

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
9. Oktober 2014 (09.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/161973 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C02F 1/28 (2006.01) **C02F 101/36** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/056761
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. April 2014 (03.04.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 206 066.1 5. April 2013 (05.04.2013) DE
- (71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE). **CORNELSEN SOLUTIONS GMBH** [DE/DE]; Graf-Beust-Allee 33, 45141 Essen (DE).
- (72) Erfinder: **BRUZZANO, Stefano**; Stresemannstraße 61, 47051 Duisburg (DE). **CORNELSEN, Martin**; Nevelstraße 25c, 44795 Bochum (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING FLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS FROM CONTAMINATED FLUIDS, AND ADSORBENT COMPONENT AND ADSORBENT KIT USED THEREFOR

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG FLUORIERTER ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUS KONTAMINIERTEN FLUIDEN UND HIERFÜR VERWENDETE ADSORBENSKOMPONENTE UND ADSORBENS-KIT

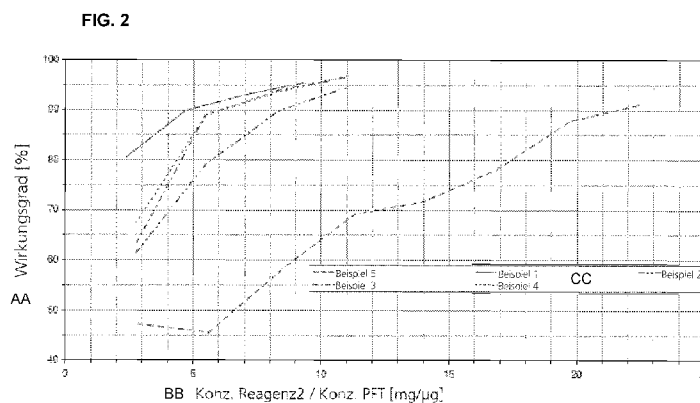


FIG. 2:
AA Efficiency [%]
BB Konz. PFT [mg/µg] Conc. of reagent 2 / conc. of PFT [mg/µg]
CC Example 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing fluorinated organic compounds from contaminated fluids by means of a kit that comprises a first and a second adsorbent component, or only by means of the first adsorbent component alone. First, the first and optionally the second adsorbent component are provided. The second adsorbent component is a solid adsorbent; the first adsorbent component is a chemical compound that contains a lipophilic group and a hydrophilic group, or contains such a compound in dissolved form, wherein the hydrophilic group contains at least one cationic group and wherein the lipophilic group is selected from alkyl groups that comprise at least one octylene unit, from aryl groups, and from aralkyl groups. Thereafter, the contaminated fluid is brought in contact with the first adsorbent component, and optionally the fluid is also brought in contact with the second adsorbent component. Finally, the adsorbent component(s) are removed from the fluid together with the adsorbed fluorinated organic compounds. The invention further relates to the kit required for said method.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/161973 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden mittels eines Kits, das eine erste und eine zweite Adsorbenskomponente umfasst, oder nur mittels der ersten Adsorbenskomponente alleine. Hierbei werden zunächst die erste und gegebenenfalls die zweite Adsorbenskomponente bereitgestellt. Die zweite Adsorbenskomponente ist ein festes Adsorbens; die erste Adsorbenskomponente ist eine chemische Verbindung, die eine lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, oder eine derartige Verbindung in gelöster Form enthält, wobei die hydrophile Gruppe zumindest eine kationische Gruppe enthält und wobei die lipophile Gruppe ausgewählt ist aus Alkylgruppen, die zumindest eine Octyleneinheit umfassen, aus Aryl-Gruppen und aus Aralkyl-Gruppen. Nachfolgend erfolgt die Kontaktierung des kontaminierten Fluids mit der ersten Adsorbenskomponente und gegebenenfalls auch die Kontaktierung des Fluids mit der zweiten Adsorbenskomponente. Schließlich erfolgt die Abtrennung der Adsorbenskomponente(n) mit den adsorbierten fluorierten organischen Verbindungen vom Fluid. Die Anmeldung betrifft auch das für dieses Verfahren erforderliche Kit.

Patentanmeldung:**Verfahren zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden und hierfür verwendete Adsorbenskomponente und Adsorbens-Kit**

5

Anmelderin:**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**

- Die Anmeldung betrifft ein Verfahren, das insbesondere zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus Fluiden geeignet ist, ein hierfür einsetzbares Kit und eine hierfür einsetzbare, insbesondere lösliche, erste Adsorbenskomponente mit einer
- 10 lipophilen Gruppe und einer hydrophilen Gruppe. Hierbei erfolgt zum einen eine Kontaktierung des kontaminierten Fluids zumindest mit der ersten, im Regelfall amphiphilen, Adsorbenskomponente. Anschließend kann eine Kontaktierung mit einer zweiten, festen Adsorbenskomponente erfolgen, die eine Adduktbildung ermöglicht, so dass das beladene Adsorbens vom gereinigten Fluid abgetrennt werden kann.
- 15 Fluorierte organische Verbindungen besitzen ausgezeichnete und einzigartige technologische Eigenschaften, weshalb sie seit langem in vielen unterschiedlichen industriellen Produkten und Prozessen Verwendung finden (z.B. als Textil- und Papierausrüstungen, als wasser- und schmutzabweisende Beschichtungen, als Hydraulikflüssigkeiten, als Feuerlöschschäume, in der Teflonherstellung sowie in der Galvanik). Aufgrund ihrer
- 20 spezifischen Eigenschaften sind diese Substanzen für viele Anwendungen oft alternativlos. Allerdings weisen fluorierte Verbindungen, insbesondere perfluorierte Tenside, ein ökotoxisches sowie ein humantoxisches Potential auf, das u.a. auf der hohen Tendenz zur Bioakkumulation beruht. Aufgrund ihrer hohen Persistenz sind perfluorierte Tenside seit einigen Jahren ubiquitär in der Umwelt nachweisbar. Sie gelangen im Wesentlichen
- 25 durch Abwässer aus fluorochemischen Produktionsverfahren oder durch die Nutzung und Entsorgung der entsprechenden Produkte in die Umwelt. Beispielsweise sind hier perfluorierte Tenside als Schaumbildner in Feuerlöschschäumen sowie Netz- und Antischleiermittel in Betrieben der Galvanik, Fototechnik oder Halbleitertechnik zu nennen.

In den chemikalienrechtlichen Vorschriften und Richtlinien vieler Länder, z.B. der europäischen Richtlinie 2006/122/EG wurde auf die Gefahren von Perfluorooctansäure und Perfluoralkylsulfonsäuren aufmerksam gemacht und deren Verwendung stark eingeschränkt.

- 5 In einer Reihe von Industriebetrieben sind perfluorierte Tenside allerdings unverzichtbar, insbesondere in der Galvanik, im Brandschutz sowie in der Foto- und Halbleitertechnik; daher wurden Ausnahmetatbestände für diese Anwendungszwecke in den jüngsten gesetzlichen Regelungen aufgenommen. Beispielsweise werden diese Stoffe in der Galvanotechnik im Arbeitsschutz eingesetzt (Antischleier- und Netzmittel); zur
- 10 Immobilisierung der sehr giftigen und krebserzeugenden Chromsäure werden sie als Schaumsperr- bzw. Sprühnebelverhinderer verwendet.

- Um einen Eintrag von fluorierten organischen Verbindungen, insbesondere hochtoxischen Verbindungen wie speziellen perfluorierten Tensiden (PFT) in Abwasser und Grundwasser zu reduzieren, werden heute verschiedene Maßnahmen in den Betrieben
- 15 umgesetzt. Insbesondere ist die Abtrennung und getrennte Entsorgung der mit diesen Stoffen belasteten Abwasserteilströme zu nennen. Von entscheidender Bedeutung ist hierfür der Einsatz unterschiedlicher Behandlungsverfahren der Abwasser- und Grundwasserreinigung.

- Bei der Reinigung besteht allerdings das Problem, dass insbesondere perfluorierte Tenside
- 20 aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften weder mit gängigen biologischen Verfahren noch durch klassische physikalische Methoden wie Strippen aus kontaminierten Fluiden wirksam abgetrennt werden können.

- Die US 2007/0138110 A1 beschreibt beispielsweise die Entfernung perfluorierter Tenside mittels kapazitiver Deionisation kontaminierter Wässer. Dieses Verfahren ist allerdings für
- 25 die Reinigung großer Abwassermengen bezüglich Anschaffung, Betrieb und Wartung der Anlagen zu kostenintensiv. Gleichmaßen gilt dies auch für nassoxidative Methoden, z.B. mittels UV-, Ozon-, Peroxiden- oder Mikrowellenstrahlung.

Bei einigen physikalischen Abtrennverfahren wie der Membrantechnik liegen nach der Behandlung hochkonzentrierte wässrige Lösungen als Abfälle vor, deren (thermische) Entsorgung schwierig und somit unwirtschaftlich ist.

Unter den chemischen Abtrennverfahren sind insbesondere Adsorptionsmethoden zu nennen. Zur Reinigung von Abwässern werden beispielsweise Adsorberharze eingesetzt. Sie zeigen ein sehr selektives Adsorptionsvermögen und eine große Adsorptionskapazität im Bereich hoher Schadstoffkonzentrationen. Beispielsweise offenbart die WO 2008/066748 A1 die Verwendung von Ionenaustauschermaterialien. Trotzdem konnten sich Adsorberharze als Adsorptive zur Aufbereitung von Abwässern und Grundwässern nicht durchsetzen. Sie sind im Vergleich zu Aktivkohle teurer und in der Regenerierung aufwändiger.

Daher wird zur Reinigung von PFT-haltigen Abwässern vielfach die Adsorption an Aktivkohle angewendet. Allerdings können fluorierte Tenside, insbesondere kurzkettige perfluorierte Tenside, hiermit nicht selektiv abgetrennt werden.

Beispielsweise offenbart die EP 1 561 729 A1 ein Adsorptionsverfahren auf Basis von Aktivkohle, um fluorierte Emulgatoren in einem Abwasser, das Partikel aus Fluorpolymeren enthält, abzutrennen. Dazu werden dem Abwasser vor der Aktivkohleadsorption nicht-ionische oder anionische Tenside zugegeben, um die Ablagerung von Polymerpartikeln auf der Aktivkohle und somit ein Zusetzen des Filters zu verhindern.

Es ist somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden und ein Adsorptionsmittel und ein Verfahren zur Anwendung von Additiven für die Abtrennung fluoriert organischer Verbindungen, insbesondere fluoriert oder perfluoriert Tenside, aus kontaminierten Fluiden anzugeben, das die Nachteile des Stands der Technik überwindet.

Diese Aufgaben werden durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Weitere Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind Gegenstand von Unteransprüchen und gehen weiterhin auch aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass fluorierte organische Verbindungen aus Fluiden zumindest mittels eines Kits, das eine erste Adsorbenskomponente und eine zweite Adsorbenskomponente umfasst, abgetrennt werden können, insbesondere betrifft dies die Abtrennung perfluorierter organischer Verbindungen und/oder fluorierter Tenside aus
5 hiermit kontaminierten Fluiden. Bei einigen Ausführungsformen reicht aber sogar die Verwendung nur der ersten Adsorbenskomponente zur Abtrennung dieser Stoffe aus.

Die erste Adsorbenskomponente ist eine chemische Verbindung, die eine lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält (und damit eine amphiphile chemische Verbindung), wobei die hydrophile Gruppe zumindest eine kationische Gruppe enthält.

10 Die chemische Verbindung, die eine lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, kann unter Normalbedingungen als Flüssigkeit oder auch in fester Form vorliegen und für die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens (beispielsweise mittels eines Lösungsvermittlers) in eine gelöste Form gebracht werden, hierfür reicht auch die Ausbildung einer Lösung in dem zu reinigenden Fluid aus. Unter einer gelösten
15 Form wird hierbei auch verstanden, dass zumindest ein Gewichtsanteil der ersten Adsorbenskomponente, der 10% des Gewichtsanteils der im kontaminierten Fluid vorliegenden fluorierten organischen Verbindungen entspricht, im kontaminierten Fluid in gelöster Form vorliegt. Häufig wird aber eine vollständige Auflösung erfolgen. Zu einem Vorliegen in gelöster Form werden erfindungsgemäß stets auch im Fluid gebildete
20 Mizellen gezählt. Die Löslichkeit kann daher in einfacher Weise über die Bestimmung der Menge nichtaufgelöster erster Adsorbenskomponente ermittelt werden. Im Fall einer Lösung für das erfindungsgemäße Verfahren dann also eine erste Adsorbenskomponente verwendet werden, bei der die amphiphile chemische Verbindung in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt oder in einem zu reinigenden beispielsweise wässrigen Fluid
25 aufgelöst werden kann.

Unter einer lipophilen Gruppe in der ersten Adsorbenskomponente wird verstanden, dass als Struktur zumindest eine der folgenden Gruppen enthalten ist: eine Alkyl-Gruppe, die zumindest eine Octyleneinheit (also eine Einheit der Formel $-C_8H_{16}-$, d.h. einen Octylrest oder eine nicht terminale Alkylgruppe, beispielsweise eine mit der hydrophilen Gruppe
30 substituierte Octylengruppe) umfasst, oder alternativ eine Aryl-Gruppe oder eine Aralkyl-Gruppe.

Durch den spezifischen Strukturaufbau der ersten Adsorbenskomponente kann diese gewissermaßen als Carrier-Verbindung fungieren; für die abzutrennenden Stoffe kann eine maßgeschneiderte Einstellung der Wechselwirkungen Additiv/ fluorierte organische Verbindung erfolgen, sodass die Bildung eines Adduktes erfolgt, das mittels der zweiten

5 Adsorbenskomponente nachfolgend abgetrennt werden kann oder bereits ohne Zusatz der zweiten Adsorbenskomponente aus dem zu reinigenden Fluid ausfällt (wobei unter Ausfällung erfindungsgemäß neben Sedimentation insbesondere auch Ausflockung und Flotation verstanden wird). Für die erste Adsorbenskomponente kann auf eine Palette einfacher Ausgangsmaterialien beispielsweise kommerziell erhältliche Tensidstrukturen

10 zurückgegriffen werden, die dem Fachmann aus der Chemie im Allgemeinen und den Bereichen wie Waschmittel-, Papier-, Lebensmittel- und Wasserchemie im Speziellen bekannt sind.

Bei der optionalen zweiten Adsorbenskomponente handelt es sich um ein herkömmliches festes Adsorbens, also um einen Stoff, der aufgrund seiner großen, aktiven Oberfläche

15 befähigt ist, abzutrennende chemische Verbindungen aus gasförmigen oder flüssigen Mischungen an seiner Grenzfläche selektiv anzureichern (das heißt zu adsorbieren). Die zweite Adsorbenskomponente wird daher erfindungsgemäß auch häufig als "feste Adsorbenskomponente" bezeichnet. Insbesondere können als zweite Adsorbenskomponente Adsorbentien verwendet werden, die sich auch als stationäre Trennphase eignen

20 und mit denen die Abtrennung fluorierter Verbindungen, insbesondere fluorierter Tenside prinzipiell erfolgen kann. Derartige Adsorbentien sind dem Fachmann seit langer Zeit bekannt. Erfindungsgemäß wurde beobachtet, dass die Wirkung der festen Adsorbenskomponente durch die erste Adsorbenskomponente ergänzt oder verstärkt wird.

Unter fest wird bei der festen Adsorbenskomponente verstanden, dass sich diese

25 Komponente im kontaminierten Fluid nicht löst. Entsprechendes gilt auch für ein gegebenenfalls vorliegendes Lösungsmittel, das für die Überführung einer festen amphiphilen chemischen Verbindung in den flüssigen Zustand, das heißt für die Bereitstellung einer ersten Adsorbenskomponente erforderlich ist. Auch in einem derartigen Lösungsmittel löst sich die feste Adsorbenskomponente nicht.

30 Eine Lösung der vorstehenden Aufgabe erfolgt daher durch das folgende erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der ersten Adsorbenskomponente :

Zunächst wird in einem Schritt A) die erste Adsorbenskomponente bereitgestellt.

Nachfolgend erfolgt in Schritt B) die Kontaktierung des kontaminierten Fluids mit der ersten Adsorbenskomponente. Schließlich wird in einem Schritt D) die mindestens erste Adsorbenskomponente mit den adsorbierten fluorierten organischen Verbindungen von dem Fluid abgetrennt.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass mittels eines derartigen Verfahrens durch das Kontaktieren eines verunreinigten Fluids mit einer Carrierverbindung, nämlich der ersten Adsorbenskomponente, eine sehr selektive Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen, insbesondere fluorierter oder perfluorierter Tenside möglich ist. Ohne hierauf beschränkt werden zu wollen, wird davon ausgegangen, dass diese Beobachtung auf folgender Modellvorstellung beruht:

In Schritt B) erfolgt eine Wechselwirkung zwischen der abzutrennenden fluorierten organischen Verbindung und der ersten Adsorbenskomponente, wobei die Wechselwirkung zwischen den beiden Stoffen so stark ist, dass man die erste Adsorbenskomponente auch als Carrier-Verbindung bezeichnen kann. Wird die Konzentration der ersten Adsorbenskomponente im Fluid groß genug gewählt, so kann in vorteilhafter Weise auch eine Mizellenbildung der amphiphilen ersten Adsorbenskomponente erfolgen; die abzutrennende fluorierte organische Verbindung kann sich dann gegebenenfalls auch im Inneren der Mizelle anordnen. Die erste Adsorbenskomponente wird ferner so gewählt, dass Sie entweder aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften durch Adduktbildung mit den abzutrennenden Stoffen aus dem Fluid ausfällt oder nach Adduktbildung durch Zusatz der zweiten Adsorbenskomponente ausgefällt wird.

In Schritt D) kann schließlich das Addukt aus amphiphiler erster Adsorbenskomponente und fluorierter organischer Verbindung oder im Fall der nachfolgend beschriebenen Ausführungsform mit zweiter Adsorbenskomponente das Addukt aus amphiphiler erster Adsorbenskomponente, zweiter Adsorbenskomponente und fluorierter organischer Verbindung aus dem kontaminierten Fluid abgetrennt werden. Dies ist beispielsweise mittels Sedimentation oder Filtration möglich.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, der ersten Adsorbenskomponente sowie dem Kit aus erster Adsorbenskomponente und zweiter Adsorbenskomponente wird nun eine Methode zur Verfügung gestellt, mit der kostengünstig fluorierte organische Verbindungen, insbesondere perfluorierte Tenside, aus kontaminierten Fluiden
- 5 abgetrennt werden können. Durch Wechselwirkung der amphiphilen chemischen Verbindung über die lipophilen Gruppen einerseits und vorhandene kationische Ladung andererseits wird die Bildung eines Adduktes hervorgerufen, das entweder von selbst ausfällt, zumindest aber eine bessere Adsorption an der festen Adsorbenskomponente (beispielsweise Aktivkohle) zeigt als die reine fluorierten organischen Verbindung.
- 10 Ferner hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht ausschließlich zur Abtrennung von perfluorierten oder teilfluorierten Tensiden geeignet ist, sondern auch für perfluorierte Verbindungen im Allgemeinen (die aufgrund der Wechselwirkung mit den hydrophoben Gruppen gut abgetrennt werden können) als auch von fluorierten anderen organischen Verbindungen (wie beispielsweise organischen Verbindungen mit
- 15 fluorierten Alkylgruppen oder fluorierten aromatischen Verbindungen, die wiederum mittels der hydrophoben Gruppen leichter adsorbiert werden können). Zu nennen sind insbesondere Fluoralkylalkanole bzw. Fluoralkylalkandiole, Fluortelomere, Fluoroacrylate, Fluoromethacrylate, Fluoralkyldimethylbetaine, Fluoroalkylethylbetaine, perfluorierte und teilfluorierte Fettsäureester, perfluorierte und teilfluorierte Fettalkoholsulfate,
- 20 perfluorierte und teilfluorierte Fettalkoholpolyglykolethersulfate, nicht-ionische polymere fluorierte Tenside, aliphatische teilfluorierte Polymerester und Perfluoroalkylbetaine.

- Das das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich ferner auch zur Abtrennung anderer unerwünschter Stoffe aus Fluiden, insbesondere anionischer Stoffe, die mit einer gegebenenfalls enthaltenen kationischen Gruppe wechselwirken und dadurch
- 25 abgetrennt werden können. Zu nennen sind hierzu insbesondere Uranylverbindungen oder auch anorganische oder organische Arsenate und Antimonate.

- Das erfindungsgemäße Verfahren, die erste Adsorbenskomponente und das erfindungsgemäße Kit eignen sich schließlich nicht nur zur Reinigung von kontaminierten Wässern sondern auch von anderen Flüssigkeiten, wie organischen Lösungsmitteln
- 30 (sofern keine chemische Reaktion des Lösungsmittels mit Substituenten der ersten Adsorbenskomponente erfolgt). Ferner ist grundsätzlich auch die Reinigung von Gasen,

insbesondere von Luft, möglich, allerdings gestaltet sich bei einem mehrstufigen Adsorptionsprozess die Verfahrensführung deutlich schwieriger als bei Flüssigkeiten. Gegebenenfalls kann die erste Adsorbenskomponente und das erfindungsgemäße Kit auch zur Anreicherung von Wertstoffen eingesetzt werden, beispielsweise besonders
5 teurer fluorhaltiger Verbindungen; derartige Wertstoffe können in einem Desorptionsprozess nachfolgend wiedergewonnen werden.

Wie oben ausgeführt, enthält die erfindungsgemäß eingesetzte erste Adsorbenskomponente eine lipophile Gruppe. Diese umfasst entweder eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe und/oder eine Aralkyl-Gruppe. Die Alkyl-Gruppe kann eine Octyleinheit sein oder
10 eine Octyleneinheit enthalten. Mit noch längeren Alkyl- bzw. Alkyl-Gruppen kann die Lipophilie weiter erhöht werden, was bei bestimmten abzutrennenden fluorierten organischen Verbindungen von Vorteil sein kann. So kann als lipophile Gruppe beispielsweise eine Decyleneinheit oder Decyleinheit verwendet werden oder eine Dodecyleneinheit bzw. Dodecyleinheit. Als Aryl-Gruppen kommen insbesondere Phenyl-
15 Gruppen oder Phenyl-Gruppen in Betracht, die unsubstituiert sind oder auch substituiert sein können (auch hier insbesondere wiederum mit weiteren reinen Kohlenwasserstoffen in aromatischer oder aliphatischer Form). Als Aralkyl-Gruppen kommen beispielsweise Benzyl-Gruppen in Betracht. Die Aralkylgruppen, beispielsweise die Benzyl- bzw. Benzyl-Gruppen können substituiert oder unsubstituiert sein. Auch
20 Benzyl-Gruppen, bei denen an den aromatischen Ring die ionische Gruppe gebunden ist, sind denkbar. Um die Wechselwirkung mit den zu adsorbierenden fluorhaltigen Verbindungen zu verstärken können die Alkyl-Gruppe, Aryl-Gruppe beziehungsweise Aralkyl-Gruppe ebenfalls teilfluoriert oder perfluoriert sein. Insbesondere sind hierbei teilfluorierte oder perfluorierte Alkyl- oder Alkyleneinheiten in diesen Gruppen zu
25 nennen.

Um zu erreichen, dass die erste Adsorbenskomponente bereits durch Adduktbildung mit den abzutrennenden Stoffen aus dem Fluid ausfällt, sollte die erste Adsorbenskomponente insbesondere so gewählt sein, dass – abhängig von der abzutrennenden fluorhaltigen Verbindung – eine Addukt mit geringer Wasserlöslichkeit entsteht. Im
30 Grundsatz wird dies bereits durch die genannten Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-Gruppen erreicht. Dieser Effekt kann aber noch verstärkt werden, wenn bereits die (bezogen auf

die abzutrennenden fluorhaltigen Verbindungen) äquimolare Menge der ersten Adsorbenskomponente (auch bei Konzentrationen kleiner $1 \mu\text{mol/l}$) ohne einen Lösungsvermittler nicht vollständig in dem Fluid löslich ist. Unabhängig hiervon eignen sich für die Verstärkung dieser Eigenschaften auch Verbindungen, die zumindest zwei

5 Alkyl-, Aralkyl- oder Aryl-Gruppen gemäß der Definition des vorstehenden Absatzes und/oder einen Alkylrest mit zumindest einer Tetradecylen-Einheit aufweisen, insbesondere aber Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen mit Tetradecylen-Einheiten enthalten.

Generell ist eine "kationische Gruppe" der ersten Adsorbenskomponente im Rahmen

10 dieser Anmeldung so zu verstehen, dass diese Gruppe in einem gegebenen Fluid stets kationisch ist oder alternativ nur unter bestimmten Bedingungen als Kation vorliegt. Insbesondere bei wässrigen Fluiden kann die kationische Gruppe daher bei höheren pH-Werten in der Neutralform und nur bei niedrigeren pH-Werten zumindest teilweise in der protonierten Form vorliegen, wie dies häufig bei primären, sekundären oder tertiären

15 Aminen der Fall ist. Wesentlich ist dann, dass auch in einem gegebenen kontaminierten Fluid die kationische Gruppe zu einem gewissen Anteil in der protonierten Form vorliegt. So weisen primäre, sekundäre und tertiäre niedermolekulare Amine in Wasser einen pK_a von ca. 4 auf. In pH neutralen Wässern liegt daher im Regelfall überwiegend die protonierte Form vor. Nur in stark alkalischen Wässern kann der protonierte Anteil

20 deutlich niedriger sein. Er sollte aber zumindest 1%, bevorzugt zumindest 10%, sein. Um zu einer effektiveren Adsorption zu gelangen, kann bei derartigen kationischen Gruppen dann eine Vorbehandlung der kontaminierten Wässer erfolgen, in der der pH-Wert gesenkt wird.

Erfindungsgemäß kann die in der ersten Adsorbenskomponente enthaltene kationische

25 Gruppe insbesondere ein Ammonium-Ion, meist ein organisch substituiertes Ammonium sein (wobei häufig die hydrophobe Gruppe als "organischer Substituent" des Ammoniums fungiert), sie kann aber auch ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin sein. Gegebenenfalls kann bei primären, sekundären oder tertiären Aminen in einer Modifizierungsreaktion eine Quaternisierung erfolgen, so dass zumindest teilweise

30 quaternäre Amingruppen gebildet werden. Ferner kann die kationische Gruppe auch ein Phosphonium-Ion sein und hier insbesondere wieder ein organisch substituiertes

Phosphonium (bei dem im Regelfall die hydrophobe Gruppe als organischer Substituent dient). Schließlich kann die kationische Gruppe auch in Form eines Metallkomplexes vorliegen, beispielsweise eines Übergangsmetallkomplexes (hierbei kann eine Verknüpfung mit der hydrophoben Gruppe ebenfalls im Metallkomplex vorhanden sein, wobei hierbei eine ganze Reihe von Möglichkeiten besteht; beispielsweise kann die hydrophobe Gruppe Bestandteil eines Liganden des Metallkomplexes sein oder auch der Ligand selbst sein). Im Einzelfall kann die kationische Gruppe auch in einer zwitterionischen Verbindung, beispielsweise einer Betain-Struktur vorliegen (insbesondere sind hier Carbo-Betaine und Sulfo-Betaine zu nennen und zwar mit einer Ammonium-Gruppe als Kation). Im Regelfall haben sich aber die rein kationischen, d.h. nicht zwitterionischen Strukturen als vorteilhafter erwiesen.

Liegt als kationische Gruppe ein organisch substituiertes Ammonium oder Amin vor, so ist dabei häufig einer der Substituenten die lipophile Gruppe oder enthält die lipophile Gruppe. Als weitere organische Substituenten liegen häufig Alkyl-Gruppen vor, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder n- bzw. i-Propyl-Gruppen.

Mit derartigen kationischen Gruppen können unerwünschte Verbindungen wie Tenside, aber auch anionische anorganische Gruppen wie Uranyl-Gruppen besonders gut abgetrennt werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Abtrennung der fluorierten organischen Verbindungen aus kontaminierten Fluiden mittels eines Kits aus der ersten und einer zweiten Adsorbenskomponente. Es wird dann in Schritt A) zusätzlich die zweite Adsorbenskomponente bereitgestellt, die ein festes Adsorbens ist. Ferner umfasst das Verfahren dann den Schritt C), in dem die Kontaktierung des Fluids mit der zweiten Adsorbenskomponente stattfindet.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass mittels des Verfahrens nach dieser Ausführungsform, nämlich durch das Kombinieren der festen Adsorbenskomponente mit der ersten Adsorbenskomponente, eine noch selektivere Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen, insbesondere fluorierter oder perfluorierter Tenside möglich ist. Bei ersten Adsorbenskomponenten, die nicht bereits als Addukt mit den fluorierten Verbindungen

ausfallen, wird erst durch den Zusatz der zweiten Adsorbenskomponente eine Abtrennbarkeit erreicht.

In Schritt C) wird das kontaminierte Fluid mit der festen Adsorbenskomponente in Kontakt gebracht, so dass einerseits das gebildete Addukt aus amphiphiler erster
5 Adsorbenskomponente und fluorierter organischer Verbindung und andererseits auch gegebenenfalls vorliegende Anteile nicht an die erste Adsorbenskomponente gebundener freier fluorierter organischer Verbindung auf der Oberfläche der zweiten Adsorbenskomponente gebunden werden können.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so
10 durchgeführt, dass Schritt B) und C) gleichzeitig durchgeführt werden oder, dass Schritt B) vor Schritt C) durchgeführt wird. Aus den oben beschriebenen theoretischen Grundlagen ergibt sich, dass im Regelfall zunächst eine Adsorption von abzutrennender fluorierter organischer Verbindung erfolgt und erst nachfolgend eine Adsorption von insbesondere nicht aus dem Fluid ausgefallenem Adsorptionsprodukt von Schritt C) an
15 der festen Adsorbenskomponente. Insofern ergibt sich bereits aufgrund theoretischer Überlegungen, dass im Regelfall Schritt B) vor Schritt C) durchgeführt werden sollte. Eine Durchführung von Schritt C) nach Schritt B) ist weniger günstig, zumal das Risiko besteht, dass die erste Adsorbenskomponente bereits mit der zweiten Adsorbenskomponente in Wechselwirkung getreten ist und damit eine Wechselwirkung
20 mit der abzutrennenden fluorierten organischer Verbindung erschwert wird.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass in Schritt A) als erste Adsorbenskomponente eine Verbindung der Formel $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder R^1-E-X bereitgestellt wird. Hierin stellt R^1 die lipophile Gruppe, E die hydrophile Gruppe, L einen Linker und X eine reaktive funktionelle Gruppe
25 dar. Diese reaktive funktionelle Gruppe X wird so gewählt, dass sie in Schritt B) und/oder Schritt C) eine chemische Reaktion mit dem Fluid eingeht oder Wasserstoffbrücken mit diesem ausbilden kann. Aufgrund der Tatsache, dass das kontaminierte Fluid vorgegebenen ist (häufig eine wässrige Flüssigkeit), ist dem Fachmann bereits aufgrund einfachster organisch-chemischer Überlegungen klar, welche funktionellen Gruppen sich
30 hierfür eignen. Der Linker L kann eine beliebige Gruppe sein, die nicht durch die Definition der hydrophilen Gruppe, der lipophilen Gruppe und der reaktiven Gruppe

erfasst wird. Denkbar sind beispielsweise Alkylengruppen (beispielsweise CH_2 oder C_2H_4) zwischen E und X oder Ester- oder Ethergruppen zwischen R^1 und E.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die funktionelle Gruppe X, insbesondere im Fall eines wässrigen Lösungsmittels, eine, zwei oder mehrere Hydroxygruppen aufweisen. Hierdurch wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zum Fluid unterstützt und zugleich auch die Hydrophilie der hydrophilen Gruppe erhöht. Eine Erhöhung der Hydrophilie kann im Einzelfall vorteilhaft sein.

Ferner kann die funktionelle Gruppe X so gewählt sein, dass insbesondere im Fall eines wässrigen Lösungsmittels, durch Reaktion mit dem Fluid eine, zwei oder mehrere Hydroxygruppen ausgebildet werden. Die Dauer dieser Reaktion kann aber – je nach Gruppe und Milieubedingungen - die Dauer des erfindungsgemäßen Verfahrens bei weitem übersteigen, so dass hier allenfalls von einer teilweisen Umsetzung auszugehen ist. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann daher die funktionelle Gruppe X ausgewählt sein aus Epoxid-Gruppen und Gruppen, die Schritt B) und/oder Schritt C) in einer S_N -Reaktion zu einer Hydroxygruppe reagieren. Als Gruppen, die in einer S_N -Reaktion zu einer Hydroxygruppe reagieren, sind insbesondere 2-Chlorethanol-Gruppen, Alkyl-Sulfonat-Gruppen, Brom-Alkyl-Gruppen oder Iod-Alkylgruppen zu nennen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die erste Adsorbenskomponente so gewählt, dass in den Formeln $\text{R}^1\text{-E-L-X}$, $\text{R}^1\text{-L-E-X}$ oder $\text{R}^1\text{-E-X}$ zwei oder mehr Gruppen X oder X-L an die hydrophile Gruppe gebunden sind. Es ergeben sich demnach insbesondere die Formeln $\text{R}^1\text{-E-(L-X)}_n$, $\text{R}^1\text{-E-(L-X)}_n$, $\text{R}^1\text{-L-E-X}_n$ oder $\text{R}^1\text{-E-X}_n$. Hierbei kann dann n zwei oder drei sein, im Fall der zuerst genannten Verbindung aber auch größer als 3 sein; L und X können jeweils gleich oder auch verschieden sein.

Liegen mehrere derartige Gruppen X vor, so kann X jeweils eine über einen Methylen-, Ethylen- oder Propylen-Linker gebundene Ether-Gruppe, insbesondere Ethyl- oder Methyl-Ether Gruppe sein. Mit derartigen multiplen Substituenten kann der gleiche Effekt wie bei einem einzigen Polyol-Substituent erzielt werden.

Ferner können als Gruppen X, zumindest zwei Alkohol-Gruppen oder Precursor, aus denen durch Reaktion mit dem Fluid Alkoholgruppen gebildet werden können, vorliegen.

Insbesondere sind hierbei vicinale Diolgruppen beziehungsweise Precursorstrukturen hierfür zu nennen.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die funktionelle Gruppe X der ersten Adsorbenskomponente so gewählt, dass mit ihr zeit- und prozessabhängige
- 5 Eigenschaften eingestellt werden können, insbesondere in Form eines pH-Regulators. So werden beispielsweise bei S_N -Reaktionen der Gruppe X mit Wasser im Fall von 2-Chlorethanol-Gruppen, Alkyl-Sulfonat-Gruppen, Brom-Alkyl-Gruppen und Iod-Alkylgruppen Mineralsäuren freigesetzt. Diese Freisetzung erfolgt in situ, so dass beispielsweise im Fall von Aminen als hydrophiler Gruppe das für die Quaternisierung des
- 10 Stickstoffs und die bessere Adsorption der fluorierten organischer Verbindung erforderliche "Quaternisierungsreagenz" H^+ vor Ort erzeugt wird. Ferner können durch eine pH-Wert-Veränderung auch die Milieubedingungen eines zu reinigende wässrigen Gemischs verändert werden, sodass die Wechselwirkung des Addukts von erster
- 15 Adsorbenskomponente und fluorierter organischer Verbindungen einerseits und zweiter Adsorbenskomponente andererseits verstärkt werden.

- Die Ausführungen der vorstehenden sieben Absätze beziehen sich nicht ausschließlich für den Fall, dass als erste Adsorbenskomponente Verbindungen der Formel $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder R^1-E-X bereitgestellt werden. Sie gelten im Grundsatz auch, wenn Verbindungen der Formel $X-L-R^1-E$ oder $X-R^1-E$ vorliegen. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen,
- 20 wenn die reaktive Gruppe X, mittels der unter anderem die Hydrophilie erhöht werden kann, nicht an die lipophile sondern an die hydrophile Gruppe gebunden ist.

- Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die erste Adsorbenskomponente so gewählt, dass sie eine besonders geringe aquatische Toxizität besitzt. Die grundsätzlich gut geeigneten quartären nicht polymeren Alkylamine (beispielsweise Hexadecyltri-
- 25 methylammoniumchlorid, Dioctyldimethylammoniumchlorid oder quartäres Kokosalkylmethylaminthoxylatmethylchlorid) und Chloralkylamine (beispielsweise 3-chloro-2-hydroxypropyl-lauryl-dimethylammoniumchloride) weisen oft eine hohe aquatische Toxizität auf und sind gemäß CLP-Verordnung 1272/2008 sehr giftig für Wasserorganismen. Aminopropylester und Aminopropylamide (beispielsweise Undecylamidopropyltri-
- 30 methylammoniummethosulfat, Docosylamidopropyldimethylamin oder 2-hydroxy-3-trimethylammoniumpropyldocosanoat), Aminodipropionate (beispielsweise 3-[2-Carboxy-

- ethyl(octyl)amino]propansäure oder Natriumoctyliminodiproponiat), quartären polymeren Alkylamine (beispielsweise das diquaternäres Polydimethylsiloxan Rewoquat SQ1 der Firma Evonik) weisen bereits eine deutlich niedrigere Toxizität auf. Im Hinblick auf die Toxizität am günstigsten sind aber Verbindungsklassen, die beispielsweise auch in
- 5 Haarshampoos oder Weichspülern eingesetzt werden. Zu nennen sind hier Betaine (beispielsweise das TEGO Betain F50 der Firma Evonik) und insbesondere Triethanol Esterquats (beispielsweise Dioleoyl ethylhydroxyethylmonium Methosulfat oder entsprechende Verbindungen, bei denen die Oleyl-Einheiten zumindest teilweise durch gesättigte C15 bis C18-Alkylgruppen ersetzt sind).
- 10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird in Schritt A) eine feste Adsorbenskomponente bereitgestellt, die eine nichtionische Oberfläche aufweist. Hierunter wird eine Oberfläche verstanden, auf der zwar temporär Ladungen vorliegen können, etwa weil es sich um einen elektrischen Leiter mit Graphit-Strukturelementen handelt, bei der aber keine dauerhaften ionischen Zentren auf der Oberfläche vorliegen. Zu nennen ist
- 15 beispielsweise Aktivkohle, deren Oberfläche zwar partiell negativ geladen sein kann, bei der es sich bekanntlich aber nicht um eine Verbindung mit ionischer Struktur handelt.

- Die feste Adsorbenskomponente kann insbesondere ein modifiziertes oder unmodifiziertes Adsorbens sein, ausgewählt aus Aktivkohlen, Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Rußen, Zeolithen, Silica Gelen, Tonen und faserförmigen oder
- 20 mikrokristallinen Cellulosen (etwa Perzellulosen). Um eine bessere Adsorption des Addukts aus fluorierter organischer Verbindung und erster Adsorbenskomponente zu erreichen, sollte die Oberfläche der festen Adsorbenskomponente möglichst lipophil sein. Hierfür können die vorstehend genannten festen Adsorbenskomponenten lipophil modifiziert sein; als Beispiel hierfür seien lipophil modifizierte Aluminiumoxide und
- 25 hydrophob modifizierte Perzellulosen genannt.

- In Ihrer Eigenschaft als herkömmliches festes Adsorbens weist die zweite Adsorbenskomponente vorzugsweise eine möglichst große spezifische Oberfläche auf (die mittels DIN ISO 9277:2003-05 bestimmt werden kann). Im Regelfall wird die spezifische Oberfläche mindestens $10^1 \text{ m}^2/\text{g}$ sein und insbesondere $5 \cdot 10^2$ bis $5 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$,
- 30 beispielsweise $9 \cdot 10^2$ bis $1,5 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform besitzt die zweite Adsorbenskomponente einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,005 bis 6 mm, insbesondere 0,02 bis 4 mm beispielsweise 0,05 bis 1 mm. Die Partikelgröße wird hierbei mittels Siebverfahren bestimmt. Die Partikelform kann beliebig sein, beispielsweise sphärisch oder auch
5 nadelförmig. Auch die Form der Porosität des Adsorbens ist beliebig wählbar von makro- bis mikroporös.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass vor Schritt D) (und üblicherweise auch nach Schritt C) sowie nach Schritt B)) ein Flockungshilfsmittel zugesetzt wird (im Einzelfall kann der Zusatz aber auch
10 gleichzeitig mit oder vor Schritt B) und/oder C erfolgen, etwa weil die Flockung erst nach Adsorption des Kontaminats erfolgt). Grundsätzlich ist ein derartiges Verfahren bei sehr kleinen Partikelgrößen der festen Adsorbenskomponente sinnvoll und den mit diesen Partikelgrößen einhergehenden größeren Oberflächen von Vorteil (somit sind die im vorstehenden Absatz genannten Bereiche insbesondere hinsichtlich der oberen Grenze
15 gültig). Insbesondere geeignet für diese Ausführungsform sind Adsorbentien mit mittleren Partikelgrößen von 0,005 mm bis zu maximal 1 mm, beispielsweise bis zu maximal 0,5 mm Partikeldurchmesser. Im Regelfall wird die feste Adsorbenskomponente in feinverteilter Form in das kontaminierte Fluid gegeben, so dass eine Adsorption erfolgen kann. Anschließend wird das beladene Adsorbens-Kit mit einem
20 Flockungshilfsmittel zur Flockung gebracht. Es entstehen auf diese Weise mit Schadstoff beladene, größere Flocken, die leicht sedimentieren bzw. flotieren und/oder durch Filtration abgetrennt werden können. Bei Auswahl geeigneter Flockungshilfsmittel kann die Menge der abgetrennten Organofluorverbindungen zusätzlich gesteigert werden. Als Flockungshilfsmittel sind beispielsweise kationische, insbesondere aber anionische
25 Polyelektrolyte geeignet. Diese können zum Beispiel auf Polyacrylat, Polyacrylamid, Polyethylenimin und Polyethylenoxid basieren. Daneben können auch nichtionische synthetische und natürliche Flockungshilfsmittel (beispielsweise Stärke und Leim) oder anorganische Polymere wie Polyaluminiumverbindungen, auch in Kombination mit mehrwertigen, niedermolekularen Aluminium- oder Eisensalzen eingesetzt werden.

30 Die Verwendung des erfindungsgemäßen Adsorbens-Kits in Kombination mit einem Flockungshilfsmittel hat den Vorteil, dass sich die die Organofluorverbindungen

enthaltenden Flockungsprodukte (beispielsweise PFT-haltige Flockungsprodukte) meist besonders stabil in ihrem Aufbau zeigen; der Schadstoff ist dann in der Flocke dauerhaft immobilisiert und neigt nicht zum Auswaschen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass zusätzlich zu der ersten Adsorbenskomponente ein nichtionisches Tensid eingesetzt wird und zwar insbesondere zusammen mit der ersten Adsorbenskomponente und insbesondere in Schritt B). Mittels eines derartigen nichtionischen Tensids kann bei bestimmten Kombinationen aus erster Adsorbenskomponente und Organofluorverbindung eine Stabilisierung des gebildeten Addukts und/oder eine Stabilisierung von gebildeten Mizellen erfolgen. Im Ergebnis kann durch ein derartiges Cotensid also eine Effizienzsteigerung erzielt werden. Zu nennen sind als nichtionische Tenside (Oligo)oxyalkylen-Verbindungen (beispielsweise Fettalkoholpolyglycolether), Kohlenhydrat-Verbindungen (beispielsweise Alkylpolyglucoside, Saccharoseester, Sorbitanester und Fettsäure-*N*-methylglucamide) und Aminoxide (beispielsweise Alkyldimethylaminoxide).

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem Rührreaktor durchgeführt oder unter Bedingungen, die denen in einem Rührreaktor entsprechen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter diesen Bedingungen seine Vorteile besonders gut zur Geltung bringen. Es ist erfindungsgemäß nämlich nicht unbedingt nötig, dass das kontaminierte Fluid über eine Kolonne mit den Adsorbentien geleitet wird. Vielmehr ist es ausreichend, wenn die beiden Adsorbenskomponenten mit dem Fluid in irgendeiner Form in Kontakt gebracht wird und dann eine Durchmischung von Adsorbenskomponenten und Fluid erfolgt. Durch die starken Wechselwirkungen zwischen fluorierter organischer Verbindung und Adsorbenskomponenten ist eine derartige Durchmischung, etwa in einem Rührreaktor, völlig ausreichend um eine gute Abtrennung der fluorierten organischen Verbindung zu gewährleisten. Um eine besonders schnelle Abtrennung zu ermöglichen kann es aber sinnvoll sein, ein Flockungshilfsmittel zuzusetzen (das bei Verwendung in einer Kolonne oder Trennsäule nicht erforderlich wäre). Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Verfahren aber nicht nur in einem Rührreaktor (bei dem die feste Adsorbenskomponente häufig pulverförmig eingesetzt wird) sondern auch in einer Kolonne oder einem Festbettadsorber (bei dem

die feste Adsorbenskomponente häufig in granulärer Form eingesetzt wird) durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird - ohne die Offenbarung auf diese Ausführungen beschränken zu wollen - nachfolgend noch näher beschrieben:

- 5 Nach Bereitstellung der Komponenten gemäß Schritt A) wird zunächst dem kontaminierten Fluid, aus dem fluorierte organische Verbindungen entfernt werden sollen, ein amphiphiles, kationisches Additiv (als erste Adsorbenskomponente) unter Rühren (~ 100 rpm) zugegeben. Zur Einstellung einer geeigneten Hydrophob-Hydrophil-Balance wird eine Verbindung gewählt, die mit Amino-Gruppen und/oder quaternären Ammonium-
- 10 Gruppen versehen ist und ferner für den lipophilen Anteil mit längeren Alkylketten (z.B. Cocoalkyl, Stearyl oder auch Octyl oder Dodecyl) ausgestattet ist. Funktionalitäten wie Aryl- und Benzyl-Gruppen ermöglichen ebenfalls die erwünschte Wechselwirkung und Bildung von Addukten mit fluorierten organischen Verbindungen. Die genannten Aryl-, Aralkyl- und Alkyl-Gruppen können dabei auch teilfluoriert sein. In typischer Weise wird
- 15 die Gesamtkonzentration der im Fluid vorliegenden fluorierten organischen Verbindungen zwischen 0,001 und 100 mg/L liegen; die Konzentration der zugesetzten ersten Adsorbenskomponente wird dann üblicherweise zwischen 0,1 und 1000 mg/L, häufig 1 bis 100 mg/L betragen. Ab Konzentrationen 0,2 mmol/L, häufig 1 bis 10 mmol/L ist abhängig von der ersten Adsorbenskomponente die vorteilhafte Bildung von Micellen
- 20 zu erwarten. Häufig wird die Konzentration ersten Adsorbenskomponente gleich hoch oder höher als die der zu erwartenden Konzentration der abzutrennenden fluorierten organischen Verbindung sein, beispielsweise zumindest 50 mal bis 1000 mal so hoch (bezogen auf die Gewichtsanteile). Aus der Wechselwirkung der beiden Komponenten geht zumindest zu wesentlichen Teilen ein Addukt hervor, wobei die Stöchiometrie des
- 25 aus den Komponenten gebildeten Adduktes von der Konzentration und dem chemischen Aufbau der Reaktanden abhängig ist. Die Kontaktzeit kann einen Zeitraum von Sekunden bis Stunden umfassen, häufig liegt diese im Bereich von 1 bis 30 Minuten.

- Im Schritt B) wird das Fluid mit der zweiten Adsorbenskomponente in Kontakt gebracht, so dass das gebildete Addukt, als auch Anteile an noch freiem Schadstoff und meist auch
- 30 erste Adsorbenskomponente auf der zweiten Adsorbenskomponente gebunden werden. In typischer Weise findet dieser Prozess in einem Rührreaktor statt, indem dem im Fluid

(das bereits mit der ersten Adsorbenskomponente versehen wurde) die zweite Adsorbenskomponente, z.B. Pulverkohle unter Rühren (ca. 100 rpm) dispergiert wird. Die Konzentration der eingebrachten festen Adsorbenskomponente liegt zwischen 1 und 10000 mg/L, bevorzugt zwischen 10 und 1000 mg/L, die Rührzeit kann wiederum einen
5 Zeitraum von Sekunden bis Stunden umfassen, häufig liegt diese im Bereich von 1 bis 30 Minuten. Alternativ kann das Adsorbens in einer Adsorptionssäule vorliegen und mit dem kontaminierten Fluid durchströmt werden, um die erwünschte Adsorption zu erzielen.

Der nächste Schritt beinhaltet die Abtrennung des gereinigten Fluides von dem beladenen Adsorbens mit Hilfe eines Flockungshilfsmittels. Dieser Prozess der Fest-
10 Flüssig-Trennung erfolgt im Rührreaktor; es wird typischerweise Flockungshilfsmittel in einer Konzentration von 0.1 - 10 mg/L zugesetzt. Dabei wird mehrere Minuten gerührt (ca. 100 rpm).

Anschließend an diesen Schritt erfolgt (auch wenn kein Flockungshilfsmittel zugesetzt wird) die Sedimentation ohne Rühren. Das Sediment wird über eine Filtervorrichtung
15 abgetrennt. Falls nötig, kann das so gereinigte Fluid einer weiteren Behandlung mit einem Adsorbens unterzogen werden oder auch die erfindungsgemäße Behandlung nochmals durchlaufen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird ferner durch ein Kit zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden gelöst. Dieses Kit umfasst eine
20 erste Adsorbenskomponente, die flüssig ist oder in eine flüssige Form bringbar ist und eine zweite (feste) Adsorbenskomponente. Die erste Adsorbenskomponente ist eine chemische Verbindung, die eine lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, oder eine derartige Verbindung in gelöster Form enthält, wobei die hydrophile Gruppe zumindest eine kationische Gruppe enthält und wobei die lipophile Gruppe ausgewählt
25 ist aus Alkylgruppen, die zumindest eine Octyleneinheit umfassen, aus Aryl-Gruppen und aus Aralkyl-Gruppen. In flüssige Form bringbar heißt hierbei auch, dass diese flüssige Form erst durch Lösung im zu reinigenden Fluid erfolgt oder durch Auflösen in einem beliebigen anderen Lösungsmittel, das mit dem Fluid mischbar ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Kits sind vorstehend bei der Beschreibung des
30 erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird schließlich auch durch Verwendung einer Verbindung der Formeln R^1 -E-L-X, R^1 -L-E-X oder der Formel R^1 -E-X zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden gelöst. Hierbei ist R^1 , E, L und X wie vorstehend definiert. Auch hierzu sind weitere vorteilhafte Ausgestaltungen
5 vorstehend bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert.

Das erfindungsgemäße Verfahren, das hierfür verwendete Kit und auch die als erste Adsorbenskomponente eingesetzten Verbindungen der Formeln R^1 -E-L-X, R^1 -L-E-X oder der Formel R^1 -E-X sind insbesondere geeignet zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen. Hierbei sind insbesondere fluorierte Kohlenwasserstoffe zu nennen, wie
10 perfluorierte Verbindungen, teilfluorierte Tenside oder perfluorierte Tenside. Grundsätzlich ist hierbei auch möglich, dass eine Desorption der adsorbierten Verbindungen (Addukt) und damit eine Regenerierung der Trennphase (Aktivkohle) sowie die Wiedergewinnung der fluorierten Verbindungen möglich ist, insbesondere wenn es sich hierbei um Wertstoffe handelt, die ansonsten mit aufwändigen chemischen Reaktionen
15 erst wieder hergestellt werden müssten. Eine derartige Desorption kann beispielsweise erfolgen, wenn schwach basische Aminogruppen in der ersten Adsorbenskomponente vorliegen und mit Anionen von beispielsweise perfluorierten Tensiden Addukte bilden. Die Säureanionen der Tenside sind dabei reversibel gebunden und mit einem Zusatz an Base werden bei der Regeneration die freien Aminogruppen wieder zurückgebildet.
20 Abhängig vom Typ der Aminogruppe (primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe) und von der Konstitution des Adduktes ist der pH-Wert der optimalen Regeneration abhängig bzw. einstellbar.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das neue Verfahren speziell an den Stand der Technik und die moderne Praxis der Wasseraufbereitung von PFT-kontaminierten
25 Wässern anknüpft und diese durch die Verwendung von spezifischen Carrierverbindungen (erfindungsgemäß: ersten Adsorbenskomponenten) verbessert. Dadurch lassen sich kommerzielle Adsorbentien und ihre etablierten Wege der Regeneration wie die thermische Reaktivierung von Aktivkohlen weiterhin nutzen und zugleich über einen verringerten Materialeinsatz sowohl Anlagen- als auch Prozesskosten
30 einsparen.

Weitere vorteilhafte Ausführungsbeispiele und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich im Folgenden - ohne Einschränkung der Allgemeinheit - aus den Beispielen.

Adsorption im Batchverfahren:

Nachfolgend wird die Adsorption im Batchverfahren erläutert und die Leistungsfähigkeit
5 der Adsorptionsmethode unter Verwendung verschiedener Reagenzien gezeigt. Hierbei erfolgt der Einsatz in einer vier- bzw. sechs-stufigen RRS-Anlage (Rührreaktor-Sorptions-Anlage).

Die Verfahrensstufen umfassen:

- 10 Stufe 1: Dosierung / Reagenz 1: erste Adsorbenskomponente
- Stufe 2: Dosierung / Reagenz 2: zweite Adsorbenskomponente
- Stufe 3: Dosierung / Reagenz 3: Flockungshilfsmittel
- Stufe 4: Sedimentation
- Stufe 5: Dosierung / Reagenz 4: zweite Adsorbenskomponente
- Stufe 6: Sedimentation

15 Je nach Beispiel variieren die eingesetzten Reagenzien und die Anzahl der Stufen.

Jeweils 800 ml PFT-haltiges Rohwasser werden mit einem Messzylinder abgemessen und
in einem 1000 ml Becherglas vorgelegt. Insgesamt werden vier Proben vorbereitet. Als
PFT-haltiges Rohwasser wird hierbei eine wässriges Gemisch, das folgende PFT enthält,
eingesetzt: Perfluoroctansulfonat (PFOS) 2,98 µg/l, Perfluorheptansulfonat (PFHpS) 0,27
20 µg/l, Perfluorhexansulfonat (PFHxS) 3,90 µg/l, Perfluorbutansulfonat (PFBS) 0,54 µg/l,
Perfluoroctansäure (PFOA) 0,36 µg/l, Perfluorheptansäure (PFHpA) 0,13 µg/l,
Perfluorhexansäure (PFHxA) 0,64 µg/l, Perfluorpentansäure (PFPeA) 0,21 µg/l,
Perfluorbutansäure (PFBA) 0,23 µg/l.

Die abgedeckten Bechergläser werden anschließend in dem Reihentrührwerk platziert.
25 Sobald die vorgesehene Menge an erster Adsorbenskomponente (Reagenz 1) dem
jeweiligen Becherglas zugeführt wurde, wird das Rührblatt in das Medium eingetaucht,
das Rührwerk eingeschaltet und die Drehzahl auf den vorgesehenen Wert eingestellt.

Die Dosierung der zweiten Adsorbenskomponente (Reagenz 2) und des Flockungshilfsmittels (Reagenz 3) erfolgt jeweils nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeiten. Die Rührerdrehzahl wird dabei für die einzelnen Versuchsphasen spezifisch angepasst. Nach Ablauf der dritten Stufe beginnt die Sedimentationsphase.

- 5 Hierzu wird das Rührwerk ausgeschaltet und die Rührblätter aus den Proben entfernt.

Nach Ablauf der Sedimentationszeit werden die in den Proben enthaltenen Feststoffe durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird in 1000 ml Bechergläsern aufgefangen und für dessen weitere Analyse (PFT-Konzentration) werden möglichst kleine Probenvolumen entnommen.

- 10 Die Rührblätter und Rührwellen des Reihenrührwerks werden nochmals gereinigt, sofern nachfolgend ein weiterer Adsorptionsschritt (Reagenz 4) mit dem Filtrat durchgeführt wird. Nach Ablauf der zweiten Sedimentationszeit wird das in der Probelösung enthaltene Sediment mittels Filtration abgetrennt und das verbleibende Filtrat wiederum analysiert.

15 Beispiel 1

a) Eingesetzte Reagenzien:

Reagenz 1: Herstellung von 50 ml Reagenzlösung 49,5 g destilliertes Wasser und 0,5 g Quab 342 (40%ige wässrige Lösung von 3-Chloro-2-hydroxy-propyldimethyldocetyl-ammoniumchlorid; Firma Quab Chemicals Inc., USA)

- 20 Reagenz 2: Pulveraktivkohle auf Basis von Steinkohle (der Firma Cornelsen Umwelttechnologie, Typ: PFT Sorb, BET 900 m²/g)

Reagenz 3: Flockungshilfsmittel (der Firma Ashland, Typ: Praestol A4030L) Herstellung einer 0,1 %igen-Flockungshilfsmittel-Dosierlösung aus 99,9 g destilliertem Wasser und 0,1 g Flockungshilfsmittel

- 25 Reagenz 4: wie Reagenz 2

b) Verfahrensschritte und Einstellungen:

Phase 1: Dosierung von Reagenz 1 jeweils 1 ml/l; Drehzahl: 200 min⁻¹;

Reaktionszeit: 30 Minuten

Phase 2: Dosierung von Reagenz 2; Drehzahl: 200 min⁻¹; Reaktionszeit: 30 Minuten

22

Ansatz-Nr.	1	2	3	4
Reagenz 2 [mg/l]	25	50	75	100

Phase 3: Dosierung von Reagenz 3 jeweils 1 ml/l; Drehzahl: zunächst 200 min⁻¹ nach 1 Minute 80 min⁻¹; Reaktionszeit: 15 Minuten

Phase 4: Sedimentation; Sedimentationszeit: 5 Minuten

Phase 5: Filtration; Filtertyp: Faltenfilter Whatman 597 ½

- 5 Phase 6: Dosierung von Reagenz 4 Dosierung von Reagenz 1 jeweils 25 ml/l; Drehzahl: 200 min⁻¹; Reaktionszeit: 30 Minuten

Phase 7: Filtration; Filtertyp: Faltenfilter Whatman 597 ½

Beispiel 2

- 10 Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1, allerdings wird als Reagenz 1 hydrolysiertes 3-Chloro-2-hydroxy-propyldimethyldocecyllammoniumchlorid (Hydrolysegrad ca. 12 mol%) eingesetzt.

Beispiel 3

Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1, allerdings wird als Reagenz 1 (1-Dodecyl)trimethylammoniumchlorid (Firma Alfa Aesar) eingesetzt.

- 15 Beispiel 4

Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1, allerdings wird als Reagenz 1 (1-Tetradecyl)trimethylammoniumchlorid (Firma Alfa Aesar) eingesetzt.

Beispiel 5 Versuch ohne erste Adsorbenskomponente

- 20 Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1; statt Reagenz 1 wird die gleiche Menge destilliertes Wasser zudosiert.

Vergleich von Beispiel 1 bis 4 und Beispiel 5

Aus dem Vergleich zeigt sich deutlich wie vorteilhaft das erfindungsgemäße Verfahren ist. In Tabelle 1 ist die nach Durchführung der Versuche 1 bis 5 im Filtrat verbliebene Restkonzentration an PFT in $\mu\text{g/L}$ angegeben (unter Konzentration [Konz.] PFTsorb = 0 sind Blindversuche angegeben):

5 Tabelle 1:

	Konzentration PFT [$\mu\text{g/L}$]				
Konz. PFTsorb [mg/L]	Beispiel 5	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
0	8,89	10,65	9,95	9,95	9,95
25	4,69	2,08	3,83	3,65	3,23
50	4,84	1,08	2,08	1,09	1,1
75	3,73	0,74	1,03	0,62	0,65
100	2,75	0,48	0,54	0,34	0,32
125	2,5				
150	1,94				
175	1,09				
200	0,78				

Figur 1 zeigt die graphische Aufbereitung der Ergebnisse der Versuchsreihen aus Tabelle 1. Die Aktivkohle ohne Zusatz der ersten Adsorbenskomponente (gestrichelte Linie ---) zeigt die schlechtesten Ergebnisse. Beispiel 1 (durchgezogene Linie) die besten. Durch Zusatz von Chloro-2-hydroxy-propyldimethyldoecylammoniumchlorid können also deutlich geringe Mengen an Adsorbens eingesetzt werden. Zwischen diesen Ergebnissen liegen Beispiel 2 (Strichpunkt-Linie -.-), Beispiel 3 (Strichpunkt-Linie -.-) und Beispiel 4 (gepunktete Linie). Figur 2 verdeutlicht diese Aussage nochmals durch Auftragung des erzielten Wirkungsgrades in Abhängigkeit vom Verhältnis von Adsorbens und PFT-Adsorptiv.

Beispiel 6 bis 10 Versuchsreihen ohne erste Adsorbenskomponente

Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 5. Statt Pulveraktivkohle wird eine andere zweite Adsorbenskomponente einer Menge von 100 mg/L verwendet. Dies ist Knochenmehl

- (pulverförmig gemahlene Rinderknochen mit einem Rohaschegehalt von 81,4% - Beispiel 6), Titandioxid (pulverförmig - Beispiel 7), granuläre Stärke "Amylofax 75" der Firma AVEBE (Beispiel 8), granuläre Stärke "Wisprofloc P" der Firma AVEBE (Beispiel 9) und granuläre Stärke "Avecat 15" der Firma AVEBE (Beispiel 10). Im Vergleich zur
- 5 Aktivkohle besitzen diese eine hydrophilere Oberflächenchemie – hierdurch resultieren kleinere Wirkungsgrade für die PFT-Adsorption.

Figur 3 zeigt die erzielten Wirkungsgrade aus den Beispielen 1 und 5 bis 10 in Abhängigkeit vom der festen Adsorbenskomponente

Beispiel 11

- 10 Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 1, allerdings wird Rohwasser mit den Inhaltsstoffen gemäß den Angaben der nachfolgenden Tabelle 2 eingesetzt. Ferner entfallen die Stufen 3, 4 und 5 und bei den Vergleichsversuchen Aktivkohle 1 und 2 auch die Stufe 1. Schließlich wurde die Adsorbenskomponente 1 in einer Menge von 22,5 mg/l und die Adsorbenskomponente 2 in einer Menge von 100 mg/l eingesetzt.
- 15 Tabelle 2 zeigt jeweils zwei zusammengehörige Spaltenpaare, bei denen die linke Spalte die Konzentration des jeweiligen PFT im Rohwasser und die rechte Spalte die durch die Adsorbenskomponenten abgetrennten Mengen dieser PFTs angibt. Man erkennt, dass durch das erfindungsgemäße Kit ein deutlich besserer Wirkungsgrad als mit reiner Aktivkohle erreicht werden kann.
- 20 Tabelle 2 (alle Werte besitzen die Einheit µg/l)

	Roh- wasser	Aktiv- kohle 1	Roh- wasser	Aktiv- kohle 2	Roh- wasser	Quab 342 + Aktivkohle 2
PFBA	0,56	0,09	0,46	0,18	0,65	0,52
PFPeA	1,6	0,81	1,4	1,01	1,9	1,86
PFHxA	2,2	1,88	2,1	2,03	3	3
PFHpA	0,4	0,39	0,43	0,43	0,48	0,48
PFOA	0,87	0,87	0,8	0,8	0,92	0,92

25

PFBS	1,00	0,90	0,96	0,96	1,1	1,1
PFHxS	6,40	6,35	4	4	7,6	7,6
PFOS	11	10,9	5,9	5,9	11	11
Summe PFTs	24,03	22,19	16,05	15,31	26,65	26,48
Wirkungsgrad		92,3 %		95,4 %		99,4 %

Aktivkohle 1 = Donau Carbon, Hydraffin P1000

Aktivkohle 2 = Pulveraktivkohle auf Basis von Steinkohle (der Firma Cornelsen

Umwelttechnologie, Typ: PFT Sorb, BET 1000 m²/g)

Beispiel 12

- 5 Die Durchführung erfolgt wie in Beispiel 11 (auch hinsichtlich der eingesetzten Mengen der Adsorbenskomponenten), allerdings wird Rohwasser mit den Inhaltsstoffen gemäß den Angaben der nachfolgenden Tabelle 3 eingesetzt. Ferner entfallen die Stufen 3, 4 und 5, bei den Vergleichsversuchen Aktivkohle 1 bis 3 zusätzlich die Stufe 1 und bei dem Versuch "TEA-Esterquat" zusätzlich die Stufe 2.
- 10 Tabelle 3 zeigt in der Spalte ganz links die Konzentration des jeweiligen PFT im Rohwasser und in den Spalten rechts daneben die durch die Adsorbenskomponenten abgetrennten Mengen dieser PFTs. Man erkennt, dass bereits durch die erste Adsorbenskomponente ohne zusätzliche feste Adsorbenskomponente fast der Wirkungsgrad erzielt wird, der auch durch das erfindungsgemäße Kit erreicht wird. Bei
- 15 Verwendung von TEA-Esterquat kann hier auf die Aktivkohle bereits deshalb verzichtet werden, weil nach Kontaktierung dieser Verbindung mit dem Rohwasser ein Ausfällen des gebildeten Addukts zu beobachten ist. Das eingesetzte TEA-Esterquat ist ein Ölsäure-basiertes Esterquat, das erhältlich ist durch dreifache Veresterung von Triethanolamin mit ungesättigten C18-Fettsäuren (auf Ölsäure-Basis) und nachfolgende Quaternisierung mit
- 20 Dimethylsulfat. Die Löslichkeit beträgt 4 mg/L (bei 20°C und pH 7,1); der Schmelzpunkt beträgt 4 °C und die Dichte 1,059 g/cm³ (bei 20 °C) Das TEA-Esterquat wird als Lösung in 2-Propanol eingesetzt.

In jedem Fall weisen beide Beispiele einen deutlich besseren Wirkungsgrad auf als er mit reiner Aktivkohle erreicht werden kann. Daneben zeigt sich, dass dieser Effekt noch stärker zu Tage tritt, wenn man nur die PFTs mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen in der Fluoralkylgruppe betrachtet.

5 Tabelle 3 (alle Werte besitzen die Einheit µg/l)

	Rohwasser	Aktivkohle 1	Aktivkohle 2	Aktivkohle 3	TEA-Esterquat	TEA-Esterquat + Aktivkohle 2
PFBA	6,9	0,5	0,5	0,7	0,8	0,9
PFPeA	16	4	4	3	4	5
PFHxA	33	6	11	4	12	12
PFHpA	5,5	2,5	4,1	1,6	4,1	3,9
PFOA	12	6,8	10,4	4,1	10,5	10,5
PFNoA	0,13	0,09	0,13	0,06	0,12	0,12
PFDeA	0,09	0,09	0,09	0,07	0,09	0,09
PFOSA	0,62	0,56	0,62	0,33	0,58	0,59
PFBS	31	13	16	7	24,5	23,6
PFHxS	170	112	150	60	160,6	160,7
PFHpS	24	21,1	23,39	16,2	23,59	23,61
PFOS	500	447	487	350	475	486
4:2 FTS	0,25	0,21	0,24	0,17	0,21	0,21
6:2 FTS	25	19,5	23,7	10	20,7	20,4
8:2 FTS	13	12,32	12,85	9,6	12,49	12,57
Summe PFTs	837,49	645,67	744,01	466,83	749,28	760,19
Wirkungsgrad		77,1 %	88,8 %	55,7 %	89,5 %	90,8 %
Summe C4-C6	282,15	155,21	205,44	84,87	222,81	222,81
Wirkungsgrad C4-C6		55,0 %	72,8 %	30,1 %	79,0 %	79,0 %

Aktivkohle 3 = Reagenz 2

PFNoA = Perfluornonansäure, PFDeA = Perfluordecansäure; PFOSA = Perfluoroctansäureamid, n:2 FTS = n:2 Fluorotelomersulfonsäure $C_nF_{2n+1}C_2H_4SO_3H$

Beispiel 13

- 5 Es wurden weitere als erste Adsorbenskomponente geeignete Verbindungen untersucht, ohne dass zusätzlich eine feste Adsorbenskomponente eingesetzt wurde. Wie im Fall des TEA-Esterquat (Beispiel 12) kann auf den Zusatz Aktivkohle bereits deshalb verzichtet werden, weil nach Kontaktierung dieser Verbindungen mit dem Rohwasser ein Ausfällen des gebildeten Addukts zu beobachten ist.
- 10 Ersetzt man das TEA-Esterquat aus Beispiel 12 unter ansonsten identischen Versuchsbedingungen durch eine Lösung von 80% Dioleoyl-ethyl-hydroxyethylmonium Methosulfat in 20% Glycol oder alternativ durch Tego Betain F 50 der Firma Evonik (das Alkylamidopropylbetain: 1-Propanaminium-3-amino-N-carboxymethyl-N,N-dimethyl-N-C₈-C₁₈ acyl-Derivat) so sind auch bei Variation der eingesetzten Rohwässer jeweils
- 15 Fällungsprodukte zu beobachten, die in Abhängigkeit von Rohwasser und erster Adsorbenskomponente unterschiedlich in Art (Flockenstruktur) und Menge waren. In jedem Fall zeigten sich visuell gut wahrnehmbare Fällungsprodukte und eine deutlich verminderte PFT-Restkonzentration in dem behandelten Rohwasser.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden mittels zumindest einer ersten Adsorbenskomponente mit folgenden Schritten
 - 5 A) Bereitstellung der ersten Adsorbenskomponente, wobei die erste Adsorbenskomponente eine chemische Verbindung ist, die eine lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, oder eine derartige Verbindung in gelöster Form enthält, wobei die hydrophile Gruppe zumindest eine kationische Gruppe enthält,
 - 10 wobei die lipophile Gruppe ausgewählt ist aus Alkylgruppen, die zumindest eine Octyleneinheit umfassen, aus Aryl-Gruppen und aus Aralkyl-Gruppen und wobei die kationische Gruppe ein Amin, ein organisch substituiertes Ammonium, ein organisch substituiertes Phosphonium oder einen Metallkomplex umfasst;
 - 15 B) Kontaktierung des kontaminierten Fluids mit der ersten Adsorbenskomponente;
 - D) Abtrennung der zumindest ersten Adsorbenskomponente mit den adsorbierten fluorierten organischen Verbindungen von dem Fluid.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
 - 20 die Abtrennung der fluorierten organischen Verbindungen aus kontaminierten Fluiden mittels eines Kits aus der ersten und einer zweiten Adsorbenskomponente erfolgt, wobei in Schritt A) zusätzlich die zweite Adsorbenskomponente bereitgestellt wird, wobei die zweite Adsorbenskomponente ein festes Adsorbens ist
 - 25 und wobei das Verfahren ferner folgenden Schritt umfasst:
 - C) Kontaktierung des Fluids mit der zweiten Adsorbenskomponente.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
 - Schritt B) und C) gleichzeitig durchgeführt werden oder, dass
 - 30 Schritt B) vor Schritt C) durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die erste Adsorbenskomponente die Formel $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder R^1-E-X besitzt,
worin
- 5 R^1 die lipophile Gruppe, E die hydrophile Gruppe, L ein Linker und X eine reaktive funktionelle Gruppe ist, die in Schritt B) und/oder Schritt C) eine chemische Reaktion mit dem Fluid eingeht oder Wasserstoffbrücken mit diesem ausbilden kann.
- 10 5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,
dadurch gekennzeichnet, dass
die reaktive Gruppe X eine, zwei oder mehrere Hydroxygruppen aufweist oder durch die Reaktion der Gruppe X mit dem Fluid eine, zwei oder mehrere Hydroxygruppen ausgebildet werden.
- 15 6. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Gruppe X ausgewählt ist aus Epoxid-Gruppen und Gruppen, die Schritt B) und/oder Schritt C) in einer S_N -Reaktion zu einer Hydroxygruppe reagieren, insbesondere 2-Chlorethanol-Gruppen, Alkyl-Sulfonat-Gruppen, Brom-Alkyl-Gruppen oder Iod-Alkylgruppen.
- 20 7. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
in der ersten Adsorbenskomponente der Formel $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder R^1-E-X zwei oder mehr Gruppen X oder X-L an die hydrophile Gruppe gebunden sind und X jeweils eine über einen Methylen-, Ethylen- oder Propylen-Linker
- 25 gebundene Ether-Gruppe, insbesondere Ethyl- oder Methyl-Ether Gruppe, ist oder dass
in der ersten Adsorbenskomponente der Formel $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder R^1-E-X zumindest eine Gruppe X oder X-L an die hydrophile Gruppe gebunden ist, die eine vicinale Diolgruppe enthält oder einen Precursor für eine durch Reaktion mit
- 30 dem Fluid in Schritt B) und/oder Schritt C) gebildete vicinale Diolgruppe enthält.

8. Verfahren nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
durch die Reaktion der reaktiven Gruppe X mit dem Fluid eine Änderung des pH-
Werts des Fluids erfolgt.
- 5 9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,
dadurch gekennzeichnet, dass
die in Schritt A) bereitgestellte zweite Adsorbenskomponente eine nichtionische
Oberfläche aufweist.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die zweite Adsorbenskomponente ausgewählt ist aus Aktivkohlen,
Aluminiumoxiden, Kieselgelen, Rußen, Zeolithen und aus faserförmigen oder
mikrokristallinen Cellulosen.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
vor Schritt D) ein Flockungshilfsmittel zugesetzt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
Schritt B) und Schritt C) in einem Rührreaktor oder unter Bedingungen, die denen
in einem Rührreaktor entsprechen, durchgeführt werden.
- 25 13. Kit zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten
Fluiden umfassend eine erste Adsorbenskomponente und eine zweite
Adsorbenskomponente, wobei
die zweite Adsorbenskomponente ein festes Adsorbens ist und
die erste Adsorbenskomponente eine chemische Verbindung ist, die eine
lipophile Gruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, oder eine derartige
Verbindung in gelöster Form enthält, wobei die hydrophile Gruppe zumindest
eine kationische Gruppe enthält, wobei die lipophile Gruppe ausgewählt ist aus
Alkylgruppen, die zumindest eine Octyleneinheit umfassen, aus Aryl-Gruppen

und aus Aralkyl-Gruppen und wobei die kationische Gruppe ein Amin, ein organisch substituiertes Ammonium, ein organisch substituiertes Phosphonium oder einen Metallkomplex umfasst und wobei ferner die erste Adsorbenskomponente insbesondere entweder in gelöster Form vorliegt oder als Flüssigkeit vorliegt.

14. Kit nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei zusätzlich zur ersten und zur zweiten Adsorbenskomponente ein Flockungshilfsmittel enthalten ist.
15. Verwendung einer Verbindung der Formeln $R^1-E-L-X$, $R^1-L-E-X$ oder der Formel R^1-E-X zur Abtrennung fluorierter organischer Verbindungen aus kontaminierten Fluiden, wobei
- R^1 eine lipophile Gruppe ist, die ausgewählt ist aus Alkylgruppen, die zumindest eine Octyleneinheit umfassen, aus Aryl-Gruppen und aus Aralkyl-Gruppen,
- E eine hydrophile Gruppe ist, die zumindest eine kationische Gruppe enthält, wobei die kationische Gruppe ein Amin, ein organisch substituiertes Ammonium, ein organisch substituiertes Phosphonium oder einen Metallkomplex umfasst,
- L ein Linker ist und
- X eine reaktive funktionelle Gruppe ist, die eine chemische Reaktion mit dem Fluid eingehen kann oder Wasserstoffbrücken mit diesem ausbilden kann.

FIG.1

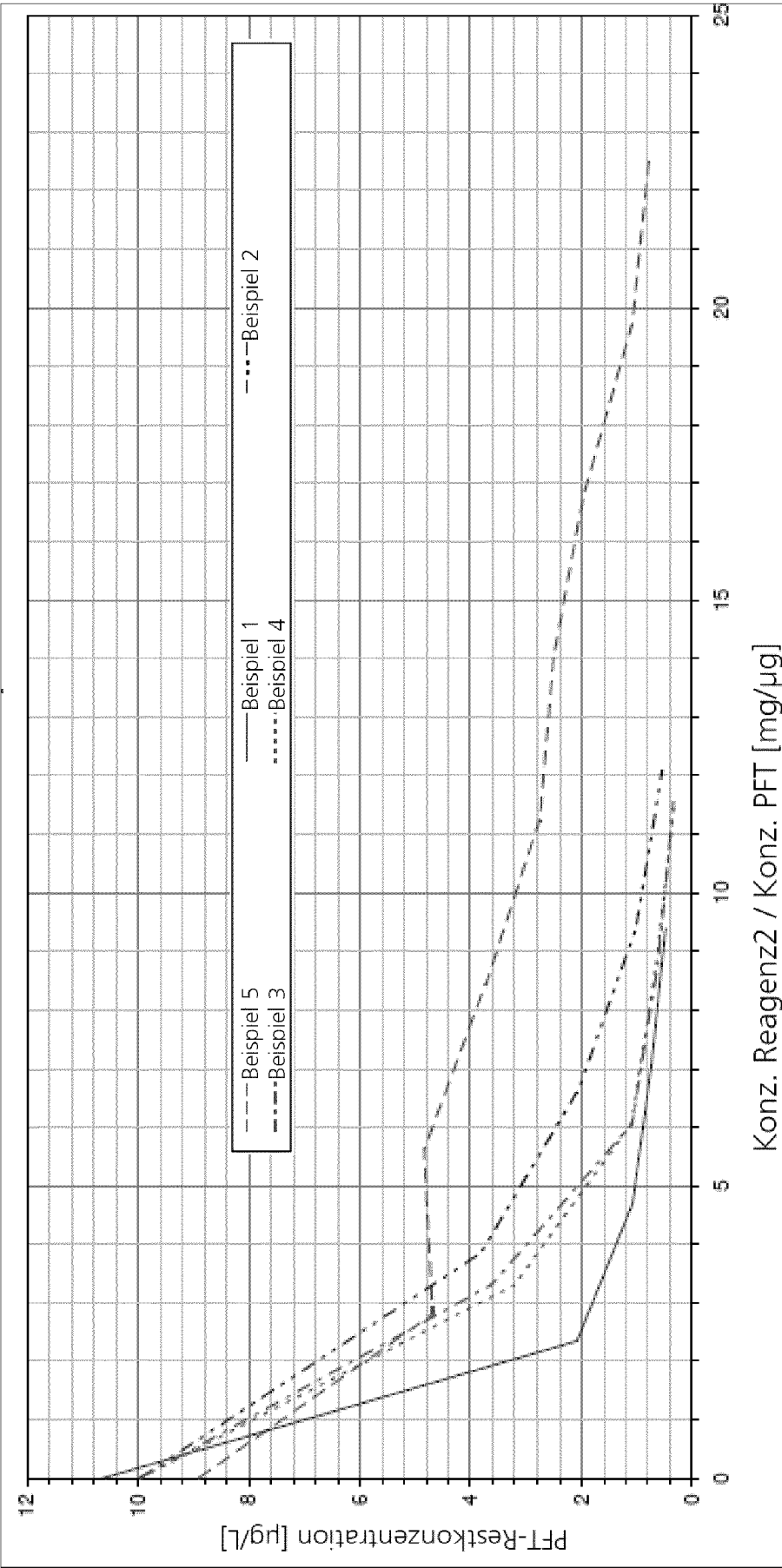


FIG. 2

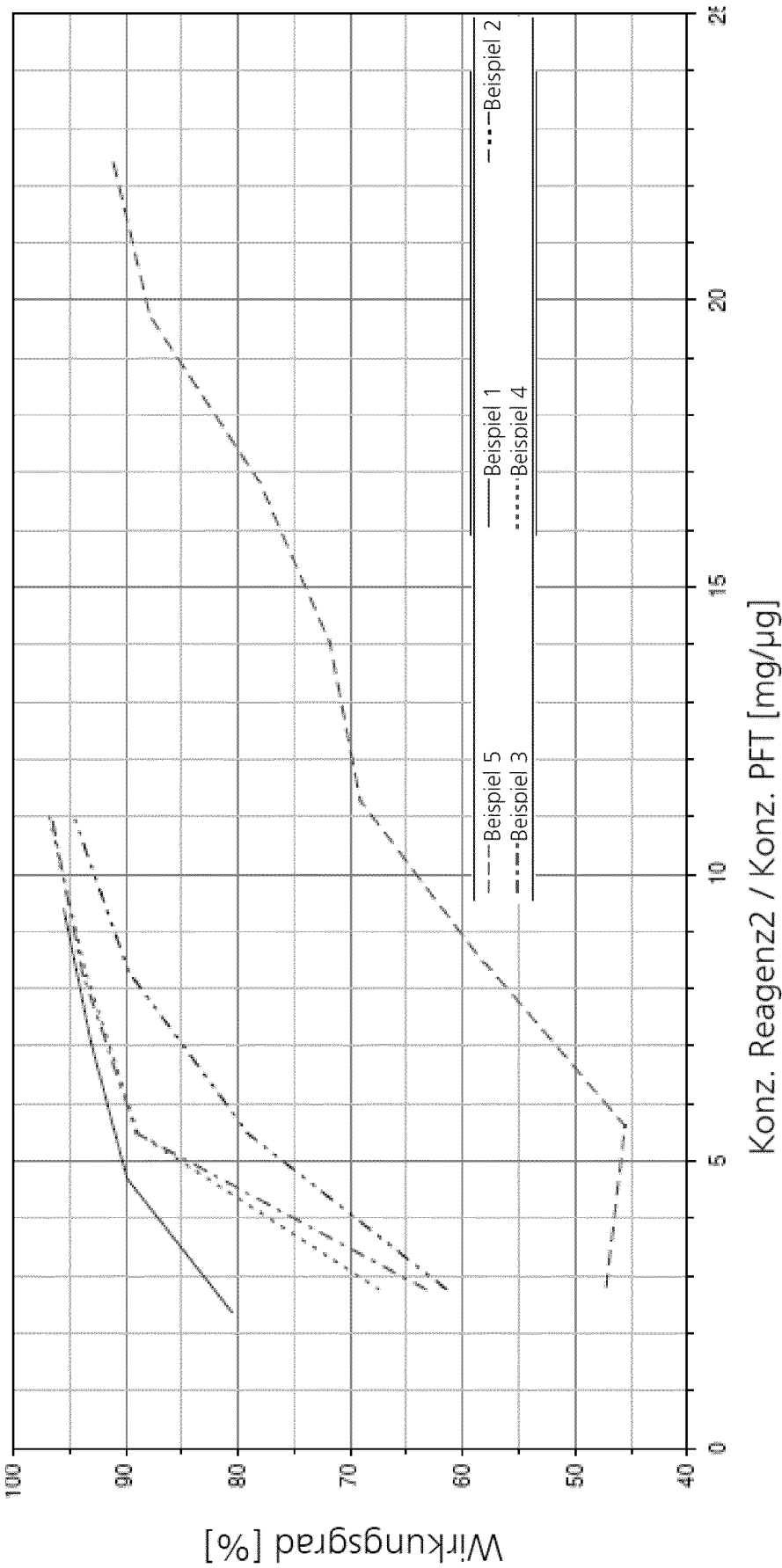
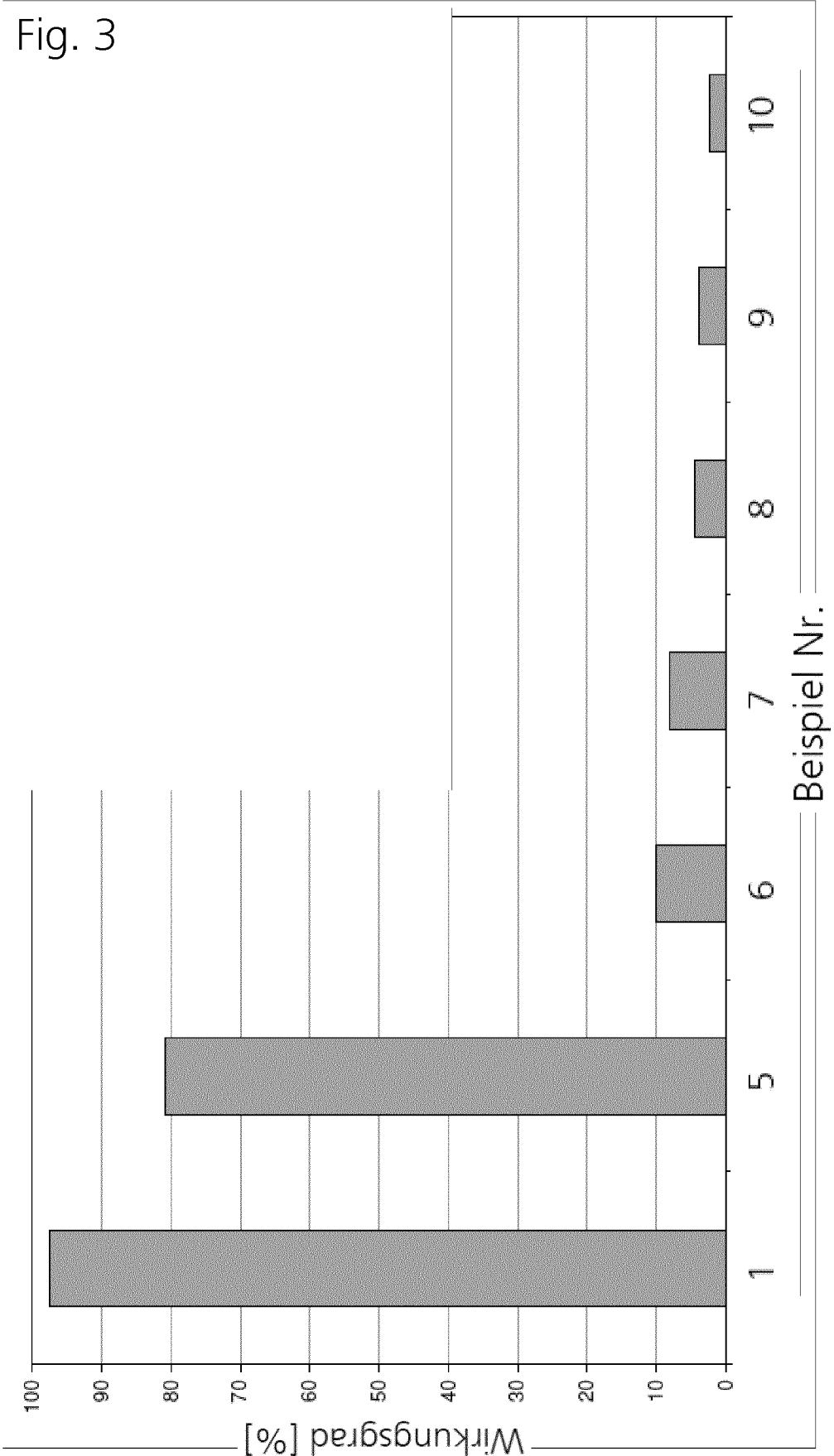


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/056761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C02F1/28
ADD. C02F101/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/069189 A1 (CRC CARE PTY LTD [AU]; KAMBALA VENKATA SUBBA RAO [AU]; NAIDU RAVENDRA) 16 June 2011 (2011-06-16) claims -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2014

Date of mailing of the international search report

12/06/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serra, Renato

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/056761

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2011069189 A1	16-06-2011	AU 2010330678 A1	05-07-2012
		US 2013023408 A1	24-01-2013
		WO 2011069189 A1	16-06-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/056761

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C02F1/28

ADD. C02F101/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C02F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/069189 A1 (CRC CARE PTY LTD [AU]; KAMBALA VENKATA SUBBA RAO [AU]; NAIDU RAVENDRA) 16. Juni 2011 (2011-06-16) Ansprüche -----	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/06/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serra, Renato

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2014/056761

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

WO 2011069189	A1	16-06-2011	AU	2010330678	A1	05-07-2012
			US	2013023408	A1	24-01-2013
			WO	2011069189	A1	16-06-2011