukte liefern. Auf der Basis der gewonnenen Kenntnisse können die Hauptpfade des naßoxidativen Abbaus von NSBS bei 285°C, 5% Chlorid und 500 mg/L Kupferionen vorgeschlagen werden, welche in Abbildung 41 dargestellt sind.

Phenol und 4-Nitrobenzoessäure wurden zwar nicht gefunden, aber in der Arbeit von Hao und Phull ²⁶⁾ wurden sie als Zwischenprodukte der Naßoxidation von pNTS nachgewiesen, wo auch 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure als ein Zwischenprodukt gefunden wurde. Es ist anzunehmen, daß die weitere Oxidation auf den bekannten Abbauwegen verläuft ^{4, 18, 26, 34)}, d.h. über die Bildung von para- und ortho-Chinonen, welche dann unter der Öffnung des aromatischen Ringes zu immer kleiner werdenden aliphatischen Carbonsäuren oxidiert werden. Die Bildung von CNBS aus NSBS erfolgt nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer- und Chloridionen.

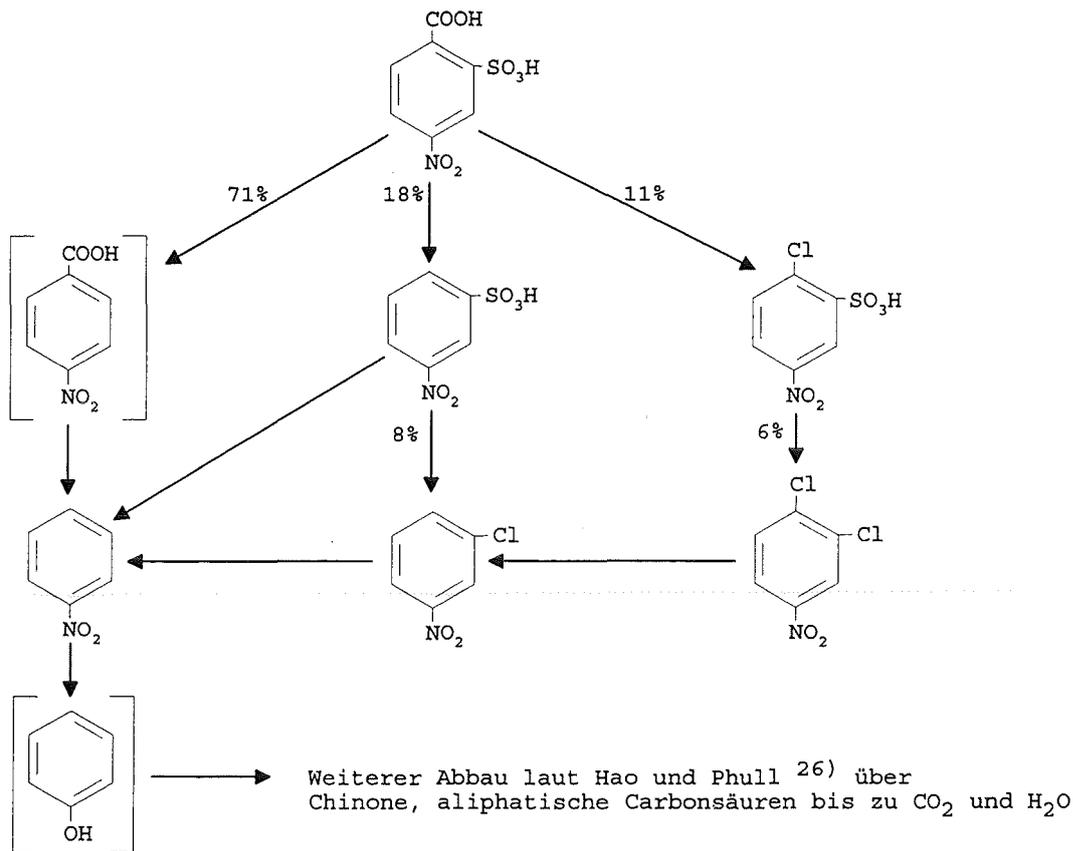


Abbildung 41 **Hauptwege des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure.** (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, 120 bar. Die in Klammern dargestellten Verbindungen wurden nicht gefunden, Hao und Phull ²⁶⁾ haben aber die Stoffe als Abbauprodukte bei der Naßoxidation von pNTS nachgewiesen. Zahlen neben den Pfeilen bedeuten Ausbeutefaktoren (berechnet bei Anfangs-pH 2))

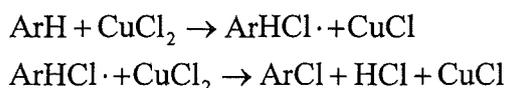
Aus den bisherigen Erkenntnissen findet in Gegenwart von Kupfer- und Chloridionen eine Chlorierung statt. Die identifizierten Produkte deuten auf eine selektive Reaktion, wobei Chlor die Stelle an dem aromatischen Ring einer abgehenden funktionellen Gruppe übernimmt. Das zeigt, daß für diese Reaktionen keine normale Chlorierungsreaktion sein kann, sonst müßte man auch Chlorsubstituenten an den Wasserstoffpositionen des aromatischen Kernes und an dem aliphatischen Kohlenstoff erhalten. Während der Naßoxidation auftretende Chloratome können nach Yang und Eckert ⁶¹⁾ statt einer Substitution auch durch Bildung von HCl und einem organischen Radikal abreagieren:



So gebildete organische Radikale wurden bei der Naßoxidation vermutlich schnell mit dem, im Überschuß vorhandenen, Sauerstoff weiter reagieren. Damit kann elementares Chlor den Oxidationsprozeß sogar begünstigen. Diese Erwägungen sprechen dafür, daß die chlorierten Hauptprodukte durch einen besonderen Mechanismus zustande kommen. Als solcher wird hier die Reaktion mit Kupferchloridkomplexen in Betracht gezogen. Kupferchlorid oder Kupferchloridkomplexe sind bekannte Verbindungen, welche oft in der organischen Synthese benutzt werden, um eine Chlorierung durchzuführen. Diese Reaktion kann als heterogene oder homogene Katalyse verlaufen und ihre Produkte sind von der Wahl des Lösungsmittels abhängig, z.B. Chlorierung von Phenolen mit CuCl₂ (Sandmeyerreaktion ¹⁶⁾).

Diese Eigenschaften von Kupferchlorid, die Chlorierung von aromatischen Verbindungen zu verursachen, wurden auch bei anderen Vorgängen beobachtet^{5, 11, 32, 54}. Bei einer thermischen Behandlung von aromatischen Verbindungen (Simulation des Flugascheverhaltens) wurden in Gegenwart von Kupferchlorid bei 300°C unter Stickstoff mehrfach chlorierte Benzole gebildet^{32, 54}. Wenn diese Reaktion in Luft durchgeführt wurde, wurden zusätzlich chlorierte Dioxine und Furane gefunden. Bei Anwesenheit von Wasser wurde der Anteil beider reduziert, aber die Menge von mehrfach chlorierten Benzolen wurde nicht beeinflusst. Mit der Zunahme von Kupferchlorid wächst die Menge der produzierten Chlorbenzole, Dioxine und Furane.

Nonhebel³⁹⁾ hat diesen Mechanismus der Chlorierung in wäßrigen Systemen folgendermaßen formuliert:



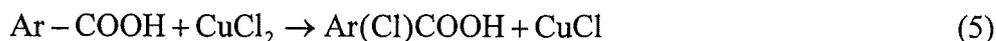
Es wurde festgestellt, daß nur eine minimale Chlorierung in einer Stickstoffatmosphäre statt findet. In Gegenwart von Sauerstoff werden Chlorbenzole als Hauptprodukte detektiert. Mit steigender Konzentration von Kupfer(II)chlorid steigt die Menge von Chlorbenzolen und chlorierten Dioxinen und Furanen in der thermisch behandelten Probe und es wurden mehr mehrfach chlorierte Stoffe gebildet.

In dem von Nonhebel vorgeschlagenen Mechanismus kann mit den Kupferchloridkomplexen auch eine unselektive Chlorierung des aromatischen Ringes auftreten.

In Analogie verläuft die Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure vermutlich über einen Komplex aus Carboxylgruppe der NSBS und Kupfer(II)chlorid. Dabei wird Chlor aus dem Kupfer(II)chlorid auf den aromatischen Kohlenstoff, der mit der Carboxylgruppe verbunden ist, übertragen. Dafür spricht die Tatsache, daß keine anderen chlorierten Isomere entdeckt wurden und die Chlorierung eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf die Konzentrationen von CNBS und von NSBS ist. Zusätzlich spricht die beobachtete Erhöhung der Zeitkonstanten mit steigenden Kupfer- und Chloridkonzentrationen für den vorgeschlagenen Mechanismus. Da Kupferionen nur katalytisch wirken, bleibt ihre Konzentration konstant, welche in die Zeitkonstante übernommen werden kann. Die Chloridionen sind in bezug auf die Chlorierung immer im großen Überschuß vorhanden, so daß ihre Konzentration auch als konstant betrachtet werden kann. Deswegen kann die Reaktion als Reaktion pseudoerster Ordnung beschrieben werden. Ihr Verlauf kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden:



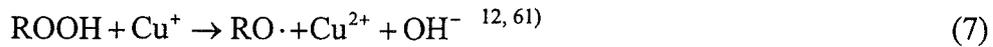
wobei die Reaktion in zwei Schritten verläuft. Zuerst wird ein Kupfer(II)ion zu Kupfer(I) reduziert, mit gleichzeitiger Übertragung von Chlor an den aromatischen Kohlenstoff.



Im zweiten Schritt wird ein weiteres Kupfer(II)ion reduziert, indem beim Zerfall des Komplexes zu der chlorierten Verbindung mit Abspaltung von Kohlendioxid ein Elektron auf das zweite Kupfer(II)ion überführt wird.

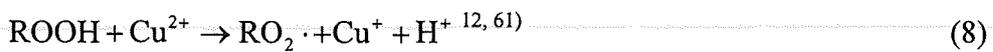
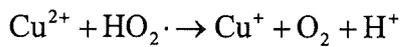


Kupfer(I) wird wieder zu Kupfer(II) unter diesen Bedingungen z.B. auch durch Peroxide (Gleichung 7) oxidiert und steht dann erneut für die Chlorierung zur Verfügung:



Mit der Zeit bildet sich ein stationäres Verhältnis von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen aus.

Die "Nutzung" von Kupfer(II)ionen zur Chlorierung wird durch die konkurrierende Reaktion der Bildung von organischen Radikalen durch Kupfer(II) gestört (Gleichung 8), wobei ein organisches Peroxid oder $\text{HO}_2\cdot$ Radikal die Kupferreduktion bewirkt.



7. Untersuchungen über die Möglichkeit einer Vermeidung der Bildung chlorierter Oxidationsprodukte durch die Änderung des Zeitpunktes der Zugabe des Kupferkatalysators.

Die Untersuchungen mit den Einzelstoffen haben ergeben, daß es bei der Naßoxidation aromatischer Verbindungen in Gegenwart von Kupfer- und Chloridionen zur Neubildung chlorierter aromatischer Verbindungen kommt. Besonders hervorste-
chend ist die Beobachtung, daß bei der kupferkatalysierten Naßoxidation des „DiNST“-Abwassers die Konzentration der 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS), die bis zu 50% des AOX ausmacht, anfangs zu-
nimmt und später nach ca. 60 min Reaktionszeit wieder abnimmt. Bei Abwesenheit von Cu-
Ionen war dagegen weder eine Zunahme des AOX noch der CNBS zu beobachten. Der tem-
poräre Anstieg des AOX bzw. der CNBS-Konzentration war um so größer, je mehr Kupfer-
sulfat dem Versuchsansatz zugesetzt worden war. Beide Größen stiegen ab dem ersten Meß-
zeitpunkt (also nach der Aufheizphase) monoton bis zu einem Maximalwert an. Das deutet
darauf hin, daß die Chlorierungsreaktionen bereits in der Aufheizphase ablaufen.

Da die Bildung von AOX und auch die von CNBS bei Abwesenheit von Kupfer nicht beob-
achtet wird, würde man dieses am besten gar nicht zudosieren. Das ist aber bei der techni-
schen Naßoxidation nicht möglich, weil dann der TOC-Wirkungsgrad zu schlecht ist und
überdies verfahrenstechnische Probleme auftreten (z. B. schlechte Phasentrennung).

Für eine, im Hinblick auf den AOX bessere Prozeßführung gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Optimierung der Cu-Menge für die bisherige Prozeßführung, bei der das
Cu vor dem Eintritt in den Naßoxidationsreaktor zudosiert wird.
2. Zugeben des Cu nicht von Anfang an sondern nach einiger Zeit.

Die erste Möglichkeit war bei den zuvor geschilderten Versuchen bereits implizit geprüft
worden, bei 100 mg/L und mehr Kupfer verbesserte sich die TOC-Elimination bei Anwesen-
heit von Chlorid nicht mehr. Die AOX-Bildung nahm jedoch weiter zu. Diese Konzentration
wird als Ergebnis der Untersuchungen derzeit in der technischen Anlage eingehalten, die
AOX-Elimination ist jedoch mit 70 bis 80 % immer noch nicht ganz befriedigend.

Die Untersuchung der zweiten Möglichkeit ist Gegenstand der nachfolgend beschriebenen
Arbeiten, deren Hauptziel es war, zu zeigen, ob bei einer späteren Cu-Zugabe ein günstigerer
Gesamteffekt (TOC- und AOX-Elimination) erreicht wird. Um nicht eine Vielzahl von Expe-
rimenten ausführen zu müssen, wurden zunächst aus den bereits in Kapitel 4 bis 6 erwähnten
Versuchen die Konstanten der Bildung und Elimination auf Basis eines Zeitgesetzes 1. Ord-
nung berechnet. Ferner wurden für die auftretenden Parallelreaktionen die Ausbeutefaktoren
ermittelt.

Mit Hilfe dieser Daten wurden dann Elimination und Bildung der verschiedenen Edukte und
Produkte im Sinne einer Simulation des Naßoxidationsvorganges für die Zeitpunkte „A“, 100,
160, 220 min der Kupferdosierung berechnet. Zeitpunkt „A“ bedeutet, daß das Kupfer dem
Ansatz vor dem Aufheizen des Autoklaven zugegeben wurde. Die anderen Zeitpunkte bezie-

hen sich auf die eigentliche Reaktionszeit, die mit dem Erreichen der Betriebstemperatur 285 °C beginnt. Die Problematik der Bestimmung der Zeitkonstanten wurde bereits in Kapitel 3.4 diskutiert. Anhand der Ergebnisse der Berechnung wird ein „optimaler“ Zugabezeitpunkt abgeleitet. Mit dieser Prozeßführung wurde dann an drei praktisch auftretenden Abwässern experimentell geprüft, ob und in welchem Grad sich die Prognose bestätigt.

Die für den vorliegenden Zweck betrachteten Reaktionsbedingungen waren:

- untersuchte Einzelstoffe 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS),
2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS),
3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS)
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt)
- untersuchte Abwässer NO-Mix-1
NO-Mix-2
DiNSt-Abwasser
- Cu-Konzentration 0, 50, 100, 500 mg/L
- Cu-Zugabezeit „A“, 100, 160, 220 min
- Chloridkonzentration 0, 5 % bei den Einzelstoffuntersuchungen
2,3, 5 % bei den Experimenten mit Abwasser

Der Chlorid-Mindestgehalt (2,3%) bei den Abwasserexperimenten ist durch deren Chloridgehalt bedingt.

7.1. Apparateaufbau

Der Versuchsaufbau war identisch mit dem aus den früheren Untersuchungen, zusätzlich wurde ein selbst entwickeltes Probeentnahmesystem mit Spüleinrichtung und ein Chemikalien-Einschleusungssystem angeschlossen. Damit war es möglich einerseits das Kupfer sowie auch die Einzelstoffe zu beliebigen Zeitpunkten zuzugeben und andererseits Proben zu beliebigen Zeiten bei Betriebstemperatur zu entnehmen (7 bis 8 Probenahmen).

Damit das Totvolumen der Probeentnahmeeinrichtung nicht zur Verfälschung der Ergebnisse führt, wurden vor jeder Probeentnahme 10 ml Flüssigkeit abgezogen und danach die zur Messung bestimmte Probe von 20 ml entnommen. Das Totvolumen der Rohrleitungen beträgt aber ca. 1 ml, der Analysenfehler kann daher maximal 5% betragen. Für einen Teil der Experimente wurde dieser Fehler in Kauf genommen. Zusätzlich konnte eine Probe mehr entnommen werden, obwohl dem Reaktionsgemisch das gesamt entnommene Volumen um 15% verringert wurde.

Bei den Untersuchungen der Oxidationswege von Phenol haben Joglekar, Samant und Joshi³⁴⁾ festgestellt, daß der Ablauf der Reaktion unabhängig von der Zahl der entnommenen Pro-

ben ist, was auch von Willms ⁶⁴⁾ bestätigt wurde. Deswegen wurde keine Überprüfung dieser Frage unternommen.

7.2. Gleichungen zur Berechnung der Umsatzgeschwindigkeiten der Einzelstoffe und Pauschalmeßgrößen

a. Zeitkonstanten und Ausbeutefaktoren für die oxidative Umsetzung der Einzelstoffe

Aus den bisherigen Erkenntnissen ist bekannt, daß der Abbau aromatischer Einzelstoffe während der Naßoxidation nicht nur auf einem, sondern auf einigen parallelen Reaktionswegen verläuft, deren Produkte in sequentiellen und parallelen Schritten weiter oxidativ abgebaut werden. Die Zahl der möglichen Abbaupfade wird mit der steigenden Zahl der Substituenten am aromatischen Ring immer größer, so daß ein kompliziertes Reaktionsnetzwerk entsteht.

Ziel der Untersuchungen und deren Auswertung war es, den Konzentrationsverlauf der Edukte, der Primärprodukte sowie des TOC und des AOX mit geeigneten einfachen Kinetikgleichungen zu beschreiben. Dabei wurde die Konzentration von Sauerstoff, Chlorid und Kupfer als praktisch zeitlich konstant angenommen. Die Gültigkeit dieser Voraussetzungen wurde im Kapitel 3.4 diskutiert.

Aufgrund der bisherigen dargestellten Ergebnisse erfolgt der Abbau von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) auf mindestens drei parallelen Wegen, wobei zwei Produkte NBS und CNBS, wie die Überlegungen in Kapitel 6 gezeigt haben, die Voraussetzungen eines „Primärproduktes“ erfüllen. Ein Primärprodukt für den dritten Reaktionsweg konnte nicht identifiziert werden; diesen muß es jedoch geben, weil mit der Bildung von CNBS und NBS verbundene Abnahme des Eduktes nur 30% seiner gesamten Elimination ausmacht. Es werden folgende drei Parallelreaktionspfade angesetzt (Abbildung 42):

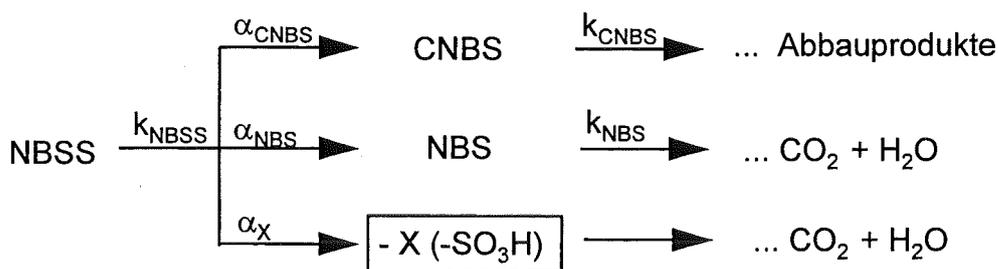


Abbildung 42 **Reaktionswege des Abbaus von NSBS.** (285°C, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu²⁺ mit den dazu zugehörigen Zeitkonstanten und Ausbeutefaktoren)

k_{NSBS}	Abbaus von NSBS
α_{CNBS}	Ausbeutefaktor von CNBS
α_{NBS}	Ausbeutefaktor von NBS
α_X	Ausbeutefaktor der Abspaltung von -SO ₃ H
k_{CNBS}	Abbau von CNBS
k_{NBS}	Abbau von NBS

Das Reaktionsschema besteht somit aus drei parallelen Reaktionspfaden: 1. der Substitution der Carboxylgruppe durch Chlor unter Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS, α_{CNBS}), 2. der Abspaltung der Carboxylgruppe unter Bildung von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS, α_{NBS}), 3. einer nicht zu CNBS oder NBS führenden Oxidation, die nach Ausweiß der HPLC-Untersuchung keine stabile Sulfonsäureverbindung enthält. Vermutlich wird auf diesem Reaktionspfad primär die Sulfonsäuregruppe abgespalten, wobei 4-Nitrobenzoesäure entstehen würde. Wie im Kapitel 6 dargelegt wurde, sollte derartige Verbindung gleich schnell oder sogar schneller als das sulfonierte Derivat abgebaut werden. Die nachfolgende Ableitung zeigt, wie man zumindest den Anteil des dritten Reaktionspfades an der Gesamtelimination von NSBS ermitteln kann.

Betrachtet man den Abbau eines Eduktes E, der mit dem Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann (21), so kann die Zeitkonstante k_E mit Hilfe der Beziehung (10) berechnet werden.

$$\frac{dc_E}{dt} = k_E \times t \quad (9)$$

$$c_E = c_{E_0} \times e^{-k_E \times t} \quad (10)$$

Das Verhalten eines Primärproduktes B, das weiter reagiert, wird mit der Geschwindigkeit $\alpha_B \times k_E \times c_E$ gebildet und mit der Geschwindigkeit $-k_B \cdot c_B$ eliminiert, so daß sich die Konzentrationsänderung insgesamt durch folgende Gleichung beschreiben läßt.

$$\frac{dc_B}{dt} = \alpha_B \times k_E \times c_E - k_B \times c_B \quad (11)$$

Durch Ersetzen von c_E in (11) mit (10) erhält man:

$$\frac{dc_B}{dt} = \alpha_B \times k_E \times c_{E_0} \times e^{-k_E \times t} - k_B \times c_B \quad (12)$$

Die Integration von Gleichung 12 für die Anfangsbedingung $c_B(0) = 0$ ist:

$$c_B(t) = \frac{\alpha_B \times k_E \cdot c_{E_0}}{k_B - k_E} \cdot (e^{-k_E \cdot t} - e^{-k_B \cdot t}) \quad (13),$$

- c_E Konzentration des Eduktes
- c_{E_0} Anfangskonzentration des Eduktes
- c_B Konzentration des Produktes
- α_B Ausbeutefaktor des betrachteten Reaktionspfades

Für die Ausbeutefaktoren der drei Pfade des Reaktionsschemas der Abbildung 42 gilt:

$$\alpha_X = 1 - \alpha_{\text{CNBS}} - \alpha_{\text{NBS}} \quad (14).$$

Der Ausbeutefaktor für den Reaktionspfad „X“ läßt sich also mit Hilfe von α_{CNBS} und α_{NBS} berechnen, die bei der Anwendung der Gleichung 13 auf die betreffende Verbindung erhalten werden.

Die Regressionsrechnung wurde mit Hilfe des Programmes Sigma Plot (Jandel Scientific) durchgeführt.

b. Zeitkonstanten für die Veränderung der Pauschalmeßgrößen bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers

Unter den im Kapitel 3.4 beschriebenen Beschränkungen bezüglich der Messung und der Interpretation des zeitlichen Verlaufes der Pauschalmeßgrößen während der Naßoxidation des „DiNSt“-Abwassers, wird ein vereinfachtes Modell der Elimination von AOX und TOC für die Berechnung der Zeitkonstanten verwendet. Für den TOC-Abbau gilt:

$$\frac{dc_{\text{TOC}}}{dt} = -k_{\text{TOC}} \times c_{\text{TOC}}, \tag{15}$$

$$c_{\text{TOC}} = c_{\text{TOC}_0} \times e^{-k_{\text{TOC}} \times t} \tag{16}$$

Für die Bildung des AOX wird ein konstantes Verhältnis zu TOC-Elimination angenommen, was zu folgendem Ansatz führt:

$$\frac{dc_{\text{AOX}}}{dt} = -\alpha_{\text{AOX}} \times \frac{dc_{\text{TOC}}}{dt} = \alpha_{\text{AOX}} \times k_{\text{TOC}} \times c_{\text{TOC}} \tag{17}$$

Da AOX auch eliminiert wird, ergibt sich folgendes Schema für die beiden Reaktionen:

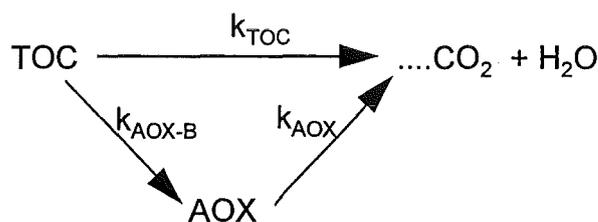


Abbildung 43. Angenommenes Schema des Abbaus von TOC und AOX

k_{TOC}	Zeitkonstante des TOC-Abbaus
$k_{\text{AOX-B}}$	Zeitkonstante der AOX-Bildung
k_{AOX}	Zeitkonstante des AOX-Abbaus

Die hier angenommene Proportionalität zwischen TOC-Elimination und AOX-Bildung erschien zunächst als eine willkürliche und unbegründete Annahme. Sie basiert auf dem Ansatz, der für den Verlauf der Oxidation der NSBS gemacht wurde und der sich wie noch gezeigt wird, bewährt bzw. bestätigt hat. Es bildet sich nämlich die CNBS in einem festen Anteil zu der eliminierten NSBS. Ein Abwasser enthält natürlich mehr als einen Stoff, aus dem AOX entstehen kann und darüber hinaus viele organische Stoffe aus denen sich keine chlorierte

Produkte bilden. Wenn sich jedoch die TOC-Elimination mit einem Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben läßt und die Hauptreaktion dabei der Abbau einer AOX bildenden Verbindung ist (also diese einen großen oder den größten Beitrag zu ΔTOC liefert), dann kann der gemachte Ansatz die Realität wenigstens empirisch ausreichend gut beschreiben. Daß dies zutrifft, wird in den folgenden Abschnitten dargelegt.

Für die Änderung des AOX gilt unter den gemachten Voraussetzungen folgende Beziehung:

$$\frac{dc_{\text{AOX}}}{dt} = k_{\text{AOX-B}} \times c_{\text{TOC}} - k_{\text{AOX}} \times c_{\text{AOX}}, \quad (18)$$

wobei $k_{\text{AOX-B}}$ die Zeitkonstante der AOX-Bildung, k_{AOX} die Zeitkonstante des AOX-Abbaus und c_{AOX} die AOX-Konzentration ist. Das Ersetzen von c_{TOC} aus (16) ergibt:

$$\frac{dc_{\text{AOX}}}{dt} = k_{\text{AOX-B}} \times c_{\text{TOC}_0} \times e^{-k_{\text{TOC}} \times t} - k_{\text{AOX}} \times c_{\text{AOX}} \quad (19)$$

$$c_{\text{AOX}}(t) = c_{\text{AOX}_0} \times e^{-k_{\text{AOX}} \times t} + \frac{k_{\text{AOX-B}} \times c_{\text{TOC}_0}}{k_{\text{AOX}} - k_{\text{TOC}}} \times (e^{-k_{\text{TOC}} \times t} - e^{-k_{\text{AOX}} \times t}) \quad (20)$$

wobei c_{AOX_0} die Anfangskonzentration von AOX ist.

Bei Abwesenheit von Kupferionen vereinfacht sich die mathematische Beschreibung der AOX-Konzentration, da keine meßbare AOX-Bildung beobachtet wurde, so daß der erste Glied in der Gleichung (18) entfallen kann:

$$\frac{dc_{\text{AOX}}}{dt} = -k_{\text{AOX}} \times c_{\text{AOX}}, \quad (21)$$

$$c_{\text{AOX}}(t) = c_{\text{AOX}_0} \times e^{-k_{\text{AOX}} \times t} \quad (22)$$

Auf Basis der Gleichungen (16), (20) und (22) wurden die Zeitkonstante k_{TOC} , $k_{\text{AOX-B}}$ und k_{AOX} für alle untersuchten Abhängigkeiten bei den beiden Reaktionstemperaturen berechnet. Die Berechnung der Zeitkonstanten erfolgte mit Hilfe der Sigma-Plot Regressionsrechnung, wobei gleichzeitig die jeweiligen Standardabweichungen berechnet wurden.

7.3. Ermittlung der Zeitkonstanten und Ausbeutefaktoren bei der Naß-oxidation von Einzelstoffen

Um die Ausbeutefaktoren für die Bildung CNBS und NBS berechnen zu können, mußten die Zeitkonstante des Abbaus der Einzelstoffe bekannt sein. Für den Zweck wurden die drei Stoffe: NSBS, CNBS und NBS einzeln den Autoklavenversuchen unterzogen.

7.3.1. Durchführung der Experimente

Der Ansatz (350 ml) enthielt wie in vorherigen Versuchen 2,5% Sulfat und 0 bzw. 5% Chlorid so wie 0 bzw. 500 mg/L Cu^{2+} und wurde auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die zu untersuchende Verbindung in 30 ml Wasser eingeschleust und in den vorgesehenen Zeitabständen Proben gezogen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Tabelle 32 Bedingungen der kinetischen Untersuchungen mit Modellverbindungen bei 285°C und 320 min Verweilzeit.					
Verbindung	Anfangskonzentration			Bedingungen	
	Stoff	TOC	AOX	Chlorid	Cu^{2+}
	[mmol/L]	[mg/L]	[mg/L]	[%]	[mg/L]
3-Nitrobenzol-sulfonsäure	39,7	3330	0	0	0
Anfangs-pH 3	"	"	"	0	500
	"	"	"	5	0
	"	"	"	5	500
Anfangs-pH 2/3/4	15,8	1140	0	5	500
2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	32,4	2330	1150	0	0
Anfangs-pH 3	"	"	"	0	500
	"	"	"	5	0
	"	"	"	5	500
Anfangs-pH 2/3/4	8,3	5976	295	5	500
4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	11,5	970	0	0	0
Anfangs-pH 2/ 3/ 4	"	"	"	0	500
	"	"	"	5	0
	"	"	"	5	500

7.3.2. Zeitkonstanten der Naßoxidation von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure

Der Konzentrationsverlauf von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) ist in Abbildung 44 dargestellt.

Bei der HPLC-Untersuchung wurden außer NBS keine anderen Stoffe (Peaks) detektiert. Wie im Kapitel 6.6.1 ausführlich beschrieben verläuft ihr Abbau, unabhängig von Kupfer- und Chloridionen, mit größter Wahrscheinlichkeit durch die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, da keine anderen Sulfonsäureverbindungen nachgewiesen wurden. In Gegenwart von Kupfer- und Chloridionen tritt zusätzlich noch, aber nur als Nebenreaktion, eine Bildung chlororganischer Verbindungen auf.

Der Konzentrationsverlauf von NBS ist bei Abwesenheit von Chlorid von der Kupferkonzentration unabhängig, ihr Abbau ist nach ca. 160 min praktisch vollständig, bei 5% Chlorid und 0 mg/L Cu^{2+} beträgt er jedoch nur 70% und bei 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} erreicht er 82%.

Die Konzentrationsverläufe bei 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} (Abbildung 44b) und daraus resultierenden Zeitkonstante sind vom Anfangs-pH, im getesteten Bereich zwischen 2 und 4, unabhängig und praktisch identisch.

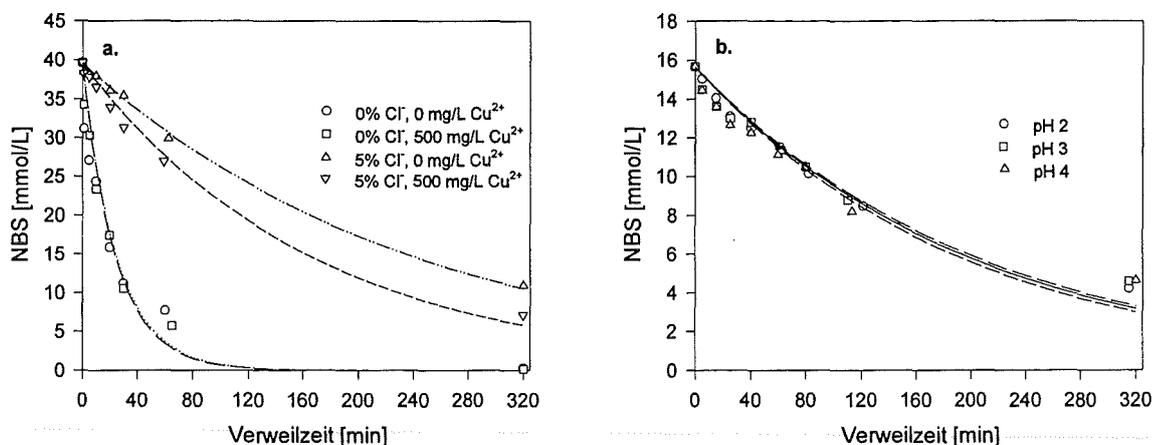


Abbildung 44 **Naßoxidation von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure a) in Abhängigkeit von der Chlorid- und Kupfer(II)konzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3, $c_0=39,7$ mmol/L. **b) in Abhängigkeit von Anfangs-pH** (285°C, 120 bar, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} , $c_0=15,8$ mmol/L) Die Punkte entsprechen den Meßpunkten, die Kurven dem Modell nach dem Zeitgesetz erster Ordnung

Die Zeitkonstanten des Abbaus von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (k_{NBS}) sind in Tabelle 33 zusammengestellt.

pH	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺
	0	0	0	500	5	0	5	500
2	nb		nb		nb		$0,83 \pm 0,04 \cdot 10^{-4}$ (2)	
3	$7,6 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ (1)		$7,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$ (1)		$0,69 \pm 0,02 \cdot 10^{-4}$ (1)		$0,82 \pm 0,06 \cdot 10^{-4}$ (2)	
4	nb		nb		nb		$0,86 \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$ (2)	

(1) $c_0 = 39,7$ mmol/L, (2) $c_0 = 15,7$ mmol/L, nb = nicht bestimmt

In Abwesenheit von Chlorid und unabhängig von der Kupferkonzentration ist die Zeitkonstante des NBS-Abbaus statistisch gesehen identisch. In Gegenwart von 5% Chlorid beträgt sie etwa 1/10 davon. Die Zugabe von 500 mg/L Kupferionen mildert den Einfluß von Chlorid und bewirkt ihre Erhöhung um etwa 15%.

7.3.3. Zeitkonstanten der Naßoxidation von 2-Chlor-5-Nitrobenzol-sulfonsäure

Der Konzentrationsverlauf von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) ist in Abbildung 44 dargestellt.

Ein deutlich besserer CNBS-Abbau wurde bei Abwesenheit von Chlorid erreicht (Abbildung 45a). Kupferionen (500 mg/L) verschlechtern leicht den Abbau bei Abwesenheit von Chlorid, dagegen in Gegenwart von 5% Chlorid verbessern sie ihn. Die Verbesserung ist aber schwächer als bei NBS.

Bei 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} (Abbildung 45b) nimmt die Abbaugeschwindigkeit mit dem sinkenden Anfangs-pH-Wert zu.

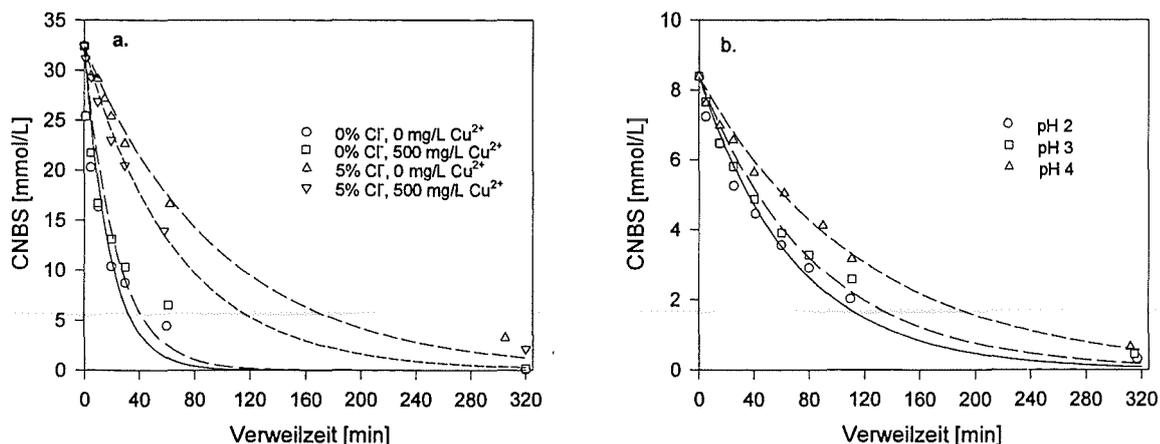


Abbildung 45 **Naßoxidation von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure a. in Abhängigkeit von der Chlorid- und Kupfer(II)konzentration.** (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3, $c_0=32,4$ mmol/L), **b. in Abhängigkeit vom Anfangs-pH** (285°C, 120 bar, 5% Cl⁻, 500 mg/L Cu²⁺, $c_0=8,3$ mmol/L). Die Punkte entsprechen den Meßpunkten, die Kurven dem Zeitgesetz 1.Ordnung)

Die Zeitkonstante des Abbaus von CNBS (k_{CNBS}) ist in Tabelle 34 zusammengestellt. Sie ist bei Abwesenheit von Chlorid- und Kupferionen am größten und verringert sich um ca. 20% in Gegenwart von 500 mg/L Kupferionen. Daß Kupferionen hemmend auf den Abbau von organischen Stoffen wirken können, haben auch die Ergebnisse des Abbaus der Einzelstoffe bei der Naßoxidation des "Dinitrostilben"-Abwassers geliefert.

Tabelle 34 Zeitkonstante k_{CNBS} [s^{-1}] des oxidativen Abbaus von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure. (285°C, 120 bar)								
pH	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺
	0	0	0	500	5	0	5	500
2	nb		nb		nb		$2,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ (2)	
3	$10 \pm 1 \cdot 10^{-4}$ (1)		$8,1 \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$ (1)		$1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ (1)		$2,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ (2)	
4	nb		nb		nb		$1,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ (2)	

(1) $c_0 = 32,4$ mmol/L, (2) $c_0 = 8,3$ mmol/L, nb = wurde nicht bestimmt

Bei 5% Chlorid vermindert sich ihr Wert um den Faktor 5,5. Die Zugabe von 500 mg/L Cu^{2+} mildert den Einfluß von Chlorid und bewirkt ihre Erhöhung um fast 30%.

Anders als bei der Naßoxidation von NBS, deren Abbau vom Anfangs-pH unabhängig ist, fällt ihre Zeitkonstante in Gegenwart von 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} linear mit steigendem Anfangs-pH-Wert ab.

7.3.4. Ermittlung der Ausbeutefaktoren der Primärprodukte bei der Naß-oxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure

- *Abbau von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure und Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure und 3-Nitrobenzol-sulfonsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert*

Der Abbau von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure (NSBS) und die Bildung von 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) und 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) bei 5% Chlorid, 500 mg/L Cu^{2+} und bei 285°C wurde beim Anfangs-pH von 2, 3 und 4 untersucht.

Der Verlauf der NSBS-Konzentration und deren Abbauprodukte ist bei Anfangs-pH 2 und 4 als Beispiel in Abbildung 46 dargestellt.

NSBS wird praktisch vollständig nach einer Verweilzeit von etwa 120 min abgebaut. 3-Nitrobenzol-sulfonsäure (NBS) und 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) werden gebildet und erreichen ihr Konzentrationsmaximum nach etwa 50 min. Nach 320 min kann NBS und in kleinen Mengen noch CNBS nachgewiesen werden. Das bestätigt die Beobachtungen aus dem Kapitel 7.3.2, daß NBS unter den angewandten Bedingungen sehr langsam abgebaut wird.

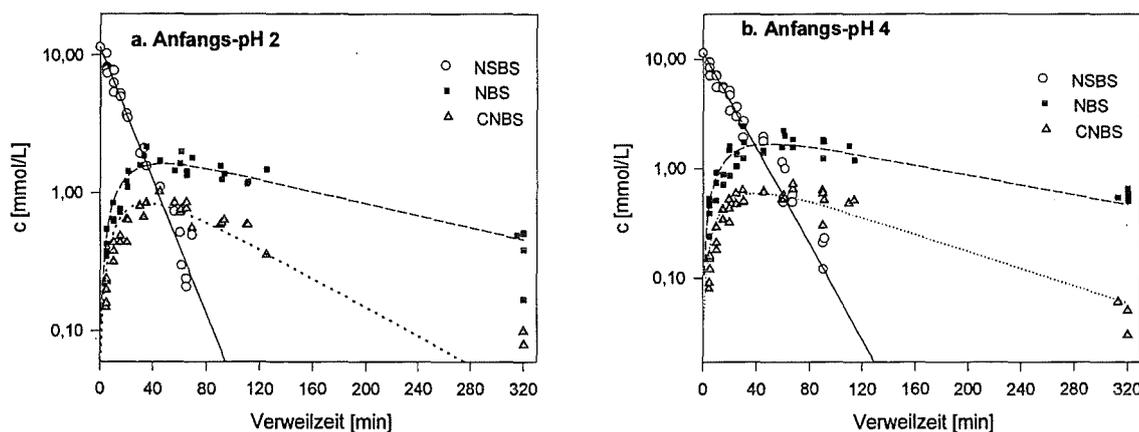


Abbildung 46 **Konzentrationsverlauf von NSBS und der Primärprodukten NBS und CNBS: a. pH 2, b. pH 4.** (285°C, 120 bar, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} , $c_0=11,5$ mmol/L. Die Kurven entsprechen dem kinetischen Modell)

Die Konzentrationswerte in den Proben nach 2 min Verweilzeit zeigen eine große Streuung und liegen deutlich tiefer als die nachfolgenden Werte (Siehe Anhang B), vermutlich durch die noch nicht gute Homogenisierung der eingeschleusten Probe oder durch das in dem Probenentnahmesystem wegen Mangel an Vermischung vorhandene Wasser. Deswegen wurden diese Werte in den Berechnungen nicht berücksichtigt und in einigen Versuchsreihen wurde die erste Probe erst nach 5 min gezogen. Ab dieser Verweilzeit hat man keine bemerkenswerten Abweichungen beobachtet.

In Tabelle 35 sind die Zeitkonstanten und die Ausbeutefaktoren in Abhängigkeit vom Anfangs-pH zusammengestellt. Die Zeitkonstante des NSBS-Abbaus wurde mittels Gleichung 22, die Ausbeutefaktoren von NBS und CNBS mittels Gleichung 25, die der Abspaltung der Sulfonsäuregruppe aus Gleichung 26 berechnet.

Die Konstanten wurden aus allen Meßpunkten gemeinsam berechnet (5 Versuche a'8 bzw. 7 Meßpunkte bei Anfangs-pH 2 und 4, und 3 Versuche a'8 bzw. 7 Meßpunkte bei Anfangs-pH 3).

Tabelle 35				
Zeitkonstante des Gesamtabbaus von NSBS und Ausbeutefaktoren von CNBS, NBS sowie der Abspaltung der Sulfonsäuregruppe. (285°C, 5% Chlorid und 500 mg/L Cu ²⁺ , errechnete Werte aus jeweils fünf Versuchen)				
Anfangs pH	NSBS-Abbau k _{NSBS} [s ⁻¹]	CNBS-Bildung α _{CNBS}	NBS-Bildung α _{NBS}	SO ₃ H-Abspaltung α _X
2	9,3 ± 0,3 · 10 ⁻⁴	0,112 ± 0,005	0,18 ± 0,01	0,71 ± 0,01
3	8,3 ± 0,4 · 10 ⁻⁴	0,083 ± 0,006	0,23 ± 0,01	0,69 ± 0,01
4	8,4 ± 0,3 · 10 ⁻⁴	0,075 ± 0,003	0,19 ± 0,01	0,73 ± 0,01

Nur die Zeitkonstante des NSBS-Abbaus und der Ausbeutefaktor von CNBS zeigen eine abnehmende Tendenz mit dem steigenden Anfangs-pH, wobei die Verringerung der Werte nur bei der Erhöhung des Anfangs-pH von 2 auf 3 signifikant ist. Dagegen läßt sich keine Tendenz der Ausbeutefaktoren α_{NBS} und α_X vom Anfangs-pH angeben.

Die Analyse der Kinetikdaten ergibt, daß der durch α_X bezeichnete Reaktionsweg in allen drei Fällen mit ca. 70% bevorzugt wird, während die Wege zu CNBS von ca. 10% und zu NBS von ca. 20% nur eine geringere Rolle beim NSBS-Abbau spielen.

- *Abbau von 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure und Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure und 3-Nitrobenzol-sulfonsäure in Abhängigkeit von den Chlorid- und Kupfer(II)-konzentrationen*

Um den Einfluß der Chlorid- und Kupferkonzentration zu untersuchen, wurden zusätzlich Versuche bei Anfangs-pH von 2, 3 und 4 mit folgenden Randbedingungen ausgeführt:

- Abwesenheit von Chlorid- und Kupferionen
- Abwesenheit von Chlorid und Anwesenheit von 500 mg/L Kupferionen
- Anwesenheit von 5% Chlorid und Abwesenheit von Kupferionen
- Anwesenheit von 5% Chlorid und 500 mg/L Kupferionen

Die Konzentrationsverläufe von NSBS, NBS und CNBS bei der Na₂O₂-Oxidation von NSBS sind in den Abbildungen 47a bis d unter den vorher aufgelisteten Bedingungen beim Anfangs-pH von 3 stellvertretend für die getesteten pH-Werte dargestellt.

Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid- und Kupferionen wurde die Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure beobachtet (Abbildung 47d). Das CNBS-Konzentrationsmaximum verringert sich dabei mit dem steigenden Anfangs-pH. (Siehe Anhang B, Tabelle 29 bis 40).

Das zweite untersuchte Primärprodukt NBS wurde unter allen Bedingungen immer aber in unterschiedlicher Ausbeute gemessen. Der Anteil an NBS im Verlauf der Reaktion bei Abwesenheit von Chlorid- und Kupferionen wächst mit steigendem pH-Wert. Bei 5% Chlorid und bei Abwesenheit von Kupferionen dagegen fällt die NBS-Konzentration mit steigendem pH-Wert ab. Hingegen bei 500 mg/L Cu²⁺ und bei Abwesenheit von Chlorid wächst ihre Konzentration mit steigendem pH-Wert.

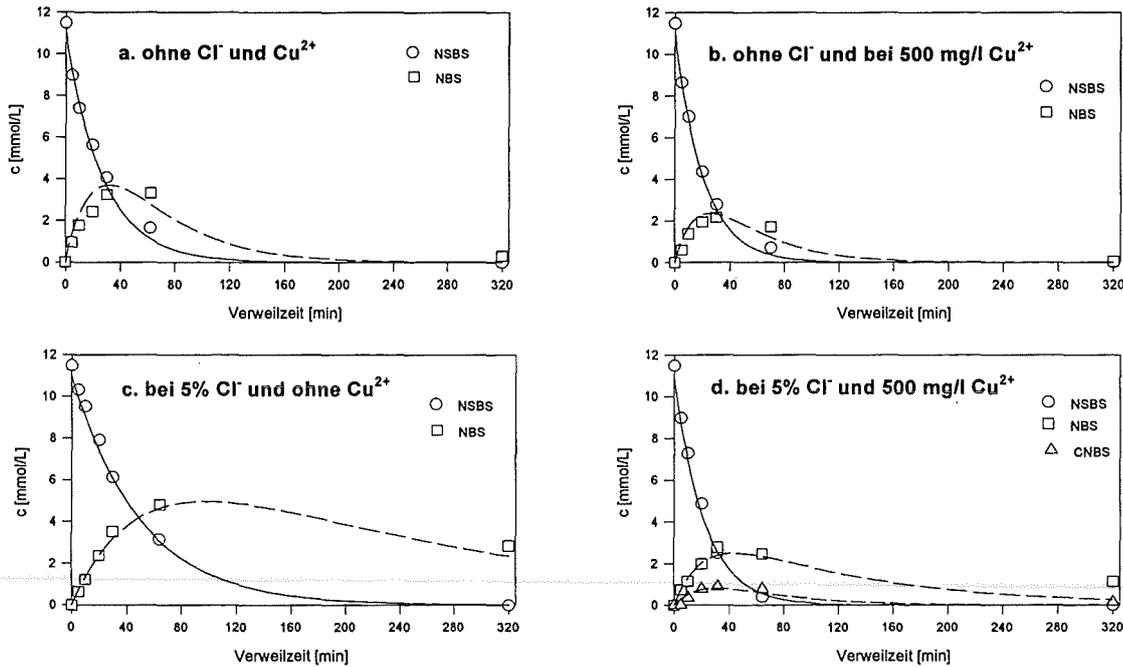


Abbildung 47 **Naßoxidation von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure.** (285°C, 120 bar und Ausgangs-pH 3. Die Kurven entsprechen dem kinetischen Modell)

Die Zeitkonstanten für die angewandten Bedingungen sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Der höchste Wert der Zeitkonstante wurde in Gegenwart von 500 mg/L Cu^{2+} und bei Abwesenheit von Chloridionen erreicht. Unter diesen Bedingungen ist sie stark vom Anfangs-pH abhängig und bei pH 4 hat sie nur den halben Wert wie bei pH 2. Auch bei Abwesenheit der beiden Ionen erreicht sie bei Anfangs-pH 4 nur den halben Wert, wie bei pH 2. In Gegenwart von Chlorid dagegen sind die Unterschiede markant aber nicht so groß.

Tabelle 36
Zeitkonstante k_{NSBS} , [s^{-1}] des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure
 (285°C, 120 bar)

pH	% Cl^-	mg/L Cu^{2+}	% Cl^-	mg/L Cu^{2+}	% Cl^-	mg/L Cu^{2+}	% Cl^-	mg/L Cu^{2+}
	0	0	0	500	5	0	5	500
2	$9,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$15 \pm 1 \cdot 10^{-4}$			$3,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$			$9,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$
3	$6,1 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$			$3,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$			$8,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
4	$4,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$			$5,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$			$8,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$

In Gegenwart von 5% Chlorid dagegen steigt ihr Wert mit steigendem Anfangs-pH. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 5% Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+} dagegen nimmt er mit steigendem Anfangs-pH ab. Bei dem pH-Wert von 4 wurde der kleinste Wert der Zeitkonstante von $4,6 \cdot 10^{-4}$ bei Abwesenheit von Chlorid- und Kupferionen gemessen.

In Tabelle 37 sind die Ausbeutefaktoren der Primärprodukte in Abhängigkeit von der Kupfer- und Chloridkonzentration bei Anfangs-pH 3 zusammengestellt.

pH	%Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺	% Cl ⁻	mg/L Cu ²⁺
	0	0	0	500	5	0	5	500
α_{CNBS}	nn		nn		nn		0.08	
α_{NBS}	0.73		0.45		0.68		0.23	
α_{X}	0.27		0.55		0.32		0.68	

* nn: nicht nachweisbar

Der Ausbeutefaktor von NBS ist von der Kupfer- und Chloridanwesenheit stark abhängig. Er verringert sich von 73% bei Abwesenheit von den beiden Ionen bis 23% bei 5% Chlorid und 500 mg/L Cu²⁺. Die Gegenwart von Kupferionen begünstigt die vorrangige Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, dagegen bei ihrer Abwesenheit wird die Decarboxylierung (NBS-Bildung) bevorzugt. Der Ausbeutefaktor von CNBS erreicht eine meßbare Größe nur in Gegenwart der beiden Ionen.

7.4. Ermittlung der Zeitkonstanten des Verlaufes der Pauschalmeßgrößen bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers

Die Übereinstimmung der berechneten (Modell) mit den gemessenen Werten der Pauschalmeßgrößen wurde im Kapitel 3.4 diskutiert. Deswegen sollte an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion verzichtet werden. Die angegebenen in den Tabellen 38 und 39 Standardabweichungen liegen in der Regel unterhalb 10% für die Zeitkonstanten des TOC-Abbaus und unterhalb 20% für die Zeitkonstante der AOX-Bildung.

Die Zeitkonstanten des TOC-Abbaus sind in Tabelle 39 zusammengestellt. Die Erhöhung ihres Wertes durch die Kupferkatalyse beträgt ca. 140% bei 0,1% Chlorid und ca. 60% bei 5% Chlorid. In Gegenwart von 5% Chlorid verringert sich ihr Wert um den Faktor 3, im Vergleich mit den Werten bei 0,1% Chlorid, praktisch unabhängig von der eingesetzten Kupferkonzentration.

Cu ²⁺ [mg/L]	Chloridkonzentration				
	0,1%	1%	2,5%	3,5%	5%
0	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
100	$8,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	nb	nb	nb	$4,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
250	$7,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	nb	nb	nb	$3,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
500	$9,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$

nb bedeutet wurde nicht durchgeführt

Die Zeitkonstante des AOX-Abbaus ist in Gegenwart von Kupfer von der Chloridkonzentration unabhängig und gleich $7,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (N=9 mit jeweils 6 Meßpunkten, siehe Kapitel 4.5). Die Zeitkonstanten der AOX-Bildung sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Tabelle 39 Zeitkonstante der AOX-Bildung [s ⁻¹] bei der Naßoxidation des DiNSt-Abwassers. (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3)					
Cu ²⁺	Chloridkonzentration				
[mg/L]	0,1%	1%	2,5%	3,5%	5%
0	nn	nn	nn	nn	nn
100	$0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	nb	nb	nb	$3,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
250	$2,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	nb	nb	nb	$6,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
500	$3,2 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$
nn bedeutet nicht nachweisbar, nb bedeutet wurde nicht bestimmt					

Die Zeitkonstante der AOX-Bildung steigt mit Kupfer- und Chloridkonzentration an, wobei bei 5% Chlorid ihr Zahlenwert um den Faktor 3 höher liegt als bei 0,1% Chlorid.

7.5. Berechnungen und Überlegungen zur Reduzierung der AOX-Bildung während der Naßoxidation aromatischer Verbindungen

Die Bildung aromatischer chlorierter Verbindungen tritt, wie im vorangegangenen Abschnitt und im Kapitel 6 gezeigt wurde, nur in Gegenwart von Chlorid und Kupferionen in signifikanten Größen ein. Dementsprechend findet man auch keine meßbare AOX-Bildung bei Abwesenheit von Kupfer. Wenn Kupfer dem Prozeß erst später zugeführt würde, müßten die Edukte für die Chlorierungsreaktionen weitgehend abgebaut sein und als Folge soll sich weniger AOX bilden. Diese Hypothese wurde in Simulationsrechnungen mit den ermittelten Zeitkonstanten untersucht.

a. Simulation der Konzentrationsverläufe der Einzelstoffe

Der simulierte Verlauf des Eduktes NSBS und des chlorierten Produktes CNBS in Abhängigkeit von der Kupferzugabe, bei 5% Chlorid und 285°C sind in Abbildung 48 dargestellt. Der NSBS-Abbau wird durch die spätere Kupferzugabe kaum beeinflusst (Abbildung 48a), da 320 min ausreichend sind. Die Bildung von CNBS verändert sich dagegen mit späterer Kupferzugabe drastisch (Abbildung 48b). Wenn Kupferionen nach 100 min Reaktionszeit zugegeben werden, wird im Maximum weniger als 15% der CNBS-Menge gebildet, nach 320 min ist ihre Restkonzentration um 50% kleiner als bei der Kupferzugabe am Anfang der Reaktion. Eine noch spätere Kupferzugabe beeinflusst nur minimal die CNBS-Reduktion nach 320 min Reaktionszeit.

Da hier nur eine Simulation mit einer Verbindung möglich war und der Einfluß von vielen Komponenten mit einem komplizierten Reaktionsnetzwerk auf die spätere Kupferzugabe nicht mehr einfach theoretisch zu berechnen war, müßte man entsprechende Untersuchungen mit Modellwässern durchführen.

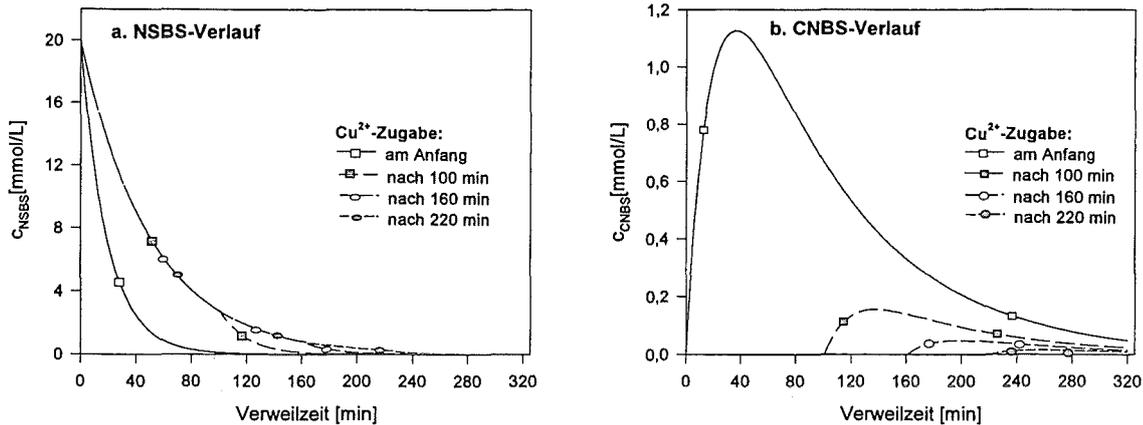


Abbildung 48 Simulation der Abhängigkeit der späteren Kupferzugabe auf den Abbau von NSBS und die Bildung von CNBS bei der Naßoxidation von NSBS. (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/l Cu^{2+} und $c_{0NSBS}=20$ mmol/L, pH 3)

b. Simulation der Konzentrationsverläufe der Pauschalmeßgrößen

Die gleiche Simulation wurde mit den Daten der Umsatzgeschwindigkeit der Pauschalmeßgrößen für das im Kapitel 4 untersuchte "Dinitrostilben"-Abwasser mit 500 mg/L Cu^{2+} durchgeführt (Abbildung 49). Es ist deutlich zu erkennen, daß der Einfluß der Kupferzugabe auf den TOC-Abbau klein ist, dagegen ist er für den AOX-Abbau sehr groß. Bei zeitlich versetzter Kupferzugabe sollte die Restkonzentration der chlororganischen Stoffe etwa halbiert werden können, wenn die Zugabe nach 160 bzw. nach 220 min stattfindet.

Der Verlauf der Summenparameter bei der Naßoxidation von „Dinitrostilben“-Abwasser und von Einzelstoffen bei der Naßoxidation von NSBS ist sehr ähnlich und die zeitlich versetzte Kupferzugabe bewirkt in beiden Fällen eine Halbierung der Konzentration der Problemstoffe. Die viel versprechenden Simulationsergebnisse werden im nächsten Abschnitt mit den entsprechenden Autoklavenuntersuchungen überprüft.

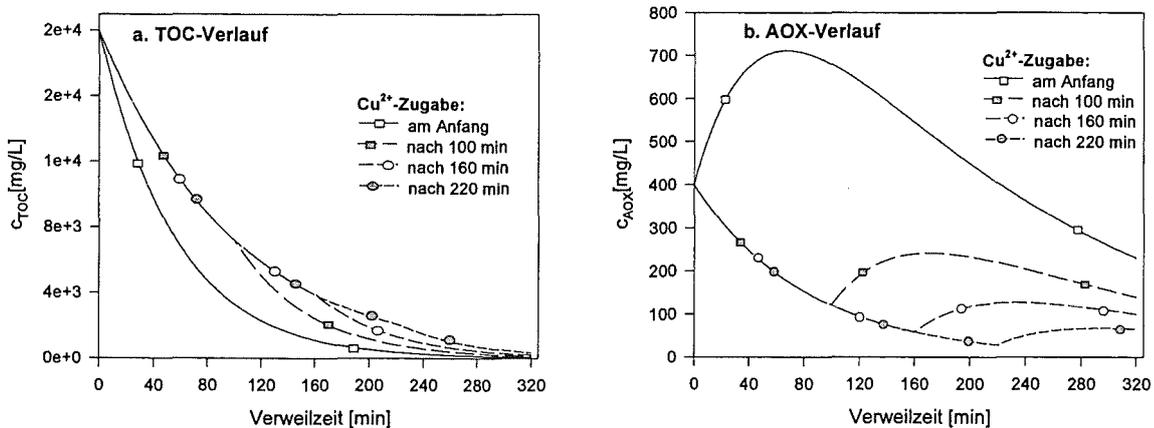


Abbildung 49 Simulation der Abhängigkeit der späteren Kupferzugabe auf den Verlauf von a. TOC und b. AOX bei der Naßoxidation von "DiNSt"-Abwasser. (285°C, 5% Chlorid, $Cu^{2+}= 500$ mg/L, $c_{0TOC}=20000$ mg/L, $c_{0AOX}=400$ mg/L).

7.6. Kontrollversuche mit Abwässern zur Vermeidung von AOX-Bildung im Naßoxidationsprozeß

Die rechnerische Simulation der zeitlich versetzten Kupferzugabe auf die Bildung von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure und AOX hat positive Ansätze bezüglich der Verbesserung der Elimination chlororganischer Verbindungen gegeben. In beiden Fällen wurde nach zeitlich versetzter Kupferzugabe eine Minderung der 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure bzw. des AOX um etwa die Hälfte berechnet. Diese Hypothese wurde experimentell näher untersucht.

7.6.1. Durchführung der Experimente

Der Versuchsablauf war mit den im vorherigen Kapitel beschriebenen identisch. Zusätzlich erfolgte die Katalysatorzugabe nach einer bestimmten Verweilzeit über die Schleuse. Um die Effekte zu quantifizieren und zu vergleichen, wurden parallel gleiche Proben mit gleicher Katalysatormenge, welche aber am Anfang zugegeben wurde, dem Naßoxidationsprozeß unterzogen.

Die Experimente wurden bei der Reaktionstemperatur von 285°C und bei der Verweilzeit von 320 min durchgeführt. In allen Proben wurde der Anfangs-pH-Wert auf 3 mit Schwefelsäure oder Natronlauge eingestellt. Mit Ausnahme der Probe "NO-Mix", in der die Chloridkonzentration nicht beeinflusst wurde und 2,3% betrug, wurde bei den anderen Proben die Chloridkonzentration auf 5% eingestellt. Es wurden zwei Gruppen von Experimenten durchgeführt.

- **Einfluß der Kupferkonzentration und der Zeit der Kupferzugabe**

Substrat: „NO-Mix-1“ Abwasser (ein täglich für die technische Anlage vorbereiteten Abwassermischung),

Kupferzugabe: 50, 100 und 500 mg/L Cu^{2+} nach 0, 100, 160 und 220 min der Verweilzeit.

- **Einfluß der Kupferzugabe nach der Hälfte der Verweilzeit (160 min).**

Substrat: - eine Lösung von 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt)

- "DiNSt"-Abwasser (macht etwa 30% des TOC für die Naßoxidation aus)

- "NO-Mix-2"

Kupferzugabe: 50 und 500 mg/L Cu^{2+} nach 160 min der Verweilzeit.

7.6.2. Verbesserung der TOC- und AOX-Reduktion durch zeitlich gesteuerte Katalysatorzugabe

a. Einfluß der Kupferkonzentration und der Zeit der Kupferzugabe

Durch die spätere Kupferzugabe kann der AOX-Abbau deutlich verbessert werden (Abbildung 50a). Die relative Verbesserung ist von der Katalysatorkonzentration unabhängig und beträgt ca. 50%. Die absolute Verbesserung dagegen steigt mit der steigenden Kupferkonzentration.

Wenn statt 50 mg/L am Anfang 100 oder 500 mg/L Cu^{2+} nach der Hälfte der Verweilzeit zugegeben werden, wird auch die TOC-Restkonzentration halbiert (Abbildung 50b). Die beste TOC-Elimination wird bei der Zugabe des Katalysators am Anfang der Reaktionszeit erreicht und sie verschlechtert sich, je später die Kupferionen zugegeben werden. Die absolute Verbesserung der AOX-Elimination ist bei den Proben mit zeitlich versetzter Kupferzugabe nicht groß und im Maximum macht sie umgerechnet nur 20 mg/L des TOC aus (Mit der Annahme, daß monochlorierte aromatische Verbindungen den AOX ausmachen). Diese Verbesserung kann den negativen Einfluß der späteren Kupferzugabe auf die TOC-Elimination nicht kompensieren.

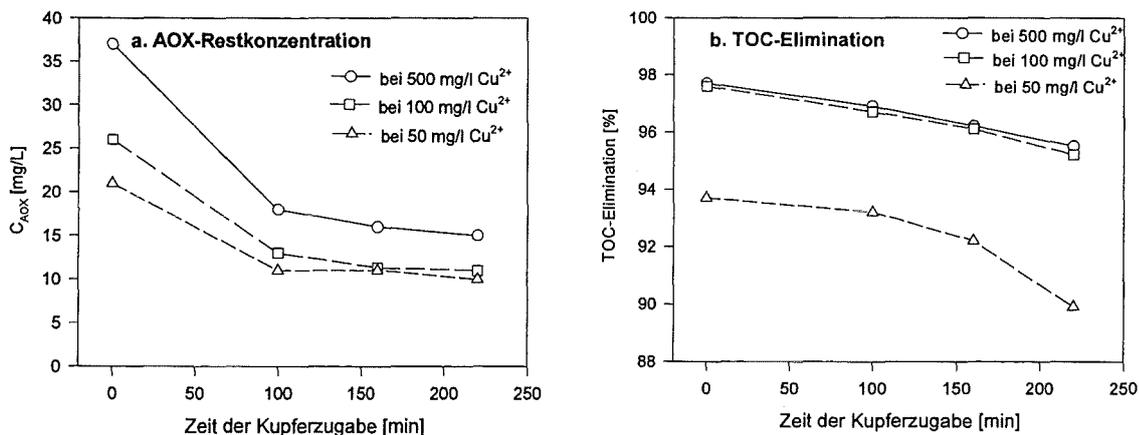


Abbildung 50 **Effekte der gezielten Kupferzugabe auf a. AOX-Restkonzentration und b. TOC-Elimination bei der Naßoxidation von einem NO-Mischabwasser.** (285°C, 120 bar, 2,25% Chlorid, 2,2% Sulfat, Ausgangs-pH 3, 320 min Verweilzeit, $C_{\text{0AOX}}=92$ mg/L, $C_{\text{0TOC}}=7020$ mg/L)

Umgekehrt dagegen verhält sich der Abbau chlororganischer Verbindungen. Mit der späteren Kupferzugabe wird eine verbesserte Elimination beobachtet, obwohl die Unterschiede bei der Zugabe nach 160 und 220 min praktisch unbedeutend klein sind. Tabelle 40 stellt noch deutlicher die optimale Kupferkonzentration und die Zeit der Kupferzugabe auf die AOX- und TOC-Restkonzentration vor. Ohne Zweifel sind 100 mg/L Cu^{2+} optimal sowohl für den AOX- als auch für den TOC-Abbau. Die Frage nach welcher Zeit die Zugabe erfolgen soll, läßt sich nicht so einfach beantworten. Will man z. B. die AOX-Elimination verbessern, so muß die Dosierung nach der Hälfte der Verweilzeit erfolgen (160 min).

Die Kupferkonzentration von 100 mg/L und ihre Zugabe nach der Hälfte der Verweilzeit stellen die Bedingungen für die optimale AOX-Reduktion bei noch gutem TOC-Abbau. Der

Grund für dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß nach 160 min Verweilzeit die aliphatischen Reste am aromatischen Ring weitgehend oxidiert sind, so daß auch diese im letzten Schritt vom aromatischen Kern als CO₂ abgespalten wurden^{4, 18, 26, 34}). Dadurch werden die Hauptedukte der Chlorierung in dieser Zeit praktisch abgebaut, obwohl auch die nicht abgebaute Restmenge dieser Reaktion weiter zur Verfügung steht.

Tabelle 40				
Abhängigkeit der Kupferkonzentration und die Zeit der Kupferzugabe auf die Restkonzentration von TOC und AOX.				
(285°C, 120 bar und Verweilzeit von 320 min)				
Cu ²⁺ [mg/L]	Zeitpunkt der Kupferzugabe			
	100 min		160 min	
	TOC [mg/L]	AOX [mg/L]	TOC [mg/L]	AOX [mg/L]
50	480	11,0	550	11,0
100	230	13,0	275	11,3
500	220	18,0	265	16,0

Durch die Abspaltung anderer funktioneller Gruppen, welche langsamer als Carboxylgruppen oder aliphatische Reste oxidiert oder abgespalten werden, besteht weiter die Möglichkeit, daß die Chlorierung an dieser Stelle stattfindet. Deswegen können weiter, aber in deutlich begrenzter Menge chlorierte aromatische Verbindungen gebildet werden.

b. Einfluß der Kupferzugabe nach der Hälfte der Verweilzeit (160 min).

In den vorangegangenen Versuchen wurde festgestellt, daß die optimale Zeit der Kupferzugabe bei der Hälfte der Verweilzeit liegt. Solch eine Dosierung ist in der technischen Anlage am einfachsten zu realisieren, weil sie (siehe Kapitel 2) mit zwei Reaktoren betrieben wird und die Kupferzugabe zwischen den Reaktoren ohne größere Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Deswegen sollten zusätzliche Versuche mit dieser Reaktionsführung die Richtigkeit der Beobachtungen bestätigen.

Bei den Untersuchungen mit dem Einzelstoff: 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (Tabelle 41) wird sowohl bei sofortiger als auch bei späterer Katalysatorzugabe eine AOX-Bildung beobachtet, wobei bei der nachträglichen Kupferzugabe nur 44% des AOX im Vergleich zur normalen Zugabe gefunden wurde. Das entstandene Molverhältnis C : Cl ist fast doppelt so groß wie bei der Kupferzugabe nach 160 min. Der TOC-Abbau verbessert sich dabei um 4%. Die gleichzeitige Verbesserung der TOC-Elimination läßt sich mit dem besseren AOX-Abbau erklären. Wenn man annimmt, daß AOX aus aromatischen Verbindungen besteht (Siehe Kapitel 6), so macht die AOX-Differenz von 69 mg/L etwa 140 mg/L des TOC aus.

Bei den beiden untersuchten Abwässern wird auch eine verbesserte TOC- und AOX-Elimination beobachtet, wenn die Kupferzugabe erst nach der Hälfte der Verweilzeit stattfindet.

Besonders deutlich werden diese Effekte beim Einsatz von 500 mg/L Cu²⁺, bei dem eine Reduzierung chlorierter Verbindungen um den Faktor zwei erreicht wird. Der TOC-Abbau im

"Dinitrostilben"-Abwasser ist deutlich besser bei der Zugabe von 500 mg/L Cu^{2+} nach 160 min als beim Einsatz von 50 mg/L Cu^{2+} bei vergleichbarem AOX-Abbau. Bei den Untersuchungen mit dem "NO-Mix-2" bewirkt die spätere Kupferzugabe auch eine etwa 50%-ige AOX-Verminderung, bei gleichzeitiger Verbesserung der TOC-Elimination um 1%. Die Verbesserung läßt sich wie vorher erklären, da die AOX-Differenzen groß sind und einen wesentlichen Beitrag zum TOC leisten.

Tabelle 41
Effekte der gezielten Kupferdosierung auf die TOC- und AOX-Elimination.
(285°C, 5% Chlorid und 320 min Verweilzeit)

Abwasser	Kupferionen		TOC			AOX		
	Konz.	Dos.	Anfang	Ende	Elim.	Anfang	Ende	Elim.
	[mg/L]	[min]	[mg/L]	[mg/L]	[%]	[mg/L]	[mg/L]	[%]
4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt)	500	0	4100	700	83	5,5	124	-
	500	160	4100	530	87	5,5	55	-
Dinitrostilben-Abwasser	500	0	8330	1170	86	370	340	16
	500	160	8330	880	89	370	175	53
	50	0	8330	1150	86	370	204	45
	50	160	8330	1060	87	370	176	52
NO-Mix-2*	500	0	8670	840	90	440	98	78
	500	160	8670	790	91	440	46	90

* Chloridkonzentration betrug 2,3%

7.6.3. Einfluß der Kupferzugabe auf die Bildung von Einzelstoffen

Neben den Untersuchungen des Verhaltens der Summenparameter wurde die Identifikation der Einzelstoffe mittels GC/MS und HPLC vorgenommen. Die Ergebnisse sind Tabelle 42 zusammengestellt.

Es wurden insgesamt nur acht chlorierte aromatische Verbindungen nach 320 min Reaktionszeit, darunter sieben Isomere von drei Stoffen identifiziert. Auffällig ist, daß es die gleichen chlorierten Verbindungen sind, die bei den Untersuchungen mit den achtzehn Einzelstoffen nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 6). Sehr bemerkenswert ist der Befund, daß die drei identifizierten Chlornitrobenzole sich unabhängig von dem untersuchten Modellwasser, der Kupferkonzentration und der Kupferzugabe bilden, und daß 1-Chlor-3-nitrobenzol praktisch immer den auf 100% normierten Peak darstellt. Entweder ist diese Verbindung unter den Bedingungen schlechter als alle anderen abbaubar oder sie wird bevorzugt gebildet.

Der Analysenbefund aus den Untersuchungen mit dem "DiNSt"-Abwasser zeigt deutlich, daß mit der späteren Kupferzugabe außer der Konzentration auch die Anzahl der chlorierten Verbindungen reduziert wird. In Gegenwart von 500 mg/L Cu^{2+} , die am Anfang anwesend waren, wurden vier chlorierte Verbindungen mit GC/MS und 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure mit

HPLC erfasst, wobei fünf Isomere von zwei Verbindungen unterschieden werden konnten. CNBS macht 22% des AOX aus. Wenn die Katalysatorzugabe erst nach der Hälfte der Verweilzeit erfolgt, werden die gleichen Verbindungen aber in kleineren Peakintensitäten identifiziert, CNBS deckt diesmal nur 6,5% des AOX ab.

Tabelle 42
Produktespektrum nach der Naßoxidation von Modellwässern in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Kupferzugabe. (285°C, 5% Chlorid, Ausgangs-pH 3, nach 320 min)

Modellwasser	Kupferkonzentration [mg/l]	Kupferdosierung nach [min]	Abbauprodukte	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol	1,4-Dichlorbenzol	1,3-Dichlorbenzol	Trichlorbenzol	1-Chlor-3-nitrobenzol	1-Chlor-4-nitrobenzol	1,2-Dichlor-4-nitrobenzol	1,3-Dichlor-4-nitrobenzol	2,4-Dichlorbenzaldehyd	Chlorpyridin	Pyridin	Nitrotoluol	Nitrobenzol	Naphthalin	3-Nitrobenzol-sulfonsäure **	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure**
DiNSt-Abw.	500	0	-	○	+	○	○	●	●	○	-	-	-	-	-	●	○	+	973	490
		160	-	+	-	+	+	●	○	+	-	-	-	-	-	○	+	+	1080	75
	50	0	-	-	-	-	+	●	○	+	-	-	-	-	-	○	+	+	1648	-
		160	-	-	-	-	-	-	●	+	+	-	-	-	-	○	+	+	1043	-
DiNSt	500	0	-	-	-	-	+	●	●	●	○	○	-	-	-	+	-	-	574	340
		160	-	-	-	-	-	-	●	+	○	+	+	-	-	-	+	+	-	536
NO-Mix *	500	0	+	○	○	-	+	●	●	+	+	-	+	-	-	-	+	-	267	-
		100	-	+	+	-	+	●	○	+	+	-	-	○	-	-	+	-	432	-
		160	-	-	+	-	+	●	○	+	-	-	-	○	+	-	+	-	518	-
		220	-	+	+	-	-	-	●	○	+	-	-	-	○	+	-	+	-	373
NO-Mix *	50	0	+	-	+	-	-	●	○	+	-	-	+	+	-	+	-	+	617	-
		100	+	-	+	-	-	-	●	+	+	-	-	+	+	-	+	-	504	-
		160	+	-	-	-	-	-	●	○	+	-	-	○	+	-	+	-	536	-
		220	+	-	-	-	-	-	●	○	+	-	-	+	+	-	+	-	512	-

* Im NO-Mix betrug die Chloridkonzentration 2,3%, ** Zahlen bedeuten Konzentration [mg/L] (mit HPLC),
"- " = nicht gefunden, "⊕" = klein, "○" = mittel, "●" = hoch, siehe Kapitel 6.2.

In Gegenwart von 50 mg/L Cu²⁺ werden drei chlorierte Verbindungen gefunden, wenn die Kupferionen zu Beginn anwesend sind und nur zwei, wenn sie nach der Hälfte der Verweilzeit zugegeben werden. Die mehrfach chlorierten Verbindungen sind nur bei der normalen Kupferzugabe anwesend. CNBS wird in Gegenwart dieser Kupferkonzentration nicht mehr nachgewiesen.

Bei den Untersuchungen mit 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure (DiNSt) konnten praktisch die gleichen Verbindungen, unabhängig von der Zeit der Kupferzugabe, nachgewiesen werden, außer 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol und Trichlorbenzol, welche bei der späteren Zugabe nicht gefunden wurden. Bei der direkten Katalysatorzugabe macht CNBS 41% des AOX aus, bei der späteren Zugabe wird sie nicht erfasst.

Im Abwasser "NO-Mix-1" werden beim Einsatz von 500 mg/L Cu^{2+} sechs chlorierte Verbindungen, darunter sechs Isomere von drei Verbindungen und vor allem zweifach chlorierte Stoffe identifiziert. Wenn die Kupferzugabe erst nach 220 min erfolgt, werden nur vier von diesen Stoffen gefunden.

In Gegenwart von 50 mg/L Kupferionen dagegen findet man nur fünf chlorierte Verbindungen, darunter nur zwei Isomere von Chlornitrobenzol. Außer 1,4-Dichlorbenzol und 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol sind das einfach chlorierte aromatische Stoffe. Bei der Kupferzugabe nach 160 min werden außer 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol keine zweifach chlorierten Verbindungen mehr gefunden. In allen Proben aus den Untersuchungen mit dem NO-Mix-1 wird immer Chlorpyridin und Nitrobenzol nachgewiesen.

Die Kupferkonzentration hat einen Einfluß nicht nur auf die Bildung sondern auch auf die Art der chlorierten Stoffe. Mit ihrer steigenden Konzentration steigt die Anzahl chlorierter Spezies bei gleichzeitiger Zunahme der mehrfach chlorierten Aromaten.

7.6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die Vorhersage, daß eine zeitlich versetzte Zugabe des Kupfers bei der Naßoxidation eine Verminderung der Bildung chlorierter Stoffe ergeben wurde, hat sich in den Autoklavenuntersuchungen bestätigt. Das bedeutet auch, daß die angewandte Modellierung des Reaktionsverlaufes durch Zeitgesetze erster Ordnung für eine Prognose der AOX-Bildung geeignet ist.

Mit gezielter Zugabe von Kupfer nach der Hälfte der Verweilzeit und einer Begrenzung auf 100 mg/L kann die AOX-Elimination deutlich verbessert werden. Die am Ende der Reaktion verbliebene AOX-Menge wird damit bei allen untersuchten Abwässern und dem Einzelstoff DiNSt um ca. 50% kleiner.

Die TOC-Elimination ist trotz späterer Katalysatorzugabe um etwa 40% besser als bei der Zugabe vor der Reaktion, da weniger chlorierte Verbindungen gebildet werden, welche die Mineralisierung organischer Verbindungen verlangsamen. Die Zugabe des Katalysators nach der Hälfte der Reaktionszeit läßt sich in der Naßoxidationsanlage von Ciba leicht durchführen, da sie mit zwei Reaktoren betrieben wird, so daß sie vor dem zweiten Reaktor stattfinden kann.

Über die Ergebnisse dieser Arbeit hinaus, sollte eine Feinoptimierung der Betriebsführung der technischen Anlage eine weitere Verbesserung der TOC- und AOX-Elimination erbringen. Zu den Faktoren in dieser Hinsicht zählen:

- ⇒ Reaktionstemperatur
- ⇒ Verweilzeit
- ⇒ Chloridkonzentration
- ⇒ Anfangs-pH-Wert
- ⇒ Kupferkonzentration
- ⇒ Zeit der Kupferzugabe,

wobei einige der Faktoren sich nicht mehr, in bezug auf die Naßoxidationsanlage im Werk Grenzach der Ciba verändern lassen, wie die Erhöhung der Reaktionstemperatur, die durch die Auslegung der Anlage limitiert ist, sowie die Verweilzeit, wenn man die geplante Leistung einhalten will und die Chloridkonzentration, die durch zu entsorgende Abwässer vorgegeben ist. Somit lassen sich praktisch nur die drei letzten Faktoren beeinflussen.

Der pH-Wert, wie die Ergebnisse der Kapitel 6 und 7 zeigen, kann den Abbau und die eventuelle Bildung von Problemstoffen merklich beeinflussen. Die TOC- und AOX-Elimination verbessern sich mit sinkendem pH-Wert.

Eine Optimierung der zwei weiteren Faktoren: Kupferkonzentration und ihre Dosierung hängt von der Bewertung der beiden Pauschalmeßgrößen TOC und AOX ab und wird in drei Varianten kurz beschrieben, wobei der pH 2 vorausgesetzt wird.

Variante 1. Bestmöglicher TOC-Abbau

Kupferzugabe in einer Konzentration von 100 mg/L in den Abwasserstrom vor der Naßoxidation.

Vorteile: - die TOC-Elimination kann laut Abbildung 50 bei etwa 97% liegen

Nachteile: - der AOX-Abbau erreicht dagegen einen Wert von etwa 70%.

Variante 2. Bestmöglicher AOX-Abbau

Kupferzugabe in einer Konzentration kleiner/gleich 50 mg/L nach der Hälfte der Reaktionszeit.

Vorteile: - der AOX-Abbau kann einen Wert von etwa 88% erreichen

Nachteile: - die TOC-Elimination wird dagegen schlechter und erreicht etwa 92%

Variante 3. Optimaler Abbau beider Summenparameter

Kupferzugabe in einer Konzentration von 100 mg/L nach der Hälfte der Reaktionszeit, wodurch folgende Vorteile im Vergleich zur heutigen Fahrweise entstehen:

- AOX-Fracht wird praktisch halbiert und da sie kaum vom AOX-Zulauf abhängig ist, kann eine konstante Auslaufkonzentration erreicht werden,
- TOC-Fracht kann um ca. 40% reduziert werden, es wird möglich sein, den geplanten TOC-Abbau in der Naßoxidationsanlage von $\geq 95\%$ zu erreichen.

Durch die Kupferzugabe erst nach der Hälfte der Verweilzeit entstehen, unabhängig von der Kupferkonzentration, zusätzliche Vorteile:

- durch die verminderte AOX-Konzentration steigt die biologische Abbaubarkeit des NO-Ablaufes, mindestens proportional zur AOX-Reduktion,
- es entstehen von der Anzahl und der Konzentration weniger chlorierte Verbindungen, besonders zwei- und dreifach chlorierte Stoffe werden kaum im Auslauf erwartet,
- die effektive Kapazität der Anlage kann mindestens um 6% gesteigert werden; sie ist zur Zeit für die Katalysatorzugabe reserviert.

8. Analytische Methoden

Die Analysen von TOC, CSB, AOX, Chlorid und Sulfat wurden im Umweltschuttlabor des Ciba-Werkes in Grenzach durchgeführt. Die Einzelstoffidentifikation wurde im Rahmen eines Projektes zur Identifikation der Einzelstoffe in Abwasserströmen und im Ablauf der Kläranlage dieses Werkes durchgeführt.

8.1. Messung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC)

Die TOC-Analysen wurden mit dem Gerät der Firma Shimadzu TOC 500, Verbrennung im Sauerstoff bei 680°C zu CO₂ und spektroskopischer CO₂-Erfassung laut der Norm DIN 38409-H3 vom Juni 1993, durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben auf pH 2 eingestellt und mit Stickstoff ausgeblasen, um anorganische sowie leicht flüchtige Kohlenstoffverbindungen zu entfernen. Die Standardabweichung der Methode betrug 5%.

8.2. Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Die CSB-Analyse wurde nach DIN 38409-H41 vom Dezember 1980 durchgeführt. Die Analysenprobe wird mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel und Silbersulfat als Katalysator in stark schwefelsaurer Lösung unter definierten Bedingungen erhitzt. Die bei der Oxidation nicht verbrauchten Dichromationen werden mit Eisen(II)-Ionen maßanalytisch bestimmt.

Ist der Gehalt an Chloridionen in der Analysenprobe ≤ 1 g/L, werden diese durch Quecksilberionen in nahezu undissoziierter Form gebunden (Verfahren H41-1). Sie würden sonst unter Kaliumdichromat-Verbrauch zu elementarem Chlor oxidiert.

Ist der Gehalt an Chloridionen in der Analysenprobe > 1 g/L so werden diese aus schwefelsaurer Lösung als Chlorwasserstoff in einen geschlossenen Dampfraum übergeführt und durch Calciumhydroxid oder gleichwertiges Mittel gebunden, bis ihr Gehalt in der Analysenprobe einen Wert ≤ 1 g/L erreicht hat, so daß die Quecksilbermaskierung wirksam wird. Die Standardabweichung betrug 7%.

8.3. Messung des adsorbierbaren organischen Halogens (AOX)

Die AOX-Analysen wurden laut einer durch die Zentrale Analytik Basel der Ciba vom 24.08.1992 modifizierten Version der DIN 38409-H14 durchgeführt. Diese Verbesserung der Methode erlaubte, trotz hohen Chloridkonzentrationen den AOX-Parameter genau zu bestimmen.

Die organischen Inhaltsstoffe werden aus der mit Salpetersäure angesäuerten Wasserprobe an Aktivkohle adsorbiert. Die Adsorption erfolgt durch die Schüttelmethode. Durch Zusatz von Natriumnitratlösung zur Wasserprobe und durch auf den Adsorptionsschritt folgendes Waschen der Aktivkohle mit der selben Natriumnitratlösung werden die anorganischen Halogenverbindungen von der Kohle verdrängt. Anschließend wird die beladene Aktivkohle im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei die organisch gebundenen Halogene zu Halogenwasserstoffen umgesetzt werden, deren Massenanteil bestimmt wird. Das Verfahren eignet sich grundsätzlich zur direkten Bestimmung der an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) von Wässern, die mehr als 2 µg der organisch gebundenen Halogene Cl, Br, J (bestimmt als Cl) im Einmaß enthalten. Der Gehalt an gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff soll unter 10 mg/L und der anorganische Chloridgehalt unter 1000 mg/L liegen. Abwässer mit höheren DOC, bzw. Chloridwerten müssen entsprechend verdünnt werden. Bei AOX-Konzentration von < 10 µg Cl im Einmaß muß mit einer relativen Standardabweichung von bis zu 40 % gerechnet werden. Das Resultat wird in mg/L, auf 3 signifikante Stellen gerundet, angegeben.

8.4. Bestimmung von Chlorid und Sulfat

Die Analyse von Chlorid und Sulfat wurde in einem Ionenchromatograph: 690 Ion Chromatograph der Firma Metrohm durchgeführt.

Benutzt wurde eine Säule der Firma Hamilton PRP-X100 von 125 mm Länge und 4 mm Durchmesser. Bei dieser Methode wurde nur ein Eluent eingesetzt: 2 mmol/L Phthalsäure in einer 10%-iger Acetonlösung, die auf pH 5 mit NaOH eingestellt wird. Die Erfassung erfolgt mittels externem Standard. Die Detektion wird mit einem thermostatierten Leitfähigkeitsdetektor durchgeführt, der ein Zellvolumen von 1,5 µl hat und mit einer Meßfrequenz von 1 kHz betrieben wird. Die Temperaturschwankungen betragen weniger als 0,01°C. Die gemessene Leitfähigkeit wird vom Gerät auf 20°C umgerechnet, wobei ein Temperaturkoeffizient von 2,3% pro °C zur Anwendung kommt. Die Auswertung erfolgt auf dem Integrator Shimadzu C-R5A.

8.5. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Zur Bestimmung schwer- und nichtflüchtiger organischer Verbindungen in wäßrigen Proben wurde die Reversed Phase HPLC-Methode verwendet.

Je nach TOC der Probe können zwischen 10 und 250 µl der Probe eingespritzt werden. Die chromatographische Trennung erfolgt durch ein ternäres Hochdruckgradientsystem. Eluent A besteht aus einer 0,1%-igen (GV) Lösung von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und 0,1% (V/V) Acetonitril in Wasser, Eluent B besteht aus einer 0,1%-igen (GV) Lösung von Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und Acetonitril. Zur chromatographischen Trennung wird ei-

ne Säule von 25 m Länge und 2 mm Innendurchmesser, gepackt mit einer C18-Phase mit 120 Å Porenweite und 3 µ Kerngröße (Nucleosil 120 3 C18 der Firma Machery-Nagel) gekoppelt mit einer Vorsäule von 11 mm Länge und 2 mm Innendurchmesser, gepackt mit dem gleichen Säulematerial benutzt.

Ein HPLC-run erstreckt sich über 90 min, wobei die ersten 5 min isokratisch bei einem Fluß von 0,400 ml/min mit Eluent A gefahren werden, dies entfernt die anorganische Matrix. Anschließend erfolgt über 80 min der Lösungsgradient bei gleichem Fluß von 100% Eluent A auf 100% Eluent B. In den letzten 5 min wird ein Flußgradient mit Eluent B von 0,400 auf 0,500 ml/min gefahren.

Die Detektion erfolgt mit einem Diodenarray-Detektor, wobei ein optischer Spalt von 2 nm und eine Meßzelle mit 8 µl Volumen und 6 mm Weglänge verwendet wird. Über den gesamten Lauf werden kontinuierlich alle Spektren von 210-600 nm aufgenommen, welches die Identifizierung mittels UV/VIS-Spektren und Retentionszeit ermöglicht. Für die quantitative Auswertung wird simultan bei acht Wellenlängen gemessen (225, 254, 275, 300, 350, 400, 500, 600 nm), wobei mittels externer Standards kalibriert wird. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um das HPLC-Modell HP 1090 M Serie II der Firma Hewlett Packard.

Die gespeicherten Retentionszeiten und UV-Vis-Spektren der Standards werden mit denen der Proben verglichen. Die prozentuale Abweichung der Retentionszeit darf sich um $\pm 0,1\%$ bewegen. Es wird die Reinheit und Identität überprüft, wobei für die Identifikation der Einzelstoffe in einer Skala von 0 bis 1000 der Wert größer als 975 sein muß.

8.6. Headspace Gaschromatographie (GC/MS)

Zur Bestimmung leicht flüchtiger organischer Verbindungen in wäßrigen Proben wurde eine Headspace-GC/MS Methode verwendet.

Von den Proben wurden jeweils 5 ml in eine 10 ml Dampfraumanalysenflasche, in der 6 g wasserfreies Natriumsulfat vorgelegt wurden, pipettiert und sofort gasdicht verschlossen. Die Wasserprobe wurde zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Dampfphase und flüssiger Phase 1h bei 90°C (363K) thermostatisiert (bei dem modifizierten Headspaceprobengeber mit den rotierenden Öfchen nur 15 min), anschließend wurden 150 µl des Dampfraumes über der Probe splitlos in ein Gaschromatographen mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) eingespritzt. Bei dem GC/MS-System handelt es sich um einen Gaschromatographen des Typs MEGA 5160 mit einer Ofenraumkühlung bis -50°C (223 K), einem automatischen Headspaceprobenehmer HS 500, beide Geräte von der Firma Carlo Erba Instruments (jetzt Fisons Instruments) sowie das Quadrupol-Massenspektrometer Modell QMD 100, EI/CI Version mit dem LAB-BaseTM GC/MS-Datensystem der Firma VG Instruments (jetzt Fisons Instruments). Als Trennkapillare wurde eine HP-624 (DP-1701, Einsatz bei der Untersuchung flüchtiger chlororganischer Verbindungen), Länge 60 m, Innendurchmesser 0,25 mm und Filmdicke 1,4 µm des Herstellers J&W verwendet. Chromatographische Trennbedingungen: Injektortemperatur 250°C (523 K), 90 sek. splitlos, Ofen -20°C (253 K), 6 min isotherm, 5 K/min bis 100°C (373 K), 10 K/min bis 180°C (453 K), 15 K/min bis 255 °C (528K), 10 min isotherm. Die

Identifizierung der einzelnen Verbindungen erfolgte unter Aufnahme der Massenspektren durch Messung der positiven Ionen mittels Elektronenstoßionisation (EI^+) im Scan Betrieb (25-350 amu) und dem Vergleich der Massenspektren mit denen aus der Bibliothek des National Institut of Standardification/USA, wobei der Übereinstimmungsfaktor (0 bis 1000) größer als 900 sein muß.

Anhang A. Zeitkonstanten der Summerparameter aus dem "DiNSt"-Abwasser im Naßoxidationsprozess.

- Die Zeitkonstante des TOC-Abbaus

Tabelle 1 Zeitkonstante des TOC-Abbaus [s^{-1}] in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3 bei Abwesenheit und 500 mg/L Cu^{2+})		
Cl [%l]	Abwesenheit von Cu^{2+}	500 mg/L Cu^{2+}
0,1	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
1	$5,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$
2,5	$4,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
3,5	$2,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
5	$2,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$

Zeitkonstanten berechnet aus der Anfangssteigung bis zu 25 min.

Tabelle 2 Zeitkonstante des TOC-Abbaus [s^{-1}] in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3, 0,1% und 5% Chlorid)		
Cu^{2+} [mg/L]	0,1% Cl ⁻	5% Cl ⁻
0	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
100	$8,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
250	$7,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
500	$9,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$

Zeitkonstanten berechnet aus der Anfangssteigung bis zu 25 min.

Tabelle 3 Zeitkonstante des TOC-Abbaus [s^{-1}] in Abhängigkeit von der Kupfer(II)- und Chloridkonzentration. (250°C, 90 bar, Ausgangs-pH 3, Anfangssteigung bis zu 80 min)				
Cl-Konz.	0 mg/L Cu^{2+}	100 mg/L Cu^{2+}	250 mg/L Cu^{2+}	500 mg/L Cu^{2+}
0,1%	$7,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$
5%	$6,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$

• Die Zeitkonstante des AOX-Abbaus und der AOX-Bildung

Tabelle 4
Zeitkonstante des AOX-Abbaus und AOX-Bildung [s^{-1}] in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3 bei 0,1% und 5% Chlorid)

Cu^{2+}	0,1% Cl^-		5% Cl^-	
[mg/L]	AOX-Abbau	AOX-Bildung	AOX-Abbau	AOX-Bildung
0	$6,7 \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	nn	$1,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	nn
100	$8,1 \pm 2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \pm 2,6 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \pm 0,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$
250	$8,0 \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \pm 0,7 \cdot 10^{-6}$
500	$8,4 \pm 3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \pm 1,9 \cdot 10^{-6}$

nn bedeutet nicht nachweisbar

Tabelle 5
Zeitkonstante des AOX-Abbaus und AOX-Bildung [s^{-1}] in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration (285°C, 120 bar, Ausgangs-pH 3 bei Abwesenheit von Cu^{2+} und 500 mg/L Cu^{2+})

Cl^-	Abwesenheit von Cu^{2+}		500 mg/L Cu^{2+}	
[%]	AOX-Abbau	AOX-Bildung	AOX-Abbau	AOX-Bildung
0,1	$6,7 \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	nn	$8,3 \pm 3,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$
1	$4,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	nn	$8,7 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \pm 0,9 \cdot 10^{-6}$
2,5	$3,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	nn	$7,7 \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \pm 1,7 \cdot 10^{-6}$
3,5	$2,6 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$	nn	$6,9 \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \pm 1,8 \cdot 10^{-6}$
5	$1,9 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	nn	$7,8 \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \pm 1,9 \cdot 10^{-6}$

nn bedeutet nicht nachweisbar

Die Zeitkonstante des AOX-Abbaus ist in Gegenwart von Kupfer von der Chloridkonzentration unabhängig und gleich $7,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$. Wenn mit diesem Wert die Zeitkonstante der AOX-Bildung neu berechnet wird, werden die ermittelten Konstanten mit kleinerer Standardabweichung behaftet. Die so berechneten Werte sind in Tabelle 6 für die Kupferabhängigkeit und in Tabelle 7 für die Chloridabhängigkeit zusammengestellt.

Tabelle 6
Korrigierte Zeitkonstante der AOX-Bildung in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration

Cu^{2+}	AOX-Bildung ($k_{AOX} [s^{-1}]$)	
[mg/L]	0,1% Cl^-	5% Cl^-
0	nn	nn
100	$8,0 \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
250	$2,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \pm 0,4 \cdot 10^{-6}$
500	$3,2 \pm 0,6 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$

nn bedeutet nicht nachweisbar

Tabelle 7	
Korrigierte Zeitkonstante der AOX-Bildung in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration (bei 500 mg/L Cu ²⁺ , pH 3, 285°C)	
Cl ⁻	AOX-Bildung
[%]	k _{AOX-B} [s ⁻¹]
0,1	3,2 ± 0,6 · 10 ⁻⁷
1	6,5 ± 0,5 · 10 ⁻⁶
2,5	7,9 ± 0,9 · 10 ⁻⁶
3,5	8,5 ± 1,0 · 10 ⁻⁶
5	9,3 ± 1,0 · 10 ⁻⁶

Tabelle 8	
Zeitkonstante des AOX-Abbaus in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration (250°C, Abwesenheit von Cu ²⁺ , 90 bar, Anfangs-pH 3)	
0,1% Chlorid	5% Chlorid
3,0 ± 0,2 · 10 ⁻⁴	3,4 ± 0,4 · 10 ⁻⁵

Anhang B. Tabellenanhang

B.1. Tabellen zum Kapitel 4.3 und 4.4

In den folgenden Tabellen wurden alle Werte bis zu drei signifikanten Stellen abgerundet.

Tabelle 1											
Abbauuntersuchungen von DiNSt-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Verweilzeit. (250°C, 90 bar, 0,1% Chlorid, Ausgangs-pH 3)											
Cu+2	Verweil.	Ansatz			Versuchsende			Elimination			
		TOC	CSB	AOX	pH	TOC	CSB	AOX	TOC	CSB	AOX
[mg/l]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[%]	[%]
0	0	7000	19800	210,0	2,9	6700	17700	102,0	4,3	10,5	51,4
	20	7000	19800	210,0	2,8	6210	16800	69,0	11,4	14,9	67,1
	40	7000	19800	210,0	2,3	5430	13400	44,0	22,4	32,1	79,0
	80	7000	19800	210,0	2,1	4800	12400	31,0	31,4	37,1	85,2
	160	7000	19800	210,0	2,0	3500	9480	8,8	50,0	52,1	95,8
100	0	7000	19800	210,0	2,3	5450	14300	40,0	22,1	27,9	81,0
	20	7000	19800	210,0	2,0	3980	10900	29,6	43,1	44,7	85,9
	40	7000	19800	210,0	1,8	2700	7660	20,0	61,4	61,3	90,5
	80	7000	19800	210,0	1,7	1720	4400	18,0	75,4	77,8	91,4
	160	7000	19800	210,0	1,7	970	2710	17,0	86,1	86,3	91,9
250	0	7000	19800	210,0	2,3	5210	14600	38,2	25,5	26,0	81,8
	20	7000	19800	210,0	2,0	3720	9520	24,0	46,9	51,9	88,6
	40	7000	19800	210,0	1,8	2950	7680	26,0	57,9	61,2	87,6
	80	7000	19800	210,0	1,7	1890	5150	31,0	73,0	73,9	85,2
	160	7000	19800	210,0	1,2	945	2180	35,0	86,5	89,0	83,3
500	0	7000	19800	210,0	2,4	5130	13100	47,0	26,7	34,0	77,6
	20	7000	19800	210,0	2,0	3720	9610	30,0	46,9	51,4	85,7
	40	7000	19800	210,0	1,7	3040	8840	34,0	56,6	55,3	83,8
	80	7000	19800	210,0	1,2	2110	5970	44,0	69,8	69,8	79,0
	160	7000	19800	210,0	1,1	960	2240	66,0	86,3	88,7	68,6

Tabelle 2											
Abbauuntersuchungen von DiNSt-Abwasser in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration und der Verweilzeit. (250°C, 90 bar, 5% Chlorid, Ausgangs-pH 3)											
Cu+2 [mg/l]	Verweil. [min]	Ansatz			pH	Versuchsende			Elimination		
		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	TOC [%]	CSB [%]	AOX [%]
0	0	6830	19000	210	2,7	6650	16700	128	2,6	11,9	39,0
	20	6830	19000	210	2,5	6170	16100	120	9,7	14,9	42,9
	40	6830	19000	210	2,2	5860	14500	112	14,2	23,6	46,7
	80	6830	19000	210	1,9	4870	11500	106	28,7	39,6	49,5
	160	6830	19000	210	1,6	3800	8400	96	44,4	55,7	54,3
100	0	6830	19000	210	2,3	6650	15500	120	2,6	18,4	42,9
	20	6830	19000	210	1,8	5480	13600	128	19,8	28,2	39,0
	40	6830	19000	210	1,7	4660	12200	140	31,8	35,9	33,3
	80	6830	19000	210	1,6	3820	11000	152	44,1	42,3	27,6
	160	6830	19000	210	1,5	3460	8660	170	49,3	54,4	19,0
250	0	6830	19000	210	2,3	6340	15200	120	7,2	19,9	42,9
	20	6830	19000	210	1,8	5700	14800	142	16,5	21,9	32,4
	40	6830	19000	210	1,8	4500	12100	168	34,1	36,1	20,0
	80	6830	19000	210	1,6	3870	10300	190	43,3	45,8	9,5
	160	6830	19000	210	1,5	3480	8450	200	49,0	55,5	4,8
500	0	6830	19000	210	2,2	5880	16300	140	13,9	14,2	33,3
	20	6830	19000	210	1,9	5140	13900	150	24,7	26,6	28,6
	40	6830	19000	210	1,7	4660	12500	190	31,8	34,1	9,5
	80	6830	19000	210	1,6	3900	11600	230	42,9	39,1	-9,5
	160	6830	19000	210	1,6	3380	9460	290	50,5	50,1	-38,1

Cu+2 [mg/l]	Verweil. [min]	Ansatz			Versuchsende			Elimination			
		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	pH	TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	TOC [%]	CSB [%]	AOX [%]
0	0	7070	21400	160	2,7	4390	-	71,0	37,9	-	55,6
	10	7070	21400	160	2,4	3660	-	53,0	48,2	-	66,9
	25	7320	20000	176	2,0	2030	5370	22,0	72,3	73,2	87,5
	65	7280	20100	157	1,8	1470	3070	8,0	79,8	84,7	94,9
	130	7320	20100	176	1,3	1200	1960	6,6	83,6	90,2	96,3
	310	7320	20000	176	1,3	620	1780	5,1	91,5	91,1	97,1
100	0	7070	21400	160	2,0	3580	-	22,0	49,4	-	86,3
	10	7070	21400	160	1,8	2320	-	27,0	67,2	-	83,1
	25	7320	20000	176	1,7	950	2600	32,0	87,0	87,0	81,8
	65	7280	20100	157	1,3	540	1530	21,0	92,6	92,4	86,6
	130	7280	20100	157	1,3	250	670	15,8	96,6	96,7	89,9
	310	7320	20000	176	1,3	230	610	11,0	96,9	97,0	93,8
250	0	7070	21400	160	1,9	3660	-	28,0	48,2	-	82,5
	10	7070	21400	160	1,6	2430	-	39,0	65,6	-	75,6
	25	7320	20000	176	1,7	1050	2780	54,0	85,7	86,1	69,4
	65	7280	20100	157	1,3	480	1330	34,0	93,4	93,4	78,4
	130	7280	20100	157	1,3	300	680	30,0	95,9	96,6	80,9
	310	7320	20000	176	1,3	270	860	18,0	96,3	95,7	89,8
500	0	7070	21400	160	1,9	3710	-	32,0	47,5	-	80,0
	10	7070	21400	160	1,8	2230	-	42,0	68,5	-	73,8
	25	7320	20000	176	1,6	900	2460	79,0	87,7	87,7	55,2
	65	7280	20100	157	1,3	760	2010	42,0	89,6	90,0	73,3
	130	7280	20100	157	1,3	570	1490	33,0	92,2	92,6	79,0
	310	7320	20000	176	1,3	280	670	27,0	96,2	96,7	84,7

Cu + 2	Verweil.	Zulauf			pH	Ablauf			Elimination		
		TOC	CSB	AOX		TOC	CSB	AOX	TOC	CSB	AOX
[mg/l]	[min.]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]	[%]	[%]
0	0	7070	21400	160	2,1	5440		170	23,1		-6,3
0	10	7070	21400	160	1,8	4510		160	36,2		0,0
0	25	7310	20040	176	1,7	3780	9480	120	48,3	52,7	31,9
0	65	7280	20060	157	1,3	2490	6380	63	65,8	68,2	59,9
0	130	7280	20060	157	1,3	2120	5490	54	70,9	72,6	65,7
0	310	7280	20060	157	1,3	1140	3020	34	84,3	85,0	78,4
100	0	7070	21400	160	1,7	4660		88	34,1		45,0
100	10	7070	21400	160	1,6	3740		91	47,1		43,1
100	25	7310	20040	176	1,5	2500	6440	120	65,8	67,9	31,9
100	65	7280	20060	157	1,3	1810	4760	110	75,1	76,3	30,0
100	130	7280	20060	157	1,3	1140	2940	100	84,3	85,3	36,4
100	310	7280	20060	157	1,3	650	1780	73	91,1	91,1	53,6
250	0	7070	21400	160	1,7	4830		110	31,7		31,3
250	10	7070	21400	160	1,6	4040		170	42,9		-6,3
250	25	7310	20040	176	1,5	2880	8140	230	60,6	59,4	-30,5
250	65	7280	20060	157	1,3	1980	5020	210	72,8	75,0	-33,6
250	130	7280	20060	157	1,3	1160	2950	200	84,1	85,3	-27,2
250	310	7280	20060	157	1,3	800	1980	106	89,0	90,1	32,6
500	0	7070	21400	160	1,9	4950		190	30,0		-18,8
500	10	7070	21400	160	1,7	3980		233	43,7		-45,6
500	25	7310	20040	176	1,6	2600	6830	410	64,4	65,9	-132,7
500	65	7280	20060	157	1,3	1800	5250	334	75,3	73,8	-112,5
500	130	7280	20060	157	1,3	1050	2790	275	85,6	86,1	-74,9
500	310	7280	20060	157	1,3	760	1950	161	89,6	90,3	-2,4

Cl ⁻	Cu ²⁺	AOX-Elimination [%]	
		nach der Aufheizphase	nach 310 min Verweilzeit
[%]	[mg/L]		
0,1	0	55,6	97,1
	100	86,3	93,8
	250	82,5	89,8
	500	80,0	84,7
5	0	-6,3	78,4
	100	55,0	53,6
	250	31,3	32,6
	500	-18,8	-2,4

Cl- [%]	Verweil. [min]	Ansatz			pH	Versuchsende			Elimination		
		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	TOC [%]	CSB [%]	AOX [%]
0,1	0	7070	21400	160	2,7	4390	-	71,0	37,9	-	55,6
	10	7070	21400	160	2,4	3660	-	53,0	48,2	-	66,9
	25	7310	20000	176	2,0	2030	5370	22,0	72,2	73,2	87,5
	65	7280	20100	157	1,8	1470	3070	8,0	79,8	84,7	94,9
	130	7310	20000	157	1,8	1190	1960	6,6	83,7	90,2	95,8
	310	7310	20000	176	1,3	620	1780	5,1	91,5	91,1	97,1
1,0	0	7310	20000	176	2,6	3720	-	115,0	49,1	-	34,7
	10	7310	20000	176	2,4	2620	-	82,1	64,2	-	53,4
	25	7310	20000	176	1,7	1700	4730	53,0	76,7	76,4	69,9
	65	7280	20100	157	1,3	1020	2670	27,0	86,0	86,7	82,8
	130	7280	20100	157	1,3	580	1580	16,7	92,0	92,1	89,4
	310	7310	20000	176	1,3	360	970	8,9	95,1	95,2	94,9
2,5	0	7310	20000	176	2,6	4800	-	140,0	34,3	-	20,5
	10	7310	20000	176	2,4	3720	-	106,0	49,1	-	39,8
	25	7310	20000	176	1,6	2480	6730	78,0	66,1	66,4	55,7
	65	7280	20100	157	1,3	2020	6370	46,5	72,3	68,3	70,4
	130	7280	20100	157	1,3	1550	3900	29,6	78,7	80,6	81,2
	310	7310	20000	176	1,3	1010	3000	25,0	86,2	85,0	85,8
3,5	0	7310	20000	176	2,6	5620	-	161,0	23,1	-	8,6
	10	7310	20000	176	2,2	4510	-	141,0	38,3	-	20,0
	25	7310	20000	176	1,7	3690	9440	99,0	49,5	52,8	43,8
	65	7280	20100	157	1,3	2660	7390	58,0	63,5	63,2	63,1
	130	7280	20100	157	1,3	1950	5420	33,0	73,2	73,0	79,0
	310	7310	20000	176	1,3	1100	3410	32,0	85,0	83,0	81,8
5,0	0	7070	21400	160	2,1	5540	-	170,0	21,6	-	-6,3
	10	7070	21400	160	1,8	4510	-	160,0	36,2	-	0,0
	25	7310	20000	176	1,7	3780	9440	120,0	48,3	65,9	31,9
	65	7280	20100	157	1,3	2490	6380	63,0	65,8	73,8	59,9
	130	7280	20100	157	1,3	2120	5490	53,9	70,9	86,1	65,7
	310	7280	20100	157	1,3	1140	3020	34,0	84,3	90,3	78,4

Cl- [mg/l]	Verweil. [min]	Ansatz			pH	Versuchsende			Elimination		
		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]		TOC [mg/l]	CSB [mg/l]	AOX [mg/l]	TOC [%]	CSB [%]	AOX [%]
0,1	0	7070	21400	160	1,9	3710	-	32	47,5	-	80,0
	10	7070	21400	160	1,8	2230	-	42	68,5	-	73,8
	25	7310	20000	176	1,6	900	2460	79	87,7	87,7	55,1
	65	7280	20100	157	1,3	760	2010	42	89,6	90,0	73,3
	130	7280	20100	157	1,3	570	1490	33	92,2	92,6	79,0
	310	7310	20000	176	1,3	280	670	27	96,2	96,7	84,7
1,0	0	7310	20000	176	1,9	4400	-	88	39,8	-	50,0
	10	7310	20000	176	1,8	3410	-	128	53,4	-	27,3
	25	7310	20000	176	1,7	2040	5410	203	72,1	73,0	-15,3
	65	7280	20100	157	1,3	1520	3990	180	79,1	80,1	-14,5
	130	7280	20100	157	1,3	960	1910	130	86,8	90,5	17,3
	310	7310	20000	176	1,3	540	1390	84	92,6	93,1	52,3
2,5	0	7310	20000	176	1,8	4790	-	147	34,5	-	16,5
	10	7310	20000	176	1,7	3750	-	189	48,7	-	-7,4
	25	7310	20000	176	1,6	2320	6870	330	68,3	65,7	-87,5
	65	7280	20100	157	1,3	1780	4870	249	75,5	75,7	-58,4
	130	7280	20100	157	1,3	980	2570	200	86,5	87,2	-27,2
	310	7310	20000	176	1,3	640	1850	140	91,2	90,8	20,5
3,5	0	7310	20000	176	1,9	4990	-	170	31,7	-	3,4
	10	7310	20000	176	1,8	3990	-	214	45,4	-	-21,6
	25	7310	20000	176	1,7	2380	5820	370	67,4	70,9	-110,2
	65	7280	20100	157	1,3	2000	5440	280	72,5	72,9	-78,1
	130	7280	20100	157	1,3	1030	2600	227	85,9	87,0	-44,4
	310	7310	20000	176	1,3	750	1690	170	89,7	91,6	3,4
5,0	0	7070	21400	160	1,9	4950	-	190	30,0	-	-18,8
	10	7070	21400	160	1,8	3980	-	233	43,7	-	-45,6
	25	7310	20000	176	1,6	2600	6830	410	64,4	65,9	-132,7
	65	7280	20100	157	1,3	1800	5250	334	75,3	73,8	-112,5
	130	7280	20100	157	1,3	1150	2790	255	84,2	86,1	-62,2
	310	7280	20100	157	1,3	760	1950	161	89,6	90,3	-2,4

B.2. Tabellen zum Kapitel 5

In den Tabellen 8 bis 15 wurden alle Werte bis zu drei signifikanten Stellen abgerundet.

Tabelle 8							
Produktspektrum in Abhängigkeit von der Verweilzeit.							
(250°C, 90 bar, 5% Chlorid, Abwesenheit von Cu ²⁺ , Ausgangs-pH 3)							
Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0 [mg/L]	20 [mg/L]	40 [mg/L]	80 [mg/L]	160 [mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3000	2450	2990	3310	3660	3480
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	2420	2360	1960	1540	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	933	700	480	193	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	3480	3850	3500	2800	1650
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	na	na	na	na	44
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	149	169	160	166	174
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	226	152	101	46	27
	TOC gemessen	6830	6650	6170	5860	4860	3800
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	3560	3740	3450	3030	1880
	AOX gemessen	210	128	120	112	106	96
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	0	0	7

Tabelle 9							
Produktspektrum in Abhängigkeit von der Verweilzeit.							
(250°C, 90 bar, 5% Chlorid, 100 mg/L Cu ²⁺ , Ausgangs-pH 3)							
Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0 [mg/L]	20 [mg/L]	40 [mg/L]	80 [mg/L]	160 [mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3000	2980	4260	4590	4940	4590
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	2060	1060	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	603	236	88	38	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	6280	7890	6350	4640	2440
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	na	na	56	116	184
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	240	588	790	887	815
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	52	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	6650	5480	4660	3820	3460
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	4450	5060	4250	3790	2850
	AOX gemessen	210	120	128	140	152	170
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	9	18	28

Tabelle 10							
Produktspektrum in Abhängigkeit von der Verweilzeit.							
(250°C, 90 bar, 5% Chlorid, 250 mg/L Cu ²⁺ , Ausgangs- pH 3)							
Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	3000	3100	3910	4130	4530	4150
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	2120	1190	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	522	300	140	73	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	6310	7550	6480	4540	3480
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	na	57	52	226	402
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	na	318	919	1225	1190	755
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	43	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	6340	5700	4500	3870	3480
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	4520	5050	4340	3850	3110
	AOX gemessen	210	120	142	168	190	200
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	9	8	34	62

Tabelle 11							
Produktspektrum in Abhängigkeit von der Verweilzeit.							
(250°C, 90 bar, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu ²⁺ , Ausgangs-pH 3)							
Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	3000	3040	3420	3760	3940	3560
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	2130	1106	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	411	275	197	124	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	4890	6760	6970	5560	4480
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	na	104	230	407	700
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	340	1300	1340	788	307
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	26	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	5880	5140	4660	3900	3380
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	3950	4730	4520	3860	3180
	AOX gemessen	210	140	150	190	230	290
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	16	35	61	105

Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3000	2560	2850	3570	3860	3970
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	nn	nn	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	1236	977	nn	nn	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	5770	8770	7490	5650	4190
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	nn	nn	nn	nn	nn
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	136	161	174	187	165
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	239	128	34	nn	nn
	TOC gemessen	6830	6700	6200	5430	4800	3500
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	3610	4660	4030	3440	2940
	AOX gemessen	210	102	69	44	31	8,8
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	0	0	0

Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoessäure	3000	2590	4820	3660	2880	1680
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	nn	nn	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	nn	nn	nn	nn	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	3690	5690	2360	1330	187
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	nn	nn	nn	nn	39
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	326	538	426	361	307
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	32	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	5450	3980	2700	1720	970
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	2370	3930	2280	1620	778
	AOX gemessen	210	40	30	20	18	17
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	0	0	6

Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	3000	3730	4370	4030	2890	1670
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	nn	nn	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	nn	nn	nn	nn	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	9750	4680	3000	1680	180
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	nn	nn	nn	57	78
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	485	592	451	325	356
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	nn	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	5220	3720	2950	1890	945
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	5020	3440	2650	1750	805
	AOX gemessen	210	38	24	26	31	35
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	0	9	12

Bez.	Einzelverbindung	Ansatz [mg/L]	Verweilzeit [min]				
			0	20	40	80	160
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
I	DSPEO	10080	nn	nn	nn	nn	nn
II	4-Nitro-2-sulfobenzoesäure	3000	2690	4560	3960	2940	1290
III	4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	1730	nn	nn	nn	nn	nn
IV	4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonsäure	1320	nn	nn	nn	nn	nn
V	4-Nitrobenzaldehyd-2-sulfonsäure	1040	na	na	3760	2190	274
VI	2,6-Chlor-4-nitroanilin	206	nn	nn	nn	nn	nn
VII	2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure	na	nn	nn	nn	85	146
VIII	3-Nitrobenzol-sulfonsäure	nn	nn	na	396	347	441
IX	3-Aminobenzaldehyd-2-sulfonsäure	nn	nn	nn	nn	nn	nn
	TOC gemessen	6830	5130	3720	3040	2110	960
	TOC berechnet aus I bis IX	6460	913	1550	2880	1970	765
	AOX gemessen	210	47	30	34	44	66
	AOX berechnet aus VI und VII	71	0	0	0	13	22

B.3. Tabellen zum Kapitel 7

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonsäure (CNBS). (285°C, Ausgangs-pH 3, $c_0 = 32,42$ mmol/L, Tabellen 16 bis 19).

Tabelle 16				
Bei Abwesenheit von Chlorid und Kupferionen				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,6	123	25,5
2	5	284,9	122	20,3
3	10	285,4	121	16,3
4	20	285,6	121	10,4
5	30	285,1	120	8,7
6	60	284,8	118	4,5
7	320	20,0	36	0,1

Tabelle 17				
Bei Abwesenheit von Chlorid und 500 mg/L Cu ²⁺				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	284,1	120	25,4
2	5	284,6	120	21,7
3	10	285,6	122	16,7
4	20	285,2	122	13,1
5	30	284,8	124	10,3
6	61	285,3	124	6,5
7	320	23,0	36	0,1

Tabelle 18				
Bei Abwesenheit von Kupferionen und 5% Chlorid				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	284,5	123	29,5
2	10	285,0	123	29,1
3	15	285,3	121	27,2
4	20	285,2	118	25,4
5	30	284,9	116	22,7
6	62	284,9	116	16,6
7	305	22,0	36	3,2

Tabelle 19				
Bei 500 mg/L Cu ²⁺ und 5% Chlorid				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,7	123	30,3
2	5	284,8	122	29,3
3	10	285,4	121	26,9
4	20	285,2	120	23,0
5	30	285,4	118	20,5
6	58	284,7	116	14,0
7	320	23,0	35	2,1

Untersuchungen zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure (CNBS) in Abhängigkeit vom Anfangs-pH. (285°C, 500 mg/L Cu²⁺, 5% Chlorid, c₀ = 8,25 mmol/L, Tabelle 20 bis 22).

Tabelle 20 Anfangs-pH 2				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	284,4	129	7,24
2	15	284,7	131	6,48
3	25	285,1	129	5,26
4	41	284,8	127	4,46
5	60	284,9	126	3,57
6	80	285,2	123	2,92
7	110	285,1	121	2,03
8	317	20,0	0	0,31

Tabelle 21 Anfangs-pH 3				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	283,9	129	7,66
2	15	284,7	130	6,48
3	25	285,1	129	5,81
4	40	285,1	127	4,88
5	60	285,3	125	3,91
6	80	284,9	123	3,28
7	111	285,3	121	2,59
8	315	20,0	0	0,45

Tabelle 22 Anfangs-pH 4				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	CBSS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	283,9	128	7,62
2	15	284,9	127	6,99
3	25	284,9	126	6,57
4	40	285,0	124	5,64
5	62	284,9	122	5,05
6	90	285,1	119	4,13
7	111	285,1	117	3,16
8	312	20,0	0	0,66

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 3-Nitrobenzol-sulfon-säure (NBS) in Abhängigkeit von Kupfer- und Chloridkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 3, $c_0 = 39,66$ mmol/L, Tabellen 23 bis 26).

Tabelle 23				
Bei Abwesenheit von Chlorid und Kupferionen				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,5	123	31,2
2	5	284,9	123	27,1
3	10	285,6	122	24,4
4	20	285,2	122	15,9
5	30	285,3	120	11,2
6	60	284,9	118	7,7
7	320	23,0	36	0,3

Tabelle 24				
Bei Abwesenheit von Chlorid und 500 mg/L Cu ²⁺				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,6	123	34,2
2	5	285,1	123	30,3
3	10	285,2	122	23,4
4	20	285,6	122	17,4
5	30	284,7	121	10,5
6	65	284,9	120	5,8
7	320	22,0	36	0,2

Tabelle 25				
Bei Abwesenheit von Kupferionen und 5% Chlorid				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,7	123	38,5
2	5	284,7	123	38,2
3	10	285,1	122	37,9
4	20	285,6	122	36,1
5	30	285,3	121	35,5
6	62	285,1	120	29,9
7	320	23,0	36	10,9

Tabelle 26				
Bei 500 mg/L Cu ²⁺ und 5% Chlorid				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	1	283,9	123	39,5
2	5	284,8	123	37,8
3	10	285,1	122	36,6
4	20	285,3	121	33,9
5	30	285,1	121	31,4
6	59	285,4	120	27,0
7	320	22,0	35	7,1

Untersuchungen zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 3-Nitrobenzolsulfonsäure (NBS) in Abhängigkeit vom Anfangs-pH. (285°C, 500 mg/L Cu²⁺, 5% Chlorid, c₀=15,67 mmol/L, Tabelle 27 bis 29).

Tabelle 27 Anfangs-pH 2				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	284,8	129	15,0
2	15	284,7	128	14,0
3	25	284,8	128	13,0
4	40	285,3	127	12,5
5	61	285,1	123	11,6
6	82	285,1	121	10,0
7	121	285,1	119	8,5
8	315	20,0	0	4,2

Tabelle 28 Anfangs-pH 3				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	284,5	128	14,5
2	15	285,1	128	13,6
3	25	285,1	127	13,0
4	40	284,7	125	12,8
5	62	285,2	123	11,4
6	80	285,0	120	10,5
7	110	284,8	118	8,8
8	315	20,0	0	4,6

Tabelle 29 Anfangs-pH 4				
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]
1	5	284,5	119	14,4
2	15	284,8	120	13,6
3	25	284,9	121	12,7
4	40	284,9	120	12,3
5	60	285,2	119	11,1
6	80	284,9	116	10,5
7	113	285,3	120	8,2
8	320	20,0	0	4,6

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) in Abhängigkeit von Kupfer- und Chloridkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 2, $c_0 = 11,48 \text{ mmol/L}$, Tabellen 30 bis 33).

Tabelle 30						
Bei Abwesenheit von Chlorid und Kupferionen						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,6	124	5,83	0,72	0
2	5	284,6	124	8,74	0,91	0
3	10	284,6	124	6,23	1,24	0
4	20	285,3	123	3,97	1,45	0
5	30	285,4	122	2,23	1,60	0
6	75	285,1	121	0,50	1,07	0
7	320	25,0	0	0,00	0,08	0

Tabelle 31						
Bei Abwesenheit von Chlorid und 500 mg/L Cu ²⁺						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,3	128	5,59	0,45	0
2	5	284,5	127	6,56	0,81	0
3	10	285,0	125	4,53	1,26	0
4	20	284,3	123	2,35	1,43	0
5	31	284,9	122	1,21	1,30	0
6	65	285,0	120	0,27	0,87	0
7	320	20,0	0	0,00	0,00	0

Tabelle 32						
Bei Abwesenheit von Kupferionen und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,6	128	1,62	0,00	0
2	5	284,5	127	10,40	0,73	0
3	10	284,8	125	9,51	1,48	0
4	20	284,9	124	8,22	2,55	0
5	30	284,9	123	6,28	3,61	0
6	60	285,3	121	3,72	5,02	0
7	310	20,0	0	0,00	3,74	0

Tabelle 33						
Bei 500 mg/L Cu ²⁺ und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	282,7	124	3,89	0,19	0,00
2	5	284,6	124	8,30	0,55	0,23
3	10	284,5	123	6,36	0,85	0,44
4	21	285,3	123	3,56	1,45	0,64
5	35	285,0	122	1,58	2,18	0,85
6	61	284,7	119	0,30	2,00	0,76
7	315	20,0	0	0,00	0,50	0,00

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) in Abhängigkeit von Kupfer- und Chloridkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 3, $c_0 = 11,48 \text{ mmol/L}$, Tabellen 34 bis 37).

Tabelle 34						
Bei Abwesenheit von Chlorid und Kupferionen						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,0	128	7,25	0,00	0
2	5	285,0	126	8,99	0,96	0
3	10	285,0	123	7,41	1,78	0
4	20	285,0	124	5,63	2,43	0
5	30	285,2	126	4,09	3,25	0
6	62	285,3	125	1,65	3,32	0
7	320	23,0	0	0,00	0,31	0

Tabelle 35						
Bei Abwesenheit von Chlorid und 500 mg/L Cu ²⁺						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,5	125	9,60	0,00	0
2	5	284,5	123	8,66	0,60	0
3	10	284,6	122	7,04	1,36	0
4	20	285,0	125	4,37	1,94	0
5	30	285,3	126	2,78	2,17	0
6	70	285,0	125	0,72	1,71	0
7	320	20,0	0	0,00	0,05	0

Tabelle 36						
Bei Abwesenheit von Kupferionen und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,2	123	3,94	0,81	0
2	5	284,6	123	10,32	0,65	0
3	10	284,6	123	9,55	1,24	0
4	20	285,3	124	7,94	2,38	0
5	30	286,0	123	6,15	3,53	0
6	64	285,0	121	3,15	4,82	0
7	320	20,0	0	0,00	2,85	0

Tabelle 37						
Bei 500 mg/L Cu ²⁺ und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,3	125	7,25	0,00	0,00
2	5	285,2	125	9,20	0,74	0,15
3	10	285,3	125	8,50	1,15	0,36
4	20	285,8	126	4,86	1,98	0,77
5	31,5	285,2	124	2,49	2,77	0,89
6	64	285,0	123	0,41	2,47	0,79
7	320	200,0	74	0,00	1,13	0,07

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS) in Abhängigkeit von Kupfer- und Chloridkonzentration. (285°C, Ausgangs-pH 4, $c_0 = 11,48 \text{ mmol/L}$, Tabellen 38 bis 41)

Tabelle 38						
Bei Abwesenheit von Chlorid und Kupferionen						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,5	121	1,25	0,73	0
2	5	285,0	121	9,76	0,79	0
3	10	284,6	120	8,79	1,67	0
4	20	285,2	122	6,48	2,59	0
5	30	284,6	125	5,06	3,42	0
6	70	284,7	124	1,84	4,43	0
7	320	25,0	0	0,00	0,73	0

Tabelle 39						
Bei Abwesenheit von Chlorid und 500 mg/L Cu^{2+}						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,3	121	9,47	0,39	0
2	5	284,3,5	119	9,47	0,61	0
3	10	284,6	117	7,00	1,21	0
4	20	285,4	121	4,78	1,95	0
5	31	285,2	121	3,32	2,33	0
6	80	284,9	120	0,70	1,75	0
7	320	20,0	0	0,00	0,14	0

Tabelle 40						
Bei Abwesenheit von Kupferionen und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,3	124	3,54	0,32	0
2	5	284,8	124	8,91	0,59	0
3	10	284,5	123	7,57	1,11	0
4	20	285,0	124	6,07	1,92	0
5	30	285,7	123	4,37	2,78	0
6	72	284,9	121	1,38	3,72	0
7	320	20,0	0	0,00	1,47	0

Tabelle 41						
Bei 500 mg/L Cu^{2+} und 5% Chlorid						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,5	123	7,49	0,00	0,00
2	5	284,6	123	8,38	0,46	0,12
3	10	285,0	122	7,09	0,92	0,29
4	20	284,9	124	4,70	1,60	0,52
5	30	285,5	123	2,57	2,42	0,63
6	60	285,2	121	0,49	2,23	0,57
7	320	20,0	0	0,00	0,52	0,03

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS). (285°C, 500 mg/L Cu²⁺, 5% Chlorid, Anfangs-pH 2, c₀=11,48 mmol/L, Tabellen 42 bis 45).

Tabelle 42 Anfangs-pH 2, Versuch 2						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,5	127	7,41	0,00	0,00
2	5	284,6	126	10,40	0,35	0,15
3	10,2	284,6	127	7,85	0,63	0,38
4	20,2	285,3	126	3,82	1,11	0,44
5	33	285,0	126	2,14	1,87	0,67
6	69	285,3	124	0,50	1,81	0,56
7	125	285,3	123	0,00	1,50	0,36
8	320	20,0	0	0,00	0,51	0,00

Tabelle 43 Anfangs-pH 2, Versuch 3						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,5	122	5,87	0,00	0,00
2	5	284,6	122	8,08	0,38	0,16
3	10	284,8	122	5,43	0,65	0,32
4	20	285,5	123	3,70	1,22	0,65
5	30	285,3	122	1,95	1,60	0,81
6	60	285,1	121	0,52	1,64	0,72
7	90	284,9	119	0,00	1,58	0,59
8	320	20,0	0	0,00	0,39	0,00

Tabelle 44 Anfangs-pH 2, Versuch 4						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	5	284,6	125	7,49	0,43	0,20
2	15	284,7	126	5,34	0,77	0,49
3	25	285,1	127	2,97	1,27	0,79
4	45	285,3	125	1,11	1,72	1,03
5	65	285,2	123	0,21	1,45	0,85
6	93	284,9	121	0,00	1,38	0,64
7	110	285,0	120	0,00	1,17	0,59
8	320	20,0	0	0,00	0,52	0,10

Tabelle 45 Anfangs-pH 2, Versuch 5						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	5	284,4	126	7,89	0,43	0,24
2	15	285,0	128	5,06	0,73	0,44
3	25	285,7	127	2,68	1,07	0,68
4	56	285,0	126	0,74	1,46	0,85
5	65	285,4	124	0,24	1,35	0,77
6	91	284,7	122	0,00	1,26	0,61
7	111	285,3	120	0,00	1,21	0,59
8	320	20,0	0	0,00	0,17	0,08

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS). (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 3, c₀= 11,48 mmol/L, Tabellen 46 und 47).

Tabelle 46						
Anfangs-pH 3, Versuch 2						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,2	122	6,96	0,00	0,00
2	5	284,5	123	8,00	0,37	0,15
3	10	284,4	123	5,68	0,71	0,17
4	21	285,3	123	3,46	0,99	0,26
5	33	285,4	122	2,57	2,13	0,54
6	60	285,1	120	1,29	1,88	0,50
7	97	285,3	119	0,21	1,73	0,37
8	320	20,0	0	0,00	0,56	0,08

Tabelle 47						
Anfangs-pH 3, Versuch 3						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,4	124	6,92	0,00	0,00
2	5	284,6	123	8,87	0,56	0,16
3	10	284,8	122	6,72	0,76	0,25
4	20	284,7	122	4,12	1,26	0,44
5	30	285,3	122	2,19	1,53	0,50
6	60	285,2	121	0,60	1,93	0,53
7	90	284,7	119	0,12	1,79	0,42
8	320	20,0	0	0,00	0,49	0,08

Daten zur Bestimmung der Umsatzgeschwindigkeit des Abbaus von 4-Nitro-2-sulfobenzoesäure (NSBS). (285°C, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu²⁺, Anfangs-pH 4, c₀=11,48 mmol/L, Tabellen 48 bis 51).

Tabelle 48 Anfangs-pH 4, Versuch 2						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	283,3	121	4,74	0,00	0,00
2	5	284,5	121	9,39	0,53	0,09
3	10	285,1	122	7,21	0,74	0,21
4	20	285,2	123	5,18	1,48	0,43
5	30,5	286,0	123	2,74	1,74	0,50
6	61	285,2	123	1,00	2,01	0,53
7	91	284,9	119	0,23	1,77	0,51
8	320	20,0	0	0,00	0,65	0,03

Tabelle 49 Anfangs-pH 4, Versuch 3						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	2	282,5	125	10,76	0,15	0,04
2	5	284,6	124	9,47	0,24	0,08
3	10	285,1	125	5,56	0,51	0,18
4	20	285,4	126	3,40	0,86	0,32
5	30	286,0	126	1,93	1,24	0,49
6	60	285,2	124	1,15	1,57	0,52
7	90	285,0	122	0,21	1,23	0,30
8	320	20,0	0	0,00	0,50	0,03

Tabelle 50 Anfangs-pH 4, Versuch 4						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	5	284,1	131	7,25	0,39	0,15
2	15	284,4	130	5,61	0,71	0,34
3	25	285,3	130	3,67	1,05	0,47
4	45	285,0	126	1,95	1,48	0,62
5	67	284,7	125	0,49	1,85	0,72
6	90	285,0	121	0,00	1,77	0,59
7	114	284,8	119	0,00	1,19	0,51
8	320	20,0	0	0,00	0,59	0,05

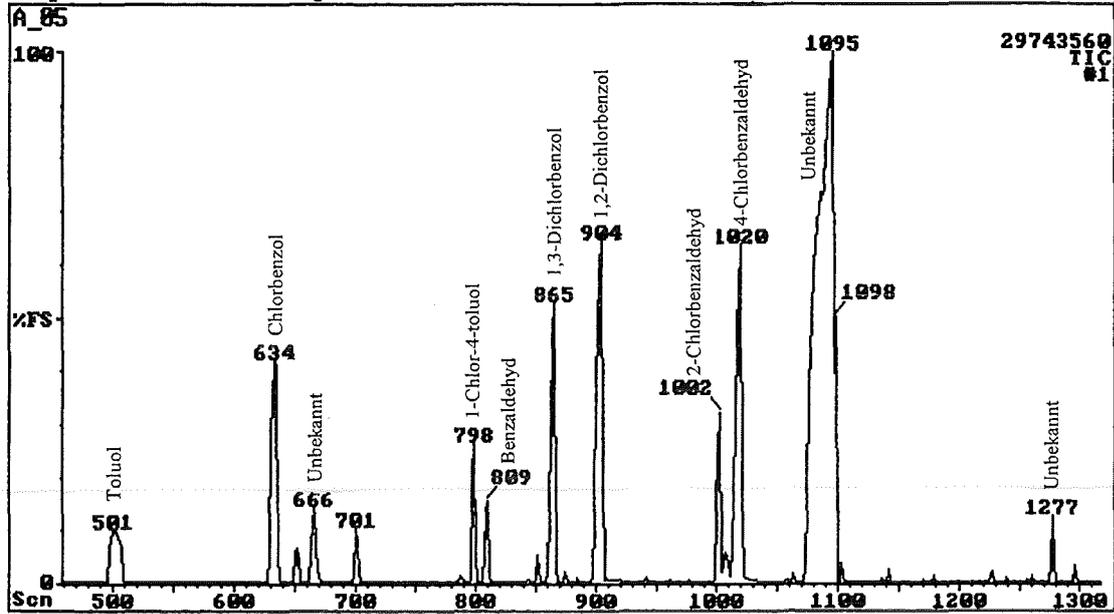
Tabelle 51 Anfangs-pH 4, Versuch 5						
Probe	R-Zeit	Temp.	Druck	NSBS	NBS	CNBS
	[min]	[°C]	[bar]	[mmol/l]	[mmol/l]	[mmol/l]
1	5	284,2	127	7,10	0,47	0,16
2	15	285,1	126	5,43	0,88	0,42
3	25	284,7	126	3,00	1,35	0,59
4	45	285,1	125	1,79	1,40	0,61
5	67	284,8	125	0,57	1,57	0,65
6	90	284,9	120	0,12	1,83	0,63
7	110	285,1	118	0,00	1,61	0,48
8	313	20,0	0	0,00	0,54	0,06

Tabelle 52				
Zeitkonstante des NSBS-Abbaus und der NBS- und CNBS-Bildung in Abhängigkeit vom Anfangs-pH. (285°C, 120 bar, 5% Chlorid, 500 mg/L Cu ²⁺)				
Anfangs-pH	Versuch	Zeitkonstante [s ⁻¹]		
		NSBS-Abbaus	NBS-Bildung	CNBS-Bildung
2	1	$7,6 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$
	2	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
	3	$9,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
	4	$9,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
	5	$9,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$
	Ø *	$9,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$10,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$
3	1	$9,6 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \pm 0,7 \cdot 10^{-5}$
	2	$8,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$
	3	$7,2 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-5}$
	Ø *	$8,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-5}$
4	1	$7,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$
	2	$9,7 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$
	3	$8,2 \pm 0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \pm 0,4 \cdot 10^{-5}$
	4	$9,0 \pm 0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$
	5	$8,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$
	Ø *	$8,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$

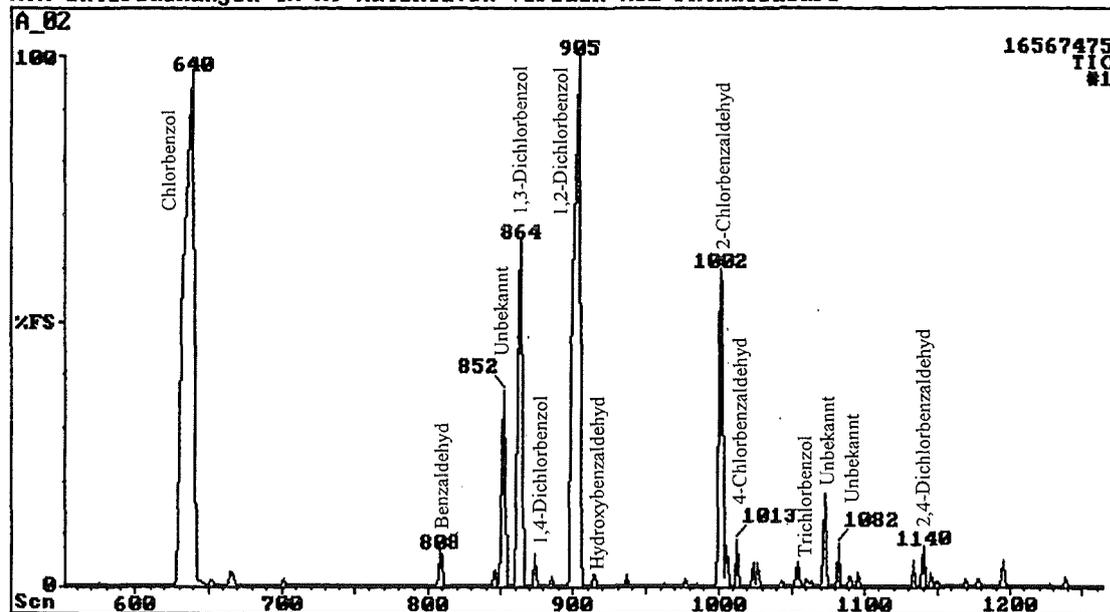
* Ø Berechnet aus allen Meßwerten

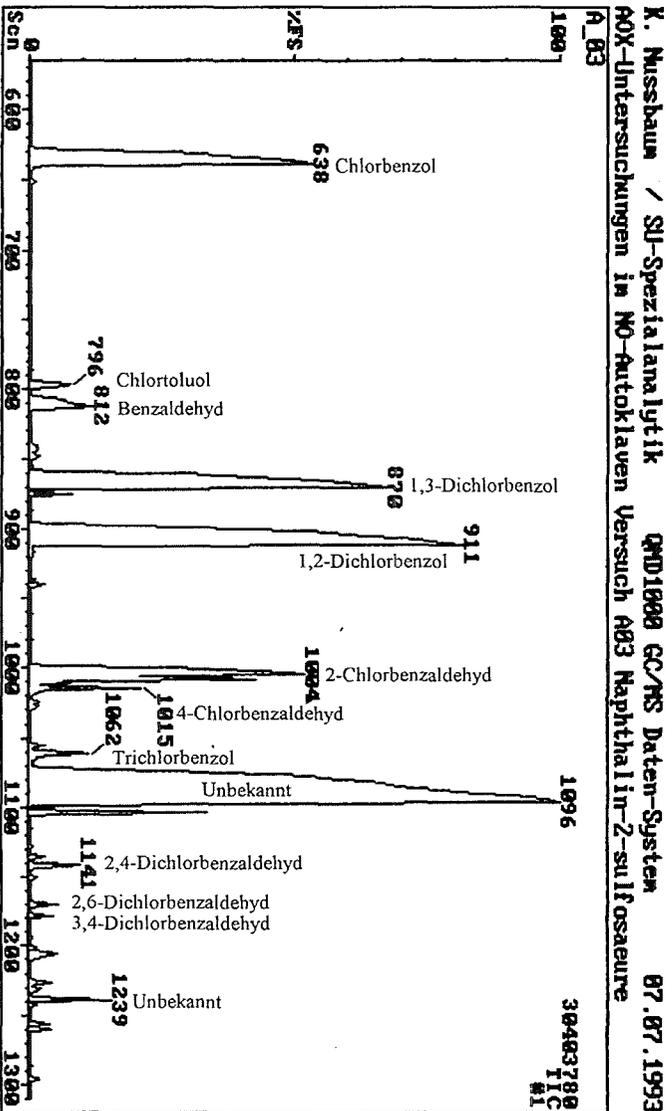
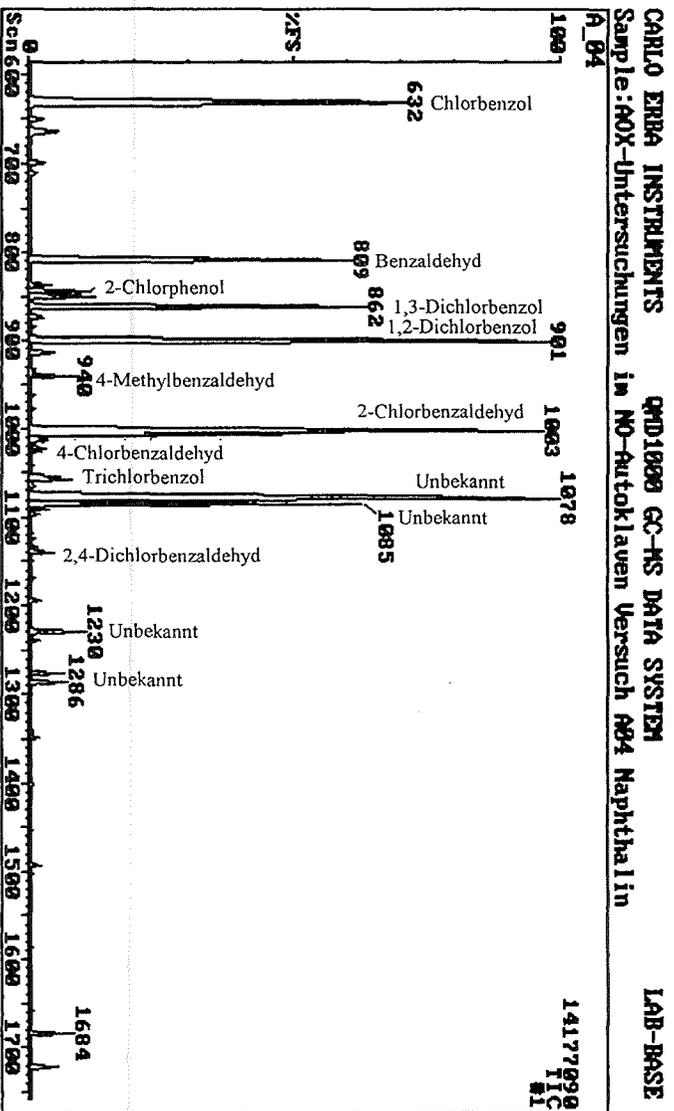
Tabelle 53									
Effekte der gezielten Kupferzugabe auf TOC- und AOX-Elimination bei der Naßoxidation eines NO-Mischabwassers.									
(285°C, 120 bar, 2,25% Chlorid, 2,2% Sulfat, Ausgangs-pH 3 und 320 min Verweilzeit)									
Kupfer(II)ionen		Ansatz		Versuchsende		Elimination		Reduktion von AOX	
Konz.	Dosier.	TOC	AOX	TOC	AOX	TOC	AOX		
[mg/L]	[min]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[%]	[%]	[mg/L]	[%]
500	0	7020	92,0	160	37,0	97,7	59,8		
	100	7020	92,0	220	18,0	96,9	80,4	19,0	51,4
	160	7020	92,0	265	16,0	96,2	82,6	21,0	56,8
	220	7020	92,0	315	15,0	95,5	83,7	22,0	59,5
100	0	7020	92,0	165	26,0	97,6	71,7		
	100	7020	92,0	230	13,0	96,7	85,9	13,0	50,0
	160	7020	92,0	275	11,3	96,1	87,7	14,7	56,5
	220	7020	92,0	340	11,0	95,2	88,0	15,0	57,7
50	0	7020	92,0	440	21,0	93,7	77,2		
	100	7020	92,0	480	11,0	93,2	88,0	10,0	47,6
	160	7020	92,0	550	11,0	92,2	88,0	10,0	47,6
	220	7020	92,0	710	10,0	89,9	89,1	11,0	52,4

CARLO ERBA INSTRUMENTS QMD1000 GC-MS DATA SYSTEM LAB-BASE
 Sample: AOX-Untersuchungen im NO-Autoklaven Versuch A05 Toluol-4-sulfosaure

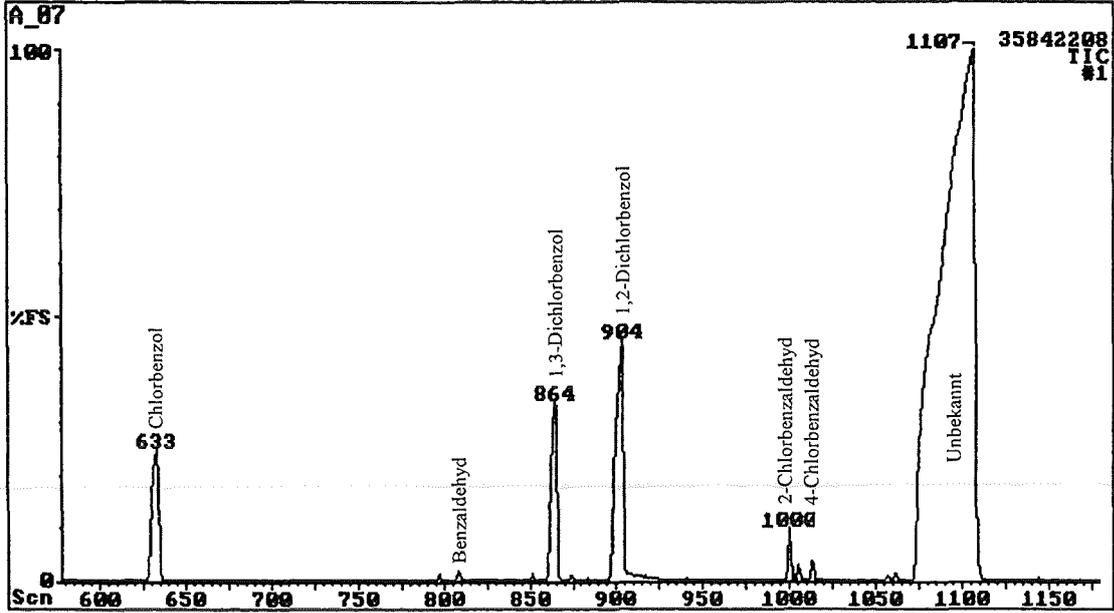


K. Nussbaum / SU-Spezialanalytik QMD1000 GC/MS Daten-System 07.07.1993
 AOX-Untersuchungen im NO-Autoklaven Versuch A02 Phthalsaeure

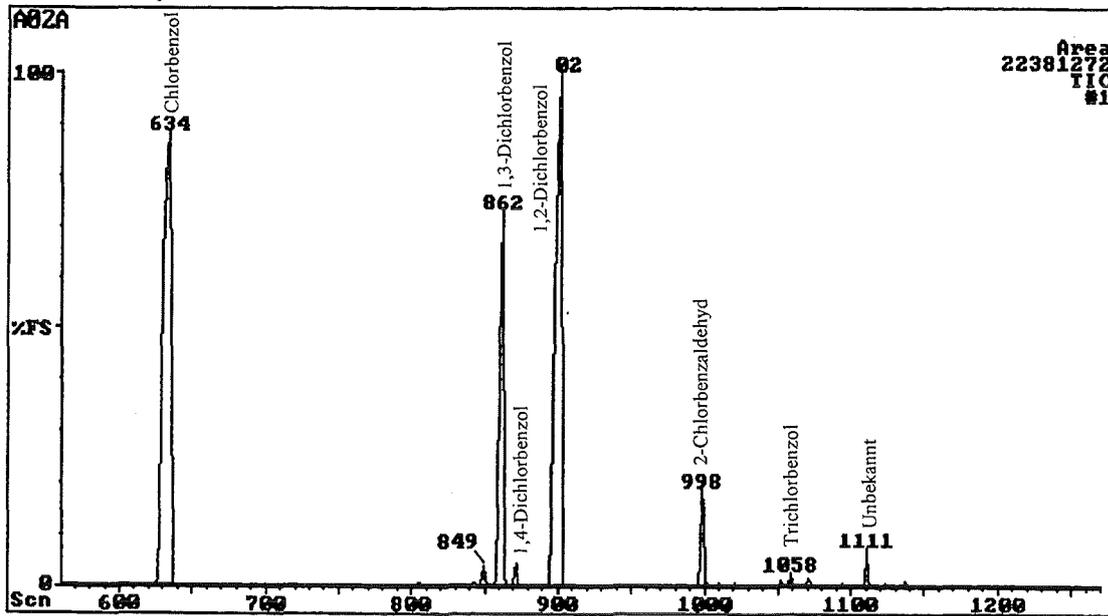




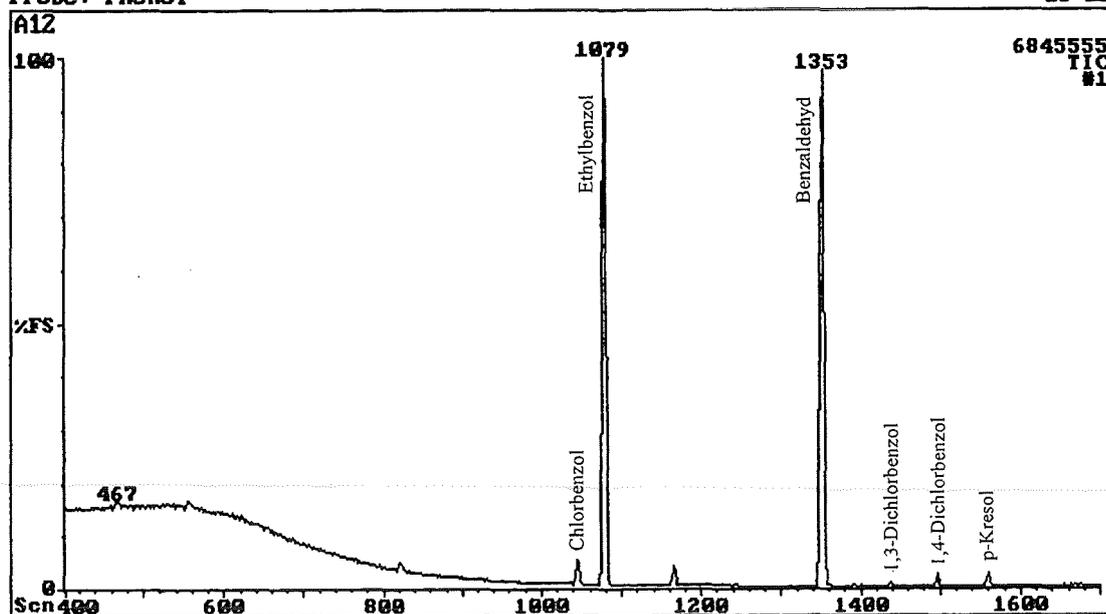
CARLO ERBA INSTRUMENTS QMD1000 GC-MS DATA SYSTEM LAB-BASE
 Sample: AOX-Untersuchungen in NO-Autoklaven Versuch A87 1-Nitronaphthalin-3,6,8-Trisulfonsäure



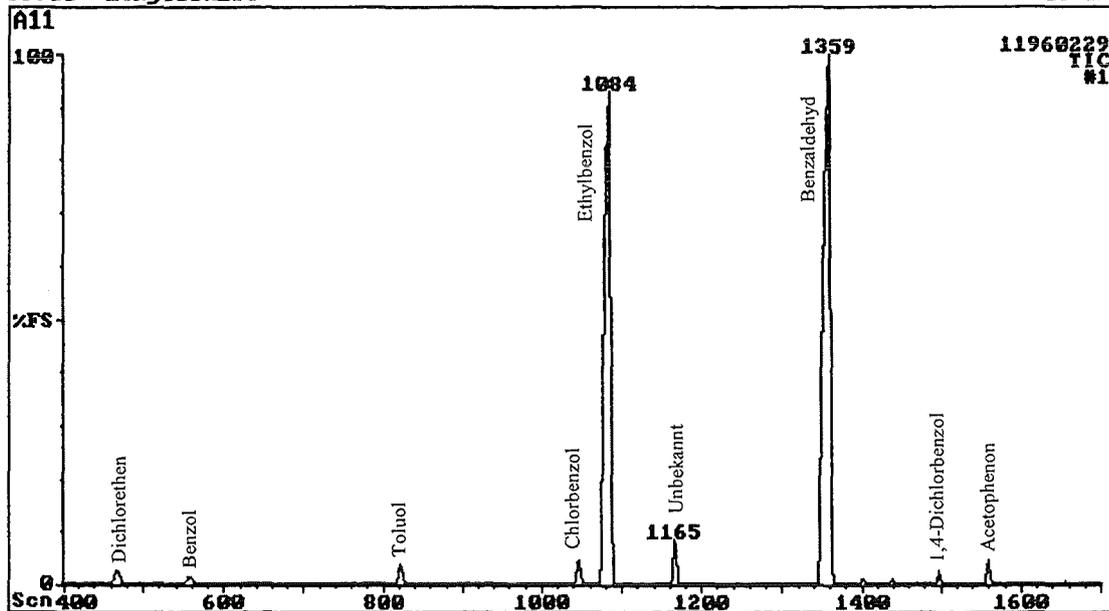
K. Nussbaum / Spezialanalytik QMD 1000 GC/MS Daten-System 01.09.1993
 Probe: 4-Sulfophtalsäure



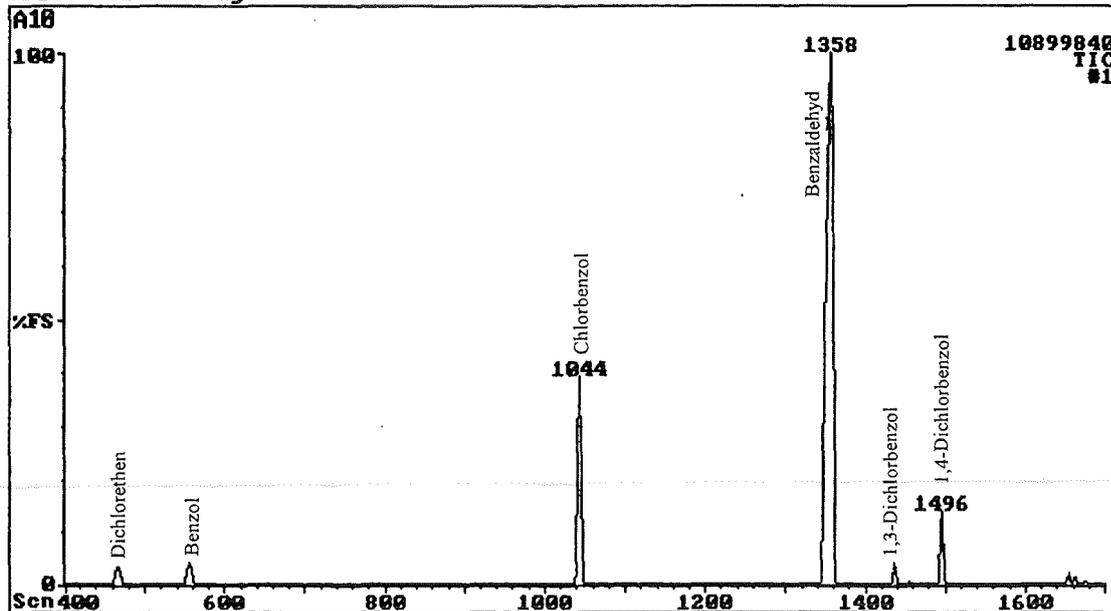
N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 11.03.1994
Probe: Phenol 10:22



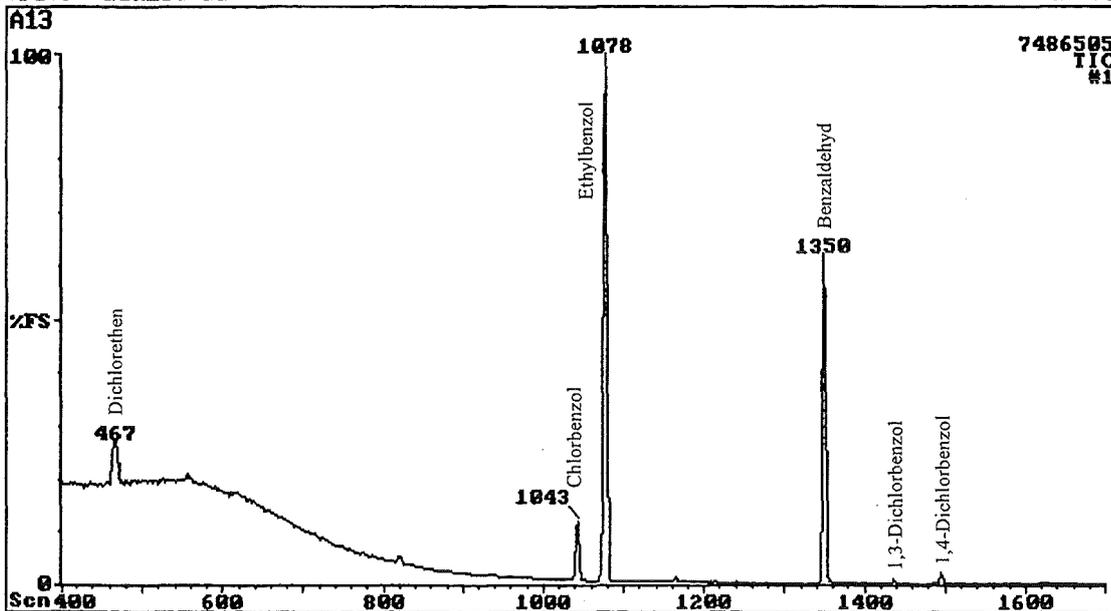
N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 11.03.1994
Probe: Ethylbenzol 09:23

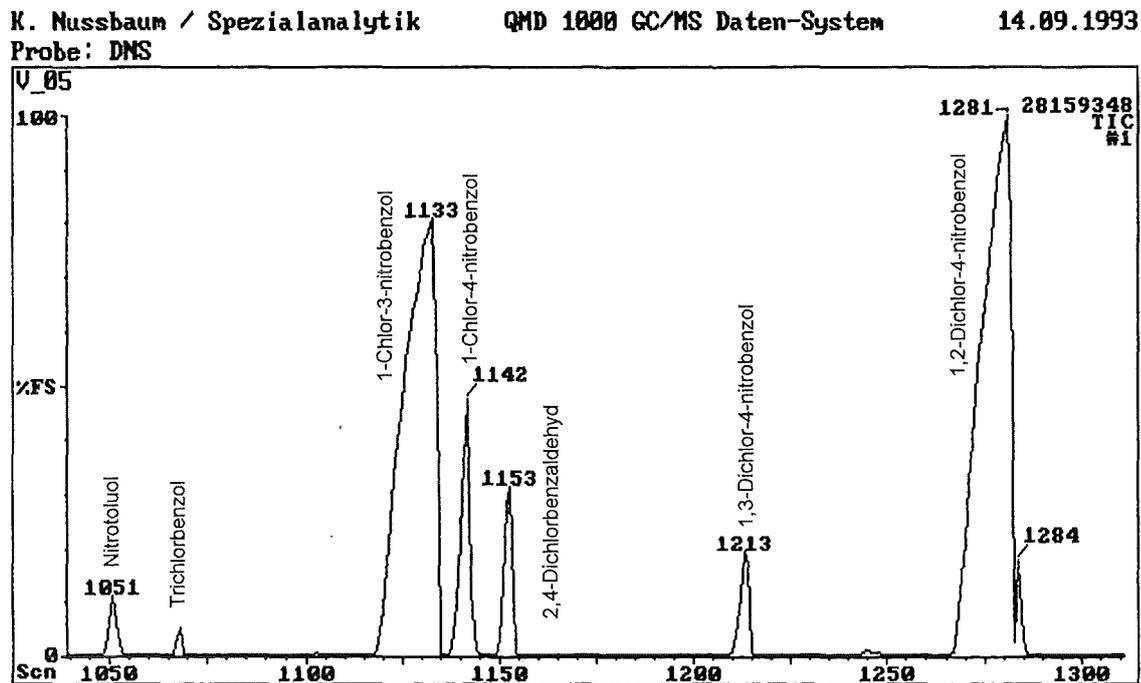
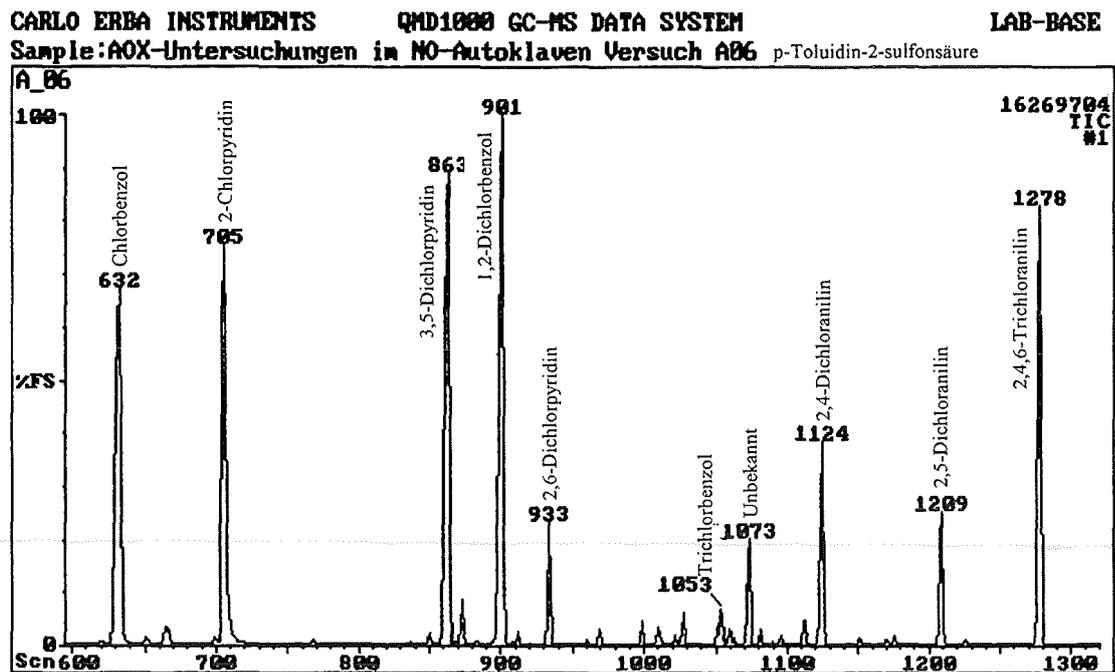


N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 11.03.1994
Probe: Benzaldehyd 08:25

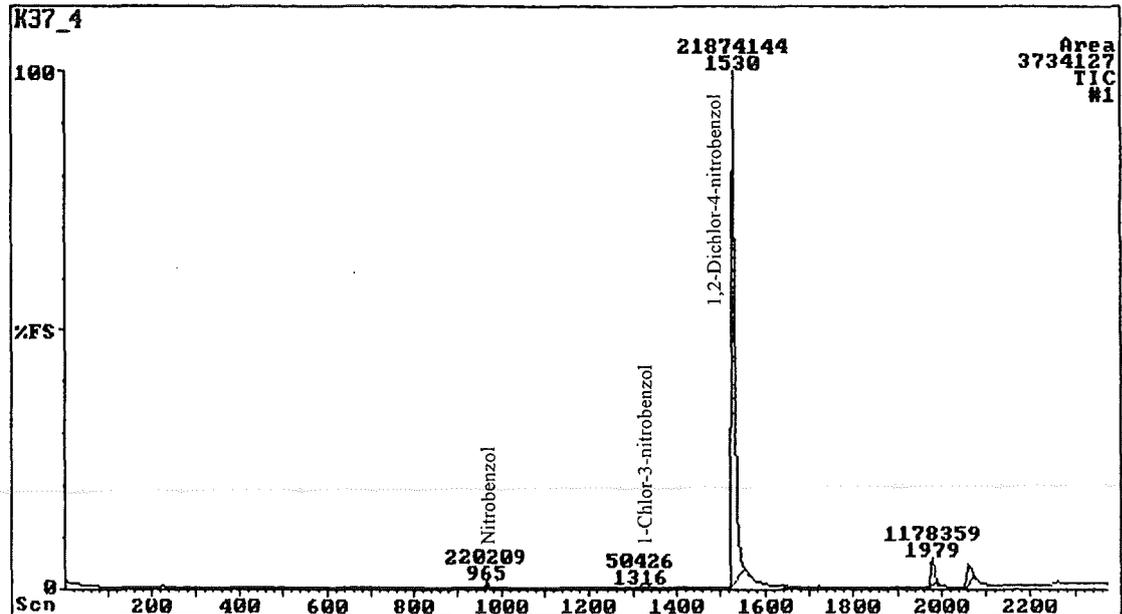


N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 11.03.1994
Probe: Benzol SS 11:21

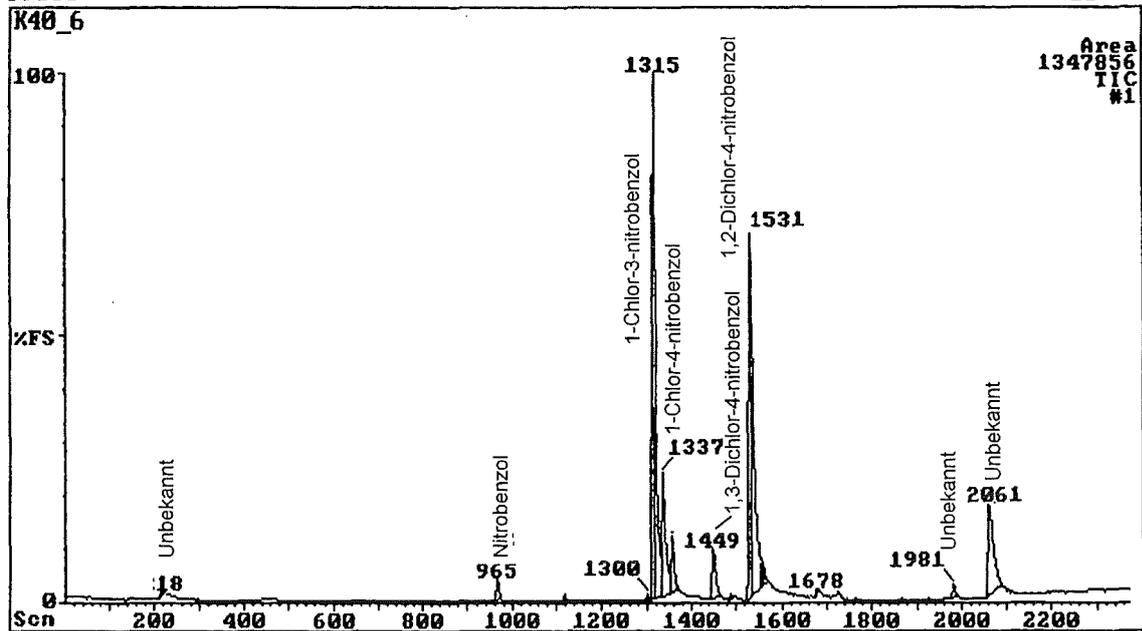




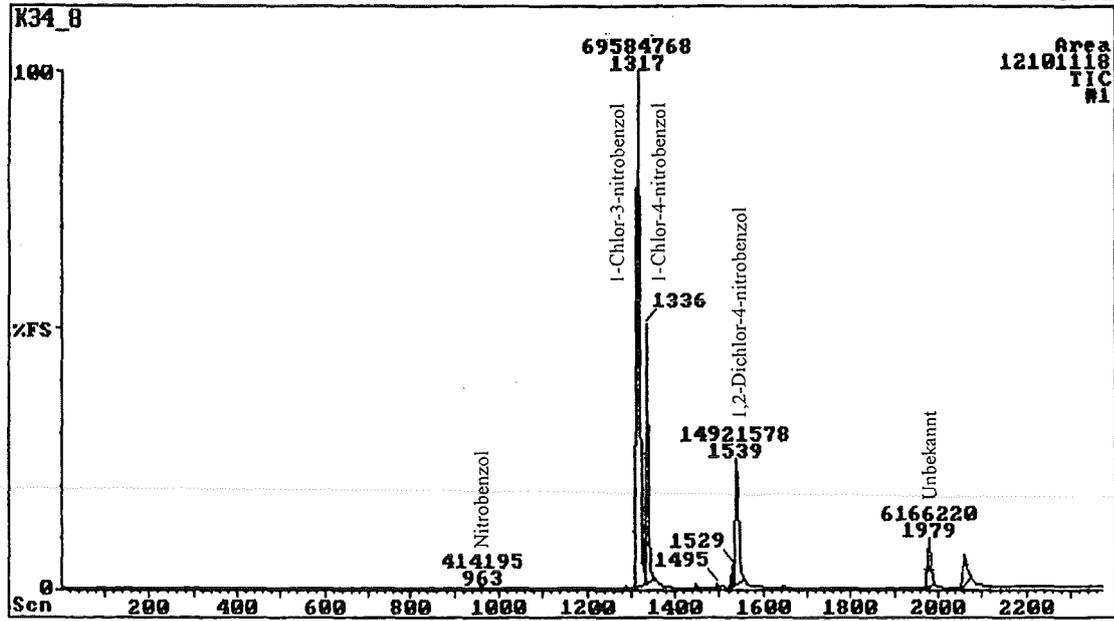
N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 30.05.1994
 Probe: 2-Chlor-5-nitrobenzol-sulfonsäure 17:22



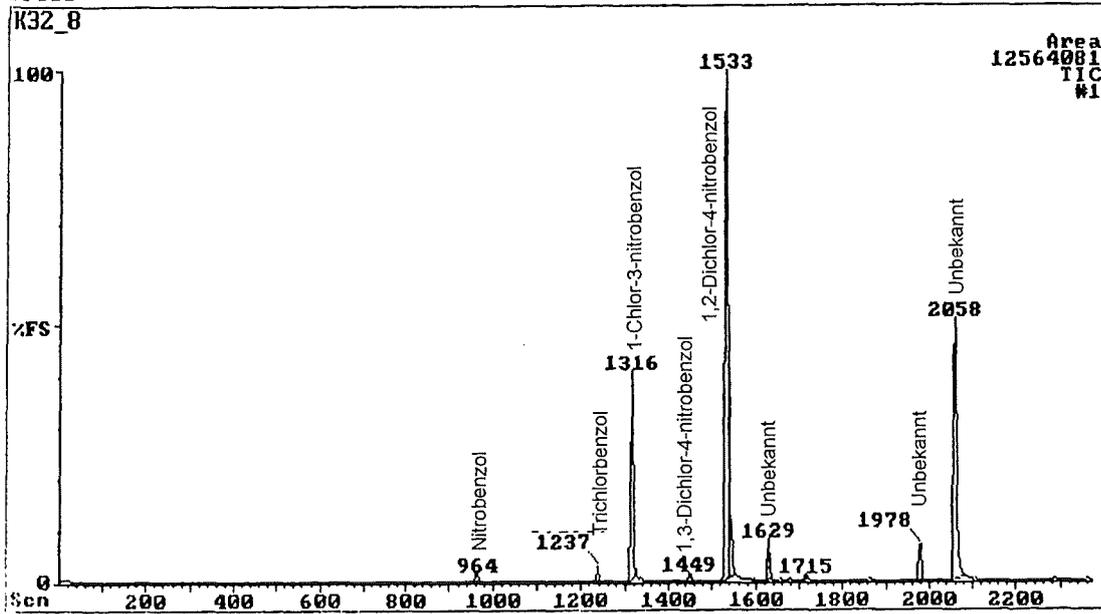
N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 01.06.1994
 Probe: 4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure 13:10



N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 03.06.1994
 Probe: 3-Nitrobenzol-sulfonsäure 21:31



N.Zimmermann Forschungsdienste QMD 1000 GC/MS Daten-System 25.05.1994
 Probe: 4-Nitro-2-sulfobenzoessäure 22:18



Anhang D. Literaturverzeichnis

1. Addink, R., B. van Bavel, R. Visser, H. Wever, P. Slot, K. Olie, "Surface Catalyzed Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins", Dibenzofurans during Municipal Waste Incineration", *Chemosphere* 20, p.1929 (1990).
2. Anhang 22 der Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer vom 25. November 1992, *Bundesanzeiger* Jahrgang 44, Nr. 233b vom 11.12.1992.
3. Baillod, C. R., B. M. Faith and D. Masi, "Fate of Specific Pollutants During Wet Oxidation and Ozonation", *Environmental Progress*, p. 217 August 1982.
4. Baillod, C. R., R. A. Lamparter and D. G. Leddy, "Wet Oxidation of Toxic Organic Substances", *Proceedings 34th Industrial Waste Conference*, Purdue University, Ann Arbor, Science Publ. p. 206-213 (1980).
5. Ballschmiter, I. Braunmiller, R. Nienczyk, M. Sverev, "Reaction Pathways for the Formation of Polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -dibenzofurans (PCDF) in Combustion Processes", *Chemosphere* 17, p. 995 (1988).
6. Beyrich, J. "Naßoxidation", *Technische Mitteilungen*, 80. Jahrgang, Heft 6, S. 350 Juni 1987.
7. Breidenbach, H., "AOX (adsorbable organic halogens) - formation and contamination in wastewater", *Metalloberfläche*, 47(4), p 164-9, (1993).
8. Brett, R. W. J. and C. F. Gurnham, "Wet Air Oxidation of Glucose with Hydrogen Peroxide and Metal Salts", *J. Appl. Chem. and Biotechnol.* 23, p. 239 (1973).
9. Canney, P. J., and P. T. Schaefer, "Detoxification of Hazardous Industrial Wastewaters by Wet Air Oxidation", 1983 Spring National AIChE Meeting, Houston, Texas, March 27-31, (1983).
10. Chowdhury, A. K., and W. M. Copa, "Wet Oxidation of Toxic and Hazardous Industrial Wastewaters", *Indian Chemical Engineer*, Vol. XXVIII No. 3, Jul.-Sept. 1986.
11. Choudhry, G. G., O. Hutzinger, "Hypotheses about Thermal Generation of Chlorinated-Benzenes, -Dibenzofurans and -Dibenzo-p-Dioxins in the Incinerators", *Current Topics in Environmental and Toxicological Chemistry*, Vol. 4, p. 167, New York (1983).
12. Chowdhury, A. K., "Catalytic Wet Oxidation of Strong Waste Waters", Dissertation, University of Denver, August 1974.
13. Copa, W. "Demonstration of Wet Oxidation of Hazardous Waste", *Proceedings of the Tenth Annual Research Symposium U.S. EPA 600/9-84-022*, September 1984.

14. Copa, W., J. Heimbuch and P. Schäffer, "Full Scale Demonstration of Wet Air Oxidation as a Hazardous Waste Treatment Technology", Incineration and Treatment of Hazardous Waste, Proceedings of the Ninth/Annual Research Symposium, U.S. EPA 600/9-84-015, July 1984.
15. Copa, W. M., Momont, J. A., Beula, D. A., "The application of wet air oxidation to the treatment of spent caustic liquor", Chem. Oxid., Proc. Int. Symp., p. 299-310, 1.st (1992), Meeting Date 1991.
16. Crocker, H. P., R. Walser, "Aromatic Nuclear Chlorination by Copper(II) Chloride", J. Chem. Soc. (C), p. 1982, (1970).
17. Day, D. C., "Aqueous phase oxidation of propionic acid", Ph. D. Thesis, Dept. of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, (1971).
18. Delvin, H. R and Harris, I. J. "Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen", Ind. Engng Chem. Fundam. 23, p. 387-392, (1984).
19. Dietrich, M. J., T. L. Randall, and P. J. Canney, Zimpro, Inc., Rothschild, Wis. 54474 "Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater", Environmental Progress Vol. 4, No. 3, p. 171 (August 1985).
20. Donath, P., Vogel, U., "Wet air oxidation org. wastewater treatment", Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, 119 (Wasser-Abwasser-Abfall: Perspekt., Jahr 2000), S. 681-8, (1991).
21. Earl, P., Reeve, D., "Chlorinated organic matter in bleached chemical pulp production. The effect of chlorination-stage variables on chlorinated organic matter in effluent", Tappi J., 72(10), p. 183-7, (1989).
22. Friedhofen, G., H. Kerres, J. Rosenbaum, R. Thiel, "Naßoxidation von Abwässern" Bundesminister für Forschung und Technologie, Forschungsbericht T 80-132, Technologische Forschung und Entwicklung (BMFT-FB-T 80-132), 2, (1980).
23. Foussard, J. N., Debellefontaine, H., and Besombes-Vailhe, J., "Efficient Elimination of Organic Liquid Wastes: Wet Air Oxidation", J. Environ. Eng., 115(2), p. 367 (1989).
24. Gilbert E., H. Kronier "AOX-Bildung bei der Oxidation organischer Verbindungen mit H₂O₂/Eisenionen", Poster, Jahrestagung Fachgruppe Wasserchemie, Coburg, Mai 1994.
25. Haag W. R., Hoigné J., Bader H., "Ozonung bromhaltiger Trinkwässer: Kinetik der Bildung sekundärer Bromverbindungen", Vom Wasser, 59, p. 237-251, (1982).
26. Hao O. J. and K. K. Phull, "Wet Oxidation of Nitrotoluenesulfonic Acid; Some Intermediates, Reactions Pathways and Byprodukt Toxicity", Environ. Sci. Technol. Vol. 27, p. 1650-1658, (1993).
27. Höger B., "Untersuchungen zum Abbau organischer Modellsubstanzen bei Anwendung des Systems O₃/H₂O₂ und Einfluß von Chlorid", Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1991).

28. Höger B., E. Gilbert und S. H. Eberle "Einfluß von Chloridionen bei der Anwendung von Ozon/Wasserstoffperoxid in der Wasserbehandlung", *Vom Wasser*, 80, p. 187-191, (1993).
29. Holzer, K. und O. Horak (Bayer AG), "LoproxR - die katalitische Niederdruck-Naßoxidation von biologisch schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen", Bayer AG, Leverkusen (28.01.1991).
30. Horak, O., "Katalytische Naßoxidation von biologisch schwer abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen unter milden Reaktionsbedingungen", *Chem.-Ing.-Tech.* 62, Nr. 7, S. 555-557, (1990).
31. Huck, P., Anderson, W. B. "Quantitative relationships between the removal of NVOC, Chlorine Demand and AOX Formation Potential in Biological Drinking Water Treatment", *Vom Wasser*, 78, p. 281-303, (1992).
32. Jay, K. and L. Stieglitz, "On the Mechanism of Formation of Polychlorinated Aromatic Compounds with Copper (II) Chloride", *Chemosphere*, Vol. 22, No. 11 p. 987-996, (1991).
33. Jayson, G., Parsons, B. J., Swallow A. J., "Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution", *J. Chem. Soc.*, I 69, (1987).
34. Joglekar, H. S., S. D. Samant and J. B. Joshi, "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols", *Wat. Res.* Vol. 25, No. 2, p. 135-145, (1991).
35. Lixiong Li, Peishi Chen, and Earnest F. Gloyna, "Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds", *AIChE Journal*, Vol. 37, No 11, p. 1687, November 1991.
36. Lohmann, U., A. Tilly, "Naßverbrennung", *Chemie-Ing.-Techn.* 37, Nr. 9, S. 913 (1965).
37. Mudrack K., Kunst S. "Biologie der Abwasserreinigung", Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1988).
38. Mundale, V. D., Joglekar, H. S., Kalam, A., Joshi, J. B., "Regeneration of spent activated carbon by wet air oxidation", *Can. J. Chem. Eng.*, 69(5), p. 1149-59, (1991).
39. Nonhebel D. C. "Copper-catalysed Single-electron Oxidations and Reductions", *Royal Soc. of Chem.* Vol. 24, p. 409, (1970).
40. Pruden, B. B and H. Le "Wet Oxidation of Soluble Components in Wastewater", *Can. J. Chem. Engr.*, 54, p. 319, (1976).
41. Randall, T. L. and P. V. Knopp, "Detoxification of Specific Organic Substances by Wet Oxidation", *Jour. Water Pollution Control Fed.* 52, 8, p. 2117 (1980).
42. Rudolph, J. "Elimination and formation of absorbable halogenated organics (AOX) during ozonization", *Korresp. Abwasser* 40(8), p. 1298-1306, (1993).

43. Sadana, A. J., "Involvement of Free Radicals in the Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Solution", University of Delaware, Volume 36/01-B of Dissertation, Abstracts International, p. 354, (1975).
44. Sadana A. and Katzer J. R., "Catalytic oxidation of phenol in aqueous solutions over copper oxide.", *Ind. Engng Chem. Fundam.* 13, Vol. 13, No. 2, p. 127, (1974b).
45. Sadana A. and Katzer J. R., "Involvement of free radicals in the aqueous-phase catalytic oxidation of phenol over copper oxide", *J. Catal.* 35, p. 140-152 (1974a).
46. Schertle S., "Comparative studies of five waters used in the Zweckverband Landeswasserversorgung concerning chlorine and chlorine dioxide consumption with special reference to chlorite, THM, and adsorbable organic halogen", *DVGW-Schriftenr., Wasser* 55 (Wasserfachliche Aussprachetag., 1987), p. 157-61, (1987).
47. Schlimm C., "Reduktive Dehalogenierung chlorierter Kohlenwasserstoffe mit Metallen in wäßrigen Medien", Dissertation, Universität in Frankfurt in Main, Verlag Shaker, Frankfurt am Main, (1995).
48. Seiler, A. "Naßoxidation - ein Verfahren zur Reinigung schwerabbaubarer chemischer Prozessabwässer", *Gas-Wasser-Abwasser*, Nr.11, 69. Jahrgang 1989.
49. Seiler, G.S, "Twenty-Five Years of Sludge Management By Wet Oxidation", *Sludge Management Series*, Band 17, S. 100, (1987).
50. Sixta, H., "Adsorbable organic halogen compounds in pulping and relevance as a pollutant in waters", *Wien. Mitt.: Wasser-Abwasser-Gewässer*, 84, N/1-N/33, (1989).
51. Sixta, H., "Organic halide content and chemical oxygen demand of wastewater from bleaching of sulfite pulp", *Lenzinger Ber.*, 68, p. 47-58, (1989).
52. Spinks, J. W. T. and R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York London Sydney (1984).
53. Stieglitz L., G. Zwick, J. Beck, W. Roth, H. Vogg, "On the de-novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash of municipal waste incinerators", *Chemosphere*, Vol. 18, p. 1219-1226, (1989).
54. Stieglitz, G. Zwick, J. Beck, H. Bautz, W. Roth, "The Role of Particulate Carbon in the De-Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzodioxins and Furans in Fly Ash", *Chemosphere* 20, p. 1953 (1990).
55. Surprenant, N., T. Nunno, M. Kravett, M. Breton, "Halogenated-Organic Containing Wastes Treatment Technologies", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA (1988).
56. Takamatsu Takeichiro, I. Hashimoto and S. Sioya, "Model Identifikation of Wet-Air Oxidation Process Thermal Decomposition", *Water Research* Pergamon Press, Vol. 4, p. 33-59, Great Britain, (1970).
57. Taylor, J. E. and Weygandt, J. C., "A Kinetic Study of High Pressure Aqueous Oxidations of Organic Compounds Using Elemental Oxygen", Department of Chemistry, Kent State University, Kent, Ohio, *Can. J. Chem.* 52(10), p. 1925-33, (1974).

58. Teletzke, G. H., W. B. Gitchel, D. G. Diddams, and C. A. Hoffman, "Components of Sludge and Its Wet Air Oxidation Products", *Jour. Water Pollution Control Fed.* 39,6, p. 994 (1967).
59. Thomanetz, E. "Untersuchung der Bedingungen für die de-novo-Entstehung von AOX und deren Vermeidung bei der Behandlung von Hausmülldeponie-Sickerwässern mit Wasserstoffperoxid bzw. Peroxiverbindungen", Universität Stuttgart, Förderkennzeichen: 02WA 9023/5, Stuttgart, Dezember 1992.
60. Verfahrenberichte zur Abwasserbehandlung, "6. Bericht: Abwasserreinigung durch Na₂O₂-Oxidation", Verband der chemischen Industrie e.V., November 1976.
61. Yang, H. H., and Eckert, C. A., "Homogeneous Catalysis in the Oxidation of p-Chlorphenol in Supercritical Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, p. 2009 (1988).
62. Warner, H. P., "Destruction of cyanides in electroplating wastewaters using wet air oxidation.", *Innovative Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.*, 2 (phys./chem. Processes, p. 193-7, (1990).
63. Williams, P. E. L., Day, D. C. Hudgins, R. R. Silveston, P. L. "Wet Air Oxidation of Low Molecular Weight Organic Acids", *Water Pollut. Res. Can.* 8, p. 224-36, (1973).
64. Willms R. S., Balinsky A. M., Reibel D. D., Wetzel D. M. and Harrison D. P., "Analysis of high-pressure, multiphase, batch reactor data", *Envir. Prog.* 4, p. 131-135 (1985).
65. Willms R. S., Balinsky A. M., Reibel D. D., Wetzel D. M. and Harrison D. P., "Aqueous phase oxidation - the intrinsic kinetics of single compounds", *Ind. Engng Chem. Res.* 26, p. 148-154 (1987).
66. Willin K., "Untersuchung über die AOX-Bildung bei der Behandlung von organisch belastetem Wasser mit UV-Strahlung in Kombination mit H₂O₂ bei Anwesenheit von Chlorid", Diplomarbeit, Berufsakademie Karlsruhe, (1993).
67. Zimmermann, F. J., and D. G. Diddams, "The Zimmermann Process and Its Application in the Pulp and Paper Industry", *Tappi*, 43, p. 710 (1960).