

Bewilligungsempfänger:

Zimmermann Sonderabfallentsorgung und Verwertung GmbH & Co. KG, Gütersloh

Wissenschaftliche Begleitung durch die Bergische Universität Wuppertal:

Fachgebiet Sicherheitstechnik/Umweltchemie der Abt. Sicherheitstechnik des Fachbereichs D
sowie

Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie der Fachgruppe
Chemie des Fachbereichs C


Verfahren zur Eliminierung von fluororganischen Tensiden (PFT) aus dem Abwasser der Galvaniken

Abschlussbericht über ein durch die
Deutsche Bundesstiftung Umwelt gefördertes Projekt, Az: 30988/02 - 21/2

Verfasser:

U. Artschwager-Perl, M. Constapel, I. Ebersbach, T. M. Götz, A. Hilscher, H.-W. Kling,
N. Wienand, G. Zimmermann

Gütersloh, Juni 2015

11/95		Projektkennblatt der Deutsche Bundesstiftung Umwelt			
Az	30988	Referat	21		
Antragstitel		Verfahren zur Eliminierung von Fluororganischen Tensiden (PFT) aus dem Abwasser von Galvaniken			
Stichworte		Galvanische Beschichtung, Fluortenside, PFT, Abwasserreinigung, betrieblicher Umweltschutz, kationische Polymere, Flockung, Tensidelimitation, anionische Tenside			
Laufzeit		Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
		01.02.2013	31.05.2015	1 & Nachbewilligung	
Zwischenberichte:		22.07.2013	30.07.2014		
Bewilligungsempfänger		Zimmermann Abfallentsorgung und Verwertung GmbH & Co. KG		Tel (05241) 6006-561	
		Gottlieb-Daimler-Straße 3-7 33334 Gütersloh		Fax (05241) 6006-590	
Kooperationspartner		Bergische Universität Wuppertal Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal		Projektleitung Dr. Uwe Artschwager-Perl	
		Fachbereich D, Abteilung Sicherheitstechnik Fachgebiet: Sicherheitstechnik/Umweltchemie Univ.-Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski			
		Fachbereich C, Fachgruppe Chemie und Biologie Fachgebiet: Kommunikation und Management chemischer Prozesse in der Industrie und Analytische Chemie Univ.-Prof. Dr. Hans-Willi Kling			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Galvaniken verwenden fluorierte Tenside als Netzmittel in den Chrom(VI)-Prozessbädern, da sie gegenüber den stark oxidativen Badbedingungen stabil sind. Andererseits ist diese Stabilität der perfluorierten Tenside (PFT) mit einer Langlebigkeit und auch hohen Verweildauer in lebenden Organismen verbunden, die zu einer unerwünschten kontinuierlichen Anreicherung in der Umwelt führt. Galvaniken verwenden seit wenigen Jahren insbesondere schwach basische Anionenaustauscher während oder nach der betrieblichen Abwasserbehandlung, um die fluorierten, anionischen Tenside den Gewässern fernzuhalten. Nach einer vollständigen Beladung der Ionentauscher müssen diese entsorgt bzw. verbrannt werden. Dies ist mit einem hohen Wertstoffverlust verbunden. Auch werden bei der Adsorption ebenfalls Stoffe dem Abwasser entzogen, die in der biologischen Kläranlage eliminiert werden können.</p> <p>Ziel dieses Vorhabens ist die Entwicklung eines Flockungsverfahrens, das zu einem frühen Zeitpunkt der betrieblichen Abwasserbehandlung (Teilstrom) angewendet wird und die überwiegend anionischen Fluortenside gezielt bindet, dem Abwasser durch Fällung/Flockung entnimmt, zu einem festen Abfall führt und hierüber einer sicheren Entsorgung oder einer Verwertung zuführt.</p> <p>In zwei nachbewilligten Arbeitspaketen sollen zudem die Abtrennung von PFT mit Polyamidadsorbentien sowie mittels einer elektrochemischen Behandlung untersucht werden.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Zunächst sind Untersuchungen des Abwassers aus verschiedenen Bereichen einer Galvanik (Teilstrombetrachtung) vorgesehen.</p> <p>Ein Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines Flockungsverfahrens, das zu einem frühen Zeitpunkt der betrieblichen Abwasserbehandlung in Galvaniken angewendet werden soll. Die anionischen Fluortenside sollen an löslichen kationischen Polymeren gebunden, und aus dem Abwasser nach Flockung und Fällung entfernt werden. Dazu sollten verschiedene Einflussgrößen, die sich auf die Eliminierung bzw. das Flocken/Fällen auswirken, untersucht werden. Besonders soll dabei die Art und Menge des Kationenpolymers sowie der pH-Wert betrachtet werden. Zur Vermeidung von</p>					

Überschüssen sollen farblich gekennzeichnete Polykationen zum Einsatz kommen. Sollten die Untersuchungen erfolgversprechend sein, ist zudem der Bau einer kleintechnischen Anlage geplant. Im Projektverlauf ergab sich, dass die vollständige Eliminierung durch Ausflockung der fluorierten Tensiden aus der wässrigen Phase nur unzureichend erzielt werden konnte. Deshalb sollte in einem nachbewilligten Arbeitspaket der Rückhalt von PFT mit einem stationär betriebenen Adsorber untersucht werden. Als Adsorptionsmaterial kamen hierbei verschiedene Polyamide zum Einsatz, deren Rückhaltevermögen für perfluorierte anionische Tenside im Bereich der Abwasserbehandlung bislang nicht untersucht wurde. Zunächst sollten optimale Bedingungen für die Adsorption von PFT an Polyamid gefunden werden. Dabei stellt der pH-Wert einen zentralen Parameter dar. Im Anschluss sollen verschiedene Polyamide untersucht und die Adsorption beim Einsatz verschiedener PFT miteinander verglichen werden. Von vielversprechenden Polyamiden soll die Adsorptionskapazität und die PFT-Rückführbarkeit bestimmt werden. Schließlich soll eine an technische Anlagen angelehnte Polyamid-Adsorberpackung gestaltet und die PFT-Desorption mit verschiedenen Lösungsmitteln optimiert werden.

Im Rahmen eines weiteren nachbewilligten Arbeitspaketes soll die elektrochemische Behandlung zur PFT-Abreicherung im Labormaßstab untersucht werden. Dieses Verfahren hat sich in bisherigen Versuchen als effizient in Hinblick auf eine PFT-Entfernung erwiesen. In diesem Zusammenhang soll zunächst der zugrundeliegende Mechanismus der elektrochemischen PFT-Abreicherung geklärt werden. Des Weiteren sollen die Bedingungen der elektrochemischen Behandlung systematisch untersucht sowie optimiert werden

Ergebnisse und Diskussion

Es wurden die PFT-Konzentration von unterschiedlichen Prozesswässern aus einer Galvanik bestimmt. Bei den verwendeten Prozesswässern handelte es sich um ein Cr(VI)-haltiges Wasser, ein Wasser nach Cr(VI)-Reduzierung und ein behandeltes Abwasser, das vor dem Einsatz des Mischbetaustauschers entnommen wurde. Diese Ansätze wurden mit Fe(II) behandelt und die Metallhydroxide durch Anhebung des pH-Wertes gefällt.

Die Abtrennung von PFT mit kationischen Polymeren (analog zu Kationentauschern) in der betrieblichen

Abwasserbehandlung von Galvaniken war Gegenstand des Projektes. Das Kationenpolymer und die daran gebundenen PFT sollen anschließend durch Fällung und Flockung entfernt werden. Die Untersuchungen zur Abtrennung von anionischen Fluortensiden aus dem Abwasser von Galvaniken zeigten im Projektverlauf jedoch nur unzureichende Ausfällung des beladenen Kationenpolymers. Daraufhin wurde als Fällungshilfsmittel Alginat eingesetzt. Mit diesem Verfahren erfolgte ein Screening mit 15 verschiedenen Kationenpolymeren bei unterschiedlichen pH-Werten. Dabei konnten für das längerkettige PFOS Abreicherungsraten von bis zu etwa 90 % erzielt werden. Der 6:2 FTS-Gehalt hingegen ließ sich nur mit drei Kationenpolymeren um etwa die Hälfte reduzieren. Das kurzkettige PFBS konnte mit keinem der Kationenpolymere signifikant aus der Lösung entfernt werden. Bei den meisten Kationenpolymeren zeigte sich ein basischer pH-Bereich als ungünstig für die Abtrennung.

Der Einsatz von Kationenpolymeren zur PFT-Eliminierung hat sich im Rahmen des Projektes als nicht sehr effektiv erwiesen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass neben dem Kationenpolymer weitere Chemikalien wie Fällungshilfsmittel zugesetzt werden müssen, um eine erkennbare Senkung der PFT-Fracht zu erzielen.

Im Rahmen eines zusätzlichen Arbeitspaket konnten anionische Fluortenside an Polyamidmaterialien mit gutem Erfolg adsorbiert werden. Für die Untersuchungen wurden zunächst verschiedene lang- und kurzkettige PFT eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden Versuche mit einem realen, Galvanikabwasser durchgeführt, welches 6:2 FTS enthielt. Die verschiedenen Polyamide zeigten eine stark schwankende Leistung bezüglich der Adsorptionskapazität. In Laborversuchen eigneten sich Polyamide mit großer Oberfläche (Pulver, Faden) grundsätzlich besser als Folien. Auch eine Desorption mit organischem Lösungsmittel oder verdünntem Ammoniak ist möglich. Im Labormaßstab wurde eine kleintechnische Anlage eingesetzt, mit der reale Galvanikprozesswässer behandelt wurden, um 6:2 Fluortelomersulfonsäure in Gegenwart von Chromat zurückzuhalten. Bei realen Galvanikprozesswässern war die Adsorptionsrate jedoch schlechter als bei den Laborversuchen mit synthetischen Wässern. Die Ergebnisse zeigten, dass die Adsorption von anionischen per- und polyfluorierten Tensiden an Polyamid ca. um den Faktor 10 unter dem von Aktivkohle bzw. Faktor 100 unter dem von schwach basischem Anionenaustauscherharz liegen.

Ein weiteres zusätzliches Arbeitspaket war die systematische Untersuchung einer elektrochemischen Behandlung von Abwasser aus einer Galvanik. Mit dieser Methode konnte die Konzentration von 6:2 FTS innerhalb von 60 Minuten um mehr als 99 % reduziert werden. Untersuchungen zum Eliminierungsmechanismus haben gezeigt, dass weder elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS noch

Elektrosorption die Ursache der beobachteten Eliminierung ist. Für die Entfernung der Tenside aus der Lösung ist die elektrolytisch bedingte Wasserspaltung verantwortlich. Das dabei entstehende Gas erzeugt ein Aerosol, mit dem die Tenside ausgetragen werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Vorhaben wurde auf der Internetpräsenz der Fa. Zimmermann Abfallentsorgung und Verwertung GmbH & Co. KG vorgestellt

Fazit

Ziel des Projektes war die Eliminierung von Fluortensiden aus dem Abwasser von Galvaniken. Dazu wurden drei verschiedene Verfahren untersucht. Mit der ersten Methode sollten die PFT mit Kationenpolymeren Ionenpaare bilden, die dann nach Ausfällung des Polymers aus dem zu reinigendem Wasser entfernt werden können. Die Eliminierung mit dem Flockungsverfahren konnte zwar im Laborversuch zu 90 % erzielt werden, war aber nur für das Tensid PFOS und unter Einsatz eines Fällungshilfsmittels (Alginat) möglich. Im Vergleich zu den oft eingesetzten Anionentauschern, die Eliminierungsraten von > 95 % aufweisen, ist die Effektivität nur mäßig. Da zudem bei der Abtrennung mit dem Kationenpolymer vergleichsweise hohe Konzentrationen an Fällungsmittel und Flockungshilfsmittel benötigt werden, ist das Verfahren derzeit aus ökologischer und ökonomischer Sicht nicht zu empfehlen.

Bei dem zweiten Verfahren wurde für die Abwasserbehandlung erstmals Polyamid als Adsorbermaterial verwendet. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, dass die PFT-Beladung der Module reversibel ist und sowohl das Polyamid als auch die zurückgewonnenen PFT dem Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Adsorption von per- und polyfluorierten Tensiden an Polyamid möglich ist. Im Laborversuch unter optimierten Bedingungen reicht die Kapazität jedoch nicht an die Leistung typischerweise eingesetzter Adsorbermaterialien wie Aktivkohle oder Anionenaustauscherharz heran. Vorteilhaft ist jedoch die Möglichkeit, dass das Polyamid durch relativ einfache Aufarbeitung – nach Desorption mit wässrig-ammoniakalischer Lösung ohne organisches Lösungsmittel – wieder im Prozess eingesetzt werden kann.

Schließlich kann die PFT-Konzentration in wässriger Lösung ebenfalls gesenkt werden, indem die Lösung einer Elektrolyse unterzogen wird. Für die Abscheidung von PFT mittels elektrochemischer Behandlung muss elektrische Energie aufgewendet werden. Wahrscheinlich ist bei der anschließend zwingend erforderlichen Aerosolabscheidung ein zusätzlicher Gasstrom notwendig, der ebenfalls Energie verbraucht. Demgegenüber stehen relativ kurze Behandlungszeiten bei hohen Eliminierungsraten. Die PFT werden im Aerosol angereichert, so dass eventuell ein effektives Recycling bzw. Rückführung in den Prozess möglich wird. Für eine ganzheitliche ökologisch-ökonomische Bilanzierung des aussichtsreichen Verfahrens sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Bildern	1
Tabellenverzeichnis	4
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	6
1 Zusammenfassung	7
2 Einleitung	9
2.1 Zielsetzung	10
3 Hauptteil	12
3.1 Untersuchungen von Prozesswässern einer betrieblichen -Galvanik- Abwasserreinigungsanlage.....	12
3.2 Untersuchungen zur Fällung und Flockung von PFT	13
3.2.1 Versuchs-Set-up zur Fällung und Flockung	13
3.2.2 Flockung von PFT mit Kationenpolymeren und Flockungshilfsmitteln	21
3.2.3 Fazit zum Einsatz von Kationenpolymeren	27
3.2.4 Untersuchungen zur farblichen Signierung der kationischen Polymeren	28
3.3 PFT-Sorption an Polyamid.....	28
3.3.1 Grundlegende Untersuchungen zur PFT-Sorption an Polyamid.....	28
3.3.2 Adsorption im Schraubdeckelgefäß	31
3.3.3 Optimierung des pH-Bereichs für die PFT-Adsorption an Polyamid..	37
3.3.4 Vergleich verschiedener Polyamidfasern	39
3.3.5 Desorption von an Polyamid gebundenen PFT mit Ammoniak	41
3.3.6 Adsorptionsisotherme und Reaktionsgeschwindigkeit	42
3.3.7 Kleintechnische Apparatur in Form eines Wickelmoduls	44
3.4 Untersuchungen zur elektrochemischen Behandlung zur PFT-Abreicherung im Labormaßstab	47
3.4.1 Untersuchungen zum Eliminierungs-Mechanismus	47
3.4.2 Einfluss der elektrochemischen Prozessbedingungen.....	53
3.5 Entwurf und Bau eines kleintechnischen Reaktors	55
3.6 Ökologisch-ökonomische Bewertung	55
4 Fazit.....	56
Literaturverzeichnis	57
Anhang	59

Verzeichnis von Bildern

Abbildung 1: (a) Perfluorooctansulfonat (PFOS), (b) Perfluorbutansulfonat (PFBS) und (c) 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS).....	9
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ausfällung von anionischen per- bzw. polyfluorierten Verbindungen mit Kationenpolymeren.....	14
Abbildung 3: Schematische Darstellung der PFT-Fällung im Laborversuch mit kationischen Polymeren nach bzw. vor der Erhöhung des pH-Wertes	15
Abbildung 4: Schematische Darstellung von Laborversuchen zur PFT-Fällung mit realen Proben ohne Zusatz von Kationenpolymer	18
Abbildung 5: Strukturformel von PolyDADMAC	23
Abbildung 6: Strukturformel von Alginsäure	23
Abbildung 7: Vorgehen bei dem Kationenpolymer Screening.....	23
Abbildung 8: Bilanzierung für PFOS, Filtrat beschreibt den Restgehalt, orangene Balken geben den Gehalt im Niederschlag wieder, links mittels Zentrifugation, rechts mittels Aufsatzfilter	27
Abbildung 9: Bilanzierung für 6:2 FTS, Filtrat beschreibt den Restgehalt, orangene Balken geben den Gehalt im Niederschlag wieder, links mittels Zentrifugation, rechts mittels Aufsatzfilter.....	27
Abbildung 10: Versuchsanlage für 24-h-Versuche (Kreislaufführung) zur PFT-Sorption an Polyamid (pH = 4,7, stündliche Probennahme (1 mL)).....	29
Abbildung 11: Senkung der 6:2 FTS-Konzentration mit Polyamid bei 24-Stunden-Versuchen; links: Startkonzentration 131 µg/L, nach 24 h: 51 µg/L, Abnahme von 61 %; rechts: Startkonzentration 155 µg/L, nach 24 h: 48 µg/L, Abnahme von 69 % ...	29
Abbildung 12: Vorgehen bei der Bilanzierung von 6:2 FTS durch Desorption vom Textil mit Methanol	30
Abbildung 13: Unbehandeltes Polyamid mit 7 % Elastananteil.....	30
Abbildung 14: Ergebnis der 6:2 FTS-Bilanzierung	30
Abbildung 15: Adsorption von PFBS und PFOS (Bedingungen wie in Abbildung 11).....	30
Abbildung 16: Schraubdeckelgefäße A) in Rotor während eines Durchmischungsvorgangs; B) Schaumbildung mit PA 12-Pulver nach Ablauf innerhalb von 4 h.....	31
Abbildung 17: 1) Polyamidmembran als Folie (PA-M); 2) Polyamidtextil (PA-Tx); 3) Polyamid-12-Pulver (PA-12)	33

Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH = 5 durch Adsorption an Polyamidtextil (PA-Tx)	33
Abbildung 19: Bilanzierung der PFT-Adsorption bei pH 5 an Polyamidtextil (PA-Tx).....	34
Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH 5 durch Adsorption an Polyamidmembran (PA-M)	35
Abbildung 21: Bilanzierung der PFT-Adsorption bei pH 5 an die Polyamidmembran (PA-M)	35
Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH 5 durch Adsorption an Polyamid-12-Pulver (PA-12)	36
Abbildung 23: 6:2 FTS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen	36
Abbildung 24: PFBS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen	36
Abbildung 25: PFOS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen	37
Abbildung 26: PFOA-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen	37
Abbildung 27: Polyamidaktivierung durch Protonierung bei pH < 7	38
Abbildung 28: 6:2 FTS Adsorption bei verschiedenen pH-Werten $c_{6:2\text{ FTS}} = 15 \text{ mg/L}$; Einwaage (FA-F) 10 mg; Dauer: 24 h.....	39
Abbildung 29: Vergleich der Adsorption von 6:2 FTS ($125 \mu\text{g/L}$) an PA Fäden bei pH 4,5 nach 20 Stunden.....	40
Abbildung 30: PFT Desorption von Polyamid (FA-F) mit verdünntem Ammoniak (5 %)	42
Abbildung 31: Technische Zeichnung des Wickelmoduls mit Längenangaben in mm, A äußerer Hohlzylinder, B innerer massiver Zylinder zum Aufwickeln des PA-Fadens	45
Abbildung 32: Abbildung des Wickelmoduls für die Laborversuche mit einem Polyamidfaden..	45
Abbildung 33: 6:2 FTS Adsorption an FA-F in realer Matrix; Legende: WM = Wickelmodul; SD = Schraubdeckelgefäß; ox = Cr(VI); red = Cr(III) mit Dithionit reduziert.....	46
Abbildung 34: REM-EDX-Messungen der Bleielektrodenoberfläche nach mehrmaliger Eliminierung von 6:2 FTS durch Elektrolyse (Probe des Eliminierungsversuchs) und Vergleich mit einer Positiv- und Negativkontrolle	49
Abbildung 35: REM Aufnahmen mit jeweiligem Fluor Mapping durch EDX-Analyse der Probe im Vergleich zur Positivkontrolle; die Intensität der Blaufärbung zeigt die Intensität des Fluorsignals	50
Abbildung 36: Bildung von PFCA durch den elektrolytischen 6:2 FTS Abbau in $0,2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, C_0 (6:2 FTS): $300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing	52

- Abbildung 37: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung mit Metall-Elektroden und mit Kohle-Elektroden, $C_0(6:2 \text{ FTS})$: 0,8 mg/L, Spannung: 6 V, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure 53
- Abbildung 38: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung bei verschiedenen Spannungen, $C_0(6:2 \text{ FTS})$: 0,8 mg/L, Messing-Kathode, Blei-Anode, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure; bei 2 V angelegter Spannung wurde keine Gasentwicklung beobachtet. 54
- Abbildung 39: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung in unterschiedlicher Matrix, $C_0(6:2 \text{ FTS})$: 0,8 mg/L, Messing-Kathode, Blei-Anode, Spannung: 6 V 54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von unterschiedlichen Prozesswässern aus einer Galvanik.....	13
Tabelle 2: 6:2 FTS-Gehalte von synthetischen Lösungen nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere	15
Tabelle 3: Vergleich der Aufarbeitung <i>Filtration</i> mit der Aufarbeitung <i>Sedimentation</i> im Hinblick auf die 6:2 FTS-Konzentration aus synthetischen Lösungen	16
Tabelle 4: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das in Tabelle 1A angegebene Wasser.....	17
Tabelle 5: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das das in Tabelle 1B angegebene Wasser.....	17
Tabelle 6: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das in Tabelle 1C angegebene Wasser	17
Tabelle 7: 6:2 Fluortelomersulfonat-Konzentration in der wässrigen Phase nach Fällung der Feststoffe mit Filter bzw. Zentrifugation (Die Wässer stammen aus einer Kunststoffgalvanik, deren ursprüngliche Zusammensetzung in Tabelle 1 gezeigt ist.).....	19
Tabelle 8: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1A, Seite 12) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere.....	19
Tabelle 9: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1B, Seite 13) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere.....	20
Tabelle 10: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1C, Seite 13) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere	20
Tabelle 11: 6:2 FTS-Gehalte in einer synthetischen Lösung nach Zugabe von Sedipurlösung unterschiedlicher Konzentrationen.....	20
Tabelle 12: PFOS-Restgehalte in wässrigen Lösungen nach der kombinierten Behandlung mit Kationenpolymeren und Alginsäure (Auszug von vielversprechenden Kationenpolymeren)	22
Tabelle 13: PFOS-Restgehalte in wässrigen Lösungen nach der kombinierten Behandlung mit Kationenpolymeren und Alginsäure (Auszug mit ungünstigen Befunden)	22
Tabelle 14: Restgehalte für PFOS nach Fällung.....	24
Tabelle 15: Restgehalte für 6:2 FTS nach Fällung.....	25
Tabelle 16: Restgehalte für PFBS nach Fällung	25
Tabelle 17: Einwaagen für Versuche mit Schraubdeckelgefäßen	32

Tabelle 18: Produktinformationen der eingesetzten Polyamide.....	32
Tabelle 19: Einwaagen an Polyamid und 6:2 FTS-Gehalte bei der Bestimmung des pH-Optimums.....	38
Tabelle 20: Eingesetzten Polyamidprodukte und deren Zusammensetzung.....	40
Tabelle 21: Einwaagen der Polyamide für die verschiedenen Versuche.....	40
Tabelle 22: Adsorptionskoeffizienten von 6:2 FTS, PFOS und PFBS an Forma Ascend (PA 6,6) und Polyamid-Pulver (PA-12); das Bestimmtheitsmaß wurde als R^2 angegeben	43
Tabelle 23: Geschwindigkeitsabhängige Konstanten für PFBS an FA-F.....	43
Tabelle 24: Literaturwerte für Adsorptionskoeffizienten verschiedener PFT an verschiedene Materialien	44
Tabelle 25: Eingesetzte Mengen PA und Ergebnisse bei der Adsorption mit dem Wickelmodul und vergleichende Kontrollversuche mit Schraubdeckelgefäßen	46
Tabelle 26: Quantitative Auswertung zur elementaren Zusammensetzung der untersuchten Elektrodenoberflächen durch REM-EDX-Analyse	51
Tabelle 27: PFCA-Konzentrationen vor und nach der Elektrolyse von 6:2 FTS in 0,2 mol/L Schwefelsäure, $C_0(6:2 \text{ FTS})$: 300 mg/L; σ : angegeben mit 95 %-Prognoseintervall	51

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

6:2 FTS	Fluortelomersulfonsäure
EDX	Energie Dispersive Röntgenspektroskopie
MG	Molmasse
n. b.	nicht bestimmt
PEEK	Polyetheretherketon
PFBA	Perfluorbutansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFCA	Perfluorcarbonsäuren
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFT	per- und polyfluorierte Tenside
PolyDADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SD	Schraubdeckelgefäß
SPE	Festphasenextraktion
TBA	Tetrabutylammonium
WM	Wickelmodul

1 Zusammenfassung

In Galvaniken werden in der betrieblichen Abwasserbehandlung schwach basische Anionenaustauscher verwendet, um anionische Fluortenside aus dem Wasser abzutrennen. Diese Behandlung ist Grundlage für die weiterführende Entwicklung zur Abtrennung anionischer Fluortenside mit gelösten, kationischen Polymeren über eine Ionenpaarbildung. Das Kationpolymer und die daran gebundenen PFT sollen anschließend durch Fällung und Flockung entfernt werden. Die Untersuchungen zur Abtrennung von anionischen Fluortensiden aus dem Abwasser von Galvaniken zeigten im Projektverlauf jedoch nur unzureichende Ausfällung des beladenen Kationpolymers. Daraufhin wurde als Fällungshilfsmittel Alginat eingesetzt. Mit diesem Verfahren erfolgte ein Screening mit 15 verschiedenen Kationpolymeren bei unterschiedlichen pH-Werten. Dabei konnten für das längerkettige PFOS Abreicherungsraten von bis zu etwa 90 % erzielt werden. Der 6:2 FTS-Gehalt hingegen ließ sich nur mit drei Kationpolymeren um etwa die Hälfte reduzieren. Das kurzkettige PFBS konnte mit keinem der Kationpolymere signifikant aus der Lösung entfernt werden. Bei den meisten Kationpolymeren zeigte sich ein basischer pH-Bereich als ungünstig für die Abtrennung.

Der Einsatz von Kationpolymeren zur PFT-Eliminierung hat sich im Rahmen des Projektes als nicht sehr effektiv erwiesen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass neben dem Kationpolymer weitere Chemikalien wie Fällungshilfsmittel zugesetzt werden müssen, um eine erkennbare Senkung der PFT-Fracht zu erzielen.

Im Rahmen eines zusätzlichen Arbeitspaket konnten anionische Fluortenside an Polyamidmaterialien mit gutem Erfolg adsorbiert werden. Für die Untersuchungen wurden zunächst verschiedene lang- und kurzkettige PFT eingesetzt. Im weiteren Verlauf wurden Versuche mit einem realen, Galvanikabwasser durchgeführt, welches 6:2 FTS enthielt. Die verschiedenen Polyamide zeigten eine stark schwankende Leistung bezüglich der Adsorptionskapazität. In Laborversuchen eigneten sich Polyamide mit großer Oberfläche (Pulver, Faden) grundsätzlich besser als Folien. Auch eine Desorption mit organischem Lösungsmittel oder verdünntem Ammoniak ist möglich. Im Labormaßstab wurde eine kleintechnische Anlage eingesetzt, mit der reale Galvanikprozesswässer behandelt wurden, um 6:2 Fluortelomersulfonsäure in Gegenwart von Chromat zurückzuhalten. Bei realen Galvanikprozesswässern war die Adsorptionsrate jedoch schlechter als bei den Laborversuchen mit synthetischen Wässern. Die Ergebnisse zeigten, dass die Adsorption von anionischen per- und polyfluorierten Tensiden an Polyamid ca. um den Faktor 10 unter dem von Aktivkohle bzw. Faktor 100 unter dem von schwach basischem Anionenaustauscherharz liegen.

Ein weiteres zusätzliches Arbeitspaket war die systematische Untersuchung einer elektrochemischen Behandlung von Abwasser aus einer Galvanik. Mit dieser Methode konnte die Konzentration von 6:2 FTS innerhalb von 60 Minuten um mehr als 99 % reduziert werden.

Untersuchungen zum Eliminierungsmechanismus haben gezeigt, dass weder elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS noch Elektrosorption die Ursache der beobachteten Eliminierung ist. Für die Entfernung der Tenside aus der Lösung ist die elektrolytisch bedingte Wasserspaltung verantwortlich. Das dabei entstehende Gas erzeugt ein Aerosol, mit dem die Tenside ausgetragen werden.

2 Einleitung

In industriellen Prozessen werden perfluorierte organische Verbindungen in vielfältiger Weise verwendet. In der Öffentlichkeit sind besonders durch den Vorfall in der Mohnetalsperre Perfluortenside bekannt geworden.

In Galvaniken werden per- und polyfluorierte Tenside (PFT) als Netzmittel in den Chrombeizen und Chromelektrolyten verwendet, um Mitarbeiter vor gefährlichem Cr(VI) zu schützen. Dies ist erforderlich, da infolge der elektrolytischen Verchromung Wasserstoff und Sauerstoff freigesetzt und damit Cr(VI)-haltige Aerosole gebildet werden. Der Zusatz von Tensiden sorgt für die Unterdrückung der Aerosolbildung [EZ1983, Bre2009]. Funktionell sind PFT erforderlich, da nur sie unter den stark oxidativen Badbedingungen in den Cr(VI)-Bädern nicht abgebaut werden. Die Stabilität der fluorierten Tenside ist mit einer hohen Persistenz und auch der hohen Verweildauer in lebenden Organismen verbunden [VH2009; 3M1999]. Dies führt zu einer unerwünschten, kontinuierlichen Anreicherung im Menschen und der Umwelt. Abbildung 1 zeigt als Beispiel die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), deren technische Formulierungen meist zusätzlich geringe Mengen an Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) enthalten, sowie die als alternatives Tensid in der Verchromung eingesetzte Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS) [GALVAREC]. Viele Galvanik-Betriebe haben PFOS durch 6:2 FTS ersetzt. In der Praxis ist die funktionale Eignung von PFOS und 6:2 FTS vergleichbar, sie unterdrückt eine Aerosolbildung und die Benetzung der Werkstücke ist gegeben.

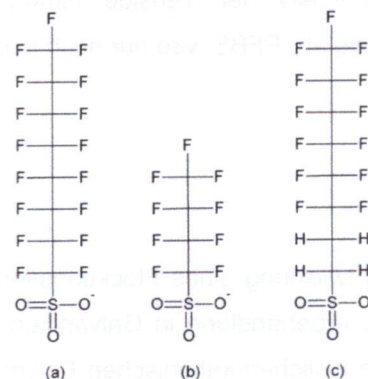


Abbildung 1: (a) Perfluorooctansulfonat (PFOS), (b) Perfluorbutansulfonat (PFBS) und (c) 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS)

In Europa sind Galvano-Betriebe weitestgehend verpflichtet, auf den Einsatz von PFOS zu verzichten. Unter gewissen Voraussetzungen besteht die Möglichkeit, die bestverfügbare Technologie der betrieblichen Abwasserreinigung zu nutzen, um den Eintrag in den Abwasserstrom auf ein Mindestmaß zu reduzieren [EG2006/122, EU2010/757]. Die übliche betriebliche PFT-Abwasserbehandlung der Galvaniken ist meist eine Behandlungsstufe am Ende der betrieblichen Abwasserreinigung. Für den PFT-Rückhalt muss die Anlage entsprechend aufgerüstet werden.

Die ökologischen und physiologischen Folgen durch den PFT-Eintrag in die Umwelt sind derzeit (noch) nicht komplett zu überschauen. Aus diesem Grund bestehen für einige Vertreter der PFT (wie PFOS) Reglementierungen und z. T. liegen Grenzwerte vor. Darüber hinaus ist es erwünscht jede Emission dieser Stoffgruppe in die Umwelt vorbeugend zu vermeiden. Galvaniken verwenden dazu seit einigen Jahren insbesondere basische Anionenaustauscher während oder nach der betrieblichen Abwasserbehandlung. Nach einer vollständigen Beladung der Ionenaustauscher müssen diese entsorgt bzw. bei hoher Temperatur verbrannt werden, da die Regenerierung bisher nicht wirtschaftlich ist. Dies ist mit einem hohen Wertstoffverlust verbunden. Bei der Adsorption werden dem Abwasser ebenfalls Stoffe entzogen, die in der biologischen Kläranlage eliminiert werden könnten. Besonders diese Substanzen führen zudem erfahrungsgemäß zu einer schnelleren Erschöpfung der Ionenaustauscher.

Grundsätzlich sind Membranverfahren wie Nanofiltration und Umkehrosmose aber auch Sorptionsverfahren wie Aktivkohle neben Anionenaustauschern geeignet, PFOS als auch das Ersatz-Produkt 6:2 FTS aus Prozesswässern zu entfernen [GALVAREC, VH2009, TL2007]. Bei der Membranfiltration sind Scalingeffekte und die geringen Aufkonzentrierungen nachteilig und in der Praxis gelingt der PFT-Rückhalt nur in Grenzen und nicht für alle Fluortenside gleichermaßen.

In dem betrieblich gereinigten Abwasser einer Galvanik sind neben anionischen Fluortensiden auch Salze sowie nicht-ionische, gelöste organische Stoffe aus anderen galvanischen Bädern enthalten. Diese Stoffe können Sorptionsmaterialien belegen und so mit den Zielverbindungen konkurrieren und beeinträchtigen somit insgesamt die Verfahrenskapazität. Mit abnehmender Kettenlänge des Perfluorkohlenstoffteils der Tenside nimmt die Adsorption sowohl am Ionenaustauscher als auch an Aktivkohle ab. PFBS wird nur noch in geringem Maße adsorbiert.

2.1 Zielsetzung

Das Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines Flockungsverfahrens, das zu einem frühen Zeitpunkt der betrieblichen Abwasserbehandlung in Galvaniken angewendet werden soll. Die anionischen Fluortenside sollen an löslichen kationischen Polymeren gebunden, und aus dem Abwasser nach Flockung und Fällung entfernt werden. Dazu sollten verschiedene Einflussgrößen, die sich auf die Eliminierung bzw. das Flocken/Fällen auswirken, untersucht werden. Besonders soll dabei die Art und Menge des Kationenpolymers sowie der pH-Wert betrachtet werden. Sollten die Untersuchungen erfolversprechend sein ist zudem der Bau einer kleintechnischen Anlage geplant.

Im Projektverlauf hat sich ergeben, dass die vollständige Eliminierung durch Ausflockung der fluorierten Tensiden aus der wässrigen Phase - insbesondere in Gegenwart von in der Galvanik üblicherweise vorherrschenden Begleitstoffen - nur unzureichend erzielt werden konnte. Deshalb sollte in einem nachbewilligten Arbeitspaket der Rückhalt von PFT mit einem stationär betriebenen Adsorber untersucht werden. Als Adsorptionsmaterial kamen hierbei verschiedene

Polyamide zum Einsatz, deren Rückhaltevermögen für perfluorierte anionische Tenside im Bereich der Abwasserbehandlung bislang nicht untersucht wurde.

Zunächst sollten optimale Bedingungen für die Adsorption von PFT an Polyamid gefunden werden. Dabei stellt der pH-Wert einen zentralen Parameter dar. Im Anschluss sollen verschiedene Polyamide untersucht und die Adsorption beim Einsatz verschiedener PFT miteinander verglichen werden. Von vielversprechenden Polyamiden soll die Adsorptionskapazität und die PFT-Rückführbarkeit bestimmt werden. Im Rahmen der Untersuchungen soll schließlich eine Polyamid-Adsorberpackung gestaltet und die PFT-Desorption mit verschiedenen Lösungsmitteln optimiert werden.

In einem weiteren nachbewilligten Arbeitspaket soll die elektrochemische Behandlung zur PFT-Abreicherung im Labormaßstab untersucht werden. Dieses Verfahren hat sich in bisherigen Versuchen als effizient in Hinblick auf eine PFT-Entfernung erwiesen. In diesem Zusammenhang soll zunächst der zugrundeliegende Mechanismus der elektrochemischen PFT-Abreicherung geklärt werden. Des Weiteren sollen die Bedingungen der elektrochemischen Behandlung systematisch untersucht sowie optimiert werden.

3 Hauptteil

3.1 Untersuchungen von Prozesswässern einer betrieblichen - Galvanik-Abwasserreinigungsanlage

In Galvaniken entstehen Abwässer als Folge der Spülprozesse nach den Prozessbädern oder innerhalb der Abluftwäscher. Im Betrieb fallen unterschiedliche Prozesswässer an, die in den meisten Galvaniken getrennt nach chromhaltig und chromfrei gesammelt und Batch-weise behandelt werden. Anschließend erfolgt eine Fällungs-/Flockungsbehandlung mit Kalkmilch und anionischen Flockungspolymeren. Daran schließen sich Kiesfilter und Kationenaustauscher an, im Anschluss erfolgt in der Regel der PFT-Rückhalt, gefolgt von der pH-Endkontrolle.

Die Konzentration der unterschiedlichen Fluortenside schwankt im betrieblich gereinigten Abwasser zwischen $< 1 \mu\text{g/L}$ (kürzerkettige perfluorierte Abbauprodukte) bis in den einstelligen mg/L -Bereich für 6:2 FTS und PFOS, wenn keine zusätzliche Reinigung z. B. durch Adsorption an Ionenaustauschern erfolgt. Galvaniken haben per Erlass die Auflage erhalten, für 10 anionische Perfluorverbindungen („10 PFT“) einen Grenzwert bei der Indirekteinleitung einzuhalten. Der Grenzwert variiert je nach Betrieb, liegt aber in der Größenordnung von $25 \mu\text{g/L}$ in der Summe für „10 PFT“. Bei der Einleitung in den Vorfluter soll darüber hinaus die Richtkonzentration von $0,3 \mu\text{g/L}$ nicht überschritten werden.

In der folgenden Tabelle 1 ist eine typische Zusammensetzung der in der Projektphase untersuchten Wässer aus einem Galvanik-Betrieb gezeigt:

	A)	B)	C)	
	Prozesswasser Cr(VI) haltig	nach Cr(VI)- Reduzierung	vor Mischbetaus- tauscher	
Farbe	<i>gelb-braun</i>	<i>blau-grau</i>	<i>farblos</i>	
pH-Wert	1,9	2,1	8,6	
Nitrat	136,0	18,6	2,8	mg/L
Nitrit	29,7	1,0	14,2	mg/L
Ammonium	49,7	128,0	131,0	mg/L
Fluorid	1,4	2,1	3,3	mg/L
Cr(VI)	548,0	6,7	<0,03	mg/L
Cr	773,6	433,9	<0,1	mg/L
Ni	171,3	1407,9	<0,1	mg/L
Zn	<0,1	1,7	<0,1	mg/L
Cu	10,4	173,6	0,3	mg/L
Cd	<0,1	<0,1	<0,1	mg/L
Pb	<0,1	<0,1	<0,1	mg/L
Fe	14,6	343,8	<0,1	mg/L
Bi	750,7	427,4	<0,1	mg/L
S	334,1	2204,0	2478,7	mg/L
P	<0,1	174,8	20,5	mg/L
Leitfähigkeit	9,2	14,0	22,3	mS/cm
6:2 FTS	2,9	4,8	8,5	mg/L

Tabelle 1: Zusammensetzung von unterschiedlichen Prozesswässern aus einer Galvanik

3.2 Untersuchungen zur Fällung und Flockung von PFT

3.2.1 Versuchs-Set-up zur Fällung und Flockung

Abbildung 2 zeigt das Prinzip, das zur Anwendung kommen sollte. Anionische PFT sollten mit den positiven Ladungsträgern des kationischen Polymers binden, sodass dieses wasserunlöslich wird und von der wässrigen Phase abscheidbar ist.

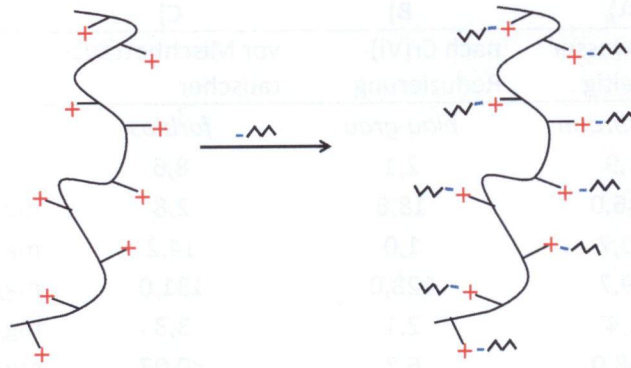


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ausfällung von anionischen per- bzw. polyfluorierten Verbindungen mit Kationenpolymeren

Im galvanischen Betrieb sollte das PFT-Ausfällungsverfahren während der reduktiven Behandlung von Chrom(VI) enthaltenden Wässern angewendet werden. Das Verfahren sollte im Teilstrom der Abwasserbehandlung angewendet werden, in dem die Fluortenside vorrangig und in besonders hoher Konzentration anzutreffen sind. Hier sollte anstelle des üblicherweise eingesetzten Reduktionsmittels (Dithionit) der Einsatz von Eisen(II)-Salzen untersucht werden, um die Bildung von hohen Natriumsulfatmengen zu vermeiden. Nach der Reduktion des Chromats zu Chrom(III) sollte dann in einem zweiten Schritt die Zugabe des kationischen Polymers vorgenommen werden.

Flockung aus Modell-Wässern

In Laborexperimenten wurde zunächst das PFT-Eliminierungspotenzial an synthetischen Wässern untersucht.

Zunächst wurden synthetische Wässer mit definierter Zusammensetzung hergestellt, in denen definierten Mengen von 6:2 FTS, PFOS und PFBS enthalten waren. Als Kontrolle und um den PFT-Verbleib zu bestimmen, wurden die Versuche mit aber auch ohne den Einsatz eines Kationenpolymers durchgeführt. Im Laborversuch wurde für die pH-Erhöhung NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet. In der folgenden Abbildung 3 wird das entsprechende Vorgehen verdeutlicht.

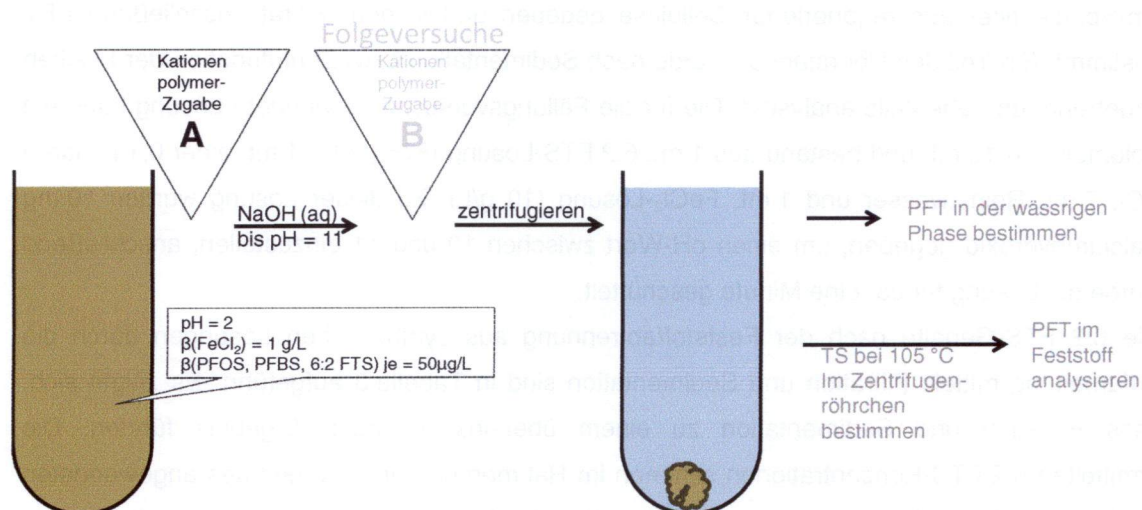


Abbildung 3: Schematische Darstellung der PFT-Fällung im Laborversuch mit kationischen Polymeren nach bzw. vor der Erhöhung des pH-Wertes

Die Versuche wurden zunächst nach dem in Abbildung 3 gezeigten Schema A durchgeführt. Da bei diesem Vorgehen nur geringe durch Oberflächen verursachte Effekte zu erwarten sind. Die Durchführung ist im Anhang beschrieben.

Um den Gehalt an 6:2 FTS zu senken, wurden die Lösungen mit verschiedenen Kationenpolymeren versetzt. Als Kationenpolymere wurden in dieser Versuchsreihe jeweils 0,5 mL mit 2 mg/L der Kationenpolymerlösungen von Sedipur, Praestol (857BS) und ein Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDADMAC, 409022) eingesetzt. Nach der Fällung und Sedimentation wurden die Proben auf 6:2 FTS hin untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt. Für keines der verwendeten Polymere konnte unter den gewählten Bedingungen eine signifikante Abnahme der 6:2 FTS-Konzentration festgestellt werden.

6:2 FTS in µg/L	vor Behandlung	Sedipur	Praestol	PolyDADMAC
1. Experiment / 6:2 FTS	-	78	72	72
2. Experiment / 6:2 FTS	-	71	75	67
3. Experiment / 6:2 FTS	-	80	78	66
Mittelwert / 6:2 FTS	87,6	77	75	69
Restgehalt [%]	-	88	86	78

Tabelle 2: 6:2 FTS-Gehalte von synthetischen Lösungen nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere

Da bei den Versuchen die Fracht von PFBS, 6:2 FTS und PFOS durch Kationenpolymere nicht gesenkt werden konnte, wurde die Art der Aufarbeitung bei Flockungsversuchen mit 6:2 FTS-haltigen synthetischen Lösungen mit zwei unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden untersucht. Dazu wurde die mit Kationenpolymeren behandelte PFT-Lösung durch einen 0,2-

μm -Spritzenfilter aus regenerierter Cellulose gegeben und in dem Filtrat anschließend PFT bestimmt. Ein Teil des Überstandes wurde nach Sedimentation bzw. Zentrifugation der Flocken abgetrennt und ebenfalls analysiert. Die für die Fällungsversuche verwendete Lösung hatte ein Volumen von 10 mL und bestand aus 1 mL 6:2 FTS-Lösung (876 $\mu\text{g/L}$), 1 mL einer 0,1 molaren HCl, 7 mL Reinstwasser und 1 mL FeCl_2 -Lösung (10 g/L). Zu dieser Lösung wurden 10 mg Calciumhydroxid gegeben, um einen pH-Wert zwischen 10 und 11 einzustellen, anschließend wurde die Lösung für ca. eine Minute geschüttelt.

Die 6:2 FTS-Gehalte nach der Feststoffabtrennung aus synthetischen Lösungen durch die Aufarbeitung mittels Filtration und Sedimentation sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es zeigte sich, dass Filtration und Sedimentation zu einem übereinstimmenden Ergebnis führten. Die ermittelten 6:2 FTS-Konzentrationen stimmen im Rahmen der Unsicherheit des angewendeten Verfahrens mit den Ausgangskonzentrationen überein. Sowohl die Anwendung der Filtration als auch die Sedimentation führen zu keiner Verringerung des 6:2 FTS-Gehalts.

	vor Behandlung	nach Filtration	nach Sedimentation
1. Experiment / 6:2 FTS [$\mu\text{g/L}$]	-	81	78
2. Experiment / 6:2 FTS [$\mu\text{g/L}$]	-	80	86
3. Experiment / 6:2 FTS [$\mu\text{g/L}$]	-	83	82
Mittelwert / 6:2 FTS [$\mu\text{g/L}$]	87,6	81	82
Restgehalt [%]	-	92	94

Tabelle 3: Vergleich der Aufarbeitung Filtration mit der Aufarbeitung Sedimentation im Hinblick auf die 6:2 FTS-Konzentration aus synthetischen Lösungen

Flockung aus Galvanik-Prozesswässern

Für die Fällungsversuche mit Wässern aus einer Galvanik (vgl. Tabelle 1) wurden 3 mL des Wassers, 1,5 mL FeCl_2 -Lösung (10 g/L) und 0,5 mL Reinstwasser gemischt. Die Lösungen wurden mit Calciumhydroxid versetzt, um damit einen pH-Wert von 10 bis 11 einzustellen. Die einzusetzende Menge wurde experimentell unter Bestimmung des pH-Wertes ermittelt. Für die Aufarbeitung mittels Filtration wurden die Lösungen durch einen 0,2- μm -Spritzenfilter aus regenerierter Cellulose gegeben und analysiert. Analog zu den Ergebnissen mit den synthetischen Lösungen zeigen die Ergebnisse der realen Wässer aus einer Galvanik keinen Unterschied zwischen Filtration und Sedimentation. Die Ergebnisse können Tabelle 4 bis Tabelle 6 entnommen werden.

	vor Behandlung	nach Filtration	nach Sedimentation
1. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	2,00	1,93
2. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	1,97	2,00
3. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	1,92	1,95
Mittelwert / 6:2 FTS [mg/L]	2,9	1,96	1,96
Restgehalt [%]	-	68	68

Tabelle 4: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das in Tabelle 1A angegebene Wasser

	vor Behandlung	nach Filtration	nach Sedimentation
1. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	3,17	3,14
2. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	3,06	3,22
3. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	3,13	2,97
Mittelwert / 6:2 FTS [mg/L]	4,8	3,12	3,11
Restgehalt [%]	-	65	65

Tabelle 5: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das in Tabelle 1B angegebene Wasser

	vor Behandlung	nach Filtration	nach Sedimentation
1. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	4,75	5,06
2. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	4,51	4,96
3. Experiment / 6:2 FTS [mg/L]	-	5,07	4,97
Mittelwert / 6:2 FTS [mg/L]	8,5	4,78	5,00
Restgehalt [%]	-	56	59

Tabelle 6: Vergleich von Filtration und Sedimentation als Aufarbeitungsmethode für das in Tabelle 1C angegebene Wasser

Um den Einfluss der OH⁻-Quelle und das Feststoffabtrennungsverfahren zu beurteilen, wurde bei Fa. Zimmermann ein Batch-Ansatz mit realem Galvanikprozesswasser ohne Zusatz von Kationenpolymer untersucht (vgl. Abbildung 4). Als Prozesswasser wurden das in Tabelle 1 dargestellte Wasser genutzt. Das Wasser wurde mit a) NaOH bzw. b) Ca(OH)₂ auf pH = 11 gebracht und die Reduktion von Chromat mit saurer Fe(II)-Lösung vorgenommen. Das Sediment wurde dann jeweils c) über das Filtermaterial der bei Fa. Zimmermann eingesetzten Kammerfilterpresse zurückgehalten bzw. durch d) Zentrifugation abgetrennt.

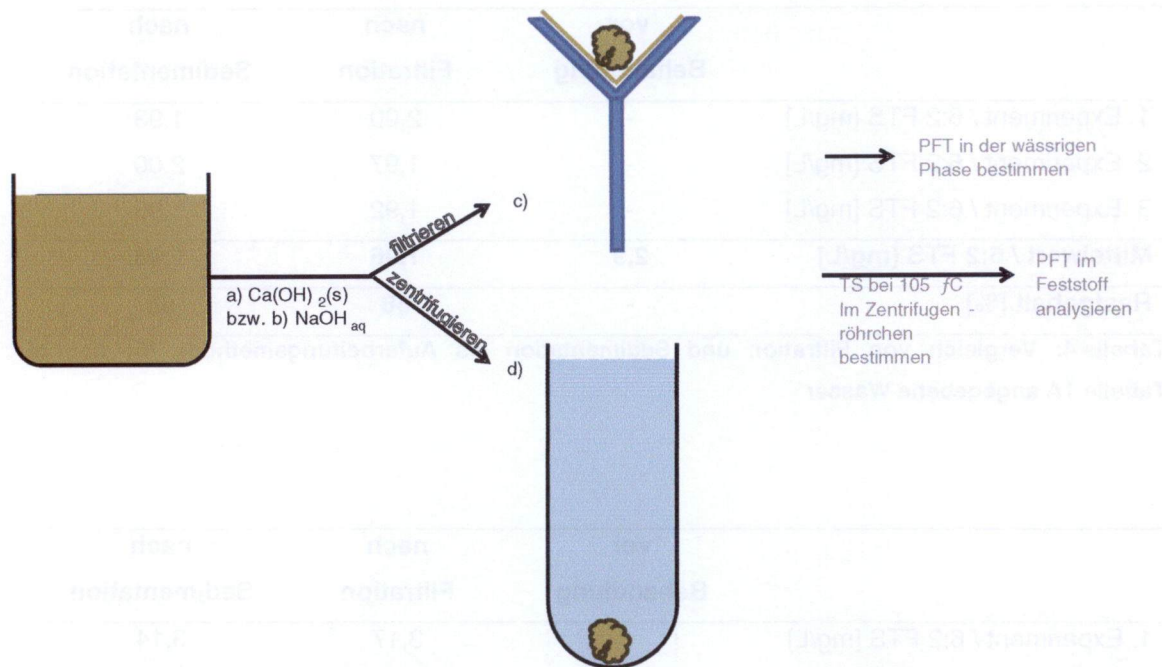


Abbildung 4: Schematische Darstellung von Laborversuchen zur PFT-Fällung mit realen Proben ohne Zusatz von Kationenpolymer

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Bei dem Galvanikbetrieb, aus dessen Produktion die wässrige Probe stammt, wird nur 6:2 FTS als fluoriertes Netzmittel eingesetzt. Aus diesem Grund sind keine anderen PFT nachweisbar und somit nicht in Tabelle 7 angegeben. Der PFT-Restgehalt in der Lösung nach der Fällung von Cr(III)-Hydroxid aus den Galvanik-Wässern ist gering. Auch ein Einfluss durch die eingesetzte Lauge (NaOH oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sowie die Hydroxidabtrennung (Filtration oder Zentrifugation) zeigen keinen bedeutenden Einfluss; alle Vorgehensweisen führen zu ähnlichen Ergebnissen.

	Ausgangs- lösung	500 mL Probe + 20 mL einer sauren Fe(II)-Lösung + 100 mL Kalkmilch			
		Filtration	Zentrifugation	Filtration	Zentrifugation
A) Prozesswasser Cr(VI) haltig					
c 6:2 FTS [mg/L]	2,9	2,3	2,2	2,7	2,4
6:2 FTS-Restgehalt in der Lösung [%]	-	79	76	93	83
B) nach Cr(VI)-Reduzierung					
c 6:2 FTS (mg/L)	4,8	4,0	4,5	4,7	5,0
6:2 FTS-Restgehalt in der Lösung [%]	-	83	94	98	104
C) vor Mischbetttaucher (Abwasser Kanal)					
c 6:2 FTS (mg/L)	8,5	7,1	8,5	7,2	7,9
6:2 FTS-Restgehalt in der Lösung [%]	-	83	100	85	93

Tabelle 7: 6:2 Fluortelomersulfonat-Konzentration in der wässrigen Phase nach Fällung der Feststoffe mit Filter bzw. Zentrifugation (Die Wässer stammen aus einer Kunststoffgalvanik, deren ursprüngliche Zusammensetzung in Tabelle 1 gezeigt ist.)

Für die Untersuchung der in Tabelle 1 aufgelisteten realen Proben wurde im Anschluss die Zugabe von Kationenpolymer untersucht. Bei allen untersuchten Kationenpolymeren kann unter den gewählten Bedingungen keine Verringerung der 6:2 FTS-Konzentration festgestellt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 bis Tabelle 10 aufgeführt.

6:2 FTS in mg/L	vor Behandlung	Sedipur	Praestol	PolyDADMAC
1. Experiment / 6:2 FTS	-	2,07	2,08	2,06
2. Experiment / 6:2 FTS	-	1,97	2,12	1,82
3. Experiment / 6:2 FTS	-	1,88	1,98	1,96
Mittelwert / 6:2 FTS	2,9	1,97	2,10	1,96
Restgehalt [%]	-	67	72	68

Tabelle 8: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1A, Seite 12) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere

6:2 FTS in mg/L	Behandlung			
	vor	Sedipur	Praestol	PolyDADMAC
1. Experiment / 6:2 FTS	-	3,32	3,44	3,30
2. Experiment / 6:2 FTS	-	3,12	3,49	3,10
3. Experiment / 6:2 FTS	-	3,35	3,47	3,60
Mittelwert / 6:2 FTS	4,8	3,30	3,47	3,33
Restgehalt [%]	-	69	72	69

Tabelle 9: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1B, Seite 13) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere

6:2 FTS in mg/L	Behandlung			
	vor	Sedipur	Praestol	PolyDADMAC
1. Experiment / 6:2 FTS	-	5,94	6,40	6,46
2. Experiment / 6:2 FTS	-	6,33	6,13	5,81
3. Experiment / 6:2 FTS	-	6,36	6,05	6,25
Mittelwert / 6:2 FTS	8,9	6,21	6,19	6,17
Restgehalt [%]	-	70	70	69

Tabelle 10: 6:2 FTS-Gehalte im realen Prozesswasser einer Kunststoff-Galvanik (vgl. Tabelle 1C, Seite 13) nach Zugabe verschiedener Kationenpolymere

Variation der Kationenpolymer-Konzentration

Da die 6:2 FTS-Konzentration mit den gezeigten Ergebnissen nicht signifikant gesenkt werden konnte, wurden Untersuchungen mit einem Kationenpolymer bei unterschiedlichen Konzentrationen mit synthetischen Lösungen wiederholt. Dabei zeigte sich, dass die 6:2 FTS-Konzentration auch bei Zugabe von größeren Kationenpolymerkonzentrationen nicht erfolgreich gesenkt werden konnte (vgl. Tabelle 11).

6:2 FTS in µg/L	vor Behandlung	Sedipur Konzentration in mg/L			
		50	100	200	400
1. Experiment / 6:2 FTS	-	69	73	44	76
2. Experiment / 6:2 FTS	-	74	72	44	76
3. Experiment / 6:2 FTS	-	80	74	44	71
Mittelwert / 6:2 FTS	87,6	74	73	44	75
Restgehalt [%]	-	86	83	50	86

Tabelle 11: 6:2 FTS-Gehalte in einer synthetischen Lösung nach Zugabe von Sedipurlösung unterschiedlicher Konzentrationen

Bei allen Experimenten – also auch der Kontrolle – verblieben nach der Fällung jedoch etwa 80 % der eingesetzten PFT in der wässrigen Phase, diese Laborversuche wurden mehrfach reproduziert. Da keine signifikante Senkung der PFT-Konzentration im Vergleich zur Kontrolle stattfand, sollten zur Unterstützung der Flockung die nicht mit anionischen PFT beladene kationische Funktionen des Polymers ausgeglichen werden.

3.2.2 Flockung von PFT mit Kationenpolymeren und Flockungshilfsmitteln

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass durch die Zugabe von den drei Polymeren Sedipur, Praestol sowie PolyDADMAC keine signifikante Senkung der vorliegenden PFT-Konzentrationen erzielt werden konnte. Aus diesem Grund wurde ein systematisches Screening mit einer größeren Auswahl an verschiedenen Kationenpolymeren und Flockungshilfsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse zu diesen Experimenten sind im folgenden Kapitel beschrieben.

Screening von verschiedenen Kationenpolymeren

Für Untersuchungen zur Ausfällung mit dem Kationenpolymer wurde das Potential zur Senkung von PFOS-, 6:2 FTS- und PFBS-Konzentration in einem Screening mit 15 Kationenpolymeren ermittelt. Die zahlreichen positiven Ladungen im Polymer interagieren mit den negativ geladenen per- und polyfluorierten Tensiden. Um diesen Effekt zu nutzen, ist eine Abtrennung, also die Fällung der Kationenpolymere erforderlich. Diese erfolgt nun durch die Zugabe von Alginsäure, einem anionischen Polysaccharid, das aus den Monomeren Guluron- und Mannuronsäure besteht. Aufgrund der negativen Ladungen des Anionenpolymers findet eine Kompensierung der positiven Ladungen am Kationenpolymer statt, was mit einer Senkung der Löslichkeit und folglich mit einer Ausfällung beider Polymere einhergeht. Zur Durchführung des Versuchs wurde ein Probengefäß aus Polypropylen mit Reinstwasser und PFT befüllt und anschließend die PFT-Konzentration gemessen. Das Kationenpolymer die Alginsäure und je nach einzustellendem pH-Wert $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurden dann zugegeben. Nach der Zentrifugation wurde der Überstand beprobt und erneut die PFT-Konzentration bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, dass eine Konzentrationssenkung für PFOS durch den kombinierten Einsatz von Kationenpolymeren und Alginsäure deutlich verbessert wurde. Die folgenden Kationenpolymere führten relativ zur Startkonzentration von 300 $\mu\text{g/L}$ (je PFT) zu PFOS-Restgehalten in der wässrigen Phase, die im Bereich von 10 % bis 25 % lagen (vgl. Tabelle 12).

PolyDADMAC Ø 100k-200k	PolyDADMAC Ø 200k-350k	PolyDADMAC Ø 400k-500k	Megafloc	Praestol BC 270L	Brenntamer VMP 50	Brenntamer ESL 5	Brenntamer VMP 70
14%	10%	11%	25%	21%	18%	13%	18%

Tabelle 12: PFOS-Restgehalte in wässrigen Lösungen nach der kombinierten Behandlung mit Kationenpolymeren und Alginsäure (Auszug von vielversprechenden Kationenpolymeren)

Weniger Potential in Hinsicht auf die Senkung der PFOS-Konzentration haben die Kationenpolymere, bei denen die PFOS-Konzentration nach der Behandlung noch im Bereich von 30 % bis 65 % lag (vgl. Tabelle 13). Bei dem Kationenpolymer Praestol A 3015L konnte keine PFT-Senkung beobachtet werden.

Sedipur DCD	Brenntamer LKB 3560	Brenntafloc VM P294	Chitosan	Praestol 857 BS	Brenntamer LKB 3260
30 %	65 %	54 %	46 %	60 %	56 %

Tabelle 13: PFOS-Restgehalte in wässrigen Lösungen nach der kombinierten Behandlung mit Kationenpolymeren und Alginsäure (Auszug mit ungünstigen Befunden)

Um den Verbleib von PFOS zu ermitteln, wurde am Beispiel von PolyDADMAC (Ø MG: 200.000 bis 350.000 g/mol) eine PFT-Bilanzierung durchgeführt. Der Niederschlag aus Kationenpolymer und Alginsäure wurde dazu nach der Zentrifugation mit Ethylacetat extrahiert. Die Messung ergab, dass 75 % des aus der wässrigen Phase entfernten PFOS wiedergefunden werden konnten. Für 6:2 FTS ergaben lediglich PolyDADMAC und Praestol BC 270L in Kombination mit Alginsäure gute Ergebnisse indem die Startkonzentration um etwa 50 % herabgesetzt werden konnte. Resultate mit den anderen oben aufgeführten Kationenpolymeren lagen im Bereich 65 % bis 100 %. Die Konzentration des kurzkettigen PFBS konnte mit keinem der genannten Kationenpolymere in der Kombination mit Alginsäure um mehr als 15 % gesenkt werden.

Einfluss des pH-Wertes auf die PFT-Eliminierung

Kationenpolymere wie Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid (PolyDADMAC, vgl. Abbildung 5) weisen zahlreiche positive Ladungen im Molekül auf. Diese können über Ionenpaar-wechselwirkungen mit anionischen Substanzen interagieren und führen bei der Kompensation aller positiven Ladungen zur Löslichkeitsverringerng und somit zur Fällung. Es hat sich in den vorhergehenden Versuchen gezeigt, dass die Zugabe eines Kationenpolymers zu anionischen PFT alleine nicht zur erfolgreichen PFT-Ausfällung führt.

Ein Ansatz bestand aus der Zugabe von Flockungshilfsmittel auf Aluminiumchloridbasis. Eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 0,1 g/L PolyDADMAC wurde mit wenigen Tropfen

des Flockungshilfsmittel Sachtofloc versetzt (jeweils mit Sachtofloc 37.10, Sachtofloc 39.15, und Sachtofloc 46.12). Anschließend wurde der pH-Wert mit einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung von etwa 3 auf über 10 erhöht, was mit einer Flockungsbildung einherging.

Zur Flockung wurde ein anionisches Polymer untersucht, nach Vorversuchen wurde dazu auf das Polysaccharid Alginsäure, das aus den Monomeren Guluron- und Mannuronsäure aufgebaut ist zurückgegriffen (vgl. Abbildung 6). Bei Zugabe von diesen Anionenpolymeren zu der PolyDADMAC-Lösung kam es aufgrund der Ladungskompensierung zur Fällung. Dabei zeigte Alginsäure das größte Potential, da weniger Stoffmenge zum gleichen Effekt führte. Anhand dieser Erkenntnisse wurde das in Abbildung 7 dargestellte Vorgehen angewendet, bei dem neben den verschiedenen Kationenpolymeren auch der pH-Wert als Einflussfaktor betrachtet wird.

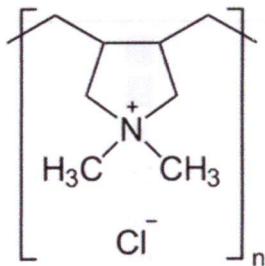


Abbildung 5: Strukturformel von PolyDADMAC

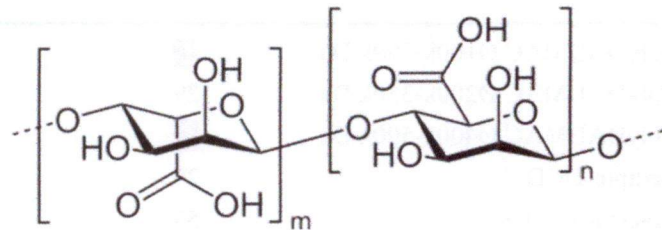


Abbildung 6: Strukturformel von Alginsäure

1.	• PFT (PFOS, 6:2 FTS, PFBS) in Reinstwasser	≈ 300 µg/L
2.	• pH-Wert einstellen	
3.	• Kationenpolymerzugabe	→ 0,1 g/L in Lösung
4.	• Konditionierungszeit	30 Minuten
5.	• Alginsäurezugabe	→ 0,25 g/L in Lösung
6.	• pH-Wert einstellen	
7.	• Zentrifugation	15 Minuten
8.	• Konzentration im Überstand messen (c_1)	

Abbildung 7: Vorgehen bei dem Kationenpolymer Screening

Die Untersuchungen zeigen starke Unterschiede bei der Effizienz der einzelnen Kationenpolymere. Die folgenden Tabelle 14 bis Tabelle 16 stellen die Ergebnisse für jedes einzelne PFT dar; alle angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens einer Zweifachbestimmung.

Eine Konzentrationsenkung von PFOS durch die Fällung mit Kationen- und Anionenpolymeren ist danach möglich. Erreichbar sind je nach Kationenpolymer und pH-Wert Konzentrationsenkung von über 90 % (Tabelle 14, pH 7, PolyDADMAC Ø200k-350k Da). Markiert durch die verschiedenen Farben sind in der Tabelle 14 bis Tabelle 16 die Kationenpolymere mit den besten Ergebnissen für den angegebenen pH-Wert. Im alkalischen Bereich ist die Senkung generell schlechter als im sauren oder neutralen Bereich.

6:2 FTS wird durch die eingesetzten Kationenpolymere höchstens um 50 % (Praestol BC 270L, PolyDADMAC) reduziert (vgl. Tabelle 15). Die beste Effizienz wurde im sauren Bereich gemessen. PFBS wird von allen drei eingesetzten Tensiden am ineffektivsten abgetrennt (vgl. Tabelle 16).

	pH 4	pH 7	pH 10
	Restgehalte (c ₁) [%]		
PolyDADMAC Ø100k-200k Da	16	■	20
PolyDADMAC Ø200k-350k Da	29	■	19
PolyDADMAC Ø400k-500k Da	11	22	30
Sedipur DCD	29	75	78
Praestol 857 BS	58	69	86
Praestol A3015L	98	95	94
Praestol BC 270L	21	21	73
Brenntafloc VM P294	54	79	48
Megafloc	26	55	92
Brenntamer ESL 5	45	■	20
Brenntamer VMP 50	18	23	31
Brenntamer VMP 70	20	18	43
Brenntamer LKB 3560	65	65	89
Brenntamer LKB 3260	56	82	93
Chitosan	46	50	66

Tabelle 14: Restgehalte für PFOS nach Fällung

	6:2 FTS		
	pH 4	pH 7	pH 10
	Restegehalte (c ₁) [%]		
PolyDADMAC Ø100k-200k Da	52	73	71
PolyDADMAC Ø200k-350k Da	54	73	81
PolyDADMAC Ø400k-500k Da	70	82	99
Sedipur DCD	76	86	91
Praestol 857 BS	86	83	91
Praestol A3015L	89	100	100
Praestol BC 270L	47	69	91
Brenntafloc VM P294	85	100	94
Megafloc	93	93	93
Brenntamer ESL 5	66	67	85
Brenntamer VMP 50	67	97	92
Brenntamer VMP 70	57	75	96
Brenntamer LKB 3560	94	96	100
Brenntamer LKB 3260	100	98	100
Chitosan	75	100	100

Tabelle 15: Restgehalte für 6:2 FTS nach Fällung

	PFBS		
	pH 4	pH 7	pH 10
	Restegehalte (c ₁) [%]		
PolyDADMAC Ø100k-200k Da	97	96	100
PolyDADMAC Ø200k-350k Da	92	88	88
PolyDADMAC Ø400k-500k Da	100	100	97
Sedipur DCD	100	100	100
Praestol 857 BS	98	94	100
Praestol A3015L	97	100	93
Praestol BC 270L	90	93	100
Brenntafloc VM P294	85	100	90
Megafloc	100	100	100
Brenntamer ESL 5	100	99	100
Brenntamer VMP 50	100	100	100
Brenntamer VMP 70	96	95	100
Brenntamer LKB 3560	100	100	100
Brenntamer LKB 3260	70	100	79
Chitosan	80	100	100

Tabelle 16: Restgehalte für PFBS nach Fällung

Unter den Kationenpolymeren besitzt Brenntamer LKB 3260 mit 30 % Rückhalt (pH 4) das höchste Potential. Neben der Verwendung verschiedener Kationenpolymere wurden andere Einflussfaktoren untersucht. So wurde zur Untersuchung, ob eine größere Menge Polymere den Senkungsgrad der PFT steigern würde, die Konzentration der Polymere verdoppelt. Anstelle von 1 mL Kationenpolymer und 0,5 mL Alginsäure wurde 2 mL Kationenpolymer (Brenntamer LKB3260) und 1 mL Alginsäure verwendet.

Eine Verdopplung der Konzentration zeigt keinen positiven Einfluss auf den Rückhalt von PFBS. Mit 200 mg/L LKB 3260 und 500 mg/L Alginsäure wurde bei pH 4 ein Restgehalt von 79 % PFBS ermittelt. Weiterhin sollte die Kombination von LKB3260, welches für PFBS den besten Rückhalt aufweist, und PolyDADMAC 100k-200k, das PFOS sehr gut und PFBS moderat zurückhält, eingesetzt werden, um eventuelle Synergie-, Additions- oder andere Effekte zu ermitteln. Die Konzentration von beiden Kationenpolymeren zusammen betrug 0,1 g/L.

Die Kombination beider Kationenpolymere führt zu keinem Additionseffekt. PFBS wird anders als bei reinem LKB 3260 nicht mehr zurückgehalten. Der Rückhalt von PFOS ist mit 29 % geringer geworden als bei reinem PolyDADMAC, was der geringeren Konzentration zuzuschreiben wäre. Als einen weiteren Faktor wurde die Konditionierungszeit bzw. die Verweildauer von Kationenpolymer und PFT, betrachtet. Diese wurde von 30 Minuten auf 78 h erhöht. Die Erhöhung der Konditionierungszeit und der Zentrifugationszeit bewirken keine Verbesserung.

Bilanzierung von PFT bei der Flockung

Um sicherzustellen, dass die Senkung auf die Fällung mit dem Polymer beruht, wurde die PFT Konzentration im Niederschlag quantifiziert, um eine Bilanzierung aufstellen zu können (Abbildung 8 und Abbildung 9). Zwei Methoden wurden dafür benutzt. Einerseits wurde der Niederschlag nach Zentrifugation im Polypropylenprobengefäß mit ein wenig Wasser gespült, im Trockenschrank getrocknet und anschließend in Ethylacetat aufgenommen und quantifiziert. Andererseits wurde der Niederschlag aus der Lösung durch einen Spritzenaufsatzfilter (Typ regenerierte Cellulose 0,45 µm) zurückgehalten und dieser dann mit Ethylacetat zweimal durchspült. Mit diesen Versuchen konnte sichergestellt werden, dass die Senkung der Konzentration auf die Fällung zurückzuführen ist.

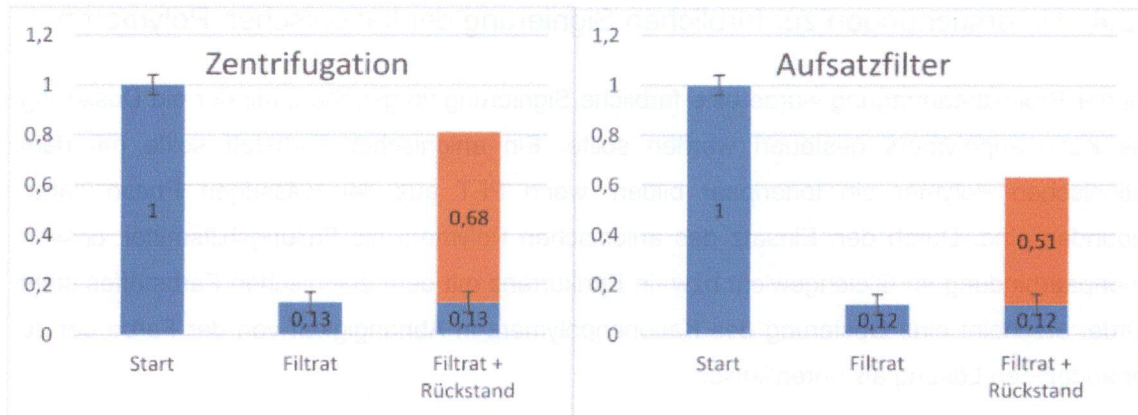


Abbildung 8: Bilanzierung für PFOS, Filtrat beschreibt den Restgehalt, orangene Balken geben den Gehalt im Niederschlag wieder, links mittels Zentrifugation, rechts mittels Aufsatzfilter

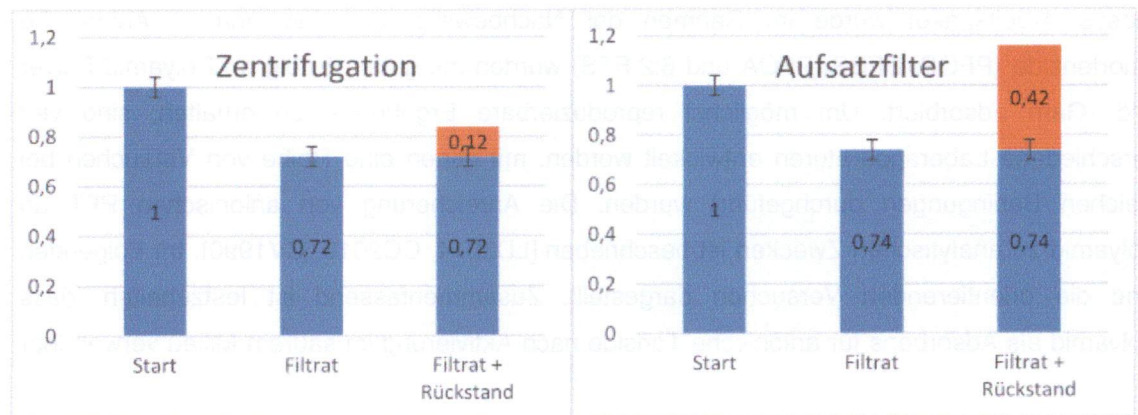


Abbildung 9: Bilanzierung für 6:2 FTS, Filtrat beschreibt den Restgehalt, orangene Balken geben den Gehalt im Niederschlag wieder, links mittels Zentrifugation, rechts mittels Aufsatzfilter

3.2.3 Fazit zum Einsatz von Kationenpolymeren

Mit mehreren Kationenpolymeren (PolyDADMAC, Brenntamer ESL 5) konnte die PFOS-Konzentration von 300 µg/L auf etwa 30 µg/L gesenkt werden. Dabei ist der pH-Wert bei manchen Kationenpolymeren ein entscheidender Faktor für die Effizienz. Die meisten Kationenpolymere verloren im alkalischen Milieu an Potential. Bei PolyDADMAC wird die Wirkung kaum durch pH-Variation beeinträchtigt. Für 6:2 FTS und PFBS wurde maximal eine Senkung von 50 % (6:2 FTS mit PolyDADMAC) und 30 % (PFBS mit Brenntamer LKB 2360) erreicht.

Durch eine Erhöhung der Polymerkonzentration oder der Konditionierungs- und Zentrifugationszeiten sowie durch Kombination von zwei Polymeren konnte keine Verbesserung nachgewiesen werden. Mit der Bilanzierung wurde sichergestellt, dass die Reduzierung auf der Fällung beruht. So konnte im Niederschlag mit zwei verschiedenen Methoden (einfache Handversuche) 50 bis 70 % des aus der Lösung ausgefallenen PFOS wiedergefunden werden.

3.2.4 Untersuchungen zur farblichen Signierung der kationischen Polymeren

Bei der Projektbeantragung wurde eine farbliche Signierung vorgesehen, mit der die Dosierung des Kationenpolymers gesteuert werden sollte. Ein anionischer Farbstoff sollte mit dem kationischen Polymer ein Ionenpaar bilden, wenn PFT aus der wässrigen Phase daran gebunden sind. Durch den Einsatz des anionischen Polymers als Fällungshilfsmittel, dessen Ionenpaarbindung im Gleichgewicht bzw. in Konkurrenz mit dem anionischen Farbstoffes steht würde, erscheint eine Dosierung des Kationenpolymers in Abhängigkeit von der Farbe der zu behandelnden Lösung als unrealistisch.

3.3 PFT-Sorption an Polyamid

Dieses Arbeitspaket wurde im Rahmen der Nachbewilligung aufgenommen. Anionische Fluortenside (PFOS, PFBS, PFOA und 6:2 FTS) wurden mit gutem Erfolg an Polyamid-Pulver und -Garn adsorbiert. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sind vier verschiedene Laborapparaturen entwickelt worden, mit denen eine Reihe von Versuchen bei gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Die Anreicherung von anionischen PFT an Polyamid zu analytischen Zwecken ist beschrieben [LD2014, CC2015, CV1990]. Im Folgenden sind die orientierenden Versuchen dargestellt. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass Polyamid als Adsorbens für anionische Tenside nach Aktivierung im saurem Milieu verwendbar ist.

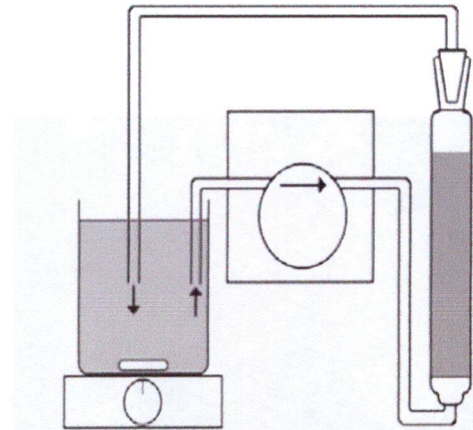
3.3.1 Grundlegende Untersuchungen zur PFT-Sorption an Polyamid

Nach Vorversuchen mit Rohtextilgewebe aus Polyamid wurden systematische Untersuchungen im Labor an Polyamid 12-Pulver (VESTOSINT® 2070, EVONIK) und Polyamid 6,6-Faden (Forma Ascend deep) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Desorption mit organischen Lösemitteln wie z. B. Methanol möglich ist. Es wurde auch der Verbleib bzw. die Adsorption der PFT an Polyamid nachgewiesen. Am Beispiel des Polyamid-Pulvers wurde nahezu die gesamte PFT-Stoffmenge wiedergefunden. Im Vergleich zeigen die Untersuchungen ein gutes Rückhaltevermögen bezüglich der gut wasserlöslichen kurzkettigen Säure PFBS bei der Nutzung von Polyamid. Mit anderen Verfahren ist der Rückhalt des kurzkettigen Tensids PFBS vergleichsweise erschwert.

Im Laborversuch (vgl. auch Abbildung 10) wurde zunächst eine 6:2 FTS-Lösung über ein Polyamid-Gewebe (siehe Abbildung 13) geleitet. Dabei konnte die Konzentration von 6:2 FTS in einem 24-Stunden-Versuch reproduzierbar um etwa 50% gesenkt werden (vgl. Abbildung 11). Das am Textil sorbierte 6:2 FTS wurde im Anschluss mit Methanol extrahiert (vgl. Abbildung 12). Im Extrakt konnte die zuvor aus der wässrigen Phase entfernte und auf dem Textil sorbierte 6:2 FTS-Stoffmenge weitestgehend wiedergefunden werden (vgl. Abbildung 14).



a) Versuchsanlage für Adsorptionsversuch
(Füllmenge etwa 3,5 bis 4,0 g Polyamid)



b) Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Abbildung 10: Versuchsanlage für 24-h-Versuche (Kreislaufführung) zur PFT-Sorption an Polyamid (pH = 4,7, stündliche Probennahme (1 mL))

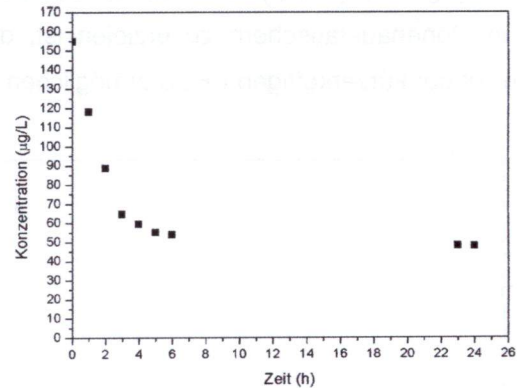
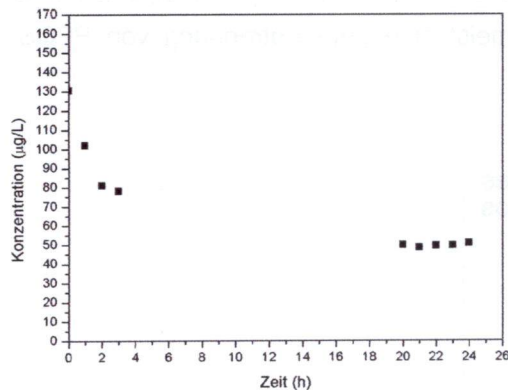


Abbildung 11: Senkung der 6:2 FTS-Konzentration mit Polyamid bei 24-Stunden-Versuchen; links: Startkonzentration 131 µg/L, nach 24 h: 51 µg/L, Abnahme von 61%; rechts: Startkonzentration 155 µg/L, nach 24 h: 48 µg/L, Abnahme von 69%

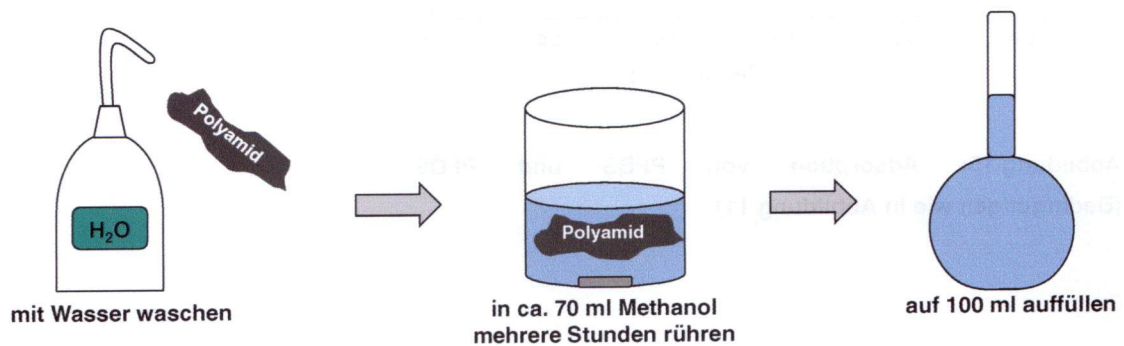


Abbildung 12: Vorgehen bei der Bilanzierung von 6:2 FTS durch Desorption vom Textil mit Methanol

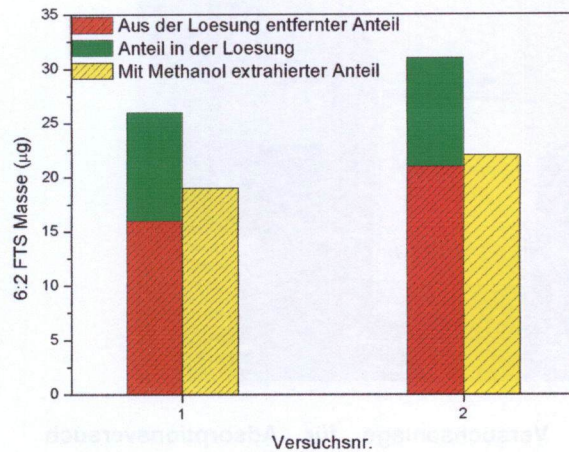


Abbildung 13: Unbehandeltes Polyamid mit 7 % Elastananteil

Abbildung 14: Ergebnis der 6:2 FTS-Bilanzierung

Weitere Labor-Versuche zeigen, dass mit einem Polyamidtextil ebenfalls eine Senkung der PFOS- und PFBS-Konzentration erreicht werden kann. Die Ergebnisse sind grafisch in Abbildung 15 aufgetragen. Nach 3 h lag die Konzentration beider PFT unterhalb der Bestimmungsgrenze (Adsorption > 90 %). Das wäre ein wesentlich besseres Ergebnis, als es derzeit mit Ionenaustauschern zu erzielen ist, die meist eine gute Abtrennung von PFOS, jedoch nicht der kürzerkettigen PFBS ermöglichen.

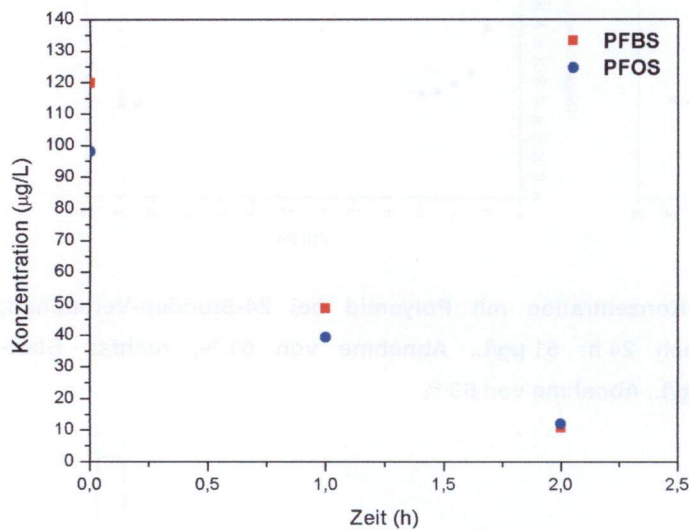


Abbildung 15: Adsorption von PFBS und PFOS (Bedingungen wie in Abbildung 11)

3.3.2 Adsorption im Schraubdeckelgefäß

Zur weiterführenden Untersuchung wurden Polypropylen-Zentrifugenröhrchen von Fa. Sarstedt verwendet, welche sich mit einem Deckel fest verschließen ließen (Abbildung 16A/B). Um eine Durchmischung zu gewährleisten wurden die Schraubdeckelgefäße in einem Rotor, der mit einer Platte, welche Ausbohrungen in Größe der Gefäße enthielt, verbunden war, arretiert und kontinuierlich für die jeweilige Versuchsdauer rotiert. Dadurch konnte eine Homogenisierung ohne zusätzliche Kleinteile (wie Rührfische) gewährleistet werden.

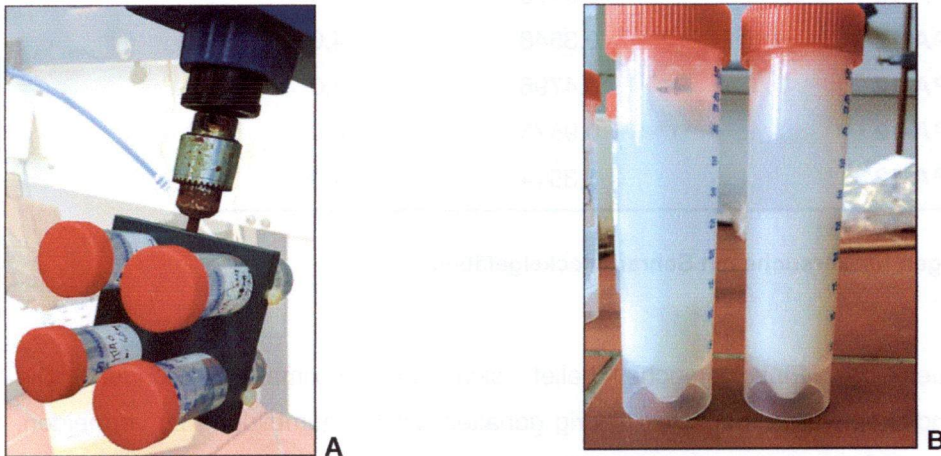


Abbildung 16: Schraubdeckelgefäße A) in Rotor während eines Durchmischungsvorgangs; B) Schaumbildung mit PA 12-Pulver nach Ablauf innerhalb von 4 h

Die verwendeten Schraubdeckelgefäße ($V = 50 \text{ mL}$), waren mit 40 mL der Tensidlösung befüllt. Durch den niedrigen Füllstand und der damit erzeugten Durchmischung von Gasphase und flüssiger Phase, kam es jedoch zur Schaumbildung bei Verwendung von Polyamid-Pulvern. In **Tabelle 17** sind die Versuchsparameter zusammengefasst.

Polyamid/PP	Einwaage [g] +/- 0,0001 [g]	Zeit [h]
PA-Tx	0,9961	5,6
PA-Tx	0,3042	4,0
PA-Tx	0,3006	4,0
PA-M	0,7426	5,6
PA-M	0,3289	4,0
PA-12	0,0428	4,0
PA-12	0,1045	4,0
PA-12	0,2588	4,0
PA-12	0,3178	4,0
PA-12	0,3548	4,0
PA-12	0,4796	4,0
PA-12	0,9575	4,0
PA-12	1,3514	4,0

Tabelle 17: Einwaagen für Versuche mit Schraubdeckelgefäßen

Die Versuchsdauer der Einzelversuche belief sich auf maximal 24 Stunden. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde möglichst niedrig gehalten um Schaumbildung zu vermeiden, die sich jedoch nicht gänzlich unterdrücken ließ, sie trat jedoch nur bei pulverförmigen Polyamiden auf. Zudem waren die Schäume recht stabil und lösten sich selbst nach Stunden nicht auf. Die Schaumhöhe korrelierte dabei mit der Menge des eingesetzten Polyamidpulvers.

Die in dieser Versuchsreihe eingesetzten Adsorbentmaterialien sind in der folgenden **Tabelle 18** bzw. Abbildung 17 dargestellt.

Produktname	Abkürzung	Polyamid-Strukturen
Polyamidtextil (7 % Elastananteil)	PA-Tx	unbekannt
Polyamid Membranmaterial Pieper PA04030	PA-M	unbekannt
PA-12 Evonik Vestosint 2070 (pulverförmig)	PA-12	PA 12

Tabelle 18: Produktinformationen der eingesetzten Polyamide

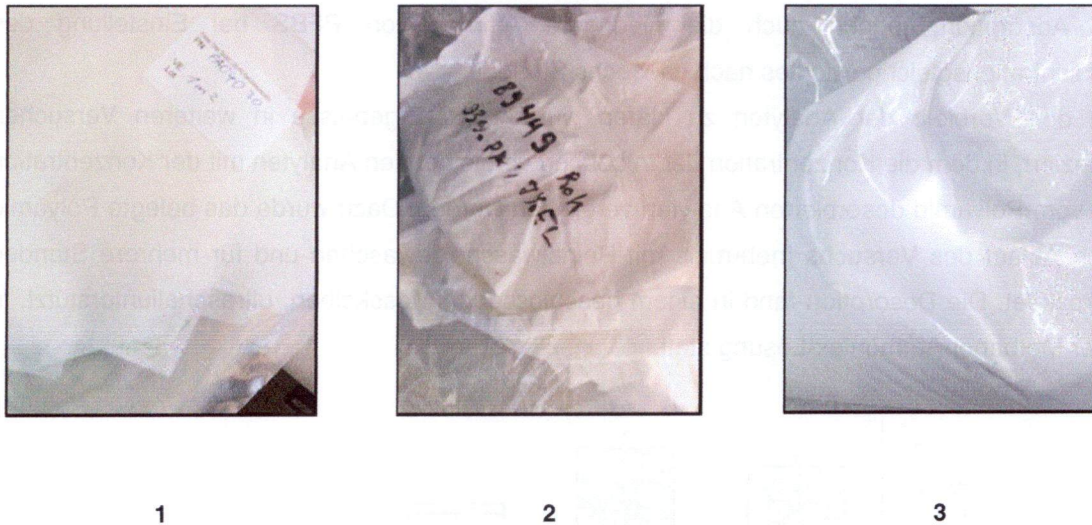


Abbildung 17: 1) Polyamidmembran als Folie (PA-M); 2) Polyamidtextil (PA-Tx); 3) Polyamid-12-Pulver (PA-12)

Untersuchung zur Adsorption an Polyamidtextil

Die Ergebnisse in Abbildung 18 zeigen die Adsorption von vier PFT an Polyamidtextilmaterial (PA-Tx). Für den Versuch wurde das Material in ein Schraubdeckelgefäß eingewogen und in verschiedenen Zeitabständen beprobt. Das Probevolumen wurde anschließend extrahiert und gemessen. Zusätzlich zur Messung der Konzentration in Lösung, wurde eine vollständige Bilanzierung (Abbildung 19, S. 34) der Polyamide durchgeführt.

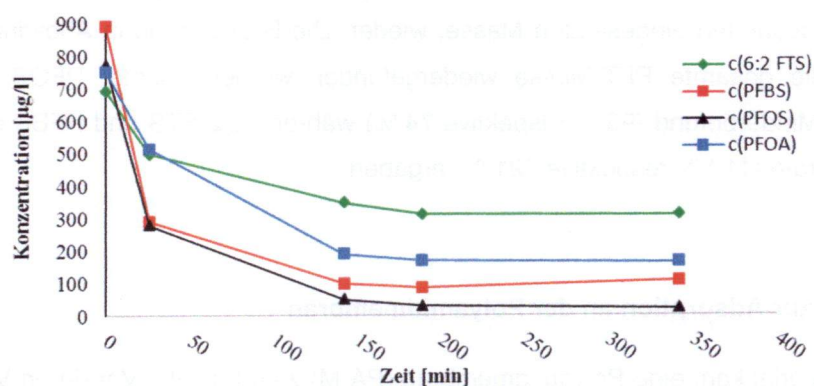


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH = 5 durch Adsorption an Polyamidtextil (PA-Tx)

Die Konzentration von PFOS lässt sich zu fast 90 % reduzieren, 6:2 FTS zeigt die schlechteste Adsorptionsrate.

Auffällig ist der schnelle Konzentrationsabfall von PFBS und PFOS aus der Lösung zu Anfang der Adsorption, jedoch auch die niedrigere Affinität von PFBS bei Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes nach ca. sechs Stunden.

Um den Verbleib der Analyten zu klären wurden die Ergebnisse in weiteren Versuchen bilanziert, in dem die Konzentration der in Lösung verbleibenden Analyten mit der Konzentration der vom Polyamid desorbierten Analyten verglichen wurden. Dazu wurde das belegte Polyamid nach Ablauf des Versuchs mehrmals mit Reinstwasser gewaschen und für mehrere Stunden getrocknet. Die Desorption fand in einem geschlossenen Messkolben, ultraschallunterstützt, in einer Methanol-Ammoniak-Lösung statt.

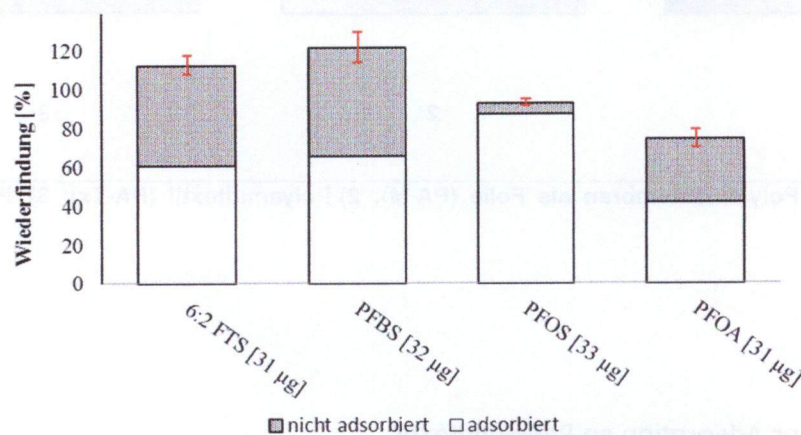


Abbildung 19: Bilanzierung der PFT-Adsorption bei pH 5 an Polyamidtextil (PA-Tx)

Für die Darstellung des Verbleibs der PFT in Abbildung 19 wurden die gemessenen Konzentrationen in absolute Massen umgerechnet. Die grauen Balken geben die relative Masse, im Verhältnis zur insgesamt eingesetzten Masse, wieder, die in Lösung nach Ablauf der Versuchsdauer gefunden wurde. Die weißen Balken geben die am Polyamid gefundene Masse, in Relation zur gesamten eingesetzten Masse, wieder. Die Bilanzierung in Abbildung 19 zeigt, dass nahezu die gesamte PFT-Masse wiedergefunden werden konnte. PFOS und PFOA ergaben einen Minderbefund (93 % respektive 74 %) während 6:2 FTS und PFBS eine höhere Wiederfindungsrate (112 % respektive 121 %) ergaben.

Untersuchung zur Adsorption an der Polyamidmembran

Als weiteres Material kam eine Polyamidmembran (PA-M) zum Einsatz. Vor deren Verwendung wurde das Material grob zerkleinert, um zu verhindern, dass sich das Material beim Schütteln umfaltet, da sonst nicht sichergestellt ist, dass die Adsorptionsoberfläche vollständig mit Lösung benetzt werden kann. Der zeitliche Verlauf der Adsorption ist in Abbildung 20 dargestellt.

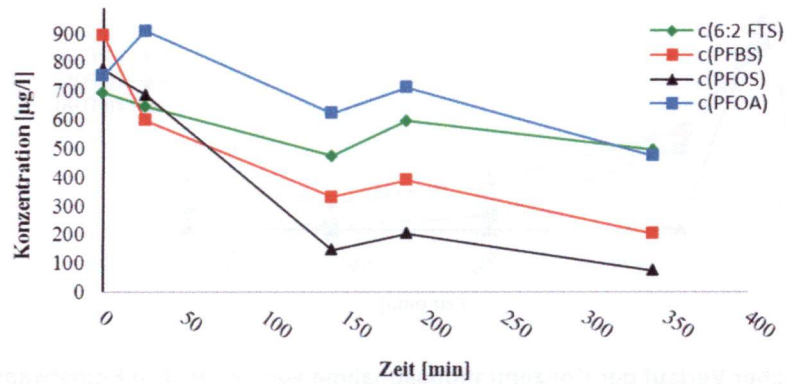


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH 5 durch Adsorption an Polyamidmembran (PA-M)

Die beiden vollständig fluorierten Tenside mit einer Sulfonsäuregruppe (PFOS und PFBS) zeigen das beste Adsorptionsvermögen am Polyamid. Die Gleichgewichtskonzentration gegen Ende des Versuchs lag für alle vier Analyten über der von den anderen getesteten Polyamidmaterialien.

Abbildung 21 zeigt, dass eine Adsorption an die Polyamidmembran in vergleichsweise geringerem Maße als beim Polyamidtextil (vgl. Abbildung 19) stattfindet.

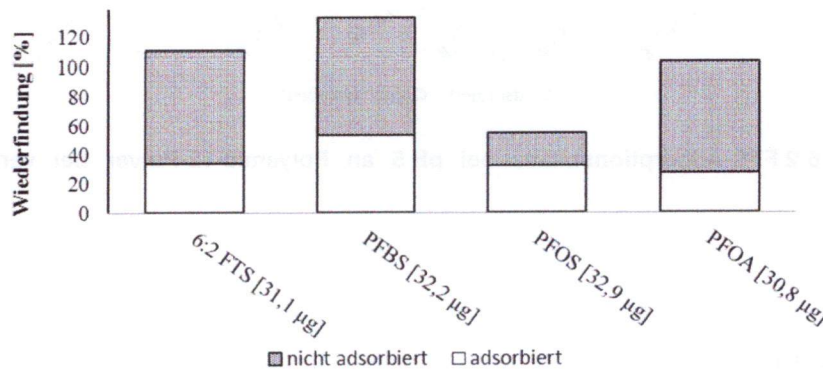


Abbildung 21: Bilanzierung der PFT-Adsorption bei pH 5 an die Polyamidmembran (PA-M)

Bei der Bilanzierung von PA-M (Abbildung 21) wurden nahezu alle Analyten wiedergefunden. Die Wiederfindungsrate von PFOS liegt bei etwa 50 %. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Adsorption an die Polyamidmembran im Vergleich zu den anderen Adsorbentien weniger effizient ausfiel. Sie wurde daher in weiteren Versuchen nicht mehr berücksichtigt.

Untersuchung zur Adsorption an Polyamidpulver

Zusätzlich zu Textilprodukten wurde Polyamidpulver (PA-12) getestet.

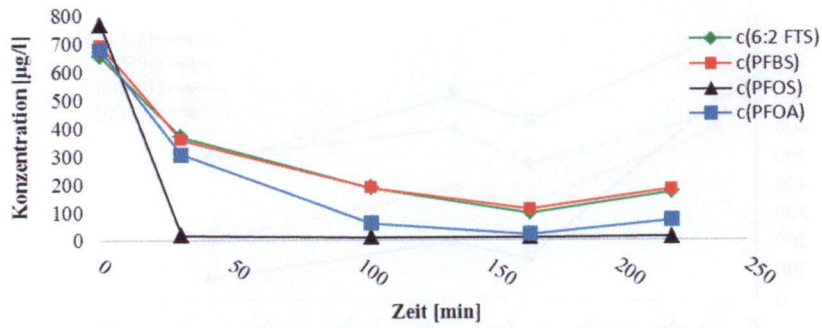


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsabnahme von vier PFT in Reinstwasser bei pH 5 durch Adsorption an Polyamid-12-Pulver (PA-12)

Abbildung 22 zeigt die Adsorption von PFT an Polyamid-12-Pulver. Auch wurde der Verbleib der PFT bei verschiedenen Einwaagen von Polyamid-12-Pulver bilanziert (Abbildung 23 bis Abbildung 26):

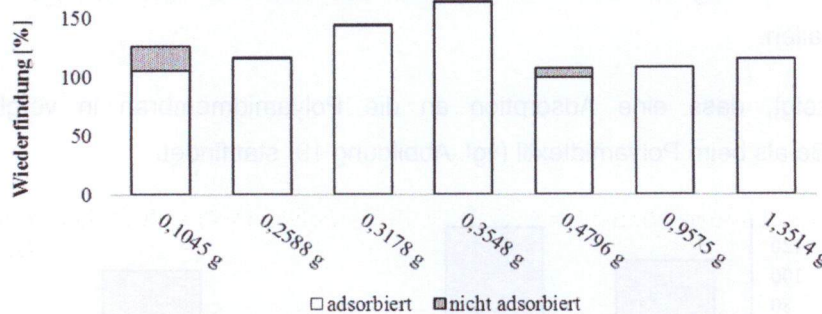


Abbildung 23: 6:2 FTS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen

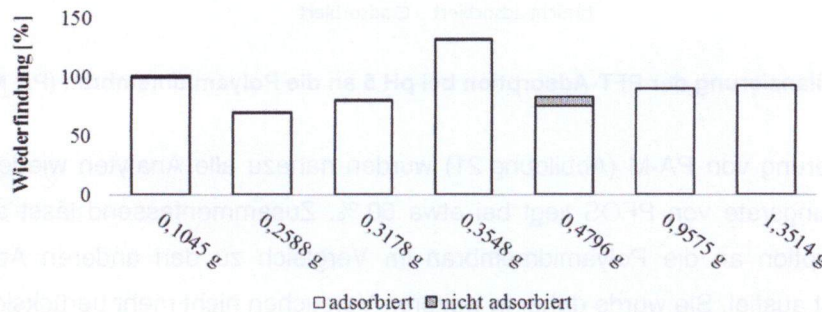


Abbildung 24: PFBS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen

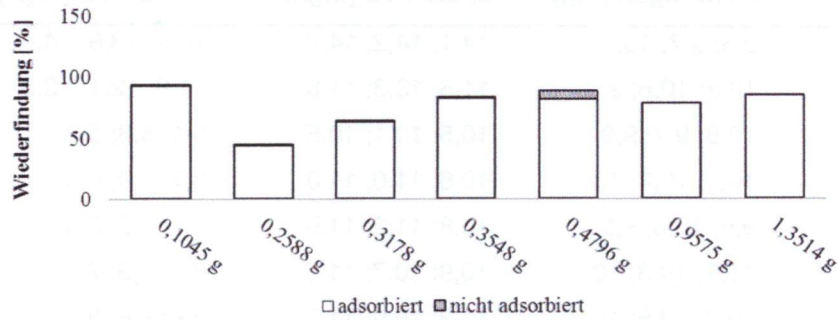


Abbildung 25: PFOS-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen

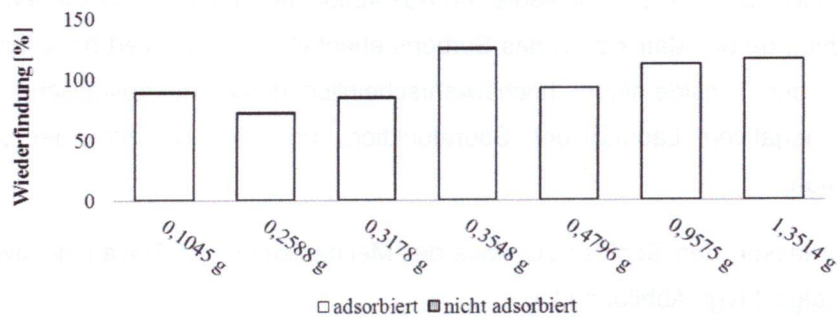


Abbildung 26: PFOA-Adsorptionsbilanz bei pH 5 an Polyamid-12-Pulver bei verschiedenen Einwaagen

Abbildung 23 bis Abbildung 26 zeigen, dass die aus der Lösung entfernten PFT trotz schwankender Wiederfindungsraten nahezu vollständig am Polyamid wiedergefunden wurden.

3.3.3 Optimierung des pH-Bereichs für die PFT-Adsorption an Polyamid

Da der Bindungsmechanismus vermutlich vom pH-Wert abhängig ist, wurde eine Versuchsreihe zur Bestimmung des optimalen Wertes durchgeführt.

Bei den untersuchten pH-Werten wurden drei Proben von ca. 10 mg (vgl. Tabelle 19) Forma Ascend eingewogen. Die Adsorption fand jeweils bei Raumtemperatur für 24 h statt. In der Tabelle sind die 6:2 FTS-Konzentrationen in Lösung vor Polyamidzugabe (C_0) und nach Ablauf des Experiments (C_1) dargestellt.

Die wässrigen Lösungen wurden mit Kaliumhydroxid und Salzsäure ohne Zusatz von Puffersystemen auf den jeweiligen pH-Wert eingestellt. Die Lösungen wurden in 100 mL Schraubbechern mit Polyamid befüllt. Nach Ablauf der 24 Stunden wurden Proben entnommen.

	Einwaagen [mg]	c ₀ 6:2 FTS [mg/l]	c ₁ 6:2 FTS [mg/l]
pH 1	9,8; 9,7; 10,4	14,1; 14,2; 14,7	14,5; 13,8; 14,4
pH 2	10,8; 10,6; 9,9	11,5; 13,3; 11,8	11,6; 12,1; 12,3
pH 3	10,8; 9,7; 9,9	10,5; 10,1; 10,5	5,1; 5,8; 5,9
pH 4	10,3; 10,8; 10,8	10,6; 11,0; 11,0	3,7; 4,0; 4,5
pH 5	9,9; 10,6; 9,9	10,8; 11,2; 11,5	7,7; 8,3; 8,6
pH 6	11,2; 10,3; 10,4	10,9; 10,7; 11,6	6,7; 8,3; 7,3
pH 7	10,7; 10,5; 10,3	11,3; 10,9; 11,7	8,6; 8,8; 9,6

Tabelle 19: Einwaagen an Polyamid und 6:2 FTS-Gehalte bei der Bestimmung des pH-Optimums

Je nach pH-Wert liegen die organischen Säuren protoniert oder deprotoniert vor. Dieser Effekt alleine kann jedoch nicht die unterschiedlichen Adsorptionsraten bei verschiedenen pH-Werten erklären [Jaf1990], da die Matrix bzw. das Sorbens ebenfalls vom pH-Wert beeinflusst werden. Die Adsorption der Tenside findet höchstwahrscheinlich durch elektrostatische Anziehung, aufgrund der negativen Ladung der Säurefunktion, und der Basizität der protonierten Aminogruppe statt.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Mechanismus zur Polyamidaktivierung vom pH-Wert abhängig ist (vgl. Abbildung 27):

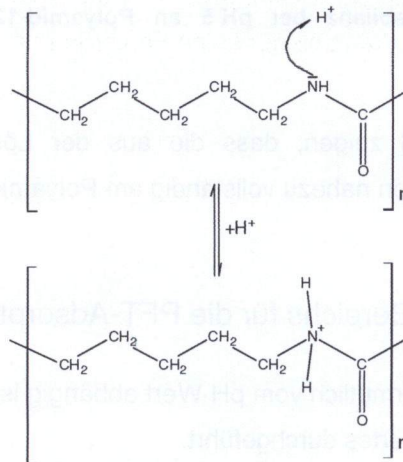


Abbildung 27: Polyamidaktivierung durch Protonierung bei pH < 7

Durch die Protonierung des Stickstoffatoms besitzt Polyamid aufgrund der positiven Ladung eine hohe elektrostatische Anziehungskraft zur negativ geladenen Säurefunktion der PFT. Ein ähnlicher Mechanismus findet möglicherweise bei Proteinen statt, welche ebenso zur Gruppe der Polyamide gezählt werden können. Dieser proteinophile Effekt wurde daher auch schon bei Sedimentadsorption, die einen hohen Anteil an Protein enthalten, beobachtet, wo mit einem pH-Optimum von ca. 6 ein leicht saures Milieu für die höchste Adsorptionsrate bestimmt wurde [HL2006].

Da das Ausmaß der Protonierung am Polyamid vom pH-Wert abhängig ist, folgt daraus, dass auch der Belegungsgrad und somit die Kapazität bzw. Effizienz des Verfahrens ebenfalls vom pH-Wert abhängt.

Die Bestimmung des optimalen pH-Wertes für die Adsorption wurde bei verschiedenen pH-Werten mit Forma Ascend (FA-F) und 6:2 FTS je dreimal durchgeführt. Die Einwaagen befanden sich bei den unterschiedlichen Versuchen im Bereich von 9,8 mg bis 11,2 mg Polyamid. Die Konzentration von 6:2 FTS lag bei den Versuchen im Überschuss vor. Wäre die Konzentration an PFT zu niedrig gewählt, wäre ein Optimum möglicherweise nicht genau bestimmbar. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Daraus lässt sich das pH-Optimum bei pH 4 ableiten. Die weiteren Versuche wurden daher in diesem pH-Bereich durchgeführt.

Die Tensidlösungen wurden ohne Puffer angesetzt, um der Beeinflussung der Adsorption durch Ionenstärke der Salze zu entgehen. Denn eine höhere Ionenstärke an monovalenten Salzen bei niedrigem pH-Wert führt zu erhöhter Adsorption, während eine erhöhte Sulfatkonzentration zu niedrigerer Adsorption, durch Konkurrenz um die Belegplätze des Adsorbens führt [KL2012]. Der pH-Wert war während der Adsorption nicht konstant und schwankte, wegen der fehlenden Pufferwirkung um +/- 0,1 bis +/- 0,7 Einheiten um den eingestellten pH-Wert. Für jeden pH-Wert wurden drei unabhängige Einzelversuche durchgeführt. Bei zwei Versuchen für pH 2 lag die Konzentration nach der Adsorption schwankungsbedingt über der Ausgangskonzentration und mussten verworfen werden, daher kann hierfür keine Fehlergrenze angegeben werden.

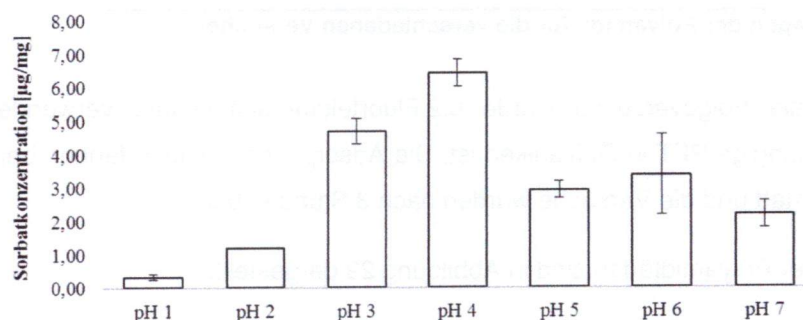


Abbildung 28: 6:2 FTS Adsorption bei verschiedenen pH-Werten $c_{6:2 \text{ FTS}} = 15 \text{ mg/L}$; Einwaage (FA-F) 10 mg; Dauer: 24 h

3.3.4 Vergleich verschiedener Polyamidfasern

Das zuvor verwendete Polyamid-12-Pulver kann zur Adsorption verwendet werden, da es die besten Ergebnisse im Vergleich mit dem Polyamidtextil (PA-Tx) und der Polyamidmembran (PA-M) erzielte. Die Handhabung ist jedoch recht umständlich, da das Pulver zum einen sehr fein ist und dadurch deutlich mehr Filtrier- und Aufreinigungsschritte bei der Probenaufarbeitung erfordert. Zum anderen ist das Tragen eines Atemschutzes beim Umgang mit PA-12-Pulver aufgrund der alveolengängigen Teilchengröße erforderlich.

Um weiteres Polyamidmaterial zu untersuchen wurden die folgende Textilien von der Fa. Vorwerk untersucht (Tabelle 20).

Produktname	Abkürzung	Polyamid
Bisam Effekt A-Faden PA6 Regulär (Faden)	BE.A-F	PA 6
Bisam Effekt B-Faden PA6 deep (Faden)	BE.B-F	PA 6
Modena PA 6.6 Regulär (Faden)	M-F	PA 6,6
Levia PA6 Regulär (Faden)	L-F	PA 6
Forma Ascend PA6.6 deep (Faden)	FA-F	PA 6,6

Tabelle 20: Eingesetzten Polyamidprodukte und deren Zusammensetzung

Einige der Produkte verfügen über eine höhere Anzahl an Aminoendgruppen („deep dyeing“). Die Polyamideinwaagen für die verschiedenen Versuchsteile sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Polyamid	Einwaage [g]	Abbildung
FA-F	0,0754	23
BE.A-F	0,0679	23
BE.B-F	0,0899	23
M-F	0,0464	23
L-F	0,0970	23

Tabelle 21: Einwaagen der Polyamide für die verschiedenen Versuche

Als Analyt für alle Folgeversuche wurde 6:2 Fluortelomersulfonsäure verwendet, da dies mittlerweile das gängige PFT in Galvaniken ist. Die Adsorptionsversuche fanden bei einem pH-Wert von 4 bis 5 statt und die Versuche wurden nach 3 Stunden beendet.

Die Ergebnisse der Polyamidfäden sind in Abbildung 29 dargestellt.

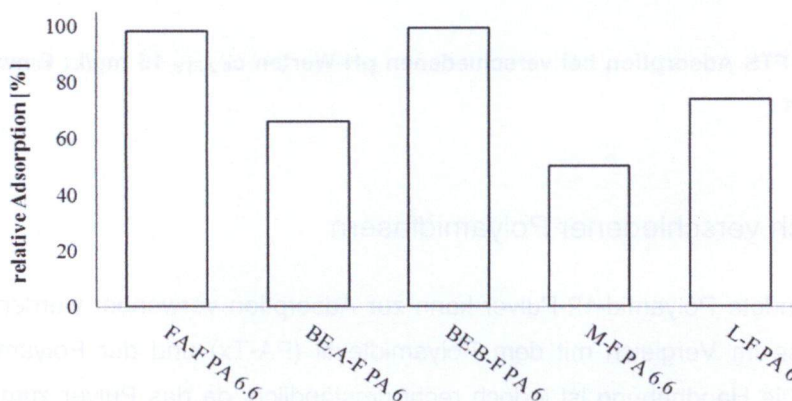


Abbildung 29: Vergleich der Adsorption von 6:2 FTS (125 µg/L) an PA Fäden bei pH 4,5 nach 20 Stunden

Die Polyamidfäden mit der höchsten Adsorption waren Forma Ascend (FA-F) und Bisam Effekt B-Faden (BE.B-F). Für die weiteren Untersuchungen wurde der Polyamidfaden (FA-F) ausgewählt.

3.3.5 Desorption von an Polyamid gebundenen PFT mit Ammoniak

Da die Verwendung von Polyamiden als Adsorbiermaterial auf die industrielle Abwasserreinigung abzielt und dabei eine möglichst hohe ökonomische und ökologische Effizienz (z. B.: durch lange Lebensdauer des Adsorbiermaterials) von großem Vorteil ist, wurde untersucht ob die PFT von Polyamid eluiert werden können. Dadurch kann das Material recycled und die Polyamide nach deren Gebrauch wiederverwendet werden. Durch die Wiederverwendung des Adsorbens können Materialkosten verringert werden.

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate muss erfasst werden, wieviel PFT tatsächlich am Polyamid adsorbiert hat. Dazu wurde das Adsorbiermaterial zunächst mit Reinstwasser mehrmals gewaschen, um nicht adsorbierte PFT auszuwaschen. Danach wurden die Polyamide im 50 mL Schraubdeckelgefäß für 12 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Für die Wiederfindungsrate am Adsorbens müssen die Analyten möglichst vollständig desorbiert werden. Dazu wurde eine Lösung aus Methanol und 5 % (v/v) Ammoniak angesetzt und zur definierten Einwaage des Adsorbens in einem 25 mL Messkolben Volumen für 2 Stunden im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde von der Desorptionlösung ein Aliquot der Methanol-Ammoniak-Lösung mit den darin gelösten PFT von 1 mL entnommen, in ein HPLC-Vial gefüllt und unter Stickstoffstrom eingedampft. Das HPLC-Vial wurde anschließend mit 1 mL Reinstwasser befüllt und die Messlösung mittels HPLC-MS analysiert.

Gemäß DIN 38414-14 wird im Desorptionsschritt zur Elution der PFT, nach der Festphasenextraktion, ein Gemisch aus Methanol und Wasser verwendet. Da bei dem Adsorptionsvorgang ein Anion an eine positiv geladene Gruppe gelagert ist, sollte die Desorption auch durch Zusatz von OH^- , ohne organisches Lösungsmittel, begünstigt werden. Im nachfolgenden Versuch wurden daher der Polyamidfaden und das Polyamidpulver in einem Adsorptionsschritt mit PFT belegt und anschließend mit einer Lösung aus verdünntem Ammoniak in Reinstwasser desorbiert.

Als Materialien für die folgenden Versuche kam der Polyamidfaden (FA-F) und das Polyamid-12-Pulver (PA-12) mit jeweils ca. 200 mg Einwaage zum Einsatz. Die Tensidlösung bestand aus Reinstwasser und darin gelöstem PFBS, 6:2 FTS und PFOS mit jeweils ca. 1 mg/L. Die Adsorption wurde bei pH 4,5 durchgeführt. Nach Ablauf von 24 Stunden wurden die Polyamidproben mit Reinstwasser (pH 4,5) gewaschen und anschließend für 24 h im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Vom trockenen Polyamidrückstand wurden je ca. 50 mg in ein 15 ml Sarstedt-Schraubdeckelgefäß mit dem verdünnten Ammoniak überführt, und anschließend für 1 Stunde im Ultraschallbad, in dem die Desorption stattfand, belassen. Von der erhaltenen Desorptionlösung (5-%-iger Ammoniak v/v) wurde ein Aliquot

von 2 mL entnommen und mit 1 mL Ethylacetat extrahiert, nach dem Abdampfen unter Stickstoffstrom in Wasser aufgefangen und nach entsprechender Verdünnung analysiert.

Abbildung 30 zeigt die relative Menge an PFT, die sich von den beiden Adsorbermaterialien FA-F (weißer Balken) und Polyamid-12-Pulver (dunkler Balken) lösen lässt.

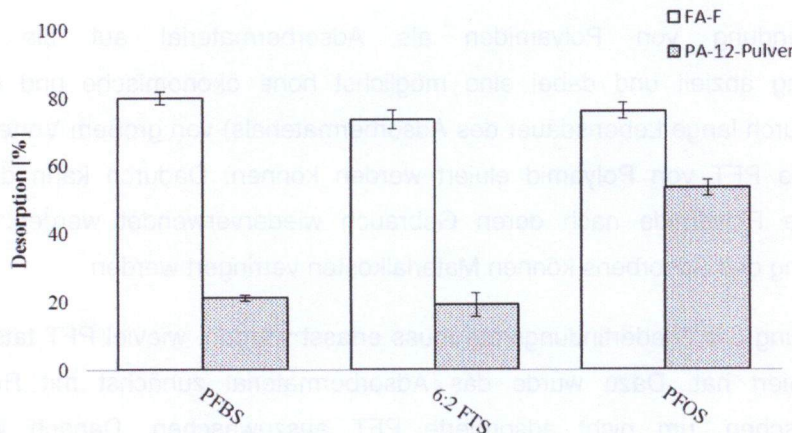


Abbildung 30: PFT Desorption von Polyamid (FA-F) mit verdünntem Ammoniak (5 %)

Das Polyamid-12-Pulver (PA-12) war wegen seiner großen Oberfläche leichter zugänglich und die Desorption bei den untersuchten PFT um Faktor vier geringer als beim Polyamidfaden FA-F. PFOS besitzt bei allen Adsorptionsmaterialien eine vergleichsweise hohe Desorptionsrate.

Es zeigt sich, dass die Desorption mit Ammoniak grundsätzlich möglich ist und somit das Polyamid einem Aufreinigungsprozess mit mehreren Wiederholungen zu unterziehen und den Adsorber einer anschließenden Wiederverwendung zuzuführen. Dabei gestaltet sich der Recyclingprozess des Polyamids, als einfache Extraktion mit verdünntem Ammoniak, unkompliziert.

3.3.6 Adsorptionsisotherme und Reaktionsgeschwindigkeit

Für die Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit und der Adsorptionskapazität wurde eine Reaktion Pseudo-erster-Ordnung angenommen. Anhand der hohen Bestimmtheitsmaße (vgl. Tabelle 22) lässt sich die lineare Beziehung bestätigen [KL2012]. Mit Hilfe der Steigung und des Achsenabschnitts lassen sich die Adsorptionskoeffizienten (Gleichgewichtskonstante oder Langmuirkonstante K_e ; Kapazität N_s) bestimmen.

Adsorbens	Analyt	R ²	K _e [l · mmol ⁻¹]	N _s [mmol · g ⁻¹]
FA-F	6:2 FTS	0,985	1810	0,040
PA-12	6:2 FTS	0,907	796	0,003
FA-F	PFBS	0,885	8290	0,021
FA-F	PFOS	0,983	294	0,026

Tabelle 22: Adsorptionskoeffizienten von 6:2 FTS, PFOS und PFBS an Forma Ascend (PA 6,6) und Polyamid-Pulver (PA-12); das Bestimmtheitsmaß wurde als R² angegeben

Für diese Versuche wurden die Analyten und das Adsorbens für 24 Stunden durchmischt. Es wird angenommen, dass diese Zeit für eine nahezu vollständige Einstellung des Gleichgewichtes ausreicht. Der N_s-Wert quantifiziert die Kapazität von Polyamid gegenüber dem entsprechenden Adsorbaten. Das in den vorhergehende Versuche zum Einsatz gekommene Polyamid-12-Pulver (PA-12) besitzt im Vergleich zu FA-F eine um Faktor 10 geringere Adsorptionskapazität (vgl. Tabelle 22), was sich jedoch tendenziell durch die verringerte Anzahl der Bindungsstellen pro Gramm PA-12 erklären lässt.

Bestimmung der geschwindigkeitsabhängigen Konstanten

Nicht nur die Kapazität des Adsorbens ist von Bedeutung, sondern für den technischen Einsatz auch die Geschwindigkeit. Dazu wurden von PFBS vier Lösungen bei pH 4 angesetzt und für 24 h mit dem Adsorber durchmischt, wobei im Abstand von 30 Minuten Proben entnommen wurden. Die Daten wurden durch ein lineares Modell gemäß Langmuir angepasst um h (Geschwindigkeitskonstante) und q_e (Adsorptionsgleichgewicht) zu bestimmen.

Adsorbens	Einwaage [g]	Analyt	h [$\frac{mmol}{g \cdot h}$]	q_e [$\frac{mmol}{g}$]
FA-F	0,0064	PFBS	0,000175	0,0236
FA-F	0,0089	PFBS	0,000212	0,0177
FA-F	0,0150	PFBS	0,000159	0,0144
FA-F	0,0252	PFBS	0,000148	0,0087

Tabelle 23: Geschwindigkeitsabhängige Konstanten für PFBS an FA-F

Vergleicht man die Kapazität N_s des Austauschharzes (Tabelle 24) mit Polyamid (Tabelle 22) so fallen die um den Faktor 10 bis 100 niedrigeren Werte bei der Adsorption von PFOS an Polyamid auf (N_s[FA-F] = 0,03 zu N_s[IRA400] = 0,53 bzw. N_s[IRA67] = 5,70). Vergleicht man die Adsorption von PFBS an Aktivkohle (N_s = 0,232) und Polyamid (N_s = 0,02), so schneidet FA-F nur um den Faktor 10 schlechter ab. Die Geschwindigkeit der Polyamidadsorption von PFBS ist um Faktor 100 (vgl. Tabelle 24: h [GAC]=0,0252 und Tabelle 23: h [FA-F]=0,000212) geringer als die Adsorption an granulare Aktivkohle. Im Vergleich zu granularer Aktivkohle und Austauschharz, fallen die Kapazitäten und die Adsorptionsgeschwindigkeiten der untersuchten Polyamide

(FA-F und PA-12) deutlich geringer aus. Polyamid als Adsorbermaterial ist jedoch spezifischer als Aktivkohle und lässt sich einfach recyceln. Außerdem ist der Mechanismus der Adsorption bei Polyamid ein anderer als bei Aktivkohle. Literaturwerte zur Adsorption von perfluorierten Tensiden an granulare Aktivkohle (GAC) und Anionenaustauscherharz (IRA67 – IRA410) sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

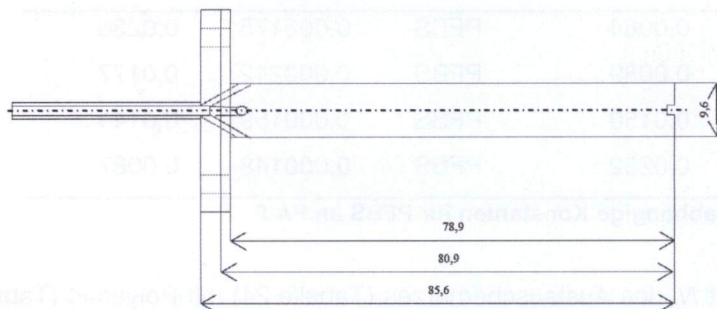
Adsorbens	Analyt	$h \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g} \cdot \text{h}} \right]$	$N_s \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right]$	pH	Literatur
GAC	PFOS	0,00940	0,204	-	[ZH2010]
GAC	PFOS	0,28	0,32 – 0,46	4,4 – 7,2	[DY2014]
GAC	PFOA	0,0149	0,218	-	[ZH2010]
GAC	PFOA	0,41	0,27 – 0,39	5 – 7,2	[DY2014]
GAC	PFBS	0,0252	0,232	-	[ZH2010]
GAC	PFBA	0,0242	0,197	-	[ZH2010]
IRA67	PFOS	0,76	5,70	3	[DY2010]
IRA900	PFOS	0,11	4,20	3	[DY2010]
IRA400	PFOS	0,01	0,53	3	[DY2010]
IRA410	PFOS	0,03	0,73	3	[DY2010]

Tabelle 24: Literaturwerte für Adsorptionskoeffizienten verschiedener PFT an verschiedene Materialien

3.3.7 Kleintechnische Apparatur in Form eines Wickelmoduls

Es wurde eine Wickelmodulapparatur im Labormaßstab entwickelt. (vgl. Abbildung 31 und Abbildung 32).

A



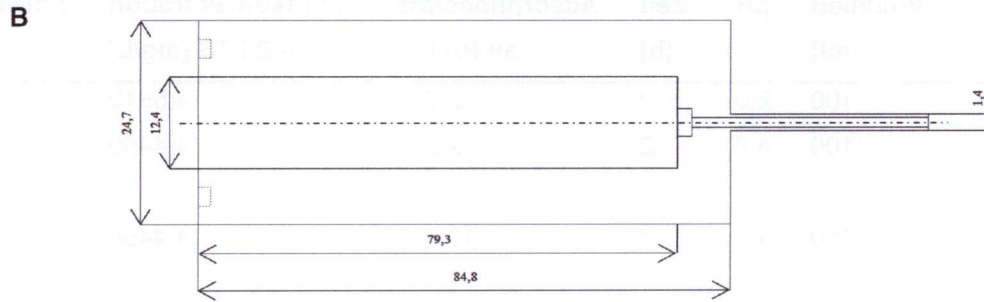


Abbildung 31: Technische Zeichnung des Wickelmoduls mit Längenangaben in mm, A äußerer Hohlzylinder, B innerer massiver Zylinder zum Aufwickeln des PA-Fadens

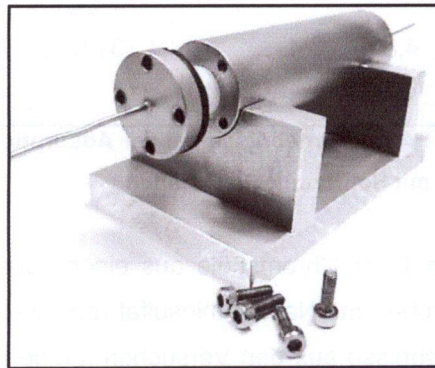


Abbildung 32: Abbildung des Wickelmoduls für die Laborversuche mit einem Polyamidfaden

Das Wickelmodul besteht aus einem Zylinder (A) und einem Hohlzylinder (B), welche mit vier Schrauben befestigt werden kann (vgl. Abbildung 32). Auf den Zylinder (A) wird der Polyamidfaden aufgewickelt und in den Hohlzylinder (B) gesteckt und verschraubt, er kann dabei ein Volumen von ca. $3,84 \text{ cm}^3$ einnehmen. Nach Zusammenfügen der Teile werden die beiden Kapillarenden mit einer Schlauchpumpe und einem Lösungsmittelreservoir verbunden. Das Schlauchsystem ermöglicht die kontinuierliche Umspülung des aufgewickelten Fadens.

Nach der Benutzung des Moduls kann der Faden entnommen werden, oder es wird eine Desorptionslösung angeschlossen. Die Polyamideinwaagen, eingesetzte Konzentrationen und unterschiedliche Bedingungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Vor der Benutzung wurde das Wickelmodul mit Wasser und Methanol mehrmals gereinigt. Die Schläuche wurden nach der Reinigung mit Methanol und Wasser nach jedem Versuch wiederverwendet. Das Modul wurde für alle Versuche bei Raumtemperatur kontinuierlich betrieben.

Probe	Volumen [ml]	pH	Zeit [h]	Adsorptionsrate an PA [%]	Startkonzentration 6:2 FTS [mg/L]	Einwaage PA [g]
Chromspüle	100	2,0	2	2,7 %	4,5910	1,1134
Chromspüle (reduziert)	100	4,8	2	12,2 %	4,4450	1,1129
Chromspüle (reduziert)	100	4,1	2	10,4 %	4,4450	1,1136
Chromspüle (reduziert)	100	4,4	24	30,9 %	2,4927	1,0509
Chromspüle ¹ (reduziert)	40	4,3	24	31,4 %	2,9179	0,4062
Chromspüle ¹ (reduziert)	40	4,3	24	31,3 %	2,9179	0,4079

Tabelle 25: Eingesetzte Mengen PA und Ergebnisse bei der Adsorption mit dem Wickelmodul und vergleichende Kontrollversuche mit Schraubdeckelgefäßen

Das System wurde zunächst mit der Chromspüle aus einer Kunststoffgalvanik betrieben. Im weiteren Verlauf wurden die Proben mit Natriumthiosulfat reduziert und der pH-Wert wurde mit Ammoniak eingestellt. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit den Spülwässern und Polyamid FA-F sind in Abbildung 33 dargestellt.

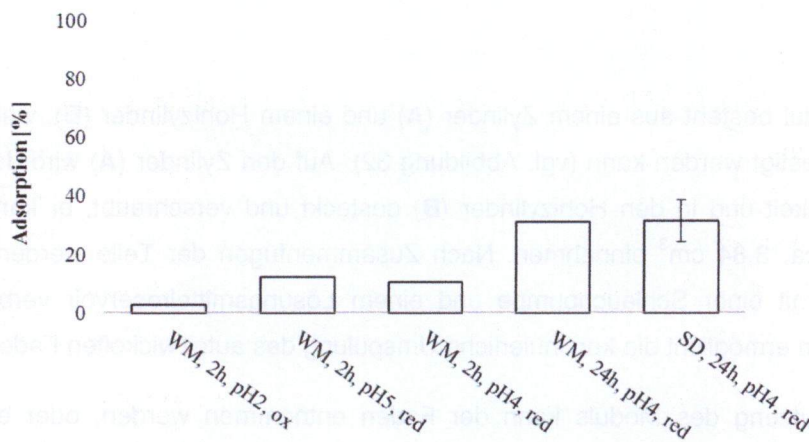


Abbildung 33: 6:2 FTS Adsorption an FA-F in realer Matrix; Legende: WM = Wickelmodul; SD = Schraubdeckelgefäß; ox = Cr(VI); red = Cr(III) mit Dithionit reduziert

Um zu untersuchen, ob negative Effekte aufgrund des Aufbaus des Wickelmoduls dazu führten, dass die Lösung nicht gleichmäßig und vollständig über das Polyamid geführt wurde, wurden Vergleichsmessungen mit Schraubdeckelgefäßen (SD) und dem Wickelmodul (WM) unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden identische Lösungen und Einwaagen an Polyamid verwendet. Die Ergebnisse zeigen gleiche Werte (SD = 31,4 % und WM = 30,9 % Adsorption) nach 24 h Adsorption. Geht man beim Durchfluss des Wickelmoduls nach 24 h von

einer zum Batchverfahren gleichwertigen Durchmischung des Polyamids mit der Lösung aus, lässt sich die vergleichsweise niedrigere Adsorption mit realen Galvanikspülwässern somit höchstwahrscheinlich auf die Matrix, und nicht auf den Aufbau des Wickelmoduls zurückführen, da bei beiden Laborapparaturen eine fast identische Adsorption erreicht wurde.

Setzt man das Galvanik-Spülwasser unverändert ein, ist die Adsorptionsrate um Faktor 4 geringer als beim reduzierten, und auf pH 4 eingestellten, Spülwasser. Die Reaktionsdauer ist ein weiterer wichtiger Faktor, der zur höheren Effizienz der Adsorption beiträgt (vgl. Abbildung 33: 2 h und 24 h). Die Adsorption nach 2 h lag bei 10,4 %, während sie unter ansonsten gleichen Bedingungen, nach 24 h bei 30,9 % lag.

3.4 Untersuchungen zur elektrochemischen Behandlung zur PFT-Abreicherung im Labormaßstab

Der Abbau von perfluorierten Sulfonsäuren mit chemisch-oxidativen Verfahren ist in der Literatur beschrieben. Wegen des hohen Chemikalienbedarfs bei der Oxidation mit Peroxodisulfat bzw. dem nur langsam stattfindenden elektrolytischen Abbau sind beide Methoden für die Praxis nicht geeignet, um PFT unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten vollständig zu eliminieren. Außerdem gibt es Hinweise, dass hierbei auch niedermolekulare, wenig bis unpolare Perfluoralkane bzw. Alkene entstehen, die flüchtig sind.

Im Rahmen der Forschung zur PFT-Eliminierung in besonderem Hinblick auf Galvaniken wurde beobachtet, dass sich die Tensidkonzentration während der Elektrolyse von galvanischen Spülwässern verringert. Die Eliminierungsrate betrug dabei mehr als 99 % für 6:2 FTS innerhalb einer Behandlung von 60 Minuten. Eine genaue Beschreibung zur Durchführung der elektrochemischen Experimente befindet sich im Anhang A3. Abgesehen vom Austrag durch Verschleppung wurde vermutet, dass es zu einer temporären Adsorption der PFT an der Anodenoberfläche kommt. Diese Beobachtungen haben zu der Idee geführt, diesen Effekt zur PFT-Eliminierung zu nutzen.

Um das elektrochemische Verfahren für einen Praxiseinsatz zu entwickeln, muss der PFT Verbleib aufgeklärt werden. Insbesondere muss untersucht werden, ob ein elektrochemischer Abbau stattfindet. Bei einer solchen Reaktion wäre ein Abbau zu kurzkettigen per- bzw. polyfluorierten Verbindungen zu erwarten.

3.4.1 Untersuchungen zum Eliminierungs-Mechanismus

Adsorption von 6:2 FTS an den Elektroden

Adsorptionsprozesse an Elektroden sind unter dem Namen Elektrosorption bekannt. Elektrosorption bezeichnet somit einen Sorptionsprozess an der Phasengrenze Elektronenleiter

und Elektrolyt, der auf den Einfluss des elektrischen Feldes zurückzuführen ist [AC2001]. PFT liegen in der Regel anionisch vor. Die Möglichkeit, dass es zur Elektrosorption von 6:2 FTS an den Elektrodenoberflächen kommt, wurde aus diesem Grund näher untersucht.

Im Gegensatz zur Gehaltsbestimmung von 6:2 FTS in der wässrigen Lösung lässt sich das Tensid an der Phasengrenze Metall/Lösung schwer analysieren bzw. quantifizieren. Aus diesem Grund wurden Analysen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit Energie Dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) von den Elektroden durchgeführt, um die Anwesenheit von 6:2 FTS auf der Anodenoberfläche zu untersuchen. Während der REM Analyse erfolgt eine Abrasterung der untersuchten Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Durch den Beschuss mit energiereichen Elektronen werden Auger-Elektronen, Sekundärelektronen und zurückgestreute Elektronen beobachtet [BG2003]. Für die Bildgebung sind hauptsächlich die zwei letztgenannten Elektronenarten verantwortlich. Aus dem Beschuss mit energiereichen Elektronen folgt auch die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronenübergänge in den innersten Atomorbitalen. REM-EDX-Analysen erlauben eine Aussage über die vorhandenen Elemente der untersuchten Oberfläche [BG2003].

Zur Überprüfung, ob sich fluoridierte Verbindungen auf der Blei-Elektrodenoberfläche befinden, wurde diese mittels REM-EDX untersucht. Dazu wurde mehrfach 6:2 FTS zur Testlösung gegeben und durch Elektrolyse eliminiert. Da 6:2 FTS die einzige bei diesem Experiment verwendete Chemikalie ist, die das Element Fluor enthält, würde die Anwesenheit von Fluor auf der Elektrode auf die Elektrosorption bzw. Adsorption von 6:2 FTS hindeuten. Zusätzlich zu der Elektrode des Eliminierungsexperiments wurden eine Positiv- und eine Negativkontrolle vermessen. Als Negativkontrolle diente eine gereinigte Bleielektrode. Für die Positivkontrolle wurde eine gereinigte Bleielektrode mit einem handelsüblichen, fluorcarbonhaltigen Imprägnierspray eingesprüht.

Abbildung 34 zeigt den Vergleich der EDX Spektren der drei untersuchten Proben. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur für die Positivkontrolle ein charakteristisches Signal für Fluor erhalten wurde. Die drei untersuchten Proben unterschieden sich ansonsten bezüglich der Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff. Das Sauerstoffsignal ist für die Elektrode aus dem Eliminierungsversuch am höchsten. Dies erklärt sich durch die anodische Bildung von Bleioxiden. Das Kohlenstoffsignal der Positivkontrolle entspricht aufgrund der Verwendung des Fluorcarbonharzes den Erwartungen.

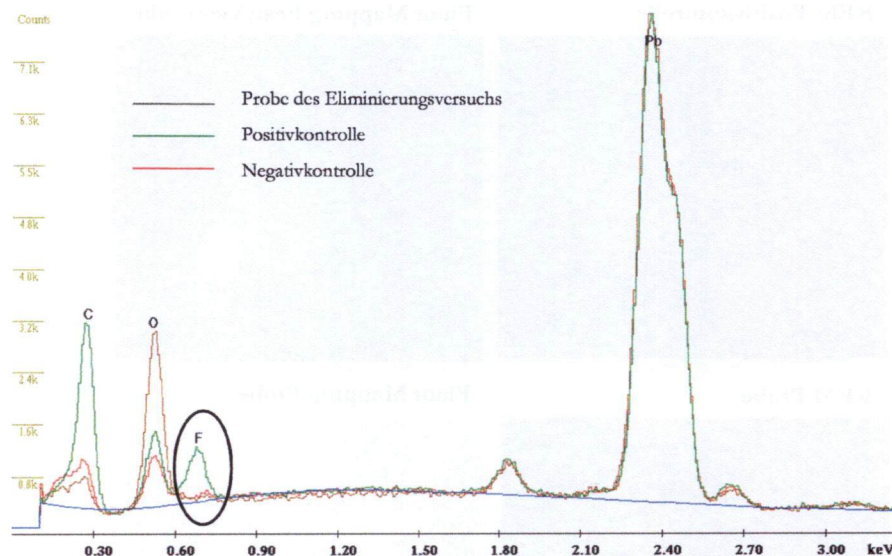


Abbildung 34: REM-EDX-Messungen der Bleielektrodenoberfläche nach mehrmaliger Eliminierung von 6:2 FTS durch Elektrolyse (Probe des Eliminierungsversuchs) und Vergleich mit einer Positiv- und Negativkontrolle

Für die Aufnahme der Spektren in Abbildung 34 wurde jeweils nur eine begrenzte Fläche mit dem Elektronenstrahl beschossen und auf die emittierte Röntgenstrahlung untersucht. Im Falle einer inhomogenen Verteilung von adsorbierten, fluorierten Verbindungen könnte sich somit eine fehlerhafte Aussage bezüglich der Anwesenheit von 6:2 FTS ergeben. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein sogenanntes Mapping erstellt. Dieses beinhaltet eine REM Aufnahme bei gleichzeitiger EDX Analyse über einen größeren Oberflächenbereich (ca. 100 x 100 μm). Damit kann die Verteilung der untersuchten Elemente orts aufgelöst dargestellt und ein EDX Spektrum erstellt werden, das über die gesamte Fläche gemittelt ist. Abbildung 35 zeigt jeweils ein Mapping für das Element Fluor und die dazugehörige REM Aufnahme des untersuchten Oberflächenbereichs der Probe des Eliminierungsversuchs (mit „Probe“ bezeichnet) sowie der Positivkontrolle. Das Fluor-Mapping der Positivkontrolle zeigt durch die starke Blaufärbung die Anwesenheit von Fluor, während die leichte Färbung der Probe nur dem Hintergrundsignal der EDX-Messung entspricht.

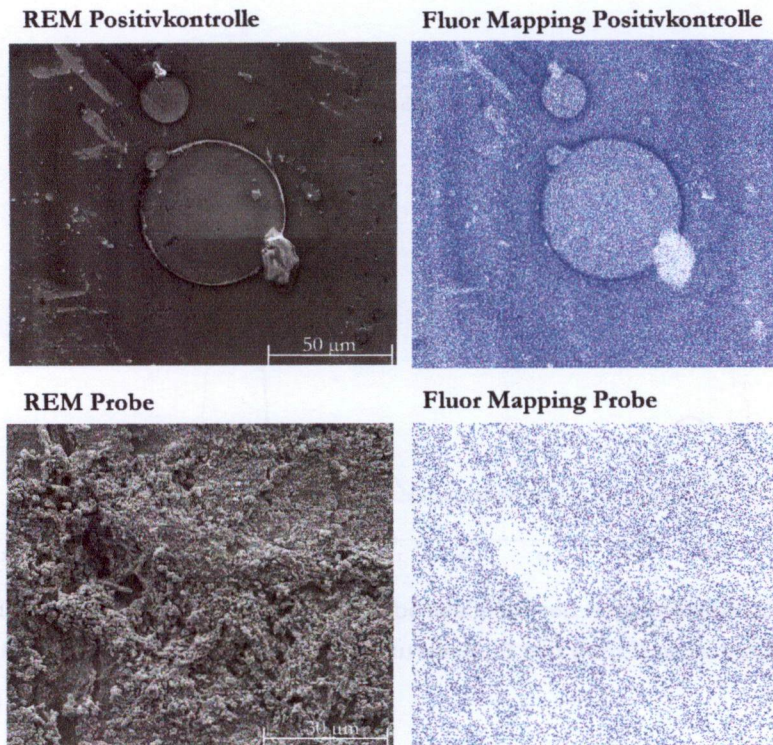


Abbildung 35: REM Aufnahmen mit jeweiligem Fluor Mapping durch EDX-Analyse der Probe im Vergleich zur Positivkontrolle; die Intensität der Blaufärbung zeigt die Intensität des Fluorsignals

Abschließend zeigt Tabelle 26 eine quantitative Auswertung der über die abgerasterte Fläche gemittelten EDX Spektren. Diese Auswertung gibt den prozentualen Anteil der Elemente an. Ein Element gilt als eindeutig identifiziert, sobald ein Peak/Background-Verhältnis von 1 überschritten ist. Dieses Verhältnis beträgt jedoch für Fluor bei der Versuchsprobe nur 0,18, sodass die Anwesenheit von 6:2 FTS oder anderer, fluororganischer Verbindungen auf der Oberfläche nicht bestätigt wird.

Element	Gewichtsprozent			Peak/Background		
	Positiv-kontrolle	Negativ-kontrolle	Probe	Positiv-kontrolle	Negativ-kontrolle	Probe
C	22,41	6,25	3,38	12,08	2,42	1,57
O	3,78	3,60	10,20	2,07	1,61	7,39
F	2,12	0,16	0,26	1,36	0,08	0,18

Tabelle 26: Quantitative Auswertung zur elementaren Zusammensetzung der untersuchten Elektrodenoberflächen durch REM-EDX-Analyse

Elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS

Auch ein elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS kommt als Ursache für die Eliminierung in Frage. Um dies genauer zu untersuchen, wurde die Elektrolyse von 6:2 FTS bei höheren Konzentrationen nachgestellt. Die erhöhte Konzentration sollte sicherstellen, dass möglicherweise gebildete Abbauprodukte sicher quantifiziert werden konnten. Es wurden 300 mg/L 6:2 FTS in 0,2 M H₂SO₄ einer Elektrolyse bei 6 V unterzogen. Als mögliche stabile Abbauprodukte kommen Perfluorcarbonsäuren (PFCA) der Kettenlänge ≤ C7 in Frage [ZY2014]. Vor dem Anschalten der Spannung sowie nach 250 Minuten Elektrolyse wurde die Lösung beprobt und auf PFCA der Kettenlänge C4-C7 hin untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Tabelle 27** gezeigt. Wie erwartet konnten vor der Elektrolyse keine PFCA in der Lösung nachgewiesen werden. Nach 250 Minuten Elektrolyse wurden die PFCA der Kettenlänge C5, C6 und C7 gefunden.

Analyt	Kettenlänge	Konzentration vor der Elektrolyse	Konzentration nach 250 Minuten Elektrolyse ^a
Perfluorbutansäure (PFBA)	C4	< 0,3 µg/L	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	C5	< 0,3 µg/L	9,5 ± 2,9 µg·l ⁻¹
Perfluorhexansäure (PFHxA)	C6	< 0,24 µg/L	36,6 ± 5,0 µg·l ⁻¹
Perfluorheptansäure (PFHpA)	C7	< 0,47 µg/L	45,4 ± 5,7 µg·l ⁻¹

Tabelle 27: PFCA-Konzentrationen vor und nach der Elektrolyse von 6:2 FTS in 0,2 mol/L Schwefelsäure, C₀(6:2 FTS): 300 mg/L; ^a: angegeben mit 95 %-Prognoseintervall

PFBA wurde nach 250 Minuten nicht detektiert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die schrittweise Kettenverkürzung verhältnismäßig langsam abläuft, so dass nach 250 Minuten noch kein bzw. ein sehr geringer Abbau bis zum PFBA hin stattfand. Aus diesem Grund wurde die Dauer der Elektrolyse erhöht (siehe Abbildung 36). Wie erwartet steigen die

Konzentrationen der Abbauprodukte mit zunehmender Behandlungsdauer an und auch PFBA konnte ab 380 Minuten Elektrolysedauer nachgewiesen werden.

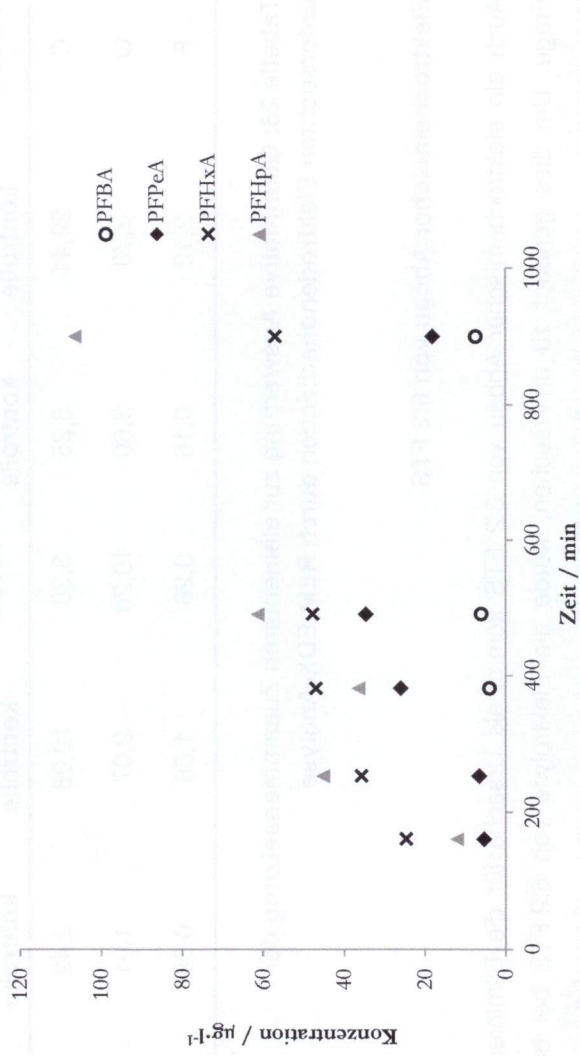


Abbildung 36: Bildung von PFCA durch den elektrolytischen 6:2 FTS Abbau in 0,2 M H₂SO₄, C₀ (6:2 FTS): 300 mg·l⁻¹, Spannung: 6 V, Anode: Blei, Kathode: Messing

Werden die gebildeten Abbauprodukte mit dem Gehalt von 6:2 FTS zu Beginn des Experiments ($t = 0$ min) verglichen, so zeigt sich, dass über mehrere Stunden Elektrolyse nur etwa 0,1 % als PFCA quantifiziert werden konnten. Ein elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS zu PFCA niedriger Kettenlänge kann somit als Ursache für die beobachtete Eliminierung ausgeschlossen werden. Des Weiteren wurde die Lösung nach der elektrochemischen Behandlung auf ihren Fluorid-Gehalt hin untersucht. Bei einer vollständigen Mineralisierung von 6:2 FTS müsste anorganisches Fluorid gebildet werden. Die Messungen mit einer fluorid-selektiven Elektrode zeigten jedoch kein Fluorid an.

Aus den genannten Gründen kommt weder der elektrochemische Abbau noch die Elektrosorption als Grund für die Eliminierung in Frage. Alternativ wurde ein Austrag des Tensids in den Gasraum über der Lösung in Betracht gezogen. Bei den Elektrolyseversuchen lag eine Spannung oberhalb der Zersetzungsspannung von Wasser vor. Es kam somit zur Bildung eines Sprühnebels über der Lösung und somit zu einem Austrag von Tröpfchen.

Zur Bestätigung dieser Theorie wurden die Aerosole mit einem Polyamidgewebe aufgefangen, welches während des elektrochemischen Experiments auf das Becherglas gelegt wurde. Nach dem Versuch wurde das Polyamidmaterial mit Methanol gespült und eine Bilanzierung des 6:2 FTS vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass 78 % der Tenside nach der Durchführung wiedergefunden wurde. Die Eliminierungsrate betrug über die Dauer von 120 Minuten 85 %. Diese Bilanzierung bestätigt, dass sich die aus der Lösung ausgetragenen Tenside in den freigesetzten Aerosolen befinden und dass die Eliminierung somit auf Grund der elektrolytischen Wasserspaltung stattfindet.

3.4.2 Einfluss der elektrochemischen Prozessbedingungen

Um einen möglichen Einfluss des Elektrodenmaterials zu untersuchen, wurden vergleichende Versuche durchgeführt, bei denen keine Metallelektroden verwendet wurden. Stattdessen wurde sowohl als Anode als auch als Kathode eine Kohleplatte verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 zu sehen. Dabei zeigte sich, dass das Elektrodenmaterial sich nicht entscheidend auf die Eliminierung auswirkt, da die Eliminierungskurven sehr ähnlich verlaufen. Eine signifikante Verbesserung der PFT-Eliminierung durch eine Veränderung des Elektrodenmaterials ist somit unwahrscheinlich.

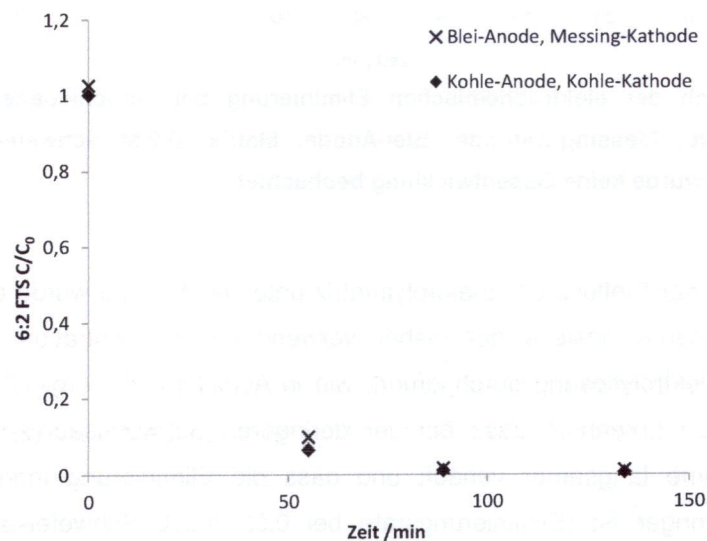


Abbildung 37: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung mit Metall-Elektroden und mit Kohle-Elektroden, C₀(6:2 FTS): 0,8 mg/L, Spannung: 6 V, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure

Zudem wurde die Abhängigkeit der Eliminierung von der angelegten Spannung untersucht. Abbildung 38 zeigt, dass sowohl bei 4 V als auch bei 6 V eine deutliche Konzentrationsabnahme zu sehen ist, während bei 2 V angelegter Spannung die 6:2 FTS-Konzentration nur wenig abnimmt. Dies legt nahe, dass eine bestimmte Grenzspannung für eine schnelle Eliminierung überschritten werden muss.

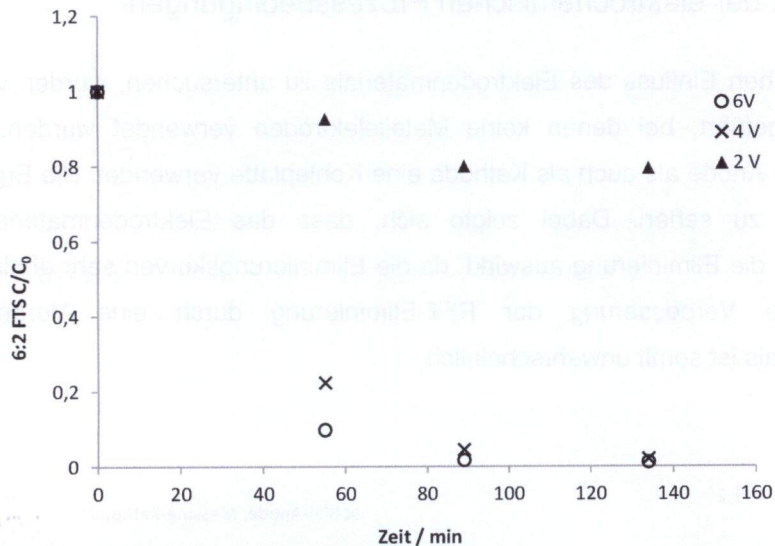


Abbildung 38: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung bei verschiedenen Spannungen, C_0 (6:2 FTS): 0,8 mg/L, Messing-Kathode, Blei-Anode, Matrix: 0,2 M Schwefelsäure; bei 2 V angelegter Spannung wurde keine Gasentwicklung beobachtet.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Elektrolytmatrix untersucht. Dazu wurde ein Versuch mit 0,02 mol/L Schwefelsäure anstelle der bisher verwendeten Konzentration von 0,2 mol/L Schwefelsäure als Elektrolytlösung durchgeführt, wie in Abbildung 39 vergleichend dargestellt ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der geringeren Schwefelsäurekonzentration die Konzentrationsabnahme langsamer verläuft und dass die Eliminierung innerhalb von 120 Minuten deutlich geringer ist (Eliminierungsrate bei 0,02 mol/L Schwefelsäure: ca. 60 %, Eliminierung bei 0,2 mol/L Schwefelsäure: ca. 99 %). Für eine effektive Senkung der PFT-Konzentration bietet sich somit eine hohe Elektrolytkonzentration an.

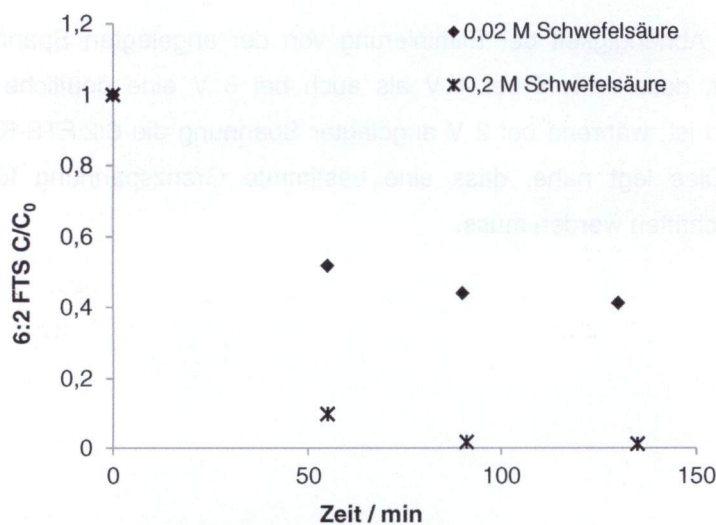


Abbildung 39: Vergleich der elektrochemischen Eliminierung in unterschiedlicher Matrix, C_0 (6:2 FTS): 0,8 mg/L, Messing-Kathode, Blei-Anode, Spannung: 6 V

3.5 Entwurf und Bau eines kleintechnischen Reaktors

Die Planung und Umsetzung einer kleintechnischen Anlage wurde ausgesetzt, da die Labor-Simulationen zur Fällung mit kationischen Polymeren ergab, dass die PFT-Konzentration selbst im optimierten Laborversuch nur unzureichend gesenkt werden konnte. Eine großtechnische Umsetzung erschien deshalb nicht zielführend. Aus diesem Grund wurde weder eine Technikumsanlage gebaut noch eine großtechnische Anlage in die Praxis umgesetzt.

3.6 Ökologisch-ökonomische Bewertung

In der kommunalen Kläranlage erfolgt während der biologischen Abwasserreinigung keine Eliminierung von PFT. Der konsequente Rückhalt von persistenten Fluortensiden aus dem Abwasser von Galvaniken ist deshalb notwendig.

Die untersuchten Kationenpolymere trennen die PFT nur unzureichend ab. Außerdem ist der Einsatz mit einem zusätzlichen Arbeitsschritt verbunden, da das Polymer wieder vom Wasser abgetrennt werden muss. Kationenpolymere können toxisch für Wasserorganismen sein und sollten deshalb nicht über die betriebliche Abwasserreinigungsanlage zum kommunale Klärwerk gelangen. Aber auch unter der Annahme, dass das Kationenpolymer im Rahmen der innerbetrieblichen Abwasserbehandlung mittels Metallhydroxydfällung entfernt werden kann, sind zusätzliche Chemikalien erforderlich, sodass sich die Schlammmenge vergrößert. Bei der Entsorgung müsste zudem sichergestellt sein, dass der Schlamm so deponiert wird, dass die anhaftenden PFT nicht mobilisiert werden. Ein weiterer Nachteil der PFT-Abtrennung mit kationischen Polymeren ist, dass eine Rückgewinnung der PFT mit diesem Verfahren kaum möglich ist.

Die Untersuchungen zur PFT-Abtrennung mit den Polyamidadsorbentien zeigte im Labor interessante Rückhalteraten. Besonders vorteilhaft ist, dass die PFT einfach wieder desorbiert werden können ohne Eintrag von Salzen, die einem Recycling der Tenside im Weg stehen würden. Nachteilig sind jedoch die niedrigen Kapazitäten des Polyamids. Außerdem konnte unter Praxisbedingungen kein zufriedenstellender Rückhalt erzielt werden.

Für die Abscheidung von PFT mittels elektrochemischer Behandlung muss elektrische Energie aufgewendet werden. Wahrscheinlich ist bei der Aerosolabscheidung ein zusätzlicher Gasstrom notwendig, der ebenfalls Energie verbraucht. Demgegenüber stehen relativ kurze Behandlungszeiten bei hohen Eliminierungsraten. Die PFT werden im Aerosol angereichert, so dass eventuell ein effektives Recycling bzw. Rückführung in den Prozess möglich wird. Für eine ganzheitliche ökologisch-ökonomische Bilanzierung des aussichtsreichen Verfahrens sind weitere Untersuchungen erforderlich.

4 Fazit

Ziel des Projektes war die Eliminierung von Fluortensiden aus dem Abwasser von Galvaniken. Dazu wurden drei verschiedene Verfahren untersucht. Mit der ersten Methode sollten die PFT mit Kationenpolymeren Ionenpaare bilden, die dann nach Ausfällung des Polymers aus dem zu reinigendem Wasser entfernt werden können. Die Eliminierung mit dem Flockungsverfahren konnte zwar im Laborversuch zu 90 % erzielt werden, war aber nur für das Tensid PFOS und unter Einsatz eines Fällungshilfsmittels (Alginat) möglich. Im Vergleich zu den oft eingesetzten Anionentauschern, die Eliminierungsraten von > 95 % aufweisen, ist die Effektivität nur mäßig. Da zudem bei der Abtrennung mit dem Kationenpolymer vergleichsweise hohe Konzentrationen an Fällungsmittel und Flockungshilfsmittel benötigt werden, ist das Verfahren derzeit aus ökologischer und ökonomischer Sicht nicht zu empfehlen.

Bei dem zweiten Verfahren wurde für die Abwasserbehandlung erstmals Polyamid als Adsorbermaterial verwendet. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, dass die PFT-Beladung der Module reversibel ist und sowohl das Polyamid als auch die zurückgewonnenen PFT dem Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Die Versuche haben gezeigt, dass die Adsorption von per- und polyfluorierten Tensiden an Polyamid möglich ist. Im Laborversuch unter optimierten Bedingungen reicht die Kapazität jedoch nicht an die Leistung typischerweise eingesetzter Adsorbermaterialien wie Aktivkohle oder Anionenaustauscherharz heran. Vorteilhaft ist jedoch die Möglichkeit, dass das Polyamid durch relativ einfache Aufarbeitung – nach Desorption mit wässrig-ammoniakalischer Lösung ohne organisches Lösungsmittel – wieder im Prozess eingesetzt werden kann.

Schließlich kann die PFT-Konzentration in wässriger Lösung ebenfalls gesenkt werden, indem die Lösung einer Elektrolyse unterzogen wird. Die Eliminierungsrate betrug dabei > 99 % für 6:2 FTS innerhalb von 60 Minuten. In Hinblick auf eine elektrochemische Behandlung haben die Untersuchungen gezeigt, dass weder ein elektrochemischer Abbau von 6:2 FTS noch Elektrosorption die Ursache der beobachteten Eliminierung ist. Stattdessen wurde bestätigt, dass die elektrolytisch bedingte Wasserspaltung bzw. die daraus gebildeten Gasbläschen für die Tensid-Abreicherung der Lösung verantwortlich sind, da die Gasbläschen ein Aerosol erzeugen mit dem die im Aerosol angereicherten PFTs ausgetragen werden.

Experimente mit verschiedenen Elektrodenmaterialien führten zu einer ähnlichen Eliminierung von 6:2 FTS, sodass eine weitere Optimierung dieser Versuchsvariablen nicht weiter untersucht wurde. Des Weiteren zeigte sich, dass die Eliminierung bei einer niedrigen Spannung (2 V) deutlich geringer war als bei 4 und 6 V. Zudem ist eine hohe Elektrolytkonzentration für eine effektive Eliminierung vorteilhaft.

Literaturverzeichnis

- [3M1999] The Science of Organic Fluorochemistry, 3M Company (1999)
- [AC2001] E. AYRANCI, B. E. CONWAY, Removal of phenol, phenoxide and chlorophenols from waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon felt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001, 513, 100 - 110
- [Alb2011] Dissertation Matthias Albers, Bergische Universität Wuppertal (2011)
- [Bre2009] Bresselschmidt, H.: Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten, *Galvanotechnik* 9 (2009) 1970-1974
- [BG2003] D. C. BELL, A. J. GARRATT-REED, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. 2003, BIOS Scientific Publisher, ISBN : 1859961096
- [CC2015] CHANDRAMOULI, B., J.P. BENSKIN, M.C. HAMILTON und J.R. COSGROVE. Sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on filter media: Implications for phase partitioning studies. *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 2015, 34(1), 30-36.
- [CV1990] CHRISTEN, H.R. und F. VÖGTLE. *Organische Chemie. Von den Grundlagen zur Forschung*. 1990. ISBN 3-7935-5398-1.
- [DY2014] DU, Z., S. DENG, Y. BEI, Q. HUANG, B. WANG, J. HUANG und G. YU. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents review. *Journal of hazardous materials*, 2014, 274, 443-454.
- [DY2010] DENG, S., Q. YU, J. HUANG und G. YU. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry. *Water research*, 2010, 44(18), 5188-5195.
- [EG2006/122] Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. 2006/122/EG. 12-12-2006 [Enger1983]
- [EZ1983] Enger, H. ; Szameitat, K. In: *Metalloberfläche* 37 Nr. 1: Neue Erkenntnisse beim praktischen Einsatz von Fluortensiden in Chrombädern, 12 -16
- [EU2010/757] 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, *Amtsblatt der Europäischen Union* vom 25.08.2010, 223/29-35
- [GALVAREC] GALVAREC – Materialeffizienz durch Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwässer. Abschlussbericht Bergische Universität Wuppertal (2011). Förderung durch das BMBF, Fkz 0330860 A

- [HL2006] HIGGINS, C.P. und R.G. LUTHY. Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23), 7251-7256.
- [Jaf1990] Jafvert, C.T. Sorption of organic acid compounds to sediments: Initial model development. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(10), 1259-1268.
- [KL2012] KWON, Y.-N., K. SHIH, C. TANG und J.O. LECKIE. Adsorption of perfluorinated compounds on thin-film composite polyamide membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(2), 1042-1049.
- [LD2014] LIN, Q., F. FU, G. CHEN, X. ZHENG und M. DAI. [Simultaneous determination of six perfluorinated organic compounds in feed by using polyamide solid-phase extraction with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry]. *Se pu = Chinese journal of chromatography / Zhongguo hua xue hui*, 2014, 32(7), 723-729.
- [TL2007] Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S., Leckie, J. O.: *Environmental Science & Technology* 41 (2007) 2008-2014
- [VH2009] Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T., Hoffmann, M. R.: *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* (2009) 3, 129-151
- [ZH2010] ZHAO, D., J. CHENG, C.D. VECITIS und M.R. HOFFMANN. Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *The journal of physical chemistry. A*, 2011, 115(11), 2250-2257.
- [ZY2014] Q. ZHUO, X. LI, F. YAN, S. DENG, J. HUANG, B. YANG, G. YU, Electrochemical oxidation of 1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonic acid (6:2 FTS) on DSA electrode: operating parameters and mechanism. *Journal of environmental sciences (China)* 2014, 26, 1733 – 1739

Anhang

A.1 Vorgehen bei der PFT-Fällung

Bei dem in Abbildung 3 (Seite 15) gezeigten Versuchsaufbau wurden zu je 10 mL einer Lösung mit $\beta(\text{FeCl}_2) = 1 \text{ g/L}$ und $\beta_{\text{PFT}} = 50 \text{ }\mu\text{g/L}$ (von jeder PFT-Einzelsubstanz: PFBS, 6:2 FTS und PFOS) bei der der pH mit verdünnter HCl auf 2 eingestellt war, 1 mL einer $\beta = 0,001 \text{ g/L}$ Kationenpolymerstammlösung dosiert. Durch die Zugabe von NaOH wurde der pH-Wert anschließend auf pH 11 eingestellt; auf diese Weise erfolgte die Fällung von Metallhydroxiden. Die dabei entstandenen Flocken wurden während einer 10-minütigen Zentrifugation sedimentiert. Aus der wässrigen Phase wurde eine Probe entnommen und mit LC-MS die PFT-Konzentration bestimmt. Bei der Probenvorbereitung musste das kationische Polymer entfernt werden, dazu wurden PFT aus der wässrigen Phase in tetrabutylammoniumhaltiges (1 mmol/L) Ethylacetat überführt, ein Teil der organischen Phase wurde anschließend abgenommen und das Lösungsmittel vollständig verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser/MeOH (9:1, V/V) aufgenommen und die PFT gemessen.

A.2 PFT-Analytik

Die Probenaufarbeitung und Analyse der PFT wurde, bis auf den Anreicherungsprozess, nach DIN 38407-42 durchgeführt. Das DIN-Verfahren beschreibt zunächst die Anreicherung der Analyten durch Festphasenextraktion aus der wässrigen Probe, mittels schwach basischen Anionenaustauschern und anschließender Elution mit ammoniakhaltigem Methanol. Abweichend hierzu wurde für die Probenaufarbeitung eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Ethylacetat durchgeführt. Die Detektion erfolgt mittels MS/MS nach chromatographischer Separation durch HPLC. Besonderes Augenmerk war auf die zu verwendeten Geräte zu richten. Polytetrafluorethylenhaltige (PTFE) Materialien sind zu vermeiden und stattdessen durch Glas, Stahl, Polyetheretherketon (PEEK) Polypropylen oder Polyethylen zu ersetzen, um Blindwerte zu vermeiden. Hierzu wurden für die Glas-Vials spezielle Schraubkappen (G9L blau Sil-PE) von CS Chromatographie genutzt.

Um Adsorptionen an der Gefäßwand von Glasgeräten zu vermeiden, wurde den Stammlösungen der PFT Methanol zugesetzt.

A.3 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Abweichend von DIN 38407-42 wurden die Analyten mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgearbeitet. Diese Methode wurde bereits erfolgreich von Albers angewendet und statistisch

validiert [Alb2011]. Die Extraktion wird dabei mit einer Ethylacetatlösung (enthält Tetrabutylammoniumbromid TBA als Ionenpaarreagenz) durchgeführt, aus welcher ein Aliquot entnommen wird, welches unter schwacher Hitze (ca. 60 °C) und unter Zuhilfenahme eines Stickstoffstromes eingedampft wird.

A.4 Elektrochemische Experimente

Die Experimente zur elektrochemischen Eliminierung von 6:2 FTS wurden folgendermaßen durchgeführt: Die jeweiligen Elektroden wurden kontaktiert und an eine Gleichspannungsquelle (Laboratory Power Supply EA-PS 3032-10 B) angeschlossen. Der Elektrodenabstand betrug ca. 1,5 cm und die Eintauchtiefe der Elektroden ca. 3,5 cm. Falls nicht anders angegeben, wurde ein Elektrolyt von $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Schwefelsäure und eine Stromstärke von 6 V verwendet. Die Lösung wurde ständig mit Hilfe eines glasummantelten Magnetrührers auf Stufe 2 gerührt, wobei das Volumen zu Beginn der Versuche 80 ml betrug. Zu verschiedenen Zeiten wurde 1 ml der Lösung entnommen und der Gehalt an 6:2 FTS mittels HPLC-MS/MS bestimmt.