

**Entwicklung und Optimierung einer kleintechnischen
Anlage zur Behandlung galvanischer Abwässer mittels
Aersolbasierter Eliminierung (ABE)**



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

Bergische Universität Wuppertal
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
– Doktor der Naturwissenschaften –
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Steffen Lübke

Wuppertal, 10.2021

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20220406-131505-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20220406-131505-9>]

DOI: 10.25926/p26k-sn21

[<https://doi.org/10.25926/p26k-sn21>]

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling für die Betreuung und die interessante Themenstellung dieser Arbeit sowie für die vielen hilfreichen Anregungen und Ratschläge. Dabei bedanke ich mich nochmals für die Möglichkeit, dass ich ebenfalls meine Bachelorthesis und meine Masterthesis in seinem Arbeitskreis durchführen durfte.

Bei Herrn Dr. Marc Constapel möchte ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und Ratschläge sowie für die gute Zusammenarbeit seit Beginn meiner Masterthesis bedanken. Ebenso bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau Bianca Heise, Frau Andrea Rußwurm und meinem Bruder, Marco Lübke, danke ich für die gegenseitigen Anregungen und die gute Zusammenarbeit im Labor. Außerdem möchte ich mich für die vielen angenehmen Gespräche bedanken.

Herrn Boris Ihmenkamp danke ich für die Verlässlichkeit beim Thema Bestellungen. Zudem bedanke ich mich bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Frau Michèle Wassermeyer und Herrn Patrick Hoffman, die mit ihren wissenschaftlichen Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Schlussendlich danke ich natürlich meinen Eltern, Heike und Dr. Andreas Lübke, für deren uneingeschränkte Unterstützung. Damit wurden mir das Studium und diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht.

Vielen Dank!

Abstract

Per- and polyfluorinated surfactants (PFAAS) are hydrophobic and lipophobic substances, which are resistant against extreme conditions. PFAAS are essential for many industrial processes. Disadvantages are observed persistent, bioaccumulative and toxic properties. Some of these compounds are classified as persistent organic pollutants (POPs).

In chromium electroplating, PFAAS are used for occupational safety by chromic mist suppression and to improve product quality. Fluorine-free alternatives are not available due to the extreme oxidizing chromic bath conditions. To reduce PFAAS emissions, an efficient wastewater treatment is required. Expensive sorption processes with ion exchange resins are used so far. The aerosol-based elimination (ABE) is a promising, alternative method.

During the ABE process, small gas bubbles are generated by passing a gas stream through a porous filter plate into the contaminated water. The surface active PFAAS adsorb and enrich on the rising gas-water bubble interface. When bursting on the water surface an PFAAS enriched aerosol is released.

In this work, the ABE was further studied. Goal was the development and optimization of a laboratory-sized ABE plant for PFAAS contaminated waste water treatment.

First topic was the optimization of small bubble generation inside the contaminated water. Camera experiments showed best results for fritted glass and sintered metal plates with small pore sizes, which was confirmed by ABE control experiments.

In an upscaling procedure, an ABE plant for treatment of a larger stock of PFAAS contaminated waters was developed and optimized. Elimination rates > 99 % were achieved. The PFAAS enriched aerosol was separated by a demister and collected in an aerosol fraction. To reduce unwanted PFAAS and chromium emissions, a closed loop system was installed. Further parameters affecting the elimination results, e.g. stock volume, pump circulation rate, matrix effects and water column height were studied to increase ABE performance.

Analysis of the collected concentrate fraction showed PFAAS enrichment about a factor of 20 – 30. Inorganic matrix concentrations remained unaffected by ABE, but matrix ion strength influenced aerosol formation.

Since the developed ABE plant showed promising results, treatment procedures for PFAAS recycling were studied. Further PFAAS enrichment in the concentrate fraction could be achieved by a second stage ABE and a foam skimming process.

Abkürzungsverzeichnis

6:2-FTS	6:2-Fluortelomersulfonsäure
a	Jahr
ABE	Aerosolbasierte Eliminierung
c	Konzentration
d	Tag
ECF	Electrochemische Fluorierung
ESI	Elektrospray-Ionisation (engl.: electrospray ionization)
GC	Gaschromatographie (engl.: gas chromatography)
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: high performance liquid chromatography)
I	Ionenstärke
M	mol/L
MS	Massenspektrometrie (engl.: mass spectrometry)
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NH ₄ Ac	Ammoniumacetat
PE	Polyethylen
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFT	Perfluorierte Tenside
PTFE	Polytetrafluorethylen
t	Zeit / Zeitpunkt
TBA	Tetrabutylammoniumbromid
z	Ladung
Å	Angström (10 ⁻¹⁰ m)

Inhaltsverzeichnis

1	Thematischer Hintergrund.....	1
2	Theoretischer Teil.....	3
2.1	Die Stoffklasse der per- und polyfluorierten Tenside	3
2.1.1	Chemische und physikalische Eigenschaften von per- und polyfluorierten Tensiden	4
2.2	Herstellung von per- und polyfluorierten Tensiden.....	6
2.2.1	Produktionsmengen und Einsatzgebiete von per- und polyfluorierten Tensiden	7
2.3	Umweltproblematik von per- und polyfluorierten Tensiden	8
2.3.1	Toxizität von per- und polyfluorierten Tensiden.....	10
2.4	Rechtliche Bestimmungen	12
2.4.1	Grenzwerte für per- und polyfluorierte Tenside	12
2.5	Analytik von per- und polyfluorierten Tensiden	14
2.5.1	Probenvorbereitung.....	14
2.5.2	Analytik mittels Hochleistungsflüssigchromatographie-Massenspektrometrie	15
2.6	Die galvanische Verchromung	17
2.6.1	Funktionelles Verchromen	17
2.6.2	Dekoratives Verchromen	18
2.6.3	Galvanische Kunststoffmetallisierung	19
2.7	Netzmittel in der galvanischen Verchromung	20
2.7.1	Wirkweise der Netzmittel	20
2.7.2	Eingesetzte Netzmittel.....	21
2.7.3	Mechanische Alternativen	23
2.7.4	Alternative Verfahren	23
2.8	Maßnahmen zur Reduktion der Emissionsmengen	25
2.8.1	Abbauende Verfahren.....	25
2.8.2	Rückhaltende Verfahren	26
2.9	Installierte Abwasserbehandlungsmaßnahmen in galvanischen Betrieben	27
2.10	Grundlagen der aerosolbasierten Eliminierung.....	28
2.10.1	Gasblasenbildung	29
2.10.2	Aerosolbildung	29
2.10.3	Aerosolabscheider.....	31
2.11	Forschungsstand der aerosolbasierten Eliminierung.....	33
3	Zielsetzung	35
4	Auswertung und Diskussion.....	36
4.1	Methodenoptimierung mittels HPLC-MS	36
4.2	Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	36
4.2.1	Bestimmung der Wiederfindungsrate	37
4.3	Untersuchung verschiedener Böden zur Gasblasengenerierung	39
4.3.1	Porengeometrie und Korrosionsbeständigkeit der Böden	40
4.3.2	Einfluss der Böden auf Gasblasengröße und Aerosolbildung	42
4.3.3	Aerosolabführung durch einen seitlichen Luftstrom.....	46

4.4	Einfluss der untersuchten Böden auf die ABE	47
4.5	Aerosolbasierte Eliminierung an einer großen Glasfritte.....	51
4.6	6:2-FTS-Elimination im quasi-kontinuierlichen Verfahren	54
4.6.1	Aufbau der Apparatur zur quasi-kontinuierlichen ABE	54
4.6.2	ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren.....	55
4.7	6:2-FTS-Elimination am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider	61
4.7.1	Aufbau der ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider	61
4.7.2	ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider	63
4.7.3	Bilanzierung der ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider	65
4.8	6:2-FTS-Elimination am geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider	67
4.8.1	Aufbau ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.....	67
4.8.2	ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.....	69
4.8.3	Bilanzierung der ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider ...	70
4.9	ABE-Behandlung von Galvanikabwässern	73
4.10	Untersuchung des Konzentrates.....	75
4.10.1	Einfluss der Tensidkonzentration auf die Konzentratmenge	78
4.11	Untersuchungen weiterer Einflussparameter	80
4.11.1	Umwälzungsrate zwischen Vorratstank und Aerosolgenerator	81
4.11.2	Einfluss der Höhe des Aerosolerzeugers	83
4.11.3	ABE anderer PFTs und Konkurrenzverhalten in Gemischen	87
4.11.4	Einfluss der Matrixbestandteile	91
4.12	Aufkonzentrierung des Konzentrats.....	93
4.12.1	Aufkonzentrierung des Konzentrats mittels ABE.....	93
4.12.2	Aufkonzentrierung des Konzentrats mittels Schaumfraktionierung	96
4.13	Mehrstufiger ABE-Prozess	101
4.14	Strategien zum Entwurf einer Technikumsanlage	106
4.14.1	Upscaling der Apparatur auf eine technische Anlagengröße	108
4.14.2	Kostenvergleich der ABE mit anderen Abwasserreinigungsverfahren	112
5	Zusammenfassung.....	115
6	Ausblick.....	117
7	Experimenteller Teil	118
7.1	Geräte und Materialien	118
7.1.1	Chemikalienliste.....	118
7.1.2	Analysegeräte	118
7.1.3	Geräteparameter	119
7.2	Praktische Durchführung.....	120
7.2.1	Probenaufarbeitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion	120
7.2.2	Bestimmung der Wiederfindungsrate	120
7.2.3	Mikroskopaufnahmen der Böden.....	120
7.2.4	Highspeed-Kameraaufnahmen zur Gasblasengenerierung	121
7.2.5	Einfluss der untersuchten Böden auf die ABE.....	121
7.2.6	Aerosolbasierte Eliminierung an einer großen Glasfritte	121

7.2.7	6:2-FTS-Elimination im quasi-kontinuierlichen Verfahren.....	121
7.2.8	6:2-FTS-Elimination am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider	122
7.2.9	6:2-FTS-Elimination am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider....	123
7.2.10	ABE-Behandlung von Realabwässern.....	123
7.2.11	Untersuchung des Konzentrats.....	123
7.2.12	Bestimmung der Oberflächenspannung mittels Blasentensiometer	124
7.2.13	Untersuchung der Pumpengeschwindigkeit.....	124
7.2.14	Untersuchung des Einflusses der Säulenhöhe.....	124
7.2.15	Untersuchung der ABE anderer PFTs und von PFT-Gemischen.....	125
7.2.16	Einfluss der Matrixbestandteile	125
7.2.17	Zweite ABE-Behandlung des Konzentrats	125
7.2.18	Schaumfraktionierung des Konzentrats	126
7.2.19	Segmentierung des Aerosolerzeugers.....	126
7.2.20	Mehrstufiger ABE-Prozess	127
8	Literaturverzeichnis	128
9	Anhang.....	136
9.1	Ergänzende Kommentare und Abbildungen	136
9.2	Abbildungsverzeichnis	137
9.3	Diagrammverzeichnis	138
9.4	Tabellenverzeichnis	140
9.5	Ergänzende Messdaten	142
10	Eidesstattliche Erklärung	153

1 Thematischer Hintergrund

Per- und polyfluorierte Tenside (PFT) besitzen hydrophobe und lipophobe Eigenschaften sowie eine extreme Widerstandsfähigkeit und sind aufgrund dessen für viele industrielle Prozesse von erheblicher Bedeutung. Diese Eigenschaften sind jedoch für die Umwelt problematisch. PFTs besitzen oftmals **persistente**, **bioakkumulative** sowie **toxische** Eigenschaften und sind daher als PBT-Stoffe klassifiziert. Aufgrund der Persistenz reichern sich PFTs in der Umwelt an. Die beiden Leitsubstanzen der PFTs, Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) und Perfluoroktansäure (PFOA), können mittlerweile ubiquitär nachgewiesen werden und rücken daher zunehmend ins öffentliche Interesse, sowie in den Fokus der Wissenschaft.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet von PFTs findet sich in der verchromenden Galvanik. Ziel der Verchromung können ein besserer Korrosionsschutz und härtere Oberflächen von Bauteilen sowie oftmals optische Vorteile sein.

Nachteilig ist, dass der Prozess der Verchromung aus verschiedenen Gründen eine schlechte Umweltbilanz aufweist. Hierzu zählen neben PFT-Emissionen der Einsatz des giftigen und kanzerogenen Chrom(VI) sowie ein hoher Energieverbrauch. Im Rahmen der öffentlichen Diskussionen über die Entwicklung von umweltschonenderen und nachhaltigeren Wertschöpfungsketten ist der Nutzen der Verchromung, insbesondere aus rein optischen Gründen, als kritisch zu betrachten. Sofern die Verchromung jedoch weiterhin eingesetzt werden soll, gilt es diese nachhaltiger zu gestalten. Hierzu zählen unter anderem eine Minderung der verbrauchten und emittierten PFT-Mengen.

PFTs werden in der Verchromung aufgrund der hohen Beständigkeit gegenüber oxidativen Bedingungen, sowie aufgrund hervorragender tensidischer Eigenschaften aus Arbeitsschutzgründen und Vorteilen in der Prozessführung eingesetzt.

Die Tenside setzen die Oberflächenspannung der Prozesslösung herab und minimieren dadurch die Menge des freigesetzten Chrom(VI)-haltigen Sprühnebels, der durch aufsteigende Gasblasen aus der Elektrolyse von Wasser als Nebenreaktion entsteht. Zusätzlich werden höhere Produktqualitäten erzielt, da die geringere Oberflächenspannung zu einer besseren Benetzbarkeit der zu verchromenden Werkstoffe führt. Somit kann eine gleichmäßigere Abscheidung der Chromschichten gewährleistet werden. Weiterhin werden geringere Verschleppungsverluste in die folgenden Prozessbäder durch ein schnelleres Abfließen anhaftender Elektrolytrückstände realisiert.

Ohne den Einsatz von per- oder polyfluorierten Netzmitteln ist eine ökonomische Verchromung kaum realisierbar. Mit dem in der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) vorläufig beschlossenen, vollständigen Verbot von PFOS ist die Galvanikbranche gezwungen auf Alternativen auszuweichen. Daher wird oftmals ein Umstieg von PFOS auf die weniger bedenkliche 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS) vollzogen.

Problematisch ist, dass das Umweltverhalten von 6:2-FTS bisher nicht ausreichend erforscht ist. 6:2-FTS zeigt im Vergleich zu PFOS eine geringere Toxizität und Stabilität. Beim Abbau des 6:2-FTS entstehen andere persistente, perfluorierte Verbindungen mit unbekanntem Umweltverhalten. Zusätzlich weist das 6:2-FTS im Verchromungsprozess eine geringere Sprühnebel unterdrückende Wirkung auf und ist weniger stabil. Dementsprechend muss eine höhere Dosierung des 6:2-FTS erfolgen, woraus eine höhere Abwasserbelastung und höhere Emissionsmengen resultieren.

Zur Minimierung der Emissionen ist daher eine Abwasserreinigung zur Verringerung der PFT-Belastung erforderlich. Sofern die Betriebe eine innerbetriebliche Behandlung installiert haben, erfolgt diese meist über adsorptive Verfahren mittels Aktivkohle oder Ionenaustauschern. Nachteil adsorptiver Verfahren ist, dass eine Regeneration der Adsorbermaterialien und ein Recycling der PFTs nicht möglich sind. Stattdessen müssen die beladenen Adsorbermaterialien der Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden. Dieser gesamte Prozess ist nicht ökonomisch und nicht ökologisch. Insbesondere kleine Betriebe sind aufgrund höherer Kostenanteile für die Abwasserreinigung benachteiligt. Daher ist die Entwicklung alternativer, kostengünstiger Verfahren erforderlich.

Ein vielversprechendes Verfahren stellt die aerosolbasierte Eliminierung (ABE) dar. Diese ermöglicht eine Reduktion der PFT-Gehalte im Wasser um über 99 %. Bei der ABE werden Gasblasen in das Abwasser eingeleitet, wobei das Zerplatzen der Gasblasen an der Flüssigkeitsoberfläche zu einer Aerosolbildung führt. Die PFTs lagern sich dabei an die Oberfläche der aufsteigenden Gasblasen an und werden zusammen mit dem Aerosol ausgetragen. Dieses kann mit einer geeigneten Apparatur aufgefangen und gesammelt werden. Untersuchungen der Aerosolfraktion haben ergeben, dass die PFTs in dieser stark angereichert sind. Die Zusammensetzung der Salzmatrix bleibt unverändert. Somit kann die ABE prinzipiell eine effiziente Abwasserreinigung bei gleichzeitigem Recycling der PFTs ermöglichen.

2 Theoretischer Teil

2.1 Die Stoffklasse der per- und polyfluorierten Tenside

Per- und polyfluorierte Tenside (PFTs) sind oberflächenaktive Substanzen mit einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben sowie lipophoben Kohlenstoffkette. Die Wasserstoffe der Alkylkette sind vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome substituiert. Die geläufigsten Kopfgruppen bestehen aus Carbonsäuren (PFCAs), Sulfonsäuren (PFSA) oder Alkoholen (FTOHs). Aber auch andere funktionelle Gruppen wie Phosphate, perfluorierte Ether oder Betaine sind bekannt.¹⁻³ Die bedeutendsten Perfluortenside sind die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), die Perfluoroktancarbonsäure (PFOA) und die Perfluorbutansulfonsäure (PFBS).

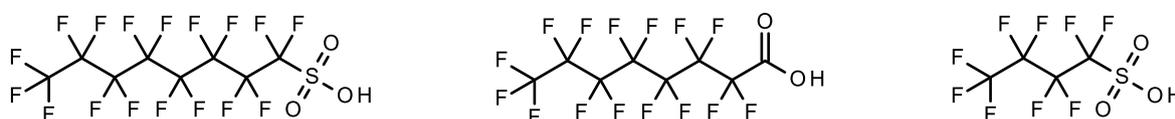


Abbildung 1: Strukturformeln von PFOS, PFOA und PFBS.

Das wichtigste Polyfluortensid ist das 6:2-Fluortelomersulfonat (6:2-FTS oder H₄PFOS). Bei diesem sind die Wasserstoffe der beiden zur Kopfgruppe benachbarten Kohlenstoffe nicht substituiert. 6:2-FTS weist eine ähnliche Struktur wie PFOS auf und besitzt ähnliche Eigenschaften.

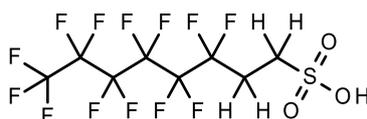


Abbildung 2: Strukturformel von 6:2-FTS.

2.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften von per- und polyfluorierten Tensiden

Poly- und perfluorierte Verbindungen haben einzigartige chemische, physikalische und biologische Eigenschaften.⁴ Dazu zählen eine extreme Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse, Photolyse, Oxidation und mikrobiologische Zersetzung sowie eine hohe Temperaturstabilität.⁵ Aufgrund dessen sind PFTs in der Umwelt nicht oder nur sehr langsam abbaubar und somit als persistent zu bezeichnen. Die hohe Persistenz perfluorierter Verbindungen begründet sich auf verschiedenen Effekten.

Zum einen weisen die bindenden 2s- und 2p-Orbitale des Fluors eine sehr gute Übereinstimmung mit denen des Kohlenstoffs auf.⁶ Daher ist die Kohlenstoff-Fluor-Bindung sehr stabil und zählt zu den stärksten kovalenten Einfachbindungen.⁶ Die Bindungsenergien liegen für H₃C-F bei 448 – 457 kJ/mol, für H₂FC-F bei 459 – 499 kJ/mol, für HF₂C-F bei 480 – 529 kJ/mol und für F₃C-F bei 486 – 552 kJ/mol.^{7,8} Außerdem ist die C-C-Bindung in perfluorierten Molekülen ebenfalls stärker als in den nicht-fluorierten Derivaten.⁹ Beispielsweise ist die Bindungsenergie der F₃C-CF₃-Bindung mit 409,3 kJ/mol größer als die Bindungsenergie der H₃C-CH₃-Bindung mit 375,5 kJ/mol.¹⁰

Weiterhin ist der Durchmesser des Fluors (Atomradius 0,72 Å) nahezu ideal, um das Kohlenstoffgerüst gegen Angriffe aggressiver Substanzen abzusichern.⁶ Da Fluor das elektronegativste Element im Periodensystem ist, kann es zudem nur schwer durch nukleophile Substitution ersetzt werden.

Wie alle Tenside weisen PFTs oberflächenaktive Eigenschaften auf, indem diese die Oberflächenspannung durch Adsorption an der Phasengrenze herabsetzen. Im Vergleich zu den nicht-fluorierten Derivaten wirken PFTs auch bei geringen Konzentrationen deutlich oberflächenaktiver.⁵ Zum Beispiel senkt ein Anteil von 0,1 % Natrium-Octansulfonat (C₈H₁₇SO₃Na) die Oberflächenspannung von Wasser von 72 mN/m bei 20 °C auf 65 mN/m, Natrium-Perfluorooctansulfonat (C₈F₁₇SO₃Na) hingegen auf 32 mN/m.¹¹ Die minimal einstellbaren Oberflächenspannungen mit fluorfreien Tensiden (25 – 30 mN/m) liegen deutlich höher als die mit PFT erreichbaren (15 – 20 mN/m).¹¹

Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen Stabilität der PFTs. Diese zeigen auch in organischen Medien sowie unter extremen Bedingungen, zum Beispiel in konzentrierter Schwefelsäure oder in 90 %igen Wasserstoffperoxid, oberflächenaktive Eigenschaften.⁵

Perfluorierte Säuren weisen im Vergleich zu den nicht-fluorierten Derivaten eine deutlich erhöhte Azidität, vergleichbar mit Mineralsäuren, auf (siehe Tabelle 1).¹² Daher liegen diese

unter normalen Bedingungen im Wasser vollständig dissoziiert vor.¹² Das Einführen von Alkylgruppen zwischen perfluorierten Rest und der Säuregruppe senkt die Azidität der PFT erheblich.¹² Aber auch mehrere Alkylgruppen können den elektronenziehenden Effekt des fluorierten Teils einer Verbindung nicht vollständig abschirmen.¹²

Tabelle 1: Säurekonstanten K_s von Essigsäuren mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad.¹²

	Dissoziationskonstante K_s [$\text{mol} \times \text{L}^{-1}$]
CH_3COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
CH_2FCOOH	$2,2 \times 10^{-3}$
CHF_2COOH	$5,7 \times 10^{-2}$
CF_3COOH	$5,5 \times 10^{-1}$

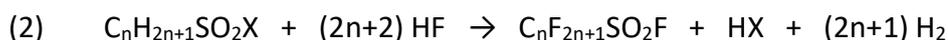
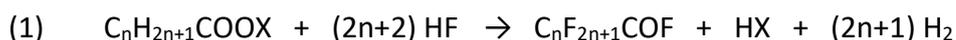
Tabelle 2: Abschirmungseffekt von Alkylgruppen zwischen Perfluoralkylrest und Carboxylgruppe.¹²

	Dissoziationskonstante K_s [$\text{mol} \times \text{L}^{-1}$]
CF_3COOH	$5,5 \times 10^{-1}$
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1×10^{-3}
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	7×10^{-5}
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$3,2 \times 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,56 \times 10^{-5}$

2.2 Herstellung von per- und polyfluorierten Tensiden

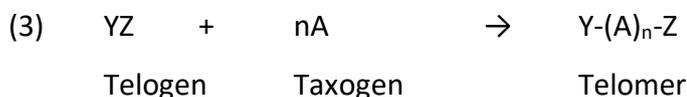
Perfluorierte Substanzen sind rein anthropogenen Ursprungs und werden in industriellen Maßstab hergestellt. Die industrielle Herstellung erfolgt über Elektrofluorierung, Fluortelomerisierung oder Oligomerisierung.¹ Die Oligomerisierung aus Tetrafluorethylen ist vorrangig für die Synthese perfluorierter Polymere von Bedeutung.⁶

Die elektrochemische Fluorierung (ECF) wurde durch Simons in den 1950er Jahren entwickelt und seitdem großtechnisch eingesetzt.¹³ Bei der ECF wird die zu fluorierende organische Substanz in flüssigen, wasserfreien Fluorwasserstoff gelöst bzw. dispergiert, welches als Fluorquelle dient.¹³ Durch Anlegen einer Spannung von 5 – 7 V werden alle Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert, wobei sich der entstehende Wasserstoff an der Kathode abscheidet.¹³ Nur einige funktionelle Gruppen, z.B. Carboxylhalogenide oder Sulfonylhalogenide, werden nicht substituiert.⁶ Die Reaktionsgleichungen für die ECF zur Herstellung von Perfluorcarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren lauten:¹⁴



Durch Hydrolyse können schließlich aus den entstehenden Intermediaten die jeweiligen freien Säuren gewonnen werden. Nachteil der ECF sind die geringen Ausbeuten aufgrund Bildung von kürzerkettigen oder cyclischen Nebenprodukten.^{1,12} Insgesamt sinkt die Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrests, beispielsweise beträgt die Ausbeute der ECF von Ethansulfonylchlorid 79 %, von Octansulfonylchlorid 25 % und von Decansulfonylchlorid 12 %.¹²

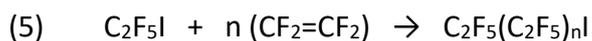
Bei der Telomerisierung reagiert ein kurzkettiges Fluoralkyliodid, als Telogen bezeichnet, mit einem oder mehreren Taxogenen:^{6,14}



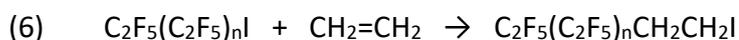
Telogene sind üblicherweise Trifluormethyliodid CF_3I oder Pentafluorethyliodid C_2F_5I .^{6,14} Die Herstellung des Telogens erfolgt durch Umsetzung von Tetrafluorethylen mit Iodpentafluorid und Iod in Anwesenheit eines SbF_5 -Katalysators:^{6,14}



Die Verlängerung der Kohlenstoffkette erfolgt mit weiteren Tetrafluorethyleneinheiten (Taxogene). Bei der Verwendung von Pentafluorethyliodid können somit nur geradzahlige Kettenverlängerungseinheiten entstehen:^{6,14}



Bei der Produktion von polyfluorierten Verbindungen wird das nichtfluorierte Telomer durch Reaktion mit Ethylen eingefügt:



Aus dem erhaltenen Telomer können schließlich die korrespondierenden Alkohole und Sulfonsäuren dargestellt werden. Die Herstellung von 6:2-FTS erfolgt über Telomerisierung, wobei technische Produkte häufig 4:2-FTS, 8:2-FTS und 10:2-FTS als Nebenprodukte enthalten.^{6,14,15}

2.2.1 Produktionsmengen und Einsatzgebiete von per- und polyfluorierten Tensiden

Perfluorierte Verbindungen werden seit Ende der 1940er Jahre industriell hergestellt.^{16,17} Die ersten kommerziell hergestellten PFTs waren Perfluoralkylsäuren (PFAAs), darunter PFOA und PFOS.¹ Aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften finden diese Verbindungen Anwendung in einer Vielzahl an Einsatzzwecken. PFTs werden bzw. wurden in Feuerlöschschäumen, der Galvanik sowie der elektrolytischen Metallraffination, in Oberflächenbeschichtungen für wasser- und fettabweisende Schichten in der Lebensmittel-, der Leder- und Textilindustrie, der Ölförderung und vielen weiteren Anwendungsgebieten eingesetzt.¹

Die Produktion von PFOA stellt den größten Anteil an produzierten PFTs dar (siehe Tabelle 3).^{17,18} Die Produktion von PFOS wurde im Jahre 2002 mit dem Ausstieg des größten Herstellers in Europa und Amerika schrittweise eingestellt.¹⁷ Zunächst wurde die Produktion nach China verlagert, mittlerweile wird PFOS auch dort durch alternative Substanzen substituiert.¹⁷ In Europa wird in Galvaniken anstatt von PFOS häufig das polyfluorierte 6:2-FTS eingesetzt, sofern ein Umstieg auf fluorfreie Alternativen nicht möglich erscheint.¹⁵

Tabelle 3: Geschätzte globale Gesamtproduktion an C₄ – C₁₄ PFCAs von 1951 – 2015 (PFNA = Perfluornonansäure; FT = Fluortelomere.)¹⁷

	1951 – 2002 [t]	2003 – 2015 [t]
PFOA	1400 – 8020	740 – 4620
PFNA	300 – 1470	30 – 270
PFOS	63 – 3176	7,5 – 327
FT	26 – 1552	43 – 1963
gesamt	1790 – 14220	820,5 – 7180

Abseits der Galvanik, zum Beispiel in Löschschäumen, werden anstelle von PFOA und PFOS andere per- und polyfluorierte Netzmittel als Alternativen eingesetzt. Hierzu zählen perfluorierte Ether wie zum Beispiel GenX und ADONA.¹⁹ Das Gefährdungspotential von ADONA für den Menschen ist im Vergleich zu PFOS und PFOA deutlich geringer.²⁰

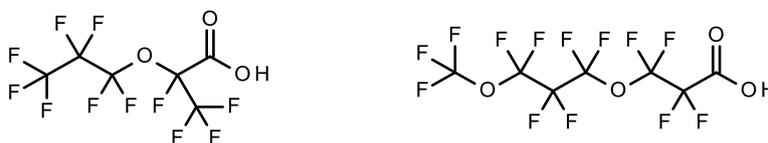


Abbildung 3: GenX und ADONA.

2.3 Umweltproblematik von per- und polyfluorierten Tensiden

Aufgrund der hohen Stabilität sind viele per- und polyfluorierte Tenside in der Umwelt persistent und können ubiquitär nachgewiesen werden.^{4,21} In Kombination mit den beobachteten toxischen und bioakkumulativen Eigenschaften ergibt sich ein hohes Gefährdungspotential, das von Verbindungen dieser Substanzklasse ausgeht.^{22,23}

Am besten untersucht ist das Umweltverhalten für die Leitsubstanzen PFOS und PFOA. Für beide Verbindungen konnte kein biologischer Abbau nachgewiesen werden.²⁴ Hinzu kommt ein teilweiser Abbau von Vorläuferverbindungen zu PFOS und PFOA.²⁴ Für die alternativ eingesetzten Fluortelomerverbindungen konnte ein langsamer Abbau festgestellt werden.²⁴ Dabei entstehen kurzkettige Perfluorcarbonsäuren, zum Beispiel Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA) und Perfluorhexansäure (PFHxA), oder andere Fluortelomerverbindungen (siehe Abbildung 4).²⁵⁻²⁷ Die kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren sind biologisch nicht abbaubar und somit ebenfalls persistent.²⁵⁻²⁷

Tabelle 4: Bodenkonzentrationen kontaminierter AFFF-Böden an US Air Force Stützpunkten.²¹

Substanz	Oberfläche [µg/kg]		Tiefere Schichten [µg/kg]	
	min. – max.	Mittel	min. – max.	Mittel
PFBA	0,1 – 820	0,7	0,07 – 170	0,6
PFHxA	0,07 – 15 300	1,4	0,07 – 2 700	1,8
PFOA	0,07 – 50 000	1,4	0,005 – 7 220	2,0
PFDA	0,03 – 430	0,8	0,0005 – 285	0,5
PFBS	0,05 – 5 550	0,9	0,05 – 940	1,3
PFHxS	0,09 – 21 000	3,5	0,06 – 15 300	4,9
PFOS	0,09 – 373 000	18	0,1 – 160 000	10
PFDS	0,05 – 640	1,9	0,05 – 110	0,7
PFOSA	0,09 – 20 000	2,7	0,07 – 2 500	1,5
6:2-FTS	0,2 – 68 000	3,8	0,2 – 21 000	4,3

2.3.1 Toxizität von per- und polyfluorierten Tensiden

Das Verhalten perfluorierter Verbindungen in Organismen weicht zum Teil erheblich von dem typischen Verhalten vieler anderer organischer Schadstoffe ab. Die Exposition erfolgt vorrangig über die Nahrung bei sehr hoher Absorption.^{30,31} Während sich viele organische Schadstoffe im Fettgewebe anreichern, lagern sich PFTs aufgrund der hydrophoben sowie lipophoben Eigenschaften vorrangig an Proteinen des Blutplasmas (Albumine, β -Lipoproteine) sowie in der Leber (*liver-fatty acid binding protein*, L-FABP) an.³²

Eine Verstoffwechslung erfolgt in aller Regel nicht.³⁰ Die Halbwertszeiten in Organismen variieren je nach Spezies stark.³⁰ Analog zur Bioakkumulation zählt auch hier, dass langkettige Verbindungen (> C₄ für PFSAs, > C₆ für PFCAs) wesentlich länger im Körper verweilen.^{22,30} Die Halbwertszeit von PFBS beträgt im Menschen 28 Tage, von PFOA 2,3 – 3,8 Jahre und von PFOS 5,4 Jahre.³⁰

Die akute Toxizität ist mit einem LD₅₀ (Ratte, oral) von 300 mg/kg Körpergewicht pro Tag für PFOS bzw. 500 mg/kg Körpergewicht pro Tag für PFOA verhältnismäßig gering.²³ Jedoch sind die Langzeitfolgen, insbesondere im Zusammenhang mit der starken Bioakkumulation, erheblich. Beide Substanzen scheinen Auswirkungen auf die Schwangerschaft, die kindliche Entwicklung und das Immunsystem zu haben.³⁰ Bei Tieren können sowohl kanzerogene als

auch endokrine Wirkungen festgestellt werden.³⁰ Genotoxische oder mutagene Wirkungen werden hingegen nicht beobachtet.³⁰

Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (*european food safety authority*, EFSA) hat für PFOS und PFOA einen TWI-Wert (*tolerable weekly intake*) angegeben. Dieser liegt für PFOA bei 13 ng/kg Körpergewicht und für PFOS bei 6 ng/kg Körpergewicht pro Woche.³³ Die wöchentliche Aufnahme der EU-Bevölkerung schwankt länderspezifisch stark und liegt zwischen 5,5 – 165,9 ng/kg für PFOS bzw. 3,4 – 37,6 ng/kg Körpergewicht für PFOA und liegt damit deutlich über den empfohlenen TWI-Werten.³³

Die Toxizität von 6:2-FTS ist mit einem LD₅₀ (Ratte, oral) von 2000 mg/kg Körpergewicht deutlich geringer als die von PFOS. 6:2-FTS ist nach GHS-Klassifikation nicht als giftig anzusehen.^{30,34} Die beobachtete Toxizität von 6:2-FTS auf Wasserorganismen ist ebenfalls geringer (siehe Tabelle 5). Es gilt jedoch zu beachten, dass chronische, nicht akut toxische Effekte schon bei deutlich geringeren Konzentrationen auftreten können.¹⁵ Eine Bioakkumulation konnte, außer bei wirbellosen aquatischen Lebewesen, bisher nicht nachgewiesen werden.^{15,35} Zur besseren Beurteilung der Ökotoxikologie von 6:2-FTS sollte zukünftig eine Berücksichtigung der Abbauprodukte erfolgen.

Tabelle 5: Toxizität von 6:2-FTS und PFOS auf einige Wasserorganismen (ELS = early life stage.)³⁵

	6:2-FTS	PFOS
Regenbogenforelle (96 h LC ₅₀)	> 107 mg/L	78 mg/L
Großer Wasserfloh (48 h EC ₅₀)	> 109 mg/l	58 mg/L
Grünalge (72 h ErC ₅₀)	> 96 mg/L	48,2 mg/L
Grünalge (72 h NOEC)	47,6 mg/L	42 mg/L
Regenbogenforelle (90 d ELS NOEC _r)	2,62 mg/L	0,29 mg/L
Regenwurm (14 d ELS NOEC)	500 mg/kg	500 mg/kg
Regenwurm (56 d EC ₁₀ , Repro.)	247 mg/kg	25 mg/kg
Aquatische Bioakkumulation	Nicht bioakkumulativ	Bioakkumulativ

2.4 Rechtliche Bestimmungen

Mit der Aufnahme von PFOS, deren Salze und Derivate in die Richtlinie 2006/122/EG gelten seit dem 27. Juni 2008 Einschränkungen für Produktion, Verkauf, Verwendung und Abfallentsorgung dieser Verbindungen.^{36,37} Seit dem 1. Juni 2009 galt zunächst die neuere REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006, in welcher diese Verbindungen in Anhang XVII gelistet wurden.³⁸

Mit der Aufnahme von PFOS, deren Salze und Derivate in das Stockholmer Übereinkommen wurden diese Verbindungen mittels der Verordnung 757/2010/EU in die POP-Verordnung (**p**ersistent **o**rganic **p**ollutants) 850/2004/EG aufgenommen.^{39,40} Daher entfällt aufgrund von Überflüssigkeit mit der Verordnung 207/2011/EU die Listung im Anhang XVII der REACH-Verordnung.⁴¹ Mittlerweile gilt die Neufassung der POP-Verordnung 2019/1021/EU.⁴² Dort ist eine Verwendung von PFOS nur noch als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen bis 2025 gestattet.⁴²

PFOA, deren Salze und PFOA-Vorläuferverbindungen wurden mit der Verordnung (EU) 2017/1000 in Anhang XVII der REACH-Verordnung aufgenommen.^{38,43} Es soll ein schrittweiser Ausstieg erfolgen. Mit der Verordnung 2020/784 wurden diese Verbindungen in die POP-Verordnung 2019/1021/EU aufgenommen und ein nahezu vollständiger Ausstieg aus der Verwendung bis 2025 beschlossen.^{42,44}

Ein globales Verwendungsverbot von PFOS und PFOA wird im Rahmen des Stockholmer Abkommens durch Listung dieser Verbindungen als organische Schadstoffe (POPs) angestrebt.⁴⁵⁻⁴⁷ Zudem laufen Untersuchungen zur Aufnahme von PFHxS, deren Salze und PFHxS-verwandte Verbindungen in die POP-Liste des Stockholmer Abkommens.⁴⁸ Das 6:2-FTS, welches eine Perfluorhexylkette aufweist, ist hiervon ausgenommen.⁴⁸

2.4.1 Grenzwerte für per- und polyfluorierte Tenside

Bislang beinhaltet die Trinkwasserverordnung für PFOS, PFOA und andere PFTs keine gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte.⁴⁹ Das Bundesumweltamt hat erstmals im Jahre 2009 Empfehlungen für Grenzwerte von perfluorierten Tensiden im Trinkwasser herausgegeben.⁵⁰ Im Jahre 2017 wurde die Empfehlung für Trinkwasserleitwerte (TW_{LW}) und Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) durch das Umweltbundesamt aktualisiert.⁵¹ Beides sind keine gesetzlichen Grenzwerte, sondern stellen Empfehlungen für Konzentrationen dar, bei denen nach heutigem Kenntnisstand langfristig keine negativen Effekte zu erwarten sind.

Tabelle 6: Empfehlungen des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission.⁵¹

Nr.	Verbindung	TW _{LW} [µg/L]	GOW [µg/L]
1	Perfluorbutansäure (PFBA)	10	-
2	Perfluorpentansäure (PFPeA)	-	3,0
3	Perfluorhexansäure (PFHxA)	6	-
4	Perfluorheptansäure (PFHpA)	-	0,3
5	Perfluoroktansäure, PFOA	0,1	-
6	Perfluornonansäure (PFNA)	0,06	-
7	Perfluordekansäure (PFDA)	-	0,1
8	Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	6	-
9	Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	0,1	-
10	Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)	-	0,3
11	Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	0,1	-
12	Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS)	-	0,1
13	Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	-	0,1

Gleichzeitig wurde eine neue Trinkwasserrichtlinie von der EU vorbereitet, welche bis 2023 in nationales Recht umgewandelt werden muss.^{52,53} Diese sieht zwei Grenzwerte vor, den „PFAS gesamt“ und den „Summe der PFAS“. Der „PFAS gesamt“-Wert liegt bei 0,5 µg/L und beinhaltet alle per- und polyfluorierten Alkylverbindungen.^{52,53} Der „Summe der PFAS“-Wert liegt bei 0,10 µg/L, und beinhaltet 20 als bedenklich erachtete Verbindungen aus der „PFAS gesamt“-Kategorie (siehe Anhang, Kapitel 9.1).^{52,53} Damit liegen diese Werte deutlich unter den von der WHO empfohlenen Grenzwerten von 0,4 µg/L für PFOS und 4 µg/L für PFOA.^{52,53} Für Einleitwerte des Abwassers existieren ebenfalls keine bundes- oder europaweit gesetzlichen Grenzwerte.^{54,55} Für Abwässer in NRW sind zwei Orientierungswerte gegeben. Diese liegen bei 1,0 µg/L für die Summe an 10 bedenklichen PFCs sowie bei 0,3 µg/L für die Summe von PFOS und PFOA.⁵⁶

Für die Abfallentsorgung von PFOS, deren Salze und Derivate gilt auf Deponien für gefährliche Abfälle (Deponiekategorie III, IV) die POP-Verordnung, welche einen Grenzwert von 50 mg/kg vorschreibt.^{42,57} Ansonsten ist nur die Entsorgung in permanenten unterirdischen Speichern für gefährliche Abfälle zulässig (Langzeitlagerklasse IV).^{42,57}

2.5 Analytik von per- und polyfluorierten Tensiden

Der erstmalige Nachweis von fluorierten Verbindungen im Menschen gelang bereits in den 1960er Jahren.⁵⁸ Aufgrund fehlender analytischer Möglichkeiten gelang aber keine Strukturaufklärung der detektierten Stoffe.⁵⁹ Erst durch erhebliche technische Fortschritte konnte eine zuverlässige Identifizierung und Quantifizierung von fluorierten organischen Substanzen realisiert werden.

Heutzutage ist die Analytik mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS bzw. LC-MS/MS) Stand der Technik.^{60,61} Leicht flüchtige PFCs können alternativ mittels Gaschromatographie und nachfolgender Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert werden.⁶² Um die zunehmende Anzahl an fluorierten Verbindungen überwachen zu können, wird die Entwicklung von Summenparametern wie dem gesamten Fluor (*total fluorine*, TF), gesamten organischen Fluor (*total organic fluorine*, TOF), adsorbierbaren organischen Fluor (*adsorbable organic fluorine*, AOF) und extrahierbaren organischen Fluor (*extractable organic fluorine*, EOF) angestrebt.⁶²⁻⁶⁶ Als Alternative zur HPLC werden außerdem auf Nanopartikeln basierende Sensoren entwickelt.^{62,64} Weiterhin gibt es Versuche, PFOA mittels einer auf Photometrie basierten Smartphone-App zu quantifizieren.⁶⁷

2.5.1 Probenvorbereitung

Da PFT-Proben oftmals in Form von Wasser- oder Bodenproben vorliegen, ist eine Probenvorbereitung zur Abtrennung der Matrix erforderlich. Ziel sind sowohl eine Probenanreicherung als auch eine Abtrennung der Matrix zum Schutz der Analysensysteme. Bevorzugte Probenvorbereitungsmethoden sind die Festphasenextraktion (*solid phase extraction*, SPE) und die Flüssig-Flüssig-Extraktion (*liquid-liquid-extraction*, LLE), aber auch die Festphasenmikroextraktion (*solid phase microextraction*, SPE) wird eingesetzt.⁶⁴

Die Festphasenextraktion ist die meist verbreitete Vorbereitungsmethode. Diese kann für viele Probenmedien, darunter Luft-, Wasser-, und Bodenproben sowie für organische Gewebe- und Blutproben eingesetzt werden. Insbesondere bei komplexen Matrices wird die SPE auch als zweiter Probenaufbereitungsschritt nach der Extraktion angewandt.² Das Prinzip der SPE beruht darauf, dass die PFTs stärker mit einer stationären Phase wechselwirken als die übrigen Probenbestandteile und somit retardiert werden. Als stationäre Phase finden schwache Anionenaustauscher (*weak anion exchanger*, WAX), unpolare Adsorbermaterialien (C₁₈) und polare modifizierte Adsorbermaterialien (*hydrophilic-lipophilic-balanced*, HLB)

Verwendung.^{2,68–71} In der anschließenden Extraktion werden diese wieder mit Lösungsmitteln von der festen Phase eluiert. Je nach Lösungsmittel kann die Probe direkt analysiert werden, oder das Lösungsmittel muss zuvor eingedampft und der Rückstand in einem für die HPLC geeigneten Medium aufgeschlossen werden.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird hauptsächlich für Proben mit wässriger Matrix eingesetzt. Das Prinzip beruht auf einer unterschiedlichen Verteilung der zu extrahierenden Substanzen zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen. Während der Extraktion reichern sich die PFTs aufgrund der unpolaren Eigenschaften des Rests in der organischen Phase an. Als Extraktionsmedium wird zumeist Methyl-*tert*-butylether, aber auch andere Lösungsmittel wie Ethylacetat, Diethylether eingesetzt.^{2,68–70} Durch Zugabe von Ionenpaarreagenzien (z.B. Tetrabutylammoniumsalze) oder Einstellung des pH-Werts kann die Verteilung zugunsten der organischen Phase erhöht werden. Vor der Analytik muss die extrahierte Probe eingedampft und anschließend in einem für die HPLC geeigneten Medium aufgeschlossen werden. Nachteile der LLE sind relativ geringe Wiederfindungsraten für kurzkettige PFT und eine Koextraktion von möglicherweise störenden Matrixbestandteilen, z.B. Lipide.^{68,71} Bei komplexer Matrixzusammensetzung empfiehlt sich die Verwendung isotope markierter Standards, um Matrixeffekte auszugleichen.⁷²

Analog zur LLE kann eine Fest-Flüssig-Extraktion (*solid-liquid-extraction*, SLE) zur Vorbereitung fester Proben eingesetzt werden.^{68,69,71}

2.5.2 Analytik mittels Hochleistungsflüssigchromatographie-Massenspektrometrie

Die Analytik von PFTs mittels HPLC-MS bzw. HPLC-MS/MS ist Stand der Technik. Je nach Probenbeschaffenheit und Anforderung an die Analytik sind verschiedene Richtlinien vorhanden.^{60,61,73,74} In der HPLC werden die PFTs der gegebenenfalls aufgearbeiteten Proben chromatographisch getrennt. Üblicherweise erfolgt die Trennung über C₁₈-Umkehrphasen (*reversed-phase*, RP).⁶³ Die mobile Phase besteht meistens aus einem wässrig-organischen Gradienten mit einem hohen organischen Lösungsmittelanteil gegen Ende der Gradientenelution.⁶³ Bei geringen chromatographischen Trennproblemen können alternativ isokratische Elutionsbedingungen gewählt werden. Als Puffer werden 1 – 10 mM NH₄Ac hinzugegeben.⁶³ Durch Verwendung eines Puffers können reproduzierbarere Retentionszeiten, schärfere Signale und ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden.⁷⁵

Bei der chromatographischen Trennung von Umweltproben ist häufig eine Überschneidung der Signale von PFTs mit linearer Kohlenstoffkette und den verzweigten Isomeren zu beobachten.^{60,61} Diese verzweigten Isomere sind als Nebenprodukte in technischen Produkten enthalten (siehe Kapitel 2.2).¹² Aufgrund sehr ähnlicher chromatographischer Eigenschaften ist eine vollständige Trennung der Isomere kaum möglich.^{60,61} Die Quantifikation wird daher als die Summe der Signalintensitäten von unverzweigten und verzweigten Verbindungen empfohlen.^{60,61}

Die Ionisation mittels Elektrospray-Ionisation (*electrospray ionization*, ESI) ist die am weitesten verbreitetste Ionisationsmethode.^{64,76} Im Vergleich zur chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) können mit der ESI bessere Ergebnisse erzielt werden.⁷⁵ Die Ionisation erfolgt im negativ-Modus, da im positiv-Modus keine ausreichende Ionisation beobachtet wird.⁷⁵ Als Analysator werden meistens Tandem-Massenspektrometer (MS/MS) eingesetzt.⁷⁶ Gegenüber Single-Quadrupolen ermöglichen diese eine signifikante Erhöhung der Selektivität. Alternativ können time-of-flight (ToF) oder Orbitrap-Massenanalytoren eingesetzt werden.^{63,64} Insbesondere beim Screening auf bisher unbekannte PFCs werden diese Geräte bevorzugt verwendet. Darüber hinaus werden für solche non-specific-target Analysen in seltenen Fällen zweidimensionale chromatographische Methoden wie die LC×LC eingesetzt.

2.6 Die galvanische Verchromung

Die Verchromung ist eines der bedeutendsten Verfahren in der Oberflächenbeschichtung. Mittels Verchromung können Bauteile gegen Abnutzungserscheinungen wie Verschleiß und Korrosion geschützt und somit die Lebenserwartung dieser Bauteile erheblich verlängert werden.⁷⁷ Es können nahezu alle Metalle und viele Kunststoffe verchromt werden.⁷⁸ Es kann zwischen funktioneller Verchromung (Hartverchromung), dekorativer Verchromung (Glanzverchromung) und der galvanischen Kunststoffmetallisierung unterschieden werden.⁷⁷

2.6.1 Funktionelles Verchromen

In der funktionellen Verchromung werden üblicherweise Schichtdicken von 10 – 1000 µm aufgetragen.^{15,77,79} Hartverchromte Bauteile bieten verbesserte Eigenschaften wie eine hohe Korrosions- und Temperaturbeständigkeit, einen hohen Härtegrad und niedrige Reibungskoeffizienten.^{77,80} Beispielsweise liegt die Vickers-Härte verchromter Bauteile bei 800 – 1200 HV, und damit oberhalb der Härte von Eisen, Kobalt, Nickel und vielen gehärteten Stählen.^{15,78} Hartverchromte Bauteile finden insbesondere im Automobil-, Flugzeug- und Maschinenbau Verwendung.⁸⁰

Konventionell eingesetzte schwefelsaure Chromelektrolyte bestehen üblicherweise aus 250 – 500 g/L Chromtrioxid (CrO₃).¹⁵ Die Elektrolyttemperatur liegt bei 50 – 75 °C.¹⁵ Das Anodenmaterial besteht aus Blei bzw. Bleilegierungen.¹⁵ Der Wirkungsgrad dieser Elektrolyte liegt bei ca. 18 %.¹⁵

Moderne mischsaure Hochleistungselektrolyte beinhalten neben 240 – 260 g/L Chromtrioxid auch Methansulfonsäure bzw. Methandisulfonsäure, Flusssäure und Fluoride bzw. Silicofluoride (SiF₆), welche die Produktqualität steigern.^{15,81} Als Elektroden werden plattinierte Titanelektroden oder Mischoxidelektroden bei einer Elektrolyttemperatur von 53 – 57 °C eingesetzt.^{15,79} Der Wirkungsgrad dieser Anlagen liegt bei ca. 28 %.^{15,78}

Die Anlagengrößen für funktionelles Verchromen in Deutschland variieren zwischen einigen Litern bis zu 100 m³, liegen aber üblicherweise zwischen 1 und 10 m³.¹⁵ Mit Stand 2018 existierten in Deutschland ca. 600 Betriebe mit funktioneller Chrom(VI)-Hartverchromung, Stand Ende 2019 ist die Anzahl dieser Betriebe auf etwa 200 gesunken.¹⁵ Grund hierfür ist die erforderliche Zulassung für Chrom(VI)-Verfahren unter REACH und die Praxisreife von Chrom(III)-basierten Ersatzverfahren für einige Bereiche.^{15,38,82} Die in der funktionellen Verchromung eingesetzten PFOS-Konzentrationen liegen zwischen 30 und 80 mg/L.^{15,79,83}

2.6.2 Dekoratives Verchromen

In der dekorativen Verchromung werden üblicherweise Schichtdicken von 0,2 – 1,0 µm aufgetragen.^{15,84} Die dekorative Verchromung ist das am häufigsten verwendete Verfahren. Ziel ist vorrangig eine optische Aufwertung der Produkte. Zudem wird häufig auch ein Korrosionsschutz sowie eine damit verbundene längere Lebensdauer der Bauteile angestrebt.⁸⁴ Je nach Grundmaterial kann die Abscheidung von Zwischenschichten erforderlich sein.⁸⁴ Meist werden dazu Nickel-, Kupfer- oder Kupfer/Nickel-Zwischenschichten abgeschieden.⁸⁴ Bisher wurde in der dekorativen Verchromung überwiegend Chrom(VI) eingesetzt.⁷⁸ Da Probleme mit der Prozessführung sowie abweichende Farben beim Einsatz von Chrom(III) mittlerweile behoben sind, erfolgt zunehmend eine Umstellung der Betriebe von Chrom (VI) auf Chrom(III).^{15,83} Die dekorative Verchromung mit Chrom(III)-Elektrolyte ist somit Stand der Technik.⁸³

Konventionell werden in der dekorativen Verchromung Chromtrioxidkonzentrationen von 150 – 250 g/L eingesetzt.¹⁵ Es werden Anoden aus Blei bzw. Bleilegierungen verwendet.¹⁵ Die Elektrolyttemperatur liegt bei 28 – 50 °C.¹⁵ Für den Sonderfall der Schwarzverchromung werden höhere Chromtrioxidkonzentrationen von 290 – 450 g/L verwendet.¹⁵ Die Elektrolyttemperatur liegt bei maximal 45 °C, sodass gegebenenfalls eine Badkühlung notwendig werden kann.^{15,78}

Die Anlagengrößen für dekoratives Verchromen in Deutschland liegen zwischen 1 – 30 m³, hauptsächlich bei 4 – 20 m³.¹⁵ In Deutschland existieren etwa 800 Betriebe die Metalle dekorativ verchromen.¹⁵ Die PFOS-Konzentrationen im Chromelektrolyten betragen 30 – 80 mg/L.^{15,83}

2.6.3 Galvanische Kunststoffmetallisierung

Die Verchromung von Kunststoffen unterscheidet sich gegenüber der Verchromung von Metallen, da Kunststoffe an sich nicht elektrisch leitfähig sind. Der am häufigsten verchromte Kunststoff ist Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS), da dieses leichter zu behandeln ist.^{77,83} Über mehrere Stufen wird die Oberfläche der zu verchromenden Kunststoffwerkstücke mit Metallschichten überzogen und somit elektrisch leitfähig gemacht:

1. Kunststoffbeizen: Die Oberfläche wird in hochkonzentrierter Chromschwefelsäurelösung oxidiert, sodass ca. 1 µm große Cavernen entstehen.¹⁵ Die Chromsäurekonzentration der Beizlösung liegt meistens zwischen 300 – 450 g/L, in Extremfällen sogar bei 950 g/L.¹⁵
2. Anschließend erfolgt die Aktivierung der Cavernen. Es werden Palladiumionen in die Cavernen eingebracht und diese anschließend zu metallischen Palladium reduziert.¹⁵
3. Das Werkstück wird in einen Nickelelektrolyten eingebracht¹⁵. Das auf der Oberfläche des Kunststoffs befindliche Palladium katalysiert die Abscheidung von Nickel, bis sich eine geschlossene, leitfähige Nickel-Metallschicht abgelagert hat.¹⁵

Die Kunststoffwerkstücke mit leitfähiger Nickeloberfläche können nun mit weiteren Metallschichten galvanisiert werden. Meistens werden zunächst eine Kupferschicht, dann eine zweite Nickelschicht und anschließend die Chromschicht abgeschieden.^{15,77}

Derzeit existieren ca. 30 Kunststoffgalvaniken in Deutschland, mit steigender Tendenz.¹⁵ Die Anlagengrößen dieser Betriebe liegen bei 3 – 20 m³.¹⁵ Die in der Beizlösung eingesetzte PFOS-Konzentration lag bei 20 – 50 mg/L.¹⁵ Aufgrund der extremen Bedingungen in der Kunststoffbeize wurde dort ein langsamer Abbau von PFOS beobachtet.¹⁵ In den Chromelektrolyten wurde PFOS in Konzentrationen von 30 – 80 mg/L eingesetzt.¹⁵

Neue in Entwicklung befindliche Verfahren sollen auf den Einsatz von Chrom(VI) und PFTs durch Verwendung alternativer Oxidationsmittel verzichten. Es wird unter anderem an Verfahren auf Basis von Permanganat, Mangan-(III) oder Perfluoressigsäure gearbeitet.¹⁵ Diese haben jedoch noch keine Prozessreife erlangt.¹⁵

2.7 Netzmittel in der galvanischen Verchromung

Die für die Verchromung benötigte Spannung zur elektrolytischen Chromabscheidung ist so groß, dass hauptsächlich eine Elektrolyse von Wasser stattfindet.^{77,78} Der an der Anode entstehende Sauerstoff und der an der Kathode entstehende Wasserstoff steigt in Form von Gasbläschen auf, welche an der Oberfläche zerplatzen.⁷⁸ Ohne intensive Absaugung kann über dem Elektrolytbecken bzw. insbesondere im Schaum ein explosives Knallgasgemisch entstehen. Zusätzlich wird beim Platzen der Gasbläschen ein chromhaltiger Säurenebel freigesetzt.⁷⁸ Aufgrund der toxischen und kanzerogenen Eigenschaften des Chrom(VI) wurde die maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) in Deutschland von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft abgesenkt, innerhalb der EU ist eine Konzentration von maximal $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zulässig.^{78,85,86} Um die Bildung eines Knallgasgemisches zu verhindern und den MAK-Wert einzuhalten, sind starke Absaugvorrichtungen an den Elektrolytbecken notwendig.⁷⁸

Dennoch bieten starke Absaugungen keinen ausreichenden Schutz, sodass zusätzlich Netzmittel benötigt werden um die Menge an Sprühnebel zu reduzieren.^{78,87} Diese Netzmittel müssen chemisch und physikalisch äußerst stabil sein, damit keine Zersetzung unter den extremen Bedingungen des Chromelektrolyten stattfindet.⁷⁹ Weiterhin sollten die entstehenden Schäume möglichst metastabil sein. Somit wird die Entstehung eines explosiven Knallgasgemisches minimiert, und nach beendeter Elektrolyse können die verchromten Werkstücke ohne anhaftende Schaumrückstände schneller aus dem Elektrolytbecken herausgezogen werden. Daher werden meistens PFTs, insbesondere das mittlerweile regulierte PFOS, eingesetzt.⁷⁹

2.7.1 Wirkweise der Netzmittel

Die Sprühnebelunterdrückung der Netzmittel basiert auf zwei Effekten. Zum einen erzeugen diese eine Schaumdecke, welche die Bildung des Sprühnebels durch mechanische Abdeckung vermindert.⁸⁷ Laut Literatur liegt der vorrangige Effekt aber in der Verringerung der Oberflächenspannung, wodurch die beim Platzen der Gasblasen freigesetzte Energie reduziert und somit weniger Aerosol freigesetzt wird.¹⁵ Es wurde beobachtet, dass bei niedriger Tensidkonzentration mit einer Herabsetzung der Oberflächenspannung unter $35 \text{ mN}/\text{m}$ nur eine Unterdrückung der größeren Jet-Drops stattfindet (siehe Kapitel 2.10.2).⁷⁸ Film-Drops hingegen werden weiterhin gebildet. Erst bei einer Oberflächenspannung unter $22 \text{ mN}/\text{m}$ werden auch diese effektiv unterdrückt.⁷⁸ Dies steht zum Teil im Widerspruch zu

Beobachtungen während der ABE, dass bei hohen Tensidkonzentrationen eine Schaumbildung stattfindet.^{88,89} Erst bei einer auftretenden Schaumbildung werden stark abfallende Eliminationsgeschwindigkeiten der PFTs aufgrund von geringerer Aerosolbildung festgestellt.^{88,89}

Weitere Vorteile der Netzmittel sind die bessere Benetzbarkeit von Werkstücken beim Eintauchen in den Elektrolyten und geringere Ausschleppverluste durch besseres Ablaufen anhaftender Elektrolytrückstände nach der Verchromung.⁷⁸ Nur 10 – 20 % der eingesetzten Chemikalien werden zur Verchromung verbraucht, dementsprechend gehen 80 – 90 % durch Ausschlepp- und Sprühverluste verloren.^{78,87} Außerdem wird ein Aggregieren von Schwebstoffen im Elektrolytbecken verhindert.⁷⁸

2.7.2 Eingesetzte Netzmittel

Früher war das in der Galvanikbranche am häufigsten eingesetzte Netzmittel das mittlerweile reglementierte PFOS.⁷⁹ Die Verwendung von PFOS ist derzeit nur noch für funktionelles Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen gestattet.⁴²

Aufgrund des zu erwartenden vollständigen PFOS-Verbots sind die Galvanikbranche inklusive deren Zulieferer gezwungen auf Alternativen auszuweichen. In Deutschland wird im Bereich der funktionellen Verchromung sowie der Kunststoffbeize sehr häufig auf 6:2-FTS zurückgegriffen.¹⁵ Die Umstellung ist bundesweit nahezu vollständig vollzogen.¹⁵ In anderen Ländern, z.B. der Schweiz, wird in der funktionellen Verchromung dagegen noch PFOS eingesetzt. Der Umstieg auf 6:2-FTS zeichnet sich dort nur langsam ab.⁸³

Nachteilig am 6:2-FTS ist, dass dieses im Vergleich zu PFOS weniger stabil ist und daher im Chromelektrolyten abgebaut werden kann.¹⁵ Zudem weist es eine geringere Oberflächenaktivität auf.¹⁵ Insgesamt muss das 6:2-FTS daher etwa 2 – 5 mal höher dosiert werden.¹⁵ Dies führt zu einem höheren Ressourcenverbrauch und insgesamt zu einer höheren Schadstoffbelastung der Umwelt, auch wenn diese Schadstoffe im direkten Vergleich zu PFOS weniger gefährlich sind.

Neben 6:2-FTS werden in der chinesischen Galvanikindustrie das sogenannte F-53 bzw. F-53B eingesetzt.^{19,90} Beim F-53B ist ein Fluoratom durch ein Chloratom substituiert, was Vorteile in der Synthese bietet und somit kostengünstiger ist.⁹¹ Studien weisen für F-53B ein höheres Gefährdungspotential als für PFOS auf. Demnach zeigt F-53B eine höhere Toxizität, ist schädlich für Wasserorganismen, bioakkumulativ und biologisch nicht abbaubar.^{91,92}



Abbildung 5: F-53 und F-53B.

Als nicht-fluorierte Netzmittel wurden unter anderem Oleylaminethoxylate verwendet. Im Betrieb wurde ein Abbau des Tensids im Chromelektrolyten festgestellt.^{93,94} Daher muss eine konstante Nachdosierung des Netzmittels erfolgen. In der Folge findet eine Anreicherung von Abbauprodukten im Chromelektrolyten statt.^{93,94} In Chrom(VI)-Elektrolyten führen die Abbauprodukte (Carbon- und Dicarbonsäuren) zur Korrosion und somit zum schnelleren Verschleiß der eingesetzten Blei-Elektroden.^{93,94} Eine Entfernung der organischen Abbauprodukte ist wirtschaftlich bisher nicht möglich.⁹³

In den Chrom(III)-Elektrolyten der dekorativen Verchromung werden Oleylaminethoxylate mittlerweile erfolgreich eingesetzt.¹⁵ Neben Oleylaminethoxylaten sind weitere Netzmittel erhältlich, die sich am Markt aber bisher nicht durchgesetzt haben.¹⁵

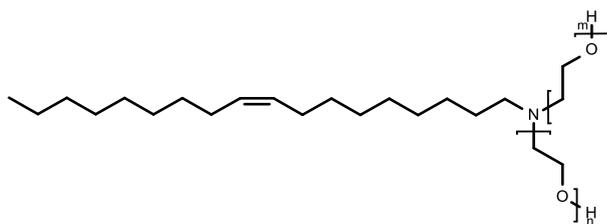


Abbildung 6: Oleylamin, ethoxyliert.

Mittlerweile verwenden 40 % der Betriebe in der dekorativen Verchromung fluorfreie Netzmittel, 60 % setzen 6:2-FTS ein.¹⁵ In der funktionellen Verchromung und in der Kunststoffbeize wird ausschließlich 6:2-FTS eingesetzt.¹⁵

Tabelle 7: Netzmittelverbrauch relevanter Mengen in Deutschland (Stand 2017)¹⁵

Netzmittel	Verbrauch [t/a]
6:2-FTS, davon	11 788
- Funktionelle Verchromung	3 763
- Dekorative Verchromung	7 338
- Kunststoffbeize	687
Oleylamin, ethoxyliert (ausschließlich funktionelle Verchromung)	25 142

2.7.3 Mechanische Alternativen

Neben den Netzmitteln können auch mechanische Alternativen zur Sprühnebelunterdrückung eingesetzt werden. Zum Beispiel ist eine Bedeckung der Elektrolytoberfläche mit Polypropylenbällen möglich.⁸⁷ Optimal wäre ein Balldurchmesser von 50 – 200 µm. Eingesetzt werden aus Kostengründen aber Bälle mit einem Durchmesser von 3 – 40 mm.⁸⁷ Zur effizienten Abdeckung werden mindestens 3 Schichten benötigt.⁸⁷ Nachteilig ist die Tendenz der Kunststoffbälle, durch das aufsteigende Gas von den Elektroden und somit dem Ort der stärksten Aerosolbildung weggestoßen zu werden.⁸⁷ Weiterhin entstehen beim Eintauchen und Herausnehmen der zu verchromenden Werkstücke Probleme durch anhaftende Kunststoffbälle, und es kann eine Verschleppung in nachfolgende Prozessbäder erfolgen.⁷⁸ Insgesamt haben sich mechanische Alternativen nicht bewährt.⁷⁸

Eine andere Möglichkeit ist eine Umstellung des gesamten Prozesses hin zu mehr Automatisierung. Dies erlaubt die Verchromung in geschlossenen Bädern durchzuführen, sodass keine Netzmittel mehr aus Arbeitsschutzgründen verwendet werden müssen.¹⁵

2.7.4 Alternative Verfahren

Auf den Einsatz von fluorierten Netzmitteln kann vollständig verzichtet werden, sofern eine Substitution von Chrom(VI) durch Chrom(III) erfolgt. Die Umstellung der Verchromung ist zudem vorteilhaft, da Chromtrioxid als krebserzeugender (Kategorie 1A) und erbgutverändernder Stoff (Kategorie 1B) in Anhang XIV der REACH-Verordnung gelistet und somit zulassungspflichtig ist.^{38,95} Dementsprechend können die seit 2017 erforderlichen Zulassungsverfahren zur Verwendung von Chrom(VI) vermieden werden.

Bisher gab es Probleme, die von der Automobilindustrie geforderten Farbeigenschaften der Chromschichten mit Chrom(III)-Verfahren zu erzielen.^{96,97} Mittlerweile kann sogar ein breiteres Farbspektrum erreicht werden als dies mit Chrom(VI) möglich wäre.^{98,99}

Eine Substitution des Chrom(VI) ist derzeit nur in der Glanzverchromung möglich, da die erzielten Produktqualitäten hartverchromter Bauteile nicht ausreichend sind.¹⁵ Für eine Umstellung des Prozesses müssen Teile der Anlage wie die Elektrolytwanne oder Rohre ausgewechselt und die Abwasserreinigung angepasst werden.^{97,100} Im Allgemeinen ist aber keine vollständige Neuinstallation notwendig.

Die verwendeten Chrom(III)-Elektrolyte basieren meist entweder auf Chrom(III)sulfat oder auf Chrom(III)chlorid.^{97,100} Die Zusammensetzung dieser Elektrolyte ist im Vergleich zu Chrom(VI)-

Elektrolyten deutlich komplexer.¹⁵ Teilweise sind bis zu 8 Additive enthalten.¹⁵ Es handelt sich zum Teil um organische Verbindungen mit begrenzter Stabilität, welche zur Einstellung von Farbe, Glanz und Dicke der Chromschicht benötigt werden.^{15,101}

Im Gegensatz zur Chrom(VI)-Verchromung können bleifreie Elektroden auf Titanbasis eingesetzt werden.^{97,98} Diese sind mit einer Iridium-Tantal-Mischoxidschicht beschichtet, welche die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) minimieren soll.^{97,98}

In der Chrom(VI)-Verchromung wird Chrom aus CrO_4^{2-} -Anionen abgeschieden, in der Chrom(III)-Verchromung dagegen als Cr^{3+} -Kation. Daher ist dieses Verfahren deutlich empfindlicher gegenüber Fremdmetallionen wie zum Beispiel Nickel, Eisen, Kupfer oder Zink.^{15,96} Diese müssen kontinuierlich mittels Ionenaustauscher entfernt werden.^{15,97}

Neben einer Chrom(VI)-freien Hartverchromung wird außerdem an alternativen Oxidationsmitteln für die Kunststoffbeize geforscht.^{15,100} Derzeit stehen aber keine praxistauglichen Verfahren zur Verfügung.⁹⁹

Im Allgemeinen muss aber auch die Vermeidung von Chrom(VI) durch Substitution der galvanischen Verchromung mit anderen Oberflächenbehandlungsverfahren in Betracht gezogen werden. Alternative Verfahren können unter anderem das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HOF-Verfahren), die physikalische Gasphasenabscheidung (*physical vapour deposition*, PVD), Laserauftragschweißen (*laser metal deposition*, LMD) und Plasmanitrieren sein.¹⁵

2.8 Maßnahmen zur Reduktion der Emissionsmengen

Da kein vollständiger Verzicht von PFTs möglich ist, ist die Verminderung der Einsatzmengen die einfachste Methode zur Reduktion der Emissionsmengen. Nur 80 % der Betriebe geben an, solche Maßnahmen getroffen zu haben.¹⁵ Geeignete Maßnahmen können eine Nachdosierung nach Erreichen eines bestimmten Waren- bzw. Amperestundendurchsatzes sein, sowie analytische Messverfahren wie die Kontrolle mittels Blasendruck-Tensiometer oder LC/MS.⁸³ Die visuelle Überprüfung anhand der Höhe der Schaumschicht ist für 6:2-FTS nicht geeignet, da dieses Tensid im Vergleich zu PFOS eine wesentlich geringere Schaumschicht ausbildet.⁸³

Da eine Verschleppung in die folgenden Prozessbäder nicht vermieden werden kann, ist zusätzlich eine Behandlung der PFT-haltigen Abwässer erforderlich. Um eine zu starke Verdünnung in der kommunalen Abwasserbehandlung zu vermeiden, muss die Behandlung der PFT-haltigen Abwässer direkt beim industriellen Verursacher erfolgen. Prinzipiell kann zwischen abbauenden und rückhaltenden Verfahren unterschieden werden.¹⁰² Geeignete Behandlungsverfahren sollten möglichst hohe PFT-Eliminationsraten bei geringen Investitions- und Betriebskosten aufweisen, sowie idealerweise ein Recycling der Chemikalien ermöglichen.

2.8.1 Abbauende Verfahren

Abbauende Verfahren verringern die PFT-Konzentration durch Zersetzung der Tenside. Ziel sollte eine vollständige Mineralisierung der PFTs sein. Aufgrund der hohen Stabilität der C-F-Bindung wird wenn überhaupt aber nur ein Abbau in kleinere, ebenfalls fluoridierte Bruchstücke erreicht.^{102,103}

Abbauende Verfahren können die Thermolyse, Photolyse, Sonolyse, AOP-Verfahren (*advanced oxidation process*), ein biologischer Abbau oder eine Kombination der genannten Verfahren sein.^{102,103} Der große Nachteil bisher untersuchter Verfahren sind hohe Energie- bzw. Chemikalienkosten.¹⁰² Außerdem ist eine Rückgewinnung eingesetzter PFTs nicht möglich. Bislang haben sich abbauende Verfahren nicht im Praxisbetrieb bewährt.

2.8.2 Rückhaltende Verfahren

Rückhaltende Verfahren verringern die PFT-Konzentrationen einer Phase durch Anreicherung der PFTs in einer zweiten Phase. Es findet kein Abbau bzw. keine Zersetzung der PFTs statt. Im Bereich der Altlastsanierung von Grundwässern werden rückhaltende Verfahren mittels Aktivkohle, Umkehrosmose und Nano-/Membranfiltration eingesetzt.¹⁰⁴ Nachteilig sind die hohen Kosten dieser Verfahren.¹⁰⁴ Außerdem verringern Verunreinigungen, z.B. andere Ionen, die Effektivität.¹⁰⁴

In der galvanischen Industrie erfolgt die innerbetriebliche Abwasserbehandlung hauptsächlich über rückhaltende Verfahren mittels Aktivkohle oder Ionenaustauscherharzen.¹⁵ Mit Aktivkohle können Eliminationsraten von ca. 95 % erzielt werden.¹⁰⁵ Es wurde festgestellt, dass PFTs mit steigender Kettenlänge besser an Aktivkohle adsorbieren.¹⁰⁵ Sulfonsäuren werden besser adsorbiert als Carbonsäuren, wobei der pH-Wert die Adsorption ebenfalls beeinflusst.¹⁰³

Im Allgemeinen werden Ionenaustauscherharze aufgrund höherer Adsorberkapazitäten bevorzugt.^{15,102} Bei fachgerechter Anwendung können sehr gute Adsorptionsraten von > 99 % erzielt werden.^{15,83} Problematisch ist, dass in Galvanikabwässern hohe Konzentrationen weiterer Stoffe, z.B. Chromate und Sulfate, vorliegen können. Diese konkurrieren mit den PFTs um die vorhandenen Adsorptionsplätze, sodass unter Praxisbedingungen zum Teil deutlich geringere Adsorberkapazitäten als theoretisch zu erwarten erreicht werden.^{79,102} Dies führt bei einer nicht sachgerechten Kontrolle zu Durchbrüchen und damit zu hohen Einleitwerten.¹⁵ Die Regeneration der Adsorbermaterialien ist nur mit organischen Lösungsmitteln möglich, jedoch wegen hoher Sicherheitsanforderungen an den Ex-Schutz nicht wirtschaftlich.^{102,105} Daher müssen die verbrauchten Adsorbermaterialien einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden.

2.9 Installierte Abwasserbehandlungsmaßnahmen in galvanischen Betrieben

Der Prozess der Abwasserbehandlung unterscheidet sich zwischen funktionell verchromenden Betrieben und dekorativ verchromenden Betrieben sowie mit der Größe der Betriebe.⁸³ In allen Betrieben fallen PFT-haltige Abwässer aus den verschiedenen Spülstufen nach der Verchromung an (siehe Abbildung 7).⁸³ Zusätzlich werden, sofern vorhanden, PFT-haltige Waschwässer aus der Abluftreinigung mit in der Abwasserreinigung behandelt.⁸³ In Kunststoffgalvaniken sind außerdem die Spülwässer der Beize PFT-haltig und müssen ebenfalls einer PFT-Eliminierung unterzogen werden. Die Spülwässer der Vorbehandlung bei funktioneller und dekorativer Verchromung sind nicht PFT-haltig und können prinzipiell getrennt behandelt werden.

In der Abwasserbehandlung erfolgt zunächst die Entgiftung, bei welcher das Chrom(VI) mit Natriumhydrogensulfit zu Chrom(III) reduziert wird.¹⁵ Anschließend erfolgt die Fällung der Schwermetalle mit Natronlauge oder Calciumhydroxid.¹⁵ Der anfallende Metallhydroxidschlamm muss als gefährlicher Abfall entsorgt werden.⁸³ Der im Metallhydroxidschlamm enthaltene PFT-Anteil kann je nach Betrieb stark schwanken. Es wurden 6:2-FTS-Rückstände zwischen 10 µg/kg und 100 mg/kg festgestellt.⁸³ Somit können die Filterschlämme für bis zu 24 % der PFT-Emissionen verantwortlich sein.⁸³

Falls im Betrieb eine PFT-Reduktion der Abwässer vorhanden ist, erfolgt diese meistens nach der Entgiftung.^{15,36} 30 % der Betriebe verwenden zur Adsorption Ionenaustauscher, ca. 7 % Aktivkohle.¹⁵ Bei richtiger Anwendung können die Abwasserkonzentrationen der PFTs durch die Ionenaustauscheranlage um deutlich über 99 % auf < 1 µg/L gesenkt werden.^{15,83}

Alternativ zu den adsorptiven Verfahren können Kreislaufführungen bzw. Vakuumverdampfer zur Rückführung der Spülwässer eingesetzt werden.¹⁵ In diesem Falle ist eine vorherige Entgiftung des Abwassers nicht notwendig, da neben den PFTs auch das Chrom(VI) zurückgeführt werden soll. Kreislaufführungen werden von ca. 33 % der Betriebe eingesetzt, Vakuumverdampfer von ca. 7 % der Betriebe.¹⁵

Ohne PFT-Minderungsmaßnahmen können 70 – 90 % der PFT-Emissionen auf das Abwasser zurückgeführt werden.⁸³ An zweiter Stelle folgen Emissionen über den gefällten Metallhydroxidschlamm. Teilweise können weitere Emissionen aus „versteckten“ Quellen auftreten, zum Beispiel von Bodenabwässern, Verspritzungen oder Gestellreinigungen.¹⁵ Die über die Abluft ausgeführten Emissionsmengen liegen meistens < 1 % und sind somit vernachlässigbar.^{15,83}

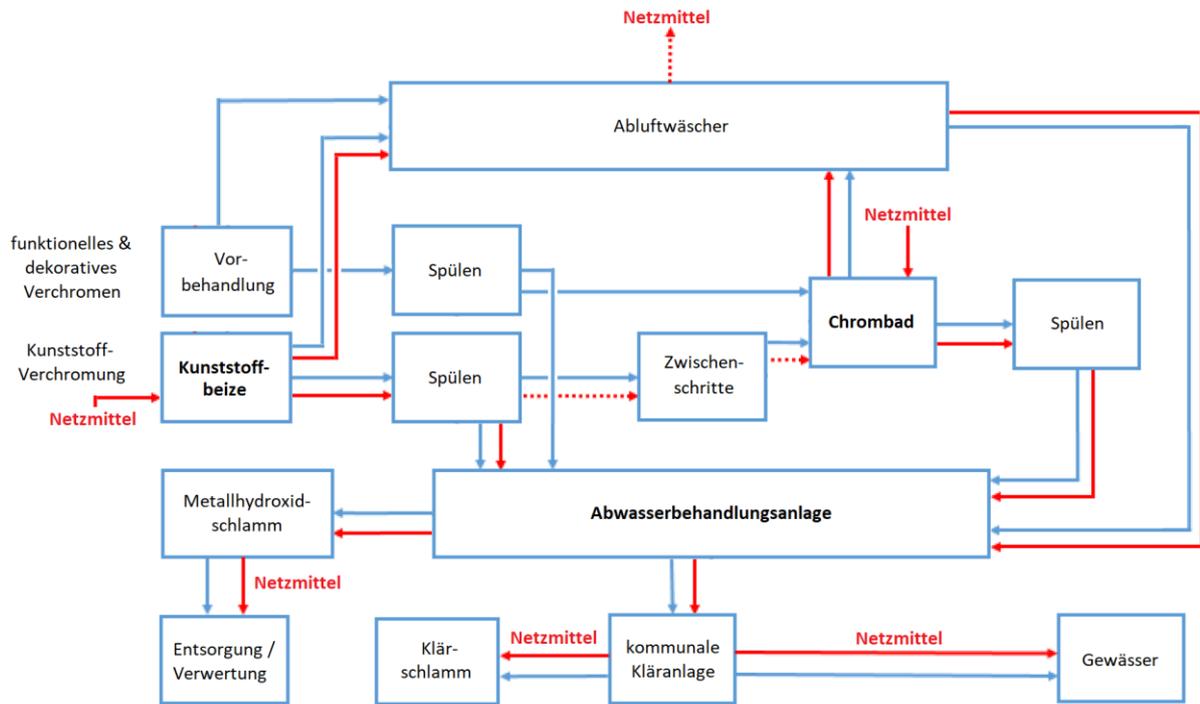


Abbildung 7: Emissionswege von PFTs in der Galvanikindustrie.¹⁵

2.10 Grundlagen der aerosolbasierten Eliminierung

In galvanischen Betrieben fallen große Mengen PFT-haltiger Prozess- und Spülwässer an, die innerbetrieblich gereinigt werden müssen. Ziel der Abwasserreinigung ist primär die Minimierung der Einträge von Schwermetallen und PFTs in die Umwelt. Vor allem die Reduktion der PFT-Emissionen ist aufgrund hoher Kosten in vielen Betrieben nicht ausreichend realisiert. Daher ist eine Entwicklung neuer Reinigungsverfahren erforderlich. Neue technische Prozesse sollten aber eine problemlose Installation in die bestehende Struktur von galvanischen Betrieben ermöglichen und zu keiner aufwendigeren Prozessführung bzw. Einbußen bei der Produktqualität führen. Sekundär ist ein Recycling aller wiederverwertbarer Bestandteile anzustreben. Hierzu ist die Entwicklung von Kreislaufsystemen gefragt.

In arbeitskreisinternen Arbeiten wurden verschiedene Möglichkeiten zur Minimierung der PFT-Emissionen von galvanischen Betrieben untersucht. Dazu zählten verbesserte Adsorptionsprozesse sowie die Verwendung nicht-fluorierter Netzmittel als Ersatzstoff für PFTs. Aus diesen Arbeiten war bekannt, dass die ABE ein potentieller Kandidat für ein neuartiges Behandlungsverfahren ist.

2.10.1 Gasblasenbildung

Gasblasen in Flüssigkeiten können mittels verschiedener Methoden erzeugt werden. Die einfachste Methode ist das Einleiten von Gas durch Lochblenden, Membranen, porösen Materialien oder Kapillaren in eine Flüssigkeit. Die Größe der entstehenden Gasblasen ist von diversen Parametern abhängig.¹⁰⁶

Den stärksten Einfluss auf die Größe der Gasblasen hat der Porendurchmesser, wobei dieser Effekt mit sinkendem Durchmesser abnimmt.¹⁰⁶ Einen weiteren maßgeblichen Einfluss hat die Materialoberfläche, an welcher die Gasblasen erzeugt werden. Hierbei ist insbesondere die Benetzbarkeit des Bodens mit dem Lösungsmittel relevant.¹⁰⁶ So weisen unpolare Materialoberflächen eine nur geringe Affinität zu polaren Lösungsmitteln wie Wasser auf. Dementsprechend haftet das eingeleitete Gas besser am Boden, woraus größere Gasblasen resultieren.¹⁰⁶ Weitere Einflüsse können die Porengeometrie und die Umgebung der Poren haben.¹⁰⁶

Die Flüssigkeit beeinflusst ebenfalls den Gasblasendurchmesser. Wichtige Parameter sind die Oberflächenspannung und die Temperatur der Flüssigkeit.¹⁰⁷ Weiterhin sind die Viskosität, die Ionenstärke bzw. der pH-Wert, sowie die Dichte zu nennen.¹⁰⁶

2.10.2 Aerosolbildung

Aerosole sind heterogene Gemische von Flüssigkeiten in Gasen. Eine Möglichkeit der Aerosolentstehung ist zum Beispiel das Zerplatzen von Gasblasen an Flüssigkeitsoberflächen. Je nach Gasblasengröße kann hierbei zwischen zwei Mechanismen der Aerosolbildung unterschieden werden:^{108–110}

1. Erreicht eine aufsteigende Gasblase die Flüssigkeitsoberfläche, bildet sich zwischen Oberfläche und Blase eine Flüssigkeitslamelle aus. Zerreißt diese Flüssigkeitslamelle, entsteht eine Vielzahl kleiner Flüssigkeitspartikel, sogenannter *Film Drops* (siehe Abbildung 9). Film Drops besitzen meist eine Größe zwischen 1 und 100 μm .¹¹¹ Aus großen Gasblasen können bis zu 1000 Film Drops entstehen.¹¹¹

2. Nach dem Zerplatzen hinterlässt die Gasblase eine Vertiefung in der Flüssigkeitsoberfläche. Beim Zusammenfall dieser entsteht ein schnell aufsteigender Flüssigkeitskegel, welcher in ein oder mehrere sogenannter *Jet Drops* fragmentiert (siehe Abbildung 9). Pro zerfallender Gasblase entstehen 1 – 10 Jet Drops mit einer Größe von etwa 1/10 der Gasblasengröße.^{108,111} Gasblasen mit einer Größe von einigen Millimetern bilden nach dem Zerplatzen keine Jet Drops mehr aus (siehe Abbildung 8).^{108,111–113}

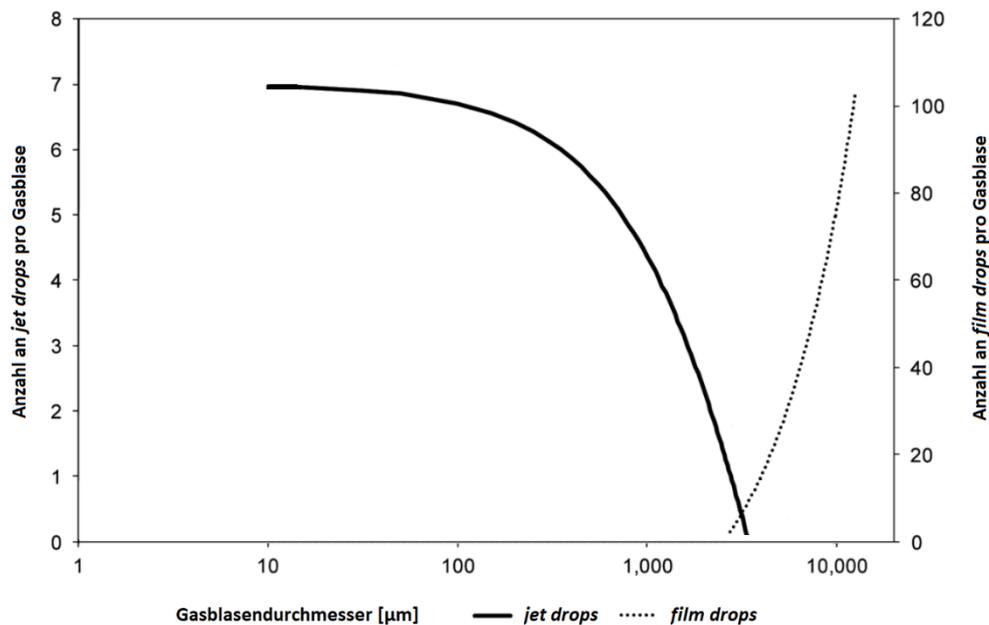


Abbildung 8: Einfluss des Gasblasendurchmessers auf die Anzahl der entstehenden Film Drops und Jet Drops¹¹⁴

Bei der Untersuchung von Film- und Jet Drops in Meerwassersystemen wurde beobachtet, dass Aerosolpartikel stark mit hydrophoben organischen Bestandteilen angereichert sind.¹⁰⁹ Die Anreicherung ist in Film Drops stärker als in Jet Drops.¹⁰⁹ Eine Anreicherung von PFTs anhand der Modellsubstanz PFOA wurde ebenfalls nachgewiesen, wobei ein Anreicherungsfaktor von 4,4 – 55,7 beobachtet wurde.¹¹⁵ Die Anreicherung ist abhängig von der Salzkonzentration der Matrix.¹¹⁵

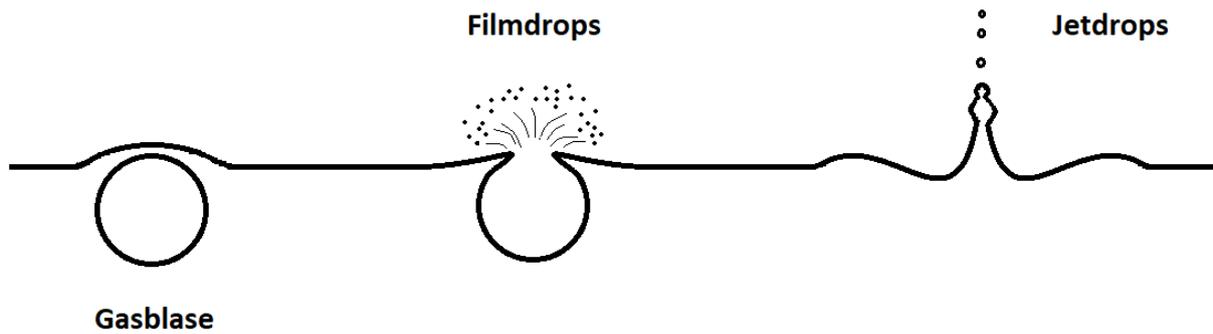


Abbildung 9: Freisetzung von Film- und Jet-Drops durch zerplatzende Gasblasen an Flüssigkeitsoberflächen.¹¹⁰

2.10.3 Aerosolabscheider

Aerosolabscheider bzw. Tropfenabscheider (*demister*) finden in der Industrie breite Verwendung. Je nach Aerosoleigenschaft, zum Beispiel Tröpfchengröße oder mitgeführter Feststoffanteil, kann zwischen verschiedenen Typen unterschieden werden.¹¹⁶ Hierzu zählen Drahtgestrickabscheider, Lamellenabscheider und Zyklonabscheider.¹¹⁶ Das Wirkprinzip aller dieser Abscheider ist eine schnelle Änderung der Strömungsrichtung des Gases im Aerosolabscheider. Die trägeren, mitströmenden Aerosoltröpfchen ändern die Flugrichtung nicht schnell genug, prallen auf statische Hindernisse und werden dort abgeschieden. Durch Koaleszenz mehrerer Tröpfchen kann das abgeschiedene Aerosol abfließen und gegebenenfalls in einem Auffangbehälter gesammelt werden.

Wichtige Parameter bei der Auslegung von Aerosolabscheidern sind:^{117,118}

- Die Tröpfchengröße und Größenverteilung des Aerosols.
- Die benötigte bzw. gewünschte Abscheideleistung.
- Ein mögliches Schaumverhalten der Flüssigkeit.
- Der Feststoff- bzw. Salzanteil im Aerosol, um Ablagerungen und Verstopfungen zu vermeiden.
- Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Aerosolabscheider sollen einen möglichst geringen Druckabfall bei hohen Abscheidungsraten erreichen.¹¹⁶ Der Energieverbrauch infolge des Druckabfalls kann je nach Verfahren um einen Faktor 10 variieren.¹¹⁹ Zur Abscheidung von Tropfen zwischen 0,5 und 20 µm werden in der chemischen Industrie häufig Drahtgestrickabscheider verwendet.^{118,120} Drahtgestrickabscheider können aus bis zu 30 versetzt angeordneten Schichten Drahtgitter bestehen.¹²⁰ Der Drahtdurchmesser liegt bei etwa 0,25 mm und der Abstand der einzelnen

Gitterschichten beträgt ca. 2 mm.¹²⁰ Alternativ kann ineinander verflochtener Draht eingesetzt werden, sodass sich ein ca. 10 – 15 cm dickes Drahtgeflecht ergibt.¹¹⁸ Falls besonders gut zu reinigende Aerosolabscheider benötigt werden stehen PTFE-Materialien zur Verfügung.¹¹⁹

Die Anströmgeschwindigkeit dieser Abscheider liegt üblicherweise bei 3 – 4 m/s.¹²⁰ Werden geringere Anströmgeschwindigkeiten gewählt sinkt die Abscheideleistung.¹²⁰ Bei zu hohen Geschwindigkeiten kann ein Tropfenabriss von bereits abgeschiedenen Aerosolpartikeln stattfinden.¹²⁰ Der Tropfenabriss ist abhängig von der anhaftenden Flüssigkeitsmenge und der Viskosität des Mediums.¹²⁰ Ein senkrecht angeordneter Aerosolabscheider gewährleistet ein besseres Abtropfen, sodass der Tropfenabriss geringer ausfällt.¹²⁰

2.11 Forschungsstand der aerosolbasierten Eliminierung

Die aerosolbasierte Eliminierung (ABE) ist ein an der Bergischen Universität Wuppertal entwickeltes Verfahren zur Reinigung PFT-haltiger Wässer.^{88,121–123} Bei dem Verfahren wird Gas durch eine Glasritze in eine Lösung eingeleitet, sodass fein verteilte Gasblasen entstehen.¹²⁴ Beim Aufstieg der Gasblasen lagern sich die oberflächenaktiven PFTs an die Phasengrenze der Gasblasen an und werden mit zur Oberfläche transportiert. Dort zerplatzen die Gasblasen unter Bildung eines Aerosols. Dieses Aerosol ist mit PFTs angereichert, so dass diese aus der Lösung ausgetragen werden und die PFT-Konzentration der Lösung effektiv gesenkt wird.

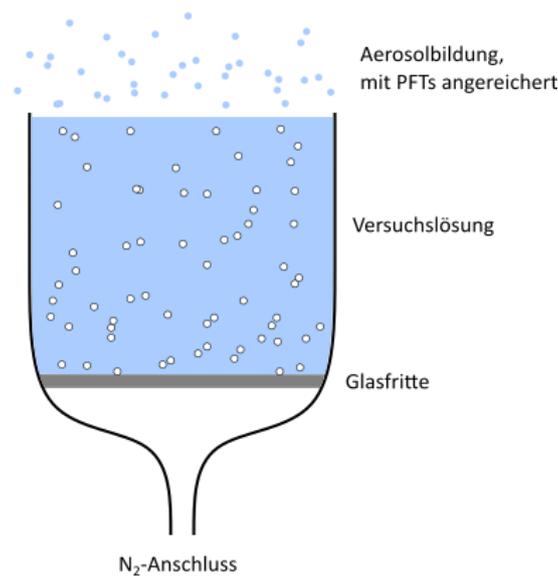


Abbildung 10: Schema der Aerosolbasierten Eliminierung.^{88,124}

Die Elimination verläuft über eine exponentielle Abnahme, wobei Eliminierungsraten > 99 % mit Halbwertszeiten von 2 – 6 min erreicht werden können.¹²⁴ Es wird ein kinetischer Eliminationsverlauf diskutiert, obwohl dieser bislang nicht nachgewiesen werden konnte.^{88,125} Die erzielten Eliminationsgeschwindigkeiten sind abhängig von der Gasblasengröße.⁸⁸ Die Generation unterschiedlich großer Gasblasen an Lochblenden und Glasfritten wurde mittels Hochgeschwindigkeitskamera untersucht.^{89,126} Es wurde festgestellt, dass die Verwendung von Lochblenden mit sehr großen Lochdurchmessern zum Strahlengasen führt.^{125,126} Lochblenden mit 0,6 und 1,0 mm Lochdurchmesser sind daher gänzlich ungeeignet.^{125,126} Bessere Ergebnisse konnten mit Lochdurchmessern von 30 µm beobachtet werden.^{125,126} Die kleinsten Gasblasen und damit die besten Ergebnisse wurden jedoch bei der Verwendung von Glasfritten mit geringen Porendurchmessern erzielt.^{88,89} Zudem wird die

Eliminationsgeschwindigkeit der ABE stark vom Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Aerosolerzeugers beeinflusst.¹²⁵ Aerosolerzeuger mit einer hohen Wassersäule und damit langen Wegstrecken der aufsteigenden Gasblasen haben sich daher als effizienter erwiesen.^{125,127}

Die Eliminationsgeschwindigkeit ist weiterhin abhängig von der eingeleiteten Gasmenge, wobei ein höherer Gasfluss zu mehr Gasblasen und somit zu geringeren Halbwertszeiten führt.^{88,89} Der Gasfluss kann jedoch nicht beliebig gesteigert werden. Bei zu hohen Gasflüssen bildet sich eine Schaumschicht auf der Lösungsoberfläche, welche die Aerosolentstehung verringert und somit die PFT-Eliminierung behindert.^{88,89} Dieser Schaum ist ebenfalls mit PFTs angereichert und kann abgetragen werden, wodurch schnelle Konzentrationsabnahmen der behandelten Lösungen erzielt wurden.⁸⁹ Die Höhe der Schaumschicht ist abhängig von der Tensidkonzentration.⁸⁹

Einen weiteren für die ABE maßgeblichen Parameter stellt die Ionenstärke der Lösung dar.^{88,124} Bei hohen Ionenstärken wurden ebenfalls kleinere Gasblasen und eine effizientere ABE beobachtet.¹²⁴ Ein signifikanter Einfluss der Art der Ionen konnte bei gleichen Ionenstärken nicht festgestellt werden.⁸⁸ Allerdings führt ein niedriger pH-Wert der Lösung zu langsameren Eliminationsraten.⁸⁸ Für die Tenside PFOS, PFOA und 6:2-FTS wurden vergleichbare Abnahmeraten erzielt, die Elimination des kurzkettenigen PFBS verläuft deutlich langsamer.^{88,124}

Erste Versuche mit einem Drahtgestrick zeigen eine erfolgreiche Abscheidung des Aerosols.⁸⁸ Der Anreicherungsfaktor in der aufgefangenen Konzentratfraktion lag bei ca. 22 %.⁸⁸ Untersuchungen des Konzentrats haben ergeben, dass nur eine Anreicherung des 6:2-FTS stattfindet.¹²⁸ Eine Anreicherung von Salzen, wie zum Beispiel Chrom(III), Chrom(VI) oder Sulfaten, sowie eine Änderung des pH-Werts im Konzentrat erfolgen nicht.¹²⁸

Erste Versuche in größerem Maßstab (ca. 20 L) mit statischem Mischer zur Gasblasenerzeugung zeigen, dass auch größere Volumina mittels ABE erfolgreich behandelt werden können.¹²⁹ Auch die ABE von Realabwässern aus der Galvanikindustrie verlief im technischen Maßstab erfolgreich.¹²⁹

3 Zielsetzung

Das neuartige ABE-Verfahren zeigte in den bisherigen Untersuchungen erfolgsversprechende Ergebnisse. Daher sollte in dieser Arbeit, basierend auf dem bisherigen Kenntnisstand, ein Upscaling der Laborversuche erfolgen. Ziel waren die Entwicklung und Optimierung einer kleintechnischen ABE-Anlage zur Reinigung von PFT-belasteten Galvanikabwässern.

Diese ABE-Anlage sollte ein Abscheiden des mit PFTs angereicherten Aerosols ermöglichen und dies in einer Konzentratfraktion sammeln. Zudem sollten ungewollte PFT- und Chrom(VI)-Emissionen minimiert werden. Zur Optimierung des ABE-Prozesses sollten die Einflüsse verschiedener Parameteränderungen auf das Eliminationsergebnis untersucht werden. Zur Kontrolle der Ergebnisse war die ABE-Behandlung realer Galvanikabwässer in der neu entwickelten und optimierten ABE-Anlage vorgesehen.

Ein wesentliches Ziel war die Wiederverwertung der in der Konzentratfraktion gesammelten PFTs. Dazu sollte das Konzentrat analysiert und Methoden zum Recycling der dort angereicherten PFTs untersucht werden.

Außerdem sollte die Möglichkeit einer kontinuierlichen Reinigung in einem mehrstufigen ABE-Prozess untersucht werden. Basierend auf den gesammelten Ergebnissen sollten Empfehlungen für den Entwurf einer Technikumsanlage gegeben werden.

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Methodenoptimierung mittels HPLC-MS

Die Verwendung des hauptsächlich in der Galvanik eingesetzten PFOS wird zukünftig verboten, weshalb zunehmend eine Substitution durch 6:2-FTS erfolgt. Daher wurde das 6:2-FTS in dieser Arbeit als Modellsubstanz verwendet. Die Bestimmung des 6:2-FTS erfolgte mittels HPLC-MS. Da 6:2-FTS in kommerziellen Netzmitteln ohne Zusätze wie zum Beispiel PFBS bei PFOS-basierten Netzmitteln eingesetzt wird, war kein Trennproblem vorhanden. Eine isokratische Zusammensetzung des Elutionsmittels aus 70 % MeOH und 30 % einer 10 mM NH₄AC in Wasser wurde verwendet. Die Detektion des 6:2-FTS (molare Masse: 428,17 g/mol) erfolgte mittels MS bei negativer ESI im SIM-Modus (*single ion mass*) und einem *m/z*-Verhältnis von 427.

Zur Charakterisierung der ABE-Ergebnisse war ein Nachweis von 6:2-FTS-Konzentrationsminderungen > 99 % gefordert. Um möglichst im linearen Bereich des MS zu arbeiten, wurde ein externer Kalibrationsbereich von 0,2 – 200 µg/L 6:2-FTS gewählt.

4.2 Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Zusammensetzung von Galvanikabwässern aus verschiedenen Betrieben oder Prozessbereichen kann stark variieren. Zum Teil weisen diese Abwässer hohe Salzfrachten auf, welche einen erheblichen Einfluss auf die Eliminationsgeschwindigkeit der ABE haben. Die Salzkonzentrationen verschiedener Abwässer wurden mit einer Na₂SO₄-Matrix simuliert. Zum Schutz des LC/MS-Systems vor Salzablagerungen war eine Probenvorbereitung erforderlich. Diese sollte auf eine hohe Anzahl an Proben angepasst sein. Daher wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion der Festphasenextraktion aus Zeit- und Kostengründen bevorzugt.

Um den Arbeitsaufwand weiter zu reduzieren, wurden bereits während der Flüssig-Flüssig-Extraktion die Konzentrationen der anfallenden Proben auf den Kalibrierbereich der Shimadzu LC/MS-2020 eingestellt. Es erfolgte eine Verdünnung der Proben mit 6:2-FTS-Konzentrationen von 500 µg/L um einen Verdünnungsfaktor 4, sodass diese innerhalb des Kalibrationsbereichs von 1 – 200 µg/L lagen. Somit konnten Eliminationen > 99 % zuverlässig analysiert werden. Der Arbeitsablauf der Probenvorbereitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion verlief wie folgt:

1. Extraktion der Probe (0,5 mL) mit dem doppelten Volumen an 0,1 mM TBA-haltiger Ethylacetatlösung (1 mL).
2. Entnahme der organischen Phase (0,5 mL) und Eindampfen bis zur Trockne.
3. Aufnahme des Rückstands in einem definierten Wasservolumen (1 mL), entsprechend der doppelten Menge an entnommener organischer Phase.

4.2.1 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Um die Methodik der Flüssig-Flüssig-Extraktion zu überprüfen, wurde die Wiederfindungsrate des Verfahrens ermittelt (siehe Tabelle 8). Dazu wurden Proben mit 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na₂SO₄ angesetzt. Diese Salzkonzentrationen wurden auch im weiteren Verlauf der Arbeit als Modellmatrix eingesetzt. Die Wiederfindungsrate wurde über einen Kalibrationsbereich von 0,2 – 200 µg/L 6:2-FTS untersucht. Unter Berücksichtigung des in Kapitel 4.2 beschriebenen Verdünnungsfaktors von 4 entsprachen dies Probenkonzentrationen von 0,8 – 800 µg/L 6:2-FTS. Es ergaben sich die folgenden Wiederfindungsraten:

Tabelle 8: Bestimmung der Wiederfindungsraten der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 0,1 mM TBA in Ethylacetat (n = 3).

Probenkonzentration	0,002 M Na ₂ SO ₄ [%]	0,02 M Na ₂ SO ₄ [%]	0,2 M Na ₂ SO ₄ [%]
0,8 µg/L 6:2-FTS	242,9 ± 50,3	308,7 ± 16,5	566,5 ± 42,7
8 µg/L 6:2-FTS	143,4 ± 7,9	128,2 ± 5,0	156,3 ± 4,3
80 µg/L 6:2-FTS	120,4 ± 6,6	115,7 ± 3,3	111,3 ± 1,6
800 µg/L 6:2-FTS	118,5 ± 1,5	109,1 ± 3,7	108,6 ± 4,0

Es wurden durchgängig Wiederfindungsraten > 100 % bestimmt (siehe Tabelle 8). Diese Beobachtung stimmte mit Literaturdaten überein.^{64,130} Eine Erklärung dafür war möglicherweise eine Verdunstung des leicht flüchtigen Ethylacetats.

Die auffällig hohen Wiederfindungsraten von >> 100 % für die 0,2 µg/L 6:2-FTS-haltigen Proben waren dadurch aber nicht erklärbar. Da experimentelle Messschwankungen durch Mehrfachversuche nahezu ausgeschlossen werden konnten, wurden die hohen Wiederfindungsraten weiter untersucht:

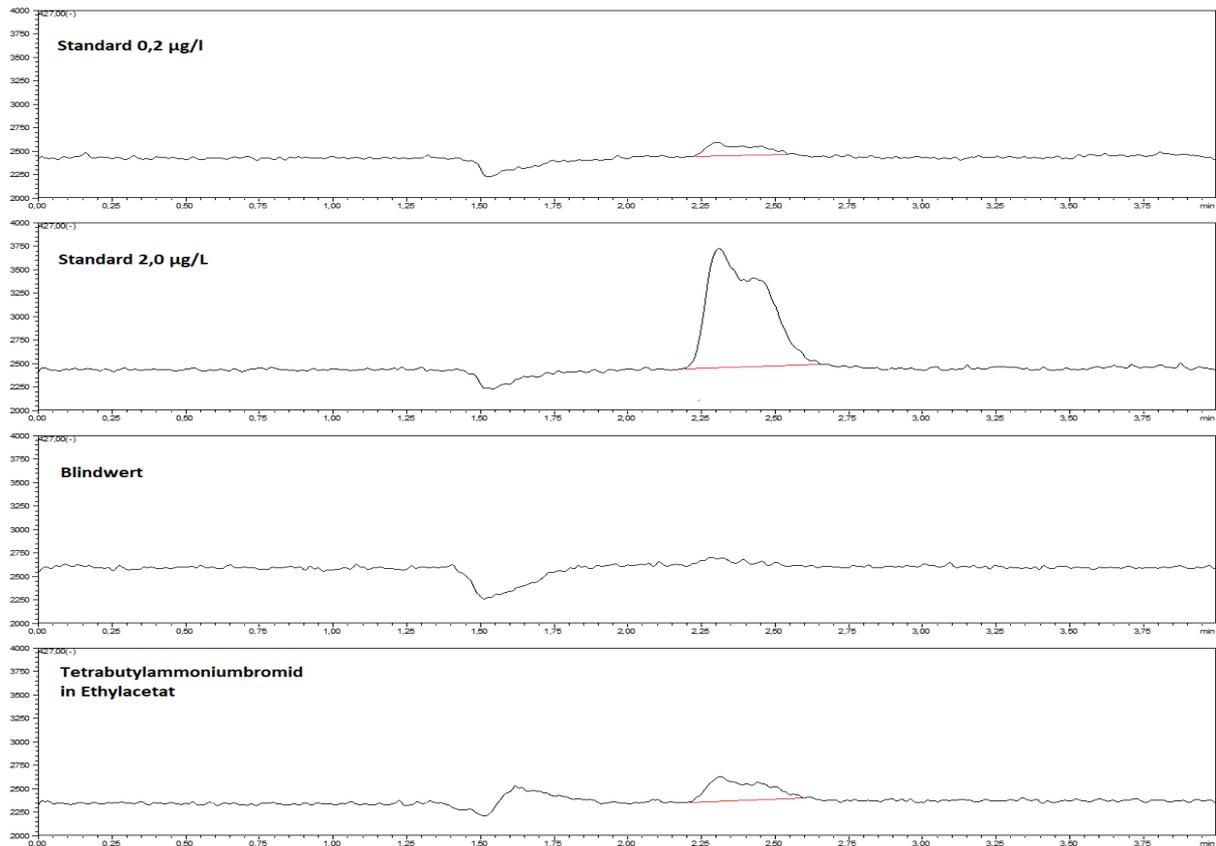


Abbildung 11: Chromatogramme von 0,2 µg/L und 2,0 µg/L Standard, Blindwert und TBA in Ethylacetat zur Bestimmung der Wiederfindungsrate; Retentionszeit 6:2-FTS 2,25 -2,50 min (m/z 427).

In den ersten beiden Chromatogrammen in Abbildung 11 wurden die Kalibrierstandards mit 0,2 µg/L und 2,0 µg/L 6:2-FTS bei Retentionszeiten von 2,25 – 2,50 min dargestellt. Die im Signal vorhandene Schulter war wahrscheinlich auf Verzweigungen des 6:2-FTS zurückzuführen (siehe Kapitel 2.5.2). Der Blindwert von Ethylacetat zeigte nach Flüssig-Flüssig-Extraktion kein 6:2-FTS-Signal. Dementsprechend konnte eine Kontamination des verwendeten Ethylacetats und des Wassers ausgeschlossen werden.

Das Chromatogramm der 0,1 mM TBA-haltigen Ethylacetatlösung zeigte jedoch nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion ein Signal an. Da das TBA (molare Masse: 322,38 g/mol) kein Signal bei m/z 427 erzeugen konnte, mussten Fremdsignale vorliegen. Voraussichtlich mobilisierte das TBA als Ionenpaarreagenz noch auf der Säule adsorbiertes 6:2-FTS. Auch mehrmaliges Spülen der Säule mit verschiedenen Lösungsmitteln (Methanol, Acetonitril, Tetrahydrofuran) konnte diese 6:2-FTS-Verunreinigungen nicht desorbieren.

Die Wiederfindungsraten zeigten, dass die Flüssig-Flüssig-Extraktion für die Probenvorbereitung geeignet war. Nur bei der geringsten Probenkonzentration von $0,8 \mu\text{g/L}$ erfolgte eine deutliche Überbestimmung des tatsächlich vorliegenden 6:2-FTS. Daher wurden Proben im Konzentrationsbereich von $4 - 800 \mu\text{g/L}$, entsprechend einem Kalibrierbereich von $1 - 200 \mu\text{g/L}$, als hinreichend quantifizierbar angesehen. Somit konnten Eliminationen $> 99 \%$ nachgewiesen werden.

4.3 Untersuchung verschiedener Böden zur Gasblasengenerierung

Zur Optimierung der aerosolbasierten Eliminierung sollte der Einsatz verschiedener Böden zur Gasblasengenerierung untersucht werden. Aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass die Größe der Gasblasen die Geschwindigkeit der ABE signifikant beeinflusst.^{88,89} Bisher wurden hauptsächlich Glasfritten zur Gasblasengenerierung eingesetzt. Mit diesen konnten gute Ergebnisse erzielt werden. Für technische Prozesse wurden Glasfritten aber wegen hoher Kosten und der Betriebssicherheit hinsichtlich einer Bruchgefahr als nur bedingt geeignet bewertet.

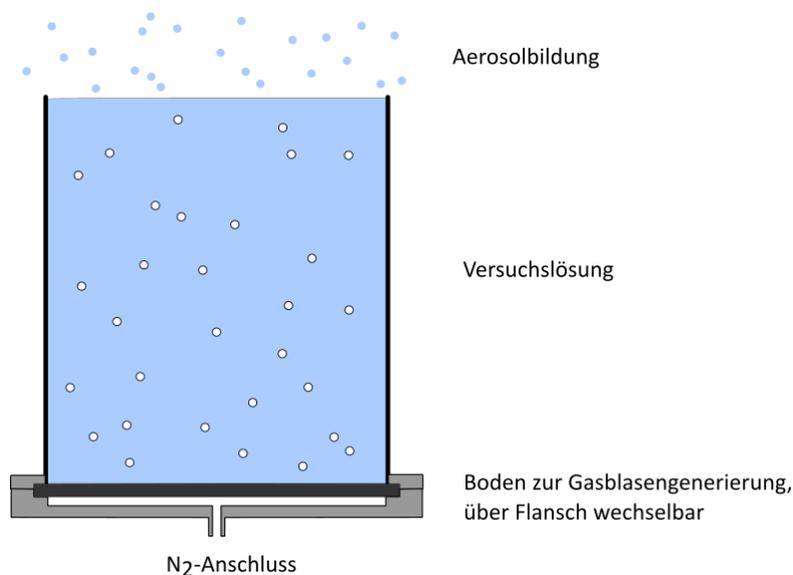


Abbildung 12: Schema des Aerosolerzeugers mit wechselbarem Boden zur Gasblasengenerierung.

Als Alternative wurden Lochblenden untersucht.¹²⁶ Es wurden Lochblenden mit insgesamt 49 Löchern im 7×7 Raster und Lochdurchmessern von $30, 70$ und $100 \mu\text{m}$ Lochdurchmesser eingesetzt (siehe Abbildung 13). Vorteil der Lochblenden mit 70 und $100 \mu\text{m}$ war, dass diese deutlich kostengünstiger zu produzieren waren.

Neben den Lochblenden wurden Sinterfilter eingesetzt. Sinterfilter bestehen aus knapp unterhalb der Schmelztemperatur zusammengeschmolzenen und -gepressten Pulvern, sodass der entstehende Körper einen Teil der Porosität bewahrt.¹³¹ Die Filter bieten je nach Material eine hohe chemische und mechanische Belastbarkeit. Sinterfilter sind kostengünstig in verhältnismäßig großen Dimensionen mit verschiedensten Porendurchmessern und Materialien erhältlich. Es sollten neben der aus gesinterten Glas bestehenden Glasfritte (Porendurchmesser 10 – 16 μm) Sinterfilter aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Porendurchmesser 60 μm), Polyethylen (PE, Porendurchmesser 10 μm) und rostfreier Stahl (AISI 316L, Porendurchmesser 7,6 μm) untersucht werden.

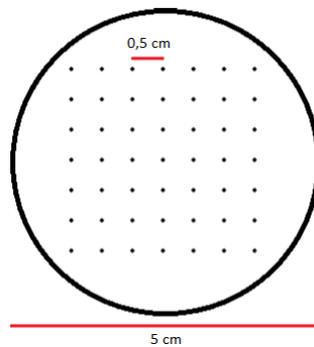


Abbildung 13: Schema der Lochblenden mit 7×7 Löchern.

4.3.1 Porengeometrie und Korrosionsbeständigkeit der Böden

Zur Betrachtung der Oberflächenstruktur der Lochblenden wurden Mikroskopaufnahmen angefertigt. Die Mikroskopaufnahmen erfolgten bei 80-facher Vergrößerung. Ein Vergleich von Ober- und Unterseite der mittels Laserbohren hergestellten Lochblenden ist in Abbildung 14 gegeben:

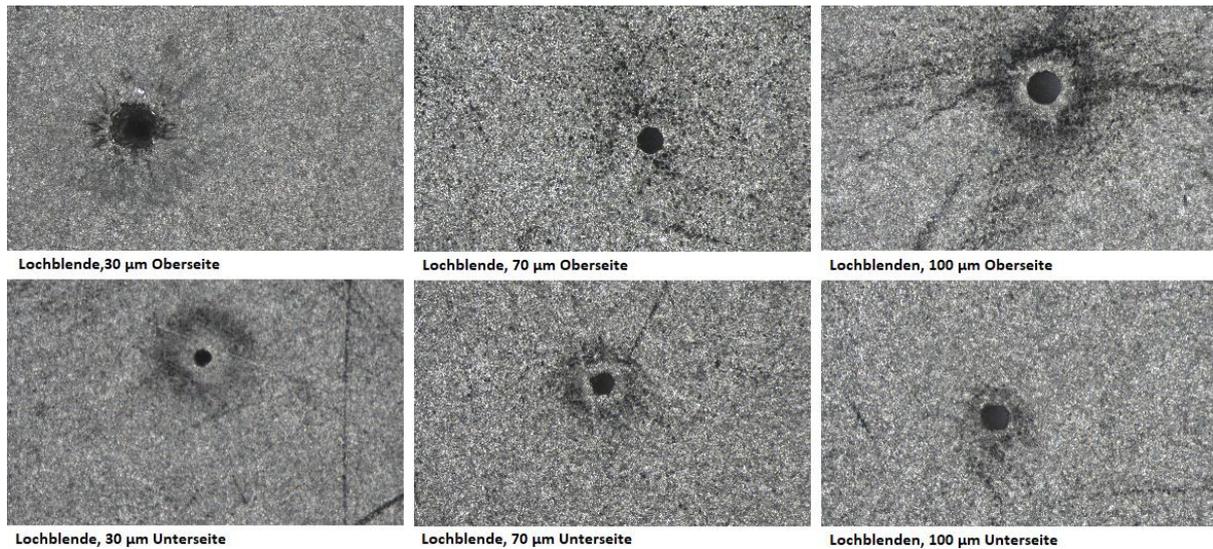


Abbildung 14: Mikroskopaufnahmen der Lochblenden (80-fach Vergrößerung).

Die Mikroskopaufnahmen der 30 µm Löcher zeigten die vom Hersteller angegebene konische Form der Löcher mit einer kraterförmigen Oberseite. Die 70 und 100 µm Löcher wiesen eine deutlich glattere Oberfläche auf. Da die Oberflächenstruktur der 30 µm Lochblende vermutlich die Gasblasengröße beeinflussen konnte, wurden die Lochblenden für die folgenden ABE-Versuche mit der glatteren Unterseite in Richtung Lösung hin angeordnet. Weiterhin wurde die Korrosionsbeständigkeit der Böden überprüft (siehe Abbildung 15). Dazu wurden diese bei Raumtemperatur ein Monat lang in stark Chrom(VI)-haltigen Abwasser einer Standspüle gelegt. Das Wasser der Standspüle war gegenüber den Abwässern aus den Kaskadenspülen etwa 10-fach höher konzentriert mit einem Chrom(VI)-Gehalt von 27,4 g/L und einem pH-Wert von -0,50. Nach einem Monat wurden die Böden mittels Mikroskop bei 80-facher Vergrößerung untersucht (siehe Abbildung 15):

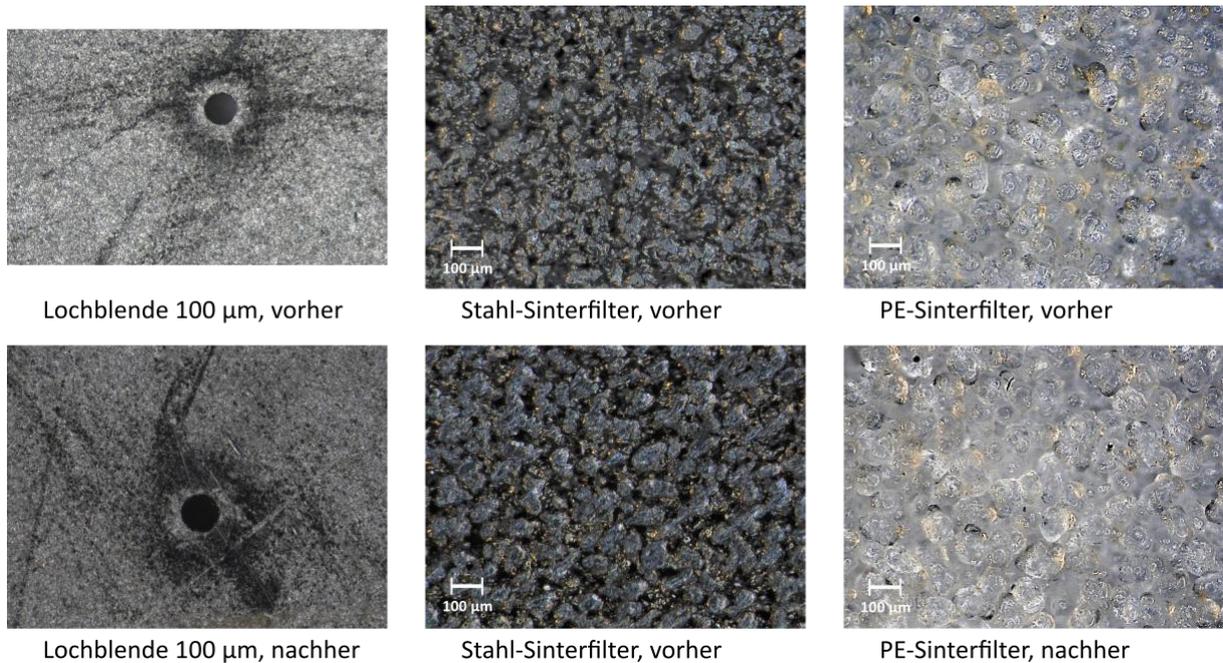


Abbildung 15: Mikroskopaufnahmen zur Korrosionsbeständigkeit von Lochblenden, Stahl-Sinterfilter und PE-Sinterfilter bei 80-facher Vergrößerung (Kontrast geändert).

Die Aufnahmen der Lochblende, des Stahl-Sinterfilters und des PE-Sinterfilters zeigten keine Oberflächenkorrosion. Es trat nur eine leichte Verfärbung von Lochblende und Stahl-Sinterfilter auf. Die Glasfritte und der PTFE-Sinterfilter wurden als äußerst korrosionsbeständig angesehen, sodass diese nicht weiter untersucht wurden. Insgesamt waren somit alle verwendeten Böden ausreichend korrosionsbeständig, um auch langfristig zur ABE-Behandlung von Chrom(VI)-haltigen Abwässern eingesetzt werden zu können.

4.3.2 Einfluss der Böden auf Gasblasengröße und Aerosolbildung

Zur Bestimmung des Einflusses der Böden auf die Gasblasengenerierung wurde die Gasblasenbildung mittels Highspeed-Kamera beobachtet (siehe Abbildung 16). Aus diesen Aufnahmen wurde die Gasblasengröße ermittelt, sodass Rückschlüsse zum Einfluss der Böden auf den Prozess der ABE gezogen werden konnten. Zur Simulation verschiedener Abwässer wurden eine 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix untersucht (siehe Kapitel 4.4). Die Aufnahmen mit 0,002 M und 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix sind in der nachfolgenden Abbildung 16 dargestellt:

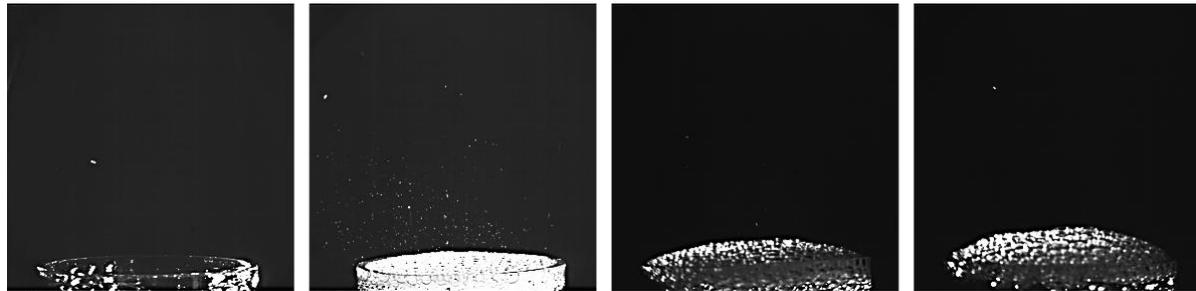


0,002 M Gasblasenbildung
Lochblende 30 µm

0,002 M Gasblasenbildung
Glasfritte 10 - 16 µm

0,002 M Gasblasenbildung
Stahl-Sinterfilter 7,6 µm

0,002 M Gasblasenbildung
PE-Sinterfilter 10 µm

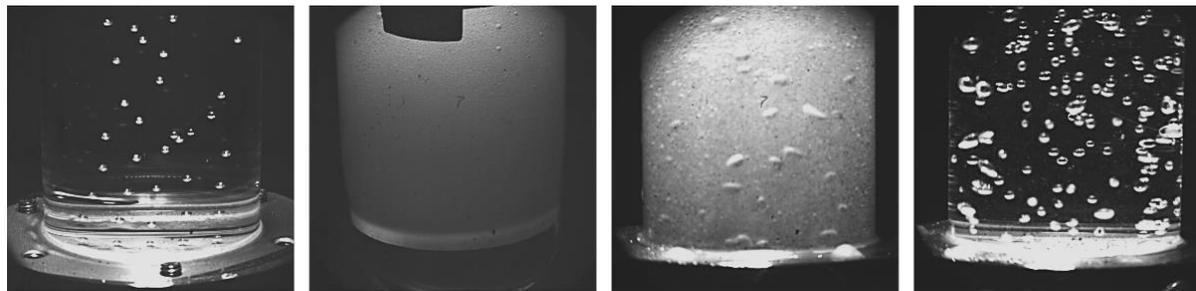


0,002 M Aerosolbildung
Lochblende 30 µm

0,002 M Aerosolbildung
Glasfritte 10 - 16 µm

0,002 M Aerosolbildung
Stahl-Sinterfilter 7,6 µm

0,002 M Aerosolbildung
PE-Sinterfilter 10 µm

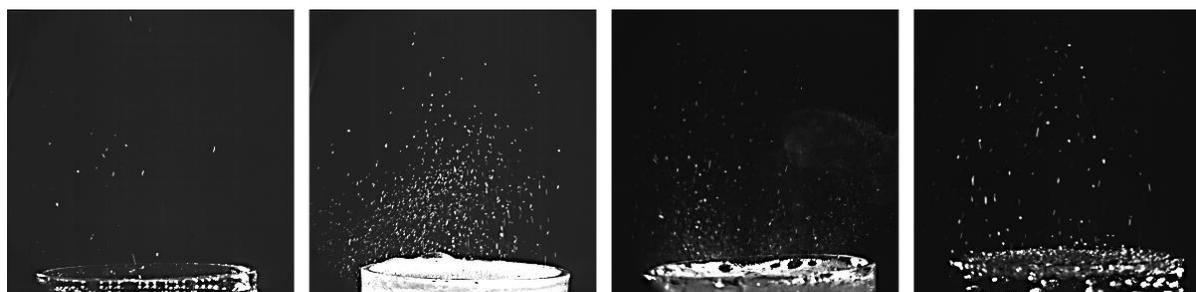


0,2 M Gasblasenbildung
Lochblende 30 µm

0,2 M Gasblasenbildung
Glasfritte 10 - 16 µm

0,2 M Gasblasenbildung
Stahl-Sinterfilter 7,6 µm

0,2 M Gasblasenbildung
PE-Sinterfilter 10 µm



0,2 M Aerosolbildung
Lochblende 30 µm

0,2 M Aerosolbildung
Glasfritte 10 - 16 µm

0,2 M Aerosolbildung
Stahl-Sinterfilter 7,6 µm

0,2 M Aerosolbildung
PE-Sinterfilter 10 µm

Abbildung 16: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,002 und 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasfritte, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min; Durchmesser Glasfritte und Metall-Sinterfilter 5 cm.

Bei Verwendung der Lochblende und des PE-Sinterfilters zeigten die Bilder verhältnismäßig große Gasblasen. Die Ionenstärke hatte auf die Gasblasengröße bei Verwendung der Lochblenden nahezu keinen Einfluss. Beim PE-Sinterfilter führte eine höhere Ionenstärke zu deutlich geringerer Gasblasengröße, die Gasblasen waren aber weiterhin vergleichsweise

groß. Bei Glasfritte und Stahl-Sinterfilter entstanden bereits bei der 0,002 M Na₂SO₄ signifikant kleinere Gasblasen. Schwankungen der Größenverteilung waren insbesondere beim Stahl-Sinterfilter gegeben. Insbesondere bei der hohen Ionenstärke der 0,2 M Na₂SO₄ entstanden bei Glasfritte und Metall-Sinterfilter sehr feine Gasblasen.

Zum besseren Vergleich der Böden wurden die Gasblasengrößen bestimmt. Die Bestimmung erfolgte graphisch durch Vermessen und sollte lediglich eine Einordnung der Gasblasengröße ermöglichen (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Gasblasengröße bei Verwendung verschiedener Böden und Na₂SO₄-Matrices (0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasfritte, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min, n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄ [mm]	0,02 M Na₂SO₄ [mm]	0,2 M Na₂SO₄ [mm]
Lochblende, 30 µm	1,9 ± 0,6	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2
Lochblende, 70 µm	2,6 ± 0,5	2,2 ± 0,3	2,4 ± 0,4
Lochblende, 100 µm	2,6 ± 0,4	2,8 ± 0,3	2,7 ± 0,3
Glasfritte, 10 – 16 µm	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,2	< 0,1*
Stahl-Sinterfilter, 7,6 µm	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,2	< 0,1*
PE-Sinterfilter, 10 µm	5,9 ± 1,5	2,3 ± 1,1	1,9 ± 0,2
PFTE-Sinterfilter, 60 µm	— [#]	12,2 ± 0,4	— [#]

*zu klein für Bestimmung; [#]nicht bestimmt, da aufgrund zu großer Gasblasen ungeeignet

Die Werte der Lochblenden zeigten, dass ein zunehmender Lochdurchmesser zu vergleichsweise großen Gasblasen von 1,7 – 2,7 mm führte. Ein eindeutiger Trend des Matrixeinflusses auf die Gasblasengröße war bei Verwendung der Lochblenden nicht ersichtlich.

Dieser war hingegen bei den Sinterböden vorhanden. Insbesondere beim Vorliegen einer 0,2 M Na₂SO₄-Matrix wurden mit der Glasfritte und dem Stahl-Sinterfilter sehr feine Gasblasen < 1 mm erzielt. Unter der Annahme, dass kleine Gasblasen zu einer effizienten ABE führten, wurden für die Glasfritte und dem Metall-Sinterfilter die besten Ergebnisse erwartet. Die Aufnahmen des PFTE-Sinterfilter zeigten noch größere Gasblasen als bei dem PE-Sinterfilter (siehe Abbildung 16). Aufgrund der Gasaffinität und der Hydrophobie des PFTE bildete sich eine durchgängige Gasschicht zwischen Boden und Lösung aus. Von dieser rissen sehr große Gasblasen ab, weshalb PFTE als Bodenmaterial für die ABE als grundsätzlich

ungeeignet bewertet wurde. Diese Beobachtung bedeutete, dass neben der Porengröße die Polarität bzw. die Lösungsmittelbenetzbarkeit der Böden signifikante Faktoren für die Größe der Gasblasen darstellten und somit die Effizienz der ABE beeinflussen.

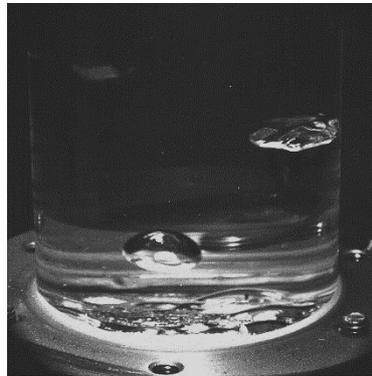


Abbildung 17: PFTE-Sinterfilter (60 μm Porendurchmesser; 0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na_2SO_4 -Matrix; Gasfluss 150 mL/min).

Neben der Gasblasengenerierung wurde auch das entstehende Aerosol mittels Highspeed-Kamera betrachtet (siehe Abbildung 17). Die Aufnahmen des Aerosols zeigten für die Lochblenden und den PE-Sinterfilter bei der 0,002 M Na_2SO_4 -Matrix nahezu keine Aerosolbildung. Bei der Glasfritte und dem Stahl-Sinterfilter wurde eine geringe Aerosolbildung beobachtet. Mit zunehmender Ionenstärke stieg die Menge an gebildeten Aerosol für alle Böden stark an. Glasfritte und Stahl-Sinterfilter wiesen auch bei höheren Ionenstärken die stärkste Aerosolbildung auf.

Die Größe und Anzahl der Aerosoltröpfchen konnte aufgrund des geringen Durchmessers nicht aus den vorliegenden Aufnahmen bestimmt werden. Daher sollte die Aerosolbildung anhand von Literaturdaten charakterisiert werden. Es wurde hauptsächlich die Bildung von etwa 5 – 7 Jet Drops mit etwa 1/10 der Gasblasengröße erwartet.^{108,111,114} Für die Lochblenden betrug der Durchmesser der Aerosoltröpfchen demnach ca. 170 – 280 μm . Die kleinsten Aerosoltröpfchen wurden für die Glasfritte und den Metall-Sinterfilter bei einer 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix mit < 10 μm freigesetzt.

Lediglich für den PFTE-Filter war aufgrund der sehr großen Gasblasendurchmesser anstelle der Jet Drops hauptsächlich die Bildung von Film Drops zu erwarten.¹¹⁴ Obwohl pro Gasblase sehr viele Film Drops entstehen sollten, fiel die Gesamtanzahl an Aerosoltröpfchen aufgrund der deutlich kleineren Gasblasenanzahl geringer aus. Insgesamt waren aufgrund der größeren Anzahl an Gasblasen und der damit verbundenen höheren Anzahl an Aerosoltröpfchen für die Glasfritte und den Stahl-Sinterfilter die besten ABE-Ergebnisse zu erwarten.

4.3.3 Aerosolabführung durch einen seitlichen Luftstrom

Zur Verbesserung der Effizienz des ABE-Verfahrens sollte das über der Lösung entstehende Aerosol abgetragen werden. Somit sollte ein Rückfall der mit PFTs angereicherten Aerosoltröpfchen in die Versuchslösung vermieden werden. Die Abtragung des Aerosols erfolgte mit einem Luftstrom, welcher quer zur Lösungsoberfläche verlief.

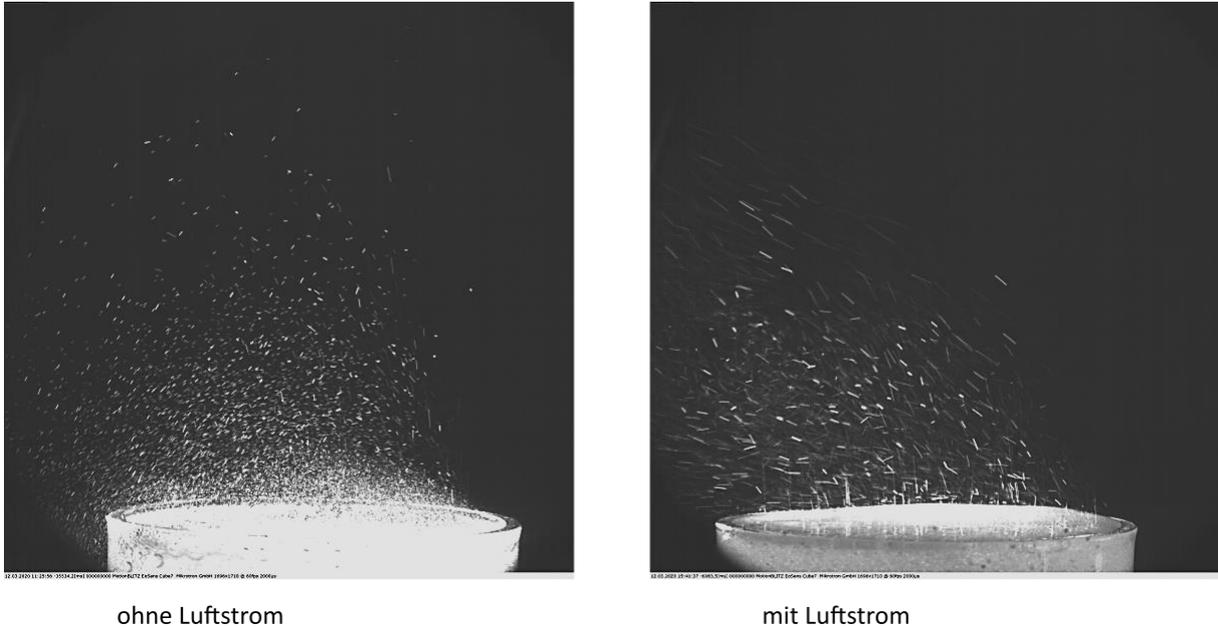


Abbildung 18: Einfluss eines Luftstroms auf das Aerosol (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na₂SO₄-Matrix; Gasfluss 50 mL/min).

Es war ein deutlicher Einfluss des Luftstroms auf das Verhalten des Aerosols sichtbar (siehe Abbildung 18). Ohne Luftstrom fielen vor allem größere Aerosolpartikel in die Probelösung zurück. Durch den angelegten Luftstrom wurde dieser Anteil deutlich verringert. Je länger die Wegstrecke zur Abführung des Aerosols ausfiel, desto wahrscheinlicher war ein Rückfall insbesondere der großen Aerosolpartikel in die Lösung. Daher waren zu große Dimensionen des Aerosolerzeugers zu vermeiden.

4.4 Einfluss der untersuchten Böden auf die ABE

Nach der Untersuchung der Gasblasengrößen sollte der Einfluss der Böden auf die Geschwindigkeit der ABE ermittelt werden. Dazu wurden die zuvor in Kapitel 4.3 untersuchten Böden in eine Apparatur mit Flansch (\varnothing 5 cm, Höhe 7,5 cm, Volumen 145 mL) eingesetzt, welche als Aerosolerzeuger bezeichnet wird (siehe Abbildung 12). Die Ergebnisse wurden mit denen einer Glasfritte (10 – 16 μ m Porendurchmesser) mit gleichen Dimensionen verglichen. Um möglichst realitätsnahe Versuchsparameter einzustellen, wurden für die Versuche Lösungen mit Salzmatrix in Anlehnung an verschiedene Betriebe bzw. innerbetriebliche Prozessbereiche hergestellt. Aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass nicht die Art der Salze, sondern die Ionenstärken die Eliminationsgeschwindigkeit signifikant beeinflussen.^{88,89} Die Ionenstärke I ergab sich aus den Konzentrationen c und den Ladungen z aller Ionen:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Zur Simulation der Salzfracht wurde eine Na_2SO_4 -Matrix verwendet. Für die Versuche wurden Ionenstärken von 0,006 sowie 0,06 und 0,6 mit einer Na_2SO_4 -Lösung eingestellt. Bei allen Messreihen erfolgten Dreifachbestimmungen. Dies galt ebenso für alle weiteren ABE-Versuche in dieser Arbeit.

Die Einstellung exakter Konzentrationen tensidischer Lösungen war schwierig. Daher konnten bei Mehrfachbestimmungen Schwankungen bei den Startkonzentrationen entstehen. Um dennoch einen aussagekräftigen Vergleich bei der Auswertung zu ermöglichen, wurden die 6:2-FTS-Konzentrationen einer Versuchsreihe auf die jeweilige Startkonzentration normiert. Für die Lochblenden, dem Metallsinterfilter, dem PE-Sinterfilter und der Glasfritte ergaben sich die folgenden ABE-Ergebnisse (siehe Diagramm 1):

Auswertung und Diskussion

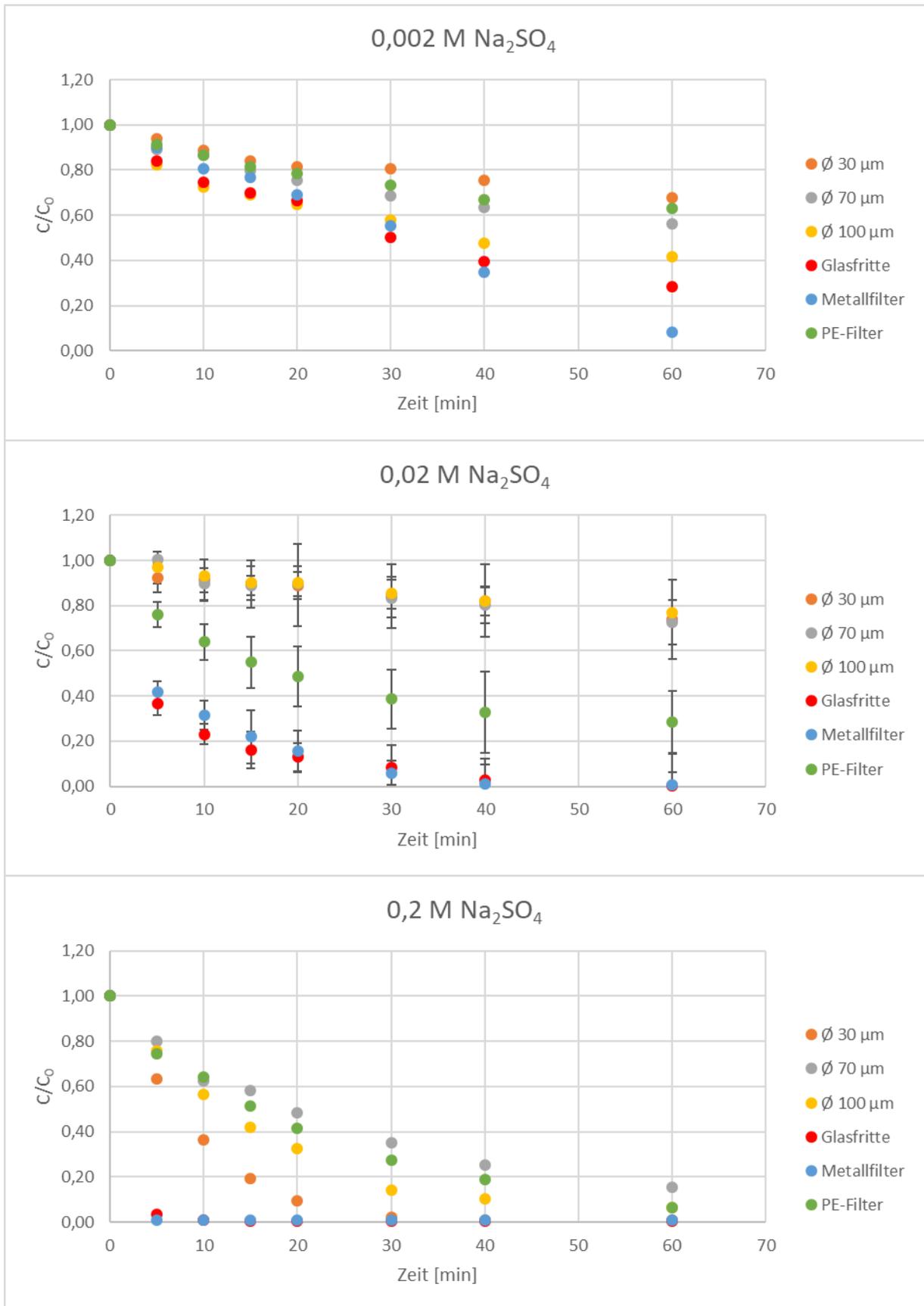


Diagramm 1: Vergleich der ABE von 6:2-FTS bei verschiedenen Böden und Ionenstärken (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 145 mL; Gasfluss 150 mL/min; n = 3). Fehlerbalken sind im mittleren Diagramm exemplarisch eingetragen und zur besseren Übersicht in den anderen Diagrammen weggelassen.

Die Ergebnisse zeigten eine exponentielle Abnahme der 6:2-FTS-Konzentration. Die Lochblenden wiesen die geringste Abreicherung auf. Trotz unterschiedlicher Lochdurchmesser waren die Ergebnisse der drei Lochblenden ähnlich. Die Glasfritte und der Stahl-Sinterfilter erzielten die besten Eliminationsraten. Bei der 0,2 M Na₂SO₄ betrug die Elimination nach 10 min bereits > 99 %. Die Konzentrationen lagen bei der 0,2 M Na₂SO₄ nach 10 min sowie bei der 0,02 M Na₂SO₄ nach 60 min unterhalb des Kalibrationsbereichs der LC/MS.

Da die Wiederfindungsrate unterhalb des niedrigsten Kalibrationspunkts stark anstieg und keine verlässliche Konzentrationsbestimmung erlaubte, wurde für diese Werte die niedrigste Konzentration der Kalibrierung angenommen (siehe Kapitel 4.2). Unter Berücksichtigung des Verdünnungsfaktors von 4 aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden somit Konzentrationen von $\leq 4 \mu\text{g/L}$ bestimmt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden für die beobachteten Eliminationskurven die Halbwertszeiten ermittelt. Der Konzentrationsverlauf wurde mittels Exponentialfunktion beschrieben, wobei die Konzentration c_t zum Zeitpunkt t abhängig von der Startkonzentration c_0 und einer Geschwindigkeitskonstante k war:

$$c_t = c_0 \cdot e^{k \cdot t}$$

Für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ergaben sich damit:

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

Bei der Ermittlung der Exponentialfunktionen wurde nach dem Erreichen der Bestimmungsgrenze von der LC/MS nur der jeweils erste Wert mitberücksichtigt. Weitere Messpunkte würden die beobachteten Halbwertszeiten verfälschen. Die Halbwertszeiten wurden in der folgenden Tabelle dargestellt (siehe Tabelle 10):

Tabelle 10: Halbwertszeiten der ABE mit verschiedenen Böden und Matrices (n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄ [min]	0,02 M Na₂SO₄ [min]	0,2 M Na₂SO₄ [min]
Lochblende (30 µm)	96,9 ± 0,1	130,4 ± 0,1	6,8 ± 0,1
Lochblende, (70 µm)	63,2 ± 0,1	122,9 ± 0,1	20,9 ± 0,1
Lochblende (100 µm)	40,7 ± 0,1	144,5 ± 0,1	13,3 ± 0,1
Glasfritte (10 – 16 µm)	31,5 ± 0,1	7,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2
Metallfilter (7,6 µm)	21,3 ± 0,1	7,5 ± 0,1	1,2 ± 0,4
PE-Filter (10 µm)	75,6 ± 0,1	26,8 ± 0,1	15,7 ± 0,1

Die Lochblenden wiesen, wie aufgrund der großen Gasblasendurchmesser erwartet, hohe Halbwertszeiten auf (siehe Kapitel 4.3.2). Wider Erwarten war kein eindeutiger Trend der Halbwertszeiten für die verschiedenen Lochdurchmesser ersichtlich.

Für die ABE mit Glasfritte und Metall-Sinterfilter wurden sehr ähnliche Halbwertszeiten erhalten. Insbesondere bei den feinen Gasblasen < 0,1 mm der 0,2 M Na₂SO₄ wurden sehr geringe Halbwertszeiten erhalten.

Die Ergebnisse des PE-Filters befanden sich in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen. Insgesamt zeigten somit die Glasfritte und der Stahl-Sinterfilter die höchsten Effizienzen für die ABE.

4.5 Aerosolbasierte Eliminierung an einer großen Glasfritte

Bei den zuvor durchgeführten Versuchen stellte sich neben der Stahlfritte die Glasfritte als Option für eine effiziente Gasblasenbildung heraus. Zum Upscaling der Apparatur wurde daher eine Glasfritte mit größerer Oberfläche als Aerosolerzeuger eingesetzt. Die Möglichkeiten eines solchen Upscaling waren jedoch begrenzt. Zum Beispiel ergäben sich aus den in Kapitel 4.4 ermittelten Daten bei Abwasservolumina von 10 bzw. 100 L Aerosolerzeuger mit Durchmessern von ca. 40 bzw. 130 cm. Da bei solchen Dimensionen keine ausreichende Abtragung des Aerosols stattfinden könnte, ist ein Umstieg vom Batchprozess auf eine kontinuierliche ABE-Behandlung sinnvoll.

Es wurde ein Aerosolerzeuger mit Glasfritte (\varnothing 10 cm, Höhe 4 cm, Volumen 300 mL, 16 – 40 μ m Porendurchmesser) als Boden zur Gasblasenerzeugung verwendet. Da für Glasfritte und Metallfilter in Kapitel 4.4 vergleichbare Halbwertszeiten erzielt wurden, können die Ergebnisse der Glasfritte voraussichtlich auch auf einen Aerosolerzeuger mit Metallfilterboden übertragen werden.

An diesem Aerosolerzeuger sollte der Einfluss der Ionenstärke auf die 6:2-FTS-Eliminierung anhand der 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na_2SO_4 -Lösungen untersucht werden. Die Ergebnisse wurden im folgenden Diagramm dargestellt (siehe Diagramm 2):

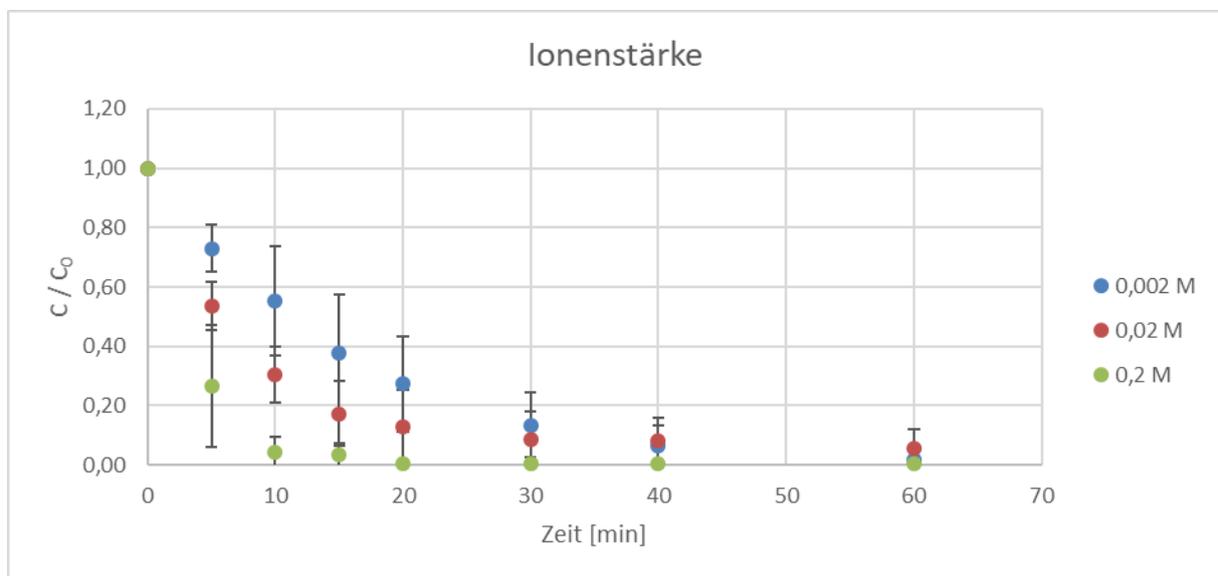


Diagramm 2: Einfluss der Ionenstärke auf die 6:2-FTS-Eliminierung (1,0 mg/L 6:2-FTS; Volumen 300 mL; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Kurvenverläufe zeigten auch am größeren Aerosolerzeuger eine schnellere Abreicherung des 6:2-FTS bei höherer Ionenstärke. Die Halbwertszeiten lagen bei $10,4 \pm 0,1$ min (0,002 M Na_2SO_4), $7,3 \pm 0,1$ min (0,02 M Na_2SO_4) bzw. $3,1 \pm 0,1$ min (0,2 M Na_2SO_4).

Weiterhin sollte an diesem Aerosolerzeuger der Einfluss des angelegten Gasflusses auf die 6:2-FTS-Eliminierung anhand einer 0,002 M und 0,2 M Na₂SO₄-Salzmatrix untersucht werden. Die Ergebnisse wurden in den folgenden Diagrammen dargestellt (siehe Diagramm 3):

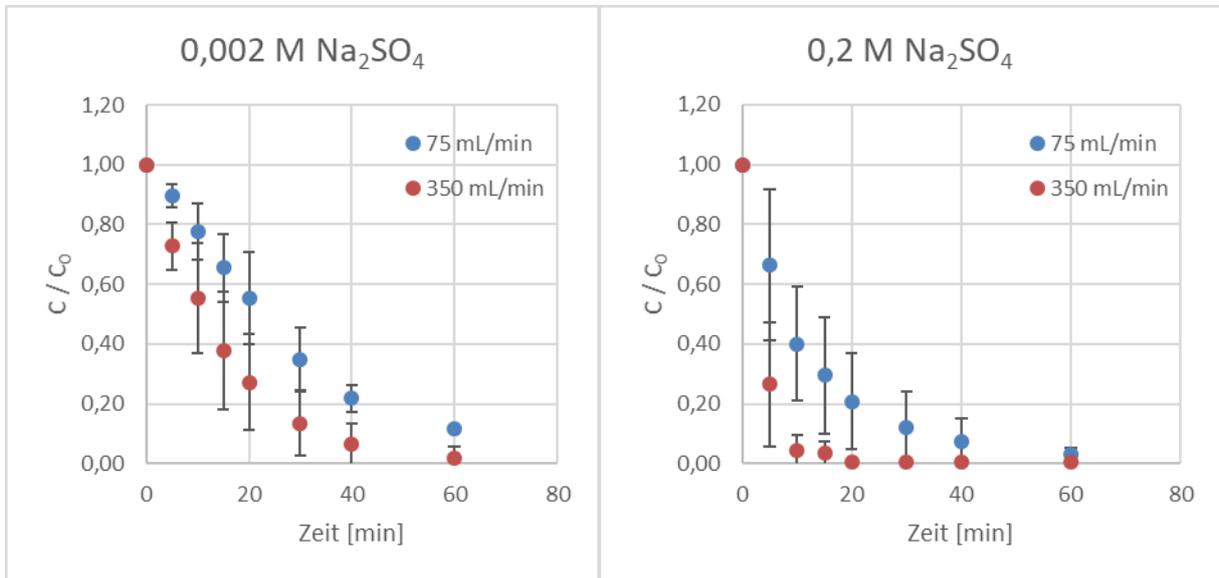


Diagramm 3: Einfluss des Gasflusses auf die 6:2-FTS-Eliminierung bei unterschiedlichen Ionenstärken (1 mg/L 6:2-FTS; Volumen 300 mL; n = 3).

Abweichend zu den vorherigen Versuchen (siehe Kapitel 4.3) wurden geringere Flussraten verwendet, da zuvor eine zum Teil störende Schaumbildung beobachtet wurde (siehe Abbildung 16). Die gemessenen Konzentrationsverläufe zeigten eine deutlich bessere Elimination des 6:2-FTS bei höherem Gasfluss. Für die 0,2 M Na₂SO₄ war dieser Effekt noch stärker als für die 0,002 M Na₂SO₄.

Damit der Vergleich der Halbwertszeiten mit den Ergebnissen aus dem vorherigen Kapitel möglich war, wurden die Flussraten auf den Gasfluss pro Fläche normiert. Es ergaben sich die folgenden Halbwertszeiten (siehe Tabelle 11):

Tabelle 11: Einfluss des Gasflusses auf die 6:2-FTS-Eliminationsrate (n = 3).

	Halbwertszeit 0,002 M Na ₂ SO ₄ [min]	Halbwertszeit 0,2 M Na ₂ SO ₄ [min]
1,84 mL/min·cm ²	19,5 ± 0,1	10,9 ± 0,1
4,28 mL/min·cm ²	10,4 ± 0,1	3,1 ± 0,2
7,63 mL/min·cm ²	31,5 ± 0,1*	1,3 ± 0,2*

*Werte mit einer kleineren Glasfritte (siehe Kapitel 4.3)

Die Ergebnisse zeigten wie erwartet, dass bei höheren Gasflussraten die Elimination des 6:2-FTS schneller verlief. Dies war anhand der erhöhten Aerosolproduktion durch zusätzlich in der Versuchslösung gebildete Gasblasen zu erklären. Bei sehr hohen Gasflüssen wurde für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung ein starker Anstieg der Halbwertszeit auf 31,5 min festgestellt. Zudem wurde während den Versuchen eine Schaumbildung beobachtet, welche möglicherweise die Aerosolbildung und somit die Eliminationsgeschwindigkeit verringerte. Zur Vermeidung einer Schaumbildung wurden daher für die folgenden Versuche Gasflüsse von 4,28 mL/min·cm² eingestellt.

Die Schaumbildung zu Versuchsbeginn wurde bevorzugt bei der 0,002 M und der 0,02 M Na₂SO₄-Lösung beobachtet. Diese stieg bei sehr hohen Gasflüssen signifikant an. Weiterhin führten hohe Tensidkonzentrationen ebenfalls zu mehr Schaum (siehe Kapitel 4.12.2).

Davon abweichend verhielt sich die 0,2 M Na₂SO₄-Lösung. Hier war zu Beginn des ABE-Prozesses nahezu keine Schaumbildung vorhanden. Erst gegen Ende der Elimination bildete sich eine dichte Schaumdecke aus. Sowohl der Gasfluss als auch die Tensidkonzentration hatten bei der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nur einen geringen Einfluss.

4.6 6:2-FTS-Elimination im quasi-kontinuierlichen Verfahren

4.6.1 Aufbau der Apparatur zur quasi-kontinuierlichen ABE

Um größere Volumina mittels ABE behandeln zu können, wurde zunächst eine einfache Apparatur aufgebaut (siehe Abbildung 19). Damit erfolgte erstmals eine quasi-kontinuierliche Behandlung eines größeren Vorratsvolumens.

Der Versuchsaufbau bestand aus einem Vorratsgefäß mit Hahn, von welchem aus die Vorratslösung in den Aerosolerzeuger dosiert wurde. Über eine Schlauchpumpe wurde die behandelte Lösung wieder zurück in den Vorratsbehälter gefördert. Die Ansaugung der Pumpe erfolgte ca. 3 mm unterhalb der Ränder des Aerosolerzeugers, sodass sich eine Füllhöhe von 4 cm ergab. Die Förderleistung der Pumpe wurde höher eingestellt als der Zufluss aus dem Vorrat. Somit wurde eine konstante Füllhöhe des Aerosolerzeugers sichergestellt, ohne dass dieser überlaufen konnte.

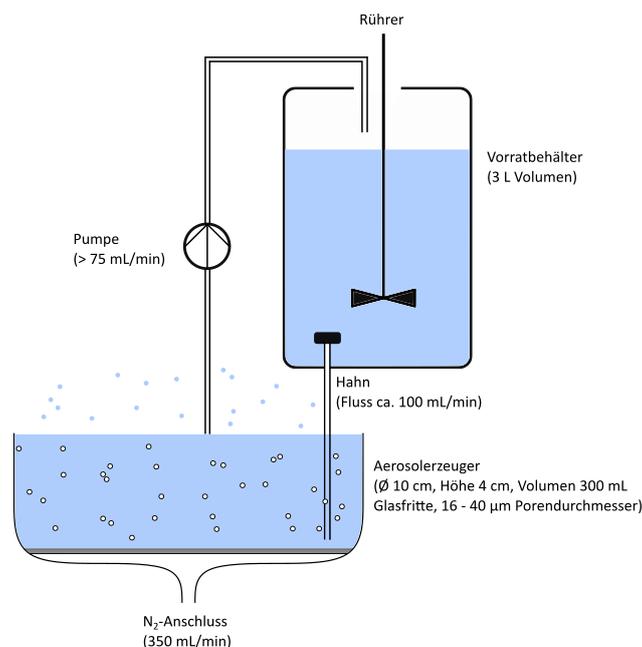


Abbildung 19: Schema der ABE mit Vorratsbehälter im quasi-kontinuierlichen Verfahren.

4.6.2 ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren

Es wurden jeweils Gesamtlösungsvolumina von 3 L angesetzt. Davon befanden sich 10 % im Aerosolerzeuger. Der Zufluss aus dem Vorratsbehälter lag bei etwa 100 mL/min. Dementsprechend wurde die Lösung im Aerosolerzeuger etwa 20 × pro Stunde ausgetauscht bzw. etwa 2 × pro Stunde aus dem Vorratsbehälter umgewälzt. Die gesamte ABE-Behandlungsdauer betrug 6 h. Zunächst wurde wieder der Einfluss der Ionenstärke anhand von 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na₂SO₄-Lösungen auf die quasi-kontinuierliche PFT-Elimination betrachtet (siehe Diagramm 4):

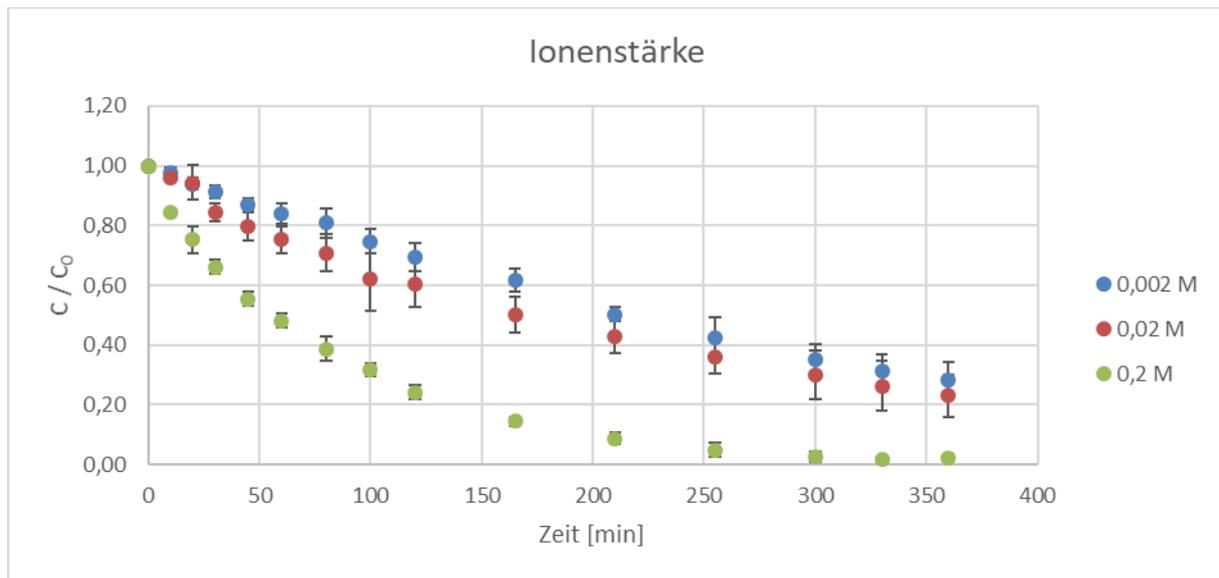


Diagramm 4: Einfluss der Ionenstärke (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Wie erwartet zeigten die Ergebnisse eine schnellere Abreicherung des 6:2-FTS bei höheren Ionenstärken. Die Halbwertszeiten lagen bei $205,0 \pm 0,1$ min (0,002 M Na₂SO₄), $169,9 \pm 0,1$ min (0,02 M Na₂SO₄) und $59,2 \pm 0,1$ min (0,2 M Na₂SO₄). Die niedrige und die mittlere Ionenstärke verhielten sich deutlich ähnlicher im Vergleich zu der hohen Ionenstärke. Auffällig war, dass die Halbwertszeiten im Vergleich zu den Versuchen ohne Vorratslösung 20 × höher ausfielen, obwohl nur das 10-fache Volumen eingesetzt wurde (siehe Tabelle 11). Da der Gasfluss konstant gehalten wurde und keine weiteren Änderungen vorgenommen wurden, mussten die Halbwertszeiten von weiteren Parametern beeinflusst worden sein. Die Ursache war wahrscheinlich ein Konzentrationsgefälle zwischen dem Aerosolerzeuger und dem Vorratsvolumen (siehe Kapitel 4.11.1).

Um die Ergebnisse der ABE zu verbessern, wurde ein horizontaler Luftstrom zum Abtransport des entstandenen Aerosols über dem Aerosolerzeuger angelegt. Dadurch wurde der Rückfall

von mit 6:2-FTS angereicherten Aerosoltröpfchen, insbesondere Jet Drops, in die Versuchslösung verringert. Zur Erzeugung des Luftstroms wurde ein 120 mm PC-Lüfter mit einem Fördervolumen von ca. 105 m³/h eingesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit über dem Aerosolerzeuger lag bei etwa 1,9 m/s.

Neben einem horizontalen Luftstrom, welcher das Aerosol seitlich abtransportierte, sollte die Verwendung eines vertikalen Luftstroms untersucht werden. Dieser sollte das entstehende Aerosol von der Lösungsoberfläche nach oben hin wegtransportieren. Dazu wurde der Ventilator mittig über der Glasfritte positioniert. Die erhaltenen Eliminationskurven wurden im folgenden Diagramm dargestellt (siehe Diagramm 5):

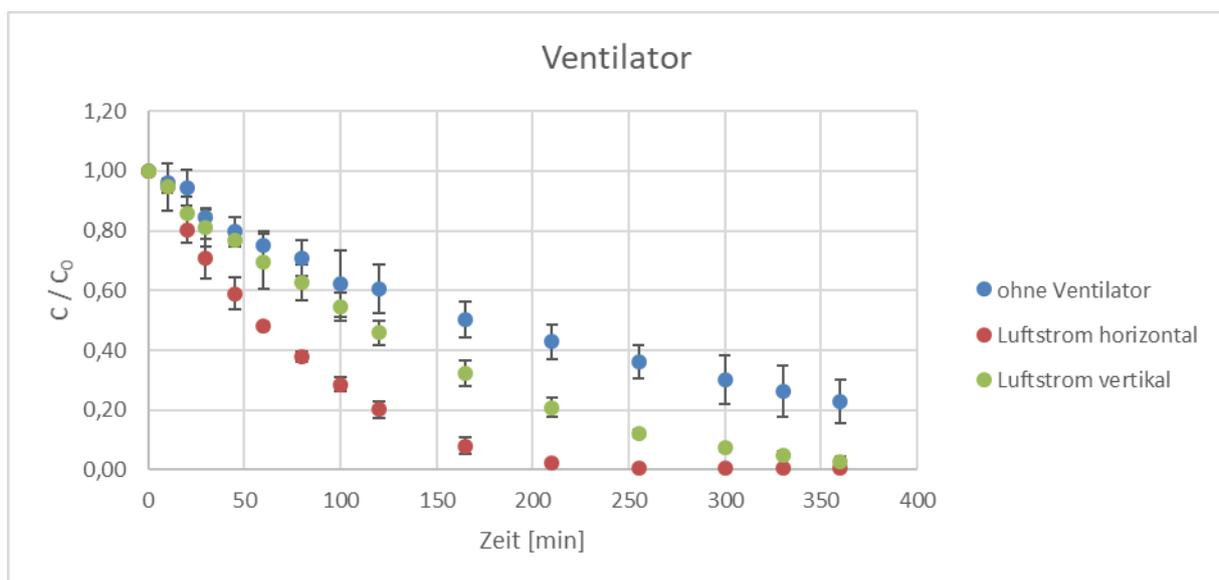


Diagramm 5: Einfluss eines Ventilators auf die ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na₂SO₄; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Eliminationsverläufe beider Versuche mit Lüfter zeigten eine deutlich schnellere Abreicherung im Vergleich ohne Luftstrom. Die Halbwertszeiten ohne Einsatz des Ventilators lagen bei 169,9 ± 0,1 min, für den vertikalen Luftstrom bei 79,8 ± 0,1 min und für den horizontalen Luftstrom bei 43,6 ± 0,1 min.

Wie zu erwarten erzielte der horizontale Luftstrom eine schnellere 6:2-FTS-Abnahme im Vergleich zum vertikalen Luftstrom. Eine Erklärung hierzu boten möglicherweise sowohl das Strömungsprofil des Lüfters über dem Aerosolerzeuger als auch die Aerosolentstehung. Da sich an den Rändern des Aerosolerzeugers eine Schaumschicht ausbildete, entstand das meiste Aerosol in der Mitte der Lösungsoberfläche. Bei einem vertikalen Luftstrom war dieser Luftstrom allerdings an den Rändern des Aerosolerzeugers am stärksten und in der Mitte vergleichsweise gering. Daher verlief beim vertikalen Luftstrom der Abtransport des Aerosols

schlechter, sodass ein Teil des Aerosols wieder zurück in die Lösung fiel. Insgesamt resultierte aus einer Anordnung des Lüfters oberhalb der Lösungsoberfläche mit vertikalen Luftstrom eine weniger effektive Abtragung des Aerosols.

Auch ein horizontaler Luftstrom kann Nachteile haben, insbesondere bei sehr großen Aerosolerzeugerdurchmessern. Dort können die entstehenden Aerosoltröpfchen, vor allem größere Jet-Drops, möglicherweise nicht ausreichend vom Luftstrom abtransportiert werden, sodass diese bei weiten Wegstrecken wieder in die Versuchslösung zurückfallen.

Insgesamt konnten beide Luftströme die benötigte Dauer der ABE-Behandlung durch effizientere Abtragung von entstehendem Aerosol deutlich verringern. Zu erwarten war aber auch ein größerer Austrag an Versuchslösung. Daher wurde im Folgenden die abgetragene Aerosolmenge bilanziert (siehe Tabelle 12):

Tabelle 12: Vergleich der abgetragenen Aerosolmengen nach 6 h Versuchsdauer bei einer quasi-kontinuierlichen ABE und Normierung der ausgetragenen Lösungsmenge auf die Halbwertszeit $t_{1/2}$ (n = 3).

	Verlust Vorratslösung [g]	Verlust Vorratslösung [%]	Normiert auf Halbwertszeit [g/$t_{1/2}$]
0,002 M Na ₂ SO ₄ (ohne Ventilator)	229 ± 4	7,6 ± 0,1	130,4 ± 0,0
0,02 M Na ₂ SO ₄ (ohne Ventilator)	218 ± 6	7,3 ± 0,2	102,9 ± 0,0
0,2 M Na ₂ SO ₄ (ohne Ventilator)	273 ± 16	9,1 ± 0,5	44,9 ± 0,1
0,02 M Na ₂ SO ₄ (horizontaler Luftstrom)	504 ± 15	16,8 ± 0,5	61,0 ± 0,1
0,02 M Na ₂ SO ₄ (vertikaler Luftstrom)	468 ± 12	15,6 ± 0,4	103,7 ± 0,1

Ein Vergleich der Versuchsdaten ohne Luftstrom zeigte zunächst, dass bei der 0,002 M und 0,02 M Na₂SO₄-Matrix weniger Aerosol abgetragen wurde als bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung. Es musste jedoch der Eliminationsgrad des 6:2-FTS berücksichtigt werden, da die Elimination bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung bei Versuchsende deutlich weiter fortgeschritten war. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die ausgetragenen Aerosolmengen auf die Halbwertszeiten normiert. Diese zeigten, dass bei der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix wesentlich weniger Aerosol pro Halbwertszeit abgetragen wurde. Diese Beobachtung stimmte mit weiteren Versuchsergebnissen überein (siehe Kapitel 4.10).

Bei Verwendung des Ventilators wurde viel mehr Aerosol abgetragen. Unter Berücksichtigung der normierten ausgetragenen Aerosolmenge war anhand der 0,02 M Na₂SO₄-Matrix jedoch ersichtlich, dass diese pro Halbwertszeit bei dem horizontalen Luftstrom geringer ausfiel. So lag das normierte, ausgetragene Aerosolvolumen ohne Ventilator bei 102,9 ± 0,0 g, bei horizontalem Luftstrom hingegen nur bei 61,0 ± 0,1 g. Wahrscheinlich wurden die leichteren, stärker angereicherten Film Drops vom Luftstrom besser abgetragen. In dem Versuch ohne Ventilator hingegen waren wahrscheinlich vorrangig Jet Drops für die Elimination des 6:2-FTS verantwortlich. Insgesamt erschien somit die Verwendung eines Luftstroms zur Abführung des Aerosols sowohl für eine effizientere Eliminierung als auch zur Abtragung von möglichst geringen Aerosolmengen vorteilhaft.

Dies war insbesondere für die Weiterentwicklung der ABE interessant, da ein Recycling des 6:2-FTS als aufgefangenes Konzentrat vorgesehen war. Um das Volumen an Recyclinglösung möglichst gering zu halten, waren hohe Konzentrationen bzw. geringe ausgetragene Aerosolmengen gewünscht. Unter Berücksichtigung der im Vorrat verbliebenen 6:2-FTS-Konzentration sollten erste Abschätzungen zu den PFT-Konzentrationen im Konzentrat sowie den entsprechenden Anreicherungsfaktoren getroffen werden. Die Konzentrationen der PFTs im Konzentrat c_K ergaben sich aus der Startkonzentration c_0 , dem Startvolumen V_0 , der Endkonzentration c_{360} nach 360 min, dem Endvolumen V_{360} nach 360 min sowie dem Verlust an Vorratslösung V_K , welches dem theoretischen Konzentratvolumen nach 360 min entsprach:

$$c_A = \frac{c_0 \cdot V_0 - c_{360} \cdot V_{360}}{V_K}$$

Aus den Aerosolkonzentrationen ließen sich die Anreicherungsfaktoren k_A des Aerosols berechnen:

$$k_A = \frac{c_A}{c_0}$$

Die berechneten Werte wurden in Tabelle 13 angegeben:

Tabelle 13: Berechnete Anreicherung im Aerosol bei der quasi-kontinuierlichen ABE (n = 3).

	6:2-FTS Start	6:2-FTS Ende	Anreicherung im Aerosol	
	[$\mu\text{g/L}$]	[$\mu\text{g/L}$]	[mg/L]	Faktor
0,002 M Na_2SO_4 (ohne Ventilator)	$608,0 \pm 130,7$	$177,3 \pm 62,3$	5,8	9,5
0,02 M Na_2SO_4 (ohne Ventilator)	$740,7 \pm 61,7$	$169,8 \pm 52,8$	8,0	10,9
0,2 M Na_2SO_4 (ohne Ventilator)	$714,6 \pm 180,3$	$13,8 \pm 8,8$	7,7	10,8
0,02 M Na_2SO_4 (horizontaler Luftstrom)	$629,8 \pm 27,7$	$< 4,0 \pm 0,0$	3,7	5,9
0,02 M Na_2SO_4 (vertikaler Luftstrom)	$645,5 \pm 24,4$	$16,7 \pm 13,0$	4,1	6,3

Für die Versuche ohne Ventilator wurden Anreicherungen des 6:2-FTS im Aerosol um einen Faktor 10 mit Konzentrationen von 6 – 8 mg/L berechnet. Die Versuche mit Verwendung eines Ventilators wiesen eine geringere Anreicherung um einen Faktor 6 auf. Zu beachten war hier jedoch der höhere Eliminationsgrad. Bis der Versuch ohne Ventilator einen ähnlichen Eliminationsgrad erreicht hätte, würde sich der Anreicherungsfaktor dort noch verringern. Weiterhin sollte der Einfluss der Menge an Versuchslösung untersucht werden. Dadurch sollte ermittelt werden, wie sich die ABE im kontinuierlichen Prozess ohne Änderungen an der Versuchsanordnung verhielt. Es wurde das doppelte Volumen an Versuchslösung eingesetzt. In folgendem Diagramm wurden die Ergebnisse dargestellt (siehe Diagramm 6):

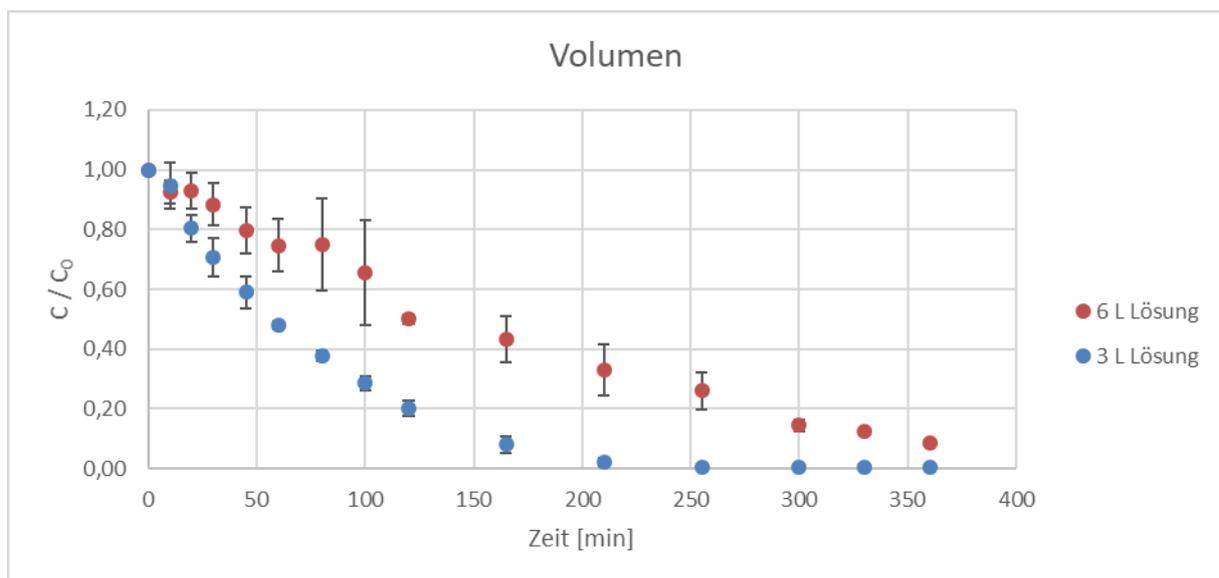


Diagramm 6: Einfluss des Startvolumens auf die ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na_2SO_4 ; Umrührrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3; horizontaler Luftstrom).

Die Ergebnisse zeigten wie erwartet eine langsamere Abreicherung bei Erhöhung der Versuchsmenge. Die Halbwertszeit des Versuchs mit 6 L Versuchsmenge war mit $114,4 \pm 0,1$ min gegenüber der Halbwertszeit von $43,6 \pm 0,1$ min für den Versuch mit 3 L etwa $2,6 \times$ höher. Dementsprechend lag kein linearer Zusammenhang zwischen Vorratsvolumen und benötigter Behandlungszeit vor. Da neben der Erhöhung des Vorratsvolumens keine Parameterveränderungen vorgenommen wurden, mussten die Halbwertszeiten von weiteren Parametern beeinflusst worden sein. Eine Ursache war wahrscheinlich eine nicht ausreichende Umwälzungsrate zwischen Aerosolerzeuger und Vorratsbehälter (siehe Kapitel 4.11.1). Die Umwälzungsrate des gesamten Vorratsvolumens sank von $2 \times$ pro Stunde auf $1 \times$ pro Stunde herab. Gleichzeitig war die ABE im Aerosolerzeuger weiter fortgeschritten und es ergab sich ein Konzentrationsgefälle. Aufgrund der geringeren Konzentration des 6:2-FTS im Aerosolerzeuger verringerte sich die pro Zeiteinheit ausgetragene PFT-Menge und somit die Effizienz der ABE.

4.7 6:2-FTS-Elimination am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

4.7.1 Aufbau der ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Basierend auf dem Aufbau des quasi-kontinuierlichen ABE-Verfahrens wurden erste Versuche mit einem Aerosolabscheider durchgeführt. Dazu wurde ein Strömungskanal aus einer kastenförmigen Polystyrol-Glasapparatur um die Glasfritte herum angeordnet. Am Anfang des Strömungskanals befand sich ein 120 mm PC-Gehäuselüfter zur Erzeugung eines Luftstroms. Die Strömungsgeschwindigkeit lag bei etwa 1,9 m/s, was einem Fördervolumen von ca. 105 m³/h entspricht. Am Ende des Strömungskanals war ein mehrlagiges Aluminiumgitter (Maschenweite 1,19 × 1,59 mm, Drahtstärke 0,22 mm) angeordnet. Das Aerosol sollte dort abgeschieden und gesammelt werden.

Vor dem Gitter war eine Verengung eingebaut, um die Strömungsgeschwindigkeit des Luftstroms zu erhöhen (siehe Abbildung 20). Dadurch sollte die Flugeschwindigkeit der Aerosoltröpfchen, insbesondere der Film-Drops, erhöht werden. Ziel war es, dass die Aerosolpartikel eine höhere kinetische Energie und somit eine geringere Ablenkung erhielten. Während das Gas die Gitterstäbe des Aerosolabscheiders umströmen konnte, prallten die Aerosoltröpfchen aufgrund der höheren Trägheit mit größerer Wahrscheinlichkeit auf die Gitterstäbe des Aerosolabscheiders und wurden dort abgeschieden.^{116,132} Somit sollte durch die Verengung die Abscheideleistung des Aerosolabscheiders erhöht werden. Die erzielte Anströmgeschwindigkeit lag bei einem Wert < 4 m/s und somit in einem üblichen Bereich.¹²⁰ Es war kein Durchbruch des Aerosols aufgrund einer zu hohen Anströmgeschwindigkeit bzw. ein Abreißen von bereits abgeschiedenem Aerosol zu erwarten.¹²⁰

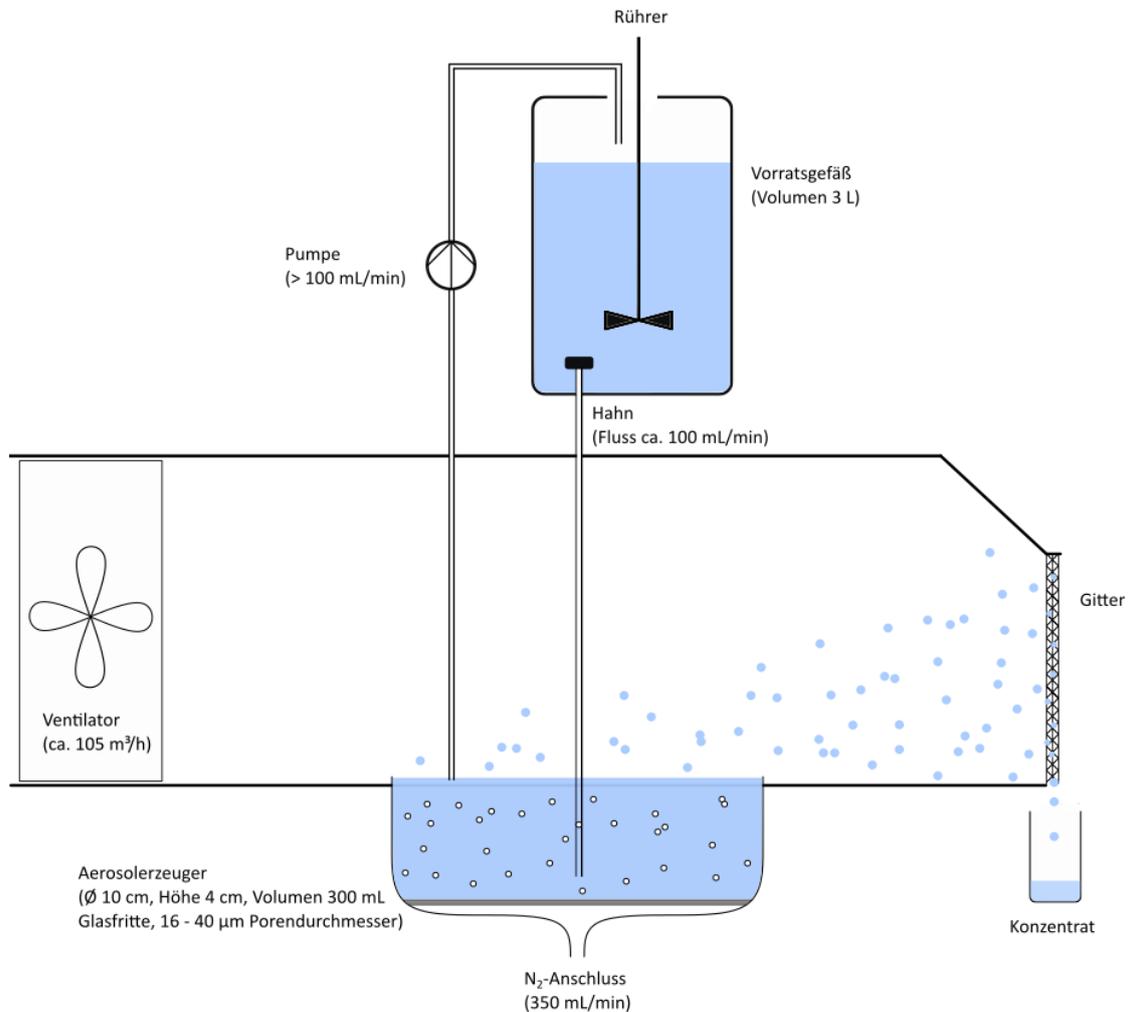


Abbildung 20: Schema der ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.

Es wurde das Strömungsverhalten des Luftstroms in der Apparatur untersucht. Dazu wurde mittels Trockeneis in Wasser ein Nebel erzeugt und dieser vom Ventilator angesaugt. Anhand des Nebels waren eine spiralförmige Luftbewegung am Lüfter und starke Turbulenzen an der Verengung im hinteren Bereich der Apparatur zu beobachten. Diese sorgten dafür, dass die Aerosoltröpfchen nicht nur am Gitter, sondern auch an der Decke, den Wänden, dem Boden sowie an der Verengung der Apparatur abgeschieden wurden.

4.7.2 ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

An der Apparatur wurde die ABE von 6:2-FTS mit den gleichen Parametern wie in Kapitel 4.6 durchgeführt. Es wurden die folgenden Ergebnisse erhalten (siehe Diagramm 7):

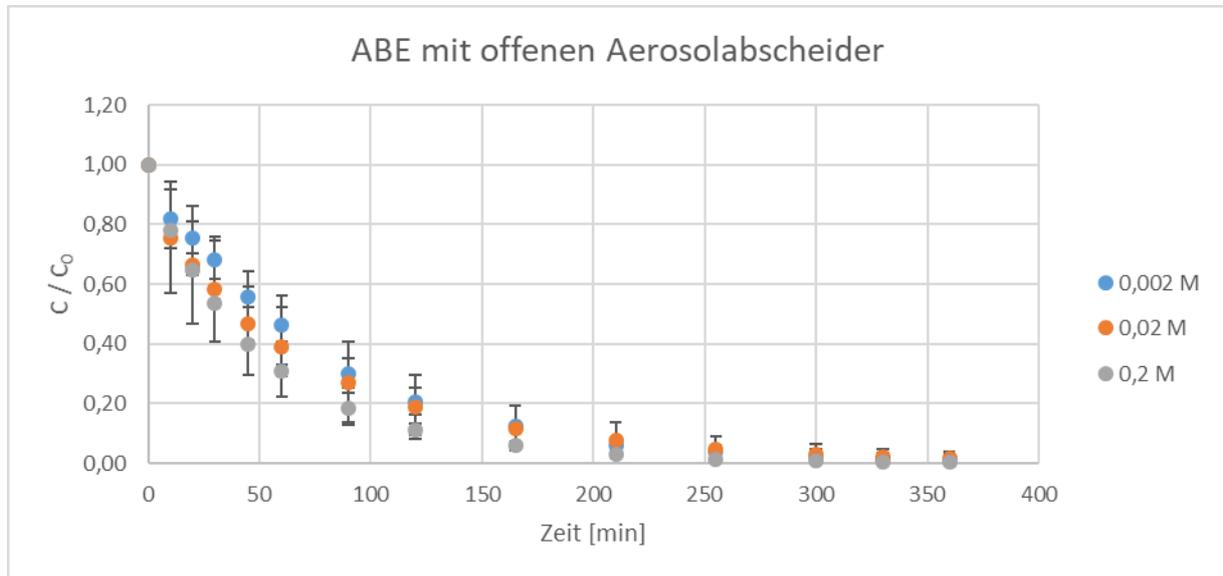


Diagramm 7: Einfluss der Ionenstärke auf die ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Es ergaben sich Halbwertszeiten von $59,5 \pm 0,1$ min (0,002 M Na_2SO_4), $54,5 \pm 0,1$ min (0,02 M Na_2SO_4) und $44,6 \pm 0,1$ min (0,2 M Na_2SO_4). Somit zeigten die Versuche wieder den gleichen Trend einer schnelleren Abreicherung bei höheren Ionenstärken (siehe Kapitel 4.4, 4.5 und 4.6.2). Ein Vergleich des Eliminationsverlaufs mit und ohne Aerosolabscheider wurde in folgendem Diagramm für die 0,02 M Na_2SO_4 -Matrix gegeben (siehe Diagramm 8):

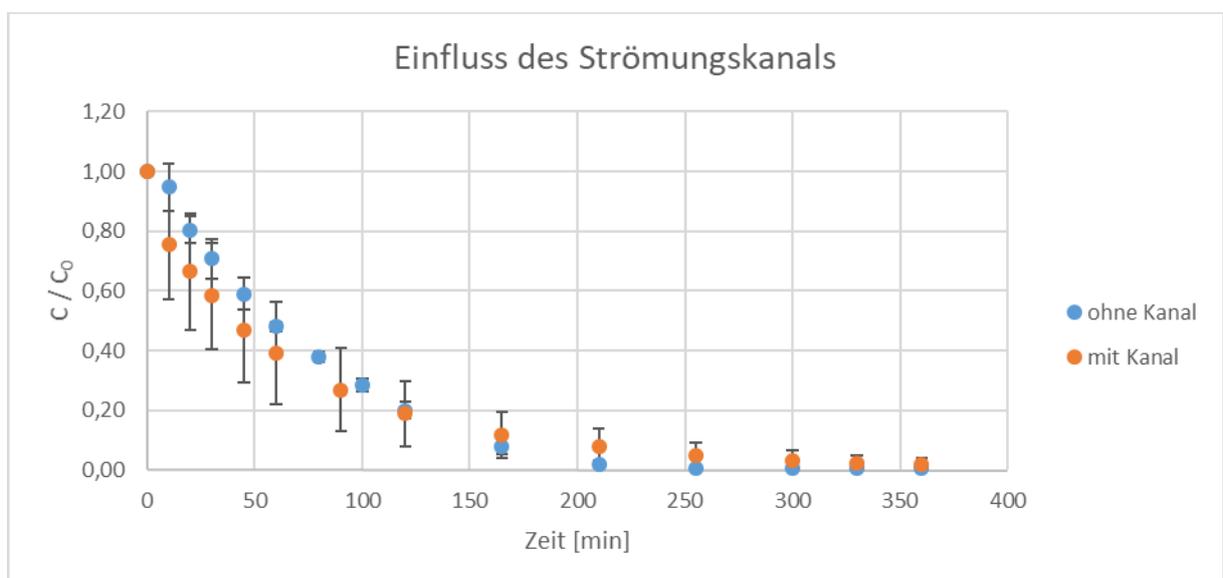


Diagramm 8: Vergleich der 6:2-FTS-Elimination mit und ohne Verwendung des offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na_2SO_4 ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Elimination verlief mit Aerosolabscheider etwas langsamer als ohne Abscheider. Die Halbwertszeiten lagen bei $43,6 \pm 0,1$ min ohne und $59,5 \pm 0,1$ min mit Aerosolabscheider. Diese geringere Eliminationsrate war anhand von mehreren Effekten zu erklären. Das Gitter verringerte die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms, so dass das Aerosol langsamer abgetragen wurde. Dadurch konnten vermehrt größere Jet-Drops wieder in die Versuchslösung zurücktropfen. Außerdem konnte während des Versuchs eine Abscheidung von hochspritzenden Aerosolpartikeln an der Decke beobachtet werden. Von dort tropfte ein Teil wieder in die Versuchslösung zurück, sodass ein Rückeintrag von 6:2-FTS stattgefunden hat.

Zur weiteren Untersuchung wurde daher der Einfluss des Luftstroms untersucht. Dazu wurde das Fördervolumen des Lüfters mittels Drehpotentiometer von standardmäßig $105 \text{ m}^3/\text{h}$ auf $55 \text{ m}^3/\text{h}$ heruntergeregelt. Somit sank die Geschwindigkeit des Luftstroms von etwa $1,9 \text{ m/s}$ auf ca. $1,0 \text{ m/s}$. In folgendem Diagramm wurde ein Vergleich der Eliminationsverläufe anhand der $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Matrix gegeben (siehe Diagramm 9):

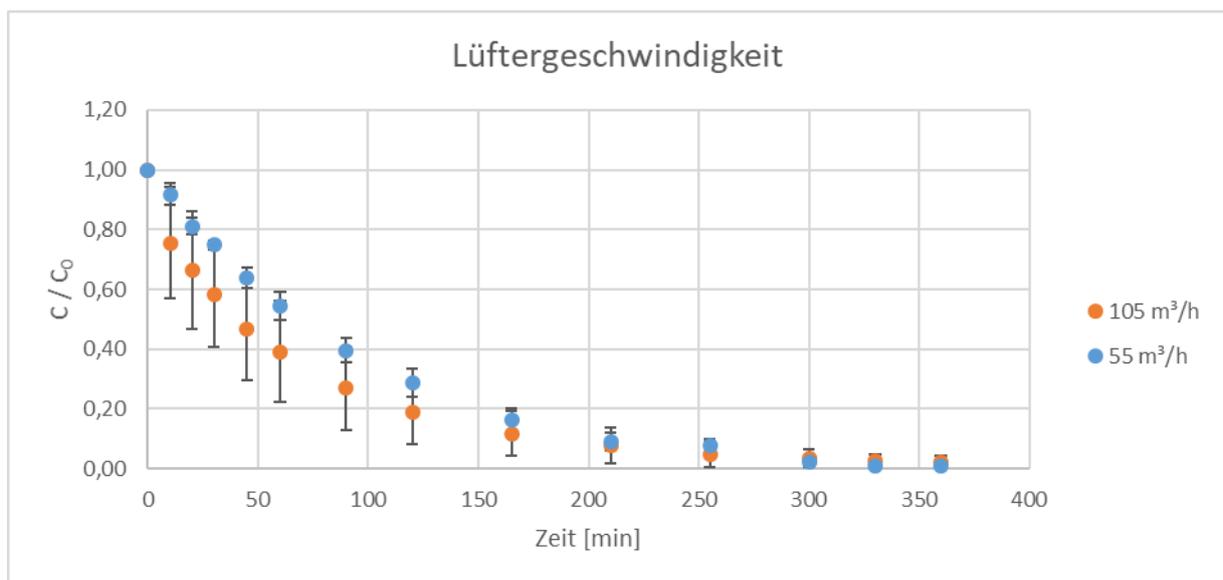


Diagramm 9: Einfluss der Lüftergeschwindigkeit bei Verwendung des offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider ($0,5 \text{ mg/L}$ 6:2-FTS; $0,02 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$; Volumen 3 L ; Umwälzrate 100 mL/min ; Gasfluss 350 mL/min ; $n = 3$).

Der Vergleich der Eliminationskurven zeigte einen langsameren Eliminationsverlauf bei geringerem Luftstrom. Somit war ein Einfluss des Luftstroms auf die Eliminationsrate gegeben. Die Halbwertszeiten von $55,6 \pm 0,1$ min für $105 \text{ m}^3/\text{h}$ im Vergleich zu $60,9 \pm 0,1$ min für $55 \text{ m}^3/\text{h}$ zeigten jedoch, dass der Einfluss eher gering war. Dementsprechend lag die Vermutung nahe, dass hauptsächlich das Zurücktropfen von an der Decke abgeschiedener Lösung für die geringere Eliminationsrate verantwortlich war.

4.7.3 Bilanzierung der ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Zur Beurteilung der Effizienz der Apparatur sollte eine Bilanzierung des 6:2-FTS und der eingesetzten Versuchslösung erfolgen. Dazu wurden die Masse der Startlösung, der Lösung nach Versuchsende, des Konzentrats sowie die Verdunstungsmenge bestimmt.

Für die Bestimmung der Verdunstungsmenge wurde nur die an der Frittenoberfläche verdunstende Wassermenge bei einem Luftstrom von ca. 1,9 m/s ohne Aerosolbildung berücksichtigt. Somit konnte der Anteil der an der Oberfläche verdunstenden Lösungsmenge sowie die ausgetragene Aerosolmenge bestimmt werden. Die Verdunstungsmenge lag bei $10,6 \pm 0,9$ mL/h bzw. bei $63,9 \pm 5,6$ mL über eine Versuchsdauer von 6 h (ca. 2,1 % des Gesamtvolumens). Weitere Verdunstungsvorgänge fanden an der Oberfläche der Aerosoltröpfchen sowie am Gitter statt, da dort ein deutlich größeres Oberflächen-Volumenverhältnis vorlag. Für die Bilanzierung der Versuchslösung ergaben sich die folgenden Werte (siehe Tabelle 14):

Tabelle 14: Bilanzierung der Versuchslösung nach der ABE-Behandlung bei Verwendung eines offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄	0,02 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
Vorratsmenge [%]	78,7 ± 2,4	87,3 ± 0,3	92,9 ± 1,2
Konzentratmenge [%]	6,4 ± 2,4	2,3 ± 1,1	1,0 ± 0,3
Verdunstungsmenge [%]	2,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0
Differenz [%]	12,8 ± 0,4	8,4 ± 0,9	4,1 ± 1,0

Da in Kontrollversuchen kein Einfluss der Ionenstärke auf die Verdunstungsrate festgestellt wurde, wurde für alle Salzkonzentrationen die gleiche Verdunstungsmenge angenommen. Die abgeschiedene Konzentratmenge war abhängig von der Ionenstärke und sank bei zunehmender Na₂SO₄-Konzentration (siehe Kapitel 4.10). Die Differenz beschrieb den Anteil an nicht wiedergefundenem Aerosol. Diese war auf Verdunstungsprozesse an der Aerosoltröpfchen- und Gitteroberfläche sowie durch das Abscheidegitter durchgebrochenen Aerosoltröpfchen zurückzuführen. Die Differenz stieg bei zunehmender Ionenstärke, da aufgrund von Salzablagerungen am Abscheidegitter eine größere Oberfläche entstand, an welcher Verdunstungsprozesse stattfinden konnten.

Wie bereits in Kapitel 4.6.2 festgestellt wurde, konnte auch hier ein Einfluss der Matrix auf die entstandene Aerosolmenge beobachtet werden (siehe Tabelle 14). Eine mögliche Erklärung war eine vermehrte Bildung von Jet-Drops bei niedriger Ionenstärke. Diese trugen ein höheres

Aerosolvolumen aus. Für weitere Aussagen zur Aerosolentstehung waren jedoch weitere Versuche erforderlich (siehe Kapitel 4.10).

Zur Bilanzierung des 6:2-FTS wurden die eingesetzten Mengen an 6:2-FTS zu Versuchsbeginn, im Konzentrat und der Rückstand in der Apparatur nach Versuchsende ermittelt. Für die Bilanzierung der 6:2-FTS-Rückstände wurde die Apparatur inklusive Aerosolabscheidegitter mit ausreichend Methanol und Wasser ausgespült. Die Spüllösung wurde gesammelt, eingedampft und der Rückstand in einem bekannten Volumen Wasser aufgenommen. Aus diesem erfolgte die Quantifizierung des 6:2-FTS. Es ergaben sich die folgenden Werte (siehe Tabelle 15):

Tabelle 15: Bilanzierung des 6:2-FTS nach der ABE-Behandlung bei Verwendung eines offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄	0,02 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
6:2-FTS im Vorrat [%]	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,2
6:2-FTS im Konzentrat [%]	90,9 ± 0,2	26,2 ± 9,9	24,3 ± 11,5
6:2-FTS in Apparatur [%]	0,1 ± 0,0	28,6 ± 34,9	35,7 ± 29,8
6:2-FTS Bilanz [%]	91,5 ± 0,2	55,5 ± 39,4	60,6 ± 18,9

Der verbliebene Anteil an 6:2-FTS im Vorrat war für alle Ionenstärken gering, das heißt für alle Versuchsreihen wurden Eliminationsraten > 99 % erzielt. Die Wiederfindungsraten variierten je nach Matrix stark. Für die 0,002 M Na₂SO₄-Matrix wurde eine hohe Wiederfindung > 90 % erzielt, nahezu der gesamte Anteil des 6:2-FTS konnte dabei im Konzentrat wiedergefunden werden.

Die Wiederfindungsraten bei der 0,02 M und 0,2 M Na₂SO₄-Matrix fielen deutlich geringer aus. Auffällig bei diesen Salzkonzentrationen war, dass etwa die Hälfte des wiedergefundenen 6:2-FTS in der Apparatur verblieb. Wahrscheinlich befand sich ein Großteil des in der Apparatur wiedergefundenen 6:2-FTS in den Salzablagerungen am Gitter. Dort bildete sich insbesondere bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung durch Rückstände von verdunstetem Aerosol ein dicker Salzniederschlag aus, welcher das Abscheidegitter beinahe vollständig zusetzte. Dieser Niederschlag verhinderte ein Abfließen des Aerosols und hielt somit das angereicherte 6:2-FTS in der Apparaturfraktion zurück.

Insgesamt zeigte die Bilanzierung, dass nur ein Teil des eingesetzten 6:2-FTS wiedergefunden wurde. Dies bedeutete, dass wahrscheinlich ein nicht zu vernachlässigender Teil des Aerosols durchgebrochen war und somit für die Verluste in der Gesamtbilanz verantwortlich war.

4.8 6:2-FTS-Elimination am geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider

4.8.1 Aufbau ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Basierend auf den vorherigen ABE-Versuchen am offenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider (siehe Kapitel 4.7.1) wurde eine Apparatur bestehend aus einem optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider entwickelt. Dazu sollte die Aerosoltransportluft in einer Keislaufführung geführt werden (siehe Abbildung 21).

Die Kreislaufführung sollte Schadstoffemissionen in die Umwelt durch eine Rückführung von nicht abgeschiedenen Aerosoltröpfchen reduzieren. Somit könnte in einer möglichen Wiederverwertung des Konzentrats eine höhere Recyclingquote der eliminierten PFTs erzielt werden. Zudem könnte ein erforderlicher Gaswäscher zur Chrom(VI)-Abluftreinigung der ABE-Abluft deutlich kleiner ausgelegt werden. Dieser müsste lediglich auf das Volumen der zur Gasblasenerzeugung eingesetzten Luft ausgelegt werden. Somit würden auch geringere Kosten für die innerbetriebliche Abluftreinigung anfallen und das ABE-Verfahren würde insgesamt wirtschaftlicher.

Es wurden Vorteile durch eine bessere Bilanzierung erwartet, da durch das Gitter durchbrechende Aerosoltröpfchen ebenfalls im Kreislauf geführt wurden und nicht verloren gehen konnten (siehe Kapitel 4.7.3). Außerdem sollte durch eine höhere Wassersättigung der Luft eine geringere Verdunstung des abgeschiedenen Aerosols am Aerosolabscheider erzielt werden. Somit sollten auch die Salzablagerungen am Gitter verringert werden.

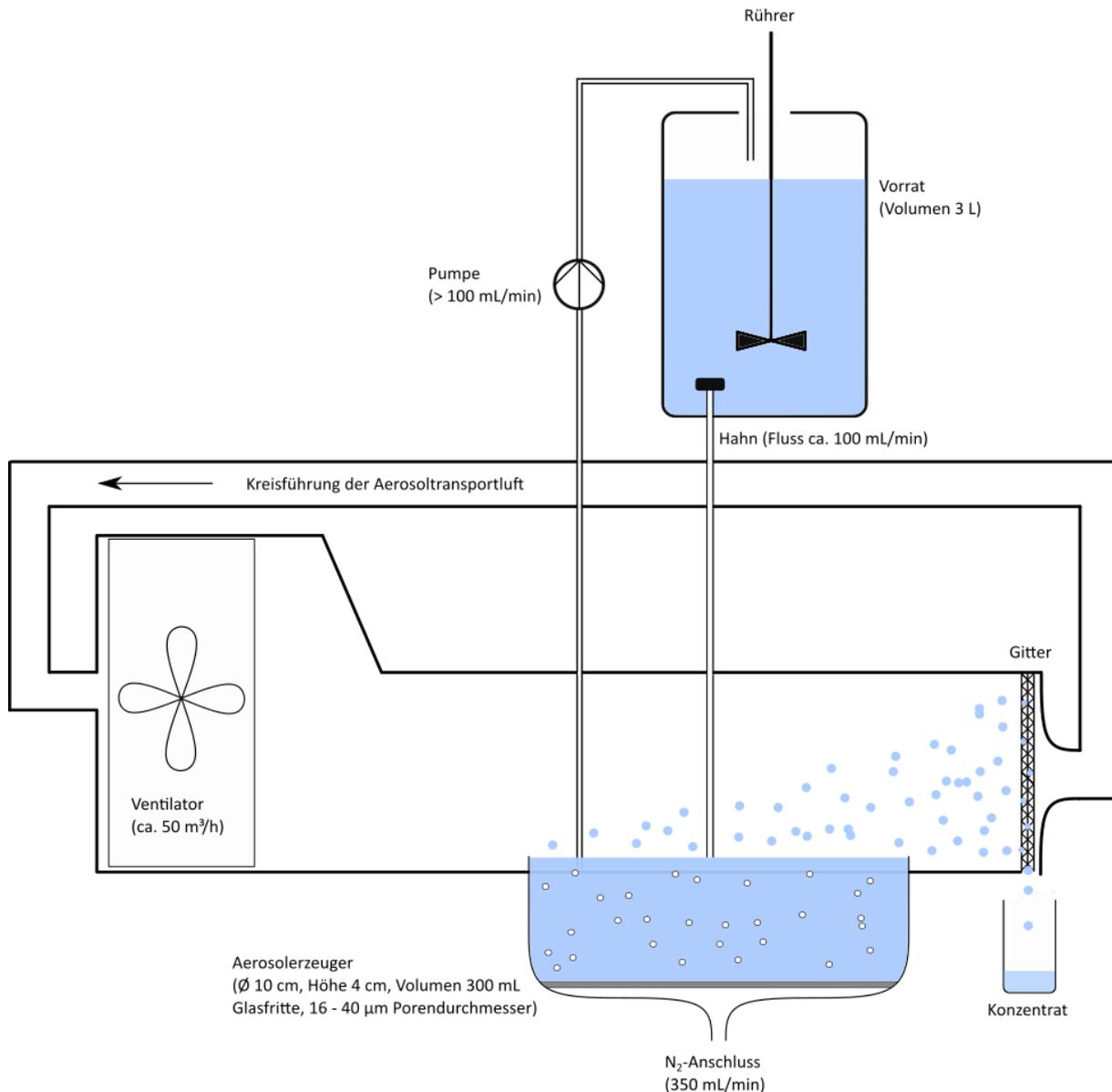


Abbildung 21: Schema der ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.

Für die Apparatur wurden die folgenden Kennzahlen bestimmt:

- Das Gesamtvolumen der geschlossenen Apparatur betrug, inklusive der Rohre zur Kreislaufführung, ca. 5,4 L.
- Das zugeführte Stickstoffvolumen zur Gasblasengenerierung lag bei 21 L/h, dementsprechend wurde die Luft innerhalb der Apparatur ca. 4 × pro Stunde ausgetauscht.
- Das Fördervolumen des Lüfters betrug ca. 50 m³/h, wobei die Strömungsgeschwindigkeit über der Fritte zwischen 0,5 – 1,2 m/s lag.

Gegenüber der vorherigen Apparatur mit offenem Strömungskanal fiel die Strömungsgeschwindigkeit der Aerosoltransportluft deutlich geringer ab. Dort betrug die Geschwindigkeit ca. 1,9 m/s. Die Anströmgeschwindigkeit des Aerosolabscheiders lag somit unterhalb der üblicherweise verwendeten Geschwindigkeiten von 3 – 4 m/s, sodass insbesondere die Abscheideleistung von Film-Drops vermindert ausfallen könnte.¹²⁰

Es wurden zusätzlich die Strömungseigenschaften des Luftstroms analog zur vorherigen Apparatur mittels eines Nebels untersucht (siehe Kapitel 4.7.1). Dabei konnte eine spiralförmige Bewegung des Luftstroms im vorderen Bereich der Apparatur beobachtet werden. Auch an der Verengung des Strömungskanals sowie vor dem Gitter waren stärkere Turbulenzen zu beobachten. Die Apparatur war nahezu dicht. Nur am Gitter trat vom Trockeneis erzeugter Nebel aus, wobei aufgrund der Stickstoffzufuhr am Aerosolerzeuger ohnehin eine offene Stelle zum Druckausgleich in der Apparatur benötigt wurde. Später könnte diese Ausschleusung des überschüssigen Gases kontrolliert über einen Abluftfilter bzw. der innerbetrieblichen Chrom(VI)-Abluftreinigung erfolgen.

4.8.2 ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Die ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider wurde erneut mittels verschiedener Ionenstärken untersucht. Zur Vergleichbarkeit wurden die gleichen Versuchsparameter für die ABE gewählt wie in den vorherigen Versuchen. Es ergaben sich die folgenden Eliminationsverläufe (siehe Diagramm 10):

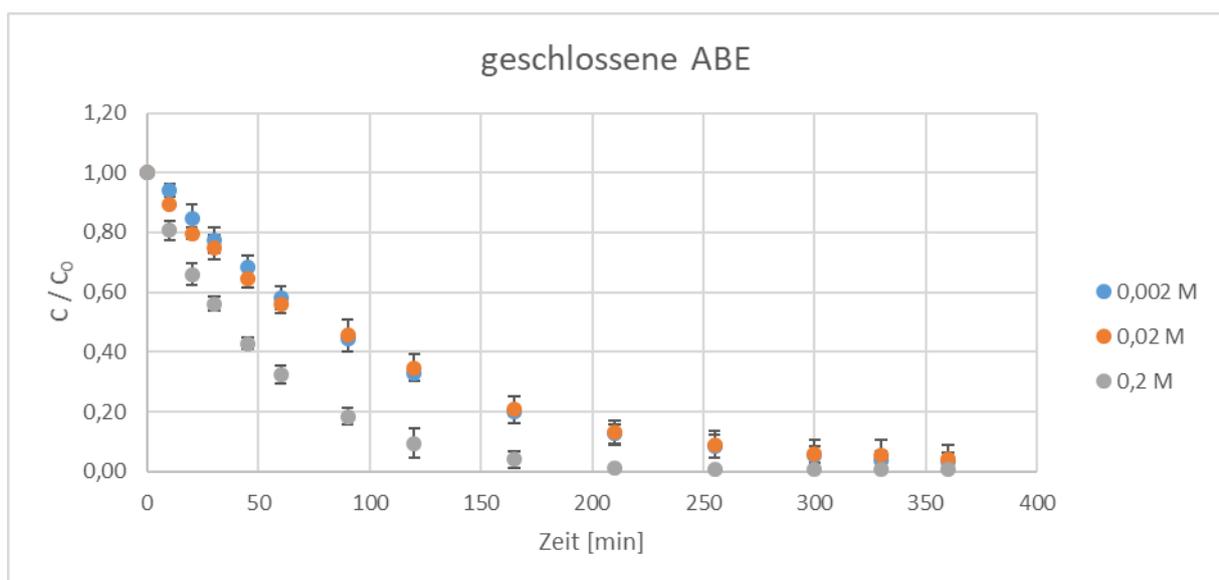


Diagramm 10: Einfluss der Ionenstärke auf die ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die 0,2 M Na₂SO₄-Matrix zeigte erneut die schnellste Elimination. Die Versuche mit der 0,002 M und der 0,02 M Na₂SO₄-Lösung verliefen ähnlich. Ein Vergleich der Halbwertszeiten mit dem offenen Aerosolabscheider zeigte, dass diese für die 0,002 M und 0,02 M Na₂SO₄-Matrix bei der geschlossenen Apparatur angestiegen sind (siehe Tabelle 16):

Tabelle 16: Vergleich der ABE-Halbwertszeiten mit offenen und geschlossenen Strömungskanal in Kombination mit einem Aerosolabscheider (n = 3).

	offene Apparatur	geschlossene Apparatur
0,002 M Na₂SO₄	59,5 ± 0,1	71,7 ± 0,1
0,02 M Na₂SO₄	54,5 ± 0,1	76,0 ± 0,1
0,2 M Na₂SO₄	44,6 ± 0,1	41,4 ± 0,1

Die gestiegenen Halbwertszeiten für die 0,002 M und 0,02 M Na₂SO₄-Lösung wurden anhand der geringeren Strömungsgeschwindigkeiten von < 1,2 m/s über dem Aerosolabscheider im Vergleich zu denen der quasi-kontinuierlichen ABE ohne Aerosolabscheider mit ca. 1,9 m/s erklärt. Aufgrund der Kreislaufführung entstand ein höherer Luftwiderstand über das gesamte System, sodass die geförderte Luftmenge und die Strömungsgeschwindigkeit geringer waren. Außerdem wurde ein deutlicher Niederschlag des Aerosols im vorderen Bereich der Apparatur beobachtet. Ein Durchbruch durch den Aerosolabscheider konnte nahezu ausgeschlossen werden, da in den Rohren zur Kreislaufführung der Luft kaum Niederschlag zu beobachten war. Lediglich im ersten 90°-Winkel der Kreislaufführung waren geringe Salzablagerungen sichtbar. Dementsprechend musste ein Teil des Aerosols durch die beobachteten Turbulenzen in den vorderen Bereich der Apparatur transportiert worden sein. Weiterhin wurde aufgrund der geringeren Höhe des Strömungskanals vermehrt Aerosol an der Decke abgeschieden, welches in die Versuchslösung zurücktropfte.

4.8.3 Bilanzierung der ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Analog zum offenen Strömungskanal sollte auch am Aufbau mit geschlossenem Strömungskanal und Aerosolabscheider eine Bilanzierung der eingesetzten 6:2-FTS-Mengen durchgeführt werden (siehe Kapitel 4.7.3). Aufgrund des geschlossenen Aufbaus waren bessere Wiederfindungsraten zu erwarten. Für die Messungen der Verdunstungsmenge des Wassers ergaben sich Werte von 7,5 ± 0,9 mL/h bzw. 44,8 ± 5,6 mL über eine Versuchsdauer von 6 h. Diese Werte waren geringer als bei der offenen Apparatur, da die Kreislaufführung

der Luft zu einer stärkeren Sättigung mit Wasser führte (siehe Tabelle 14). Somit erfolgte ein nur geringer Austausch der gesättigten Luft innerhalb der Apparatur mit der weniger stark gesättigten Umgebungsluft. Prinzipiell sollten nur aufgrund des zur Gasblasengenerierung zugeführten trockenen Stickstoffs geringe Verdunstungsmengen festgestellt werden. Dennoch war die bestimmte Verdunstungsmenge aufgrund von Undichtigkeiten der Apparatur, insbesondere an den Übergangsstellen zwischen Kreislaufführung und Strömungskanal, höher als erwartet. Für die Bilanzierung ergaben sich die folgenden Werte (siehe Tabelle 17):

Tabelle 17: Bilanzierung der Versuchslösung nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider (n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄	0,02 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
Vorratsmenge [%]			
- Geschlossen	88,2 ± 2,0	91,5 ± 5,0	94,3 ± 0,2
- Offen	78,7 ± 2,4	87,3 ± 0,3	92,9 ± 1,2
Konzentratmenge [%]			
- Geschlossen	6,8 ± 1,5	3,7 ± 0,7	2,2 ± 0,1
- Offen	6,4 ± 2,4	2,3 ± 1,1	1,0 ± 0,3
Verdunstungsmenge [%]			
- Geschlossen	1,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0
- Offen	2,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2,1 ± 0,0
Differenz [%]			
- Geschlossen	3,5 ± 1,2	3,2 ± 1,4	2,0 ± 0,1
- Offen	12,8 ± 0,4	8,4 ± 0,9	4,1 ± 1,0

In Kontrollversuchen konnte bestätigt werden, dass analog zu den vorherigen Versuchen (siehe Kapitel 4.7.3) kein Einfluss der Salzmatrix auf die Verdunstungsrate gegeben war. Die erhöhte Menge an gesammeltem Konzentrat war auf ein besseres Ablaufverhalten des am Gitter abgeschiedenen Aerosols zurückzuführen, da aufgrund einer geringeren Verdunstung weniger Salzurückstände zurückgeblieben waren. Ebenfalls war die Differenz an nicht wiedergefundener Lösungsmenge auf geringere Verdunstungsverluste zurückzuführen, welche sowohl am Gitter als auch an den Aerosolpartikeln stattfinden konnten. Diese wurden in dem für die Verdunstungsmenge bestimmten Wert nicht berücksichtigt.

Für die Bilanzierung des 6:2-FTS mit geschlossenem Strömungskanal und Aerosolabscheider ergaben sich die folgenden Werte (siehe Tabelle 18):

Tabelle 18: Bilanzierung des 6:2-FTS nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider (n = 3).

	0,002 M Na₂SO₄	0,02 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
6:2-FTS im Vorrat [%]			
- Geschlossen	3,0 ± 2,7	5,3 ± 5,0	0,6 ± 0,1
- Offen	0,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,7 ± 0,2
6:2-FTS im Konzentrat [%]			
- Geschlossen	90,3 ± 4,9	99,7 ± 25,9	59,9 ± 4,5
- Offen	90,9 ± 0,2	26,6 ± 9,9	24,3 ± 11,5
6:2-FTS in Apparatur [%]			
- Geschlossen	5,1 ± 0,5	11,6 ± 0,2	20,5 ± 4,3
- Offen	0,1 ± 0,0	28,6 ± 34,9	35,7 ± 29,8
6:2-FTS Bilanz [%]			
- Geschlossen	98,3 ± 7,1	116,6 ± 30,6	81,0 ± 5,0
- Offen	91,5 ± 0,2	55,5 ± 39,4	60,6 ± 18,9

Die Rückstände des 6:2-FTS im Vorrat betragen für die 0,002 M und die 0,02 M Na₂SO₄-Matrix 3 – 5 %, während diese mit ca. 0,5 % für die 0,2 M Na₂SO₄ deutlich geringer ausfielen. Analog zum offenen Aufbau verblieb auch hier vermutlich ein mit steigender Ionenstärke zunehmender Teil des 6:2-FTS in den Salzurückständen am Abscheidegitter. Dieser Effekt war im Vergleich zum offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider jedoch schwächer ausgeprägt, da durch die höhere Luftfeuchtigkeit weniger Verdunstung auftrat und abgeschiedenes Aerosol besser vom Gitter ablaufen konnte.

Insgesamt konnten bei geschlossenem Aufbau wesentlich bessere Wiederfindungsraten der eingesetzten PFT-Menge gefunden werden. Werte > 100 % waren auf Messungenauigkeiten der Analytik zurückzuführen. Dabei war zu beachten, dass ein großer Anteil des eingesetzten 6:2-FTS sich nach Versuchsende in der Konzentratfraktion befand. Für die Analytik musste diese Konzentratfraktion mit einem Verdünnungsfaktor von 200 sehr stark verdünnt werden, sodass sich bereits geringe Abweichungen im Analyseergebnis verhältnismäßig stark auf die Bilanzierung des 6:2-FTS auswirkten.

4.9 ABE-Behandlung von Galvanikabwässern

Die bisherigen Ergebnisse zeigten an verschiedenen Aerosolerzeugern und der kleintechnischen Laboranlage eine erfolgreiche Elimination des 6:2-FTS bei Verwendung von Lösungen mit verschiedenen Na_2SO_4 -Matrices. Als nächstes sollte eine Überprüfung des ABE-Verfahrens mit realen Galvanikabwässern erfolgen.

Für die ABE des Galvanikabwassers wurde ein optimierter, geschlossener Strömungskanal mit Aerosolabscheider (siehe Anhang, Abbildung 28) eingesetzt. In diesem waren im vorderen Bereich der Apparatur Lamellen eingebaut, um die Verwirbelungen hinter dem Lüfter zu reduzieren und den Luftstrom hinter dem Lüfter zu linearisieren. Dadurch sollten weniger Turbulenzen im Bereich vor dem Aerosolerzeuger auftreten und eine Verwirbelung des Aerosols somit vermieden werden. Zusätzlich war hinter dem Abscheidegitter ein größerer Abstand bis zur Verjüngung der Kreislaufführung eingebaut. Mit diesem Abstand sollten die an der Verjüngung beobachteten Turbulenzen erst hinter dem Aerosolabscheider auftreten und somit Verwirbelungen bei der Abtragung des Aerosols minimiert werden. Eine Kontrolle der Strömungseigenschaften mittels Nebels bestätigte die optimierten Strömungseigenschaften (siehe Kapitel 4.7.1).

Es wurde ein Langzeitversuch über 4 Tage durchgeführt. Die 6:2-FTS-Konzentration des Galvanikabwassers von 1,2 mg/L wurde durch Nachdosierung täglich neu auf die Startkonzentration eingestellt. Die Konzentration war damit etwa doppelt so hoch wie bei den zuvor untersuchten synthetischen Na_2SO_4 -Lösungen.

Zusätzlich wurde der Verlust an Versuchslösung durch Verdunstung und ausgetragenen Aerosol durch tägliche Zugabe von Galvanikabwasser wieder ausgeglichen. Dadurch sollte das Verhalten des Systems bei langen Standzeiten bzw. in einer kontinuierlichen Prozessführung untersucht werden, wie dies unter Praxisbedingungen später der Fall wäre.

Die Ionenstärke des Realabwassers lag bei ca. 0,9 und damit in der Größenordnung der höchsten Salzkonzentration entsprechend der 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix. Da die Ionenstärke nicht direkt bestimmt werden konnte, wurde diese über die Konzentrationen des Chromats CrO_4^{2-} von 3438 mg/L und dem pH-Wert von 0,5 mit SO_4^{2-} als Gegenion abgeschätzt.

Es ergaben sich die folgenden Eliminationsverläufe (siehe Diagramm 11):

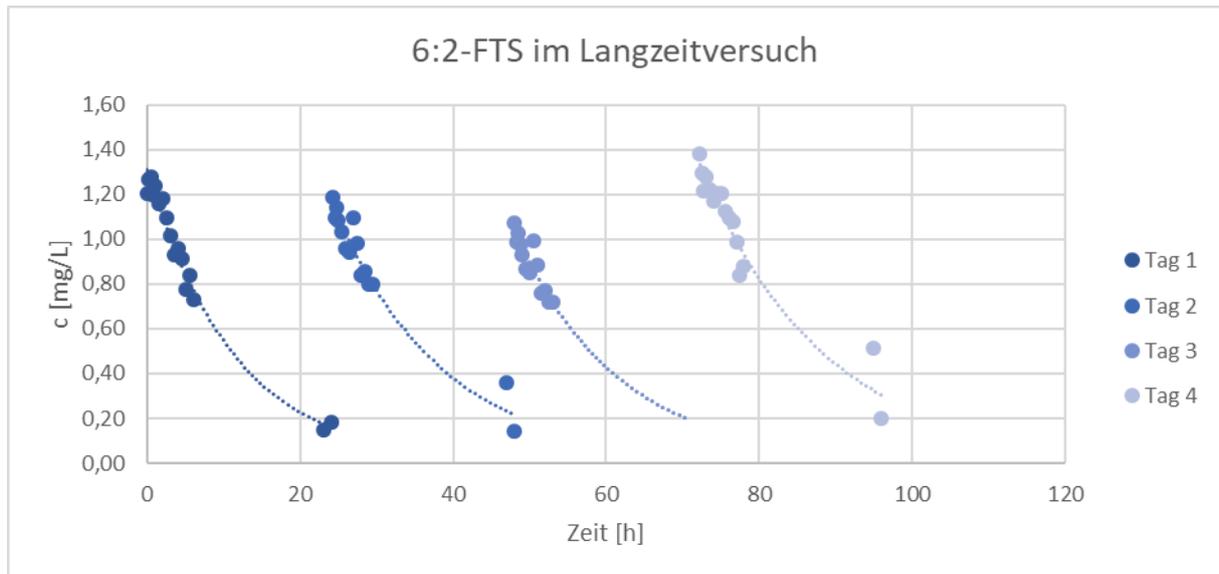


Diagramm 11: 6:2-FTS-Eliminierung eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider. Tägliche Nachdosierung des 6:2-FTS nach 24, 48 und 72 h (Volumen 10 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min).

Die PFTs konnten an jedem Tag zu > 80 % eliminiert werden, über den gesamten Versuchszeitraum war keine Anreicherung des 6:2-FTS zu beobachten. Obwohl die vorliegenden Startkonzentrationen deutlich höher als in den vorherigen Versuchen lagen, verlief die ABE-Behandlung des Abwassers erfolgreich. Nach 24 h Versuchsdauer waren jeweils noch ca. 15 % der 6:2-FTS-Startmenge vorhanden. Somit ist die ABE sehr wahrscheinlich auch für die langfristige Behandlung PFT-haltiger Galvanikabwässer geeignet. Problematisch war jedoch eine auftretende Verstopfung des Abscheidegitters am Ende des ersten Tages. Es wurde nahezu kein Konzentrat gesammelt, da das Aerosol zu schnell am Gitter eingetrocknet war und nicht ablaufen konnte (siehe Anhang, Abbildung 32). Außerdem wurde ein Durchbruch des Aerosols durch das Abscheidegitter beobachtet, welcher aufgrund der orangen Farbe des Chrom(VI) gut sichtbar war.

Zusätzlich wurde der Einfluss des ABE-Prozesses auf die Salzmatrix getestet. Aus vorherigen Arbeiten war bekannt, dass keine Anreicherung der Salze im Aerosol stattfinden sollte.¹²⁸ Daher war kein Einfluss der ABE auf die Salzmatrix zu erwarten. Bei den vorherigen Untersuchungen handelte es sich um Versuche mit kurzen Laufzeiten im Batch-Betrieb, weshalb geringe Konzentrationsänderungen zum Beispiel aufgrund von Verdunstungseffekten nicht beobachtet werden konnten. In dem hier durchgeführten Langzeitexperiment aber war eine Anreicherung der Matrix aufgrund von Verdunstungseffekten zu erwarten. Es erfolgte

daher eine Untersuchung der Salzkonzentrationen mittels ICP-OES. Aufgrund von starken Konzentrationsunterschieden der in der Matrix vorliegenden Salze wurden diese normiert. Die Ergebnisse wurden exemplarisch für Chrom, Nickel und Kupfer in Diagramm 12 dargestellt:

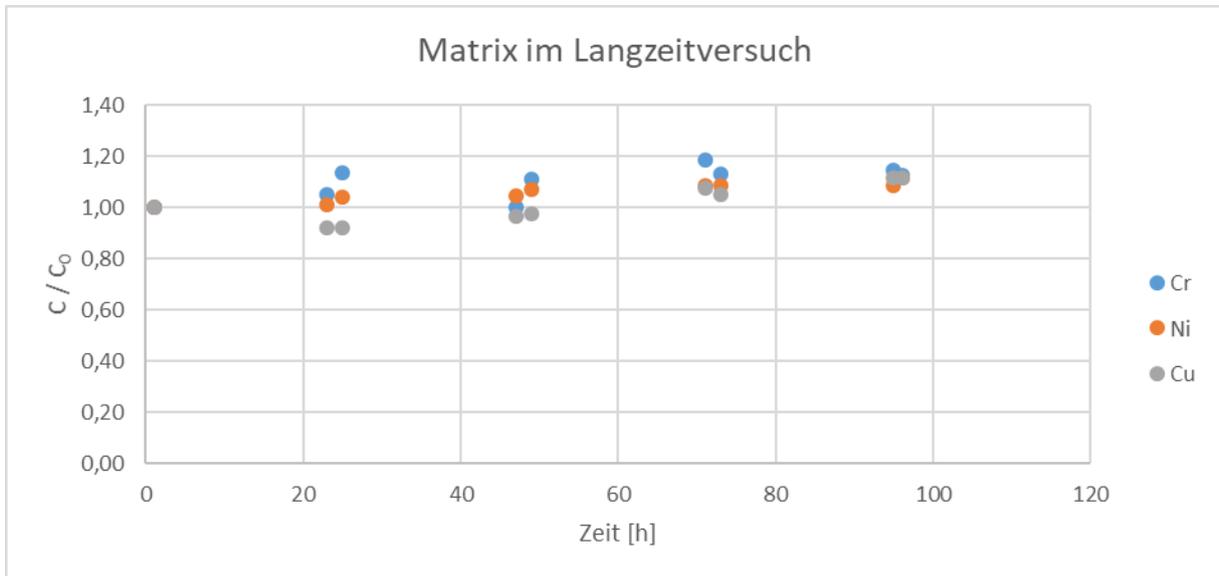


Diagramm 12: Einfluss der ABE auf die Salzmatrix eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider am Beispiel für Chrom, Nickel und Kupfer mit normierten Startkonzentrationen. Tägliche Nachdosierung des Lösungsverlusts nach 24, 48 und 72 h.

Es wurde eine geringe Anreicherung von Ionen beobachtet. Die Anreicherung lag in dem Zeitraum von 95 h bei $13,4 \pm 6,2\%$ und war ausschließlich auf die nachdosierte Abwasservolumenmenge von täglich ca. 400 mL zurückzuführen. Dementsprechend fand durch den ABE-Prozess selbst keine Anreicherung der Salzmatrix statt.

4.10 Untersuchung des Konzentrates

Ziel des ABE-Verfahrens ist es, nicht nur eine effiziente Eliminierung der PFTs aus dem Abwasser zu erzielen, sondern ebenfalls eine Wiederverwertung der PFTs zu ermöglichen. Dazu wird ein Recycling des mit PFTs angereicherten Aerosols angestrebt, welches mittels Aerosolabscheiders abgeschieden und gesammelt werden kann.

Während den Bilanzierungsversuchen zur ABE wurde festgestellt, dass die gesammelte Konzentratmenge abhängig von der Salzmatrix war (siehe Tabelle 17). Zusätzlich wurde während der ABE ein zeitliches Schwanken der abgeschiedenen Konzentratmenge festgestellt. Im Folgenden sollten daher die abgeschiedene Konzentratmenge sowie dessen 6:2-FTS-Konzentrationen genauer untersucht werden. Es wurden die gleichen Versuchsparameter wie

in den vorherigen ABE-Versuchen mit unterschiedlichen Salzmatrices eingesetzt (siehe Kapitel 4.8). Für die abgeschiedene Konzentratmenge ergaben sich die folgenden Ergebnisse (siehe Diagramm 13):

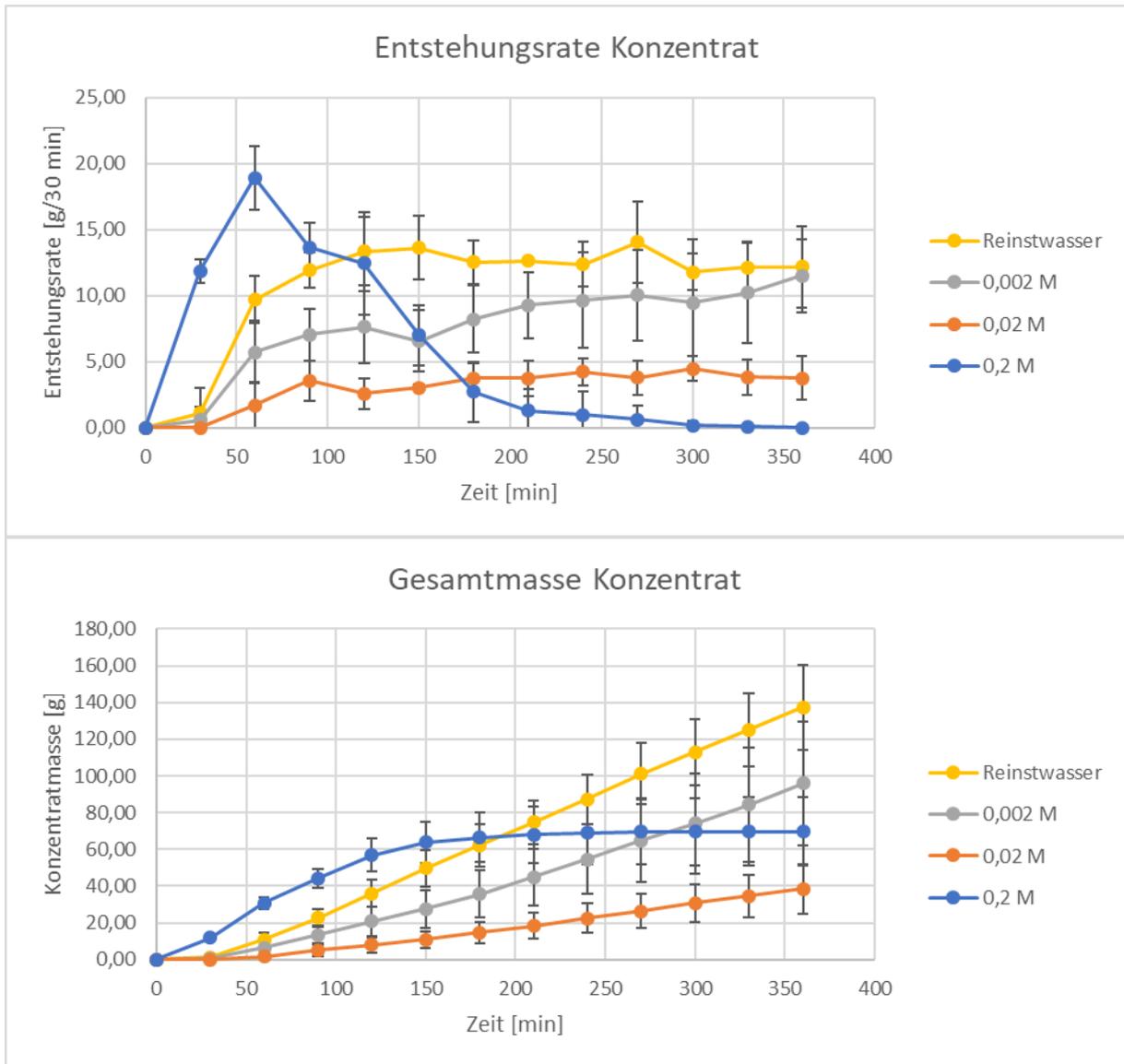


Diagramm 13: Zeitabhängige Entstehungsrate und Gesamtmenge des gesammelten Konzentrats bei unterschiedlichen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Es war ein deutlicher Einfluss der Ionenstärke auf die Entstehungsrate des Konzentrats sichtbar. Der Verlauf der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix unterschied sich signifikant von den anderen beiden Salzmatrices. Zur Beobachtung dieses Verhaltens wurde zusätzlich die ABE an Reinstwasser als Matrix untersucht. Die entstehende Masse an Konzentrat war für Reinstwasser am höchsten und sank mit zunehmender Ionenstärke bis zur 0,02 M Na₂SO₄-

Lösung ab. Die zeitlich sinkende Konzentration des 6:2-FTS schien dabei keinen Einfluss auf die entstehende Konzentratmasse zu haben (siehe Seite 79).

Davon abweichend verhielt sich der Verlauf bei hoher Ionenstärke. Hier wurde zunächst ein konstanter Anstieg des pro Zeiteinheit aufgefangenen Konzentrats gemessen. Nachdem der Großteil des 6:2-FTS eliminiert war, sank die entstehende Aerosolmenge und es wurde kein weiteres Konzentrat mehr aufgefangen. Es galt zu beachten, dass bei Versuchsbeginn zunächst die Apparatur und das Gitter mit Aerosol benetzt werden mussten. Daher wurde das Konzentrat erst zeitverzögert aufgefangen, sodass nicht der tatsächliche Zeitverlauf der Aerosolbildung wiedergegeben wird. Es war zu erwarten, dass zu Versuchsbeginn die meiste Aerosolmenge gebildet wurde und diese mit abnehmender 6:2-FTS-Konzentration absank. Die Konzentrationen des 6:2-FTS in der Versuchslösung zeigten also bei niedrigeren Ionenstärken keinen Einfluss auf die Aerosolentstehung, bei hohen Ionenstärken war aber ein starker Einfluss vorhanden.

Neben der Masse des aufgefangenen Konzentrats wurden die 6:2-FTS-Konzentrationen in den einzelnen Fraktionen des Konzentrats bestimmt. Es ergaben sich folgende Konzentrationsverläufe (siehe Diagramm 14):

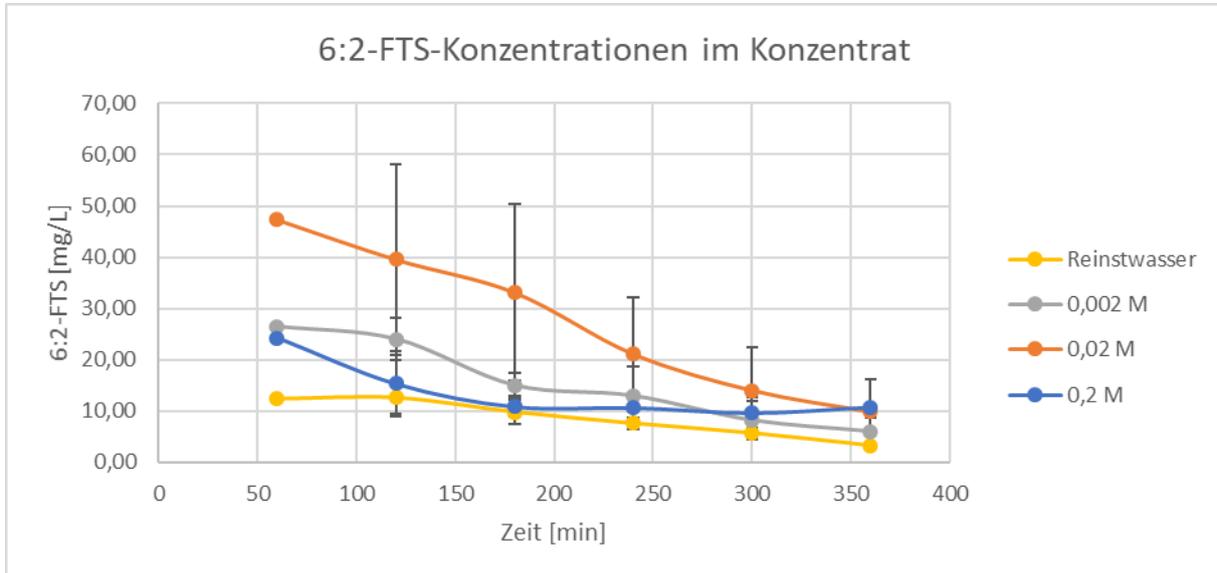


Diagramm 14: 6:2-FTS-Konzentrationen im gesammelten Konzentrat bei unterschiedlichen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die PFT-Konzentrationen im gesammelten Konzentrat sanken mit fortschreitender Eliminierung des 6:2-FTS aus der Startlösung. Für Reinstwasser, die 0,002 M und die 0,02 M Na₂SO₄-Matrix wurde ein annähernd linearer Konzentrationsabfall beobachtet. Es war zu

erwarten, dass die Konzentrationen im Aerosol zu Versuchsbeginn bei allen Matrices am höchsten waren. Das 6:2-FTS lag im gesammelten Konzentrat zu Versuchsbeginn um einen Faktor 50 (0,2 M Na₂SO₄) bis 100 (0,002 M Na₂SO₄) angereichert vor. Bei Versuchsende lag die Anreicherung noch bei einem Faktor von 10 – 20.

Aus der Masse und Konzentration des Konzentrats sollte zusätzlich der zeitliche Verlauf der gesammelten 6:2-FTS-Menge bestimmt werden (siehe Diagramm 15):

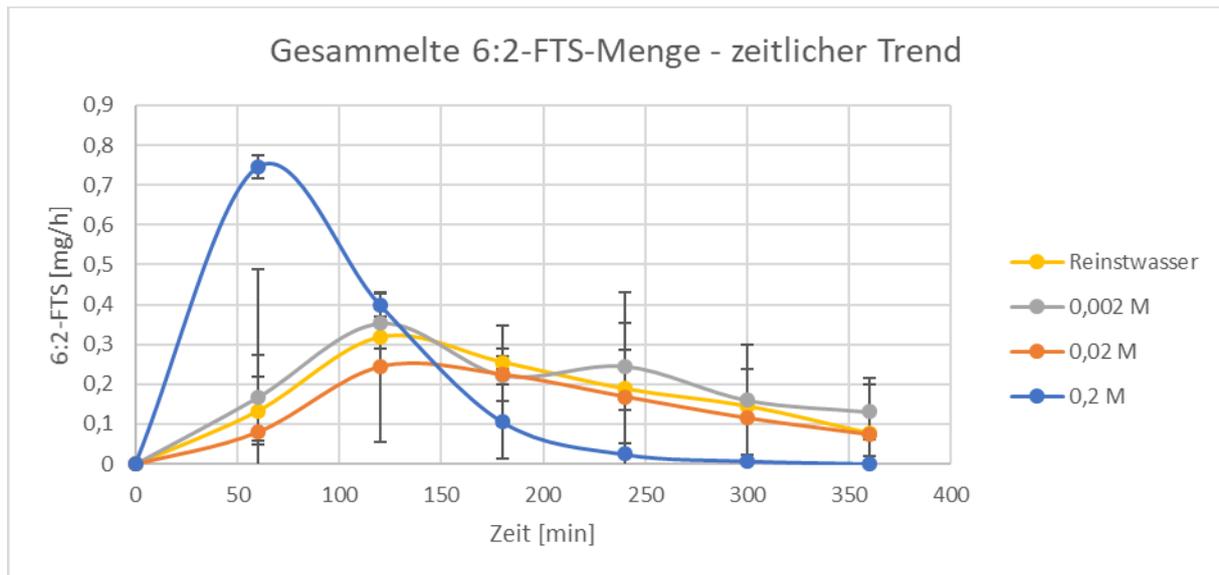


Diagramm 15: Gesammelte Masse an 6:2-FTS im Konzentrat bei verschiedenen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die gesammelte Menge an 6:2-FTS war nach einer Benetzungsphase der Apparatur mit Aerosol zu Versuchsbeginn bei allen Ionenstärken am größten. Insbesondere bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung wurde zu Beginn viel 6:2-FTS aufgefangen. Bei den niedrigeren Ionenstärken konnten noch größere Mengen an 6:2-FTS gesammelt werden, obwohl bereits > 95 % des 6:2-FTS aus der Vorratslösung eliminiert wurden (siehe Diagramm 10). Dies war möglicherweise durch ein Nachspülen von am Gitter haftenden 6:2-FTS-Resten zu erklären.

4.10.1 Einfluss der Tensidkonzentration auf die Konzentratmenge

Bei Ionenstärken bis zur 0,02 M Na₂SO₄-Matrix wurde kein Einfluss der Tensidkonzentration auf die entstehende Aerosolmenge beobachtet. Bei der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix hingegen wurde die Aerosolmenge deutlich von der 6:2-FTS-Konzentration beeinflusst. Eine mögliche Erklärung für einen Einfluss des Tensids lag in einer veränderten Oberflächenspannung. Diese dürfte jedoch nicht nur von der Tensidkonzentration, sondern musste auch von der

Ionenstärke abhängig sein. Ansonsten wären die Beobachtungen aus Diagramm 13 über die Oberflächenspannung nicht zu erklären. Daher sollte der Einfluss von 6:2-FTS- und Na₂SO₄-Konzentration auf die Oberflächenspannung mittels Blasentensiometer untersucht werden. Die Oberflächenspannung von Wasser lag bei 20 °C bei etwa 72,8 mN/m. Es wurden folgende Oberflächenspannungen gemessen (siehe Tabelle 19):

Tabelle 19: Mittels Blasentensiometer gemessene Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Ionenstärke und der Tensidkonzentration (10 s Blasenlebensdauer; Mittelung aus 3 Werten bei 5 % Toleranz).

6:2-FTS-Konzentration [µg/L]	Oberflächenspannung [mN/m] für 0,002 M Na₂SO₄	Oberflächenspannung [mN/m] für 0,2 M Na₂SO₄
800 000*	43,3	38,9
80 000*	66,1	46,9
8 000*	70,3	69,7
800	72,0	72,0
80	72,0	71,1
8	72,2	71,1
0,8	72,1	71,7

*Außerhalb des relevanten Konzentrationsbereichs

Die Oberflächenspannung fiel bei 6:2-FTS-Konzentrationen > 8 mg/L für die 0,002 M und die 0,2 M Na₂SO₄-Matrix signifikant ab. Dies widersprach den Erwartungen, da schon bei geringeren Tensidkonzentrationen ein deutlicher Einfluss auf die Oberflächenspannung erwartet wurde.

Die zur Untersuchung des ABE-Prozesses eingesetzten 6:2-FTS-Konzentrationen der vorherigen Versuche lagen bei Startkonzentrationen von ca. 500 µg/L für die Na₂SO₄-Salzmatrix bzw. 1,2 mg/L im Falle der Realabwässer. Somit war keine signifikante Änderung der Oberflächenspannung während der ABE zu erwarten. Daher konnte die hohe Aerosolentstehungsrate zu Versuchsbeginn bei der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nicht über die Oberflächenspannung erklärt werden. Auch bei einem zukünftigen Einsatz der ABE für die Reinigung realer Galvanikabwässer wären sogar bei höheren Tensidkonzentrationen keine deutlich veränderten Oberflächenspannungen zu erwarten.

Eine alternative Erklärung könnte möglicherweise ein Konkurrenzverhalten der in Lösung vorliegenden Ionen bei der Bildung von Hydrathüllen geben. In den Versuchen mit Reinstwassermatrix lag nahezu das gesamte Wasser frei vor. Nur ein geringer Teil des Wassers

war über Hydrathüllen an das Tensid gebunden. Beim Aufstieg der Gasblasen an die Lösungsoberfläche entstanden Flüssigkeitslamellen (siehe Kapitel 2.10.2), welche mit den oberflächenaktiven Tensiden mitsamt ihrer Hydrathüllen angereichert waren. Bei einem Aufplatzen der Gasblasen an der Oberfläche wurde Aerosol in Form von Jet- und Film-Drops freigesetzt.

Mit der Zugabe von Na_2SO_4 entstanden mehrschichtige Hydrathüllen um die Na^+ und SO_4^{2-} Ionen herum, sodass ein geringerer Anteil des Wassers ungebunden vorlag. Die Na^+ und SO_4^{2-} Ionen lagerten sich aufgrund der geringen Oberflächenaktivität nicht an die Oberfläche der Gasblasen bzw. Flüssigkeitslamellen an, sondern verblieben in der Lösung. Somit lag weniger ungebundenes oder an Tenside gebundenes Wasser vor, welches der Aerosolbildung zur Verfügung stand.

Bei einer noch weiteren Erhöhung des Na_2SO_4 -Anteils in Lösung war ein Großteil des Wassers in Form von Hydrathüllen an Na^+ , SO_4^{2-} oder den Tensid-Anionen gebunden. Daher lag ein Konkurrenzverhalten der Ionen um das verfügbare Wasser zur Bildung von Hydrathüllen vor. Durch die Einleitung der Gasblasen während der ABE entstand eine zusätzliche Oberfläche, an welcher sich die oberflächenaktiven Tenside bevorzugt anlagern konnten. Die polaren Sulfonat-Gruppen des 6:2-FTS waren dabei in Richtung Lösung angeordnet und behielten ihre Hydrathülle. Bei einem Aufstieg der Gasblasen an die Lösungsoberfläche bildete sich wie zuvor eine Flüssigkeitslamelle aus. Diese war mit den Tensiden sowie dem an die Sulfonat-Gruppen gebundenen Wasser angereichert, sodass ausreichend Wasser für eine Aerosolbildung vorlag. Mit sinkenden PFT-Konzentrationen konnte aber weniger Wasser über die Tenside an die Gasblasen gebunden werden bzw. die an der Lösungsoberfläche entstandenen Flüssigkeitslamellen fielen deutlich geringer aus. Somit wurde weniger Aerosol freigesetzt.

4.11 Untersuchungen weiterer Einflussparameter

Zu Beginn dieser Arbeit wurden verschiedene Böden für die Gasblasengenerierung sowie die Einflüsse von Gasfluss und Gasstrom auf die Eliminationsgeschwindigkeit untersucht. Die ABE wurde jedoch von einer Reihe weiterer Parameter beeinflusst, zum Beispiel der Umwälzungsrate zwischen Vorratstank und Aerosolgenerator, der Höhe der Wassersäule oder der Art des Tensides. Diese sollten im Folgenden genauer untersucht werden.

4.11.1 Umwälzungsrate zwischen Vorratstank und Aerosolgenerator

Im Rahmen der Versuche am Aerosolabscheider wurde festgestellt, dass der Ort der Probennahme zu unterschiedlichen Messwerten der bestimmten 6:2-FTS-Konzentrationen führt. Es konnte zwischen einer Probennahme aus dem Vorratsbehälter und dem Aerosolerzeuger unterschieden werden (siehe Abbildung 20). Diese Beobachtung sollte systematisch untersucht werden (siehe Diagramm 16):

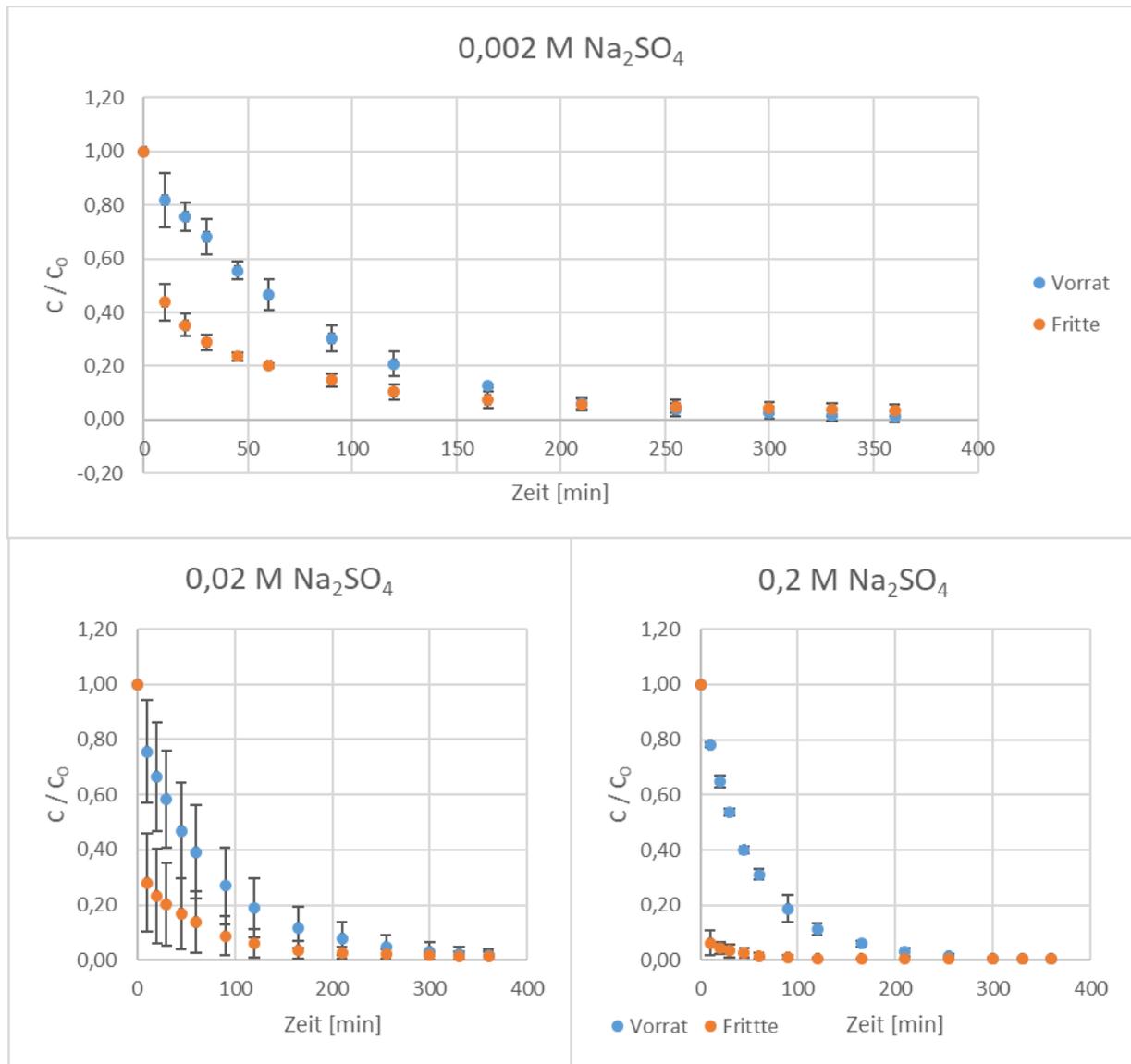


Diagramm 16: Vergleich der 6:2-FTS-Konzentration zwischen Vorrat und Fritte am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Ergebnisse zeigten, dass sich ein deutliches Konzentrationsgefälle zwischen Vorratsbehälter und Aerosolerzeuger einstellte. Die ABE lief also deutlich schneller ab, als dass die Lösung im Aerosolerzeuger mit der Vorratslösung ausgetauscht werden konnte. Dabei war

das Konzentrationsgefälle umso größer, je schneller die Elimination im Aerosolerzeuger ablief. Insbesondere für die 0,2 mol/L Na₂SO₄-Matrix ergaben sich somit extreme Unterschiede. Bisher wurden die Versuche mit einer Flussrate von 100 mL/min zur Umwälzung von Vorratstank und Aerosolgenerator durchgeführt. Im Weiteren wurde untersucht, inwiefern eine erhöhte Umwälzgeschwindigkeit von 320 mL/min zwischen Vorrat und Glasfritte zu einer effektiveren Eliminierung führte (siehe Diagramm 17):

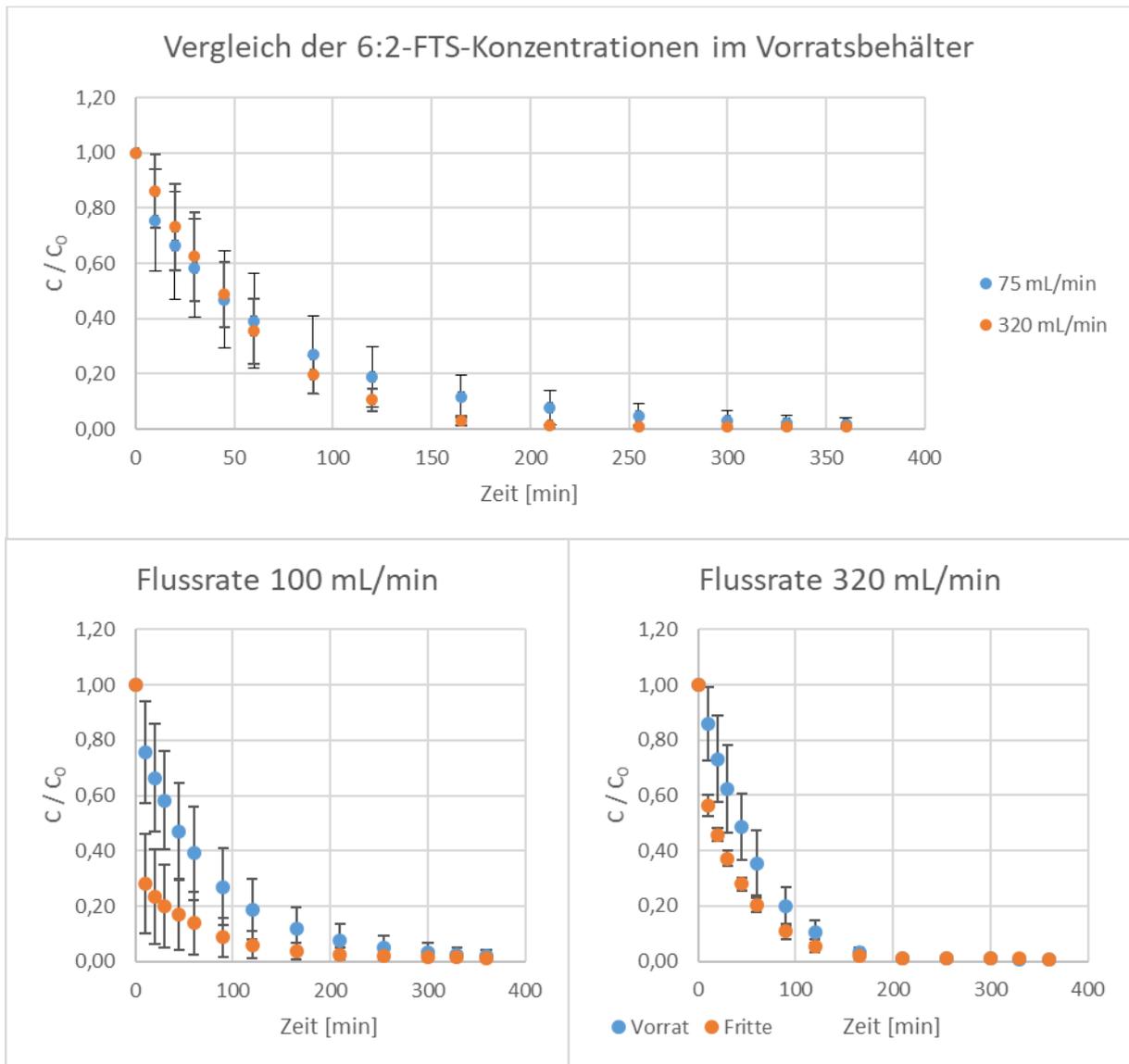


Diagramm 17: Einfluss der Umwälzrate auf die ABE-Effizienz am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider. (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na₂SO₄; Volumen 3 L; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Durch die Erhöhung der Austauschrate zwischen Vorrat und Glasfritte stieg die Umwälzung des gesamten Vorratsvolumens von 2 × pro Stunde auf ca. 6,5 × pro Stunde an. Infolge dieser höheren Umwälzgeschwindigkeit konnte die Effizienz der ABE verbessert werden. Die Halbwertszeit sank für die 0,02 M Na₂SO₄-Matrix von 59,5 ± 0,1 min auf 43,5 ± 0,1 min. Der

Grund hierfür war, dass die Konzentration im Aerosolerzeuger erhöht und das Konzentrationsgefälle zwischen Aerosolerzeuger und Vorratsbehälter verringert wurde. Somit stieg die pro Zeiteinheit ausgetragene 6:2-FTS-Menge.

Für die 0,2 M Na_2SO_4 war aufgrund der schnelleren ABE und dem damit verbundenen größeren Konzentrationsgefälle zwischen Vorratsbehälter und Aerosolerzeuger ein noch stärkerer Einfluss der Umwälzungsrate zu erwarten. Ebenso wurde durch eine weitere Erhöhung der Umwälzraten eine zusätzliche Steigerung der Effizienz der ABE erwartet.

Zudem konnten anhand der Umwälzungsrate beobachtete, nicht-lineare Zusammenhänge wie zum Beispiel bei einer Verdopplung des Vorratsvolumens erklärt werden (siehe Kapitel 4.6.2). Aufgrund eines größeren zu behandelnden Volumens sank dort das Verhältnis der Umwälzrate zwischen Vorratsbehälter und Aerosolerzeuger und somit die Effizienz der ABE.

4.11.2 Einfluss der Höhe des Aerosolerzeugers

Ein weiterer Parameter war möglicherweise die Füllhöhe des Aerosolerzeugers der 6:2-FTS-Lösung während der ABE. Es wurde daher untersucht, inwiefern die Wegstrecke der Gasblasen bzw. die Kontaktzeit von diesen mit der Lösung zu einer schnelleren Elimination des 6:2-FTS führten.

Zur Untersuchung der Höhe des Aerosolerzeugers wurden Glasfritten (\varnothing 5 cm, 16 – 40 μm Porendurchmesser) mit Säulenhöhen von 5, 15 und 20 cm verwendet. Es wurde mit einem Gesamtlösungsvolumen von 1 L gestartet, wobei die Aerosolerzeuger ein Volumen von 100, 300 bzw. 400 mL Lösung enthielten. Die übrige Lösung befand sich im Vorratsbehälter (siehe Abbildung 22). Mittels zweier Schlauchpumpen wurde die Lösung zwischen Vorrat und Glasfritte bei einer Flussrate von 7 mL/min im Kreis geführt.

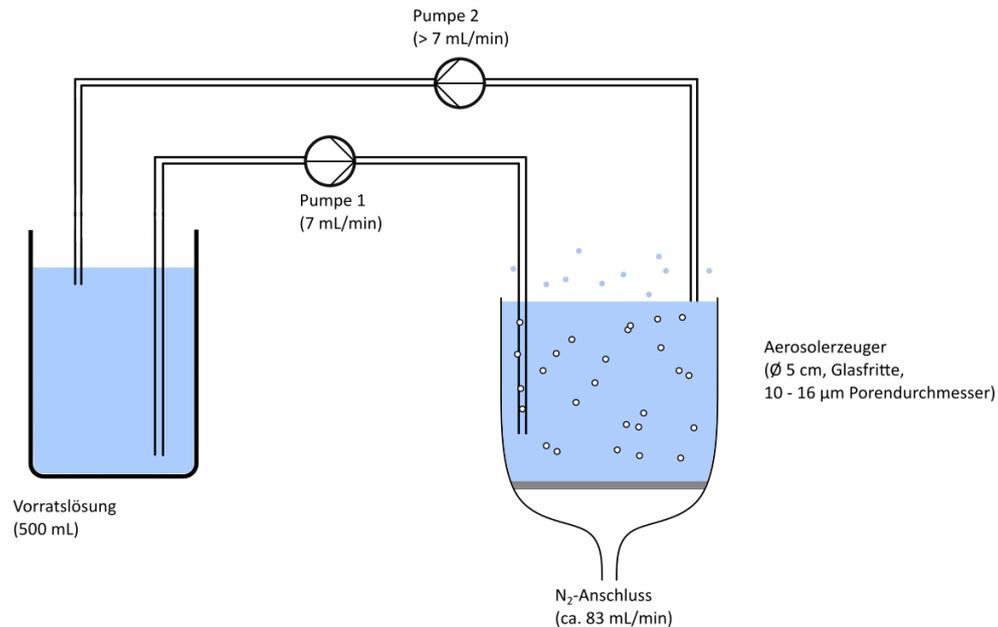


Abbildung 22: Versuchsschema zum Einfluss der Höhe des Aerosolerzeugers.

Zu beachten war, dass das Fördervolumen unabhängig von den Volumina der Glasfritten eingestellt wurde. Somit ergaben sich deutliche Unterschiede für die Umwälzzeiten der Lösung in der Glasfritte bzw. im Vorratsbehälter. Da die Konzentrationen im Vorratsbehälter und im Aerosolerzeuger voneinander abhingen, die ABE im Aerosolerzeuger aber deutlich weiter fortgeschritten war (siehe Kapitel 4.11.1), erfolgte die Probennahme aus dem Vorratsbehälter. Somit wurden die Einflüsse der unterschiedlichen Umwälzzeiten auf die bestimmten Eliminationsraten verringert.

Zusätzlich zum Einfluss der Säulenhöhe wurde der Einfluss der Salzmatrix bei verschiedenen Füllhöhen anhand von 0,002 M und 0,2 M Na₂SO₄-Lösung untersucht. Für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung wurden folgende 6:2-FTS-Konzentrationen im Vorratsbehälter gemessen (siehe Diagramm 18):

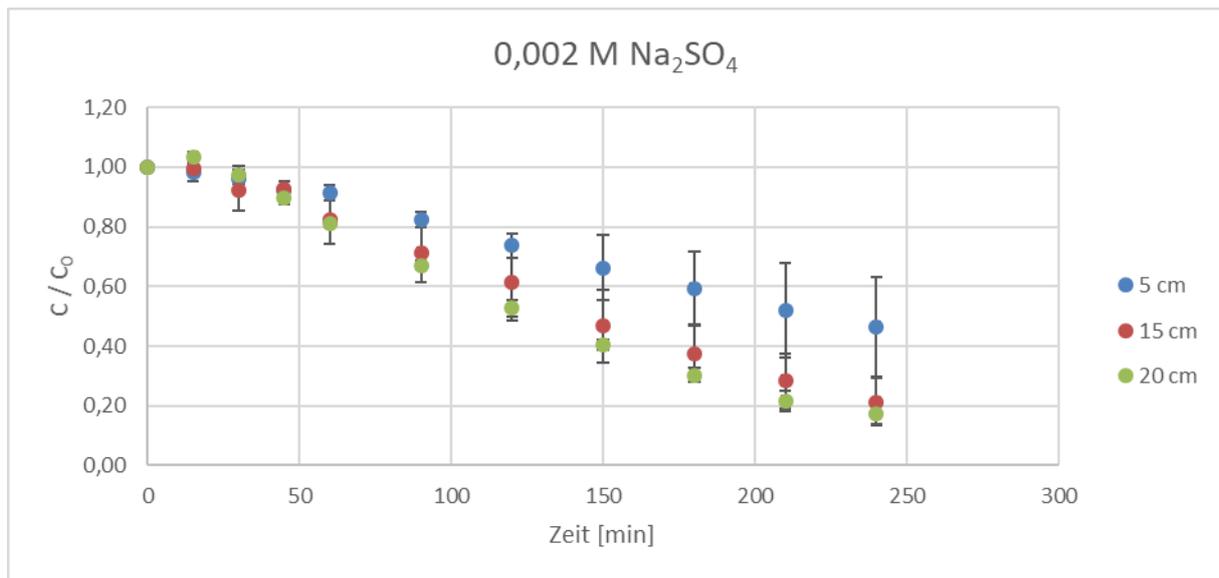


Diagramm 18: Einfluss der Säulenhöhe bei quasi-kontinuierlicher Abreicherung (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na₂SO₄; Volumen 1 L; Umwälzrate 7 mL/min; Gasfluss 150 mL/min; n = 3).

Die Ergebnisse zeigten, dass die ABE mit 5 cm hohem Aerosolabscheider im Vergleich zur 15 und 20 cm hohen Glasfritte eine deutlich langsamere Elimination aufwies. Die Halbwertszeit der 5 cm Glasfritte war mit $237,7 \pm 0,1$ min deutlich schlechter als die des 15 cm Aerosolerzeugers mit $124,6 \pm 0,1$ min und des 20 cm mit $105,3 \pm 0,1$ min. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus Kapitel 4.11.1 waren bei schnellerer Umwälzung der Vorratslösung sogar noch größere Unterschiede zu erwarten. Dies galt vor allem für die hohen Aerosolerzeuger, da bei diesen die ABE schneller erfolgte und somit der Konzentrationsgradient zwischen Glasfritte und Vorratsbehälter größer war.

Eine eindeutige Erklärung für die schnellere Elimination bei höheren Aerosolerzeugern konnte nicht gefunden werden. Allgemein war zu erwarten, dass die Gasblasen bei hohen Aerosolerzeugern aufgrund der längeren Wegstrecke besser PFTs an der Oberfläche anreichern konnten. Dadurch könnte eine schnellere Eliminierung der PFTs stattfinden. Ein Konzentrationsgradient entlang der Wassersäule konnte in überprüfenden Messungen nicht nachgewiesen werden. Aufgrund einer guten Durchmischung der Lösung durch die aufsteigenden Gasblasen sowie den allgemein bekannten Schwankungen bei der PFT-Analytik (siehe Kapitel 4.2.1) war allerdings fraglich, inwiefern ein solcher Konzentrationsgradient festgestellt werden könnte.

Auffällig war die Beobachtung, dass die Effizienzsteigerung bei zunehmender Säulenhöhe geringer ausfiel. Bei sehr langen Säulen waren also nur noch geringe Verbesserungen in der Halbwertszeit und somit dem Grad der Sättigung der Gasblasenoberfläche zu erwarten.

Möglicherweise stand die abfallende Effizienzsteigerung auch im Zusammenhang mit einer beobachteten Koaleszenz der Gasblasen bei langen Wegstrecken (siehe Abbildung 23). Die Koaleszenz konnte optisch mit dem Auge sehr gut beobachtet werden. Mehrere Gasblasen mit einem Durchmesser von ca. 0,3 – 0,4 mm (siehe Tabelle 9) vereinigten sich zu einer Gasblase mit einem Durchmesser von ca. 10 mm. Daraus ergab sich ein geringeres Oberflächen-Volumen-Verhältnis zwischen Gasblase und Lösung, wodurch die ABE langsamer stattfinden konnte.

Durch eine Überlagerung der beiden Effekte durch die längere Wegstrecke sowie einem geringeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis könnte möglicherweise die effizientere Elimination des 6:2-FTS bei höheren Aerosolabscheidern erklärt werden.

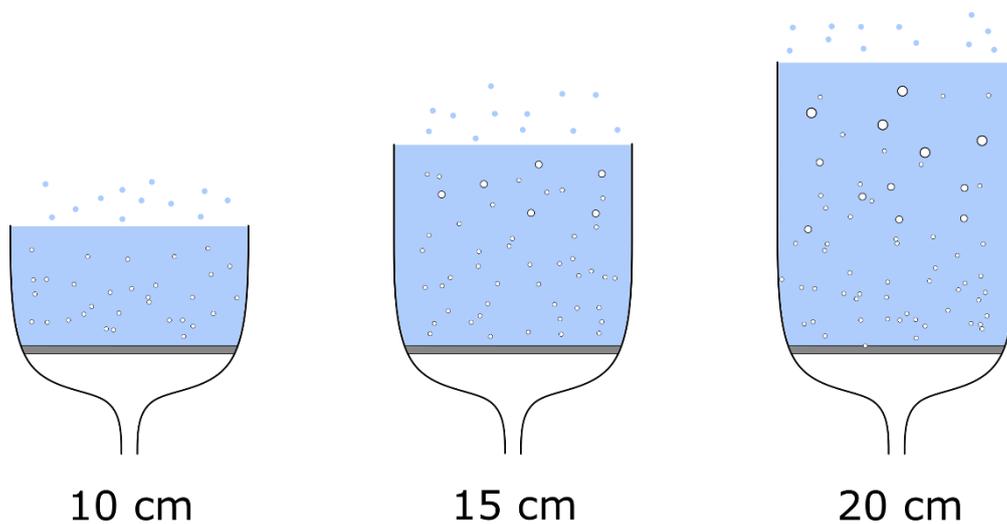


Abbildung 23: Koaleszenz von Gasblasen mit zunehmender Frittenhöhe, nur bei 0,002 M und 0,02 M Na_2SO_4 zu beobachten.

Dieser Effekt der koaleszierenden Gasblasen konnte aber nur bei einer 0,002 M und 0,02 M Na_2SO_4 -Matrix beobachtet werden. Bei der hohen Ionenstärke war kein Verschmelzen der feinen Gasblasen sichtbar. Daher sollte ebenfalls der Einfluss der Aerosolerzeugerhöhe anhand von 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix untersucht werden. Wie zuvor erfolgte die Probennahme aus dem Vorratsbehälter (siehe Diagramm 19):

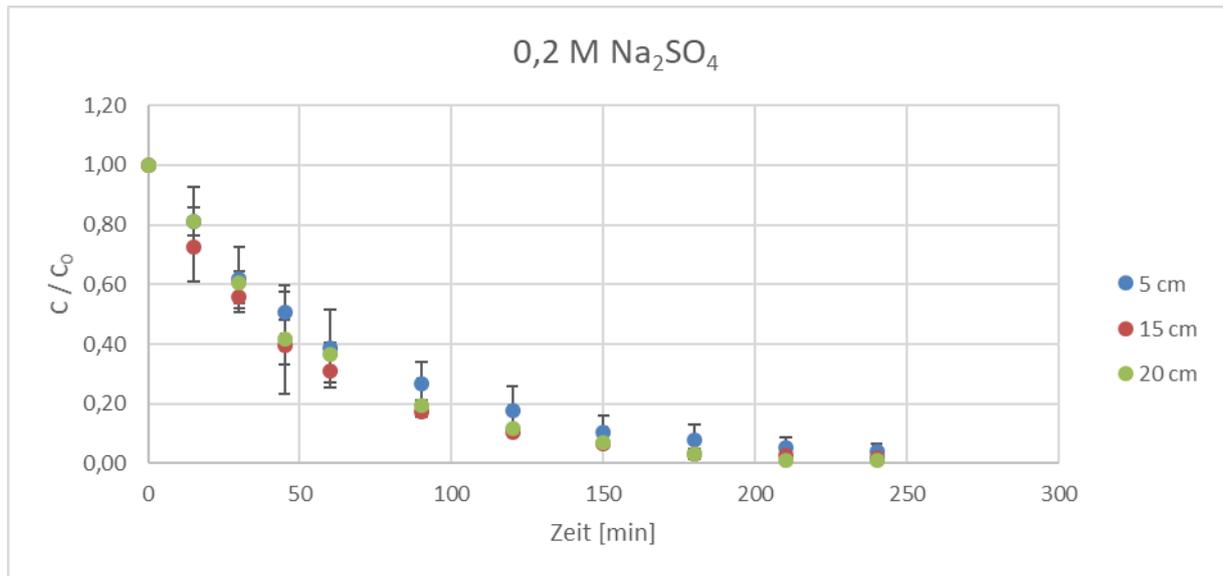


Diagramm 19: Einfluss der Säulenhöhe bei quasi-kontinuierlicher Abreicherung (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na₂SO₄; Volumen 1 L, Umwälzrate 7 mL/min; Gasfluss 150 mL/min).

Wie zu erwarten, konnte kein signifikanter Einfluss der Glasfrittenhöhe bei hohen Ionenstärken beobachtet werden. Da keine Koaleszenz der feinen Gasblasen auftrat, änderte sich das Oberflächen-Volumen-Verhältnis der Gasblasen nicht. Die Halbwertszeiten waren mit $49,5 \pm 0,1$ min (5 cm), $39,5 \pm 0,1$ min (15 cm) und $35,6 \pm 0,1$ min (20 cm) vergleichbar.

Für die Anwendung der ABE bedeutet dies, dass in galvanischen Betrieben mit geringen Salzfrachten im Abwasser höhere Aerosolerzeuger von Vorteil wären. Bei hohen Salzfrachten wären kleinere Säulenhöhen ausreichend.

4.11.3 ABE anderer PFTs und Konkurrenzverhalten in Gemischen

In technischen Formulierungen von Netzmitteln wird PFOS häufig in Kombination mit einem Anteil von 10 % PFBS als Löslichkeitsvermittler eingesetzt. Auch nach einem Umstieg der Betriebe auf 6:2-FTS sind erfahrungsgemäß noch lange signifikante PFBS und PFOS Konzentrationen im Abwasser nachweisbar. Daher wurde neben 6:2-FTS zudem die ABE von PFBS und PFOS betrachtet.

Aus bisherigen Untersuchungen war bekannt, dass die ABE für PFTs mit größerer Kettenlänge schneller verlief.¹²⁴ Da es sich bislang immer um Batch-Versuche handelte, wurde die ABE in einem quasi-kontinuierlichen Verfahren untersucht.

Im folgenden Diagramm 20 wurde die ABE von PFBS, 6:2-FTS und PFOS miteinander verglichen:

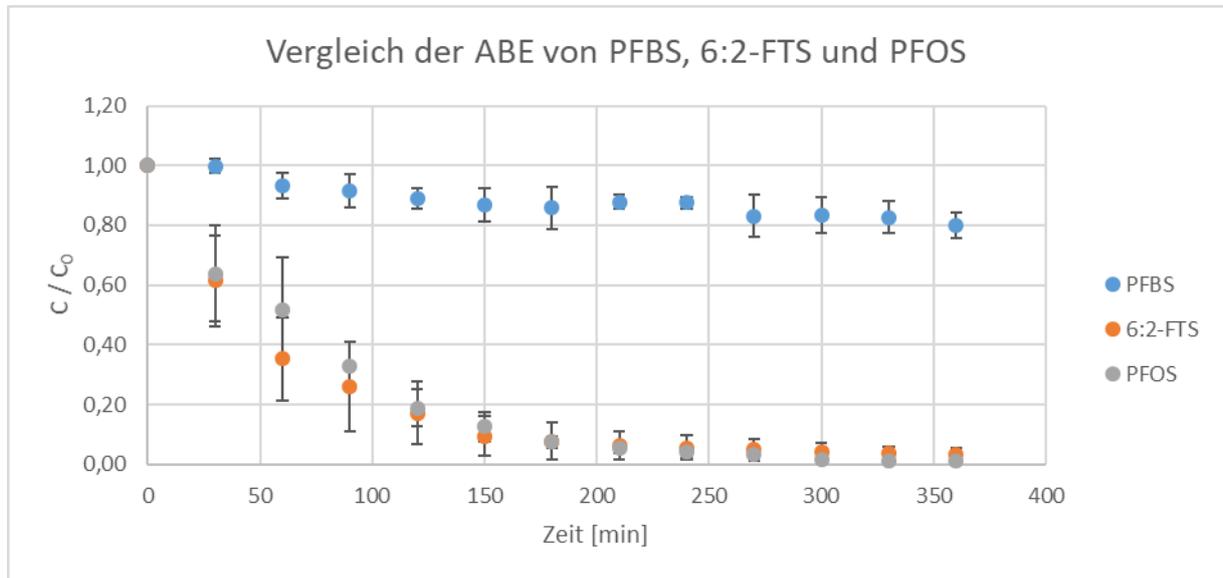


Diagramm 20: Vergleich der ABE von PFBS, 6:2-FTS und PFOS bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (jeweils 0,5 mg/L; 0,2 M Na₂SO₄; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Elimination von PFOS war geringfügig schneller als die von 6:2-FTS. Die Halbwertszeiten lagen bei $52,8 \pm 0,1$ min für PFOS und $62,0 \pm 0,1$ min für 6:2-FTS. PFBS wurde mit einer Halbwertszeit von $1061,4 \pm 0,1$ min wesentlich langsamer eliminiert. Folglich wäre die Abwasserreinigung mittels ABE zur Beseitigung von reinem PFBS sehr zeitaufwendig.

Neben der ABE-Behandlung der Tenside in Einzelexperimenten sollte die ABE eines Tensid-Gemischs erfolgen. Hierbei waren Diskriminierungseffekte vorstellbar, sodass oberflächenaktivere Substanzen bevorzugt eliminiert würden. Dementsprechend würden sich die Halbwertszeiten der Eliminierung des PFBS noch weiter verlängern. Im Gemisch lag jedes Tensid mit einer Startkonzentration von 0,5 mg/L vor, sodass die Tensidbelastung der Versuchslösung mit insgesamt 1,5 mg/L PFTs deutlich höher ausfiel.

Es ergaben sich die folgenden Eliminationsverläufe (siehe Diagramm 21):

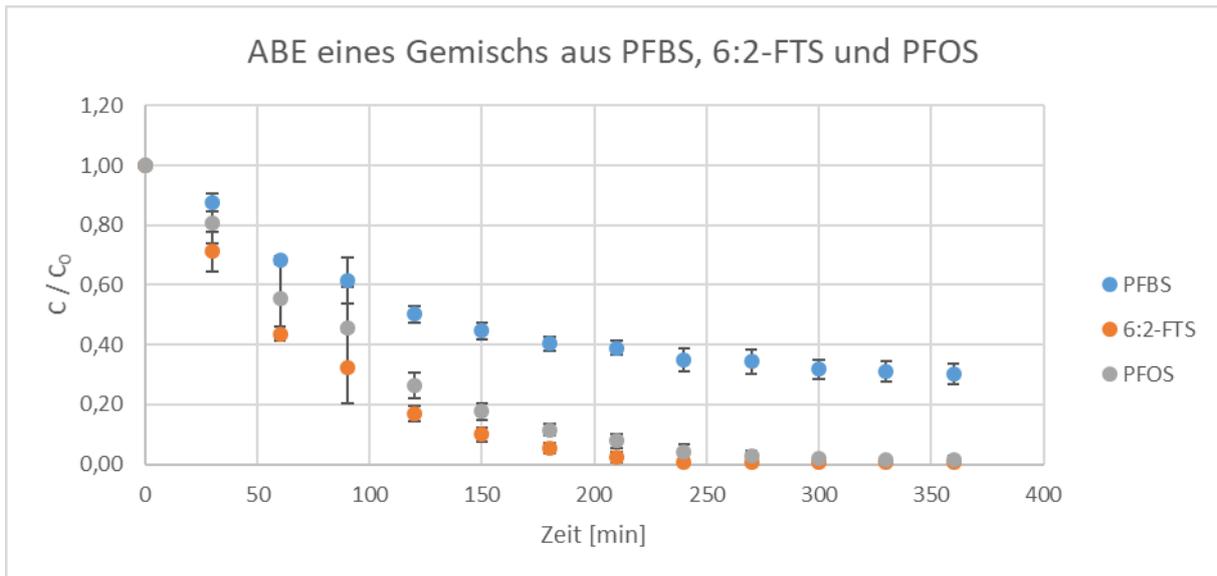


Diagramm 21: Elimination eines PFT-Gemisch bestehend aus PFBS, 6:2-FTS und PFOS bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (jeweils 0,5 mg/L; 0,2 M Na₂SO₄; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Für PFBS wurde sogar entgegen der Erwartung eine deutlich schnellere ABE mit Halbwertszeiten von $173,3 \pm 0,1$ min beobachtet. Dies war anhand von Mitschleppeffekten durch andere Tenside zu erklären. Durch die Benetzung der Gas-Wasser-Grenzschicht mit PFOS und 6:2-FTS entstand eine Schicht mit einem hohen Anteil an Fluor-Kohlenstoffketten. Der Perfluorbutanrest des vergleichsweise hydrophilen PFBS war sehr affin zu dieser, sodass sich das PFBS stärker an der Lösungsoberfläche anlagern konnte. Somit wurde das PFBS vom PFOS und 6:2-FTS während der ABE mitgeschleppt. Nachdem 6:2-FTS und PFOS nahezu vollständig eliminiert waren verringerte sich die Eliminationsrate des PFBS nach ca. 4 h deutlich, da kein weiterer Austrag über Mitschleppeffekte erfolgen konnte.

Zur genaueren Erklärung der beobachteten gleichzeitigen Eliminierung mehrerer PFTs mit unveränderter bzw. sogar verbesserter Effizienz sollte eine Berechnung der Eliminierungskapazität der ABE erfolgen. Da die Elimination der PFTs über die Aerosoltröpfchen erfolgte, wurde die Aerosoltröpfchenoberfläche als maßgeblicher Parameter für die Geschwindigkeit der ABE betrachtet. Zur Berechnung der Eliminationskapazität der ABE wurden einige Modellannahmen aufgestellt.

Zunächst erfolgte die Bestimmung der Anzahl an Aerosoltröpfchen über die Anzahl der Gasblasen. Es wurde eine durchschnittliche Gasblasengröße von 0,1 mm für die 0,2 M Na₂SO₄-Matrix mit sehr feiner Gasblasenbildung angenommen (siehe Kapitel 4.3.2). Bei einem

angelegten Gasstrom von 350 mL/min und einem Volumen der Gasblasen von $5,24 \cdot 10^{-4}$ mL ergab sich daraus eine Gasblasenanzahl von ca. $668 \cdot 10^6$ Gasblasen/min. Unter der Annahme, dass eine Gasblase 5 Aerosoltröpfchen freisetzt entstanden somit $3,34 \cdot 10^9$ Aerosoltröpfchen/min (siehe Kapitel 2.10.2).¹¹⁴

Anschließend wurde über die Größe der Gasblasen die Aerosoltröpfchengröße bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass die Aerosoltröpfchen etwa 1/10 der Gasblasengröße aufwies.¹⁰⁸ Somit ergab sich über die Aerosoltröpfchengröße von ca. 0,01 mm eine Aerosoltröpfchenoberfläche von etwa $0,31 \cdot 10^{-3}$ mm². Die Gesamtoberfläche des Aerosols lag dementsprechend bei 1,05 m²/min bzw. 378 m²/6h.

Zur Kontrolle der mittels Modellannahmen berechneten Aerosoloberfläche wurde das ausgetragene Aerosolvolumen berechnet. Das Volumen eines Aerosoltröpfchens betrug $5,24 \cdot 10^{-10}$ mL. Daraus ergab sich ein Austrag von ca. 1,75 mL/min bzw. ein Gesamtaustrag an Aerosol von 630 mL/6h. Dieser Wert lag in der Größenordnung des gemessenen Aerosolaustrags an Lösung von 125,18 – 299,55 mL/6h (siehe Kapitel 4.8.3). Daher konnten die Modellannahmen als geeignet angesehen werden.

Anschließend sollte über die Größe der Sulfonyl-Gruppen die von den PFTs beanspruchte Oberfläche berechnet werden. Mögliche zusätzliche Platzeinnahmen durch die poly- bzw. perfluorierten Reste sowie die um die polaren Sulfonyl-Gruppen angeordneten Hydrathüllen wurden vernachlässigt.

Für die Berechnung der Größe der verwendeten PFT-Moleküle wurden folgende Bindungslängen benötigt: Die C-C-Bindung (154 pm), die C-F-Bindung (136 pm), die C-S-Bindung (181 pm), die O-H-Bindung (97 pm), die O-S-Bindung (170 pm) sowie die O=S-Bindung (153 pm).¹³³ Zudem wurden die Kovalentradien für die Berücksichtigung der Elektronenhülle für die Elemente C (77 pm), F (72 pm), H (33 pm), O (74 pm Einfachbindung, 60 pm Doppelbindung) und S (104 pm Einfachbindung, 94 pm Doppelbindung) benötigt.¹³³

Zur Vereinfachung erfolgte die Berechnung der Platzeinnahme der Sulfonyl-Gruppe lediglich über die O=S-Bindung bei einem angenommenen Bindungswinkel der beiden O=S-Gruppen von 180° zueinander. Unter diesen Annahmen ergab sich ein Durchmesser der Sulfonyl-Gruppe von 426 pm.

Für die Platzeinnahme der Sulfonyl-Gruppen wurde eine Tetragon-Anordnung (quadratische Anordnung) angenommen. Über die Molekülanzahl von PFOS ($1,18 \cdot 10^{18}$ Moleküle), 6:2-FTS ($2,11 \cdot 10^{18}$ Moleküle) und PFBS ($3,01 \cdot 10^{18}$ Moleküle) wurde eine Gesamtzahl an

$6,93 \cdot 10^{18}$ Molekülen berechnet. Dementsprechend ergab sich über den Platzanspruch von PFOS ($0,32 \text{ m}^2$), 6:2-FTS ($0,38 \text{ m}^2$) und PFBS ($0,30 \text{ m}^2$) eine Platzeinnahme der PFTs von $1,26 \text{ m}^2$ für alle in den 3 L Versuchslösung befindlichen PFTs.

Diese Werte lagen innerhalb der minütlich entstehenden Aerosoloberfläche. Bei vollständiger Besetzung der Aerosoltröpfchenoberfläche könnten 3 L einer $0,5 \text{ mg/L}$ PFOS-haltigen Lösung innerhalb von 20 s gereinigt werden. Für eine 6:2-FTS-haltige Lösung würden ebenfalls ca. 20 s, für eine PFBS-haltige Lösung etwa 30 s und für das Gemisch aus allen 3 PFTs ca. 70 s Eliminationszeit benötigt.

Dementsprechend war die Oberflächenkapazität des entstehenden Aerosols ausreichend, um die gesamten in der Lösung befindlichen PFTs bereits nach kurzer Zeit eliminieren zu können. Unter Annahme dieses Modells waren keine signifikanten Diskriminierungseffekte bei der gleichzeitigen Eliminierung mehrerer PFTs zu erwarten.

Zudem wäre die Aerosoltröpfchenoberfläche ausreichend, um auch wesentlich stärker mit PFTs belastete Wässer innerhalb kurzer Zeit zu reinigen. Daher müssen neben der Oberflächenkapazität noch weitere Effekte, zum Beispiel eine nicht vollständige Sättigung der Aerosoltröpfchen, die Eliminationsgeschwindigkeit der ABE beeinflussen.

4.11.4 Einfluss der Matrixbestandteile

Bisher wurde der Einfluss der Matrix nur im Batch-Verfahren untersucht. Basierend auf den Erkenntnissen vorheriger Arbeiten wurde die Ionenstärke unabhängig von der Ionensorte als maßgeblicher Parameter für die Effizienz der ABE betrachtet.^{88,89} Daher wurde der Einfluss von verschiedenen Ionen auf das quasi-kontinuierliche ABE-Verfahren untersucht. Dazu wurden für unterschiedliche Salze jeweils die Ionenstärken auf einen Wert von 0,6 analog zu der $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Matrix eingestellt (siehe Diagramm 22):

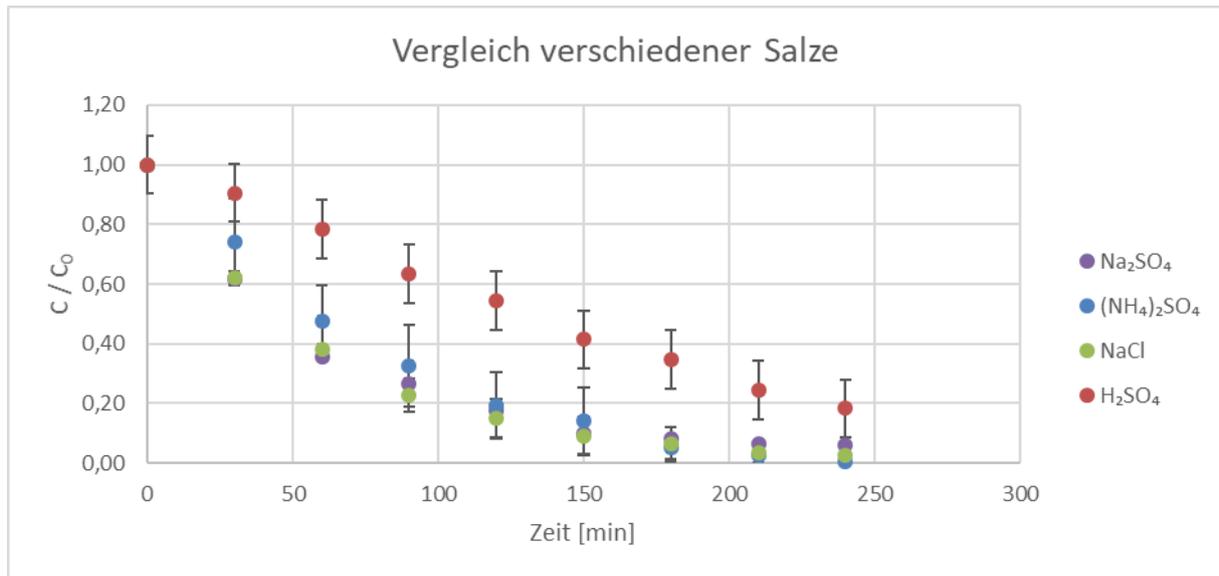


Diagramm 22: Einfluss der Ionensorte und des pH-Werts auf die ABE bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Matrix-Ionenstärke 0,6; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Ergebnisse zeigten, dass die Salzart nahezu keinen Einfluss auf die Eliminationsgeschwindigkeit hatte. Es wurden mit Cl^- und SO_4^{2-} sowohl einwertige als auch zweiwertige Anionen untersucht. Die Halbwertszeiten von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit $41,1 \pm 0,1$ min und von NaCl mit $44,4 \pm 0,1$ min waren mit der von Na_2SO_4 mit $41,5 \pm 0,1$ min vergleichbar.

Weiterhin wurde der Einfluss des pH-Werts anhand von einer 0,2 M H_2SO_4 mit einem pH-Wert von 0,69 entsprechend einer Ionenstärke von 0,6 bestimmt. Die Ergebnisse der H_2SO_4 zeigten im Vergleich zu den zuvor untersuchten Salzen eine deutlich andere Auswirkung auf die Eliminationsgeschwindigkeit. Die Halbwertszeit bei der H_2SO_4 -Matrix lag mit $109,9 \pm 0,1$ min deutlich niedriger im Vergleich zur Na_2SO_4 -Matrix mit $41,5 \pm 0,1$ min. Der Grund für die langsamere Eliminationsrate war wahrscheinlich der niedrigere pH-Wert der H_2SO_4 -Matrix. Nach dem Massenwirkungsgesetz lag die 6:2-FTS, welche einen pK_s -Wert von 1,31¹³⁴ hat, zu ca. 76 % protoniert vor. Dadurch wies das 6:2-FTS deutlich geringere tensidische Eigenschaften auf. Dies führte zu einer verringerten Oberflächenaktivität und somit zu einer geringeren Affinität des 6:2-FTS zu den aufsteigenden Gasblasen.

4.12 Aufkonzentrierung des Konzentrats

Bisher wurde gezeigt, dass die ABE wahrscheinlich ein geeignetes Verfahren zur Abwasserreinigung im quasi-kontinuierlichen Betrieb ist. Ein zusätzliches Ziel besteht darin, neben einer kostengünstigen Abwasserreinigung ein Recycling der gesammelten Tenside zu ermöglichen. Somit würden die Kosten für eine Entsorgung der Konzentrate entfallen. Zudem könnten auch Kosten beim Nachkauf der verhältnismäßig teuren Tenside eingespart werden. Bei der Behandlung 6:2-FTS-haltiger Abwässer konnten Eliminationsraten von > 99 % erzielt werden. Dabei wies das abgeschiedene Konzentrat Anreicherungen um einen Faktor 20 - 30 auf. Im Rahmen der gewählten Versuchsparameter wurden somit 6:2-FTS-Konzentrationen von ca. 10 – 15 mg/L im Konzentrat erzielt. Da diese deutlich unterhalb des in der Praxis eingesetzten Konzentrationsbereichs lagen, ist eine weitere Aufkonzentrierung des 6:2-FTS erforderlich.

Es sollten verschiedene Möglichkeiten für eine Rückführung des 6:2-FTS in den Chromelektrolyten untersucht werden. Ziel war nicht nur eine Anreicherung des 6:2-FTS, sondern gleichzeitig auch die Vermeidung einer Anreicherung der Salzmatrix des Chromelektrolyten. In der Praxis wird oft ein Verdampfer zur Volumeneinengung verwendet. Dabei kommt es jedoch auch zu einer Aufkonzentrierung der Salze.⁸³ Daher werden zusätzlich Kationenaustauscher zur Reduzierung der Salzfrachten benötigt.⁸³ Alternativ sollte die Anreicherung mittels einer zweiten ABE-Stufe sowie einer Schaumfraktionierung untersucht werden.

4.12.1 Aufkonzentrierung des Konzentrats mittels ABE

Eine Möglichkeit zur weiteren Anreicherung des 6:2-FTS war eine ABE-Behandlung des gesammelten Konzentrats. Vorteil einer solchen zweiten ABE-Stufe wäre die zu erwartende deutlich stärkere Anreicherung der PFTs im Vergleich zu den übrigen Matrixbestandteilen. Aus vorhergehenden Untersuchungen (siehe Kapitel 4.9) war bekannt, dass bei der ABE nur die Tenside im Konzentrat angereichert wurden und nicht die ebenfalls vorhandenen Salze. Problematisch könnte eine möglicherweise entstehende Schaumschicht aufgrund der höheren Tensidkonzentrationen sein. Bei gleicher Effizienz könnte eine zweite Stufe um einen Faktor 20 - 30 kleiner ausgelegt werden, um das gesamte in der ersten Stufe entstehende Aerosol erneut zu behandeln.

Für die ABE-Behandlung des Konzentrats wurde eine Ausgangslösung mit 20 mg/L 6:2-FTS eingesetzt, um auch höhere 6:2-FTS-Konzentrationen zu berücksichtigen. Die Versuche wurden an einem kleinen Strömungskanal mit Aerosolabscheider und geschlossener Kreislaufführung (siehe Anhang, Abbildung 36) durchgeführt. Die ABE erfolgte an einem kleinen Aerosolerzeuger mit Glasfritte (\varnothing 5 cm, Höhe 5 cm, Volumen 100 mL, 16 – 40 μ m Porendurchmesser). Es wurde ein Startvolumen von 1 L eingesetzt. Die Flussrate der Pumpe lag bei ca. 20 mL/min. Somit wurde die Lösung im Aerosolerzeuger alle 5 min ausgetauscht. Die Umwälzung des Vorratsvolumens erfolgte ca. $1,3 \times$ pro Stunde. Es wurden erneut Matrices mit 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na_2SO_4 untersucht (siehe Diagramm 23):

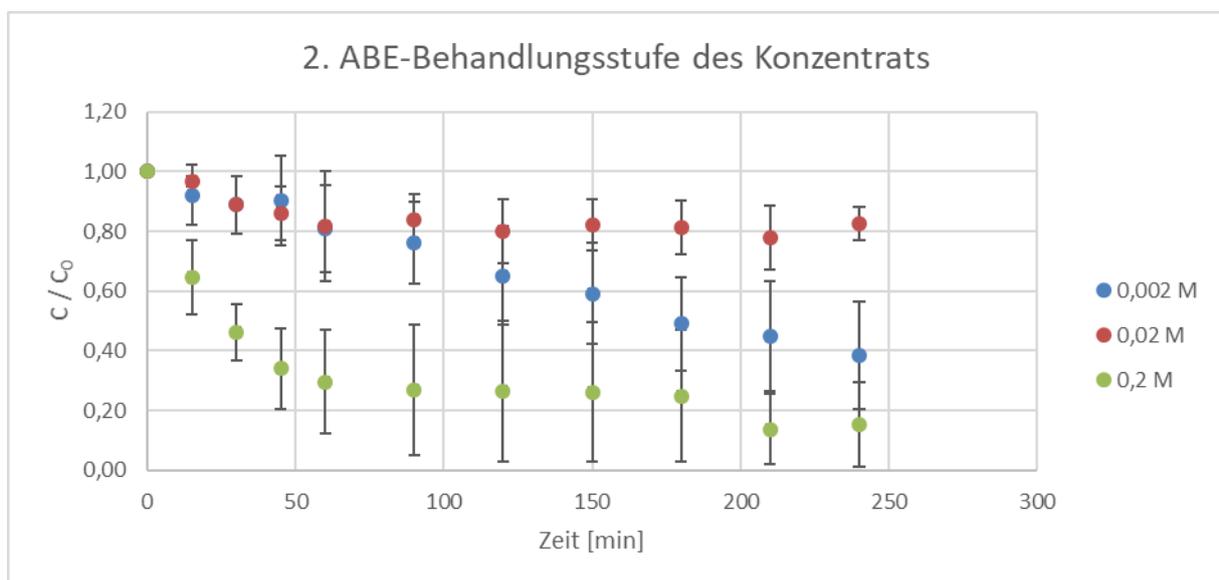


Diagramm 23: ABE-Behandlung des Konzentrats am kleinen, geschlossenen Strömungskanal mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider (20 mg/L 6:2-FTS; Volumen 1 L; Umwälzrate 20 mL/min; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).

Die Ergebnisse zeigten, dass eine zweite ABE-Behandlungsstufe des Konzentrats in einer quasi-kontinuierlichen ABE möglich war. Es wurde eine Abnahme der 6:2-FTS-Konzentration im Vorratsgefäß beobachtet. Diese verlief jedoch signifikant langsamer als in den vorherigen Versuchen mit quasi-kontinuierlichen Versuchsaufbau (siehe Kapitel 4.8.2). Es wurde nahezu keine Elimination bei der mittleren Ionenstärke beobachtet, obwohl im Vergleich zur niedrigen Ionenstärke eine schnellere Eliminationsgeschwindigkeit erwartet wurde.

Daher wurde dieses Verhalten anhand von Batchversuchen mit dem gleichen Aerosolerzeuger (\varnothing 5 cm, Höhe 5 cm, Volumen 100 mL, 16 – 40 μ m Porendurchmesser) überprüft (siehe Diagramm 24):

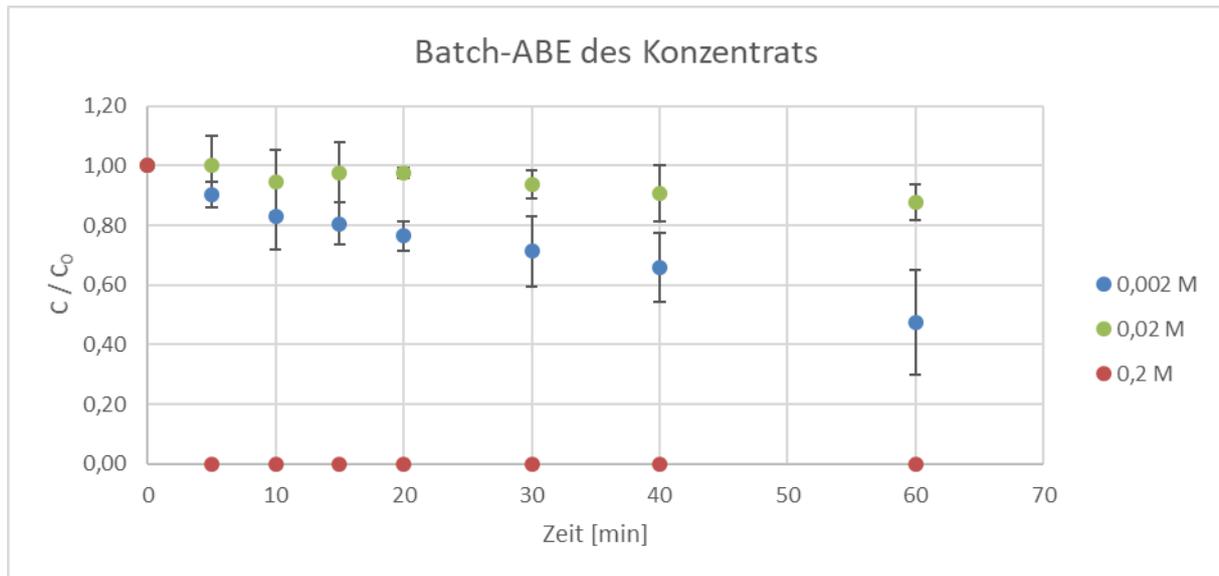


Diagramm 24: ABE-Behandlung des Konzentrats am Aerosolerzeuger mit Glasfritte (20 mg/L 6:2-FTS; Volumen 100 mL; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).

Es zeigte sich ein sehr schneller Eliminationsverlauf bei hoher Ionenstärke. Bei den niedrigeren Salzkonzentrationen war dieser deutlich langsamer. Auffällig war auch hier, dass die ABE bei 0,02 M Na₂SO₄-Matrix langsamer verlief als bei der 0,002 M Na₂SO₄-Lösung.

Der Vergleich von Batch- und quasi-kontinuierlicher Behandlung des Konzentrats zeigte anhand der 0,2 M Na₂SO₄, dass die kleinere Apparatur zu schlechteren Ergebnissen führte. Unter anderem war die Reproduzierbarkeit der Versuche bei kleinen Volumina deutlich geringer. Dies war auch an den großen Fehlerbalken sichtbar.

Die Konzentrationen des Konzentrats für die Versuche mit 0,002 M und 0,2 M Na₂SO₄-Matrix lagen bei etwa 300 mg/L. Daraus ergab sich für die zweite ABE-Stufe ein erneuter Anreicherungsfaktor von ca. 15. Über ein zweistufiges Verfahren konnte somit eine Gesamtanreicherung um den Faktor 300 - 450 (20 × 15 – 30 × 15) erzielt werden.

Vor allem bei hohen Ionenstärken schien eine zweite ABE-Stufe zur Behandlung des Konzentrats grundsätzlich anwendbar. Die untersuchten Matrices mit 0,002 M und 0,02 M Na₂SO₄ neigten allerdings zu einer starken Schaumbildung. Eine Vorhersage dieser wäre im Realbetrieb aufgrund schwankender Prozessbedingungen nur schwer möglich. Voraussichtlich könnte ein verringerter Gasfluss die Schaumbildung minimieren, die geringere Gasblasenmenge würde aber die Eliminationsgeschwindigkeit deutlich senken. Daher empfahl sich die Untersuchung anderer Alternativen zur Tensid-Anreicherung des abgeschiedenen Konzentrats aus einer einstufigen ABE.

4.12.2 Aufkonzentrierung des Konzentrats mittels Schaumfraktionierung

Ein alternatives Verfahren zur Anreicherung des Konzentrats könnte eine Schaumfraktionierung sein. Die Grundlage hierfür war, dass die konzentrierten Tensidlösungen beim Gaseintrag in die Lösung zu einer starken Schaumbildung neigten. Unter der wahrscheinlichen Annahme, dass die Tenside in dem entstehenden Schaum höher konzentriert waren als in der übrigen Lösung, wäre bei Abtrennung des Schaums eine Aufkonzentrierung der Tenside in der Schaumfraktion möglich (siehe Abbildung 24). Der Vorteil einer Schaumfraktionierung liegt darin, dass diese im Vergleich zur ABE deutlich schneller ablaufen würde.

Zur Schaumfraktionierung wurde ein Aerosolerzeuger mit Glasfritte (\varnothing 5 cm, Höhe 7,5 cm, Volumen 140 mL, 16 – 40 μ m Porendurchmesser) mit Überlauf eingesetzt. Aus einem Vorrat wurde die zu behandelnde Lösung bei einer Flussrate von ca. 7 mL/min kontinuierlich über eine Schlauchpumpe in die Apparatur befördert. Da zur Schaumbildung hohe Tensidkonzentrationen benötigt wurden, wurde eine Lösung mit 20 mg/L 6:2-FTS verwendet. Die abgereicherte Lösung floss über einen Überlauf ab. Ein engmaschiges Gitter sorgte dafür, dass der Schaum nicht abfließen konnte. Die zum abskimmen des Schaums benötigte zweite Pumpe musste aufgrund des großen Schaumvolumens eine deutlich höhere Pumpleistung als die erste Pumpe aufweisen. Somit war sichergestellt, dass sämtlicher Schaum abgepumpt werden konnte ohne überzulaufen.

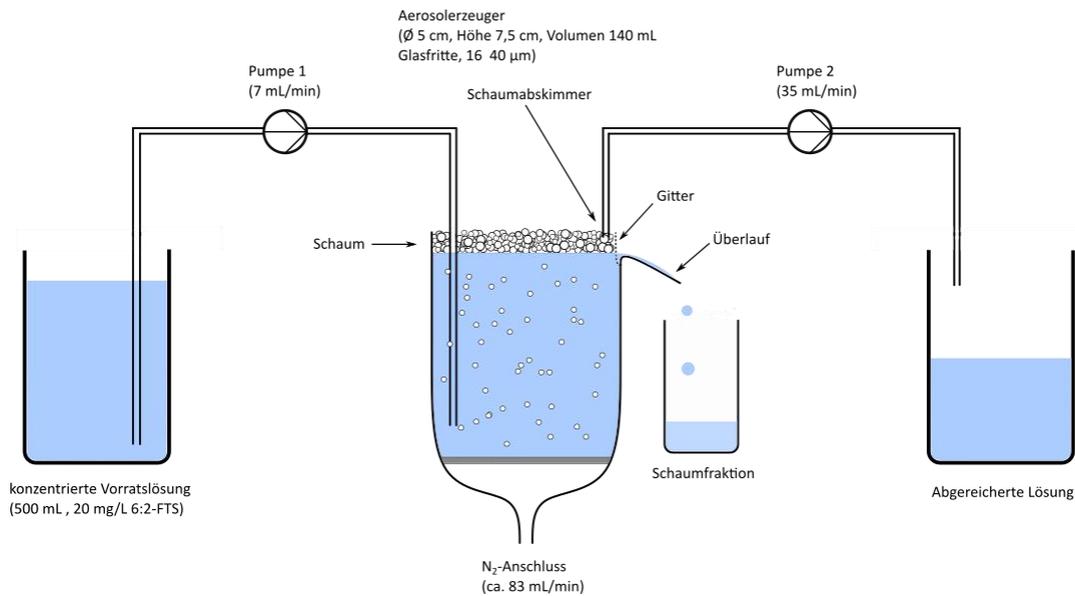


Abbildung 24: Schema der Schaumfraktionierung für eine weitere Anreicherung des Konzentrats.

Der Versuch wurde für verschiedene Salzkonzentrationen durchgeführt. Dabei fiel auf, dass in Abhängigkeit der Salzkonzentration eine stark unterschiedliche Schaumbildung trotz gleicher Tensidkonzentrationen auftrat. Die höchste Schaumbildung wurde für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung beobachtet, gefolgt von der 0,02 M Na₂SO₄-Matrix. Bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung war nur eine geringe Schaumbildung am Rand der Apparatur vorhanden.

Für den Prozess der Schaumfraktionierung wurden die folgenden Konzentrationsverläufe für die verschiedenen Matrices erhalten (siehe Diagramm 25):

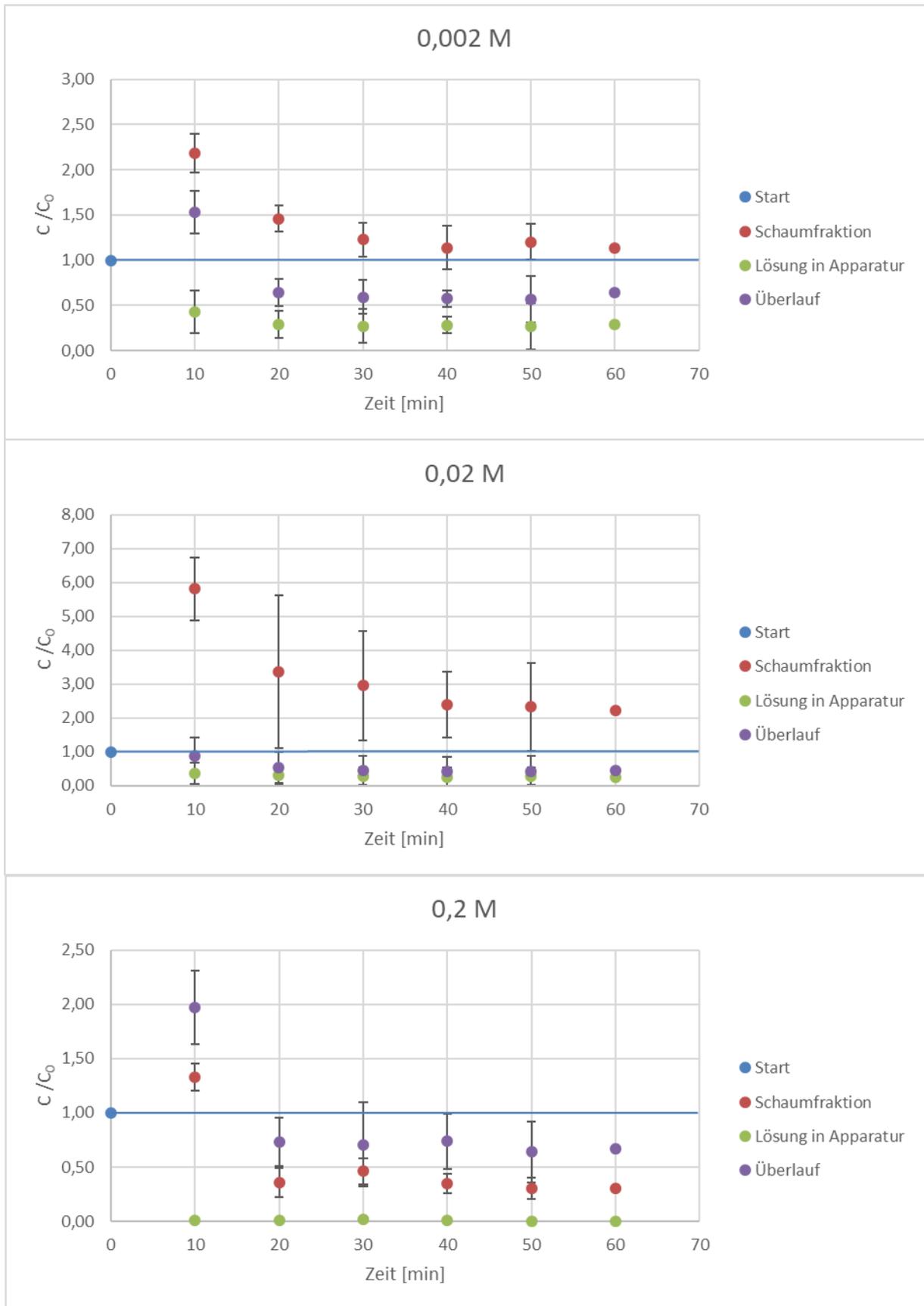


Diagramm 25: Schaumfraktionierung des Konzentrats bei verschiedenen Ionenstärken (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss bei 0,002 M und 0,02 M Na_2SO_4 -Matrix 83 mL/min; Gasfluss bei 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix 250 mL/min; n = 3).

Es wurden abhängig von der Ionenstärke bzw. der Schaummenge starke Unterschiede zwischen den PFT-Konzentrationen der abgetrennten Schaumfraktionen beobachtet. Insbesondere zu Versuchsbeginn waren für alle Matrices sehr hohe Anreicherungen zu beobachten. Dies war auf die hohen Startkonzentrationen von 20 mg/L 6:2-FTS im Aerosolerzeuger zurückzuführen, welche eine starke Schaumbildung begünstigten. Mit fortschreitender Behandlung sanken die Konzentrationen im Aerosolerzeuger, bis sich aufgrund der konstanten Nachdosierung von konzentrierter Vorratslösung ein Gleichgewicht einstellte. Dabei wurden für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung Anreicherungen um einen Faktor von ca. 1,15 festgestellt, für die 0,02 M Na₂SO₄-Matrix um einen Faktor 2,31 und für die 0,2 M Na₂SO₄-Lösung um einen Faktor 0,32.

Dementsprechend verlief die Schaumfraktionierung für die 0,02 M Na₂SO₄-Matrix sehr gut und wäre einer Aufkonzentrierung des Konzentrats mittels ABE wahrscheinlich zu bevorzugen. Bei der 0,2 M Na₂SO₄ hingegen erfolgte keine Aufkonzentrierung der PFTs. Die Konzentrationen waren in allen 3 Fraktionen geringer als die Konzentration der zudosierten Vorratslösung. Dies bedeutete, dass der größte Anteil an 6:2-FTS zusammen mit dem Aerosol ausgetragen wurde und der Prozess der ABE somit überwog. Eine Schaumfraktionierung wäre also für Lösungen mit starker Schaumbildung sinnvoll, im Falle der 0,2 M Na₂SO₄ aber nicht möglich.

Für die Rückführung des Konzentrats bzw. der PFTs in den Verchromungsprozess war wichtig, dass nur die PFTs angereichert werden, nicht aber die Salzmatrix. Daher wurde der Verbleib der Na₂SO₄-Matrix untersucht. Die Analytik dazu erfolgte über das Natrium-Ion mittels ICP-OES. Es wurden folgende Daten erhalten (siehe Diagramm 26):

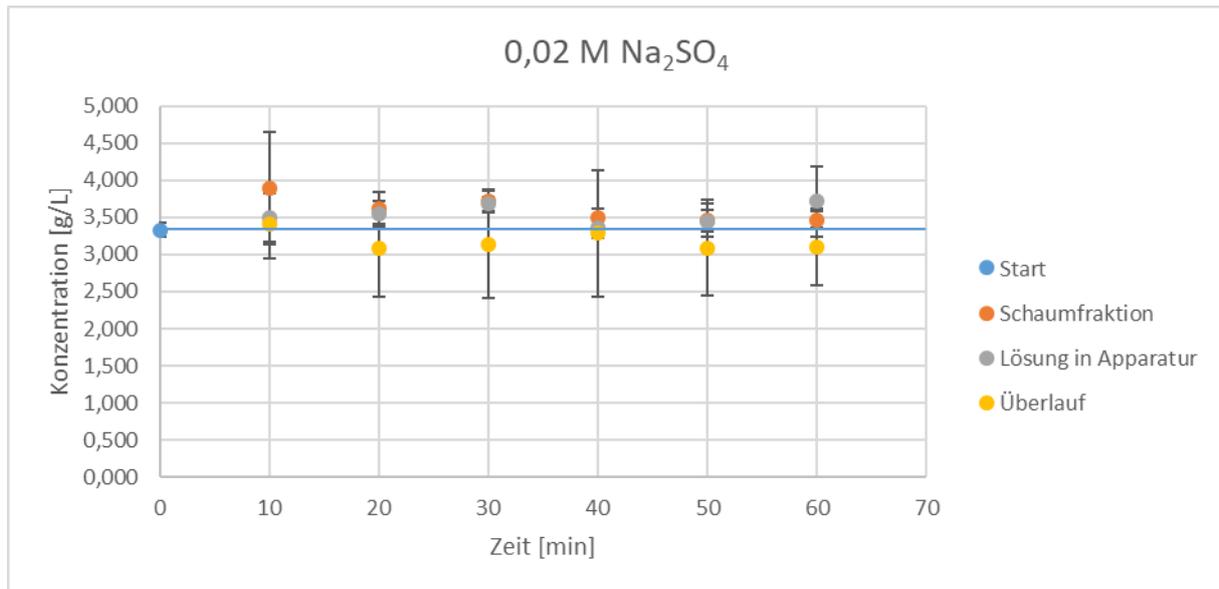


Diagramm 26: Na_2SO_4 -Konzentration während der Schaumfraktionierung in den einzelnen Fraktionen (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).

Es wurde keine Anreicherung der Salzmatrix innerhalb des Versuchszeitraums festgestellt. Daher war die Schaumfraktionierung zur weiteren Anreicherung des 6:2-FTS wahrscheinlich geeignet, sofern die Lösungen eine ausreichende Schaumbildung aufwiesen.

Insgesamt stellten sowohl eine zweite ABE-Stufe als auch eine Schaumfraktionierung mögliche Verfahren dar, um eine Anreicherung des 6:2-FTS ohne gleichzeitige Anreicherung der Salzmatrix zu erzielen. Es war aber von der zu behandelten Lösung abhängig, welches der beiden Verfahren zu bevorzugen war. Bei einer starken Neigung zur Schaumbildung wäre eine Schaumfraktionierung besser geeignet. Bei höheren Salzkonzentrationen hingegen wäre eine zweite ABE-Stufe voraussichtlich effizienter.

Es ist anzunehmen, dass diese beiden Verfahren auch in einem mehrstufigen Anreicherungsprozess hintereinander gekoppelt werden könnten. Die Schaumfraktionierung könnte gegenüber der ABE durch eine schnellere Anreicherung des 6:2-FTS Vorteile bieten. In einem mehrstufigen Schaumfraktionierungs-Verfahren könnten bei relativ schnellen Durchsatzraten sogar noch höhere Anreicherungsfaktoren erzielt werden. Eine Behandlung des Überlaufs mit verringerten PFT-Konzentrationen könnte durch Rückführung in die vorherige ABE-Prozessstufe erfolgen. Somit ergäbe sich ein nahezu geschlossenes Kreislaufsystem für die Behandlung galvanischer Abwässer.

4.13 Mehrstufiger ABE-Prozess

In den bisherigen Versuchen erfolgte die ABE im Batch-Verfahren, bei welchem die gereinigte Lösung nach der ABE wieder in den Vorratsbehälter zurückgeführt wurde. Obwohl somit eine allmähliche Reinigung des gesamten Vorrats erzielt werden konnte, handelte es sich dabei um einen ineffizienten Prozess. Die bereits gereinigte Lösung wurde durch die PFTs im Vorrat wieder kontaminiert und musste erneut gereinigt werden. Daher sollte die Möglichkeit einer Reinigung der Lösung ohne Rückführung in den Vorrat untersucht werden.

In einer kontinuierlichen Reinigung könnte nach dem Verchromungsprozess anfallendes Abwasser bis auf die gewünschte bzw. maximal erlaubte Einleitkonzentration von PFTs gereinigt werden. Anschließend könnte das gereinigte Abwasser der weiteren innerbetrieblichen Behandlung zugeführt bzw. direkt verworfen werden. Somit fände keine Rekontamination von bereits gereinigter Lösung statt und der Prozess der ABE sollte effizienter ausfallen.

Für die Umstellung auf ein kontinuierliches Verfahren wäre dabei die Reihenschaltung mehrerer Aerosolabscheider von Vorteil, um einen möglichst hohen Reinigungsgrad zu erzielen. Zum einen ergäbe sich durch die Verwendung mehrerer Aerosolerzeuger eine größere Oberfläche, an welcher die ABE stattfinden könnte. Zusätzlich wären keine Vermischungen der Lösung zwischen den einzelnen ABE-Stufen möglich. Somit könnte keine Durchmischung zwischen dem um mehrere Größenordnungen höher konzentrierten Vorrat und dem gereinigten Abwasser erfolgen. Dadurch sollte die ABE effizienter ablaufen.

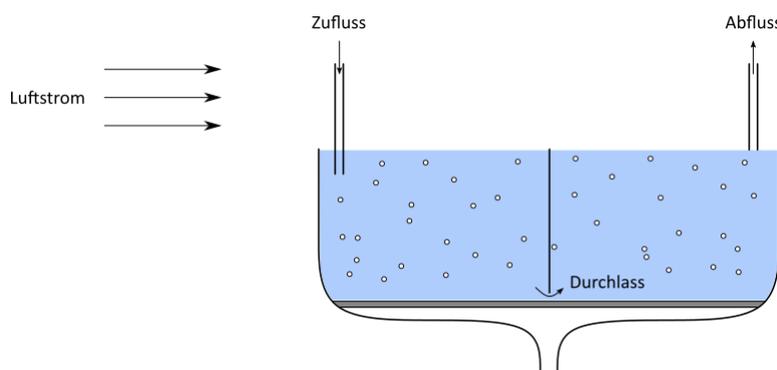


Abbildung 25: Schema des Aerosolerzeugers mit Segmentierung.

Zur Untersuchung eines mehrstufigen Verfahrens sollten zunächst die Auswirkungen einer Segmentierung des Aerosolerzeugers auf die ABE-Ergebnisse untersucht werden. Dazu wurde in den zuvor verwendeten 300 mL-Aerosolerzeuger eine Trennwand mit Durchflussloch eingebaut. Die ABE-Versuche mit Segmentierung des Aerosolerzeugers erfolgten an der

Apparatur mit geschlossenem Strömungskanal und Aerosolabscheider (siehe Kapitel 4.8.1). Alle weiteren Versuchsparameter wurden konstant gehalten. Bei Verwendung einer 0,02 M Na_2SO_4 -Matrix ergaben sich die folgenden Ergebnisse (siehe Diagramm 27):

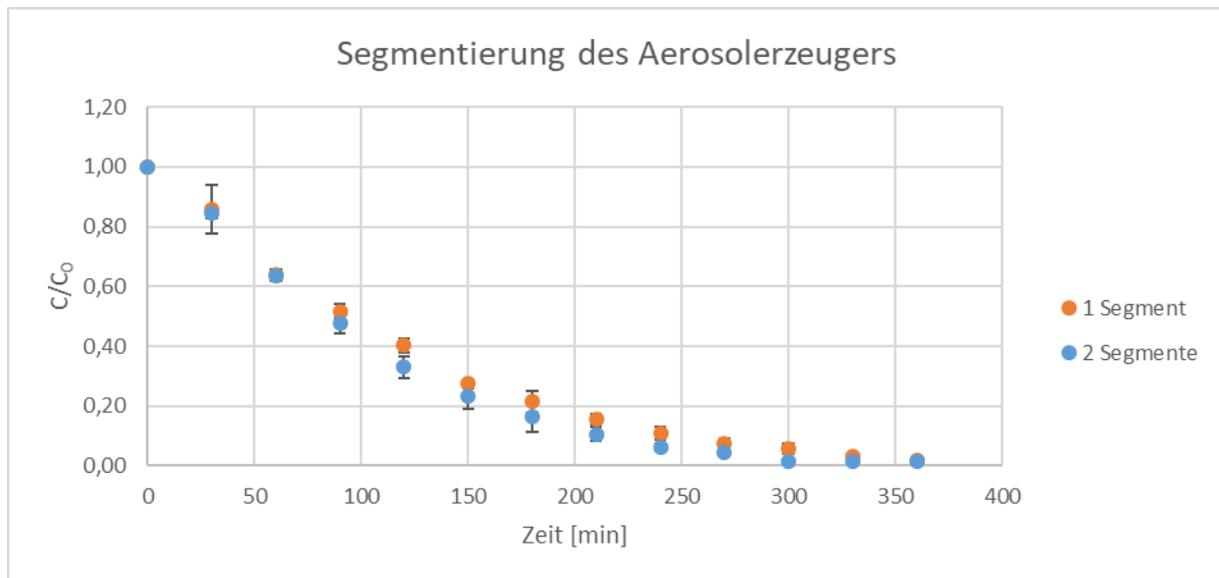


Diagramm 27: Vergleich der ABE-Geschwindigkeit bei Verwendung eines segmentierten Aerosolerzeugers. ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na_2SO_4 ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).

Die Ergebnisse zeigten eine leichte Effizienzsteigerung der ABE. Die Halbwertszeit sank von $70,6 \pm 0,1$ min für die ABE ohne Segmentierung auf $58,8 \pm 0,1$ min. Da es sich um eine sehr einfache Möglichkeit handelte um die Effizienz der ABE ohne nennenswerte Zusatzkosten zu verbessern, empfiehlt sich eine Segmentierung des Aerosolerzeugers.

Im weiteren Verlauf sollte eine kontinuierliche ABE mit mehrstufiger Reinigung untersucht werden. Dazu wurde eine Reihenschaltung zweier Aerosolerzeuger mit Segmentierung verwendet. Ziel war es, einen ausreichenden Eliminationsgrad zu erreichen, sodass das Abwasser direkt ohne eine Rückführung in den Vorratsbehälter weiteren Reinigungsschritten im Betrieb bzw. der kommunalen Abwasserreinigung zugeführt werden könnte. Der Eliminationsgrad war dabei abhängig von der Verweilzeitdauer der Lösung in den Aerosolerzeugern und konnte über den Pumpenfluss kontrolliert werden. Somit könnte in einer betrieblichen Anwendung die zu behandelnde Lösung im Aerosolerzeuger so lange behandelt werden, bis der benötigte Eliminationsgrad erreicht werden würde.

Für die mehrstufige Reinigung wurde der Aerosolerzeuger mit Trennwand in zwei aufeinander folgenden Zyklen durchlaufen, sodass sich insgesamt eine vierstufige Reinigung ergab (siehe Abbildung 26). Zur einfacheren Handhabung wurde der Aerosolerzeuger in einem

Strömungskanal mit Aerosolabscheider angeordnet. Die Lösung wurde bis zur Einstellung eines Gleichgewichts der 6:2-FTS-Konzentration nach dem Durchlauf durch den ersten Aerosolzeuger verworfen. Anschließend wurde die Lösung in einem Zwischenvorratsbehälter gesammelt. Nachdem ausreichend Lösung gesammelt wurde, wurde die Lösung erneut durch den Aerosolzeuger mit Trennwand geleitet. Insgesamt ergaben sich somit vier Reinigungsstufen. Die Probenahme der Lösung erfolgte aus den jeweiligen Segmenten des Aerosolzeugers.

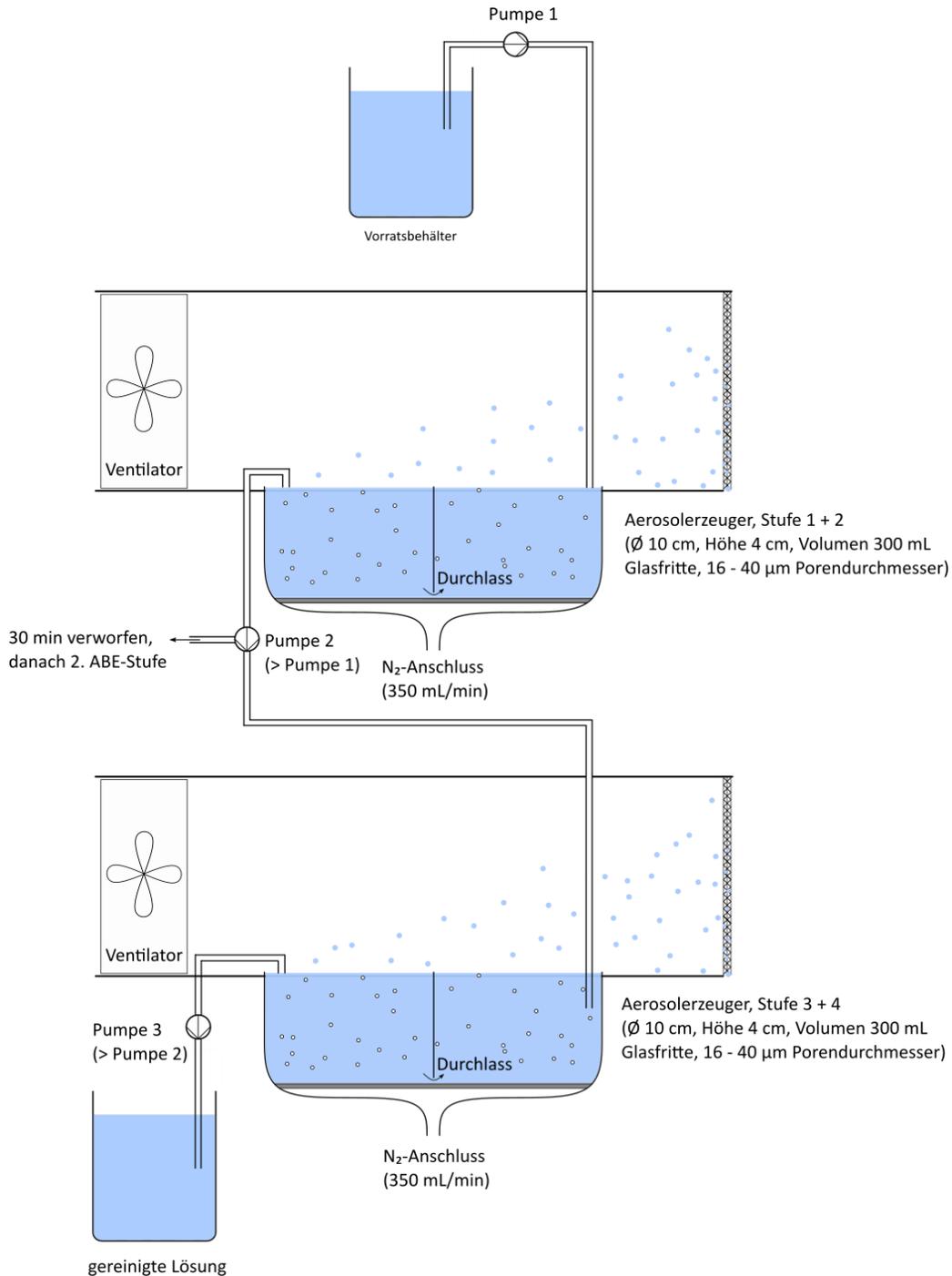


Abbildung 26: Schema einer 4-stufigen ABE mit 2 segmentierten Aerosolzeugern.

Neben unterschiedlichen Salzmatices wurde der Einfluss der Verweilzeit der Lösung im Aerosolerzeuger bei Pumpenflüssen von 15, 25 und 35 mL/min untersucht. Es ergaben sich Verweilzeiten der Lösung von 10,6 sowie 4,3 min im Aerosolerzeuger. Für die 0,002 M Na₂SO₄ wurden in den einzelnen Stufen und in Abhängigkeit vom Pumpenfluss die folgenden Eliminationsgrade bestimmt (siehe Tabelle 20):

Tabelle 20: Eliminierungsgrade in den jeweiligen Segmenten einer 4-stufigen ABE (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na₂SO₄; Gasfluss 350 mL/min; n = 2).

0,002 M Na ₂ SO ₄	Aerosolerzeuger 1		Aerosolerzeuger 2	
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
15 mL/min	54,8 ± 21,3	80,5 ± 0,8	92,6 ± 0,8	96,2 ± 0,2
25 mL/min	39,2 ± 31,3	64,0 ± 1,3	88,9 ± 0,1	93,3 ± 0,4
35 mL/min	41,0 ± 28,0	52,5 ± 1,3	55,6 ± 1,2	83,4 ± 0,9

Der Eliminationsgrad der Lösung stieg wie erwartet bei langsameren Pumpenflüssen und damit längeren Verweilzeiten der Lösung in den Aerosolerzeugern. Aufgrund der längeren Verweilzeit war die Elimination des 6:2-FTS in den höheren Behandlungsstufen weiter fortgeschritten. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den Stufen 1 und 2 sowie den Stufen 3 und 4 zeigten die bereits zuvor untersuchten Auswirkungen durch den Einbau einer Trennwand in den Aerosolerzeuger.

Im kontinuierlichen Verfahren könnten mit einem ca. 160 cm² großen Aerosolerzeuger etwa 21,6 L/d (15 mL/min), 36,0 L/d (25 mL/min) bzw. 50,4 L/d (35 mL/min) Abwasservolumen behandelt werden. Bei einer batchweise betriebenen ABE mit gleicher Aerosolerzeugeroberfläche läge das täglich behandelbare Volumen bei 25,4 L/d (Eliminationsgrad 96,2 %), 30,8 L/d (93,3 %) bzw. 46,3 L/d (83,4 %) und fällt damit durchschnittlich geringer aus.

Insgesamt waren die Verweilzeiten im Aerosolerzeuger allerdings zu gering, um einen Eliminationsgrad zu erzielen, welcher die Einleitung der gereinigten Lösung in die kommunale Abwasserentsorgung erlauben würde. Der Restgehalt an 6:2-FTS in der Lösung lag bei 11,9 – 72,1 µg/L. Für eine betriebliche Anwendung wären daher weitere Eliminationsstufen bzw. ein geringerer Pumpenfluss erforderlich.

Bessere Eliminationsergebnisse wurden für die 0,2 M Na₂SO₄-Matrix erwartet, bei welcher die Elimination deutlich schneller ablief. In Abhängigkeit vom Pumpenfluss ergaben sich in den einzelnen Stufen die folgenden Eliminationsgrade (siehe Tabelle 21):

Tabelle 21: Eliminierungsgrade in den jeweiligen Segmenten einer 4-stufigen ABE (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na₂SO₄; Gasfluss 350 mL/min; n = 2).

0,2 M Na ₂ SO ₄	Aerosolerzeuger 1		Aerosolerzeuger 2	
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4
15 mL/min	90,7 ± 4,4	98,3 ± 0,1	97,3 ± 0,6	98,1 ± 0,1
25 mL/min	93,8 ± 2,9	98,0 ± 0,4	98,5 ± 0,1	98,5 ± 0,1
35 mL/min	89,2 ± 5,2	98,3 ± 0,1	99,1 ± 0,1	99,2 ± 0,0

Die Elimination des 6:2-FTS war bei der 0,2 M Na₂SO₄ deutlich weiter fortgeschritten. Bereits in der ersten Stufe konnten Eliminationsgrade von ca. 90 % beobachtet werden. Die Konzentrationen nach der 4. Stufe lagen bei allen Durchflussraten < 5 µg/L 6:2-FTS. Täglich könnten im kontinuierlichen Betrieb 21,6 – 50,4 L/d behandelt werden. Daher wäre ein kontinuierlicher Betrieb einer batchweisen ABE zu bevorzugen, welche die Behandlung von etwa 30,7 – 36,5 L/d Abwasservolumina bei gleichem Eliminationsgrad und gleicher Aerosolerzeugeroberfläche erlaubt.

4.14 Strategien zum Entwurf einer Technikumsanlage

Anhand der Erfahrungen aus den bisherigen Laborapparaturen sollten Empfehlungen zum Bau einer ABE-Anlage im technischen Maßstab gegeben werden. Bei der Planung der Technikumsanlage sollte die Positionierung der ABE in der bereits existierenden innerbetrieblichen Abwasserreinigung sorgfältig geplant werden. Vorteilhaft wäre es, die ABE an Prozessstellen mit möglichst hohen PFT- und Salzkonzentrationen zu installieren, da hier wahrscheinlich die größten Effekte auf die Behandlungszeiten erzielt werden könnten.

Für den Betrieb einer Technikumsanlage empfiehlt es sich, von der bisherigen chargenweisen Behandlung der Abwässer auf eine kontinuierliche Reinigung zu wechseln. Somit könnte eine Rekontamination von bereits gereinigtem Abwasser nach einer Rückführung in den belasteten Vorratstank vermieden werden. Nach der kontinuierlichen ABE-Behandlung können anschließend die Entchromung sowie weitere Behandlungsschritte des Abwassers erfolgen. Aufgrund der größeren Abwasservolumina müssen im technischen Maßstab größere Aerosolerzeuger eingesetzt werden (siehe Kapitel 4.14.1). Um bei großen Aerosolerzeugern einen Rückfall von Aerosolpartikeln in die Prozesslösung zu minimieren, sind lange Wegstrecken des Aerosols über der zu behandelnden Lösung zu vermeiden. Wahrscheinlich ist eine Form des Aerosolerzeugers mit geringer Breite zu bevorzugen. Ein solcher Aerosolerzeuger könnte leicht durch Einbau von Trennwänden in mehrere Segmente unterteilt und dadurch optimiert werden (Abbildung 27). Somit könnte ohne hohe Zusatzkosten innerhalb eines Aerosolerzeugers ein mehrstufiges ABE-Verfahren analog zu Kapitel 4.13 installiert werden. Über die Regelung des Zuflusses im ersten Segment könnte die durchschnittliche Verweilzeit des Abwassers im Aerosolerzeuger und somit die PFT-Konzentration im Abfluss bestimmt werden.

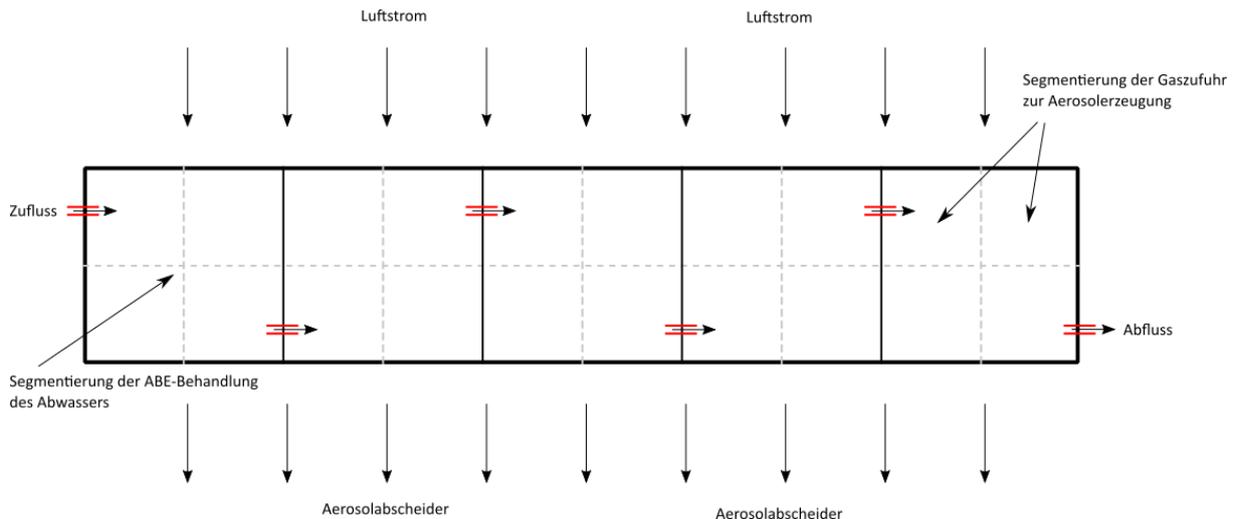


Abbildung 27: Skizze für einen technischen Aerosolerzeuger mit Segmentierung.

Versuche mit größeren Gasblasenerzeugern von ca. 11×11 cm zeigten, dass der Bau eines solchen Gasblasenerzeugers sehr kompliziert ausfallen kann. Mit dem in Kapitel 4.3.2 beschriebenen kleinen Aerosolerzeuger mit Metallsinterboden gelang die Erzeugung kleiner Gasblasen. In einer größeren Auslegung des Gasblasenerzeugers mit 11×11 cm gelang dies nicht. Als Alternative empfiehlt sich daher statt einem Sinterfilterboden eine Apparatur mit geschlossenem Boden zu verwenden. Die Gasblasenerzeugung könnte durch Sinterfilterkerzen erfolgen, welche auf den Boden der Apparatur gelegt werden. Vorteilhaft an den Sinterfilterkerzen wäre, dass diese bei Störungen leichter ausgetauscht werden können.

Je nach Salzbeladung des Abwassers waren unterschiedliche Höhen der Wassersäule des Aerosolerzeugers optimal. Während bei hoher Ionenstärke nur wenige Zentimeter ausreichend erschienen, waren bei niedrigen Ionenstärken Wassersäulen von 15 – 20 cm Höhe zu empfehlen.

Zum optimalen Abtransport des Aerosols war ein möglichst linearer Luftstrom anzustreben. Im Laborversuch hat sich der Einbau von Lamellen zur Linearisierung des Luftstroms im vorderen Bereich der Apparatur bewährt. Somit konnten Störungen des Aerosolabtransports durch Turbulenzen vermieden werden. Dazu sollte in einer technischen Anlage die Oberfläche der zu behandelnden Lösung im Aerosolerzeuger möglichst mit dem Boden des Aerosolabscheiders abschließen, um eine vorzeitige Abscheidung von Aerosol an den Kanten des Aerosolerzeugers zu minimieren. Die Stärke des Luftstroms sollte ausreichend sein, um das gebildete Aerosol vollständig von der Oberfläche des Aerosolerzeugers abzutragen.

Ansonsten würde bei einem zu geringen Luftstrom die ABE durch in die Lösung zurückfallende Aerosoltröpfchen verlangsamt. Außerdem muss der Abstand zwischen Lösungsoberfläche und Decke der Apparatur ausreichend sein, sodass sich möglichst kein Aerosol an der Decke abscheiden und von dort in die Flüssigkeit zurücktropfen kann.

Zur Sicherheit könnte bei unerwarteter Schaumbildung direkt vor oder hinter dem Aerosolerzeuger eine kleine Ablaufrinne für überlaufenden Schaum eingebaut werden. Da 6:2-FTS einen metastabilen Schaum bildet zerfällt dieser vergleichsweise schnell. Der zusammengefallene Schaum könnte anschließend über die Überlaufrinne ablaufen. Alternativ könnte dieser Schaum durch den Ablauf des abgetrennten Aerosols am Aerosolabscheider erfolgen.

Für die Aerosolabscheidung wird ein Drahtgestrick empfohlen, welches auch für geringe Tropfendurchmesser eine gute Abscheideleistung aufweist. Um die Gefahr einer Verstopfung des Aerosolabscheiders durch eingetrocknete Salzurückstände zu vermeiden, sollten Spüldüsen zur Reinigung des Aerosolabscheiders eingebaut werden. Bei einer Verstopfung des Aerosolabscheiders durch nicht abgelaufene Aerosolrückstände könnte somit der Aerosolabscheider wieder freigespült werden. Alternativ könnte eine Vorrichtung zum schnellen Austausch des Drahtgestricks installiert werden und dieser anschließend manuell von Salzurückständen befreit werden. Um die Bildung von Salzurückständen am Aerosolerzeuger zu minimieren empfiehlt es sich, Luft mit hoher Luftfeuchtigkeit zu verwenden. Somit könnte ein Verstopfen des Aerosolabscheiders durch sich ablagernde Salzurückstände schon vorab verringert werden (siehe Anhang, Abbildung 32).

4.14.1 Upscaling der Apparatur auf eine technische Anlagengröße

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich Versuche im Labormaßstab mit 3 L Versuchsvolumen durchgeführt. Zur Abschätzung der Dimensionen einer technischen Anlage sollte modellhaft ein Upscaling der verwendeten Apparatur berechnet werden. Ziel sollte bei unverändertem Versuchsaufbau die chargenweise Behandlung eines täglich anfallenden Abwasservolumens von 1 m³ sein. Die Reduktion der PFT-Belastung des Abwassers sollte $\geq 99\%$ betragen.

Als Modell zum Upscaling wurde der geschlossene Strömungskanal mit Aerosolabscheider (siehe Kapitel 4.8) verwendet. Ausgehend von dem eingesetzten Aerosolerzeuger ($\varnothing = 10$ cm, Höhe $h_{AE} = 4$ cm, Glasfritte, 16 – 40 μm Porendurchmesser) mit einer Oberfläche

$A_{\emptyset 10} = 81,7 \text{ cm}^2$ sollte die Größe des benötigten Aerosolerzeugers einer technischen Anlage berechnet werden. Der Gasfluss pro Fläche lag bei $G_{AE} = 34,3 \text{ mL/min}\cdot\text{cm}^2$. Auswirkungen durch Änderung des Volumenverhältnisses zwischen Aerosolerzeuger und Vorratsbehälter blieben unberücksichtigt.

Unter diesen Bedingungen wurden für die ABE einer technischen Anlage identische PFT-Abnahmekurven wie in Kapitel 4.8 angenommen. Über die ermittelten Exponentialfunktionen wurde die benötigte Behandlungsdauer $t_{99\%}$ für eine Elimination $\geq 99\%$ berechnet. Anschließend erfolgte die Berechnung des behandelbaren Abwasservolumens V_{24h} für eine Behandlungsdauer von 24 h (1440 min). Über den Upscalingfaktor F_{1m^3} für die Behandlung von 1 m^3 Abwasser wurde die Oberfläche A_{AE} des technischen Aerosolerzeugers berechnet (siehe Tabelle 22):

Tabelle 22: Berechnung der Größe des Aerosolerzeugers für die Behandlung eines täglich anfallenden Abwasservolumens von 1 m^3 .

	0,002 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
Exponentialfunktion: $c_{99\%} = 0,01 = e^{kt}$	$k_{0,002} = -0,00912$	$k_{0,2} = -0,01673$
Zeit für 99 % Elimination: $t_{99\%} = \frac{\ln 0,01}{k}$	$t_{0,002} = 505 \text{ min}$	$t_{0,2} = 275 \text{ min}$
Volumen pro Tag behandelbar: $V_{24h} = 3L \cdot \frac{1440 \text{ min}}{t_{99\%}}$	8,6 L	15,7 L
Upscalingfaktor für $1 \text{ m}^3/\text{d}$: $F_{1m^3} = \frac{1 \text{ m}^3}{V_{24h}}$	117	64
Oberfläche Aerosolerzeuger: $A_{AE} = F_{1m^3} \cdot A_{\emptyset 10}$	0,955 m ²	0,521 cm ²

Der Aerosolerzeuger der Technikumsanlage müsste demnach um den Faktor 117 für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung bzw. 64 für die 0,2 M Na₂SO₄-Lösung größer sein. Bei der Auslegung sollte die Geometrie des Aerosolerzeugers berücksichtigt werden. Da bei langen Wegstrecken ein zu großer Anteil des Aerosols in die Lösung zurückfallen würde, wurde eine rechteckige Form des Aerosolerzeugers mit einer maximalen Breite von 25 cm angenommen. Daraus ergaben sich die folgenden Prozessparameter (siehe Tabelle 23):

Tabelle 23: Prozessparameter einer Technikumsanlage mit einem täglich anfallenden Abwasservolumen von 1 m³.

	0,002 M Na ₂ SO ₄	0,2 M Na ₂ SO ₄
Länge Aerosolerzeuger $L_{ABE} = \frac{A_{AE} \cdot h_{AE}}{25 \text{ cm}}$	382 cm	208 cm
Benötigter Gasfluss $G_{AE} = A_{\emptyset 10} \cdot G_{AE}$	40,1 L/min	22,3 L/min

Die Maße des Aerosolerzeugers lagen bei ca. 25 × 380 cm (Breite × Länge) für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung bzw. 25 × 210 cm für die 0,2 M Na₂SO₄-Lösung. Der Aerosolerzeuger würde somit einen hohen Platzbedarf aufweisen. Außerdem würde aufgrund der großen Oberfläche ein verhältnismäßig hoher Gasfluss benötigt. Voraussichtlich kann die Effizienz einer technischen Anlage durch eine Optimierung noch verbessert werden. In einer weiteren Berechnung sollten daher optimierte ABE-Parameter simuliert werden.

Für die 0,002 M Na₂SO₄ hat sich eine Änderung der Wassersäule als sehr effektiv erwiesen. In Kapitel 4.11.2 wurde durch eine Erhöhung der Wassersäule von 5 auf 20 cm eine Verbesserung der Halbwertszeit um den Faktor $F_{0,002}^* = 2,26$ erzielt.

Für die 0,2 M Na₂SO₄ hat sich eine Änderung des Gasflusses als effektiv erwiesen. Die in Kapitel 4.5 untersuchte Erhöhung des Gasflusses von 4,28 auf 7,64 mL/cm²·min erzielte eine Verbesserung der Halbwertszeit um den Faktor $F_{0,2}^* = 2,31$. Diese Optimierungen sollten daher in der vorherigen Berechnung zur Auslegung der Technikumsanlage berücksichtigt werden. Es ergaben sich die folgenden Werte (siehe Tabelle 24):

Tabelle 24: Prozessparameter einer optimierten Technikumsanlage mit einem täglich anfallenden Abwasservolumen von 1 m³.

	0,002 M Na₂SO₄	0,2 M Na₂SO₄
Korrigierte Halbwertszeit: $t_{1/2}^* = \frac{t_{1/2}}{F^*}$	2,26	2,31
Korrigiertes k*: $k^* = \frac{\ln(t_{1/2})}{t_{1/2}^*}$	-0,04327	-0,06964
Oberfläche Aerosolerzeuger: $A_{AE} = F_{1m^3}^* \cdot A_{\emptyset 10}$	0,188 m ²	0,125 m ²
Länge Aerosolerzeuger: $L_{ABE} = \frac{A_{AE} \cdot h_{AE}}{25 \text{ cm}}$	75 cm	50 cm
Benötigter Gasfluss: $G_{AE} = A_{\emptyset 10} \cdot G_{AE}$	8,1 L/min	9,6 L/min

Die Berechnungen zeigten, dass optimierte Parameter der ABE zu einer deutlichen Verkleinerung einer Technikumsanlage führen könnten. Bei der 0,002 M Na₂SO₄-Lösung könnte der Platzbedarf um den Faktor 5 und bei der 0,2 M Na₂SO₄-Matrix um den Faktor 4 gesenkt werden. Ebenfalls könnte der benötigte Gasfluss bei der 0,002 M Na₂SO₄-Lösung um den Faktor 5,1 und bei der 0,2 M Na₂SO₄-Lösung um den Faktor 2,3 verringert werden. Somit ergäben sich Einsparungen in den Betriebskosten.

Zu beachten war, dass jeweils nur ein einzelner Parameter zur Optimierung des ABE-Prozesses einkalkuliert wurde. Die gegenseitige Beeinflussung bei gleichzeitiger Änderung mehrerer Parameter ist daher zu überprüfen. Wahrscheinlich wären aber noch weitere Optimierungen einer technischen ABE-Anlage möglich. Zum Beispiel könnte von einer chargenweisen Abwasserbehandlung auf ein kontinuierliches Verfahren umgestiegen werden (siehe Kapitel 4.13)

4.14.2 Kostenvergleich der ABE mit anderen Abwasserreinigungsverfahren

Basierend auf den optimierten Technikumsanlagen sollte eine Kalkulation der jährlichen Betriebskosten einer ABE-Anlage erstellt werden (siehe Kapitel 4.13). Die Betriebskosten sollten mit denen einer im Praxisbetrieb befindlichen Ionentauscheranlage verglichen werden. Die Kosten für den Betrieb von Ionentauscheranlagen wurden der Literatur entnommen und fehlende Werte abgeschätzt.⁸³

In der Literatur wurde eine zweistufige Reinigung mit Anionentauschern beschrieben. Sobald die erste Stufe mit PFTs beladen war, musste das Anionentauschermaterial ausgetauscht und der Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden. Zur Kontrolle war eine monatliche analytische Kontrolle der Abwässer vorgesehen. Es wurden die PFT-Belastung des Zuflusses sowie nach dem ersten und zweiten Anionentauscher analysiert. Neben den Kosten für die Analysen (200 €, 3 × /m) wurden Betriebskosten für die Betreuung (1 h/7 d), Wartung (1 × /a) sowie Kauf und Entsorgung der Harze (2 × /a) berücksichtigt. Die Einzelkosten waren in der Literatur nicht weiter spezifiziert. Es wurden folgende Betriebskosten für ein stündlich anfallendes Abwasservolumen von 8 m³/d bzw. 80 m³/d mit einer Belastung von 200 µg/L 6:2-FTS angenommen (siehe Tabelle 25):

Tabelle 25: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten zweier Ionentauscheranlagen bei einer Abwasserbelastung von 200 µg/L 6:2-FTS.

	8,0 m³/d Abwasser	80,0 m³/d Abwasser
Betreuung (1 h/7 d) - 60 €/h	52 h 3120 €	52 h 3120 €
Wartung (1 × /a) - 60 €/h - Material	24 h 1440 € 500 €	48 h 2880 € 2500 €
Analysen (3 × /m) - 200 €/Analyse ⁸³	36 × 7200 €	36 × 7200 €
Kauf und Entsorgung Harze (2 × /a) - Kauf: 200 €/25 L - Entsorgung: 10 €/kg	2 × 50 L 800 € 1000 €	2 × 500 L 8000 € 10000 €
Jährliche Gesamtkosten⁸³	14060 €*⁸³	33700 €[#]

*Literatur: ca. 14000 €⁸³, #Literatur: ca. 34000 €⁸³

Da die benötigte Arbeitszeit zur Wartung sowie weitere anfallende Kosten bei dieser nicht genauer spezifiziert waren, wurde für die kleine Anlage eine Wartungsdauer von 24 h (2 Mitarbeiter, 1,5 d) und für die große Anlage eine Wartungsdauer von 48 h (2 Mitarbeiter, 3,0 d) kalkuliert. Zusätzlich wurde eine Pauschale für anfallende Materialkosten mit einbezogen. Insgesamt ergaben sich für den kleinen Betrieb jährliche Betriebskosten für die Ionentauschanlage von ca. 14000 € und für den großen Betrieb von ca. 34000 €. ⁸³

Die Ermittlung der Betriebskosten einer ABE-Anlage wurde analog zu der Kostenstruktur der Ionentauschanlage aufgestellt. Da bei einer ausreichenden Auslegung des Aerosolabscheiders ein einstufiges Verfahren ausreichend wäre, wurden zwei Analysen pro Monat als ausreichend bewertet. Stattdessen wurde eine zusätzliche Wartung des Aerosolabscheiders vorgesehen. Die Kostenkalkulation der Betriebskosten erfolgte basierend auf den optimierten ABE-Anlagen für Abwässer mit geringer (0,002 M Na₂SO₄) und hoher (0,2 M Na₂SO₄) Salzfracht. Es wurde von einem kontinuierlichen Prozess ohne Umwälzung der Lösung zwischen Vorratsbehälter und Aerosolerzeuger ausgegangen (siehe Kapitel 4.14.1). Somit ergaben sich folgende Kosten (siehe Tabelle 26):

Tabelle 26: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten einer ABE-Anlage ausgelegt auf einen 24 h Betrieb bei einer Abwasserbelastung von 500 µg/L 6:2-FTS.

	0,002 M Na₂SO₄ optimiert	0,2 M Na₂SO₄ optimiert
Betreuung (1,5 h/7 d)	52 h	52 h
- 60 €/h	3120 €	3120 €
Wartung (2 x/a)	48 h	48 h
- 60 €/h	2880 €	2880 €
- Material	1000 €	1000 €
Analysen (2 x/m)	24 x	24 x
- 200 €	4800 €	4800 €
Druckluft zur Aerosolerzeugung	3,9 m ³ /h	4,6 m ³ /h
- Gasfluss (0,015 €/m ³) ¹³⁵	510 €	600 €
- Kompressor Verschleiß ¹³⁵	170 €	200 €
Luftstrom zur Aerosolabscheidung	6 x	4 x
- Ventilator (5 W/h)	25 €	20 €
Jährliche Gesamtkosten	12505 €	12620 €

Die Ergebnisse zeigten, dass die Betriebskosten einer ABE-Anlage in der Größenordnung einer Ionentauschanlage liegen und bei guter Optimierung sogar Kostenvorteile bieten könnten. Zu beachten ist, dass es sich bei der Berechnung nur um eine Näherung handelt und die tatsächlichen Kosten aufgrund vieler unbekannter Parameter variieren können. Vorteilhaft an dem ABE-Verfahren ist, dass mit diesem problemlos auch höhere PFT-Konzentrationen ohne nennenswerte Zusatzkosten behandelt werden können. Bei den Ionentauschern hingegen führt eine stärkere Belastung des Abwassers zu einer schnelleren Beladung und somit zu höheren Kosten für Kauf und Entsorgung der Harze.

Nicht berücksichtigt wurden die Investitionskosten für Bau und Inbetriebnahme sowohl der ABE- als auch der Ionentauschanlage. Die berechneten Kosten gelten nur für eine Reinigung der anfallenden Abwässer. Durch ein Recycling der im Konzentrat aufgefangenen PFTs können sich weitere Kostenvorteile für das ABE-Verfahren ergeben.

5 Zusammenfassung

Per- und Polyfluorierte Tenside (PFTs) werden aus Arbeitsschutzgründen zur Chrom(VI)-haltigen Sprühnebelunterdrückung und zur Benetzung der Werkstücke bei der Verchromung in der galvanischen Industrie eingesetzt. Viele dieser Verbindungen weisen aber aufgrund von **p**ersistenten, **b**ioakkumulativen und **t**oxischen Eigenschaften ein problematisches Umweltverhalten auf. Da PFTs für einige industrielle Prozesse unerlässlich sind, ist eine effiziente Abwasserbehandlung zur Minimierung der PFT-Emissionen erforderlich. Die aerosolbasierte Eliminierung (ABE) stellt ein aussichtsreiches Verfahren dar, welches eine effiziente Abwasserreinigung unter ökonomischen und ökologischen Aspekten ermöglichen kann.

In dieser Arbeit wurde das ABE-Verfahren vor dem Hintergrund eines Upscalings weiterentwickelt und optimiert. Dazu stand zunächst der Prozess der Gasblasengenerierung zur Bildung möglichst kleiner Gasblasen für die ABE im Fokus. Es wurden die Einflüsse verschiedener Materialien und unterschiedlicher Porendurchmesser auf die Gasblasengröße untersucht. Es zeigte sich, dass sowohl der Porendurchmesser als auch das verwendete Material der Lochböden und Sinterfilter inklusive Glasfritte einen erheblichen Einfluss auf die Gasblasengröße haben. Kontrollversuche mittels ABE ergaben für Metallsinterfilter und Glasfritten die besten Eliminationsergebnisse.

Weiterhin erfolgte ein Upscaling des ABE-Prozesses und eine Parameteroptimierung. Basierend auf diesen Optimierungen wurde eine neue Apparatur für die chargenweise Reinigung von größeren Volumina entworfen.

In einer Weiterentwicklung wurde ein Aerosolabscheider in die Apparatur implementiert. Mit diesem konnte das Aerosol erfolgreich abgeschieden und gesammelt werden, ohne den Prozess der ABE signifikant zu beeinflussen. Eine Bilanzierung des Aerosolabscheiders in offener Bauweise zeigte, dass das Aerosol nicht vollständig vom Aerosolabscheider aufgefangen wurde.

Aus diesem Grund wurde in einer weiteren Optimierung ein geschlossenes Verfahren mit einer Kreislaufführung des nicht abgeschiedenen Aerosols konstruiert. Die Bilanzierung des geschlossenen Aerosolabscheiders zeigte deutlich weniger Verluste an 6:2-FTS. Zusätzlich wurden weniger Salzurückstände im Aerosolabscheider gefunden, die ansonsten bei der offenen Apparatur durch verdampfendes Wasser entstanden.

Die Untersuchungen des gesammelten Konzentrats zeigten einen deutlichen Einfluss der Ionenstärke der zu behandelnden Lösung auf die Aerosolbildung sowie auf die Konzentratbildung. Bei niedriger und mittlerer Ionenstärke war das aufgefangene Konzentratvolumen unabhängig von der 6:2-FTS-Konzentration. Bei hoher Ionenstärke sank das anfallende Konzentratvolumen bei abfallenden PFT-Konzentrationen.

Im Rahmen des verwendeten Versuchsaufbaus beeinflusste die Umwälzrate zwischen Vorratstank und Aerosolerzeuger die ABE maßgeblich. Besonders bei schnellen Eliminationsraten wirkte sich die Umwälzung signifikant auf die Geschwindigkeit der ABE aus. Zudem beeinflusste die Höhe des Aerosolabscheiders bei niedrigen Ionenstärken die Eliminationsgeschwindigkeit. Bei der ABE eines PFT-Gemisches wurden auch kurzkettenige Verbindungen wie das PFBS mitgeschleppt, welche ansonsten nur sehr langsame Eliminationsraten zeigten. Für die Matrix galt, dass hohe Salzkonzentrationen unabhängig von der Art der Ionen die ABE beschleunigten. Ein niedriger pH-Wert verringerte die Effizienz der ABE.

Weiterhin wurden Möglichkeiten zur Verwertung des Konzentrats untersucht. Es wurde eine Aufkonzentrierung mittels einer zweiten ABE-Stufe, sowie mittels einer Schaumfraktionierung erprobt. Die Laborversuche ergaben, dass eine zweite ABE-Stufe bei hohen Ionenstärken effektiv war, bei niedrigen und mittleren Ionenstärken hingegen eine Schaumfraktionierung zu bevorzugen war.

Aus den Erfahrungen mit der technischen Anlage im Labormaßstab wurden Empfehlungen für den Bau einer Technikumsanlage abgeleitet. Untersuchungen hierzu zeigten, dass ein kontinuierliches Verfahren mit einem mehrstufigen Aerosolerzeuger der chargenweisen Behandlung zu bevorzugen war. Ein Kostenvergleich des ABE-Verfahrens mit bestehenden Adsorptionsverfahren zeigte, dass die ABE neben ökologischen Vorteilen wahrscheinlich auch aus ökonomischer Sicht eine alternative Behandlungsmethode für PFT-haltige Prozess- und Abwässer darstellt.

6 Ausblick

Für die weitere Entwicklung des ABE-Verfahrens und den Bau einer Technikumsanlage sollten verschiedene Parameter berücksichtigt werden. Dazu zählen die PFT-Konzentration, die Ionenstärke, die Höhe des Aerosolherstellers sowie der Gasfluss, eine möglicherweise auftretende Schaumbildung, der pH-Wert und die Temperatur. Diese Parameter beeinflussten sich mit zum Teil gegenläufiger Tendenz. Zum Beispiel war ein hoher Gasfluss zu bevorzugen, der aber bei zu hohen Tensidkonzentrationen zu einer aerosolunterdrückenden Schaumbildung führen konnte. Es empfiehlt sich daher der Entwurf eines mehrdimensionalen statistischen Modells, welches für die verschiedenen Abwasserzusammensetzungen der jeweiligen Betriebe die optimalen Parametereinstellungen angibt.

Außerdem sind weitere Untersuchungen zum Abscheide- und Ablaufverhalten des Aerosols am Aerosolabscheider notwendig. In den bisherigen Laborversuchen hat sich das Aerosolabscheidegitter je nach Matrixzusammensetzung durch Salzablagerungen zum Teil stark zugesetzt. Da für eine auf Dauerbetrieb ausgelegte technische Anlage ein solches Verhalten problematisch ist, sollte der Einsatz einer Spülvorrichtung zur Beseitigung dieser Salzurückstände untersucht werden.

Vor dem Bau einer technischen Anlage ist zu prüfen, inwiefern ein mehrstufiges ABE-Verfahren mit kontinuierlicher Behandlung der Chargenbehandlung zu bevorzugen ist. Beim Bau einer technischen Anlage sollten außerdem die in Kapitel 4.14 beschriebenen Optimierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden.

Für die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses ist die Konzentratrückführung bedeutend. Daher sollte die Aufkonzentrierung des Konzentrats zur Wiederverwendung der PFTs untersucht werden. Mögliche Verfahren dazu wären eine ABE des Konzentrats, eine Schaumfraktionierung oder ein Verdampfen in Kombination mit Kationenaustauschern zur Reinigung des Konzentrats. Eventuell könnte es auch sinnvoll sein, je nach Salzfracht des Abwassers unterschiedliche Verfahren zu kombinieren.

Der weitere Einsatz der ABE ist insbesondere von den Ergebnissen bzw. Erfahrungen einer zukünftigen Technikumsanlage im Praxisbetrieb abhängig. Bei guten Resultaten ist auch die Verwendung für die Reinigung von Wässern anderer Bereiche, zum Beispiel der Altlastsanierung von Grundwässern oder der Halbleiterindustrie denkbar.

7 Experimenteller Teil

7.1 Geräte und Materialien

7.1.1 Chemikalienliste

- 6:2-Fluortelomersulfonsäure (rein): ABCR GmbH & Co. KG, $\geq 98\%$
- 6:2-Fluortelomersulfonsäure (technisch): Optiwet ECO+, HSO Herbert Schmidt GmbH & Co. KG
- Ammoniumacetat (rein): VWR Chemicals, $\geq 99\%$
- Ammoniumsulfat (technisch): keine Angabe
- Ethylacetat (HPLC-grade): Fischer Chemical, $\geq 99,5\%$
- Methanol (HPLC-grade): Fischer Chemical, $\geq 99,8\%$
- Methanol (technisch): keine Angabe
- Natriumchlorid (technisch): keine Angabe
- Natriumsulfat (technisch): keine Angabe
- Perfluorbutansulfonsäure (rein): Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
- Perfluoroktansulfonsäure (rein): Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$
- Schwefelsäure (analytical grade): VWR chemicals, $\geq 95\%$
- Tetabutylammoniumbromid (rein): Fluka AG, $\geq 99\%$

7.1.2 Analysegeräte

HPLC: Shimadzu Prominence HPLC XR

- System controller: CBM-20A
- Degassing unit: DGU-20A₅
- 2 × Solvent delivery unit: LC-20AD_{XR}
- Autosampler: SIL-20A_{XR}
- Column oven: CTO-20A
- MS detector: LCMS-2020

Weitere Geräte:

- Anemometer: Testo 440 mit hot wire probe
- Binoskop: ZEISS SteREO Discovery.V8
- Blasentensiometer: SITA pro line t15
- Highspeed-Kamera: MotionBlitz EoSens® Cube7
- ICP-OES: Varian ICP-OES 720-ES
- pH-Elektrode: Mettler Toledo SevenCompact™ Cond meter S230

7.1.3 Geräteparameter

7.1.3.1 HPLC/MS

Tabelle 27: HPLC-Parameter für die Quantifizierung von 6:2-FTS.

LC-Settings	
LC Pump	Isocratic Flow A: 30 % 10 mM NH ₄ AC B: 70 % MeOH
Total Flow	0,4 mL/min
Injection	10 µL
Column Temperature	50 °C
MS-Settings (ESI Interface)	
Nebulizing gas flow rate	1,5 mL/min
Drying gas flow rate	15 mL/min
Interface voltage	-3,5 kV
Interface current	4,0 µA
DL voltage	0,0 V
DL temperature	250 °C
Heat Block temperature	200 °C
Detector Voltage	1,25 kV

7.2 Praktische Durchführung

7.2.1 Probenaufarbeitung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Probenvorbereitung von PFT-haltigen Proben bis 0,8 mg/L erfolgte über eine standardisierte Flüssig-Flüssig-Extraktion. Es wurden jeweils 0,5 mL Probe verwendet. Diese wurde mit 1 mL einer 0,1 mM TBA in Ethylacetat extrahiert. Von der organischen Phase wurden 0,5 mL entnommen und eingedampft. Der Rückstand wurde in 1 mL Wasser aufgenommen. Daraus ergab sich ein Verdünnungsfaktor 4. Proben mit deutlich höheren PFT-Konzentrationen wurden so verdünnt, dass diese sich im Kalibrationsbereich der LC/MS befanden.

7.2.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Es wurde eine Verdünnungsreihe von 8000 µg/L, 800 µg/L, 80 µg/L und 8 µg/L 6:2-FTS-Gehalt angesetzt. Die Herstellung der Standardlösungen von 200 µg/L, 20 µg/L, 2 µg/L und 0,2 µg/L 6:2-FTS erfolgte durch eine 1:40 Verdünnung der Verdünnungsreihe.

Die Herstellung der Probelösungen erfolgte in einer 1:10 Verdünnung der Verdünnungsreihe mit 0,0022 M, 0,022 M bzw. 0,22 M Na₂SO₄-Lösung. Es ergaben sich Probelösungen mit 3 verschiedenen Matrices und Konzentrationen von 800 µg/L, 80 µg/L, 8 µg/L und 0,8 µg/L 6:2-FTS.

Es wurden jeweils 3 Standardlösungen und pro Salzmatrix 5 Probelösungen hergestellt. Für die Wiederfindungsrate wurden die Standardlösungen direkt in die LC/MS injiziert. Die Na₂SO₄-haltigen Probelösungen wurden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion nach Kapitel 7.2.1 aufgearbeitet.

7.2.3 Mikroskopaufnahmen der Böden

Die Böden wurden mit einem ZEISS SteREO Discovery.V8 Binoskop bei 80-facher Vergrößerung beidseitig fotografiert. Die Lochblenden bestanden aus dem Werkstoff 1.4301. In diese war ein 7 × 7-Raster mit 0,5 mm Lochabstand und Lochdurchmessern von 30 µm, 70 µm und 100 µm mittels Laserbohren eingebohrt. Der HDPE-Sinterfilter wies eine Porengröße von 10 µm auf. Die Porengröße des PTFE-Sinterfilters betrug 60 µm. Der Metall-Sinterfilter war aus AISI 316L Edelstahl gefertigt und wies eine durchschnittliche Porengröße von 7,6 µm auf.

7.2.4 Highspeed-Kameraaufnahmen zur Gasblasengenerierung

Die Kamera-Aufnahmen wurden mit einer MotionBlitz EcoSens[®] Cube7 Highspeed-Kamera aufgenommen. Die Framerate betrug 60 fps, der shutter 2000 μ s und die blacklevel-Einstellung lag bei 120.

7.2.5 Einfluss der untersuchten Böden auf die ABE

Als Aerosolerzeuger wurde eine Apparatur (\varnothing 5 cm, Höhe 7,5 cm) mit wechselbaren Böden (siehe Kapitel 7.2.3) eingesetzt. Der Vergleich erfolgte mit einer Glasfritte (\varnothing 5 cm, Höhe 7,5 cm) mit Porendurchmesser 10 – 16 μ m. Die Apparaturen wurden mit 145 mL einer 0,5 mg/L 6:2-FTS-Lösung mit Matrices von 0,002, 0,02 bzw. 0,2 M Na₂SO₄ befüllt. Die ABE erfolgte bei einem angelegten Gasfluss von 150 mL/min.

Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min und 60 min. Es wurden zunächst jeweils etwa 1 mL einer Vorprobe entnommen, welche aufgrund der Gasbläschen in den Probenlösungen einen Volumenfehler enthalten konnten. Zur Korrektur wurden von den Vorproben 0,5 mL eigentliche Probe entnommen und die restliche Vorprobe der Versuchslösung zurückgeführt. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.6 Aerosolbasierte Eliminierung an einer großen Glasfritte

Es wurde ein \varnothing 10 cm Aerosolerzeuger mit Glasfritte (Höhe 4 cm, Glasfritte, 16 – 40 μ m Porendurchmesser) mit 300 mL einer 0,5 mg/L 6:2-FTS-Lösung mit Matrices von 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na₂SO₄-Lösung befüllt. Der angelegte Stickstofffluss betrug 75 mL/min bzw. 350 mL/min. Probennahme und Probenaufarbeitung erfolgten nach Kapitel 7.2.1 bzw. 7.2.5.

7.2.7 6:2-FTS-Elimination im quasi-kontinuierlichen Verfahren

In einem Vorratsbehälter mit Hahn wurden ca. 3 L einer 0,5 mg/L 6:2-FTS-haltigen Lösung mit 0,002 M, 0,02 M bzw. 0,2 M Na₂SO₄-Matrix gegeben. Die Lösung wurde mittels statischen Mischer durchmischt. Über den Hahn wurde ein kontinuierlicher Fluss von etwa 100 mL/min der Versuchslösung in einen Aerosolerzeuger (\varnothing 10 cm, Höhe 4 cm, Glasfritte, 16 – 40 μ m Porendurchmesser) eingeleitet. Mittels Schlauchpumpe wurde am oberen Rand des Aerosolerzeugers die Lösung abgepumpt und zurück in den Vorrat geführt (siehe Abbildung 19). Die Pumpleistung musste höher eingestellt sein als der Zufluss an

Vorratslösung in den Aerosolerzeuger. Die ABE erfolgte bei einem angelegten Stickstofffluss von 350 mL/min.

In einigen Versuchen wurde zum Abtransport des entstehenden Aerosols ein 120 mm PC-Lüfter verwendet. Für den horizontalen Luftstrom wurde dieser 7,5 cm entfernt vom Rand des Aerosolerzeugers aufgestellt. Für den vertikalen Luftstrom betrug der Abstand 5 cm von der Lösungsoberfläche.

Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 165 min, 210 min, 255 min, 300 min, 330 min und 360 min. Es wurden etwa 1 mL einer Vorprobe am Auslass des Vorratsbehälters entnommen. Von dieser wurden 0,5 mL eigentliche Probe entnommen und die restliche Vorprobe zurück in die Glasfritte gegeben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.8 6:2-FTS-Elimination am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Der Versuchsaufbau war analog zur ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren (siehe Kapitel 7.2.7) aufgebaut. Es wurde zusätzlich ein Kasten aus Polystyrol-Glas mit Verjüngung als Strömungskanal (ca. 25 cm Länge × 12,5 cm Breite × 12,5 cm Höhe) um den Aerosolerzeuger angeordnet (siehe Abbildung 20). Auf einer Seite befand sich ein 120 mm PC-Lüfter, auf der anderen war ein 6-lagiges Aluminiumgitter (Maschenweite 1,19 × 1,59 mm, Drahtstärke 0,22 mm) angebracht. Unter dem Aluminiumgitter befand sich eine Ablaufrinne zum Auffangen des abgeschiedenen Aerosols.

Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 165 min, 210 min, 255 min, 300 min, 330 min und 360 min. Es wurden etwa 1 mL einer Vorprobe am Auslass des Vorratsbehälters entnommen. Von dieser wurden 0,5 mL eigentliche Probe entnommen und die restliche Probe zurück in den Aerosolerzeuger gegeben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

Für die Analytik des Konzentrats wurden 10 µL Probe auf 0,5 mL mit Wasser verdünnt und nach Kapitel 7.2.1 aufgearbeitet.

Für die Bilanzierung des 6:2-FTS wurde die Apparatur nach der ABE mit ca. 150 mL Wasser und 150 mL Methanol gespült. Die Spülmedien wurden in einer Kristallisationsschale gesammelt und eingetrocknet. Der Rückstand wurde in 50 mL Wasser aufgenommen. Von dieser Lösung wurden 10 µL entnommen, auf 0,5 mL mit Wasser aufgefüllt und mittels Probenvorbereitung nach Kapitel 7.2.1 behandelt.

7.2.9 6:2-FTS-Elimination am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider

Der Versuchsaufbau war analog zur ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (siehe Kapitel 7.2.8) angeordnet. Anstelle des offenen Strömungskanals wurde aber ein geschlossener Aufbau mit einer Kreislaufführung des Luftstroms eingesetzt (siehe Abbildung 21). Die Bilanzierung, die Probennahme und die Probenaufarbeitung erfolgten wie in Kapitel 7.2.8 beschrieben.

7.2.10 ABE-Behandlung von Realabwässern

Der Versuchsaufbau zur ABE-Behandlung des Realabwassers war nach Kapitel 7.2.8 angeordnet. Anstelle des offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider wurde aber ein geschlossener, optimierter Strömungskanal mit Aerosolabscheider (siehe Anhang, Abbildung 28) eingesetzt. Zu Versuchsbeginn wurden 10 L Realabwasser eingesetzt. Die Versuchsdauer betrug 96 h. Nach jeweils 24 h wurden die Vorratsverluste auf das Startniveau ausgeglichen. Zusätzlich werden nach jedem Tag 9 mL einer Stammlösung mit einer 6:2-FTS-Konzentration von 1,49 g/L hinzugegeben.

Die Probennahme erfolgte am ersten Tag nach 0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min, 240 min, 270 min, 300 min, 330 min, 360 min, 1380 min sowie 1440 min sowie an den folgenden Tagen im gleichen Zeitschema. Es wurden etwa 1 mL einer Vorprobe am Auslass des Vorratsbehälters entnommen. Von dieser wurden 0,5 mL eigentliche Probe entnommen und die restliche Vorprobe zurück in die Glasfritte gegeben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.11 Untersuchung des Konzentrats

Die Untersuchung des Konzentrats erfolgte nach gleichem Versuchsaufbau wie in Kapitel 7.2.9. Es wurde nach 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min, 240 min, 270 min, 300 min, 330 min und 360 min eine Konzentratfraktion gesammelt und gewogen. Von den gesammelten Konzentratfraktionen wurden 10 µL Probe auf 0,5 mL verdünnt und mittels Probenaufarbeitung nach Kapitel 7.2.1 behandelt.

7.2.12 Bestimmung der Oberflächenspannung mittels Blasentensiometer

Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit einem SITA pro line t15 Blasentensiometer. Es wurden zwei Konzentrationsreihen mit 0,8 µg/L, 8 µg/L, 80 µg/L, 800 µg/L, 8 mg/L, 80 mg/L und 800 mg/L 6:2-FTS angesetzt, jeweils mit einer 0,002 M und einer 0,2 M Na₂SO₄-Matrix.

7.2.13 Untersuchung der Pumpengeschwindigkeit

Die Umwälzrate zwischen Aerosolabscheider und Vorratsbehälter wurde am offenen Strömungskanal aus Kapitel 7.2.8 untersucht. Die Flussrate vom Vorratsbehälter in den Aerosolerzeuger wurde auf 320 mL/min erhöht. Die Leistung der Pumpe für den Rückfluss musste dementsprechend angepasst werden. Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 165 min, 210 min, 255 min, 300 min, 330 min und 360 min am Auslass des Vorratsbehälters sowie am Rücklauf der Schlauchpumpe. Es wurden 1 mL einer Vorprobe entnommen. Von dieser wurden 0,5 mL Probe entnommen und die restliche Vorprobe zurück in den Aerosolerzeuger gegeben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.14 Untersuchung des Einflusses der Säulenhöhe

Zur Aerosolerzeugung wurden 3 verschiedene Glasfritten (16 – 40 µm Porendurchmesser) mit Säulenhöhen von 5 cm, 15 cm und 20 cm eingesetzt. Es wurde mit 1 L einer 0,5 mg/L 6:2-FTS-haltigen Stammlösung mit 0,002 M bzw. 0,2 M Na₂SO₄-Matrix gestartet. Von dieser wurden 100 mL, 300 mL bzw. 400 mL in den Aerosolerzeuger gegeben und der Rest der Lösung in einen Vorratsbehälter. Mittels Schlauchpumpe wurde bei einer Flussrate von 7 mL/min kontinuierlich Vorratslösung in den Aerosolerzeuger gepumpt (siehe Abbildung 22). Vom oberen Rand des Aerosolerzeugers wurde über eine zweite Schlauchpumpe mit höherer Flussrate die zugeführte Lösung wieder zurück in den Vorratsbehälter befördert. Der angelegte Gasfluss für die ABE betrug 9 L/h. Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min und 240 min aus dem Vorratsbehälter. Es wurden 0,5 mL Probe entnommen. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.15 Untersuchung der ABE anderer PFTs und von PFT-Gemischen

Die Untersuchung der ABE von PFBS, 6:2-FTS, PFOS und einem Gemisch dieser Verbindungen erfolgte am Versuchsaufbau nach Kapitel 7.2.9. Für die Einzelversuche sowie für das Gemisch wurden die Tenside jeweils mit Startkonzentrationen von 0,5 mg/L eingesetzt. Es wurde eine 0,2 M Na₂SO₄-Matrix verwendet. Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min und 240 min wie in Kapitel 7.2.7 beschrieben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.16 Einfluss der Matrixbestandteile

Die Bestimmung des Einflusses der Matrixbestandteile erfolgte am Versuchsaufbau nach Kapitel 7.2.9. Neben der 0,2 M Na₂SO₄-Versuchslösung wurden eine 0,2 M (NH₄)₂SO₄-Lösung, eine 0,6 M NaCl-Matrix und eine 0,2 M H₂SO₄-Matrix verwendet. Die Probennahme erfolgte nach 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 und 240 min wie in Kapitel 7.2.7 beschrieben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

7.2.17 Zweite ABE-Behandlung des Konzentrats

Zur ABE-Behandlung des Konzentrats wurde ein kleiner, geschlossener Strömungskanal mit Aerosolabscheider eingesetzt. Dieser war analog zum geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider aufgebaut (siehe Anhang, Abbildung 36), allerdings in kleineren Dimensionen (ca. 30 cm Länge × 9 cm Breite × 9 cm Höhe). Als Aerosolerzeuger wurde eine Glasfritte (Ø 5 cm, Höhe 5 cm, 16 – 40 µm Porendurchmesser) verwendet.

Zum Start wurden 1 L Versuchsvolumen einer 20 mg/L 6:2-FTS-haltigen Lösung mit 0,002 M, 0,02 M bzw. 0,2 M Na₂SO₄-Matrix eingesetzt. Die Versuchslösung wurde aus dem Vorratsbehälter über eine Schlauchpumpe mit einer Flussrate von 20 mL/min in den Aerosolerzeuger befördert. Eine zweite Schlauchpumpe mit höherer Flussrate pumpte die zugeführte Lösung wieder zurück in den Vorratsbehälter. Die ABE erfolgte bei einem Gasfluss von 5 L/h. Die Probennahme erfolgte nach 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min und 240 min aus dem Vorratsbehälter. Es wurden 10 µL Probe entnommen, auf 0,5 mL verdünnt und mittels Probenaufarbeitung nach Kapitel 7.2.1 extrahiert.

7.2.18 Schaumfraktionierung des Konzentrats

Für den Versuch der Schaumfraktionierung wurde eine Glasfritte (\emptyset 5 cm, Höhe 7,5 cm, Porendurchmesser 10 – 16 μm) mit Ausguss und Ablaufrinne versehen. Vor dem Ausguss wurde ein feinmaschiges Gitter angebracht. Im Vorratsbehälter wurde eine Lösung mit 20 mg/L 6:2-FTS und einer 0,002 M, 0,02 M bzw. 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix vorgelegt. Über eine Schlauchpumpe wurde die Lösung mit einer Flussrate von 7 mL/min in die Glasfritte befördert. Die Schaumbildung wurde durch Anlegen eines Gasflusses gestartet. Der Gasfluss betrug 5 L/min für die 0,002 M und die 0,02 M Na_2SO_4 -Lösung. Für die 0,2 M Na_2SO_4 -Matrix betrug der Gasfluss 15 L/min, da ansonsten keine ausreichende Schaumbildung vorhanden war.

Der entstandene Schaum wurde mit einer zweiten Schlauchpumpe bei einer Flussrate von 35 mL/min an der Oberfläche abgescummt und in einer Schaumfraktion gesammelt. Der Schaumskimmer war oberhalb des Ausguss angeordnet, sodass dieser nur Schaum abpumpen konnte. Ein Teil der Lösung konnte dabei über den Überlauf ablaufen und in einer Überlauffraktion gesammelt werden.

Es wurden 10 μL Probe nach 0 min aus dem Vorrat sowie nach 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min und 60 min aus der Schaumfraktion, der Überlauffraktion und der Lösung in der Glasfritte entnommen. Die Lösung wurde auf 0,5 mL verdünnt und mittels Probenaufarbeitung nach Kapitel 7.2.1 behandelt.

7.2.19 Segmentierung des Aerosolerzeugers

Die Segmentierung des Aerosolerzeugers erfolgte am Versuchsaufbau nach Kapitel 7.2.9 mit 0,02 M Na_2SO_4 -Lösung. Es wurde lediglich eine Trennwand aus Polystyrol-Glas in die Mitte des Aerosolerzeugers eingesetzt. Diese wies am Boden eine ca. 0,5 \times 0,5 cm große Durchflussmöglichkeit auf.

7.2.20 Mehrstufiger ABE-Prozess

Zur Untersuchung des mehrstufigen ABE-Prozesses wurde ein Aerosolerzeuger mit Glasfritte (Höhe 4 cm, Glasfritte, 16 – 40 µm Porendurchmesser) verwendet. Dieser war mittels eingesetzter Trennwand aus Polystyrol-Glas mit Durchflussmöglichkeit in zwei Segmente unterteilt. Um diesen war ein einfacher Strömungskanal ohne Verengung (ca. 25 cm Länge × 12,5 cm Breite × 12,5 cm Höhe) mit 120 mm PC-Lüfter auf einer Seite und einem 6-lagigen Aluminiumgitter (Maschenweite 1,19 × 1,59 mm, Drahtstärke 0,22 mm) auf der anderen Seite angeordnet (siehe Kapitel 4.7).

Als Vorratslösung wurden ausreichende Volumina einer 0,002 M Na₂SO₄-Lösung bzw. einer 0,2 M Na₂SO₄-Lösung mit 6:2-FTS-Konzentrationen von 0,5 mg/L eingesetzt. Die Vorratslösung wurde mittels Schlauchpumpe mit Flussraten von 15 mL/min, 25 mL/min und 35 mL/min in das erste Segment befördert. Sobald der Aerosolerzeuger vollständig befüllt war, wurde die ABE bei einem Gasfluss von 350 mL/min gestartet. Über eine zweite Schlauchpumpe wurde die teilbehandelte Lösung aus dem zweiten Segment in einen Zwischenvorrat gepumpt. Es wurde 30 min bis zur Einstellung eines 6:2-FTS-Konzentrationsgleichgewichts im Aerosolerzeuger gewartet und die zwischenzeitlich anfallende Lösung verworfen.

Nach der Einstellung des 6:2-FTS-Konzentrationsgleichgewichts wurde die nachfolgend anfallende Lösung für die zweite ABE-Stufe gesammelt. Die ABE der ersten Stufe wurde so lange fortgeführt, bis ausreichend Lösung für eine zweite ABE-Stufe gesammelt wurde. Nachdem ausreichend Lösung gesammelt wurde, wurde die erste ABE-Stufe beendet sowie der Aerosolerzeuger geleert und gereinigt. Anschließend erfolgte die zweite ABE-Stufe, wobei die im gesammelte Lösung als Startlösung verwendet wurde.

Die Beprobung fand für die 0,002 M Na₂SO₄-Lösung nach 0 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 55 min und 60 min sowie für die 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nach 0 min, 10 min, 20 min, 25 min, 30 min, 35 min und 40 min statt. Die Probenahme erfolgte jeweils aus der Mitte der Segmente im Aerosolerzeuger. Es wurden etwa 1 mL einer Vorprobe am Auslass des Vorratsbehälters entnommen. Von dieser wurden 0,5 mL eigentliche Probe entnommen und die restliche Vorprobe zurück in die Glasfritte gegeben. Die Probenaufarbeitung erfolgte nach Kapitel 7.2.1.

8 Literaturverzeichnis

- (1) Buck, R. C.; Murphy, P. M.; Pabon, M. Chemistry, Properties, and Uses of Commercial Fluorinated Surfactants. In *Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products*; 2011; pp 1–24.
- (2) Pan, Y.; Wang, J.; Yeung, L. W. Y.; Wei, S.; Dai, J. Analysis of Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Progress and Current Issues. *Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *124*, 1–13.
- (3) Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Corder, J. M.; Cousins, I. T.; de Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* **2011**, *7*, 513–541.
- (4) Giesy, P. P.; Kannan, K. Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 146A-152A.
- (5) Gritzky, R. Fluorchemikalien Und Ihr Einsatz Als Netzmittel. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **1969**, *71*, 971–975.
- (6) Fletcher, P. D. I. Fluorinated and Semi-Fluorinated Surfactants. In *Specialist Surfactants*; 1997; pp 104–142.
- (7) Tsang, W.; Burgess, D. R.; Babushok, V. On the Incinerability of Highly Fluorinated Organic Compounds. *Combustion Science and Technology* **1998**, *139*, 385–402.
- (8) Kissa, E. Physical and Chemical Properties. In *Fluorinated Surfactants and Repellents*; 2001; pp 80–102.
- (9) Lemal, D. M. Perspective on Fluorocarbon Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 1–11.
- (10) Giannetti, E. Thermal Stability and Bond Dissociation Energy of Fluorinated Polymers: A Critical Evaluation. *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, *126*, 625–632.
- (11) Kissa, E. Structure of Fluorinated Surfactants. In *Fluorinated Surfactants and Repellents*; 2001; pp 1–28.
- (12) Pabon, M.; Corpart, J. M. Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Effluent Treatment. *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, *114*, 149–156.
- (13) Simons, J. H. Production of Fluorocarbons: I. The Generalized Procedure and Its Use with Nitrogen Compounds. *The Electrochemical Society* **1949**, *95*, 47–52.
- (14) Kissa, E. Synthesis. In *Fluorinated Surfactants and Repellents*; 2001; pp 29–79.
- (15) Willand, W.; Baron, Y.; Blepp, M.; Weber, R.; Herold, C. Beste Verfügbare Techniken Für Die PFOS-Substitution in Der Oberflächenbehandlung von Metallen Und Kunststoffen Sowie Analyse Der Alternativen Substanzen Zu PFOS Beim Einsatz in Anlagen Zur Verchromung Und Kunststoffbeize. *Umweltbundesamt* **2020**.
- (16) Funderberg, A. C. Teflon. *American Heritage of Invention & Technology* **2010**, *25*, 42.
- (17) Wang, Z.; Cousins, I. T.; Scheringer, M.; Buck, R. C.; Hungerbühler, K. Global Emission Inventories for C4–C14 Perfluoroalkyl Carboxylic Acid (PFCA) Homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and Emissions from Quantifiable Sources. *Environmental International* **2014**, *70*, 62–75.
- (18) Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 32–44.
- (19) PFAS Replacement Compounds: GenX, ADONA and F53B. *Bureau Veritas Group* **2018**.
- (20) Sachstandsbericht ADONA Und Perfluorierte Substanzen. *Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit* **2016**.
- (21) Brusseau, M. L.; Anderson, H. R.; Guo, B. PFAS Concentrations in Soils: Background

- Levels versus Contaminated Sites. *Science of the Total Environment* **2020**, 740, 1–8.
- (22) Conder, J. M.; Hoke, R. A.; De Wolf, W.; Russell, M. H.; Buck, R. C. Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds. *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 995–1003.
- (23) Pabel, U.; Wölfle, D.; Lahrssen-Wiederholt, M.; Lampen, A. Toxikologie Der Perfluorooctansäure (PFOA) Und Der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit* **2008**, 3, 252–258.
- (24) Liu, J.; Avendano, S. M. Microbial Degradation of Polyfluoroalkyl Chemicals in the Environment: A Review. *Environmental International* **2013**, 93, 98–114.
- (25) Tseng, N.; Wang, N.; Szostek, B.; Mahendra, S. Biotransformation of 6:2 Fluorotelomer Alcohol (6:2 FTOH) by a Wood-Rotting Fungus. *Environmental Science & Technology* **2014**, 48, 4012–4020.
- (26) Zhao, L.; McCausland, P. K.; Folsom, P. W.; Wolstenholme, B. W.; Sun, H.; Wang, N.; Buck, R. C. 6:2 Fluorotelomer Alcohol Aerobic Biotransformation in Activated Sludge from Two Domestic Wastewater Treatment Plants. *Chemosphere* **2013**, 92, 464–470.
- (27) Lijie, Z.; Folsom, P. W.; Wolstenholme, B. W.; Sun, H.; Wang, N.; Buck, R. C. 6:2 Fluorotelomer Alcohol Biotransformation in an Aerobic River Sediment System. *Chemosphere* **2019**, 90, 203–209.
- (28) Shaw, D. M. J.; Munoz, G.; Bottos, E. M.; Vo Duy, S.; Sauve, S.; Liu, J.; Van Hamme, J. D. Degradation and Defluorination of 6:2 Fluorotelomer Sulfonamidoalkyl Betaine and 6:2 Fluorotelomer Sulfonate by *Gordonia* Sp. Strain NBH4-1Y under Sulfur-Limiting Conditions. *Science of the Total Environment* **2019**, 647, 690–698.
- (29) Fälle Mit PFC-Belastungen Im Boden Und Grundwasser in Nordrhein-Westfalen. *Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen* **2017**.
- (30) Lau, C. Perfluorinated Compounds: An Overview. In *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*; 2015.
- (31) Hundley, S. G.; Sarrif, A. M.; Kennedy, G. L. Absorption, Distribution, and Excretion of Ammonium Perfluorooctanoate (APFO) After Oral Administration to Various Species. *Drug and Chemical Toxicology* **2006**, 29, 137–145.
- (32) Luebker, D. J.; Case, M. T.; York, R. G.; Moore, J. A.; Hansen, K. J.; Butenhoff, J. L. Two-Generation Reproduction and Cross-Foster Studies of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Rats. *Toxicology* **2005**, 215, 126–148.
- (33) Risk to Human Health Related to the Presence of Perfluorooctane Sulfonic Acid and Perfluorooctanoic Acid in Food. *European Food Safety Authority* **2018**.
- (34) Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). *United Nations* **2011**.
- (35) Hoke, R. A.; Ferrell, B. D.; Ryan, T.; Sloman, T. L.; Green, J. W.; Nabb, D. L.; Mingoia, R.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Aquatic Hazard, Bioaccumulation and Screening Risk Assessment for 6:2 Fluorotelomer Sulfonate. *Chemosphere* **2015**, 128, 258–265.
- (36) Richtlinie Des Rates Vom 27. Juli 1976 Zur Angleichung Der Rechts- Und Verwaltungsvorschriften Der Mitgliedsstaaten Für Beschränkungen Des Inverkehrbringens Und Der Verwendung Gewisser Gefährlicher Stoffe Und Zubereitungen (76/769/EWG). **1976**.
- (37) Richtlinie 2006/122/EG Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 12. Dezember 2006 Zur Dreißigsten Änderung Der Richtlinie 76/769/EWG Des Rates Zur Angleichung Der Rechts- Und Verwaltungsvorschriften Der Mitgliedstaaten Für Beschränkungen Des Inverkehrbringens Und Der Verwendung Gewisser Gefährlicher

- Stoffe Und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonsäure). **2006.**
- (38) Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 18.12.2006 Zur Registrierung, Bewertung, Zulassung Und Beschränkung Chemischer Stoffe (REACH), Zur Schaffung Einer Europäischen Chemikalienagentur, Zur Änderung Der Richtlinie 1999/45/EG Und Zur Aufhebung Der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 Des Rates, Der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 Der Kommission, Der Richtlinie 76/769/EWG Des Rates Sowie Der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG Und 2000/21/EG Der Kommission. **2006.**
- (39) 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.**
- (40) Verordnung (EG) Nr. 850/2004 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 29. April 2004 Über Persistente Organische Schadstoffe Und Zur Änderung Der Richtlinie 78/117/EWG. **2004.**
- (41) Verordnung (EU) Nr. 207/2011 Der Kommission Vom 2. März 2011 Zur Änderung Der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Zur Registrierung, Bewertung, Zulassung Und Beschränkung Chemischer Stoffe (REACH) in Bezug Auf Anhang XVII (Diphenylether-Pentabromderivat Und Perfluorooctansulfonat - PFOS). **2011.**
- (42) Verordnung (EU) 2019/1021 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 20. Juni 2019 Über Persistente Organische Schadstoffe (Neufassung). **2019.**
- (43) Verordnung (EU) 2017/1000 Der Kommission Vom 13. Juni 2017 Zur Änderung von Anhang XVII Der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Zur Registrierung, Bewertung, Zulassung Und Beschränkung Chemischer Stoffe (REACH) Betreffend Perfluorooctansäure (PFOA), Ihre Salze Und PFOA-Vorläuferverbindungen. **2017.**
- (44) Delegierte Verordnung (EU) 2020/784 Der Kommission Vom 8. April 2020 Zur Änderung Des Anhangs I Der Verordnung (EU) 2019/1021 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Hinsichtlich Der Aufnahme von Perfluorooctansäure (PFOA), Ihrer Salze Und von PFOA-Vorläuferverbindungen. **2020.**
- (45) SC-4/17: Listing of Perfluorooctane Sulfonic Acid, Its Salts and Perfluorooctane Sulfonyl Fluoride. *Stockholm Convention* **2009.**
- (46) SC-9/4: Perfluorooctane Sulfonic Acid, Its Salts and Perfluorooctane Sulfonyl Fluoride. *Stockholm Convention* **2019.**
- (47) SC-9/12: Listing of Perfluorooctanoic Acid (PFOA), Its Salts and PFOA-Related Compounds. *Stockholm Convention* **2019.**
- (48) Risk Profile on Perfluorohexane Sulfonic Acid (PFHxS), Its Salts and PFHxS-Related Compounds. *Stockholm Convention* **2018.**
- (49) Umweltbundesamt. Umgang Mit Per- Und Polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) Im Trinkwasser. **2020.**
- (50) Dieter, H. H. Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmewerte. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* **2009**, 12, 1202–1206.
- (51) Fortschreibung Der Vorläufigen Bewertung von Per- Und Polyfluorierten Chemikalien (PFC) Im Trinkwasser. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* **2017**, 3, 1–3.
- (52) Vorschlag Für Eine Richtlinie Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Über Die Qualität von Wasser Für Den Menschlichen Gebrauch (Neufassung). *Europäische*

- Kommission 2018.*
- (53) Richtlinie (EU) 2020/2184 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 16. Dezember 2020 Über Die Qualität von Wasser Für Den Menschlichen Gebrauch (Neufassung). **2020.**
- (54) PFC-Liegenschaften Des Bundes. *Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr 2018.*
- (55) Leitlinien Zur Vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen Im Wasser Und Boden. *Bayerisches Landesamt für Umwelt 2017.*
- (56) PFC in Boden Und Grundwasser. *Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen 2017.*
- (57) Verordnung Für Deponien Und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV). *Bundesamt für Justiz 2009.*
- (58) Taves, D. R. Evidence That There Are Two Forms of Fluoride in Human Serum. *Nature 1968, 217, 1050–1051.*
- (59) Schröder, H. F.; Gebhardt, W.; Hayashi, D.; Chittka, U.; Pinnekamp, J. Die Elimination Perfluorierter Tenside (PFT) Bei Der Abwasserreinigung Unter Einsatz Weitergehender Physikalisch-Chemischer Verfahren. *Korrespondenz Abwasser, Abfall 2010, 57, 350–356.*
- (60) 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. *DIN 38407-42 2011.*
- (61) Deutsche Einheitsverfahren Zur Wasser-, Abwasser-, Und Schlammuntersuchung - Schlamm Und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung Ausgewählter Polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost Und Boden - Verfahren Mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie Und Massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS). *DIN 38414-14 2011.*
- (62) Rodriguez, K. L.; Hwang, J.-H.; Esfahani, A. R.; Sadmani, A.; Lee, W. H. Recent Developments of PFAS-Detecting Sensors and Future Direction: A Review. *Micromachines 2020, 11, 1–23.*
- (63) Munoz, G.; Liu, J.; Duy, S. V.; Sauve, S. Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and Emerging Fluoroalkylether Substances in Environmental and Biomonitoring Samples: A Review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry 2019, 23, 1–10.*
- (64) Al Amin, M.; Sobhani, Z.; Liu, Y.; Dharmaraja, R.; Chadalavada, S.; Naidu, R.; Chalker, J. M.; Fang, C. Recent Advances in the Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)—A Review. *Environmental Technology & Innovation 2020, 19, 1–24.*
- (65) Gehrenkemper, L.; Simon, F.; Roesch, P.; Fischer, E.; von der Au, M.; Pfeifer, J.; Cossmer, A.; Wittwer, P.; Vogel, C.; Simon, F.-G.; Meermann, B. Determination of Organically Bound Fluorine Sum Parameters in River Water Samples—Comparison of Combustion Ion Chromatography (CIC) and High Resolution-Continuum Source-Graphite Furnace Molecular Absorption Spectrometry (HR-CS-GFMAS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry 2021, 413, 103–115.*
- (66) Wagner, A.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Worch, E.; Lange, F. T. Determination of Adsorbable Organic Fluorine from Aqueous Environmental Samples by Adsorption to Polystyrene-Divinylbenzene Based Activated Carbon and Combustion Ion Chromatography. *Journal of Chromatography A 2013, 1295, 82–89.*
- (67) Fang, C.; Zhang, X.; Dong, Z.; Wang, L.; Megharaj, M.; Naidu, R. Smartphone App-

- Based/Portable Sensor for the Detection of Fluoro-Surfactant of PFOA. *Chemosphere* **2017**, *191*, 381–388.
- (68) Nakayama, S. F.; Yoshikane, M.; Onoda, Y.; Nishihama, Y.; Iwai-Shimada, M.; Takagi, M.; Kobayashi, Y.; Isobe, T. Worldwide Trends in Tracing Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Environment. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *121*, 1–20.
- (69) Jahnke, A.; Berger, U. Trace Analysis of Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Various Matrices—How Do Current Methods Perform? *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216*, 410–421.
- (70) van Leeuwen, S. P. J.; de Boer, J. Extraction and Clean-up Strategies for the Analysis of Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Environmental and Human Matrices. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1153*, 172–185.
- (71) Valsecchi, S.; Rusconi, M.; Polesello, S. Determination of Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2013**, *405*, 143–157.
- (72) Harrington, L. M. Analysis of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Serum and Plasma by Solvent Precipitation-Isotope Dilution-Direct Injection-LC/MS/MS. *Analytical Methods* **2017**, *9*, 473–481.
- (73) EPA. Method 533: Determination of per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. **2019**.
- (74) EPA. Method 537: Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). **2009**.
- (75) Berger, U.; Langlois, I.; Oehme, M.; Kallenborn, R. Comparison of Three Types of Mass Spectrometer for High-Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Perfluoro-Alkylated Substances and Fluorotelomer Alcohols. *European Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *10*, 579–588.
- (76) de Voogt, P.; Saez, M. Analytical Chemistry of Perfluoroalkylated Substances. *Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 326–324.
- (77) Schlesinger, M.; Paunovic, M. *Modern Electroplating*; 2010.
- (78) Lausmann, G. A.; Unruh, J. N. Die Elektrolytische Chromabscheidung. In *Die galvanische Verchromung*; 2006; pp 20–223.
- (79) Blepp, M.; Willand, W.; Weber, R. Verwendung von PFOS in Der Galvanik - Kennzeichen Eines Geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen. *Umweltbundesamt* **2015**.
- (80) Kanani, N. *Galvanotechnik: Grundlagen, Verfahren Und Praxis Einer Schlüsseltechnologie*; 2009.
- (81) Lausmann, G. A.; Unruh, J. N. Die Hartverchromung. In *Die galvanische Verchromung*; 2006; pp 258–331.
- (82) Von Der Autorisierung Des Stoffs Chromtrioxid Betroffene Unternehmen. *Deutscher Bundestag* **2019**.
- (83) Hauser, H.; Füglistner, L.; Scheffelmaier, T. Verwendung von Fluortensiden in Der Galvanikbranche. *Hauser + Walz GmbH* **2020**.
- (84) Lausmann, G. A.; Unruh, J. N. Die Glanzverchromung. In *Die galvanische Verchromung*; 2006; pp 224–257.
- (85) Risikobezogenes Maßnahmekonzept Für Tätigkeiten Mit Krebserzeugenden Gefahrstoffen. *Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin* **2019**.
- (86) Richtlinie (EU) 2017/2398 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Vom 12.

- Dezember 2017 Zur Änderung Der Richtlinie 2004/37/EG Über Den Schutz Der Arbeitnehmer Gegen Gefährdung Durch Karzinogene Oder Mutagene Bei Der Arbeit. **2017**.
- (87) Wang, H.; Yu, X.; Sun, Y.; Huang, Y. Research Progress of the Methods of Acid Mist Suppression. *Applied Mechanics and Materials* **2013**, 275–277, 2308–2311.
- (88) Ebersbach, I. Aerosol-Basierte Eliminierung von per- Und Polyfluorierten Tensiden Aus Wässrigen Lösungen. *Dissertation Bergische Universität Wuppertal* **2015**, 1–168.
- (89) Ludwig, S. M. Eliminierung von 6:2 Fluortelomersulfonat Aus Wässrigen Lösungen. *Masterthesis Bergische Universität Wuppertal* **2015**.
- (90) Ruan, T.; Lin, Y.; Wang, T.; Liu, R.; Jiang, G. Identification of Novel Polyfluorinated Ether Sulfonates as PFOS Alternatives in Municipal Sewage Sludge in China. *Environmental Science & Technology* **2015**, 49, 6519–6527.
- (91) Wang, S.; Huang, J.; Yang, Y.; Hui, Y.; Ge, Y.; Larssen, T.; Yu, G.; Deng, S.; Wang, B.; Harman, C. First Report of a Chinese PFOS Alternative Overlooked for 30 Years: Its Toxicity, Persistence, and Presence in the Environment. *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, 10163–10170.
- (92) Sheng, N.; Cui, R.; Wang, J.; Guo, Y.; Wang, J.; Dai, J. Cytotoxicity of Novel Fluorinated Alternatives to Long-Chain Perfluoroalkyl Substances to Human Liver Cell Line and Their Binding Capacity to Human Liver Fatty Acid Binding Protein. *Archives of Toxicology* **2018**, 92, 259–369.
- (93) Wienand, N.; Constapel, M.; Budde, K.; Marzinkowski, J. M.; Gäb, S.; Schmitz, O. J. Degradation of a Fluorine-Free Perfluorooctane Sulfonate Substitute in Chromium Plating Solutions. *Chemical Engineering & Technology* **2013**, 26, 390–397.
- (94) Wienand, N.; Marzinkowski, J. M.; Kling, H.-W. Perfluortenside Und Alternativen in Der Galvanik - Fortschritte Zur Kreislaufführung. *wasserwirtschaft wassertechnik* **2014**.
- (95) Verordnung (EU) Nr. 348/2013 Der Kommission Vom 17. April 2013 Zur Änderung von Anhang XIV Der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Des Europäischen Parlaments Und Des Rates Zur Registrierung, Bewertung, Zulassung Und Beschränkung Chemischer Stoffe (REACH). **2013**.
- (96) Heinzler, F. A. Chrom(III) Bringt Farbe Ins Spiel. *WOMag* **2019**, 5.
- (97) Jordan, M. Chromabscheidung Aus Chrom(III)Elektrolyten. *WOMag* **2013**, 12.
- (98) Käzmann, H. Ist Deutschland Reif Für Chrom(III)Verfahren? *WOMag* **2019**, 12.
- (99) Käzmann, H. Kunststoffgalvanisieren - Herausforderungen, Entwicklungen Und Design. *WOMag* **2019**, 8.
- (100) KTB Baut Bei Chrom(III)Verfahren Auf SurTec. *WOMag* **2020**, 6.
- (101) Versuch Einer Bestandsaufnahme: Chromabscheidung Aus Chrom(III)- Und Chrom(VI)Elektrolyten. *WOMag* **2019**, 8.
- (102) Schuricht, F.; Borovinskaya, E. S.; Reschetilowski, W. Removal of Perfluorinated Surfactants from Wastewater by Adsorption and Ion Exchange - Influence of Material Properties, Sorption Mechanism and Modeling. *Journal of Environmental Science* **2016**, 54, 160–170.
- (103) Rayne, S.; Forest, K. Perfluoroalkyl Sulfonic and Carboxylic Acids: A Critical Review of Physicochemical Properties, Levels and Patterns in Waters and Wastewaters, and Treatment Methods. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2009**, 44, 1145–1199.
- (104) Kucharzyk, K. H.; Darlington, R.; Benotti, M.; Deeb, R.; Hawley, E. Novel Treatment Technologies for PFAS Compounds: A Critical Review. *Journal of Environmental Management* **2017**, 204, 757–764.

- (105) Merino, N.; Qu, Y.; Deeb, R. A.; Hawley, E. L.; Hoffmann, M. R.; Mahendra, S. Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water. *Environmental Engineering Science* **2016**, *33*, 615–649.
- (106) Kulkarni, A. A.; Joshi, J. G. Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas-Liquid Systems: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 5873–5931.
- (107) Shakarji, R. Al; He, Y.; Gregory, S. The Sizing of Oxygen Bubbles in Copper Electrowinning. *Hydrometallurgy* **2011**, *109*, 168–174.
- (108) Georgescu, S.-C.; Achard, J.-L.; Canot, E. Jet Drops Ejection in Bursting Gas Bubble Processes. *European Journal of Mechanics - B/Fluids* **2002**, *21*, 265–280.
- (109) Wang, X.; Deane, G. B.; Moore, K. A.; Ryder, O. S.; Stokes, M. D.; Beall, C. M.; Collins, D. B.; Santander, M. V.; Burrows, S. M.; Sultana, C. M.; Prather, K. A. The Role of Jet and Film Drops in Controlling the Mixing State of Submicron Sea Spray Aerosol Particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2017**, *114*, 6978–6983.
- (110) Blanchard, D. C.; Syzdek, L. D. Film Drop Production as a Function of Bubble Size. *Journal of Geophysical Research* **1988**, *93*, 3649–3654.
- (111) Resch, F. J.; Darrozes, J. S.; Afeti, G. M. Marine Liquid Aerosol Production From Bursting of Air Bubbles. *Journal of Geophysical Research* **1986**, *91*, 1019–1029.
- (112) Blanchard, D. C. The Ejection of Drops from the Sea and Their Enrichment with Bacteria and Other Materials: A Review. *Estuaries* **1989**, *12*, 127–137.
- (113) Papachristodoulou, A.; Foulkes, F. R.; Smith, J. W. Bubble Characteristics and Aerosol Formation in Electrowinning Cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **1985**, *15*, 581–590.
- (114) McGinnity, J. J.; Nicol, M. J. Sulfuric Acid Mist: Generation, Suppression, Health Aspects, and Analysis. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review* **2013**, *35*, 149–192.
- (115) McMurdo, C. J.; Ellis, D. A.; Webster, E.; Butler, J.; Christensen, R. D.; Reid, L. K. Aerosol Enrichment of the Surfactant PFO and Mediation of the Water-Air Transport of Gaseous PFOA. *Environmental Science & Technology* **2008**, *3*, 8709–8717.
- (116) Kouhikamali, R.; Noori Rahim, S. M. A.; Hassani, M. Numerical Study of Performance of Wire Mesh Mist Eliminator. *Applied Thermal Engineering* **2014**, *67*, 214–222.
- (117) Luke, A. L4.3 Tropfenabscheidung in Technischen Apparaten. In *VDI-Wärmeatlas*; 2019; pp 1653–1661.
- (118) Al-Dughaiter, A. S.; Ibrahim, A. A.; Al-Masry, W. A. Investigating Droplet Separation Efficiency in Wire-Mesh Mist Eliminators in Bubble Column. *Journal of Saudi Chemical Society* **2010**, *14*, 331–339.
- (119) Gail, L. Aerosol-Abscheidung. *Chemie Ingenieur Technik* **1980**, *52*, 39–45.
- (120) Bürkholz, A. Tropfenabscheidung an Drahtfiltern. *Chemie Ingenieur Technik* **1970**, *42*, 1314–1322.
- (121) Ebersbach, I.; Dudzinski, A.; Constapel, M.; Marzinkowski, J. M.; Kling, H.-W. Gewerbewasseraufbereitungsverfahren (DE102014119238A1). *Deutsches Patent- und Markenamt* **2014**.
- (122) Ebersbach, I.; Kling, H.-W.; Dudzinski, A.; Constapel, M.; Marzinkowski, J. M. Gewerbewasseraufbereitungsverfahren (EP3223229B1). *Europäisches Patentamt* **2015**.
- (123) Ebersbach, I.; Kling, H.-W.; Dudzinski, A.; Constapel, M.; Marzinkowski, J. M. Method for Industrial Water Treatment (WO2016/096885A1). *World Intellectual Property Organization* **2016**.
- (124) Ebersbach, I.; Ludwig, S. M.; Constapel, M.; Kling, H.-W. An Alternative Treatment

- Method for Fluorosurfactant-Containing Wastewater by Aerosol-Mediated Separation. *Water Research* **2016**, *101*, 333–340.
- (125) Ludwig, S. M. Vorläufiger Auszug Aus Dissertation. *Bergische Universität Wuppertal* **2021**.
- (126) Tlattlik, G. Untersuchung Des Einflusses Der Gasblasengenerierung Auf Die Aerosol-Basierte Eliminierung von 6:2 Fluorotelomersulfonsäure Aus Wässrigen Lösungen. *Bachelorthesis Bergische Universität Wuppertal* **2017**.
- (127) Hajduk, A. K. Aerosolunterstützte Eliminierung von Perfluortensiden Aus Wässrigen Lösungen. *Bachelorthesis Bergische Universität Wuppertal* **2016**.
- (128) Backhaus, J. Spektroskopische Untersuchung Des Anreicherungsverhaltens von Chrom(III) Und Chrom(VI) Bei Der Aerosol-Basierten Eliminierung von per- Und Polyfluorierten Tensiden Aus Industriellen Abwässern. *Bachelorthesis Bergische Universität Wuppertal* **2017**.
- (129) Pletsch, K. K. Aerosol Basierte PFT Eliminierung Mittels Statischem Mischer. *Wissenschaftliche Abschlussarbeit Bergische Universität Wuppertal* **2018**.
- (130) Coggan, T. L.; Shimeta, J.; Clarke, B. O.; Anumol, T.; Pyke, J. Analysis of >50 Legacy and Emerging PFAS in Water Using the Agilent 6495B Triple Quadrupole LC/MS. *Agilent Technologies Application Note* **2019**.
- (131) Thümmler, F.; Thomma, W. The Sintering Process. *Metallurgical Reviews* **1967**, *12*, 69–108.
- (132) El-Dessouky, H. T.; Alatiqi, I. M.; Ettouney, H. M.; Al-Deffeeri, N. S. Performance of Wire Mesh Mist Eliminator. *Chemical Engineering and Processing* **2000**, *39*, 129–139.
- (133) Holleman, F.; Wiberg, E. Die Chemische Bindung (Teil I). In *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 2019; pp 93–158.
- (134) Länderfinanzierungsprogramm “Wasser, Boden Und Abfall” Anlage C - Physikalisch-Chemische Stoffparamter. *Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern* **2015**.
- (135) Billep, J.; Fleischhacker, H. Energiekosten in Druckluftsystemen Bis Zu 60 % Senken. *Festo AG & Co. KG* **2014**.

9 Anhang

9.1 Ergänzende Kommentare und Abbildungen

Ergänzung zu Kapitel 2.4.1:

„Summe der PFAS“: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluornonansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnDA), Perfluordodecansäure (PFDoDA), Perfluortridecansäure (PFTrDA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluornonansulfonsäure (PFNS), Perfluordecansulfonsäure (PFDS), Perfluorundecansulfonsäure, Perfluordodecansulfonsäure, Perfluortridecansulfonsäure

Ergänzung zu Kapitel 4.9:

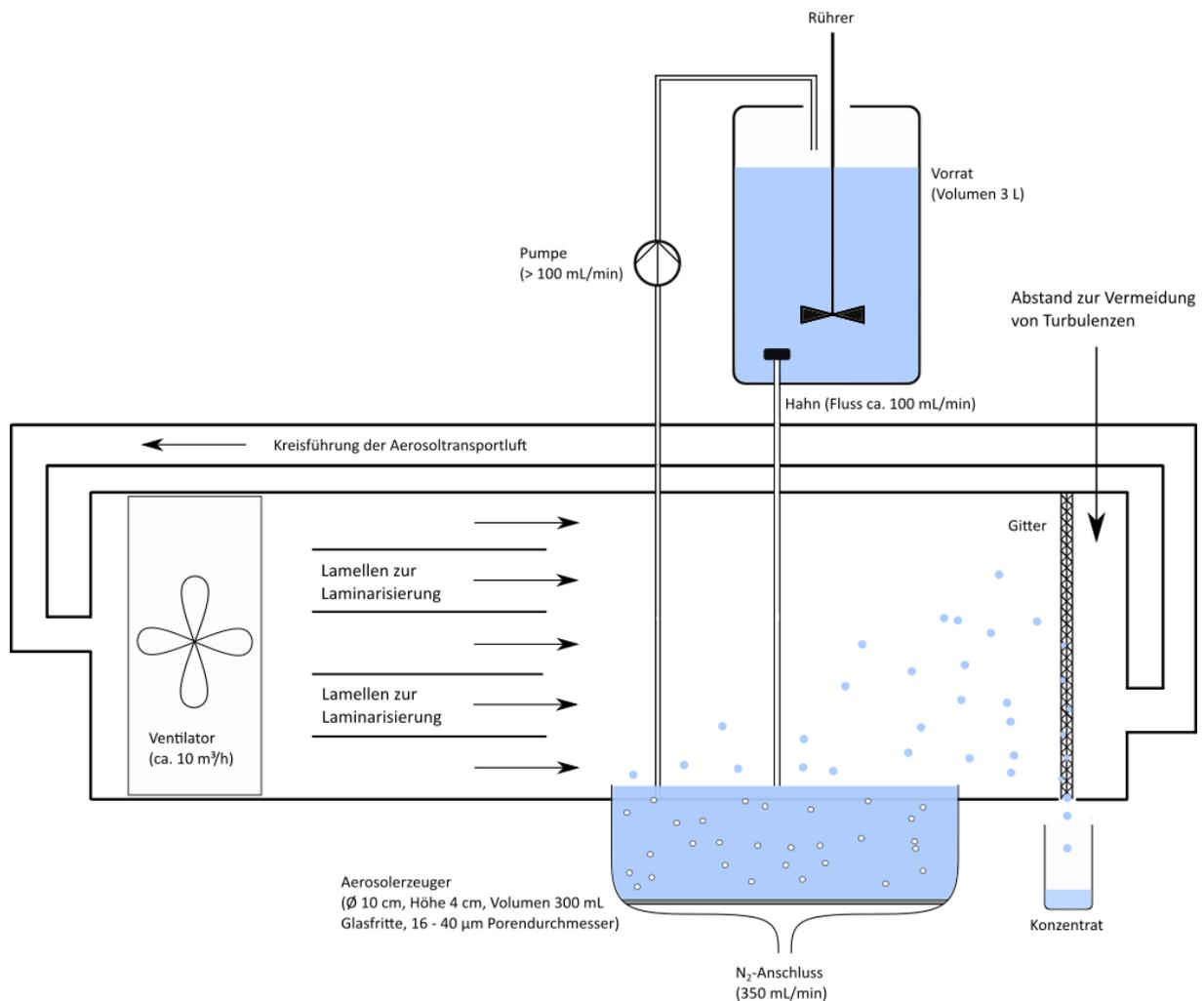


Abbildung 28: Optimierter Aerosolabscheider mit geschlossener Kreislaufführung des Luftstroms.

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln von PFOS, PFOA und PFBS.....	3
Abbildung 2: Strukturformel von 6:2-FTS.....	3
Abbildung 3: GenX und ADONA.....	8
Abbildung 4: Zersetzungsmechanismus von 6:2-FTS. ^[26]	9
Abbildung 5: F-53 und F-53B.....	22
Abbildung 6: Oleylamin, ethoxyliert.....	22
Abbildung 7: Emissionswege von PFTs in der Galvanikindustrie. ^[13]	28
Abbildung 8: Einfluss des Gasblasendurchmessers auf die Anzahl der entstehenden Film Drops und Jet Drops ¹¹¹	30
Abbildung 9: Freisetzung von Film- und Jet-Drops durch zerplatzende Gasblasen an Flüssigkeitsoberflächen. ^[107]	31
Abbildung 10: Schema der Aerosolbasierten Eliminierung.....	33
Abbildung 11: Chromatogramme von 0,2 µg/L und 2,0 µg/L Standard, Blindwert und TBA in Ethylacetat zur Bestimmung der Wiederfindungsrate; Retentionszeit 6:2-FTS 2,25 -2,50 min (<i>m/z</i> 427).....	38
Abbildung 12: Schema des Aerosolerzeugers mit wechselbaren Boden zur Gasblasengenerierung.....	39
Abbildung 13: Schema der Lochblenden mit 7 × 7 Löchern.....	40
Abbildung 14: Mikroskopaufnahmen der Lochblenden (80-fach Vergrößerung).....	41
Abbildung 15: Mikroskopaufnahmen zur Korrosionsbeständigkeit von Lochblenden, Stahl-Sinterfilter und PE-Sinterfilter bei 80-facher Vergrößerung (Kontrast geändert).....	42
Abbildung 16: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,002 und 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasfritte, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min; Durchmesser Glasfritte und Metall-Sinterfilter 5 cm.....	43
Abbildung 17: PTFE-Sinterfilter (60 µm Porendurchmesser; 0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na ₂ SO ₄ -Matrix; Gasfluss 150 mL/min).....	45
Abbildung 18: Einfluss eines Luftstroms auf das Aerosol (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix; Gasfluss 50 mL/min).....	46
Abbildung 19: Schema der ABE mit Vorratsbehälter im quasi-kontinuierlichen Verfahren.....	54
Abbildung 20: Schema der ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.....	62
Abbildung 21: Schema der ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider.....	68
Abbildung 22: Versuchsschema zum Einfluss der Höhe des Aerosolerzeugers.....	84
Abbildung 23: Koaleszenz von Gasblasen mit zunehmender Frittenhöhe, nur bei 0,002 M und 0,02 M Na ₂ SO ₄ zu beobachten.....	86
Abbildung 24: Schema der Schaumfraktionierung für eine weitere Anreicherung des Konzentrats.....	97
Abbildung 25: Schema des Aerosolerzeugers mit Segmentierung.....	101
Abbildung 26: Schema einer 4-stufigen ABE mit 2 segmentierten Aerosolerzeugern.....	103
Abbildung 27: Skizze für einen technischen Aerosolerzeuger mit Segmentierung.....	107
Abbildung 28: Optimierter Aerosolabscheider mit geschlossener Kreislaufführung des Luftstroms.....	136
Abbildung 29: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasfritte, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min; Durchmesser Glasfritte und Metall-Sinterfilter 5 cm.....	142
Abbildung 30: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix an 100 µm Lochblende; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 50 mL/min; Durchmesser 5 cm.....	142
Abbildung 31: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung an 70 µm Lochblenden (0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 50 mL/min).....	143

Abbildung 32: Verstopfung von Aerosolabscheidegitter und Durchbruch des Aerosols (rechts: Mit Verjüngung zur Kreislaufführung des Luftstroms).....	149
Abbildung 33: Skizze mit Maßen des Strömungskanals mit Aerosolabscheider.....	150
Abbildung 34: Skizze mit Maßen des geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.....	151
Abbildung 35: Skizze mit Maßen des optimierten, geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.....	151
Abbildung 36: Skizze mit Maßen des kleinen, geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.....	152

9.3 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Vergleich der ABE von 6:2-FTS bei verschiedenen Böden und Ionenstärken (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 145 mL; Gasfluss 150 mL/min; n = 3). Fehlerbalken sind im mittleren Diagramm exemplarisch eingetragen und zur besseren Übersicht in den anderen Diagrammen weggelassen... 48	48
Diagramm 2: Einfluss der Ionenstärke auf die 6:2-FTS-Eliminierung (1,0 mg/L 6:2-FTS; Volumen 300 mL; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	51
Diagramm 3: Einfluss des Gasflusses auf die 6:2-FTS-Eliminierung bei unterschiedlichen Ionenstärken (1 mg/L 6:2-FTS; Volumen 300 mL; n = 3).....	52
Diagramm 4: Einfluss der Ionenstärke (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	55
Diagramm 5: Einfluss eines Ventilators auf die ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	56
Diagramm 6: Einfluss des Startvolumens auf die ABE im quasi-kontinuierlichen Verfahren (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3; horizontaler Luftstrom).	59
Diagramm 7: Einfluss der Ionenstärke auf die ABE am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	63
Diagramm 8: Vergleich der 6:2-FTS-Elimination mit und ohne Verwendung des offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	63
Diagramm 9: Einfluss der Lüftergeschwindigkeit bei Verwendung des offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	64
Diagramm 10: Einfluss der Ionenstärke auf die ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	69
Diagramm 11: 6:2-FTS-Eliminierung eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider. Tägliche Nachdosierung des 6:2-FTS nach 24, 48 und 72 h (Volumen 10 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min).....	74
Diagramm 12: Einfluss der ABE auf die Salzmatrix eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am optimierten, geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider am Beispiel für Chrom, Nickel und Kupfer mit normierten Startkonzentrationen. Tägliche Nachdosierung des Lösungsverlusts nach 24, 48 und 72 h.....	75
Diagramm 13: Zeitabhängige Entstehungsrate und Gesamtmenge des gesammelten Konzentrats bei unterschiedlichen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	76

Diagramm 14: 6:2-FTS-Konzentrationen im gesammelten Konzentrat bei unterschiedlichen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	77
Diagramm 15: Gesammelte Masse an 6:2-FTS im Konzentrat bei verschiedenen Ionenstärken unter Verwendung des geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	78
Diagramm 16: Vergleich der 6:2-FTS-Konzentration zwischen Vorrat Fritte am offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).....	81
Diagramm 17: Einfluss der Umwälzrate auf die ABE-Effizienz am offenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider. (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	82
Diagramm 18: Einfluss der Säulenhöhe bei quasi-kontinuierlicher Abreicherung (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 1 L; Umwälzrate 7 mL/min; Gasfluss 150 mL/min; n = 3).	85
Diagramm 19: Einfluss der Säulenhöhe bei quasi-kontinuierlicher Abreicherung (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 1 L, Umwälzrate 7 mL/min; Gasfluss 150 mL/min).....	87
Diagramm 20: Vergleich der ABE von PFBS, 6:2-FTS und PFOS bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (jeweils 0,5 mg/L; 0,2 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	88
Diagramm 21: Elimination eines PFT-Gemisch bestehend aus PFBS, 6:2-FTS und PFOS bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (jeweils 0,5 mg/L; 0,2 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	89
Diagramm 22: Einfluss der Ionensorte und des pH-Werts auf die ABE bei Verwendung des optimierten, geschlossenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; Matrix-Ionenstärke 0,6; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	92
Diagramm 23: ABE-Behandlung des Konzentrats am kleinen, geschlossenen Strömungskanal mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider (20 mg/L 6:2-FTS; Volumen 1 L; Umwälzrate 20 mL/min; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).	94
Diagramm 24: ABE-Behandlung des Konzentrats am Aerosolerzeuger mit Glasfritte (20 mg/L 6:2-FTS; Volumen 100 mL; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).	95
Diagramm 25: Schaumfraktionierung des Konzentrats bei verschiedenen Ionenstärken (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss bei 0,002 M und 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix 83 mL/min; Gasfluss bei 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix 250 mL/min; n = 3).....	98
Diagramm 26: Na ₂ SO ₄ -Konzentration während der Schaumfraktionierung in den einzelnen Fraktionen (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 83 mL/min; n = 3).	100
Diagramm 27: Vergleich der ABE-Geschwindigkeit bei Verwendung eines segmentierten Aerosolerzeugers. ABE am geschlossenen Strömungskanal mit Aerosolabscheider (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,02 M Na ₂ SO ₄ ; Volumen 3 L; Umwälzrate 100 mL/min; Gasfluss 350 mL/min; n = 3).	102
Diagramm 28: Verhalten des Na ₂ SO ₄ während der Schaumfraktionierung (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 83 mL/min).....	149
Diagramm 29: Verhalten des Na ₂ SO ₄ während der Schaumfraktionierung (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 250 mL/min).....	150

9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Säurekonstanten K_s von Essigsäuren mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad. ¹¹	5
Tabelle 2: Abschirmungseffekt von Alkylgruppen zwischen Perfluoralkylrest und Carboxylgruppe. ¹¹	5
Tabelle 3: Geschätzte globale Gesamtproduktion an $C_4 - C_{14}$ PFCAs von 1951 – 2015 (PFNA = Perfluorononansäure; FT = Fluortelomere.) ¹⁵	7
Tabelle 4: Bodenkonzentrationen kontaminierter AFFF-Böden an US Air Force Stützpunkten. ¹⁹	10
Tabelle 5: Toxizität von 6:2-FTS und PFOS auf einige Wasserorganismen (ELS = early life stage.) ³³	11
Tabelle 6: Empfehlungen des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. ⁴⁹	13
Tabelle 7: Nettomittelverbrauch relevanter Mengen in Deutschland (Stand 2017) ¹³	22
Tabelle 8: Bestimmung der Wiederfindungsraten der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 0,1 mM TBA in Ethylacetat (n = 3).	37
Tabelle 9: Gasblasengröße bei Verwendung verschiedener Böden und Na_2SO_4 -Matrices (0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasfritte, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min, n = 3).....	44
Tabelle 10: Halbwertszeiten der ABE mit verschiedenen Böden und Matrices (n = 3).....	50
Tabelle 11: Einfluss des Gasflusses auf die 6:2-FTS-Eliminationsrate (n = 3).....	52
Tabelle 12: Vergleich der abgetragenen Aerosolmengen nach 6 h Versuchsdauer bei einer quasi-kontinuierlichen ABE und Normierung der ausgetragenen Lösungsmenge auf die Halbwertszeit $t_{1/2}$ (n = 3).....	57
Tabelle 13: Berechnete Anreicherung im Aerosol bei der quasi-kontinuierlichen ABE (n = 3).....	59
Tabelle 14: Bilanzierung der Versuchslösung nach der ABE-Behandlung bei Verwendung eines offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (n = 3).	65
Tabelle 15: Bilanzierung des 6:2-FTS nach der ABE-Behandlung bei Verwendung eines offenen Strömungskanals mit Aerosolabscheider (n = 3).	66
Tabelle 16: Vergleich der ABE-Halbwertszeiten mit offenen und geschlossenen Strömungskanal in Kombination mit einem Aerosolabscheider (n = 3).	70
Tabelle 17: Bilanzierung der Versuchslösung nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider (n = 3).	71
Tabelle 18: Bilanzierung des 6:2-FTS nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Strömungskanal mit Aerosolabscheider (n = 3).	72
Tabelle 19: Mittels Blasen tensiometer gemessene Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Ionenstärke und der Tensidkonzentration (10 s Blasenlebensdauer; Mittelung aus 3 Werten bei 5 % Toleranz).	79
Tabelle 20: Eliminierungsgrade in den jeweiligen Segmenten einer 4-stufigen ABE (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,002 M Na_2SO_4 ; Gasfluss 350 mL/min; n = 2).....	104
Tabelle 21: Eliminierungsgrade in den jeweiligen Segmenten einer 4-stufigen ABE (0,5 mg/L 6:2-FTS; 0,2 M Na_2SO_4 ; Gasfluss 350 mL/min; n = 2).....	105
Tabelle 22: Berechnung der Größe des Aerosolerzeugers für die Behandlung eines täglich anfallenden Abwasservolumens von 1 m ³	109
Tabelle 23: Prozessparameter einer Technikumsanlage mit einem täglich anfallenden Abwasservolumen von 1 m ³	110
Tabelle 24: Prozessparameter einer optimierten Technikumsanlage mit einem täglich anfallenden Abwasservolumen von 1 m ³	111
Tabelle 25: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten zweier Ionentauscheranlagen bei einer Abwasserbelastung von 200 µg/L 6:2-FTS.	112
Tabelle 26: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten einer ABE-Anlage ausgelegt auf einen 24 h Betrieb bei einer Abwasserbelastung von 500 µg/L 6:2-FTS.....	113
Tabelle 27: HPLC-Parameter für die Quantifizierung von 6:2-FTS.	119
Tabelle 28: Versuchsdaten zur Verdunstung an der offenen Apparatur.....	144

Tabelle 29: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,002 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	144
Tabelle 30: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,002 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	144
Tabelle 31: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	145
Tabelle 32: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	145
Tabelle 33: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	145
Tabelle 34: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.	146
Tabelle 35: Versuchsdaten zur Verdunstung an der geschlossenen Apparatur.	146
Tabelle 36: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,002 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	146
Tabelle 37: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,002 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	147
Tabelle 38: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	147
Tabelle 39: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,02 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	147
Tabelle 40: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	148
Tabelle 41: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,2 M Na ₂ SO ₄ -Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.	148
Tabelle 42: Daten zum Matrixverhalten eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am Beispiel von Chrom, Nickel und Kupfer.	148

9.5 Ergänzende Messdaten

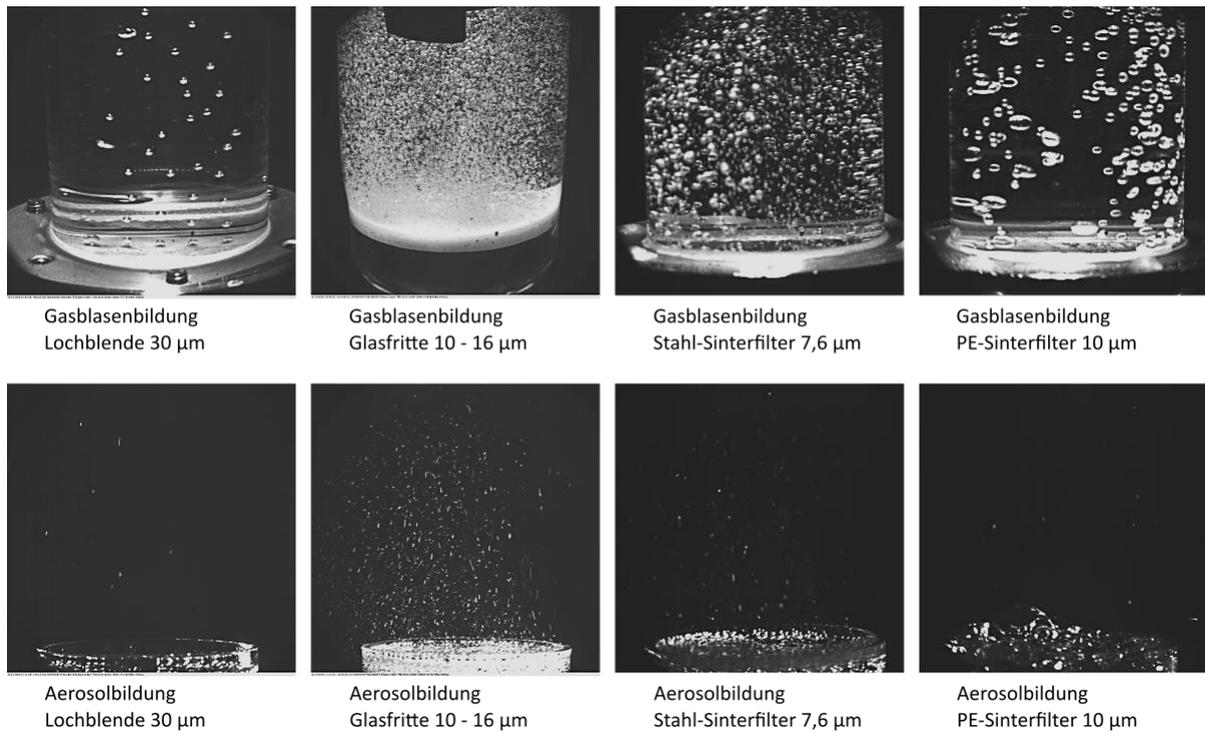


Abbildung 29: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,02 M Na₂SO₄-Matrix; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss Lochblende 50 mL/min; Gasfluss Glasritze, Stahl-Sinterfilter, PE-Sinterfilter 150 mL/min; Durchmesser Glasritze und Metall-Sinterfilter 5 cm.

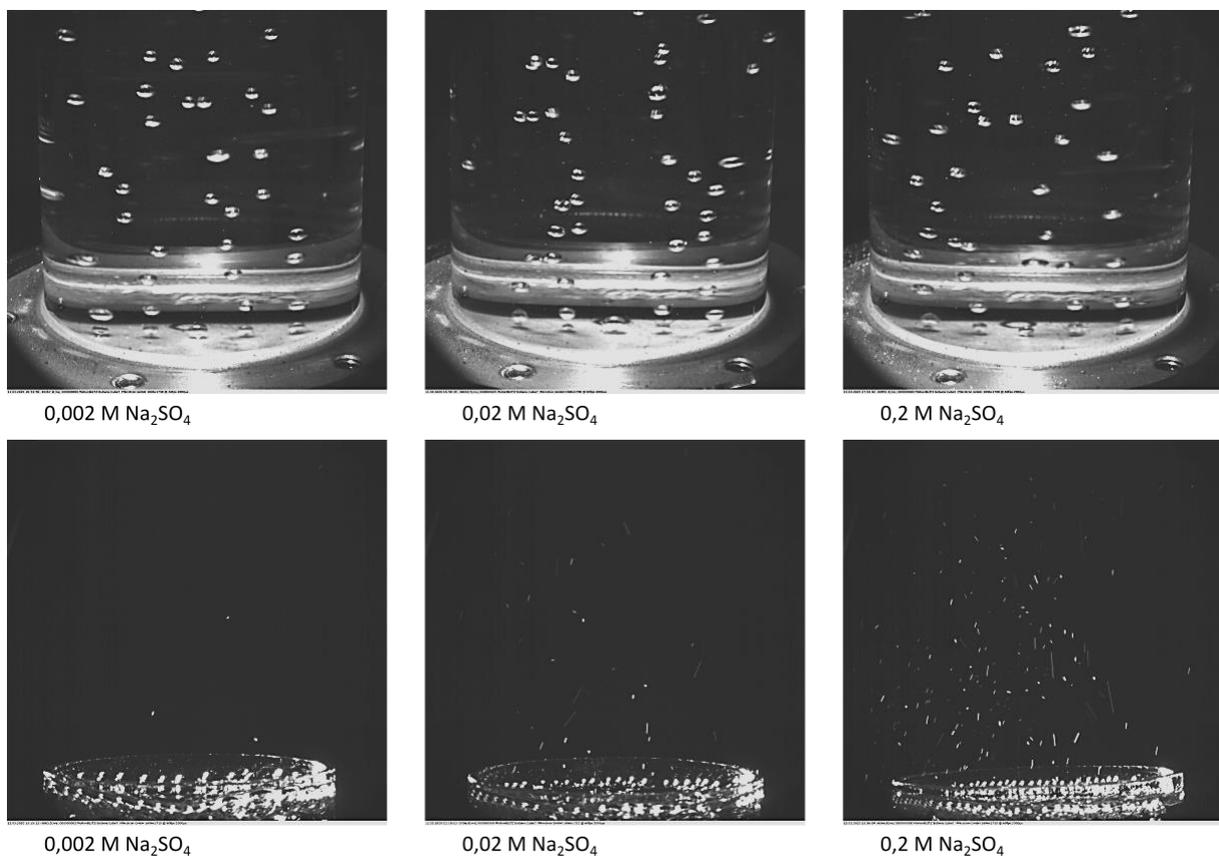


Abbildung 30: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung bei 0,002 M, 0,02 M und 0,2 M Na₂SO₄-Matrix an 100 µm Lochblende; 0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 50 mL/min; Durchmesser 5 cm.

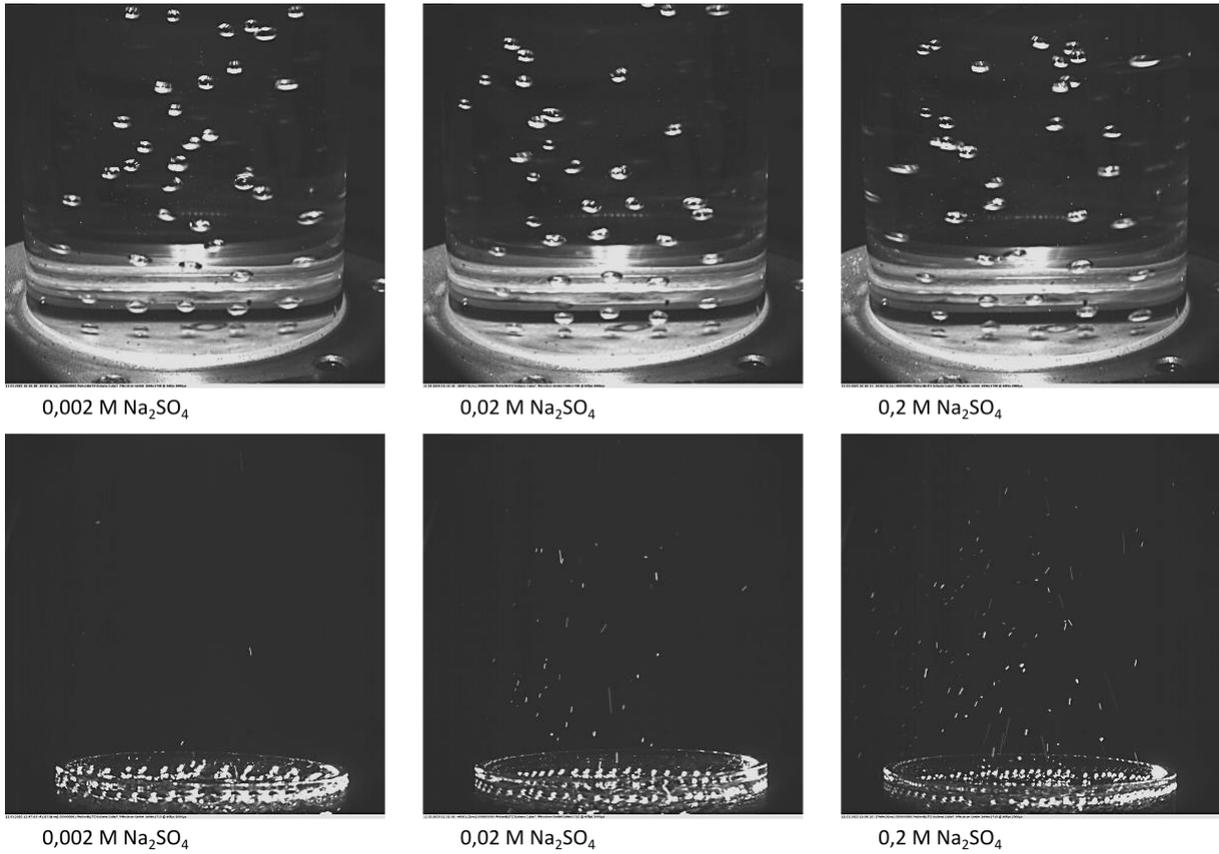


Abbildung 31: Kameraaufnahmen der Gasblasengenerierung und Aerosolbildung an 70 μm Lochblenden (0,5 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 50 mL/min).

Anhang

Tabelle 28: Versuchsdaten zur Verdunstung an der offenen Apparatur.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Versuchsdauer [h]	16,33	16,50	16,50
m (Start) [g]	4603	4349	4086
m (Ende) [g]	4408	4180	3925
m (Verdunstet) [g]	195	169	161
Verdunstung pro Stunde [mL/h]	11,49	10,24	9,76
∅ [mL/h]	16,65 ± 0,94		

Tabelle 29: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,002 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2894,79	2892,29	2893,81
m (Vorrat Ende) [g]	2325,63	2276,77	2190,28
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	555,16	601,52	689,53
m (Konzentrat) [g]	131,40	160,08	265,28
m (Verdunstung) [g]	60,90	60,90	60,90
m (Differenz) [g]	362,86	380,54	363,35

Tabelle 30: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,002 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	550,1	592,6	634,5
c (Kanister Ende)	4,0	5,5	4,0
c (Konzentrat)	13172,0	9337,3	5313,1
c (Apparatur)	20,8	10,6	20,3
m (6:2-FTS Vorrat Start)	1592,38	1713,91	1836,04
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	9,30	12,47	8,76
m (6:2-FTS Konzentrat)	1730,80	1494,72	1409,45
m (6:2-FTS Apparatur)	1,04	0,53	1,02

Anhang

Tabelle 31: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,02 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2964,85	2985,61	2978,26
m (Vorrat Ende) [g]	2727,91	2729,01	2791,77
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	222,94	242,60	172,49
m (Konzentrat) [g]	32,29	35,78	20,62
m (Verdunstung) [g]	60,90	60,90	60,90
m (Differenz) [g]	129,75	145,92	90,97

Tabelle 32: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,02 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	576,77	583,14	358,61
c (Kanister Ende)	4,38	4,00	4,00
c (Konzentrat)	14259,95	2578,85	5380,89
c (Apparatur)	4029,65	1713,91	14328,61
m (6:2-FTS Vorrat Start)	1677,06	1698,00	1042,87
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	11,10	10,09	10,08
m (6:2-FTS Konzentrat)	578,38	260,08	300,63
m (6:2-FTS Apparatur)	201,48	85,70	716,43

Tabelle 33: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2907,66	2911,80	2908,13
m (Vorrat Ende) [g]	2531,44	2521,45	2520,35
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	362,22	376,35	373,78
m (Konzentrat) [g]	40,56	100,85	55,87
m (Verdunstung) [g]	60,90	60,90	60,90
m (Differenz) [g]	260,76	214,60	257,01

Anhang

Tabelle 34: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei offenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	639,61	702,99	426,72
c (Kanister Ende)	4,00	4,00	4,00
c (Konzentrat)	15690,78	20167,61	7313,50
c (Apparatur)	13647,55	2371,17	16601,54
m (6:2-FTS Vorrat Start)	1896,34	2098,85	1270,87
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	10,91	10,92	11,17
m (6:2-FTS Konzentrat)	506,66	721,60	150,80
m (6:2-FTS Apparatur)	682,38	118,56	830,08

Tabelle 35: Versuchsdaten zur Verdunstung an der geschlossenen Apparatur.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Versuchsdauer [h]	16,33	16,33	15,58
m (Start) [g]	3114,47	3497,84	3341,70
m (Ende) [g]	3000,59	3385,44	3208,55
m (Verdunstet) [g]	113,88	112,40	133,15
Verdunstung pro Stunde [mL/h]	6,97	6,88	8,54
∅ [mL/h]	7,47 ± 0,93		

Tabelle 36: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,002 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2903,82	2915,34	2930,19
m (Vorrat Ende) [g]	2608,13	2549,25	2516,92
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	281,69	352,09	399,27
m (Konzentrat) [g]	147,96	235,15	212,35
m (Verdunstung) [g]	44,80	44,80	44,80
m (Differenz) [g]	88,93	72,14	142,12

Anhang

Tabelle 37: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,002 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	774,07	676,79	612,20
c (Kanister Ende)	52,05	14,64	6,92
c (Konzentrat)	14481,19	7549,11	7223,70
c (Apparatur)	2017,49	2146,12	1883,89
m (6:2-FTS Vorrat Start)	2247,77	1973,07	1793,87
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	135,76	37,32	17,42
m (6:2-FTS Konzentrat)	2142,64	1775,17	1533,95
m (6:2-FTS Apparatur)	100,87	107,31	94,19

Tabelle 38: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,02 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2*	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2919,18	2917,79	2907,32
m (Vorrat Ende) [g]	2673,70	2092,08	2631,79
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	231,48	811,71	261,53
m (Konzentrat) [g]	122,40	195,36	95,00
m (Verdunstung) [g]	44,80	44,80	44,80
m (Differenz) [g]	64,28	571,55	121,73

*nicht verwendet

Tabelle 39: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,02 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2*	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	593,74	642,76	601,17
c (Kanister Ende)	11,13	7,95	58,43
c (Konzentrat)	11529,67	13362,08	21708,98
c (Apparatur)	3564,17	10639,24	4944,43
m (6:2-FTS Vorrat Start)	1733,25	1875,45	1747,81
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	29,76	16,63	153,77
m (6:2-FTS Konzentrat)	1411,23	2610,42	2062,35
m (6:2-FTS Apparatur)	204,47	544,08	200,46

*nicht verwendet

Anhang

Tabelle 40: Daten zur Bilanzierung der Versuchslösung mit 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
m (Vorrat Start) [g]	2986,95	2989,27	2984,26
m (Vorrat Ende) [g]	2798,19	2803,43	2806,92
m (Probennahme aus Vorrat) [g]	14,00	14,00	14,00
m (Verlust aus Vorrat) [g]	174,76	171,84	163,34
m (Konzentrat) [g]	67,38	64,77	61,68
m (Verdunstung) [g]	44,80	44,80	44,80
m (Differenz) [g]	62,58	62,27	56,86

Tabelle 41: Daten zur Bilanzierung des 6:2-FTS mit 0,2 M Na₂SO₄-Matrix nach der ABE-Behandlung bei geschlossenem Aerosolabscheider.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
V (Rückstand Apparatur) [L]	0,050	0,050	0,050
c (Kanister Start)	541,08	578,54	669,05
c (Kanister Ende)	4,00	4,00	4,00
c (Konzentrat)	15594,67	15594,67	18232,71
c (Apparatur)	5681,51	9056,35	5254,76
m (6:2-FTS Vorrat Start)	1616,17	1729,41	1996,61
m (6:2-FTS Vorrat Ende)	11,19	11,21	11,23
m (6:2-FTS Konzentrat)	1050,77	1010,07	1124,59
m (6:2-FTS Apparatur)	284,06	438,96	367,32

Tabelle 42: Daten zum Matrixverhalten eines realen Galvanikabwassers im Langzeitversuch am Beispiel von Chrom, Nickel und Kupfer.

Zeit [h]	Cr [mg/L]	Ni [mg/L]	Cu [mg/L]
1	2735,37 ± 105,44	32,16 ± 1,28	5,11 ± 0,24
23	3438,05 ± 164,35	31,85 ± 2,96	2,92 ± 0,27
25	3608,82 ± 100,41	32,19 ± 2,40	2,69 ± 0,16
47	3899,91 ± 81,32	33,10 ± 1,47	2,69 ± 0,37
49	3435,01 ± 81,89	33,37 ± 0,73	2,81 ± 0,40
71	3811,56 ± 90,16	34,18 ± 1,06	2,85 ± 0,22
73	4072,11 ± 139,84	34,57 ± 2,30	3,14 ± 0,34
95	3888,21 ± 43,47	34,51 ± 0,91	3,06 ± 0,29
96	3932,36 ± 150,23	34,62 ± 1,99	3,26 ± 0,32

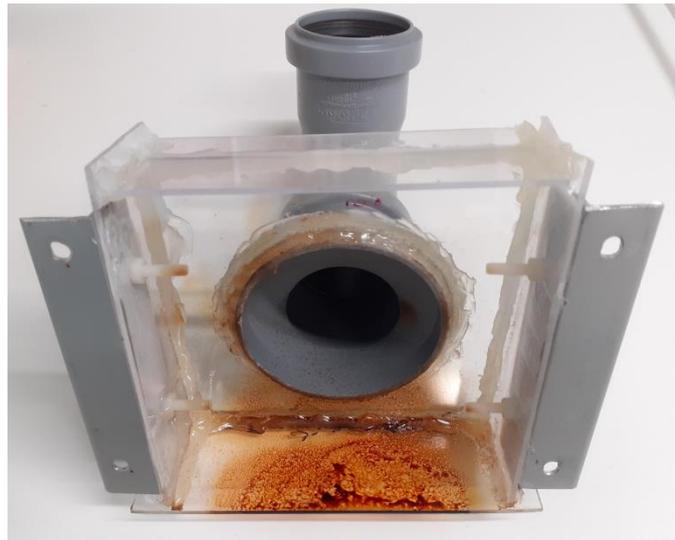


Abbildung 32: Verstopfung von Aerosolabscheidegitter und Durchbruch des Aerosols (rechts: Mit Verjüngung zur Kreislaufführung des Luftstroms).

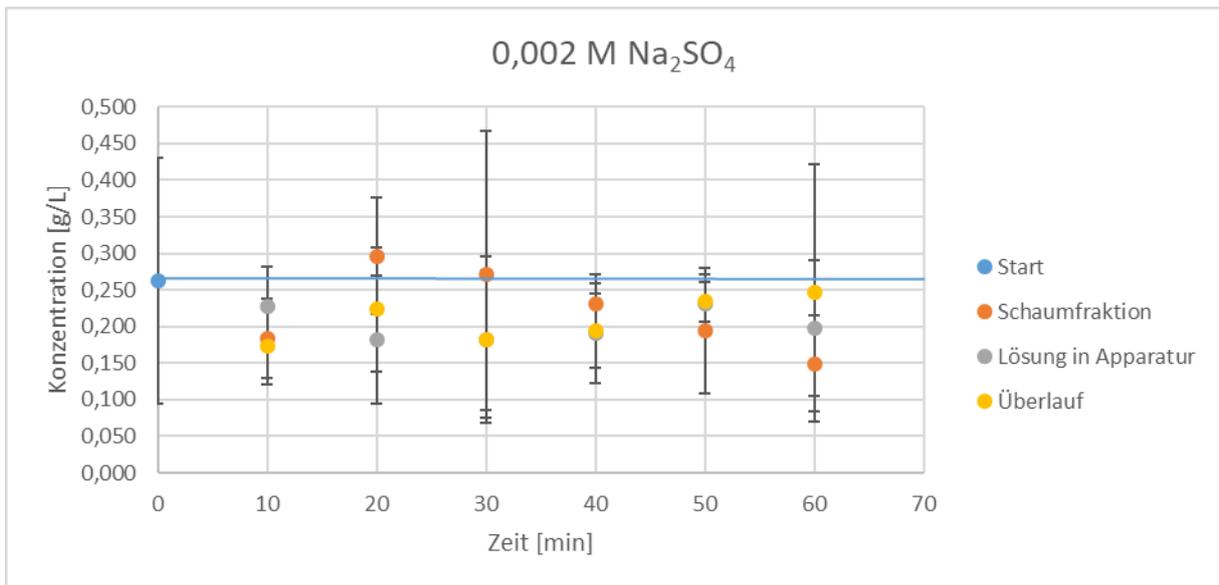


Diagramm 28: Verhalten des Na₂SO₄ während der Schaumfraktionierung (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 83 mL/min).

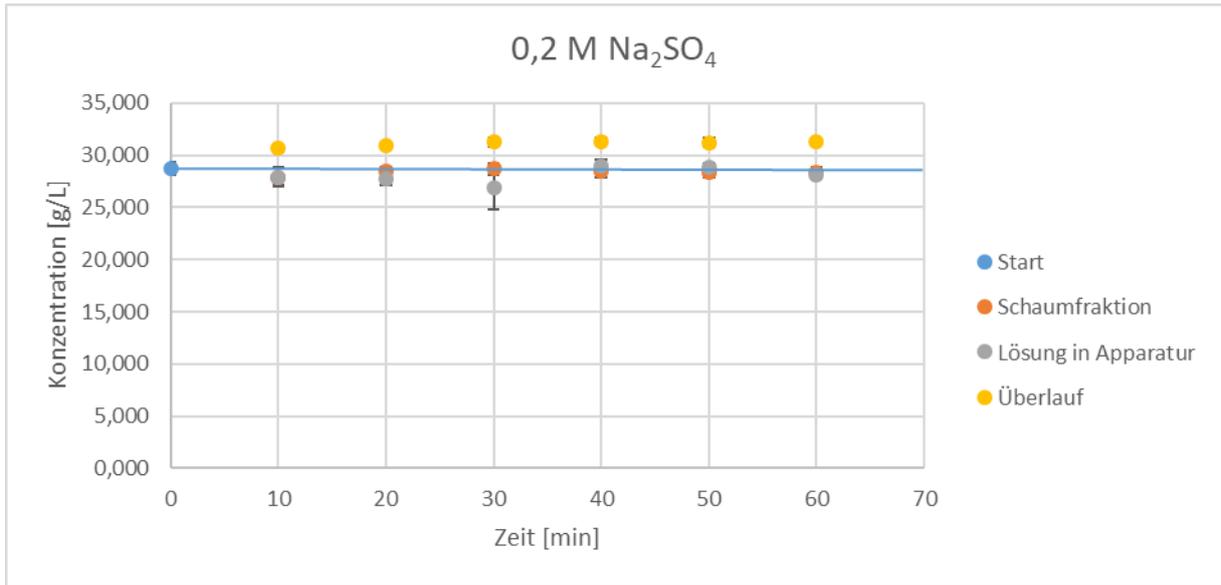


Diagramm 29: Verhalten des Na₂SO₄ während der Schaumfraktionierung (20 mg/L 6:2-FTS; Gasfluss 250 mL/min).

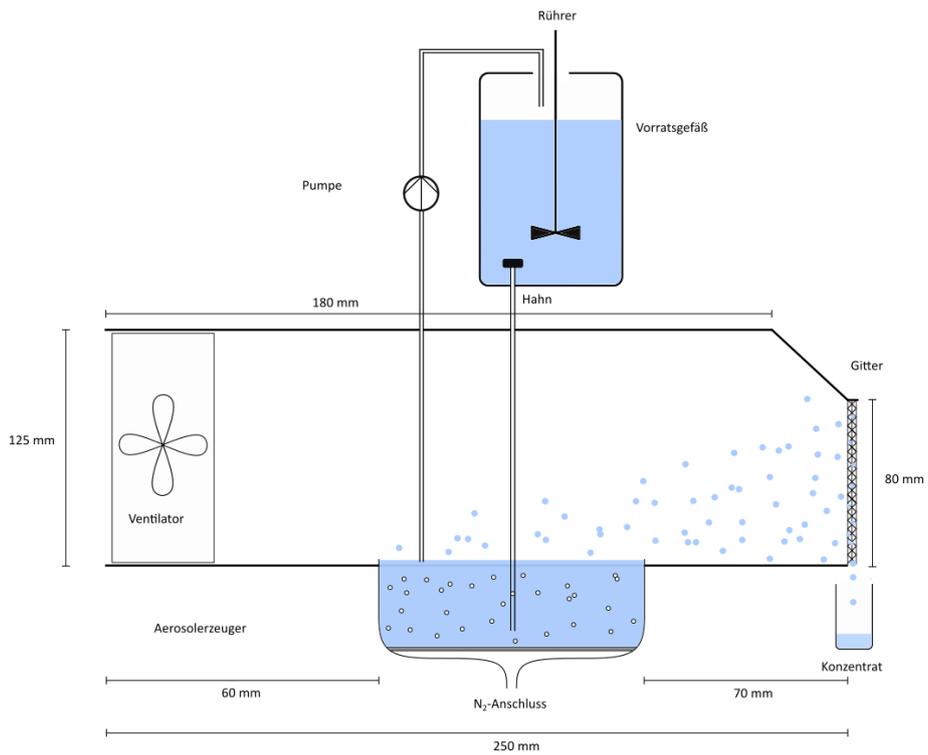


Abbildung 33: Skizze mit Maßen des Strömungskanals mit Aerosolabscheider.

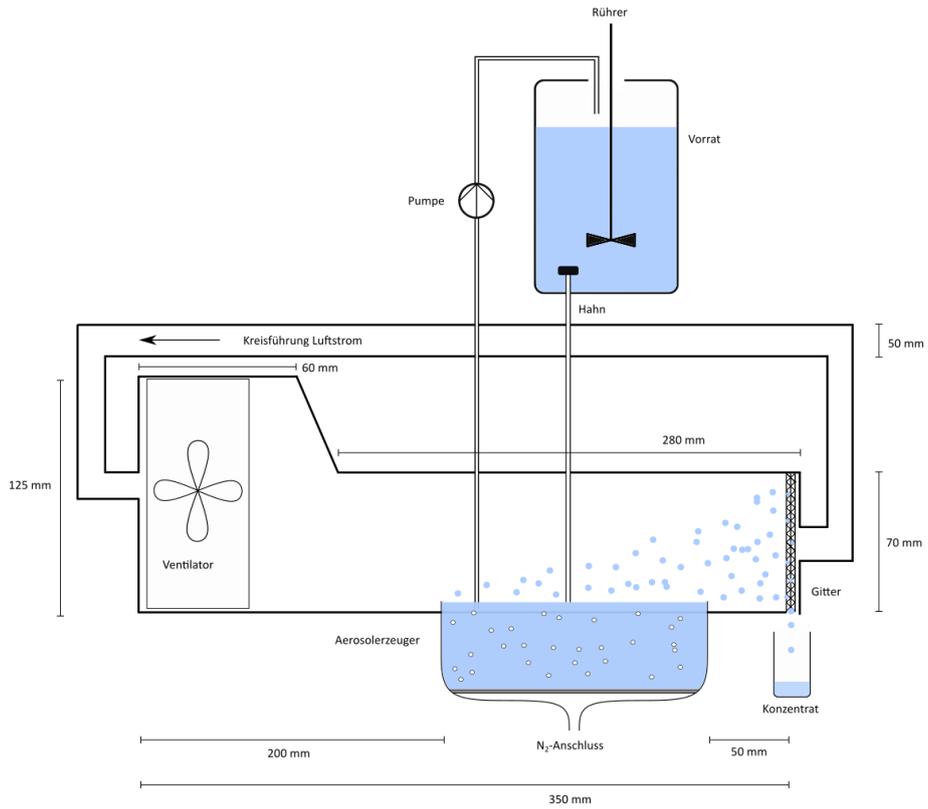


Abbildung 34: Skizze mit Maßen des geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.

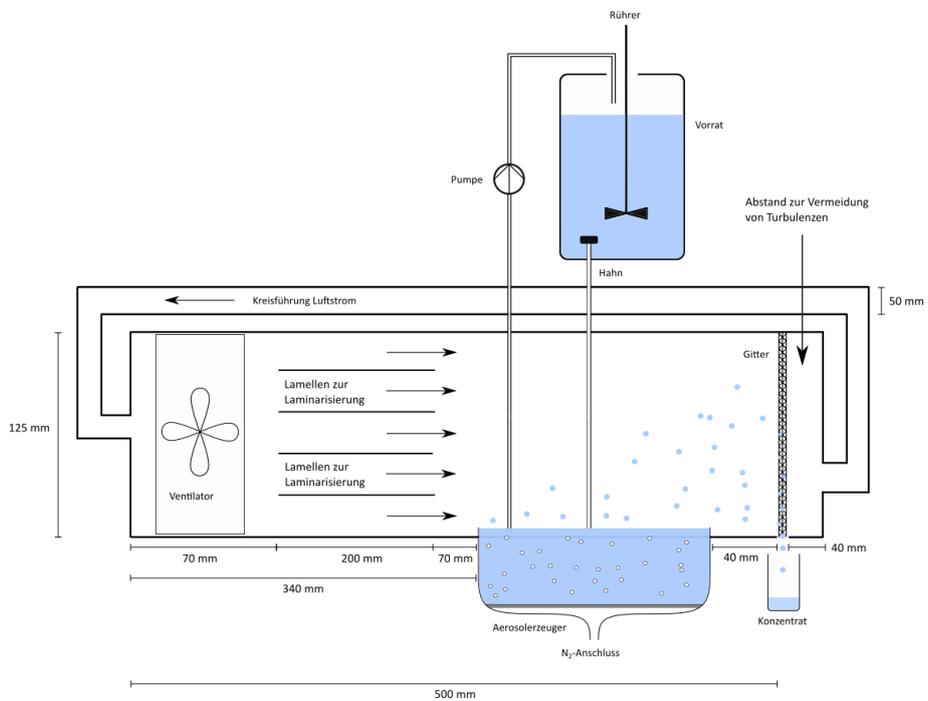


Abbildung 35: Skizze mit Maßen des optimierten, geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.

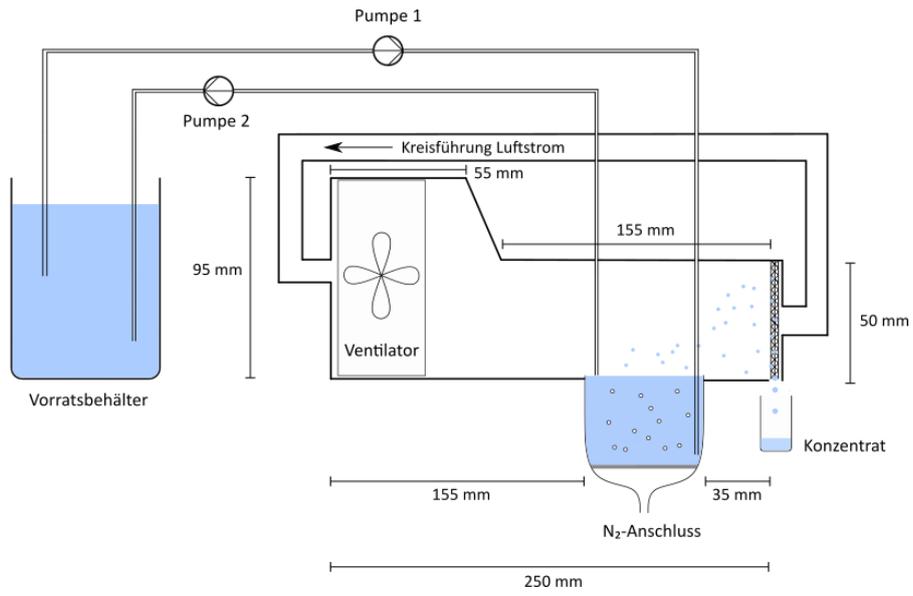


Abbildung 36: Skizze mit Maßen des kleinen, geschlossenen Strömungskanals mit Kreislaufführung und Aerosolabscheider.

10 Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig im Arbeitskreis „Management chemischer Prozesse in der Industrie und analytische Chemie“ unter der 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 Fassung noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen

Ort, Datum

Unterschrift

