

PFAS-ENTFERNUNG AUS WASSER: SCHWIERIGKEITEN, MÖGLICHKEITEN UND LÖSUNGSSTRATEGIEN

PerFluSan Workshop, Karlsruhe, 18.06.2024

Dr. Marcel Riegel



PFAS-ENTFERNUNG BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

Wirksame Verfahren:

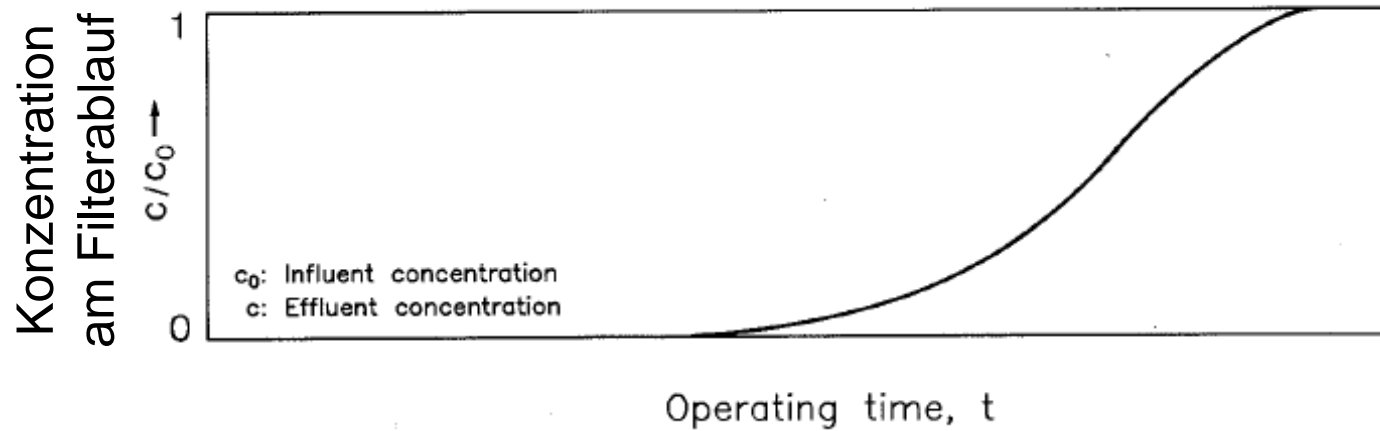
- Adsorption
 - Aktivkohle
- Filtration über dichte Membranen
 - Nanofiltration (NF)
 - Umkehrosmose (UO)

Unwirksame Verfahren:

- Uferpassage
- Belüftung
- Flockung
- Enteisenung
- Ultrafiltration
- Oxidation (O_3 , $KMnO_4$)
- Desinfektion (Cl_2 , UV)

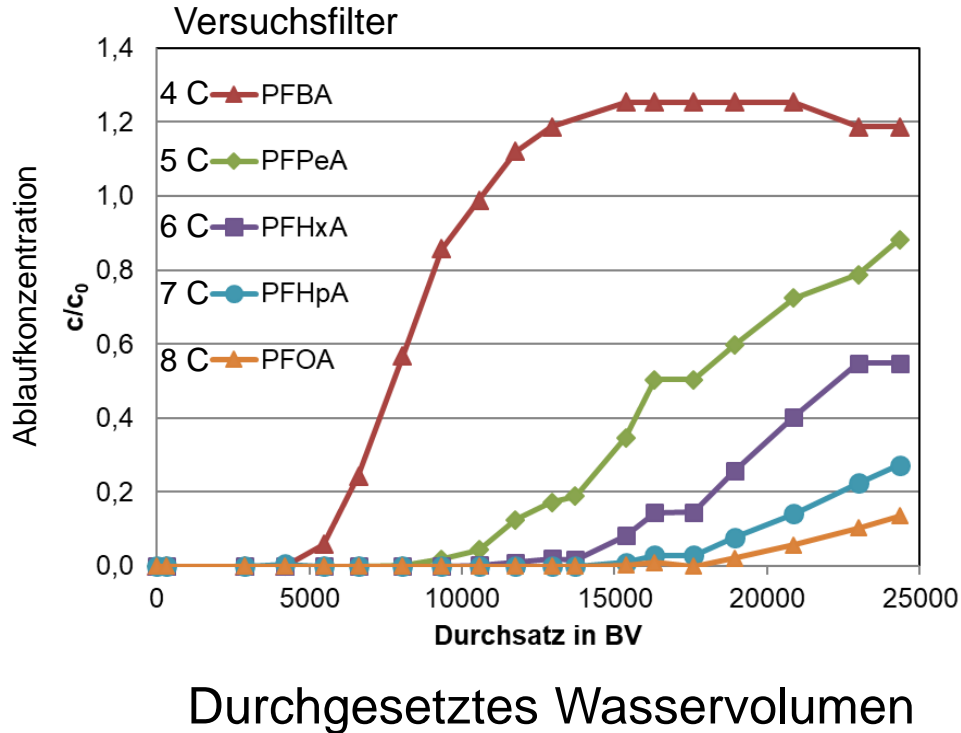
AKTIVKOHLEFILTRATION

- Rückhalteverhalten einer jeden Substanz = Durchbruchskurve



- Zeitpunkt des Konzentrationsanstieges abhängig von mehreren Faktoren, auch vom **Adsorptionsverhalten der Zielsubstanz**

PFAS: UNTERSCHIEDLICH GUT ADSORBIERBAR

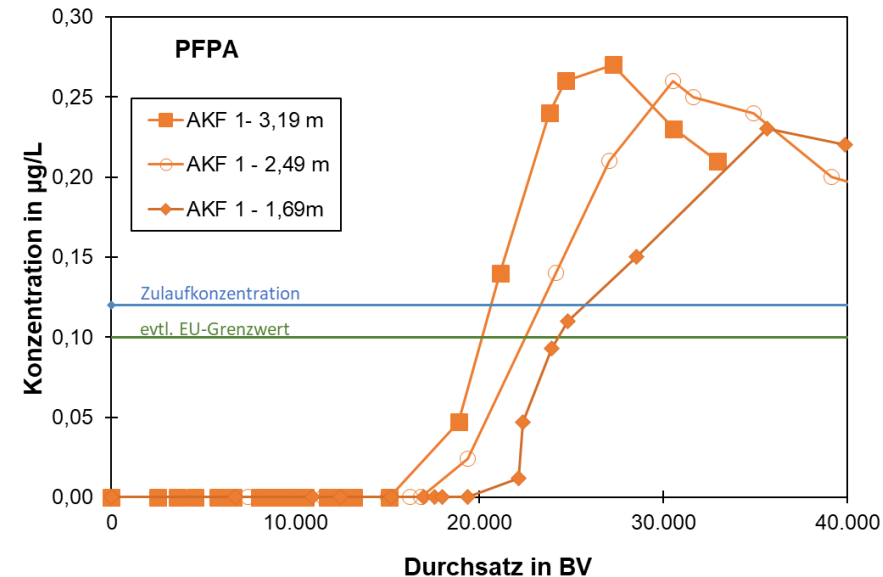
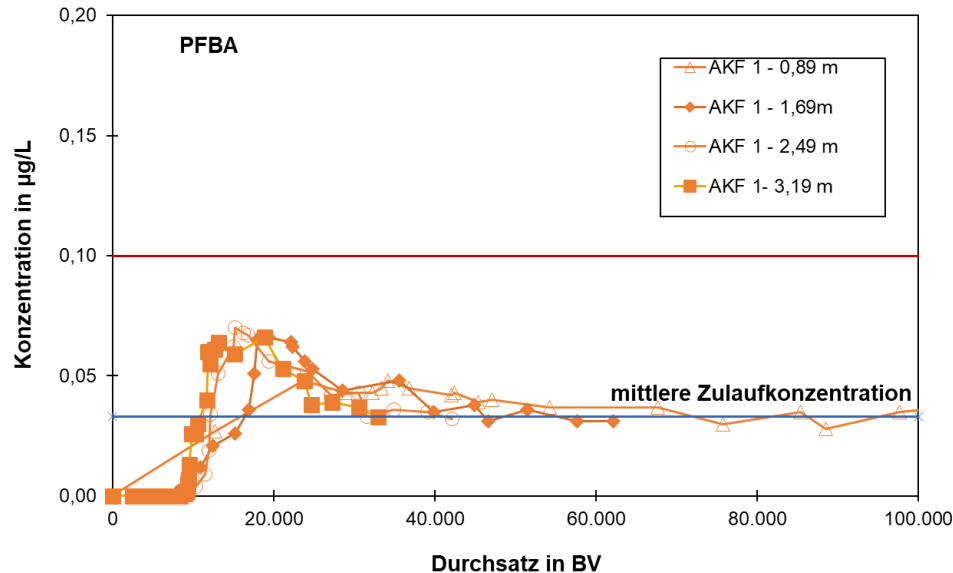


- Kurzkettige PFAS sind deutlich schlechter entfernbar
- ⇒ Falls kurzkettige PFAS entfernt werden müssen, sind häufige Aktivkohlewechsel nötig
- ⇒ Art der PFAS-Rohwasserbelastung wichtig

PROBLEM BEI KURZKETTIGEN PFAS

Neben kurzen Laufzeiten:

- **Chromatographie-Effekt** bei kurzkettigen PFAS führt zeitweise zu höheren Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf



AUSWIRKUNGEN VON GRENZWERTEN AUF DIE AUFBEREITUNG

Politische Grenzwerte \Leftrightarrow Gesundheitliche Grenzwert

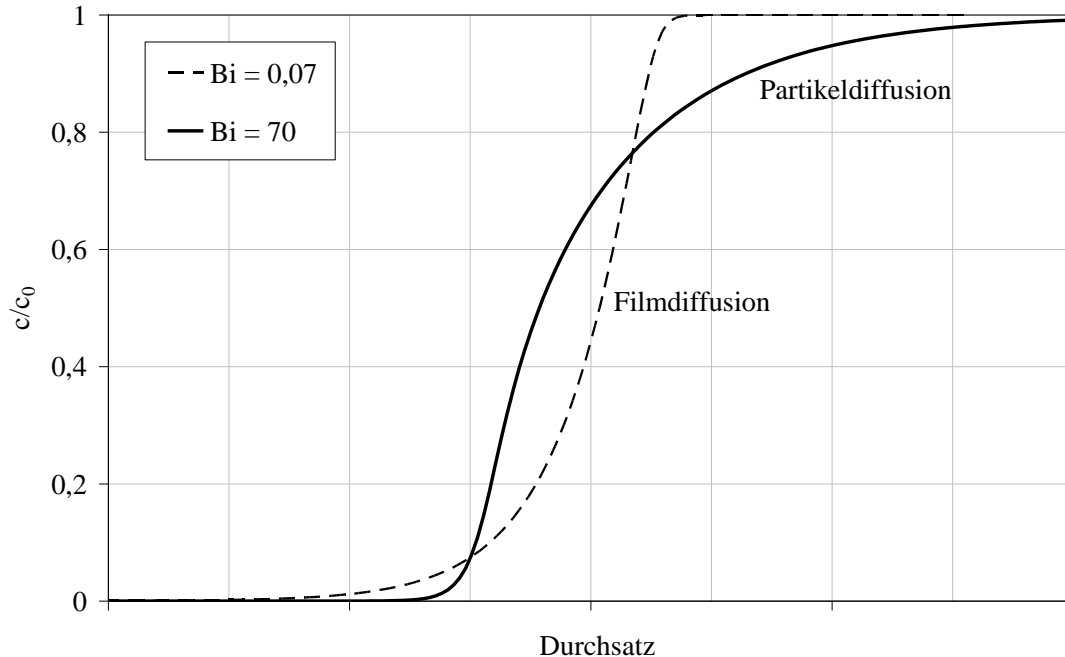
- z.B. Trinkwassergrenzwert „ Σ PFAS 20“ = 0,1 $\mu\text{g/L}$ enthält kurzkettige und langkettige PFAS

-
- Wenig gesundheitsrelevant
 - Schwer zu entfernen

- Sehr gesundheitsrelevant
- Gut adsorbierbare Substanzen

ADSORPTIONSKINETIK

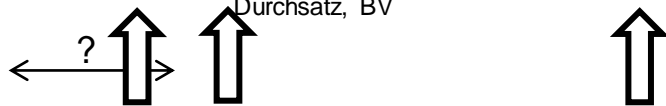
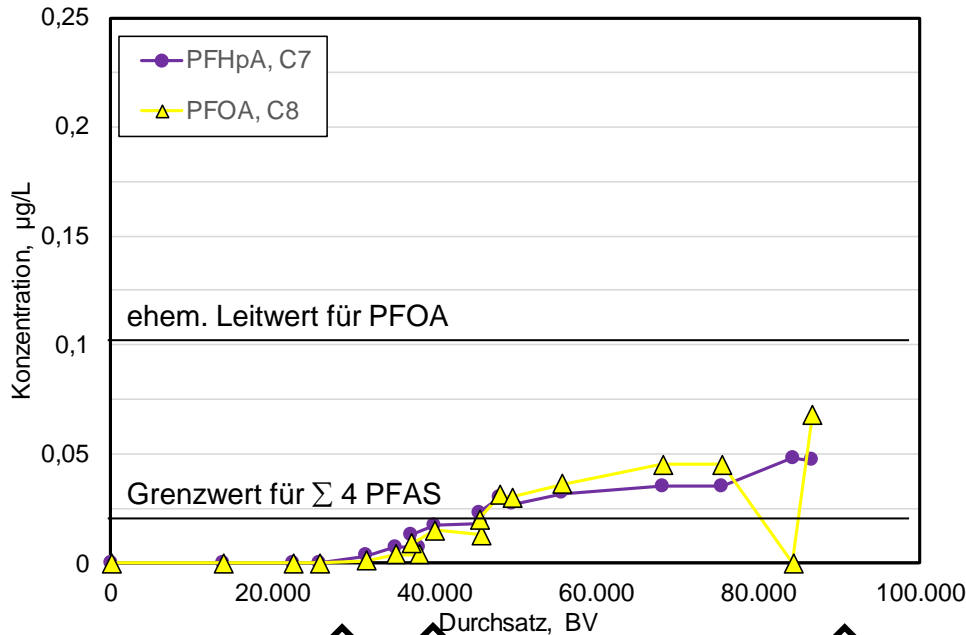
... hat Einfluss auf die Form der Durchbruchskurve



Bei **niedrigen Konzentrationen** ist die Filmdiffusion „geschwindigkeitsbestimmend“

⇒ langsamer Anstieg der Konzentrationen zu frühen Zeitpunkten

DURCHBRUCH VON GUT ADSORBIERBAREN PFAS



Wechselzeitpunkt je Grenzwert

- PFOA ist eine gut adsorbierbare Substanz
- Trotzdem „schleichender“ Durchbruch
- Laufzeit der Aktivkohle abhängig von Zielkonzentration

AUSWIRKUNGEN VON GRENZWERTEN AUF DIE AUFBEREITUNG (2)

Sehr niedrige Grenzwerte

- z.B. Trinkwassergrenzwert „ Σ PFAS 4“ = 0,02 $\mu\text{g/L}$ (= 20 ng/L)
(enthält nur langkettige PFAS)
 - Zielwert: 0,002 $\mu\text{g/L}$ (= 2 ng/L)

- Laufzeit von Aktivkohlefiltern nimmt ab
- Problem: Schlupf bei Aktivkohle / Umkehrosmose

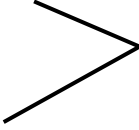
GENERELLE AUFBEREITUNGSMÖGLICHKEITEN AUS WASSER (GRUND- UND ABWASSER, ...)

Verfahrenstechnische Eingruppierung:

1. Adsorption
2. Flockung
3. Flüssig-Flüssig Trennung
4. Zerstörung

**Riegel, M., Egner, S., Sacher, S.: Review of water treatment systems for PFAS removal.
Concawe Report no. 14/20 (2020)*

1. ADSORPTION

- Aktivkohle
 - Ionenaustausch (einmalige Nutzung)
 - Andere Materialien (Modifizierte Tonerde „FluoroSorb“)
 - Materialmischungen
- 
- Höhere Kapazitäten für (viele) PFAS
 - Schnellere Kinetik
 - ⇒ kleinere Filterkessel
 - ⇒ geringere Baukosten
 - Preis

Herausforderungen:

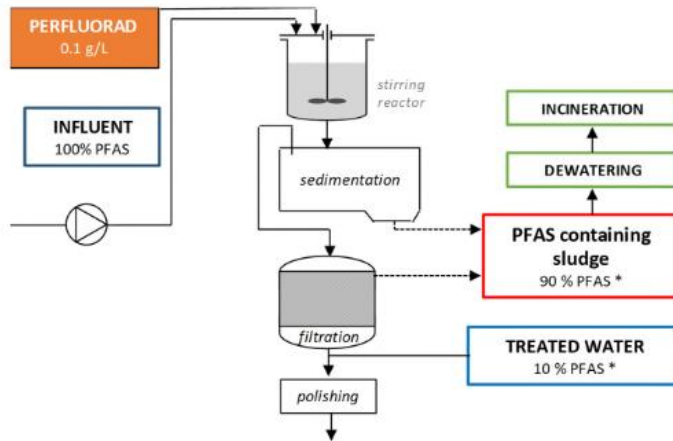
- Hohe Selektivität und Kapazität für PFAS
- Kurzkettige PFAS sind schlecht adsorbierbar
- Konkurrenz zu anderen Wasserinhaltsstoffen (DOC oder Sulfat)

- Ionenaustauscher: teurer als AK
- Mod. Tonerde: wie AK

2. FLOCKUNG

Zum Beispiel Anbieter wie:

- PerfluorAd
- InSite
- Einsatz zur Voraufbereitung
- Länge Laufzeiten von nachgeschalteten Aktivkohlefiltern



- Nur Einsatz bei der GW-Sanierung
- Flockungschemikalien nicht für Einsatz im TW geeignet
- PFAS-haltiger Flockungsschlamm
 - Deponierung
 - Verbrennung

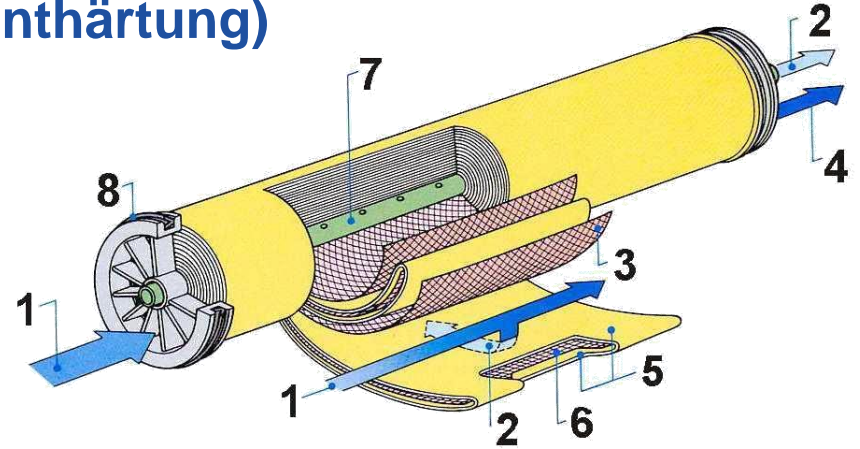
3. FLÜSSIG-FLÜSSIG-TRENNUNG

- Umkehrosmose / Nanofiltration
- Ionenaustausch (mit Regeneration)
- Aktivkohlefiltration (mit kontrollierter Desorption)
- Foam fractionation (Schaumfraktionierung)
- Destillation

AUFBEREITUNG MIT UMKERHOSMOSE

Eigentlicher Zweck: Entsalzung (Enthärtung)

- „Porendurchmesser“ ca. 0,1 nm
- Druckdifferenz: ca. 8 bar
- Rückhalt von
 - gelösten Salzen
 - nahezu allen Wasserinhaltsstoffen
- Permeat = „destilliertes“ Wasser
- = Trennverfahren
 - Permeat: frei von „allen“ Inhaltsstoffen
 - Konzentrat: beinhaltet alle Inhaltsstoffe

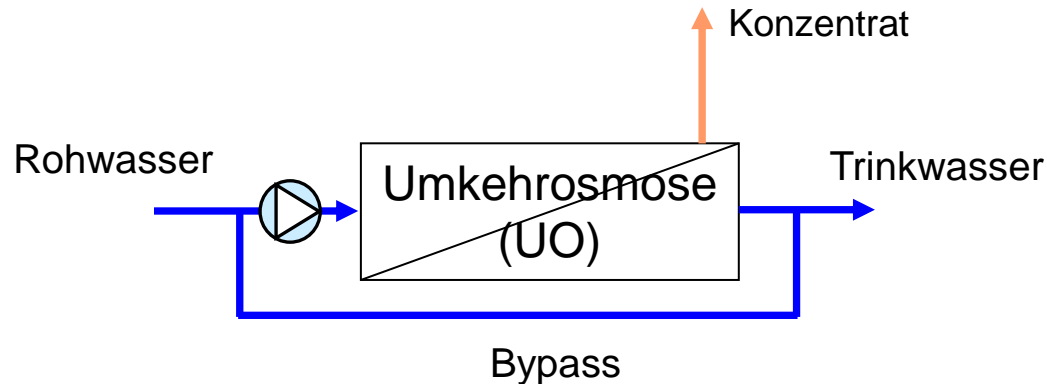


Quelle: Toray

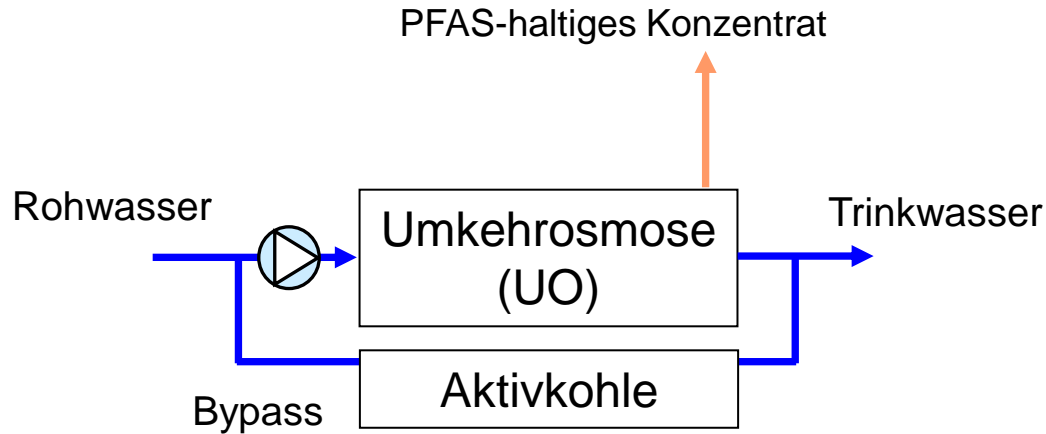


PFAS-ENTFERNUNG MIT DICHTEN MEMBRANEN

- Umkehrosmose entfernt 100 % der PFAS
- Einsatz der UO zur Enthärtung: lediglich Teilstrombehandlung
- Entfernung im Teilstrom: 0 %
- Anteil Bypass: ca. 50 %
- **Gesamtentfernung PFAS: 50 %**



ERHÖHUNG DER ENTFERNUNGSRATE

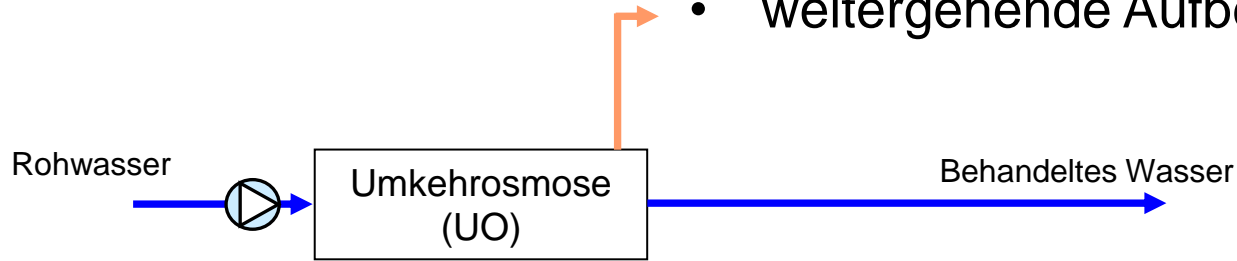


- Behandlung des Bypass' mittels Aktivkohle
- Bereits beschriebenen Problematik bei der Entfernung kurzketziger PFAS und niedriger Grenzwerte \Rightarrow kurze Laufzeiten

PROBLEM DER KONZENTRATENTSORGUNG

PFAS-haltiges Konzentrat

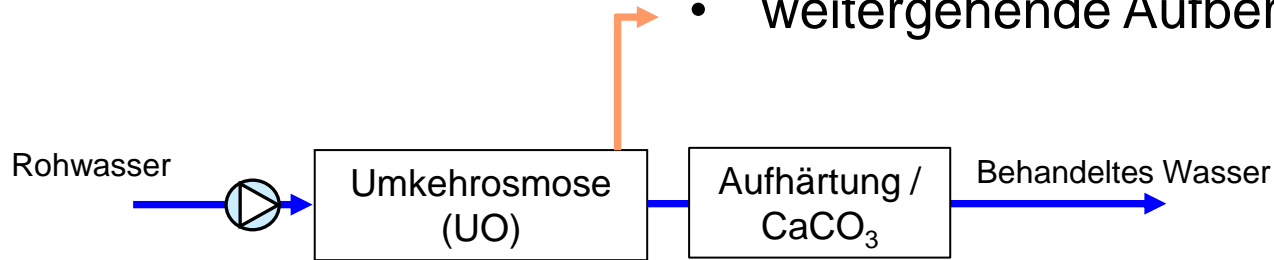
- 20 % der Rohwassermenge
- weitergehende Aufbereitung



PROBLEM DER VOLLSTROMBEHANDLUNG BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

PFAS-haltiges Konzentrat

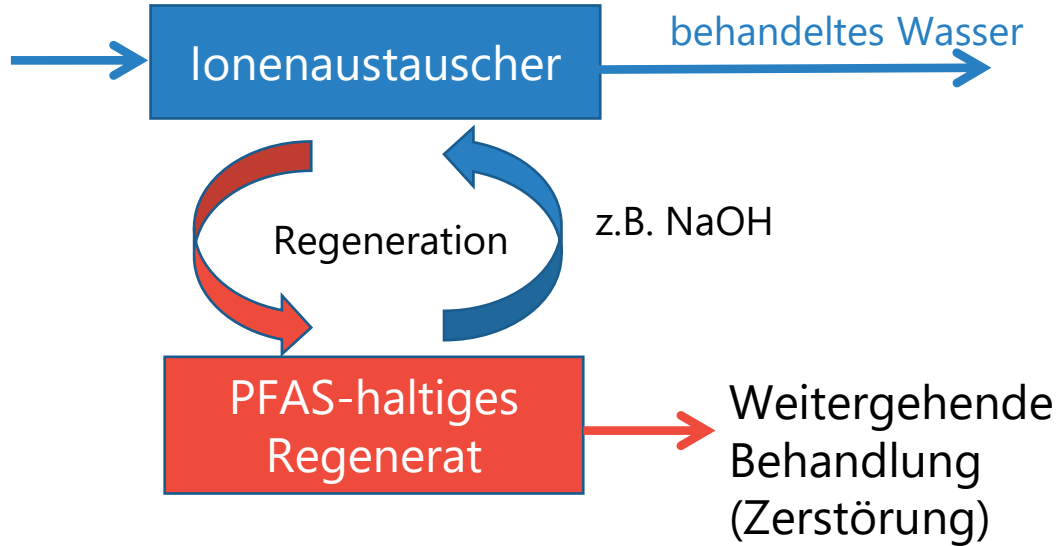
- 20 % der Rohwassermenge
- weitergehende Aufbereitung



Zusätzliche Aufbereitung zur Aufhärtung

Höhere Wasserrechte / Rohwasserbedarf (25 %)

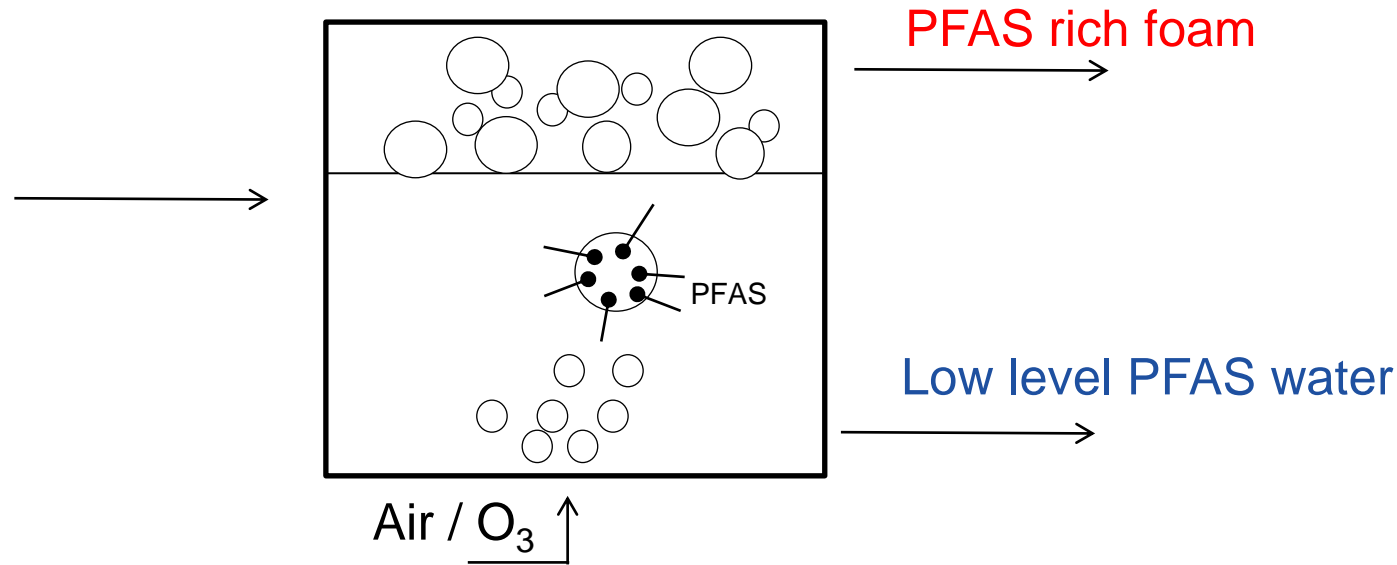
IONENAUSTAUSCHER MIT REGENERATION



Problem: Regeneration von gut adsorbierbaren (langkettigen) PFAS nur mit organischen Lösemittel möglich

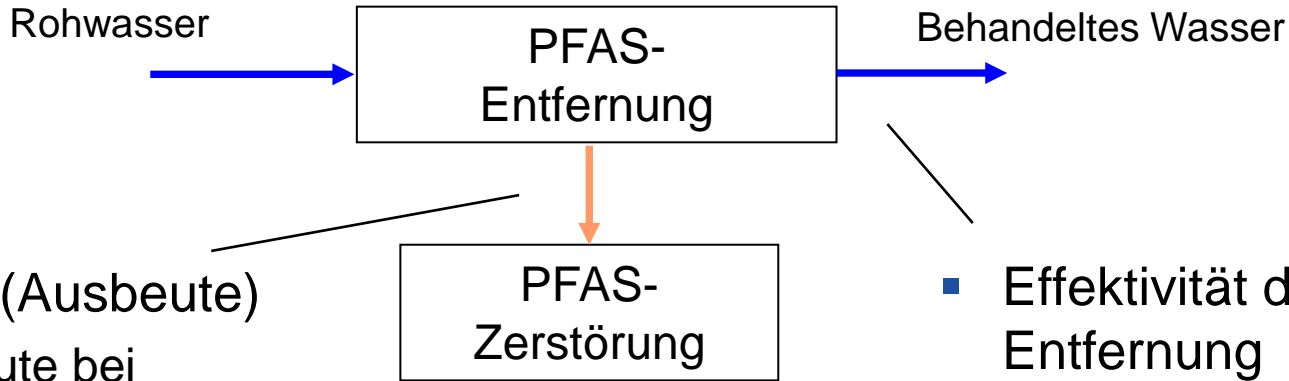


SCHAUMFRAKTIONIERUNG



- separation mechanism due to surfactant properties of PFAS
- *ex-situ* (reactor) and *in-situ* (well, only with air)
- O₃: Oxidation of precursors to PFAS

GENERELLE BETRACHTUNG BEI FLÜSSIG-FLÜSSIG-TRENNUNGEN



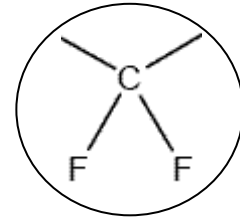
- Effizienz (Ausbeute)
 - Ausbeute bei Membranverfahren
 - ⇒ Energieaufwand für die Zerstörung

- Effektivität der PFAS-Entfernung
 - Wasserqualität, wie viel PFAS verbleiben im Wasser

4. ZERSTÖRUNG

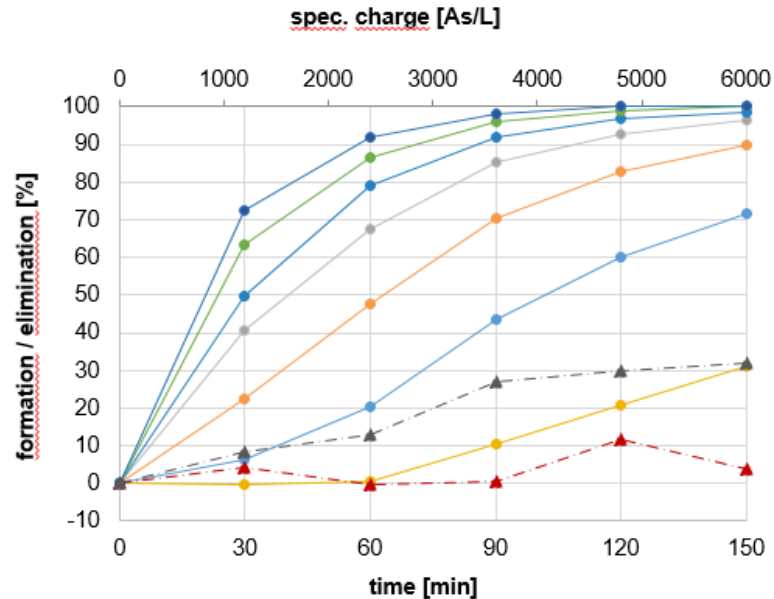
- Elektrochemischer Abbau
- Ultraschall-Behandlung
- Oxidation (AOP mit Sulfat-Radikale)
- Plasmastrahl-Behandlung
- Verbrennung

- Hohe Energiekosten
- Vorherige Aufkonzentrierung (FFT)
- Nebenprodukte



- C-F-Bindung:
sehr stabil

ELEKTROCHEMISCHE OXIDATION

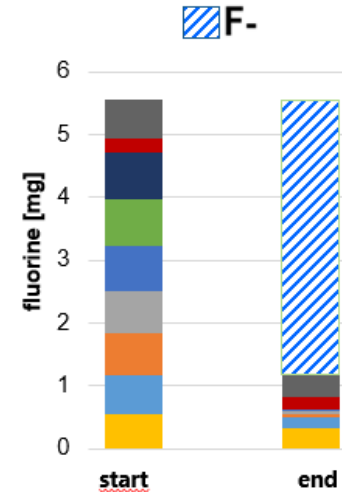


scale: 10 L

cond. soft drinking water $\kappa \approx 600 \mu\text{S}/\text{cm}$

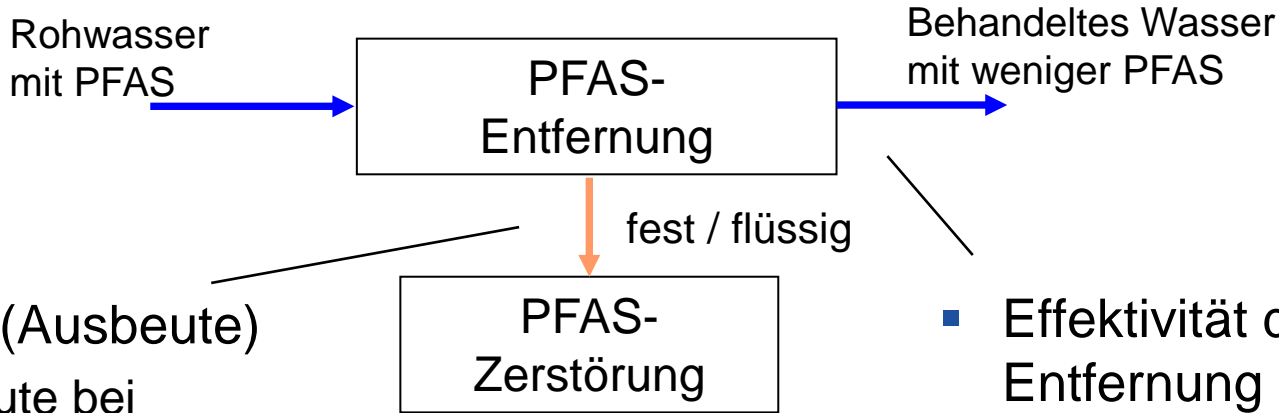
$I = 1.5 \text{ A}$

initial PFAS conc.: 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ each



© L. Stelmaszyk & B. Behrendt-Fryda, Symposium on PFAS, Rastatt, 12.-13.06.2024

ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG DER PFAS-ENTFERNUNG



- Effizienz (Ausbeute)
 - Ausbeute bei Membranverfahren
 - Laufzeit bei Adsorptionsverfahren
- ⇒ Energieaufwand für die Zerstörung

- Effektivität der PFAS-Entfernung
 - Wasserqualität, wie viel PFAS verbleiben im Wasser



Dr.-Ing. Marcel Riegel
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe
0721 9678-132
marcel.riegel@tzw.de
