



Doctoral Thesis

Anaerober Abbau von α -Hydroxyketonen Beitrag zur Verbesserung der Abwassersituation in der Küpfenfärberei beim Ersatz von Natriumdithionit durch organische Reduktionsmittel

Author(s):

Haaser, Beate

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001693846> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11836

**Anaerober Abbau von α -Hydroxyketonen -
Beitrag zur Verbesserung der Abwassersituation in der
Küpenfärberei beim Ersatz von Natriumdithionit durch
organische Reduktionsmittel**

Abhandlung
zur Erlangung des Titels

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
Beate Haaser
Dipl. Chem. ETH
geboren am 18. Dezember 1965
in Mülheim-Ruhr (Deutschland)



Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. Th. Leisinger, Korreferent

Zürich 1996

1 Abstract und Zusammenfassung

1.1 Abstract

Within the scope of a larger project which aims at replacing sodiumdithionite in the vat dyeing process by organic reducing agents, as e.g. α -hydroxyketones, in this work the anaerobic degradability of the α -hydroxyketones 1-hydroxy-2-propanone (HP, hydroxyacetone), 2-hydroxy-3-butanone (HB, acetoin), 2-hydroxycyclopentanone (HCP, glutaroin) und 2-hydroxycyclohexanone (HCH, adipoin) was examined.

For this purpose an analytical system was developed allowing the volumetric determination of the amount of the digester gas released and the monitoring of the composition both of the digester gas mixture and the fermentation broth by gas chromatography. With the additional aid of the global parameters TOC and COD the corresponding mass balances of the degradations could be calculated.

Employing batch-tests, the fermentation potentials of the four pure substances mentioned above were screened with two methanogenic mixed cultures. One of them was taken from the digestion tank of a sewage plant (Bischofszell, Switzerland) treating both the municipal waste water and the water from the local factory which produced tinned potatoes at that time. The other mixed culture had its origin in the digester of a sugar mill (Aarberg, Switzerland) used for the production of methane gas from the process waste water. The latter mixed culture proved to be particularly suitable for the fermentation of the α -hydroxyketones.

Besides HB and HP, which are known to be readily degradable, also HCP could be digested to methane and carbon dioxide. HB was fermented *via* 2,3-butanedione and acetic acid. Due to the extraordinary degradation potential of acetoin, continuous fermentation experiments were conducted using it as a sole substrate. Within a single-stage fermenter with a biomass retention system, a minimal retention time of 36 hours was found, which may not be shortened to prevent the gas-forming bacteria from being washed out. Furthermore, several disturbances like acidification and high salt content have been examined. The main fermentation products of HP were propionic and acetic acid. During the mineralization of HCP the metabolites 1,2-cyclopen-

tanediole and 1,2-cyclopentanedione were identified. This finding may lead to the postulation of possible degradation pathways of HCP. For these three substrates (HB, HP, HCP) as well as for the reference mixture consisting of glucose, acetate and propionate the measured degrees of mineralization were between 60 and 90 %. With the given conditions HCH was reduced to the corresponding diole, but no digester gas was formed.

The reductive pre-treatment with *Saccharomyces Cerevisiae* (Yeast) resulted in a faster formation of the dioles, but it did not have any impact on the quality or the duration of the overall fermentation process. The addition of glucose as a co-substrate was found to be suitable for the improvement of the degradation of glutaroin.

The screening of three different mineral media showed no significant difference among the fermentation potential of all the substrates screened.

Extending the experiments to waste water of industrial relevance, first the examination of so-called "blank vats" of the reducing agents were examined. Therefore, the reductonates were treated thermally in alkaline solution (vat-dyeing conditions without dye). Only the "blank vats" from the open-chain reductonates showed a tendency of being degraded, whereas for the cyclic derivatives no digester gas could be monitored at all.

The first attempt with Indigo vat dye baths from the laboratory failed due to the toxicity of the dispersing agents added to the dye during the formulation of the latter. Better results were obtained in a second series after the removal of the dispersing agent. The degree of mineralization was about 40 %. The formed digester gas usually was between 10 and 25 %. Both increased only slightly upon addition of glucose as a co-substrate.

It can be concluded from the degradation experiments, that by using α -hydroxyketones as reducing agents in the vat dyeing process the anaerobic degradability of the effluents can be increased significantly. This proves the original idea of replacing the environmentally problematic sodiumdithionite with organic reductones to be feasible. Although adipoin is not suitable for this purpose and glutaroin can only be employed within certain constraints the open-chain reductones HB and HP should be able to replace sodiumdithionite in the near future. The main advantages of HB are its better dyeing properties and its universal biological availability.

1.2 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der anaeroben Abbaubarkeit der α -Hydroxyketone 1-Hydroxy-2-propanon (HP, Hydroxyacetone), 2-Hydroxy-3-butanon (HB, Acetoin), 2-Hydroxycyclopentanon (HCP, Glutaroin) und 2-Hydroxycyclohexanon (HCH, Adipoin). Diese Reduktone kommen als organische Ersatzstoffe für Natriumdithionit bei der Küpenfärberei in Frage.

Dazu wurde zunächst ein Untersuchungssystem entwickelt, das es ermöglicht, die beim anaeroben Abbau gebildete Gasmenge und die Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase gaschromatografisch zu erfassen. Mit Hilfe der Summenparameter TOC und CSB war es möglich, Berechnungen zur Erstellung von Massenbilanzen durchzuführen.

In einem ersten Screening wurde das Fermentationsverhalten aller vier Reinsubstanzen im Batchverfahren untersucht. Eine der eingesetzten Mischkulturen stammte aus dem Faulturm der Kläranlage Bischofszell (Schweiz) und war mit kommunalen Abwässern und Abwässern aus der Kartoffelverarbeitung der dort ansässigen Konservenfabrik belastet. Die andere wurde dem Faulturm der Biogasanlage der Zuckerfabrik Aarberg (Schweiz) entnommen. Diese diente ausschließlich der Reinigung der Abwässer aus der Zuckerherstellung. Sie erwies sich als besonders geeignet für den Abbau der α -Hydroxyketone.

So gelang es, neben dem als gut abbaubar bekannten HB auch HP und HCP zu mineralisieren. Der Abbau von HB verlief über 2,3-Butandion und Essigsäure. Wegen der hervorragenden Abbaubarkeit von Acetoin wurden mit diesem Substrat auch erste kontinuierliche Abbauprobeversuche unternommen. Dabei konnte im einstufigen Betrieb mit Biomassenrückhalt eine Mindestverweilzeit von 36 Stunden ermittelt werden, die eingehalten werden muß, um ein Auswaschen der gasbildenden Bakterien zu verhindern. Außerdem wurden verschiedene Störungen wie Versäuerung und Salzzufuhr untersucht. Bei der Umsetzung von HP traten vor allem Propion- und Essigsäure als Abbauprodukte auf. Während der Mineralisation von HCP konnten 1,2-Cyclopentandiol, Cyclopentanon und verschiedene kurzkettige organische Säuren als Metaboliten identifiziert und so mögliche Abbaupfade von HCP postuliert werden. Bei diesen drei Substraten und bei der verwendeten Referenzmischung bestehend aus Glukose, Acetat und Propionat wurden Mi-

neralisationsgrade zwischen 60 und 90 % ermittelt. HCH wurde unter den gegebenen Bedingungen zwar zum entsprechenden Diol reduziert, aber nicht zu Biogas umgesetzt.

Die reduktive Vorbehandlung mit *Saccharomyces Cerevisiae* (Bäckerhefe) bewirkte bei den cyclischen α -Hydroxyketonen zwar eine schnellere Umsetzung zum Diol, hatte aber auf die Dauer des Gesamtabbaus keinen Einfluß. In der Zugabe von Glukose als Cosubstrat wurde dann eine Möglichkeit zur Verbesserung des Glutaroinabbaus gefunden.

Im Rahmen des zu Beginn durchgeführten Screenings wurde auch der Einfluß des Nährmediums untersucht. Es gab jedoch bei den drei verwendeten Medien keine signifikanten Unterschiede in der Abbauleistung.

Beim Übergang zu industrierelevanten Abwässern wurde zunächst das Abbauverhalten der "Blindküpen" der Reduktionsmittel untersucht. Dazu wurden die Reduktonate thermisch in Lauge vorbehandelt (Verküpfungsbedingungen ohne Farbstoff). Von den 4 untersuchten Blindküpfen zeigten nur diejenigen aus den offenkettigen Vertretern Abbautendenzen. Bei denjenigen der cyclischen Endiole konnte keine Gasbildung nachgewiesen werden.

Die ersten Versuche an Laborfärbefloten mit HB und HCP als Reduktionsmittel sowie Indigo als Farbstoff schlugen wegen der Toxizität des bei der Farbstoffformulierung zugefügten Dispergiermittels fehl. Eine Entfernung dieses Dispergiermittels brachte in weiteren Versuchen eine Verbesserung der Abbaubarkeit der Färbefloten mit sich. Die erreichten Mineralisationsgrade lagen bei 40 %, die gebildete Gasmenge zwischen 10 und 25 %. Beide konnten durch die Zugabe von Glukose als Cosubstrat nicht nennenswert erhöht werden.

Aus den durchgeführten Versuchen konnte geschlossen werden, daß die Grundidee des Ersatzes von Dithionit in der Küpfenfärberei durch organische Reduktone, insbesondere durch die genannten α -Hydroxyketone, mit dem Ziel, die anaerobe Abbaubarkeit der Abwässer zu verbessern, prinzipiell richtig ist. Aufgrund der Ergebnisse kommt Adipoin zu diesem Zweck gar nicht, Glutaroin nur unter gewissen Vorbehalten in Frage. Besser geeignet erscheinen die beiden offenkettigen Vertreter HB und HP. Die Vorteile von HB liegen in den besseren Färbereigenschaften und der universelleren Bioverfügbarkeit der Substanz.