

# **Untersuchung der Aerosol-basierten Eliminierung (ABE) von Per- und Polyfluorierten Tensiden (PFT) mit Hinblick auf den Bau einer technischen Anlage**

von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Bergischen Universität Wuppertal  
genehmigte Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde

- Doktor der Naturwissenschaften -

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

**M. Sc. Svenja Maria Ludwig**

Wuppertal, den 19.04.2022



## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie und Analytische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Fassungen noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



## Abstract

Per- and Polyfluorinated surfactants have some unique and outstanding properties. Hence they have applications in a variety of technical processes, especially chrome plating. But since these substances are highly stable (chemically and thermally) they are classified as persistent bioaccumulative pollutant. It is known that they will not be filtered or decomposed in waste water treatment plants. A promising approach to treat industrial waste water of the chrome plating industry to significantly reduce the amount of PFT is the here presented aerosol-mediated separation.

The aerosol-mediated separation is based on the generation of gas bubbles in solution and enrichment of the surfactants on surfaces (air-water). So when the bubbles burst on the water surface, surfactant-enriched aerosol is released.

To get a deeper insight into this elimination technique the generation of gas bubbles in solutions of PFT was studied in this work, by using movies and photos made by a high-speed camera. It was found that for the generation of small bubbles it is important to generate individual bubbles. Thus with the increasing amounts of small gas bubbles the interface area increases. Also with an increasing amount of small gas bubbles bursting on the surface of the solution a higher amount of aerosol gets generated by which the surfactants are eliminated from the solution.

It was also found that the dimensions of the gas bubbles were dependent on the ionic strength of the solution. With increasing ionic strength the size of the gas bubbles decreased.

Additionally an increase of the volumetric flow rate of the added gas increased the elimination since more gas bubbles developed.

By varying the dimensions of the used equipment it became apparent that it is more important that a high amount of gas bubbles burst on the surface than to have a high residence time of the gas bubbles in the liquid to have a higher rate of elimination.

Analysis revealed that the non-surfactants like the inorganic ions do not accumulate in the aerosol. The concentration of the inorganic ions remains roughly the same in

solution and aerosol. This is a direct requirement for the recirculation of the highly concentrated aerosols back to the chrome plating electrolyte. Additionally no change in pH could be determined. Thus a closed-loop approach could be established. The benefits would be the removal of fluorinated surfactants from wastewater to significantly reduce pollution of the environment and the reuse to reduce costs.

Finally besides the methods containing fritted glass and perforated steel plates another way of generating gas bubbles was investigated. This was the usage of a static mixer. The advantages of a static mixer are its robustness, it is space-saving and maintenance-free. Besides synthetic solutions, real process water was used to test the aerosol-mediated separation.



# Abkürzungsverzeichnis

6:2 FTS	6:2 Fluortelomersulfonsäure
ABE	Aerosol-basierte Eliminierung
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
AOP	advanced oxidation processes
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
$\beta$	Massenkonzentration
BCF	Biokonzentrationsfaktor
CMC	critical micelle concentration (Kritische Mizellbildungskonzentration)
DNS	Desoxyribonukleinsäure
ECF	Elektrochemische Fluorierung
ESI	Elektrospray-Ionisation
Fa.	Firma
FTCA	Fluortelomercarbonsäure
FTOH	Fluortelomeralkohole
GAC	Granular Activated Carbon (Aktivkohlegranulat)
HDPE	High Density Polyethylene
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HWZ	Halbwertszeit
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
LD	letale Dosis
LLE	liquid-liquid-extraction (Flüssig-Flüssig-Extraktion)

LOQ	limit of quantitation (Bestimmungsgrenze)
MS	Massenspektrometer
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEC	No Observed Effect Concentration
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
PAC	Powdered Activated Carbon (gepulverte Aktivkohle)
PFBA	Perfluorbutancarbonsäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluorierte Carbonsäuren
PFNA	Perfluornonancarbonsäure
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOAF	Perfluorooctanocarbonylfluorid
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure
PFOSF	Perfluorooctansulfonylfluorid
PFSA	Perfluorierte Sulfonsäuren
PFT	Per- und Polyfluorierte Tenside
pK <sub>s</sub>	Negative dekadische Logarithmus der Säurekonstante
POP	persistent organic pollutants (persistente organische Schadstoffe)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSM	Pflanzenschutzmittel
PTFE	Polytetrafluorethylen

PVDF	Polyvinylidenfluorid
REACH	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals
SLS	sodium lauryl sulfate (Natriumlaurylsulfat)
SPE	solid-phase-extraction (Festphasenextraktion)
TBA	Tertbutylammoniumbromid
TDI	tolerable daily intake (täglich duldbare Aufnahme)
TW <sub>LW</sub>	Trinkwasserleitwert
TWK	Trinkwasserkommission
UPLC	Ultra high performance liquid chromatography
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency
UV	ultraviolett
$\dot{V}$	Volumenstrom
VIS	visible (light)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1. Die Stoffklasse der Per- und Polyfluorierten Tenside .....	4
2.1.1. Chemische und physikalische Eigenschaften .....	5
2.1.2. Toxizität von PFOA und PFOS .....	7
2.1.3. Toxizität von 6:2 FTS .....	8
2.2. Produktion und Verwendung von PFT .....	9
2.2.1. Herstellungsverfahren .....	9
2.2.2. Einsatzgebiete .....	11
2.3. Analytik von PFT .....	12
2.3.1. Probenvorbereitung .....	12
2.3.2. Analytik mittels HPLC-ESI-MS .....	13
2.4. Vorkommen in der Umwelt .....	14
2.4.1. Gewässer .....	15
2.4.1.1. Oberflächengewässer .....	15
2.4.1.2. Ozeane .....	16
2.4.1.3. Grund- und Trinkwasser .....	17
2.4.2. Böden und Sedimente .....	17
2.4.3. Luft .....	19
2.4.4. Flora .....	19
2.4.5. Fauna .....	20
2.4.6. Menschen .....	21
2.4.7. Vorkommen von 6:2 FTS in der Umwelt .....	22
2.4.8. Zeitlicher Trend der PFT-Konzentrationen in der Umwelt .....	23
2.5. Rechtliche Bestimmungen .....	24
2.6. Grenz-, Richt- und Leitwerte für PFT .....	25
2.7. Ersatzstoffe für PFOS .....	25

2.8.	Behandlung von PFT-haltigen Prozess- und Abwässern .....	26
2.8.1.	Rückhaltende Verfahren .....	27
2.8.2.	Abbauende Verfahren .....	28
2.8.3.	Reinigung von 6:2 FTS belastenden Wässern .....	29
2.9.	Verchromende Galvanik .....	30
2.9.1.	Verwendung von PFT in verchromenden Galvaniken .....	30
2.9.2.	Alternativen für PFOS in verchromenden Galvaniken .....	31
2.9.3.	Reinigungsverfahren für Abwasser in galvanischen Betrieben.....	32
2.10.	Aerosole .....	32
2.10.1.	Aerosolgenerierung .....	33
2.10.2.	Gasblasengenerierung .....	35
2.10.3.	Aerosolbasierte Eliminierung .....	37
<b>3.</b>	<b>Aufgabenstellung und Zielsetzung .....</b>	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>41</b>
4.1.	Untersuchung verschiedener Einflüsse auf die ABE .....	41
4.1.1.	Auswirkung verschiedener Lochböden auf die Gasblasenentstehung sowie die Effektivität der ABE.....	42
4.1.1.1.	Einfluss der Lochgröße auf die Gasblasenbildung .....	43
4.1.1.2.	Einfluss der Lochgröße auf die Gasblasenanzahl und Oberfläche 46	
4.1.1.3.	Einfluss der Lochgröße auf die Eliminierungsrate der ABE.....	49
4.1.1.4.	Einfluss der Lochanzahl auf die Eliminierungsrate ABE.....	51
4.1.2.	Einfluss der Salzkonzentration .....	53
4.1.2.1.	Einfluss der Salzkonzentration auf die Gasblasenbildung .....	53
4.1.2.2.	Einfluss der Salzkonzentration auf die Eliminierungsrate der ABE 55	
4.1.3.	Einfluss der 6:2 FTS-Konzentration.....	58
4.1.3.1.	Einfluss der 6:2 FTS-Konzentration auf die Gasblasenbildung .....	58

4.1.4.	Einfluss des Gasstroms.....	59
4.1.4.1.	Einfluss des Volumenstroms auf die Gasblasenbildung.....	60
4.1.4.2.	Einfluss des Volumenstroms auf die ABE .....	60
4.1.4.3.	Einfluss des Volumenstroms auf die Gasblasenanzahl und Oberfläche.....	62
4.1.5.	Zusammenfassung .....	64
4.2.	Kinetik der ABE .....	65
4.3.	Untersuchung der Zusammensetzung des Konzentrats der ABE-Behandlung 71	
4.3.1.	Chromionen.....	73
4.3.2.	Natriumionen .....	76
4.3.3.	pH-Wert.....	77
4.4.	Einfluss der Säulengeometrie auf die ABE.....	80
4.5.	Statischer Mischer.....	85
4.5.1.	Geometrie und Funktion .....	85
4.5.2.	Aufbau und Optimierung der Versuchsanordnung .....	86
4.5.2.1.	Abtragung der Aerosole .....	89
4.5.3.	Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter .....	91
4.5.3.1.	Einfluss der Matrix.....	91
4.5.3.2.	Einfluss des Gasstromes.....	93
4.5.4.	Positionierung des statischen Mischers.....	95
4.5.5.	Behandlung eines realen Prozesswassers .....	97
4.5.6.	Vergleich der verschiedenen ABE-Apparaturen .....	100
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>103</b>
<b>6.</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>105</b>
<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>107</b>
7.1.	Geräte und Materialien.....	107
7.2.	Chemikalien.....	109

7.3.	Analytische Methoden.....	110
7.3.1.	PFT-Messungen.....	110
7.3.1.1.	HPLC-ESI-MS Methoden.....	110
7.3.1.2.	Quantifizierung.....	112
7.3.2.	ICP-OES Messungen.....	112
7.3.3.	UV/VIS Messungen.....	112
7.4.	Probenvorbereitung.....	113
7.5.	Versuchsdurchführung.....	113
7.5.1.	ABE mit Glasfritte.....	113
7.5.2.	Bestimmung des Konzentrationsgradienten.....	114
7.5.3.	ABE mit Stahlapparatur.....	114
7.5.4.	Sammeln der Aerosole.....	115
7.5.5.	ABE durch Statischen Mischer.....	116
7.5.6.	Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera.....	116
<b>8.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>117</b>
8.1.	Ergänzende Abbildungen.....	117
8.2.	Ergänzende Tabellen.....	122
8.3.	Ergänzende Formeln.....	123
8.4.	Abbildungsverzeichnis.....	124
8.5.	Tabellenverzeichnis.....	128
8.6.	Literaturverzeichnis.....	129



# 1. Einleitung

Per- und Polyfluorierte Tenside (PFT) sind eine Stoffklasse, die sich durch einzigartige Eigenschaften auszeichnet. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden und werden PFT vielfältig in industriellen Prozessen eingesetzt. Jedoch sind ihre besonderen Eigenschaften auch der Grund, warum diese Stoffklasse als sehr problematisch gilt. Per- und Polyfluorierte Tenside sind persistent, akkumulieren in Organismen und Umwelt und sind potentiell toxisch. Infolge der jahrelangen Herstellung, Verwendung und nicht immer fachgerechten Entsorgung lassen sich Vertreter dieser Stoffklasse inzwischen überall auf der Erde finden, nicht nur in Industriegebieten, sondern auch in abgelegenen Orten wie z.B. der Arktis. Dabei sind PFT sowohl in der belebten als auch der unbelebten Natur nachweisbar. Aufgrund dessen ist die Stoffgruppe der PFT in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Wissenschaft aber auch der Öffentlichkeit gerückt.

Nach der Klassifizierung von PFOS als POP-Stoff (*persistent organic pollutant*) durch das Stockholmer Übereinkommen wurde PFOS in die Verordnung 850/2004/EG übernommen. Infolge dieser Verordnung über persistente organische Schadstoffe (EG-POP-Verordnung) sind die Herstellung und das Inverkehrbringen von PFOS, mit Ausnahmen, verboten. Ein großes Einsatzgebiet für PFOS ist nach wie vor die verchromende Galvanik. Dort sind die Tenside im Einsatz, um vor chromsalzhaltigen Aerosolen zu schützen, die sich bei der elektrolytischen Chromabscheidung bilden. Bei diesem Verfahren wird sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff freigesetzt. Die Gasblasen treiben an die Oberfläche, kollabieren dort und lassen einen Sprühnebel entstehen. Bei Zusatz von Per- und Polyfluorierte Tenside entsteht eine Schaumdecke, welche die Aerosolbildung unterdrückt. Zudem setzen sie die Oberflächenspannung herab, so dass nur kleine Gasblasen entstehen, die langsamer an die Oberfläche aufsteigen und ohne große Aerosolausträge platzen. Perfluorierte Tenside, und hier besonders das Perfluorooctansulfonat (PFOS) haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen, da sie aufgrund ihrer Stabilität in dem stark oxidativem und saurem Elektrolyten während des Galvanisierens nicht zersetzt werden.

Nachdem PFOS als POP-Stoff eingestuft wurde, ist in Europa dazu übergegangen worden, vermehrt das 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) als Ersatzstoff in der Galvanik einzusetzen. Um dieselbe Wirkung wie bei der Verwendung von PFOS zu erzielen,

muss jedoch deutlich mehr 6:2 FTS eingesetzt werden. Dies bedeutet somit auch, dass eine deutlich größere Menge an 6:2 FTS in die Umwelt abgegeben wird.

Im Gegensatz zu PFOS ist über die Wirkung von 6:2 FTS auf die Umwelt und den Menschen noch verhältnismäßig wenig bekannt. Trotzdem wird diese Verbindung eingesetzt und gelangt über das Abwasser in Kläranlagen, die diesen Stoff bisher kaum abbauen oder zurückhalten können, so dass 6:2 FTS in nachfolgende Gewässer gelangt.

Abbauende Verfahren sind für PFT kaum anwendbar, da die Verbindungen sehr beständig sind, sowohl thermisch als auch chemisch. Aus diesem Grunde hat man rückhaltende Verfahren für die Abwasserreinigung entwickelt. Ionenaustauscher und Aktivkohle sind Möglichkeiten, die PFT aus dem Abwasser zu entfernen. Diese Verfahren werden auch bei Galvanikabwässern angewendet, obwohl diese zusätzlich noch mit diversen anderen Ionen versetzt sind, was zu Konkurrenz um die Austauscher- und Adsorptionsplätzen führt. Weiterhin besteht das Problem, dass eine Regeneration nicht wirtschaftlich ist. Die Anionenaustauscher und die Aktivkohle müssen also nach relativ kurzen Standzeiten ausgetauscht und der Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden. Ob es dabei jedoch zu einer Mineralisierung der PFT kommt ist bisher noch nicht eindeutig erwiesen. Somit wird durch den Einsatz von Ionenaustauschern die Problematik vermutlich nur an eine andere Stelle verlagert.

In vorhergehenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die aerosolbasierte Eliminierung ein vielversprechendes Verfahren ist, um PFT nicht nur aus dem Abwasser zu entfernen, sondern wahrscheinlich sogar zu recyceln. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es mit diesem Verfahren möglich ist, unter bestimmten Bedingungen, innerhalb von einer Stunde über 99 % der vorhandenen PFT-Menge aus dem Wasser zu entfernen. Dabei steht neben der PFT-Reinigung des Abwassers auch die Rückgewinnung der Netzmittel im Fokus.

Galvanische Abwässer werden derzeit noch durch den Einsatz von Anionenaustauschern von per- und polyfluorierten Tensiden gereinigt. Infolge der hohen Konzentration an verschiedenen anderen Anionen in den Abwässern ist die Adsorption der PFT an den Austauschern jedoch vermindert. Dies führt in der Praxis dazu, dass die Kapazität der Tauscher verhältnismäßig gering ist, so dass diese häufig ausgewechselt werden müssen. Erschwerend kommt hinzu, dass das in der Galvanik verwendete Ersatzmittel 6:2 FTS nicht so gut adsorbiert wie das früher verwendete PFOS. Da sich die

Adsorber bzgl. der PFT-Beladung nur schlecht regenerieren lassen, müssen die ausgewechselten Ionenaustauscher in Sondermüllverbrennungsanlagen kosten- und energieintensiv verbrannt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Die Stoffklasse der Per- und Polyfluorierten Tenside

Die Stoffklasse der Per- und Polyfluorierten Tenside (PFT) beschreibt Moleküle, die aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Kohlenstoffkette bestehen. An der Kohlenstoffkette sind die Wasserstoffatome teilweise (polyfluoriert), oder vollständig (perfluoriert) durch Fluoratome substituiert. Weiterhin kann man diese Stoffklasse nach ihrer Kopfgruppe unterteilen, je nachdem ob die hydrophile Kopfgruppe eine Carbonsäure (PFCA) oder eine Sulfonsäure (PFSA)<sup>[1]</sup> ist. Die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) sind die beiden Leitsubstanzen dieser Stoffklassen. Die Strukturformeln sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

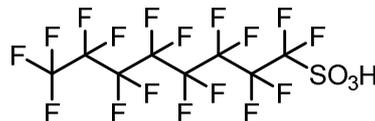


Abbildung 1: Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

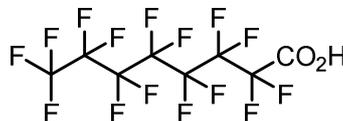


Abbildung 2: Perfluorooctansäure (PFOA)

Ein Vertreter der Polyfluorierten Tenside ist die 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS). Der Name setzt sich zusammen aus der Zahl der perfluorierten Kohlenstoffatome im Verhältnis zu der Zahl der nicht fluorierten Kohlenstoffatome. Der einzige Unterschied zu PFOS sind vier Wasserstoffatome, weshalb dieses Molekül auch als H<sub>4</sub>PFOS bezeichnet wird. Polyfluorierte Tenside haben eine ähnliche Struktur und damit auch vergleichbare Eigenschaften wie die perfluorierten Tenside<sup>[2]</sup>. Abbildung 3 zeigt die Strukturformel von 6:2 FTS.

Außerdem werden auch die perfluorierten Telomeralkohole (FTOH) zu der Stoffklasse der PFT gezählt<sup>[1]</sup>. Auch bei den FTOH wird das Zahlenverhältnis zwischen perfluorierten und nicht fluorierten Kohlenstoffatomen in der Schwanzgruppe als Bezeichnung genutzt. Die Strukturformel von 6:2 FTOH ist in Abbildung 4 dargestellt.

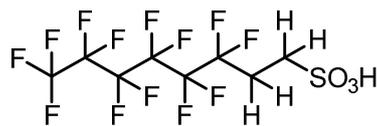


Abbildung 3: 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS)

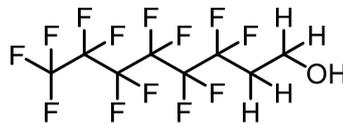


Abbildung 4: 6:2 Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH)

### 2.1.1. Chemische und physikalische Eigenschaften

Per- und Polyfluorierte Tenside gehören, wie der Name schon sagt, zu der Substanzklasse der Tenside. Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, welche schon in geringen Konzentrationen, durch Adsorption an der Phasengrenze, die Oberflächenspannung herabsetzen können<sup>[3]</sup>. Normalerweise sind Tenside amphiphil, haben demnach einen hydrophilen und einen lipophilen Molekülteil<sup>[3]</sup>. Bei den per- und polyfluorierten Tensiden ist der hydrophobe Teil des Moleküls infolge der (kompletten) Fluorierung nicht nur hydrophob, sondern gleichzeitig auch lipophob<sup>[3]</sup>. Damit nehmen PFT eine Sonderstellung unter den Netzmitteln ein. Fluorierte Tenside sind oberflächenaktiver als ihre nichtfluorierten Derivate und wirken daher auch schon in kleinsten Mengen<sup>[3]</sup>. Die gemessene Oberflächenspannung von Wasser beträgt  $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 72,62 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[4]</sup>. Durch die Zugabe von PFT kann diese bis auf  $10\text{-}15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  gesenkt werden<sup>[5]</sup>. Im Vergleich dazu kann Natriumlaurylsulfat (SLS) die Oberflächenspannung von Wasser nur auf  $37,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  senken<sup>[6]</sup>.

Aufgrund ihrer einzigartigen und herausragenden Eigenschaften haben, bzw. hatten PFT ein immenses Einsatzgebiet, sowohl in der Industrie als auch in Haushaltsprodukten (Imprägniersprays, beschichtete Papiere zur Lebensmittelaufbewahrung etc)<sup>[7]</sup>. Zu diesen einzigartigen Eigenschaften gehören unter anderem ihre oben genannte hohe Oberflächenaktivität, nicht nur in wässrigen Medien, sondern auch in organischen Medien<sup>[5]</sup>. Hinzu kommt die chemische, thermische und biologische Stabilität der PFT<sup>[5]</sup>. Diese hohe Stabilität liegt an der starken C-F-Bindung. Die Bindungsstärke steigt mit ansteigendem Substitutionsgrad des Kohlenstoffatoms. So beträgt die C-F-

Bindungsstärke in  $\text{CH}_3\text{F}$   $448 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und von  $\text{CF}_4$   $486 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [3]. Die hohe Bindungsstärke ist durch drei Faktoren bedingt: Der hohen Elektronegativität des Fluors (4,0 nach Pauling), den drei nichtbindenden Elektronenpaaren des Fluors und der passenden Übereinstimmung der 2s und 2p Orbitale des Fluors mit denen des Kohlenstoffs[3]. Des Weiteren sind die Kohlenstoffatome nahezu vollständig durch die Fluoratome abgeschirmt[8], deren kleiner Van-der-Waals-Radius von  $1,47 \text{ \AA}$ [9] dies ohne sterische Hinderung möglich macht[3]. Modellrechnungen zeigen, dass das lineare Isomer von PFOS in einer leicht helikalen Struktur vorliegt[10].

PFT sind unterschiedlich gut wasserlöslich (siehe Tabelle 1). Kürzerkettige und damit polarere PFT sind besser löslich in Wasser. Diese Tendenz zeigt sich auch bei den FTOH-Verbindungen.

Tabelle 1: Wasserlöslichkeiten ausgewählter Per- und Polyfluorierter Verbindungen

PFT	Wasserlöslichkeit / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
PFOA	$3,4\cdot 10^3$ [8]
PFOSK	$4,98\cdot 10^2$ [8]
PFBSK	$4,62\cdot 10^4$ [8]
6:2 FTOH	$1,88\cdot 10^{11}$
8:2 FTOH	$1,94\cdot 10^{-1}$ [12]
10:2 FTOH	$1,1\cdot 10^{-2}$ [11]

Die Dampfdrücke der deprotonierten PFCA und PFSA sind sehr gering[5]. In Tabelle 2 sind einige Dampfdruckwerte aufgelistet:

Tabelle 2: Dampfdrücke ausgewählter PFT und PFT-Derivate

PFT	Dampfdruck [Pa]
PFOS-K	$3,31\cdot 10^{-4}$ [13]
PFOS	$3,2\cdot 10^{-1}$ [13]
PFOA	$5,2$ [14]
PFOA-NH <sub>4</sub>	$3,0\cdot 10^{-3}$ [15]

Aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluors sind Per- und Polyfluorierte Säuren immer acider als ihre Alkylderivate<sup>[1]</sup>, daher liegen sie unter normalen Bedingungen in Gewässern fast vollständig deprotoniert vor<sup>[8]</sup>. Der pK<sub>s</sub>-Wert von PFOS beträgt < 1<sup>[16]</sup>. Für den pK<sub>s</sub>-Wert von PFOA gibt es verschiedene Angaben, die von < 1 bis 3,8 reichen<sup>[8]</sup>. Infolge der hohen Oberflächenaktivität und des verfrühten Agglomerieren des Moleküls wird die Messung des pK<sub>s</sub>-Wertes erschwert, was der Grund für diese Abweichungen sein kann, vermuten Vierke et al.<sup>[17]</sup>. Wie alle Tenside bilden auch PFT ab einer bestimmten Konzentration Mizellen aus. Die Konzentration, ab der sich die Tenside zu Mizellen zusammenlagern wird als Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) bezeichnet. Die Werte für einige PFT und deren Salze sind in nachfolgender Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Kritische Mizellbildungskonzentrationen für einige Salze von PFOS und PFOA sowie zum Vergleich von Natriumlaurylsulfat (SLS)

Verbindung	CMC [mmol·L <sup>-1</sup> ]
PFOA	8,7 – 10,5 <sup>[3]</sup> 9,9 – 11,1 <sup>[18]</sup>
PFOA-Na	36,32 <sup>[3]</sup>
PFOS-Na	8,5 <sup>[3]</sup>
PFOS-Li	6,3 – 7,5 <sup>[3]</sup>
PFOS-K	8,0 <sup>[3]</sup>
PFOS-NH <sub>4</sub>	5,5 <sup>[3]</sup>
SLS	8,3 <sup>[19]</sup>

### 2.1.2. Toxizität von PFOA und PFOS

Die Toxizität der PFT wurde hauptsächlich bei den beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA untersucht. Beide Substanzen sind in Bezug auf Kanzerogenität der Kategorie 3 zugeordnet. Sie stehen demnach in Verdacht, eine krebserzeugende Wirkung zu haben<sup>[20]</sup>. Die akute Toxizität der Stoffe ist hingegen sehr gering. Der LD<sub>50</sub>-Wert für die orale Aufnahme bei Ratten liegt bei 500 mg/kg Körpergewicht/Tag (PFOA) und 300 mg/kg Körpergewicht/Tag (PFOS)<sup>[20,21]</sup>. Studien zur chronischen und subchronischen

Toxizität liefern verschiedenste Symptome wie z.B. Gewichtsabnahme<sup>[22]</sup>, Lebervergrößerung<sup>[22]</sup>, Lebertumore<sup>[23]</sup>, einen veränderten Schilddrüsenhormonstatus<sup>[22]</sup> sowie einen veränderten Cholesterolgehalt<sup>[22]</sup>. Bei *in vitro* und *in vivo* Untersuchungen konnte keine gentoxische Wirkung festgestellt werden<sup>[20,23,24]</sup>. Problematisch ist die lange Verweilzeit der Stoffe im Körper<sup>[20,25]</sup>. Dort werden PFT nicht metabolisiert, sondern reichern sich bevorzugt im Blutserum, den Nieren und ganz besonders in der Leber an<sup>[25]</sup>. Die PFT binden bevorzugt an das Serumprotein Albumin, das für den Fettsäuretransport zuständig ist<sup>[26]</sup>. Die Halbwertszeiten (HWZ) im Organismus sind spezies- und teilweise auch geschlechtsabhängig<sup>[27]</sup>. Im Blutserum des Menschen betragen die Halbwertszeiten ca. 4,8 Jahre (PFOS) und 3,8 Jahre (PFOA)<sup>[28]</sup>. Zur Humantoxikologie ist bisher kaum etwas bekannt. Zwei sich widersprechende Studien belegen und widerlegen einen Zusammenhang zwischen Prostatakrebs und Beschäftigungsdauer in einem PFOA-herstellenden Betrieb<sup>[29]</sup>. Auch andere Untersuchungen konnten keinen genauen Zusammenhang zwischen Krebserkrankungen und erhöhter Exposition mit PFT feststellen<sup>[30]</sup>. Salihovic et al. konnten einen Zusammenhang zwischen PFT im Blutserum und veränderten Aktivitäten von Leberenzymen feststellen<sup>[31]</sup>. Calafat et al. stellten in ihren Untersuchungen fest, dass Frauen eine geringere Konzentration an PFT im Blutserum aufweisen als Männer<sup>[32]</sup>. Neben dem üblichen Eliminierungsweg über Ausscheidungen<sup>[33]</sup> ist der Befund von PFT in menschlicher Muttermilch<sup>[34]</sup> ein besorgniserregendes Indiz dafür, dass bereits Säuglinge schon mit PFT belastet werden.

### **2.1.3. Toxizität von 6:2 FTS**

Die Datenlage zur Toxizität von 6:2 FTS ist im Gegensatz zu der von PFOS und PFOA gering. Sheng et al. haben 6:2 FTS hinsichtlich ihrer Lebertoxizität<sup>[35]</sup> und ihrer Zelltoxizität<sup>[36]</sup> untersucht. Bei einer Studie an männlichen Mäusen konnten sie zeigen, dass 6:2 FTS nur langsam aus dem Körper eliminiert wird, was bei regelmäßiger Aufnahme zur Bioakkumulation führt<sup>[35]</sup>. Es konnte ein erhöhtes Lebergewicht beobachtet werden, sowie das Entstehen von Entzündungen und Nekrosen<sup>[35]</sup>. 6:2 FTS verhält sich demnach wie PFOS und PFOA lebertoxisch, ist jedoch im direkten Vergleich mit den Leitsubstanzen wesentlich schwächer<sup>[35]</sup>. Bei den Untersuchungen zur Zytotoxizität wurde ebenfalls beobachtet, dass 6:2 FTS die gleiche Wirkung wie die Leitsubstanzen hat, aber auch hier wesentlich abgeschwächer<sup>[36]</sup>. Hoke et al. führten Studien zur akuten und chronischen Toxizität durch<sup>[37]</sup>. Zur akuten toxischen Wirkung von 6:2 FTS

wurde an Regenbogenforellen, dem großem Wasserfloh und Grünalgen getestet. Zu Untersuchungen der chronischen Toxikologie wurden Regenbogenforellenembryos herangezogen. Für 6:2 FTS konnte keine Bioakkumulation im aquatischen Milieu beobachtet werden<sup>[37]</sup>. Für die Reproduktionstoxizität bei Regenwürmern wurde eine No Observed Effect Concentration (NOEC) von 150 mg/kg festgestellt<sup>[38]</sup>. Im REACH Registrationsdossier von 6:2 FTS finden sich zusätzlich noch Angaben zum LD<sub>50</sub>-Wert (300 – 2000 mg/kg (Körpergewicht)<sup>[39]</sup>) und zum No Observed Adverse Effect Level (NOAEL) (15 mg/kg<sup>[40]</sup>). Weiterhin zeigte sich in Studien, dass 6:2 FTS nicht mutagen wirkt<sup>[41]</sup> und auch keine DNS-Schäden hervorruft<sup>[42]</sup>.

## 2.2. Produktion und Verwendung von PFT

### 2.2.1. Herstellungsverfahren

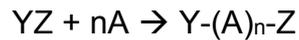
PFT sind rein anthropogene Stoffe, die industriell hergestellt werden müssen. Die zwei wichtigsten Verfahren dafür sind die Elektrofluorierung und die Fluortelomerisierung. Die elektrochemische Fluorierung (ECF), 1941 von Simons<sup>[43]</sup> entwickelt und seit 1949 von der Fa. 3M großtechnisch durchgeführt, dient hauptsächlich der Synthese von PFOS und PFOA<sup>[44,45]</sup>. Bei der ECF wird die zu fluorierende organische Verbindung in flüssigem und wasserfreien Fluorwasserstoff (HF dient als Fluorquelle) gelöst oder dispergiert. Anschließend wird eine elektrische Spannung von 5 – 7 V angelegt<sup>[3,44]</sup>. Dies führt dazu, dass alle Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert werden, wobei sich der frei werdende Wasserstoff an der Kathode abscheidet<sup>[3]</sup>. Einige funktionelle Gruppen, so wie z.B. Carboxylhalogenide oder Sulfonylhalogenide bleiben dabei unverändert<sup>[3]</sup>. Auf diese Weise kann man organische Per- und auch Polyfluorierte Verbindungen herstellen<sup>[44]</sup>. Die Reaktionsgleichungen für die Herstellung von PFOSF (2) und PFOAF (1) lauten<sup>[44]</sup>:



Durch Hydrolyse wird aus den beiden Verbindungen schließlich PFOS bzw. PFOA gewonnen. Das Hauptprodukt der elektrochemischen Fluorierung hat dasselbe Kohlenstoffgerüst wie die Ausgangssubstanz. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 30 – 45 %<sup>[1,44]</sup>,

da Fragmentierungen und Umlagerungen zu verzweigten und cyclischen Nebenprodukten führen<sup>[3,44]</sup>.

Bei der Fluortelomerisierung, entwickelt von DuPont, handelt es sich um einen Spezialfall der freien radikalischen Polymerisation. Schematisch kann die Reaktion folgendermaßen dargestellt werden<sup>[3]</sup>:



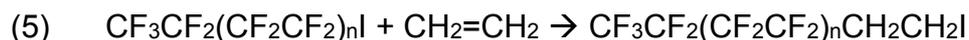
Ein Molekül, das Telogen (hier mit YZ bezeichnet), reagiert mit zwei oder mehr ungesättigten Molekülen, dem sogenannten Taxogen (hier als A bezeichnet)<sup>[3]</sup>. Das entstehende Telomer enthält als Endgruppen die Fragmente des Telogens. Der erste Schritt ist eine Umsetzung von Tetrafluorethylen mit Iod und Iodpentafluorid zu Pentafluoriodethan<sup>[3,46]</sup>.



Danach erfolgt die Telomerisierung mit Tetrafluorethylen<sup>[3,46]</sup>.



Dabei entstehen lineare Moleküle mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen. Nach Zugabe von Ethylen entsteht Perfluoralkylethyliodid<sup>[46]</sup>, dass anschließend zu einem Alkohol, Carboxylat oder Sulfonat umgesetzt werden kann<sup>[7]</sup>.



Die 3M Company war laut U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) der weltweit größte Produzent von Perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF)<sup>[13]</sup>, bis diese im Jahr 2000 die PFOS-Produktion und im Jahr 2002 die PFOSF-Produktion einstellten<sup>[1]</sup>. Wie-

viele Tonnen PFOS bzw. PFOSF insgesamt hergestellt wurden ist jedoch nicht öffentlich bekannt. Für das Jahr 1997 ist belegt, dass es 1848 t waren<sup>[13]</sup>, die 3M in den USA herstellten bzw. importierten (neben den zwei Werken in den USA befand sich auch eines in Antwerpen, Belgien)<sup>[13]</sup>. Nach dem Ausstieg von 3M aus der PFOSF-Produktion verlagerte sich der Produktionsschwerpunkt nach China. Während dort 2002 noch 30 t PFOS im Jahr produziert wurden waren es 2006 schon 247 t. Im Jahr 2008 ging die Produktion dann wieder zurück, infolge verschiedener Verboten und Einschränkungen in Bezug auf PFOS<sup>[47]</sup>. Insgesamt sind weltweit zwischen 1970 und 2002 wahrscheinlich 122500 t PFOSF hergestellt worden<sup>[48]</sup>.

Für die Perfluorcarbonsäuren geben Prevedouros et al. für das Jahr 1999 eine weltweite Produktionsmenge von 260 t für das Ammoniumsalz von PFOA an<sup>[49]</sup>. Moore spricht von einer jährlichen Durchschnittsproduktionsmenge von 113 t für PFOA in den Jahren 1992 – 2002 in den USA<sup>[50]</sup>.

Für 6:2 FTS konnten keine Angaben zu den Produktionsmengen gefunden werden.

### 2.2.2. Einsatzgebiete

In Kapitel 2.1.1 wurde auf die einzigartigen Eigenschaften der per- und polyfluorierten Verbindungen eingegangen. Infolge dieser Eigenschaften haben PFT ein umfangreiches und vielseitiges Einsatzspektrum<sup>[1,3,51]</sup>.

PFOS wurde und wird teilweise heute noch hauptsächlich eingesetzt, um Oberflächen zu modifizieren, da es aufgrund der Hydrophobie und Oleophobie sowohl wasser- als auch ölabweisend ist<sup>[3]</sup>. So fand und findet PFOS Verwendung in Produkten wie Textilien, Verpackungen, Möbeln, Papier und Teppichen<sup>[1]</sup>. Weiterhin wurde PFOS verwendet für Pflanzenschutzmittel (PSM), hydraulische Flüssigkeiten und bis 2011 auch in speziellen Feuerlöschschäumen<sup>[1]</sup>. Diese AFFF-Löschschäume (AFFF = aqueous fire fighting foams) wurden in erster Linie zum Löschen von Treibstoffbränden genutzt<sup>[52]</sup>. Der entstehende Schaum verhindert, dass Dämpfe ausgetragen werden, er kühlt zudem die Oberfläche ab und verhindert Rückzündungen durch die Unterbindung der Sauerstoffzufuhr<sup>[3]</sup>. Des Weiteren wird PFOS auch in der Halbleiterindustrie, der chemischen Synthese, der Metallisierung und der Medizintechnik verwendet<sup>[1]</sup>.

PFOA wird bei der Emulsionspolymerisation zur Herstellung von Fluorpolymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt<sup>[1,3]</sup>.

PFOS und PFOA können sowohl direkt in die Umwelt gelangen<sup>[1]</sup>, als auch durch den Abbau von Precursorsubstanzen<sup>[53]</sup>.

## 2.3. Analytik von PFT

Fluorhaltige Verbindungen konnten erstmals durch die Verbrennungsmethode nach Wickbold quantitativ bestimmt werden<sup>[54,55]</sup>. Fluorierte anionische Tenside lassen sich über eine Zweiphasen-Titration nach Epton mit einem kationischen Farbstoff quantifizieren (DIN ISO 2271). Beide Methoden sind jedoch nicht selektiv für PFT, da sie den gesamten Fluorgehalt einer Probe bzw. die Gesamtkonzentration anionischer Tenside erfassen. Heute ist die Analytik von PFT mittels HPLC/UPLC-ESI-MS/MS Stand der Technik<sup>[56]</sup>, hat aber den Nachteil, dass nur einzelne ausgesuchte PFT bestimmt werden.

Messungen mittels GC sind auch möglich, jedoch erst nach Derivatisierung der anionischen PFT<sup>[56,57]</sup>.

### 2.3.1. Probenvorbereitung

Eine Probenvorbereitung kann aus verschiedenen Gründen durchgeführt werden. Zum Anreichern der Probe, zur Aufreinigung der Probe oder zwecks Entfernung der Matrix<sup>[58]</sup>. Für die PFT-Analytik aus wässrigen Proben wird zur Probenvorbereitung meist eine Festphasenextraktion (SPE) und oder eine Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) angewendet<sup>[59]</sup>. Bei der Festphasenextraktion wird der Analyt aus der wässrigen Probe zurückgehalten. Dies geschieht, je nach Polarität bzw. Kettenlänge der PFT, über schwache Anionentauscher (weak anion exchange material (WAX))<sup>[59,60]</sup>, polare Adsorbermaterialien (hydrophilic-lipophilic-balanced (HLB) material)<sup>[59,61,62]</sup> oder unpolar modifizierte Adsorbermaterialien (C<sub>18</sub>). Ein Vorteil der SPE gegenüber der LLE ist ihre Automatisierbarkeit<sup>[59,63]</sup>, jedoch soll die LLE laut Ji et al. sauberere Extrakte liefern<sup>[64]</sup>. Dies ist wichtig, da bei der LC-MS-Analytik mit ESI als Ionenquelle gemäß Jessome et al. Ionensuppressionen eine große Rolle spielen<sup>[65]</sup>.

Die Analytik von galvanischen Prozess- und Abwässern ist aufgrund der hohen Konzentrationen an Chromat und Dichromat anspruchsvoll. Oftmals ist das Phasenmaterial der SPE-Kartuschen unter diesen Bedingungen nicht mehr stabil. Daher wurde von Albers eine Methode der Probenvorbereitung entwickelt, die auf der Flüssig-Flüssig-

Extraktion mit Ethylacetat basiert<sup>[66]</sup>. Für die Analyten PFOS, PFBS und 6:2 FTS konnten dabei Bestimmungsgrenzen von  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  –  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  erreicht werden<sup>[66]</sup>. Jedoch ist zu beachten, dass die Bestimmungsgrenzen immer vom verwendeten Analysegerät, insbesondere des Massenspektrometers abhängen.

### 2.3.2. Analytik mittels HPLC-ESI-MS

HPLC-ESI-MS bzw. HPLC-ESI-MS/MS ist heute das Standardverfahren, um PFT analytisch zu bestimmen<sup>[56]</sup>. Dabei werden die PFT in der Säule der HPLC chromatographisch getrennt. Dafür werden meist Umkehrphasen<sup>[56]</sup> wie  $\text{C}_{18}$ <sup>[67,68]</sup>-,  $\text{C}_8$ <sup>[69]</sup>-, Pentafluorphenyl-<sup>[70]</sup> und Mischphasen<sup>[71]</sup> als Säulenmaterial verwendet. Der Eluent ist meist ein Gemisch aus Wasser und Methanol<sup>[70,68]</sup> oder Wasser und Acetonitril<sup>[69,72]</sup>. Durch die Zugabe von Ammoniumacetat ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) zu den Eluenten wird die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten erhöht, bei gleichzeitigem Verbessern des Signal-to-Noise-Verhältnisses (S/N) und der Verringerung der Peakbreite<sup>[73]</sup>. Des Weiteren kann mit Ammoniumacetat der Responsefaktor für PFOS und PFOA erhöht werden<sup>[74]</sup>. Neben der HPLC eignet sich auch die UPLC für die PFT-Analytik<sup>[75]</sup>.

Bei der Analytik von PFT in Umweltproben, wird bevorzugt die Tandem-Massenspektrometrie genutzt. Ist eine Quantifizierung das Hauptziel der Analyse, so empfehlen sich Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (QqQ), da durch Nutzung dieser Technik die Selektivität der Messung erhöht wird und sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden können<sup>[76]</sup>. Die Möglichkeit mit verschiedenen Massenspektrometern Perfluorierte Tenside und Fluortelomeralkohole im Spurenbereich zu messen, wurde von Berger et al. untersucht<sup>[73]</sup>. Dabei wurden ein Triple-Quadrupol, mit einem Time-of-Flight (TOF) und einer Ionenfalle verglichen<sup>[73]</sup>. Dabei stellte sich heraus, dass mit dem Triple-Quadrupol und dem TOF eine bessere Nachweisgrenze erreicht werden konnte als mit der Ionenfalle<sup>[73]</sup>. Die Ionenfalle ist hingegen das Mittel der Wahl, wenn verschiedene Isomere eines PFT bestimmt werden sollen<sup>[73]</sup>. Auch Llorca et al. verglichen mehrere Massenanalytoren miteinander<sup>[77]</sup>. Mit dem Ergebnis, dass die Kopplung von Ionenfalle und Quadrupol nochmal sensitiver ist als ein Triple-Quadrupol<sup>[77]</sup>.

Die HPLC-ESI-MS Kopplung ist eine empfindliche analytische Methode, um PFT selektiv und quantitativ zu messen. Es gibt jedoch einige Fehlerquellen, die zu beachten sind. Bei der Probennahme kann es bei PFT aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften zu einem Konzentrationsgradienten in wässrigen Lösungen kommen <sup>[56]</sup>. Die

Materialien, welche für die Probennahme und Probenvorbereitung, aber auch in den Messgeräten, genutzt werden, sollten fluorpolymerfrei sein. Denn Fluorpolymere wie z.B. PTFE können PFOA (siehe Kapitel 2.2.2.) freisetzen, was zu entsprechenden Überbefunden führt<sup>[56,59,78]</sup>. Zudem muss sichergestellt werden, dass keine Materialien eingesetzt werden, an denen PFT adsorbieren, denn dies würde zu Minderbefunden führen<sup>[79]</sup>. Die Zugabe von Methanol kann dies verhindern, da Methanol die adsorbierten PFT wieder löst<sup>[80]</sup>.

Eine Vergleichsstudie aus dem Jahr 2004/2005 zeigt, dass die Analytik von PFT große Schwankungen aufweist. Dabei wurden PFT-Messungen in 21 nordamerikanischen und europäischen Laboratorien verglichen. Dabei ergaben sich Variationskoeffizienten von 46 % bis 185 %<sup>[81]</sup>.

Fehlerquellen existieren aber nicht nur bei der Probennahme und –vorbereitung, sondern auch bei der instrumentellen Messung selbst. Der Herstellungsprozess von PFT führt zu verschiedenen Isomeren einer Verbindung<sup>[3,56]</sup>. Deshalb liegen die verschiedenen Isomere auch in Umweltproben vor<sup>[56]</sup>. Oftmals ist es nicht möglich diese chromatographisch sauber zu trennen<sup>[56,70]</sup>. Ein weiteres Problem sind auch Standards, die je nach Hersteller und Herstellungsart variieren und daher unterschiedliche Ergebnisse liefern können, sofern deren Zusammensetzung nicht mit der Zusammensetzung der Probe übereinstimmt<sup>[56,79]</sup>. Auch die ESI-Ionenquelle Fehler verursachen, da Matrixeffekte die Quantifizierung durch Ionensuppression beeinflussen können<sup>[65]</sup>.

## 2.4. Vorkommen in der Umwelt

Die per- und polyfluorierten Substanzen haben sich mittlerweile in der gesamten Umwelt verbreitet. Sie sind nicht nur in Industriegebieten, sondern auch an abgelegenen Orten zu finden. Sie befinden sich in Gewässern<sup>[82–84]</sup>, Böden<sup>[61,85–87]</sup>, Sedimenten<sup>[88,89]</sup>, sowie in Pflanzen<sup>[90–92]</sup>, Tieren<sup>[93–95]</sup> und Menschen<sup>[96–98]</sup>. Obwohl PFT schon seit den 1950ern<sup>[7]</sup> genutzt werden und seitdem auch in die Umwelt gelangen, ist es doch erst seit etwa der Jahrtausendwende möglich diese Substanzen auch analytisch zu erfassen. Die Vermutung, dass sich fluorierte organische Moleküle in Lebewesen befinden könnten gab es dagegen schon länger. Die Analytik verbesserte sich stetig, so dass man heute ein umfassendes Bild davon hat, wie und wohin sich die PFT in der Umwelt verbreiten.

## 2.4.1. Gewässer

### 2.4.1.1. Oberflächengewässer

PFT-herstellende und verwendende Betriebe sind die Hauptemittenten von PFT in die Umwelt<sup>[49]</sup>. Über das Abwasser gelangen die verschiedenen PFT aus den Betrieben in die Klärwerke. Konventionelle Kläranlagen sind jedoch nicht dazu in der Lage, gezielt die PFT aus dem Wasser zu eliminieren (vgl. Kapitel 2.8), jedoch adsorbieren PFT an Klärschlamm<sup>[99]</sup> und werden auf diesem Weg zum Teil aus dem Wasser eliminiert. Aus diesem Grund erfolgen über Kläranlagen die größten Einträge von PFT in die darauf folgenden Oberflächengewässer<sup>[82–84,95,100]</sup>. Becker et al.<sup>[83]</sup> untersuchten den Einfluss des Ablaufs von Klärwerken auf die Flüsse in die eingeleitet wird. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse beispielhaft am Roten Main.

Tabelle 4: Beeinflussung der PFT-Konzentration des Roten Mains durch den Kläranlagenablauf<sup>[83]</sup>

Ort (Kläranlagenablauf)	PFOS [ng·L <sup>-1</sup> ]	PFOA [ng·L <sup>-1</sup> ]
0,1 km flussaufwärts	6	2,8
Ablauf	140	50
1 km flussabwärts	15	14

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Ablauf der Kläranlage mit PFT belastet ist und dies zu einer Erhöhung der PFT-Konzentration im Fluss führt. Auch Fluorchemiebetriebe sorgen für einen PFT-Eintrag in Oberflächengewässer. Hansen et al. haben den Tennessee River in Alabama (USA) in größerem Umkreis einer Fluorchemikalienfabrik beprobt<sup>[101]</sup>. Während PFOS in jedem untersuchten Teilabschnitt gefunden werden konnte (die Konzentrationen reichen von 27,8 ng·L<sup>-1</sup> bis zu 144 ng·L<sup>-1</sup>), konnten PFOA Konzentrationen erst flussabwärts des Betriebes festgestellt werden. Dort stieg die Konzentration von < 25 ng·L<sup>-1</sup> (Limit of Quantification, LOQ) auf bis zu 400 ng·L<sup>-1</sup><sup>[101]</sup>. Neben Kläranlagen und dem direktem Eintrag über Fluorchemikalienhersteller war auch die Nutzung von AFFF-Löschschäumen ein Eintragsweg für PFT in Oberflächengewässer. Moody et al. haben den Etobicoke Creek in Kanada beprobt, nachdem dort Löschmittel und Löschwasser in den Fluss gelangten<sup>[102]</sup>. Während flussaufwärts kein PFOS gefunden wurde, betragen die Konzentrationen flussabwärts bis zu 2210 µg·L<sup>-1</sup><sup>[102]</sup>. McLachlan et al. haben 14 europäische Flüsse auf verschiedene PFT hin

untersucht<sup>[100]</sup>. In der Tabelle 5 sind einige davon beispielhaft mitsamt den gemessenen PFOA-Konzentrationen aufgeführt.

Tabelle 5: Durchschnittliche PFOA-Konzentrationen in ausgewählten europäischen Flüssen<sup>[100]</sup>

Ort	PFOA [ng·L <sup>-1</sup> ]
Dalälven, Schweden	< 0,97
Vindelälven, Schweden	< 0,65
Kalixälv, Schweden	< 0,85
Elbe, Deutschland	7,6
Po, Italien	200
Themse, Großbritannien	23
Rhein, Deutschland	12,3

Auch hier zeigt sich der Einfluss der Industrie. Der größte Wert wurde im Fluss Po gemessen, in dessen Einzugsgebiet einige Fluorpolymerhersteller ansässig sind<sup>[100]</sup>. Die schwedischen Flüsse zeigen relativ geringe PFOA-Konzentrationen. Erklärt werden kann dies dadurch, dass es in den Einzugsgebieten wenige Industriebetriebe gibt<sup>[100]</sup>. Die Untersuchungen<sup>[100]</sup> zeigen auch, dass sich mittlerweile selbst in abgelegenen Flüssen PFT finden lassen. Eine Untersuchung in China konnte ebenfalls den Zusammenhang zwischen belasteten Umweltbereichen und PFT-verwendenden Betrieben herstellen<sup>[103]</sup>. Es wurden Oberflächengewässer und Böden in der Umgebung von Produktionsanlagen auf ihre PFT-Konzentration hin untersucht. Je näher sich Gewässer und Böden an der Produktionsanlage befanden, umso höher war die Konzentration verschiedener PFT die gemessen wurden<sup>[103]</sup>. Auch in Regenwasser konnten schon verschiedenste per- und polyfluorierte Tenside nachgewiesen werden<sup>[104]</sup>, so dass wahrscheinlich auch über den Niederschlag PFT in der Umwelt verbreitet werden.

#### 2.4.1.2. Ozeane

Das Wasser der meisten Flüsse gelangt entweder direkt oder über die Mündung in andere Flüsse in die Meere. Da in vielen Flüssen rund um den Erdball PFT enthalten sind<sup>[100]</sup> werden die Ozeane kontinuierlich mit PFT belastet, so dass auch dort bereits

per- und polyfluorierte Tenside analytisch nachzuweisen sind. Yamashita et al. haben den Pazifik vor Japan und eine Bucht von Tokyo untersucht<sup>[61]</sup>. Während sich die Konzentrationen im Ozean im Pikogrammbereich pro Liter befinden, so sind sie in Küstennähe wesentlich höher und liegen dort schon im Mikrogrammbereich pro Liter vor<sup>[61]</sup>. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die PFT-Konzentration abnimmt, je tiefer die Proben im Ozean genommen wurden<sup>[61]</sup>. Auch Li et al.<sup>[85]</sup> und Theobald et al.<sup>[86]</sup> haben Ozeanwasser analysiert und PFT in Konzentrationen von  $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$  bis  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  gefunden.

### 2.4.1.3. Grund- und Trinkwasser

Inzwischen sind auch Grundwässer messbar belastet. So haben verschiedene Untersuchungen in China<sup>[87]</sup>, der Karibik<sup>[105]</sup>, Kanada<sup>[106]</sup>, Japan<sup>[107]</sup>, Italien<sup>[108]</sup> und den USA<sup>[109]</sup> PFT im Grundwasser nachweisen können. Dass das Wassernetzwerk, bestehend aus Grundwasser und Oberflächengewässern, nahezu weltweit mit PFT belastet ist, hat auch Auswirkungen auf die Bereitstellung von Trinkwasser. Dieses wird meist aus Grundwasser oder Oberflächengewässern gewonnen. Bei der Aufarbeitung in Wasserwerken ist es bisher nicht möglich, im Rohwasser vorhandene PFT vollständig zu entfernen<sup>[110,111]</sup>. So wurde beispielsweise in Deutschland<sup>[112]</sup>, Spanien<sup>[113]</sup>, Südkorea<sup>[114]</sup>, und China<sup>[111]</sup> PFT in Trinkwasser gefunden. Die Konzentrationen der PFT, meist die Summe aller gemessenen PFT, liegt im unteren  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ -Bereich. Eine Möglichkeit zur PFT-Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung ist der Einsatz von Aktivkohle<sup>[115]</sup>. Die Aktivkohle muss jedoch oft gewechselt werden, da es sonst nach der Sättigung der Aktivkohle kein Rückhalt mehr erfolgt (bei PFOA und PFOS beobachtet<sup>[116]</sup>), so dass das Trinkwasser PFOA und PFOS enthält. Weiterhin besteht das Problem, dass PFT mit verschiedenen Kettenlängen unterschiedlich gut an der Aktivkohle adsorbieren<sup>[117]</sup>. Das PFT ins Trinkwasser gelangen liegt nicht nur daran, dass die meisten Wasserwerke diese nicht quantitativ aus belastetem Rohwasser entfernen können, sondern zum Teil auch daran, dass PFT bei der Wasseraufbereitung erst aus Vorläufersubstanzen entstehen<sup>[118]</sup>.

### 2.4.2. Böden und Sedimente

Die Mobilität und Anreicherung von PFT in Böden und Sedimenten wird von deren Sorptionsverhalten bestimmt. Die Sorption wird durch den Sediment-Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_d$  näher beschrieben:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

$C_s$  ist dabei die Menge der am Feststoff sorbierten PFT in  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  und  $C_w$  gibt die Massenkonzentration der PFT in der flüssigen Phase mit der Einheit  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  an<sup>[119]</sup>. Die Sorption an Böden ist besonders vom Anteil des organischen Kohlenstoffs abhängig. Daher wird auch der  $K_{oc}$ -Wert als Parameter angegeben<sup>[120]</sup>:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

Der Faktor  $f_{oc}$  steht hierbei für den organischen Kohlenstoff im Sorptionsmaterial. Der Verteilungskoeffizient  $K_d$  wird also auf den organischen Kohlenstoff des Sorptionsmaterials normiert. Ahrens et al. haben verschiedene Küstensedimente in Japan untersucht und die  $\log K_{oc}$ -Werte für PFOS =  $3,7 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  und PFOA =  $2,5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  bestimmt.<sup>[88]</sup> In einer weiteren Untersuchung konnten Ahrens et al. nachweisen, dass die Sorption auch von der Kettenlänge abhängig ist<sup>[89]</sup>. PFT der Kettenlängen  $C < 7$  wurden nur in der wässrigen Phase gefunden, PFT mit Kettenlängen zwischen  $C_7 - C_{11}$  konnten in beiden Fraktionen gefunden werden und ab einer Kettenlänge von  $C > 11$  wurden die PFT fast nur noch an den Sedimenten gefunden<sup>[89]</sup>. Durch Simulationsversuch in Lysimetern kamen Gellrich et al. ebenfalls zu dem Ergebnis, dass langkettige PFT relativ stark adsorbieren während die kurzkettigen PFT verhältnismäßig schnell mit dem Sickerwasser durch den Boden ins Grundwasser gelangen<sup>[121]</sup>. Die Verdrängung kurzkettiger PFT von ihren Adsorptionsplätzen durch langkettige PFT konnte ebenfalls beobachtet werden<sup>[121]</sup>. Auch die funktionellen Gruppen scheinen bei der Adsorption eine Rolle zu spielen. So konnten Gellerich et al. feststellen, dass die Perfluorcarbonsäuren schneller desorbieren, als die Perfluorsulfonsäuren gleicher Kettenlänge<sup>[121]</sup>. Higgins et al. untersuchten Klärschlämme und Küstensedimente und fanden neben PFOS auch PFOSA und Perfluoroctansulfonamide in teilweise deutlich höheren Konzentrationen<sup>[122]</sup>. Die beiden letztgenannten Substanzen sind Vorläufermoleküle von PFOS<sup>[122]</sup>. Allgemein gelten Böden und Sedimente für neutrale organische Schadstoffe als Senke. Für PFT scheint dies jedoch nicht so zu sein<sup>[123]</sup>, da diese Stoffe nicht

umgewandelt werden und sich möglicherweise längerfristig wieder mobilisieren lassen.

### 2.4.3. Luft

Da PFT schwer flüchtig sind, erscheint der Transport von PFT über die Atmosphäre unwahrscheinlich. Einige Theorien besagen, dass PFT über Abwässer in die Umwelt gelangen und über die Strömungen der Ozeane überall hin verteilt werden<sup>[49]</sup>. Funde von PFT in arktischem Schnee<sup>[124]</sup>, der keinen Kontakt zum Ozean hat sowie in Eis- und Schneekernen aus Tibet<sup>[125]</sup> können über diesen Weg jedoch nicht erklärt werden. Tatsächlich sind PFT in der Luft nachgewiesen worden<sup>[126]</sup>. Dafür gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Der Ansatz über Vorläufersubstanzen besagt, dass flüchtige perfluorierte Substanzen in der Atmosphäre zu PFT weiterreagieren<sup>[124,127,128]</sup>. Zu diesen Vorläufersubstanzen gehören FTOH, insbesondere 8:2 FTOH<sup>[124,127,128]</sup> und Perfluoralkylsulfonamide<sup>[129]</sup>. Ein weiterer Erklärungsansatz besagt, dass sich PFT in der Atmosphäre an Partikel binden und so transportiert werden<sup>[130]</sup>. Der letzte Erklärungsansatz für PFT in der Atmosphäre macht Meeresaerosole dafür verantwortlich<sup>[49]</sup>. Bei Laboruntersuchungen mit PFT-versetztem Wasser konnten McMurdo et al. PFOA in den gebildeten Aerosolen nachweisen<sup>[131]</sup>. Bekannt ist auch, dass sich anionische Tenside in atmosphärischen Aerosolen finden lassen<sup>[132]</sup> und sich dort anreichern<sup>[133]</sup>. Ob Aerosole PFT über lange Strecken transportieren können ist hingegen noch nicht geklärt<sup>[134]</sup>.

### 2.4.4. Flora

Pflanzen nehmen PFT über den Boden oder mit dem Wasser auf. Dabei werden Carbonsäuren besser aufgenommen, als Sulfonsäuren<sup>[90,91]</sup>. Langkettige PFT akkumulieren bevorzugt in der Wurzel während die kurzkettigen PFT eher in den Pflanzenteilen zu finden sind, die sich über dem Boden befinden<sup>[91,92,135]</sup>. Grund dafür ist, dass die langkettigen PFT eher an organischem Bodenmaterial adsorbieren, während die kurzkettigen PFT wesentlich mobiler sind<sup>[90]</sup>. Stahl et al. haben die Auswirkungen von PFOS und PFOA auf verschiedene Pflanzen untersucht<sup>[136]</sup>. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Bodenbelastung mit PFT die PFT-Belastung der Pflanzen bedingt. Aber selbst wenn der Boden nur eine geringe PFT-Belastung zeigt, nehmen Pflanzen diese Stoffe auf<sup>[136]</sup>. Des Weiteren konnten sie feststellen, dass es sowohl von der

Struktur der PFT, als auch von der Pflanzenart abhängig ist, wieviele PFT aufgenommen, wie sie verteilt und eingespeichert werden<sup>[136]</sup>. Lechner et al.<sup>[137]</sup> und Wen et al.<sup>[138]</sup> kommen in ihren Untersuchungen, die an anderen Pflanzen stattfanden, zu demselben Ergebnis. Letztere vermuten, dass verschiedene Proteine und Lipide der Pflanzen für die Akkumulation und Verteilung verantwortlich sind. So fanden sie heraus, dass Proteine die Akkumulation fördern und Lipide sie hemmen<sup>[138]</sup>.

Zhao et al. haben hydroponisch (ohne Erde) wachsende Pflanzen in, mit N-EtFOSA versetzter Lösung, wachsen lassen. Sie konnten zeigen, dass die Wurzeln der Pflanzen N-EtFOSA (PFOS-Precursor) aufnehmen und dieser Stoff bis zu den Trieben der Pflanzen transportiert wurde. Des Weiteren fanden sie Transformationsprodukte, wie z.B. PFOS<sup>[139]</sup>. Dies deutet darauf hin, dass Pflanzen Vorläufersubstanzen aufnehmen können und durch Metabolisierung Produkte wie PFOS und PFBS entstehen<sup>[139]</sup>.

Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass PFT-haltige AFFF-Lösungsschäume in hohen Konzentrationen auch phytotoxisch sein können. So haben Montagnolli et al. Samen von Salatpflanzen mit AFFF-Lösungen behandelt was dazu führte, dass diese nicht mehr keimten<sup>[140]</sup>. Ob dies nun an den enthaltenen PFT oder anderen Bestandteilen liegt, konnte nicht geklärt werden. Zhou et al. haben die Wirkung von PFOA auf Weizensamen in Bezug auf deren Keimung und Wachstum untersucht mit dem Ergebnis, dass PFOA die Keimung verhindern kann. Dies war jedoch nur bei sehr hohen Konzentrationen von 800 mg·L<sup>-1</sup> der Fall<sup>[141]</sup>.

#### **2.4.5. Fauna**

Aufgrund der Kontaminierung der Gewässer mit PFT (vgl. 2.4.1) ist auch die dort lebende Tierwelt belastet. Giesy et al. untersuchten erstmals 2001 die globale Verteilung von PFOS in marinen Vögeln, Säugetieren und Fischen<sup>[93]</sup>. Kannan et al. widmeten ihre Untersuchungen nur den marinen Säugetieren und konnten Belastungen von bis zu 1520 ng·g<sup>-1</sup> in Blut und Leber finden. Dass die Belastung mit PFT weit verbreitet ist, zeigen auch Untersuchungen an Fischen, Vögeln und Meeressäugern in Europa<sup>[94,142]</sup>. Auch Tiere in Polarregionen, weitab jeder Industrie, zeigen PFT Belastungen. So lassen sich im Blutplasma und den Organen von Eisbären, Seeelefanten und mehreren Möwenarten PFT finden<sup>[95,143,144]</sup>. Aber nicht nur die marinen Tierarten, sondern auch die Landlebewesen sind von der PFT Belastung betroffen. So konnten PFOS und

PFOA in Pandabären<sup>[145]</sup>, PFOS in Waldmäusen<sup>[146]</sup> und verschiedenste PFT in Sibirischen Tigern<sup>[147]</sup> gefunden werden. Untersuchungen an Wölfen zeigte eine wesentlich geringere Belastung mit PFT im Vergleich zu marinen Raubtieren<sup>[148]</sup>. Vergleiche der PFT-Gehalte in Eiern von aquatischen und terrestrisch lebenden Vögeln zeigten keinen Unterschied<sup>[149]</sup>. Bei allen gemessenen PFT-Konzentrationen in Blutplasma und Organen von Tieren ist stets die PFOS-Konzentration am höchsten, völlig unabhängig von Art und Lebensraum der Tiere<sup>[25,94,142,143,150]</sup>. Wie bei Gewässern gilt auch bei Lebewesen, je industrialisierter das Gebiet, umso höher die Belastung<sup>[146,151]</sup>. Sowohl bei aquatischen als auch bei terrestrischen Lebewesen sind die Tiere, die am Ende der Nahrungskette stehen diejenigen, die am stärksten belastet sind<sup>[95,152]</sup>. Dies zeigt, dass Perfluorierte Tenside (besonders ab einer Kohlenstoffkettenlänge von C8) bioakkumulativ sind<sup>[153]</sup>. Weiterhin werden die Sulfonsäuren stärker akkumuliert als die Carbonsäuren gleicher Kettenlänge<sup>[152]</sup>. Während die Bioakkumulation für PFOS hinreichend bekannt ist<sup>[153]</sup>, ist sie bei PFOA recht umstritten<sup>[154,155]</sup>. Um als Bioakkumulativ zu gelten, muss eine Chemikalie laut Anhang XIII der REACH-Verordnung, einen Biokonzentrationsfaktor (BCF)  $> 2000 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$  haben. Bestimmt wird dieser an aquatischen Lebewesen. Für PFOA ergibt sich dann ein BCF von 2 - 570  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$  was Conder et al. zu der Annahme führt, PFOA wäre nicht bioakkumulativ<sup>[154]</sup>. Dabei wurde jedoch nicht beachtet, dass PFOA sehr gut wasserlöslich ist, so dass Fische es über die Kiemen ausscheiden können<sup>[155]</sup>. Landlebewesen haben nicht die Möglichkeit PFOA auf diesem Wege auszuatmen bzw. auszuscheiden. Aus diesem Grunde sollte trotz des niedrigen BCF eine Bioakkumulation nicht für alle Lebewesen ausgeschlossen werden<sup>[155]</sup>.

### 2.4.6. Menschen

Inzwischen sind verschiedene Per- und Polyfluorierte Tenside im Menschen nachweisbar. Für Menschen, die nicht in der PFT-Industrie arbeiten, gilt die Nahrungsaufnahme als Hauptquelle für die Kontamination<sup>[156,157,157]</sup>. Auch Trinkwasser<sup>[72,113,157]</sup> und der Kontakt mit Hausstaub<sup>[157,158]</sup> stellen Quellen für die PFT-Aufnahme dar, wenn auch eine geringere, verglichen mit der täglichen Nahrungsaufnahme<sup>[159]</sup>. Die Konzentration in der menschlichen Leber beträgt wenige  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[96,97]</sup> und im Blutserum mehrere  $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ <sup>[97,98,160]</sup>. Außerdem konnten PFT in Muttermilch gefunden werden, jedoch in deutlich kleineren Konzentrationen als in Leber und Blutserum<sup>[96]</sup>.

### 2.4.7. Vorkommen von 6:2 FTS in der Umwelt

Das Umweltverhalten von 6:2 FTS ist bei weitem nicht so gut untersucht und dokumentiert wie das von PFOA und PFOS. Bekannt ist, dass sich 6:2 FTS genauso wenig von Kläranlagen zurückhalten lässt wie PFOS oder PFOA<sup>[161]</sup>. Schultz et al. haben eine Studie zur Bilanzierung von Fluorverbindungen in einem Klärwerk in den USA durchgeführt. Dabei stellten sie fest, dass die in die Kläranlage fließende Menge an 6:2 FTS, etwa genau der Menge entspricht, die das Klärwerk wieder verlässt<sup>[162]</sup>. Es ist demnach anzunehmen, dass wie bei PFOS und PFOA, der größte Eintrag in die Umwelt über Klärwerke geschieht. Über Kläranlagen gelangt 6:2 FTS danach in Oberflächengewässer. In Flüssen rund um Singapur konnten Konzentrationen zwischen  $7,0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $35,9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  an 6:2 FTS gemessen werden<sup>[163]</sup>. In Deutschland wurde 6:2 FTS ebenfalls in den Abläufen von Klärwerken gefunden<sup>[82]</sup>. Dabei fiel auf, dass der Anteil an 6:2 FTS immer dann hoch war, wenn auch viel industrielles Abwasser in die Kläranlage geleitet wurde. Teilweise betrug der Anteil von 6:2 FTS 30 % von der vorhandenen Gesamt-PFT-Menge<sup>[82]</sup>. In den Wässern der Elbe konnte 6:2 FTS in Konzentrationen zwischen  $< 0,2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $0,96 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  gemessen werden.

Tabelle 6: Konzentrationen von 6:2 FTS in der Umgebung eines Löschübungsplatzes in Norwegen<sup>[164]</sup>

<b>Matrix (Trockenmasse) [<math>\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>6:2 FTS</b>
Boden	612 – 2101
Sediment	7
Sickerwasser	5110 - 6693

Ein weiterer Weg für 6:2 FTS in die Umwelt zu gelangen ist durch die Kontamination mit Feuerlöschwässern<sup>[67,165,166,164,167]</sup>. Messungen in norwegischen Trainingsgeländen, in denen AFFF-Löschschäume genutzt wurden ergaben, dass 6:2 FTS im Boden, im Grundwasser und auch in dort lebenden Regenwürmern gefunden werden konnte<sup>[165]</sup>. Grundwassermessungen in US-amerikanischen Trainingsgeländen ergaben verhältnismäßig hohe Werte. Teilweise wurden dort 6:2 FTS-Konzentrationen von bis zu  $14,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  gefunden<sup>[67]</sup>. Nach einem Löscheinsatz in der Nähe eines Flusses in Kanada wurden in Fischlebern Konzentrationen von  $0,08 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  bis  $0,21 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  gemessen<sup>[166]</sup>. Laut Ahrens et al. lagern sich PFT bei Fischen (untersucht an Barschen)

jedoch nicht bevorzugt in der Leber ab, sondern in den Keimdrüsen<sup>[167]</sup>. 2011 untersuchten Kärman et al. umfangreich die Umgebung eines Löschübungsplatzes in Norwegen (siehe Tabelle 6). Dabei umfasste die Untersuchung sowohl Boden, Wasser und Sedimente, als auch dort lebende Fische, Krabben und Muscheln<sup>[164]</sup>.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich 6:2 FTS kaum in Sedimenten anreichert. Dies konnten Ahrens et al. auch bestätigen, indem sie 6:2 FTS zwar im Porenwasser aber nicht im Sediment fanden<sup>[168]</sup>. Jedoch kommen Nguyen et al. zu dem Schluss, dass Sedimente eine Senke für 6:2 FTS ist<sup>[169]</sup>. Sie bestimmten den  $K_d$ -Wert von 6:2 FTS mit  $631 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Dies liegt deutlich über dem für PFOS bestimmten  $K_d$ -Wert von  $316 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[169]</sup>.

Huset et al. haben in Kanada Sickerwasser aus städtischen Mülldeponien auf PFT untersucht<sup>[170]</sup>. Im Sickerwasser aller Deponien konnten sie 6:2 FTS nachweisen. Die Konzentrationen lagen zwischen  $29 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $370 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Damit war 6:2 FTS das viert häufigste PFT bei diesen Untersuchungen<sup>[170]</sup>. Busch et al. haben in Deutschland mehrere Deponiesickerwässer untersucht<sup>[171]</sup>. 6:2 FTS konnte nicht bei jedem Sickerwasser gefunden werden. Dort wo 6:2 FTS vorhanden war, betragen die Konzentrationen zwischen  $9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $82 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### **2.4.8. Zeitlicher Trend der PFT-Konzentrationen in der Umwelt**

In den Jahren 2000 – 2002 stellte die Firma 3M, einer der großen Hersteller von PFT, die Produktion von PFOS und PFOS-basierten Produkten in Europa und Nordamerika ein. Verschiedene Publikationen zeigen, dass seitdem die Konzentration an PFOS in Mensch und Tier stetig abnimmt<sup>[51,149,172,173]</sup>. Auf der anderen Seite nimmt aber die Konzentration anderer PFT in Lebewesen und der Umwelt zu. So konnten Ahrens et al.<sup>[149]</sup> und Gebbink et al.<sup>[172]</sup> in Untersuchungen an Vogeleiern zeigen, dass die Konzentration an PFCA mit Kettenlängen  $< \text{C}8$  seit Jahren zunimmt. Bei der Untersuchung des Flusses Highland Creek nahe einem stark industrialisiertem Gebiet (Toronto) fanden Meyer et al.<sup>[106]</sup> PFHxA als dominierendes PFT in höheren Konzentrationen als PFOS und PFOA vor. Dies könnte daran liegen, dass PFT mit der Kettenlänge C8 zunehmend durch kürzerkettigere PFT ersetzt werden. Auch bei der Beprobung von Deponiesickerwässern in Vietnam wurden PFT mit Kettenlängen unter und über C8 fast in den selben Konzentrationen gemessen wie PFOA<sup>[174]</sup>. Wang et al. fanden, bei

der Beprobung von Schnee im Himalaya, PFBS in höherer Konzentration als alle anderen gemessen PFT<sup>[125]</sup>. Auch Kirchgeorg et al.<sup>[175]</sup> fanden bei Schneebeobachtungen in den Alpen, dass PFBS den größten Teil der Gesamt-PFT-Konzentration ausmachte. Es lässt sich der Trend erkennen, dass die Konzentration an PFT mit der Kettenlänge C8 in der Umwelt langsam abnimmt, dafür aber der Anteil sowohl mit längeren, als auch mit kürzeren Ketten weiter zunimmt.

Auch in der Verpackungsindustrie und in der Pflegemittelindustrie verzichtet man vermehrt auf PFT mit der Kettenlänge C8. So konnten Zafeiraki et al. bei der Untersuchung von Lebensmittelverpackung weder PFOS noch PFOA finden, dafür aber diverse PFT der Kettenlängen C4 – C7<sup>[176]</sup>. Eine Untersuchung von Körperpflegemitteln ergab, dass verschiedenste PFT mit unterschiedlichen Kettenlängen nachgewiesen wurden<sup>[177]</sup>.

Mittlerweile gibt es weit über 100 Ersatzstoffe für PFOS und PFOA laut US EPA<sup>[178]</sup>. Diese neuen Verbindungen sind jedoch wesentlich schlechter untersucht im Hinblick auf ihr Umweltverhalten und ihre Toxizität<sup>[51]</sup>.

Ein großes Problem, bei der Untersuchung der Verbreitung von Per- und Polyfluorierten Tensiden liegt in der Vorgehensweise bei der Analytik<sup>[179]</sup>. Bei der meist, aufgrund von sehr niedrigen Ionenkonzentrationen, angewendeten Target-Analytik wird gezielt nach bestimmten Substanzen gesucht. Dabei werden in der Regel aber fluororganische Substanzen anderer Verbindungsklassen, verschiedene Homologe und Isomere, genauso wie diverse Transformationsprodukte und Vorläufersubstanzen nicht erfasst<sup>[179]</sup>. Aus diesem Grunde wird an der Entwicklung eines Summenparameters für PFC gearbeitet. Analog zum AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene) soll ein AOF (adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) entwickelt werden<sup>[179]</sup>.

## 2.5. Rechtliche Bestimmungen

Von der OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) wurde PFOS 2002 als PBT-Stoff klassifiziert<sup>[13]</sup>. Dies bedeutet, dass PFOS sich persistent, bioakkumulativ und toxisch verhält. Weiterhin wurden im Jahr 2009 PFOS samt Derivate als POP-Stoffe (persistent organic pollutants) in die Stockholmer Konvention aufgenommen<sup>[180]</sup>. Eine Klassifizierung als POP-Stoff bedeutet für Europa, dass PFOS in der EU weder verwendet, noch in Verkehr gebracht werden darf. Es gibt jedoch auch Ausnahmeregelungen: eine davon besagt, dass PFOS weiterhin als Netzmitteln in

Hartverchromenden Galvaniken eingesetzt werden darf, mit der Voraussetzung, dass die „besten verfügbaren Techniken“ eingesetzt werden, um die Emissionen von PFOS zu verringern oder gar zu verhindern<sup>[180]</sup>. Weiterhin wurde PFOA für die Aufnahme in die POP-Verordnung vorgeschlagen<sup>[181]</sup> und inzwischen hat die EU-Kommission beschlossen, dass PFOA und ihre Derivate ab Juli 2020 nicht mehr hergestellt und in den Verkehr gebracht werden dürfen, wobei es auch hier Ausnahmeregelungen für bestimmte Anwendungen gibt<sup>[182]</sup>.

### 2.6. Grenz-, Richt- und Leitwerte für PFT

Anhand verschiedener, in Tierversuchen ermittelter Daten, wurde ein TDI-Wert (*tolerable daily intake*) von  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , sowohl für PFOS als auch PFOA errechnet<sup>[183]</sup>. Die Trinkwasserkommission (TWK) hat, nachdem im Jahre 2006 erhöhte PFOA-Werte im Trinkwasser in NRW gefunden wurden, einen lebenslang duldbaren Leitwert von  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  für die Summe von PFOS und PFOA festgesetzt, sowie einen Zielwert von  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  empfohlen<sup>[184]</sup>. Der Trinkwasserleitwert ( $\text{TW}_{\text{LW}}$ ) liegt inzwischen für beide Verbindungen bei  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[185]</sup>. Mit der Richtlinie (EU) 2020/2184 wird es erstmals Grenzwerte für Perfluorierte Tenside im Trinkwasser geben, sobald die Richtlinie in nationales Recht umgesetzt worden ist.

### 2.7. Ersatzstoffe für PFOS

Die in Kapitel 2.5. dargelegten rechtlichen Bestimmungen und damit zukünftigen Einschränkungen des Gebrauchs der beiden Leitsubstanzen PFOS und PFOA führten dazu, dass diese in Nordamerika und Europa weniger eingesetzt wurden<sup>[186]</sup>. Für die Anwendungen, bei denen der Gebrauch von PFOS und PFOA notwendig war, mussten Alternativen gefunden werden. Typische Ersatzstoffe sind polyfluorierte Verbindungen, wie Fluortelomeralkohole<sup>[187]</sup>. Weitere Substanzen, die als Alternativen dienen sind: kürzerkettige perfluorierte Tenside wie das PFBS und perfluorierte Etherverbindungen<sup>[187]</sup>. Aber auch die Alternativen zu PFOS und PFOA sind nicht unbedenklich. Obwohl PFBS wesentlich weniger toxisch und weniger bioakkumulativ als PFOS<sup>[188]</sup> ist, bleibt das Problem der Persistenz bestehen<sup>[187]</sup>.

PFOS und PFOA sind sehr gut untersucht in Hinblick auf ihre Toxizität und ihr Umweltverhalten. Für die Ersatzsubstanzen wie z.B. 6:2 FTS gilt dies jedoch nicht. Dies ist

problematisch, da viele Substanzen in die Umwelt gelangen, über deren Umweltverhalten wenig bis gar nichts bekannt ist. Beispielhaft dafür sind die Ersatzstoffe für PFOS in AFFF-Löschschäumen. Verschieden lange per- oder polyfluorierte Kohlenstoffketten, kombiniert mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, ergibt eine Vielzahl an neuen Molekülen, die in die Umwelt entlassen werden<sup>[164]</sup>. Bei der Analyse von AFFF-Feuerlöschschäumen konnten über 20 verschiedene Verbindungen gefunden werden<sup>[189]</sup>. Wie sich diese Verbindungen in der Umwelt verhalten und wie sie toxisch einzuordnen sind ist derzeit kaum geklärt<sup>[190]</sup>. Bekannt ist, dass auch die polyfluorierten Tenside z.T. toxisch und bioakkumulativ sind<sup>[191,192]</sup>. Des Weiteren konnten auch Verbindungen in Fischen gefunden werden, mit denen sie *nicht* in Kontakt gekommen sind. Bei diesen Untersuchungen wurden Fische in einem Tank gehalten, durch den permanent mit AFFF-Lösungen versetztes Wasser geleitet wurde. Mit welchen Substanzen die Fische dabei in Kontakt kommen war bekannt. Das bei den späteren Untersuchungen der Fische Substanzen gefunden wurden, die nicht in der Lösung enthalten war zeigt, dass aufgenommene Verbindungen von PFT im Fisch biotransformiert werden<sup>[192]</sup>.

## 2.8. Behandlung von PFT-haltigen Prozess- und Abwässern

Wie in Kapitel 2.4 bereits dargestellt, gibt es nahezu keine natürlichen Senken für PFT. Die Ozeane und dortigen Sedimente gelten zwar als natürliche Senke<sup>[49,123]</sup>, jedoch werden die PFT dort nicht abgebaut, sondern akkumulieren lediglich. Daher ist es wichtig, den Eintrag von PFT in Gewässer zu verhindern. Eine der Hauptquellen für den Eintrag von Per- und Polyfluorierte Tenside in natürliche Gewässer sind nach aktuellem Wissensstand Klärwerke<sup>[193]</sup>. Aus diesem Grund sind Abwasserbehandlungsmethoden, die PFT aus dem Abwasser entfernen dringend notwendig. Die aktuellen konventionellen Abwasserbehandlungsmethoden sind meistens nicht ausreichend, um PFT belastetes Abwasser von diesen Stoffen zu reinigen<sup>[193]</sup>. Eine effektive Abtrennung von PFT aus Abwässern benötigt spezielle Methoden, die am besten in den Betrieben im Teilstrom durchgeführt werden. Verfahren zur Behandlung von PFT-haltigen Abwässern werden in die Kategorien rückhaltende und abbauende Verfahren eingeteilt<sup>[194]</sup>.

### 2.8.1. Rückhaltende Verfahren

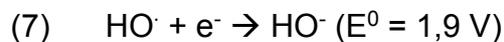
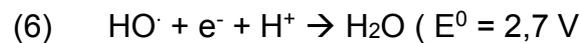
Zu den rückhaltenden Verfahren zählen die Adsorption und die Membranfiltration. Für PFOS kann z.B. ein großer Rückhalt durch die Anwendung von Membrantechnologien wie Umkehrosmose<sup>[195]</sup> und Nanofiltration<sup>[196]</sup> erreicht werden. Diese Verfahren sind jedoch sehr aufwändig, da u.a. das Membranfouling durch hohen technischen Aufwand verhindert werden muss<sup>[196]</sup>. Aktueller Stand der Technik zur Behandlung von mit PFT belasteten Wässern sind Anionenaustauscher und Adsorption an Aktivkohle<sup>[7]</sup>. Sowohl pulverförmige Aktivkohle (PAC), als auch Aktivkohlegranulat (GAC) sind in der Lage, PFT durch Adsorption zu binden<sup>[197,198]</sup>. Dabei binden langkettige PFT (PFOA, PFOS, PFNA) stärker als kürzerkettige PFT (PFBA, PFBS)<sup>[197,199]</sup>. Es kann jedoch zur Konkurrenz um Adsorptionsplätze mit anderen organischen Verbindungen kommen, sofern diese ebenfalls im Abwasser enthalten sind<sup>[7]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit PFT aus Wässern zu eliminieren ist die Nutzung von Anionenaustauschern<sup>[200,201]</sup>. Dies bietet sich an, da PFT aufgrund ihres niedrigen  $pK_s$ -Wertes<sup>[8,16]</sup> in Wasser anionisch vorliegen. Untersuchungen mit PFBS und PFOS zeigten, dass diese nahezu irreversible an den Anionenaustauscher gebunden waren<sup>[202]</sup> d.h. mit Regenerierungsmittel wie wässrige Natriumchlorid- oder Natriumhydroxidlösungen konnten sich nicht eluiert werden. Für PFOS zeigte sich zudem, dass mehr PFOS an den Anionenaustauscher adsorbierte als Chloridionen von diesem freigesetzt wurden. Dies spricht dafür, dass die Ionenbindung nicht die einzige Wechselwirkung ist, die zwischen PFOS und dem Anionenaustauscher stattfindet. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass die PFT adsorbiert an den Anionenaustauschern vorliegen. Diese sollten bei erschöpften Tauschern der Sondermüllverbrennung zugeführt werden. Nur durch eine Hochtemperaturverbrennung lassen sich die organischen fluorierten Substanzen vollständig (Spaltung der C-F-Bindung) abbauen<sup>[54,55]</sup>. Computersimulationen von Tsang et al. zeigen, dass zur Verbrennung von fluorierten Molekülen (perfluoriertes Methan und Ethan) eine Temperatur von 627 bis 927 °C benötigt wird. Sie weisen darauf hin, dass es zur Bildung von Nebenprodukten kommen kann, die aber nicht weiter untersucht wurden<sup>[203]</sup>. Vecitis et al. berichten davon, dass PFOS bei 600 °C zu 99 % abgebaut wird<sup>[194]</sup>. Ob PFOS und PFOA tatsächlich mineralisiert oder nur teilweise abgebaut werden, geht aus den Studien nicht hervor. Des Weiteren gibt es keine Studien darüber, ob PFT unter den realen Bedingungen der Sondermüllverbrennung tatsächlich mineralisiert werden.

Daneben gibt es auch noch weitere Möglichkeiten PFT zu adsorbieren, die aber bisher keine größere technische Bedeutung haben. Dazu zählen: die Adsorption an Organomontmorilloniten (Natrium-Aluminium-Silikat)<sup>[204]</sup>, die Adsorption an fluorierten Rezeptoren auf Amid-Basis<sup>[205]</sup> oder an molekular geprägten Polymeren<sup>[200]</sup>.

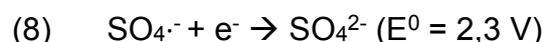
### 2.8.2. Abbauende Verfahren

Advanced oxidation processes (AOP) sind Verfahren, um stabile Substanzen abzubauen<sup>[194]</sup>. Unter AOP sind verschiedene Methoden zusammengefasst, die Hydroxylradikale, Sauerstoffatome, Sulfatradikale oder Ozon zum Abbau von Substanzen nutzen<sup>[206]</sup>. Obwohl mit Hydroxylradikalen viele organische Verbindungen abgebaut werden können, reagieren diese nicht mit Perfluorierten Tensiden<sup>[194,207]</sup>. Hydroxylradikale können entweder über eine Wasserstoffabstraktion oder einen direkten Elektronentransfer mit dem abzubauenen Molekül reagieren, wobei ersteres thermodynamisch begünstigt ist (6)<sup>[194]</sup>:



Da perfluorierte Tenside in wässrigem Medium überwiegend anionisch vorliegen, gibt es in diesem Fall kein Wasserstoffatom, an dem das Hydroxylradikal angreifen könnte<sup>[194]</sup>. Aus diesem Grunde sind perfluorierte Tenside durch AOP-Methoden nicht abbaubar<sup>[207]</sup>. Einzig die Sonolyse stellt eine Ausnahme dar<sup>[208]</sup>.

Eine Möglichkeit zum Abbau von Perfluorierten Tensiden (nicht jedoch PFOS) ist die Reaktion mit Sulfatradikalen. Dabei entstehen kürzerkettige PFCA als Abbauprodukte<sup>[209]</sup>. Die Sulfatradikale reagieren durch direkten Elektronentransfer zu Sulfat (8)<sup>[194]</sup>.



Das Redoxpotential ist mit 2,3 V höher als das des Hydroxylradikales (1,9 V), so dass das Sulfatradikal das stärkere Oxidationsmittel darstellt.

Laut Vecitis et al. ist die Sonolyse ein Verfahren mit dem es gelingt, PFOS und PFOA vollständig zu mineralisieren<sup>[208]</sup>. Durch hochfrequenten Ultraschall werden kleinste Gasblasen in der Lösung erzeugt, bei deren Kollabieren Temperaturen von über 3727 °C im Dampf<sup>[210]</sup> und 727 °C an der Phasengrenzfläche<sup>[211]</sup> entstehen. Die PFT werden dabei durch direkte Pyrolyse zu CO, CO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> abgebaut oder durch die aufgrund der hohen Temperaturen entstehenden Radikale (gilt jedoch nicht für PFOS)<sup>[208]</sup>. Moriwaki et al. konnten bei der Sonolyse von PFOA und PFOS keine Mineralisierung feststellen, sondern nur den Abbau zu kürzerkettigeren Verbindungen<sup>[212]</sup>. Der PFT-Abbau durch Sonolyse wurde auch an kontaminiertem Grundwasser untersucht<sup>[213]</sup>. Die anderweitigen organischen Bestandteile im Grundwasser haben dabei nur einen sehr geringen Einfluss auf den Abbau<sup>[213]</sup>.

### 2.8.3. Reinigung von 6:2 FTS belastenden Wässern

Die Wirkung verschiedener AOP-Methoden auf den chemischen Abbau von 6:2 FTS wurden umfangreich untersucht<sup>[214]</sup>. Auf die verschiedenen AOP Methoden reagierte 6:2 FTS sehr unterschiedlich. Als effizienteste Methoden stellten sich die Behandlung mit UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> bei pH 11 heraus<sup>[214]</sup>. Der Abbau bis hin zur vollständigen Mineralisierung läuft dabei folgendermaßen ab: Als erstes wird die Bindung zwischen dem  $\alpha$ -C-Atom und der Sulfonatgruppe gespalten. Daraufhin folgt eine Carboxylierung und anschließend wird nach und nach eine CF<sub>2</sub>-Einheit abgespalten<sup>[214]</sup>. So kann bei der Behandlung von 6:2 FTS (Anfangskonzentration: 45 mg·L<sup>-1</sup>) mit UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein vollständiger Abbau innerhalb von 120 Minuten erreicht werden, wobei eine Fluoridausbeute von 97 % erreicht wird. PFOS hingegen ist bei diesen Bedingungen vollkommen stabil und wird nicht abgebaut<sup>[207]</sup>. Für die alkalische Ozonierung lassen sich nach 120 Minuten Behandlungszeit noch 13 % der Anfangskonzentration an 6:2 FTS finden<sup>[214]</sup>. Bei den anderen eingesetzten Verfahren (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, und Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) zeigte sich nur ein sehr geringer Abbau<sup>[214]</sup>. Von Zhuo et al.<sup>[215]</sup> wurde der elektrochemische Abbau von 6:2 FTS an einer Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anode untersucht. Bei einer Versuchsdauer von 3,5 Stunden und 5 V konnte ein Abbau von fast 27 % beobachtet werden<sup>[215]</sup>. Im Vergleich dazu wurde auch ein perfluoriertes Tensid (PFOS) mitunter sucht mit dem Ergebnis, dass es sich auf diese Art und Weise nicht abbauen lässt<sup>[215]</sup>. Auch der biologische Abbau von 6:2 FTS wurde mehrfach untersucht, mit unterschiedlichen Ergebnissen. So konnte die Biotransformation von 6:2 FTS in Anwesenheit von

*Escherichia coli* und *Bacillus subtilis* festgestellt werden<sup>[9]</sup>. Key et al.<sup>[216]</sup> haben den Abbau von 6:2 FTS durch Pseudomonasbakterien unter aeroben und schwefelarmen Bedingungen untersucht. Sie konnten dabei  $(1,42 \pm 0,04)$  mol Fluorid pro Mol 6:2 FTS nachweisen. Offensichtlich wird 6:2 FTS zumindest teilweise von Pseudomonaden abgebaut<sup>[216]</sup>. Van Hamme et al.<sup>[217]</sup> untersuchten den Abbau von 6:2 FTS durch Bakterien der Gattung *Gordonia*. Sie konnten nachweisen, dass 6:2 FTS in verschiedenen Schritten bis hin zur 5:3 Fluortelomercarbonsäure (5:2 FTCA) abgebaut wurde<sup>[217]</sup>. Einen mikrobiellen Abbau von 6:2 FTS hin zu Perfluorcarbonsäuren mit Kettenlängen zwischen C5 und C6 konnten Wang et al.<sup>[218]</sup> bei Untersuchungen an Klärschlammproben feststellen. Hierbei handelte es sich um einen sehr langsamen Abbau, da nach 90 Tagen noch über 93 % der Anfangskonzentration von 6:2 FTS vorhanden waren<sup>[218]</sup>. In einer Studie, in der Klärschlämme mit closed-bottle Tests untersucht wurden konnte kein Abbau von 6:2 FTS festgestellt werden, weder unter aeroben noch unter anaeroben Bedingungen<sup>[219]</sup>.

## 2.9. Verchromende Galvanik

### 2.9.1. Verwendung von PFT in verchromenden Galvaniken

Bei der galvanischen Verchromung wird das Wasser des Elektrolyten durch die angelegte Spannung (6 V) gespalten, so dass gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff entstehen<sup>[220,221]</sup>. Dadurch bilden sich Gasblasen im Elektrolyten, die aufsteigen und an der Oberfläche zerplatzen<sup>[220]</sup>. Da meist Chrom(VI)-haltige Elektrolyten bei der Verchromung verwendet werden<sup>[222]</sup>, entsteht bei diesem Vorgang ein gesundheitsschädlicher Sprühnebel der Chrom(VI)-Aerosole enthält<sup>[221–223]</sup>. Chrom(VI) ist als krebserzeugender Stoff der Klasse I klassifiziert<sup>[222]</sup>. Perfluorierte Tenside, meistens PFOS, wurden früher in nahezu allen Galvaniken als schaubildendes Netzmittel verwendet<sup>[221]</sup>. Sie bilden einen dünnen Schaumteppich auf dem Elektrolyten<sup>[221]</sup> und sollen so den Austrag von Chrom(VI)-Aerosolen verhindern und damit zum Arbeitsschutz beitragen<sup>[223]</sup>.

Versuche, das Austragen der Aerosole mechanisch zu verhindern (durch verschiedene Abdeckmittel wie z.B. Bälle), wurden als unpraktisch verworfen, da die Wiederauffüllung des Galvanikbeckens behindert wird<sup>[220]</sup>. Es gibt jedoch einige Galvaniken, die diese Technik anwenden.

## 2.9.2. Alternativen für PFOS in verchromenden Galvaniken

In Deutschland hat sich 6:2 FTS als PFOS-Alternative in Galvaniken durchgesetzt<sup>[224]</sup>. Aber auch diese Substanz ist nicht unproblematisch (siehe Kapitel 2.1.3, 2.4.7. und 2.8.3). Nachteilig ist zudem, dass 6:2 FTS im Gegensatz zu PFOS nicht über lange Zeit den Bedingungen im Galvanikbad stand hält<sup>[7,66]</sup>. Daher muss regelmäßig nachdosiert werden, was wiederum dazu führt, dass wesentlich größere Mengen von 6:2 FTS und entsprechenden Abbauprodukten über das Abwasser in die Umwelt gelangen können.

In China wird als Alternative für PFOS eine Substanz namens F-53B (C<sub>8</sub>ClF<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SK) eingesetzt (siehe Abbildung 5)<sup>[225]</sup>.

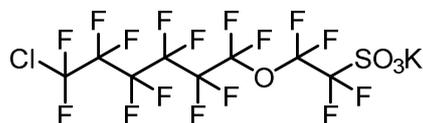


Abbildung 5: F-53B

Untersuchungen zeigen jedoch, dass dieser Stoff für aquatische Lebensformen toxisch ist<sup>[225]</sup>. Aufgrund seiner ähnlichen Struktur zu PFOS verhält es sich auch vergleichbar z.B. in Hinblick auf die Persistenz<sup>[225]</sup>. Aus diesen Gründen ist es fraglich, PFOS dauerhaft durch F-53B zu ersetzen.

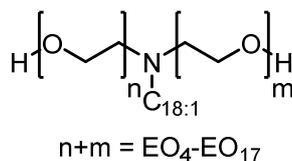


Abbildung 6: Ethoxyliertes Oleylamin

Auch fluorfreie Substanzen wurden daraufhin untersucht, ob sie in Chrom(VI)-elektrolyten eingesetzt werden können. Dabei handelte es sich z.B. um ethoxylierte Oleylamine (siehe Abbildung 6, vorherige Seite)<sup>[226]</sup>.

Bei dem Einsatz des Netzmittels zeigte sich, dass weder die Prozesssicherheit gefährdet war noch die Qualität der Endprodukte negativ beeinflusst wurde. Als Nachteil stellte sich jedoch heraus, dass die Verbindung kontinuierlich im Chrom(VI)elektrolyten

abgebaut wird und damit auch ständig nachdosiert werden muss. Dies führt zur Anreicherung von Abbauprodukten im Elektrolyten, die die Qualität der Verchromung negativ beeinflussen können<sup>[226]</sup>. Als Abbauprodukte werden verschiedene Dicarbonsäuren und Acetate nachgewiesen<sup>[226]</sup>. Dies ist wahrscheinlich ein Grund für die beobachtete verstärkte Korrosion der Bleianode, die in der Folge öfter ausgetauscht werden müssen<sup>[226]</sup>. Es gibt jedoch Bestrebungen, die Bleianoden in der Verchromung durch plattinierte Titananoden zu ersetzen<sup>[227]</sup>. Sollten diese Anoden sich durchsetzen müsste erneut untersucht werden, wie diese sich mit den ethoxylierten Oleylaminen vertragen.

### **2.9.3. Reinigungsverfahren für Abwasser in galvanischen Betrieben**

Für die Reinigung von Prozess- und Abwässern aus verchromenden Galvaniken werden zur Zeit hauptsächlich Anionenaustauscher genutzt<sup>[66,202]</sup>. Dies ist jedoch keine zufriedenstellende Lösung. Prozesswässer der Galvanik sind sehr salzhaltig, so dass es zur Konkurrenz der Anionen, (Sulfat und Chromat) um die Adsorptionsplätze der Anionenaustauscher kommt<sup>[66,202]</sup>. Es werden Anionenaustauscherplätze, an die PFT binden könnten, mit anderen Anionen besetzt, so dass die theoretisch berechneten Kapazitäten in der Praxis bei weitem nicht erreicht werden. Zudem sind die mit PFT beladenen Anionenaustauscher in den Betrieben kaum regenerierbar<sup>[228]</sup> und müssen daher nach verhältnismäßig kurzer Betriebsdauer ersetzt werden. Die Adsorber müssen anschließend einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden (vergl. Kapitel 2.8.1.), was mit hohen Kosten und dem Verlust an Ressourcen verbunden ist. Trotz dieser Nachteile sind Anionenaustauscher im Moment das Mittel der Wahl, um Prozessabwässer aus verchromenden Galvaniken zu reinigen<sup>[66,202]</sup>, da es derzeit an praxistauglichen Alternativen mangelt.

## **2.10. Aerosole**

Bei der ABE ist die Bildung von Aerosolen für die Eliminierung der PFT aus wässrigen Lösungen verantwortlich.

Aerosole sind heterogene Gemische aus flüssigen oder festen Partikeln in einem Gas. Ihre Größe reicht von wenigen Nanometern bis hin zu 100 Mikrometern<sup>[229]</sup>.

### 2.10.1. Aerosolgenerierung

Die Bildung von Aerosolen in Flüssigkeiten kann allgemein in drei Schritte unterteilt werden<sup>[230]</sup>:

- Entstehung der Gasblasen
- Aufstieg der Gasblasen durch die Lösung
- Kollabieren der Gasblasen an der Oberfläche der Lösung und in Folge dessen: Entstehung der Aerosole

Sobald eine Gasblase in einer Flüssigkeit aufsteigt und die Flüssigkeitsoberfläche erreicht, bildet sich ein dünner Film oberhalb der Gasblase. Die Lebensdauer und Stabilität dieses Films wird durch mehrere Faktoren beeinflusst, wie beispielsweise von der Tensidkonzentration, der Oberflächendiffusion und der Oberflächenspannung<sup>[231]</sup>. Reißt dieser Film, werden viele kleine Tröpfchen freigesetzt. Je nach Form und Größe der Gasblase können dabei zwei Mechanismen ablaufen<sup>[232]</sup>. Zum einen können Tröpfchen als Jet Drops, zum anderen als Film Drops entstehen<sup>[233]</sup>. Film Drops entstehen, sobald der dünne Wasserfilm reißt<sup>[233,234]</sup>. Wenn danach der Hohlraum der vorherigen Gasblase kollabiert, fällt die Flüssigkeit an den Seiten herunter und steigt mittig wieder als Flüssigkeitsstrahl auf. Dieser zerfällt schließlich und bildet so eine Reihe von Tröpfchen, die Jet Drops genannt werden<sup>[233,234]</sup>.

Die Entstehung von Film Drops wurde erstmals von Knelman et al. beobachtet<sup>[235]</sup>. Die Anzahl der entstehenden Film Drops ist von der Größe der Gasblase abhängig und steigt mit deren Größe an<sup>[234]</sup>. Film Drops selbst können in ihrer Größe stark variieren<sup>[234]</sup>. So haben sie mindestens einen Durchmesser von  $0,08 \mu\text{m}$ <sup>[236]</sup>, können aber auch Größen von bis zu  $240 \mu\text{m}$ <sup>[237]</sup> erreichen, abhängig von der Größe der platzenden Gasblase. Die meisten Film Drops sind jedoch kleiner als  $4 \mu\text{m}$ <sup>[238]</sup>. Es können bis zu mehreren hundert Film Drops pro Blase entstehen<sup>[234,239]</sup>.

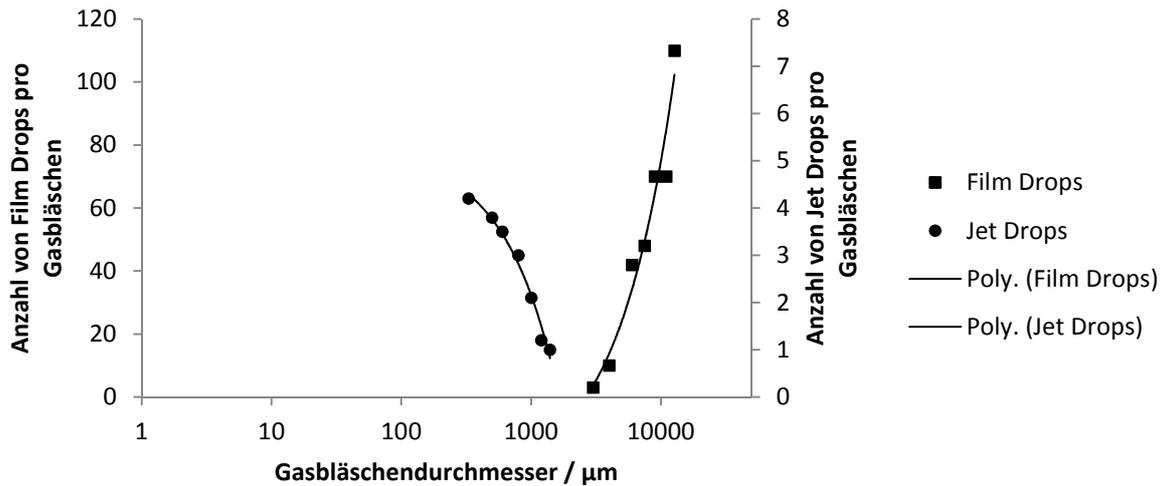


Abbildung 7: Einfluss des Durchmessers der kollabierenden Gasbläschen auf die Anzahl der gebildeten Film Drops und Jet Drops<sup>[240]</sup>

Die ersten, die sich das Größenverhältnis Gasblase zu Jet Drop anschauten waren Kientzler et al.<sup>[241]</sup>. Ihre Untersuchungen ergaben, dass die Größe der Jet Drops ungefähr 1/10 der ursprünglichen Gasblase betragen. Neuere Untersuchungen ergaben, dass der erste Jet Drop ca. 1/10 des Gasblasendurchmessers der berstenden Gasblase beträgt, die darauffolgenden, welche nicht so hoch ausgestoßen werden, sind jedoch immer größer<sup>[234,242]</sup>. Bei der genauen Messung der entstehenden Jet Drops einer 370 µm großen Gasblase stellte Blanchard<sup>[243]</sup> fest, dass die beobachteten sechs Jet Drops folgende Durchmesser hatten: 34 µm , 38 µm, 27 µm , 27 µm, 50 µm und 62 µm . Der erste Jet Drop entsprach in seiner Größe der 1 zu 10 Regeln. Es stellte sich jedoch heraus, dass der zweite Jet Drop größer war als der erste. Der dritte und vierte waren dann wiederum kleiner, Jet Drop fünf und sechs waren mit Abstand die größten<sup>[243]</sup>. Somit gibt es die 1 zu 10 Regel, welche jedoch nur für Gasblasen, deren Durchmesser < 500 µm betragen, gilt<sup>[243]</sup> und in einem Temperaturbereich von 22 °C – 26 °C<sup>[243]</sup>. Für die nachfolgenden Jet Drops gibt es laut Literatur keine Gesetzmäßigkeit. Sowohl die Größe der Jet Drops als auch die Höhe ihrer Ausstoßung sind temperaturabhängig. Beides wird mit sinkender Wassertemperatur größer<sup>[243]</sup>. Es entstehen 1 – 10 Jet Drops pro kollabierender Gasblase<sup>[244]</sup>. Je kleiner die Gasblase, umso mehr Jet Drops werden gebildet<sup>[244]</sup>. Die Höhe mit der die Jet Drops ausgestoßen werden steigt mit Größe der Gasblase an<sup>[244]</sup>. Ab einer Gasblasengröße von 2 mm nimmt die Ausstoßungshöhe wieder ab und ab einer Größe von 7 – 8 mm werden keine Jet Drops

mehr gebildet<sup>[244]</sup>. Abbildung 7 zeigt das Verhältnis des Durchmessers der Gasblase zu der Menge entstehender Film und Jet Drops.

Für die Bildung von Film Drops gibt es einen kritischen Durchmesser der 1-2 mm beträgt<sup>[234,245]</sup>. Unterhalb dieses Durchmessers werden keine Filmdrops bzw nur sehr wenige gebildet<sup>[234]</sup>. Die Anzahl der Film Drops steigt, mit steigender Gasblasengröße, während die Bildung von Jet Drops abnimmt<sup>[240]</sup>.

Die Anzahl der entstehenden Gasblasen und deren Größe sind von weiteren Faktoren abhängig. Laut Slauenwhite et al. spielen dabei die Ionenstärke, die Oberflächenspannung, Viskosität/Dichte und die Fähigkeit der Ionen, Wasserstrukturen zu bilden bzw. zu brechen eine Rolle<sup>[246]</sup>.

Die Anreicherung chemischer Substanzen ist bei Film und Jet Drops unterschiedlich<sup>[247]</sup>. Auf dem Weg zur Flüssigkeitsoberfläche sammeln sich an den Gasblasen oberflächenaktive Substanzen, sowohl gelöste, als auch Feststoffe, an<sup>[244,248]</sup>. Wenn die Gasblasen die Flüssigkeitsoberfläche erreichen und zerplatzen werden die an der Grenzfläche befindlichen Substanzen, über die Film und Jet Drops als Aerosole in die Umgebung emittiert<sup>[244]</sup>.

### 2.10.2. Gasblasengenerierung

Um Gasblasen in Lösungen zu generieren gibt es verschiedene Wege. Eine Möglichkeit ist, Gas über Druck durch Poren oder Kapillaren in eine Lösung zu leiten. Dies ist die konventionelle Herangehensweise bei der ABE. Einen großen Einfluss auf die Generierung der Gasblasen hat dabei der Volumenstrom, da durch diesen die Dispersion des Gases in der Flüssigkeit bestimmt ist<sup>[249]</sup>. Diese Dispersion entsteht hier aufgrund der Oberflächenspannung des Wassers<sup>[249]</sup>, hängt aber auch von folgenden Parametern ab<sup>[250]</sup>:

- Physikalischen (z.B. Druck, Temperatur)
- Geometrischen (z.B. Volumen, Lochdurchmesser, -anzahl)
- Chemischen (z.B. Ionenstärke)

Den stärksten Einfluss auf die Größe der gebildeten Primärgasblasen hat der Volumenstrom<sup>[250]</sup>. Bei der Gasblasengenerierung wird dabei zwischen drei verschiedenen Mechanismen unterschieden, welche in Abbildung 8 dargestellt sind.

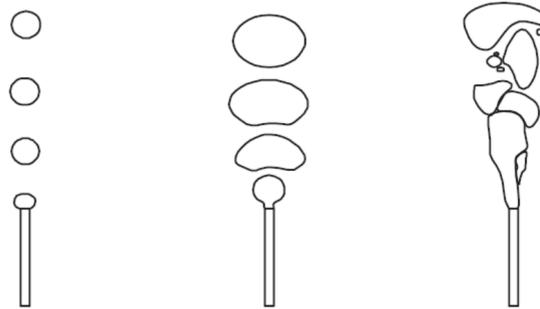


Abbildung 8: Verschiedene Mechanismen der Blasengenerierung nach Gnotke<sup>[251]</sup>; von links nach rechts.: Einzelblasenbildung, Blasengasen, Strahlgasen

Der Mechanismus der Einzelblasenbildung tritt nur bei verhältnismäßig kleinen Volumenströmen ein. Blasengasen entsteht bei etwas höheren Gasdurchsätzen. Hierbei bilden die Gasblasen eine Art Kette, wobei die Gasblasen sich gegenseitig beeinflussen. Die Größe der Gasblasen hängt vom Volumenstrom ab. Überschreitet der Volumenstrom einen bestimmten Wert, können sich keine einzelnen voneinander getrennten Gasblasen mehr ausbilden. Die Gasblasen verschmelzen schon direkt beim Eintritt des Gases in die Flüssigkeit miteinander. Statt einzelner Gasblasen entsteht ein Gasstrahl. Dieser Gasstrahl zerfällt schließlich durch turbulente Strömungen in der Flüssigkeit. Dabei entstehen Gasblasen, mit einer großen Blasengrößenverteilung<sup>[250]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit Gasblasen in Flüssigkeiten einzubringen besteht über die Verwendung eines statischen Mischers. Statische Mischer sind Strömungskanäle, in die mehrere feststehende Mischelemente eingebaut sind<sup>[252]</sup>, die als einzelne Elemente oder in Gruppen zusammengefasst um  $90^\circ$  versetzt sind<sup>[253]</sup>. Für das Durchmischen der durchfließenden Produktströme wird die Strömungsenergie genutzt<sup>[253]</sup>. Durch die Leit- bzw. Mischelemente wird der durchfließende Flüssigkeitsstrom aufgeteilt, verlagert und die einzelnen Teilströme wieder zusammengeführt<sup>[252]</sup>. Je mehr Mischelemente in dem statische Mischer verbaut sind, umso öfter erfolgen diese Mischvorgänge und umso höher wird die Mischgüte<sup>[252]</sup>. Im Falle des Mischens einer Flüssigkeit mit einem Gas werden die Gasblasen an jedem Mischelement in kleinere Gasblasen zerschlagen. So ist es über die Anzahl der Mischelemente möglich, sehr kleine Gasblasen zu erzeugen. Der große Vorteil von Statischen Mixern gegenüber dynamischen Mixern (Rührwerk) ist deren raum- und kostensparende Bauweise (In-line-Mischer)<sup>[252,253]</sup>. Sie können einfach in vorhandene Rohrleitungen eingebaut werden, während dynamische Mischer einen Motor benötigen und an einem bestimmten

Ort platziert werden müssen. Dadurch, dass die Konstruktion keine bewegten Teile enthält, minimieren<sup>[252,253]</sup> sich der Wartungsaufwand, sowie der Verschleiß. Der statische Mischer ist somit langlebig und sehr robust.

Andere Wege der Gasblasengenerierung sind z.B. die Sonolyse und die Elektrolyse. Beide Verfahren wurden jedoch für die Aerosol-basierte Eliminierung verworfen. Bei der Elektrolyse ist es nicht möglich, die Bedingungen konstant und reproduzierbar einzustellen (Die Matrix ändert sich dauernd durch Lösen der Elektrode, hohe Spannung führt zu chemischen Reaktionen in der Lösung). Weiterhin ist das Verfahren infolge des hohen Stromverbrauchs nicht ökonomisch. Bei der Sonolyse kann es zum Abbau von PFT kommen<sup>[208]</sup>, was aufgrund der angestrebten Wiederverwendung der Tenside ungünstig wäre. Weiterhin ist die Sonolyse ebenfalls energieintensiv und damit nicht ökonomisch.

### **2.10.3. Aerosolbasierte Eliminierung**

Die Aerosol-basierte Eliminierung (ABE) von per- und polyfluorierten Tensiden ist ein Verfahren, das an der Bergischen Universität Wuppertal entwickelt wurde. Dabei werden Per- und Polyfluorierte Tenside in wässrigen Lösungen durch den Eintrag von Gas und anschließendem Kollabieren der Gasblasen an der Flüssigkeitsoberfläche als Aerosole ausgetragen<sup>[254,255]</sup>. Ihre Oberflächenaffinität sorgt dafür, dass die PFT sich an den Grenzflächen der Gasblasen anlagern und anschließend mit der Gasblase an die Flüssigkeitsoberfläche transportiert werden. An der Oberfläche bildet sich infolge des Kollabierens der Gasblasen ein Aerosol (vgl. Kapitel 2.10.1) in dem die PFT angereichert aus der Lösung ausgetragen werden. Ebenso wie die Gasblasen bieten die kleinen Aerosoltröpfchen eine verhältnismäßig große Grenzfläche, so dass die Tenside dort in höheren Konzentrationen vorliegen als in der Lösung. Auf diese Weise lässt sich die Konzentration in der Lösung ständig verringern<sup>[254]</sup>.

Es gibt verschiedene Wege, um Gasblasen in Lösungen zu generieren. Bei diesem Verfahren wird Stickstoffgas oder Druckluft durch eine Glasfritte in die Lösung geleitet. In den ersten Vorversuchen wurde Stickstoffgas noch über eine HPLC-Fritte in die Lösung geleitet. Dabei entstehen die Gasblasen jedoch nur in einem kleinen Teil der Lösung und durchströmen auch nur einen sehr kleinen Teil. Aus diesem Grunde wurde auf eine in einen Glaszylinder eingelassene Glasfritte zurückgegriffen. Auf diese

Weise konnte sichergestellt werden, dass auf der gesamten Fläche Gasblasen entstehen die dann durch die Lösung aufsteigen können und die Lösung durch diese ausreichend umgewälzt wird.

Bei der Aerosolbasierten Eliminierung wurden Eliminierungsraten der PFT aus wässrigen Lösungen von über 99 % innerhalb einer Stunde erreicht, mit Halbwertszeiten von unter 10 Minuten<sup>[254]</sup>. Verschiedene Parameter beeinflussen das Ergebnis des Verfahrens. Unter anderem hat die Matrix, insbesondere die Ionenstärke, einen großen Einfluss. Untersuchungen zeigten, dass je mehr Salz in der Lösung vorhanden ist, umso schneller läuft die Eliminierung ab<sup>[254]</sup>. Auch die Gasblasengenerierung, bzw. die Gasblasengröße hat einen Einfluss auf die Eliminierung. Um dies zu untersuchen wurden Versuche mit Glasfritten unterschiedlicher Porengröße durchgeführt<sup>[254]</sup>. Kleinere Poren verursachen tendenziell kleinere Gasblasen, welche wiederum mehr Oberfläche aufweisen, so dass eine schnellere Eliminierung erfolgt<sup>[254,255]</sup>. Veränderungen des Gasflusses zeigten keine signifikante Verbesserung bzw. Verschlechterung der Eliminierung. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist die Anfangskonzentration der PFT in der zu behandelnden Lösung. Zu große Konzentrationen an PFT führen zu Schaumbildung, welche die Eliminierung behindern<sup>[254]</sup>. Bei kleinen Konzentrationen ist die Eliminierung möglich, jedoch dauert es deutlich länger bis eine Eliminierung von 99 % erreicht wird<sup>[255]</sup>. Zudem ist die Eliminierungsrate und – geschwindigkeit von der Molekülstruktur der PFT abhängig. Je oberflächenaktiver ein PFT ist, desto schneller und effizienter ist die Eliminierung<sup>[255]</sup>.

### **3. Aufgabenstellung und Zielsetzung**

Die Aerosol-basierte Eliminierung hat sich im Labormaßstab als geeignetes Verfahren erwiesen, um PFT aus Abwässern zu entfernen. Die typischerweise relativ hohe Ionenfracht der Prozesswässer der Galvaniken ist für die Aerosol-basierte Eliminierung von Vorteil, während sie sich bei der Nutzung von Anionentauschern als nachteilig erweist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Aerosol-basierte Eliminierung weiter zu untersuchen, in Hinblick auf eine Optimierung der Methode und den Bau späterer technischer Anlagen. Ein besonderes Augenmerk soll dabei auf der Erzeugung und des Einflusses der Gasblasen liegen. Es soll untersucht werden, welche Parameter die Gasblasenbildung beeinflussen und wie sich dies auf die PFT-Eliminierung auswirkt.

Dazu soll die Gasblasenentstehung mit einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet werden. Dabei wurden Lochböden mit definierten Löchern in unterschiedlicher Größe und Anzahl verwendet. Zudem soll untersucht werden, wie sich die Ionenkonzentration, die Tensidkonzentration und der Gasfluss auf die Bildung und Größe der Gasblasen auswirken bzw. wie die Gasblasengröße die ABE beeinflusst.

Weiterhin sollen die PFT-haltigen Aerosole aufgefangen und ihre Zusammensetzung untersucht werden. Dies ist insbesondere bedeutsam, wenn das Konzentrat in den Prozess zurückgeführt werden soll.

Außerdem soll die Geometrie der ABE-Anlage untersucht werden in Hinblick auf deren Auswirkung auf die Effizienz der ABE.

Schließlich soll eine alternative Methode der Gasblasengenerierung erprobt werden. Diese erfolgt mittels eines statischen Mischers. Die mit dieser Apparatur gewonnenen Ergebnisse sollen anschließend mit den vorherigen Untersuchungen verglichen werden.

Die Versuchsergebnisse sollen dazu dienen, eine kleintechnische Anlage zu konzipieren, die später nach Up-Scaling in Galvaniken eingesetzt werden kann. Mit so einer Anlage könnten in der galvanischen Industrie die Abwässer von PFT gereinigt werden, bevor sie in die Klärwerke gelangen. Damit könnte die PFT-Problematik direkt bei den Verursachern behoben werden.

Ein weiteres Ziel des Verfahrens ist die Kreislaufschließung. Die in galvanischen Betrieben eingesetzten PFT können mit der ABE als Konzentrat gesammelt und anschließend wieder in den Chromelektrolyten zurückgeführt werden. Dadurch würden Galvaniken weniger PFT zukaufen müssen, was dann zu einer Reduzierung der Herstellungsmenge führen würde und somit auch zu weniger Emissionen der herstellenden Betriebe. So könnten Behörden erlauben, dass die Stoffgruppe der PFT in Galvaniken weiterhin genutzt werden, ohne dass die Umwelt zu belasten.

Sobald sich das Verfahren in Galvaniken bewährt hat, könnte es ggfs. auch in anderen Industrien angewendet werden, um PFT-haltige Wässer zu behandeln.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Untersuchung verschiedener Einflüsse auf die ABE

Die Gasblasenbildung ist für die ABE ein ganz entscheidender Vorgang. Die Größe bzw. Anzahl der entstehenden Gasblasen hat einen großen Einfluss auf die Effektivität des Verfahrens<sup>[230]</sup> (vgl. Kapitel 2.10.). Um die Gasblasenentstehung unter verschiedenen Bedingungen zu beobachten, wurde eine Hochgeschwindigkeitskamera verwendet. Da u.a. der Einfluss der Größe der Poren bzw. Löcher, durch die das Gas in die Lösung eingebracht wird, untersucht werden sollte, wurden verschiedene Lochböden angefertigt.



Abbildung 9: *Stahlapparatur* für die Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera

Bei den Versuchsreihen wird eine salzhaltige 6:2 FTS-Lösung verwendet. Es wird erwartet, dass folgende Parameter einen Einfluss auf die Gasblasenbildung bzw. auf die Effektivität der ABE haben:

- Tensid-Konzentration
- Salzkonzentration
- Lochgröße und Lochanzahl in den Blechen
- Volumenstrom des in die Lösung eingebrachten Gases
- *Temperatur*

Versuche zum Einfluss der Temperatur auf die ABE wurden nicht durchgeführt.

Eine Einzelblasenbildung (ohne Vereinigungen der Gasblasen während der zurückzulegenden Wegstrecke), ist der gewünschte Mechanismus bei der Gasblasenbildung, da in diesem Fall die Oberfläche der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit am größten ist.

In den folgenden Experimenten wurden die verschiedenen Parameter variiert, um ihren Einfluss auf die Gasblasenbildung zu untersuchen. Für die Untersuchungen der Gasblasenentstehung wurden die Lochböden A, B und C verwendet, da sich die Löcher alle in einer Reihe befinden und so mit der Hochgeschwindigkeitskamera die Blasenbildung besser beobachtet werden konnte (keine Überlagerung der Gasblasen). Auf diese Weise wird auch die Größenmessung der Gasblasen, durch einen in die Lösung gehaltenen Maßstab, vereinfacht.

#### **4.1.1. Auswirkung verschiedener Lochböden auf die Gasblasenentstehung sowie die Effektivität der ABE**

Für die Versuchsreihen wurden die verschiedenen Lochböden (A-D) verwendet. In Lochboden A wurde mittig ein Loch der Größe 1,0 mm und in Lochboden B ein Loch der Größe 0,6 mm gebohrt. In Lochboden C waren zehn Löcher in einer Linie eingebracht. Ihr Durchmesser betrug 30  $\mu\text{m}$  und der Abstand zwischen den Löchern jeweils 0,5 cm. In Lochboden D befanden sich 49 Löcher je 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Diese waren quadratisch 7x7 angeordnet mit jeweils 0,5 cm Abstand voneinander. Diese Bleche wurden in eine Apparatur eingesetzt, die aus einem Stahlflansch und einem darauf geklebten Glaszylinder bestand (*Stahlapparatur* siehe Abb. 9). Die Hochgeschwindigkeitskamera benötigt für Foto- und Filmaufnahmen eine gegenüberliegende Lichtquelle. Durch den Glaszylinder ist es möglich, in verschiedenen Winkel die Bildung der Gasblasen am Boden der Apparatur bzw. an den Löchern der Bleche zu beobachten. Der Raum über der Lösung war frei, so dass die Aerosole ungehindert die Lösung verlassen konnten. Dadurch, dass die Apparatur in einem Abzug stand, sorgte der dortige Luftstrom dafür, dass die Aerosole z.T. von der Oberfläche der Lösung weggetragen wurden, so dass sie nicht wieder in die Lösung zurückfallen konnten. Um einen reproduzierbaren Aerosolaustrag zu erzielen wurde bei späteren Versuchen eine Vorrichtung verwendet, die mit Hilfe eines leichten Gasstromes die Aerosole abträgt (siehe Kapitel 7.5.3. Abbildung 53). Die *Stahlapparatur* ist vergleichbar mit den Glasapparaturen mit einglassener Glasfritte bisheriger Untersuchungen<sup>[254,255]</sup>. Tseng et al.<sup>[256]</sup>

verwendeten eine ähnliche Apparatur, um kollabierende Gasblasen und die dabei entstehenden Aerosole zu untersuchen. Bei den Lösungen handelte es sich jeweils um eine 0,2 molare Natriumsulfatlösung, welche  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS enthielt (Standardlösung).

### 4.1.1.1. Einfluss der Lochgröße auf die Gasblasenbildung

Um die Gasblasenbildung mit der Hochgeschwindigkeitskamera zu beobachten wurden die Bleche A, B und C verwendet. Der Vergleichbarkeit halber wurde hier jeweils die Standardlösung ( $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS, 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss) verwendet. Zuerst wurde die Gasblasengenerierung an Blech C untersucht. Über den in Abbildung 10 im Hintergrund positionierten Maßstab kann die Gasblasengröße abgemessen werden. Die Länge und Höhe der Kästchen des Maßstabes betragen jeweils einen Millimeter. Der Durchmesser einiger Gasblasen ist rot markiert.

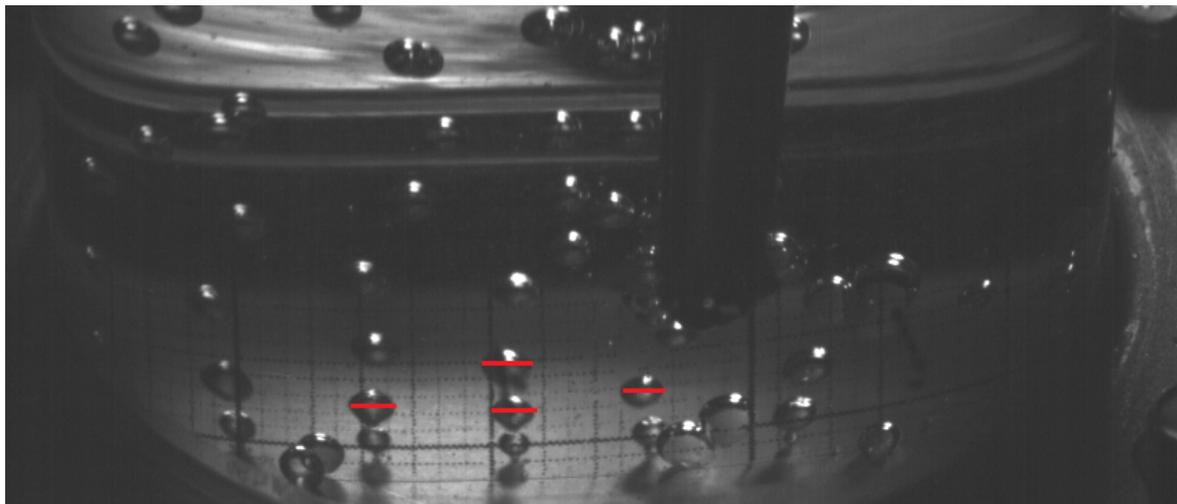


Abbildung 10: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße; 10 Löcher je  $30 \mu\text{m}$  Durchmesser;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss

Wie in der obigen Abbildung zu sehen, beträgt der Durchmesser der Gasblasen  $2,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ .

Anschließend wurde die Gasblasenbildung an den Blechen A und B beobachtet. Während im vorangegangenen Versuchsteil ausschließlich annähernd sphärische Gasbla-

sen entstanden, konnte hier das sogenannte Strahlgasen (vgl. Kapitel 2.10.2) beobachtet werden. In den Abbildungen 11 und 12 ist das Phänomen des Strahlengasens zu sehen.

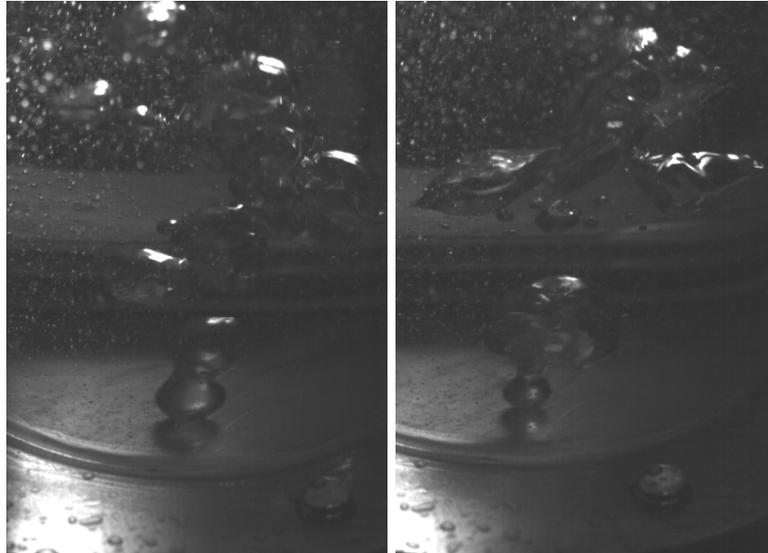


Abbildung 11: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahmen des Strahlengasens; 0,6 mm Lochdurchmesser;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss



Abbildung 12: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahmen zum Ablauf des Strahlengasens; 1 mm Lochdurchmesser;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss

Bei den Versuchen musste der Volumenstrom des Gases höher eingestellt werden als bei Blech C, da ansonsten die Versuchslösung durch die Löcher nach unten geflossen wäre. Erst bei einem Volumenstrom von  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  konnte bei beiden Blechen sichergestellt werden, dass dies nicht geschieht.

Das Blasengasen und Strahlengasen erschwert es enorm, das Volumen der Gasblasen abzuschätzen. Zum einen entstehen keine sphärischen Gasblasen, zum anderen schließen sich die entstehenden Gasgebilde schnell zu größeren Gebilden zusammen. Zudem liegt eine breite Verteilung des Gasblasendurchmessers vor. Deswegen werden die Oberfläche und das Volumen nur näherungsweise bestimmt. Die Oberfläche der sphärischen Gasblasen wurde nach der Formel für eine Kugeloberfläche berechnet:

$$A_{\text{Kugel}} = 4\pi r^2$$

Für die Berechnung des Volumens der Gasblasen wurde ebenfalls eine Kugelgeometrie angenommen:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Abbildung 13 zeigt beispielhaft das Strahlgasen und die Bestimmung des Durchmessers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Gemessene Blasengrößen in Abhängigkeit des Gasflusses und Lochdurchmessers

<b>Gasfluss [mL·min<sup>-1</sup>]</b>	<b>Lochdurch- messer [mm]</b>	<b>Gasblasen- durchmesser [mm]</b>
250	0,6	8,5
275	0,6	9,5
180	1	9,0
250	1	11,5

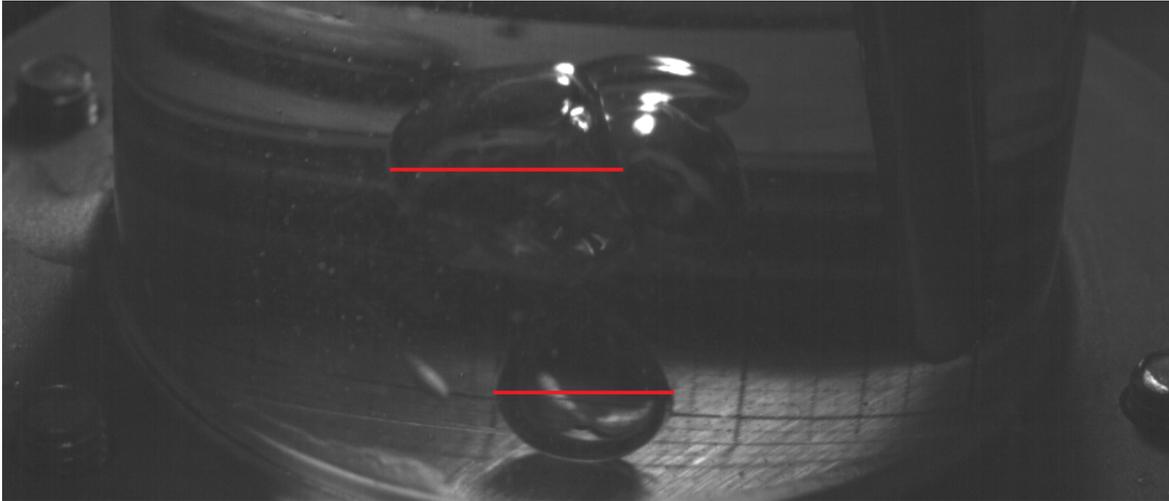


Abbildung 13: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße; 1 mm Lochdurchmesser;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss

Vergleicht man den Gasblasendurchmesser bei gleichen Volumenströmen und unterschiedlicher Lochgröße, so fällt auf, dass bei dem größeren Loch auch größerer Gasblasen entstehen. Es ist jedoch zu beachten, dass nur zwei Lochgrößen bei gleichem Gasfluss untersucht wurden. Da außerdem Strahlengasen und Blasengasen auftraten, sind die Abschätzungen der Gasblasengrößen sehr fehlerbehaftet. In zukünftigen Arbeiten wäre es interessant, sich Lochböden mit Löchern größer  $30 \mu\text{m}$  und kleiner  $0,6 \text{ mm}$  anzusehen. So wäre es möglich die Grenze zwischen Einzelblasenbildung und Strahlengasen bzw. Blasengasen zu ermitteln. Weiterhin wäre es auch wichtig, den Druck zu messen, mit dem das Gas eingeleitet wird, da die Gasblasenbildung nicht nur von der Lochgröße abhängen wird, sondern auch von dem Druck bzw. dem Volumenfluss mit dem das Gas durch die Löcher strömt.

#### 4.1.1.2. Einfluss der Lochgröße auf die Gasblasenanzahl und Oberfläche

Die Anzahl und Größe der Gasblasen ist entscheidend für die Effektivität der ABE. Die Gasblasen sind maßgeblich für das entstehende Aerosol von Bedeutung. Zudem ist die über die Behandlungszeit entstehende Oberfläche wichtig, da sich die Tenside an der Grenzfläche Gas-Wasser anlagern und so an die Wasseroberfläche transportiert werden. Je größer die Oberfläche ist, umso effektiver sollten die Tenside aus der Lösung ausgetragen werden.

Bei einem Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Standardlösung, Blech C mit 10 Löchern je  $30 \mu\text{m}$  Durchmesser) konnte eine Blasenanzahl von ca. 625 Gasblasen pro Sekunde

beobachtet werden. Die Anzahl der gezählten Gasblasen ist jedoch fehlerbehaftet, da die Gasblasen visuell beobachtet und gezählt werden mussten. Dabei ist nicht auszuschließen, dass Gasblasen übersehen oder doppelt gezählt wurden. Des Weiteren konnten mit der Hochgeschwindigkeitskamera nicht alle 10 Löcher gleichzeitig aufgenommen werden. Je nach Kameraeinstellung sind nur ca. fünf bis sieben Löcher gleichzeitig gut zu erkennen. Um die Blasenanzahl pro Sekunde zu ermitteln, wurde jeweils eine Sekunde lang an jedem sichtbaren Loch die aufsteigenden Gasblasen gezählt. Der Mittelwert dieser Zählung wurde dann für die Gasblasenbildung an jedem Loch pro Sekunde angenommen. Bei mehreren Auszählungen beläuft sich der absolute Fehler auf  $\pm 30$  Gasblasen pro Sekunde, was einem relativen Fehler von  $\pm 4\%$  entspricht.

Es wurde beobachtet, dass die Gasblasenbildung bei Blech C dem Mechanismus der Einzelblasenbildung entspricht (vgl. Kapitel 2.10.2). Bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  wurde mit dem Maßstab (vgl. Kapitel 4.1.1.1) eine Gasblasengröße von etwa  $2,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  gemessen. Wird von 625 Gasblasen pro Sekunde mit einem Durchmesser von  $2,0 \text{ mm}$  das Volumen pro Minute berechnet, so ergibt sich ein Volumen von  $154,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dies passt jedoch nicht im Vergleich zu dem per Flowcontroller eingestellten Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Das berechnete Volumen ist  $50\%$  größer als das eingestellte Volumen. Wird mit der gezählten Anzahl Gasblasen und dem eingestellten Volumenstrom auf den Durchmesser der Gasblasen zurückgerechnet, so ergibt sich ein Durchmesser von  $1,72 \text{ mm}$ . Der Volumenstrom wurde mit einem kalibrierten Flowcontroller eingestellt (Fehler von  $\pm 5 \text{ mL}$ ). Da bei dem Ablesen des Gasblasendurchmessers mit dem Maßstab vermutlich ein größerer Ablesefehler einhergeht, ist die Bestimmung des Gasblasendurchmessers mit Hilfe des Volumenstroms sehr wahrscheinlich genauer. Auf den Fotoaufnahmen ist nicht zu erkennen, in welchem Abstand sich die Gasblasen zu dem Maßstab befinden. Weiter entfernte Gasblasen erscheinen demnach größer als Gasblasen, welche sich direkt vor dem Maßstab befinden. Es ist also möglich, dass die Gasblasen tatsächlich etwas kleiner sind, als die Messungen anhand des Maßstabes zeigen.

In der Tabelle 8 sind die berechneten Oberflächen aufgelistet, sowohl für die gemessene Gasblasengröße als auch für die aus anderen Parametern berechnete Gasblasengröße für eine Anzahl von 625 Gasblasen pro Sekunde.

Tabelle 8: Vergleich des gemessenen und des berechneten Gasblasendurchmessers und die daraus resultierenden Oberflächen pro Sekunde bei einem Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Durchmesser [mm]	Oberfläche·s <sup>-1</sup> [cm <sup>2</sup> ]
2,00	79
1,72	58

Auch für die Bleche A und B wurden anhand der Filmaufnahmen die Anzahl der gebildeten Gasblasen bestimmt. Hier ist es jedoch infolge des Strahlen- und Blasengasens sehr schwierig, einzelne Gasblasen bei der Zählung voneinander zu unterscheiden, daher sind die angegebenen Werte als sehr fehlerbehaftet anzusehen. Noch schwieriger ist es jedoch, die Größe der Gasblasen zu bestimmen. Aufgrund der Tatsache, dass hier keine sphärischen Gasblasen entstehen, sondern unterschiedlich geformte Gasgebilde (siehe Abbildungen 12-14) ist die Bestimmung der „Gasblasendurchmesser“ nicht sinnvoll.

Ein Ansatz die Oberfläche zu berechnen ist über das eingebrachte Volumen und die Anzahl der gezählten Gasblasen. Wenn weiterhin die Annahme sphärischer Gasblasen gilt, so kann für Blech A ein Gasblasendurchmesser von 5,9 mm berechnet werden und für Blech B ein Gasblasendurchmesser von 7 mm. Die sich daraus ergebenden Oberflächen pro Sekunde und Versuchszeit sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Berechnete Durchmesser und Oberflächen der Gasblasen bei den Blechen A und B;  
 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  N<sub>2</sub>-Fluss

Lochdurchmesser [mm]	Gasblasen·s <sup>-1</sup>	Durchmesser [mm]	Oberfläche ·s <sup>-1</sup> [cm <sup>2</sup> ]
0,6	38	5,9	41
1	23	7,0	35

Im Vergleich mit Tabelle 8 lässt sich feststellen, dass die gebildeten Gasblasenoberflächen bei den Blechen A und B während der Versuchsdauer wesentlich kleiner sind, als bei Blech C. Da bei Blech C nur ein Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  verwendet wurde, kommt noch ein Faktor von 2,5 hinzu.

#### 4.1.1.3. Einfluss der Lochgröße auf die Eliminierungsrate der ABE

Die PFT-Eliminierung bei der kleinen Lochgröße von 30  $\mu\text{m}$  wurde an Blech C untersucht, in dem sich 10 Löcher dieser Größe nebeneinander in einer Reihe befinden. Die Kameraaufnahmen bestätigen für dieses Blech unter den gewählten Bedingungen eine Einzelblasenbildung (siehe Kapitel 4.1.1.1). Abbildung 14 zeigt die Eliminierungskurve dazu.

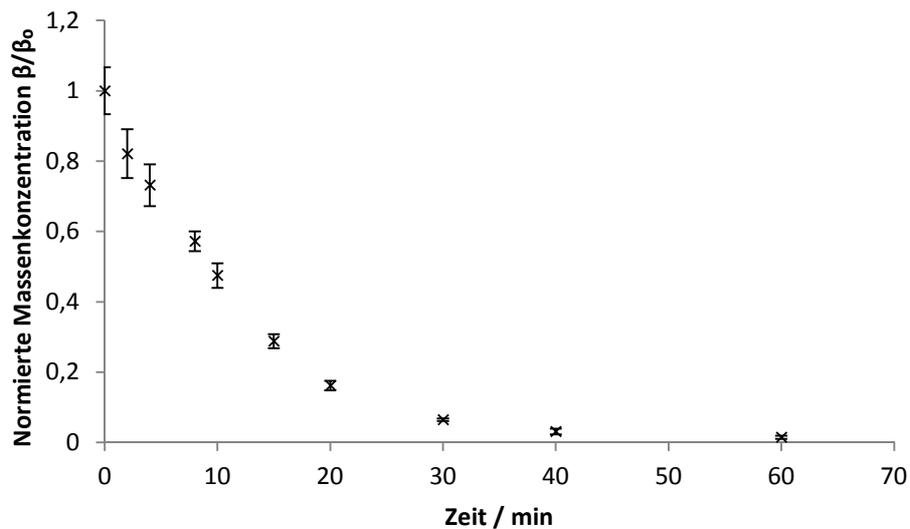


Abbildung 14: Eliminierungskurve mit Blech C;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $n=3$

Nach 60 Minuten sind über 98,5 % der Tenside ausgetragen worden.

Die PFT-Eliminierung bei den größeren Lochdurchmessern wurde mit Blech A (0,6 mm) und Blech B (1,0 mm) durchgeführt. Die Kamerauntersuchungen zeigten für die Bleche keine Einzelblasenbildung mehr, sondern Strahl- und Blasengasen (siehe Kapitel 4.1.1.1.). Wenige, große Gasblasen haben, bei gleichem Volumen, im Vergleich zu vielen kleinen Gasblasen eine kleinere Oberfläche. Daher wurde erwartet, dass die ABE mit den Blechen A und B weniger effektiv abläuft. In Abbildung 15 sind die Eliminierungskurven für beide Bleche dargestellt.

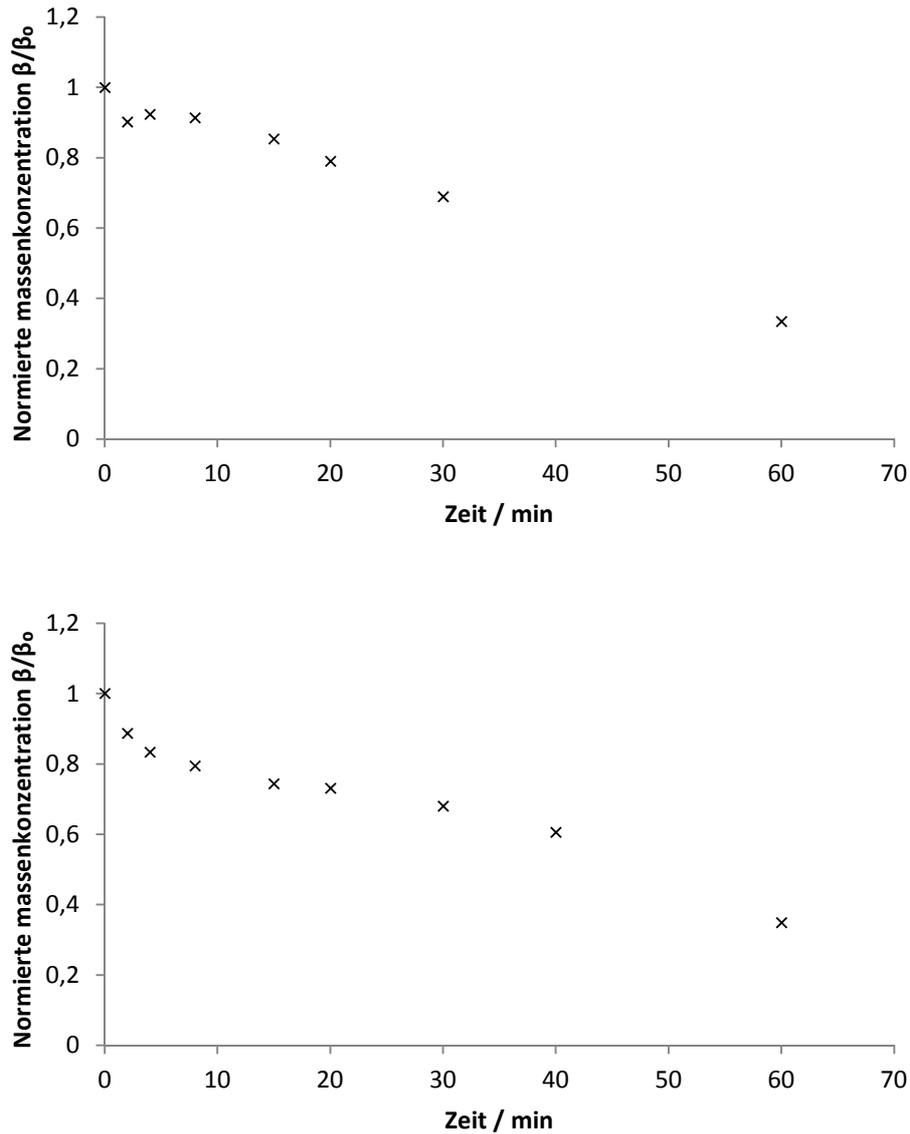


Abbildung 15: Eliminierungskurve mit Blech B (oben) und A (unten);  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $n=2$

Es ist deutlich zu erkennen, dass die ABE nur relativ langsam verläuft. Die Eliminierungsraten betragen für Blech A  $67 \%$  pro Stunde und für Blech B  $66 \%$  pro Stunde. Den Diagrammen kann entnommen werden, dass bei beiden Blechen die HZW ca. 50 Minuten beträgt.

Hier bestätigt sich, was im vorherigen Kapitel vermutet wurde. Die geringe Oberfläche sorgt dafür, dass die ABE nicht effizient ablaufen kann.

Trotz des wesentlich höheren Gasvolumens, das in die Lösung eingebracht wird, entstehen an den Lochböden mit den Lochgrößen von  $1 \text{ mm}$  und  $0,6 \text{ mm}$  viel geringere

Gasblasenoberflächen. Durch diese verringerte Oberfläche steht den Tensiden weniger Grenzfläche zur Verfügung an denen sie sich anlagern können. Weiterhin wird beim Aufplatzen der riesigen Gasblasen an der Oberfläche sehr viel weniger Aerosol freigesetzt als beim Platzen von vielen kleineren Blasen. Durch weniger freigesetztes Aerosol können dann auch nur weniger Tenside aus der Lösung entfernt werden.

Es zeigt sich also, dass für eine effiziente ABE eine Einzelblasenbildung erforderlich ist. Ob auch die Gasblasengröße eine Rolle spielt müsste in zukünftigen Untersuchungen belegt werden. In dieser Arbeit hatten alle Einzelblasen in etwa den gleichen Durchmesser.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse gegenüber gestellt.

Tabelle 10: Übersicht der Eliminierungsraten bei unterschiedlichen Lochgrößen

Lochgröße [mm]	Matrix	Volumenstrom [mL·min <sup>-1</sup> ]	Eliminierungsrate [%·h <sup>-1</sup> ]	HZW [min]
0,6	0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 5 mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS	250	67	-
1	0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 5 mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS	250	66	-
10x 0,03	0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS	5 100	>98,5	7,7

#### 4.1.1.4. Einfluss der Lochanzahl auf die Eliminierungsrate ABE

Bei gleichem Gasfluss wurde die PFT-Eliminierungsrate von Blech C (10 Löcher) und Blech D (49 Löcher) miteinander verglichen. Die Löcher beider Bleche haben mit je 30 µm den gleichen Durchmesser. Die Versuchslösung wurde je Blech 60 Minuten mit der ABE behandelt. Zu festgesetzten Zeitpunkten während des Versuches wurden Proben entnommen und der Gehalt an 6:2 FTS mittels HPLC-MS-Messungen bestimmt. In Abbildung 16 sind beide Eliminierungskurven in einem Diagramm gegenübergestellt. Zur besseren Übersicht enthält das Diagramm keine Fehlerbalken; diese sind im Anhang (Kapitel 8.1) zu finden.

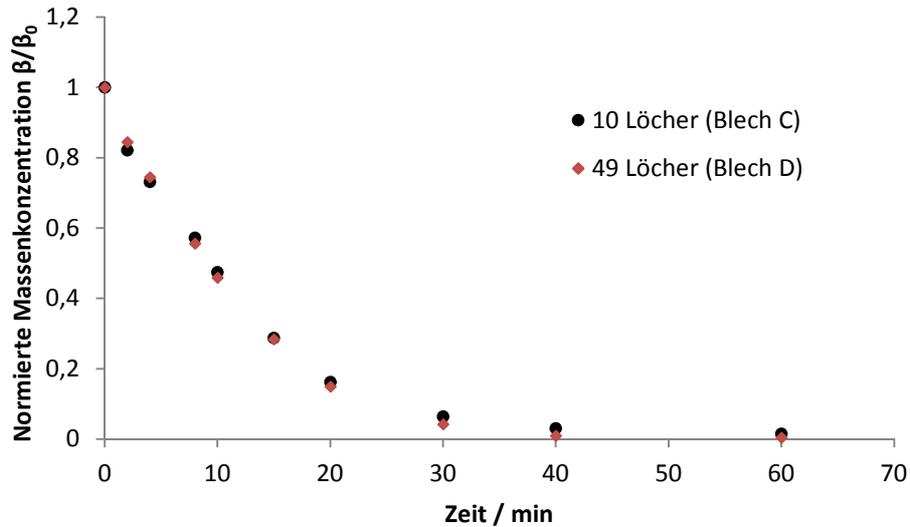


Abbildung 16: Eliminierungskurven;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $n=3$

Bei beiden Blechen ist die Eliminierungsrate nahezu identisch. Für Blech C wird eine Eliminierungsrate nach 60 Minuten von 98,5 % erreicht, bei Blech D ist die Eliminierungsrate mit 99,5 % geringfügig besser. Auch die Halbwertszeiten sind nahezu identisch. Bei Blech C betragen sie 7,7 Minuten und bei Blech D 6,7 Minuten (zu den Berechnungen der Halbwertszeit siehe Kapitel 4.1.6.). Die Anzahl der entstehenden Blasen und deren Größe dürften bei beiden Blechen nahezu gleich sein. Dies lässt sich jedoch nur vermuten, da es nicht möglich war, bei Blech D mit der High-Speed-Kamera auswertbare Aufnahmen zur Messung der Gasblasengröße und –anzahl zu machen. Da der Volumenstrom bei beiden Blechen bei  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  lag, aber mehr Löcher in Blech D vorhanden sind als in Blech C, wird das Gas bei Blech D mit einer geringeren Geschwindigkeit und einem geringeren Druck aus den Löchern austreten. Demnach liegen unterschiedliche Austrittsgeschwindigkeiten und Drücke des Gases vor. Pro Loch werden bei Blech D weniger Gasblasen gebildet als bei Blech C. Die Austrittsgeschwindigkeit lässt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Austrittsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Volumenstrom}}{\text{Lochfläche}}$$

In Tabelle 11 sind die Austrittsgeschwindigkeiten für die Bleche C und D bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  angegeben.

Tabelle 11: Austrittsgeschwindigkeiten des Gases bei den Blechen C und D bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Blech	Austrittsgeschwindigkeit [ $\text{mL}\cdot(\text{min}\cdot\mu\text{m}^2)^{-1}$ ]
C	0,33
D	0,07

Ab einer bestimmten Höhe der Austrittsgeschwindigkeit werden wahrscheinlich keine einzelnen Blasen mehr gebildet sondern es kommt zu Strahlengasen und Blasengasen. Ziel beim Bau und der Optimierung einer Anlage basierend auf Lochböden für die PFT-Eliminierung wäre, mit der Austrittsgeschwindigkeit so hoch wie möglich zu gehen ohne dabei Strahlen- und Blasengasen zu verursachen. Sollte es eine Austrittsgeschwindigkeit geben, ab der immer Strahlen- und Blasengasen auftritt, so könnte der passende Volumenstrom an Gas für die vorhandenen Lochböden ausgerechnet werden, um das Optimum an Einzelblasenbildung herauszuholen. Ab welchem Wert der Austrittsgeschwindigkeit keine Einzelblasenbildung mehr möglich ist, sollte Bestandteil weiterer Untersuchungen sein.

### 4.1.2. Einfluss der Salzkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration wurde das Blech C für die Fotoaufnahmen und das Blech D für die Messung der Eliminierungskurven verwendet. Da in dieser Versuchsreihe nur der Effekt der Salzkonzentration betrachtet werden sollte, wurden die anderen Parameter konstant gehalten. Die 6:2 FTS Konzentration betrug  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und der Volumenstrom des Gases wurde auf  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eingestellt.

#### 4.1.2.1. Einfluss der Salzkonzentration auf die Gasblasenbildung

In Abbildung 17 sind die Aufnahmen der Gasblasenbildung von Reinstwasser und einer  $0,2$  molaren Natriumsulfatlösung gegenübergestellt.



Abbildung 17: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße bei einem Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; links:  $\beta_0(6:2 \text{ FTS}): 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  in Reinstwasser; rechts:  $\beta_0(6:2 \text{ FTS}): 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  in 0,2 molarer Natriumsulfatlösung

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Salzkonzentration bzw. die Ionenstärke einen großen Einfluss auf die Gasblasengröße und damit Gasblasenoberfläche hat. In Reinstwasser waren die gebildeten Gasblasen mit  $3,0 \pm 0,2 \text{ mm}$  Durchmesser am größten. Im Vergleich dazu verringert sich in einer 0,2 molaren Natriumsulfatlösung die Größe der Gasblasen auf ca.  $1,7 \pm 0,2 \text{ mm}$ . In der Reinstwasserlösung wurden 158 Gasblasen pro Sekunde gezählt. Auch hier wurde ein größeres Gesamtvolumen berechnet, nämlich  $134,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ausgehend von einem Gasfluss von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und einer Gasblasenanzahl von 158 pro Sekunde beträgt der berechnete Durchmesser der Gasblasen  $2,72 \text{ mm}$ . Die Foto- bzw. Filmaufnahmen zeigen, dass mit sinkender Ionenstärke die Gasblasen größer werden. Dieses Phänomen beschrieben auch Slauenwhite et al.<sup>[246]</sup>. Bei ihren Untersuchungen stellten sie fest, dass sich in salzhaltigen Lösungen kleinere Gasblasen bilden. Weiterhin konnten sie beobachten, dass in salzhaltigen Lösungen Gasblasen nicht so schnell mit anderen Gasblasen zusammenwachsen wie in Lösungen geringerer Ionenstärke. Das der Oberflächentransport in entionisierten Lösungen wesentlich schlechter abläuft als in Lösungen mit hoher Ionenstärke stellten auch schon Skop et al.<sup>[257]</sup> fest.. Zusätzlich erwähnen sie, dass die hohe Ionenstärke die Löslichkeit der Tenside herabsetzt, was dazu führt, dass diese sich stärker an Oberflächen anlagern.

Wie sich das auf die Eliminierungsrate der ABE auswirkt, ist in folgendem Kapitel dargestellt.

Leider war es zeitlich nicht möglich, Film- und Fotoaufnahmen der Gasblasen in dem Konzentrationsbereich zwischen 0 und 0,2 M zu machen, da die Hochgeschwindigkeitskamera eine zeitlich begrenzte Leihgabe war. Daher wurden nur die Gasblasen in diesen beiden Extrema fotografiert bzw. gefilmt. Es kann also keine Aussage darüber getroffen werden, wie sich die Größe der Gasblasen verändert, bei z.B. Konzentrationen von 0,2 und 0,002 M Natriumsulfat.

### 4.1.2.2. Einfluss der Salzkonzentration auf die Eliminierungsrate der ABE

Wie in vorangegangenen Kapiteln wurde für diese Versuchsreihe die *Stahlapparatur* verwendet. Statt Blech C wurde jedoch Blech D verwendet, um eine bessere Eliminierungsrate zu erzielen. Es wurde mit Konzentrationen von 0,2 M, 0,02 M und 0,002 M Natriumsulfat gearbeitet und der Volumenstrom des Gases auf  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eingestellt. Die Anfangskonzentration von 6:2 FTS lag bei  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Der Verlauf der ABE mit den verschiedenen Natriumsulfatkonzentrationen ist in Abbildung 18 dargestellt.

Innerhalb von 60 Minuten konnte bei der 0,2 molaren Natriumsulfatlösung eine Eliminierung von >99 % erreicht werden. Nach 30 Minuten waren bereits 96 % der Tenside ausgetragen worden. Die berechnete Halbwertszeit beträgt 6,2 Minuten.

Die anderen beiden Eliminierungskurven wurden per Zweifachbestimmung bestimmt, da die Zeit in der die Hochgeschwindigkeitskamera zur Verfügung stand begrenzt war.

Wird die ABE auf eine 0,02 M Natriumsulfatlösung angewandt, so ergibt sich eine Eliminierungsrate von 93 % bei 60 Minuten Behandlungsdauer. Die Konzentration sinkt deutlich langsamer ab als bei der 0,2 M Natriumsulfatlösung. Dies ist auch an der Halbwertszeit zu erkennen, die 13,9 Minuten beträgt und damit mehr als doppelt so groß ist wie bei der 0,2 M Natriumsulfatlösung. Wird die Konzentration der Natriumsulfatlösung weiter auf 0,002 M gesenkt, so ergeben sich in 60 Minuten nur noch eine Eliminierungsrate von 63 % und eine Halbwertszeit von 43 Minuten (Tabelle 12).

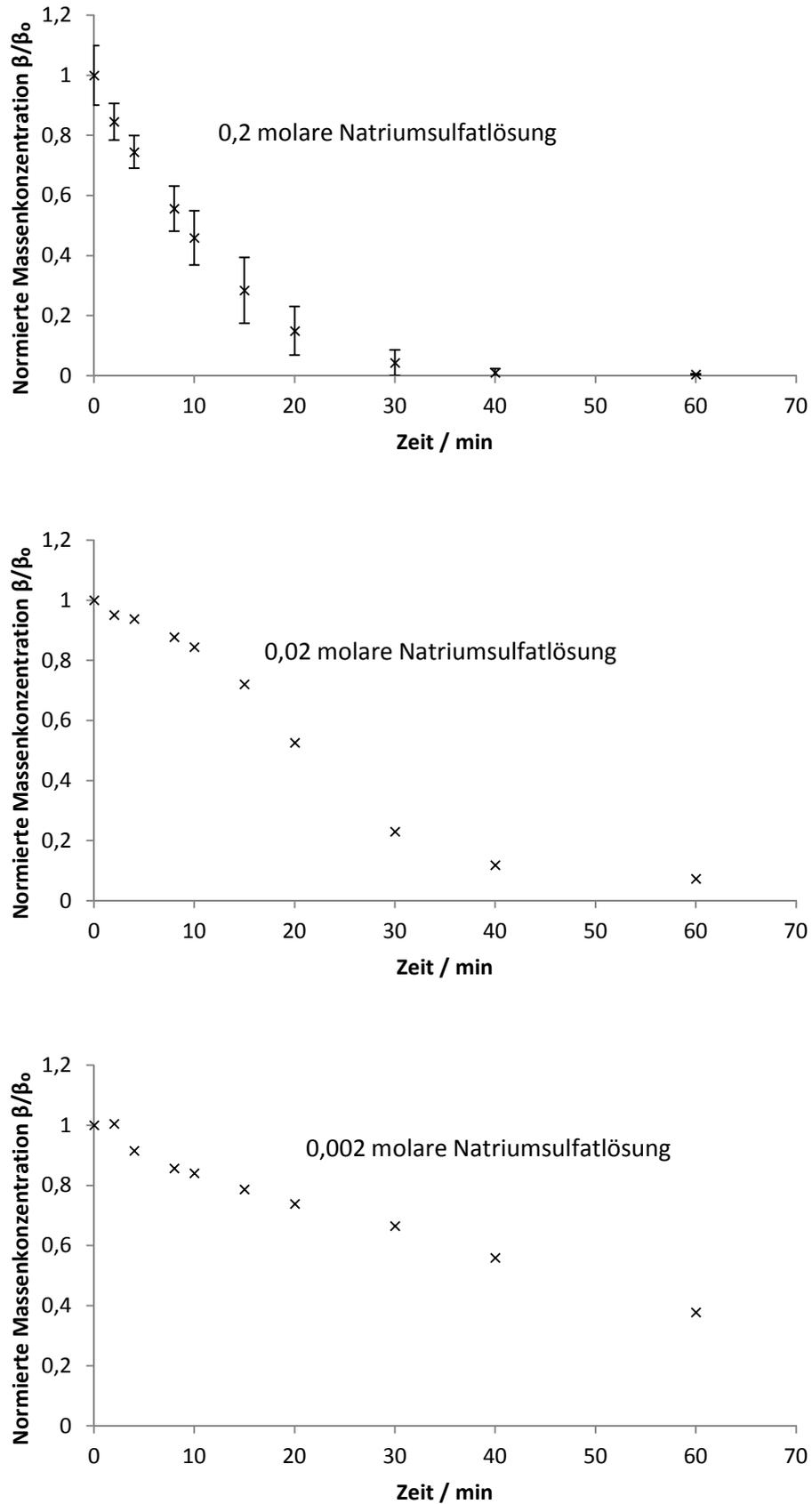


Abbildung 18: Eliminierungskurve; Blech D (49 Löcher je 30  $\mu\text{m}$ );  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss; oben: 0,2 molare Natriumsulfatlösung;  $n=3$  Mitte: 0,02 molare Natriumsulfatlösung;  $n=2$  Unten: 0,002 molare Natriumsulfatlösung;  $n=2$

Tabelle 12: Vergleich der ABE bei unterschiedlichen Ionenstärken; Blech D (49 Löcher je 30  $\mu\text{m}$ );  
5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS; 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss

<b>cNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [mol·L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ionenstärke</b>	<b>Eliminierungsrate [%/h]</b>	<b>HWZ [min]</b>
0,2	0,6	>99	6,7
0,02	0,06	93	13,9
0,002	0,006	63	43,3

Hier wird an der Eliminierungsrate und der Halbwertszeit deutlich, wie sich unterschiedliche Ionenstärken bei gleichbleibendem Volumenstrom und gleichbleibender Lochanzahl- und -größe für die ABE auswirken. Während der Unterschied zwischen einer 0,2 M und einer 0,02 M Lösung noch nicht gravierend ist, so zeigt sich eine erhöhte Ineffizienz der ABE bei einer 0,002 M Lösung. Die höheren Ionenkonzentrationen führen nicht nur zu sichtbar kleineren Gasblasen (siehe Abbildung 17), sie sorgen auch dafür, dass die Gasblasen nicht miteinander verschmelzen<sup>[246]</sup>, was in den Kameraaufnahmen auch nicht beobachtet werden konnte. Erhöht sich die Gasblasengröße bei gleichbleibendem Volumenstrom, so verringern sich die Gasblasenanzahl und insgesamt auch die Gasblasenoberfläche. Zusätzlich führen kleinere Gasblasen zu kleineren Aerosolen, was die Eliminierung effektiver macht<sup>[256]</sup>. Dass der Transport von Tensiden in entionisiertem Wasser zur Wasseroberfläche und letztendlich als Aerosol in die Umgebung schlechter funktioniert als in salzhaltiger Lösung, stellten auch Skop et al. bei ihren Untersuchungen mit Ölsäure in destilliertem Wasser und künstlichem Meerwasser fest<sup>[257]</sup>. Sie vermuteten, dass die Löslichkeit der Tenside in Wasser durch den Salzgehalt verringert wird<sup>[257]</sup>, so dass die Affinität der Tenside sich an Grenzflächen anzulagern vergrößert wird. In der Literatur ist dies für PFOS auch bestätigt. Während sich in reinem Wasser 570  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  lösen, so lösen sich in gefiltertem Meerwasser nur noch 25  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  des Kaliumsalzes von PFOS<sup>[258]</sup>. Dies kann neben der Größe der Gasblasen ein weiterer Grund für die bessere Eliminierung in ionenhaltigen Lösungen sein. Die 0,2 M Natriumsulfat könnten die Löslichkeit von 6:2 FTS in Wasser verringern, weswegen sich die Affinität des 6:2 FTS vergrößert, sich an Grenzflächen (an den Gasblasen und der Flüssigkeitsoberfläche) anzulagern. Dadurch kann 6:2 FTS besser durch die ABE ausgetragen werden.

Es zeigt sich, dass das Verfahren der ABE für eine Wasseraufbereitung in vielen Bereichen von galvanischen Betrieben gut geeignet ist, da Prozess- und Abwässer in Galvaniken oft hohe Ionenfrachten haben. Während dies bei rückhaltenden Verfahren wie Ionenaustauschern hinderlich ist, so ist es von Vorteil für die ABE.

#### 4.1.3. Einfluss der 6:2 FTS-Konzentration

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluss der 6:2 FTS-Konzentration auf die Gasblasenbildung untersucht werden. Daher wurden der Volumenstrom ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) und die Salzkonzentration ( $0,2 \text{ molar}$ ) konstant gehalten.

##### 4.1.3.1. Einfluss der 6:2 FTS-Konzentration auf die Gasblasenbildung

Die Abbildung 19 zeigt Kameraaufnahmen der Gasblasenbildung bei unterschiedlicher 6:2 FTS-Konzentration.

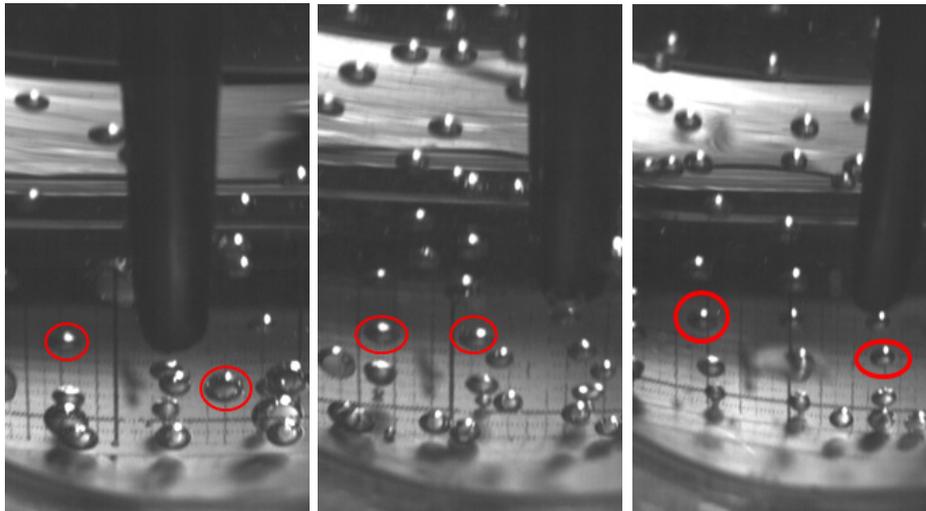


Abbildung 19: Gasblasengrößen bei Tensidkonzentrationen von  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Blech C; Gasfluss  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Der Gasblasendurchmesser beträgt bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen konstant etwa  $2 \pm 0,2 \text{ mm}$ . Dies lässt darauf schließen, dass die Tensidkonzentration in dem untersuchten Konzentrationsbereich keinen messbaren Einfluss auf die Gasblasengröße hat.

Hohe Konzentrationen führen bei Tensidenlösungen dazu, dass sich die gelösten Tenside in Form von Mizellen zusammenlagern<sup>[259]</sup>. Dies passiert, sobald die kritische Mizellenkonzentration (CMC) erreicht ist. Es ist jedoch kein CMC-Wert für 6:2 FTS literaturbekannt. Trotzdem ist davon auszugehen, dass keine Mizellen vorliegen. Abgeleitet wird dies anhand der CMC-Werten der Natriumsalze von PFOS und PFOA, die 8,5 und 36,3 mmol·L<sup>-1</sup> betragen<sup>[3]</sup>. Die höchste Konzentration an 6:2 FTS mit der in dieser Arbeit gearbeitet wurde, betrug 20 mg·L<sup>-1</sup>, was ungefähr 0,04 mmol·L<sup>-1</sup> entspricht. Zudem ist bekannt, dass die CMC-Werte polyfluorierter Tenside höher sind, als beim Vergleich von perfluorierten und nichtfluorierten Tensiden zu erwarten wäre<sup>[3]</sup>. Weiterhin wurde gezeigt, dass hohe Ionenstärken die CMC-Werte senken können<sup>[3,259,260]</sup>. Da aber die Konzentration von 6:2 FTS ca. 1000-fach kleiner ist, als die CMC-Werte von PFOS, ist das Vorhandensein von Mizellen sehr unwahrscheinlich.

Eliminierungskurven von unterschiedlichen Tensidkonzentrationen wurden nicht aufgenommen, da dies in vorherigen Arbeiten bereits mehrfach untersucht wurde<sup>[254,255]</sup>. Dabei stellte sich heraus, dass die ABE auch bei sehr kleinen Konzentrationen funktioniert, wenn auch etwas langsamer. Bei größeren Konzentrationen (~7 mg·L<sup>-1</sup>) kommt es zur Bildung einer leichten Schaumdecke. Ab 17 mg·L<sup>-1</sup> bildet sich eine stabile Schaumdecke aus<sup>[261]</sup>. Sobald diese vorhanden ist, ist die ABE nicht mehr wirksam, da die Aerosole keine Möglichkeit haben, die Lösung durch die Schaumdecke zu verlassen<sup>[255]</sup>. Trotzdem könnte auch bei Entstehen einer Schaumdecke wahrscheinlich eine Abreicherung erzielt werden, wenn die Lösung so stark von einem Luftstrom überströmt wird, dass die Schaumlamellen zerbersten. Die dabei entstehenden Tröpfchen können anschließend mit einem Demister abgetrennt werden. Dies müsste mit geeigneten technischen Anlagen untersucht werden.

#### 4.1.4. Einfluss des Gasstroms

In dieser Versuchsreihe sollte nur der Einfluss des Gasvolumenstromes untersucht werden. Daher wurden die übrigen Parameter (Tensidkonzentration und Natriumsulfatkonzentration) konstant gehalten.

#### 4.1.4.1. Einfluss des Volumenstroms auf die Gasblasenbildung

Abbildung 20 zeigt Kameraaufnahmen der Gasblasenbildung bei drei unterschiedlichen Volumenströmen.

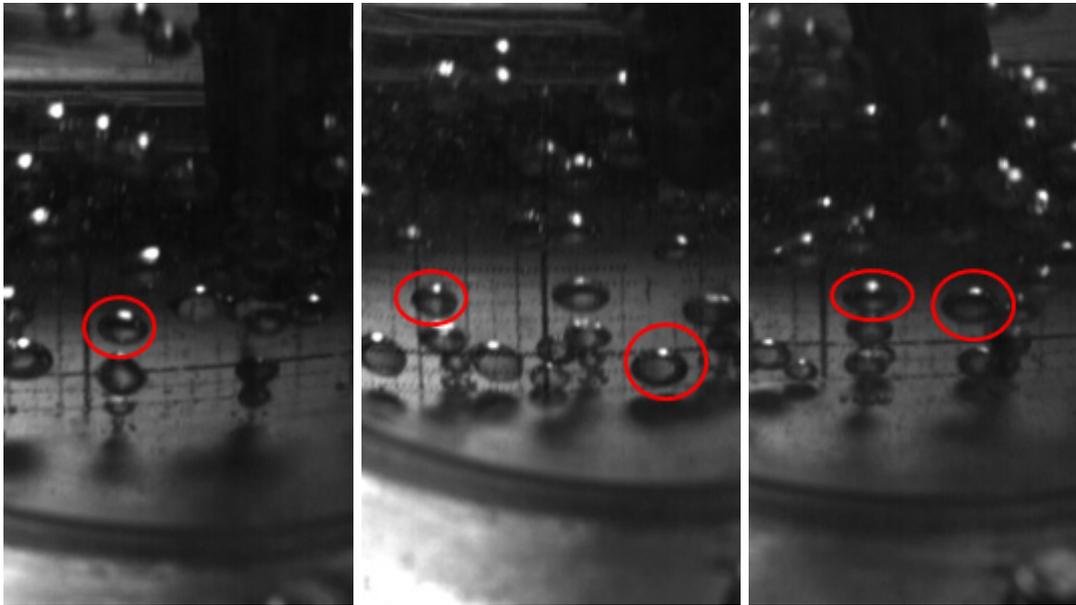


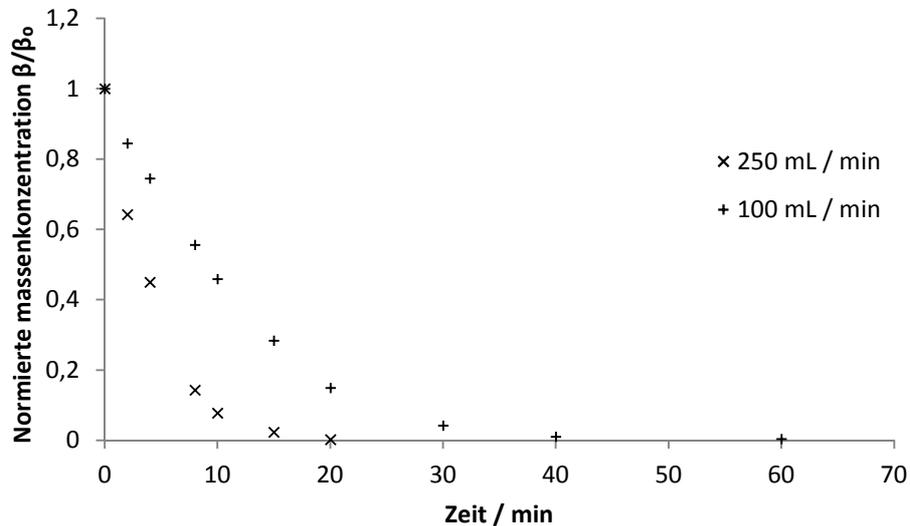
Abbildung 20: Gasblasengrößen bei Gasflüssen von  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und  $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  
Blech C;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Der gemessene Gasblasendurchmesser beträgt bei den verschiedenen Stickstoffvolumenströmen in allen Fällen  $ca. 2,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ . Das zeigt, dass in dem untersuchten Bereich der Gasfluss keinen signifikanten Einfluss auf die Gasblasengröße hat. Bei höheren Volumenströmen werden sich aber wahrscheinlich Blasengasen bzw. Strahlengasen (vgl. Kapitel 2.10.2) einstellen, da die Austrittsgeschwindigkeit des Gases, irgendwann zu hoch ist, um noch einzelne Blasen zu bilden.

#### 4.1.4.2. Einfluss des Volumenstroms auf die ABE

Um den Einfluss des Volumenstroms auf die Gasblasengröße und -anzahl und damit auch auf die Eliminierung zu untersuchen, wurde wieder die *Stahlapparatur* mit Blech D (7x7 Löcher je  $30 \mu\text{m}$  Durchmesser) verwendet. Die ABE wurde an der Standardlösung durchgeführt. Der Volumenstrom wurde um das 2,5-fache auf  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  er-

hört. Den Verlauf des Austrags der Tenside ist Abbildung 21 zu entnehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auch die Kurve der ABE bei  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ebenfalls in dem Diagramm dargestellt.



\*Kurven inkl. Fehlerbalken im Anhang (Kapitel 8.1)

Abbildung 21: Eliminierungskurven bei unterschiedlichen Volumenströmen; Blech D;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Im Vergleich zeigt sich deutlich, dass der erhöhte Volumenstrom des Stickstoffs zu einer schnelleren Eliminierung führt. Während bei einem Volumenstrom von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  die Halbwertszeit (HWZ) 6,7 Minuten beträgt und nach 60 Minuten >99 % der Tenside ausgetragen sind, beträgt die HWZ bei einem Volumenstrom von  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  2,4 Minuten und bereits nach 20 Minuten sind über 99 % der Tenside ausgetragen. Der PFT-Gehalt der Proben nach 20 Minuten lag unterhalb der Nachweisgrenze (der hier verwendeten Methode und des verwendeten Gerätes). In Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 13: Übersicht der ABE bei unterschiedlichen Volumenströmen; Blech D;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

$\dot{V} [\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}]$	Eliminierungsrate	HWZ [min]
100	>99%/h	6,7
250	>99%/20min	2,4

Die Halbwertszeit hat sich bei 2,5-fachem Volumenstrom um ca. das 2,5-fache verringert. Da in dem untersuchten Gasflussbereich die entstehenden Gasblasen etwa gleich groß sind, ist davon auszugehen, dass sich auch die Gesamtgasblasenoberfläche um den Faktor 2,5 erhöht hat.

Eine konstante Tensidmenge kann sich bei erhöhtem Volumenstrom an eine größere Gasblasenoberfläche anlagern, wodurch es zu einer schnelleren ABE kommt.

Ein erhöhter Volumenstrom beschleunigt demnach die ABE. Jedoch ist es nicht möglich, durch Erhöhen des Volumenstroms beliebig die Geschwindigkeit der ABE zu steigern, da bei weiterem Erhöhen des Volumenstroms die Einzelblasenbildung in Blasen gasen und sogar Strahlengasen übergeht, sobald ein gewisser Druck erreicht ist. Dabei werden die Gasblasen immens vergrößert, was zu einer Verringerung der Gasblasenoberfläche führt und damit wieder zu einer ineffizienten ABE. Jedoch könnte die Anzahl der Löcher in dem Lochböden erhöht werden, solange sichergestellt ist, dass die vermehrt eingebrachten Gasblasen sich nicht auf dem Weg zur Oberfläche zusammenfinden und dann letztendlich größere Gasblasen und damit eine geringere Gesamtoberfläche entstehen.

#### **4.1.4.3. Einfluss des Volumenstroms auf die Gasblasenanzahl und Oberfläche**

In Kapitel 4.1.4.1. konnte gezeigt werden, dass die Gasblasen auch bei erhöhten Volumenströmen ihre Größe nicht ändern. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass sich die Anzahl der entstehenden Gasblasen erhöht. Um dies zu überprüfen wurden die Gasblasen bei verschiedenen Volumenströmen gezählt.

In Abbildung 22 wurden die Anzahl der gezählten Gasblasen (zur Zählmethode vgl. Kapitel 4.1.1.2) und die eingestellten Volumenströme gegeneinander aufgetragen. Der Anstieg der Gasblasenanzahl mit zunehmendem Volumenstrom erfolgt annähernd linear, während die Größe der Gasblasen gleich bleibt.

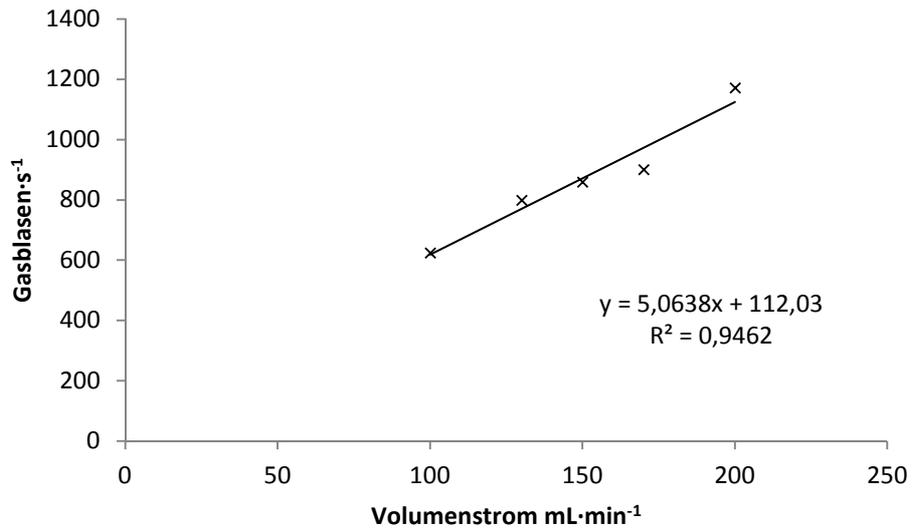


Abbildung 22: Blasenanzahl pro Sekunde bei verschiedenen Gasflüssen; Blech C;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  
5 mg·L<sup>-1</sup>; 0,2 molare Natriumsulfatlösung

In der Tabelle 14 sind die Oberflächen pro Sekunde und pro Stunde für die verschiedenen Volumenströme aufgelistet.

Tabelle 14: Gasblasenoberflächen bei verschiedenen Volumenströmen; Blech C; 5 mg·L<sup>-1</sup> 6:2 FTS;  
0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$\dot{V}$ [mL·min <sup>-1</sup> ]	Gas- bla- sen ·s <sup>-1</sup>	Oberfläche [mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Oberfläche pro Zeit [mm <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
100	625	7875	2,8·10 <sup>7</sup>
130	800	10080	3,6·10 <sup>7</sup>
150	860	10836	3,9·10 <sup>7</sup>
170	901	11352,6	4,0·10 <sup>7</sup>
200	1172	14767,2	5,3·10 <sup>7</sup>

Es zeigt sich auch, dass bei dem Verdoppeln des Volumenstroms auch die Gesamtoberfläche nahezu verdoppelt. Über den Parameter des Volumenstroms kann demnach die Schnelligkeit der ABE drastisch erhöht werden, indem viel Gas-Flüssigkeit-

Oberfläche in die Lösung gebracht wird. Dabei muss allerdings darauf geachtet werden, dass der Gasvolumenstrom nicht so hoch wird, dass es zu Blasen- und Strahlengasen kommt, genauso wenig wie zu der Entwicklung einer Schaumdecke.

#### **4.1.5. Zusammenfassung**

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die ABE am effektivsten verläuft, wenn kleine Gasblasen entstehen, welche sich nicht zu größeren Gasblasen vereinigen. Dies ist bei besonders kleinen Löchern (hier 30  $\mu\text{m}$  Durchmesser) der Fall. Bei größeren Löchern (0,6 mm und 1,0 mm) kommt es zu Strahl- und Blasengasen. Wobei hier nicht geklärt ist, ob der Lochdurchmesser dafür verantwortlich ist, oder der einzustellende Volumenstrom an Gas und damit der daraus folgende Druck oder eine Kombination aus beidem. Im Zuge von turbulenten Strömungen verbinden sich die entstehenden Gasgebilde dann mit weiteren Gasblasen was die Gesamtoberfläche drastisch senkt. Damit sich die an dem Loch gebildete Blase ablöst, muss der Auftrieb gleich der Oberflächenspannung des Wassers sein. Da die Oberflächenspannung die Blase nach unten drückt, der Auftrieb diese nach oben. Da immer mehr Gas nachfließt wird der Auftrieb irgendwann stärker und die Gasblase löst sich ab.

Die Tensidkonzentration hat im untersuchten Bereich keine messbaren Auswirkungen auf die Gasblasengröße. Eine Erhöhung des Volumenstroms führt nicht zu einer Größenänderung bei den Gasblasen, jedoch ändert sich die Anzahl der Gasblasen, die pro Zeit entstehen. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Aerosolbildung und damit zu einer schnelleren ABE. Es ist jedoch nicht möglich, den Volumenstrom unbegrenzt zu erhöhen. Irgendwann wird die Austrittsgeschwindigkeit so hoch sein, dass Einzelblasenbildung in Blasengasen und Strahlengasen übergeht. Damit würde sich dann trotz erhöhtem Volumenstrom die entstehende Anzahl an Gasblasen bzw. Aerosoltröpfchen verringern.

Sollte eine technische Anlage mit Lochböden konzipiert werden, so wäre es sinnvoll die maximale Austrittsgeschwindigkeit zu ermitteln, bei der noch Einzelblasenbildung auftritt. Daraus ergäbe sich der optimale Volumenstrom um die ABE an ihrer maximalen Effizienz zu betreiben. Den Gasvolumenstrom zu erhöhen ist sehr einfach zu realisieren und durch die Verwendung von Druckluft verhältnismäßig kostengünstig.

## 4.2. Kinetik der ABE

Zur Bewertung der Einflüsse verschiedener Versuchsparameter auf die Effektivität der ABE wurden folgende Größen verwendet: die Eliminierungsrate innerhalb eines vorgegebenen Zeitraumes (in %) und die Halbwertszeit der Eliminierung. Die Eliminierungskurven deuten auf einen exponentiellen Verlauf hin. Daher kann die Abhängigkeit der Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt ( $c_t$ ) von der Anfangskonzentration ( $c_0$ ) über die Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) mit folgender Formel beschrieben werden:

$$c_t = c_0 e^{-kt}$$

Die lineare Beziehung wird durch Logarithmieren erhalten:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -kt$$

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich nun die Geschwindigkeitskonstante  $k$ . Als Maß für die Abnahmegeschwindigkeit wird die Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  genommen. Für diese gilt:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit der einzelnen Versuche können so bestimmt und miteinander verglichen werden.

In der Arbeit von Ebersbach<sup>[255]</sup> wurde ebenfalls nach diesem Schema vorgegangen, da die Eliminierungskurven auf einen exponentiellen Verlauf hindeuten.

Die ABE basiert darauf, dass die gelösten Tenside sich an der Gasblasenoberfläche anlagern. Für diesen Vorgang gilt, bei geringen Tensidkonzentrationen folgende Beziehung<sup>[262]</sup>:

$$\Gamma = Kc$$

Wobei  $\Gamma$  für die Tensidkonzentration an der Oberfläche,  $c$  für die Tensidkonzentration in der Lösung und  $K$  für die Gleichgewichtskonstante stehen. Dadurch, dass die an der Grenzfläche angelagerten Tenside mit der Gasblase an die Oberfläche transportiert und dort als Aerosole ausgetragen werden, werden diese kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entzogen. Durch diese Annahmen ist also eine exponentielle Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der Dauer der Eliminierung zu erwarten.

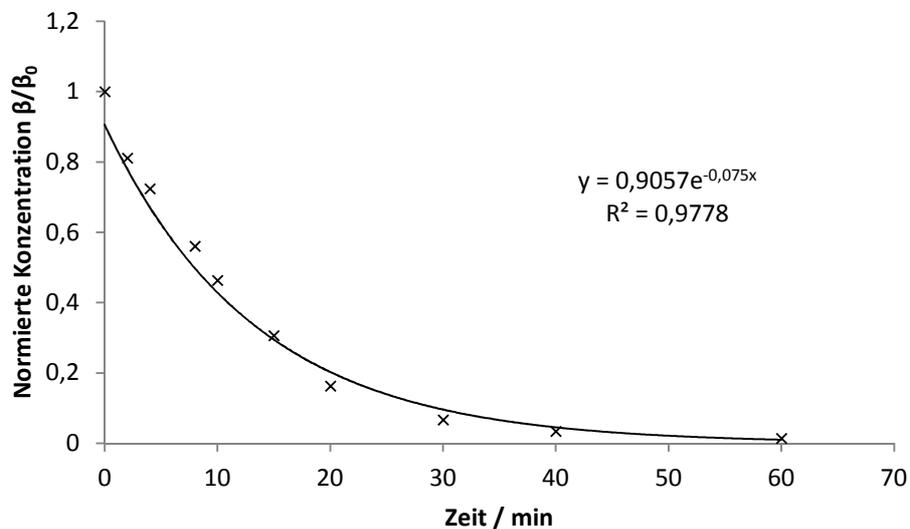


Abbildung 23: Beispielhafte Eliminierungskurve mit exponentieller Trendlinie

In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass die Datenpunkte durch eine exponentielle Regressionskurve gut erfasst werden. Durch Linearisierung der Datenpunkte wird Abbildung 24 erhalten. Ab Minute 20 ist allerdings zu erkennen, dass die Linearisierung nicht mehr alle Punkte abdeckt.

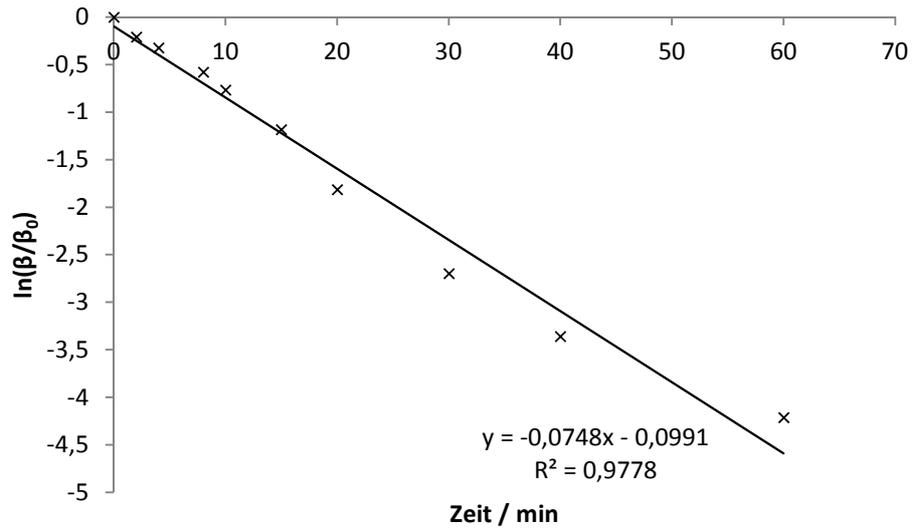


Abbildung 24: Linearisierung der Eliminierungskurve bei angenommenem exponentiellem Verlauf

Es gibt neben dem rein exponentiellen Verlauf der Eliminierungskurven jedoch noch drei weitere Möglichkeiten, wie Abbildung 25, 26 und 27 zeigen.

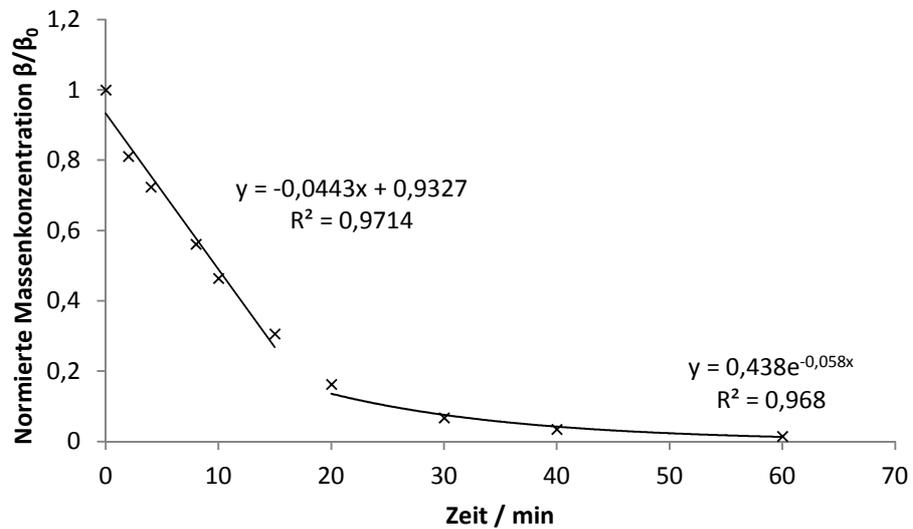


Abbildung 25: Beispielhafte Eliminierungskurve mit linearer und exponentieller Trendlinie

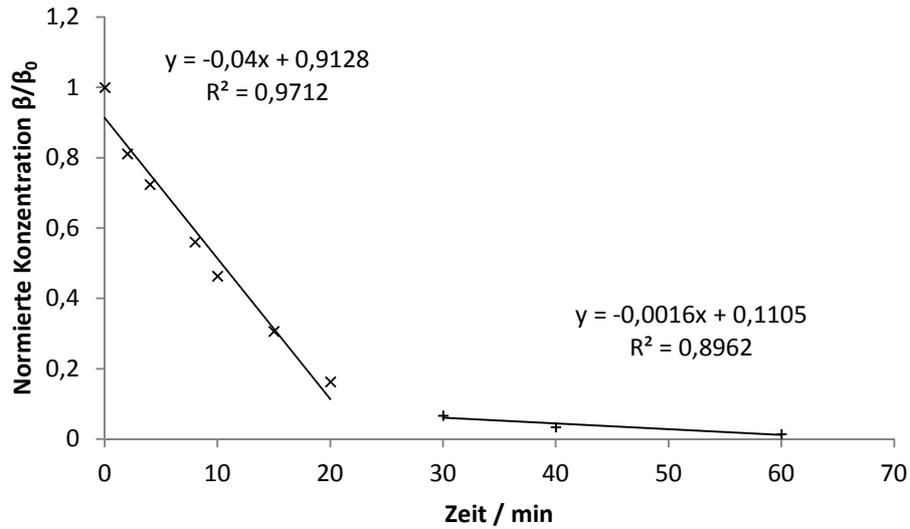


Abbildung 26: Beispielhafte Eliminierungskurve mit zwei unterschiedlichen linearen Trendlinien

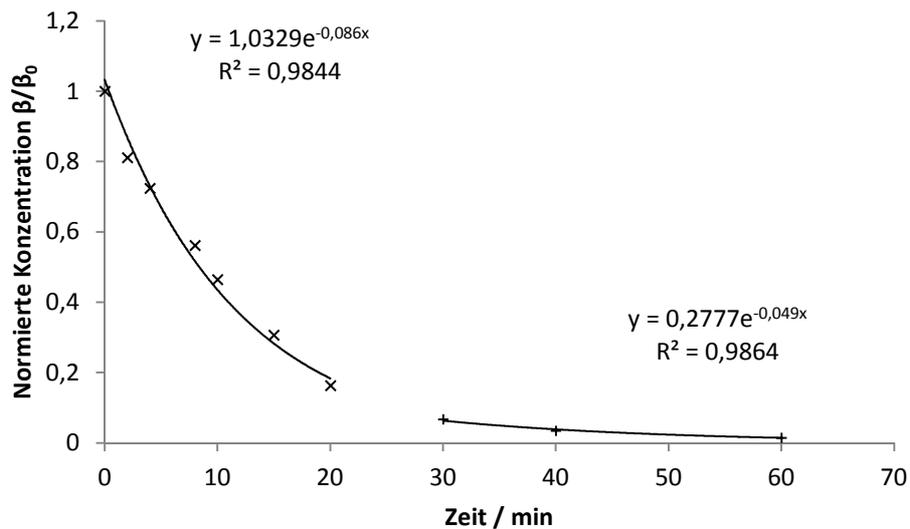


Abbildung 27: Beispielhafte Eliminierungskurve mit zwei exponentiellen Trendlinien

Hier wurde die Kurve nicht als Ganzes gefittet, sondern in zwei verschiedene Trendlinien unterteilt. In Abbildung 25 einmal linear und einmal exponentiell, in Abbildung 26 in zwei lineare, in Abbildung 27 in zwei exponentielle Kurven. Vergleicht man jetzt die Bestimmtheitsmaße bei den drei verschiedenen Arten die Datenpunkte mit einer oder mehreren Trendlinien zu fitten, so passen die beiden exponentiellen Trendlinien am besten.

Die Annahme, dass die Datenpunkte durch zwei unterschiedliche exponentielle Trendlinien beschrieben werden könnte auch erklären, warum in Abbildung 25 die Linearisierung nur bis Minute 20 die Datenpunkte ausreichend erfasst. Wird nur bis zum Datenpunkt bei Minute 20 linearisiert, dann ergibt sich folgende Abbildung (siehe nächste Seite):

Dass der Verlauf nicht wie vorhergesagt durch eine einzige Exponentielle Funktion dargestellt werden kann, kann daran liegen, dass die gebildeten Gasblasen größer werden, je kleiner die Ionenkonzentration ist<sup>[246,230,257]</sup>. Größere Gasblasen bedeuten bei gleichbleibendem Gasvolumenstrom weniger Oberfläche. Dadurch können weniger Tenside ausgetragen werden.

Weiterhin bedeutet eine geringe Tensidkonzentration, dass die Gasblasen auf dem Weg zur Flüssigkeitsoberfläche auf weniger Tenside treffen die sich dann an der Oberfläche ablagern und so aus der Lösung ausgetrieben werden. Auch werden sich an der Phasengrenze zwischen Lösung und Umgebungsluft weniger Tenside befinden die beim Platzen der Gasblase ausgetragen werden können.

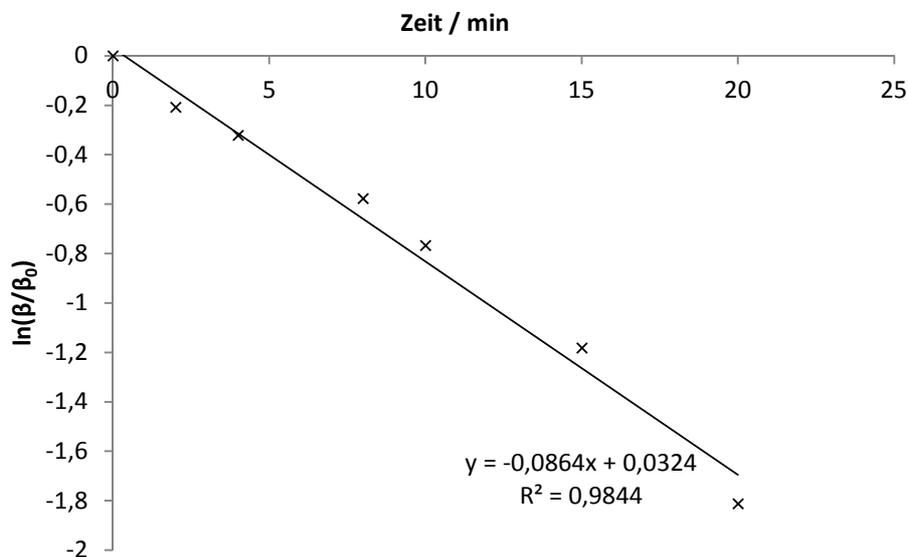


Abbildung 28: Linearisierung der Eliminierungskurve bei angenommenem exponentiellem Verlauf in den ersten 20 Minuten

Eine weitere Erklärung für die zwei unterschiedlichen Funktionen könnte auch sein, dass die Oberflächen der Gasblasen anfangs mit Tensiden gesättigt sind, im Laufe der ABE aber nicht mehr genügend Tenside für eine Sättigung vorhanden sind was zu

unterschiedlich schnellen Eliminierungen während des Versuches führt. Diese Annahme konnte aber durch folgende näherungsweise berechnete Flächenbelegung der Tenside widerlegt werden.

Bei einer Massenkonzentration von  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  befinden sich  $7,052\cdot 10^{18}$  Moleküle 6:2 FTS in Lösung. Die für die Platzeinnahme eines Moleküls wichtigen Bindungslängen sind: S=O  $143 \text{ pm}^{[263]}$ , C-C  $154 \text{ pm}^{[263]}$  und C-F  $135 \text{ pm}^{[263]}$ . Für die Kopfgruppe wird angenommen, dass beide S=O Bindungen in einem Winkel von  $180^\circ$  zueinander stehen und damit  $286 \text{ pm}$  Länge einnehmen. Darauf kommt dann noch der kovalente Radius der Sauerstoffatome der je  $74 \text{ pm}^{[263]}$  beträgt. Als Gesamtlänge wird demnach  $434 \text{ pm}$  angenommen. Da die Kopfgruppen unterschiedliche ausgerichtet sein wird, wird angenommen, dass der Flächenbedarf eines 6:2 FTS Moleküls  $1,48\cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  beträgt. Bei  $7,052\cdot 10^{18}$  Molekülen wird eine Gesamtfläche von  $1,04 \text{ m}^2$  benötigt. Die mögliche Platz- bzw. Flächeneinnahme der Schwanzgruppe wird in dieser vereinfachten Darstellung vernachlässigt. Würde man diesen mit einrechnen, ebenso die Hydrathülle die jedes Tensidion umgibt, so wäre der Platzbedarf noch um einiges größer. Die Versuchslösungen aus Kapitel 4.1 hatten jeweils ein Volumen von  $130 \text{ mL}$ . Bei einer Massenkonzentration von  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  befinden sich in einem Volumen von  $130 \text{ mL}$   $9,17\cdot 10^{17}$  Moleküle die somit  $0,14 \text{ m}^2$  Platz benötigen. Während der ABE entsteht annähernd  $20 \text{ m}^2$  Gasblasenoberfläche. Würde sich die Oberfläche der Gasblasen vollständig mit Tensiden belegen, so wären innerhalb einer Minute alle Tenside ausgetragen wenn davon ausgegangen würde, dass jedes an der Gasblasenoberfläche liegende Tensid auch als Aerosol die Lösung verlässt.

Neben der Oberfläche der Gasblasen könnten es jedoch auch die Oberflächen der Aerosole sein, die anfangs gesättigt sind, nach einiger Zeit der Versuchsdauer jedoch nicht mehr gesättigt werden können. Denn letztendlich sind es ja nicht die Gasblasen, sondern die daraus entstehenden Aerosole, die die Tenside aus der Lösung austragen. Da jedoch unbekannt ist, wie viele Jet Drops und wie viele Film Drops entstehen, und wie viele davon tatsächlich abgetragen werden und welche wieder zurück in die Lösung fallen ist es sehr schwierig, die Oberfläche der Aerosole, die abgetragen werden zu berechnen, bzw. zu schätzen.

Aufgrund der Tatsache, dass in dieser Arbeit die Kinetik nicht komplett aufgeklärt werden konnte, sollte dies demnach Bestandteil weiterer Untersuchungen werden. Denn

durch ein besseres Verständnis der Kinetik wäre es u.U. möglich, den Prozess der ABE weiter zu optimieren.

### **4.3. Untersuchung der Zusammensetzung des Konzentrats der ABE-Behandlung**

Die ABE hat sich bereits als effektives Verfahren zur Abtrennung von PFT aus Prozess- und Abwässern herausgestellt. Da bei dem Verfahren die PFT in angereicherter Form im Konzentrat anfallen, besteht evtl. die Möglichkeit, diese in den Prozess zurückzuführen. Würde dies gelingen, stünde erstmals ein Verfahren zur Verfügung, bei dem der Wertstoff PFT im Kreislauf geführt werden kann. Das hätte zur Folge, dass weniger PFT hergestellt werden müssen, wodurch der Eintrag in die Umwelt durch herstellende Betriebe vermindert wird. Gleichzeitig wird der Eintrag von PFT über das Abwasser der Galvaniken auf ein Minimum reduziert. Dies wäre ökologisch und ökonomisch sehr von Vorteil. Optimal für die Kreislaufschließung im Betrieb wäre, dass bei der ABE in den Aerosolen nur die PFT angereichert werden und keine weiteren Bestandteile der Matrix. Damit wäre ein Wiederverwerten ohne vorherige Aufarbeitung des Konzentrats kontinuierlich und prozessnah möglich. Dies ist wichtig, da der Elektrolyt des Galvanikbeckens eine bestimmte Zusammensetzung hat die sich im Laufe der Zeit nicht wesentlich ändern sollte. Dass die PFT um ein vielfaches angereichert werden konnte schon gezeigt werden<sup>[254]</sup>. Des Weiteren hat das Abwasser der Galvanik in Bezug auf die ABE einen großen Vorteil, der für andere Eliminierungs-/Rückhaltungsmethoden nachteilig ist, nämlich die hohe Ionenfracht<sup>[254,255]</sup>. Jedoch ist die Höhe der Ionenfracht abhängig davon, welcher Prozesswasserteilstrom behandelt werden soll. Spülwasser von Galvaniken die mit Standspülen arbeiten haben wesentlich höhere Ionenfrachten als Spülwässer von Galvaniken die statt Standspülen Spritzregister nutzen.

Im Folgenden wird untersucht, ob sich Ionen im Konzentrat der ABE ebenfalls anreichern. Dabei wird speziell untersucht, wie sich Chromat und Dichromat verhalten. Außerdem wird der pH-Wert der Lösungen und des Aerosols gemessen.

Für die Untersuchungen des Konzentrates wurde eine Glasapparatur verwendet (siehe Abbildung 29). Ihre Funktionsweise ist darin begründet, dass sich über der Flüssigkeitsoberfläche ein konisch zulaufender Zylinder befindet. Direkt darunter ist ein

Glastrichter angebracht, durch den die vom Zylinder abgetropften Aerosole in ein Probenauffanggefäß laufen. Über dieses Verfahren können kontinuierlich Aerosole aufgefangen und in einzelnen Fraktionen untersucht werden.



Abbildung 29: Glasapparatur zum Sammeln der gebildeten Aerosole

Die Versuche werden sowohl mit synthetischen Lösungen, als auch im Anschluss mit Realabwässern durchgeführt. Bei dem realen Abwasser handelt es sich um Spülwasser der ersten Sprühspüle der Fa. HUECK Engraving GmbH. Die Zusammensetzungen des Spülwassers und der synthetischen Lösung sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Massenkonzentrationen ausgesuchter Bestandteile der behandelten Lösungen

<b>Bestandteile</b>	<b>Spülwasser <math>\beta</math> [<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>]</b>	<b>Synthetische Lsg. <math>\beta</math> [<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>]</b>
Chrom(VI)	32,6	36
Chrom(III)	0,8	-
6:2 FTS	0,033	5
PFBS	0,007	-
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-	$28\cdot 10^3$ (0,2 M)

### 4.3.1. Chromionen

Da die ABE in verchromenden Galvaniken eingesetzt werden soll, ist es bei einer Konzentratrückführung wichtig zu wissen, ob sich die Chromionen während der ABE im PFT-Konzentrat anreichern. Dafür wurden mit oben genannter Apparatur und den verschiedenen Lösungen (synthetische Lösung und reale Spüllösung) mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Über die Versuchsdauer von drei bis vier Stunden wurden jeweils zwölf Fraktionen an Aerosolen gesammelt. Gearbeitet wird bei dieser Messreihe mit einem Gasfluss von  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Die Fraktionen wurden bei allen Versuchsreihen in Zeitintervallen von 15 Minuten genommen. Diese wurden daraufhin auf ihren Gehalt an Chrom(VI) und Chrom(III) mit ICP-OES- bzw UV/VIS-Messungen hin untersucht. Mit den ICP-OES-Messungen wird der Gesamtgehalt an Chromionen erfasst, während mit den UV/VIS-Messungen der Gehalt an Cr(VI) bestimmt wird. Über die Differenz der beiden Messungen wird der Cr(III)-Gehalt berechnet.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt es daher keinen Sinn, den Cr(III)-Wert zu betrachten, da in den Proben fast nur Cr(VI) und kaum Cr(III) enthalten ist (siehe Tabelle 15). Der Wert ist sehr niedrig und schwankt sehr stark. Daher wird in den folgenden Diagrammen die Gesamtchromionenkonzentration betrachtet.

Die Ergebnisse der synthetischen Lösung sind in Abbildung 30 dargestellt.

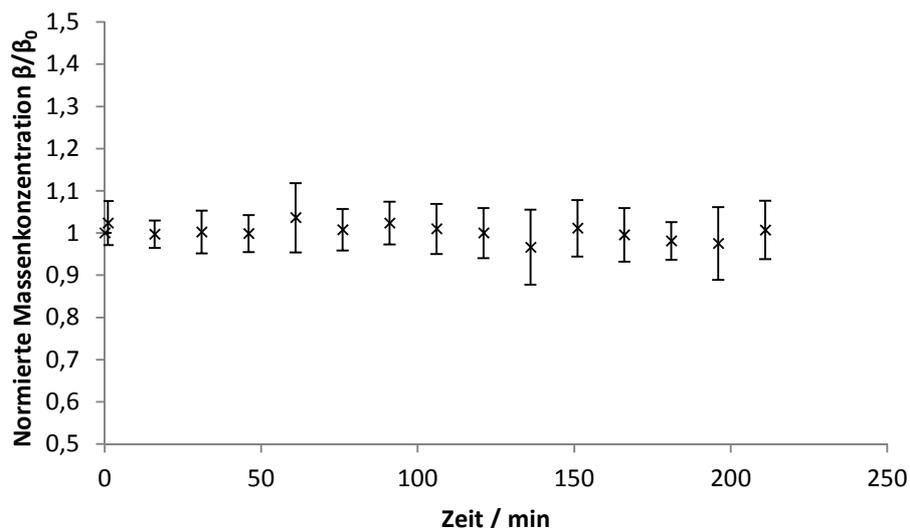


Abbildung 30: Normierte Chromionenkonzentrationen in den Aerosolfractionen;  $\beta_0(\text{Cr(VI)})$ :  $36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $n=4$ ; synthetische Lösung

Innerhalb der Fehlergrenzen bleibt die Konzentration an Chromionen in den aufgefangenen Aerosolen konstant im Vergleich zu der Ausgangsversuchslösung. Es findet demnach im untersuchten Zeitraum keine Anreicherung von Chromionen in den Aerosolen statt, ebenso wenig eine Abnahme der Chromkonzentration.

Anschließend wurde die reale Spülwasserlösung der Fa. Hueck Engraving GmbH untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 31 zu sehen.

Die Gesamtchromionenkonzentration der Lösung betrug  $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , was in etwa der Konzentration der synthetischen Lösung entsprach. Bei dem realen Abwasser zeigt sich ein ähnliches Ergebnis wie bei der synthetischen Versuchslösung. Die Gesamtchromionenkonzentration in den Aerosolfractionen ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch zu der Gesamtchromionenkonzentration in der Anfangslösung.

Einziger Unterschied bei den Messreihen von synthetischer Lösung und realem Spülwasser ist der Zeitpunkt, ab welchem sich Aerosole auffangen lassen. Während bei der synthetischen Lösung schon nach ein bis zwei Minuten die ersten Aerosole aufgefangen werden konnten, dauerte es etwa 15 Minuten bei dem Spülwasser. Die beiden Lösungen unterschieden sich deutlich, sowohl in ihrem Gehalt an PFT, als auch in ihrer Ionenkonzentration (siehe Tabelle 13). Die Gründe für die unterschiedlichen Zeitpunkte zu denen sich Aerosole erstmals auffangen lassen, liegen entweder in der Aerosolbildung selbst, oder möglicherweise an der Benetzbarkeit der Polypropylenfolie des Kegels. Dort müssen die aufgetroffenen Aerosole zusammenwachsen, bevor sie groß und schwer genug sind, um in den Trichter abzutropfen. PFT senkt die Oberflächenspannung von Wasser herab, je höher die Konzentration an PFT umso niedriger wird die Oberflächenspannung, was zu einer besseren Benetzbarkeit führt. Dies könnte erklären warum bei der synthetischen Probe in der wesentlich mehr PFT enthalten ist, früher Aerosole aufgefangen werden können. Des Weiteren wird durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung die Koaleszenz einzelner abgeschiedener Aerosole wahrscheinlicher, so dass Tropfen gebildet werden, die groß und schwer genug sind um sich von der Folie zu lösen und in den Trichter zu fallen.

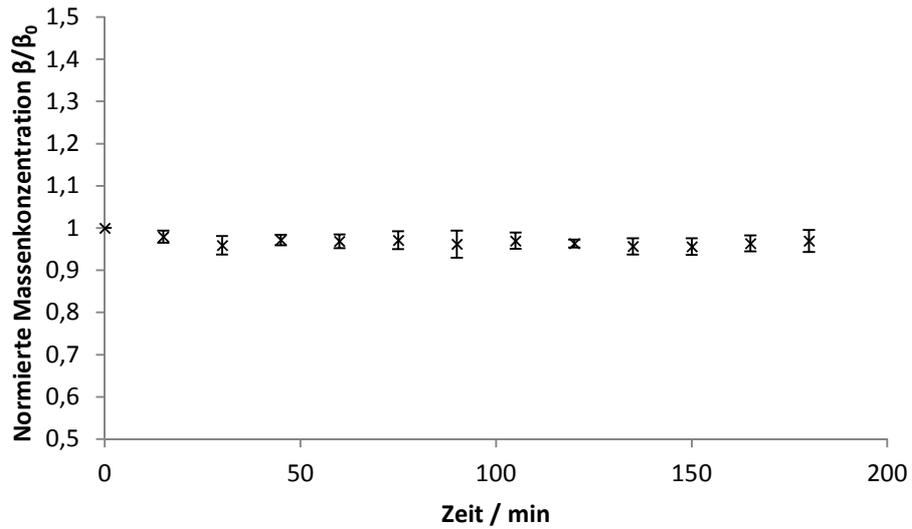


Abbildung 31: Chromionenkonzentration in den Aerosolfractionen;  $\beta_0$ (Chromionen):  $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ C}$ ;  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ ;  $n=4$ ; Realabwasser, erste Sprühspüle

Um den Einfluss des Gasflusses zu untersuchen, wurde dieser Versuch auch bei erhöhtem Gasfluss durchgeführt. Dafür wurde statt  $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ein Fluß von  $320 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und  $555 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eingestellt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt.

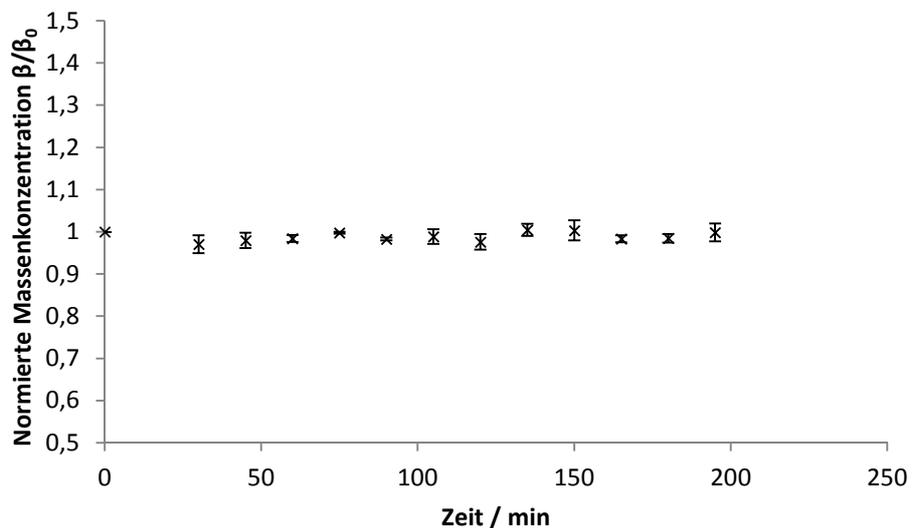


Abbildung 32: Chromionenkonzentration in den Aerosolfractionen;  $\beta_0$ (Chromionen):  $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $320 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ ;  $n=4$

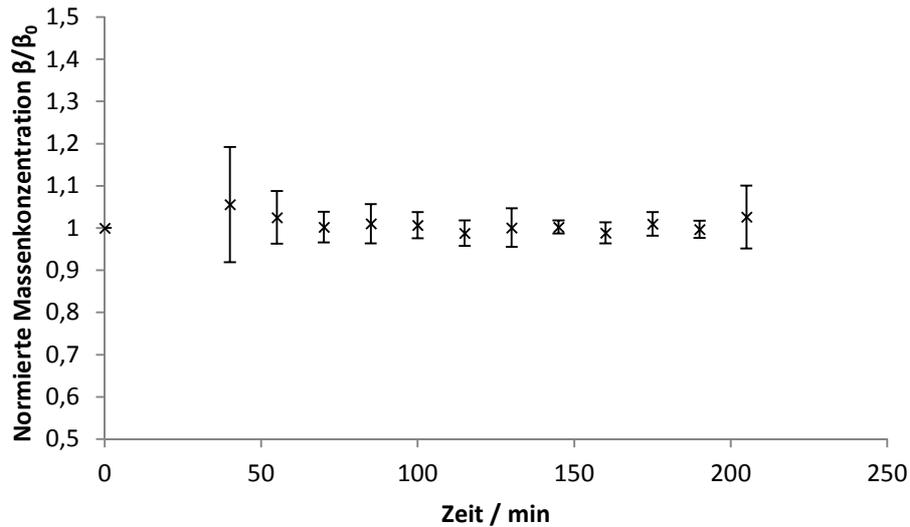


Abbildung 33: Chromionenkonzentration in den Aerosolfractionen;  $\beta_0$ (Chromionen):  $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  
 $555 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ ;  $n=4$

Auch bei höheren Gasflüssen ist die Gesamtchromkonzentration in den Aerosolen in etwa mit der Konzentration in der ursprünglichen Lösung zu vergleichen. Das beide Werte der Ionenkonzentration der ersten beiden Aerosolfractionen, bei einem Gasfluss von  $555 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , deutlich über eins liegen, könnte an Verdunstungseffekten liegen, die durch den erhöhten Gasfluss verstärkt werden.

Wie sich die Gesamtchromionenkonzentration während der ABE verhält konnte in diesem Kapitel gezeigt werden. Da sich die Gesamtionenkonzentration zum größten Teil aus Cr(VI) zusammensetzt, gelten diese Ergebnisse in allererster Linie für Cr(VI). Cr(III) wird jedoch wahrscheinlich das gleiche Verhalten wie Cr(VI) zeigen, nur konnte dies hier aufgrund der sehr kleinen Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Dies sind Ergebnisse zweistündiger Laborversuche. In Langzeitversuchen müsste weiterhin die Ionenkonzentration der Aerosole durch regelmäßiges analysieren überprüft werden.

#### 4.3.2. Natriumionen

Weiterhin wurde eine synthetische Lösung mit Natriumsulfat angesetzt und mit der ABE behandelt. Die aufgefangenen Aerosole wurden hinsichtlich ihres Natriumgehaltes untersucht.

Genau wie die Chromionenkonzentration bleibt auch die Natriumkonzentration in den einzelnen Aerosolfraktionen während der zwei- bis dreistündigen Behandlung konstant (siehe Abbildung 34).

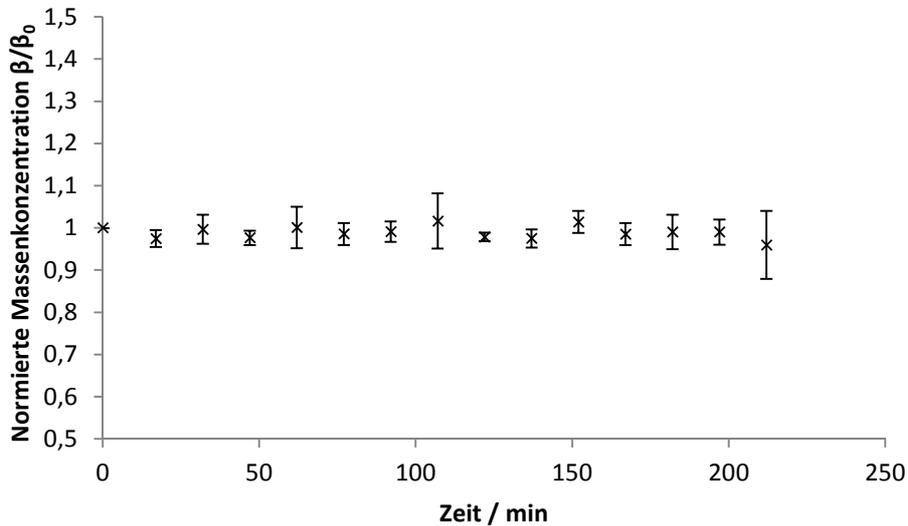


Abbildung 34: Normierter Natriumgehalt in den Aerosolfraktionen; 0,2 M NaCl; 120 mL·min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub>-Fluss;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 5 mg·L<sup>-1</sup>

Die Ergebnisse legen nahe, dass sich anorganische Salze nicht in den Aerosolen anreichern. Damit würde es bei einer Konzentratrückführung in den Prozess (Chromelektrolyt) nur zu einem verhältnismäßig geringen Eintrag an Ionen in den Elektrolyten kommen, der den Galvanisierungsvorgang kaum beeinflussen sollte. Dies steigert die Chancen der Realisierung eines PFT-Recyclings in der Praxis deutlich.

### 4.3.3. pH-Wert

Der Elektrolyt bei der galvanischen Verchromung bzw. bei der Chrombeize ist auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt. Da Chromsäureanhydrid je nach pH-Wert unterschiedliche Reaktionen mit Wasser eingehen kann, bzw. je nach pH-Wert andere Chromverbindungen als stabile Form vorliegen, muss der pH-Wert stabil eingestellt werden<sup>[264]</sup>. Bei der Verchromung aus Cr(VI)-Elektrolyten liegt der pH-Wert des Galvanikbades bei unter 2<sup>[264]</sup>.

Für das Vorhaben, das PFT-Konzentrat zurück in das Galvanikbecken zu führen, muss also sichergestellt werden, dass dadurch keine unerwünschten pH-Wertänderungen

auftreten. Um dies zu untersuchen wurde der pH-Wert der aufgefangenen Aerosole der Spülwasserprobe gemessen. In Abbildung 35 sind die pH-Werte der Aerosole in Abhängigkeit der Behandlungszeit aufgetragen. Der pH-Wert wurde bei drei verschiedenen Gasflüssen untersucht. Die durchgehende Linie steht für den pH-Wert des Spülwassers vor der ABE, der bei 3,53 lag.

Der pH-Wert der aufgefangenen Aerosole beträgt über den gesamten Versuchszeitraum in etwa den gleichen pH-Wert wie das Spülwasser. Somit kann eine signifikante pH-Wert Änderung der Aerosole in Bezug zur behandelten Lösung über den untersuchten Zeitraum nicht festgestellt werden.

Das Spülwasser selbst hat einen höheren pH-Wert als der Elektrolyt. Dies liegt an der Art und Weise, wie die Galvanik, die das Spülwasser zur Verfügung stellte, die verchromten Werkstücke spült. Die meisten Galvaniken nutzen zum Spülen der frisch verchromten Werkstücke mehrere hintereinandergeschaltete Tauchspülen. Dabei wird das Werkstück in die Spülbecken getaucht, um die Elektrolytlösung abzuspülen. Die Hueck Engraving GmbH, die das Spülwasser zur Verfügung stellte, arbeitet mit einem Spritzregister. Dabei wird das Werkstück erst direkt über dem Galvanikbecken abgespült und dann über einem Sammelbecken mit Wasser abgespritzt, bis der Großteil der Elektrolytlösung entfernt ist. Somit wird die runtergewaschene Elektrolytlösung mit Wasser verdünnt, so dass sich der pH-Wert erhöht.

Während des Verchromens verliert der Elektrolyt kontinuierlich sowohl Chrom als auch Wasser. Das Chrom scheidet sich an den zu Verchromenden Werkstücken ab, dass Wasser entweicht in Form von Wasserstoff und Sauerstoff bzw. verdunstet<sup>[264]</sup>. Daher muss dem Elektrolyten regelmäßig sowohl Wasser als auch Chromionen nachdosiert werden. Aus diesem Blickwinkel betrachtet ist es wichtig zu wissen, welchen pH-Wert die aufgefangenen Aerosole haben, um bei der Nachdosierung den pH-Wert richtig einzustellen.

Die Messungen bei verschiedenen Gasflüssen haben gezeigt, dass der pH-Wert in etwa konstant bei dem Wert des Spülwassers bleibt. Für einen innerbetrieblichen Einsatz einer ABE-Anlage wäre also nur eine pH-Wert-Messung des Spülwassers vor der ABE nötig.

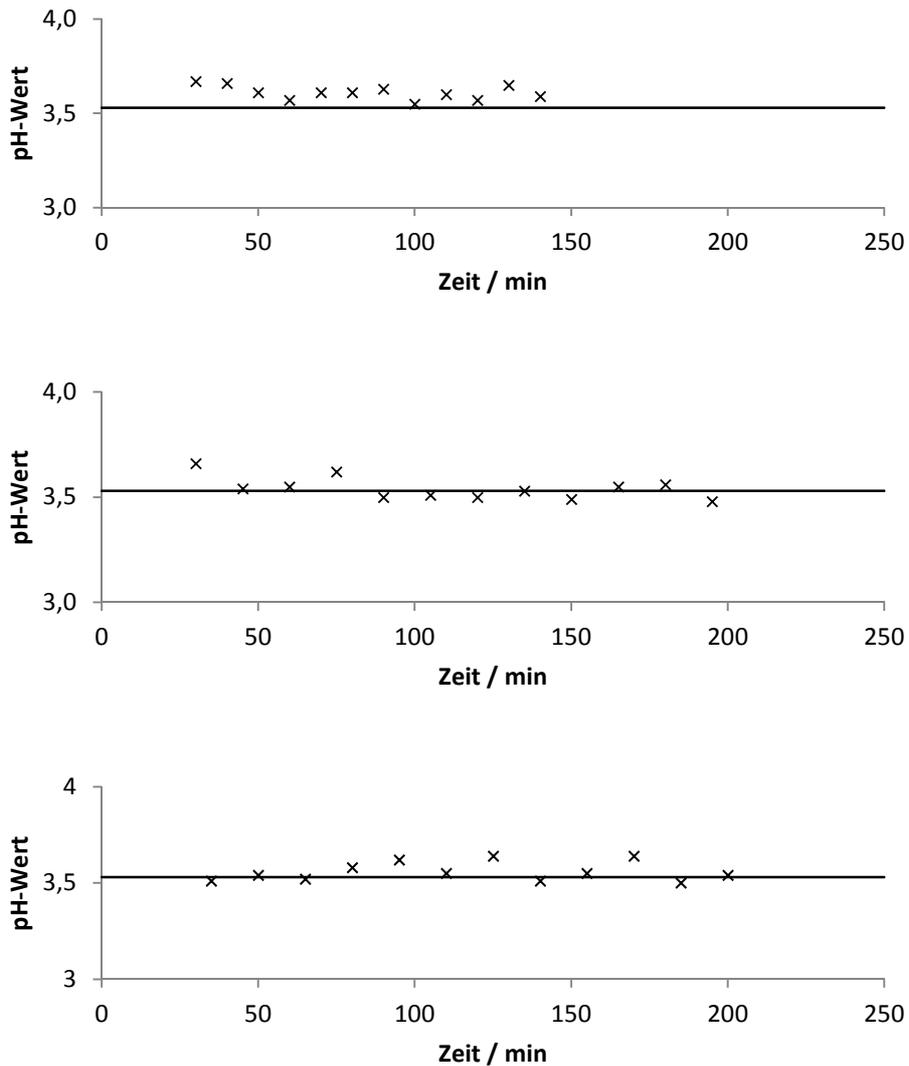


Abbildung 35: pH-Werte der einzelnen Aerosolfractionen bei einem Gasfluss von 120 ml·min<sup>-1</sup> (oben); 320 ml·min<sup>-1</sup> (Mitte) und 550 ml·min<sup>-1</sup> (unten); 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; β<sub>0</sub>(6:2 FTS): 5 mg·L<sup>-1</sup>

Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Anreicherung der PFT von bis zu dem 22-fachem<sup>[255]</sup> der ursprünglichen Konzentration (über die gesamte Versuchsdauer) und bis zu 40-fach<sup>[265]</sup> (einzelne Fraktionen) möglich ist. Hier konnte nun zusätzlich gezeigt werden, dass sich die enthaltenen anorganischen Ionen im Konzentrat nicht an- oder abreichern und demnach keine Fraktionierung erfolgt. Daher würde sich das Konzentrat optimal dafür eignen, die darin enthaltenen PFT wiederzuverwerten, indem man die aufgefangenen Aerosole wieder in das Elektrolysebecken zurückführt. Dadurch, dass sich außer der PFT-Konzentration nichts an der Zusammensetzung, verglichen mit dem Elektrolyten, ändert, könnten die Aerosole möglicherweise sogar ohne vorherige Aufreinigung wiederverwertet werden. Unter diesen Voraussetzungen

wäre es evtl. sogar möglich, dass wesentlich effektivere PFOS wieder zu benutzen, da es nach der POP-Verordnung dann eingesetzt werden darf, wenn ein geschlossener Kreislauf vorliegt<sup>[180]</sup>.

#### 4.4. Einfluss der Säulengeometrie auf die ABE

Der Austrag von per- und polyfluorierten Tensiden aus wässrigen Lösungen kann in zwei Phasen unterteilt werden. Zuerst werden die PFT durch Adsorption an den Gasblasen in der flüssigen Phase und durch Konvektion an die Oberfläche der Lösung transportiert (Oberflächentransport). Danach kommt es zur Bildung von PFT-haltigen Aerosolen in die Luft (Lufttransport)<sup>[257]</sup>. Beide Mechanismen werden sehr von der Größe bzw. Anzahl der Gasblasen beeinflusst.

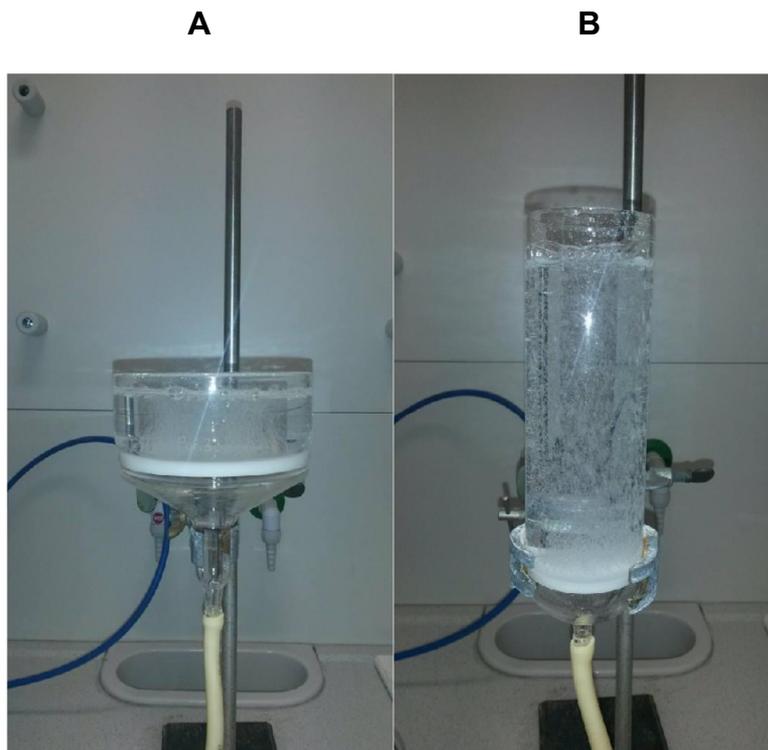


Abbildung 36: Links: Glasfritte A mit  $d = 10,3$  cm und  $h = 4,2$  cm; Rechts: Glasfritte B mit  $d = 5,25$  cm und  $h = 20,0$  cm

Zudem gibt es zwei weitere Parameter, die für die Effektivität einer technischen Anlage eine wichtige Rolle spielen. Zum einen die Fläche der Glasfritte bzw. des Lochbodens, aus der das Gas in die Lösung strömt, zum anderen die Höhe der Wassersäule. Je

größer die Fläche ist, umso mehr Gasblasen werden bei gleichem Gasfluss pro Flächeneinheit generiert. Mehr Gasblasen bedeuten eine größere Oberfläche, bzw. einen vermehrten Transport der PFT an die Oberfläche. Je höher die Wassersäule ist, umso länger brauchen die Gasblasen, um an die Oberfläche zu steigen. Durch die längere Verweildauer können sich mehr Tenside an die Gasblasenoberfläche anlagern. Andererseits werden bei einer größeren Glasfritte mehr Gasbläschen gebildet (bei gleichem Gasfluss pro Fläche Glasfritte), so dass vermehrt Aerosoltröpfchen entstehen (Lufttransport). Um zu untersuchen, welcher der beiden Parameter einen größeren Einfluss auf die Eliminierung hat, wurden zwei unterschiedlich dimensionierte Glaszylinder mit Fritte (siehe Abb. 36) verwendet. Beide Glasapparaturen haben das gleiche Füllvolumen (270 mL). Eine Säule hat einen Durchmesser von 10,3 cm (Säule A), während die andere einen Durchmesser von 5,25 cm hat (Säule B). Die Höhe des Glaszylinders beträgt entsprechend 4,2 cm bzw. 20,0 cm. Die Porengrößen beider Glasfritten sind gleich (16-40  $\mu\text{m}$ ).

Bei der langen Säule wurde zusätzlich geprüft, ob sich über die Höhe ein Konzentrationsgradient einstellt, was sich jedoch nicht bestätigte (Daten dazu im Anhang Abbildung 58).

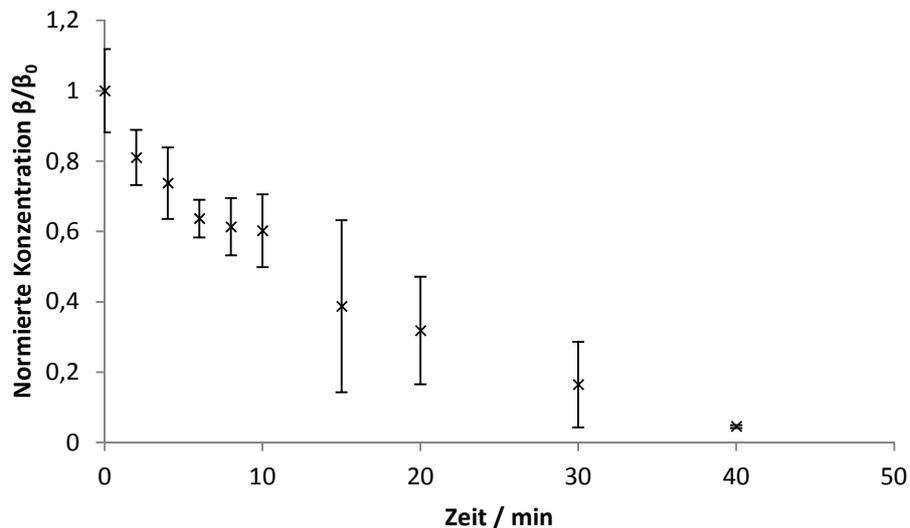


Abbildung 37: ABE von 6:2 FTS mit Säule A; Porendurchmesser: 16-40  $\mu\text{m}$ ;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS}) = 2,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $163 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $n=3$

Die Versuche wurden zuerst für beide Säulen mit gleichem Gasfluss ( $163 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Eliminierungskurven dazu sind in den Abbildungen 37 und 38 dargestellt.

Mit Säule A wurde eine Eliminierung von 95 % nach 40 Minuten erzielt. Nach 60 Minuten lag die Konzentration an 6:2 FTS in der Lösung unter der Nachweisgrenze.

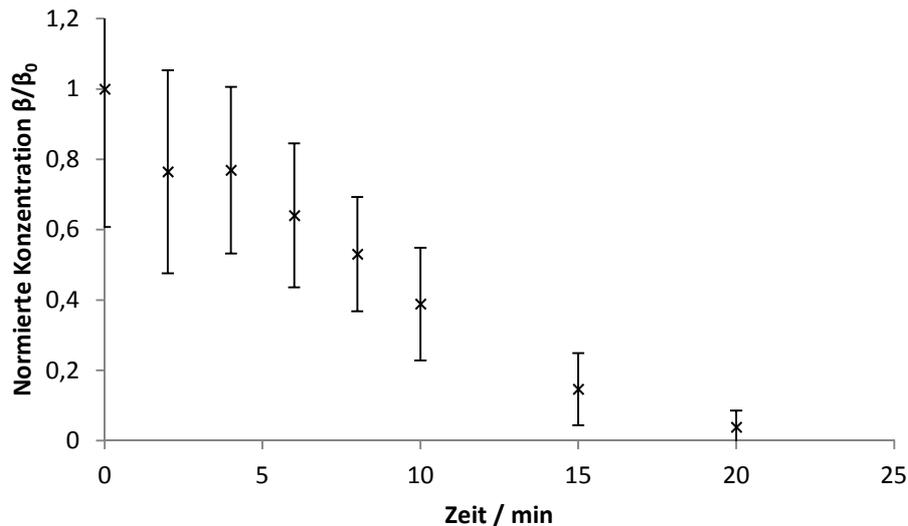


Abbildung 38: ABE von 6:2 FTS mit Säule B; Porendurchmesser:  $16\text{-}40 \mu\text{m}$ ,  $\beta_0(6:2 \text{ FTS}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $163 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $n=3$

Im Vergleich dazu wurde mit Säule B eine Eliminierung von 96 % nach 20 Minuten erreicht. Bereits nach 30 Minuten konnte kein 6:2 FTS mehr nachgewiesen werden.

Bei gleichem Gasfluss stellt sich demnach die Säule mit dem kleineren Durchmesser und der höheren Wassersäule als effektiver heraus. Wird jedoch der Gasfluss pro  $\text{cm}^2$  betrachtet, ergibt sich, dass der Gasfluss bei Säule A insgesamt  $1,96 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  betrug und bei Säule B hingegen mit  $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  fast viermal so hoch war.

Um den Versuch in etwa bei demselben Volumenstrom pro Quadratzentimeter durchzuführen wurde bei der Säule A ein Volumenstrom von  $490 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , und bei der Säule B ein Volumenstrom von  $135 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eingestellt. Somit ergeben sich für die beide Säulen Gasströme von  $5,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  und  $6,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

Bei diesem Vergleich zeigt sich, dass mit der Säule mit der größeren Oberfläche (Säule A) eine schnellere Eliminierung erfolgt. Schon nach 10 Minuten beträgt die Eliminierung mehr als 98 %. Danach ist die Probenkonzentration so gering, dass sie unter der Nachweisgrenze liegt.

In der Säule B sind erst nach 15 Minuten über 99 % des 6:2 FTS eliminiert worden.

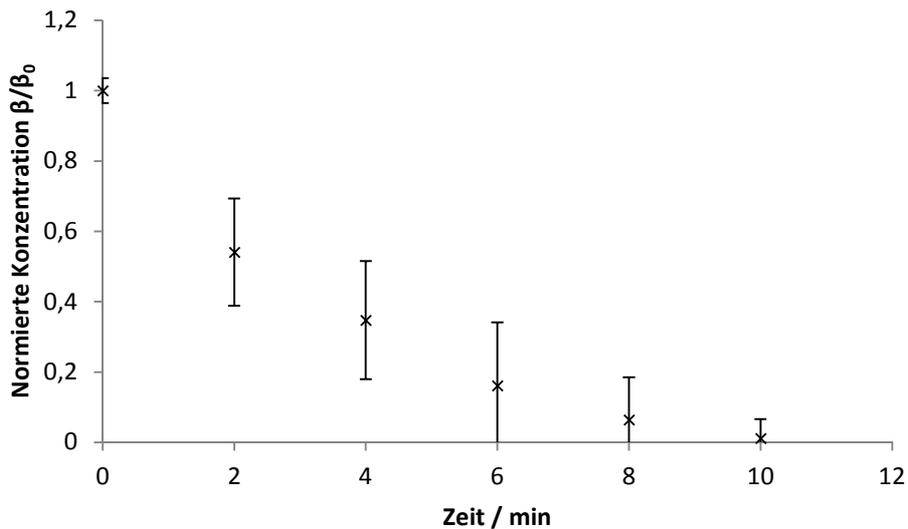


Abbildung 39: ABE von 6:2 FTS mit Säule A; Porendurchmesser: 16-40  $\mu\text{m}$ ,  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 2,5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 490  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss; n=3

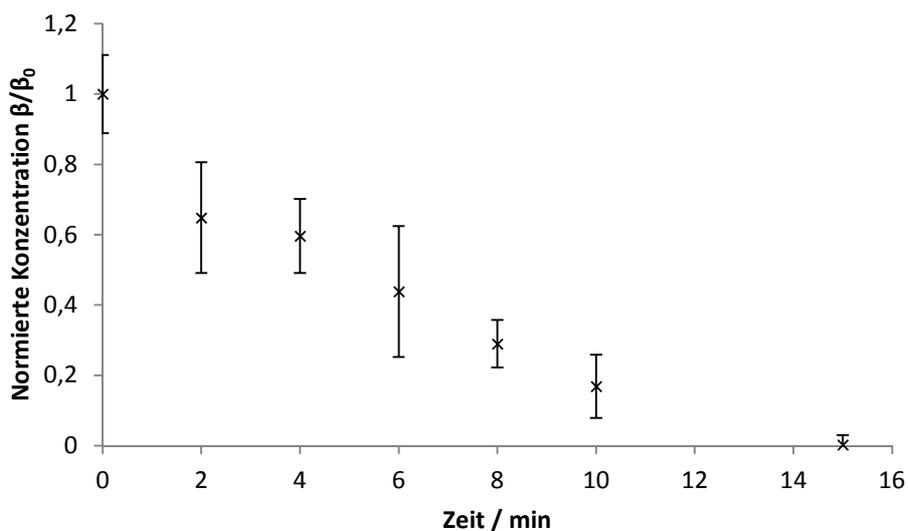


Abbildung 40: ABE von 6:2 FTS mit Säule B; Porendurchmesser: 16-40  $\mu\text{m}$ ,  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 2,8  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 0,2 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 135  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss; n=3

Tabelle 16: Übersicht über die Ergebnisse der ABE

Säule	$\dot{V}$ [mL·min <sup>-1</sup> ]	$\dot{V}$ [cm <sup>2</sup> ]	Eliminierungsrate	HWZ	m <sub>PFT</sub> [mg] / V <sub>Gas</sub> [L]
A	163	1,96	95 % / 40 min	6,9	0,36 / 3,3
B	163	7,5	96 % / 20 min	4,3	0,51 / 3,2
A	490	5,9	98 % / 10 min	1,7	0,63 / 4,9
B	135	6,2	99 % / 15 min	4,1	0,59 / 2,0

Wird pro Quadratcentimeter der gleiche Volumenstrom eingestellt, so führt die Verwendung der Säule A zu einer schnelleren Eliminierung (vergl. Tabelle 16). Es ist anscheinend wichtiger, dass viele Gasblasen vorhanden sind, die an der Oberfläche Aerosole bilden können. Die Wegstrecke, welche die Gasblasen in der Lösung zurücklegen, hat demnach einen geringeren Einfluss als die Anzahl an Gasblasen.

In der letzten Spalte der Tabelle 16 ist dargestellt, wieviel Masse pro Gasvolumen ausgetragen wurde. Dabei ist dieses Verhältnis in der letzten Zeile das Beste. Hier wurden bei Säule B 0,59 mg 6:2 FTS von 2,0 L Gas ausgetragen. Wenn es also um die Effektivität (bezogen auf die eingelassene Gasmenge) geht, dann erscheint doch wieder die Säule B mit der langen Wegstrecke als die bessere Wahl. Wenn bei der angewandten ABE die Zeit keine Rolle spielt, wäre eine lange Wegstrecke die bessere Wahl, da hier das wenigste Gas eingesetzt werden muss, um die meiste Masse auszutreiben.

Für den Bau einer kleintechnischen Anlage muss jedoch auch berücksichtigt werden, wieviel Volumen an Abwasser in welchen Abständen gereinigt werden muss, und ob dies kontinuierlich oder im Batch-Verfahren erfolgen soll. Es muss bekannt sein, wieviel Abwasser in einem Betrieb pro Zeiteinheit anfällt. Dies ist unter anderem davon abhängig, wie das Spülverfahren der jeweiligen Galvanik ausgelegt ist. Auch ist zu betrachten, wieviel Platz der Betrieb für eine entsprechende Anlage bereitstellen kann. Betriebe mit wenig Platz könnten eventuell eher in die Höhe bauen als in die Breite. Bei der Konstruktion so einer Anlage muss weiterhin bedacht werden, dass es auch eine Vorrichtung zum Auffangen der Aerosole braucht. Eignen würden sich dafür z.B. Aerosolabscheider.

## 4.5. Statischer Mischer

Bis hierhin liefen alle Untersuchungen zur ABE an Glasfritten oder Stahlblechen ab. Mit beiden Möglichkeiten konnten überzeugende Ergebnisse erhalten werden. Versuche, die Glasfritten durch Kunststoffmembranen mit bestimmten Porengrößen zu ersetzen, schlugen fehl. Dabei wurde die Stahlapparatur (vgl Kapitel) verwendet und anstatt Lochböden Kunststoffmembranen eingespannt. Es war leider nicht möglich, diese Apparatur über den Versuchszeitraum dicht zu halten, weswegen keine vernünftigen Ergebnisse generiert werden konnten.

Eine weitere Möglichkeit, Gasblasen in Lösungen zu generieren ist über die Verwendung eines statischen Mixers (siehe Kapitel 2.10.2).

### 4.5.1. Geometrie und Funktion

Der große Vorteil von Statischen Mixern gegenüber dynamischen Mixern ist deren raum- und kostensparende Bauweise (In-line-Mischer)<sup>[252,253]</sup>. Dadurch, dass die Konstruktion keine bewegten Teile enthält, minimieren<sup>[252,253]</sup> sich auch der Wartungsaufwand, sowie der Verschleiß.

Der statische Mischer, der in dieser Arbeit verwendet wurde ist ein EREstat® Mischer der Firma Striko Verfahrenstechnik GmbH, dargestellt in Abbildung 41. Für das Foto wurde die Mischstange (unten) aus dem Rohr (oben) herausgenommen. Verbaut in einer Anlage befindet sich die Mischstange in dem Rohr.



Abbildung 41: EREstat®-Mischer der Firma Striko Verfahrenstechnik GmbH

#### 4.5.2. Aufbau und Optimierung der Versuchsapparatur

Für die Versuche mit dem statischen Mischer muss die zu behandelnde Lösung mit verhältnismäßig hoher Geschwindigkeit durch den Mischer im Kreis gepumpt werden. Dazu wurde als Behälter ein Standballon mit 25 Liter Fassungsvermögen verwendet. Der Standballon wurde oben abgesägt, so dass die Aerosole während der ABE ungehindert entweichen können. Zusätzlich wurden zwei Oliven aus Polyethylen seitlich in den Behälter eingeklebt, so dass darüber die Lösung umgewälzt werden kann. Dabei wurde eine Pumpe mit einem maximalen Förderungsvermögen von  $3000 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  verwendet. Zur Gasblasengenerierung wurde dem Mischer über einen Flow-Controller Stickstoff zugeführt.

Die Elemente wurden so miteinander verbunden, dass die Wasserpumpe das Prozesswasser konstant durch den statischen Mischer wieder zurück zum Behälter pumpt. Der statische Mischer ist in der Leitung installiert, die von der Wasserpumpe wieder zurück zum Behälter führt. Zudem wird über ein Y-Stück das für die ABE notwendige Stickstoffgas zugeführt. Die Flüssigkeit und das Gas werden unmittelbar vor dem statischen Mischer zusammengeführt. Im statischen Mischer selbst erfolgt die intensive Durchmischung der beiden Ströme, wobei sehr kleine Gasblasen gebildet werden. Nachdem das Wasser-Stickstoffgemisch den statischen Mischer verlässt, gelangt es danach sofort in den Standballon. Die Gasblasen steigen bis zur Oberfläche auf, zerplatzen dort und bilden ein Aerosol.

Zusätzlich wird ein Ventilator neben dem Standballon platziert. Dieser befindet sich auf Höhe der Flüssigkeitsoberfläche und soll die gebildeten Aerosole abtragen, so dass diese nicht direkt wieder zurück in die Lösung fallen.

Bei einem zweiten Aufbau wurde ein weiterer Standballon genutzt, bei dem eine Olive seitlich eingeklebt wurde und eine unter dem Boden des Behälters. Hier sollte die zu behandelnde Lösung an der seitlichen Olive rausgefördert und unten wieder eingespeist werden. Mit diesem Aufbau sollte geprüft werden, ob sich die vom Boden des Behälters eingetragenen Gasblasen besser in der Lösung verteilen und mehr PFT an die Oberfläche transportieren, so dass die ABE effektiver verläuft. In Kapitel 4.4.3.1 werden die Ergebnisse und der Vergleich der beiden Apparaturen diskutiert. Auf der Abbildungen 42 sind die einzelnen Bestandteile der Apparatur zu sehen und Abbildung 43 zeigt den Gesamtaufbau der Apparatur.



Abbildung 42: Standballon, Aquariumpumpe EHEM Compact+ 3000, EL-Flowcontroller



Abbildung 43: Gesamte Apparatur mit statischem Mischer zur Durchführung der ABE-Versuche

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen wurden erstmals Materialien wie Silikone und Kunststoffe in der Apparatur verwendet. Daher wurde als erstes ein Blindversuch

durchgeführt, um sicherzustellen, dass sich das eingesetzte 6:2 FTS nicht in der Apparatur, an den Schläuchen, dem Behälter oder der Pumpe adsorptiv anlagert. Dazu wurde die Apparatur mit einer Versuchslösung ( $\beta = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) gefüllt und 90 Minuten von der Pumpe ohne Stickstoffzufuhr umgewälzt. Das Gas wurde weggelassen, um die Entstehung von Aerosolen, bzw. den Austrag von PFT möglichst zu verhindern. So können PFT nicht aus der Lösung ausgetragen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt.

Innerhalb der Fehlergrenzen liegen die Werte alle auf einem Niveau. Bei Betrachtung der Datenpunkte ohne Fehlergrenzen ist ein leichter Abwärtstrend in der Konzentration zu sehen der ca. 15 % beträgt.

Die Minderung der PFT-Konzentration kann verschiedene Ursachen haben:

- Adsorption an der Apparatur (Standballon, Schläuche, Pumpe, statischer Mischer)
- Austragung über Aerosole

Das Adsorbieren an der Oberfläche des Standballons konnte ausgeschlossen werden, da nach Ende des Versuches und Spülen mit Methanol/Wasser dort weniger als  $1 \mu\text{g}$  an 6:2 FTS gefunden wurde.

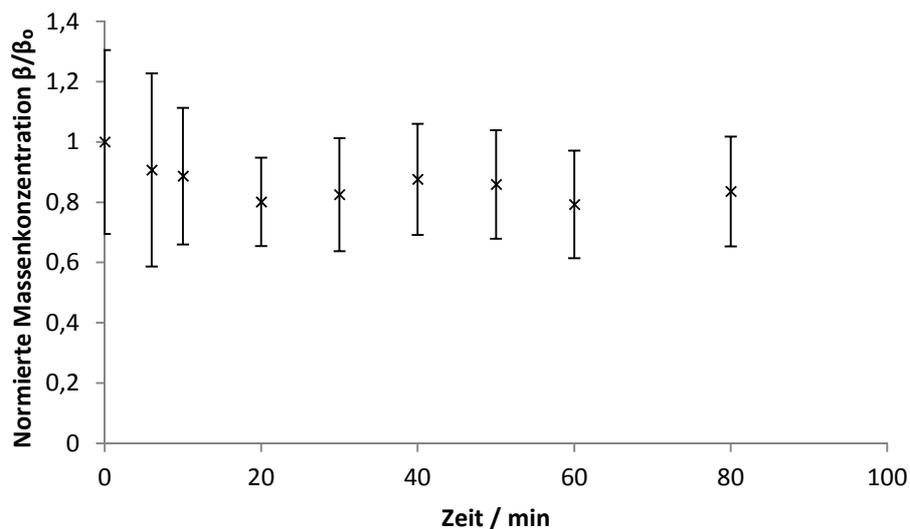


Abbildung 44: Werte des Blindversuchs;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Matrix:  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Sollten die PFT an den Oberflächen der Silikonschläuche oder Pumpe adsorbieren gibt es zwei Szenarien. Szenario 1: PFT adsorbieren solange an der Oberfläche bis diese gesättigt ist. Szenario 2: PFT adsorbieren an der Oberfläche und gehen auch wieder in Lösung sobald diese nur noch gering konzentriert ist.

Letztlich kann ausschließlich der Standballon als Verlustquelle ausgeschlossen werden. Wie sich 6:2 FTS an verschiedenen Materialien verhält erfordert weitere Untersuchungen, ebenso wie die Möglichkeit der Aerosolentstehung durch reines Umwälzen der Versuchslösung.

### 4.5.2.1. Abtragung der Aerosole

Aus vorherigen Untersuchungen<sup>[255]</sup> ist bekannt, dass die Aerosole auch wieder zurück in die Lösung fallen können, insbesondere Jet Drops, da diese im Gegensatz zu Film Drops größer und damit auch schwerer sind. Das Zurückfallen der Aerosole verlangsamt die ABE. Ein seitlicher Luftstrom kann dies verhindern. Für das Abtragen der Aerosole wurde ein Ventilator direkt neben dem Wasserbehälter platziert. Die folgenden Abbildungen 45 und 46 zeigen, wie sich die Eliminierungsrate der ABE mit und ohne seitlichen Luftstrom verändert.

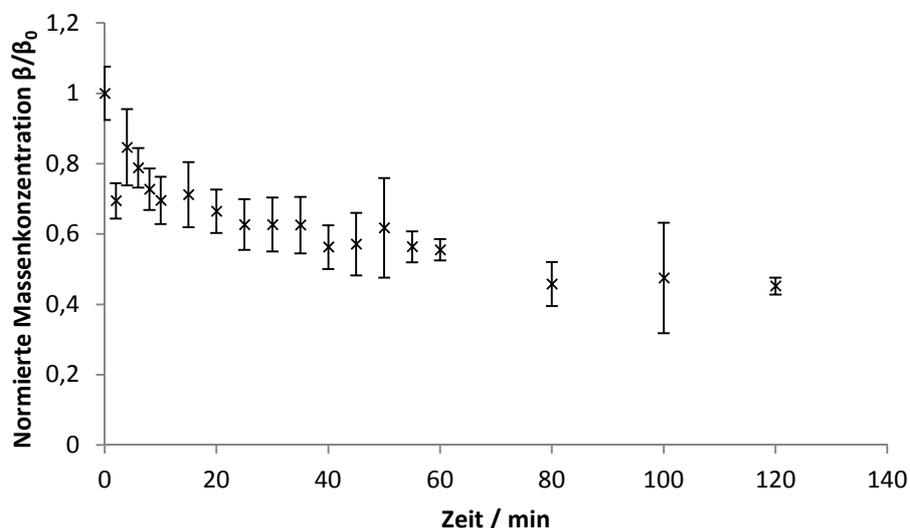


Abbildung 45: Versuch mit statischem Mischer; ohne seitlichen Luftstrom;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Matrix:  $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Bei einer Versuchsdauer von 120 Minuten wurden nur 55 % der 6:2 FTS Konzentration eliminiert. Für dieses verhältnismäßig schlechte Ergebnis können verschiedene

Gründe verantwortlich sein: die geringe Ionenkonzentration, das Zurückfallen der gebildeten Aerosole oder möglicherweise die unzureichende Gasblasengenerierung des Mischers. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde der Versuch noch einmal mit seitlicher Luftüberströmung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 46 dargestellt.

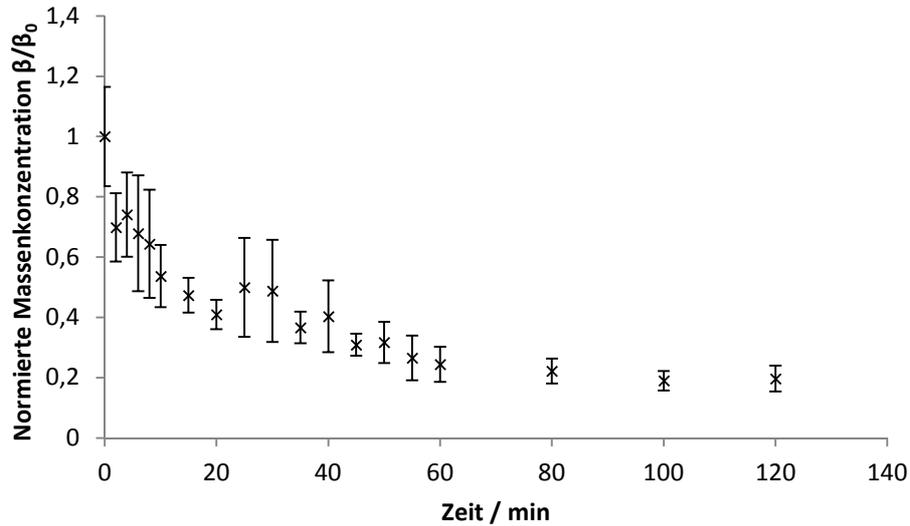


Abbildung 46: Versuch mit statischem Mischer und mit seitlicher Luftüberströmung;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Matrix:  $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Mit der Aerosolabtragung ist eine Eliminierungsrate von 81 % innerhalb von zwei Stunden erreicht worden, was eine wesentliche Verbesserung darstellt. Jedoch ist die Eliminierung immer noch deutlich langsamer als bei vorherigen Experimenten in denen 99 % Eliminierung in einer Stunde erreicht werden konnten (siehe Kapitel 4.1.1.3, 4.1.2.2, 4.1.4.2 und 4.4).

Tabelle 17: Vergleich der ABE-Effizienz mit und ohne seitliche Luftüberströmung

Aufbau	Eliminierungsrate	HWZ [min]
Ohne Ventilator	55 % / 120 min	139
Mit Ventilator	81 % / 120 min	39

### 4.5.3. Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter

Nach der apparativen Optimierung wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die Effizienz der ABE untersucht. Im vorherigen Unterkapitel wurde schon die geringe Ionenkonzentration als ein Faktor für die langsamere Eliminierung vermutet. In dem Fall wurde die Ionenkonzentration gering gehalten, da, um die Ionenstärke der vorherigen Versuchsreihen zu erreichen, 0,5 kg Natriumsulfat pro Versuch nötig gewesen wären. Dies hätte dazu geführt, dass Natriumsulfat im zweistelligen Kilobereich hätte verwendet werden müssen. Um Ressourcen zu schonen wurde demnach die Ionenstärke in diesen Versuchsreihen reduziert.

#### 4.5.3.1. Einfluss der Matrix

In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass in salzhaltigen Flüssigkeiten die Effizienz der ABE abhängig ist von der Salzkonzentration bzw. der Ionenstärke<sup>[254,255]</sup>. Im Folgenden wurde untersucht, ob dies auch auf die ABE mit dem statischen Mischers zutrifft. Dazu wurden vier verschiedene Konzentrationen an Natriumsulfat verwendet.

Tabelle 18: Ionenkonzentration und Ionenstärke der verschiedenen Versuchslösungen

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	Ionenstärke
0,02	0,06
0,05	0,15
0,1	0,3
0,2	0,6

Die Eliminierungskurven der Versuchsreihe sind in Abbildung 47 dargestellt. Auch hier wurden die Fehlerbalken aufgrund der besseren Übersicht weggelassen. Die Kurven inkl. Fehlerbalken sind im Anhang (Kapitel 8.1) zu finden.

Es zeigt sich, dass die ABE bei höheren Ionenstärken auch mit dem statischen Mischer effizienter verläuft.

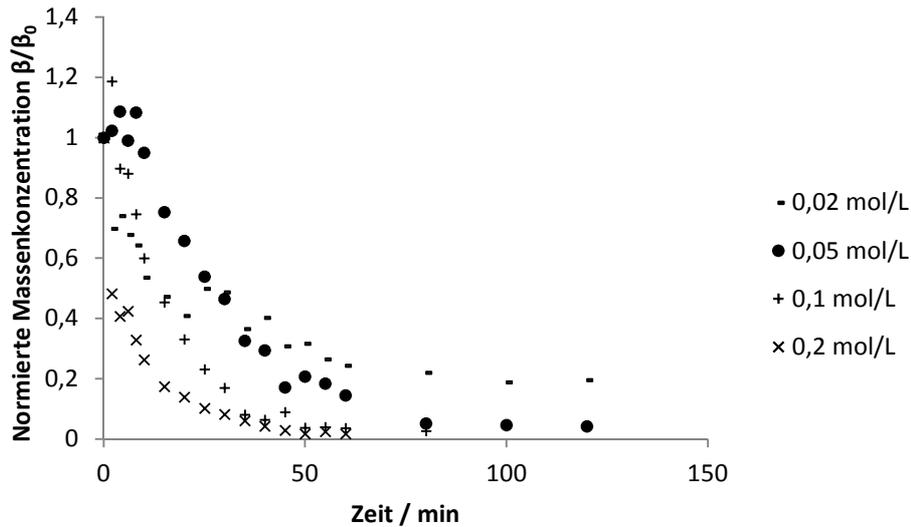


Abbildung 47: Eliminierungskurven der ABE bei verschiedenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Laut Slauenwhite et al.<sup>[246]</sup> bilden sich in salzhaltigen Lösungen kleinere Gasblasen die auch nicht so schnell mit anderen Gasblasen zusammenwachsen wie in Lösungen mit nur sehr geringer Ionenstärke. Skop et al.<sup>[257]</sup> stellten ihrerseits fest, dass der Oberflächentransport in entionisiertem Wasser wesentlich schlechter abläuft als in Wasser mit hoher Ionenstärke. Zusätzlich erwähnen sie, dass die hohe Ionenstärke die Löslichkeit der Tenside herabsetzt, was dazu führt, dass diese sich stärker an den Grenzflächen aufhalten. In Kapitel 4.1.2.1 konnte über Kameraaufnahmen (Abbildung 18) gezeigt werden, dass die Gasblasen bei höheren Ionenkonzentrationen tatsächlich kleiner sind. Dies führt bei gleichem Volumenstrom an Gas zu mehr Gasbläschen mit einer größeren Oberfläche und damit zu einer schnelleren Eliminierung der PFT.

Es ist anzunehmen, dass auch hier dieselben Effekte eintreten und dadurch die Eliminierung schneller verläuft sobald die Ionenkonzentration hoch ist. Dadurch, dass der Standballon nicht klar und transparent ist konnte dies jedoch über Kameraaufnahmen nicht belegt werden.

Tabelle 19: Ergebnisse der ABE bei verschiedenen Salzkonzentrationen

<b>c(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [mol·L<sup>-1</sup>]</b>	<b>Ionenstärke</b>	<b>Eliminierungsrate</b>	<b>HWZ</b>
0,02	0,06	81 % in 120 min	38,5
0,05	0,15	96 % in 120 min	19,25
0,1	0,3	97 % in 80 min	12,6
0,2	0,6	98 % in 60 min	11,6

#### 4.5.3.2. Einfluss des Gasstromes

Die Gasblasengenerierung des statischen Mischers ist sehr stark abhängig von den eingestellten Flussraten bzw. dem Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsströmen. Die Fa. Striko Verfahrenstechnik GmbH, über die der statischen Mischer bezogen wurde, empfahl die in Tabelle 20 aufgelisteten Flussraten bezüglich Gas und Flüssigkeit, um folgende Kenngrößen zu erhalten.

Tabelle 20: Empfohlene Flussraten und berechnete Verfahrenskenngrößen (Daten von Striko Verfahrenstechnik GmbH zur Verfügung gestellt)

<b>Einlass</b>	<b>Minimal</b>	<b>Nominal</b>	<b>Maximal</b>
Prozesswasser [L·h <sup>-1</sup> ]	680	750	830
Gas [L·h <sup>-1</sup> ]	30	38	41
<b>Berechnungen</b>			
Geschwindigkeit [m·s <sup>-1</sup> ]	2,205	2,450	2,694
Mischgüte [%]	98,67	98,72	98,77
Verweilzeit [s]	0,066	0,059	0,054
Blasengröße [µm]	27,80	23,34	19,92
Blasenanzahl·h <sup>-1</sup>	6,0·10 <sup>13</sup>	1,13·10 <sup>14</sup>	1,99·10 <sup>14</sup>
Blasenoberfläche [m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	145690	192816	248455

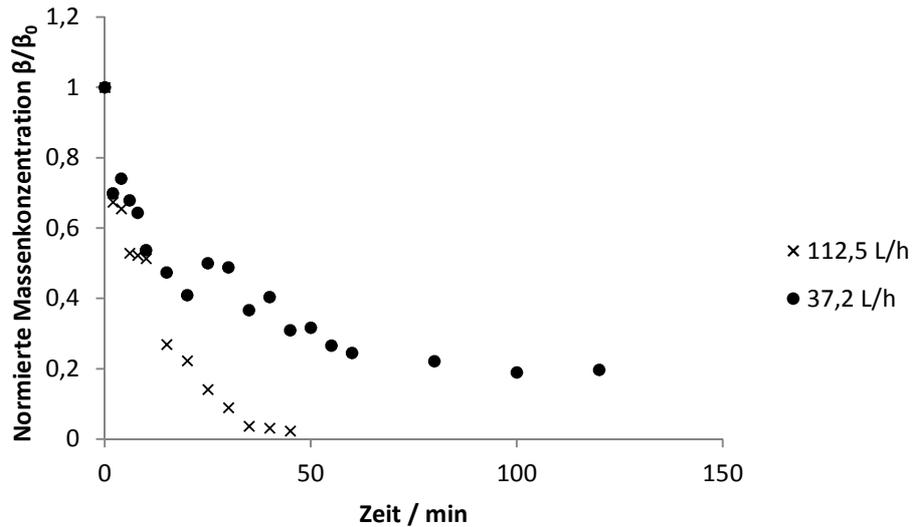


Abbildung 48: Vergleich der Eliminierungskurven bei unterschiedlichen Gasflüssen;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS; Matrix:  $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Der Stickstoffgasfluss der bisherigen Versuche mit dem Statischen Mischer betrug  $37,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ , was dem nominal empfohlenen Fluss entspricht. Um den Einfluss des Gasstromes zu untersuchen, wurde bei einer Versuchsreihe der Gasfluss verdreifacht, bei ansonsten gleichbleibendem Flüssigkeitsstrom. Infolge des erhöhten Gasflusses bilden sich mehr Gasblasen in der gleichen Zeit. Sofern die Gasblasengröße identisch bleibt (vergleiche Kapitel 4.1.4.3), vergrößert sich so die Gasblasenoberfläche, an der die PFT sich anlagern. Somit können sich mehr Tenside pro Zeiteinheit an der Grenzfläche anlagern. Außerdem werden mehr Aerosoltröpfchen gebildet. In der folgenden Abbildung sind die beiden Eliminierungskurven gegeneinander aufgetragen. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurden die Fehlerbalken weggelassen. Die Kurven inkl. Fehlerbalken sind im Anhang (Kapitel 8.1) zu finden.

Abbildung 48 zeigt, dass die Erhöhung des Volumenstromes des Gases eine deutliche Verbesserung der ABE zur Folge hat.

Tabelle 21: Übersicht der Ergebnisse bei zwei verschiedenen Gasvolumenströmen

Gasstrom [ $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	Eliminierungsrate	HWZ [min]
37,2	80 % / 2 h	36,4
112,5	98 % / 45 min	8,7

Die Flussrate des Flüssigkeitsstromes konnte nicht weiter erhöht werden, da die Pumpe bereits am Fördermaximum betrieben wurde. Eine Verringerung des Lösungsstromes erschien nicht sinnvoll.

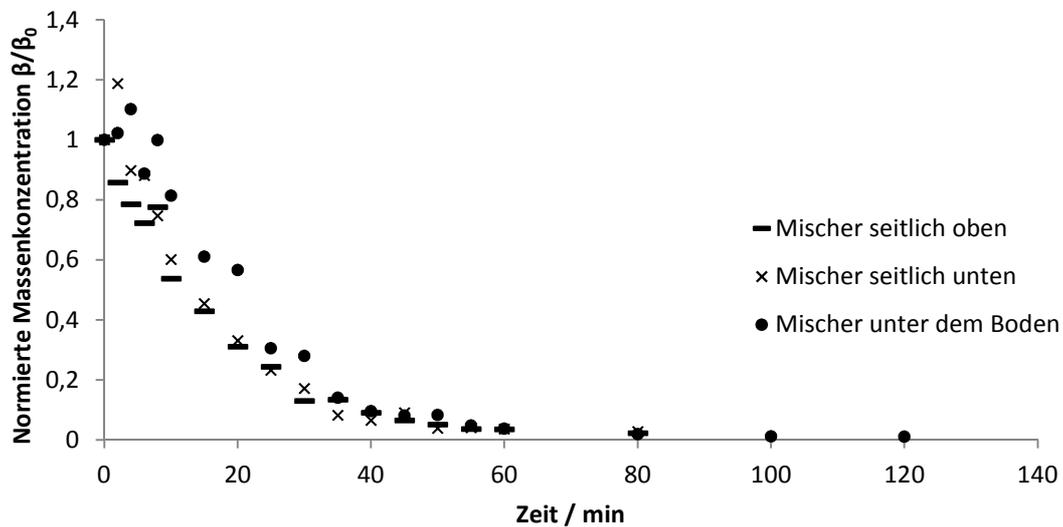
### 4.5.4. Positionierung des statischen Mixers

Der Standballon, der für die ABE verwendet wurde, hatte zwei Zugänge. Für die ersten Versuche war der statische Mixer seitlich unten angebracht (siehe Abbildung 49 links), so dass die generierten Gasblasen von unten die ganze Flüssigkeitssäule durchwandern müssen, um an die Oberfläche zu gelangen. Dadurch ist ihre Verweilzeit in der Versuchslösung länger, so dass die PFT mehr Zeit haben, an der Oberfläche der Gasblasen zu adsorbieren. Bei dieser Anordnung könnten sich jedoch die kleinen Gasblasen auf dem Weg durch die Wassersäule zu größeren Gasblasen vereinigen, wodurch weniger Aerosoltröpfchen entstehen würden. Aufgrund der unbekanntenen Strömungsverhältnisse innerhalb des Standballons, wurde in dieser Versuchsreihe erprobt, ob es einen Unterschied macht, an welcher Stelle der Statische Mixer angebracht wird.



Abbildung 49: Drei verschiedene Alternativen zur Anbringung des Statischen Mixers

Dafür wurde der statische Mischer an dem oberen Zugang montiert (siehe Abbildung 49 Mitte). Außerdem wurde bei einem zweiten Standballon ein Zugang seitlich oben angebracht, und einer unten, unter dem Boden des Standballons.



\*Kurven inkl. Fehlerbalken im Anhang (Kapitel 8.1)

Abbildung 50: Eliminierungskurven der ABE mit verschiedenen Positionierungen des statischen Mischers;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Matrix:  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Flüssigkeitsstrom;  $17 \text{ L}$  Probelösung;  $n=3$

Dass die zurückgelegte Wegstrecke der Gasblasen nicht entscheidend ist für die ABE wurde in Kapitel 4.3 diskutiert. Jedoch wurde dort auch nur mit einem relativ kleinen Volumen gearbeitet, die Lösung wurde nicht umgewälzt und nur das Gas wurde durchgeströmt. Dadurch, dass hier mit  $17 \text{ Litern}$  ein recht großes Volumen vorhanden ist und die Lösung mit  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  umgewälzt wird herrschen in dieser Apparatur andere Bedingungen.

Mit zuvor genannten Apparaturen wurde die ABE mit einer  $0,1 \text{ molare}$  Natriumsulfatlösung und  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$   $6:2 \text{ FTS}$  durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 50 dargestellt.

Das Diagramm zeigt deutlich, dass es kaum einen Unterschied macht, wo am Standballon der statische Mischer angebracht wird. In folgender Tabelle sind die Eliminierungsraten und Halbwertszeiten der ABE bei den unterschiedlichen Versuchsaufbauten aufgelistet.

Tabelle 22: Kenndaten der ABE bei unterschiedlicher Anbringung des statischen Mischers

Aufbau	Eliminierungsrate	HWZ [min]
Mischer oben	98 % / 80 min	11,8
Mischer unten	98 % / 80 min	11,5
Mischer am Boden	99 % / 80 min	13,9

Die Eliminierungsraten sind mit 98 % und 99 % für alle drei Anordnungen des statischen Mischers gleich gut. Die Halbwertszeit bei der Anbringung des Mischers unten am Boden ist geringfügig schlechter als bei den anderen Aufbauten. Bedingt durch die starken Strömungen innerhalb der Standballons werden die Gasblasen vermutlich eine längere Strecke durch die Versuchslösung geleitet, bevor sie die Oberfläche erreichen. Das heißt die Gasblasen werden nicht senkrecht aufsteigen und den statischen Mischer sofort verlassen. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, dass die Anordnung des statischen Mischers kaum eine Auswirkung auf die Effizienz der ABE hat.

### 4.5.5. Behandlung eines realen Prozesswassers

Nach der Optimierung der Apparatur mit dem statischen Mischer erfolgte als letzter Schritt die Behandlung eines Realprozesswassers aus der Galvanikindustrie. Das Spülwasser wurde von der Fa. HUECK Engraving GmbH & Co. KG bereitgestellt. In der folgenden Tabelle ist die relevante Zusammensetzung des Spülwassers und der sonst für die Experimente meist verwendeten synthetischen Lösung angegeben.

Tabelle 23: Gegenüberstellung der Zusammensetzung des Galvanikspülwassers und der synthetischen Probe; \*Salzkonzentration bestimmt über Trockenmasse und umgerechnet auf Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration; \*\*wurde nicht gemessen bzw. bestimmt

Versuchslösung	6:2 FTS [µg·L <sup>-1</sup> ]	PFOS [µg·L <sup>-1</sup> ]	PFBS [µg·L <sup>-1</sup> ]	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol·L <sup>-1</sup> ]	Ionen- stärke
Synthetische Probe	800 - 1000	-	-	0,02 – 0,2	0,06 – 0,6
Spülwasser 1	470	unbekannt**	unbekannt	0,004*	0,012
Spülwasser 2	84	2,6	40	unbekannt	unbekannt

Während in der synthetischen Probe 6:2 FTS als einziges PFT enthalten ist, sind in den realen Galvanikprozesswassern neben 6:2 FTS auch noch PFOS und PFBS enthalten. Zusammengerechnet liegt die Gesamt-PFT-Konzentration etwa eine Größenordnung unter der Konzentration an 6:2 FTS in der synthetischen Probe. Die verhältnismäßig geringe PFT-Konzentration und Salzkonzentration erklärt sich dadurch, dass die verchromten Bleche mit einem Spritzregister gespült werden, nachdem die Bleche zuvor schon ebenfalls mit einem Spritzregister über dem Chromelektrolyten abgespült wurden. Die Salzkonzentration im Prozesswasser ergibt sich hauptsächlich durch Chromat und Dichromat und deren Gegenionen. Die unterschiedliche 6:2 FTS-Konzentration in den beiden Prozesswasserproben kann nicht erklärt werden. Wie stark die Konzentrationen der Spülwässer normalerweise schwanken sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen werden.

Das Spülwasser 1 wurde ohne weitere Vorbehandlung in der Apparatur mit dem statischen Mischer behandelt. Die Änderung der 6:2 FTS Konzentration ist in Abbildung 51 dargestellt.

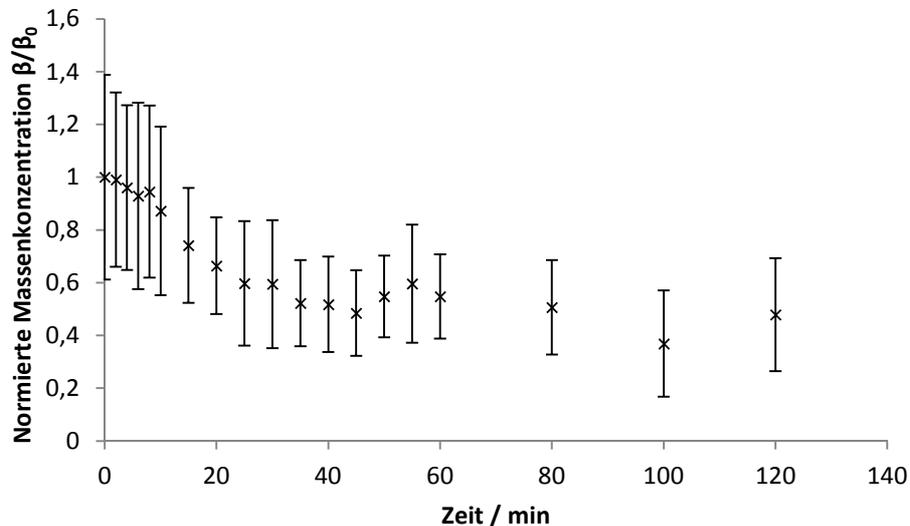


Abbildung 51: ABE eines realen Galvanikspülwassers;  $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ :  $0,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1} \text{ N}_2$ -Fluss;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom,  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

Der Anfangsgehalt an 6:2 FTS betrug  $470 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Innerhalb der Behandlungsdauer von 120 Minuten nahm die Konzentration bis auf  $230 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  ab, was einer Eliminierungsrate

von 54 % entspricht. Da die ABE in diesem Fall nicht so effizient verläuft wie in anderen Untersuchungen dieser Arbeit wird wahrscheinlich an der sehr geringen Ionenkonzentration des Spülwassers liegen.

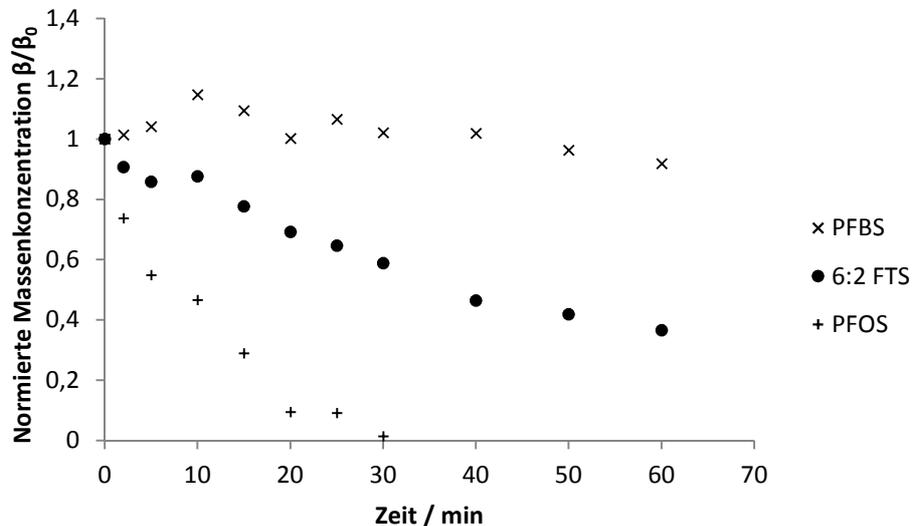


Abbildung 52: Eliminierungskurve des realen Galvanikabwassers 2; Glasfritte; Porengröße: 16-40  $\mu\text{m}$ ; 100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $V = 100 \text{ mL}$ ;  $n=1$

Eine weitere Probe des Spülwassers (Spülwasser 2) der Fa. HUECK Engraving GmbH wurde zum Vergleich in einer Glasfrittenapparatur (Volumen = 100 mL) mittels ABE behandelt. Das Ergebnis für die drei enthaltenen PFT ist in Abbildung 52 zu sehen. Da nicht genug Probe vorhanden war, konnte der Versuch nur einmal durchgeführt werden.

Bei dem Versuch betrug die Anfangskonzentration von 6:2 FTS  $84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nach 60 Minuten Behandlungsdauer waren noch  $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  in der Lösung, was einer Eliminierungsrate von 65 % entspricht. Die Eliminierungsrate ist damit nicht wesentlich besser als bei der Apparatur mit dem statischen Mischer. Es bleibt zu beachten, dass beide Spülwasserproben einen unterschiedlichen Gehalt an 6:2 FTS aufweisen ( $470 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  bzw.  $84 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

In Betrieben könnte eine Optimierung erfolgend, z.B. indem verschiedene Ab- bzw. Prozesswässer zusammengemischt werden, um die Ionenstärke zu erhöhen. Im Fall einer Galvanik wird dann z.B. nicht nur das Spülwasser mit der ABE behandelt, sondern eine Mischung aus Spülwasser, Wasser des Luftwäschers oder der Absaugung, denn auch diese Abwässer sind stark PFT- und Ionenhaltig. Eine andere Möglichkeit

wäre, Ionen hinzuzufügen um die Ionenstärke zu erhöhen. Dies könnte sich jedoch bei der in Zukunft angedachten Kreislaufschließung als problematisch erweisen, da die zugegebenen Ionen sich auch in den Aerosolen bzw. dem Konzentrat wiederfinden und somit eine direkte Rückführung in den Chromelektrolyten zu einer unerwünschten Anreicherung an Salzen führen würde.

#### 4.5.6. Vergleich der verschiedenen ABE-Apparaturen

Bei den Untersuchungen zu der Aerosolbasierten Eliminierung wurden in dieser Arbeit folgende vier verschiedene Apparaturen verwendet:

- Glasapparatur mit verschiedenen Glasfritten
- Stahl-Glas-Apparatur mit verschiedenen Lochböden
- Glasapparatur mit Glasfritte zum Auffangen der Aerosole
- Apparatur mit statischem Mischer

Bei allen vier verwendeten ABE-Apparaturen konnten Eliminierungsraten von bis zu 99 % erreicht werden. Die Eliminierungsrate alleine ist aber nicht ausschlaggebend dafür, ob das Verfahren der ABE in einer Apparatur besser funktioniert als in einer anderen. Dies liegt daran, dass die Eliminierungsrate von diversen Faktoren abhängig ist. Zu diesen Parametern gehören z.B. das Volumen der Lösung, der Gasfluss, die Versuchsdauer, die Tensidkonzentration und die Ionenstärke. Daher reicht die, auf eine Zeiteinheit normierte Eliminierungsrate nicht aus, um die Effektivität der Versuchsapparaturen zu vergleichen. Auch wenn das wichtigste beim Einsatz der ABE die Eliminierung von PFT aus dem Abwasser ist und diese auch möglichst schnell ablaufen sollte. Daher müssen auch die anderen, zuvor genannten, Parameter in den Vergleich mit einbezogen werden. In Tabelle 24 sind die verschiedenen Apparaturen und einige der Parameter aufgelistet. Die Apparatur die verwendet wurde um das Aerosolkonzentrat aufzufangen wird nicht weiter berücksichtigt, da das Hauptaugenmerk nicht auf der Optimierung der ABE lag. Die Konzentrationen der Tenside und die Ionenstärke brauchen nicht berücksichtigt werden, da sie für alle Versuche die in Tabelle 24 dargestellt sind bei  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (6:2 FTS) und  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Ionenkonzentration) lagen. Ausnahme ist der Aufbau mit dem statischen Mischer. Dort betrug die 6:2 FTS Konzentration  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Das macht den Vergleich schwieriger, da nicht bei allen Apparaturen die gleichen Bedingungen eingehalten werden konnten.

Tabelle 24: Vergleich der verschiedenen optimierten ABE-Apparaturen

Apparatur	V [mL]	Gasfluss [mL/min]	HWZ [min]	T <sub>99%</sub> [min]	Eliminie- rung nach 1 h
Glas	100	100	2,2	20	>99 %
Glas-Stahl	130	100	6,7	50	>99 %
Statischer Mischer	17000	625	11,6	50	>99 %

Weiterhin soll das ABE-Verfahren im Vergleich zu anderen derzeit angewendeten Methoden für die Betriebe auch möglichst wirtschaftlich sein. Aus diesem Grunde spielt auch die Energie, die aufgewendet werden muss, eine Rolle. Bei der ABE muss Energie aufgewendet werden um das Gas zu generieren (Druckluft) und, im Falle des statischen Mischers, um die Pumpe zu betreiben, welche die Lösung umwälzt. Daher ist ein Parameter, um die ABE zu bewerten, der Verbrauch an Gas pro Liter Lösung, der für die Eliminierung benötigt wird, da die Verwendung desselben Kosten mit sich trägt, sei es der Kauf von Stickstoff oder die Generierung von Druckluft.

Tabelle 25: Benötigte Gasmenge pro mL Versuchslösung zu bestimmten Zeitpunkten

Apparatur	mL <sub>Gas</sub> /mL <sub>V</sub> Versuchsdauer	mL <sub>Gas</sub> /mL <sub>V</sub> t <sub>99%</sub>	mL <sub>Gas</sub> Gas/mL <sub>V</sub> t <sub>60min</sub>	mL <sub>Gas</sub> Gas/mL <sub>V</sub> HWZ
Glas	60	20	60	2,2
Glas-Stahl	46	38,5	46	5,2
Statischer Mischer	4,4	1,8	2,2	0,4

Ein weiterer Weg die verschiedenen Versuchsaufbauten miteinander zu vergleichen ist, deren Werte für k (Reaktionsgeschwindigkeit) zu vergleichen. Zur Berechnung von k wurde folgende Formel verwendet (zur Herleitung der Formel siehe Anhang 8.3:

$$m = m_0 e^{-k \frac{1}{V} t}$$

In Kapitel 4.2 wurde  $k$  über die Steigung der linearisierten Kurve bestimmt und daraus die HWZ berechnet. Wird  $k$  auf diese Weise bestimmt, so wird das Volumen der Lösung vernachlässigt. Mit oben stehender Formel geht das Volumen der Reaktionslösung in die Berechnung für  $k$  mit ein und daher lassen sich die  $k$ -Werte besser vergleichen. Die Werte für  $k$  für die verschiedenen Versuchsaufbauten sind in Tabelle 26 dargestellt:

Tabelle 26: Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Versuchsaufbauten

<b>Apparatur</b>	<b>Geschwindigkeitskonstante <math>k</math></b>
Glas	0,00053
Glas-Stahl	0,00022
Statischer Mischer	0,0172

An den  $k$ -Werten ist deutlich zu erkennen, dass die Apparatur mit dem statischen Mischer, unter bestimmten Bedingungen, am effektivsten ist.

Die Apparatur mit dem statischen Mischer benötigt im Vergleich mit den anderen Apparaturen den geringsten Gasverbrauch bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen. Allerdings ist dies auch die einzige der Apparaturen, die neben dem Gasverbrauch auch Energie benötigt, um eine Pumpe zu betreiben, welche das zu behandelnde Prozesswasser umwälzt. Da für die Zukunft daran gedacht wird, die ABE als kontinuierlichen Prozess durchzuführen, käme u.U. auch für die anderen Aufbauten eine Pumpe dazu. Weiterhin wird für die Abscheidung der gebildeten Aerosole ein Luftstrom benötigt, der die Aerosole zum Aerosolabscheider leitet. Da dürfte es je nach Apparatur energie-technisch keinen Unterschied machen im Betrieb, da der Aerosolabscheider unabhängig von der Apparatur darunter betrieben wird.

Letztendlich muss für jede mögliche Apparatur gegengerechnet werden, wie teuer die Anschaffungskosten sind, wie hoch die laufenden Energiekosten und die Betriebskosten (Wartung, Reparatur, Säuberung). Und das alles im Vergleich mit der Effizienz der ABE, also wieviel Tenside können wie schnell aus dem Prozesswasser entfernt werden.

## 5. Zusammenfassung

Per- und Polyfluorierte Tenside (PFT) haben hervorragende und einzigartige Eigenschaften. Daher werden sie in vielen industriellen Prozessen, insbesondere in der verchromenden Galvanik, verwendet. Die Stoffgruppe der PFT ist jedoch persistent bioakkumulativ, weshalb sie als Umweltschadstoffe klassifiziert werden. Meist gelangen diese Substanzen über das Abwasser in die Umwelt, da Klärwerke diese Verbindungen weder rausfiltern oder abbauen können. Auch in den verwendenden Galvaniken gibt es keine zufriedenstellenden Abwasserbehandlungsmethoden. Mit der Aerosolbasierten Eliminierung (ABE) wird gerade an der Bergischen Universität Wuppertal eine Methode entwickelt, die das Problem der Abwasserbehandlung in den Galvaniken möglicherweise lösen könnte.

Die ABE basiert auf dem Eintrag von Gasblasen in PFT-haltige Lösungen, Anreicherung der Tenside an den Grenzflächen und schließlich dem Austrag über sich bildende Aerosole.

In dieser Arbeit wurden mit einer Highspeedkamera Film- und Fotoaufnahmen aufgenommen, um die Gasblasengenerierung der ABE näher zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass eine Einzelblasenbildung wichtig ist, um kleine Gasblasen entstehen zu lassen. Viele kleine Gasblasen bedeuten viel Grenzfläche an der sich Tenside anlagern können. Gleichfalls bedeuten viele kleine Gasblasen die Bildung von vielen Aerosolen, wenn sie an der Lösungsoberfläche platzen.

Auch die Ionenstärke der Lösung beeinflusst die Größe der entstehenden Gasblasen. Je höher die Ionenstärke, desto kleiner die entstehenden Gasblasen.

Bei Untersuchungen zum Einfluss des Gasstromes stellte sich heraus, dass auch ein erhöhter Gasstrom die ABE positiv beeinflusst, da mehr Gasblasen und dadurch mehr Aerosole gebildet werden.

In dieser Arbeit konnte des Weiteren gezeigt werden, welche Auswirkung die Geometrie der Laborapparatur auf die ABE hat. Es ist wesentlich wichtiger, dass viele Gasblasen an der Oberfläche kollabieren und Aerosole freisetzen, als dass die Gasblasen sich lange in der Lösung befinden um vollständig mit Tensiden beladen zu werden.

Untersuchungen der Zusammensetzung der Aerosole ergaben, dass sich die nicht oberflächenaktiven anorganischen Ionen in den Aerosolen auch nicht anreichern. Die Aerosole haben nahezu die gleiche Konzentration an anorganischen Ionen wie die

ursprüngliche Lösung, die mit der ABE behandelt wurde. Dies ist Voraussetzung für eine direkte Rückführung der PFT-Konzentrate (gesammelte Aerosole) in den Chromelektrolyten. Auch beim pH-Wert konnten keine Änderungen festgestellt werden. Somit ergibt sich bei der ABE die Möglichkeit einer Kreislaufschließung. Bei Nutzung der ABE wäre es Betrieben nicht nur möglich, ihr Prozesswasser von PFT zu reinigen, sondern auch die, aufgrund ihrer Eigenschaften, wertvollen PFT wieder zurückzugewinnen und sie erneut im Prozess einzusetzen.

Schließlich wurde in dieser Arbeit eine alternative Methode der Gasblasengenerierung für die ABE untersucht. Nach Glasfritten und Lochböden wurden Versuche mit einem Statischen Mischer durchgeführt, der die zu behandelnden Lösungen und Gas miteinander vermischt, so dass kleine Gasblasen in die Lösung eingetragen werden. Dieser Aufbau hat, im Vergleich mit den anderen beiden, mehrere Vorteile: er ist robust, platzsparend und wartungsfrei. Diese Apparatur wurde mit realen Spülwässern der Galvanikindustrie erprobt. Zwar sind die Eliminierungsraten teilweise geringer als bei den anderen Versuchsapparaturen, es wurde jedoch auch mit einem größeren Probenvolumen und einer geringeren PFT-Konzentration gearbeitet.

## 6. Ausblick

In nachfolgenden Arbeiten sollte weiter untersucht werden, welche Methoden der Gasblasengenerierung am besten für den Bau einer kleintechnischen Anlage geeignet sind. Dafür müssten mehrere Apparaturen oder kleintechnische Anlagen gebaut und miteinander verglichen werden. Dabei sollte neben der Eliminierungsrate auch die Wirtschaftlichkeit und Effizienz der Methode beachtet werden. Dazu müssen die Kosten für den Anlagenbau und den Anlagenbetrieb bzw. Wartungen ermittelt werden.

Sollten Lochböden in der näheren Auswahl sein, so sollten Untersuchungen dazu gemacht werden, bis zu welcher Lochgröße Einzelblasenbildung auftritt und wann es zu Strahlengasen und Blasengasen kommt. Neben der Lochgröße sollte dabei auch der Gasfluss untersucht werden, der für einen optimalen Betrieb notwendig ist.

Im Labor wurde die ABE im Batch-Verfahren durchgeführt. Für die Anwendung in galvanischen Betrieben wird eher eine kontinuierliche Reinigung angestrebt. Daher ist das Verfahren im Weiteren im kontinuierlichen Betrieb zu erproben.

Für den Bau einer technischen Anlage ist die Sammlung der Aerosole über einen Aerosolabscheider angedacht. Zu der Verwendung eines Aerosolabscheiders in Verbindung mit der ABE existieren noch keine Untersuchungen. Hier gilt es Untersuchungen durchzuführen, die sich damit beschäftigen, welche Art von Aerosolabscheider am besten für das Verfahren geeignet wäre. In diesem Zusammenhang wird ein Gasstrom benötigt, der die gebildeten Aerosole Richtung Aerosolabscheider abtragen soll. Wie stark dieser Gasstrom sein muss, sollte auch Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

In einer Anlage im Labormaßstab sollten mehrere reale Galvanikprozess- und abwässer behandelt werden. Für ein möglichst breites Anwendungsfeld, in dem die ABE zukünftig eingesetzt werden könnte, sollten Prozess- und Abwässer mehrerer möglichst unterschiedlicher Galvaniken verwendet werden. Die ausgesuchten Galvaniken sollten mit unterschiedlichen Spülmethode arbeiten (beispielsweise Spritzregister, Tauchbecken), da je nach Art und Weise des Spülens der verchromten Werkstücke Spülwässer anfallen, die sich in ihrem Tensidgehalt und der Ionenstärke stark unterscheiden. Weiterhin sind Spülwässer nicht die einzigen Abwässer die in Galvaniken anfallen, die mit PFT belastet sind. Hinzu kommen z.B. die Teilströme aus den Ab-

sauganlagen direkt über den Galvanikbecken und Luftwäscher. Es gilt also Überlegungen anzustellen, an welcher Stelle im Prozess der jeweiligen Galvanik die ABE angesetzt werden soll.

Die Ab- bzw. Prozesswässer sollten im Realbetrieb mit der ABE behandelt werden und die aufgefangen Aerosole untersucht werden, im Hinblick auf die Eignung dieses Verfahrens zur innerbetrieblichen Wiederverwertung der PFT. Sollte dies gelingen, wäre erstmals eine Kreislaufführung der PFT in einem Prozess möglich.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1. Geräte und Materialien

HPLC-Geräte:	Alliance 2690, Waters GmbH, Eschborn, Deutschland 1290 Infinity, Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland Shimadzu Prominence LC-20AD, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan
HPLC-Säulen:	Phenomenex Onyx Monolithic C18
Massenspektrometer:	320-MS Triple Quadrupole, Varian (jetzt Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland) Software: Varian MS Workstation 6.9, SP 1 q-TOF 6530 MS, Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland Software: MassHunter Workstation LCMS-2020, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan Software: LabSolutions
Sonstige Geräte:	ICP-OES 720-ES, Varian (jetzt Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG, Waldbronn, Deutschland) UV/VIS Photometer, Analytik Jena Specord 205, Analytik Jena AG Reinstwasseranlage GenPure 08.2207 UV-TOC/UF, TKA Wasseraufbereitungssysteme, Niederelbert, Deutschland MotionBlitz EoSense Cube 7, Mikroton GmbH Flowcontroller, EL-Flow select, Bronkhorst Aquarienpumpe, EHEM compact+ 3000 Rotationsverdampfer, Büchi Rotavapor R-3

Statischer Mischer, Erestat Mischer, Striko

Feinwaage Sartorius BP 221 S, Sartorius AG, Göttingen,  
Deutschland

Transferringpipetten: 10-100  $\mu$ l, 100-1000  $\mu$ l, 1000-5000  $\mu$ l,  
Transferringpipetten, Brand GmbH & Co. KG, Wertheim,  
Deutschland

Magnetrührplatte Mini MR standard, IKA-Werke GmbH &  
Co. KG, Staufen, Deutschland

Heizplatte IKAMAG RCT, IKA-Werke GmbH & Co. KG,  
Staufen, Deutschland

## 7.2. Chemikalien

6:2 Fluortelomersulfonsäure	98 % ABRC GmbH & Co.KG, Karlsruhe (Deutschland)
Ammoniumacetat	Sigma Aldrich, Steinheim (Deutschland)
Chrom(III)-nitrat	Single-element ICP standard solution (1 g·L <sup>-1</sup> ), Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe (Deutschland)
Ethylacetat	for HPLC, VWR International, Leuven (Belgien)
ICP-Standard	Mehrelementstandart; CertiPUR, Merck KGaA, Darmstadt, (Deutschland)
Kaliumdichromat	Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)
Methanol	HPLC-Grade, Fisher Scientific GmbH, Schwerte (Deutschland)
Natriumdusulfit	pro analysi, Merck KGaA, Darmstadt, (Deutschland)
Natriumsulfat	Merck KGaA, Darmstadt (Deutschland)
Optiwet ECO+ (6:2 FTS)	HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen, (Deutschland)
Optiwet ECO+ (Rohstoff)	HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen, (Deutschland)
Perfluorbutansulfonsäure	98 % Sigma Aldrich, St. Louis MO (USA)
Perfluoroctansulfonsäure	>98 % Fluka/Sigma-Aldrich, St. Louis MO (USA)
Salpetersäure	≥65 %, p.a., Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe (Deutschland)
Schwefelsäure	96 %, Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe (Deutschland)
TBA	Fluka AG, Buchs (Schweiz)
Yttrium(III)-chlorid	Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim (Deutschland)

## 7.3. Analytische Methoden

### 7.3.1. PFT-Messungen

#### 7.3.1.1. HPLC-ESI-MS Methoden

Zur Bestimmung des PFT-Gehaltes in den Proben wurden insgesamt drei verschiedene LC-MS-Messsysteme verwendet:

Waters – Varian (Triplequadrupol)

Agilent (qTOF)

Shimadzu (Quadrupol)

Im Weiteren sind sowohl die ESI-MS-Parameter als auch die chromatographischen Parameter der verschiedenen Systeme in den Tabellen aufgelistet.

Tabelle 27: ESI Parameter Varian

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Needle Voltage	-4500 V
Shield Voltage	-6000 V
Drying Gas Pressure	26 psi
Drying Gas Temperature	300 °C
Nebulizer Gas Pressure	50 psi
Housing Temperature	65 °C

Tabelle 28: ESI Parameter Agilent

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Mode of Operation	Dual ESI, negative Mode
Drying Gas Pressure	8 L·min <sup>-1</sup>
Drying Gas Temperature	300 °C
Nebulizer Pressure	35 psi
Needle Voltage	-3500 V
Fragmentor Voltage	150 V
Skimmer Voltage	65 V
Acquisition Rate	1 spectra·s <sup>-1</sup>
MS Mode	200 m/z – 510 m/z

Tabelle 29: ESI-Parameter Shimadzu

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
DL Temperature	250 °C
Nebulizing Gas Flow	1,5 L·min <sup>-1</sup>
Heat Block Temperature	200 °C
Drying Gas Flow	15 L·min <sup>-1</sup>
Detector Voltage	1150 V
Interface Voltage	4500 V

Für die LC-MS Analysen wurde ein (70/30) Eluent aus Methanol oder Acetonitril und Wasser (inklusive 10 mmol·L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat) verwendet.

Tabelle 30: Chromatographische Bedingungen

Parameter	Einstellung
Flussrate	0,2 mL·min <sup>-1</sup> (Waters) 0,4 mL·min <sup>-1</sup> (Agilent, Shimadzu)
Injektionsvolumen	20 µL (Waters, Agilent) 10 µL (Shimadzu)
Wässriger Eluent 30 %	Mit 10 mmol/L Ammoniumacetat
Organischer Eluent 70 %	Methanol Acetonitril
Säulentemperatur	Raumtemperatur (Waters) 30°C (Agilent, Shimadzu)

### 7.3.1.2. Quantifizierung

Es wurde vor jeder LC-MS-Messung eine externe Kalibration vorgenommen. Dabei handelte es sich um eine 8-Punkt-Kalibrationen im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 µg·L<sup>-1</sup> und 500 µg·L<sup>-1</sup>. Die Kalibrationslösungen wurden aus Standards der jeweiligen Per- und Polyfluorierten Tenside hergestellt. Zur Quantifizierung wurde die Peakflächenbestimmung der extrahierten Massenspuren genutzt.

### 7.3.2. ICP-OES Messungen

Zur Bestimmung des Gesamtchromgehaltes der galvanischen Spülwässer wurde das ICP-OES 720 ES von Varian (heute Agilent Technologies Deutschland GmbH & Co. KG) verwendet. Die Software ICP Expert II übernahm die Datenverarbeitung. Es wurde täglich eine externe 7-Punkt-Kalibration im Bereich 1 µg·L<sup>-1</sup> bis 800 µg·L<sup>-1</sup> durchgeführt. Hergestellt wurden diese Kalibrierlösungen durch Verdünnen einer ICP-Standardlösung mit Reinstwasser und Zugabe von 65 %iger Salpetersäure. Es wurde das Verfahren der Standardaddition angewendet. Yttrium(II)-chlorid diente dabei als interner Standard.

### 7.3.3. UV/VIS Messungen

Zur Bestimmung von Chrom (VI) wurde das UV/VIS Photometer Analytic Jena Specord 205 der Analytik Jena AG verwendet. Die Datenverarbeitung lief unter der Software

WinASPECT. Kalibriert wurde durch eine externe 9-Punkt-Kalibration im Bereich zwischen  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  und  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Hergestellt wurden die Kalibrierlösungen aus einer Stammlösung, welche wiederum aus Reinstwasser und Kaliumdichromat selber hergestellt wurde. Die Messung erfolgte bei der Wellenlänge 350 nm. Für die Messungen wurden PS-Küvetten der Fa. Sarstedt AG & Co verwendet. Die zu messenden Proben wurden stets mit  $50 \text{ }\mu\text{L}$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt und gegebenenfalls mit Reinstwasser auf  $1,6 \text{ mL}$  verdünnt.

### 7.4. Probenvorbereitung

Vor der Messung wurden die Proben einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen, um die salzhaltige Matrix abzutrennen. Dabei wurden die Proben mit Ethylacetat versetzt, welches  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  TBA enthielt. Die Proben wurden daraufhin ausgeschüttelt, die Ethylacetatphase abgetrennt und dann unter einem Stickstoffstrom bei ca.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  abgedampft. Der Rückstand wurde in Reinstwasser aufgenommen. Danach erfolgte die Messung. Sofern notwendig wurden Verdünnungen entweder vor der Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt oder aber bei der Aufnahme mit Reinstwasser nach dem Abdampfen des Ethylacetats. Proben die Chromat enthielten wurden vor der Extraktion mit Natriumdithionit oder Natriumdisulfit reduziert.

### 7.5. Versuchsdurchführung

#### 7.5.1. ABE mit Glasfritte

Abbildung 37 in Kapitel 4.4 zeigt die verschiedenen Glasfritten in zylindrischen Glasapparaturen mit denen gearbeitet wurde. Die eingebrachte Glasfritte ist eine Fritte der Porengröße 3 (Porengröße  $16 - 40 \text{ }\mu\text{m}$ ). An der Olive wurde ein Schlauch befestigt, der an die Gaszufuhr angeschlossen ist. So kann das Gas von unten durch die Glasfritte in die Lösung gelangen. Bei diesen Versuchen wurde die Glasfritte zuerst fünf Minuten mit Methanol und danach fünf Minuten mit Reinstwasser gespült. Danach wurde bei laufendem Gasfluss das Spülwasser verworfen und die Apparatur mit der Versuchslösung befüllt. Diese wird vorher separat in einem Becherglas angesetzt. Dabei wurde das Reinstwasser vorgelegt und dann sowohl das Salz als auch das PFT hinzugegeben. Hier wurde die Referenzprobe  $t_0$  gezogen. Sobald sich die Versuchs-

lösung in der Apparatur befindet werden in bestimmten Zeitabständen Proben gezogen. Für eine möglichst reproduzierbare Probennahme wird immer das gleiche Volumen von 500  $\mu\text{L}$  entnommen und das auch möglichst immer an derselben Stelle, mittig und ca. 3 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche. Nach Beendigung des Versuches wird die Lösung verworfen und die Glasapparatur erneut mit Methanol und Reinstwasser gespült, um eventuelle Rückstände der Versuchslösung zu entfernen. Sofern nicht anders angegeben wurden die Versuche jeweils dreimal durchgeführt.

### 7.5.2. Bestimmung des Konzentrationsgradienten

Zur Bestimmung des Konzentrationsgradienten wurde an dem 20 cm hohen Zylinder in dem sich die Glasfritte befand, vier Markierungen angebracht. Diese Markierungen waren 2 cm, 7 cm, 12 cm und 17 cm über der Glasfritte angebracht. Die Versuchslösung wurde frisch hergestellt und bei laufendem Gasstrom ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) eingefüllt. Mit einer Spritze und einer langen Kanüle wurden dann während des Versuches Proben gezogen. Dafür wurden nach und nach vier Kanülen in die Lösung gebracht und bei Erreichen der Markierungsmarken jeweils 0,5 mL Probe entnommen. Die Probennahme dauerte für jeden Entnahmezeitpunkt für alle vier Markierungen ca. 30 Sekunden. Die Proben wurden anschließend einer Flüssig-Flüssig-Extraktion unterzogen und mit LC-MS-Messungen wurde der PFT-Gehalt untersucht.

### 7.5.3. ABE mit Stahlapparatur

Für die Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera wurde eine spezielle Apparatur in der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt, siehe Kapitel 4.1 Abbildung 10. In dem Flansch ist eine Stahlplatte angebracht. Es wurde insgesamt mit vier verschiedenen Stahlplatten gearbeitet, die Löcher in unterschiedlicher Anzahl und Größe gebracht wurden (Kapitel 4.1 Abbildung 9). An das untere Ende der Stahlapparatur wurde eine Gaszuleitung befestigt. So konnte das Gas von unten durch die Lösung geleitet werden. Auch hier wurde die Versuchslösung vorher separat angesetzt und die Referenzprobe  $t_0$  gezogen. Danach wurde die Lösung bei laufendem Gasfluss in die Apparatur eingebracht und während der Versuchszeit zu unterschiedlichen Zeiten Proben genommen. Zwecks Reproduzierbarkeit wurde auch hier immer das gleiche Volumen von 500  $\mu\text{L}$  entnommen, mittig, ca. 3 cm unter der Flüssigkeits-

oberfläche. Nach Beendigung der Versuche wurde die Lösung verworfen und die Apparatur mit einer Methanol-Reinstwasser-Mischung (50 % v/v) gespült um eventuell vorhandene Rückstände der Analyten zu entfernen. Sofern nicht anders angegeben wurden die Versuche jeweils dreimal durchgeführt.

Bei einigen Versuchen dieser Versuchsreihe wurden die entstehenden Aerosole durch einen Stickstoffstrom abgeleitet, so dass sie nicht zurück in die Lösung fallen konnten. Der Aufbau dieser Versuche ist in folgender Abbildung dargestellt.



Abbildung 53: Stahl-Glas-Apparatur inkl. Aufbau zum Aerosolabtrag per Stickstoffstrom

### 7.5.4. Sammeln der Aerosole

Durchgeführt wurden die Versuche in der Apparatur, welche in Kapitel 4.3 Abbildung 31 dargestellt ist. Das Füllvolumen dieser Apparatur beträgt 420 mL, damit endet die Flüssigphase wenige mm vor der Öffnung des Glastrichters. Die eingebrachte Glasfritte ist eine Fritte der Porengröße 3 (Porengröße 16 – 40  $\mu\text{m}$ ). Die entstehenden Aerosole scheiden sich am PP-Kegel ab und fließen langsam in den Trichter. Von dort gelangen sie in ein Gefäß, welches am Ausgang angebracht ist und werden so aufgefangen. Nach Ende eines jeden Versuchs wurde die Glasapparatur einmal komplett mit einer Waschlösung, bestehend aus Methanol und Reinstwasser zu gleichen Teilen, gespült um eventuelle PFT-Rückstände zu entfernen.

### 7.5.5. ABE durch Statischen Mischer

Das Versuchsgefäß ist ein Standballon aus HDPE, bei dem der obere Teil abgeschnitten wurde. Es befinden sich zwei Anschlüsse an dem Ballon. An einem Anschluss ist der statische Mischer befestigt. Am anderen ein Schlauch der zur Wasserpumpe führt, von der wiederum ein Schlauch zum statischen Mischer geführt wird. So kann kontinuierlich die Lösung aus dem Gefäß durch den statischen Mischer wieder in das Gefäß hinein gepumpt werden. Die verschiedenen Versuchsaufbauten sind in Kapitel 4.5.4 Abbildung 42 dargestellt. Für diese Versuchsreihe beträgt das Volumen der Reaktionslösung ca 17 Liter. Diese müssen vorher gemischt werden. Dazu wurden in zwei 10 L Behältern das Reinstwasser, das Natriumsulfat und das 6:2 FTS gemischt. Diese Lösung wurde dann in den Behälter gefüllt. Daraufhin wird die Pumpe gestartet und zu bestimmten Zeitpunkten werden Proben genommen. Zur besseren Reproduzierbarkeit wurde versucht, immer das gleiche Volumen an derselben Stelle zu entnehmen. Am Ende der Versuche wurde die Lösung über den unteren Schlauch abgelassen.

### 7.5.6. Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera

Die Stahlapparatur wurde hierbei zwischen die Hochgeschwindigkeitskamera und eine Lichtquelle gebracht. Es wurden Aufnahmen von wenigen Sekunden gemacht, wobei pro Sekunde bis zu 1000 Bilder aufgenommen wurden. Um die Größe der entstehenden Blasen zu messen wurde ein Maßstab in die Lösung gehalten. Der Aufbau dieser Versuchsreihe siehe Bild 54 unten.

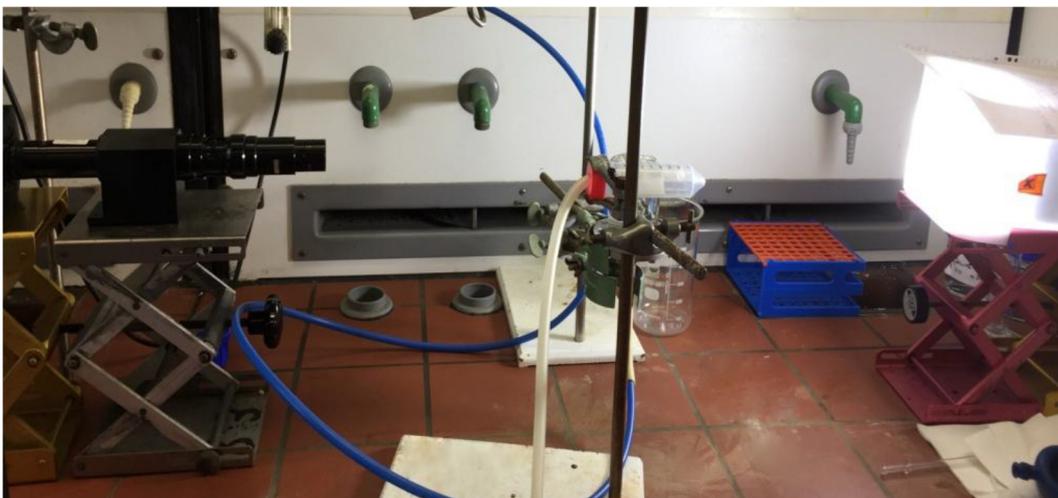


Abbildung 54: Hochgeschwindigkeitskamera (links), Apparatur (Mitte) und Lichtquelle (rechts)

## 8. Anhang

### 8.1. Ergänzende Abbildungen

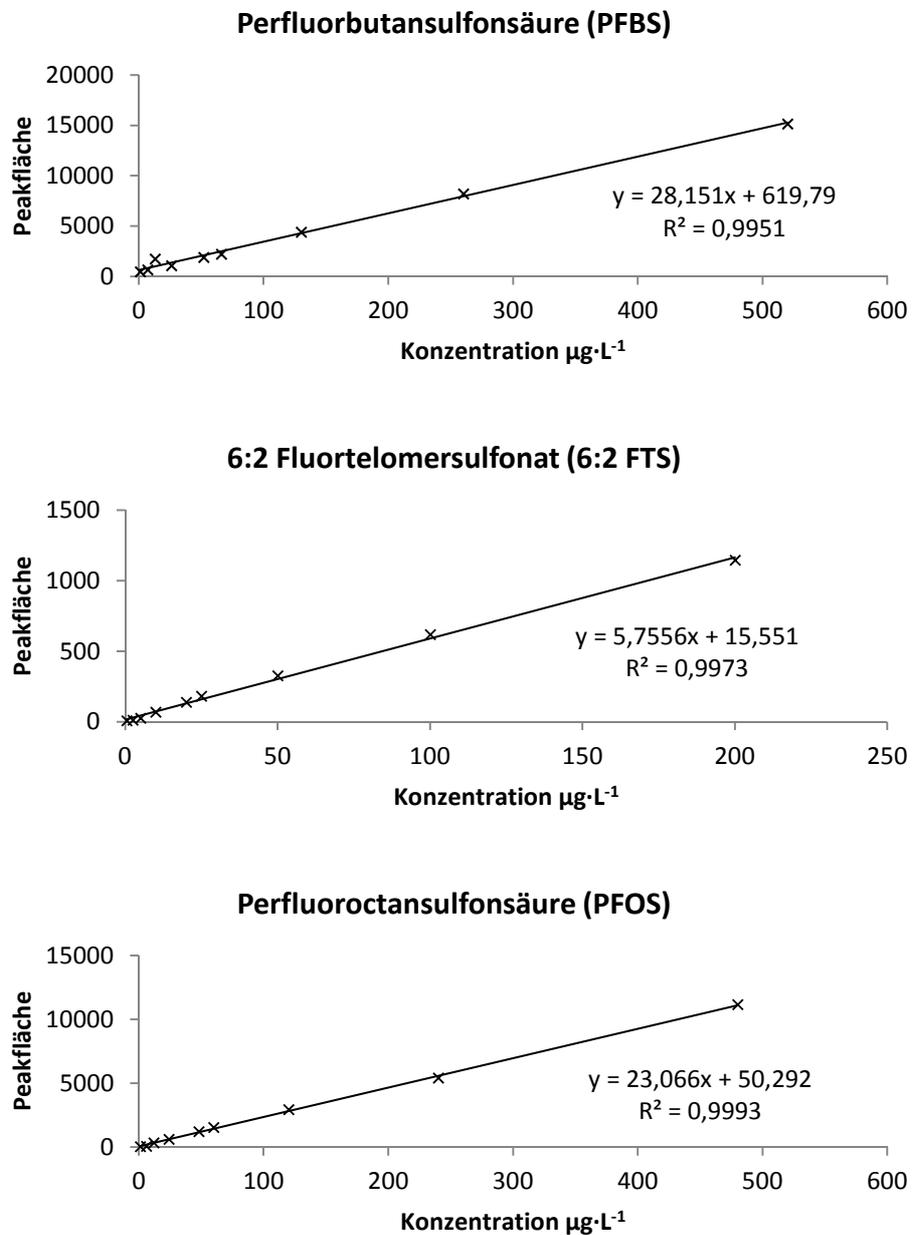


Abbildung 55: Kalibrierfunktionen der Tenside PFBS, 6:2 FTS und PFOS (gemessen mit Shimadzu LCMS-2020)

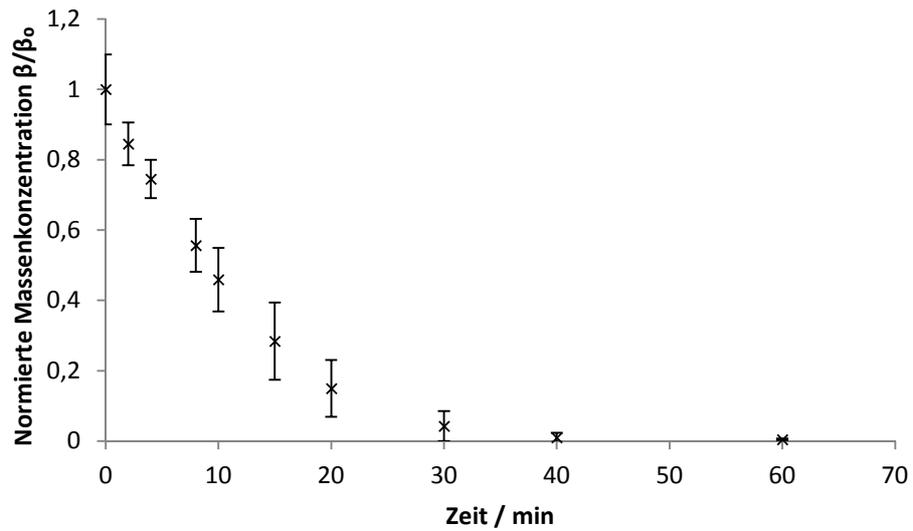


Abbildung 56: Eliminierungskurve mit Blech D;  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $n=3$

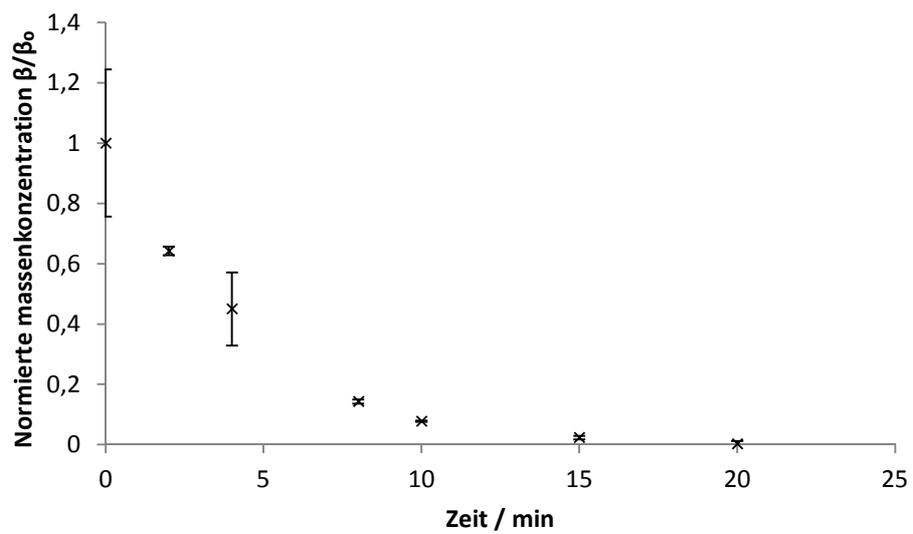


Abbildung 57: Eliminierungskurven bei Blech D;  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS;  $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{N}_2$ -Fluss:  $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

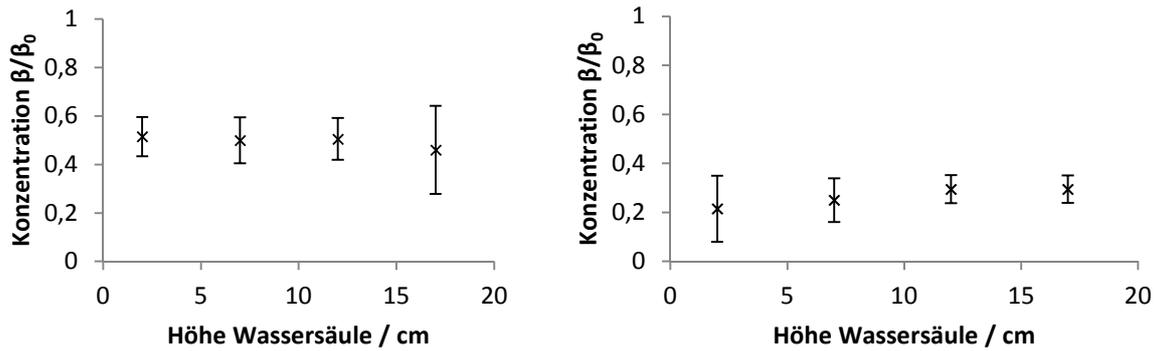


Abbildung 58: Konzentrationen zur selben Zeit an verschiedenen Höhen der Wassersäule,  $n=3$ ; links: nach 5 Minuten, rechts: nach 10 Minuten

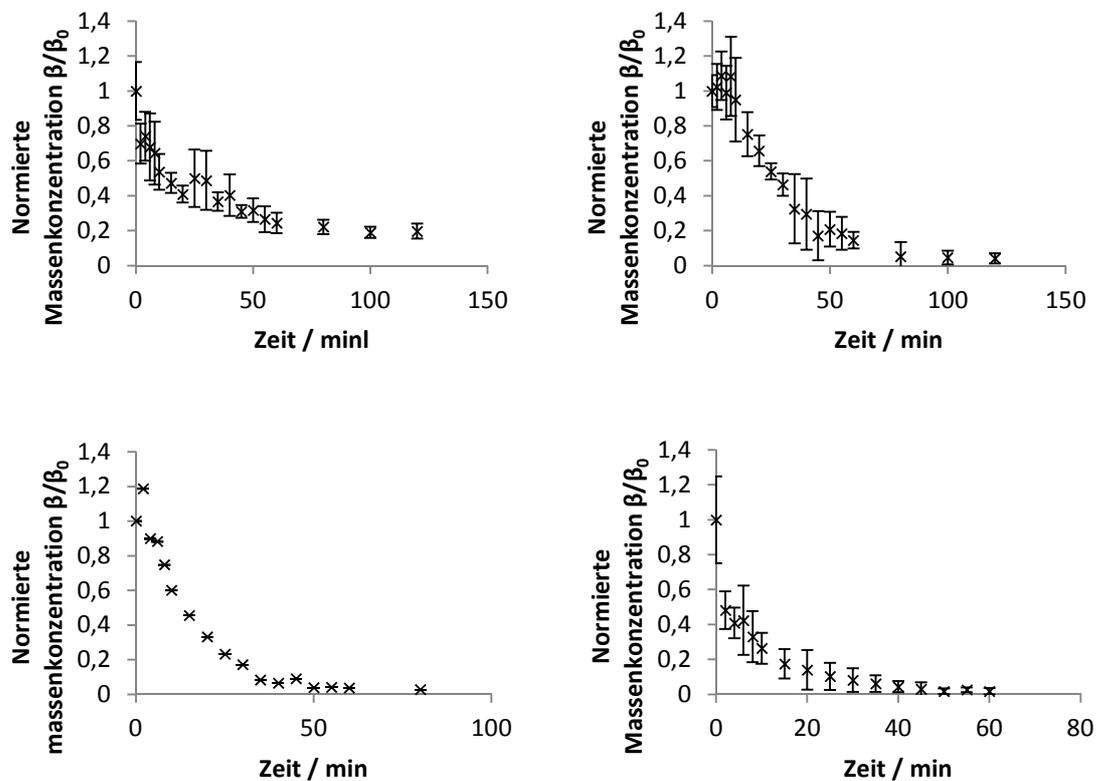


Abbildung 59: Eliminierungskurven bei verschiedenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen; von l.o. nach r.u.:  $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

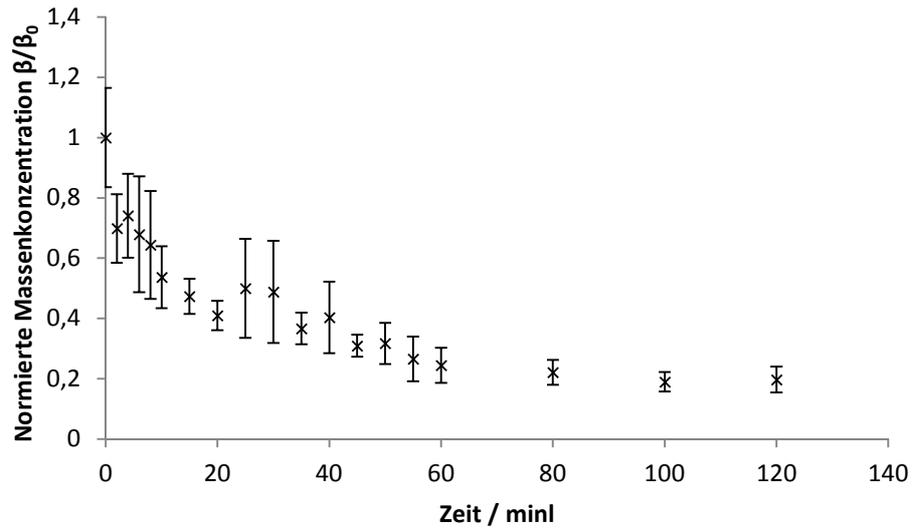


Abbildung 60: Statischer Mischer;  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS; Matrix:  $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom,  $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

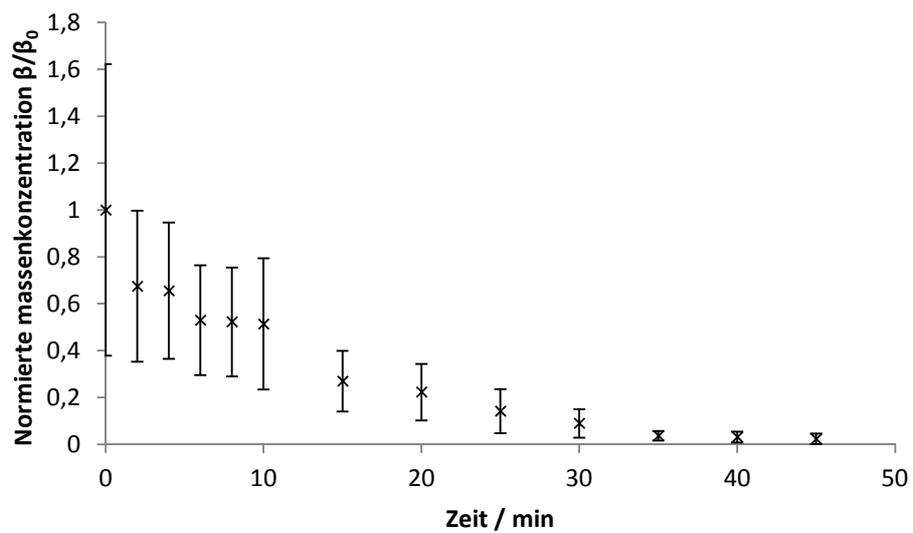


Abbildung 61: Statischer Mischer;  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  6:2 FTS; Matrix:  $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ;  $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  Lösungsstrom,  $112,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$   $\text{N}_2$ -Fluss;  $17 \text{ L}$  Lösungsvolumen;  $n=3$

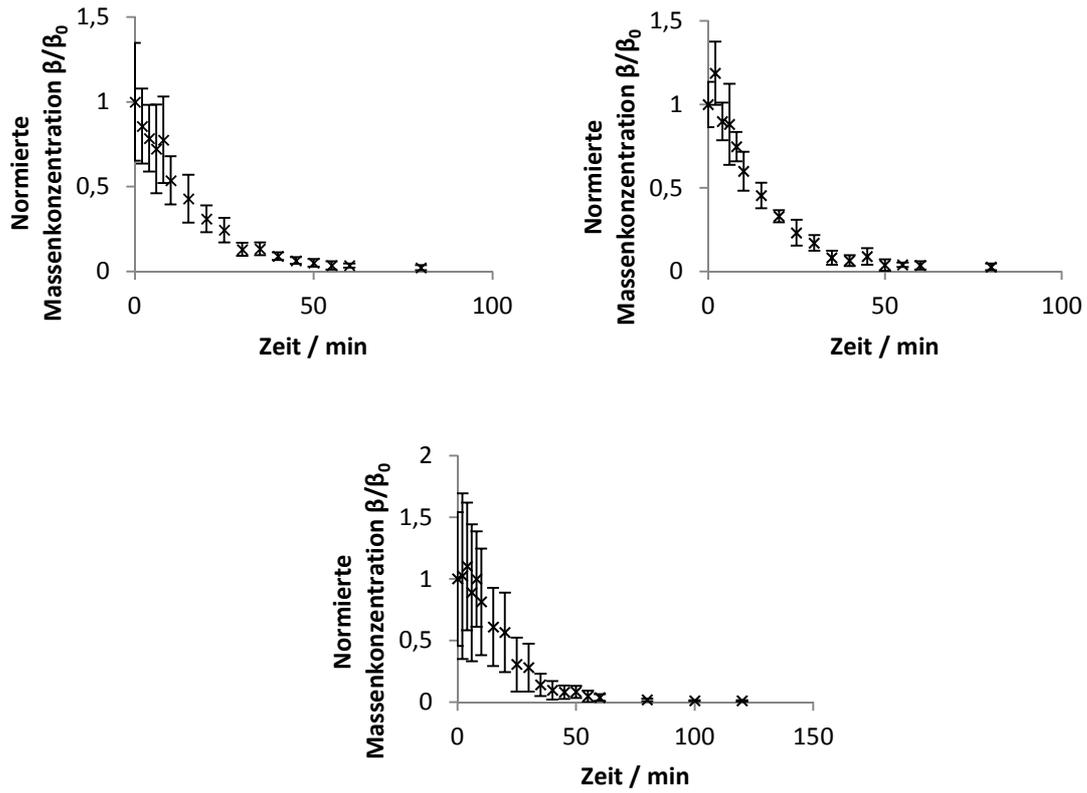


Abbildung 62: Eliminierungskurven der verschiedenen Anbringungen des statischen Mixers; o.l. Mischer oben angebracht, o.r. Mischer unten angebracht, u. Mischer am Boden angebracht

## 8.2. Ergänzende Tabellen

Tabelle 31: Gezählte Gasblasen pro Loch pro Sekunde bei unterschiedlichen Volumenströmen

<b>Gasfluss Zählvorgang</b>	<b>100</b>	<b>130</b>	<b>150</b>	<b>170</b>	<b>200</b>
1	55	77	86	90	120
2	72	76	87	101	112
3	68	80	88	88	118
4	63	88	79	86	122
5	60	84	91	89	114
6	57	79	85	87	-
7	-	76	86	-	-
Gesamt	375	560	602	541	586
Mittelwert/Loch	62,5	80	86	90,1	117,2
<b>Gasblasen·s<sup>-1</sup></b>	<b>625</b>	<b>800</b>	<b>860</b>	<b>901</b>	<b>1172</b>

### 8.3. Ergänzende Formeln

$$\frac{dm}{dt} = -k \frac{m}{V}$$

$$\frac{dm}{m} = -k \frac{1}{V} dt$$

$$\frac{1}{m} dm = -k \frac{1}{V} dt$$

$$\int_{m_0}^m \ln(m) = \int_{t_0}^t -k \frac{1}{V} t$$

$$\ln(m) - \ln(m_0) = -k \frac{1}{V} t$$

$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = -k \frac{1}{V} t$$

$$\frac{m}{m_0} = e^{-k \frac{1}{V} t}$$

$$m = m_0 e^{-k \frac{1}{V} t}$$

## 8.4. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).....	4
Abbildung 2: Perfluorooctansäure (PFOA) .....	4
Abbildung 3: 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS).....	5
Abbildung 4: 6:2 Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH) .....	5
Abbildung 5: F-53B.....	31
Abbildung 6: Ethoxyliertes Oleylamin .....	31
Abbildung 7: Einfluss des Durchmessers der kollabierenden Gasbläschen auf die Anzahl der gebildeten Film Drops und Jet Drops <sup>[240]</sup> .....	34
Abbildung 8: Verschiedene Mechanismen der Blasengenerierung nach Gnotke <sup>[251]</sup> ; von links nach rechts.: Einzelblasenbildung, Blasengasen, Strahlgasen .....	36
Abbildung 9: <i>Stahlapparatur</i> für die Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera .....	41
Abbildung 10: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße; 10 Löcher je 30 $\mu\text{m}$ Durchmesser; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss .....	43
Abbildung 11: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahmen des Strahlengasens; $0,6 \text{ mm}$ Lochdurchmesser; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss	44
Abbildung 12: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahmen zum Ablauf des Strahlengasens; $1 \text{ mm}$ Lochdurchmesser; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss.....	44
Abbildung 13: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße; $1 \text{ mm}$ Lochdurchmesser; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss.....	46
Abbildung 14: Eliminierungskurve mit Blech C; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $n=3$ .....	49
Abbildung 15: Eliminierungskurve mit Blech B (oben) und A (unten); $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $n=2$ .....	50
Abbildung 16: Eliminierungskurven; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $n=3$ .....	52
Abbildung 17: Hochgeschwindigkeitskameraaufnahme zur Ermittlung der Gasblasengröße bei einem Gasfluss von $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; links: $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	

in Reinstwasser; rechts: $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in $0,2$ molarer Natriumsulfatlösung .....	54
Abbildung 18: Eliminierungskurve; Blech D (49 Löcher je $30 \mu\text{m}$ ); $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; oben: $0,2$ molare Natriumsulfatlösung; $n=3$ Mitte: $0,02$ molare Natriumsulfatlösung; $n=2$ Unten: $0,002$ molare Natriumsulfatlösung; $n=2$	56
Abbildung 19: Gasblasengrößen bei Tensidkonzentrationen von $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ und $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Blech C; Gasfluss $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	58
Abbildung 20: Gasblasengrößen bei Gasflüssen von $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ und $300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Blech C; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	60
Abbildung 21: Eliminierungskurven bei unterschiedlichen Volumenströmen; Blech D; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .....	61
Abbildung 22: Blasenanzahl pro Sekunde bei verschiedenen Gasflüssen; Blech C; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $0,2$ molare Natriumsulfatlösung.....	63
Abbildung 23: Beispielhafte Eliminierungskurve mit exponentieller Trendlinie .....	66
Abbildung 24: Linearisierung der Eliminierungskurve bei angenommenem exponentiellem Verlauf.....	67
Abbildung 25: Beispielhafte Eliminierungskurve mit linearer und exponentieller Trendlinie.....	67
Abbildung 26: Beispielhafte Eliminierungskurve mit zwei unterschiedlichen linearen Trendlinien.....	68
Abbildung 27: Beispielhafte Eliminierungskurve mit zwei exponentiellen Trendlinien	68
Abbildung 28: Linearisierung der Eliminierungskurve bei angenommenem exponentiellem Verlauf in den ersten 20 Minuten.....	69
Abbildung 29: Glasapparatur zum Sammeln der gebildeten Aerosole .....	72
Abbildung 30: Normierte Chromionenkonzentrationen in den Aerosolfraktionen; $\beta_0(\text{Cr(VI)})$ : $36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $n=4$ ; synthetische Lösung .....	73
Abbildung 31: Chromionenkonzentration in den Aerosolfraktionen; $\beta_0(\text{Chromionen})$ : $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ C; $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ ; $n=4$ ; Realabwasser, erste Sprühspüle .....	75
Abbildung 32: Chromionenkonzentration in den Aerosolfraktionen; $\beta_0(\text{Chromionen})$ : $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $320 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ ; $n=4$ .....	75
Abbildung 33: Chromionenkonzentration in den Aerosolfraktionen; $\beta_0(\text{Chromionen})$ : $33,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $555 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ ; $n=4$ .....	76

Abbildung 34: Normierter Natriumgehalt in den Aerosolfractionen; 0,2 M NaCl; 120 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 5 mg·L <sup>-1</sup> .....	77
Abbildung 35: pH-Werte der einzelnen Aerosolfractionen bei einem Gasfluss von 120 ml·min <sup>-1</sup> (oben); 320 ml·min <sup>-1</sup> (Mitte) und 550 ml·min <sup>-1</sup> (unten); 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 5 mg·L <sup>-1</sup> .....	79
Abbildung 36: Links: Glasfritte A mit d = 10,3 cm und h = 4,2 cm; Rechts: Glasfritte B mit d = 5,25 cm und h = 20,0 cm.....	80
Abbildung 37: ABE von 6:2 FTS mit Säule A; Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ ; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ = 2,1 mg·L <sup>-1</sup> ; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 163 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; n=3.....	81
Abbildung 38: ABE von 6:2 FTS mit Säule B; Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ = 2,0 mg·L <sup>-1</sup> ; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 163 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; n=3.....	82
Abbildung 39: ABE von 6:2 FTS mit Säule A; Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 2,5 mg·L <sup>-1</sup> ; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 490 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; n=3.....	83
Abbildung 40: ABE von 6:2 FTS mit Säule B; Porendurchmesser: 16-40 $\mu\text{m}$ , $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 2,8 mg·L <sup>-1</sup> ; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 135 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; n=3.....	83
Abbildung 41: EREstat®-Mischer der Firma Striko Verfahrenstechnik GmbH.....	85
Abbildung 42: Standballon, Aquariumpumpe EHEM Compact <sup>+</sup> 3000, EL-Flowcontroller.....	87
Abbildung 43: Gesamte Apparatur mit statischem Mischer zur Durchführung der ABE-Versuche.....	87
Abbildung 44: Werte des Blindversuchs; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 1,0 mg·L <sup>-1</sup> ; Matrix: 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 718 L·h <sup>-1</sup> Lösungsstrom; 17 L Lösungsvolumen; n=3.....	88
Abbildung 45: Versuch mit statischem Mischer; ohne seitlichen Luftstrom; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 1,5 mg·L <sup>-1</sup> ; Matrix: 0,02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 37,2 L·h <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; 718 L·h <sup>-1</sup> Lösungsstrom; 17 L Lösungsvolumen; n=3.....	89
Abbildung 46: Versuch mit statischem Mischer und mit seitlicher Luftüberströmung; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 1,5 mg·L <sup>-1</sup> ; Matrix: 0,02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 37,2 L·h <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; 718 L·h <sup>-1</sup> Lösungsstrom; 17 L Lösungsvolumen; n=3.....	90
Abbildung 47: Eliminierungskurven der ABE bei verschiedenen Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentrationen; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : 1,5 mg·L <sup>-1</sup> ; 37,2 L·h <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss; 718 L·h <sup>-1</sup> Lösungsstrom; 17 L Lösungsvolumen; n=3.....	92

Abbildung 48: Vergleich der Eliminierungskurven bei unterschiedlichen Gasflüssen; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 6:2 FTS; Matrix: $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ Lösungsstrom; 17 L Lösungsvolumen; $n=3$ .....	94
Abbildung 49: Drei verschiedene Alternativen zur Anbringung des Statischen Mixchers .....	95
Abbildung 50: Eliminierungskurven der ABE mit verschiedenen Positionierungen des statischen Mixchers; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Matrix: $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{N}_2$ - Fluss; $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ Flüssigkeitsstrom; 17 L Probelösung; $n=3$ .....	96
Abbildung 51: ABE eines realen Galvanikspülwassers; $\beta_0(6:2 \text{ FTS})$ : $0,47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ Lösungsstrom, 17 L Lösungsvolumen; $n=3$ .....	98
Abbildung 52: Eliminierungskurve des realen Galvanikabwassers 2; Glasfritte; Porengröße: $16\text{-}40 \mu\text{m}$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $V = 100 \text{ mL}$ ; $n=1$ .....	99
Abbildung 53: Stahl-Glas-Apparatur inkl. Aufbau zum Aerosolabtrag per Stickstoffstrom.....	115
Abbildung 54: Hochgeschwindigkeitskamera (links), Apparatur (Mitte) und Lichtquelle (rechts) .....	116
Abbildung 55: Kalibrierfunktionen der Tenside PFBS, 6:2 FTS und PFOS (gemessen mit Shimadzu LCMS-2020) .....	117
Abbildung 56: Eliminierungskurve mit Blech D; $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 6:2 FTS; $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; $n=3$ .....	118
Abbildung 57: Eliminierungskurven bei Blech D; $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 6:2 FTS; $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{N}_2$ - Fluss: $250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	118
Abbildung 58: Konzentrationen zur selben Zeit an verschiedenen Höhen der Wassersäule, $n=3$ ; links: nach 5 Minuten, rechts: nach 10 Minuten .....	119
Abbildung 59: Eliminierungskurven bei verschiedenen $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen; von l.o. nach r.u.: $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	119
Abbildung 60: Statischer Mischer; $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 6:2 FTS; Matrix: $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $^1$ Lösungsstrom, $37,2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; 17 L Lösungsvolumen; $n=3$ .....	120
Abbildung 61: Statischer Mischer; $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 6:2 FTS; Matrix: $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ; $718 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $^1$ Lösungsstrom, $112,5 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ $\text{N}_2$ -Fluss; 17 L Lösungsvolumen; $n=3$ .....	120
Abbildung 62: Eliminierungskurven der verschiedenen Anbringungen des statischen Mischers; o.l. Mischer oben angebracht, o.r. Mischer unten angebracht, u. Mischer am Boden angebracht .....	121

## 8.5. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wasserlöslichkeiten ausgewählter Per- und Polyfluorierter Verbindungen	6
Tabelle 2: Dampfdrücke ausgewählter PFT und PFT-Derivate .....	6
Tabelle 3: Kritische Mizellbildungskonzentrationen für einige Salze von PFOS und PFOA sowie zum Vergleich von Natriumlaurylsulfat (SLS) .....	7
Tabelle 4: Beeinflussung der PFT-Konzentration des Roten Mains durch den Kläranlagenablauf <sup>[83]</sup> .....	15
Tabelle 5: Durchschnittliche PFOA-Konzentrationen in ausgewählten europäischen Flüssen <sup>[100]</sup> .....	16
Tabelle 6: Konzentrationen von 6:2 FTS in der Umgebung eines Löschübungsplatzes in Norwegen <sup>[164]</sup> .....	22
Tabelle 7: Gemessene Blasengrößen in Abhängigkeit des Gasflusses und Lochdurchmessers .....	45
Tabelle 8: Vergleich des gemessenen und des berechneten Gasblasendurchmessers und die daraus resultierenden Oberflächen pro Sekunde bei einem Gasfluss von 100 mL·min <sup>-1</sup> .....	48
Tabelle 9: Berechnete Durchmesser und Oberflächen der Gasblasen bei den Blechen A und B; 5 mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 250 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	48
Tabelle 10: Übersicht der Eliminierungsraten bei unterschiedlichen Lochgrößen ....	51
Tabelle 11: Austrittsgeschwindigkeiten des Gases bei den Blechen C und D bei einem Volumenstrom von 100 mL·min <sup>-1</sup> .....	53
Tabelle 12: Vergleich der ABE bei unterschiedlichen Ionenstärken; Blech D (49 Löcher je 30 µm); 5 mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS; 100 mL·min <sup>-1</sup> N <sub>2</sub> -Fluss .....	57
Tabelle 13: Übersicht der ABE bei unterschiedlichen Volumenströmen; Blech D; β <sub>0</sub> (6:2 FTS); 5 mg·L <sup>-1</sup> ; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	61
Tabelle 14: Gasblasenoberflächen bei verschiedenen Volumenströmen; Blech C; 5 mg·L <sup>-1</sup> 6:2 FTS; 0,2 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	63
Tabelle 15: Massenkonzentrationen ausgesuchter Bestandteile der behandelten Lösungen .....	72
Tabelle 16: Übersicht über die Ergebnisse der ABE .....	84
Tabelle 17: Vergleich der ABE-Effizienz mit und ohne seitliche Luftüberströmung ..	90
Tabelle 18: Ionenkonzentration und Ionenstärke der verschiedenen Versuchslösungen .....	91
Tabelle 19: Ergebnisse der ABE bei verschiedenen Salzkonzentrationen .....	93

Tabelle 20: Empfohlene Flussraten und berechnete Verfahrenskenngrößen (Daten von Striko Verfahrenstechnik GmbH zur Verfügung gestellt) .....	93
Tabelle 21: Übersicht der Ergebnisse bei zwei verschiedenen Gasvolumenströmen	94
Tabelle 22: Kenndaten der ABE bei unterschiedlicher Anbringung des statischen Mischers .....	97
Tabelle 23: Gegenüberstellung der Zusammensetzung des Galvanikspülwassers und der synthetischen Probe; *Salzkonzentration bestimmt über Trockenmasse und umgerechnet auf Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentration; **wurde nicht gemessen bzw. bestimmt .....	97
Tabelle 24: Vergleich der verschiedenen optimierten ABE-Apparaturen.....	101
Tabelle 25: Benötigte Gasmenge pro mL Versuchslösung zu bestimmten Zeitpunkten .....	101
Tabelle 26: Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Versuchsapparaturen .....	102
Tabelle 27: ESI Parameter Varian .....	110
Tabelle 28: ESI Parameter Agilent .....	111
Tabelle 29: ESI-Parameter Shimadzu .....	111
Tabelle 30: Chromatographische Bedingungen.....	112
Tabelle 31: Gezählte Gasblasen pro Loch pro Sekunde bei unterschiedlichen Volumenströmen .....	122

## 8.6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Fricke, U. Lahl, *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* **2005**, 17, 36.
- [2] R. Renner, *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, 154A-160A.
- [3] E. Kissa, *Fluorinated surfactants. Synthesis, properties, applications*, Dekker, New York, **1994**.
- [4] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1983**, 12, 817.
- [5] R. Gritzky, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1969**, 71, 971.
- [6] F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, A. Caro, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, 1216.
- [7] T. P. Knepper, F. T. Lange (Hrsg.) *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 17*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.

- [8] G. Ding, W. J. G. M. Peijnenburg, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **2013**, 43, 598.
- [9] B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle, *Environmental Science & Technology* **1997**, 31, 2445.
- [10] a) Ş. Erkoç, F. Erkoç, *Journal of Molecular Structure* **2001**, 549, 289; b) F. J. Torres, V. Ochoa-Herrera, P. Blowers, R. Sierra-Alvarez, *Chemosphere* **2009**, 76, 1143.
- [11] J. Liu, L. S. Lee, *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 5357.
- [12] J. Liu, L. S. Lee, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 7535.
- [13] OECD, *Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts*, **2002**.
- [14] C. A. Barton, M. A. Botelho, M. A. Kaiser, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, 54, 752.
- [15] C. A. Barton, M. A. Botelho, M. A. Kaiser, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, 53, 939.
- [16] J. Cheng, E. Psillakis, M. R. Hoffmann, A. J. Colussi, *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113, 8152.
- [17] L. Vierke, U. Berger, I. T. Cousins, *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, 11032.
- [18] B. N. Viada, A. V. Juárez, E. M. Pachón Gómez, M. A. Fernández, L. M. Yudi, *Electrochimica Acta* **2018**, 263, 499.
- [19] M. Miura, M. Kodama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1972**, 428.
- [20] U. Pabel, D. Wölfle, M. Lahrssen-Wiederholt, A. Lampen, *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* **2008**, 3, 252.
- [21] G. L. Kennedy, J. L. Butenhoff, G. W. Olsen, J. C. O'Connor, A. M. Seacat, R. G. Perkins, L. B. Biegel, S. R. Murphy, D. G. Farrar, *Critical Reviews in Toxicology* **2004**, 34, 351.
- [22] A. M. Seacat, P. J. Thomford, K. J. Hansen, G. W. Olsen, M. T. Case, J. L. Butenhoff, *Toxicological Sciences* **2002**, 68, 249.
- [23] M. E. Andersen, J. L. Butenhoff, S.-C. Chang, D. G. Farrar, G. L. Kennedy, JR, C. Lau, G. W. Olsen, J. Seed, K. B. Wallace, *Toxicological Sciences* **2008**, 102, 3.
- [24] H. H. Dieter, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* **2007**, 95.

- [25] C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, *Toxicological Sciences* **2007**, *99*, 366.
- [26] X. Han, T. A. Snow, R. A. Kemper, G. W. Jepson, *Chemical Research in Toxicology* **2003**, *16*, 775.
- [27] N. Kudo, Y. Kawashima, *The Journal of Toxicological Sciences* **2003**, *28*, 49.
- [28] G. W. Olsen, J. M. Burris, D. J. Ehresman, J. W. Froehlich, A. M. Seacat, J. L. Butenhoff, L. R. Zobel, *Environmental Health Perspectives* **2007**, *115*, 1298.
- [29] U.S.EPA, *Preliminary Risk Assessment of the Developmental Toxicity Associated with the Exposure to Perfluorooctanoic Acid and its Salts*, **2003**.
- [30] a) B. H. Alexander, G. W. Olsen, *Annals of Epidemiology* **2007**, *17*, 471; b) R. Arrieta-Cortes, P. Farias, C. Hoyo-Vadillo, M. Kleiche-Dray, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2017**, *83*, 66.
- [31] S. Salihovic, J. Stubleski, A. Kärrman, A. Larsson, T. Fall, L. Lind, P. M. Lind, *Environment International* **2018**, *117*, 196.
- [32] A. M. Calafat, Z. Kuklennyik, J. A. Reidy, S. P. Caudill, J. S. Tully, L. L. Needham, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 2237.
- [33] L. Cui, C.-y. Liao, Q.-f. Zhou, T.-m. Xia, Z.-j. Yun, G.-b. Jiang, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2010**, *58*, 205.
- [34] a) S. Lee, S. Kim, J. Park, H.-J. Kim, G. Choi, S. Choi, S. Kim, S. Y. Kim, S. Kim, K. Choi et al., *Science of The Total Environment* **2018**, *612*, 286; b) E. Papadopoulou, A. Sabaredzovic, E. Namork, U. C. Nygaard, B. Granum, L. S. Haug, *Environment International* **2016**, *94*, 687.
- [35] N. Sheng, X. Zhou, F. Zheng, Y. Pan, X. Guo, Y. Guo, Y. Sun, J. Dai, *Archives of Toxicology* **2017**, *91*, 2909.
- [36] N. Sheng, R. Cui, J. Wang, Y. Guo, J. Wang, J. Dai, *Archives of Toxicology* **2018**, *92*, 359.
- [37] R. A. Hoke, B. D. Ferrell, T. Ryan, T. L. Sloman, J. W. Green, D. L. Nabb, R. Mingoia, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, *Chemosphere* **2015**, *128*, 258.
- [38] Økotoksikologiske effekter av PFOS, PFOA og 6:2 FTS på meitemark (*Eisenia fetida*), **2006**.
- [39] "REACH Registrierungsossier zu 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonic acid", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/7/3/2>.

- [40] "REACH Registrierungsossier für 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctane-sulphonic acid", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/7/6/2>.
- [41] "REACH Registrierungsossier zu 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctane-sulphonic acid", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/7/7/2>.
- [42] "REACH Registrierungsossier zu 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctane-sulphonic acid", zu finden unter <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/7/7/3>.
- [43] J. H. Simons, *Journal of The Electrochemical Society* **1949**, *95*, 47.
- [44] 3M Company, *The Science of Organic Fluorochemistry*, St. Paul MN, **1999**.
- [45] 3M Company, *Fluorochemical use, distribution and release overview*, St. Paul MN, **1999**.
- [46] H.-J. Lehmler, *Chemosphere* **2005**, *58*, 1471.
- [47] L. Zhang, J. Liu, J. Hu, C. Liu, W. Guo, Q. Wang, H. Wang, *Environmental Pollution* **2012**, *165*, 193.
- [48] A. G. Paul, K. C. Jones, A. J. Sweetman, *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 386.
- [49] K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 32.
- [50] B. Moore, *Overview Of Perfluorooctanoic Acid*, Januar 2010, **2010**.
- [51] A. B. Lindstrom, M. J. Strynar, E. L. Libelo, *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 7954.
- [52] C. A. Moody, J. A. Field, *Environmental Science & Technology* **1999**, *33*, 2800.
- [53] D. A. Ellis, S. A. Mabury, J. W. Martin, D. C. G. Muir, *Nature* **2001**, *412*, 321 EP -.
- [54] R. Wickbold, *Angewandte Chemie* **1954**, *66*, 173.
- [55] P. B. Sweetser, *Analytical Chemistry* **1956**, *28*, 1766.
- [56] P. de Voogt, M. Sáez, *Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 326.
- [57] a) V. Dufková, R. Čabala, D. Maradová, M. Štícha, *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 8659; b) I. Langlois, U. Berger, Z. Zencak, M. Oehme, *Rapid communications in mass spectrometry* **2007**, *21*, 3547.
- [58] S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer, *Journal of Chromatography A* **2007**, *1153*, 172.

- [59] M. Villagrasa, M. López de Alda, D. Barceló, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 386, 953.
- [60] S. Taniyasu, K. Kannan, M. K. So, A. Gulkowska, E. Sinclair, T. Okazawa, N. Yamashita, *Journal of Chromatography A* **2005**, 1093, 89.
- [61] N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo, *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, 5522.
- [62] J. P. Benskin, M. Bataineh, J. W. Martin, *Analytical Chemistry* **2007**, 79, 6455.
- [63] a) Z. Kuklenyik, J. A. Reich, J. S. Tully, L. L. Needham, A. M. Calafat, *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, 3698; b) M. Llorca, M. Farré, Y. Picó, J. Müller, T. P. Knepper, D. Barceló, *Science of The Total Environment* **2012**, 431, 139.
- [64] Q. C. Ji, M. Todd Reimer, T. A. El-Shourbagy, *Journal of Chromatography B* **2004**, 805, 67.
- [65] J. J. Jessome, D. A. Volmer, *LC GC North America* **2006**, 83.
- [66] M. Albers, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2011**.
- [67] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, 1828.
- [68] D. W. Kuehl, B. Rozynov, *Rapid communications in mass spectrometry* **2003**, 17, 2364.
- [69] C. R. Powley, S. W. George, T. W. Ryan, R. C. Buck, *Analytical Chemistry* **2005**, 77, 6353.
- [70] I. Langlois, M. Oehme, *Rapid communications in mass spectrometry* **2006**, 20, 844.
- [71] M. Exner, H. Färber, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2006**, 13, 299.
- [72] N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, A. Koizumi, *Journal of Occupational Health* **2004**, 46, 49.
- [73] U. Berger, I. Langlois, M. Oehme, R. Kallenborn, *European Journal of Mass Spectrometry* **2004**, 10, 579.
- [74] K. Inoue, F. Okada, R. Ito, M. Kawaguchi, N. Okanouchi, H. Nakazawa, *Journal of Chromatography B* **2004**, 810, 49.
- [75] F. Gosetti, U. Chiuminatto, D. Zampieri, E. Mazzucco, E. Robotti, G. Calabrese, M. C. Gennaro, E. Marengo, *Journal of Chromatography A* **2010**, 1217, 7864.
- [76] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2013**.

- [77] M. Llorca, M. Farré, Y. Picó, D. Barceló, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, 398, 1145.
- [78] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, *Environmental Engineering Science* **2003**, 20, 487.
- [79] J. W. Martin, K. Kannan, U. Berger, P. de Voogt, J. Field, J. Franklin, J. P. Giesy, T. Harner, D. C. G. Muir, B. Scott et al., *Environmental Science & Technology* **2004**, 38, 248A-255A.
- [80] Deutsches Institut für Normung e.V., *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung-Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)-Teil 42: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (F42)*, **2011**.
- [81] S.P.J. van Leeuwen, C. P. Swart, I. van der Veen, J. de Boer, *Journal of Chromatography A* **2009**, 1216, 401.
- [82] L. Ahrens, S. Felizeter, R. Sturm, Z. Xie, R. Ebinghaus, *Marine Pollution Bulletin* **2009**, 58, 1326.
- [83] A. M. Becker, S. Gerstmann, H. Frank, *Chemosphere* **2008**, 72, 115.
- [84] E. Sinclair, K. Kannan, *Environmental Science & Technology* **2006**, 40, 1408.
- [85] L. Li, H. Zheng, T. Wang, M. Cai, P. Wang, *Environmental Pollution* **2018**, 238, 168.
- [86] N. Theobald, C. Caliebe, W. Gerwinski, H. Hühnerfuss, P. Lepom, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2011**, 18, 1057.
- [87] C. Wei, Q. Wang, X. Song, X. Chen, R. Fan, D. Ding, Y. Liu, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 152, 141.
- [88] L. Ahrens, L. W.Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K.S. Lam, N. Yamashita, *Chemosphere* **2011**, 85, 731.
- [89] L. Ahrens, S. Taniyasu, L. W.Y. Yeung, N. Yamashita, P. K.S. Lam, R. Ebinghaus, *Chemosphere* **2010**, 79, 266.
- [90] D. P. Scher, J. E. Kelly, C. A. Huset, K. M. Barry, R. W. Hoffbeck, V. L. Yingling, R. B. Messing, *Chemosphere* **2018**, 196, 548.
- [91] S. Dalahmeh, S. Tirgani, A. J. Komakech, C. B. Niwagaba, L. Ahrens, *Science of The Total Environment* **2018**, 631-632, 660.

- [92] A. C. Blaine, C. D. Rich, E. M. Sedlacko, K. C. Hyland, C. Stushnoff, E. R. V. Dickenson, C. P. Higgins, *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 14361.
- [93] J. P. Giesy, K. Kannan, *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 1339.
- [94] K. I. van de Vijver, P. T. Hoff, K. Das, W. van Dongen, E. L. Esmans, T. Jauniaux, J.-M. Bouquegneau, R. Blust, W. de Coen, *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 5545.
- [95] K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy, *Environmental Science & Technology* **2001**, *35*, 1593.
- [96] A. Kärman, J. L. Domingo, X. Llebaria, M. Nadal, E. Bigas, B. van Bavel, G. Lindström, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2010**, *17*, 750.
- [97] G. W. Olsen, K. J. Hansen, L. A. Stevenson, J. M. Burris, J. H. Mandel, *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 888.
- [98] C. H. Lindh, L. Rylander, G. Toft, A. Axmon, A. Rignell-Hydbom, A. Giwercman, H. S. Pedersen, K. Góalczyk, J. K. Ludwicki, V. Zvezday et al., *Chemosphere* **2012**, *88*, 1269.
- [99] a) H.F. Schröder, *Journal of Chromatography A* **2003**, 131; b) T. Ruan, Y. Lin, T. Wang, R. Liu, G. Jiang, *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 6519; c) M. S. Diaz-Cruz, M. J. Garcia-Galan, P. Guerra, A. Jelic, C. Postigo, E. Eljarrat, M. Farré, M. J. López de Alda, M. Petrovic, D. Barceló, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, 1263; d) J. Yu, J. Hu, S. Tanaka, S. Fujii, *Water Research* **2009**, 2399.
- [100] M. S. McLachlan, K. E. Holmström, M. Reth, U. Berger, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 7260.
- [101] K. J. Hansen, H. O. Johnson, J. S. Eldridge, J. L. Butenhoff, L. A. Dick, *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 1681.
- [102] C. A. Moody, W. C. Kwan, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 2200.
- [103] Y. Wang, J. Fu, T. Wang, Y. Liang, Y. Pan, Y. Cai, G. Jiang, *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 8062.
- [104] a) B. F. Scott, C. Spencer, S. A. Mabury, D. C. G. Muir, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 7167; b) S. Taniyasu, K. Kannan, L. W.Y. Yeung, K. Y.

- Kwok, P. K.S. Lam, N. Yamashita, *Analytica Chimica Acta* **2008**, 619, 221; c) K. Y. Kwok, S. Taniyasu, L. W. Y. Yeung, M. B. Murphy, P. K. S. Lam, Y. Horii, K. Kannan, G. Petrick, R. K. Sinha, N. Yamashita, *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, 7043; d) L. Zhao, M. Zhou, T. Zhang, H. Sun, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2013**, 64, 198.
- [105] G. Munoz, P. Labadie, F. Botta, F. Lestremau, B. Lopez, E. Geneste, P. Pardon, M.-H. Dévier, H. Budzinski, *Science of The Total Environment* **2017**, 607-608, 243.
- [106] T. Meyer, A. O. de Silva, C. Spencer, F. Wania, *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, 8113.
- [107] M. Murakami, K. Kuroda, N. Sato, T. Fukushi, S. Takizawa, H. Takada, *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 3480.
- [108] A. Pellizzaro, A. Zaggia, M. Fant, L. Conte, L. Falletti, *Journal of Chromatography A* **2018**, 1533, 143.
- [109] K. A. Barzen-Hanson, J. A. Field, *Environmental Science & Technology Letters* **2015**, 2, 95.
- [110] O. Quiñones, S. A. Snyder, *Environmental Science & Technology* **2009**, 43, 9089.
- [111] Z. Lu, R. Lu, H. Zheng, J. Yan, L. Song, J. Wang, HaizhenYang, M. Cai, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2017**.
- [112] V. Gellrich, H. Brunn, T. Stahl, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2013**, 48, 129.
- [113] I. Ericson, M. Nadal, B. van Bavel, G. Lindström, J. L. Domingo, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2008**, 15, 614.
- [114] a) S.-K. Kim, Y. L. Kho, M. Shoeib, K.-S. Kim, K.-R. Kim, J.-E. Park, Y.-S. Shin, *Environmental Pollution* **2011**, 159, 1167; b) H. Park, G. Choo, H. Kim, J.-E. Oh, *Science of The Total Environment* **2018**, 634, 1505.
- [115] S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, M. Mimura, I. Watanabe, S. Tanabe, K. Kannan, *Chemosphere* **2008**, 1409.
- [116] S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, I. Watanabe, S. Tanabe, K. Kannan, *Water Research* **2011**, 3925.
- [117] V. Boiteux, X. Dauchy, C. Rosin, J.-F. Munoz, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2012**, 1.

- [118] a) F. Xiao, R. A. Hanson, S. A. Golovko, M. Y. Golovko, W. A. Arnold, *Environmental Science & Technology Letters* **2018**, *5*, 382; b) V. Boiteux, X. Dauchy, C. Bach, A. Colin, J. Hemard, V. Sagres, C. Rosin, J.-F. Munoz, *Science of The Total Environment* **2017**, *583*, 393.
- [119] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, *Environmental organic chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, N.J, **2005**.
- [120] A. Delle Site, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2001**, *30*, 187.
- [121] V. Gellrich, T. Stahl, T. P. Knepper, *Chemosphere* **2012**, *87*, 1052.
- [122] C. P. Higgins, J. A. Field, C. S. Criddle, R. G. Luthy, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 3946.
- [123] H. Nakata, K. Kannan, T. Nasu, H.-S. Cho, E. Sinclair, A. Takemura, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 4916.
- [124] C. J. Young, V. I. Furdui, J. Franklin, R. M. Koerner, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 3455.
- [125] X. Wang, C. Halsall, G. Codling, Z. Xie, B. Xu, Z. Zhao, Y. Xue, R. Ebinghaus, K. C. Jones, *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 173.
- [126] a) J. L. Barber, U. Berger, C. Chaemfa, S. Huber, A. Jahnke, C. Temme, K. C. Jones, *Journal of environmental monitoring* **2007**, *9*, 530; b) C. A. Barton, L. E. Butler, C. J. Zarzecki, J. Flaherty, M. Kaiser, *Journal of the Air & Waste Management Association* **2006**, *56*, 48; c) A. Jahnke, U. Berger, R. Ebinghaus, C. Temme, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 3055; d) B. Liu, H. Zhang, D. Yao, J. Li, L. Xie, X. Wang, Y. Wang, G. Liu, B. Yang, *Chemosphere* **2015**, *138*, 511; e) R. Bossi, K. Vorkamp, H. Skov, *Environmental Pollution* **2016**, *217*, 4.
- [127] D. A. Ellis, J. W. Martin, A. O. de Silva, S. A. Mabury, M. D. Hurley, M. P. Sulbaek Andersen, T. J. Wallington, *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 3316.
- [128] T. J. Wallington, M. D. Hurley, J. Xia, D. J. Wuebbles, S. Sillman, A. Ito, J. E. Penner, D. A. Ellis, J. Martin, S. A. Mabury et al., *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 924.
- [129] a) J. W. Martin, D. A. Ellis, S. A. Mabury, M. D. Hurley, T. J. Wallington, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 864; b) M. H. Plumlee, K. McNeill, M. Reinhard, *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 3662.

- [130] a) B. Boulanger, A. M. Peck, J. L. Schnoor, K. C. Hornbuckle, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 74; b) M. F. Simcik, *Journal of environmental monitoring* **2005**, *7*, 759.
- [131] C. J. McMurdo, D. A. Ellis, E. Webster, J. Butler, R. D. Christensen, L. K. Reid, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 3969.
- [132] M. T. Latif, P. Brimblecombe, *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 6501.
- [133] G. Giovannelli, P. Bonasoni, G. Loglio, C. Ricci, U. Tesei, R. Cini, *Marine Pollution Bulletin* **1988**, *19*, 274.
- [134] E. Webster, D. A. Ellis, *Environmental toxicology and chemistry* **2010**, *29*, 1703.
- [135] a) J. Krippner, H. Brunn, S. Falk, S. Georgii, S. Schubert, T. Stahl, *Chemosphere* **2014**, *94*, 85; b) S. Felizeter, M. S. McLachlan, P. de Voogt, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2014**, *62*, 3334.
- [136] T. Stahl, J. Heyn, H. Thiele, J. Hüther, K. Failing, S. Georgii, H. Brunn, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2009**, *57*, 289.
- [137] M. Lechner, H. Knapp, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, *59*, 11011.
- [138] B. Wen, Y. Wu, H. Zhang, Y. Liu, X. Hu, H. Huang, S. Zhang, *Environmental Pollution* **2016**, *216*, 682.
- [139] S. Zhao, T. Zhou, L. Zhu, B. Wang, Z. Li, L. Yang, L. Liu, *Environmental Pollution* **2018**, *235*, 404.
- [140] R. N. Montagnolli, P. R. Matos Lopes, J. Matos Cruz, E. Marina Turini Claro, G. M. Quiterio, E. D. Bidoia, *Environmental Toxicology and Pharmacology* **2017**, *50*, 119.
- [141] L. Zhou, M. Xia, L. Wang, H. Mao, *Chemosphere* **2016**, *159*, 420.
- [142] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi, J. P. Giesy, *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 3210.
- [143] L. Tao, K. Kannan, N. Kajiwara, M. M. Costa, G. Fillmann, S. Takahashi, S. Tanabe, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 7642.
- [144] a) J. Verreault, M. Houde, G. W. Gabrielsen, U. Berger, M. Haukås, R. J. Letcher, D. C. G. Muir, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 7439; b) F. Rigét, R. Bossi, C. Sonne, K. Vorkamp, R. Dietz, *Chemosphere* **2013**, *93*, 1607; c) W. A. Gebbink, R. J. Letcher, *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 3739.

- [145] J. Dai, M. Li, Y. Jin, N. Saito, M. Xu, F. Wei, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 5647.
- [146] P. T. Hoff, J. Scheirs, K. van de Vijver, W. van Dongen, E. L. Esmans, R. Blust, W. de Coen, *Environmental Health Perspectives* **2004**, *112*, 681.
- [147] X. Li, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, M. Li, H. Zhang, D. Liu, P. K. S. Lam, N. Yamashita, J. Dai, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 7078.
- [148] C. E. Müller, A. O. de Silva, J. Small, M. Williamson, X. Wang, A. Morris, S. Katz, M. Gamberg, D. C. G. Muir, *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 8665.
- [149] L. Ahrens, D. Herzke, S. Huber, J. O. Bustnes, G. Bangjord, R. Ebinghaus, *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 8090.
- [150] a) J. E. Yordy, S. Rossman, P. H. Ostrom, J. L. Reiner, K. Bargnesi, S. Hughes, J. D. Elliot, *Journal of wildlife diseases* **2013**, *49*, 347; b) M. Houde, R. S. Wells, P. A. Fair, G. D. Bossart, A. A. Hohn, T. K. Rowles, J. C. Sweeney, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 6591.
- [151] a) A. D. Delinsky, M. J. Strynar, P. J. McCann, J. L. Varns, L. McMillan, S. F. Nakayama, A. B. Lindstrom, *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, 2549; b) M. Fernández-Sanjuan, J. Meyer, J. Damásio, M. Faria, C. Barata, S. Lacorte, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *398*, 1447.
- [152] J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, D. C. G. Muir, *Environmental toxicology and chemistry* **2009**, *22*, 196.
- [153] S. Fang, X. Chen, S. Zhao, Y. Zhang, W. Jiang, L. Yang, L. Zhu, *Environmental Science & Technology* **2014**, *48*, 2173.
- [154] J. M. Conder, R. A. Hoke, W. d. Wolf, M. H. Russell, R. C. Buck, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 995.
- [155] L. Vierke, C. Staude, A. Biegel-Engler, W. Drost, C. Schulte, *Environmental Sciences Europe* **2012**, *24*, 16.
- [156] a) H. Fromme, M. Schlummer, A. Möller, L. Gruber, G. Wolz, J. Ungewiss, S. Böhmer, W. Dekant, R. Mayer, B. Liebl et al., *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 7928; b) A. Kärman, K. H. Harada, K. Inoue, T. Takasuga, E. Ohi, A. Koizumi, *Environment International* **2009**, *35*, 712.
- [157] R. Vestergren, I. T. Cousins, *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 5565.

- [158] a) M. Shoeib, T. Harner, G. M. Webster, S. C. Lee, *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, 7999; b) M. J. Strynar, A. B. Lindstrom, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 3751; c) H. Moriwaki, Y. Takata, R. Arakawa, *Journal of environmental monitoring* **2003**, *5*, 753.
- [159] a) W. D'Hollander, L. Roosens, A. Covaci, C. Cornelis, H. Reynders, K. van Campenhout, P. de Voogt, L. Bervoets, *Chemosphere* **2010**, 478; b) D. Trudel, L. Horowitz, M. Wormuth, M. Scheringer, I. T. Cousins, K. Hungerbühler, *Risk Analysis* **2008**, 251.
- [160] K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. A. Mohd, J. Olivero, N. van Wouwe, J. H. Yang et al., *Environmental Science & Technology* **2004**, *38*, 4489.
- [161] M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 289.
- [162] M. M. Schultz, C. P. Higgins, C. A. Huset, R. G. Luthy, D. F. Barofsky, J. A. Field, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 7350.
- [163] V. T. Nguyen, M. Reinhard, G. Y.-H. Karina, *Chemosphere* **2011**, *82*, 1277.
- [164] A. Kärrman, K. Elgh-Dalgren, C. Lafossas, T. Moskeland, *Environmental Chemistry* **2011**, *8*.
- [165] Norwegian Pollution Control Authority, *Screening of polyfluorinated organic compounds at four fire training facilities in Norway*, **2008**.
- [166] K. D. Oakes, J. P. Benskin, J. W. Martin, J. S. Ings, J. Y. Heinrichs, D. G. Dixon, M. R. Servos, *Aquatic Toxicology* **2010**, *98*, 120.
- [167] L. Ahrens, K. Norström, T. Viktor, A. P. Cousins, S. Josefsson, *Chemosphere* **2015**, *129*, 33.
- [168] L. Ahrens, N. Yamashita, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, Y. Horii, P. K. S. Lam, R. Ebinghaus, *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 6969.
- [169] T. Nguyen, K. Gin, M. Reinhard, C. Liu, *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* **2012**, *66*.
- [170] C. A. Huset, M. A. Barlaz, D. F. Barofsky, J. A. Field, *Chemosphere* **2011**, *82*, 1380.
- [171] J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus, *Environmental Pollution* **2010**, *158*, 1467.
- [172] W. A. Gebbink, R. J. Letcher, C. E. Hebert, D. V. Chip Weseloh, *Journal of environmental monitoring* **2011**, *13*, 3365.

- [173] K. E. Holmström, U. Järnberg, A. Bignert, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 80.
- [174] J.-W. Kim, N. M. Tue, T. Isobe, K. Misaki, S. Takahashi, P. H. Viet, S. Tanabe, *Environmental Monitoring and Assessment* **2013**, 185, 2909.
- [175] T. Kirchgeorg, A. Dreyer, J. Gabrieli, N. Kehrwald, M. Sigl, M. Schwikowski, C. Boutron, A. Gambaro, C. Barbante, R. Ebinghaus, *Environmental Pollution* **2013**, 178, 367.
- [176] E. Zafeiraki, D. Costopoulou, I. Vassiliadou, E. Bakeas, L. Leondiadis, *Chemosphere* **2014**, 94, 169.
- [177] Y. Fujii, K. H. Harada, A. Koizumi, *Chemosphere* **2013**, 93, 538.
- [178] S. K. Ritter, *Chemical & Engineering News* **2010**, 12.
- [179] A. Wagner, B. Raue, H.-J. Brauch, E. Worch, F. T. Lange, *Journal of Chromatography A* **2013**, 1295, 82.
- [180] VERORDNUNG (EU) Nr. 757/2010 DER KOMMISSION vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III, **2010**.
- [181] zu finden unter <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ChemicalsProposedforListing/tabid/2510/Default.aspx>.
- [182] Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006.
- [183] Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06, überarbeitet am 13.7.06, **2006**.
- [184] M. Kraft, T. Bernsmann, J. Hölzer, P. Just, C. Krüger, G. Quabeck, K. Rauchfuss, M. Wilhelm, *Umweltmedizin in Forschung und Praxis* **2007**, 79.
- [185] *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz* **2017**, 60, 350.
- [186] J. P. Benskin, V. Phillips, V. L. St. Louis, J. W. Martin, *Environmental Science & Technology* **2011**, 45, 7188.
- [187] N. Quinete, F. Orata, A. Maes, M. Gehron, K.-H. Bauer, I. Moreira, R.-D. Wilken, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2010**, 59, 20.

- [188] a) F. Chen, C. Wei, Q. Chen, J. Zhang, L. Wang, Z. Zhou, M. Chen, Y. Liang, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 158, 223; b) M. Liu, H. Yin, X. Chen, Y. Tian, C. Jiang, F. Yang, J. Yang, J. Zhang, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal* **2017**, 23, 2150; c) P. H. Lieder, S.-C. Chang, R. G. York, J. L. Butenhoff, *Toxicology* **2009**, 255, 45; d) J. Kowalczyk, S. Ehlers, A. Oberhausen, M. Tischer, P. Fürst, H. Schafft, M. Lahrssen-Wiederholt, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, 61, 2903; e) G. W. Olsen, S.-C. Chang, P. E. Noker, G. S. Gorman, D. J. Ehresman, P. H. Lieder, J. L. Butenhoff, *Toxicology* **2009**, 256, 65.
- [189] L. A. D'Agostino, S. A. Mabury, *Environmental Science & Technology* **2014**, 48, 121.
- [190] B. J. Place, J. A. Field, *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 7120.
- [191] A. Hagenaars, I. J. Meyer, D. Herzke, B. G. Pardo, P. Martinez, M. Pabon, W. de Coen, D. Knapen, *Aquatic Toxicology* **2011**, 104, 168.
- [192] L. W. Y. Yeung, S. A. Mabury, *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, 12505.
- [193] B. Boulanger, J. D. Vargo, J. L. Schnoor, K. C. Hornbuckle, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 5524.
- [194] C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* **2009**, 3, 129.
- [195] C. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle, J. O. Leckie, *Environmental Science & Technology* **2006**, 40, 7343.
- [196] C. Y. Tang, Q. S. Fu, C. S. Criddle, J. O. Leckie, *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 2008.
- [197] M. C. Hansen, M. H. Børresen, M. Schlabach, G. Cornelissen, *Journal of Soils and Sediments* **2010**, 10, 179.
- [198] Y. Qu, C. Zhang, F. Li, X. Bo, G. Liu, Q. Zhou, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 169, 146.
- [199] a) V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, *Chemosphere* **2008**, 72, 1588; b) M. F. Rahman, S. Peldszus, W. B. Anderson, *Water Research* **2014**, 50, 318.
- [200] S. Deng, D. Shuai, Q. Yu, J. Huang, G. Yu, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* **2009**, 3, 171.
- [201] D. J. Lampert, M. A. Frisch, G. E. Speitel, *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **2007**, 11, 60.

- [202] S. Deng, Q. Yu, J. Huang, G. Yu, *Water Research* **2010**, *44*, 5188.
- [203] W. TSANG, D. R. BURGESS, V. BABUSHOK, *Combustion Science and Technology* **1998**, *139*, 385.
- [204] Q. Zhou, S. Deng, Q. Yu, Q. Zhang, G. Yu, J. Huang, H. He, *Chemosphere* **2010**, *78*, 688.
- [205] J. V. Gavette, J. M. McGrath, A. M. Spuches, A. L. Sargent, W. E. Allen, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 3706.
- [206] a) R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today* **1999**, *53*, 51;  
b) O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 671.
- [207] H. F. Schröder, R. J.W. Meesters, *Journal of Chromatography A* **2005**, *1082*, 110.
- [208] C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 4261.
- [209] a) Y.-C. Lee, S.-L. Lo, P.-T. Chiueh, D.-G. Chang, *Water Research* **2009**, *43*, 2811; b) Y.-C. Lee, S.-L. Lo, J. Kuo, C.-P. Huang, *Journal of Hazardous Materials* **2013**, *261*, 463; c) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 7438; d) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 1049; e) Y.-C. Lee, S.-L. Lo, P.-T. Chiueh, Y.-H. Liou, M.-L. Chen, *Water Research* **2010**, *44*, 886.
- [210] a) E. Ciawi, J. Rae, M. Ashokkumar, F. Grieser, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13656; b) Y. T. Didenko, W. B. McNamara, K. S. Suslick, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5817.
- [211] V. Misik, N. Miyoshi, P. Riesz, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 3605.
- [212] H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, Y. Maeda, *Environmental Science & Technology* **2005**, *39*, 3388.
- [213] J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader, M. R. Hoffmann, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 8057.
- [214] X. Yang, J. Huang, K. Zhang, G. Yu, S. Deng, B. Wang, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2014**, *21*, 4634.
- [215] Q. Zhuo, X. Li, F. Yan, B. Yang, S. Deng, J. Huang, G. Yu, *Journal of Environmental Sciences* **2014**, *26*, 1733.

- [216] B. D. Key, R. D. Howell, C. S. Criddle, *Environmental Science & Technology* **1998**, 32, 2283.
- [217] J. D. van Hamme, E. M. Bottos, N. J. Bilbey, S. E. Brewer, *Microbiology* **2013**, 159, 1618.
- [218] N. Wang, J. Liu, R. C. Buck, S. H. Korzeniowski, B. W. Wolstenholme, P. W. Folsom, L. M. Sulecki, *Chemosphere* **2011**, 82, 853.
- [219] M. Sáez, P. de Voogt, J. R. Parsons, *Environmental Science and Pollution Research - International* **2008**, 15, 472.
- [220] G. A. Lausmann, J. N. Unruh, *Die galvanische Verchromung*, Eugen G. Leuze Verlag, **2006**.
- [221] B. Bresselschmidt, *Galvanotechnik* **2009**, 1970.
- [222] D. S. K. Szameitat, *Galvanotechnik* **2009**, 1980.
- [223] K. S. S. Dams, *Galvanotechnik* **2009**, 2218.
- [224] R. Schwarz, A. Schiffer, K. Fischwasser, F. T. Lange, M. Süß, *Galvanotechnik* **2010**, 194.
- [225] S. Wang, J. Huang, Y. Yang, Y. Hui, Y. Ge, T. Larssen, G. Yu, S. Deng, B. Wang, C. Harman, *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, 10163.
- [226] N. Wienand, M. Constapel, K. Budde, J. M. Marzinkowski, S. Gäb, O. J. Schmitz, *Chemical Engineering & Technology* **2013**, 36, 390.
- [227] a) M. G. Pavlović, A. Dekanski, *Journal of Solid State Electrochemistry* **1997**, 1, 208; b) Neil Patton, *Galvanotechnik* **2015**, 490.
- [228] K. E. Carter, J. Farrell, *Separation Science and Technology* **2010**, 45, 762.
- [229] J. Schnelle-Kreis, M. Sklorz, H. Herrmann, R. Zimmermann, *Chemie in unserer Zeit* **2007**, 220.
- [230] E. R. Lewis, S. E. Schwartz, *Sea salt aerosol production. Mechanisms, methods, measurements and models : a critical review*, American Geophysical Union, Washington, DC, **2010**.
- [231] R. J. Pugh, *Advances in Colloid and Interface Science* **1996**, 67.
- [232] H. Lhuissier, E. Villermaux, *Journal of Fluid Mechanics* **2012**, 696, 5.
- [233] N. Reinke, A. Voßnacke, W. Schütz, M. K. Koch, H. Unger, *Water, Air and Soil Pollution: Focus* **2001**, 1, 333.
- [234] D. C. Blanchard, L. D. Syzdek, *Journal of Geophysical Research* **1988**, 93, 3649.
- [235] F. KNELMAN, N. DOMBROWSKI, D. M. NEWITT, *Nature* **1954**, 173, 261 EP -.

- [236] R. J. Cipriano, D. C. Blanchard, A. W. Hogan, G. G. Lala, *Journal of the Atmospheric Sciences* **1983**, *40*, 469.
- [237] F. J. Resch, J. S. Darrozes, G. M. Afeti, *Journal of Geophysical Research* **1986**, *91*, 1019.
- [238] R. J. Cipriano, E. C. Monahan, P. A. Bowyer, D. K. Woolf, *Journal of Geophysical Research* **1987**, *92*, 6569.
- [239] a) F. Resch, G. Afeti, *Journal of Geophysical Research* **1991**, *96*, 10681; b) D. E. Spiel, *Journal of Geophysical Research* **1998**, *103*, 24907.
- [240] J. J. McGinnity, M. J. Nicol, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2014**, *35*, 149.
- [241] C. F. KIENTZLER, A. B. ARONS, D. C. BLANCHARD, A. H. WOODCOCK, *Tellus* **1954**, *6*, 1.
- [242] D. C. BLANCHARD, *Progress in Oceanography* **1963**, 71.
- [243] D. C. Blanchard, *Journal of Geophysical Research* **1989**, *94*, 10999.
- [244] D. C. Blanchard, *Estuaries* **1989**, *12*, 127.
- [245] D. E. Spiel, *Journal of Geophysical Research* **1994**, *99*, 10289.
- [246] D. E. Slauenwhite, B. D. Johnson, *Journal of Geophysical Research* **1999**, *104*, 3265.
- [247] F. MacIntyre, *J. Geophys. Res.* **1972**, *77*, 5211.
- [248] K. Chingin, R. Yan, D. Zhong, H. Chen, *ACS Omega* **2018**, *3*, 8709.
- [249] L.-S. FAN, *Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions*, Elsevier Science, Burlington, **2013**.
- [250] Ralph Lietzow, *Dissertation*, Universität Friedericiana zu Karlsruhe, **2006**.
- [251] Oliver Gnotke, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [252] H. Brünemann, G. John, *Chemie Ingenieur Technik* **1971**, *43*, 348.
- [253] M. H. Pahl, E. Muschelknautz, *Chemie Ingenieur Technik* **1979**, *51*, 347.
- [254] I. Ebersbach, S. M. Ludwig, M. Constapel, H.-W. Kling, *Water Research* **2016**, *101*, 333.
- [255] I. Ebersbach, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2015**.
- [256] T. Ruo-Shan, V. J. T, S. R. A, B. J. W, *Journal of Geophysical Research* **1992**, *97*, 5201.
- [257] R. A. Skop, R.-S. Tseng, J. W. Brown, *Journal of Geophysical Research* **1993**, *98*, 8489.

- 
- [258] 3M Company, *Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects*, **2000**.
- [259] M. R. Porter, *Handbook of surfactants*, 2. Aufl., Blackie Academic & Professional, London, **1994**.
- [260] P. Palladino, R. Ragone, *Langmuir* **2011**, 27, 14065.
- [261] S. M. Ludwig, *Masterthesis*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2015**.
- [262] R. Lemlich, *Industrial & Engineering Chemistry* **1968**, 60, 16.
- [263] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**.
- [264] G. A. Lausmann, J. N. M. Unruh, *Die galvanische Verchromung*, Leuze, Bad Saulgau, **2006**.
- [265] Anna Hajduk, *Masterthesis*, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, **2016**.