

Untersuchung einer Verfahrenskombination aus Aktivkohlefiltration und Anionenaustausch zur Entfernung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen in der Trinkwasseraufbereitung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Lukas Lesmeister

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2025

Erstgutachter: Prof. Dr. Harald Horn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Lutz Ahrens



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Zunächst gilt mein Dank der Europäischen Union für die Finanzierung des Forschungsvorhabens „ZeroPM: Zero pollution of Persistent, Mobile substances“ im Rahmen des Horizon 2020-Programms (Fördernummer 101036756).

Ebenso danke ich dem TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser für die Möglichkeit, die exzellente technische Ausstattung zu nutzen sowie für die Herstellung wichtiger Kontakte – ohne beides wäre die Anfertigung dieser Dissertation nicht möglich gewesen.

Zur Fertigstellung dieser Arbeit, innerhalb von fast genau drei Jahren, haben viele Menschen beigetragen, denen ich an dieser Stelle herzlich danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Harald Horn. Nicht nur nahm er mich bereitwillig als externen Doktoranden an, sondern leistete auch kontinuierlich wertvolle fachliche sowie geistig-moralische Unterstützung. Seine Forschungsexpertise, sein stetiges Interesse sowie seine motivierende Art halfen mir, den roten Faden dieses Projekts beizubehalten, das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren und gaben Anstoß für eine gemeinsame Veröffentlichung.

Zudem gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Lutz Ahrens für sein Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu übernehmen.

Bei Herrn Dr.-Ing. Marcel Riegel bedanke ich mich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe tiefer in das Thema der Trinkwasseraufbereitung einzutauchen und im Rahmen dieser Dissertation eine spannende Kombination verschiedener Adsorptionsverfahren untersuchen zu können. Besonders danke ich ihm für seinen fachlichen Rat und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Auch Dr.-Ing. Brigitte Haist-Gulde danke ich für ihren wertvollen fachlichen Rat und für das Korrekturlesen, insbesondere in der kritischen Phase zum Abschluss der Arbeit.

Für die Unterstützung im Labor danke ich Michael Merklinger und Luzie Rötter für die PFAS-Analysen, Matthias Weber vom Engler-Bunte-Institut des KIT für die LC-OCD-Analysen sowie Sibylla Nordwig-Kraus und Ralph Schäfer für die Unterstützung bei der Material- und Probenvorbereitung und der gelungenen Arbeit im Schichtwechsel zusammen mit mir an längeren Tagen. Eure Expertise bei zahlreichen versuchstechnischen Detailfragen war für mich besonders wertvoll – die Zusammenarbeit mit euch habe ich sehr genossen.

Das Gleiche gilt für Julian Schmid, Thomas Gronki und Manuel Sauter. Danke für eure Erfahrung und praktischen Tipps für Säulenversuchsanlagen, die viele Arbeiten erst ermöglicht haben. Julian, Dein Einsatz für die Pilotanlage im Wasserwerk war essenziell – danke Dir dafür.

Mein Dank gilt auch Alexander Heck, Caroline Bartels und Dennis Silbernagel, deren Analysen wasserchemischer Parameter wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Eure stetige Bereitschaft zur Übernahme von Analysen weiß ich sehr zu schätzen.

Des Weiteren danke ich meinen ehemaligen studentischen Mitarbeitern und Masteranden Alina Schlosser, Robin Jakobi und Marc Tubée für ihre engagierten

Vorarbeiten und die Unterstützung bei praktischen Laborarbeiten. Die Arbeit mit euch hat nicht nur Früchte getragen, sondern auch Spaß gemacht.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Stadtwerke Rastatt GmbH für die Möglichkeit zur Pilotierung des Hybridverfahrens im Wasserwerk Rauental. Besonderer Dank gilt hier Dominic Bühler und Aurelio Bühler für ihre Unterstützung bei den Probenahmen.

Dr. Sarah E. Hale danke ich für das Teilen ihrer wissenschaftlichen Expertise während des Projekts und ihrer Beteiligung am gemeinsamen wissenschaftlichen Paper.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie für die stetige Unterstützung und ihr Verständnis für meine eingeschränkte Verfügbarkeit in den vergangenen Jahren. Besonderer Dank gilt meiner Frau Annika – für ihre Geduld und die Bereitschaft, den ein oder anderen gemeinsamen Plan in dieser Zeit zurückzustellen.

Zusammenfassung

Dissertation

Untersuchung einer Verfahrenskombination aus Aktivkohlefiltration und Anionenaustausch zur Entfernung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen in der Trinkwasseraufbereitung

Von Lukas Lesmeister

Die vorliegende Arbeit untersuchte ein innovatives Hybridverfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) bzw. Perfluoralkylsäuren (PFAA) in der Trinkwasseraufbereitung. Das Verfahren kombiniert granuliert Aktivkohle (GAC) mit einem regenerierbaren Anionenaustauscherharz (AER), um die Effizienz, Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit der Aufbereitung zu verbessern. Ziel war die Entwicklung einer praxistauglichen Alternative zur alleinstehenden GAC-Filtration, deren Einsatz zunehmend durch strengere Grenzwerte (Σ PFAS-20 und Σ PFAS-4) limitiert ist.

Zur Auswahl geeigneter AER wurden zunächst Schüttel- und Säulenversuche im Labor durchgeführt. Anschließend erfolgten weiterführende Untersuchungen zur Prozesscharakterisierung und Anwendungslimitierung. Schließlich wurde das Hybridverfahren im Pilotmaßstab in einem Wasserwerk getestet und weiterentwickelt.

Polystyrol-basierte AER zeigten die höchste PFAA-Adsorptionskapazität, die sich mit Länge und Anzahl der Alkylreste in funktionellen AER-Gruppen verstärkte: PFAS-spezifische AER > stark basische Typ I & II AER > schwach basische AER. Gleichzeitig stieg die Regenerierbarkeit in umgekehrter Reihenfolge, was auf einen entscheidenden Einfluss hydrophober Wechselwirkungen hindeutete. PFAS-spezifische AER konnten ohne organisches Lösungsmittel nicht erfolgreich regeneriert werden und eigneten sich deshalb nicht als nachgeschaltetes AER für die in-situ-Anwendung im Wasserwerk. Rein schwach basische AER mit tertiären Amingruppen erreichten hingegen beispielsweise für Perfluorpentansäure Regenerationsausbeuten von ≥ 95 % bei Einsatz von Natronlauge (NaOH) und stellten den vielversprechendsten Kompromiss dar. Dieser Kompromiss zwischen Adsorptions- und Desorptionsperformance beschränkte allerdings die Auswahl geeigneter AER für die Verfahrenskombination.

Die Adsorptionskapazität schwach basischer AER wurde durch anorganische Anionen (v. a. Sulfat) und organischen Kohlenstoff stärker verringert als bei anderen AER, wodurch die Anwendbarkeit des Verfahrens in salz- oder organikhaltigem Wasser (z. B. Membrankonzentrat, Abwasser) eingeschränkt ist. Für die Prozesssteuerung erwies sich die Einstellung der Leerbettkontaktzeit (EBCT) – z. B. Verbreiterung der Durchbruchkurve bei geringerer EBCT – als nützliches Werkzeug, um das aufbereitete Volumen bis zur Grenzwertüberschreitung zu kontrollieren. Für die Pilotanlage ergab eine Simulation, dass dieses durch EBCT-Verringerung von 6 auf 1,5 Minuten um 22–26 % erhöht werden kann, mit Verbesserung der Effizienz bzw. des Flüssig-Flüssig-Trennfaktors ($\geq 99,5$ %) und potenzieller Senkung von Investitionskosten.

Im Pilotversuch konnte ein Langzeitbetrieb (≥ 63 000 Bettvolumen, BV) ohne Grenzwertüberschreitung (PFAS-20) nur mit einem rein schwach basischen AER und NaOH-

basierter Regeneration realisiert werden. Der Betrieb mit einem Typ-II-AER und salzbasierter Regeneration wurde nach 37 670 BV aufgrund unzureichender Performance abgebrochen. Die besten Regenerationsausbeuten, P_{Des} , (Wiederfindung der adsorbierten PFAA-Masse im Regenerat) wurden mit einer linearen NaOH-Regeneration (≥ 20 BV 0,1 M NaOH bei 5 BV/h) erzielt, wobei nahezu 100 % für Perfluorbutansäure und -pentansäure erreicht wurden. Längerkettige PFAA zeigten hingegen eine niedrigere Desorption (z.B. $P_{Des} \leq 38$ % für Perfluorooctansäure). Organisches Fouling konnte durch regelmäßige Regeneration verzögert ($P_{Des} > 50$ % für organisches Material), aber nicht vollständig verhindert werden. Kombiniert mit der unvollständigen Desorption längerkettiger PFAA kann dies langfristig zu Kapazitätsverlust führen (in der bisherigen Betriebszeit nicht festgestellt). Der Anlagenbetrieb sollte deshalb fortgesetzt werden, vorzugsweise mit höherem spezifischem Durchsatz, um schneller aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

Die Simulation spezifischer Aufbereitungskosten ergab, dass das Hybridverfahren wirtschaftlicher als eine alleinige GAC-Filtration ($\leq 0,053$ €/m³) sein kann, sofern das AER mindestens 520 000 BV behandelt, bevor es ausgetauscht werden muss. Die GAC-Filterstandzeit würde sich dabei um den Faktor 3–4 verlängern. Ein PFAS-spezifisches AER ist als alleinstehender Filter nicht praktikabel, könnte aber als vorgeschaltete Stufe die spezifischen Kosten senken und die Langlebigkeit des nachgeschalteten AER erhöhen. Weitere Optimierungen, wie eine effizientere Regeneration, alternative Adsorbentien und die Anpassung an verschiedene Standortbedingungen, könnten die Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des Verfahrens weiter steigern.

Somit zeigt die Arbeit, welche AER für die untersuchte Prozesskombination infrage kommen und dass das Hybridverfahren aus GAC und schwach basischem AER durch weitere Optimierung eine vielversprechende, nachhaltige und kosteneffiziente Alternative zur alleinigen GAC-Filtration darstellen könnte. Des Weiteren werden prozesslimitierende Faktoren aufgezeigt. Die gewonnenen Erkenntnisse können eine Grundlage für zukünftige Versuche und großtechnische Anwendungen liefern.

KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Abstract

Dissertation

Testing a process combination of activated carbon filtration and anion exchange for the removal of per- and polyfluorinated alkyl substances in drinking water treatment

by Lukas Lesmeister

The present thesis investigated an innovative hybrid process for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), specifically perfluoroalkyl acids (PFAA), in drinking water treatment. The process combines an upstream granular activated carbon (GAC) filtration with a downstream treatment by a regenerable anion exchange resin (AER) to enhance treatment efficiency, cost-effectiveness, and sustainability. The goal was to develop a practical alternative to standalone GAC filtration, which is increasingly constrained by stricter regulatory limits (Σ PFAS-20 and Σ PFAS-4).

Initially, batch and column tests were conducted in the laboratory to select suitable AER. This was followed by detailed investigations into process characterization and application limitations. Finally, the hybrid process was tested and improved at pilot scale in a waterworks.

Polystyrene-based AER exhibited the highest PFAA adsorption, which increased with the length and number of alkyl moieties in functional AER groups: PFAS-specific AER > strongly basic Type I & II AER > weakly basic AER. However, regenerability of the resins followed the opposite trend, indicating a critical influence of hydrophobic interactions. PFAS-specific AER could not be effectively regenerated without organic solvents and were therefore unsuitable as downstream AER for an in-situ application in waterworks. In contrast, purely weakly basic AER with tertiary amine groups achieved regeneration yields of, e.g., $\geq 95\%$ for perfluoropentanoic acid when using sodium hydroxide (NaOH) and represented the most promising compromise. However, this compromise between adsorption and desorption performance limited the selection of suitable AER for the process combination.

The adsorption capacity of weakly basic AER decreased more strongly in the presence of inorganic anions (especially sulphate) and organic carbon than that of other AER types, restricting the applicability of the process in saline and organic-rich water (e.g., membrane concentrate, wastewater). For process control, adjusting the empty bed contact time (EBCT) – e.g., widening of the breakthrough curve at lower EBCT – proved to be a useful tool to control the treated volume before regulatory limits are exceeded. A simulation for the pilot plant suggested that reducing the EBCT from 6 to 1.5 minutes could increase the treated volume by 22–26 %, improving efficiency or the liquid-liquid separation factor ($\geq 99.5\%$), and lowering investment costs.

In pilot-scale testing, long-term operation ($\geq 63,000$ bed volumes, BV) without exceeding the PFAS-20 limit was only achieved with a purely weakly basic AER and NaOH-based regeneration. Operation with a type II AER and salt-based regeneration was terminated after 37,670 BV due to insufficient performance. The best regeneration yields, P_{Des} , (recovery of the adsorbed PFAA mass in the regenerate) were obtained with a linear

NaOH-based regeneration process (≥ 20 BV of 0.1 M NaOH at 5 BV/h), reaching nearly 100 % for perfluorobutanoic and perfluoropentanoic acid. However, for longer-chain PFAA, desorption was lower (e.g., ≤ 38 % for perfluorooctanoic acid). Organic fouling could be delayed by regular regeneration ($P_{Des} > 50$ % of organic compounds) but was not completely prevented. Combined with the incomplete desorption of longer-chain PFAA, this could lead to long-term capacity loss, although no such decline was observed during the study period. Therefore, continuing operation of the plant is recommended, preferably with a higher specific throughput, to obtain conclusive results more quickly.

Cost simulations indicated that the hybrid process could be more cost-effective than standalone GAC filtration (≤ 0.053 €/m³) if the AER treats at least 520,000 BV before replacement. These conditions can extend the GAC operating time by a factor of 3–4. PFAS-specific AER are not a viable option for standalone filters but could be used as a pre-treatment stage to reduce specific costs and extend the lifespan of the downstream AER. Further optimizations, such as more efficient regeneration, alternative adsorbents, and adaptation to various site-specific conditions, could further improve the economic and environmental sustainability of the process.

The present thesis thus demonstrates which AERs are suitable for the investigated process combination, and that the hybrid process of GAC and weakly basic AER could represent a promising, sustainable and cost-efficient alternative to GAC filtration alone through further optimization. Furthermore, the identification of process-limiting factors is a key finding. The knowledge gained can provide a foundation for future studies and technical-scale applications.

Inhaltsverzeichnis

	Danksagung.....	i
	Zusammenfassung	iii
	Abstract	v
	Inhaltsverzeichnis	vii
	Tabellenverzeichnis	x
	Abbildungsverzeichnis	xi
1	Einleitung.....	1
1.1	PFAS in der Trinkwasseraufbereitung.....	1
1.2	Gesetzliche Regelungen für PFAS im Trinkwasser.....	3
1.3	Forschungslücke	4
1.4	Verfahrenskombination als Lösungsansatz.....	5
1.5	Forschungsfragen	6
2	Allgemeine Grundlagen	7
2.1	Anionenaustausch und AER	7
2.2	Sorption von PFAA.....	8
2.3	Verfahrenstechnische Beschreibung der Sorption	9
2.3.1	Adsorptionsgleichgewicht.....	9
2.3.2	Kinetik	10
2.4	Durchbruchverhalten	13
3	Allgemeine experimentelle Angaben und Datenauswertung	15
3.1	Aktivkohlen.....	15
3.2	Anionenaustauscherharze	16
3.3	Verwendete PFAA.....	17
3.4	Analysemethoden	18
3.4.1	PFAS-Analyse mit HPLC-MS/MS.....	18
3.4.2	Anorganische Anionen mit Ionenchromatographie.....	19
3.4.3	Organischer Kohlenstoff.....	19
3.4.4	Spektraler Absorptionskoeffizient.....	19
3.4.5	Leitfähigkeit und pH-Wert.....	20
3.5	Datenauswertung und Darstellungen	20
4	Auswahl geeigneter Anionenaustauscherharze.....	21
4.1	Motivation.....	21
4.2	Experimentelles.....	21
4.2.1	Schüttelversuche.....	22
4.2.1.1	Schüttelversuche zur Adsorption	22
4.2.1.2	Schüttelversuche zur Desorption	23

4.2.2	Säulenexperimente	23
4.2.2.1	Adsorption und Regeneration mit 45 mL Schüttvolumen	24
4.2.2.2	Mehrfache Adsorption und Regeneration mit 70 mL Schüttvolumen	25
4.3	PFAA-Adsorption an AER mit verschiedenen Eigenschaften	25
4.4	Regeneration	30
4.4.1	Regeneration von AER mit verschiedenen Eigenschaften	30
4.4.2	Variation der Ionenstärke und Gegenionen bei der Regeneration	33
4.5	Beladung und Regeneration in mehreren Zyklen	35
4.6	Schlussfolgerungen	37
5	Potenzielle Limitierungen und weitergehende Prozesscharakterisierung	39
5.1	Motivation	39
5.1.1	Anorganische Anionen	39
5.1.2	Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe	40
5.1.3	EBCT und v_F	41
5.1.4	Strömungsverhalten in der Schüttung	42
5.2	Experimentelles	42
5.2.1	Versuche zum Einfluss anorganischer Anionen	42
5.2.1.1	Durchführung der Schüttelversuche	42
5.2.1.2	Berechnungen	44
5.2.1.3	Datenevaluierung	45
5.2.2	Schüttelversuche zum Einfluss von NOM	45
5.2.3	Säulenversuche zum Einfluss der EBCT	46
5.2.4	Säulenversuche zum Einfluss der Filtergeschwindigkeit	47
5.2.5	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	48
5.3	Anorganische Anionen	49
5.3.1	Separater Einfluss einzelner Anionen	49
5.3.2	Summierter Einfluss mehrerer Anionen	50
5.3.3	Einfluss der funktionellen AER-Gruppe	51
5.3.4	Korrelationen	52
5.4	Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe	53
5.5	Einfluss der EBCT	56
5.6	Einfluss der Filtergeschwindigkeit	57
5.7	Strömungsverhalten in der Schüttung	58
5.7.1	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Biot-Zahlen	58
5.7.2	Einfluss auf die Form der Durchbruchskurve	60
5.8	Schlussfolgerungen	60
6	Verfahrensevaluierung im Pilotmaßstab	62
6.1	Motivation	62

6.2	Experimentelles.....	63
6.2.1	Untersuchungsstandort Rastatt-Rauental	63
6.2.2	Pilotanlage	64
6.2.2.1	Aufbau der Anlage	64
6.2.2.2	Regelbetrieb.....	65
6.2.2.3	Regenerationen	65
6.2.3	Ermittlung der Effektivität und Aufbereitungseffizienz	66
6.2.4	Ermittlung spezifischer Aufbereitungskosten	66
6.3	Effektivität der Verfahrenskombination.....	68
6.3.1	Rückhalt von PFAS-4 und PFAS-20	68
6.3.1.1	Filterstufe 1	68
6.3.1.2	Filterstufe 2	71
6.3.2	Regeneration von A111	74
6.3.2.1	Massenbilanzen	74
6.3.2.2	Lineare Regenerationen.....	77
6.3.2.3	Verschleppung und Nachspülen	79
6.4	Effizienz der Verfahrenskombination.....	80
6.5	Spezifische Aufbereitungskosten	82
6.6	Schlussfolgerungen.....	86
7	Fazit.....	88
	Literaturverzeichnis	92
	Appendizes	104
	A.1 Ergänzungen zu Kapitel 1	108
	A.2 Ergänzungen zu Kapitel 2.....	109
	A.3 Ergänzungen zu Kapitel 3.....	110
	A.4 Ergänzungen zu Kapitel 4.....	116
	A.5 Ergänzungen zu Kapitel 5.....	120
	A.6 Ergänzungen zu Kapitel 6.....	134
	A.7 Abkürzungen und Symbole	141
	A.8 Glossar	147

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Angaben zu verwendeten Aktivkohlen.....	15
Tabelle 3-2:	Eigenschaften der verwendeten Anionenaustauscherharze... 16	
Tabelle 3-3:	Dosierte und in dieser Arbeit primär untersuchte PFAA.	18
Tabelle 4-1:	Kriterien für Selektivität und Effektivität von AER.	21
Tabelle 4-2:	Eigenschaften ausgewählter AER in Versuchen mit 45 mL Schüttvolumen.....	24
Tabelle 4-3:	Log D-Werte für ausgewählte Monomere von AER-Gruppen.	29
Tabelle 4-4:	Regenerationsausbeuten (%) grenzwertrelevanter PFAA in 70-mL-Säule (M600).....	37
Tabelle 5-1:	Chlorid- und Sulfatkonzentrationen, Ladungsäquivalente und elektr. Leitfähigkeit in Versuchsgruppen der Schüttelversuche zum Einfluss anorganischer Anionen.....	43
Tabelle 5-2:	Säulenspezifische Betriebsparameter in Versuchen zur EBCT.	47
Tabelle 5-3:	Säulenspezifische Betriebsparameter in Versuchen zur Filtergeschwindigkeit.	47
Tabelle 5-4:	DOC-Konzentrationen, NOM-Beladungen und SAK ₂₅₄ in verschiedenen Versuchsansätzen mit/ohne AER zu Versuchsbeginn und nach Gleichgewichtseinstellung.	53
Tabelle 5-5:	Stoffspezifische Parameter zur Berechnung der Biot-Zahlen (Mediane).	58
Tabelle 5-6:	Biot-Zahlen für Säule 4 im Versuch zur Filtergeschwindigkeit (Abschnitt 5.6).	59
Tabelle 6-1:	Wasserchem. Parameter und PFAS im Rohwasser des Wasserwerks Rauental.....	63
Tabelle 6-2:	Soll-Werte für Filterdimensionierungs- und Betriebsparameter in Pilotanlage.....	65
Tabelle 6-3:	Spezifische Kosten in Filterstufe 1.....	70
Tabelle 6-4:	Kritische Durchsätze, V_{krit} , und Filterstandzeiten, t_{krit} , in Szenarien 1–3.	83
Tabelle 6-5:	Kritische Durchsätze, V_{krit} , und Filterstandzeiten, t_{krit} , in Szenarien 1, 4 und 5.....	84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Vorgeschlagene Verfahrenskombination zur PFAS-Entfernung aus belastetem Rohwasser in der Trinkwasseraufbereitung.....	5
Abbildung 2-1:	Wechselwirkungen zwischen einem stark basischen (PFAS-spezifischen) PS basierten AER und PFOA.	9
Abbildung 2-2:	Stofftransportprofile bei getroffenen Annahmen zur Berechnung der Biotzahl Bis.	12
Abbildung 4-1:	Schema des Versuchsaufbaus für Säulenexperimente.	24
Abbildung 4-2:	Adsorbierte Massenanteile (% der Gesamtmasse) von PFCA und PFSA in Schüttelversuchen durch repräsentative stark und schwach basische AER mit verschiedenen Eigenschaften.....	26
Abbildung 4-3:	Durchbruchskurven untersuchter PFAA in Säulenversuchen mit 45 mL Schüttvolumen verschiedener AER.	27
Abbildung 4-4:	Korrelation des am primären Amin-AER XS141000 adsorbierten PFCA-Massenanteils mit log D bei pH 7,4 im Schüttelversuch.	29
Abbildung 4-5:	Regenerationsausbeuten in Prozent der adsorbierten PFAA-Masse in Säulenversuchen mit vier unterschiedlichen AER und 1 M NaOH als Regenerationsmittel.	30
Abbildung 4-6:	Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit ausgewählten AER in bestimmter Form (Gegenion) bei der Adsorption und bei Verwendung von nitrat- und hydroxidbasierten Regenerationsmitteln.....	31
Abbildung 4-7:	Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit MP62 WS in SO ₄ -Form und M600 in Cl-Form und bei Verwendung unterschiedlicher Nitrat- und Hydroxidkonzentrationen als Regenerationsmittel.	34
Abbildung 4-8:	Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit MP62 WS in fB-Form und M600 in Cl-Form bei Verwendung unterschiedlicher Nitratsalze und Hydroxide als Regenerationsmittel.	35
Abbildung 4-9:	Zyklische Beladung und Regeneration von MonoPlus M600 in 70-mL-Säule für PFBA (CF ₃), PFPeA (CF ₄) und TFMS (CF ₁) und Regeneration mit 1 M NaNO ₃	36
Abbildung 5-1:	Relative PFAA-Gleichgewichtskonzentrationen, γ/γ_0 , bei verschiedenen anorganischen Anionenkonzentrationen, $c_{Anorg.Anion}$, in der Lösung unter Verwendung drei verschiedener AER.	49
Abbildung 5-2:	Regression simulierter Gleichgewichtsbeladungen, q_{GG} , verschiedener PFAA gegen die Chlorid/Sulfat-Konzentration in der Lösung bei Verwendung drei unterschiedlicher AER.....	52
Abbildung 5-3:	Relatives DOC-Signal des IR-Detektors in den unbehandelten Proben, den mit AER (A111, M600, PSR2Plus) behandelten Ansätzen und deren Differenz (Adsorption).	54

Abbildung 5-4:	Gleichgewichtskurven (Freundlich) für die Adsorption von CF1–3 PFCA an drei verschiedene AER in demineralisiertem Wasser und Wasser mit 5 mg/L DOC.....	55
Abbildung 5-5:	Durchbruchskurven von PFPrA und PFBA in Filtersäulen mit A111 bei Variation der EBCT und konstanter Filtergeschwindigkeit.	56
Abbildung 5-6:	Durchbruchskurven von PFPrA und PFBA in Filtersäulen bei Variation der Filtergeschwindigkeit und konstanter EBCT.	58
Abbildung 6-1:	Grundfließschema der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental.	64
Abbildung 6-2:	Lebenszyklen im Hybridprozess.	66
Abbildung 6-3:	Durchbruchskurven grenzwertrelevanter PFAA und PFAS-20 in Filtern der Pilotanlage mit Steinkohle, Kokosnussschalenkohle und PSR2Plus.	69
Abbildung 6-4:	Konzentrationsverlauf im Zulauf (GAC-Ablauf) und Ablauf grenzwertrelevanter PFAA im M600-Pilotfilter.	72
Abbildung 6-5:	Konzentrationsverlauf im Zulauf (GAC-Ablauf) und Ablauf grenzwertrelevanter PFAA im A111-Pilotfilter.....	74
Abbildung 6-6:	Massenbilanzen bei einzelnen Regenerationen von A111 mit NaOH-Lösung.....	75
Abbildung 6-7:	Massenbilanz über den gesamten Versuchszeitraum und Anteile einzelner Regenerationen in der A111-Säule.	76
Abbildung 6-8:	Konzentrationen von PFAA, SAK und pH im Verlauf der 13. (Juni) und 14. (September) Regeneration im Regenerat von A111.	78
Abbildung 6-9:	PFCA-Konzentrationen, SAK ₂₅₄ und pH nach Inbetriebnahme nach Regeneration von A111 im Juni und September.....	79
Abbildung 6-10:	Simulation der Auswirkungen einer EBCT-Reduktion in der A111-Pilotfiltersäule ausgehend von 6 min (reale Kurve) anhand von Labordaten.....	81
Abbildung 6-11:	Spezifische Kosten des Hybridprozesses aus AER- und GAC-Filtration, inklusive anteiliger Kosten von GAC und AER, verglichen mit GAC im Einzelbetrieb.	83
Abbildung 6-12:	Spezifische Kosten der Verfahrenskombination aus PSR2Plus und A111 in Abhängigkeit unterschiedlicher Durchbruchskriterien (BV ₁₀ oder BV ₅₀ von PFHpA oder PFOA) in Filterstufe 1 und dem aufbereiteten Volumen.	85

1 Einleitung

1.1 PFAS in der Trinkwasseraufbereitung

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen sind aliphatische* Substanzen mit Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen und mindestens einer perfluorierten Methyl- ($-\text{CF}_3$) oder Methylengruppe ($-\text{CF}_2-$) (OECD 2021), welche in dieser Definition mehrere tausend Einzelstrukturen umfassen (EPA 2024). Vertreter dieser Chemikalien werden aufgrund günstiger zweckdienlicher Eigenschaften, wie beispielsweise Amphiphilie*, in zahlreichen industriellen und kommerziellen Produkten eingesetzt (Gaines 2023). Aufgrund ihrer hohen biochemischen Stabilität (Kissa 2001; Snitsiriwat et al. 2022) akkumulieren sie jedoch in der Umwelt und wurden bereits global in verschiedenen Kompartimenten nachgewiesen (Kärman et al. 2011; Lee und Mabury 2014; Rahman et al. 2014; Duan et al. 2020; Lesmeister et al. 2021; Guckert et al. 2023). Kontaminationsquellen für PFAS in Trinkwasserressourcen* umfassen insbesondere industrielle Abwässer und Abfälle, beispielsweise aus der Papier- und Galvanikindustrie, Deponiesickerwässer und die Verwendung von Löschschäumen (Buck et al. 2011; Gaines 2023). Anlass zur Sorge besteht nicht nur aufgrund ihrer Persistenz (Cousins et al. 2019; Cousins et al. 2020), sondern auch durch die Mobilität in der Umwelt sowie Human- und Umwelttoxizität einiger weit verbreiteter Vertreter (EFSA 2020; Behnisch et al. 2021; OECD 2022). Diese Eigenschaften machen eine Aufbereitung von kontaminiertem zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwassers unabdingbar.

Die Entfernung von PFAS in der Trinkwasseraufbereitung stellt allerdings eine erhebliche Herausforderung dar. Daten mehrerer großtechnischer Anlagen zeigen, dass durch die meisten Trinkwasseraufbereitungsverfahren (z. B. Koagulation, Flockung, Sedimentation, Mehrschicht- und Biofiltration, Oxidation, UV-Bestrahlung, Niederdruckmembrane) keine wesentliche Entfernung dieser Schadstoffe stattfindet (Appleman et al. 2014; Rahman et al. 2014). Als Methode der Wahl hat sich stattdessen die Filtration über granulierte Aktivkohle (GAC) etabliert. Hierbei werden PFAS durch Adsorption* aus dem Wasser entfernt und auf der GAC angereichert, bis die angestrebten Zielvorgaben im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können (Sontheimer et al. 1988; Bertanza et al. 2020). Die beladene Aktivkohle wird dann entweder thermisch reaktiviert und erneut genutzt oder verbrannt. In beiden Fällen werden PFAS durch die thermische Behandlung bei ausreichend hohen Temperaturen (700–1000 °C) zerstört (Watanabe et al. 2016). GAC-Filtration kann bei der Entfernung hydrophober* PFAS mit längerer Alkylkette wirksam sein, ist aber bei hydrophileren* PFAS mit

* Im Glossar (A.8) aufgeführte Wörter sind bei Erstnennung im Text mit * markiert.

kürzerer Alkylkette nicht gut geeignet (Ross et al. 2018; Bertanza et al. 2020). Zusätzlich stellen Anionenaustauscherharze (AER) vielversprechende Adsorbenzien dar. Anionenaustausch ist in der industriellen Ab- und Grundwasserbehandlung für gängige Wasserverunreinigungen wie Sulfat, Chromat, Nitrat, Chlorid und Perchlorat bereits etabliert (Ross et al. 2018) und wird effektiv zur PFAS-Entfernung in der Grundwassersanierung eingesetzt (Dixit et al. 2021c; Ellis et al. 2022). Da die vom Umweltbundesamt (UBA) herausgegebene Positivliste für zugelassene Materialien in der Trinkwasseraufbereitung (§-20-Liste) jedoch noch kein geeignetes Harz zur PFAS-Behandlung aufführt, stehen AER zur PFAS-Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland bisher nicht zur Verfügung (UBA 2023). Hinzu kommt, dass AER teurer sind als GAC und die Aufbereitungseffizienz bei Substanzen mit kürzerer Alkylkette ebenfalls schwächer ist als für Langkettige (Boyer et al. 2021b; Riegel et al. 2023). Außerdem können sie im Gegensatz zur GAC nicht thermisch reaktiviert werden, sondern müssen nach ihrem Einsatz verbrannt oder mittels flüssiger Regenerationsmittel regeneriert werden (Vakili et al. 2024). Das entstehende hochbelastete Regenerat muss dann zusätzlich aufbereitet werden (Dixit et al. 2021c).

Weitere Forschungsarbeiten untersuchten zusätzlich Adsorbenzien wie Pflanzenkohle (Militao et al. 2023), cyclodextrin-basierte Adsorber (Wang et al. 2024), amorphes Aluminiumhydroxid, (organisch modifizierte) Tonminerale (Mukhopadhyay et al. 2021; Das et al. 2013; Medina et al. 2022; Szabo et al. 2017) oder organisches Hydrogel (Ateia et al. 2019a). Diese Adsorbenzien weisen meist dieselbe Beschränkung in Bezug auf Substanzen mit kürzerer Alkylkette auf und wurden in der Praxis noch nicht untersucht. Die Filtration über dichte Membranen, wie Umkehrosmose, stellt eine Alternative zu Adsorptionsverfahren dar und ermöglicht eine effektive Entfernung von PFAS mit längerer und kürzerer Alkylkette (Ross et al. 2018). Nachteile sind jedoch das hochbelastete Konzentrat (ca. 20 %) sowie die zusätzlich erforderliche Rohwassermenge (in der Regel resultieren nur 80 % Permeat). Die Betriebskosten sind dabei vergleichsweise hoch (Riegel et al. 2020).

Zerstörungsmethoden, wie Elektrooxidation (Fang et al. 2023; Saleh et al. 2024), Plasmabehandlung (Jiang et al. 2022) und Ultraschall (Fuller et al. 2024), welche PFAS tatsächlich vernichten und somit dauerhaft aus der Umwelt entfernen, erweisen sich bisher als alleinstehende Verfahren als zu ineffizient für die in Wasserwerken anfallenden Volumenströme. Deshalb erfordern sie eine vorherige Anreicherung auf einem Feststoff oder in einem kleineren Volumen.

Bestehende Verfahren stoßen folglich in ihrer derzeitigen Form an ihre technischen und wirtschaftlichen Grenzen. Dieses Problem wird durch neue niedrigere Grenzwerte für einige PFAS in der Trinkwasseraufbereitung weiter verschärft und macht den Bedarf an innovativen Lösungsansätzen zur Entfernung dieser persistenten Schadstoffe deutlich.

1.2 Gesetzliche Regelungen für PFAS im Trinkwasser

Das gestiegene Bewusstsein über die ubiquitäre Umweltpräsenz von PFAS, ihre Persistenz, Mobilität und Toxizität brachte in den letzten Jahren neue Vorschriften und verschärfte Grenzwerte mit sich. So veröffentlichte die Europäische Union (EU) am 23. Dezember 2020 eine Neufassung der europäischen Trinkwasserrichtlinie (EU 2020/2184), die erstmals auch Grenzwerte („Parameterwerte“) für PFAS enthält. In diesem Fall sind diese primär nicht toxikologisch bedingt, sondern dadurch, dass persistente „Ewigkeitschemikalien“ in der Umwelt unerwünscht sind. „PFAS gesamt“ schreibt für die Summe aller PFAS eine Konzentration von 0,50 µg/L vor, „Summe der PFAS“ für alle 20 in Anhang III Teil B Nummer 3 genannten Stoffe eine Summenkonzentration von 0,10 µg/L. Weiterhin muss einer der genannten Parameter in den einzelnen Mitgliedsstaaten ab 2026 eingehalten werden, sofern technische Leitlinien für die Überwachung dieses Parameters ausgearbeitet sind. Aufgrund fehlender Leitlinien zu „PFAS gesamt“, wurde bisher nur „Summe der PFAS“ in nationale Gesetzgebung integriert. Die novellierte deutsche Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2023) enthält diesen in Form des Grenzwerts „Summe PFAS-20“ (nachfolgend PFAS-20). Zusätzlich führte die TrinkwV als „Summe PFAS-4“ (nachfolgend PFAS-4) einen weiteren Grenzwert ein, der vier von der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) besonders kritisch bewertete Substanzen umfasst (EFSA 2020) und eine maximale Summenkonzentration von 0,020 µg/L erlaubt (einzuhalten ab 1.2028).

Sowohl PFAS-20 als auch PFAS-4 umfassen ausschließlich die PFAS-Unterklasse der Perfluoralkylsäuren (PFAA), welche die terminalen Abbauprodukte* von PFAS darstellen (ITRC 2020). Neben vereinzelten Befunden anderer PFAS wurden bisher hauptsächlich PFAA in Trinkwasserressourcen, wie Grund- und Oberflächenwasser, nachgewiesen (Lesmeister et al. 2019; Xu et al. 2021; Neuwald et al. 2022). Die Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) definiert PFAA als langkettig*, wenn Perfluorcarbonsäuren (PFCA) sieben oder mehr perfluorierte Kohlenstoffatome (CF) enthalten und wenn Perfluorsulfonsäuren (PFSA) sechs oder mehr CF enthalten (OECD 2021). PFAA mit weniger CF gelten als kurzkettig*. Jüngere Studien definierten außerdem PFAA mit weniger als 3 CF als ultra-kurzkettig* (Ateia et al. 2019b; Chow et al. 2022; Neuwald et al. 2022). Während sich PFAS-4 der TrinkwV 2023 ausschließlich auf die vier langkettigen PFAA Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bezieht, schließt PFAS-20 PFCA mit 3–12 CF und PFSA mit 4–13 CF mit ein. Folglich enthält PFAS-20 sowohl langkettige als auch kurzkettige PFAA.

Die neue Grenzwertsetzung bedeutet vor allem für kurzkettige PFAA eine drastische Zielwertverringerung im Vergleich zu den zuvor auf Empfehlung des UBA angewendeten Trinkwasser-Leitwerten (LW) und Gesundheitlichen Orientierungswerten (GOW) (UBA 2017). Während z. B. der Zielwert für PFOA mit 7 CF

für sich allein durch PFAS-4 fünffach verringert wird (von 100 ng/L auf 20 ng/L), stellt PFAS-20 für z. B. Perfluorbutansäure (PFBA) mit 3 CF, ohne Berücksichtigung einer Aufsummierung mit Konzentrationen weiterer Substanzen, eine hundertfache Verringerung dar (von 10 µg/L auf 0,1 µg/L) (Tabelle A 1).

In GAC-Filtern können langkettige PFAA, wie PFOA und PFOS – abhängig von der Wasserbeschaffenheit – über spezifische Durchsätze zwischen 45 000 und 90 000 Bettvolumen (BV) ausreichend entfernt werden, was unter typischen Betriebsbedingungen im Wasserwerk, bei angenommenem 24-h-Betrieb, Filterstandzeiten von mehr als 1,5 Jahren ermöglicht (Appleman et al. 2014; Bertanza et al. 2020; Haist-Gulde et al. 2021). In diesem Fall resultieren akzeptable Betriebsmittelkosten. Kurzkettige PFAA brechen bereits bei vergleichsweise geringen Konzentrationen nach weniger als 20 000 BV durch, was Laufzeiten von maximal einem halben Jahr entspricht (Appleman et al. 2014; Bertanza et al. 2020; Haist-Gulde et al. 2021; Riegel et al. 2023). Bei der Anwendung der vergleichsweise hohen LW bzw. GOW für kurzkettige PFAA kann davon ausgegangen werden, dass diese bei der Überwachung von GAC-Filtern zur PFAS-Entfernung in den meisten Fällen eine untergeordnete Rolle spielten. Stattdessen stellten die Ablaufkonzentrationen langkettiger PFAA das maßgebliche Kriterium für die Laufzeit von GAC-Filtern dar. Mit Einführung des PFAS-20-Grenzwerts resultieren bei Anwesenheit kurzkettiger PFAA somit kürzere Filterlaufzeiten. Am Beispiel des Wasserwerks Rauental bei Rastatt wurde gezeigt, dass die Bewertung nach den neuen Grenzwerten, verglichen mit den früheren Bewertungskriterien, in eine Laufzeitverkürzung von 50–80 % resultiert. Daraus ist erkennbar, dass die GAC-Filtration in Fällen mit höheren Konzentrationen von PFBA und Perfluorpentansäure (PFPeA) aufgrund sehr kurzer Filterlaufzeiten unwirtschaftlich werden könnte (Haist-Gulde et al. 2021). Um die Aufbereitungseffizienz der im Hinblick auf den von der EU geforderten Wert für PFAS-20 zu steigern, ist insbesondere eine bessere Entfernung kurzkettiger PFAA erforderlich.

1.3 Forschungslücke

Die begrenzte Effektivität herkömmlicher Trinkwasseraufbereitungsverfahren verdeutlicht eine Forschungslücke bei der effektiven und nachhaltigen Entfernung von insbesondere kurzkettigen PFAA. In diesem Kontext könnten Verfahrenskombinationen vorteilhaft sein, bei denen die Stärken einzelner Technologien genutzt und deren Schwächen kompensiert werden. Bereits untersuchte Kombinationen umfassen meist Adsorptions- oder Membranverfahren und die Nachbehandlung des anfallenden Regenerats bzw. Konzentrats mit Adsorptionsverfahren (Franke et al. 2019; Franke et al. 2021), Schaumfraktionierung (McCleaf et al. 2023) oder Zerstörungstechnologien (Fang et al. 2023; Saleh et al. 2024; Fuller et al. 2024). In Bezug auf GAC und AER wurden insbesondere einzelne Adsorbenzien untereinander verglichen und als Einzellösung untersucht (Franke et al. 2019; Chow et al. 2022; Smaili und Ng 2023). Potenzielle Synergieeffekte

durch die Kombination verschiedener Adsorbenzien wurden theoretisch beschrieben (Riegel et al. 2020; Smaili und Ng 2023), aber nur vereinzelt getestet. Beispielsweise zeigten Bhavaraju und Steinhilber (2023) die effektive Entfernung von lang- und kurzkettigen PFAA durch eine Reinigungsstraße aus GAC, schwach basischem AER und stark basischem AER. Systematische Untersuchungen solcher Systeme mit Fokus auf Optimierung von Prozessparametern und Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Technologien bei der Entfernung unterschiedlicher PFAS fehlen jedoch weitgehend.

1.4 Verfahrenskombination als Lösungsansatz

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diesbezüglich eine Kombination aus GAC-Filtration und Anionenaustausch untersucht. Dabei soll die GAC die hydrophoben, langkettigen PFAA über einen langen Zeitraum zurückhalten, während ein nachgeschaltetes AER die früh durchbrechenden kurzkettigen PFAA entfernt (Abbildung 1-1). So könnte die Filterstandzeit der GAC verlängert werden, da der Durchbruch kurzkettiger PFAA nicht mehr das Kriterium für einen GAC-Wechsel darstellt. Um ebenfalls eine lange Nutzung für das AER zu erreichen und so die spezifischen Prozesskosten zu senken, soll dieses in regelmäßigen Abständen regeneriert werden. Bei PFAS-spezifischen Harzen für den Einmalgebrauch ist eine Regeneration* üblicherweise nur mithilfe organischer Lösungsmittel möglich, die für den Einsatz im Trinkwasserbereich nicht geeignet sind (Boyer et al. 2021b; Dixit et al. 2021c). Deshalb sollten AER verwendet werden, die mit wässriger Salzlösung oder Natronlauge regenerierbar sind. Dabei wird in Kauf genommen, dass diese AER eine geringere Affinität zu PFAS aufweisen als PFAS-spezifische AER und deswegen öfter regeneriert werden muss. Die aufkonzentrierten PFAS im Regenerat sollen in weiteren Aufbereitungsschritten daraus entfernt und zerstört werden. Die PFAS-freie Regenerationslösung kann dann entsorgt oder, je nach Verbrauch, für eine erneute Regeneration wiederverwendet werden. Dieser Ansatz könnte sowohl die Effektivität der PFAS-Entfernung im Wasserwerk erhöhen als auch zu einer nachhaltigen und wirtschaftlichen Lösung zur Bewältigung der PFAS-Problematik führen.

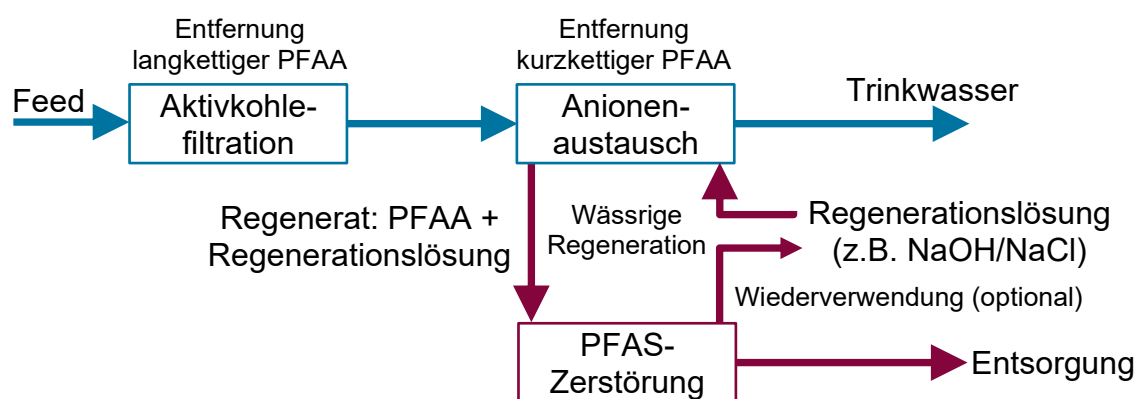


Abbildung 1-1: Vorgeschlagene Verfahrenskombination zur PFAS-Entfernung aus belastetem Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung.

1.5 Forschungsfragen

In Bezug auf die vorgeschlagene Verfahrenskombination wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Forschungsfragen formuliert:

1. Welche AER sind für die Anwendung im Hybridprozess geeignet?

Die AER müssen kurzkettenige PFAA sowohl effektiv adsorbieren als auch ohne den Einsatz organischer Lösungsmittel regenerierbar sein. Da es wahrscheinlich ist, dass adsorptionsfördernde AER-Eigenschaften die Desorption* erschweren und umgekehrt, wurde von einem Zielkonflikt ausgegangen. Daher wurde in Kapitel 4 eine systematische Untersuchung verschiedener AER mit unterschiedlichen Charakteristika (Polymermatrix, AER-Typ, funktionelle Gruppen) durchgeführt, um potenziell geeignete AER zu identifizieren, die anschließend weitergehend untersucht wurden.

2. Welche Faktoren limitieren den Einsatz potenziell geeigneter AER?

Zur Prozesscharakterisierung und Identifikation verfahrenstechnischer Optimierungsmöglichkeiten wurden in Kapitel 5 Experimente mit ausgewählten AER durchgeführt. Dabei wurden folgende Einflussfaktoren untersucht:

- Einfluss anorganischer Coionen* auf die PFAA-Adsorptionskapazität
- Einfluss natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe auf die PFAA-Adsorptionskapazität
- Einfluss der Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf PFAA-Durchbruchskurven*
- Einfluss der Filtergeschwindigkeit (v_F) auf PFAA-Durchbruchskurven
- Berechnung von Biot-Zahlen zur Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

3. Ist das Hybridverfahren unter praxisnahen Bedingungen langfristig stabil und wirtschaftlich?

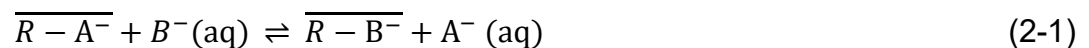
In Kapitel 6 wurde die Verfahrenskombination im Pilotmaßstab im Wasserwerk unter fortlaufenden konsekutiven Betriebs- und Regenerationszyklen für das verwendete AER getestet und hinsichtlich folgender Kriterien bewertet:

- Aufbereitungseffektivität: Einhaltung der PFAS-20- und PFAS-4-Grenzwerte über den gesamten Betriebszeitraum
- Aufbereitungseffizienz: Berechnung des Flüssig-Flüssig-Trennfaktors
- Spezifische Aufbereitungskosten: Vergleich der spezifischen Aufbereitungskosten mit GAC im Einzelbetrieb zur Bewertung der Kosteneffizienz

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Anionenaustausch und AER

Adsorption bezeichnet die Anreicherung eines gelösten oder gasförmigen Stoffs (Adsorbat*) an der Oberfläche einer kondensierten, meist festen Phase (Adsorbens*) (Gold 2019). Werden dabei adsorbierte elektrisch geladene Spezies (Ionen) durch stöchiometrisch gleichwertige Gegenionen* verdrängt, spricht man von Ionenaustausch, bei negativ geladenen Ionen (Anionen) von Anionenaustausch. Gleichung 2-1 zeigt den Austausch einer Spezies A^- durch Spezies B^- am funktionellen Gerüst R eines Adsorbens. Der Überstrich steht für die Austauscherphase:



Organische Anionenaustauscher bestehen meist aus kugelförmigen Harzen (Durchmesser: 0,3–1,2 mm) aus einem quervernetzten Polymergerüst (z. B. Polystyrol, PS, oder Polyacrylamid, PA) mit kovalent gebundenen funktionellen Gruppen (Bank 2007). Diese positiv geladenen basischen Gruppen werden durch negativ geladene mobile Gegenionen ausgeglichen, die an Ionenaustauschprozessen teilnehmen können, und bilden die Gesamtaustauschkapazität, Q , in Äquivalenten pro Liter (eq/L) (Sengupta 2017, 1995; Dorfner 1991a).

Die funktionellen Gruppen werden in stark basisch (quartäres Ammonium) und schwach basisch (primäre, sekundäre, tertiäre Amine) unterteilt. Stark basische Gruppen, z. B. *N*-trimethylammonium ($-[N(CH_3)_3]^+$, Typ I*) und *N*-dimethylethanolammonium ($-[N(CH_3)_2C_2H_4OH]^+$, Typ II*), sind im gesamten pH-Bereich (0–14) protoniert. Schwach basische Gruppen, z. B. *N*-dimethylamine ($-N(CH_3)_2$), dissoziieren bei steigendem pH-Wert, wodurch ihre Austauschkapazität abnimmt (Dorfner 1991a). Aus Gründen wie heterogener Verteilung und lateraler Interaktion zwischen benachbarten Gruppen besitzen sie keine eindeutig zuordbaren Dissoziationskonstanten bzw. pKs-Werte (Sengupta 2017). In der Regel arbeiten sie optimal unterhalb von pH 5–8 (Helfferich 1959).

Die Porenstruktur sphärischer AER wird in makroporös und gelförmig unterteilt. Vor der Verwendung müssen sie in Wasser quellen, was die Porenstruktur aktiviert, und die mechanische Stabilität erhöht. Außerdem erhöht die Solvatisierung* der funktionellen Gruppen und Gegenionen die Mobilität der Gegenionen, was deren Austausch erleichtert (Bank 2007).

Die Adsorption und Desorption von Anionen befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht (Gleichung 2-1), das nach dem Le-Chatelier-Prinzip durch Faktoren wie Konzentration oder Temperatur beeinflusst werden kann (Sengupta

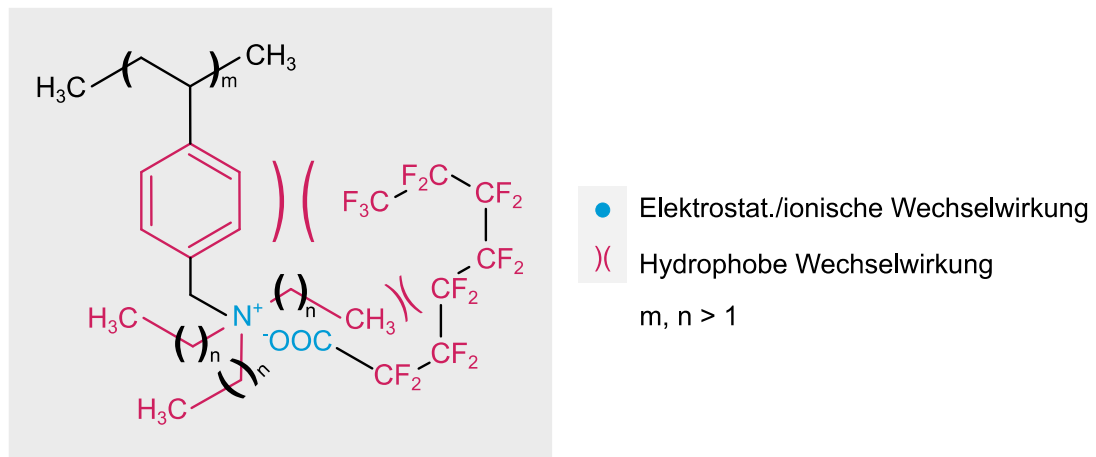
2017). Die Selektivität* beschreibt die Präferenz eines AER für bestimmte Anionen und beeinflusst ebenfalls die erreichbare Beladung* auf dem AER. In verdünnter Elektrolytlösung werden typischerweise Anionen mit höherer Ladungszahl, kleinerer hydratisierter* Größe bei gleicher Ladung und besserer Ionisierbarkeit bevorzugt (Helfferich 1959). Zusätzliche Bindungskräfte, wie hydrophobe Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen, können die Selektivität organischer Spezies verstärken (Sengupta 2017).

Die Einsatzform eines AER bezeichnet das Gegenion, das initial an den funktionellen Gruppen gebunden ist. Für eine effektive Entfernung sollten Ziel-Anionen eine höhere Selektivität besitzen als das Gegenion der eingesetzten Form. AEREigenschaften, wie (Ladungs-)Dichte und Volumen, können sich mit der Form ändern, weshalb die Bezugsform wichtig ist. Bei stark basischen AER ist dies meist die Chloridform, bei schwach basischen AER die freie-Base-Form (fB-Form). Die fB-Form bezeichnet die deprotonierte Form des Amins mit einem freien Elektronenpaar als Base (Helfferich 1959). Abhängig vom pH-Wert der Lösung liegt ein Teil der funktionellen Gruppen allerdings trotzdem protoniert vor und ist verfügbar für den Anionenaustausch.

Die Regeneration stellt den Betriebszustand eines erschöpften AER wieder her. Adsorbierte Anionen werden durch das ursprüngliche Gegenion verdrängt, das sich im Überschuss in der Regenerationslösung befindet, wodurch das Reaktionsgleichgewicht umgekehrt wird. Zusätzliche hydrophobe Wechselwirkungen können z. B. durch Verwendung organischer Lösungsmittel abgeschwächt werden. Bei schwach basischen AER besteht außerdem die Option, die funktionellen Gruppen durch eine Anhebung des pH-Werts zu deprotonieren. Durch diese „Entfunktionalisierung“ lassen sich diese AER deutlich einfacher regenerieren als stark basische (Sengupta 2017; Dorfner 1991b).

2.2 Sorption von PFAA

pK_s-Werte von PFAA werden in der Literatur mit < 2 angegeben (Nguyen et al. 2020; Goss 2008). Damit sind sie bei typischen Umwelt-pH-Werten negativ geladen und können am Anionenaustausch teilnehmen. Tatsächlich wurde die stöchiometrische (ladungsäquivalente) Freisetzung von Chlorid bei PFAA-Adsorption an AER nachgewiesen, was auf elektrostatische Wechselwirkungen als primären Entfernungsmechanismus hinweist (Dixit et al. 2021a; Dixit et al. 2019; Maimaiti et al. 2018). Einige Studien deuten allerdings auf einen signifikanten Beitrag von Van-der-Waals-Kräften und hydrophoben Wechselwirkungen hin (Gao et al. 2017; McCleaf et al. 2017; Zaggia et al. 2016; Li und Sengupta 1998). Mögliche Wechselwirkungsstellen zeigt Abbildung 2-1. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte wird intensiver in den Kapiteln 4 und 5 behandelt.



In Anlehnung an Dinges (2024).

Abbildung 2-1: Wechselwirkungen zwischen einem stark basischen (PFAS-spezifischen) PS basierten AER und PFOA.

2.3 Verfahrenstechnische Beschreibung der Sorption

2.3.1 Adsorptionsgleichgewicht

Bei konstanter Temperatur kann das Adsorptionsgleichgewicht durch die in der freien Lösung verbleibende Konzentration¹ als Funktion der Menge an Adsorbat auf dem AER bzw. der Beladung, q , beschrieben werden. Der Verlauf dieser Funktion wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet (Sontheimer et al. 1988). In geschlossenen Systemen (Batch) gilt für die Adsorption eines Stoffs i an ein zu Beginn unbeladenes Adsorbens:

$$q_{GG,i} = \frac{V_L}{m} \cdot (\gamma_{0,i} - \gamma_{GG,i}) \quad (2-2)$$

mit q_{GG} und γ_{GG} als Beladung und Restkonzentration in der Lösung im Gleichgewicht, γ_0 als Anfangskonzentration, V_L als Flüssigkeitsvolumen im Behälter und der Adsorbensmasse m .

Zur mathematischen Korrelation der Isothermenpunkte wurden in dieser Arbeit ein linearer Ansatz und der Ansatz nach Freundlich (1907) verwendet. Beim linearen Ansatz wird von idealen Bedingungen in der Lösung und der Austauscherphase ausgegangen. Das Verhältnis zwischen q_{GG} und γ_{GG} ist in diesem Fall unabhängig von γ_0 und kann allein durch die Konstante K_H beschrieben werden (Gleichung 2-3).

$$q_{GG,i} = K_{H,i} \cdot \gamma_{GG,i} \quad (2-3)$$

Diese Annahme kann getroffen werden, wenn das Adsorptiv* i ein Spurenstoff* ist, d. h., wenn seine Konzentration verglichen mit der Summe aller Adsorptive in

¹In dieser Arbeit wird γ als Symbol für die Massenkonzentration verwendet. Unter Anpassung des Bezugs der anderen Größen, könnte jedoch auch die molare Konzentration c in die abgebildeten Gleichungen eingesetzt werden.

der Lösung und der Gesamtkapazität des AER sehr gering ist. Dabei wird auch davon ausgegangen, dass sich weitere Spurenkomponenten nicht gegenseitig beeinflussen (Sengupta 2017). Diese Funktion ist analog zum Henry-Gesetz und oft eine gute Orientierung, um das Adsorptionsgleichgewicht von Spurenstoffen zu beschreiben.

Den empirischen Ansatz nach Freundlich (1907) beschreibt Gleichung 2-4. Freundlich-Konstanten, K_F , und Freundlich-Exponenten, n , wurden in dieser Arbeit iterativ mit der Nonlinear Least-Squares-Methode ermittelt (Strutz 2016).

$$q_{GG,i} = K_{F,i} \cdot \gamma_{GG,i}^n \quad (2-4)$$

2.3.2 Kinetik

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Verlauf der Adsorption, maximal bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands. Sie wird durch AER-Eigenschaften, Lösungs-Eigenschaften, Gegenionen-Eigenschaften, Fluid-Dynamik sowie Konzentrations- und Ladungsgradienten beeinflusst (Sontheimer et al. 1988; Sengupta 2017). Das Studium der Kinetik liefert Einblicke in zugrunde liegende Mechanismen sowie Adsorptionseffizienz und kann so Optimierungspotenzial aufzeigen. In dieser Arbeit wurde unter Berücksichtigung der Kinetik der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Adsorption von PFAA abgeschätzt.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

Ionenaustauschvorgänge mit AER umfassen drei kinetische Schritte, von denen der langsamste für den Gesamtprozess limitierend (geschwindigkeitsbestimmend) ist: (i) Externer Stofftransport aus der freien Lösung zum Partikelrand, (ii) interner Stofftransport ins Partikelinnere, und (iii) die Reaktionsrate des eigentlichen Ionenaustauschs. Die Schritte (i) und (ii) von Spezies A und B (Gleichung 2-1) sind dabei miteinander gekoppelt und können deswegen zusammengefasst werden. Da Ionenaustauschreaktionen üblicherweise sehr schnell ablaufen, sind meist externer oder interner Stofftransport limitierend (Boyd et al. 1947).

Zur Beschreibung werden beide Schritte als rein diffusiv angenommen und weitere vereinfachte Annahmen getroffen: Die Adsorption findet (i) aus einer ideal durchmischten Lösung (ii) an kugelförmige, isotrope* Partikel (iii) unter isothermen Bedingungen und reversibel statt, wobei (iv) sich die adsorbierte Phase mit der direkt angrenzenden wässrigen Lösung stets im Gleichgewicht befindet (Sontheimer et al. 1988).

In der Austauscher-Phase führt die unterschiedliche Beweglichkeit verschiedener Ionen, im Gegensatz zum Stofftransport neutraler Spezies, zur Ausbildung eines elektrischen Felds, in dem schnelle Ionen ausgebremst und langsamere beschleunigt werden (Helfferich und Hwang 1991). Diese Kopplung des

Transports wird in der Nernst-Planck-Gleichung berücksichtigt. Unter Voraussetzung, dass der Vorgang für einen Spurenstoff beschrieben wird, kann dessen Diffusion allerdings allein mit dem Fickschen Gesetz beschrieben werden (Helfferich und Hwang 1991). Eine Herleitung dieser Begründung findet sich im Anhang A.2, S. 109.

Biot-Zahl:

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kann mathematisch mit der dimensionslosen Größe Bi (Biot-Zahl) festgestellt werden. Wie auch andere dimensionslose Kennzahlen, stammt sie ursprünglich aus der Wärmelehre und charakterisiert dort das Verhältnis vom Wärmeleitwiderstand innerhalb eines Körpers (intern) zu dem an seiner Oberfläche (extern) (Polifke und Kopitz 2009). Da Transportphänomene der Fluidmechanik und der Wärmelehre auf ähnlichen physikalischen Grundlagen basieren, bestehen mathematische Analogien zwischen Impuls-, Wärme- und Stofftransport. Diese erlauben die Anwendung ähnlicher Konzepte und dimensionsloser Kennzahlen in beiden Disziplinen.

So kann Bi für den Stofftransport als Verhältnis von maximal möglicher äußerer Diffusion und maximal möglicher interner Diffusion ausgedrückt werden (Sengupta 2017). Dabei ist zu beachten, dass die Diffusionsgeschwindigkeit eines Stoffes von seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften abhängt, die in stoffspezifische Diffusionskoeffizienten resultieren – im Gegensatz zum Wärmetransport, wo spezifische Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit des Mediums sich aus den kombinierten Eigenschaften aller Komponenten ergeben und keine stoffspezifische Betrachtung erforderlich ist.

Der bei der Anlagerung eines Stoffs i aus der freien Lösung an die Partikeloberfläche auftretende Transportwiderstand kann als laminare Grenzschicht um das Partikel verstanden werden (Filmdiffusion). Wird für das Konzentrationsgefälle durch diesen Film ein linearer Verlauf angenommen (Abbildung 2-2), folgt aus dem Fickschen Gesetz (Helfferich und Hwang 1991):

$$J_{L,i}^{max} = \frac{D_{L,i}}{\delta} (\gamma_{L,i} - \gamma_{S,i}) = \beta_{L,i} \gamma_{L,i} \quad (2-5)$$

mit J_L^{max} = maximale Stoffstromdichte im Flüssigkeitsfilm (z. B. $\frac{\mu g}{m^2 s}$), D_L = Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase (m^2/s), δ = Filmdicke (m), γ_L = Konzentration in freier Lösung (z. B. $\mu g/m^3$), γ_S = Konzentration an Grenze zur Partikeloberfläche (z. B. $\mu g/m^3$). J_L wird maximal, wenn $\gamma_S = 0$. $\beta_L = \frac{D_L}{\delta}$ ist der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient und wird als konstant angenommen. Die Diffusion adsorbierter Ionen ins Korninnere entlang der Partikeloberfläche kann analog beschrieben werden als:

$$J_{S,i}^{max} = \frac{\rho_P D_{S,i}}{r_P} (q_{L,i} - q_{M,i}) = \frac{\rho_P D_{S,i}}{r_P} q_{L,i} \quad (2-6)$$

mit $J_{S,i}^{max}$ = maximale Stoffstromdichte im Adsorbens, D_S = Diffusionskoeffizient in der festen Phase¹ (m^2/s), r_P = Partikelradius (m), wobei gilt: $r_P = \frac{d_P}{2}$ mit d_P als Partikeldurchmesser, q_L = Beladung an der Partikeloberfläche im Gleichgewicht mit γ_L (hier wird angenommen, dass $\gamma_S \approx \gamma_L$), ρ_P = Reindichte des Partikels, q_M = Beladung im Partikelzentrum.

Damit ergibt sich für das Verhältnis zwischen maximaler externer Film- und maximaler interner Oberflächenstromdichte, ausgedrückt durch die Biot-Zahl Bi_S :

$$Bi_{S,i} = \frac{J_{L,i}^{max}}{J_{S,i}^{max}} = \frac{\beta_{L,i} \gamma_{L,i} r_P}{\rho_P D_{S,i} q_{L,i}} = \frac{\text{max. Filmdiffusion}}{\text{max. Oberflächendiffusion}} \quad (2-7)$$

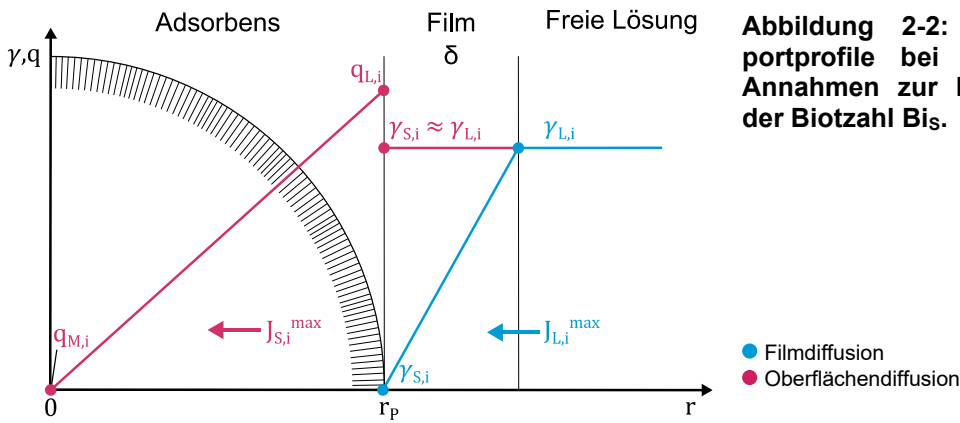


Abbildung 2-2: Stofftransportprofile bei getroffenen Annahmen zur Berechnung der Biotzahl Bi_S .

Parallel zur Oberflächendiffusion erfolgt der Stofftransport ins Partikelinnere auch über die Porenflüssigkeit. Das Verhältnis der Porendiffusion zur Filmdiffusion beschreibt die Biot-Zahl Bi_P (Sontheimer et al. 1988):

$$Bi_{P,i} = \frac{\beta_{L,i} r_P \tau_P}{D_{L,i} \varepsilon_P} = \frac{\beta_{L,i} r_P}{D_{P,i}} = \frac{\text{max. Filmdiffusion}}{\text{max. Porendiffusion}} \quad (2-8)$$

Der Porendiffusionskoeffizient D_P setzt sich dabei aus dem Produkt von D_L und der Partikelporosität ε_P , geteilt durch die Tortuosität des Adsorbens τ_P , zusammen. Die Gesamt-Biot-Zahl Bi_{Ges} kombiniert dann die externe und gesamte interne Diffusion (Cheng und Knappe 2024):

$$Bi_{Ges} = \frac{Bi_P \cdot Bi_S}{Bi_P + Bi_S} = \frac{\text{max. externe Diffusion}}{\text{max. interne Diffusion}} \quad (2-9)$$

¹Wird als konstant angenommen und bildet in den Modellen einen Durchschnittswert; ist in der Realität konzentrationsabhängig. Deswegen gelten Angaben zu D_S nur für eine bestimmte Kombination aus Adsorbat, Adsorbens und Konzentration (Sontheimer et al. 1988).

Nach Hand et al. (1984) kann für $Bi > 30$ die interne Diffusion als einziger geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen werden, für $Bi < 0,5$ die Filmdiffusion. Andere Autoren geben ähnliche Größenordnungen an: $Bi = 1 - 5$ als filmdiffusionsbestimmt und $Bi > 50 - 100$ als korndiffusionsbestimmt (Crittenden et al. 1980; Sontheimer 1975). Die Parameter zur Berechnung von Bi werden in Anhang A.5, S. 123–128 detailliert beschrieben.

2.4 Durchbruchverhalten

Der Durchbruch beschreibt den Punkt, an dem die Konzentration γ_i eines Zielstoffs im Ablauf eines Festbettfilters einen messbaren Anteil der Zulaufkonzentration $\gamma_{0,i}$ erreicht (hier als $\gamma_i/\gamma_{0,i}$ ausgedrückt). Dieser Punkt stellt einen wichtigen Faktor der Betriebsüberwachung dar, da er die allmähliche Erschöpfung der Kapazität des Adsorbens zur Entfernung des Stoffs bzw. das Ende der effizienten Nutzung des Filters signalisiert, was die Regeneration oder den Austausch des Adsorbens erfordert.

Die Durchbruchskurve zeigt den Anstieg der Ablaufkonzentration von der Nachweisgrenze bis zur Gleichgewichtskonzentration, typischerweise als Funktion der Zeit oder des behandelten Volumens (Sontheimer et al. 1988). Der Durchbruchpunkt wird durch das behandelte Volumen oder die Zeit definiert, bei der die Ablaufkonzentration einen Schwellenwert erreicht (z. B. 5–10 % der Zulaufkonzentration oder gesetzliche Grenzwerte). Vor dem Durchbruch wird der Zielstoff nahezu vollständig entfernt, danach sinkt die Effizienz, da die Adsorptionsplätze zunehmend belegt sind.

Unter idealisierten Bedingungen (spontane Gleichgewichtseinstellung, günstige Adsorption, Kolbenströmung) sind Adsorbens-Partikel entweder unbeladen oder vollständig beladen. In diesem Fall kann das Volumen beim Durchbruch, $V_{stöch}$, über eine einfache Massenbilanz beschrieben werden (Sontheimer et al. 1988):

$$\gamma_{GG} \cdot V_{stöch} = q_{GG} \cdot \rho_F \cdot V_F + \gamma_{GG} \cdot \varepsilon_F \cdot V_F \approx q_{GG} \cdot \rho_F \cdot V_F \quad (2-10)$$

mit dem Schüttvolumen V_F , der Schüttdichte ρ_F und der Filter-Porosität ε_F . Die linke Seite der Gleichung steht dabei für die im Filter durchgesetzte Masse, der erste und zweite Term in der Mitte für die im Filter adsorbierte Masse und die Masse im Zwischenkornvolumen. Letztere ist vernachlässigbar. $V_{stöch}$ auf V_F normiert ergibt den Durchsatz bis zum Durchbruch V_B in Bettvolumen (BV):

$$V_B = \frac{q_{GG}}{\gamma_{GG}} \cdot \rho_F \quad (2-11)$$

Reale Durchbruchkurven weichen jedoch von diesem idealen Verhalten ab. Stoffübergangswiderstände, konkurrierende Adsorption, ungünstige Gleichgewichtsbedingungen und axiale Dispersion führen zu ausgedehnten Beladungs-

und Konzentrationsprofilen und einem sigmoidalem Kurvenverlauf (Sontheimer et al. 1988). Für eine präzise Beschreibung realer Durchbruchkurven sind komplexere Modelle erforderlich, die den Stoffübergang räumlich und zeitlich differenziert berücksichtigen. Zwei relevante Modelle sind beispielsweise das FPSDM („film-pore and surface diffusion model“), ursprünglich für GAC entwickelt und erfolgreich auf AER angewendet (Cheng und Knappe 2024; Mertz et al. 1999; Sontheimer et al. 1988; Friedman 1984), sowie das IEX-CM („ion exchange column model“), das sich noch in der Entwicklung befindet (Smith et al. 2023). Beide Modelle gingen über den Fokus dieser Arbeit hinaus und werden hier nicht behandelt. Sie können stattdessen in entsprechender Literatur nachgeschlagen werden.

3 Allgemeine experimentelle Angaben und Datenauswertung

3.1 Aktivkohlen

Die GAC-Filtration zur Entfernung von Spurenstoffen aus Trinkwasser erfuhr im Laufe der Jahre viele aufschlussreiche Untersuchungen und hat sich im großtechnischen Einsatz in vielen Wasserwerken bewährt (Sontheimer et al. 1988; Haist-Gulde 1991; Eschauzier et al. 2012; Bertanza et al. 2020). Auch zur PFAS-Entfernung existieren bereits eingehende Erfahrungswerte in der Praxis, weshalb auf eine nähere Untersuchung dieser Technologie im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde und der experimentelle Fokus stattdessen auf der Untersuchung von Anionenaustausch lag. Auch im Wasserwerk Rauental in Rastatt, wo die Versuche zur Verfahrenskombination im halbtechnischen Maßstab durchgeführt wurden, wird GAC zur PFAS-Entfernung eingesetzt (Haist-Gulde et al. 2021). Für die Versuche dieser Arbeit wurde die gleiche GAC auf Steinkohlebasis (SK) verwendet, die auch in der großtechnischen Anlage eingesetzt wird: AquaSorb 6300 (Jakobi Carbons, Frankfurt a. M., D). Die zweite verwendete GAC auf Basis von Kokosnussschalen (hochaktiviert, CC+), Hydriffin CC 8×30 plus (Donau Carbon, Frankfurt a. M., D), wurde in diesem Wasserwerk ebenfalls bereits im Pilotmaßstab getestet und stellt eine Alternative für die Steinkohle-basierte Aktivkohle dar. Durch die Verwendung dieser beiden GAC mit dem Rohwasser vor Ort lassen sich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gut auf eine potenzielle Anwendung der Prozesskombination mit AER im Wasserwerk Rauental übertragen. Die wichtigsten Kenndaten dieser beiden GAC zeigt Tabelle 3-1. Eine differenzielle Porengrößenverteilung zeigt Abbildung A 1, S. 110.

Tabelle 3-1: Angaben zu verwendeten Aktivkohlen.

	SK	CC+
Hersteller ¹	Jacobi Carbons	Donau Carbon
Rohstoff ¹	Steinkohle	Kokosnussschale
Mesh ¹ (Korngröße / mm)	8×30 (0,60–2,36)	8×30 (0,60–2,36)
Iodzahl ² / (mg/g)	980	1092
Nitrobenzolzahl ² / (mg/L)	22,5	20,2
BET-Oberfläche ³ / (m ² /g)	953	1077
Schüttdichte ¹ / (kg/m ³)	445	500
Porenvolumen ³ / (cm ³ /g)	0,50 ± 0,02	0,52 ± 0,01
Mikroporen ^{3,4} ($r_p \leq 1$ nm) / %	67 ± 4	73 ± 3
Mesoporen ^{3,4} (1 nm ≤ r_p ≤ 25 nm) / %	32 ± 3	26 ± 5

¹Herstellerangaben; ²am TZW bestimmt; ³Bestimmung bei 3P Instruments, Odelzhausen, nach DIN ISO 9277 für BET-Oberfläche und DIN 66134 für Porenstrukturanalyse; ⁴nach IUPAC (Sing et al. 1985); NA = nicht verfügbar.

Auf eine spezielle Vorbehandlung der GAC wurde in dieser Arbeit verzichtet. Vor Inbetriebnahme der Filtersäulen erfolgte jedoch eine Rückspülung zur Auswaschung des feinanteiligen Abriebs.

3.2 Anionenaustauscherharze

Die wichtigsten Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten AER sind in Tabelle 3-2 gezeigt. Die Auswahl der getesteten AER erfolgte in Absprache mit Herstellern und im Hinblick auf die Untersuchung von spezifischen Harzeigenschaften auf die PFAA-Adsorption.

Tabelle 3-2: Eigenschaften der verwendeten Anionenaustauscherharze.

Name	Funktionelle Gruppen	Mat-rix	Struk-tur	Form ¹	ρ_F / (kg/L)	Wasser-gehalt / %	d_p / mm	Q / (eq/L)
AmberLite HPR4100	Typ II	PS	Gel	Cl ⁻	0,69	45–54	0,44–0,56	≥ 1,2
AmberLite HPR6700	Tertiäre Amine	PA	Gel	FB	0,66	56–62	0,7–0,9	≥ 1,6
AmberLite HPR9700	Tert. & quart. Amine	PS	MP	FB	0,67	59–65	0,63–0,90	≥ 1,3
AmberLite PSR2+	Tributyl-amine	PS	Gel	Cl ⁻	0,69	27*	0,65–0,75	≥ 0,7
WBA-J1 ²	„Complex amin“	PA	MP	FB	0,73	48–55	0,32–1,25	≥ 2,8
WBA-J2 ²	Tert. & quart. Amine	PS	MP	FB	0,68	55*	0,42–1,25	1,42
Lewatit A365	Tertiäre Amine	PA	MP	FB	0,72	43–54	0,42–1,25	3,4
Lewatit DW 630	Typ I	PS	MP	SO ₄ ²⁻	0,65	63*	0,57–0,67	1,1
Lewatit K6362	Typ I	PS	Gel	Cl ⁻	0,69	50*	0,57–0,67	1,3
Lewatit MonoPlus M600	Typ II	PS	Gel	Cl ⁻	0,68	46*	0,57–0,67	1,3
Lewatit MP62 WS	Tertiäre Amine	PS	MP	FB	0,62	51*	0,40–1,25	1,7
Lewatit TP 107	Typ I	PA	MP	Cl ⁻	0,74	30–42	0,49–0,65	2,4
Lewatit TP 108 DW	quartäre Amine	PS	Gel	Cl ⁻	0,69	33–43	0,46–0,61	0,7
Purofine PFA694E	„Complex Amino“	PS	MP	Cl ⁻	0,68	NA	0,60–0,75	~0,7
Purolite A111	Tertiäre Amine	PS	MP	FB	0,66	61*	0,3–1,2	1,7
Trevelite XS141000	Primäre Amine	PS	MP	FB	NA	56*	NA	NA

Herstellerangaben, wenn nicht mit * markiert (am TZW ermittelt); ¹Angaben beziehen sich auf die angegebene Form; ²Anonymisiert; Kursiv: Schwach & gemischt basische AER; PS = Polystyrol; PA = Polyacrylamid; MP = Makroporös; NA = nicht verfügbar; grau = in Kapitel 5 verwendete AER.

Aus diesem Grund umfasste die Auswahl sowohl PS-AER als auch PA-AER und unterschiedliche funktionelle Gruppen. Unterschiede zwischen Gelharzen und makroporösen Harzen wurden nicht explizit untersucht.

Vorbereitung für Schüttelversuche:

Bevor die Harze in Schüttelversuchen verwendet wurden, wurden sie gewaschen und konditioniert (siehe Details in Anhang A.4, S. 116), um eventuelle Verunreinigungen aus der Produktion zu entfernen. Die absolute Masse der Austauscher könnte durch Trocknen ermittelt werden. Da dabei jedoch die AER geschädigt werden können, war dieser exakte Referenzzustand nicht geeignet. Stattdessen wurden die AER in demineralisiertem Wasser ($\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) gequellt und bei 1300-facher Erdbeschleunigung für 20 min bei 20 °C zentrifugiert, um sie so in einen definierten, miteinander vergleichbaren Bezugszustand zu bringen.

Vorbereitung für Säulenversuche:

Vor dem Einfüllen in die Säulen wurden die verwendeten Harze für mehrere Stunden in demineralisiertem Wasser gequollen. Das Befüllen der Säulen mit dem jeweiligen Harz erfolgte in der Wassersäule, um eingeschlossene Luftblasen innerhalb der Schüttung zu vermeiden.

3.3 Verwendete PFAA

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf die Untersuchung der PFCA mit 1–7 CF und PFSA mit 1 und 4 CF. Der Fokus lag somit auf kurzkettigen PFAA mit der Inklusion einiger ultra-kurzkettiger PFAA und einer langkettigen Substanz (Tabelle 3-3). Dieser Schwerpunkt wurde gewählt, weil vor allem kurzkettige PFCA in der Trinkwasseraufbereitung nur unzureichend entfernt werden können. Ultra-kurzkettige PFAA haben aktuell keine legislative Relevanz. Dies könnte sich bei einer potenziellen Etablierung des Parameters „PFAS-total“ jedoch ändern. Des Weiteren kann anhand von ultra-kurzkettigen PFAA eine stoffspezifische Verfahrenswirksamkeitsgrenze, in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge, getestet werden. Der Vergleich zwischen PFCA und PFSA mit gleicher Anzahl an CF ermöglicht Aussagen über eine Abhängigkeit von Effekten von der funktionellen Gruppe. Obwohl PFOA zu den langkettigen PFCA zählt, und somit stärker an hydrophoben Oberflächen sorbiert und eine geringere Wasserlöslichkeit aufweist, tritt sie häufig in grenzwertrelevanten Konzentrationen in Rohwässern auf (Xu et al. 2021). So macht sie z. B. 13 % der PFAS-Belastung und 43 % von PFAS-20 im Grundwasser beim Wasserwerk Rauental aus (bezogen auf die Massenkonzentration). PFOA ist außerdem sowohl für PFAS-20 als auch PFAS-4 relevant und wurde folglich ebenfalls in die Untersuchungen integriert. Neben diesen PFAS wurde das Wasser des Pilotstandorts regelmäßig auf weitere Substanzen gescreent, ohne dass diese jedoch im Fokus der Untersuchungen standen (siehe Kapitel 3.4.1).

Tabelle 3-3: Dosierte und in dieser Arbeit primär untersuchte PFAA.

Akronym	Substanz	CF	Standard (Reinheit)	CAS
TFAA	Trifluoressigsäure	1	Natriumtrifluoracetat, ($\geq 99,0\%$) ¹	2923-18-4
PFPrA	Perfluorpropansäure	2	Pentafluorpropionsäure (97%) ²	422-64-0
PFBA	Perfluorbutansäure	3	Perfluorbutansäure, (99%) ²	375-22-4
PFPeA	Perfluorpentansäure	4	n-Perfluorpentansäure (98%) ²	2706-90-3
PFHxA	Perfluorhexansäure	5	Perfluorhexansäure (98%) ²	307-24-4
PFHpA	Perfluorheptansäure	6	Perfluorheptansäure (98%) ²	375-85-9
PFOA	Perfluoroctansäure	7	Perfluoroctansäure (95%) ²	335-67-1
TFMS	Trifluormethansulfonsäure	1	Lithiumtrifluormethansulfonat (99,995%) ¹	33454-82-9
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	4	Kaliumnonafluor-1-butansulfonat (98%) ¹	29420-49-3

¹ Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)² ABCR GmbH (Karlsruhe, Germany)

CAS = „Chemical Abstracts Service“-Nummer

CF = Anzahl perfluorierter Alkylkohlenstoffe

3.4 Analysemethoden

3.4.1 PFAS-Analyse mit HPLC-MS/MS

PFAS wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) durch direkte Injektion aus Polypropylen(PP)-Fläschchen mit minimaler Probenvorbereitung analysiert. Die Fläschchen enthielten ein Gesamtvolumen von 1 ml Probe, das bei Bedarf mit Reinstwasser verdünnt vorlag, und 10 μ L Lösung mit internem Standard (IS) (0,1 mg/L in Methanol). Die PFAS wurden mit einem Agilent 1290 Infinity HPLC-System (Waldbronn, D) und einem AB Sciex 6500+ Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (Framingham, MA, USA) mit Elektrospray-Ionisierung im negativen Ionisierungsmodus und Multiple Reaction Monitoring analysiert. Für die Laboruntersuchungen und ultra-kurzkettige PFAA wurde eine auf Ionenchromatographie (IC) basierende Methode angewendet. Waren niedrigere Bestimmungsgrenzen (BG) nötig, wurde auf eine Umkehrphasenchromatographie (RP für engl. „reversed phase“) zurückgegriffen.

Bei der IC-Methode wurde als Trennsäule eine Dionex IonPac™ AS17-C RFICTM 2 \times 250 mm mit einer Dionex IonPac™ AG17-C RFICTM 2 \times 50 mm Guardsäule (beide Thermo Fisher Scientific, Darmstadt, D) verwendet. Injektionsvolumen, Durchfluss und Temperatur betrugen jeweils 100 μ L, 0,28 mL/min und 30 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C. Als Elutionsmittel dienten 20 % Methanol (Promochem, Wesel, D) in Reinstwasser ($> 18,2$ M Ω bei 25 $^{\circ}$ C) plus 100 mM NH₄HCO₃ (Sigma-Aldrich, Steinheim, D) und 100 % Methanol. Der Lösungsmittelgradient pro Lauf, Retentionszeiten, Ionenmassen, IS zur Korrektur von Matrixeffekten und MS/MS-Parameter sind in Anhang A 3 angegeben. BG wurden nach DIN 32645:2008-11 bestimmt und lagen für alle PFAA bei 10 ng/L in den unverdünnten Proben.

Bei der RP-Methode wurde auf dem gleichen System eine Gemini 5µm,C18,100A,100 × 2mm (Phenomenex, Aschaffenburg, D) als Trennsäule mit einer Isolator column, 2 × 150mm (Waters GmbH) als vorgeschaltete Guardsäule verwendet. Injektionsvolumen, Durchfluss und Temperatur betrugen jeweils 50 µL, 0,28 mL/min und 30 °C ± 2 °C. Als Elutionsmittel dienten 100 % Reinstwasser plus 5 mM Ammoniumacetat (Sigma-Aldrich, Steinheim, D) und 98 % Methanol in Reinstwasser. Weitere Angaben sind in Anhang A 3 aufgeführt. BG nach DIN 32645:2008-11 in den unverdünnten Proben lagen bei 1 ng/L, ausgenommen Perfluorooctansulfonamidessigsäure (FOSAA, 5 ng/L).

3.4.2 Anorganische Anionen mit Ionenchromatographie

Die Chlorid-, Sulfat- und Nitratkonzentrationen wurden nach DIN EN ISO 10304-1:2009-07 mit einem Ionenchromatographen, ICS1100, mit einer IonPac AS 22 Säule und einer AG 22 Vorsäule (Thermo Fisher Scientific, Darmstadt, D) bestimmt. Für Kalibrierungen wurden Einzelstandardlösungen zu jeweils 1000 mg/L (Fluka-Sigma-Aldrich, Steinheim, D) verwendet. Einzelstandardlösungen zu jeweils 1000 mg/L für Qualitätsstandardproben kamen von Ultra Scientific (Wesel, D). Als Elutionsmittel wurden Natriumhydrogencarbonat, NaHCO₃, und Natriumcarbonat, Na₂CO₃, verwendet (beide Merck, Darmstadt, D). Als Eluent fungierte 4,5 mM Na₂CO₃ mit 1,4 mM NaHCO₃. Die BG lagen bei 1,0 mg/L für Chlorid und Sulfat und bei 0,5 mg/L für Nitrat.

3.4.3 Organischer Kohlenstoff

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) und der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) wurden nach DIN EN 1484:2019-04 bestimmt. Proben wurden mit Salzsäure, HCl, 2 n (Sigma-Aldrich, Steinheim, D) angesäuert und mit einem Shimadzu TOC-VCPH/CPN Analyser (Shimadzu, Duisburg, D) analysiert. Kaliumhydrogenphthalat in H₂O wurde als Standardlösung 1000 mg/L (Merck, Darmstadt, D) verwendet. Die Phosphorsäure, H₃PO₄, 85 %, war von Merck (Darmstadt, D).

Zur weitergehenden Charakterisierung der Adsorption natürlicher organischer Materie (NOM) an AER wurden für bestimmte Proben (siehe Kapitel 5.2.2) außerdem Messungen mit Größenausschlusschromatographie gekoppelt mit Infrarot(IR)- und Ultraviolett(UV)-Spektroskopie (LC-OCD für „Liquid chromatography-organic carbon detection“) nach der Methode von Huber et al. (2011) durchgeführt.

3.4.4 Spektraler Absorptionskoeffizient

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge 254 nm (SAK₂₅₄) ist ein Maß für die Abschwächung der UV-Strahlung, die eine Wasserprobe durchdringt, normiert auf die Küvettenlänge. Die ermittelte Absorption ist ein Maß für chromo-

phorische* organische Substanzen im Wasser (gilt vor allem für aromatische Verbindungen). Er wurde nach DIN 38404-3:2005-07 mit einem UV/VIS-Spektrophotometer LAMBDATM 25 von Perkin Elmer (Waltham, MA, USA), $BG = 0,1 \text{ m}^{-1}$ unter Verwendung einer 5-cm-Quarzküvette (Helma Analytics, Müllheim, D) bestimmt.

3.4.5 Leitfähigkeit und pH-Wert

Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wurde mit einer TetraCon 325 Leitfähigkeitssonde von WTW, Weilheim, Deutschland, gemessen. Der pH-Wert wurde entweder grob mit pH-Papier (MQuant pH-Indikatorstäbchen, nicht-blutend, pH 0–14, Universal indicator, Merck, Darmstadt, D) oder einem ProfiLine pH 3110 Set von WTW, Weilheim, Deutschland, ermittelt.

3.5 Datenauswertung und Darstellungen

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Microsoft Excel (Microsoft Corporation 2019), hpts. für Tabellen, und der Statistiksoftware R (R Core Team 2022). Für die Erstellung der Diagramme wurden R und Inkscape (Inkscape Project 2019) verwendet.

4 Auswahl geeigneter Anionenaustauscherharze

4.1 Motivation

Um das Potenzial von AER in der Trinkwasseraufbereitung und insbesondere im in Kapitel 1.4 beschriebenen Hybridverfahren mit GAC optimal zu nutzen und eine fundierte Prozessbewertung zu ermöglichen, war die Identifikation geeigneter Materialien essenziell (1. Forschungsfrage, S. 6). Gesucht wurden AER, die sowohl eine hohe Sorptionskapazität für PFAS, einschließlich kurzkettiger PFAA, als auch eine hohe Regenerierbarkeit in wässriger Lösung ohne organische Lösungsmittel aufweisen. Dies sollte den Betrieb in aufeinanderfolgenden Betriebs- und Regenerationszyklen ermöglichen.

Zudem deuten frühere Studien darauf hin, dass verschiedene Harzeigenschaften die PFAS-Adsorption erheblich beeinflussen (Zaggia et al. 2016; Smaili und Ng 2023; Tan et al. 2023). Eine Übersicht relevanter Faktoren zeigt Tabelle 4-1.

Tabelle 4-1: Kriterien für Selektivität und Effektivität von AER.

Faktoren	Beispiele
Harztyp	Schwach basisch oder stark basisch
Polymermatrix	PS-, PA-basiert, selten andere
Funktionelle Gruppe	Tertiäre/quartäre Amine, Alkyleinheiten
Porenstruktur	Makroporöse, gelartige Struktur
Ionische Form (Gegenion)	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , freie Base
Konzentration	-
Konkurrierende Sorption	DOC, anorganische Ionen

Um die Auswirkungen dieser Eigenschaften auf die PFAA-Adsorption und -Desorption systematisch zu untersuchen, wurde bei der Auswahl der Testharze ein breites Spektrum unterschiedlicher Harztypen berücksichtigt. Dies sollte ein tieferes Verständnis zugrunde liegender Prozesse ermöglichen.

4.2 Experimentelles

Die Experimente umfassten Schüttelversuche zur Adsorption mit verschiedenen AER, Regenerationstests mit ausgewählten AER und verschiedenen wässrigen Regenerationsmitteln, Säulenadsorptionsexperimente mit nachfolgender Regeneration und mehrzyklische Versuche zur Adsorption und Regeneration.

Als Grundlage für alle Untersuchungen wurde ein Wasser verwendet, das eine ähnliche Wasserhärte, Leitfähigkeit und Konzentrationen anorganischer Anionen (v. a. Sulfat) und DOC aufweist, wie das Grundwasser am späteren Pilotstandort: mit demineralisiertem Wasser verdünntes Karlsruher Leitungswasser (Tabelle A 7, S. 116). Die Konzentrationen untersuchter PFAA waren in der undotierten Wassermatrix $< 10 \text{ ng/L}$, bis auf Trifluoressigsäure (TFAA) mit 170 ng/L . Für die Experimente wurden PFCA (1–5 und 7 CF) sowie PFSA (1 und 4 CF) (Tabelle 3-3) in Massenkonzentrationen, γ , von $1\text{--}2 \text{ }\mu\text{g/L}$ dosiert (Versuchslösung). Dies entsprach mindestens dem 10- bis 100-Fachen der Konzentrationen in der undotierten Wassermatrix. Relevante Mengen nicht gemessener PFAS, die die Versuchsergebnisse beeinflusst haben könnten, wurden aufgrund der insgesamt niedrigen Konzentrationen im undotierten Wasser als unwahrscheinlich angesehen und nicht explizit untersucht. Alle Experimente erfolgten im Mehrstoffsystem, in dem alle Zielverbindungen gleichzeitig vorhanden waren. Da die dosierten PFAA nur in Spurenkonzentrationen vorlagen – verglichen mit DOC, anorganischen Ionen (mg/L -Bereich) und der AER-Gesamtkapazität – wurde angenommen, dass Konkurrenzeffekte primär zwischen anderen Matrixbestandteilen und PFAA auftraten, nicht jedoch zwischen PFAA untereinander (Sengupta 2017).

4.2.1 Schüttelversuche

Die in Tabelle 3-2 aufgeführten AER wurden zunächst hinsichtlich ihrer PFAA-Adsorptionskapazität getestet. AER mit unzureichender Performance wurden für weitere Untersuchungen ausgeschlossen, da sie keine effektive PFAS-Entfernung ermöglichen. Bei AER mit ausreichender Adsorption wurde anschließend die PFAA-Desorption untersucht. Die Tests erfolgten in der Lieferform (fB- oder Chlorid-Form) und bei den schwach basischen AER A111, A365, MP62 WS, WBA-J2 und XS141000 zusätzlich in der Sulfat-Form.

4.2.1.1 Schüttelversuche zur Adsorption

Die Batch-Adsorptionsexperimente wurden in 250-mL-Glasflaschen mit einem Verhältnis von 1,3 L PFAA-Versuchslösung zu 1 g nicht gemahlenen AER durchgeführt. Die Versuchslösung enthielt zu Beginn $\gamma_{0,i} = 2 \text{ }\mu\text{g/L}$ pro PFAA. Zur Stabilisierung wurde die Lösung mit 0,05 M Imidazol/HCl-Puffer versetzt und der pH-Wert mit 10 % HCl auf $7,00 \pm 0,05$ eingestellt.

Die Flaschen wurden für 72 h auf einem Orbital-Schüttler (GFL 3019, GFL, D) mit 180 U/min geschüttelt, um eine homogene Suspension der AER-Partikel zu gewährleisten und externe Stoffübergangswiderstände zu minimieren. Diese Schüttelgeschwindigkeit wurde auf Basis früherer Studien (Gagliano et al. 2020) gewählt. Eine Kontrolle ohne Harz wurde in jedem Versuchsdurchlauf mitgeführt. Nach 72 h wurde der pH-Wert erneut gemessen und 50-mL-Proben für die PFAA-Analyse entnommen (Lagerung bei $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in PP-Gefäßen). Der prozentuale Anteil

der adsorbierten Masse einer PFAA i , $P_{Ad,i}$ (%), wurde gemäß Gleichung 4-1 berechnet:

$$P_{Ad,i} = 100 \% \cdot \frac{m_{Ad,i}}{m_{0,i}} = 100 \% \cdot \frac{m_{0,i} - m_{GG,i}}{m_{0,i}} \quad (4-1)$$

mit der adsorbierten PFAA-Masse $m_{Ad,i} = m_{0,i} - m_{GG,i}$, der PFAA-Ausgangsmasse $m_{0,i} = \gamma_{0,i} \cdot V_L$ und der PFAA-Restmasse in der Lösung nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts $m_{GG,i} = \gamma_{GG,i} \cdot V_L$.

4.2.1.2 Schüttelversuche zur Desorption

Für AER mit einem adsorbierten PFAA-Massenanteil von über 60 % wurde die Desorption untersucht. Dazu wurden die AER nach der Adsorption durch Filtration (Polycarbonatfilter, Merck Millipore Ltd, IRL) von der Lösung getrennt und in 50-mL-Glasflaschen überführt. Anschließend wurden 10 mL Regenerationsmittel hinzugefügt. Die getesteten Regenerationsmittel waren: 1 M Natronlauge (NaOH), 0,1 M NaOH, 1 M Natriumsulfat (Na_2SO_4), 0,1 M Na_2SO_4 , 0,1 M NaOH + 0,1 M Na_2SO_4 , 1 M Natriumnitrat (NaNO_3), 1 M Kaliumnitrat (KNO_3), 1 M Ammoniumnitrat (NH_4NO_3). Die Flaschen mit AER und Regenerationsmittel wurden für 24 h geschüttelt, bevor Proben für die PFAA-Analyse entnommen wurden. Der prozentuale Anteil der desorbierten PFAA-Masse in Bezug auf die zuvor adsorbierte Masse, $P_{Des,i}^{\text{Batch}}$, wurde gemäß Gleichung 4-2 berechnet:

$$P_{Des,i}^{\text{Batch}} = 100 \% \cdot \frac{m_{Des,i}}{m_{Ad,i}} \quad (4-2)$$

Dabei wurde die adsorbierte Masse $m_{Ad,i}$ zuvor in den Batch-Adsorptionsexperimenten bestimmt. Die desorbierte Masse, $m_{Des,i}$, wurde aus der PFAA-Konzentration im Regenerationsmittel, $\gamma_{Reg,i}$, und dem Regenerationsmittelvolumen V_{Reg} berechnet: $m_{Des,i} = \gamma_{Reg,i} \cdot V_{Reg}$.

4.2.2 Säulenexperimente

Die Versuchslösung mit einer PFAA-Zulaufkonzentration von $\gamma_0 = 1 \mu\text{g/L}$ pro PFAA wurde in einem 600-Liter-PP-Tank gelagert. Vor Versuchsbeginn erfolgte eine Entgasung mit einem Schrägblatt-Rührer (VOS 40 digital, VWR, Darmstadt, D), um Blasenbildung in der Filtersäule zu vermeiden. Während des Versuchs wurde die Lösung mit einer Membranpumpe (DDA 7,5-16 FCM-PV/T/C-F-31U2U2FG, GRUNDFOS, DK) mit einem spezifischen Volumenstrom, \dot{V}_{spez} , von 10 BV/h von oben nach unten durch die Säule gepumpt (Abbildung 4-1).

Aus dem Säulenablauf wurden Tagesmischproben entnommen. Das behandelte Volumen wurde durch Wägung des Ablaufs bestimmt. Nach jeder Probenahme wurde der verbleibende Ablauf über einen GAC-Polizeifilter* entsorgt. Der pH-

Wert des Zulaufs wurde anfänglich auf $7,0 \pm 0,1$ eingestellt und regelmäßig mit 10 % HCl nachjustiert, falls er durch CO₂-Ausgasung auf über 7,2 anstieg.

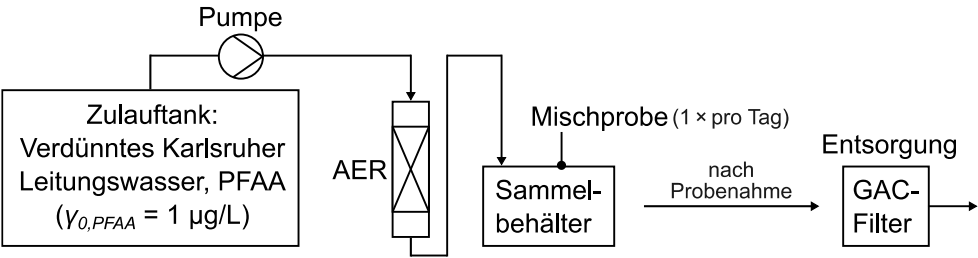


Abbildung 4-1: Schema des Versuchsaufbaus für Säulenexperimente.

Für die Regeneration wurden die Säulen anstelle des Zulauftanks mit einem Behälter mit Regenerationsmittel verbunden. Die Regeneration erfolgte bei 2,5 BV/h im Gleichstrom von oben nach unten mit 10 BV Regenerationsmittel. Anschließend wurde die Säule mit 5 BV demineralisiertem Wasser bei 10 BV/h gespült.

Der Säulenablauf während der Regeneration wurde in einer Glasflasche gesammelt und als Mischprobe analysiert. Die Regenerationsausbeute für eine PFAA *i* wurde anhand der desorbierten PFAA-Masse im Regenerat, $m_{Des,i}$, als Prozentsatz, $p_{Des,i}^{Säule}$, der zuvor adsorbierten Masse, $m_{Ad,i}^{Säule}$, berechnet:

$$p_{Des,i}^{Säule} = 100 \% \cdot \frac{m_{Des,i}}{m_{Ad,i}^{Säule}} = 100 \% \cdot \frac{m_{Des,i}}{m_{Zulauf,i} - m_{Ablauf,i}} \quad (4-3)$$

Dabei ergibt sich die adsorbierte Masse als Differenz zwischen der zugeflossenen Masse, m_{Zulauf} , und der Masse im Säulenablauf, m_{Ablauf} . m_{Zulauf} entspricht dem Produkt der Zulaufkonzentration, γ_0 , und dem behandelten Volumen, m_{Ablauf} dem Produkt der Ablaufkonzentration und dem behandelten Volumen.

4.2.2.1 Adsorption und Regeneration mit 45 mL Schüttvolumen

Für fünf ausgewählte AER (Tabelle 4-2) wurde die PFAA-Adsorption in Polyvinylchlorid(PVC)-Säulen (Innendurchmesser, d : 1,7 cm; Schütthöhe, h : ca. 20 cm, Schüttvolumen, V_F : ca. 45 mL) untersucht. Die Säulen wurden bis zu einem Durchsatz von ca. 1700 BV (~ 1 Woche) betrieben, bevor eine Regeneration mit 1 M NaOH erfolgte.

Tabelle 4-2: Eigenschaften ausgewählter AER in Versuchen mit 45 mL Schüttvolumen.

Harz	Typ	Funktionelle Gruppen	Matrix	Struktur
A111	Schwach basisch	Dimethylamine	PS	Makroporös
MP62 WS	Schwach basisch	Dimethylamine	PS	Makroporös
A365	Schwach basisch	Dimethylamine	PA	Makroporös
K6362	Typ I	Trimethylamine	PS	Gel
MonoPlus M600	Typ II	Dimethylethanolamine	PS	Gel

PA = Polyacrylamid; PS = Polystyrol

4.2.2.2 Mehrfache Adsorption und Regeneration mit 70 mL Schüttvolumen

Frühere orientierende Versuche deuteten darauf hin, dass eine mehrfache Beladung schwach basischer AER mit kurzkettigen PFAA bei periodischer Regeneration mit 1 M NaOH prinzipiell möglich ist (Riegel et al. 2022). Für stark basische AER lagen hingegen keine praktischen Vorerfahrungen vor. Lediglich eine Studie aus Kanada simulierte in Batch-Versuchen eine zyklische Beladung und Regeneration eines stark basischen AER mit wässriger NaCl-Lösung, die auf eine mögliche Praxistauglichkeit hinwies (Dixit et al. 2021b). Dieses Experiment stellte somit einen weiteren orientierenden Versuch dar, um die Praxistauglichkeit des Verfahrens mit stark basischen AER abzuschätzen.

Eine mit MonoPlus M600 gefüllte PVC-Säule ($d = 2,1 \text{ cm}$, $h = 20 \text{ cm}$) wurde bis zu einem Gesamtdurchsatz von 5887 BV betrieben. Das AER wurde dreimal jeweils nach 1700 BV mit 1 M NaNO_3 regeneriert. Die Regeneration erfolgte in den ersten beiden Zyklen nach dem Standardverfahren. Im dritten Zyklus wurde das Regenerationsverfahren modifiziert:

- Die Menge des Regenerationsmittels blieb bei 10 BV
- Die Pumpgeschwindigkeit wurde auf 10 BV/h erhöht
- Das Regenerat wurde in den Behälter zurückgeführt und für 24 Stunden durch die Säule zirkuliert

Durch diese Anpassung wurde v_F von 0,5 m/h auf 2 m/h erhöht, um die Filmdiffusion zu verbessern und die Kontaktzeit mit dem Regenerationsmittel zu maximieren. Ziel war es, die Regenerationseffektivität zu maximieren, falls die vorherige Vorgehensweise unzureichend war. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen als Orientierung für zukünftige Optimierungen in der Pilotanlage.

4.3 PFAA-Adsorption an AER mit verschiedenen Eigenschaften

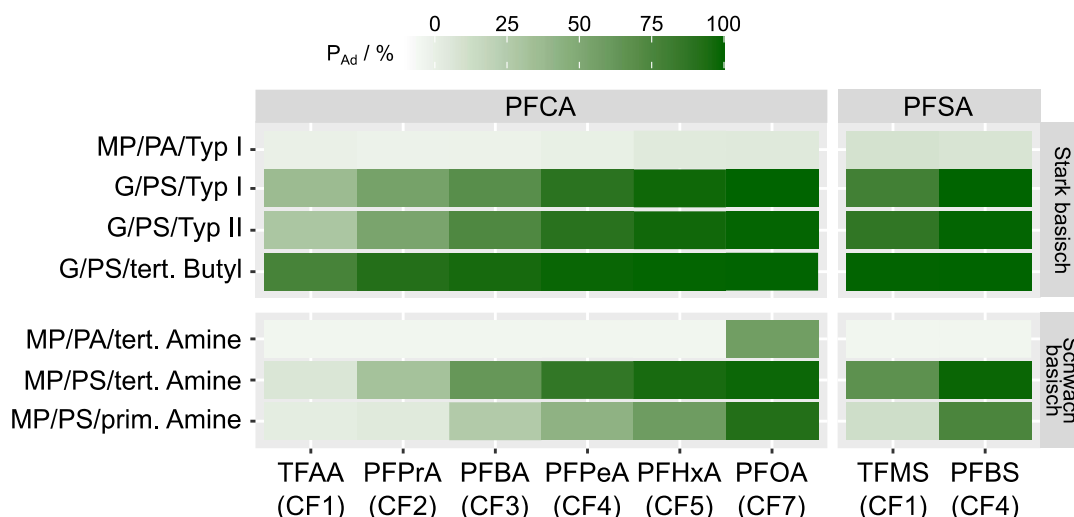
Ergebnisse der Schüttelversuche:

Eine Übersicht zur PFAA-Adsorption aller getesteten AER in den Schüttelversuchen findet sich in Abbildung A 4, S. 117. Abbildung 4-2 zeigt die Ergebnisse für eine repräsentative Auswahl untersuchter AER, um die Einflüsse spezifischer Harzeigenschaften besser zu veranschaulichen.

Bezogen auf die Polymermatrix zeigten PS-Harze, unabhängig von ihrer Basizität, einen höheren adsorbierten PFAA-Massenanteil P_{Ad} (% der Gesamtmasse in der Lösung) als PA-Harze. Bei PA-basierten AER (A365, TP 107, HPR6700, WBA-J1) lag P_{Ad} für kurzkettige PFCA (1–5 CF) stets unter 10 %. PFOA (7 CF), TFMS und PFBS wurden zwar zu etwas größeren Anteilen adsorbiert, aber P_{Ad} blieb $< 20 \text{ %}$ – mit Ausnahme von PFOA an A365 (40–60 %). PS-basierte AER zeigten mit kürzer werdender PFAA-Alkylkettenlänge kleinere P_{Ad} . Außerdem

wurden PFSA insgesamt zu höheren Anteilen adsorbiert als PFCA mit gleicher CF-Anzahl.

Beim Einfluss der funktionellen AER-Gruppe bewirkte der Wechsel von stark basischen Typ I-Gruppen zu hydrophileren Typ II-Gruppen keine signifikanten Unterschiede. Ein höherer P_{Ad} wurde jedoch bei längeren Alkylresten an den funktionellen Gruppen beobachtet (z. B. Tributylamin statt Trimethylamin). Gleichmaßen ergaben tertiäre Amingruppen bei schwach basischen PS-Harzen höhere P_{Ad} als primäre Amingruppen, die zwei Methylreste weniger besitzen.



Versuchsbedingungen: $V_L = 0,2 \text{ L}$, $m_{AER} = 0,15 \text{ g}$, $\gamma_{0,PFSA} = 2 \mu\text{g/L}$; Stark basische AER in der Chlorid-Form, schwach basische AER in der fB-Form; AER-Eigenschaften gezeigt als Porenstruktur/Matrixpolymer/funktionelle Gruppen; MP = makroporös; G = gelförmig; PS = Polystyrol; PA = Polyacrylamid; $n=2$.

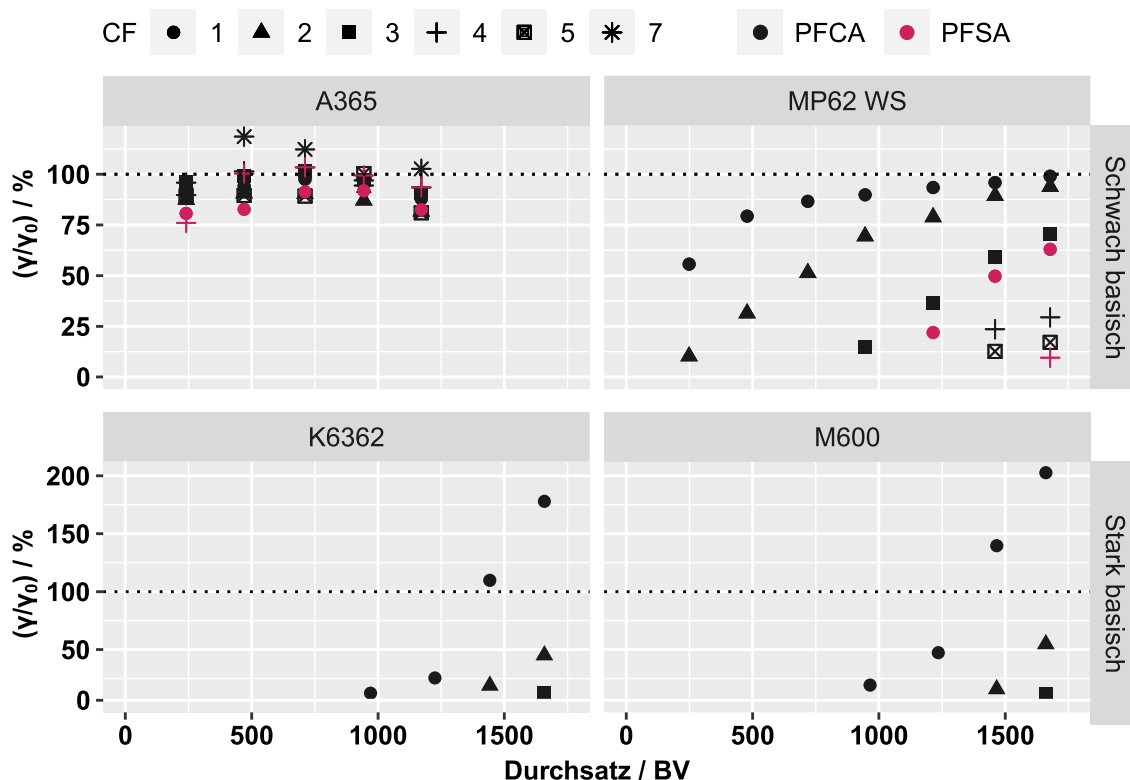
Abbildung 4-2: Adsorbierte Massenanteile (% der Gesamtmasse) von PFCA und PFSA in Schüttelversuchen durch repräsentative stark und schwach basische AER mit verschiedenen Eigenschaften.

Mit Blick auf die Basizität war der P_{Ad} für PFAA bei schwach basischen AER insgesamt geringer als bei stark basischen AER. Die Unterschiede verstärkten sich mit kürzer werdender Alkylkette und waren bei TFAA (1 CF) am ausgeprägtesten. Beispielsweise betrug der mittlere P_{Ad} für TFAA 15 % beim schwach basischen A111, 39 % beim stark basischen Typ I K6362 und 75 % beim PFAS-spezifischen, stark basischen TP 108 DW. P_{Ad} für PFHxA lag bei diesen AER hingegen bei 96 %, 98 % und 99 %. Bei schwach basischen AER folgten die adsorbierten PFAA-Massenanteile bei unterschiedlichen Formen (Gegenionen) der Reihenfolge $\text{fB} \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ mit einer tendenziell etwas niedrigeren Performance der Sulfatform gegenüber der fB-Form (Abbildung A 4). Beim stark basischen M600 waren P_{Ad} in der Chloridform höher als in der Nitratform. Allerdings wurden die Tests in der Nitratform erst nach einem Beladungs- und Regenerationszyklus durchgeführt, sodass die Werte nicht direkt mit den Untersuchungen in fB- und Sulfatform vergleichbar sind.

Ergebnisse der Säulenversuche:

Abbildung 4-3 zeigt die prozentualen Durchbrüche der untersuchten PFAA in Säulenversuchen in Abhängigkeit der spezifischen Durchsätze für folgende AER: Schwach basisches PA-Harz A365, schwach basisches PS-Harz MP62 WS, stark basische PS-Harze K6362 (Typ I) und M600 (Typ II). Auf die Darstellung der Durchbrüche mit A111 (Abbildung A 5, S. 118) wurde verzichtet, da dessen Eigenschaften weitgehend denen von MP62 WS entsprechen.

Das PA-Harz A365 zeigte, analog zu den Schüttelversuchen, keine relevante PFAA-Adsorption (Abbildung 4-3, oben links). PS-AER hielten PFAA in Abhängigkeit der Kettenlänge zurück. Längerkettige PFAA (mehr CF-Gruppen) wurden stärker adsorbiert und PFSA wurden länger zurückgehalten als PFCA mit gleicher CF-Anzahl. So waren die 10 %-Durchbrüche (BV_{10}) beim schwach basischen PS-Harz MP62 WS beispielsweise < 250 BV für TFAA (1 CF), bei ca. 250 BV für PFPrA (2 CF), bei 720–950 BV für PFBA (3 CF) und bei 1220–1460 BV für PFPeA (4 CF). Für die PFSA, TFMS (1 CF) und PFBS (4 CF), waren die BV_{10} jedoch erst bei 950–1220 BV bzw. > 1680 BV erreicht (Abbildung 4-3, oben rechts).



Versuchsbedingungen: $\gamma_0 = 1 \mu\text{g/L}$; $\dot{V}_{\text{spez}} = 10 \text{ BV/h}$; $h = 20 \text{ cm}$, $V_F = 45 \text{ mL}$; $\text{pH} \approx 7-7,2$; $n = 1$; keine Darstellung von Messwerten im Ablauf < 10 ng/L; CF = Anzahl fluorierter Alkylkohlenstoffe im PFAA-Molekül.

Abbildung 4-3: Durchbruchkurven untersuchter PFAA in Säulenversuchen mit 45 mL Schüttvolumen verschiedener AER.

Mit stark basischen AER wurde für alle PFAA ein längerer Rückhalt erreicht als mit schwach basischen AER und zwischen Typ I- und Typ II-AER gab es keine

merklichen Unterschiede. Für K6362 und M600 lagen BV_{10} für TFAA bei 750–1000 BV, für PFPrA bei 1250–1500 BV und für PFBA bei 1500–1660 BV. Längerkettige PFCA und die PFSA waren nach 1660 BV noch nicht im Ablauf nachweisbar (Abbildung 4-3, unten).

Die Ergebnisse der Säulenversuche untermauern somit die Beobachtungen aus den Schüttelversuchen. Die Befunde werden im Folgenden diskutiert.

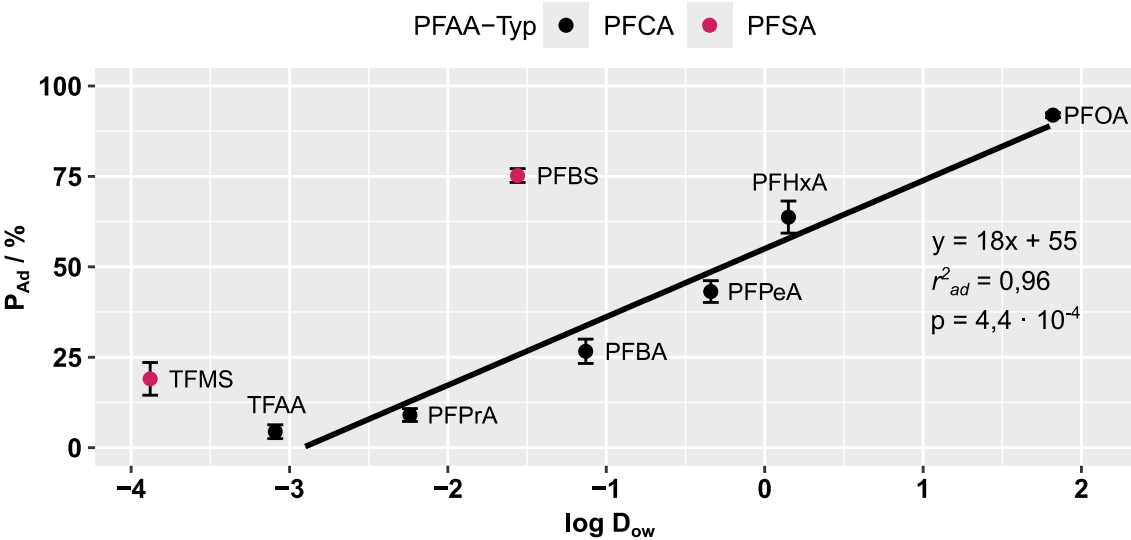
Diskussion zum Einfluss der AER-Eigenschaften:

Die bessere PFAA-Adsorption von PS-Harzen im Vergleich zu PA-Harzen könnte auf die Benzolringe in der PS-Struktur zurückzuführen sein, die eine höhere Hydrophobizität aufweisen als die PA-Struktur (Bruice 2007). Auf der Polymerstruktur basierende Unterschiede bei der PFAS-Adsorption wurden bereits in der Literatur beschrieben (del Moral et al. 2020; Rahman et al. 2022; Kassar et al. 2022; Kassar und Boyer 2023), jedoch waren sie in diesen Studien selten so ausgeprägt wie in dieser Arbeit. Eine mögliche Erklärung für die geringere Differenz in einigen früheren Studien könnte in der Versuchsdurchführung mit ausschließlich gut adsorbierbaren langkettigen PFAA liegen und der Verwendung künstlicher Matrices mit wenigen konkurrierenden Sorptiven statt einer Trinkwassermatrix. Aus sterischen* Gründen weisen PA-AER eine höhere Ladungsdichte ihrer funktionellen Gruppen auf als PS-AER, was zu einer niedrigeren Selektivität gegenüber einwertigen Anionen wie PFAA und einer höheren Selektivität gegenüber zweiwertigen Anionen wie Sulfat führt (Sengupta 2017). In einer Sulfat enthaltenden realen Trinkwassermatrix (Versuchskonzentration von 33 mg/L) könnten sich die Unterschiede zu PS-AER folglich verstärken.

Des Weiteren vermuteten Rahman et al. (2014), dass die hydrophileren PA-AER einen besseren Stofftransport, vor allem hydrophilerer Stoffe, in den Poren zu den funktionellen AER-Gruppen ermöglichen könnten als die hydrophoberen PS-AER. Die niedrigere Adsorptionsleistung von PA-AER in der vorliegenden Arbeit, auch bei hydrophileren kurzkettigen PFAA, widerspricht dieser Annahme.

Die erhöhte Adsorption an hydrophobere PS-AER sowie die verbesserte Adsorption durch zusätzliche und verlängerte Alkylreste an den funktionellen AER-Gruppen und von PFAA mit längerer Alkylkette weisen auf Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen als dominante Einflussfaktoren hin. In früheren Studien wurden ähnliche Ergebnisse beschrieben (Maimaiti et al. 2018; Zaggia et al. 2016; del Moral et al. 2020; Smaili und Ng 2023), allerdings selten systematisch untersucht. Zaggia et al. (2016) konnten zeigen, dass Triethylreste am quartären Ammonium die Adsorption von PFBA, PFOA und PFBS im Vergleich zu Trimethylresten um 35 %, 7 % und 36 % steigern konnten. Für PFBA wurden im hier durchgeführten Schüttelversuch beim Wechsel von Trimethyl- auf Tributylreste ähnlich hohe Steigerungen erreicht.

Park et al. (2020) fand eine starke Korrelation zwischen der Hydrophobizität von PFAA und der Adsorption an ein magnetisches AER. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient bei einem bestimmten pH-Wert, log D, korrelierte dabei mit den scheinbaren Gleichgewichtskonstanten zu $r^2 = 0,88$. Auch Abbildung 4-4 zeigt eine Korrelation zwischen P_{Ad} für PFCA an ein AER im Schüttelversuch und log D (pH 7,4) mit $r^2_{ad} = 0,96$. Allerdings weichen PFSA von dieser Korrelation ab, was auf zusätzliche Einflussfaktoren hindeutet (z. B. im Zusammenhang mit der funktionellen PFAA-Gruppe).



Quelle der log D_{7,4}-Werte: <https://www.chemspider.com>.

Abbildung 4-4: Korrelation des am primären Amin-AER XS141000 adsorbierten PFCA-Massenanteils mit log D bei pH 7,4 im Schüttelversuch.

In weiteren Experimenten wurde gezeigt, dass log D (pH 7,0) ausgewählter funktioneller AER-Gruppen (Tabelle 4-3) keine Korrelation mit adsorbierten PFAA-Massenanteilen bildeten, welche in der Reihenfolge PSR2Plus > M600 > A111 sanken (Lesmeister et al. 2024), was zeigt, dass neben Hydrophobizität weitere Faktoren beteiligt sein müssen.

Tabelle 4-3: Log D-Werte für ausgewählte Monomere von AER-Gruppen.

AER	Funktionelle Gruppe (Monomere)	Log D _{7,0}
A111	(4-ethylphenyl)-N,N-dimethylmethanaminium	0,94
M600	N-[(4-ethylphenyl)methyl]-2-hydroxy-N,N-Dimethylethan-1-aminium	-2,46
PSR2Plus	(4-ethylphenyl)-N,N,N-tributylmethanaminium	0,52

Simulation der log D (pH 7,0) mit Percepta (ACD/Labs 2022); zitiert aus (Lesmeister et al. 2024)

Hierzu untersuchten Rahmani und Mohseni (2017), Dixit et al. (2020a) und Park et al. (2020) alternative Einflussfaktoren, wie molekulare Ladungsdichte oder atomare Gesamtladung. Beispielsweise erklärte eine Korrelation der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten und negativen atomaren Gesamtladungen der PFAA

die Adsorptionsunterschiede noch besser als $\log D$ ($r^2 = 0,93$ statt $0,88$) (Park et al. 2020). Der Einfluss der atomaren Gesamtladung von Harzgruppen auf die PFAA-Adsorption wurde bislang nicht untersucht, könnte jedoch für zukünftige Arbeiten in diesem Bereich relevant sein.

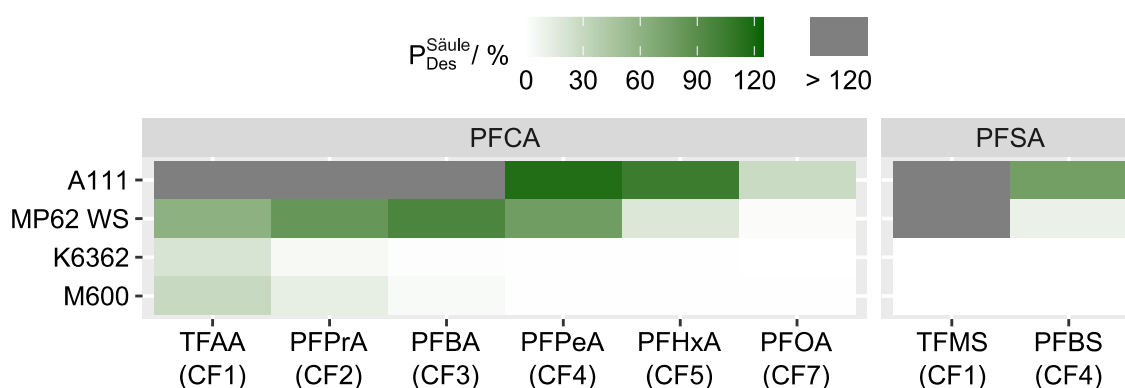
4.4 Regeneration

4.4.1 Regeneration von AER mit verschiedenen Eigenschaften

Säulenversuche zur Regeneration:

Nach einer Woche Betriebszeit und einem Durchsatz von ca. 1700 BV wurden die AER in den Säulen mit 45 mL Schüttvolumen mit 1 M NaOH regeneriert, mit Ausnahme des PA-AER A365. Aus Abbildung 4-5 geht hervor, dass schwach basische AER (A111, MP62 WS) deutlich höhere Regenerationsausbeuten aufwiesen als die stark basischen AER (M600, K6362). Es konnte beobachtet werden, dass stark basische AER lediglich für ultra-kurzkettige PFCA $p_{\text{Des}}^{\text{Säule}} > 10\%$ erreichten, wobei diese für M600 ($p_{\text{Des}}^{\text{Säule}} = 28\%$ TFAA und 12% PFPrA) etwas höher waren als für K6362. Generell ließen sich kürzerkettige PFAA besser desorbieren als längerkettige.

Die Regenerationsausbeuten für TFAA und PFPrA bei MP62 WS von 59% und 80% entsprachen jedoch nicht diesem Trend. Darüber hinaus traten unplausible Werte auf ($> 120\%$, bis zu 168%), die sich prozesstechnisch nicht erklären lassen. Eine derart hohe Freisetzung von PFAA aus zuvor frischen Harzen ist unwahrscheinlich. Eine mögliche Ursache könnten die hohen Salzfrachten der Regeneratproben sein, die eine 40-fache Verdünnung erforderten und die Messgenauigkeit verschlechtert haben könnten. Folglich sollten die Ergebnisse aus den Direktmessungen im Regenerat mit der IC-Methode nur als Orientierung betrachtet werden. In späteren Regeneratanalysen mit der RP-Methode wurden robustere Ergebnisse erhalten.



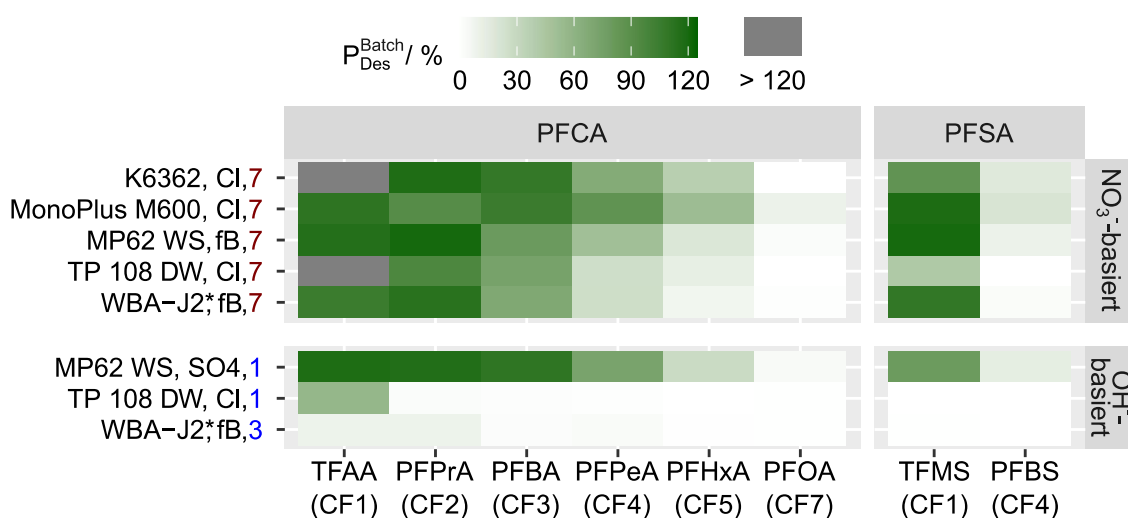
Regenerationsbedingungen: $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ BV}$; $\dot{V}_{\text{spez.}} = 2,5 \text{ BV/h}$; $V_{\text{Spülwasser}} = 5 \text{ BV}$; $n = 2$.

Abbildung 4-5: Regenerationsausbeuten in Prozent der adsorbierten PFAA-Masse in Säulenversuchen mit vier unterschiedlichen AER und 1 M NaOH als Regenerationsmittel.

Batch-Versuche zur Regeneration:

Nach den ersten Säulenversuchen wurden alternative Regenerationsmittel in Schüttelversuchen getestet, um auch für stark basische AER bessere Regenerationsstrategien zu finden. Bei der AER-Auswahl wurde darauf geachtet, dass Rückschlüsse zum Einfluss bestimmter Harzeigenschaften auf die Regenerationsausbeuten gezogen werden konnten. Eine Zusammenstellung mit allen getesteten Kombinationen aus AER, Form und Regenerationsmittel zeigt Abbildung A 6. Zur klareren Abhandlung verschiedener Einflussfaktoren wurden die Regenerationsausbeuten, P_{Des}^{Batch} , in diesem und den folgenden Unterkapiteln jedoch in mehrere Diagramme unterteilt.

Anhand ausgewählter Beispiele fasst Abbildung 4-6 die wichtigsten Ergebnisse zusammen. Es konnte eine allgemeine P_{Des}^{Batch} -Abnahme mit zunehmender PFAA-Alkylkettenlänge beobachtet werden, was einen entgegengesetzten Trend zur Adsorption aufzeigt. Das schwach basische MP62 WS mit Dimethylamingruppen konnte mit NaOH effektiv regeneriert werden (P_{Des}^{Batch} von 70–100 % für PFCA mit 1–4 CF). Genau wie die Typ I- und Typ II-AER in den Säulen, zeigten die PFAS-spezifischen AER mit ausschließlich (TP 108 DW) oder teilweise (WBA-J2) quartären Ammoniumgruppen und längeren Alkylresten bei der Regeneration mit NaOH nur Regenerationsausbeuten von meist < 10 %.



*anonymisiert; Gegenion: Cl = Chlorid, fB = freie Base, SO₄ = Sulfat; Regenerationsbedingungen: $m_{AER} = 0,15$ g; $V_{Regenerationsmittel} = 10$ mL; Kontaktzeit: 24 h; 1 = 1 M NaOH, 3 = 0,1 M NaOH + 0,1 M Na₂SO₄; 7 = 1 M NaNO₃; n = 2.

Abbildung 4-6: Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit ausgewählten AER in bestimmter Form (Gegenion) bei der Adsorption und bei Verwendung von nitrat- und hydroxidbasierten Regenerationsmitteln.

Im Rahmen der salzbasierten Regeneration mit 1 M NaNO₃ konnten ultra-kurzkettige PFCA von sämtlichen AER effektiv desorbiert werden (92–100 %). Bei längererkettigen PFCA (CF ≥ 3) wurden hingegen Unterschiede zwischen AER beobachtet, die anhand von PFPeA (4 CF) dargelegt werden: Hierbei lagen P_{Des}^{Batch} beim schwach basischen MP62 WS sowie bei den Typ-I- und Typ-II-AER

(K6362, M600) zwischen 50 % und 80 %; beim MP62 WS konnte mit NaNO_3 jedoch ein geringerer Anteil desorbiert werden als mit NaOH (50 % vs. 70–98 %); PFAS-spezifische AER erreichten nur $P_{\text{Des}}^{\text{Batch}}$ von ca. 25 % PFPeA. Da die Desorption von PFPeA ein maßgebliches Kriterium für die Anwendung im zyklischen Betrieb am späteren Pilotstandort war, kamen PFAS-spezifische AER für weitere Regenerationsversuche nicht in Frage.

Mechanismen der Regeneration:

Um die beobachteten Unterschiede bei den Regenerationsausbeuten zu erklären, wurden Wechselwirkungen zwischen AER und PFAA in Betracht gezogen. Die Adsorption anorganischer Ionen an AER erfolgt ausschließlich über elektrostatische Kräfte mit ladungsäquivalentem Gegenionenaustausch (Sengupta 2017). Auch für die PFAA-Adsorption an AER wurde nachgewiesen, dass stöchiometrisch äquivalente Mengen mobiler Gegenionen freigesetzt werden (Dixit et al. 2021a; Dixit et al. 2019; Maimaiti et al. 2018), was bedeutet, dass elektrostatische Kräfte und Ionenaustausch die primären Wechselwirkungen darstellen. Es ist jedoch zu beachten, dass die PFAA-Konzentrationen klein genug sein müssen, um eine Aggregation in Form von Hemi-Micellen* und Micellen* zu verhindern (McCleaf et al. 2017; Maimaiti et al. 2018).

Besonders die Untersuchung des Desorptionsverhaltens offenbart, dass neben dem eigentlichen Ionenaustausch weitere Kräfte eine Rolle spielen. So führt die abnehmende Regenerationsausbeute bei längeren CF-Ketten beispielsweise dazu, dass sich PFOA, die bei der Adsorption ebenso ein Gegenion verdrängt (Dixit et al. 2019), in rein wässriger Salzlösung kaum desorbieren lässt. Dies legt nahe, dass die Alkylkette der PFAA bindungsstärkende hydrophobe Wechselwirkungen mit dem AER eingeht, obwohl ein Ionenaustausch über die geladene Kopfgruppe stattfindet (Abbildung 2-1). Diese zusätzlichen Wechselwirkungen resultieren in einer erhöhten Selektivität mit zunehmenden Alkylresten der PFAA (Maimaiti et al. 2018; Zaggia et al. 2016; del Moral et al. 2020) und am AER (Zaggia et al. 2016; Smaili und Ng 2023), wobei längererkettige PFAA kürzererkettige vom AER verdrängen können (Maimaiti et al. 2018). Bei hoher Salzkonzentration, die bei reinem Anionenaustausch auch bei langkettigen PFAA zur Desorption führen müsste (Sengupta 2017), bleibt das AER aufgrund dieser Bindungen dennoch weitgehend beladen. Bei der Regeneration schwach basischer AER mit Lauge hebt der hohe pH-Wert die elektrostatischen Wechselwirkungen durch die Deprotonierung der tertiären Amingruppen sogar auf. Trotzdem bleiben PFAA durch hydrophobe Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte am AER gebunden, die auch nach dem initialen Anionenaustausch-Prozess wirken.

Studien zeigten bereits, dass die Beimischung organischer Lösungsmittel, wie Methanol und Ethanol, Regenerationsausbeuten drastisch steigern kann, insbesondere für längererkettige PFAA (Riegel et al. 2023; Parker et al. 2022). Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass hydrophobe Wechselwirkungen zwischen

PFAA und AER einen wichtigen Faktor für die Ad- und Desorption darstellen, da diese mit höherem organischem Anteil im Regenerationsmittel reduziert werden. Da eine praktische Anwendung im Wasserwerk ohne organische Lösungsmittel erfolgen soll, wurde in dieser Arbeit auf deren Einsatz verzichtet.

4.4.2 Variation der Ionenstärke und der Gegenionen bei der Regeneration

Die Löslichkeit von PFAA-Salzen steigt mit abnehmender Ionenstärke der Lösung. Daher wurde vermutet, dass PFAA in verdünnten Salzlösungen (z. B. 0,5 %) besser löslich sind als in typischen Salzregenerationslösungen (5–10 %). Zudem könnte die Regeneration durch Zugabe von Kationen verbessert werden, die mit PFAA besser lösliche Salze bilden, z. B. Kalium- und Ammoniumsalze anstelle von Natriumsalzen. Entsprechend der lyotropen* Serie („Hofmeister-Reihe“), nimmt die chaotrope* Wirkung von Na^+ nach K^+ und NH_4^+ zu, wodurch hydrophobe Kräfte geschwächt und PFAA-Moleküle besser solvatisiert werden könnten (Moelbert et al. 2004; Hofmeister 1888).

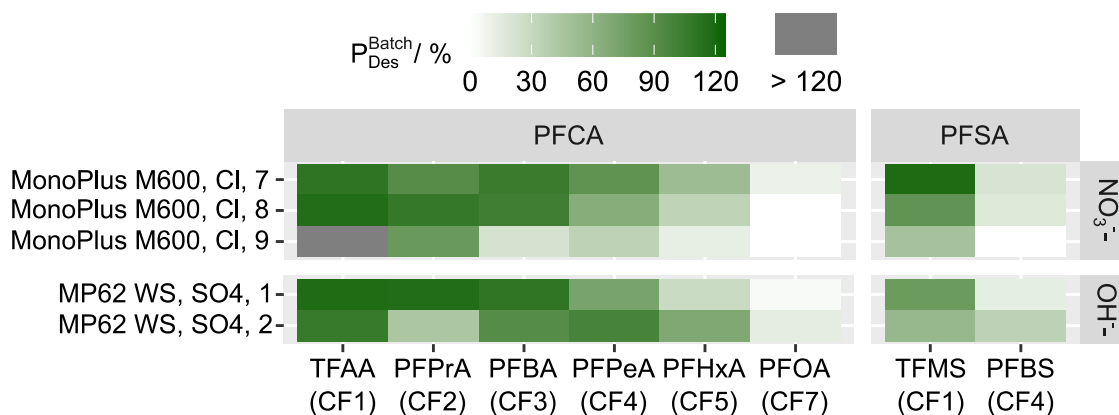
Denselben Hypothesen folgend, stellten Zaggia et al. (2016) fest, dass eine ineffektive Regeneration zweier stark basischer PS-AER mit 5 % NaCl durch eine verdünnte Lösung aus 0,5 % NaCl und 0,5 % NaOH auf $P_{\text{Des}}^{\text{Batch}}$ von 10–20 % für PFBA, PFBS, PFOA und PFOS gesteigert werden konnte. Durch den Einsatz von Kaliumsalzen stiegen $P_{\text{Des}}^{\text{Batch}}$ auf 50–60 %, mit Ammoniumsalzen sogar auf 60–80 %. Diesen Ergebnissen steht jedoch der Befund von Dixit et al. (2020b) entgegen: eine Erhöhung der Regenerationsausbeute bei Erhöhung der Chlorid-Konzentration auf ≥ 10 % bei Verwendung eines stark basischen PA-AER.

Diese ambivalenten Beobachtungen gaben Anlass zu den vorliegenden Untersuchungen zum Einfluss von Co-Kationen und der Ionenstärke auf die Regenerationseffektivität. Dazu wurden die Harze M600 (Typ II) und MP62 WS (schwach basisch) betrachtet, um bestehende Erkenntnisse um zwei bislang nicht untersuchte Harztypen zu erweitern.

Untersuchung der Ionenstärke-Variation auf die Regenerationsausbeute:

Für die Untersuchung der Ionenstärke wurden verschiedene Konzentrationen im Regenerationsmittel getestet: 0,1 M, 0,5 M und 1 M NaNO_3 -Lösungen mit M600; 0,1 M und 1 M NaOH mit MP62 WS. Die Ergebnisse zeigen für PFCA mit 1–3 CF nur geringe Unterschiede (Abbildung 4-7). Jedoch sanken die Regenerationsausbeuten für M600 mit abnehmender Salzkonzentration, insbesondere bei länger-kettigen PFCA und PFSA. Beispielsweise fiel $P_{\text{Des}}^{\text{Batch}}$ für PFPeA von 83 % (1 M NaNO_3) über 63 % (0,5 M NaNO_3) auf 34 % (0,1 M NaNO_3). Damit entsprach dieser Trend den Beobachtungen von Dixit et al. (2020b) und widersprach der Annahme von Zaggia et al. (2016), dass hydrophobere PFAA durch den steigenden Salzgehalt (Anstieg der Hydrophilie in der Lösung) schwerer zu lösen

sind. Eine mögliche Erklärung liegt im betrachteten PFAA-Konzentrationsbereich, der bei Zaggia et al. (2016) fünf bis sechs Zehnerpotenzen höher war als in der vorliegenden Studie oder bei Dixit et al. (2020b).



Gegenion: Cl = Chlorid, SO₄ = Sulfat.

1 = 1 M NaOH, 2 = 0,1 M NaOH, 7 = 1 M NaNO₃, 8 = 0,5 M NaNO₃, 9 = 0,1 M NaNO₃; n = 2.

Abbildung 4-7: Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit MP62 WS in SO₄-Form und M600 in Cl-Form und bei Verwendung unterschiedlicher Nitrat- und Hydroxidkonzentrationen als Regenerationsmittel.

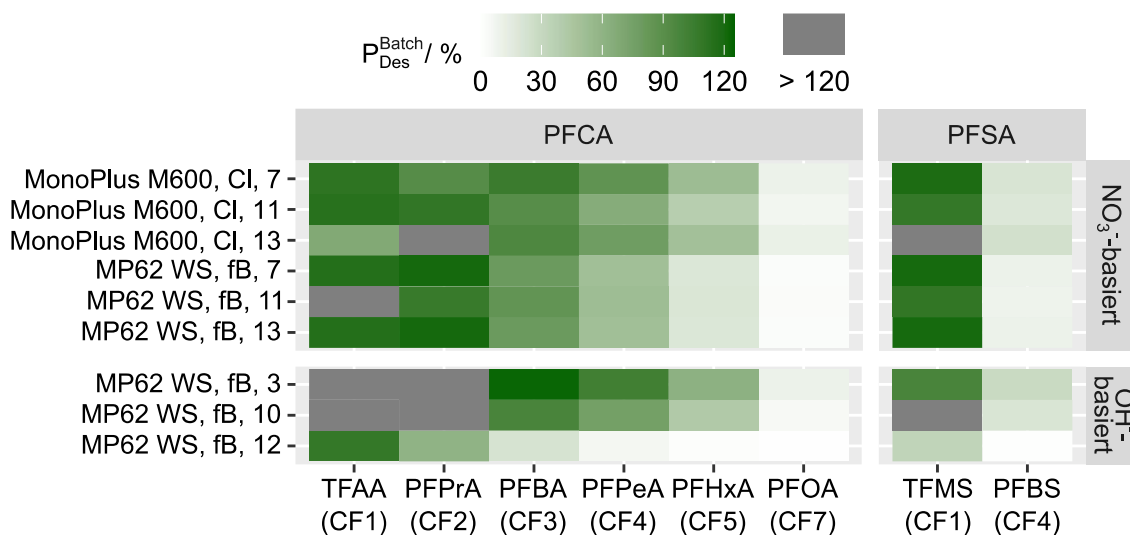
Beim schwach basischen MP62 WS hingegen führte eine niedrigere NaOH-Konzentration zu höheren Regenerationsausbeuten für länger-kettige PFCA. So wurden für PFPeA mit 1 M NaOH 70 %, mit 0,1 M NaOH sogar 95 % erreicht. Dieses Ergebnis steht folglich im Einklang mit der Beobachtung von Zaggia et al. (2016), auch wenn der Effekt nur bei PFCA mit CF4–7 auftrat. Zur genaueren Bewertung wären jedoch weitere systematische Versuche erforderlich, die den Fokus noch mehr auf mögliche Unterschiede zwischen AER legen.

Vergleich verschiedener Gegenionen auf die Regenerationsausbeute:

Der Vergleich zwischen Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen wurde unter folgenden Bedingungen untersucht: 1 M NO₃⁻ (7,4–9,2 %) und 0,1 M OH⁻ (0,3–0,6 %) plus 0,1 M SO₄²⁻ (1,3–1,7 %). Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung besser löslicher PFAA-Salze durch entsprechende Gegenionen im Regenerationsmittel die Regenerationsausbeuten nicht verbesserten (Abbildung 4-8). Im Gegenteil: Der Austausch von Natrium gegen Kalium oder Ammonium führte entweder zu keiner klaren Tendenz oder gar zu schlechteren Ausbeuten. Beispielsweise betrugen diese für PFPeA für Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 83 %, 63 %, 75 % (kein Trend), 49 %, 50 %, 49 % (vergleichbare Werte) und 99 %, 73 %, 6 % (Trend entgegen der lyotropen Serie).

Somit waren die Ergebnisse in Bezug auf die Salzlöslichkeit uneindeutig. Die von Zaggia et al. (2016) beobachtete Verbesserung der Regenerationsausbeuten durch Salze mit höherer chaotroper Wirkung konnte nicht bestätigt werden. Ein möglicher Grund könnte erneut der deutlich niedrigere Konzentrationsbereich in den Versuchen der vorliegenden Arbeit sein, in dem alle gebildeten PFAA-Salze

weit von der Sättigung entfernt lagen und gut löslich sein sollten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die lyotrope Reihe für die Anwendung des Verfahrens in der Trinkwasseraufbereitung, wo PFAA-Konzentrationen auch nach der Anreicherung typischerweise nur im $\mu\text{g/L}$ -Bereich liegen, keine praktische Relevanz hat.



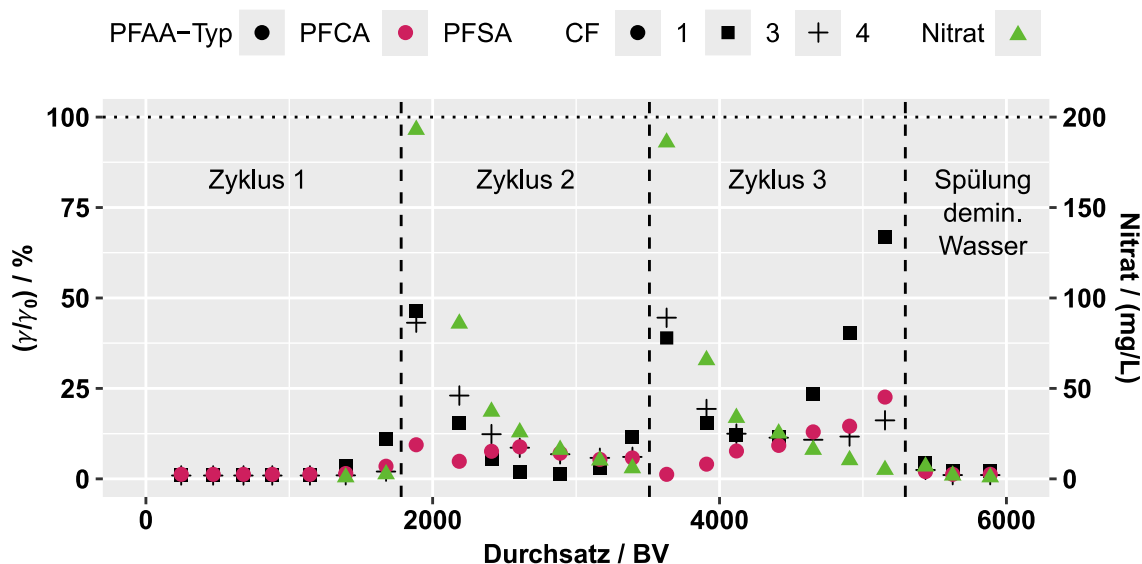
Gegenion: Cl = Chlorid, fB = freie Base; n = 2; 3 = 0,1 M NaOH + 0,1 M Na₂SO₄, 7 = 1 M NaNO₃, 10 = 0,1 M KOH + 0,1 M K₂SO₄, 11 = 1 M KNO₃, 12 = 0,1 M NH₄OH + 0,1 M (NH₄)₂SO₄, 13 = 1 M NH₄NO₃.

Abbildung 4-8: Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit MP62 WS in fB-Form und M600 in Cl-Form bei Verwendung unterschiedlicher Nitratsalze und Hydroxide als Regenerationsmittel.

4.5 Beladung und Regeneration in mehreren Zyklen

Zur Vorbereitung des späteren Pilotanlagenbetriebs wurden 70 mL Schüttvolumen M600 (Typ II) in einer Säule dreimal beladen und anschließend regeneriert. Ziel war es, die in den Batch-Versuchen beobachtete gute Adsorptionsleistung und Regenerierbarkeit mit 1 M NaNO₃ unter realistischeren Bedingungen zu überprüfen. Abbildung 4-9 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für PFBA, PFPeA und TFMS.

Nach der ersten und zweiten Regeneration (senkrechte gestrichelte Linien) wurden erhöhte Ablaufkonzentrationen von PFBA und PFPeA beobachtet, die sich jedoch im weiteren Verlauf wieder verringerten. Folglich waren die erhöhten Werte keine Folge des voranschreitenden Durchbruchs, sondern deuteten auf eine verzögerte Auswaschung (Verschleppung) hin, verursacht durch Stoffübergangswiderstände während der kurzen Regenerations- und Spülphasen, bei der die PFAA zu wenig Zeit haben, die Säule zu verlassen. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits in früheren Studien beschrieben (Dietz et al. 2021; Liu et al. 2024). Um dies in der Praxis zu vermeiden, sollte das Regenerations- und Spülregime optimiert werden.



Gestrichelt, vertikal = Regenerationszeitpunkte; Werte < BG wurden auf 0 gesetzt. Regenerationsbedingungen (Gleichstrom): Regeneration 1 & 2: 10 BV 1 M NaNO₃ gefolgt von 1,25 BV Spülung mit demineralisiertem Wasser, Pumpgeschwindigkeit 2,5 BV/h, Regeneration 3: 10 BV/h mit Rezirkulation des Regenerationsmittels für 24 h.

Abbildung 4-9: Zyklische Beladung und Regeneration von MonoPlus M600 in 70-mL-Säule für PFBA (CF₃), PFPeA (CF₄) und TFMS (CF₁) und Regeneration mit 1 M NaNO₃.

Nach der Regeneration wurden auch erhöhte Nitrat-Konzentrationen (~200 mg/L, 3,2 mM/L) im Ablauf festgestellt. Diese könnten auf Verschleppungseffekte oder eine Verdrängung von Nitrat- durch Sulfat-Ionen am AER zurückzuführen sein. Dass die Konzentration nach der Spülung mit demineralisiertem Wasser weniger erhöht waren als nach den Spülungen mit sulfathaltigem Trinkwasser, könnte für einen stärkeren Effekt der Verdrängung sprechen. Auch die PFAA-Verschleppung war nach der dritten Regeneration geringer. Allerdings könnte dies auf die bessere Regenerationsausbeute zurückzuführen sein (Tabelle 4-4). Weitere Untersuchungen zur Verschleppung wurden in der Pilotanlage durchgeführt.

Im dritten Zyklus wurden die PFAA-Durchbrüche bei niedrigeren Durchsätzen erreicht, was auf eine unvollständige Regeneration und eine zunehmende Präokkupation der Sorptionsstellen hindeutet. So erreichte PFBA im dritten Zyklus BV₁₀ bereits nach 900 BV, während dieser im ersten und zweiten Zyklus noch bei ca. 1600 BV lag.

Auch die Regenerationsausbeuten für die grenzwertrelevanten PFAA der ersten beiden Regenerationsversuche bestätigen die niedrige Effektivität der Regeneration (Tabelle 4-4). Die $p_{\text{Des}}^{\text{Säule}}$ für die ersten beiden Zyklen waren mit nur etwa 70 % für PFBA und 30–40 % für PFPeA deutlich niedriger als in den Batch-Versuchen (~100 % bzw. 83 %). Durch die Erhöhung der Kontaktzeit auf 24 h mit Rezirkulation in der dritten Regeneration konnten die Ausbeuten jedoch merklich gesteigert werden, sodass sie sich denen aus den Batch-Versuchen annäherten. Daraus wurde geschlossen, dass die Regeneration von M600 mit 1 M NaNO₃

prinzipiell auch in der Säule möglich ist. Daher wurde dieses AER auch für weitere Untersuchungen in der Pilotanlage im Wasserwerk ausgewählt.

Tabelle 4-4: Regenerationsausbeuten (%) grenzwertrelevanter PFAA in 70-mL-Säule (M600).

Regeneration	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	TFMS	PFBS
1	71 (+8)	33 (+10)	10 (+3)	2 (+1)	1	31	1
2	73 (+10)	42 (+12)	15 (+4)	2 (+1)	1	21	1
3	94	86	40	27	10	27	7

Einzelheiten zu den einzelnen Regenerationen sind im Fließtext zu finden. Zahlen in Klammern hinter den Ausbeuten entsprechen dem Massenanteil im Ablauf der ersten drei Tage nach der Regeneration.

4.6 Schlussfolgerungen

Die Effektivität der PFAA-Adsorption und -Desorption wird nicht nur von Eigenschaften wie CF-Anzahl und funktioneller Gruppe bestimmt, sondern auch in signifikanter Weise von der Beschaffenheit des AER. Die Adsorptionskapazität wird durch PS-Polymere im Gegensatz zu PA-Polymeren, durch stark basische im Gegensatz zu schwach basischen AER sowie durch die Anzahl und Länge von Alkylresten an der funktionellen Gruppe begünstigt. Für die Desorption bei rein wässriger Regeneration verhält es sich umgekehrt. Obwohl teilweise weitere Wechselwirkungskräfte Erklärungsansätze für den Adsorptionsmechanismus von PFAA an AER liefern könnten, deuten die Ergebnisse insgesamt auf einen starken Einfluss hydrophober Wechselwirkungen hin.

Da sich die Anforderungen an Adsorption und Desorption gegenteilig verhalten, erfordert der zyklische Betrieb mit Beladung und Regeneration einen Kompromiss bei der AER-Auswahl und bestätigt damit den für die erste Forschungsfrage vermuteten Zielkonflikt. Die PFAS-spezifischen Harze mit der höchsten Adsorptionsleistung erwiesen sich aufgrund ihrer geringen Regenerierbarkeit ohne organische Lösungsmittel als ungeeignet für den Einsatz als nachgeschaltetes AER im Hybridprozess.

Die einzigen AER, die mit wässriger NaOH-Lösung Regenerationsausbeuten von ≥ 95 % für PFPeA erzielten und damit für den geplanten Hybridprozess in Frage kamen, waren die schwach basischen AER A111 und MP62 WS. Im Gegensatz zu herkömmlichen schwach basischen AER, die einen Anteil an stark basischen Gruppen von bis zu 20 % aufweisen und daher als "gemischt basisch" klassifiziert werden, besitzen diese ausschließlich tertiäre Amingruppen. Diese können durch eine pH-Erhöhung deprotoniert werden, wodurch ionische Wechselwirkungen aufgehoben werden.

Durch konzentrierte Salzlösung ließen sich bei Typ I- und Typ II-AER ebenfalls Regenerationsausbeuten von > 80 % für PFPeA erreichen. Diese waren zwar niedriger als bei den schwach basischen AER, jedoch zeigten stark basische AER eine höhere PFAA-Selektivität und bessere Adsorption. Dies könnte einen

angemessenen Kompromiss darstellen, insbesondere wenn die Regenerations-effektivität in weiteren Versuchen noch gesteigert werden könnte. Für die Pilot-versuche (Kapitel 6) wurde daher entschieden, ein schwach basisches und ein stark basisches AER zu integrieren.

Die Regenerationsausbeute für die stark basischen Harze konnte weder durch eine verdünnte Salzlösung noch durch eine weitere Erhöhung des Salzgehalts gesteigert werden. Da die Verdünnung hier eine Verringerung der Regenerationsausbeute bewirkte, sollte in zukünftigen Versuchen weiterhin eine 1 M-Lösung zum Einsatz kommen. Im Gegensatz dazu wurde die Regenerationsausbeute beim schwach basischen AER durch die Verdünnung der Lauge nicht negativ beeinträchtigt. Vielmehr deuteten die Versuchsergebnisse darauf hin, dass eine Verdünnung der Lauge eine positive Wirkung auf die Desorption langkettiger PFCA haben könnte. Auch mit Hinblick auf das Einsparpotenzial des Chemikalienbedarfs in großtechnischen Anlagen wurde deshalb 0,1 M NaOH für die Regeneration des schwach basischen AER in der Pilotanlage ausgewählt. Da sich im Säulenversuch mit M600 die Rezirkulation des Regenerationsmittels positiv auf die Regenerationsausbeute ausgewirkt hatte, wurde auch zunächst dieser Verfahrensansatz in der Pilotanlage untersucht. Damit konnten potenziell geeigneten AER (A111 und M600) identifiziert und erste Hinweise für ein geeignetes Verfahrensregime in der Pilotanlage gewonnen werden.

Im nächsten Schritt wurden mögliche Limitierungen des Verfahrens untersucht, insbesondere die Einflüsse von Matrixbestandteilen und verfahrenstechnischen Parametern auf die PFAA-Adsorption, um ein tieferes Prozessverständnis zu entwickeln.

5 Potenzielle Limitierungen und weitergehende Prozesscharakterisierung

5.1 Motivation

Im vorangegangenen Kapitel erfolgte eine Auswahl geeigneter AER für die Behandlung von PFAA-kontaminiertem Wasser anhand ihrer Adsorptionskapazität und Regenerierbarkeit. Dabei wurden bereits grundlegende Struktureigenschaften von AER identifiziert, die diese Faktoren beeinflussen. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die Adsorptionskapazität verstärkende Eigenschaften der Regenerierbarkeit entgegenwirken. Schwach basische AER mit ausschließlich tertiären Amingruppen, die sich aufgrund der Deprotonierung bei pH-Erhöhung gut regenerieren ließen, stellten dabei den besten Kompromiss dar. Aus diesem Grund fokussieren sich die nachfolgenden Untersuchungen auf ein solches AER.

Da im vorangegangenen Kapitel bereits mit realer Trinkwassermatrix gearbeitet wurde, in der konkurrierende Wechselwirkungen durch andere Matrixbestandteile bereits vorhanden waren, sollten die identifizierten Einflussfaktoren auch in der Praxis Relevanz haben. Trotzdem sollten diese konkurrierenden Wechselwirkungen im Folgenden für einzelne Parameter separat untersucht werden, da nur so ein umfassendes Verständnis dieser Effekte erlangt werden kann. Dies ist wichtig, um die Performance bestimmter AER beim Vorhandensein bestimmter Matrixbestandteile in einem gegebenen Konzentrationsbereich abschätzen zu können und so Grenzen für den Einsatzbereich des Verfahrens zu ermitteln, z. B., ob das Verfahren, neben Grundwasser, auch zur Behandlung von DOC-reicherem Oberflächenwasser oder salzreichen Membrankonzentraten geeignet ist. Darüber hinaus ist es von entscheidender Bedeutung, die Auswirkungen unterschiedlicher verfahrenstechnischer Parameter zu verstehen, um ein tieferes Prozessverständnis zu erlangen und eine Verfahrensoptimierung zu gewährleisten. Konkret dienten die Versuche in diesem Kapitel der Überprüfung der für die 2. Forschungsfrage (S. 6) ausgewählten Einflussparameter.

5.1.1 Anorganische Anionen

Für die Selektion geeigneter AER für die PFAA-Entfernung in spezifischen Wassermatrizes, ist ein umfassendes Verständnis der konkurrierenden Wechselwirkungen mit anderen Inhaltsstoffen entscheidend. In vergangenen Studien wurde die Verringerung der PFAS-Adsorptionskapazität an AER durch anorganische Ionen bereits untersucht (Gao et al. 2017; Tan et al. 2023; Yang et al. 2018). Ein Vergleich dieser Studien ist jedoch schwierig, da die Art der verwendeten Harze und PFAS variieren. Deng et al. (2010) beobachteten z. B. nur eine geringe Ver-

ringierung der PFOS-Adsorptionskapazität eines stark basischen PA-AER und eine Abnahme von bis zu 27 % bei einem schwach basischen PA-AER durch eine steigende Sulfatkonzentration von 0 auf 1 mmol/L. Maimaiti et al. (2018) stellten für Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) an ein Typ II-PS-Harz nur eine Adsorptionskapazitätsverringering von 10 % bei hohen Konzentrationen (50 mmol/L) verschiedener anorganischer Ionen fest. Yang et al. (2018) wiederum berichteten von einer signifikanten Abnahme der PFOA-Entfernung durch ein stark basisches PA-Harz bei Zugabe von 1 meq/L Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} oder SO_4^{2-} .

Die Adsorptionskapazitätsverringering kurzketziger PFAA durch anorganische Ionen ist bisher wenig erforscht (Boyer et al. 2021b). Eine umfassende Untersuchung wurde lediglich von Tan et al. (2023) durchgeführt, wobei vier verschiedene AER und zehn PFAS getestet wurden. Verglichen mit typischen Trinkwasserbedingungen (EU 2020/2184) wurden dort allerdings relativ hohe PFAS-Konzentrationen (200 µg/L) und niedrige Konzentrationen anorganischer Ionen (5 mg/L) verwendet. Folglich fehlten bisher Informationen über konkurrierende Effekte verschiedener anorganischer Anionen auf die Adsorption kurzketziger PFAA bei trinkwassertypischen Konzentrationen für eine der beiden oder beide Arten von Chemikalien (PFAA und anorganische Ionen).

Die Versuchsreihen dieser Arbeit, unter vergleichbaren Bedingungen für die getesteten AER, ermöglichten eine systematische Untersuchung, wie verschiedene Eigenschaften von AER und PFAA Effekte durch konkurrierende anorganische Ionen auf die PFAA-Adsorptionskapazität beeinflussen. Durch die Einbeziehung ultra-kurzkettiger PFAA und weiterführender Regressionsanalysen erweiterten diese Experimente teilweise den Rahmen früherer Studien. Die Ergebnisse wurden bereits umfassend in einer Publikation beschrieben (Lesmeister et al. 2024), deren zentrale Punkte in Abschnitt 5.3 zusammengefasst sind.

5.1.2 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

Auch NOM, erfasst über den summarischen Parameter DOC, kann die Adsorptionskapazität von PFAA an AER verringern, wobei Eigenschaften von AER und NOM (höhere Inhibition bei größerer Ladungsdichte, Molekulargewicht und aromatischen Anteilen) eine Rolle spielen (Boyer et al. 2021b). Viele organische Stoffe, wie Humin- und Fulvinsäuren, enthalten funktionelle Gruppen mit negativen Ladungen unter typischen Umwelt-pH-Werten (Bruce 2007), die direkt mit PFAA um die aktiven Austauschstellen der AER konkurrieren. Zusätzlich kann NOM eine Deckschicht auf der AER-Oberfläche bilden, die den Zugang zu Adsorptionsplätzen in den Poren blockiert und somit die Adsorptionskapazität verringert (Dixit et al. 2019, 2021b). Die polyanionische Natur von NOM kann darüber hinaus dazu führen, dass adsorbierte Bestandteile freie negative Ladungen (z. B. deprotonierte Carboxylgruppen) aufweisen, die andere anionische Moleküle abstoßen und deren Adsorption behindern (Sengupta 2017). Aufgrund

hydrophober Molekülanteile, wie aromatischer Strukturen, die die Wechselwirkungen mit AER verstärken, zeigen organische Stoffe im Vergleich zu anorganischen Ionen eine erhöhte Adsorptionsaffinität zu AER. Dies erschwert die Desorption, insbesondere bei der Verwendung rein wässriger Regenerationsmittel, und führt oft zu unvollständiger Regeneration. Die dauerhafte Beeinträchtigung der Adsorptionskapazität für Spurenstoffe durch irreversible NOM-Adsorption wird als organisches Fouling* bezeichnet (Sengupta 2017). AER, die durch organisches Fouling beeinträchtigt werden, müssen häufiger regeneriert oder ersetzt werden, was die Betriebskosten in der Wasseraufbereitung erhöht.

Vergangene Studien zeigten eine stärkere Beeinträchtigung der PFAA-Adsorptionskapazität an PA-AER im Vergleich zu PS-AER und eine geringere Inhibition bei funktionellen AER-Gruppen mit längeren Alkylresten (Tan et al. 2023; del Moral et al. 2020). Jedoch ließen sich die Einflüsse einzelner Faktoren wie Polymermatrix, Struktur oder funktionelle Gruppe oft nicht klar voneinander trennen. Hinzu kommt die chemische Vielfalt von NOM, z. B. das Verhältnis von aromatischen zu nicht-aromatischen Bestandteilen oder hydrophoben zu hydrophilen Molekülen, was den Vergleich von Studien mit unterschiedlichen NOM-Quellen erschwert. Zur besseren Vergleichbarkeit nutzen deswegen einige Studien standardisierte Präparate mit gut charakterisierter NOM (del Moral et al. 2020; Park et al. 2020; Dixit et al. 2019). Eine weitere Methode zur Bewertung des NOM-Einflusses ist die Berechnung der „equivalent background concentration“ (EBC), die den NOM-Anteil beschreibt, der tatsächlich um die Austauschplätze konkurriert (Dixit et al. 2021a; Dixit et al. 2019). Dieses Modell stößt jedoch an seine Grenzen, wenn zusätzlich andere konkurrierende Adsorptive wie anorganische Ionen vorliegen, da es die Effekte einzelner Komponenten nicht separat darstellen kann. Die EBC ist daher ein matrixspezifisches Werkzeug und liefert nur eingeschränkt universelle Aussagen über die konkurrierende Adsorption. Zudem erschweren unterschiedliche Konzentrationen und AER-Eigenschaften den Vergleich zwischen Studien. Wie bei der Untersuchung anorganischer Ionen gibt es auch hier ein Defizit bei der Berücksichtigung kurz- und ultra-kurzkettiger PFAA. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zielten darauf ab, bestehende Literaturdaten zu ergänzen, die getesteten AER genauer zu charakterisieren und Rückschlüsse auf ihre Funktionsbeeinträchtigung durch potenzielles organisches Fouling sowie ihre Eignung für Wassermatrizes mit hoher DOC-Konzentration zu ziehen.

5.1.3 EBCT und v_F

Die Leerbettkontaktzeit, EBCT, bezeichnet die Zeit (meist in Minuten), die das Wasser theoretisch im Filterbett verbleibt, abhängig vom Filtervolumen und der Durchflussrate. Sie begrenzt somit die Zeit zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, wodurch bei sehr kurzen EBCT die Gleichgewichtsbeladung nicht mehr erreicht werden kann, was sich ungünstig auf den Durchbruch

auswirken kann. Andererseits können lange EBCT die Adsorptionseffektivität zwar verbessern, sind aber wirtschaftlich nicht immer praktikabel, da sich die Aufbereitungseffizienz verschlechtert (höhere Anlagenkosten). Die Filtergeschwindigkeit, v_F , gibt an, wie schnell sich ein bestimmtes Volumen, im Filter fortbewegt, bezogen auf die Querschnittsfläche, A , des Filters ($[v_F] = \left[\frac{\dot{V}}{A}\right] = \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{h}} = \frac{\text{m}}{\text{h}}$). Sie beeinflusst die Strömungsverhältnisse und die externe Massenübertragung (Filmdiffusion) im Filter. Beide Parameter können somit hilfreiche Erkenntnisse für die Dimensionierung von Filtersystemen liefern.

5.1.4 Strömungsverhalten in der Schüttung

Das Verständnis des Strömungsverhaltens in Schüttungen und der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der Adsorption ist von zentraler Bedeutung für die Optimierung des Aufbereitungsprozesses. Die Effizienz von Adsorptionsvorgängen wird maßgeblich durch den Stofftransport und dessen Wechselwirkung mit der Fluidodynamik beeinflusst (Sontheimer et al. 1988). Die Analyse und Quantifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts ermöglicht eine gezielte Anpassung der Prozessparameter, um die Kapazitätsausnutzung und die Betriebskosten zu optimieren. Insbesondere im Kontext der Behandlung von Spurenstoffen wie PFAS kann ein tiefgreifendes Verständnis der kinetischen und transportbedingten Limitierungen von entscheidender Bedeutung sein. Da diese Parameter für die getesteten Materialien noch nicht dokumentiert wurden, wurden in der vorliegenden Arbeit Schritte unternommen, um qualitative Aussagen über den Einfluss der Kinetik in Form des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zu erhalten.

5.2 Experimentelles

5.2.1 Versuche zum Einfluss anorganischer Anionen

5.2.1.1 Durchführung der Schüttelversuche

Um eine Diversität funktioneller AER-Gruppen zu gewährleisten, wurden diese Versuche mit dem schwach basischen A111 in fB-Form, dem Typ II-AER M600 und dem PFAS-spezifischen AER PSR2Plus in Chlorid-Form durchgeführt (Tabelle 3-2). Ziel war es, den Einfluss von Sulfat (SO_4^{2-}) und Chlorid (Cl^-) auf die PFAA-Adsorption an verschiedene AER zu untersuchen. Die Testlösungen umfassten einen Konzentrationsbereich von 0,5 mM bis 3,8 mM Natriumchlorid ($\geq 99,5\%$, Merck, Deutschland) und Natriumsulfat ($\geq 99\%$, p.a., Carl Roth, Deutschland), wie in Tabelle 5-1 dargestellt. Damit wurden sowohl typische Trinkwasserbedingungen ($< 250 \text{ mg/L}$, EU 2020/2184) als auch der untere Konzentrationsbereich von Membrankonzentraten (höchste Konzentrationen) abgedeckt

(Standard- und Worst-Case-Bedingungen für Trinkwasser). Der pH-Wert wurde mit 0,1 M NaOH (Merck, Deutschland) auf $7,0 \pm 0,1$ eingestellt.

Tabelle 5-1: Chlorid- und Sulfatkonzentrationen, Ladungsäquivalente und elektr. Leitfähigkeit in Versuchsgruppen der Schüttelversuche zum Einfluss anorganischer Anionen.

Anionen	[NaCl] / (mmol/L)	[Na ₂ SO ₄] / (mmol/L)	[Cl ⁻] / (mg/L)	[SO ₄ ²⁻] / (mg/L)	Negative Ladungs- äquivalente / (meq/L)	κ / (μ S/cm)
Chlorid	0,5	-	18	-	0,5	63
	1,3	-	46	-	1,3	163
	1,9	-	68	-	1,9	243
	3,8	-	136	-	3,8	454
Sulfat	-	0,5	-	48	1,0	130
	-	1,3	-	124	2,6	335
	-	1,9	-	178	3,7	453
	-	3,8	-	369	7,7	1000
Beide	0,5	0,5	17	47	1,5	190
gleichzeitig	1,3	1,3	46	124	3,9	452
	1,9	1,9	68	185	5,7	743
	3,8	3,8	136	369	11,5	1480
Demin. Wasser	< 0,03	< 0,01	< 1	< 1	< 0,05	≤ 1

κ = elektr. Leitfähigkeit bei 25°C, grauer Zellenhintergrund = Chargen mit vergleichbaren Ladungsäquivalenten und κ .

Für jedes Anion wurden jeweils vier Konzentrationen in dreifacher Ausführung in demineralisiertem Wasser hergestellt. Darüber hinaus wurde ein dritter Testansatz mit gleichen Konzentrationen an Sulfat und Chlorid eingesetzt, um die kombinierte Wirkung beider Anionen zu untersuchen. Als Referenz für die PFAA-Adsorption ohne anorganische Anionen wurde eine Lösung mit reinem demineralisiertem Wasser vorbereitet. Vor den Experimenten wurde das verwendete demineralisierte Wasser auf PFAA, Chlorid und Sulfat analysiert. Dabei wurde keine Kontamination festgestellt, da alle Parameter unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen (Tabelle A 8). Darüber hinaus wurden in drei Versuchsreihen Kontrollansätze ohne Harz integriert, welche zeigen, dass die Adsorption in den Flaschen ohne Harz vernachlässigbar war (Tabelle A 9).

Da die Hauptwechselwirkung zwischen PFAA und anorganischen Anionen die elektrostatische Abstoßung ihrer negativen Ladungen ist – wobei das einwertige Chlorid eine und das zweiwertige Sulfat zwei negative Ladungen aufweist – gestaltet sich ein Vergleich ihrer Effekte auf molarer Basis schwierig. Deshalb wurden die Konzentrationen in den drei Versuchsreihen (Chlorid, Sulfat, beide Anionen) so gewählt, dass auch ein Vergleich auf Basis von Ladungsäquivalenten (eq) und elektrischer Leitfähigkeit (κ) möglich war (fett hervorgehobene Gruppen in Tabelle 5-1).

Jede 250-mL-Glasflasche wurde mit 200 mL der entsprechenden Testlösung befüllt und mit PFAA versetzt. Um vergleichbare Adsorptionsbedingungen für die Berechnung von Isothermen-Parametern zu erhalten, war es wichtig, ähnliche Gleichgewichtskonzentrationen der PFAA bei allen AER zu erreichen. Da für das PFAS-spezifische Harz PSR2Plus eine höhere Adsorptionskapazität erwartet wurde (vgl. Kapitel 4), wurden in diese Flaschen höhere anfängliche PFAA-Konzentrationen ($\gamma_0 = 35 \mu\text{g/L}$) dosiert als in die mit A111 oder M600 ($4 \mu\text{g/L}$). Die Dosierung basierte auf Vorversuchen, die auf die Untersuchung der Adsorption von CF₂–4-PFCA an A111 abgestimmt waren.

Nach PFAA-Zugabe wurden die Flaschen horizontal für 5 Minuten auf einem Laborschüttler (GFL Orbital Shaker 3019, GFL, Deutschland) geschüttelt, und 10-mL-Proben zur Bestimmung von γ_0 entnommen. Im Anschluss wurden 0,1 g zentrifugiertes AER (Details zur Vorbereitung in Anhang A.4, S. 116) hinzugefügt und die Flaschen wurden bei Raumtemperatur und 180 U/min (siehe auch Kapitel 4.2.1.1) mindestens 60 Stunden lang geschüttelt, um das Adsorptionsgleichgewicht zu gewährleisten (siehe Vorversuchsergebnisse in Abbildung A 7, S. 121). Darauf folgend wurden Proben für die PFAA-Analyse entnommen und bis zur Analyse ohne weitere Vorbehandlung in PP-Gefäßen bei 4 °C gelagert. Alle Ansätze wurden in dreifacher Ausführung hergestellt.

5.2.1.2 Berechnungen

Die Adsorptionsleistung wurde entsprechend Gleichung 4-1 als Verhältnis der Restkonzentration, γ , zur Anfangskonzentration, γ_0 , ausgedrückt γ/γ_0 . Dies sollte den Effekt schwankender Ausgangskonzentrationen in den einzelnen Versuchsansätzen auf die berechnete Adsorptionsleistung ausgleichen. Niedrigere γ/γ_0 zeigen eine bessere Adsorptionsleistung an. Die verringerte Adsorptionskapazität durch Sulfat und Chlorid wurde durch den Vergleich von γ/γ_0 in demineralisiertem Wasser mit γ/γ_0 in den anderen Ansätzen ermittelt. Es wurde angenommen, dass die Kapazitätsverringerung durch Cl[–] oder SO₄^{2–} allein geringer ist als durch beide Anionen zusammen, da sie um Adsorptionsplätze auf dem AER konkurrieren. Um dies zu überprüfen, wurde die Verringerung der Adsorptionskapazität berechnet, die theoretisch aus der Aufsummierung der Effekte durch Sulfat und Chlorid separat resultieren würde (Gleichung 5-1). Diese wurde im Anschluss mit der tatsächlichen Verringerung im Ansatz mit beiden Anionen verglichen. Falls der theoretische kombinierte Effekt (Theoret. Summe) einen vollständigen Verlust der Adsorptionskapazität andeutete ($\gamma/\gamma_0 \geq 100 \%$), wurde für γ/γ_0 ein Wert von 100 % angenommen.

$$(\gamma/\gamma_0)_{\text{Theoret. Summe}} = (\gamma/\gamma_0)_{\text{Cl}^-} + (\gamma/\gamma_0)_{\text{SO}_4^{2-}} - 2 * (\gamma/\gamma_0)_{\text{Demin. Wasser}} \quad (5-1)$$

Um die Adsorptionsleistung zwischen den einzelnen PFAA und AER auf Basis der Beladung q zu vergleichen, wurden mit den Messdaten der einzelnen Versuchsansätze mittels Gleichung 2-3 zunächst lineare Adsorptionskonstanten

K_H ermittelt, und anschließend anhand der ermittelten K_H Gleichgewichtsbeladungen q_{GG} bei einheitlichen Gleichgewichtskonzentrationen γ_{GG} berechnet. Diese Daten stehen im frei verfügbaren Anhang II von Lesmeister et al. (2024) zur Verfügung.

Um die Beziehung zwischen der Adsorption bzw. q_{GG} und der Konzentration von Sulfat und Chlorid weitergehend zu charakterisieren, wurde Gleichung 5-2 verwendet. $c_{Anorg.Anion}$ ist die Konzentration der anorganischen Anionen in mmol/L, $\log(a)$ der Y-Achsenabschnitt und b die Steigung der linearen Regression.

$$\log(q) = \log(a) + b * \log(c_{Anorg.Anion}) \quad (5-2)$$

Wenn das korrigierte Bestimmtheitsmaß r_{korr}^2 unter 0,8 lag oder der p-Wert der Steigung nicht signifikant war ($p > 0,05$), wurde das doppellogarithmische Modell verworfen, wie in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen markiert.

5.2.1.3 Datenevaluierung

Grubbs-Tests zur Ausreißer-Identifikation wurden an den Triplikaten der γ_{GG} -Werte durchgeführt ($p \leq 0,1$, aufgrund der geringen Teststärke bei Dreifachmessungen). Sofern verfügbar, wurden Mittelwerte und Standardabweichungen für γ_0 , γ_{GG} und q_{GG} berechnet. Wurde ein Wert entfernt oder war $< BG$, basierten die Berechnungen auf den verbleibenden Duplikaten. Einzelwerte wurden in weiteren Berechnungen verwendet, wenn keine Duplikate verfügbar waren, da Werte $< BG$ nicht quantifiziert wurden. Die relative Standardabweichung (RSD für engl. „relative standard deviation“) diente der Bewertung der Reproduzierbarkeit. Werte von $\leq 0,2$ bzw. $\leq 20 \%$ wurden als akzeptabel angesehen.

Für die weitergehende Analyse wurden gepaarte Wilcoxon-Rangsummen-Tests mit Bonferroni-Korrektur für jedes AER durchgeführt, um die Effekte verschiedener Anionen (Chlorid, Sulfat, beide) zu vergleichen. Zusätzlich wurde die AER-Performance innerhalb jeder Anionen-Gruppe verglichen. Für die Ansätze mit $\kappa \approx 450 \mu\text{S/cm}$ wurden t-Tests mit Bonferroni-Korrektur nach Shapiro-Wilk-Tests auf Normalverteilung und Bartlett-Tests auf Varianzhomogenität durchgeführt, die in Anhang A.5, S. 128 nachvollzogen werden können.

5.2.2 Schüttelversuche zum Einfluss von NOM

Die untersuchten realen Wässer wiesen relativ geringe DOC-Gehalte ($< 1 \text{ mg/L}$), aber im Vergleich dazu relativ hohe Konzentrationen anorganischer Anionen auf. Um den Einfluss von NOM auf die PFAA-Adsorption isoliert zu betrachten, wurden daher separate Versuche mit deionisiertem Wasser durchgeführt, das mit Wasser aus dem Hohlohsee (Moorsee im Nordschwarzwald, WGS84-Koordinaten: $48,71833^\circ / 8,45917^\circ$) aufgestockt wurde. Dieses huminstoffreiche Wasser mit jahreszeitlich schwankendem DOC um 20 mg/L und sehr niedrigen Salzkonzentrationen (Tabelle A 21) wurde bereits hinsichtlich seiner Zusammensetzung

und Adsorbierbarkeit an GAC untersucht (Brauch 1984; Benz 1989; Haist-Gulde 1991) und eignete sich deshalb als standardisierte NOM-Quelle. Da die Quelle ein breites Humin- und Fulvinstoffspektrum mit verschiedenen Molekülgrößen abdeckt, kann sie für eine gute Datengrundlage sorgen.

Die Versuche wurden mit denselben AER und PFAA wie in Abschnitt 5.2.1 durchgeführt. Mit Hohlohsee-Wasser wurde eine Versuchslösung mit 5 mg/L DOC erhalten und mit einer Testreihe mit demin. Wasser ($\text{DOC} < 0,2 \text{ mg/L}$) verglichen. Kontrollansätze ohne AER wurden ebenfalls mitgeführt. Die PFAA wurden in fünf verschiedenen γ_0 pro Stoff dosiert (in 240 mL Versuchslösung pro Ansatz): Für A111 und M600 jeweils 0,15 ng/L, 0,5 ng/L, 1,5 ng/L, 3 ng/L und 4 ng/L, und für PSR2Plus jeweils 3 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 25 $\mu\text{g/L}$ und 35 $\mu\text{g/L}$. Vor Zugabe von 0,1 g AER pro Flasche erfolgte eine Entnahme von 50 mL Probe zur Ermittlung von γ_0 für DOC und PFAA. Die übrigen 190 mL Lösung wurden wie in Abschnitt 5.2.1.1 beschrieben geschüttelt. Anschließend erfolgte die Probennahme für zur Ermittlung der γ_{GG} . Die Ansätze wurden in Triplikaten vorbereitet. Zur Beschreibung der Gleichgewichtskurven in den verschiedenen Versuchsreihen wurde die Freundlich-Gleichung (Gleichung 2-4) verwendet. Die verwendeten Startparameter zur Ermittlung von K_F und n per NLS stehen in Tabelle A 22.

5.2.3 Säulenversuche zum Einfluss der EBCT

Die Versuche wurden mit dem schwach basischen A111 durchgeführt und entsprachen in Aufbau und Durchführung im Wesentlichen der Beschreibung für allgemeine Säulenversuche aus Kapitel 4. Abbildung A 8 zeigt ein Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema (R&I-Schema), eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Jakobi (2024). Aufgrund der längeren Versuchszeit (23 Tage) und dem höheren Verbrauch an Versuchslösung (ca. 2200 L) musste ein zusätzlicher Tank (B01) an den Versuchsaufbau angeschlossen werden (1650 L), aus dem in regelmäßigen Abständen Versuchslösung überführt wurde. Außerdem wurde die Versuchslösung vom Tank (B02) zunächst in einen Zwischenbehälter mit Überlauf (B03) überführt, um Schwankungen des Pumpendurchsatzes bei der für die Säulen verwendeten Vier-Kanal-Schlauchpumpe (ISM827, Ismatec, Wertheim, D) aufgrund hydrostatischer Druckänderungen im B02 auszuschließen.

Um den Pilotanlagenbetrieb zu simulieren, wobei nach einer Regeneration mit NaOH ein Teil des Filterbetts zur Neutralisation des Säulenablaufs mit Schwefelsäure konditioniert wird, bestand das Filterbett zusätzlich zur fB-Form aus der Sulfatform (Auslegung: Neutralisation von 80 % freigesetzter Hydroxidionen). Um einen für die Praxis relevanten Bezugszustand zu haben, beziehen sich alle Angaben zu spezifischen Betriebsparametern auf die fB-Form. Anmerkung: Einbeziehen der Ausdehnung des Filterbetts durch die Teilkonvertierung in die Sulfatform würde den spezifischen Durchsatz um 14,6 % reduzieren (Jakobi 2024).

Um den Einfluss der EBCT ohne Variation der v_F zu betrachten, wurde sie im Versuch über die Filterbetthöhe, h , bei gleichem Säulendurchmesser ($d = 1,6 \text{ cm}$) modifiziert. Vier Säulen wurden für 23 Tage mit einem Volumenstrom $\dot{V} = 1,00 \pm 0,06 \text{ L/h}$ und einer Filtergeschwindigkeit $v_F = 5,0 \pm 0,3 \text{ m/h}$ betrieben. Die Versuchslösung bestand analog zu Kapitel 4 aus verdünntem Karlsruher Leitungswasser (Tabelle A 7), das mit $1 \mu\text{g/L}$ pro untersuchter PFAA (PFCA mit 1–7 CF, PFSA mit 1 und 4 CF) dotiert wurde. Tabelle 5-2 zeigt die Betriebsparameter der einzelnen Säulen. Die Säulendurchsätze wurden durch Wägung ermittelt. PFAA-Probennahmen erfolgten am Säulenablauf alle 0,5–3 Tage und im Zulauf nach jedem Umpumpen von B01 nach B02.

Tabelle 5-2: Säulenspezifische Betriebsparameter in Versuchen zur EBCT.

Parameter	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
EBCT / min	$6,0 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
h_{fB} / (cm)	50,0	25,0	16,7	12,5
V_F / (cm ³)	100,5	50,3	33,5	25,1
\dot{V} / (L/h)	$1,00 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,04$
$\dot{V}_{spez.}$ / (BV/h)	$10,0 \pm 0,5$	$19,0 \pm 1,0$	$30,5 \pm 1,9$	$40,7 \pm 1,8$

Angaben normiert auf die fB-Form.

5.2.4 Säulenversuche zum Einfluss der Filtergeschwindigkeit

Die Versuche zum v_F -Einfluss unterschieden sich zu den bisher beschriebenen Säulenversuchen u. a. darin, dass die verwendete Versuchslösung während des Verlaufs mehrmals im separaten Tank (B01) neu angesetzt und in den Vorrattank (B02) umgepumpt wurde. Um alle vier Säulen mit $\dot{V} \approx 4,5 \text{ L/h}$ zu beaufschlagen, wurde pro Säule eine Membranpumpe (Delta-Serie, ProMinent, Heidelberg, D) verwendet. Ein R&I-Schema zeigt Abbildung A 9, eine detaillierte Versuchsbeschreibung kann bei Jakobi (2024) nachgelesen werden. In Kürze: Um v_F bei konstanter EBCT $\approx 3 \text{ min}$ und gleichem $V_F \approx 225 \text{ cm}^3$ mit $\dot{V}_{spez.} \approx 20 \text{ BV/h}$ zu variieren, wurde mit Säulendurchmessern von 1,36–3,40 cm gearbeitet. Die resultierenden v_F inklusive weiterer säulenspezifischer Parameter zeigt Tabelle 5-3.

Tabelle 5-3: Säulenspezifische Betriebsparameter in Versuchen zur Filtergeschwindigkeit.

Parameter	Säule 1	Säule 2	Säule 3	Säule 4
d / cm	1,36	1,70	2,12	3,40
h_{fB} / cm	154,9	99,1	63,7	24,8
v_F / (m/h)	$30,6 \pm 0,8$	$19,6 \pm 1,0$	$12,6 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,4$
\dot{V} / (L/h)	$4,45 \pm 0,11$	$4,45 \pm 0,22$	$4,46 \pm 0,16$	$4,47 \pm 0,60$
$\dot{V}_{spez.}$ / (BV/h)	$19,7 \pm 0,6$	$19,8 \pm 1,0$	$19,8 \pm 0,7$	$20,1 \pm 1,4$

Angaben normiert auf die fB-Form.

Wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, wurde A111 in einer Mischung aus fB-Form und Sulfatform verwendet, die Bezugsform ist jedoch allein die fB-Form.

5.2.5 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Im Rahmen des Versuchs zum v_F -Einfluss (Abschnitt 5.2.4) wurden Biot-Zahlen ermittelt (siehe Gleichungen 2-7 bis 2-9), um das Strömungsverhalten in der Schüttung und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Adsorption zu beurteilen. Da die langsamste Filmdiffusion, und somit kleinsten Bi , für die niedrigste v_F erwartet werden kann, werden beispielhaft die Ergebnisse für Säule 4 mit $v_F = 5$ m/h gezeigt. Da keine experimentellen Untersuchungen von kinetischen Parametern zur Ermittlung der Bi durchgeführt wurden, wurden die dafür notwendigen Größen entweder aus Datenblättern oder durch Ausnutzen von empirischen Korrelationen erhalten. Das zugehörige Vorgehen ist detailliert in Anhang A.5, S. 123–128 beschrieben.

In Kürze: Die Stoffübergangskoeffizienten β_L wurden nach Gnielinski (1978, 1975) und Schlünder (1975) berechnet (Gleichung 5-3):

$$\beta_{L,i} = \frac{D_{L,i}}{d_p} \cdot Sh_{F,i} = \frac{D_{L,i}}{d_p} \cdot [1 + 1,5(1 - \varepsilon_F)] \left[2 + 0,644 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc_i^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5-3)$$

mit den dimensionslosen Größen Sh_F (Sherwood-Zahl für Kugelschüttungen), Re (Reynolds-Zahl) sowie Sc (Schmidt-Zahl) und der Filterporosität ε_F .

D_L wurden mithilfe des empirischen Ansatzes nach Worch (1993) bestimmt:

$$D_{L,i} = 3,595 \cdot 10^{-14} \frac{T}{\eta_L M_i^{0,53}} \quad (5-4)$$

mit der Molmasse, M (g/mol), und der dynamischen Viskosität des Wassers, η_L ($\frac{kg}{m \cdot s}$), bei entsprechender Temperatur T (K).

D_S wurde abgeschätzt, indem die Oberflächendiffusion mit der Porendiffusion durch einen Korrelationsfaktor, das Oberflächen-Poren-Diffusionsflussverhältnis (SPDFR), in Beziehung gesetzt wurde (Sontheimer et al. 1988):

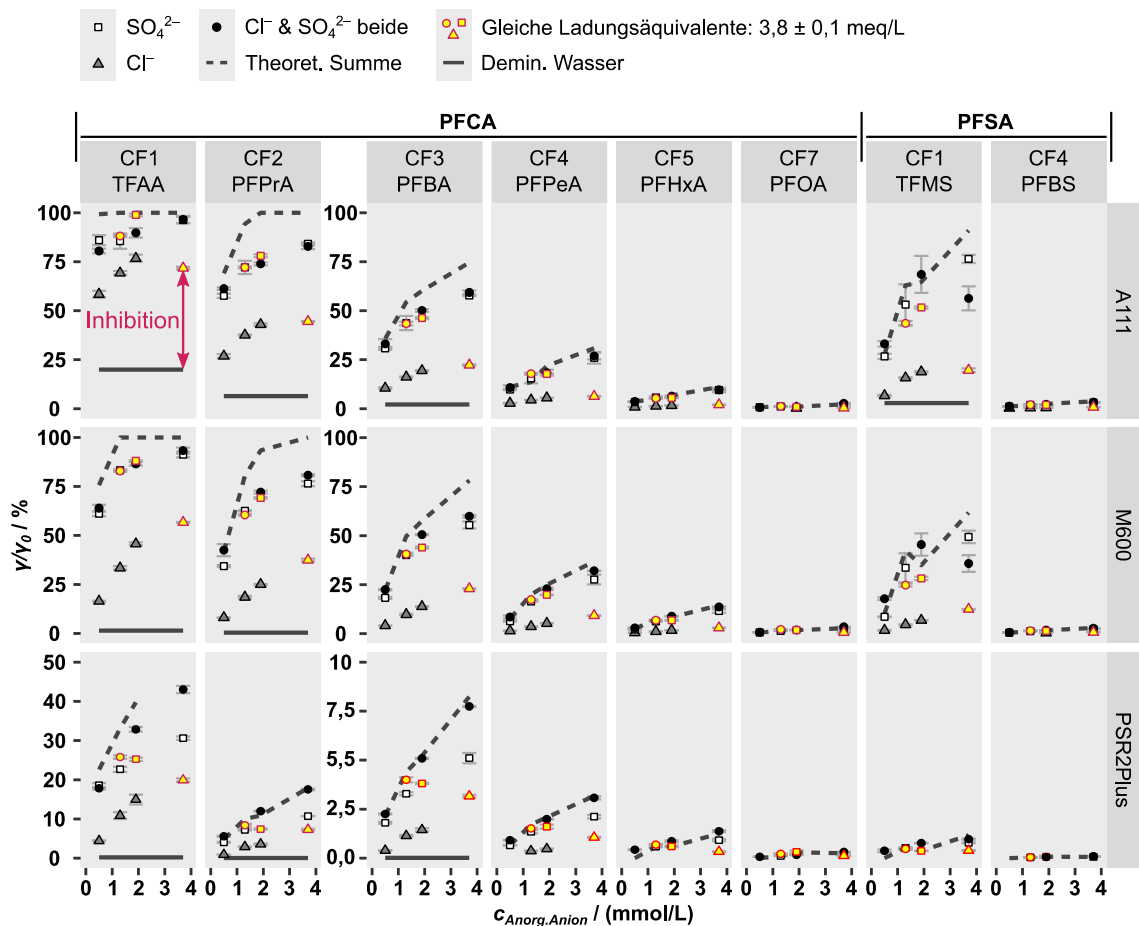
$$D_{S,i} = SPDFR \cdot \frac{D_{L,i} \varepsilon_P \gamma_{L,i}}{\tau_P \rho_P q_{L,i}} \quad (5-5)$$

Für τ_P wurde ein Wert von 1 angenommen. Zur Berechnung der kinetischen Parameter, einschließlich Bi , wurden Mittelwerte bzw. Mediane aus Messungen und Berechnungen verwendet. Die verwendeten Startparameterwerte sind in Tabelle A 10 aufgeführt.

5.3 Anorganische Anionen

5.3.1 Separater Einfluss einzelner Anionen

Im Vergleich zur Adsorption in demineralisiertem Wasser wurde die Adsorptionskapazität für PFAA an AER durch Chlorid und Sulfat verringert (Abbildung 5-1). Sulfat verursachte eine signifikant höhere Verringerung als Chlorid für die CF1–5-PFCA bei allen AER sowie für TFMS bei Verwendung von A111 und M600 ($p < 0,05$, Tabelle A 23). Dies galt auch für den Vergleich zwischen Ansätzen mit gleichen Ladungsäquivalenten mit und ohne Sulfat (gelbe Markierungen mit rotem Rahmen in Abbildung 5-1, $p < 0,05$), mit wenigen Ausnahmen. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass alle getesteten AER zweiwertige Anionen, wie Sulfat, gegenüber einwertigen Anionen, wie Chlorid, bevorzugen.



Versuchsbedingungen: $\gamma_{0,A111} = 4 \mu\text{g/L}$, $\gamma_{0,M600} = 4 \mu\text{g/L}$, $\gamma_{0,PSR2Plus} = 35 \mu\text{g/L}$, $V_L = 0,19 \text{ L}$, $m_{AER} = 0,1 \text{ g}$; gezeigt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (Fehlerbalken) aus $n = 3$; Man beachte unterschiedliche Maßstäbe auf der y-Achse.

Abbildung 5-1: Relative PFAA-Gleichgewichtskonzentrationen, γ/γ_0 , bei verschiedenen anorganischen Anionenkonzentrationen, $c_{\text{Anorg.Anion}}$, in der Lösung unter Verwendung drei verschiedener AER.

Anders als anorganisches Cl^- , das ausschließlich durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den funktionellen AER-Gruppen interagiert, wird die Adsorption

von organischen PFAA durch zusätzliche Kräfte wie hydrophobe Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Kräfte unterstützt (Gao et al. 2017; McCleaf et al. 2017; Zaggia et al. 2016; Li und Sengupta 1998). Da sich die Effekte addieren, erleichtern diese Kräfte die Adsorption von PFAA im Vergleich zu SO_4^{2-} (Sengupta 2017). Die stärkere Selektivität für zweiwertige Anionen führt jedoch dazu, dass die Adsorptionskapazität von einwertigen PFAA-Anionen durch zweiwertiges SO_4^{2-} stärker beeinflusst wird als durch einwertiges Cl^- . Ein Erklärungsansatz basiert auf dem Le Chatelier-Prinzip, wonach eine Zunahme von mit einwertigen Gegenionen besetzten Austauschstellen den Austausch durch zweiwertige Gegenionen begünstigt, da dies die molare Gesamtkonzentration in der Austauscherphase reduziert (Sengupta 2017). Die Präferenz für zweiwertige Anionen nimmt mit wachsendem Abstand zwischen benachbarten aktiven AER-Stellen ab (niedrigere Gesamtaustauschkapazität, Q) (Sengupta 2017, 1995; Dorfner 1991b), was erklären kann, warum die Unterschiede zwischen der stärkeren Verringerung durch SO_4^{2-} und der schwächeren Verringerung durch Cl^- bei Verwendung von PSR2Plus geringer ausfielen, das eine niedrigere Q aufweist als die anderen beiden Harze.

Eine stärkere Verringerung der Adsorptionskapazität für organische Moleküle an AER durch zweiwertige Anionen wurde auch von Rahmani und Mohseni (2017) und Tan et al. (2023) beobachtet. Diese Studien zeigten, dass SO_4^{2-} eine stärkere Verringerung der Adsorptionskapazität für Carbonsäuren bewirkte als NO_3^- und dass SO_4^{2-} und CO_3^{2-} die PFAS-Adsorptionskapazität an PA-AER stärker verringerten als HCO_3^- . Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wurde jedoch keine Verringerung der Adsorptionskapazität durch anorganische Anionen bei PS-AER beobachtet. Dies könnte daran liegen, dass in der vorliegenden Arbeit höhere Konzentrationen anorganischer Anionen ($> 0,1 \text{ mM}$) und niedrigere PFAA-Konzentrationen eingesetzt wurden.

5.3.2 Summierter Einfluss mehrerer Anionen

In bisherigen Studien zum Einfluss anorganischer Ionen auf die PFAS-Adsorptionskapazität an AER wurde entweder nur die Wirkung einzelner Spezies untersucht (Tan et al. 2023; Maimaiti et al. 2018; Yang et al. 2018; Gao et al. 2017; Deng et al. 2010) oder kombinierte Effekte als EBC dargestellt, die als matrixspezifischer Summenparameter auch DOC einschließt (Dixit et al. 2021a). Nach bestem Wissen des Autors waren aufsummierte Effekte mehrerer Einzelspezies in variierender Konzentration zuvor noch nicht untersucht worden. In den Versuchsreihen mit A111 und M600 unterschied sich die Verringerung der Adsorptionskapazität zwischen den Ansätzen mit SO_4^{2-} allein und denen mit beiden Anionen nicht statistisch signifikant (Tabelle A 23), obwohl die Ladungsäquivalente in der Gruppe „beide gleichzeitig“ höher waren als in der Sulfatgruppe. Gleichzeitig war die Verringerung der PFAA-Adsorptionskapazität in der Mischung beider Anionen deutlich schwächer als durch die Aufsummierung der

Effekte durch den theoretischen kombinierten Effekt (gestrichelte Linie in Abbildung 5-1). Dies deutet darauf hin, dass in Anwesenheit von SO_4^{2-} die zusätzliche Anwesenheit von Cl^- für die PFAA-Adsorption weniger relevant wird und die Verringerung der Adsorptionskapazität überwiegend durch den kompetitiven Effekt von SO_4^{2-} bestimmt wird. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Cl^- und SO_4^{2-} ebenfalls um Adsorptionsstellen an den AER konkurrieren und die getesteten AER eine Präferenz für SO_4^{2-} gegenüber Cl^- aufweisen.

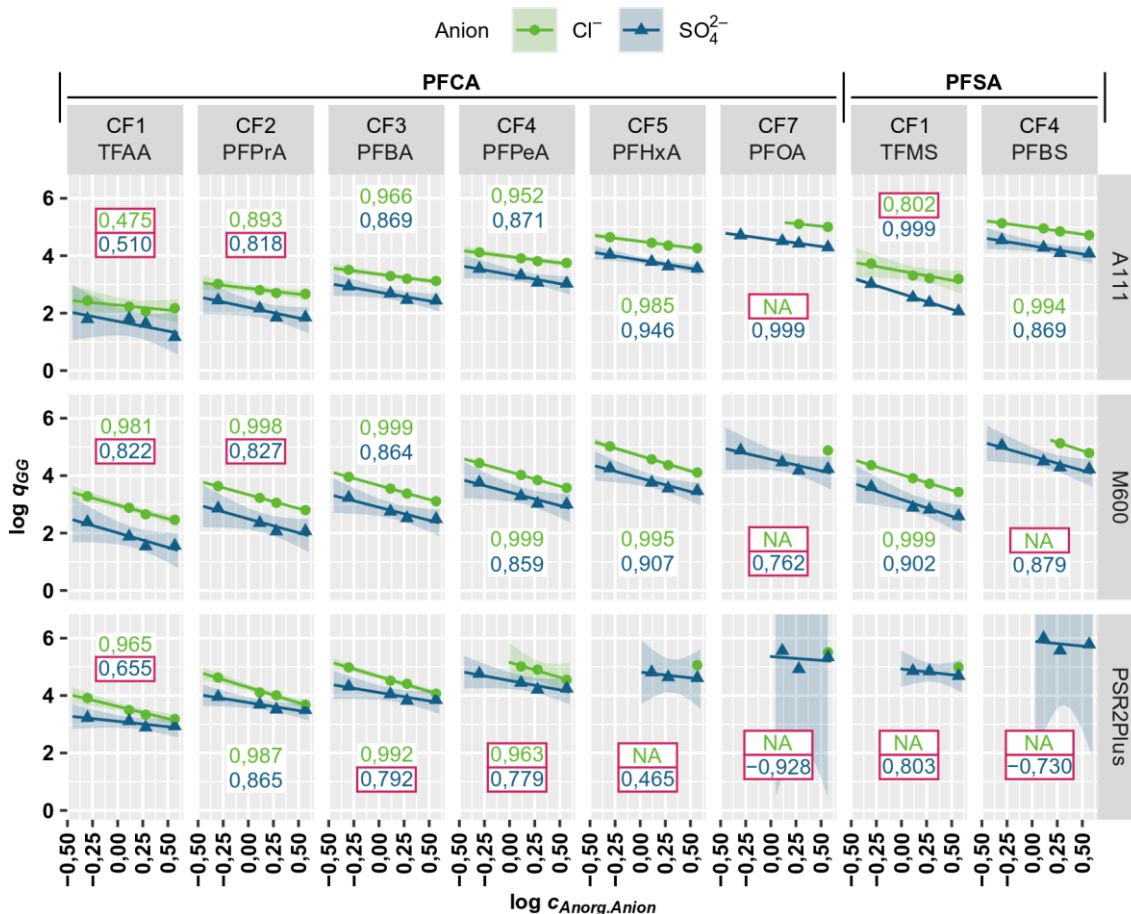
Im Gegensatz zu A111 und M600 war die Verringerung der Adsorptionskapazität in der Mischung aus Cl^- und SO_4^{2-} bei PSR2Plus größer als der Effekt von SO_4^{2-} allein. In diesem Fall entsprach der tatsächliche kombinierte Effekt in der Versuchsreihe mit beiden Anionen dem theoretischen kombinierten Effekt, was auch durch signifikante Unterschiede zwischen den Versuchsreihen mit SO_4^{2-} und beiden Anionen für die CF1–5 PFCA belegt wurde. Der relative Einfluss von SO_4^{2-} auf PSR2Plus im Vergleich zu Cl^- ist somit geringer als bei den anderen AER. Die vergleichsweise größeren funktionellen Gruppen von PSR2Plus könnten hierfür verantwortlich sein. Diese resultieren in größeren Abständen zwischen benachbarten funktionellen Gruppen und einer erhöhten Selektivität für einwertige Ionen. Diese Hypothese wurde im vorherigen Abschnitt erläutert. Ein Indikator hierfür ist die geringere Q von $\geq 0,7$ eq/L (Sengupta 2017, 1995; Dorfner 1991b). Zum Vergleich: A111 und M600 haben Q von 1,7 eq/L und 1,3 eq/L und weisen aufgrund ihrer weniger voluminösen funktionellen Gruppen eine höhere Präferenz für zweiwertige Anionen auf. Da PFAA ebenfalls einwertige Anionen sind, könnte die erhöhte Monoselektivität von PSR2Plus die Adsorption der PFAA fördern und einen geringeren Einfluss durch anorganische Anionen bewirken.

5.3.3 Einfluss der funktionellen AER-Gruppe

A111 und M600 zeigten ähnliche Adsorptionsleistungen ohne signifikante Unterschiede bei PFPeA, PFHxA, PFOA und PFBS sowie bei allen PFAA in der Versuchsreihe mit Cl^- und SO_4^{2-} ($p > 0,05$, Tabelle A 24). In den Ansätzen mit nur Cl^- oder SO_4^{2-} wird mit M600 für kürzerkettige PFAA (CF1–3) eine geringfügig höhere Adsorptionskapazität erreicht als mit A111 ($p < 0,05$), insbesondere bei niedriger $c_{\text{Anorg.Anion}}$ von 0,5 mM. Obwohl γ_0 in den Ansätzen mit PSR2Plus fast zehnmal so hoch waren, lagen die PFAA-Gleichgewichtskonzentrationen im selben Bereich wie bei den anderen AER. Dies weist neben der in Kapitel 4 gezeigten besseren Adsorptionsleistung auf geringere Konkurrenzeffekte durch anorganische Anionen hin. Dieser Zusammenhang lässt sich durch die selektivitätsverstärkenden Eigenschaften erklären, die zu einer verstärkten Adsorption führen und somit die Anfälligkeit für Konkurrenzeffekte mit anderen Matrixbestandteilen reduzieren. Diese Eigenschaften (längere Alkylketten, niedrigere Q , etc.) und mögliche physikalisch-chemischen Begründungen für deren Effekte (Hydrophobizität, Ladungsdichte, negative Gesamtladung) wurden bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert.

5.3.4 Korrelationen

Zur Einschätzung der Eignung eines Adsorbens zur Behandlung eines Schadstoffs in einer bestimmten Wassermatrix kann manchmal auf dokumentierte Fallstudien zurückgegriffen werden, die sich für ähnliche Wasserzusammensetzungen und Schadstoffe als wirksam erwiesen haben. Wenn jedoch keine Vergleichsdaten vorliegen oder Angaben darüber fehlen, wie sich die Wirksamkeit der Behandlung mit der Konzentration gewisser Matrixbestandteile ändert, erschwert dies eine akkurate Vorhersage möglicher Effekte. Bei Effekten anorganischer Anionen auf die PFAA-Adsorption an AER wurden in früheren Studien selten verschiedene Konzentrationen jeweiliger Anionen berücksichtigt (Tan et al. 2023; Maimaiti et al. 2018; Yang et al. 2018; Deng et al. 2010). Dies kann jedoch die Ableitung einer mathematischen Beziehung ermöglichen, um die Adsorptionswirksamkeit für einen bestimmten Konzentrationsbereich anorganischer Ionen vorherzusagen.



Simulierte q für $y_0 = 200$ ng/L pro PFAA und angenommener linearer Isotherme bei ~ 24 °C (siehe Tabelle A 25 für Regressionsparameter). Mittelwerte aus $n = 3$. Zahlen zeigen r^2_{korr} ; roter Rahmen = Modell wird verworfen ($r^2_{korr} < 0,8$ oder Steigung nicht signifikant).

Abbildung 5-2: Regression simulierter Gleichgewichtsbeladungen, q_{GG} , verschiedener PFAA gegen die Chlorid/Sulfat-Konzentration in der Lösung bei Verwendung drei unterschiedlicher AER.

Deshalb wurde die PFAA-Adsorptionskapazität in dieser Arbeit bei vier unterschiedlichen SO_4^{2-} - und Cl^- -Konzentrationen untersucht. Somit kann Gleichung 5-2 verwendet werden, um das doppel-logarithmische Modell zur Beschreibung der Beziehung zwischen q und $c_{\text{Anorg.Anion}}$ zu testen. Abbildung 5-2 zeigt, dass diese Korrelation für die meisten Kombinationen aus PFAA und AER angemessen ist (statistische Parameter zeigt Tabelle A 25). Die mathematische Beschreibung ermöglicht, Veränderungen in der Adsorptionswirksamkeit zu quantifizieren und fördert das Verständnis dieser Zusammenhänge, indem über rein qualitative Aussagen hinausgegangen wird. In der zu diesen Daten gehörenden Veröffentlichung wurde außerdem gezeigt, wie diese Art der Beziehung genutzt werden kann, um das stöchiometrische Durchbruchverhalten einzelner PFAA in Festbettfiltern bei Verwendung der untersuchten AER in Abhängigkeit von $c_{\text{Anorg.Anion}}$ vorherzusagen (Lesmeister et al. 2024).

5.4 Natürliche organische Wasserinhaltsstoffe

Zur Bewertung des Potenzials zur Verringerung der PFAA-Adsorptionskapazität sowie der Anfälligkeit verschiedener AER für organisches Fouling wurde zunächst die NOM-Affinität untersucht. Die Ergebnisse in Tabelle 5-4 zeigen, dass die DOC-Konzentration in den Ansätzen mit AER nach dem Schütteln verringert wurde. Dies bestätigt die Fähigkeit aller getesteten AER zur NOM-Adsorption. Die resultierenden NOM-Beladungen lagen bei 3,6 mg/g für A111, 2,0 mg/g für M600 und 1,1 mg/g für PSR2Plus. Daraus lässt sich ableiten, dass A111 etwa 38 % der eingesetzten NOM adsorbierte, M600 etwa 22 % und PSR2Plus etwa 12 %. Die unterschiedliche NOM-Affinität korreliert einerseits mit der Ladungsdichte/Gesamtkapazität (Dixit et al. 2019; Boyer et al. 2008), andererseits können die makroporöse Struktur von A111 und dessen höherer Wassergehalt den Zugang zu Adsorptionsplätzen erleichtern, insbesondere für höhermolekulare NOM-Komponenten (Bolto et al. 2002).

Tabelle 5-4: DOC-Konzentrationen, NOM-Beladungen und SAK_{254} in verschiedenen Versuchsansätzen mit/ohne AER zu Versuchsbeginn und nach Gleichgewichtseinstellung.

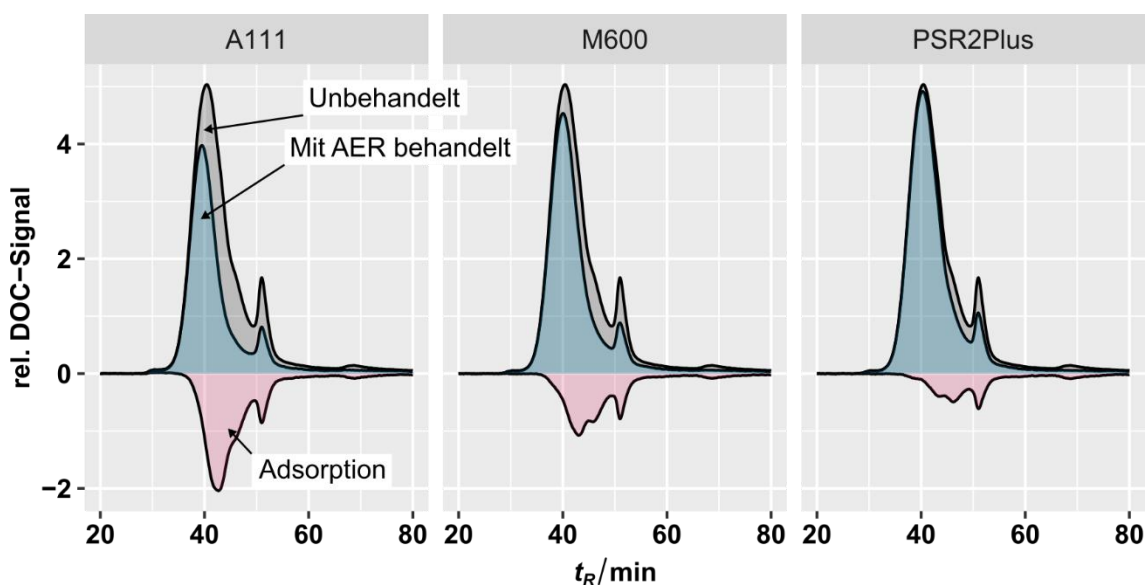
AER	DOC _{GG} / (mg/L)	SAK ₂₅₄ / (1/m)	q _{NOM} / (mg/g)	DOC-Verringerung / %	SAK ₂₅₄ -Verringerung / %
Startkonzentration	5,09 ± 0,05	NA	NA	NA	NA
Ohne AER	5,03 ± 0,20	27,3 ± 0,2	NA	1 ± 4	NA
A111	3,18 ± 0,19	19,3 ± 2,1	3,6	38 ± 4	29 ± 8
M600	3,99 ± 0,13	22,2 ± 0,2	2,0	22 ± 3	19 ± 1
PSR2Plus	4,46 ± 0,13	24,5 ± 0,1	1,1	12 ± 3	10 ± 1

Versuchsbedingungen: 0,1 g AER/190 mL Lösung; Kontaktzeit ~ 60 h; Mittelwerte aus n = 3; ± = 95 %-Konfidenzintervall.

Auch die SAK_{254} -Verringerung folgte der gleichen Reihenfolge wie beim DOC (A111 > M600 > PSR2Plus), war jedoch etwas geringer als die des Gesamt-DOC.

Da der SAK₂₅₄ aromatische, meist höhermolekulare Bestandteile repräsentiert (Weishaar et al. 2003), könnte dies auf eine bevorzugte Adsorption kleinerer, nicht-aromatischer Moleküle hindeuten (siehe auch alternative Berechnung über Peakflächen in Tabelle A 26). Der Unterschied war jedoch nicht signifikant ($\alpha = 0,05$). Frühere Studien berichteten teils von einer stärkeren Verringerung der UV₂₅₄-absorbierenden Fraktion im Vergleich zum Gesamt-DOC (del Moral et al. 2020; Humbert et al. 2005). Eine detaillierte Untersuchung der NOM-Zusammensetzung könnte helfen, solche Unterschiede zu erklären, lag jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.

Die Resultate der LC-OCD stützen zudem die zuvor genannten Befunde. Die Reihenfolge der NOM-Affinität von A111 > M600 > PSR2Plus spiegelte sich in den IR- und UV₂₅₄-Signalen wider (Abbildung 5-3 und Abbildung A 10), die ähnliche spektrale Profile zeigten, wie bei Dixit et al. (2019) in einem ebenfalls huminstoffreichen Wasser („Suwanee river NOM“).



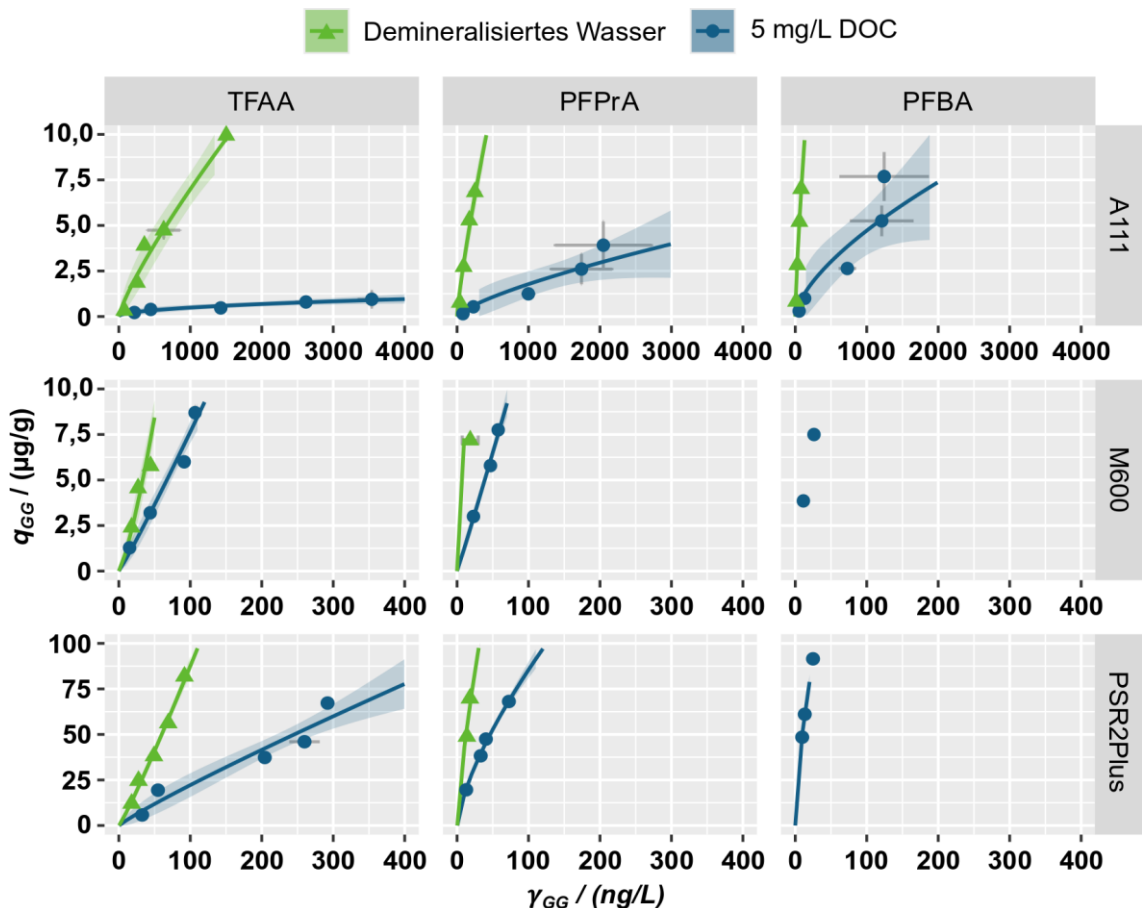
Bedingungen: 0,1 g AER, 190 mL Lösung, $\gamma_{0,DOC} = 5$ mg/L, Kontaktzeit ~60 h.

Abbildung 5-3: Relatives DOC-Signal des IR-Detektors in den unbehandelten Proben, den mit AER (A111, M600, PSR2Plus) behandelten Ansätzen und deren Differenz (Adsorption).

Eine Peak-Verschiebung von den Retentionszeiten (t_R) in den unbehandelten Proben hin zu kürzeren Retentionszeiten in den mit AER behandelten Proben, bzw. hin zu längeren t_R beim jeweiligen Adsorptionspeak, deuteten auch auf eine bevorzugte Aufnahme kleinerer NOM-Moleküle hin (Huber et al. 2011). Diese Tendenz war bei A111 am ausgeprägtesten, was neben dessen makroporöser Struktur und hohem Wassergehalt (Bolto et al. 2002) ggf. größeren Partikeln zugeschrieben werden könnte (mehr Adsorptionsstellen in den für kleinere Partikel besser erreichbaren Poren statt auf der Partikeloberfläche).

Das unterschiedliche Verhalten der AER gegenüber NOM liefert erste Hinweise darauf, wie stark die PFAA-Adsorptionskapazität durch NOM beeinträchtigt

werden könnte (organisches Fouling). Aufgrund der geringeren NOM-Adsorption könnte besonders die Nutzung von M600 und PSR2Plus in NOM-reichem Wasser vorteilhaft sein, da ein geringeres Fouling-Risiko besteht. Tatsächlich war die Verringerung der PFAA-Adsorptionskapazität bei A111 stärker als bei M600 und PSR2Plus (flacherer Verlauf der Gleichgewichtskurven in Abbildung 5-4), besonders bei Verbindungen mit niedriger Sorptionsaffinität bzw. wenigen CF.



Bedingungen: 0,1 g AER, 190 mL Lösung, $\gamma_{0,\text{PFAA}} = 0,15\text{--}4 \mu\text{g/L}$ (A111, M600) und $3\text{--}35 \mu\text{g/L}$ (PSR2Plus), Dauer ~60 h, $\text{pH}_{\text{GG}} \approx 7,2$. (man beachte die unterschiedlichen Achsenskalen), nicht gezeigte Werte ($\gamma_{\text{GG}} | q_{\text{GG}}$): demin. Wasser: A111, PFPrA (607 | 13,8); A111, PFBA (215 | 14,3); M600, TFAA (65 | 12,6); M600, PFPrA (30 | 14,6); M600, PFBA (13 | 14,8); PSR2Plus, PFPrA (31 | 10,2); PSR2Plus, PFBA (11 | 11,8); 5 mg/L DOC: M600, PFBA (32 | 11,5); für Freundlich-Parameter siehe Tabelle A 22.

Abbildung 5-4: Gleichgewichtskurven (Freundlich) für die Adsorption von CF1–3 PFCA an drei verschiedene AER in demineralisiertem Wasser und Wasser mit 5 mg/L DOC.

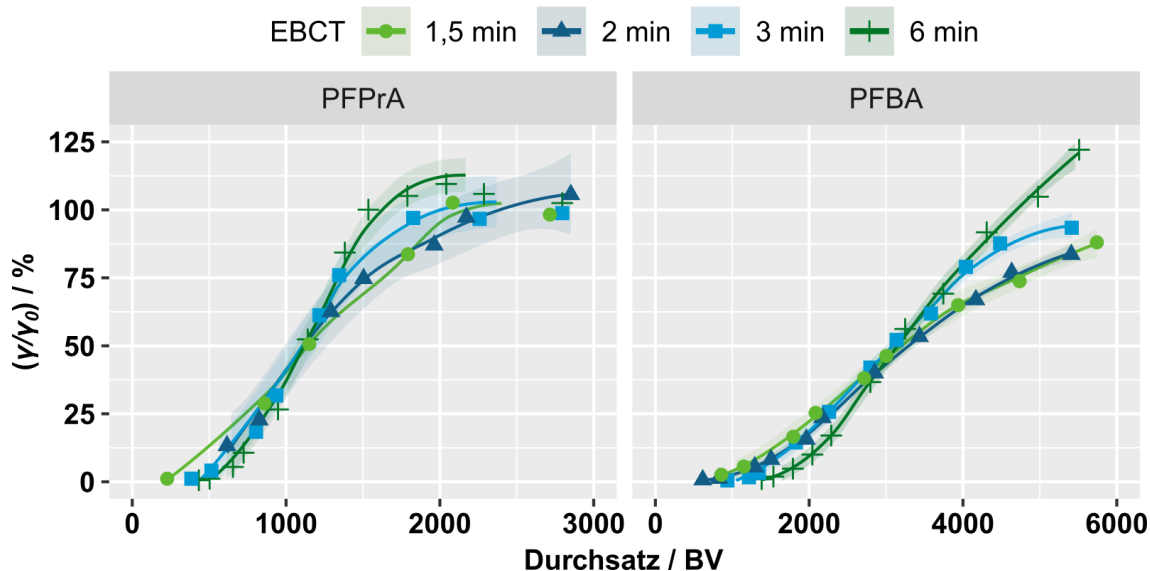
Die meisten Gleichgewichtskonzentrationen von PFAA mit mehr 3 CF lagen unterhalb der BG. Auch frühere Studien fanden oft nur einen geringen Einfluss von NOM auf die Adsorptionskapazität für langkettige PFAA (Boyer et al. 2021b), wohingegen häufig ein stärkerer Einfluss auf die von kurzkettigen PFAA festgestellt wurde (del Moral et al. 2020; Tan et al. 2023)). In der wissenschaftlichen Literatur sind bisher kaum Daten zu ultra-kurzkettigen PFAA ($< \text{CF}_3$) vorhanden, weshalb die vorliegenden Ergebnisse eine wertvolle Ergänzung darstellen.

Die Ergebnisse legen nahe, dass sich von den getesteten AER PSR2Plus aufgrund seiner geringeren NOM-Affinität und höheren PFAA-Selektivität für den

Einsatz in NOM-reichem Wasser am besten eignet. A111 zeigte hingegen die stärkste Verringerung der PFAA-Adsorptionskapazität und das höchste Fouling-Risiko. Um die Anfälligkeit für organisches Fouling besser zu bewerten, sollte allerdings auch die Desorption von NOM bei der Regeneration mit einbezogen werden, was erst im Pilotversuch berücksichtigt wurde (Kapitel 6). Zukünftige Untersuchungen könnten außerdem unterschiedliche pH-Werte und NOM-Fractionen mit einbeziehen, um die Auswahl und Entwicklung geeigneter AER weiter zu optimieren (Dixit et al. 2019).

5.5 Einfluss der EBCT

Abbildung 5-5 zeigt exemplarisch die Durchbruchkurven von PFPrA und PFBA bei konstanter v_F und variierter EBCT. Mit abnehmender EBCT trat der Durchbruch früher ein, wobei der Effekt mit steigender Adsorptionsaffinität (höhere CF-Anzahl) zunahm. Beispielsweise führte eine Reduktion der EBCT von 6 auf 3 Minuten zu einem früheren Durchbruch um ca. 120 BV (–24 %) für PFPrA, 450 BV (–32 %) für PFBA und 2000 BV (–47 %) für PFPeA. Gleichzeitig verbreiterte sich der Bereich der Durchbruchskurve vom ersten Wert $> BG$ bis $\gamma/\gamma_0 = 100\%$ bei kürzerer EBCT – z.B. verdoppelte er sich für PFPrA (~1000 BV) und PFBA (~3100 BV) bei einer EBCT von 1,5 min im Vergleich zu 6 min. Der stärkste Effekt zeigte sich bereits bei einer EBCT-Verringerung von 6 auf 3 Minuten.



Filtergeschwindigkeit ≈ 5 m/h; Durchbruchkurven-Regression über lokal geschätzte Streudiagrammglättung (LOESS).

Abbildung 5-5: Durchbruchkurven von PFPrA und PFBA in Filtersäulen mit A111 bei Variation der EBCT und konstanter Filtergeschwindigkeit.

Obwohl die Durchbruchkurven verbreitert wurden, blieb der 50 %-Durchbruch (BV_{50}) unverändert, was mit Ergebnissen anderer Studien mit EBCT-Variation übereinstimmt (Croll et al. 2023). Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass

der BV_{50} (bei $v_F = \text{konst.}$ und $\dot{V} = \text{konst.}$) in erster Linie von der spezifischen Kapazität ($\mu\text{g/g}$) des Filterbetts und dem thermodynamischen Gleichgewicht abhängt – jedoch nicht von kinetischen Limitierungen (Sontheimer et al. 1988).

Da die Kinetik in der Realität endlich schnell abläuft, verkürzen niedrigere EBCT die Zeit zur lokalen Gleichgewichtseinstellung in einem Filterabschnitt oder am Adsorbenskorn, bevor PFAA advektiv weitertransportiert werden. Dies kann dazu führen, dass PFAA-Moleküle abtransportiert werden, bevor sie adsorbiert werden, was den Durchbruchbeginn beschleunigt. Gleichzeitig verzögert der vorzeitige Abtransport die Gleichgewichtseinstellung im gesamten Filterbett, sodass die maximale Aufnahmekapazität und $\gamma/\gamma_0 = 100\%$ erst bei höheren Durchsätzen erreicht wird. Diese Effekte erhöhen also die axiale Dispersion und manifestieren sich in einer breiteren Durchbruchskurve (Sontheimer et al. 1988).

Die stärkere Beeinflussung längererkettiger PFAA durch die EBCT zeigt, dass die Filterdimensionierung für diese kritischer ist als für kürzerkettige PFAA. Die verbreiterte Durchbruchskurve bei kürzerer EBCT legt nahe, dass der Durchbruch im Bereich vor BV_{50} mit höherer EBCT und nach BV_{50} mit geringerer EBCT verzögert werden kann. Die praktischen Konsequenzen hängen von der Konzentration einzelner PFAA und konkurrierender Stoffe sowie dem Aufbereitungsziel bzw. der maximal zulässigen Konzentration im Filterablauf ab. Eine mögliche Betriebsoptimierung an einem praktischen Beispiel wird in Abschnitt 6.4 diskutiert.

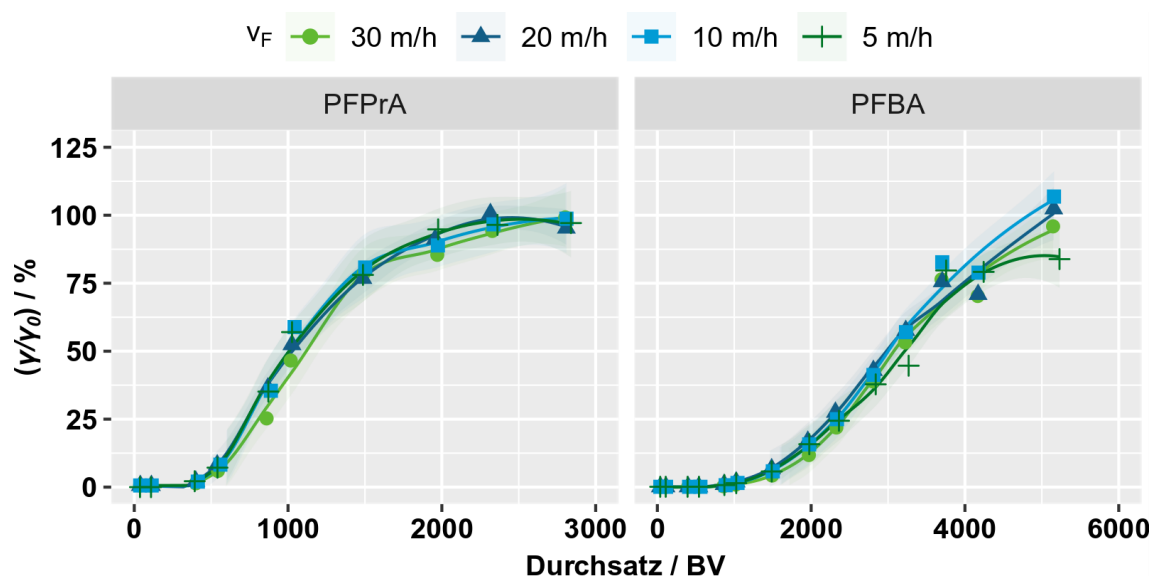
5.6 Einfluss der Filtergeschwindigkeit

Abbildung 5-6 zeigt, dass die Durchbruchskurven für die untersuchten Filtergeschwindigkeiten (5–30 m/h mit EBCT ≈ 3 min weitgehend übereinstimmen. Sowohl der initiale als auch der vollständige Durchbruch erfolgten nach vergleichbarem Durchsatz: Für PFPrA ca. 500–2500 BV, für PFBA ca. 1000–5000 BV.

Bei filmdiffusionslimitierter Adsorption wird erwartet, dass höhere v_F den Durchbruch verzögern, da die dünnere laminare Grenzschichtdicke, δ , den Stoffübergang an die Partikeloberfläche verbessert (vgl. Gleichung 2-5). Dieser Effekt wurde in Rapid Small-Scale Column Tests (RSSCT) mit PFAS-spezifischen AER bei schrittweiser Erhöhung der v_F von 17 m/h auf 76 m/h beobachtet (Cheng und Knappe 2024). Da im vorliegenden Versuch kein signifikanter v_F -Einfluss auf die Durchbruchskurven erkennbar ist, kommen zwei mögliche Erklärungen infrage:

- (i) Der interne Stofftransport ist geschwindigkeitsbestimmend
- (ii) Die Adsorptionskinetik (intern und extern) ist ausreichend schnell, sodass das thermodynamische Gleichgewicht in jedem Fall nahezu erreicht wird.

Zur weiteren Überprüfung dieser Hypothese wird im Folgenden die Biot-Zahl als Indikator für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt herangezogen.



EBCT \approx 3 min, $\dot{V}_{spez} \approx$ 20 BV/h. Durchbruchkurven-Regression über lokal geschätzte Streudiagrammglättung (LOESS).

Abbildung 5-6: Durchbruchkurven von PFPrA und PFBA in Filtersäulen bei Variation der Filtergeschwindigkeit und konstanter EBCT.

5.7 Strömungsverhalten in der Schüttung

5.7.1 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Biot-Zahlen

Zur Identifikation des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wurden ergänzend zu den praktischen Versuchen die Biot-Zahlen für den Stoffübergang berechnet (Gleichungen 2-7 bis 2-9). Die hierfür benötigten stoffbezogenen Parameter sind in Tabelle 5-5 aufgeführt.

Mit einer mittleren Reynolds-Zahl von 2,8 im laminaren Bereich (Tabelle A 11) sowie $Re \cdot Sc_i \geq 500$ (Tabelle A 12) waren die Voraussetzungen für die Berechnung der Sherwood-Zahlen und der Stoffübergangskoeffizienten β_L nach Gnielinski (1978, 1975) und Schlünder (1975) erfüllt (weitere Details in A.5, S. 123–128).

Tabelle 5-5: Stoffspezifische Parameter zur Berechnung der Biot-Zahlen (Mediane).

PFAA	D_L^1 / (m ² /s)	Sc	Sh_F^2	β_L^2 / (m/s)	D_S / (m ² /s)
TFAA	$8,19 \cdot 10^{-10}$	1271	36,2	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$6,87 \cdot 10^{-12}$
PFPrA	$6,76 \cdot 10^{-10}$	1541	38,3	$3,45 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$
PFBA	$5,87 \cdot 10^{-10}$	1774	39,9	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-13}$
PFPeA	$5,25 \cdot 10^{-10}$	1983	41,3	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-13}$
PFHxA	$4,79 \cdot 10^{-10}$	2174	42,4	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$3,86 \cdot 10^{-14}$
PFHpA	$4,43 \cdot 10^{-10}$	2351	43,5	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-14}$
PFOA	$4,14 \cdot 10^{-10}$	2517	44,4	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-14}$
TFMS	$7,08 \cdot 10^{-10}$	1470	37,8	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-13}$
PFBS	$4,91 \cdot 10^{-10}$	2122	42,1	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-14}$

¹ Nach Worch (1993), Gleichung 5-4; ² nach Gnielinski (1978, 1975) und Schlünder (1975), Gleichung 5-3

Die berechneten Diffusionskoeffizienten in Tabelle 5-5 zeigen, dass die externe Diffusion (D_L) zwischen den PFAA nur geringfügig variiert (Faktor 2 zwischen Maximum und Minimum). Im Gegensatz dazu unterscheidet sich die interne Diffusion (D_S) deutlich stärker (Faktor 500). Dies deutet darauf hin, dass der Stofftransport innerhalb der Partikel wesentlich heterogener ist als im äußeren Flüssigkeitsfilm.

Die resultierenden Biot-Zahlen in Tabelle 5-6 zeigen, dass auch die mittleren Bi_{Ges} aller Stoffe in einem ähnlichen Bereich zwischen 4,33 (TFAA) und 5,31 (PFOA) liegen – ein Unterschied von maximal Faktor 1,2. Die Werte ($> 0,5$ und < 30) implizieren, dass weder die interne, noch die externe Diffusion den Stoffübergang allein dominieren (Hand et al. 1984), vermutlich jedoch von einem stärkeren Einfluss der Filmdiffusion (extern) ausgegangen werden kann (Sontheimer 1975; Crittenden et al. 1980).

Filmdiffusion als geschwindigkeitsbestimmender Schritt würde bei einer Erhöhung der v_F bei konstanter EBCT eine steilere Durchbruchskurve erwarten lassen. Dies konnte jedoch im entsprechenden Versuch nicht nachgewiesen werden und die Möglichkeit besteht, dass unter den getesteten Bedingungen keine kinetische Limitierung vorliegt (Abschnitt 5.2.4).

Tabelle 5-6: Biot-Zahlen für Säule 4 im Versuch zur Filtergeschwindigkeit (Abschnitt 5.6).

PFAA	Bi_p	Bi_s	Bi_{Ges}
TFAA	61,3	4,65	4,33
PFPrA	64,9	4,93	4,58
PFBA	67,7	5,14	4,78
PFPeA	70,0	5,31	4,94
PFHxA	71,9	5,46	5,08
PFHpA	73,7	5,59	5,20
PFOA	75,2	5,71	5,31
TFMS	64,0	4,86	4,52
PFBS	71,4	5,42	5,04

$v_F \approx 5$ m/h; gezeigt sind Mediane; Angaben zur Berechnung befinden sich in den Abschnitten 2.3.2 und A.5, S. 123–128.

Vergleichbare Werte für Bi_{Ges} im einstelligen Bereich unter verschiedenen Betriebsbedingungen mit zwei stark basischen AER und unterschiedlichen PFAS erhielten auch Cheng und Knappe (2024). Ergänzend führten sie Säulenversuche mit zeitweiliger Durchflussunterbrechung durch, die keinen signifikanten Einbruch in der Durchbruchskurve zeigten – ein weiteres Indiz für eine filmdiffusionskontrollierte Adsorption (Sengupta 2017).

Diese Ergebnisse unterscheiden sich von früheren Studien, die für die PFAS-Adsorption an verschiedene AER auf die interne Diffusion als prozesslimitierend hindeuteten, aber auch deutlich höhere PFAA-Ausgangskonzentrationen ($\geq 0,2$ mg/L) verwendeten (Wang et al. 2019; Tan et al. 2023). Bei höheren γ_L -

Werten steigt die externe Stoffstromdichte, was zu höheren Biot-Zahlen führt (vgl. Gleichung 2-5 und 2-7), Dadurch nimmt die Bedeutung der Filmdiffusion ab, was die abweichenden Ergebnisse erklären könnte. Zudem basierten die Annahmen von Wang et al. (2019) und Tan et al. (2023) ausschließlich auf Batch-Experimenten, die die Bedingungen in Festbettfiltern möglicherweise nicht realitätsnah abbildeten.

Des Weiteren geht aus Tabelle 5-6 hervor, dass Bi_P die Bi_S um etwa den Faktor 10 übersteigen. Das bedeutet, dass die Oberflächendiffusion in diesem Fall etwa zehnmal schneller verläuft als die Porendiffusion. Da beide Prozesse parallel ablaufen, bestimmt die Oberflächendiffusion den intrapartikulären Stofftransport (Mertz et al. 1999). Allerdings kann sich dieses Verhältnis bei Fouling durch organische Stoffe zugunsten der Porendiffusion verschieben. Frühere Studien zeigten, dass sich die Kinetik nach längeren Betriebszeiten (> 70 Tage) zunehmend zu einem intrapartikulär kontrollierten Prozess entwickeln kann (Sontheimer et al. 1988; Hand et al. 1989; Dixit et al. 2019). Um diesen Effekt zu verlangsamen, ist eine effektive Regeneration erforderlich (siehe Kapitel 6).

5.7.2 Einfluss auf die Form der Durchbruchskurve

Der prozesslimitierende Stofftransportmechanismus hat auch einen Einfluss auf die Ausbreitung der Beladungs- und Konzentrationsprofile im Filter und damit die Durchbruchkurvenform. Sontheimer et al. (1988) beschreiben eine Durchbruchskurve mit scharfem Anstieg bis $\gamma/\gamma_0 = 1$ bei $Bi < 1$ und eine konkav zur X-Achse verlaufende Kurve, die sich nur asymptotisch γ_0 annähert für $Bi > 20$. Besitzen interne und externe Diffusion einen gleich großen Einfluss auf die Kurvenform, bildet sich ein sigmoidales Profil aus. Bei Annahme einer linearen Isotherme ist dies im Bereich um $Bi \approx 5$ der Fall, in welchem auch die hier berechneten Werte liegen. Der Kurvenverlauf für PFBA in Abbildung 5-6 würde demnach gut mit der berechneten Bi von ca. 4,8 übereinstimmen, der Kurvenverlauf von PFPrA würde hingegen eher eine höhere Bi erwarten lassen. Dieser Diskrepanz könnte durch ergänzende Untersuchungen nachgegangen werden, beispielsweise unter Verwendung eines Modells wie dem FPSDM („film-pore and surface diffusion model“) und einer schrittweisen Anpassung des resultierenden Kurvenverlaufs an die Daten und Überprüfung der resultierenden Kennzahlen (Cheng und Knappe 2024).

5.8 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurden potenzielle Verfahrenslimitierungen und verfahrenstechnische Optimierungsmöglichkeiten analysiert, um das Prozessverständnis zu vertiefen und Einsatzmöglichkeiten für das Hybrid-Verfahren zu ergründen.

Die Anwesenheit anorganischer Coionen und NOM verringert die PFAS-Adsorptionskapazität an AER, was die Anwendung in salz- und NOM-reichen Wässern

einschränkt. Dabei zeigte sich, dass NOM unter praxisnahen Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung eine geringere adsorptionslimitierende Wirkung hat als anorganische Anionen – ein Befund, der mit früheren Studien im Einklang steht (del Moral et al. 2020; Tan et al. 2023). Insbesondere mehrwertige Anionen, wie Sulfat, verringern die Adsorptionskapazität stärker als einwertige Anionen, wie Chlorid. Allerdings tragen adsorptionsfördernden Eigenschaften von AER und PFAA (Kapitel 4) dazu bei, den Einfluss durch konkurrierende Adsorptive zu verringern.

Die doppellogarithmische Beziehung zwischen PFAA-Adsorption und der Konzentration anorganischer Anionen bildet eine Grundlage für die Modellierung der AER-Performance in spezifischen Wassermatrizes (Lesmeister et al. 2024). Diese Erkenntnisse unterstützen sowohl die gezielte Auswahl geeigneter AER als auch künftige Forschung und praktische Anwendungen.

Zusätzlich liefern die Untersuchungen zu den Einflussfaktoren EBCT, v_F und der Biot-Zahl wertvolle Erkenntnisse für die Dimensionierung der AER-Stufe. Zum einen deuten die berechneten B_i darauf hin, dass die Oberflächendiffusion den internen Stofftransport dominiert, wobei die Filmdiffusion tendenziell den gesamten Stoffübergang limitiert. Zum anderen weist die unveränderte Durchbruchskurve bei Variation der v_F darauf hin, dass das System unter den untersuchten Bedingungen nicht kinetisch limitiert ist. Dies spricht für eine schnelle Gleichgewichtseinstellung, unabhängig von der Fließgeschwindigkeit, und unterstreicht die Bedeutung der spezifischen Adsorptionskapazität und des thermodynamischen Gleichgewichts.

Allerdings erfordert die Validierung dieser Befunde weiterführende Experimente, beispielsweise mit partieller Durchflussunterbrechung. Falls die interne Diffusion prozesslimitierend ist, sollte dabei ein deutlicher Einbruch der Durchbruchskurve nach Wiederaufnahme des Betriebs erkennbar sein (Sengupta 2017). Falls dies ausbleibt und sich der geringe Einfluss der Kinetik bestätigt, könnte die Anlagenplanung weitgehend unabhängig von v_F erfolgen. Dies würde den Einsatz kompakterer Filtereinheiten ermöglichen und die Infrastrukturgröße in Großanlagen reduzieren. Aus der beobachteten Verbreiterung der Durchbruchskurve bei geringerer EBCT kann keine allgemeingültige Empfehlung für den Praxisbetrieb von Festbettfiltern erfolgen, weshalb die gewonnenen Erkenntnisse im nachfolgenden Kapitel im Abschnitt 6.4 am Beispiel der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betriebenen Pilotanlage angewendet werden.

In zukünftigen Untersuchungen könnten die in diesem Kapitel analysierten Einflüsse auf die Adsorption und das Durchbruchsverhalten von PFAA kombiniert und für die Entwicklung komplexerer Modelle herangezogen werden, um Durchbrüche in verschiedenen Wassermatrizes vorherzusagen.

6 Verfahrensevaluierung im Pilotmaßstab

6.1 Motivation

Bei der Identifikation von PFAS-Kontaminationen in Trinkwasserressourcen sind Wasserversorger darauf angewiesen, schnell umsetzbare und effektive Behandlungsmethoden bereitzustellen. Die Adsorption in Festbettsystemen mit GAC und AER erscheint dabei geeignet, da diese Adsorbentien bereits für die Entfernung verschiedener organischer Schadstoffe eingesetzt werden, wie beispielsweise bei einigen Pflanzenschutzmitteln und ihren Metaboliten oder bei einigen leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen, und sich durch einfache Handhabung auszeichnen, was für Anlagenbetreiber von Vorteil ist.

Im Sinne eines nachhaltigen Ansatzes, wie er beispielsweise im europäischen Grünen Deal (Europäische Kommission 2019) formuliert ist, gewinnen Aspekte wie Materialherkunft und -wiederverwendung zunehmend an Bedeutung (Boyer et al. 2021a; Vilén et al. 2022). Lebenszyklusanalysen (LCA) zeigen, dass die Herstellung von AER einen der kritischsten Umweltaspekte darstellt und maßgeblich zu deren Umweltauswirkungen beiträgt (Dixit et al. 2020a; Dixit et al. 2021c). Reaktivierung und Regeneration der Adsorbentien sind daher zentrale Themen, um ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit zu fördern.

Wie in den Abschnitten 1.3 und 1.4 dargelegt, besteht eine erhebliche Forschungslücke bei der Entwicklung umweltfreundlicher und praktisch im Wassernetz umsetzbarer Regenerationsmethoden für AER. Insbesondere fehlen Langzeitstudien, die kontinuierliche Zyklen von Beladung und Regeneration betrachten. Diese sind notwendig, um potenzielle Kapazitätsverluste zu identifizieren, die langfristig die Effizienz und Wirtschaftlichkeit beeinträchtigen können.

Dieses Kapitel widmet sich deshalb der technisch machbaren Aufbereitungseffektivität und der Aufbereitungseffizienz in Form von Flüssig-Flüssig-Trennfaktoren für die Verfahrenskombination aus GAC und regenerierbarem AER (Abbildung 1-1), angewandt auf den Pilotstandort Rauental. Die zentralen Ziele waren: (i) Sicherstellung der Einhaltung der PFAS-20- und PFAS-4-Grenzwerte, (ii) Evaluierung der Aufbereitungseffizienz im Vergleich zu Umkehrosmose und (iii) die Abschätzung spezifischer Aufbereitungskosten, um die Wirtschaftlichkeit des Hybridverfahrens im Vergleich zur GAC-Filtration als Einzelprozess zu bewerten.

Die Ergebnisse dieser Verfahrensevaluierung wurden mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln kombiniert, um Optimierungspotenziale zu identifizieren und zukünftige Forschungsansätze zu definieren.

6.2 Experimentelles

6.2.1 Untersuchungsstandort Rastatt-Rauental

Der Teststandort befindet sich im Südwesten Deutschlands, in Mittelbaden. In diesem als „Rastatt Case“ bekannten Fall sind nach derzeitigem Wissensstand mindestens ~1200 ha Ackerflächen und oberflächennahes Grundwasser über eine Fläche von rund 127 km² (490 Millionen Kubikmeter) mit PFAS belastet (Klatt 2025). Mutmaßliche Kontaminationsquelle ist ein Papierfaserschläm-Kompost-Gemisch, das zwischen 2005 und 2008 auf den Äckern aufgebracht wurde (Regierungspräsidium Karlsruhe 2022). Am Standort sind typischerweise polyfluorierte Alkylphosphatester und perfluoralkylsulfonamidoethanol-basierte Phosphatester sowie deren Zwischen- und Endabbauprodukte nachweisbar. Letztere sind als PFAA besonders kritisch, da sie deutlich mobiler sind als die Ausgangsstoffe und in das für die Trinkwasserproduktion genutzte Grundwasser gelangen. Eine Übersicht der wasserchemischen Parameter und PFAS-Konzentrationen des Rohwassers aus dem Wasserwerk Rauental zeigt Tabelle 6-1.

Tabelle 6-1: Wasserchem. Parameter und PFAS im Rohwasser des Wasserwerks Rauental.

Parameter	Einheit	Mittelwert ¹	Parameter	Einheit	Median ± MAD ²
pH	-	6,2 ± 0,1	TFAA	ng/L	885 ± 195
Temperatur	°C	11,7 ± 0,2	PFPrA	ng/L	19 ± 8
El. Leitfähigkeit	µS/cm	301 ± 14	PFBA	ng/L	29 ± 7
TOC	mg/L	0,6 ± 0,1	PFPeA	ng/L	85 ± 19
K _{B8,2}	mmol/L	1,8 ± 0,4	PFHxA	ng/L	84 ± 21
Gesamthärte	mmol/L	1,2 ± 0,1	PFHpA	ng/L	36 ± 8
Gesamthärte	°dH	6,6 ± 0,3	PFOA	ng/L	178 ± 32
Sulfat	mg/L	25 ± 1	ΣPFAS-20	ng/L	410 ± 75
Chlorid	mg/L	19 ± 3	ΣPFAS-4	ng/L	178 ± 32
Nitrat	mg/L	27 ± 2			

¹Mittelwert und Standardabweichung aus 8 Routinemessungen am TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser und FADER Umweltanalytik GmbH zwischen 2014 und 2023; ²Median und absolute Medianabweichung (MAD) aus 55 Messungen im Verlauf des Pilotversuchs.

Mit ca. 6° dH ist das Grundwasser als „weich“ einzustufen. Der relativ hohe Kohlensäuregehalt führt zu einer Basekapazität von $K_{B8,2} \approx 1,8$ mmol/L. Es erfolgt eine Teilstromaufhärtung mittels Calciumcarbonat-Filter, um die Gesamthärte auf 10–11 °dH einzustellen. Zusätzlich wird eine Restentsäuerung durch Austrag von CO₂ mittels Riesler durchgeführt. Eisen und Mangan sind im sauerstoffreichen Wasser nicht nachweisbar, weshalb diesbezüglich keine entsprechende Aufbereitung erforderlich ist (Hesse und Haist-Gulde 2015). Jedoch überschreiten die PFAS-Konzentrationen im Rohwasser die gesetzlichen Grenzwerte. Die PFOA-Konzentration überschreitet den LW von 100 ng/L (UBA 2017) und damit ebenso die 20 ng/L des PFAS-4 (TrinkwV 2023). PFAS-20 überschreitet bereits mit den

beiden kürzesten, und damit am schwierigsten zu entfernenden, grenzwertrelevanten PFAA die 100 ng/L (29 ng/L PFBA plus 85 ng/L PFPeA).

Nach Bekanntwerden der Kontamination investierten die Stadtwerke Rastatt rund 3,6 Millionen Euro neue Aufbereitungsanlagen mit Fertigstellung im Jahr 2017. Seitdem steigen die Betriebskosten kontinuierlich (Goldenman et al. 2019). In Rauental wurden den bisherigen Anlagen vier GAC-Filter zur PFAS-Entfernung vorgeschaltet (Hesse und Haist-Gulde 2015). Die verschärften Grenzwerte der TrinkwV 2023 reduzieren die Laufzeiten der GAC-Filter um 50–80 %, was die Betriebskosten weiter erhöht (Haist-Gulde et al. 2021). Ein nachgeschaltetes AER könnte die Problematik entschärfen, indem es die früh durchbrechenden kurzkettigen PFAA abfängt und regeneriert wird. Dabei wird erwartet, dass der pH-Wert von etwa 6,2 im Rohwasser günstig für die AER-Funktion ist, besonders bei Verwendung eines schwach basischen AER. Das Kriterium für den GAC-Austausch könnte somit vom Durchbruch der PFPeA zu länger-kettigen PFCA verschoben werden und die Aufbereitungseffizienz und Wirtschaftlichkeit erhöhen.

6.2.2 Pilotanlage

6.2.2.1 Aufbau der Anlage

Zur Untersuchung des Hybridverfahrens wurde die Pilotanlage in zwei konsekutiven Filterstufen betrieben. In der ersten Filterstufe wurden eine GAC auf Steinkohlebasis (SK) und eine auf Kokosnussschalenbasis (CC+) (Tabelle 3-1) sowie das stark basische AER für den Einmalgebrauch, PSR2Plus, parallel betrieben und mit Rohwasser beschickt. In Filterstufe 2 wurden Filtersäulen mit dem schwach basischem A111 und mit dem Typ II-Harz M600 im Parallelbetrieb mit GAC-Filterablauf beaufschlagt (siehe Details in 6.2.2.2). A111 wurde regelmäßig mit NaOH-Lösung regeneriert, M600 wurde mit NaNO₃- oder NaCl-Lösung regeneriert. Ein einfaches Grundfließschema mit Probenahmestellen (Stichproben) ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Weitere Details zu den Komponenten und Spezifikationen finden sich im Anhang 6 (Abbildung A 11, Tabelle A 27).

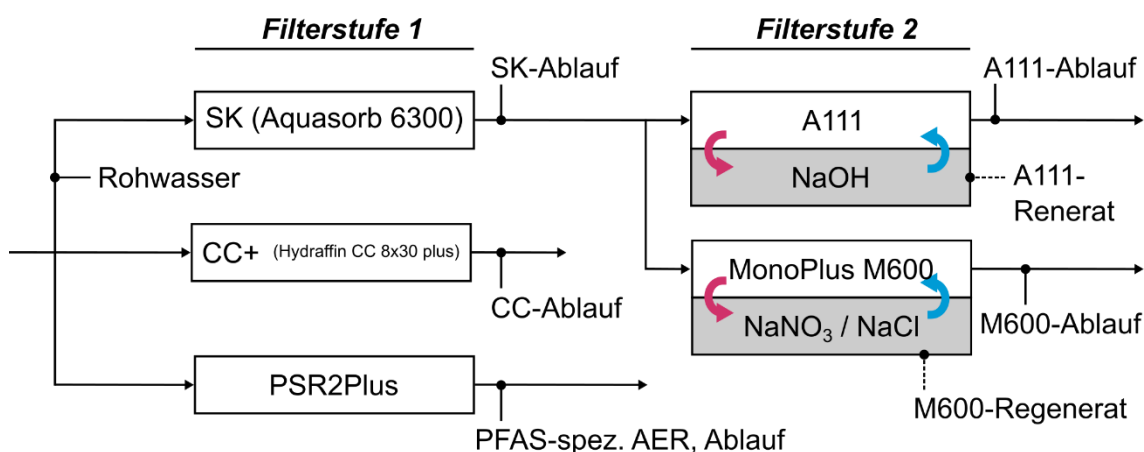


Abbildung 6-1: Grundfließschema der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental.

6.2.2.2 Regelbetrieb

Der Betrachtungszeitraum für die Pilotanlage reichte von der Inbetriebnahme der GAC-Säulen am 13.04.2023 bis zum 11.09.2024. Die Inbetriebnahmen der PSR2Plus-Säule und der Filterstufe 2 erfolgten am 04.05.2023 und 21.06.2023. Die M600-Säule wurde am 31.07.2024 vorläufig abgeschaltet. Die Gesamtdurchsätze im betrachteten Zeitraum betrugen 55 880 BV (SK), 53 300 BV (CC+), 107 500 BV (PSR2Plus), 62 780 BV (A111) und 37 670 BV (M600). Die Filterdimensionierungs- und Betriebsparameter gehen aus Tabelle 6-2 hervor.

Tabelle 6-2: Soll-Werte für Filterdimensionierungs- und Betriebsparameter in Pilotanlage.

Filtertyp	V_F / L	d / m	h / m	$v_F / (\text{m/h})$	$\dot{V}_{\text{Spez}} / (\text{BV/h})$	$\dot{V} / (\text{L/h})$	EBCT / min
GAC	132	0,29	2,00	10	5	661	12
AER	2	0,05	1,00	10	10	20	6

Gemessene Werte in Anhang A.6 (Abbildung A 11, Abbildung A 12, Abbildung A 13, Tabelle A 27).

Phasen des Betriebs mit variierter Zulaufzusammensetzung für Filterstufe 2:

- Phase 1: Um die AER in Filterstufe 2 von Anfang an mit PFAA-kontaminiertem Wasser zu beaufschlagen, wurden diese für ca. 10 000 BV_{AER} bzw. ca. 3 Wochen mit Ablauf aus der technischen Filteranlage des Wasserwerks versorgt (GAC-Filter mit der längsten Standzeit).
- Phase 2: Da die GAC im technischen Filter regelmäßig gewechselt wird, um die Grenzwerte einzuhalten, wurde der Zulauf von Filterstufe 2 nach ca. 9 000 BV_{GAC} auf den Ablauf des Pilotfilters mit SK umgestellt. Dieser Filter wurde nicht ausgetauscht, sodass höhere PFAA-Konzentrationen auf die AER-Filter trafen als es mit den technischen Filtern möglich gewesen wäre. Diese Anpassung ermöglichte realistischere Untersuchungen zur potenziellen Laufzeitverlängerung der GAC durch den Einsatz nachgeschalteter AER.
- Phase 3: Der GAC-Austausch in den einzelnen Filtern einer Anlage im Wasserwerk erfolgt typischerweise zeitlich versetzt. Dadurch ergibt sich für die Ablaufkonzentration der Filteranlage eine kontinuierliche Schwankung. Diese Schwankung um einen mittleren Wert ist durch fortlaufende Maxima vor jedem GAC-Austausch und Minima direkt nach jedem Austausch gekennzeichnet. Zur Simulation dieses Prozesses und zur Begrenzung der Konzentration von vor allem länger-kettigen PFAA im AER-Zulauf, wurde als Zulauf eine 1:1-Mischung aus SK-Ablauf (ab 52 600 BV_{GAC}) und Ablauf eines Wasserwerkfilters (S01 in Abbildung A 11) verwendet.

6.2.2.3 Regenerationen

Auf Basis der in Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse wurde M600 im Gegenstrom mit 5 BV/h unter 24 h Rezirkulation des Regenerationsmittels insgesamt 9-mal regeneriert. Die Regeneration erfolgte alle 2–6 Wochen (1 600–4 800 BV) mit

1 M NaNO₃- (Regeneration 1–7) und 1 M NaCl-Lösungen (Regeneration 8–9). A111 wurde insgesamt 14-mal alle 2–13 Wochen (1 600–14 000 BV) im Gegenstrom mit üblicherweise 5 BV/h (Variation zwischen 2,5–18 BV/h) mit üblicherweise 0,1 M NaOH-Lösung (Variation zwischen 0,01–1 M) regeneriert. Die Regeneration erfolgte mit Rezirkulation des Regenerationsmittels für 24 h, bis auf die letzten beiden Regenerationen, die klassisch linear erfolgten, wobei das Regenerat nach dem Durchgang durch die Säule in einem separaten Behälter gesammelt wurde. Die Variationen der Regenerationen sind in Tabelle A 28 (S. 136) dokumentiert.

6.2.3 Ermittlung der Effektivität und Aufbereitungseffizienz

Die Aufbereitung wurde als „effektiv“ angesehen, solange die Aufbereitungsziele, in diesem Fall die PFAS-20- und PFAS-4-Grenzwerte, nicht überschritten wurden. Die Aufbereitungseffizienz, μ , von Flüssig-Flüssig-Trennverfahren wird ermittelt, indem das aufbereitete Wasservolumen, $V_{\text{Aufbereitet}}$, mit dem zusätzlich verbrauchten oder benötigten Volumen, V_{Abschlag} , ins Verhältnis gesetzt wird:

$$\mu = 1 - \frac{V_{\text{Abschlag}}}{V_{\text{Aufbereitet}}} \quad (6-1)$$

Bei der Umkehrosmose im Wasserwerksbetrieb fällt typischerweise etwa 20 % Konzentrat an (ohne Bypassbetrachtung). Folglich beträgt μ in diesem Fall etwa 80 % (Riegel et al. 2020). Der zyklische Betrieb des AER-Filters aus Beladung und Regeneration stellt aufgrund des anfallenden Regenerats ebenso ein Flüssig-Flüssig-Trennverfahren dar und kann deswegen hinsichtlich seiner Aufbereitungseffizienz mit Membranverfahren verglichen werden.

6.2.4 Ermittlung spezifischer Aufbereitungskosten

In Abbildung 6-2 sind wesentliche Elemente der Lebenszyklen einer GAC und eines regenerierbaren AER skizziert, die zur Ermittlung der spezifischen Kosten im Hybridprozess herangezogen wurden.

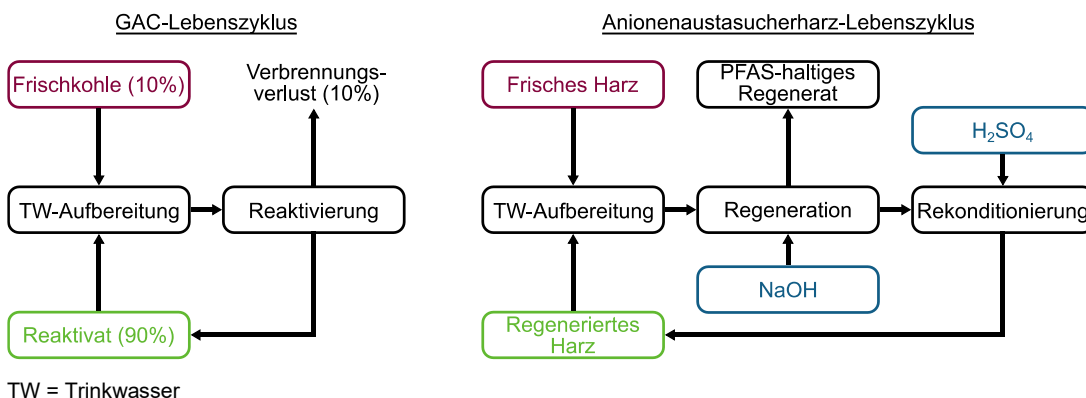


Abbildung 6-2: Lebenszyklen im Hybridprozess.

Die Kosten eines Materials/Rohstoffs, normiert auf die aufbereitete Wassermenge bis zum Austausch des Materials, $V_{Aufb.Austausch}$, werden als spezifische Kosten (€/m³) bezeichnet (Gleichung 6-2).

$$Sp. Kosten_{Material} = \frac{Kosten_{Material}}{V_{Aufb.Austausch}} \quad (6-2)$$

Bei der GAC wurden die Materialkosten aus einem Anteil Frischkohle und einem Anteil Reaktivat berechnet. P_{VV} bezeichnet den Anteil des Verbrennungsverlusts bei der Reaktivierung:

$$Sp. Kosten_{GAC} = \frac{(1 - P_{VV}) \cdot Kosten_{Reaktivat} + P_{VV} \cdot Kosten_{Frischkohle}}{V_{Aufb.Austausch_{GAC}}} \quad (6-3)$$

Für die Gesamtkosten des AER-Filters in Filterstufe 2 wurden zu den Materialkosten des AER die Rohstoffkosten für die bei der Regeneration benötigte NaOH und H₂SO₄ addiert (Gleichung 6-4). Für das anfallende Spülwasser wurden keine Kosten berechnet. Ebenso wurden keine Kosten für eine potenzielle Nachbehandlung des Regenerats betrachtet.

$$Sp. Kosten_{Filt.2} = Sp. Kosten_{AER} + Sp. Kosten_{NaOH} + Sp. Kosten_{H_2SO_4} \quad (6-4)$$

Die spezifischen Kosten für das AER ergaben sich entsprechend Gleichung 6-5 aus den AER-Kosten geteilt durch das insgesamt aufbereitete Volumen. Dieses ergibt sich ebenso aus dem Produkt des behandelten Volumens vor jeder Regeneration pro Zyklus, $V_{Aufb.Zyklus}$, und der Anzahl der Zyklen:

$$Sp. Kosten_{AER} = \frac{Kosten_{AER}}{V_{Aufb.Austausch_{AER}}} = \frac{Kosten_{AER}}{V_{Aufb.Zyklus} \cdot \text{Zyklen}} \quad (6-5)$$

Da die Kosten für NaOH und H₂SO₄ einmal in jedem Zyklus anfallen, ergeben sich für deren spezifische Kosten jeweils:

$$Sp. Kosten_{Chemikalie} = \frac{V_{Chemikalie} \cdot Kosten_{Chemikalie}}{V_{Aufb.Zyklus}} \quad (6-6)$$

In diesem Fall stellt $Kosten_{Chemikalie}$ die Kosten des zur Herstellung der Regenerier- oder Rekonditionierungslösung verwendeten Ausgangsprodukts pro Volumen oder Masse dar. $V_{Chemikalie}$ ist das verwendete Volumen dieses Ausgangsprodukts und muss durch die verwendete Masse ersetzt werden, wenn sich $Kosten_{Chemikalie}$ auf die verwendete Masse bezieht.

Die spezifischen Kosten für die Verfahrenskombination (Hybrid) ergeben sich aus der Addition von $Sp. Kosten_{GAC}$ bzw. allgemein der Aufbereitungskosten in Filterstufe 1, $Sp. Kosten_{Filt.1}$, und der in Filterstufe 2, $Sp. Kosten_{Filt.2}$.

6.3 Effektivität der Verfahrenskombination

6.3.1 Rückhalt von PFAS-4 und PFAS-20

6.3.1.1 Filterstufe 1

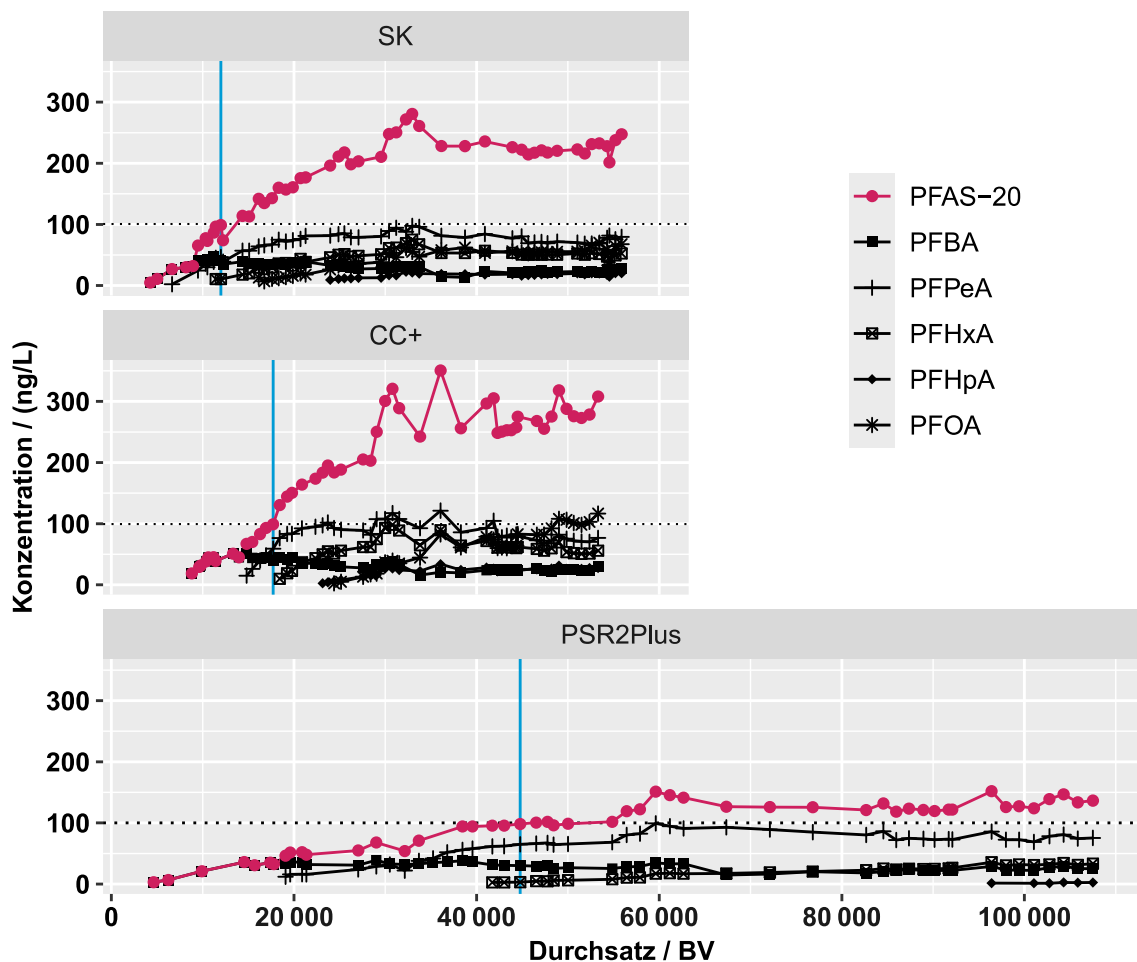
In den Filterabläufen entsprach die PFAS-4-Konzentration nahezu der von PFOA, da PFNA, PFHxS und PFOS im Rohwasser nur in sehr geringen Konzentrationen vorlagen und während des Untersuchungszeitraums vollständig zurückgehalten wurden. Beim Einsatz der SK überschritt PFAS-4 den Grenzwert der TrinkwV (20 ng/L) ab einem spezifischen Durchsatz von 20 000 BV. Mit CC+ geschah dies erst bei 29 000 BV, während PSR2Plus über den gesamten Versuchszeitraum (> 100 000 BV) einen vollständigen Rückhalt gewährleistete. Diese Durchsätze entsprechen volumenbezogenen Beladungen mit PFOA von 3,9 mg/L (SK), 5,1 mg/L (CC+) und > 18 mg/L (PSR2Plus). Ohne die Anwesenheit von kurzkettigen PFAA entsprächen diese Werte den maximal erreichbaren Durchsätzen und Beladungen, bevor ein Filterwechsel erforderlich wäre (ohne nachgeschaltete Aufbereitungsstufe). Hierbei zeigt sich, dass CC+ etwa 1,5-fach höhere spezifische Durchsätze erreicht als SK und das PFAS-spezifischen AER mindestens 3,5-fach höhere spezifische Durchsätze als GAC erreicht.

Für die Filterstandzeit am Teststandort war jedoch nicht der PFAS-4-Grenzwert ausschlaggebend, sondern das frühere Überschreiten des PFAS-20-Grenzwerts (100 ng/L): Nach ca. 12 000 BV mit SK, 17 700 BV mit CC+ und 45 000 BV mit PSR2Plus (Abbildung 6-3). Diese Durchsätze entsprechen volumenbezogenen Gesamtbeladungen mit PFAA von jeweils 5,2 mg/L, 6,5 mg/L und 18,5 mg/L. Beim PSR2Plus entspricht dies einer Kapazitätsauslastung von 53,7 µeq/L, wobei PFAA bis zum PFAS-20-Durchbruch maximal $7,7 \cdot 10^{-3} \%$ der auf dem AER verfügbaren Austauscher-Äquivalente (≥ 700 meq/L) belegten. Folglich kann geschlossen werden, dass die Gesamtkapazität Q von PFAA in Spurenkonzentrationen bei Anwesenheit von anorganischen Anionen (v. a. Sulfat) und DOC in 4–5 Zehnerpotenzen höheren Konzentrationen nicht sehr effektiv genutzt werden kann. Zu diesem Schluss kamen auch Liu und Sun 2021. Tabelle A 29 zeigt die Beladungsanteile der einzelnen PFAA auf den verschiedenen Adsorbenzien.

Die Durchbrüche legen nahe, dass sich die Standzeit bei Verwendung von CC+ im Vergleich zu SK um etwa 48 % verlängern lässt, während PSR2Plus eine etwa 3,8-fache Standzeit im Vergleich zu SK bzw. eine 2,5-fache gegenüber CC+ ermöglichen könnte. Die Durchbruchkurven der einzelnen PFAA zeigen ebenfalls Durchbrüche in der Reihenfolge SK < CC+ < PSR2Plus.

Die Adsorbierbarkeit von Stoffen an GAC korreliert mit dem Vorhandensein stoffspezifischer Porenweiten, die ungefähr der jeweiligen Molekülgröße entsprechen (Sontheimer et al. 1988; Fukuhara et al. 2011; Piai et al. 2019). Für organische Spurenstoffe wie PFAS liegen diese Porenweiten im Mikroporenbereich (Ullmann

2022). Obwohl GAC auf Kokosnussschalenbasis (CC) meist mehr Mikroporen aufweisen, unterliegt deren Adsorptionsperformance normalerweise denen auf SK-Basis (Haist-Gulde und Baldauf 2014; Haist-Gulde 2017). Mehrfache thermische Reaktivierung und höhere Temperaturen bei der Aktivierung erhöhen durch Abbrand den Volumenanteil an Mesoporen, wodurch der Zugang zu Mikroporen erleichtert, und die Spurenstoffadsorption verbessert werden kann (Haist-Gulde und Sacher 2015; Ullmann 2022). Auf diese Weise können hochaktivierte CC-GAC (CC+), wie die hier eingesetzte Hydriffin CC 8x30 plus, vergleichbare oder sogar bessere PFAS-Adsorptionskapazitäten aufweisen als SK-GAC, da sie über mehr Mikroporen bei genügender Anzahl an Mesoporen verfügen (vgl. Tabelle 3-1, Abbildung A 1). Gleichzeitig könnten gerade im Spurenbereich veränderte Oberflächeneigenschaften eine wichtige Rolle spielen (Fukuhara et al. 2011).



SK = Steinkohle; CC+ = hochaktivierte GAC auf Kokosnussschalenbasis; blaue Linien = Schnittpunkte von PFAS-20 mit 100 ng/L (11990 BV für SK, 17713 BV für CC+, 44779 BV für PSR2Plus). \dot{V}_{spez} : ~5 BV/h für GAC, ~10 BV/h für PSR2Plus.

Abbildung 6-3: Durchbruchkurven grenzwertrelevanter PFAA und PFAS-20 in Filtern der Pilotanlage mit Steinkohle, Kokosnussschalenkohle und PSR2Plus.

Unter der Annahme der in Tabelle 6-3 aufgeführten Adsorbens-Kosten resultierten spezifische Kosten der GAC pro m³ behandeltes Wasser von 0,10 € bei Einsatz der SK sowie 0,11 € bei der CC+. Damit würde aus betriebswirtschaftlicher

Sicht kein Vorteil durch die CC+ gegenüber der zuvor eingesetzten SK resultieren, wenn die GAC im Wasserwerk, wie bis vor kurzem üblich, nur für den Einmalgebrauch verwendet wird. Im Rahmen der vorliegenden Ergebnisse wurde jedoch der Vorschlag unterbreitet, zukünftig die GAC zu reaktivieren und nur die Materialverluste durch Frischkohle zu ersetzen (Haist-Gulde 2024). Unter der Annahme, dass mit Reaktivaten zur Frischkohle vergleichbare spezifische Durchsätze erreicht werden können, könnten damit Kosten eingespart und zugleich der CO₂-Fußabdruck reduziert werden (Vilén et al. 2022), da die Kosten für Reaktivate erfahrungsgemäß mit 500–800 €/m³ unterhalb derer der Frischkohle liegen. In diesem Fall hätte CC+ leicht niedrigere spezifische Kosten als SK (1. Spalte von rechts). Bei einer Übergangsphase, in der die 10 % Frischkohleergänzung mit einer günstigeren, handelsüblichen CC-GAC erfolgte, könnten die Kosten weiter reduziert werden. Hierbei würde der geringe Frischkohleanteil auf Basis der schlechter performenden CC-GAC die Gesamtleistung nur gering beeinflussen. Während der CC-Anteil nach jeder Reaktivierung anstiege, könnte sich gleichzeitig die Adsorptionsleistung der CC im Reaktivat bei jeder weiteren Regeneration der Performance einer typischen SK annähern (Haist-Gulde und Sacher 2015), sodass der Einfluss auf die Gesamtleistung gering sein könnte.

Tabelle 6-3: Spezifische Kosten in Filterstufe 1.

Filter	Materialkosten ¹	Erreichbarer spez. Durchsatz	Spez. Kosten Einmalgebrauch	Spez. Kosten 90 % Reaktivat ²
SK	1 170 €/m ³	12 000 BV	0,10 €/m ³	0,06 €/m ³
CC+	1 900 €/m ³	17 700 BV	0,11 €/m ³	0,05 €/m ³
PSR2+	8 700 €/m ³	45 000 BV	0,19 €/m ³	

¹Bei Lieferanten erfragte Richtpreise: für SK und CC+ siehe auch Haist-Gulde (2024), für PSR2Plus: I. Andjelic, DuPont, E-Mail an den Autor, 11.01.2024; ²angenommene spez. Kosten für Reaktivat = 700 €/m³.

Die überlegene PFAA-Adsorption von AER im Vergleich zu GAC ist aus der Literatur bekannt und auf die größere Selektivität zurückzuführen (Zaggia et al. 2016; McCleaf et al. 2017; Gagliano et al. 2020). In der Praxis scheitert der Ersatz von AER allerdings oft an den deutlich höheren Materialkosten (Riegel et al. 2023). Auch im vorliegenden Fall ist bei PSR2Plus mit achtfach höheren Materialkosten zu rechnen als für die GAC, welche durch die maximal vierfach verlängerte Filterstandzeit nicht ausgeglichen werden, insbesondere wenn die spezifischen GAC-Kosten durch Reaktivierung weiter reduziert werden (Tabelle 6-3). Auch ein signifikanter Kostenvorteil durch eine kleinere Filterdimensionierung aufgrund des doppelten \dot{V}_{spez} von PSR2Plus ist langfristig zweifelhaft. Folglich ist die Eignung von PSR2Plus als Ersatz für GAC im Einmalgebrauch zur Entfernung kurz-kettiger PFCA bestreitbar. Für das Aufbereitungsziel PFAS-4 ist hier aufgrund der zu kurzen Laufzeit noch keine abschließende Bewertung möglich. Der mindestens 3,5-fach höhere Durchsatz verglichen mit GAC, ohne messbaren PFAS-

4-Durchbruch, deutet jedoch auf ein höheres Einsatzpotenzial für diese AER hin als bei der PFAS-20-Entfernung bzw. bei Anwesenheit kurzkettiger PFCA.

Im Hybridverfahren könnte eine Kombination aus PSR2Plus und einem nachgeschalteten regenerierbaren AER auch vorteilhaft sein. Der deutlich längere Rückhalt von langkettigen PFAA durch PSR2Plus im Vergleich zu GAC könnte die Lebensdauer des nachgeschalteten AER verlängern, da über einen längeren Zeitraum nur besser desorbierbare PFAA auf das nachgeschaltete AER treffen. Bei der Kombination aus GAC und nachgeschaltetem AER zeigen die kurzen Abstände zwischen den Durchbruchkurven der einzelnen PFAA hingegen, dass keine signifikante Laufzeitverlängerung der GAC erzielt werden kann, ohne dass schlecht desorbierbare langkettige PFAA auf das nachgeschaltete AER gelangen, das regeneriert werden soll. Dies könnte dessen Kapazität langfristig stärker reduzieren.

Des Weiteren können die Ergebnisse zwar als Orientierung für weitere Standorte dienen, sie sind aber nur bis zu einem gewissen Grad übertragbar, da die Auswahl geeigneter Adsorbentien fall- und anwendungsbezogen erfolgen sollte, unter Berücksichtigung der spezifischen Wasserbeschaffenheit und der Aufbereitungsziele (siehe u. a. Ergebnisse aus vorherigen Kapiteln). Nur so kann eine optimale Effizienz bei vertretbaren Kosten erzielt werden.

6.3.1.2 Filterstufe 2

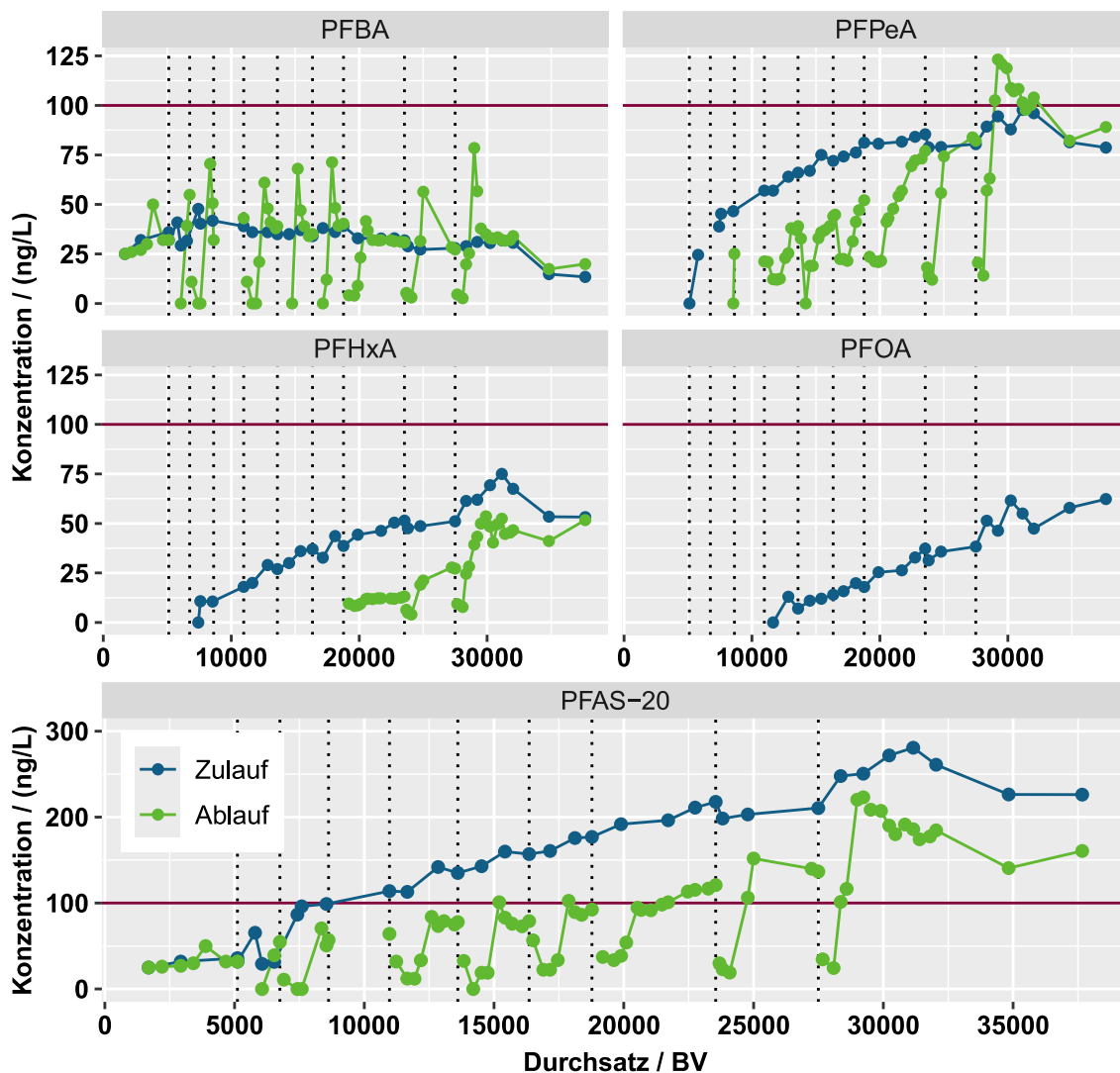
Die Konzentrationsverläufe im Zulauf (blau) und Ablauf (grün) der Filter mit M600 (Abbildung 6-4) und A111 (Abbildung 6-5) zeigen die Konzentrations-Entwicklung verschiedener PFAA und PFAS-20.

Stark basisches Typ II-Harz M600:

Da kein PFOA im Ablauf detektiert wurde, wurde der PFAS-4-Grenzwert durchgehend eingehalten. Allerdings verdeutlicht Abbildung 6-4, dass die Regeneration des M600 die PFAS-20-Konzentration im Ablauf (bestehend aus PFBA, PFPeA und PFHxA) zwar verringerte, jedoch nicht unter die BG senkte. Zudem stiegen die Ablaufkonzentrationen kurz nach der Regeneration erneut an und überschritten ab dem 6. Zyklus den Grenzwert von 100 ng/L. Mit zunehmender Zyklen-Anzahl stieg die Konzentration weiter an und eine Grenzwertüberschreitung trat früher ein: bei ca. 1 600 BV im 6. Zyklus und bei ca. 860 BV im 10. Zyklus.

Nach der Regeneration konnte PFBA im Ablauf teilweise kurzzeitig nicht nachgewiesen werden, während PFPeA und PFHxA stets über der BG vorlagen. Zusätzlich traten bei PFBA und PFPeA Chromatographieeffekte* auf (Erhöhung über γ_0 um bis zu 250 % (PFBA) bzw. 130 % (PFPeA)), was die frühzeitige Grenzwertüberschreitung begünstigte. Bereits im Laborversuch beobachtete Verschleppungen direkt nach dem Regenerieren (Abbildung 4-9) traten auch hier auf. Diese Ergebnisse legen nahe, dass das AER nicht ausreichend regeneriert werden

konnte, was seine Eignung für einen kontinuierlichen Langzeitbetrieb ausschließt. In der Folge wurde der Pilotversuch mit M600 nach 37 670 BV abgebrochen und es wurde aus weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.



Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{spez} = 10 \text{ BV/h}$, $v_F = 10 \text{ m/h}$, Regeneration mit 10 BV Regenerationsmittel; gepunktete Linien = Regenerationszeitpunkte; Regeneration mit 1 M NaNO_3 -Lösung, bis auf die letzten beiden Male, an denen mit 1 M NaCl -Lösung regeneriert wurde; Rote Linie = Grenzwert für PFAS-20.

Abbildung 6-4: Konzentrationsverlauf im Zulauf (GAC-Ablauf) und Ablauf grenzwertrelevanter PFAA im M600-Pilotfilter.

Dixit et al. (2021b) simulierten den Säulenbetrieb eines stark basischen PA-AER mit regelmäßiger Regeneration mit NaCl -Lösung in Bechergläsern durch Mehrfachbeladungstests und stellten keine merkliche Leistungsminderung der PFAS-Adsorption bis zu einem Gesamtdurchsatz von 150 000 BV fest. Im realen Säulenbetrieb mit dem PS-AER M600 in dieser Arbeit konnten diese Ergebnisse nicht reproduziert werden. Dies könnte aus einer schlechteren Regenerierbarkeit von PS-AER verglichen mit PA-AER in wässriger Lösung resultieren. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass unter den Testbedingungen von Dixit et al. (2021b) sowohl die Adsorption als auch die Regenerationsausbeuten überschätzt wurden, da sie

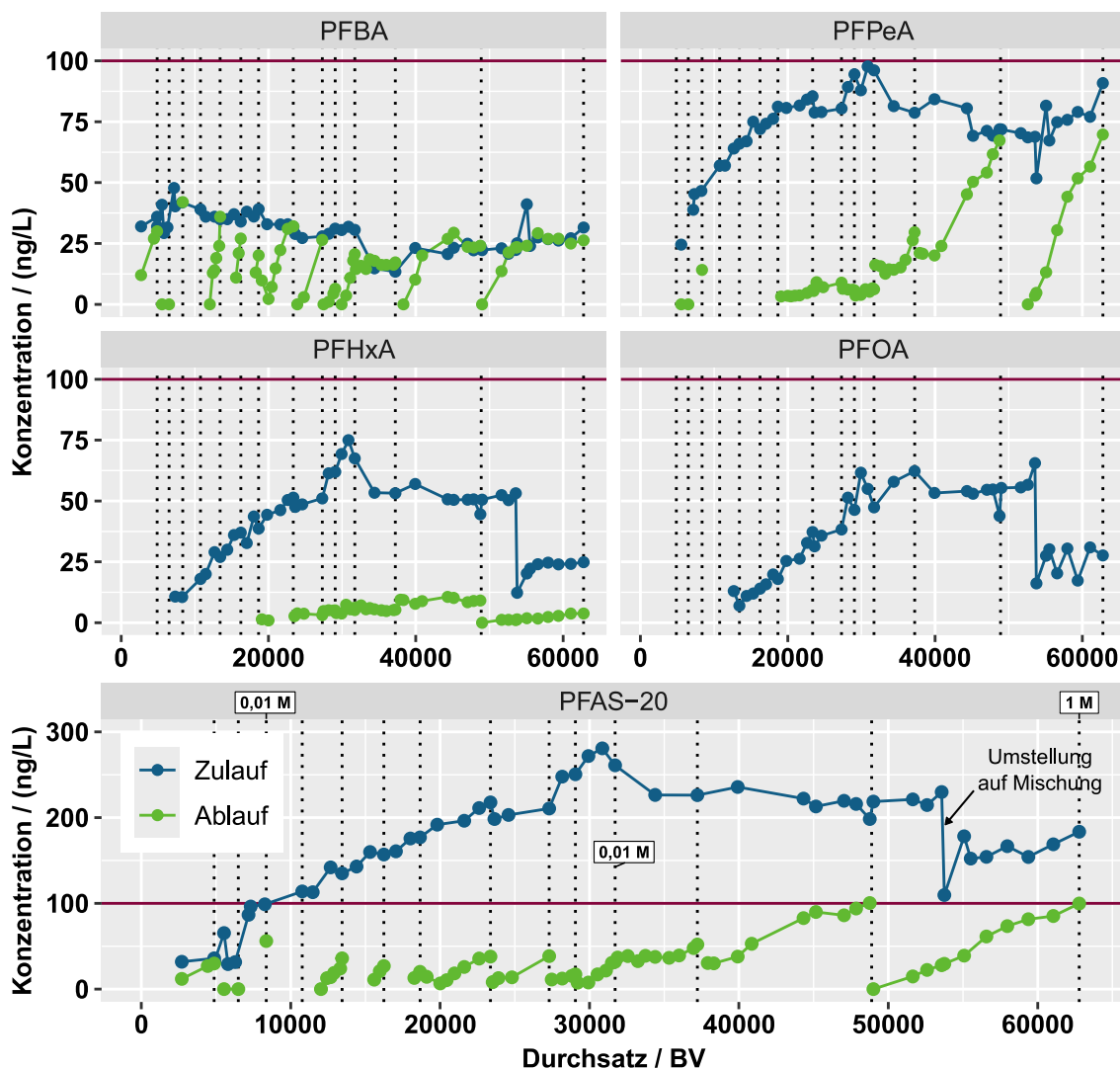
die reale Schüttung nicht ausreichend abbildeten. Dafür spricht, dass es in Säulenversuchen mit AER in anderen Studien ebenfalls Verschleppung von PFAS nach der Regeneration gab (Dietz et al. 2021; Liu et al. 2024).

Schwach basisches Harz A111:

Der PFAS-4-Grenzwert wurde im Ablauf des A111- Filters über den gesamten Versuchszeitraum eingehalten, da kein PFOA detektiert wurde (Abbildung 6-5). Auch der PFAS-20-Grenzwert von 100 ng/L konnte über mindestens 63 000 BV eingehalten werden, wenn eine rechtzeitige Regeneration mit NaOH erfolgte. Daraus lässt sich ableiten, dass Chromatographieeffekte, welche häufig zu Grenzwertüberschreitungen in GAC-Filtern führen (Haist-Gulde et al. 2021), durch regelmäßige Regeneration vom AER kompensiert werden können. Der letzte Zyklus (nach der 13. Regeneration) markiert mit dem Erreichen des Grenzwerts bei 62 800 BV den maximalen Durchsatz innerhalb eines Zyklus unter den gegebenen Bedingungen: 13 900 BV. Demnach müsste bei angenommenem 24-h-Betrieb mit $\dot{V}_{spez} = 10 \text{ BV/h}$ nach ~58 Tagen regeneriert werden. Die Performance des A111 war deutlich besser als die des M600, weshalb nur das A111 in weiteren Untersuchungen berücksichtigt wurde. Beispielsweise betrug BV_{50} für PFBA sowohl im ersten als auch im 14. Zyklus ~2 700 BV, was auf eine gleichbleibende spezifische Kapazität hindeutet. Anders als bei M600 traten keine Chromatographieeffekte auf.

Andererseits traten zunächst, wenn auch in abgeschwächter Form, dieselben Probleme auf, wie in der M600-Säule. Auch hier wurden teilweise Ablaufkonzentrationen > BG auch noch einen Tag (~240 BV) nach der Regeneration detektiert, die danach zunächst wieder sanken, was, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, auf eine unvollständige Auswaschung desorbierten Stoffs im Regenerations-/Spülregime hindeuten kann (Dietz et al. 2021; Liu et al. 2024). Auch der fast kontinuierliche Konzentrationsanstieg zwischen 20 000–50 000 BV zeigt, dass PFPeA und PFHxA in diesem Bereich bei der Regeneration nicht wesentlich vom AER desorbierten. Besonders ineffektiv war die Regeneration mit 0,01 M NaOH bei 31 700 BV (stetiger Anstieg der PFAS-20-Ablaufkonzentration im Bereich 29 000–37 000 BV, ohne Konzentrationsrückgang nach der Regeneration). Hierbei wurde die NaOH beim Säulendurchgang neutralisiert (von pH 12 auf 6,8).

Erst bei der Umstellung auf ein lineares Regenerationsregime (13. und 14. Regeneration) wurden PFPeA und PFHxA nach der Regeneration zunächst nicht mehr nachgewiesen und auch Verschleppungen unmittelbar nach dem Regenerieren wurden verringert. Diese Optimierung ist vielversprechend für die Langlebigkeit des A111-Harzes und wird im nächsten Abschnitt detaillierter diskutiert.



Versuchsbedingungen: $\dot{V}_{spez} = 10$ BV/h, $v_F = 10$ m/h, für Regenerationen siehe Tabelle A 28; gepunktete Linien = Regenerationszeitpunkte; Regeneration mit 0,1 M NaOH, wenn nicht anders angezeigt; rote Linie = Grenzwert für PFAS-20.

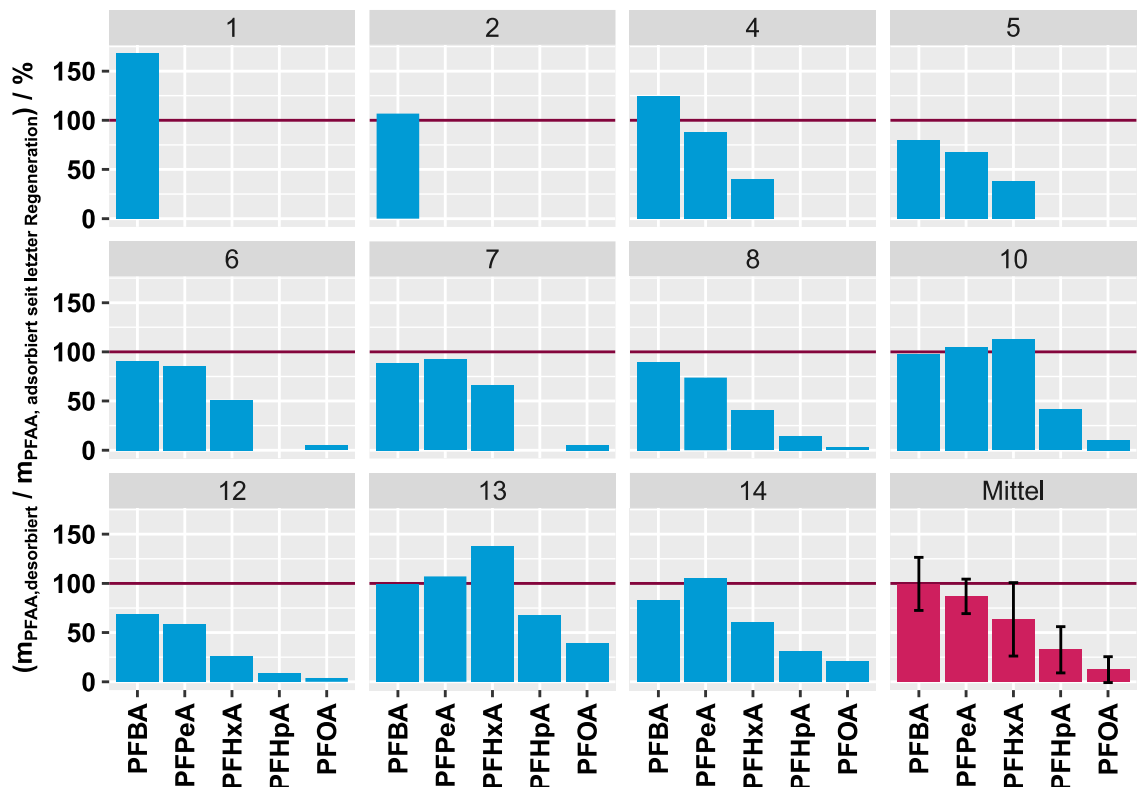
Abbildung 6-5: Konzentrationsverlauf im Zulauf (GAC-Ablauf) und Ablauf grenzwertrelevanter PFAA im A111-Pilotfilter.

6.3.2 Regeneration von A111

6.3.2.1 Massenbilanzen

Abbildung 6-6 zeigt die Massenbilanzen der bei der Regeneration von A111 desorbierten PFAA-Massen bezogen auf die im jeweiligen Zyklus adsorbierten Massen. Die mittleren Massenbilanzen \pm Standardabweichung betrugen: 100 ± 27 % (PFBA), 87 ± 18 % (PFPeA), 64 ± 37 % (PFHxA), 33 ± 24 % (PFHpA) und 12 ± 13 % (PFOA). Der Mittelwert für PFBA deutet auf eine geschlossene Bilanz hin. Dessen hohe Standardabweichung (27 %) ist auf Stichprobenungauigkeiten beim Ermitteln der adsorbierten Masse und die erschwerte Analyse im stark basischen Regenerat (Verdünnungsfaktoren von 50) zurückzuführen. Die PFAA-Konzentrationen in den Regeneraten der Regenerationen mit 0,1–1 M NaOH betrugen 1–1377 $\mu\text{g/L}$, während sie bei Regeneration mit 0,01 M NaOH stets $< 0,5$ $\mu\text{g/L}$ waren. Dadurch konnte in diesen

Fällen keine Ausbeute berechnet werden und sie sind nicht abgebildet (ineffektive Regeneration). Die höchste PFAA-Gesamtausbeute wurde bei der 13. Regeneration erreicht, was auf die höhere Effektivität des linearen Regenerationsregimes im Vergleich zum zyklischen Regenerationsregime mit Regenerationsmittelrezirkulation hindeutet. Bei den CF4–7-PFCA ist davon auszugehen, dass auch Anteile desorbierten, die in vorherigen Zyklen adsorbiert worden waren, was den hohen PFHxA-Wert von 137 % erklärt.

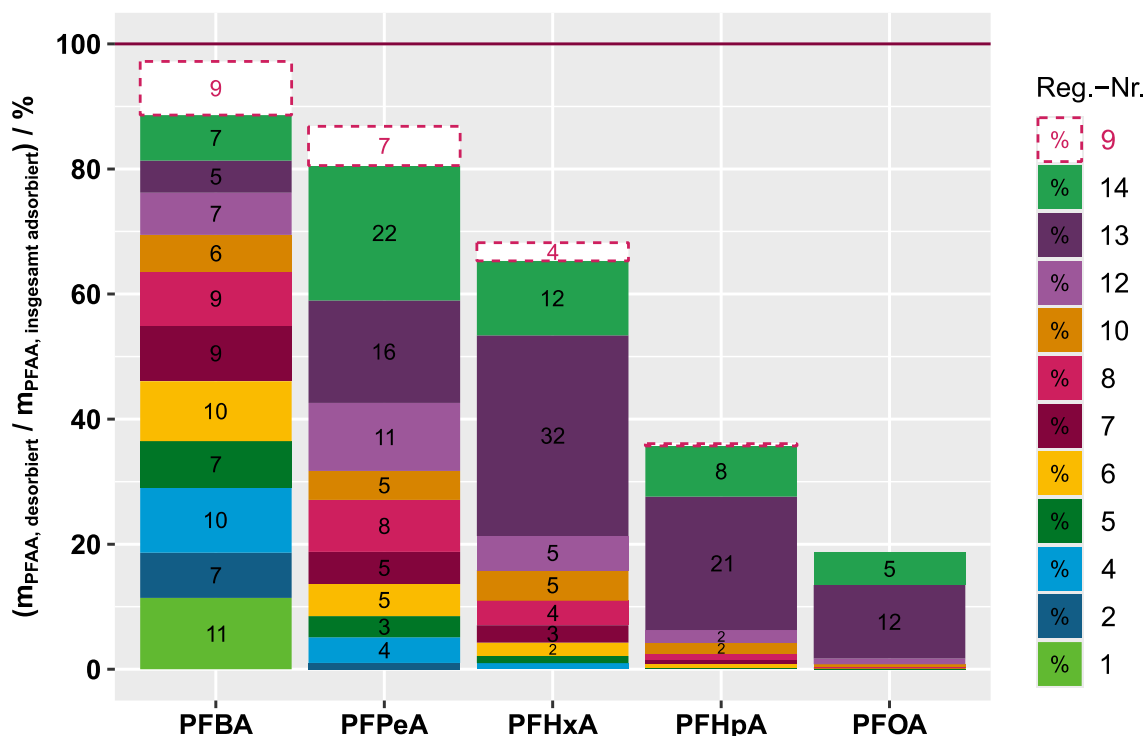


Regeneration 1–12 zirkulär mit 10 BV Regenerationsmittel, 13–14 linear mit 20 BV 0,1 M NaOH bzw. 30 BV 1 M NaOH; Regenerationen 3, 11 und 9 sind nicht aufgeführt. 3 und 11 waren mit 0,01 M NaOH und nicht effektiv, in 9 wurden keine Konzentrationen im Regenerat bestimmt. Fehlerbalken zeigen 1 Standardabweichung vom Mittelwert.

Abbildung 6-6: Massenbilanzen bei einzelnen Regenerationen von A111 mit NaOH-Lösung.

Die Ausbeuten sind deutlich höher als für rein wässrige Regenerationsmittel in der Literatur für PS-AER dokumentiert, insbesondere für die längererkettigen Substanzen, die für eine effektive Regeneration typischerweise einen Anteil von $\geq 20\%$ organische Lösungsmittel erfordern (Janda et al. 2017; Boyer et al. 2021b; Liu und Sun 2021; Vakili et al. 2024).

Abbildung 6-7 stellt die aufsummierten PFAA-Massenausbeuten über den gesamten Versuchszeitraum dar, die die Mittelwerte der einzelnen Regenerationen bestätigen: PFBA (98 %), PFPeA (88 %), PFHxA (70 %), PFHpA (36 %) und PFOA (19 %). Demnach verblieb nach der 14. Regeneration eine Restbeladung von etwa 2,9 mg/L (8,1 $\mu\text{mol/L}$) auf dem AER, entsprechend $4,7 \cdot 10^{-4}\%$ der verfügbaren Austauscher-Äquivalente ($7,1 \cdot 10^{-4}\%$ vor der Regeneration). Der größte Anteil entfiel auf schwer desorbierbare PFOA (3,7 $\mu\text{mol/L}$, Tabelle A 30).



Regeneration 1–12 zirkulär mit 10 BV Regenerationsmittel, 13–14 linear mit 20 BV 0,1 M NaOH bzw. 30 BV 1 M NaOH; Regenerationen 3 und 11 waren mit 0,01 M NaOH und nicht effektiv und wurden ausgeschlossen, in 9 wurden keine Konzentrationen im Regenerat bestimmt, weshalb die Ausbeute mit dem Mittelwert aus Reg. 7 und 8 abgeschätzt wurde.

Abbildung 6-7: Massenbilanz über den gesamten Versuchszeitraum und Anteile einzelner Regenerationen in der A111-Säule.

Ferner lässt sich aus den Beladungen am Ende des 13. und 14. Zyklus (vor der Regeneration), wo die PFAS-20-Konzentration im Ablauf fast den Grenzwert erreichte, die molare Beladung ableiten, die maximal bis zum PFAS-20-Durchbruch erreicht werden kann. Da der Grenzwert auf der Summe der Massenkonzentrationen basiert und nicht auf molaren Konzentrationen, gibt es zwei Faktoren, die diese Maximalbeladung und den möglichen Durchsatz bis zum Durchbruch mit Fortschreiten des Anlagenbetriebs verringern: (i) Bevor im vorgeschalteten GAC-Filter alle PFAA vollständig durchgebrochen sind ($y/y_0 = 1$), steigt mit jedem Zyklus der Anteil längererkettiger PFAA, die auf dem AER adsorbieren, welche aufgrund der höheren Masse stärker ins Gewicht fallen als kurzkettige PFAA (für die Praxis bei versetztem GAC-Filteraustausch nicht relevant); (ii) die unvollständige Desorption, vor allem von langkettigen PFAA, die langfristig auch für die kurzkettigen PFAA Austauschplätze blockieren können. Die leichte Verringerung der Beladung beim Erreichen des Grenzwerts von 12,9 $\mu\text{mol/L}$ im 13. Zyklus auf 12,0 $\mu\text{mol/L}$ im 14. Zyklus unterstützen diese Vermutung. Obwohl im 14. Zyklus die Beladung mit CF3–5-PFCA geringer war und nur die Beladung mit PFHpA und PFOA höher war als im 13. Zyklus (Tabelle A 31; Tabelle A 32), wurde der Grenzwert bei einer niedrigeren Gesamtbladung erreicht. Um diesem Kapazitätsverlust möglichst lange vorzubeugen, ist eine optimierte Regeneration erforderlich. Da die Ergebnisse darauf hindeuten, dass die 13. und 14. Regeneration am effektivsten waren, werden diese im Folgenden näher betrachtet.

6.3.2.2 Lineare Regenerationen

Abbildung 6-8 zeigt die Konzentrationsverläufe verschiedener Parameter im Regenerat während der 13. (Juni) und 14. Regeneration (September). Die Regeneration schwach basischer AER-Gruppen mit NaOH erfolgt durch deren Deprotonierung und Konversion in die fB-Form (Sengupta 2017). Dabei neutralisieren sich Protonen am AER mit den Hydroxidionen der NaOH. Der protonierte AER-Anteil gibt somit Aufschluss über die Mindestmenge an benötigter Natronlauge. Er kann beispielsweise durch die Analyse anorganischer Anionen im Regenerat ermittelt werden, da diese ausschließlich durch ionische Wechselwirkungen am AER adsorbieren und vollständig bei der Regeneration desorbieren.

Repräsentativ für den pH-Wert von 6,2 (Tabelle 6-1) ergab diese Analyse im 14. Zyklus 1,30 eq bzw. 0,65 eq/L protonierte AER-Gruppen (1,27 eq SO_4^{2-} und 0,03 eq Cl^- , die zu 99,9 % im ersten Bettvolumen eluierten). Wird folglich zur Regeneration eine 0,1 eq/L NaOH-Lösung verwendet (Juni), sind davon $\frac{1,3 \text{ eq}}{0,1 \text{ eq/L}} = 13 \text{ L}$ erforderlich, um die protonierten Gruppen zu neutralisieren, bei Verwendung einer 1 eq/L NaOH (September) entsprechend 1,3 L. Bei einem Schüttvolumen von 2 L entspricht dies 6,5 BV bzw. 0,65 BV. Abbildung 6-8 zeigt, dass der Anstieg der PFAA-Konzentrationen im Regenerat erst nach dieser Neutralisation erfolgte. Der darauffolgende pH-Anstieg aufgrund überschüssiger NaOH wurde jeweils 1–2 BV verzögert im Säulenablauf festgestellt.

Der SAK_{254} diente als Indikator für die Gesamtorganik (vgl. mit TOC in Abbildung A 14). Der Verlauf des SAK_{254} in Abbildung 6-8 zeigt, dass – im Gegensatz zu den PFAA – bereits in den ersten fünf BV der Juni-Regeneration organische Verbindungen desorbierten. Der Großteil der Organikdesorption trat jedoch auch erst nach Neutralisation der protonierten AER-Gruppen (nach 6,5 BV) auf.

Während die Konzentrationsmaxima der CF1–3-PFCA mit dem SAK-Peak und dem pH-Anstieg zusammenfielen, wurden die Peaks der CF4–7-PFCA im September hingegen erst 6–7 BV später (nach 9 BV) beobachtet. Dies deutet auf stärkere Stofftransportwiderstände für länger-kettige PFAA bei der Desorption und/oder dem Abtransport durch die Schüttung hin. Mögliche Ursachen sind:

- (i) Eine geringere Filmdiffusion durch die höhere Viskosität der 1 M NaOH (verglichen mit Wasser oder 0,1 M NaOH) und der langsameren v_F (2,5 m/h vs. 5 m/h), die sich aufgrund der kleineren Diffusionskoeffizienten (Tabelle A 14) stärker auf länger-kettige PFAA auswirken könnte
- (ii) (ii) Die erhöhte Polarität der Lösung, die die Löslichkeit hydrophober PFAA verringert (siehe Abschnitt 4.4.2)

Zur genaueren Quantifizierung dieser Effekte wäre ein zusätzlicher Versuch mit gezielter Variation nur eines Parameters (v_F oder NaOH-Konzentration) sinnvoll.

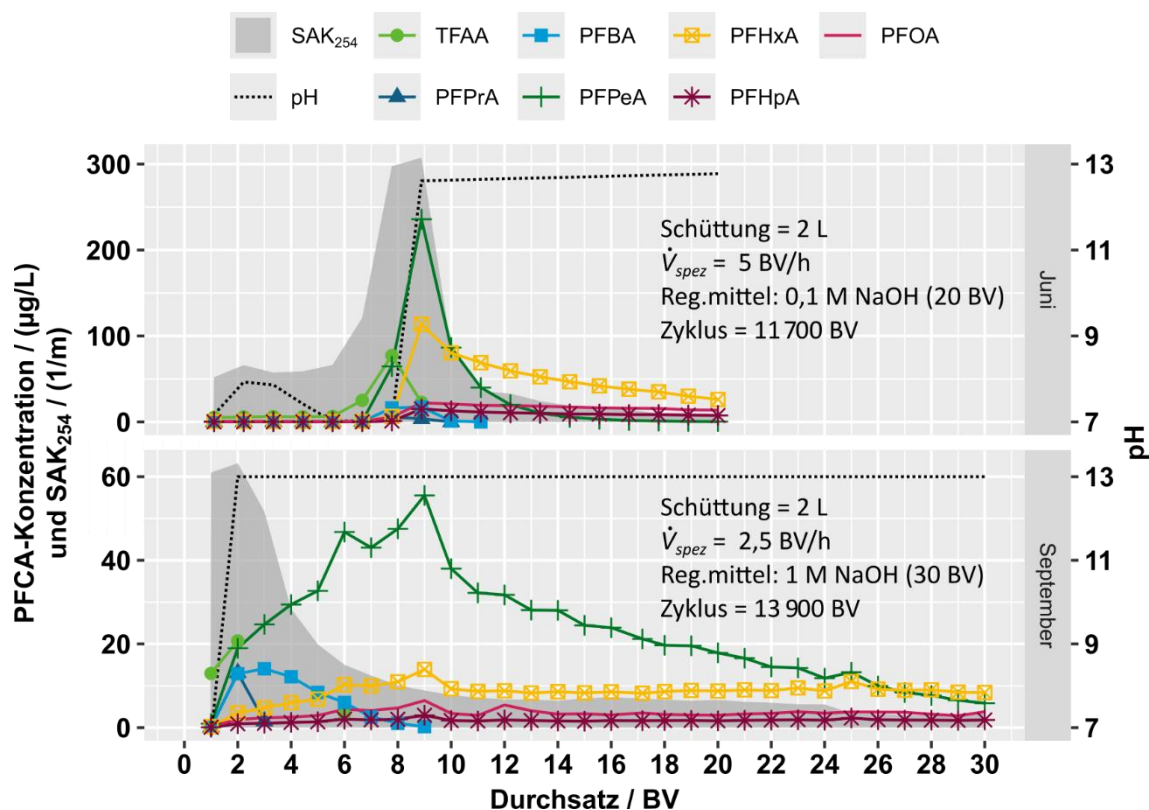


Abbildung 6-8: Konzentrationen von PFAA, SAK und pH im Verlauf der 13. (Juni) und 14. (September) Regeneration im Regenerat von A111.

Organisches Fouling:

Zur Bewertung der Anfälligkeit des AER für organisches Fouling wurde der TOC im Zu- und Ablauf des 14. Zyklus gemessen (Abbildung A 15). Im Zulauf schwankte die Konzentration zwischen 0,61 mg/L und 0,92 mg/L, im Ablauf zwischen 0,31 mg/L und 0,48 mg/L. Die niedrigeren TOC-Werte im Ablauf deuten darauf hin, dass ein Teil der NOM am AER adsorbiert wurde, was die Ergebnisse aus Abschnitt 5.4 zur Adsorptionskonkurrenz mit PFAA bestätigt. Eine Integration der Konzentrationskurven ergab eine Differenz zwischen der organischen Masse im Zu- (19,0 g) und Ablauf (10,3 g) von 8,7 g (NOM-Beladung = 6,7 mg/g). Davon wurden 5,2 g während der Regeneration desorbiert, was einer Ausbeute von 60 % entspricht, während 40 % zum organischen Fouling beitrugen. Die Nettobeladung des AER stieg somit am Ende des Zyklus um 2,7 mg/g.

Obwohl die Regeneration organisches Fouling nicht verhinderte, wurde es durch die Desorption von über der Hälfte der adsorbierten NOM deutlich verzögert. Dies dürfte den langfristigen Kapazitätsverlust des AER mindern. Der bisherige PFAA-Rückhalt mit kontinuierlicher Einhaltung der Grenzwerte bei einem Gesamtdurchsatz von > 63 000 BV deutet zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht auf einen signifikanten Kapazitätsverlust hin, vermutlich, weil der adsorbierte NOM-Anteil im Vergleich zur Gesamtkapazität immer noch sehr gering war oder aufgrund der insgesamt geringen Beanspruchung von Austauscher-Äquivalenten durch die PFAS.

Für präzisere quantitative Aussagen wären jedoch kontinuierliche TOC-Messungen über den gesamten Versuchszeitraum notwendig. Zudem wäre es möglich, dass sich die Adsorptionskonkurrenz zwischen NOM und PFAA mit fortschreitendem Betrieb verändert – einerseits durch variierende PFAA- und TOC-Konzentrationen im Zulauf, andererseits durch Änderungen der NOM-Zusammensetzung infolge der selektiven Adsorption gut adsorbierbarer Fraktionen im vorgelagerten GAC-Filter (Gibert et al. 2013). Um diese Effekte besser zu quantifizieren, wäre eine Analyse einzelner MOM-Fractionen sowie die Erstellung von Isothermen in der Matrix des ersten und des letzten Zyklus hilfreich.

6.3.2.3 Verschleppung und Nachspülen

Wie in Abschnitt 6.3.1.2 gezeigt, zog sich die Verschleppung nach den linearen Regenerationen, im Gegensatz zu den zyklischen Regenerationen, nicht bis zur Probennahme am Folgetag. Dennoch wurde unmittelbar nach der Regeneration eine signifikante PFAA-Konzentration im Spülwasser (aufbereitetes Trinkwasser) festgestellt. Die Summenkonzentration unterschreitet den Grenzwert für PFAS-20 erst nach 6–8 BV und den für PFAS-4 nach 8–10 BV (Abbildung 6-9). Besonders betroffen waren PFHxA, PFHpA und PFOA, die während der Regeneration unvollständig desorbiert wurden (Abbildung 6-8). Folglich könnte eine vollständige Regeneration entscheidend zur Minimierung von Verschleppungen beitragen.

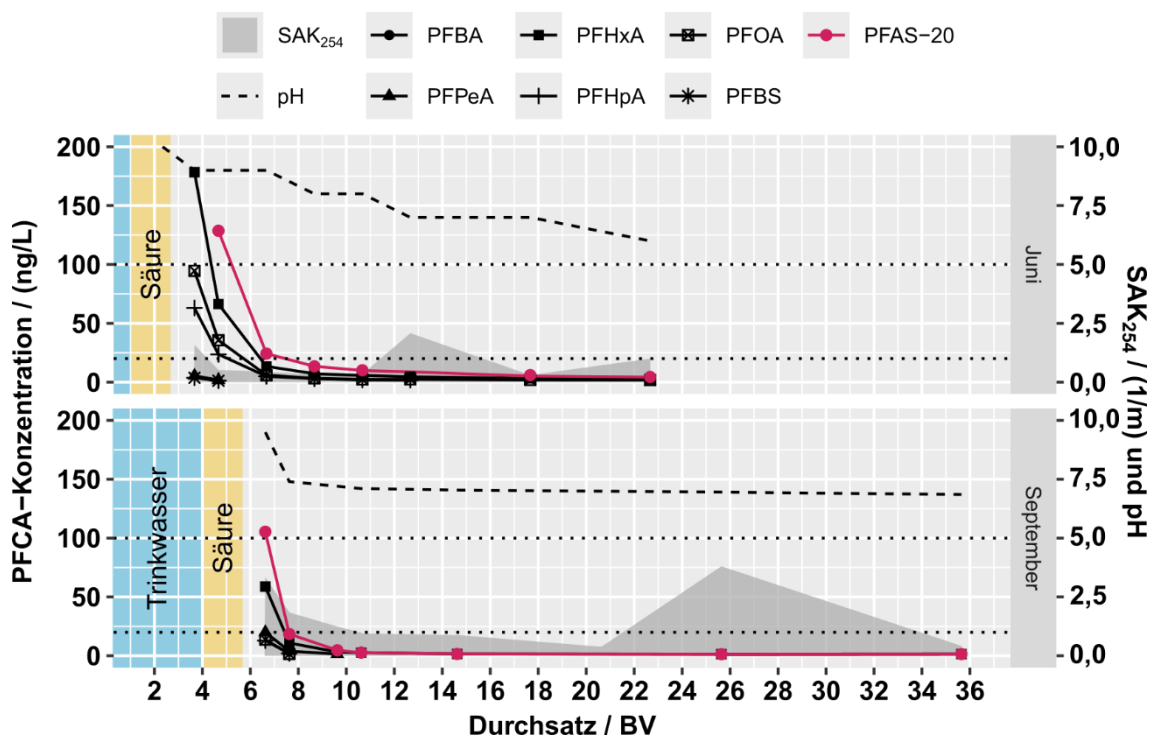


Abbildung 6-9: PFCA-Konzentrationen, SAK₂₅₄ und pH nach Inbetriebnahme nach Regeneration von A111 im Juni und September.

Eine Absenkung des pH-Werts in den neutralen Bereich reduzierte die Verschleppung, da die funktionellen Gruppen des AER wieder aktiv adsorbieren

konnten. Eine Erhöhung des Zwischenspülvolumens von 1 auf 4 BV vor der Säurebeaufschlagung brachte keinen Vorteil, da der pH-Wert dabei nicht signifikant sank. Bei einer effizienten pH-Absenkung nach der Regeneration eines rein schwach basischen AER, wie A111, müssen folglich weniger als 20 BV vor der erneuten Inbetriebnahme abgeschlagen werden. Bei stark basischen AER, deren Regenerationsmittel nicht neutralisiert werden kann, dürfte diese Effizienz nicht erreicht werden. Hier sind Verschleppungen im Bereich von mehreren hundert (diese Arbeit) bis mehreren tausend BV (Liu et al. 2024) zu erwarten.

6.4 Effizienz der Verfahrenskombination

Die Effizienz bzw. der Flüssig-Flüssig-Trennfaktor μ des Verfahrens wurde durch das Verhältnis des behandelten Volumens bis zur Regeneration, $V_{Aufbereitet}$, zu den Volumina des benötigten Regenerats, $V_{Regenerat}$, und des Spülwasserabschlags, $V_{Spülwasser}$, berechnet. Bis zum PFAS-20-Grenzwert konnten 13 900 BV aufbereitet werden. Um eine effektive Regenerationsausbeute für PFHxA zu erreichen, wurde für $V_{Regenerat}$ ein Mindestvolumen von 30 BV angenommen, basierend auf den Erkenntnissen aus der 13. Regeneration. (Abbildung 6-8). Für den Spülwasserabschlag (Summe aus Zwischen-, Säure- und Nachspülung) wurde mit Sicherheitspuffer ein Volumen von 20 BV angesetzt (siehe Abschnitt 6.3.2.3). Für $V_{Aufbereitet} = 13\,900$ BV ergibt sich mit Gleichung 6-1:

$$\mu = 1 - \frac{V_{Regenerat} + V_{Spülwasser}}{V_{Aufbereitet}} = 1 - \frac{30 \text{ BV} + 20 \text{ BV}}{13\,900 \text{ BV}} = 99,6 \%$$

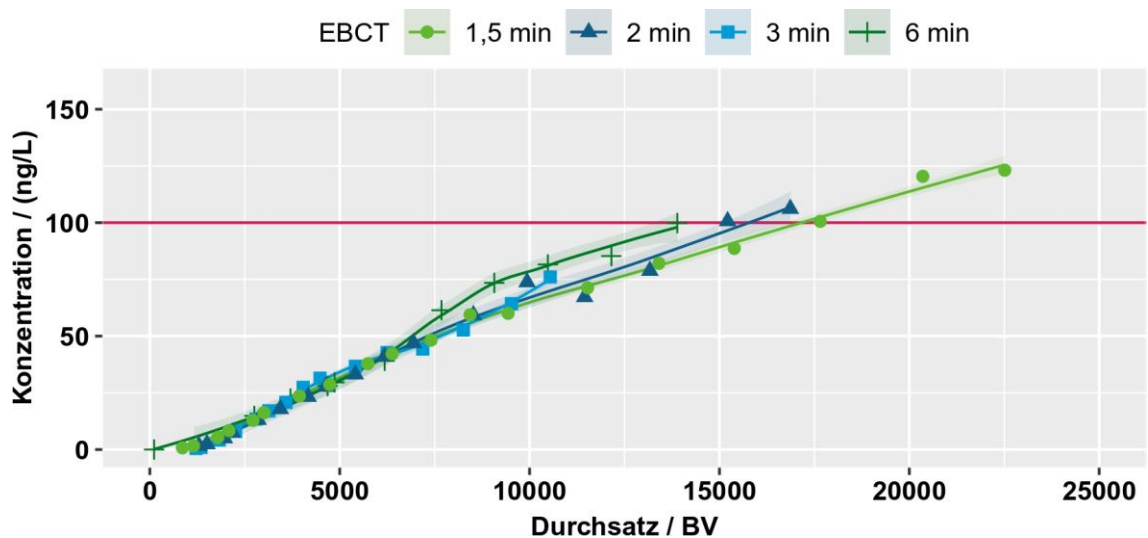
Damit liegt μ deutlich höher als bei Membranverfahren (z. B. $\leq 80 \%$ bei Umkehrosmosebetrieb im Vollstrom). Es ist jedoch zu beachten, dass eine mögliche zusätzliche Regeneratbehandlung in der Berechnung nicht berücksichtigt wurde und auch eine Übertragung auf andere Wassermatrizes oder bei anderen Aufbereitungszielen nicht gegeben sein muss.

Optimierungspotenzial über EBCT

In Abschnitt 5.5 wurde gezeigt, dass die Verringerung der EBCT die Durchbruchskurve verbreitert, was sich je nach Anwendungsfall positiv oder negativ auf die Aufbereitungsziele auswirken kann. Um die Auswirkungen einer EBCT-Verringerung in der Pilotanlage zu simulieren, wurde die PFAS-20-Durchbruchskurve des 14. Zyklus mit theoretischen Kurven bei niedrigeren EBCT verglichen (Abbildung 6-10). Dazu wurden die mittleren Zulaufkonzentrationen (Tabelle 6-1) auf die γ/γ_0 -Werte der Durchbruchkurven im EBCT-Versuch im Labor projiziert. Es wurde also von einem vollständigen PFAA-Durchbruch im GAC-Filter ausgegangen, sodass die simulierten Werte als konservativ angesehen werden können. Aufgrund der fehlenden v_F -Abhängigkeit der

Durchbruchskurve im Labor (Abschnitt 5.2.4), wurde angenommen, dass die höhere v_F im Pilotversuch (10 m/h statt 5 m/h) ebenso keinen nennenswerten Einfluss besaß.

Bei einer EBCT-Verringerung von 6 min auf 1,5 min zeigte sich, dass die Überschreitung des PFAS-20-Grenzwerts um etwa 3 000–3 600 BV verzögert werden könnte – eine Verbesserung von rund 22–26 %. Der größte Einfluss auf den Grenzwertüberschreitungspunkt wurde konzentrationsbedingt durch PFPeA ausgeübt, und weil deren BV_{50} -Konzentration mit 43 ng/L kleiner war als die Hälfte des Grenzwerts, kann durch Verbreiterung seiner Durchbruchskurve die Überschreitung der 100 ng/L mit einer niedrigeren EBCT verzögert werden.



Filtergeschwindigkeit ≈ 10 m/h (6 min), ≈ 5 m/h (1,5–3 min); Durchbruchkurven-Regression über lokal geschätzte Streudiagrammglättung (LOESS).

Abbildung 6-10: Simulation der Auswirkungen einer EBCT-Reduktion in der A111-Pilotfiltersäule ausgehend von 6 min (reale Kurve) anhand von Labordaten.

Mit der EBCT von 1,5 min resultierte $V_{Aufbereitet} = 17\,000$ BV und für μ eine geringe Steigerung um 0,1 % auf 99,7 %. Allerdings ermöglichte die niedrigere EBCT auch kleiner dimensionierte Filtereinheiten. Somit könnte der Platzbedarf einer Anlage und Infrastrukturkosten eingespart werden. Durch eine verbesserte Aufbereitungseffizienz wird zusätzlich langfristig weniger Adsorbens und Regenerationsmittel benötigt, was zu weiteren Ersparnissen führen könnte. Hier sollte allerdings bedacht werden, dass bei einer kleineren Anlagendimensionierung auch eine zeitlich höher frequentierte Regeneration nötig wäre, was einen höheren Betriebs- und Personalaufwand zur Folge haben könnte. Potenziell höhere Betriebs- und Personalkosten sollten deshalb für die Anlagenplanung im Hinblick auf den späteren Betrieb mit den potenziellen Einsparungen bei Infrastruktur und Material ins Verhältnis gesetzt werden.

6.5 Spezifische Aufbereitungskosten

Anhand der bisherigen Ergebnisse können nun spezifische Aufbereitungskosten abgeschätzt werden, um die wirtschaftliche Tragfähigkeit der Verfahrenskombination im Vergleich zu alleinstehenden GAC-Filtern mit häufigerem Materialaustausch zu bewerten. Dazu wurden sechs auf unterschiedlichen Annahmen basierende Szenarien berechnet, die experimentell validiert werden könnten.

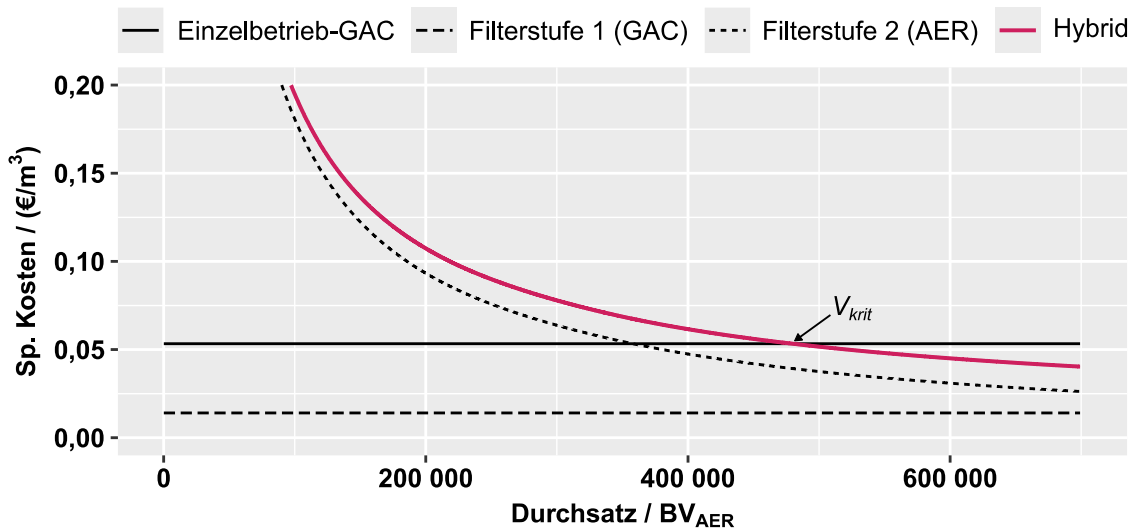
Szenario 1 (Referenzszenario):

Für die GAC-Filter in Filterstufe 1 wurde eine Standzeit von 53 000 BV angenommen (Phase 2-Ende, S. 65), was einer 3,8-fachen Laufzeitverlängerung gegenüber dem typischen Einzelbetrieb entspricht (Laufzeit: 14 000 BV, basierend auf Erfahrungen im Wasserwerk Rauental, L. Rodríguez, Stadtwerke Rastatt, E-Mail an den Autor, 29.08.2024). Daraus resultierten $Sp. Kosten_{GAC}$ von 0,014 €/m³ bei 750 €/m³ GAK-Bezugspreis inkl. Reaktivat, Abbrandausgleich und Transport.

Der AER-Regenerationszyklus wurde auf $V_{Aufb,Zyklus} = 17\,000\text{ BV}$ (Maximum laut Abschnitt 6.4) festgelegt. Für NaOH und H₂SO₄ wurden Kosten von 612 €/m³ und 450 €/m³ angenommen, basierend auf Marktangaben und Anforderungen für die Herstellung der Regenerationslösungen (30 BV 0,1 M NaOH bzw. 1,7 BV 0,25 M H₂SO₄ pro Regeneration, Details in A.6, S. 138). Daraus ergeben sich spezifische Kosten für NaOH und H₂SO₄ von $5,2 \cdot 10^{-3}$ €/m³ bzw. $5,8 \cdot 10^{-4}$ €/m³.

Für $Kosten_{AER}$ wurden 17 500 €/m³ angenommen (Richtpreis für A111, F. Marchi, Purolite, Telefonat mit dem Autor, 26.01.2024). Da der Maximaldurchsatz des AER noch unbekannt ist, wurde er variabel als Funktion der spezifischen Kosten dargestellt. Die spezifischen Kosten des Hybridprozesses (inklusive Filterstufe 1 und Filterstufe 2, vgl. Abbildung 6-1) wurden mit denen von GAC-Filtern im Einzelbetrieb verglichen ($Sp. Kosten_{GAC}$ bei Austausch nach 14 000 BV: 0,053 €/m³), wie in Abbildung 6-11 dargestellt.

Je mehr Volumen in Filterstufe 2 aufbereitet werden kann, bevor das AER ausgewechselt werden muss, desto niedriger sind die Aufbereitungskosten in Filterstufe 2 und folglich auch im Hybridprozess. Der kritische Durchsatz, V_{krit} , beschreibt das Volumen, ab dem die Hybridkosten kleiner oder gleich der GAC-Kosten im Einzelprozess wären und der Hybridprozess folglich wirtschaftlich mit der alleinstehenden GAC-Filtration und einem häufigeren GAC-Austausch konkurrieren könnte, t_{krit} die entsprechende resultierende Filterstandzeit bei angenommenem 24-h-Betrieb. Die zusätzlich anfallenden Kosten für eine weitergehende Aufbereitung des PFAS-haltigen Regenerats bleiben hier und auch in den anderen Szenarien unberücksichtigt.



$Kosten_{GAC} = 750 \text{ €/m}^3$, $Kosten_{AER} = 17\,500 \text{ €/m}^3$, $\dot{V}_{spez} = 40 \text{ BV/h}$, Regenerationszyklus 17 000 BV

Abbildung 6-11: Spezifische Kosten des Hybridprozesses aus AER- und GAC-Filtration, inklusive anteiliger Kosten von GAC und AER, verglichen mit GAC im Einzelbetrieb.

Szenarien 2 & 3 (Einflussfaktor Regenerationszyklus):

Bei einem niedrigeren \dot{V}_{spez} (10 BV/h) ist von einer höheren Regenerationsfrequenz (z. B. alle 12 000 BV) auszugehen, wodurch Regenerationsmittelbedarf und NaOH-Kosten steigen (vgl. Abschnitt 6.4), was Szenario 2 demonstriert (Tabelle 6-4). Hier sind $V_{krit} = 562\,900 \text{ BV}_{AER}$ und $t_{krit} = 6,4$ Jahre, was diesen Ansatz weniger wirtschaftlich macht als Szenario 1. Sollte der AER-Ablauf kontinuierlich frei von PFAS-20 gehalten werden und der Regenerationszyklus orientierte sich am beginnenden Durchbruch von PFBA bei etwa 2000 BV (Szenario 3), resultierten Kosten, mit denen der kritische Durchsatz nicht erreicht werden kann ($V_{krit} = \infty$). Daher stellt dieses Szenario keine praktikable Alternative dar.

Tabelle 6-4: Kritische Durchsätze, V_{krit} , und Filterstandzeiten, t_{krit} , in Szenarien 1–3.

Parameter	Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3
\dot{V}_{spez}	40 BV/h	10 BV/h	10 BV/h
Regenerationszyklus	17 000 BV 17–18 Tage	12 000 BV 50 Tage	2 000 BV 8–9 Tage
Sp.Kosten _{NaOH}	$5,2 \cdot 10^{-3} \text{ €/m}^3$	$7,3 \cdot 10^{-3} \text{ €/m}^3$	$4,4 \cdot 10^{-2} \text{ €/m}^3$
Sp.Kosten-Limit bei $t \rightarrow \infty$	0,020 €/m ³	0,022 €/m ³	0,063 €/m ³
V_{krit}	522 500 BV _{AER}	562 900 BV _{AER}	∞
t_{krit}	1,5 Jahre	6,4 Jahre	∞
Regenerationszyklen	30–31	46–47	∞

Ein weiterer Vorteil des Szenario 1 wären niedrigere Investitionskosten aufgrund des höheren \dot{V}_{spez} . Die höhere Regenerationsfrequenz (alle 17–18 Tage), die einen betrieblichen Mehraufwand erforderte, könnte allerdings ein Nachteil sein, sodass hier keine allgemeine Entscheidungsempfehlung für Anlagenbetreiber gegeben werden kann. Abschließend sei angemerkt, dass in den betrachteten

Szenarien die Zykluslänge als konstant angenommen wurde. Dies ist insofern gerechtfertigt, da in der Praxis mit einem hinreichenden Sicherheitspuffer zur Grenzwertüberschreitung regeneriert werden würde und die Zykluslänge bei hinreichend kleinem Kapazitätsverlust über die gesamte Standzeit gleichbleiben würde. In der Realität ist jedoch von einem fortschreitendem Kapazitätsverlust pro Zyklus auszugehen, sodass die maximal mögliche Zykluslänge, und damit auch die minimalen Regenerationskosten mit steigendem Durchsatz zunehmen, wenn auch nur gering. Die Berücksichtigung dieses Faktors erforderte eine Quantifizierung des spezifischen Kapazitätsverlusts für die PFAA pro Zyklus, welche die derzeitigen Daten nicht erlauben.

Szenarien 4 & 5 (Einflussfaktor AER-Kosten):

Rein schwach basische AER, wie A111 und MP62 WS, sind üblicherweise teurer als typische schwach oder gemischt basische AER, was aus einer aufwendigeren Prozesskontrolle während der Herstellung (Aminierung ohne Quaternisierung) resultiert. Die hohen Adsorbens-Kosten haben jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Hybridprozesses. Ein Vergleich des Referenz-Szenarios 1 mit den Szenarien 4 und 5 verdeutlicht die Auswirkungen auf die spezifischen Kosten (Abbildung A 16), V_{krit} und t_{krit} (Tabelle 6-5).

Lägen die AER-Kosten bei 13 400 €/m³ (Richtpreis für MP62 WS, H. Schaberger, Lanxess, E-Mail an den Autor, 22.01.2024), wäre V_{krit} um über 120 000 BV verringert und t_{krit} 4–5 Monate kürzer. Wären die AER-Kosten im für andere Harze üblichen Bereich von 9000 €/m³, wäre eine Reduktion von V_{krit} um mehr als 250 000 BV und eine Verkürzung von t_{krit} um > 8 Monate möglich.

Tabelle 6-5: Kritische Durchsätze, V_{krit} , und Filterstandzeiten, t_{krit} , in Szenarien 1, 4 und 5.

Parameter	Szenario 1	Szenario 4	Szenario 5
$Kosten_{AER}$	17 500 €/m ³	13 400 €/m ³	9 000 €/m ³
V_{krit}	522 500 BV _{AER}	400 100 BV _{AER}	268 700 BV _{AER}
t_{krit}	1,5 Jahre	1,1 Jahre	0,8 Jahre
Regenerationszyklen	30–31	23–24	15–16

Szenario 6: Kombination aus stark und schwach basischem AER:

In diesem Szenario wurde PSR2Plus in der ersten Filterstufe eingesetzt. Dieses AER hält länger-kettige PFAA, wie PFHpA und PFOA, länger zurück als GAC, sodass diese schlecht desorbierbaren PFAA das AER in der zweiten Filterstufe erst bei höheren Durchsätzen erreichen und dessen Kapazität schonen würden (siehe Abschnitt 6.3.1.1). Vorteile im Hybridprozess gegenüber GAC entstünden, wenn bei gleichen Kosten geringere Ablauf-Konzentrationen an PFHpA und PFOA vorlägen (< 50 %) oder wenn bei vergleichbaren Ablaufkonzentrationen geringere Kosten für den Hybridprozess resultierten.

10 %- (BV_{10}) und 50 %-Durchbrüche (BV_{50}) von PFHpA und PFOA wurden anhand einer empirischen Korrelation mit CF approximiert (Anhang A.6, S. 140, siehe auch Chow et al. 2022): $\sim 180\,000$ BV und $\sim 320\,000$ BV (PFHpA) sowie $\sim 604\,000$ BV und $\sim 1\,021\,000$ BV (PFOA). Um preislich mit GAC in Filterstufe 1 zu konkurrieren ($Sp.Kosten_{GAC} \approx 0,014 \text{ €/m}^3$), müsste der Durchsatz im PSR2Plus-Filter allerdings mindestens $524\,000$ BV betragen (Abbildung A 17). Folglich stellt der PFHpA-Durchbruch kein geeignetes Kriterium für den Adsorbens-Austausch dar (Abbildung 6-12, oben). Würde PSR2Plus beim BV_{10} von PFOA ausgetauscht werden, entstünden mit Szenario 1 vergleichbare $Sp.Kosten_{Hybrid}$ bei deutlich niedrigerer PFOA-Ablaufkonzentration in Filterstufe 1 (Abbildung 6-12, unten links). Würde man BV_{50} von PFOA abwarten, was zu einer mit Szenario 1 vergleichbaren PFOA-Ablaufkonzentration führte, würden die $Sp.Kosten_{PSR2Plus}$ von $\sim 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ €/m}^3$ auf $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ €/m}^3$ sinken und ein V_{krit} von $447\,900 \text{ BV}_{AER}$ wäre erreichbar (Abbildung 6-12, unten rechts). Orientiert sich der PSR2Plus-Austausch am PFOA-Durchbruch, bietet die Kombination mit nachgeschaltetem A111 folglich ein im Hinblick auf Aufbereitungskosten und -effizienz vielversprechenderes Szenario als ein Hybridprozess mit GAC und sollte weiter untersucht werden. Da PFAS-spezifische AER jedoch nur mit organischen Lösungsmitteln regeneriert oder überhaupt nicht wiederverwendet werden können und in Sondermüllverbrennungsanlagen entsorgt werden müssten, könnte diese Hybridvariante hinsichtlich Nachhaltigkeit und ihres CO_2 -Fußabdrucks gegenüber den Varianten mit reaktivierbarer GAC nachteilig sein (Dixit et al. 2020a; Boyer et al. 2021a; Dixit et al. 2021c; Vilén et al. 2022).

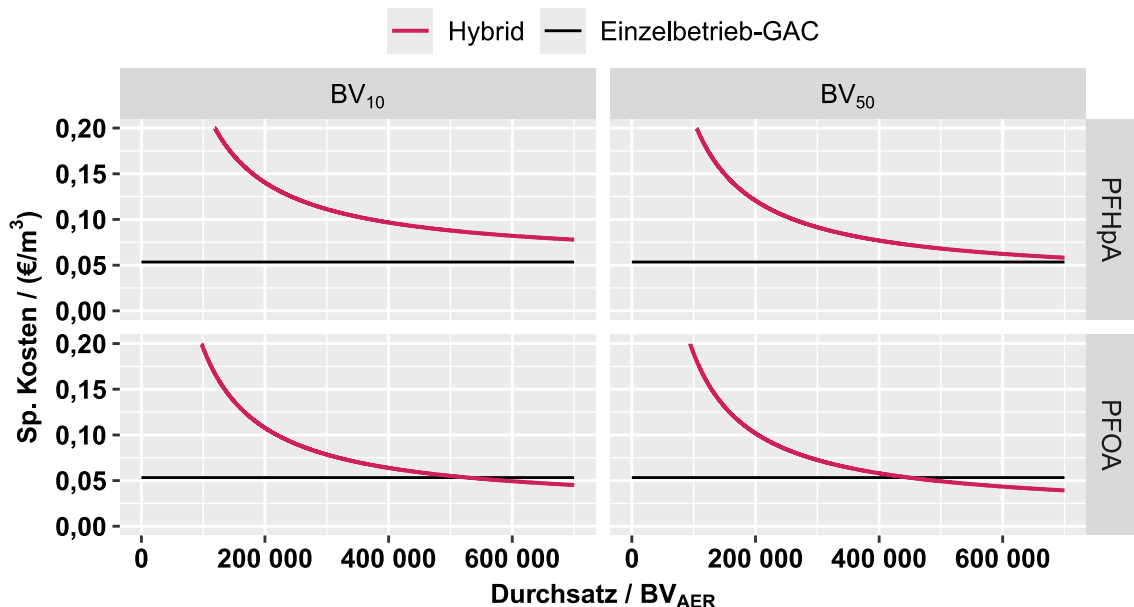


Abbildung 6-12: Spezifische Kosten der Verfahrenskombination aus PSR2Plus und A111 in Abhängigkeit unterschiedlicher Durchbruchskriterien (BV_{10} oder BV_{50} von PFHpA oder PFOA) in Filterstufe 1 und dem aufbereiteten Volumen.

6.6 Schlussfolgerungen

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass ein effektiver Rückhalt von PFAS-20 und PFAS-4 durch eine Kombination aus einer vorgeschalteten GAC- oder PFAS-spezifischen AER-Filterstufe und einer nachgeschalteten rein schwach basischen AER-Stufe möglich ist. Allerdings ist die Anwendung mit explizitem Aufbereitungsziel PFAS-4 ohne PFAS-20 aufgrund der geringen Regenerationsausbeuten für PFOA (im Mittel $< 20\%$) und vermutlich auch anderer PFAS-4-Substanzen sehr fraglich.

In Bezug auf PFAS-20 kann das Hybridverfahren die Standzeit der GAC-Filter um das 3- bis 4-Fache verlängern und einen Flüssig-Flüssig-Trennfaktor von bis zu 99,7 % erreichen – deutlich höher als bei Vollstrombehandlung mit Umkehrosmose. Zudem könnte das Hybridverfahren wirtschaftlicher sein als die alleinstehende GAC-Filtration ($< 0,053 \text{ €/m}^3$), sofern das nachgeschaltete AER mindestens 520 000 BV behandelt, bevor ein Austausch erforderlich ist. Allerdings kann zu diesem Zeitpunkt hierfür noch keine abschließende Bewertung vorgenommen werden, da in der Pilotanlage bislang lediglich ein Durchsatz von ca. 63 000 BV erreicht wurde und die Zusatzkosten durch die weitere Regeneratbehandlung noch zu berücksichtigen sind.

Um die Langlebigkeit des AER zu maximieren und die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, den kritischen Durchsatz zu erreichen, sollten folgende Maßnahmen berücksichtigt werden:

- Optimierung der Regeneration: Effektive Desorption von PFCA mit $CF > 3$ benötigt mindestens 30 BV NaOH und ein lineares Regenerationsregime; die bisher höchsten Regenerationsausbeuten wurden mit 0,1 M NaOH und einer Geschwindigkeit von 5 BV/h erzielt.
- Minimierung von organischem Fouling: Langfristiger Kapazitätsverlust durch organisches Fouling wurde nicht verhindert, aber durch die Regeneration verzögert, da dabei $> 50\%$ der adsorbierten NOM wieder desorbierte. Zukünftig sollte DOC/TOC über mehrere Zyklen gemessen werden, um Fouling-Auswirkungen zu präzisieren.
- Alternative Prozesskombination: Ein PFAS-spezifisches AER statt GAC als erste Filterstufe könnte das nachgeschaltete AER entlasten, da länger-kettige PFAA erst deutlich später durchbrechen. Trotz hoher Materialkosten im Einzelprozess könnten im Hybridverfahren Kostenvorteile entstehen.

Potenzielle Prozessoptimierungen für zukünftige Versuche:

- Weitere Erhöhung des Regenerationsmittelvolumens ($> 30 \text{ BV}$): Diese könnte Regenerationsausbeuten schlecht desorbierbarer PFCA verbessern und gleichzeitig Verschleppung in der Nachspülung minimieren.

- Dynamische Regenerationsmittelkonzentration: Zur schnellen Neutralisation der protonierten AER-Gruppen könnte zu Beginn eine höhere NaOH-Konzentration verwendet werden; danach eine niedriger konzentrierte NaOH-Lösung für eine bessere PFCA-Desorption.
- Temperaturerhöhung bei der Regeneration, um die Regenerationsmittel-Viskosität zu senken und den Stoffübergang zu beschleunigen.
- Erhöhung des spezifischen Volumenstroms für PSR2Plus: Dieser könnte es ermöglichen, potenzielle Investitionskosten weiter zu senken.

Die vorliegende Langzeituntersuchung in der Pilotanlage unter den hier angewendeten Betriebsbedingungen gestaltete sich generell als schleppend. Um einerseits verbesserte Betriebsbedingungen bei höheren spezifischen Durchsätzen und andererseits schnellere Erzielung belastbarer Ergebnisse zu gewährleisten, wird daher empfohlen, den spezifischen Durchsatz im AER-Filter der Filterstufe 2 zu erhöhen.

7 Fazit

Die Entfernung von Perfluoralkylsäuren (PFAA) aus kontaminiertem Rohwasser stellt angesichts strengerer europäischer und nationaler Grenzwerte, wie Σ PFAS-20 und Σ PFAS-4, eine zunehmende Herausforderung dar. Besonders bei erhöhten Konzentrationen kurzkettiger Perfluorcarbonsäuren (CF₃–CF₆) sind konventionelle Granulierte-Aktivkohle-(GAC)-Filter in ihrer Aufbereitungseffizienz begrenzt. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel des Wasserwerks Rauental verdeutlicht, wo der PFAS-20-Grenzwert von 100 ng/L in Pilotfiltern bereits nach weniger als 20 000 BV überschritten wurde, und auch mit Σ PFAS-4 als Aufbereitungsziel zwischen 20 000 BV und 30 000 BV ein Filterwechsel erfolgen müsste. Da kurze Filterstandzeiten Betriebskosten erhöhen und den ökologischen Fußabdruck belasten, wurde in dieser Arbeit ein Hybridverfahren untersucht, das eine Kombination aus GAC-Filtration und nachgeschaltetem Anionenaustauscherharz (AER) umfasst. Ziel war es, die GAC-Standzeit zu verlängern und eine wirtschaftliche sowie nachhaltige Aufbereitung zu ermöglichen. Das anfallende Regenerat soll zukünftig mit PFAS-Zerstörungsmethoden weiterbehandelt werden, ein Bereich, der Gegenstand laufender und künftiger Forschungsarbeiten ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden die notwendigen Eigenschaften eines AER für eine effiziente PFAA-Adsorption und eine gute Regenerierbarkeit herausgearbeitet, um fortlaufende aufeinanderfolgenden Betriebs- und Regenerationszyklen zu gewährleisten. Hierfür erwiesen sich Polystyrol-basierte, rein schwach basische AER in Kombination mit einer NaOH-basierten Regeneration als am besten geeignet. Bisher wurde dieser AER-Typ kaum erforscht, da sich Studien primär auf stark basische und PFAS-spezifische AER konzentrierten. Angesichts der steigenden Nachfrage nach nachhaltigen Aufbereitungsprozessen im Kontext des EU-Green Deals könnte sich das Forschungsinteresse in Zukunft jedoch verstärkt auf regenerierbare Materialien richten. Die vorliegende Arbeit liefert hierzu eine wichtige Grundlage für künftige Regenerationsforschung mit AER.

Der Anreiz zum Einsatz gut regenerierbarer AER bei Anwesenheit grenzwertrelevanter Konzentrationen kurzkettiger Perfluorcarbonsäuren (PFCA) im Gegensatz zu den in der Vergangenheit vermehrt untersuchten PFAS-spezifischen AER zur einmaligen Verwendung wurde ebenfalls herausgestellt. PFAS-spezifische AER zeigten zwar die höchste PFAA-Adsorptionsleistung, konnten jedoch mit den eingesetzten rein wässrigen Salz- oder NaOH-Lösungen nicht effektiv regeneriert werden. Damit können sie den Zweck eines optimalerweise permanent einsetzbaren AER als nachgeschaltete Filterstufe nicht erfüllen. Am hier untersuchten Pilotstandort hielt ein PFAS-spezifisches AER PFAS-4-Komponenten über

100 000 BV zurück, doch führte der Durchbruch kurzkettiger PFCA dazu, dass der PFAS-20-Grenzwert nach ca. 45 000 BV überschritten wurde. Damit wären verglichen mit GAC im Einzelbetrieb zwar 3–4-fach höhere spezifische Durchsätze möglich, aber aufgrund deutlich höherer Materialkosten und der geringen Wiederverwendbarkeit erscheint ihr Einsatz auch als alleinstehende Filterstufe fraglich. Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten daher Entscheidungshilfen für die Auswahl zwischen PFAS-spezifischen und regenerierbaren AER, insbesondere in Trinkwasser- und Grundwassersanierungsanwendungen.

Ein weiterer zentraler Erkenntnisgewinn betrifft den Vergleich von Adsorptions- und Desorptionsleistungen verschiedener Polymermatrizes, AER-Typen und funktioneller Gruppen am AER. Die systematische Untersuchung in der vorliegenden Arbeit gibt Hinweise auf entscheidende Wechselwirkungsmechanismen zwischen PFAA und AER. Die Arbeit beleuchtet diesbezüglich insbesondere den Einfluss einzelner AER-Komponenten, der in früheren Studien aufgrund mangelnder Vergleichbarkeit nur schwer ermittelbar war. Die Ergebnisse legen nahe, dass hydrophobe Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für die Adsorptionskapazität spielen. Dazu gehören eine Polystyrol-basierte Polymermatrix (im Gegensatz zu einer Polyacrylamid-basierten) sowie längere Alkylreste im PFAA-Molekül bzw. an der funktionellen AER-Gruppe. Gleichzeitig erschweren diese Eigenschaften jedoch die Desorption der PFAA. Die AER-Auswahl für den Hybridprozess erforderte daher einen Kompromiss, der durch die genannten rein schwach basischen AER am besten erfüllt wurde.

Eine weitere Forschungsfrage beschäftigte sich mit potenziellen Einsatzmöglichkeiten für den Hybridprozess und geeignete AER in verschiedenen Wassermatrizes, indem ermittelt wurde, welche Faktoren die PFAA-Adsorptionskapazität ausgewählter AER limitieren. Dabei wurde gezeigt, dass anorganische Anionen und natürliche organische Wasserinhaltsstoffe die Adsorptionskapazität für PFAA beeinträchtigen, wobei zweiwertiges Sulfat, auch bei gleichen Ladungsäquivalenten einen stärkeren Einfluss als einwertiges Chlorid hat. Das für den Hybridprozess am besten geeignete AER zeigte sich jedoch zugleich als am anfälligsten für diese Konkurrenzeffekte. Folglich ist die Anwendung des Hybridverfahrens in salzhaltigem oder organikreichem Wasser (z. B. Membrankonzentrat, Abwasser) stark limitiert. Ein möglicher alternativer Einsatz könnte jedoch in der Aufbereitung von Oberflächenwasser liegen.

Darüber hinaus wurden mathematische Korrelationen zwischen der PFAA-Adsorption an ein bestimmtes AER und der Konzentration spezifischer anorganischer Anionen in der Versuchslösung erarbeitet. Die mathematischen Beschreibungen ermöglichen es, Veränderungen in der Adsorptionswirkung zu quantifizieren, was das Verständnis dieser Beziehungen verbessert und über die oft rein qualitativen Aussagen früherer Studien hinausgeht. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Übertragbarkeit von Laborstudien auf reale Szenarien zu verbessern.

Zur weitergehenden Prozesscharakterisierung wurde der Einfluss von Filtergeschwindigkeit (v_F) und Leerbettkontaktzeit (EBCT) auf das Durchbruchverhalten von PFAA im AER-Filter untersucht. Während v_F im Bereich 5–30 m/h keinen signifikanten Einfluss hatte, führte eine kürzere EBCT zu einer verbreiterten Durchbruchskurve, was eine gezielte Steuerung des Durchbruchverhaltens ermöglicht. Eine Simulation für den Pilotstandort ergab, dass eine Verringerung der EBCT von 6 auf 1,5 Minuten die Überschreitung des PFAS-20-Grenzwerts um 22–26 % verzögern könnte. Dies ermöglichte in der Praxis kleinere Filter mit geringeren Investitionskosten bei verbesserter Aufbereitungseffizienz. Da die Grenzwertüberschreitung von den Konzentrationen der einzelnen PFAA abhängt, muss eine solche Bewertung jedoch standortspezifisch erfolgen, unter Berücksichtigung des betrieblichen und personellen Aufwands.

Zur Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wurden Biot-Zahlen berechnet. Werte zwischen 4 und 5 bei $v_F = 5$ m/h deuten darauf hin, dass weder die interne noch die externe Diffusion den Stoffübergang dominiert, jedoch ein stärkerer Einfluss der Filmdiffusion wahrscheinlich ist. In Kombination mit dem mangelnden v_F -Einfluss kann jedoch angenommen werden, dass im untersuchten Bereich keine kinetische Limitierung (intern und extern) vorliegt. Eine abschließende Beurteilung lassen die Versuchsergebnisse hingegen noch nicht zu.

Der langfristige Betrieb des Hybridverfahrens wurde unter praxisnahen Bedingungen hinsichtlich der Aufbereitungseffektivität, -effizienz und spezifischen Aufbereitungskosten bewertet. In der vorliegenden Arbeit wird dabei einer der ersten Langzeitversuche über 14 konsekutive Betriebs- und Regenerationszyklen mit einem schwach basischen AER in der wissenschaftlichen Literatur dokumentiert. Im Hybridprozess mit GAC konnten Σ PFAS-20 und Σ PFAS-4 über den gesamten Versuchszeitraum hinweg ($\geq 63\,000$ BV_{AER}) eingehalten werden. Allerdings ist die Anwendbarkeit bei Σ PFAS-4 als explizitem Aufbereitungsziel aufgrund der geringen Regenerationsausbeuten für PFOA (im Mittel $< 20\%$) fraglich und bietet in dieser Hinsicht mögliche Anknüpfungspunkte für zukünftige Forschung.

Eine hinreichende Desorption von PFCA mit $CF > 3$ gelang nur mit einem linearen Regenerationsregime. Die beste Regenerationsausbeute wurde mit 0,1 M NaOH bei einer Geschwindigkeit von 5 BV/h und einem Mindestvolumen von 20 BV erreicht, wobei auch für die schwer desorbierbaren Perfluorheptan- und -octansäure (PFOA) noch Ausbeuten von bis zu 68 % und 38 % erreicht wurden. Eine weitere Erhöhung auf 30 BV könnte die Regenerationsausbeuten weiter steigern. Organisches Fouling ließ sich durch regelmäßige Regeneration zwar verzögern ($P_{\text{Des,TOC}} > 50\%$), aber langfristig nicht vollständig verhindern. Außerdem muss ein langfristiger AER-Kapazitätsverlust durch schlecht desorbierbare langkettige PFAA in Kauf genommen werden, da eine brauchbare Verlängerung der GAC-Filterstandzeit im Vergleich zu alleinstehender GAC-Filtra-

tion nicht möglich zu sein scheint, ohne dass diese PFAA im GAC-Filter durchbrechen und das AER erreichen. Wird der 50 %-Durchbruch (BV_{50}) von PFOA für den GAC-Austausch zugrunde gelegt, ist dennoch eine Verlängerung der GAC-Filterstandzeit um das 3–4-Fache möglich. Unter Berücksichtigung des Regenerationsmittelvolumens und anschließenden Spülwasserabschlags wurde eine Aufbereitungseffizienz bzw. ein Flüssig-Flüssig-Trennfaktor von $\geq 99,5$ % erreicht.

Die Analyse der spezifischen Aufbereitungskosten zeigt, dass die Hybridlösung aus GAC und rein schwach basischem AER unter den aktuellen Grenzwerten wirtschaftlich attraktiver sein kann als häufigerer GAC-Austausch bei alleinstehender GAC-Filtration ($< 0,053$ €/m³). Die wirtschaftliche Attraktivität des Hybridverfahrens ist jedoch abhängig vom Aufbereitungsziel bzw. dem Durchbruch der kurzkettigen PFCA: Unter der Voraussetzung, dass das nachgeschaltete AER vor dem Austausch mindestens 520 000 BV behandeln kann und, wie am untersuchten Teststandort, Perfluorpentansäure (CF₄) limitierend ist, kann das Hybridverfahren kostengünstiger sein als alleinstehende GAC-Filtration. Für noch kürzere PFCA (CF₃ und ultra-kurzkettig) ist das Verfahren jedoch wirtschaftlich unattraktiver. Da der genannte Durchsatz in der vorliegenden Arbeit noch nicht erreicht wurde, stellt die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine grobe standortspezifische Schätzung dar.

Eine Kostenoptimierung könnte erreicht werden, wenn die GAC durch ein PFAS-spezifisches AER ersetzt wird, was sich aufgrund mangelnder Wiederverwendbarkeit allerdings negativ auf den ökologischen Fußabdruck auswirken könnte. Zur Überprüfung der ökologischen Nachhaltigkeit wird deshalb eine Lebenszyklusanalyse empfohlen bevor standortspezifische Entscheidungen getroffen werden. Für eine abschließende Bewertung sind zukünftig außerdem die Kosten für eine mögliche Regeneratbehandlung zu berücksichtigen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten Wasserversorgungsunternehmen, wissenschaftlichen Beratern und Forschern wertvolle Entscheidungsgrundlagen für die Auswahl geeigneter AER für die PFAS-Entfernung und deren praktische Anwendung in Festbettfiltern. Des Weiteren können sie politischen Instanzen und Behörden Anhaltspunkte zum Umgang mit aktuellen und zukünftigen Grenzwerten sowie deren technischer Umsetzbarkeit mit Adsorptionsmethoden geben. Sie verdeutlichen das Potenzial, das regenerierbare AER für die PFAS-Entfernung in der Trinkwasseraufbereitung bergen, weshalb für zukünftige Studien empfohlen wird, diese vermehrt in Aufbereitungsprozesse zu integrieren sowie sich mit der weitergehenden Regeneratbehandlung zu befassen.

Literaturverzeichnis

ACD/Labs (2022): Percepta. GALAS model. Version 2.3. Toronto, Ontario, Canada.

Appleman, Timothy D.; Higgins, Christopher P.; Quiñones, Oscar; Vanderford, Brett J.; Kolstad, Chad; Zeigler-Holady, Janie C.; Dickenson, Eric R. V. (2014): Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. In: *Water research* 51, S. 246–255. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.067.

Ateia, Mohamed; Arifuzzaman, Md; Pellizzeri, Steven; Attia, Mohamed F.; Tharayil, Nishanth; Anker, Jeffrey N.; Karanfil, Tanju (2019a): Cationic polymer for selective removal of GenX and short-chain PFAS from surface waters and wastewaters at ng/L levels. In: *Water research* 163, S. 114874. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114874.

Ateia, Mohamed; Maroli, Amith; Tharayil, Nishanth; Karanfil, Tanju (2019b): The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances. A review. In: *Chemosphere* 220, S. 866–882. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.186.

Bank, Matthias (2007): Basiswissen Umwelttechnik. Wasser, Luft, Abfall, Lärm und Umweltrecht. 5., komplett neu bearb. Aufl. Würzburg: Vogel.

Behnisch, Peter A.; Besselink, Harrie; Weber, Roland; Willand, Wolfram; Huang, Jun; Brouwer, Abraham (2021): Developing potency factors for thyroid hormone disruption by PFASs using TTR-TR β CALUX® bioassay and assessment of PFASs mixtures in technical products. In: *Environment international* 157, S. 106791. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106791.

Benz, Mathias (1989): Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Vielstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung. Dissertation. Universität Fridericiana, Karlsruhe. Fak. f. Chemieingenieurwesen, Engler-Bunte-Institut.

Bertanza, Giorgio; Capoferri, Giacomo Umberto; Carmagnani, Massimo; Icarelli, Francesco; Sorlini, Sabrina; Pedrazzani, Roberta (2020): Long-term investigation on the removal of perfluoroalkyl substances in a full-scale drinking water treatment plant in the Veneto Region, Italy. In: *The Science of the total environment* 734, S. 139154. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139154.

Bhavaraju, Rajeev; Steinhilber, Dirk (2023): Selective anion exchange process for removing PFAS compounds. In: *Water & Wastewater Asia* (March/April), S. 30–31.

Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N. (2003): Transport phenomena. 2nd intl. ed. New York: Wiley.

Bolto, Brian; Dixon, David; Eldridge, Rob; King, Simon; Linge, Kathryn (2002): Removal of natural organic matter by ion exchange. In: *Water research* 36 (20), S. 5057–5065. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00231-2.

Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S. (1947): The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites; kinetics. In: *J. Am. Chem. Soc.* 69 (11), S. 2836–2848. DOI: 10.1021/ja01203a066.

Boyer, Treavor H.; Ellis, Anderson; Fang, Yida; Schaefer, Charles E.; Higgins, Christopher P.; Strathmann, Timothy J. (2021a): Life cycle environmental impacts of regeneration options for anion exchange resin remediation of PFAS impacted water. In: *Water research* 207, S. 117798. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117798.

- Boyer, Treavor H.; Fang, Yida; Ellis, Anderson; Dietz, Rebecca; Choi, Youn Jeong; Schaefer, Charles E. et al. (2021b): Anion exchange resin removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from impacted water. A critical review. In: *Water research* 200, S. 117244. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117244.
- Boyer, Treavor H.; Singer, Philip C.; Aiken, George R. (2008): Removal of dissolved organic matter by anion exchange. Effect of dissolved organic matter properties. In: *Environ Sci Technol* 42 (19), S. 7431–7437. DOI: 10.1021/es800714d.
- Brauch, Heinz-Jürgen (1984): Adsorption von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen an Aktivkohle. Dissertation. Universität Fridericiana, Karlsruhe.
- Bruice, Paula Yurkanis (2007): Organic chemistry. 5. Aufl. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education. ISBN: 9780131996311.
- Buck, Robert C.; Franklin, James; Berger, Urs; Conder, Jason M.; Cousins, Ian T.; Voogt, Pim de et al. (2011): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment. Terminology, classification, and origins. In: *Integrated environmental assessment and management* 7 (4), S. 513–541. DOI: 10.1002/ieam.258.
- Carl Roth GmbH + Co. KG (2024): Sicherheitsdatenblatt. Natronlauge 50 %, reinst. Version: 3.1 de.
- Cheng, Lan; Knappe, Detlef R. U. (2024): Removal of Per- and Polyfluoroalkyl substances by anion exchange resins. Scale-up of rapid small-scale column test data. In: *Water research* 249, S. 120956. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120956.
- Chow, Steven J.; Croll, Henry C.; Ojeda, Nadezda; Klamerus, Jamie; Capelle, Ryan; Oppenheimer, Joan et al. (2022): Comparative investigation of PFAS adsorption onto activated carbon and anion exchange resins during long-term operation of a pilot treatment plant. In: *Water research* 226, S. 119198. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119198.
- Cousins, Ian T.; DeWitt, Jamie C.; Glüge, Juliane; Goldenman, Gretta; Herzke, Dorte; Lohmann, Rainer et al. (2020): The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. In: *Environmental science. Processes & impacts* 22 (12), S. 2307–2312. DOI: 10.1039/d0em00355g.
- Cousins, Ian T.; Ng, Carla A.; Wang, Zhanyun; Scheringer, Martin (2019): Why is high persistence alone a major cause of concern? In: *Environmental science. Processes & impacts* 21 (5), S. 781–792. DOI: 10.1039/c8em00515j.
- Crittenden, John C.; Wong, Bryant W. C.; Thacker, William E.; Snoeyink, Vernon L.; Hinrichs, Richard L. (1980): Mathematical Model of Sequential Loading in Fixed-Bed Adsorbers. In: *J. Water Pollution Cont. Fed.* 52 (11), S. 2780–2795. Online verfügbar unter <https://www.jstor.org/stable/25040957>.
- Croll, Henry C.; Adelman, Michael J.; Chow, Steven J.; Schwab, Kellogg J.; Capelle, Ryan; Oppenheimer, Joan; Jacangelo, Joseph G. (2023): Fundamental kinetic constants for breakthrough of per- and polyfluoroalkyl substances at varying empty bed contact times. Theoretical analysis and pilot scale demonstration. In: *Chemical Engineering Journal* 464 (4), S. 142587. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142587.
- Das, Piw; Arias E., Victor A.; Kambala, Venkata; Mallavarapu, Megharaj; Naidu, Ravi (2013): Remediation of Perfluorooctane Sulfonate in Contaminated Soils by Modified Clay Adsorbent—a Risk-Based Approach. In: *Water Air Soil Pollut* 224 (12), S. 1326. DOI: 10.1007/s11270-013-1714-y.

- del Moral, Lerys Laura; Choi, Youn Jeong; Boyer, Treavor H. (2020): Comparative removal of Suwannee River natural organic matter and perfluoroalkyl acids by anion exchange. Impact of polymer composition and mobile counterion. In: *Water research* 178, S. 1–9. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115846.
- Deng, Shubo; Yu, Qiang; Huang, Jun; Yu, Gang (2010): Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins. Effects of resin properties and solution chemistry. In: *Water research* 44 (18), S. 5188–5195. DOI: 10.1016/j.watres.2010.06.038.
- Dietz, Rebecca; Kassar, Christian; Boyer, Treavor H. (2021): Regeneration efficiency of strong-base anion exchange resin for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. In: *AWWA Water Science* 3 (6). DOI: 10.1002/aws2.1259.
- DIN 32645, 2008-11: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung. Online verfügbar unter <https://dx.doi.org/10.31030/1465413>.
- DIN 38404-3, 2005: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3).
- DIN 66134, 1998: Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH).
- DIN EN 1484, 2019-04: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997. Online verfügbar unter <https://dx.doi.org/10.31030/3042067>.
- DIN EN ISO 10304-1, 2009-07: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009. Online verfügbar unter <https://dx.doi.org/10.31030/1518948>.
- DIN ISO 9277, 2014: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010).
- Dinges, Björn; LANXESS Deutschland GmbH (2024): Lewatit® ion exchange resins for PFAS remediation: Challenges & Removal. ZeroPM - Technology Demonstration Day. Rastatt, 12.06.2024.
- Dixit, Fuhar; Barbeau, Benoit; Lompe, Kim Maren; Kheyrandish, Ataollah; Mohseni, Madjid (2021a): Performance of the HSDM to predict competitive uptake of PFAS, NOM and inorganic anions by suspended ion exchange processes. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 7 (8), S. 1417–1429. DOI: 10.1039/D1EW00145K.
- Dixit, Fuhar; Barbeau, Benoit; Mostafavi, Shadan Ghavam; Mohseni, Madjid (2019): PFOA and PFOS removal by ion exchange for water reuse and drinking applications. Role of organic matter characteristics. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5 (10), S. 1782–1795. DOI: 10.1039/c9ew00409b.
- Dixit, Fuhar; Barbeau, Benoit; Mostafavi, Shadan Ghavam; Mohseni, Madjid (2020a): Efficient removal of GenX (HFPO-DA) and other perfluorinated ether acids from drinking and recycled waters using anion exchange resins. In: *Journal of hazardous materials* 384, S. 121261. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121261.

- Dixit, Fuhar; Barbeau, Benoit; Mostafavi, Shadan Ghavam; Mohseni, Madjid (2020b): Removal of legacy PFAS and other fluorotelomers. Optimized regeneration strategies in DOM-rich waters. In: *Water research* 183, S. 116098. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116098.
- Dixit, Fuhar; Barbeau, Benoit; Mostafavi, Shadan Ghavam; Mohseni, Madjid (2021b): PFAS and DOM removal using an organic scavenger and PFAS-specific resin. Trade-off between regeneration and faster kinetics. In: *The Science of the total environment* 754, S. 142107. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142107.
- Dixit, Fuhar; Dutta, Rahul; Barbeau, Benoit; Berube, Pierre; Mohseni, Madjid (2021c): PFAS removal by ion exchange resins. A review. In: *Chemosphere* 272, S. 129777. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129777.
- Dobrzelewski, M. (1985): Correlations for the Determination of Surface Diffusivities of Organic Chemicals Adsorbed onto Granular Activated Carbon. Masterthesis. Michigan Technological University, Houghton, Michigan.
- Dorfner, Konrad (1991a): 1.1 Introduction to Ion Exchange and Ion Exchangers. In: Konrad Dorfner (Hg.): Ion exchangers. Berlin: Walter de Gruyter.
- Dorfner, Konrad (Hg.) (1991b): Ion exchangers. Berlin: Walter de Gruyter.
- Duan, Yishuang; Sun, Hongwen; Yao, Yiming; Meng, Yue; Li, Yongcheng (2020): Distribution of novel and legacy per-/polyfluoroalkyl substances in serum and its associations with two glycemic biomarkers among Chinese adult men and women with normal blood glucose levels. In: *Environment international* 134, S. 105295. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105295.
- EFSA (2020): Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. In: *EFSA J* 18 (9), e06223. DOI: 10.2903/j.efsa.2020.6223.
- Ellis, Anderson C.; Liu, Charlie J.; Fang, Yida; Boyer, Treavor H.; Schaefer, Charles E.; Higgins, Christopher P.; Strathmann, Timothy J. (2022): Pilot study comparison of regenerable and emerging single-use anion exchange resins for treatment of groundwater contaminated by per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). In: *Water research* 223, S. 119019. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119019.
- EPA (Hg.) (2024): Navigation Panel to PFAS Structure Lists. United States Environmental Protection Agency. Online verfügbar unter <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASSTRUCT>, zuletzt aktualisiert: August 2022, zuletzt geprüft: 18.08.2024.
- Eschauzier, Christian; Beerendonk, Erwin; Scholte-Veenendaal, Petra; Voogt, Pim de (2012): Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. In: *Environ Sci Technol* 46 (3), S. 1708–1715. DOI: 10.1021/es201662b.
- EU 2020/2184: Directive (EU) 2020/2184 of the European parliament and the council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption. In: *Official Journal of the European Union* L 435/1. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32020L2184>, zuletzt geprüft: 18.03.2024.
- Europäische Kommission (Hg.) (2019): Mitteilung der Kommission an das europäische Parlament, den europäischen Rat, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen. Der europäische Grüne Deal. Brüssel (COM(2019), 640 final). Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/HTML/?uri=CELEX:52019DC0640>, zuletzt geprüft: 28.12.2024.
- Fang, Yida; Meng, Pingping; Schaefer, Charles; Knappe, Detlef R. U. (2023): Removal and destruction of perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) in an anion exchange resin and electrochemical oxidation treatment train. In: *Water research* 230, S. 119522. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119522.

- Franke, Vera; McCleaf, Philip; Lindegren, Klara; Ahrens, Lutz (2019): Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment. Nanofiltration combined with active carbon or anion exchange. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 5 (11), S. 1836–1843. DOI: 10.1039/c9ew00286c.
- Franke, Vera; Ullberg, Malin; McCleaf, Philip; Wålander, Maria; Köhler, Stephan J.; Ahrens, Lutz (2021): The Price of Really Clean Water. Combining Nanofiltration with Granular Activated Carbon and Anion Exchange Resins for the Removal of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Drinking Water Production. In: *ACS EST Water* 1 (4), S. 782–795. DOI: 10.1021/acsestwater.0c00141.
- Freundlich, Herbert (1907): Über die Adsorption in Lösungen. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57U (1), S. 385–470. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.
- Friedman, G. (1984): Mathematical Modeling of Multicomponent Adsorption in Batch and Fixed-Bed Reactors. Masterthesis. Michigan Technological University, Houghton, Michigan.
- Fukuhara, Tomoko; Iwasaki, Satoshi; Hasegawa, Takahiro; Ishihara, Kazuhiro; Fujiwara, Manabu; Abe, Ikuo (2011): Adsorption of 1,4-Dioxane from Aqueous Solutions onto Various Activated Carbons. In: *J. of Wat. & Envir. Tech.* 9 (3), S. 249–258. DOI: 10.2965/jwet.2011.249.
- Fuller, Mark E.; Zhao, Yuwei; Hedman, Paul C.; Koster van Groos, Paul G.; Soto, Anthony; Boodoo, Francis et al. (2024): Sonochemical degradation of PFAS in ion exchange regeneration wastes. In: *Journal of hazardous materials* 471, S. 134291. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134291.
- Gagliano, Erica; Sgroi, Massimiliano; Falciglia, Pietro P.; Vagliasindi, Federico G. A.; Roccaro, Paolo (2020): Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption. Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. In: *Water research* 171, S. 115381. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115381.
- Gaines, Linda G. T. (2023): Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). A literature review. In: *American journal of industrial medicine* 66 (5), S. 353–378. DOI: 10.1002/ajim.23362.
- Gao, Yanxin; Deng, Shubo; Du, Ziwen; Liu, Kai; Yu, Gang (2017): Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin. A comparative study. In: *Journal of hazardous materials* 323 (Pt A), S. 550–557. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.069.
- Gibert, Oriol; Lefèvre, Benoît; Fernández, Marc; Bernat, Xavier; Paraira, Miquel; Pons, Marc (2013): Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. In: *Water research* 47 (8), S. 2821–2829. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.028.
- Gnielinski, Volker (1975): Berechnung mittlerer Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten an laminar und turbulent überströmten Einzelkörpern mit Hilfe einer einheitlichen Gleichung. In: *Forschung im Ingenieurwesen* 41 (5), S. 145–153. DOI: 10.1007/BF02560793.
- Gnielinski, Volker (1978): Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen. In: *Verf. Tech.* 12 (6), S. 363–366.
- Gold, Victor (Hg.) (2019): The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. online version 3.0.1. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Online verfügbar unter <https://goldbook.iupac.org/>, zuletzt geprüft: 14.08.2024.

- Goldenman, Gretta; Fernandes, Meena; Holland, Michael; Tugran, Tugce; Nordin, Amanda; Schoumacker, Cindy; McNeill, Alicia (2019): The cost of inaction. Kopenhagen: Nordic Council of Ministers.
- Goss, Kai-Uwe (2008): The pKa values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. In: *Environ. Sci. Technol.* 42 (2), S. 456–458. DOI: 10.1021/es702192c.
- Guckert, Marc; Rupp, Jana; Nürenberg, Gudrun; Nödler, Karsten; Koschorreck, Jan; Berger, Urs et al. (2023): Differences in the internal PFAS patterns of herbivores, omnivores and carnivores - lessons learned from target screening and the total oxidizable precursor assay. In: *Sci. Total Environ.* 875, S. 162361. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162361.
- Haist-Gulde, Brigitte (1991): Zur Adsorption von Spurenverunreinigungen aus Oberflächenwässern. Dissertation. Universität Fridericiana, Karlsruhe. Fakultät für Chemieingenieurwesen.
- Haist-Gulde, Brigitte (2017): Adsorption an Aktivkohle. In: Martin Jekel und Christoph Czekalla (Hg.): Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6. 2. Auflage. München: Deutscher Industrieverlag (Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, 6).
- Haist-Gulde, Brigitte (2024): Vergleichende Bewertung von granulierten Aktivkohlen auf Rohstoffbasis Steinkohle und Rohstoffbasis Kokosnussschalen zur Entfernung von PFAS im Wasserwerk Rauental. Unter Mitarbeit von Lukas Lesmeister. Hg. v. TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser. Stadtwerke Rastatt GmbH. Rastatt (Aufträge, WV/HG/am/BR23287).
- Haist-Gulde, Brigitte; Baldauf, G. (2014): Kornaktivkohlen zur Trinkwasseraufbereitung. In: *energie | wasser-praxis*, S. 50–55.
- Haist-Gulde, Brigitte; Hesse, Sebastian; Riegel, Marcel; Sturm, Sebastian (2021): Auswirkungen von PFAS-Parameterwerten auf das Aktivkohlemanagement am Beispiel des Wasserwerks Rauental. In: *energie | wasser-praxis* (10), S. 22–27.
- Haist-Gulde, Brigitte; Sacher, Frank (2015): Anforderungen an den Einsatz von Aktivkohle zur Spurenstoffentfernung. In: 11. Aachener Tagung Wassertechnologie. Verfahren der Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung. Aachen, S. 337–344.
- Hand, David W.; Crittenden, John C.; Arora, Harish; Miller, James M.; Benjamin, W. Lykins (1989): Designing Fixed-Bed Adsorbers to Remove Mixtures of Organics. In: *Journal AWWA* 81 (1), S. 67–77. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1989.tb03324.x.
- Hand, David W.; Crittenden, John C.; Thacker, William E. (1984): Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems. In: *Journal of environmental engineering (New York, N.Y.)* 110 (2), S. 440–456. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:2(440).
- Helfferrich, Friedrich G. (1959): Ionenaustauscher, Band I. Grundlagen- Struktur, Herstellung, Theorie: Verlag Chemie.
- Helfferrich, Friedrich G.; Hwang, Yng-Long (1991): 6.2 Ion Exchange Kinetics. In: Konrad Dorfner (Hg.): Ion exchangers. Berlin: Walter de Gruyter.
- Hesse, Sebastian; Haist-Gulde, Brigitte (2015): Aufbereitungskonzept zur Sicherstellung der Trinkwasserversorgung Rastatt. WW Rauental. Hg. v. star.Energiewerke GmbH & Co. KG. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe.
- Hofmeister, Franz (1888): Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Zweite Mittheilung. In: *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* 24 (1), S. 247–260. DOI: 10.1007/BF01918191.

- Huber, Stefan A.; Balz, Andreas; Abert, Michael (2011): New method for urea analysis in surface and tap waters with LC-OCD-OND (liquid chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection). In: *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* 60 (3), S. 159–166. DOI: 10.2166/aqua.2011.016b.
- Humbert, Hugues; Gallard, Hervé; Suty, Hervé; Croué, Jean-Philippe (2005): Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. In: *Water research* 39 (9), S. 1699–1708. DOI: 10.1016/j.watres.2005.02.008.
- Inkscape Project (2019): Inkscape. Version 0.92.4. Online verfügbar unter www.inkscape.org, zuletzt geprüft: 11.11.2024.
- ITRC (Hg.) (2020): PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets PFAS-1. Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). Washington, DC. Online verfügbar unter <https://pfas-1.itrcweb.org/>, zuletzt geprüft: 22.07.2020.
- Jakobi, Robin Günther (2024): Betriebsoptimierung des adsorptiven Filterprozesses zur Entfernung von PFAS aus Trinkwasser mittels Anionenaustauscher. Masterthesis. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe. Engler-Bunte-Institut.
- Janda, Joachim; Lange, Frank Thomas; Riegel, Marcel (2017): Weitergehende Erfassung von PFC-Quellen im Einzugsbereich von Wasserwerken und Entfernung von kurzketigen, persistenten PFC. Abschlussbericht. W 07-03-14. Hg. v. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs e.V. (DVGW).
- Jiang, Linke; Wang, Siqin; Chen, Wenzheng; Lin, Jiang; Yu, Xin; Feng, Mingbao; Wan, Kun (2022): Removal of Per- and Polyfluoroalkyl Substances by Electron Beam and Plasma Irradiation. A Mini-Review. In: *Water* 14 (11), S. 1684. DOI: 10.3390/w14111684.
- Kärrman, A.; Elgh-Dalgren, K.; Lafossas, C.; Møskeland, T. (2011): Environmental levels and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFFF) contamination. In: *Environ. Chem.* 8 (4), S. 372. DOI: 10.1071/EN10145.
- Kassar, Christian; Boyer, Treavor H. (2023): Removal of PFAS from groundwater using weak-base anion exchange resins. In: *AWWA Water Science* 5 (1). DOI: 10.1002/aws2.1325.
- Kassar, Christian; Graham, Cole; Boyer, Treavor H. (2022): Removal of perfluoroalkyl acids and common drinking water contaminants by weak-base anion exchange resins. Impacts of solution pH and resin properties. In: *Water research* X 17, S. 100159. DOI: 10.1016/j.wroa.2022.100159.
- Kissa, Erik (2001): Fluorinated surfactants and repellents. second edition. revised and expanded. 2. Aufl. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.
- Klatt, Patricia (2025): PFAS-Belastung in Rastatt und Baden-Baden deutlich größer als vermutet – Grundwassermodell hilft. In: *Badische Neuste Nachrichten*, 20.01.2025. Online verfügbar unter <https://bnn.de/mittelbaden/dimension-des-pfas-belasteten-grundwassers-in-mittelbaden-verdreifacht-modell-ermoeglicht-prognosen>, zuletzt geprüft: 02.02.2025.
- Lee, Holly; Mabury, Scott A. (2014): Global distribution of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances and their transformation products in environmental solids. In: Dimitra A. Lambropoulou und Leo M. L. Nollet (Hg.): Transformation products of emerging contaminants in the environment. Analysis, processes, occurrence, effects and risks. Chichester: Wiley (1), S. 797–825.
- Lesmeister, Lukas; Hale, Sarah E.; Merklinger, Michael; Horn, Harald; Riegel, Marcel (2024): The effect of inorganic anions on the adsorption of perfluoroalkyl acids to various polymeric anion exchange resins. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (6), S. 114871. DOI: 10.1016/j.jece.2024.114871.

- Lesmeister, Lukas; Lange, Frank Thomas; Breuer, Jörn; Biegel-Engler, Annegret; Giese, Evelyn; Scheurer, Marco (2021): Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants - A review. In: *The Science of the total environment* 766, S. 142640. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142640.
- Lesmeister, Lukas; Scheurer, Marco; Lange, Frank Thomas; Schmidt, Carsten K. (2019): Belastungssituation des Rheins mit Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS). In: Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW) (Hg.): 2019 Jahresbericht, Bd. 76, S. 85–104.
- Li, Ping; Sengupta, Arup K. (1998): Genesis of Selectivity and Reversibility for Sorption of Synthetic Aromatic Anions onto Polymeric Sorbents. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (23), S. 3756–3766. DOI: 10.1021/es980628y.
- Liu, Bingchuan; Liu, Yen-Ling; Sun, Mei (2024): Remove legacy perfluoroalkyl acids and emerging per- and polyfluoroalkyl ether acids by single-use and regenerable anion exchange resins. Rapid small-scale column tests and model fits. In: *Water research* 257, S. 121661. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121661.
- Liu, Yen-Ling; Sun, Mei (2021): Ion exchange removal and resin regeneration to treat per- and polyfluoroalkyl ether acids and other emerging PFAS in drinking water. In: *Water research* 207. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117781.
- Maimaiti, Ayiguli; Deng, Shubo; Meng, Pingping; Wang, Wei; Wang, Bin; Huang, Jun et al. (2018): Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater. In: *Chemical Engineering Journal* 348, S. 494–502. DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.006.
- McCleaf, Philip; Englund, Sophie; Östlund, Anna; Lindegren, Klara; Wiberg, Karin; Ahrens, Lutz (2017): Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. In: *Water research* 120, S. 77–87. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.057.
- McCleaf, Philip; Stefansson, William; Ahrens, Lutz (2023): Drinking water nanofiltration with concentrate foam fractionation-A novel approach for removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). In: *Water research* 232, S. 119688. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119688.
- Medina, Ricardo; Pannu, Manmeet W.; Grieco, Scott A.; Hwang, Michael; Pham, Christine; Plumlee, Megan H. (2022): Pilot-scale comparison of granular activated carbons, ion exchange, and alternative adsorbents for per- and polyfluoroalkyl substances removal. In: *AWWA Water Science* 4 (5), S. 107. DOI: 10.1002/aws2.1308.
- Mertz, Kimberly A.; Gobin, Frédéric; Hand, David W.; Hokanson, David R.; Crittenden, John C. (1999): Manual. Adsorption Design Software for Windows (AdDesignS). Hg. v. Michigan Technological University. Houghton, Michigan.
- Microsoft Corporation (2019): Microsoft Excel. Version 16. Redmond, Washington, USA. Online verfügbar unter <https://www.microsoft.com>, zuletzt geprüft: 11.11.2024.
- Militao, Iarin Medeiros; Roddick, Felicity; Fan, Linhua; Zepeda, Lolita Cueva; Parthasarathy, Rajarathinam; Bergamasco, Rosângela (2023): PFAS removal from water by adsorption with alginate-encapsulated plant albumin and rice straw-derived biochar. In: *Journal of Water Process Engineering* 53 (3), S. 103616. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103616.
- Moelbert, Susanne; Normand, B.; Los Rios, Paolo de (2004): Kosmotropes and chaotropes. Modelling preferential exclusion, binding and aggregate stability. In: *Biophysical chemistry* 112 (1), S. 45–57. DOI: 10.1016/j.bpc.2004.06.012.

Mukhopadhyay, Raj; Sarkar, Binoy; Palansooriya, Kumuduni Niroshika; Dar, Jaffer Yousuf; Bolan, Nanthi S.; Parikh, Sanjai J. et al. (2021): Natural and engineered clays and clay minerals for the removal of poly- and perfluoroalkyl substances from water. State-of-the-art and future perspectives. In: *Advances in colloid and interface science* 297, S. 102537. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102537.

Neuwald, Isabelle J.; Hübner, Daniel; Wiegand, Hanna L.; Valkov, Vassil; Borchers, Ulrich; Nödler, Karsten et al. (2022): Ultra-Short-Chain PFASs in the Sources of German Drinking Water. Prevalent, Overlooked, Difficult to Remove, and Unregulated. In: *Environmental science & technology* 56 (10), S. 6380–6390. DOI: 10.1021/acs.est.1c07949.

Nguyen, Thi Minh Hong; Bräunig, Jennifer; Thompson, Kristie; Thompson, Jack; Kabiri, Shervin; Navarro, Divina A. et al. (2020): Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). In: *Environ. Sci. Technol.* 54 (24), S. 15883–15892. DOI: 10.1021/acs.est.0c05705.

NIST (Hg.) (2024): NIST Chemistry WebBook, SRD 69. Thermophysical Properties of Fluid Systems. National Institute of Standards and Technology. Online verfügbar unter <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, zuletzt geprüft: 06.12.2024.

OECD (Hg.) (2021): Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. Unter Mitarbeit von Zhanyun Wang, Robert C. Buck, Andreas Buser, Ian T. Cousins, Silvia Demattio, Wiebke Drost et al. OECD Publishing. Paris (OECD Series on Risk Management, 61).

OECD (Hg.) (2022): Fact Cards of major groups of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD Environment, Health and Safety Publications - Series on Risk Management, No. 68). Online verfügbar unter <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>, zuletzt geprüft: 11.07.2022.

Park, Minkyu; Daniels, Kevin D.; Wu, Shimin; Ziska, Austin D.; Snyder, Shane A. (2020): Magnetic ion-exchange (MIEX) resin for perfluorinated alkylsubstance (PFAS) removal in groundwater. Roles of atomic charges for adsorption. In: *Water research* 181, S. 115897. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115897.

Parker, Bethany A.; Knappe, Detlef R. U.; Titaley, Ivan A.; Wanzek, Thomas A.; Field, Jennifer A. (2022): Tools for Understanding and Predicting the Affinity of Per- and Polyfluoroalkyl Substances for Anion-Exchange Sorbents. In: *Environmental science & technology* 56 (22), S. 15470–15477. DOI: 10.1021/acs.est.1c08345.

Piai, Laura; Dykstra, Jouke E.; Adishakti, Mahesa G.; Blokland, Marco; Langenhoff, Alette A. M.; van der Wal, Albert (2019): Diffusion of hydrophilic organic micropollutants in granular activated carbon with different pore sizes. In: *Water research* 162, S. 518–527. DOI: 10.1016/j.watres.2019.06.012.

Polifke, Wolfgang; Kopitz, Jan (2009): Wärmeübertragung Grundlagen, analytische und numerische Methoden. 2. Aufl. München, Pearson Deutschland GmbH. ISBN: 978-3-8273-7349-6.

Purolite (Hg.) (2024): Purolite A111. Polystyrol makroporös, Schwach basisches Anionenharz, Freie Base Form. Technisches Datenblatt. Online verfügbar unter <https://www.purolite.com/product-pdf/A111.pdf>, zuletzt geprüft: 13.03.2024.

R Core Team (2022): R. The R Project for Statistical Computing. Version 4.2.2. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Online verfügbar unter <https://www.R-project.org/>, zuletzt geprüft: 30.01.2023.

- Rahman, M. Feisal; Anderson, William B.; Peldszus, Sigrid; Huck, Peter M. (2022): Ion-Exchange Treatment of Perfluorinated Carboxylic Acids in Water. Comparison of Polystyrenic and Polyacrylic Resin Structures and Impact of Sulfate on Their Performance. In: *ACS EST Water* 2 (7), S. 1195–1205. DOI: 10.1021/acsestwater.1c00501.
- Rahman, Mohammad Feisal; Peldszus, Sigrid; Anderson, William B. (2014): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment. A review. In: *Water research* 50, S. 318–340. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.045.
- Rahmani, Sonia; Mohseni, Madjid (2017): The role of hydrophobic properties in ion exchange removal of organic compounds from water. In: *Can J Chem Eng* 95 (8), S. 1449–1455. DOI: 10.1002/cjce.22823.
- Rausch, René (2025): Dichtewerttabelle von Schwefelsäure. Das Periodensystem der Elemente online. Online verfügbar unter <https://periodensystem-online.de/index.php?id=lists&form=Dichtewerte>, zuletzt geprüft: 17.01.2025.
- Regierungspräsidium Karlsruhe (Hg.) (2022): Überblick PFAS-Problematik in Mittelbaden und Mannheim. Online verfügbar unter <https://rp.baden-wuerttemberg.de/rpk/abt5/ref541/stabsstelle-pfc/pfc-problematikmittelbaden-mannheim>, zuletzt geprüft: 17.02.2023.
- Riegel, Marcel; Egner, Sebastian; Sacher, Frank (2020): Review of water treatment systems for PFAS removal. Unter Mitarbeit von B. Scholtissek, M. Hjort, B. Beuthe und M. Bonte. Hg. v. Concawe. Brussels (Report, 14/20).
- Riegel, Marcel; Haist-Gulde, Brigitte; Sacher, Frank (2023): Sorptive removal of short-chain perfluoroalkyl substances (PFAS) during drinking water treatment using activated carbon and anion exchanger. In: *Environ Sci Eur* 35 (1), S. 266. DOI: 10.1186/s12302-023-00716-5.
- Riegel, Marcel; Schmid, Julian; Schell, Heico. (2022): Wissenschaftliche Untersuchungen zur Entfernung von kurzkettigen PFAS. Abschlussbericht. gefördert vom Regierungspräsidium Karlsruhe und den Stadtwerken Rastatt. TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (K 16567).
- Ross, Ian; McDonough, Jeffrey; Miles, Jonathan; Storch, Peter; Thelakkat Kochunarayanan, Parvathy; Kalve, Erica et al. (2018): A review of emerging technologies for remediation of PFASs. In: *Remediation Journal* 28 (2), S. 101–126. DOI: 10.1002/rem.21553.
- Saleh, Lama; Remot, Manon; Remaury, Quentin Blancart; Pardon, Patrick; Labadi, Pierre; Budzinski, Hélène et al. (2024): PFAS degradation by anodic electrooxidation. Influence of BDD electrode configuration and presence of dissolved organic matter. In: *Chemical Engineering Journal* 489, S. 151355. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151355.
- Schlünder, Ernst-Ulrich (1975): Einführung in Die Wärme- und Stoffübertragung. Skriptum Für Maschinenbauer, Verfahrenstechniker, Chemie-Ingenieure, Chemiker, Physiker Ab 4. Semester. 2nd ed. Wiesbaden: Springer Vieweg. in Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (Uni-Texte Ser). Online verfügbar unter <https://ebookcentral.proquest.com/lib/kxp/detail.action?docID=6672784>.
- Sengupta, Arup K. (1995): Ion exchange technology. Advances in pollution control. Lancaster, PA: Technomic Pub.
- Sengupta, Arup K. (2017): Ion Exchange in Environmental Processes. 1. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley.

- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). In: *Pure and Applied Chemistry* 57 (4), S. 603–619. DOI: 10.1351/pac198557040603.
- Smaili, Hajar; Ng, Carla (2023): Adsorption as a remediation technology for short-chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water – a critical review. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 9 (2), S. 344–362. DOI: 10.1039/D2EW00721E.
- Smith, Samantha J.; Wahman, David G.; Kleiner, Eric J.; Abulikemu, Gulizhaer; Stebel, Eva K.; Gray, Brooke N. et al. (2023): Anion Exchange Resin and Inorganic Anion Parameter Determination for Model Validation and Evaluation of Unintended Consequences during PFAS Treatment. In: *ACS EST Water* 3 (2), S. 576–587. DOI: 10.1021/acsestwater.2c00572.
- Snitsiriwat, Suarwee; Hudzik, Jason M.; Chaisaward, Kingkan; Stoler, Loryn R.; Bozzelli, Joseph W. (2022): Thermodynamic Properties. Enthalpy, Entropy, Heat Capacity, and Bond Energies of Fluorinated Carboxylic Acids. In: *The journal of physical chemistry. A* 126 (1), S. 3–15. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05484.
- Sontheimer, H.; Crittenden, John C.; Summers, R. Scott (1988): Activated carbon for water treatment. 2nd ed. in English of Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung. Karlsruhe, Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe (TH).
- Sontheimer, Heinrich (1975): Verfahrenstechnische Grundlagen von Adsorption und Ionenaustausch. Universität Karlsruhe (Veröff. d. Ber. f. Wasserchemie, 8).
- Strutz, Tilo (2016): Data fitting and uncertainty. A practical introduction to weighted least squares and beyond. 2nd, revised and extended edition. Wiesbaden: Springer Vieweg.
- Szabo, Jeffrey; Hall, John; Magnuson, Matthew; Panguluri, Sri; Meiners, Greg (2017): Treatment of Perfluorinated Alkyl Substances in Wash Water Using Granular Activated Carbon and Mixed-Media. Hg. v. US Environmental Protection Agency. US Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH (EPA/600/R-17/175).
- Tan, Hong-Ming; Pan, Chang-Gui; Yin, Chao; Yu, Kefu (2023): Insights into the Understanding of Adsorption Behaviors of Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) on Various Anion-Exchange Resins. In: *Toxics* 11 (2). DOI: 10.3390/toxics11020161.
- UBA (2017): Fortschreibung der vorläufigen Bewertung von per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Trinkwasser. Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission. In: *Bundesgesundheitsblatt, Gesundheitsforschung, Gesundheitsschutz* 60 (3), S. 350–352. DOI: 10.1007/s00103-016-2508-3.
- UBA (2023): Bekanntmachung der Liste zulässiger Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 20 der Trinkwasserverordnung (Stand: Januar 2023). In: *BAnz AT*, 27.01.2023 (B12), S. 1–27. Online verfügbar unter <https://www.bundesanzeiger.de/pub/publication/IH2o2fSsV5YvYknFqru/content/IH2o2fSsV5YvYknFqru/BAnz%20AT%2027.01.2023%20B12.pdf?inline>, zuletzt geprüft: 18.08.2024.
- Ullmann, Jonas (2022): Aufbereitung von Grundwässern mit Aktivkohlefiltration am Beispiel der Wasserwerke Rauschen und Schlierbach. Masterthesis. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe. Engler-Bunte Institut, Wasserchemie und Wassertechnologie.
- Vakili, Mohammadtaghi; Cagnetta, Giovanni; Deng, Shubo; Wang, Wei; Gholami, Zahra; Gholami, Fatemeh et al. (2024): Regeneration of exhausted adsorbents after PFAS adsorption. A critical review. In: *Journal of hazardous materials* 471, S. 134429. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.134429.

- TrinkwV 2023: Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV). In: *BGBI* (159), S. 2. Online verfügbar unter https://www.gesetze-im-internet.de/trinkwv_2023/TrinkwV.pdf, zuletzt geprüft: 15.08.2024.
- Vilén, Anna; Laurell, Panu; Vahala, Riku (2022): Comparative life cycle assessment of activated carbon production from various raw materials. In: *Journal of environmental management* 324, S. 116356. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116356.
- Wang, Jieyuan; Lin, Zhi-Wei; Dichtel, William R.; Helbling, Damian E. (2024): Perfluoroalkyl acid adsorption by styrenic β -cyclodextrin polymers, anion-exchange resins, and activated carbon is inhibited by matrix constituents in different ways. In: *Water research* 260, S. 121897. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121897.
- Wang, Wei; Maimaiti, Ayiguli; Shi, Huilan; Wu, Rongrong; Wang, Run; Li, Zelun et al. (2019): Adsorption behavior and mechanism of emerging perfluoro-2-propoxypropanoic acid (GenX) on activated carbons and resins. In: *Chemical Engineering Journal* 364, S. 132–138. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.153.
- Watanabe, Nobuhisa; Takemine, Shusuke; Yamamoto, Katsuya; Haga, Yuki; Takata, Mitsuyasu (2016): Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). In: *J Mater Cycles Waste Manag* 18 (4), S. 625–630. DOI: 10.1007/s10163-016-0532-x.
- Weishaar, James L.; Aiken, George R.; Bergamaschi, Brian A.; Fram, Miranda S.; Fujii, Roger; Mopper, Kenneth (2003): Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. In: *Environ Sci Technol* 37 (20), S. 4702–4708. DOI: 10.1021/es030360x.
- Worch, Eckhard (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe. In: *Vom Wasser* 81, S. 289–297. Online verfügbar unter <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:99247831>.
- Xu, Bentuo; Liu, Shuai; Zhou, John L.; Zheng, Chunmiao; Weifeng, Jin; Chen, Bei et al. (2021): PFAS and their substitutes in groundwater. Occurrence, transformation and remediation. In: *Journal of hazardous materials* 412, S. 125159. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125159.
- Yang, Yiqiong; Ding, Qiao; Yang, Minhui; Wang, Yin; Liu, Ning; Zhang, Xiaodong (2018): Magnetic ion exchange resin for effective removal of perfluorooctanoate from water. Study of a response surface methodology and adsorption performances. In: *Environmental science and pollution research international* 25 (29), S. 29267–29278. DOI: 10.1007/s11356-018-2797-1.
- Zaggia, Alessandro; Conte, Lino; Falletti, Luigi; Fant, Massimo; Chiorboli, Andrea (2016): Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. In: *Water research* 91, S. 137–146. DOI: 10.1016/j.watres.2015.12.039.

Appendizes

A.1	Ergänzungen zu Kapitel 1.....	108
A.2	Ergänzungen zu Kapitel 2.....	109
A.3	Ergänzungen zu Kapitel 3.....	110
A.4	Ergänzungen zu Kapitel 4.....	116
A.5	Ergänzungen zu Kapitel 5.....	120
A.6	Ergänzungen zu Kapitel 6.....	134
A.7	Abkürzungen und Symbole.....	141
A.8	Glossar	147

Tabellenverzeichnis für Appendix

Tabelle A 1:	Ehemalige Trinkwasserleitwerte und Gesundheitliche Orientierungswerte für Perfluoralkylsäuren.....	108
Tabelle A 2:	Untersuchte PFAS und verwendete Chemikalien für die Analyse.....	111
Tabelle A 3:	Gradient für HPLC-Läufe bei IC-Methode.....	112
Tabelle A 4:	Gradient für HPLC-Läufe bei RP-Methode.	112
Tabelle A 5:	Retentionszeiten, Vorläuferionen, Produktionen, MS/MS-Parameter und IS (IC-Methode).....	113
Tabelle A 6:	Retentionszeiten, Vorläuferionen, Produktionen, MS/MS-Parameter und IS (RP-Methode).	114
Tabelle A 7:	Wasserchemische Parameter und PFAA für die Wassermatrix in den Laboruntersuchungen in Kapitel 4 sowie den Abschnitten 5.2.3 und 5.2.4.....	116
Tabelle A 8:	Analyse des demineralisierten Wassers.	120
Tabelle A 9:	PFAS-Analyse in Ansätzen ohne Harz.	121
Tabelle A 10:	Ausgewählte Parameterwerte für kinetische Berechnungen.	126
Tabelle A 11:	Reynolds-Zahlen für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei unterschiedlicher Temperatur.	126
Tabelle A 12:	Schmidt-Zahlen und minimale Produkte $Sc \cdot Re$ für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei Median-Temperatur von 18,5 °C.	126
Tabelle A 13:	Median-Sherwood-Zahlen für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).	126
Tabelle A 14:	D_L (m^2/s) nach Worch (1993) für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei 18,5 °C.....	127
Tabelle A 15:	Mediane für β_L (m/s) für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).	127
Tabelle A 16:	Ermittelte γ_L (ng/L) im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).....	127

Tabelle A 17:	Abgeschätzte BV_{50} und q_L für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).	127
Tabelle A 18:	Median- D_S für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).	128
Tabelle A 19:	Grubbs-Testparameter und ausgeschlossene Ausreißer (durchgestrichene Werte) von γ_{GG}	128
Tabelle A 20:	PFAS-Analysen in den Versuchsansätzen ohne AER bei den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Versuchsreihen.	129
Tabelle A 21:	Messergebnisse für anorganische Anionen in Hohlohsee-Probe vom 4.8.2021.	129
Tabelle A 22:	Mit NLS ermittelte Freundlich-Parameter für die Versuchsreihen mit und ohne NOM (Kapitel 5.4) mit Startwerten aus Linearisierung.	130
Tabelle A 23:	p-Werte gepaarter Wilcoxon-Tests mit Bonferroni-Korrektur zum Vergleich von γ/γ_0 zwischen Versuchsansätzen mit verschiedenen anorganischen Anionen für die AER A111, M600 und PSR2Plus.	130
Tabelle A 24:	p-Werte gepaarter Wilcoxon-Tests mit Bonferroni-Korrektur zum Vergleich von γ/γ_0 zwischen verschiedenen AER für Versuchsansätzen mit verschiedenen anorganischen Anionen.	131
Tabelle A 25:	Berechnete lineare Regressionsparameter von $\log(q) \sim \log(c_{Anorg.Anion})$ für verschiedene Gruppen.	132
Tabelle A 26:	Berechnung der prozentualen Verringerung von DOC und SAK_{254} über integrierte Flächen der verschiedenen mit LC-OCD gemessenen Ansätze.	133
Tabelle A 28:	Spezifizierung von Behältern, Flussmessern, Pumpen und Säulen in Pilotanlage (siehe Abbildung A 11).	135
Tabelle A 29:	Durchsätze und variierte Parameter bei der Regeneration der Säulen in Filterstufe 2 der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental.	136
Tabelle A 30:	Durchsätze und Beladungen auf den Adsorbenzien der Filterstufe 1 bei Erreichen des PFAS-20-Grenzwerts.	137
Tabelle A 31:	Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung nach der 14. Regeneration.	137
Tabelle A 32:	Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung vor der 14. Regeneration..	137
Tabelle A 33:	Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung vor der 13. Regeneration..	138

Abbildungsverzeichnis für Appendix

Abbildung A 1:	Differenzielle Porengrößenverteilung der untersuchten GAC im Mikroporenbereich bis 2 nm.	110
Abbildung A 2:	Gradient für HPLC-Läufe bei IC-Methode.....	112
Abbildung A 3:	Gradient für HPLC-Läufe bei RP-Methode.	112
Abbildung A 4:	Heatmap zur Adsorption von PFCA und PFSA, geordnet nach Alkylkettenlänge (CF), in Schüttelversuchen durch untersuchte stark und schwachbasische AER und Angabe der untersuchten Form/des Gegenions.	117
Abbildung A 5:	Durchbrüche der untersuchten PFCA und PFSA mit unterschiedlicher Anzahl perfluorierter Alkylkohlenstoffe, CF, in Säulen mit 45 cm Schüttvolumen schwach basisches A111.	118
Abbildung A 6:	Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit stark basischen und schwach basischen AER in bestimmter Form (Gegenion) bei der Adsorption und bei Verwendung unterschiedlicher Regenerationsmittel.....	119
Abbildung A 7:	Verhältnis der Restkonzentration γ zur Startkonzentration γ_0 verschiedener PFAA (oben) im Verlauf der Schüttelzeit in Tagen bei Verwendung verschiedener AER (rechts).....	121
Abbildung A 8:	R&I-Schema des in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Versuchsaufbaus zum Einfluss der EBCT (in Anlehnung an Jakobi 2024).	122
Abbildung A 9:	R&I-Schema des in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Versuchsaufbaus zum Einfluss der v_F (in Anlehnung an Jakobi 2024).	123
Abbildung A 10:	Relatives UV ₂₅₄ -Signal des UV-Detektors in den Ansätzen mit unbehandelter Probe, den mit AER (A111, M600, PSR2Plus) behandelten Ansätzen und deren Differenz (Adsorption).	133
Abbildung A 11:	Detaillierteres Fließschema der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental.	134
Abbildung A 12:	Filtergeschwindigkeit in den GAC-Filtern und PSR2Plus-Filter der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental während des Versuchsverlaufs.	135
Abbildung A 13:	Spezifischer Volumenstrom in den AER-Säulen im Verlauf des Pilotversuchs im Wasserwerk Rauental.....	136
Abbildung A 14:	Verlauf von SAK ₂₅₄ und TOC während des vierzehnten Regenerationsvorgangs in der A111-Säule der Pilotanlage Rauental.	138
Abbildung A 15:	TOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des A111-Filters der Pilotanlage im 14. Zyklus.	138
Abbildung A 16:	Spezifische Aufbereitungskosten des Hybrid-Prozesses in Abhängigkeit der Materialkosten des AER in Filterstufe 2 (Szenarien 1, 4 und 5) verglichen mit den spezifischen Kosten von alleinstehender GAC-Filtration.	139

Abbildung A 17: Spezifische Kosten für PSR2Plus in Abhängigkeit des aufbereiteten Wasservolumens verglichen mit spezifischen Kosten für GAC in Filterstufe 1.	140
Abbildung A 18: Korrelation zwischen PFCA-Durchbrüchen (10 % und 50 %) und CF im PFCA-Molekül im PSR2Plus-Filter der Pilotanlage. ...	140

A.1 Ergänzungen zu Kapitel 1

Tabelle A 1: Ehemalige Trinkwasserleitwerte und Gesundheitliche Orientierungswerte für Perfluoralkylsäuren.

Name, Abkürzung (CAS)	CF	LW (µg/L)	GOW (µg/L)
Perfluorbutansäure PFBA (375-22-4)	3	10	
Perfluorpentansäure, PFPeA (2706-90-3)	4		3
Perfluorhexansäure, PFHxA (307-24-4)	5	6	
Perfluorheptansäure, PFHpA (375-85-9)	6		0,3
Perfluoroctansäure, PFOA (335-67-1)	7	0,1	
Perfluornonansäure, PFNA (375-95-1)	8	0,06	
Perfluordecansäure, PFDA (335-76-2)	9		0,1
Perfluorbutansulfonsäure, PFBS (375-73-5)	4	6	
Perfluorhexansulfonsäure, PFHxS (355-46-4)	6	0,1	
Perfluorheptansulfonsäure, PFHpS (375-92-8)	7		0,3
Perfluoroctansulfonsäure, PFOS (1763-23-1)	8	0,1	

CAS: Chemical Abstract Service Registry Number; Quelle: UBA (2017); LW: Trinkwasserleitwert; GOW: Gesundheitlicher Orientierungswert.

A.2 Ergänzungen zu Kapitel 2

Herleitung der Anwendung des Fickschen Gesetzes bei Spurenstoffen

Unter den in Kapitel 2.3.2 getroffenen allgemeinen Annahmen gilt für eine allgemeine Stoffstromdichte J eines Ions i in der Austauscher-Phase:

$$J_i = -D_i \nabla q_i - D_i z_i q_i \left(\frac{F}{RT} \right) \nabla \varphi \quad (\text{A-1})$$

mit Diffusionskoeffizient D , Konzentration im Feststoff q , Ladungszahl z , Faraday-Konstanten F , universellen Gaskonstanten R , absoluter Temperatur T und elektrischem Potenzial φ .

Bei einer Netto-Potenzialdifferenz (kein Ladungstransfer) $\nabla \varphi = 0$ fällt der zweite Term in der Gleichung weg. Beim Austausch der Spezies A und B folgt daraus für den Ladungsfluss, dass $z_A J_A + z_B J_B = 0$. In der Austauscherphase kann die Anwesenheit von Coionen ignoriert und die Gesamtkapazität Q als konstant angesehen werden. Dann folgt aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips, dass $|z_A|q_A + |z_B|q_B = Q$. Daraus lässt sich ableiten, dass die Geschwindigkeit der Diffusion von A, ausgedrückt durch D_A , mit der Geschwindigkeit der Diffusion von B, ausgedrückt durch D_B , gekoppelt ist und J_A mit dem kombinierten Diffusionskoeffizienten D_{AB} ausgedrückt werden muss:

$$J_A = -D_{AB} \nabla q_A \quad (\text{A-2})$$

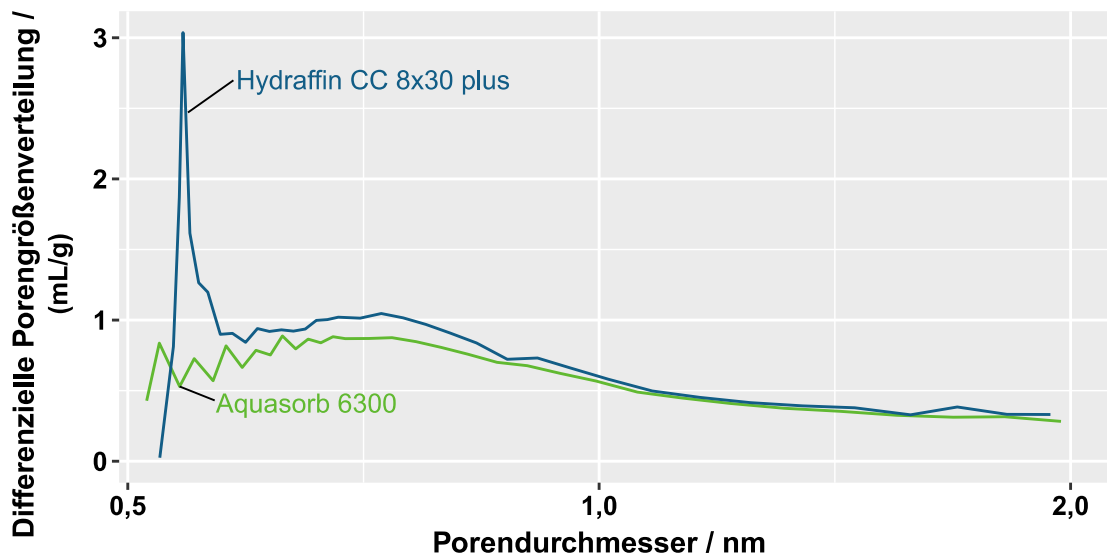
Mit

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B (z_A^2 q_A + z_B^2 q_B)}{z_A^2 q_A D_A + z_B^2 q_B D_B} \quad (\text{A-3})$$

Unter der Annahme, dass B ein Spurenstoff ist, gilt $q_B \ll q_A$ bzw. $q_B \rightarrow 0$. Dadurch wird $\lim_{q_B \rightarrow 0} D_{AB} = D_B$, sodass allein die Diffusion von B die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmt und das Ficksche Gesetz in den Gleichungen 2-5 und 2-6 angewendet werden kann.

A.3 Ergänzungen zu Kapitel 3

Aktivkohlen:



Differenzielle Porengrößenverteilung als $\frac{dV}{d\log(\text{Porendurchmesser})} * \Delta\log(\text{Porendurchmesser})$ mit V = Porenvolumen normiert auf die GAC-Masse.

Abbildung A 1: Differenzielle Porengrößenverteilung der untersuchten GAC im Mikroporenbereich bis 2 nm.

Ergänzungen zur PFAS-Analyse:

Tabelle A 2: Untersuchte PFAS und verwendete Chemikalien für die Analyse.

Akronym	Substanz	Standard (Reinheit)	CAS	Interner Standard (IS)
TFAA	Trifluoressigsäure	Natriumtrifluoracetat, ($\geq 99,0\%$) ¹	2923-18-4	Natriumtrifluoracetat-13C ₂ ³
PFPrA	Perfluorpropansäure	Pentafluorpropionsäure (97%) ²	422-64-0	Perfluorpropansäure-13C ₃ ⁴
PFBA	Perfluorbutansäure	Perfluorbutansäure, (99%) ²	375-22-4	Perfluor-n-[1,2,3,4-13C ₄]butansäure ³
PFPeA	Perfluorpentansäure	n-Perfluorpentansäure (98%) ²	2706-90-3	Perfluor-n-[1,2,3,4,5-13C ₅]pentansäure ³
PFHxA	Perfluorhexansäure	Perfluorhexansäure (98%) ²	307-24-4	Perfluor-n-[1,2-13C ₂]hexansäure ³
PFHpA	Perfluorheptansäure	Perfluoro-n-heptansäure ($>98\%$) ³	375-85-9	Perfluor-n-[1,2,3,4-13C ₄]heptansäure ³
PFOA	Perfluoroctansäure	Perfluoroctansäure (95%) ²	335-67-1	Perfluor-n-[1,2,3,4-13C ₄]octansäure ³
TFMS	Trifluormethansulfonsäure	Lithiumtrifluormethansulfonat (99,995%) ¹	33454-82-9	Natriumperfluor-1-[2,3,4-13C ₃]butansulfonat ³
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure	Kaliumnonafluor-1-butansulfonat (98%) ¹	29420-49-3	Natriumperfluor-1-[2,3,4-13C ₃]butansulfonat ³
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure	Natriumperfluor-1-hexansulfonat ($>98\%$) ³	355-46-4	Natriumperfluor-1-hexan-[18O ₂]sulfonat ⁵
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure	Natriumperfluor-1-heptansulfonat ($>98\%$) ³	375-92-8	Auswertung ohne IS
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure	Natriumperfluor-1-octansulfonat ($>98\%$) ³	1763-23-1	Natriumperfluor-1-[1,2,3,4-13C ₄]octansulfonat ⁵
FOSA	Perfluoroctansulfonamid	Perfluoro-1-octanesulfonamid ($>98\%$) ³	754-91-6	Perfluoro-1-[13C ₈]octansulfonamid ⁵
MeFOSA	Methyl- Perfluoroctansulfonamid	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamid ($>98\%$) ³	31506-32-8	N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octansulfonamid ⁵
EtFOSA	Ethyl- Perfluoroctansulfonamid	N-ethylperfluoro-1-octansulfonamid ($>98\%$) ³	4151-50-2	N-ethyl-d ₃ -perfluor-1-octansulfonamid ⁵
FOSAA	Perfluoroctansulfonamidessigsäure	Perfluoro-1-octansulfonamidessigsäure ($>98\%$) ³	2806-24-8	Auswertung ohne IS
MeFOSAA	Methyl- Perfluoroctansulfonamidessigsäure	N-methylperfluoro-1-octansulfonamidessigsäure ($>98\%$) ³	2355-31-9	N-methyl-d ₃ -perfluor-1-octansulfonamidessigsäure ⁵
EtFOSAA	Ethyl- Perfluoroctansulfonamidessigsäure	N-ethylperfluoro-1-octansulfonamidessigsäure ($>98\%$) ³	2991-50-6	N-ethyl-d ₅ -perfluor-1-octansulfonamidessigsäure ⁵
CDPOS	6:2-Fluortelomersulfonamidalkylbetain	6:2-Fluortelomersulfonamidalkylbetain (97,7%) ⁵	34455-29-3	Auswertung ohne IS

¹ Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland); ² ABCR GmbH (Karlsruhe, Deutschland); ³ Wellington Laboratories (Guelph, Ontario, Kanada); ⁴ Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Tewksbury, MA, Vereinigte Staaten); ⁵ Neochema (Bodenheim, Deutschland)

Tabelle A 3: Gradient für HPLC-Läufe bei IC-Methode.

Zeit / Min.	A / %	B / %
0,0	10	90
3,0	15	85
7,0	45	55
12,9	45	55
13,0	10	90
19,0	10	90

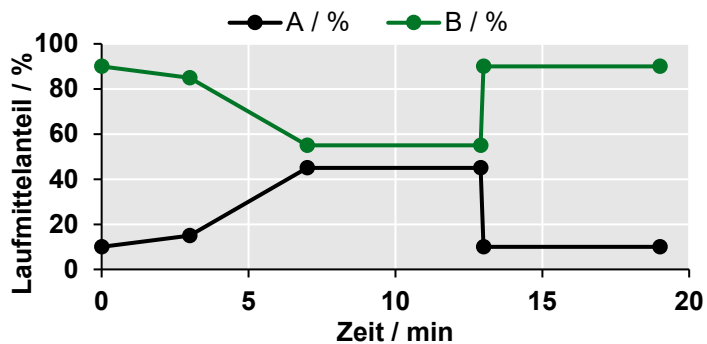


Abbildung A 2: Gradient für HPLC-Läufe bei IC-Methode.

Tabelle A 4: Gradient für HPLC-Läufe bei RP-Methode.

Zeit / Min.	A / %	B / %
0	60	40
2	60	40
7	45	55
16	0	100
24	0	100
24,5	60	40
30	60	40

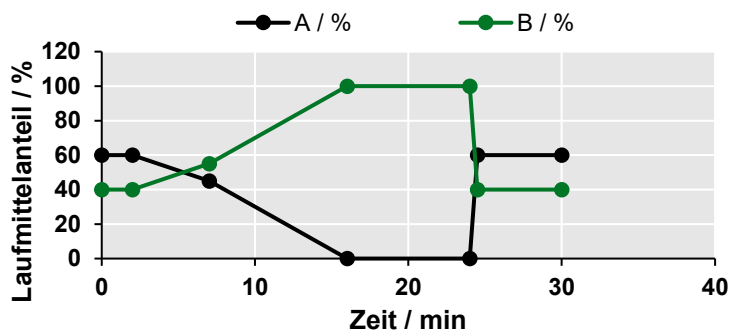


Abbildung A 3: Gradient für HPLC-Läufe bei RP-Methode.

Tabelle A 5: Retentionszeiten, Vorläuferionen, Produktionen, MS/MS-Parameter und IS (IC-Methode).

Stoffe	Retenti- onszeit min	Vorläu- ferion / Da	Produkt- ion 1 (P1) / Da	Produkt- ion 2 (P2) / Da	Declustering- potential (DP) / V	Eingangs- potential (EP) / V	Kollisions- energie (CE) (P1 / P2) / V	Ausgangs- potential (CXP) (P1 / P2) / V	Interpretiert mit IS	Bestimmungs- grenze / (ng(L)) nach DIN 32645
IS-TFAA-13C ₂	5,6	114,9	70,0	NA	-15	-10	-18	-8	NA	NA
IS-PFPrA-13C ₃	4,8	166,0	120,9	NA	-15	-10	-14	-13	NA	NA
IS-PFBA-13C ₄	4,1	217,0	171,9	NA	-15	-10	-14	-20	NA	NA
IS-PFPeA-13C ₅	3,1	268,0	223,0	NA	-25	-10	-12	-20	NA	NA
IS-PFHxA-13C ₂	2,9	315,0	270,0	NA	-40	-10	-14	-18	NA	NA
IS-PFOA-13C ₄	2,6	417,0	372,1	NA	-40	-10	-13	-13	NA	NA
IS-PFBS-13C ₃	6,5	301,9	79,9	NA	-50	-10	-50	-10	NA	NA
TFAA	5,6	112,9	68,9	NA	-15	-10	-18	-9	IS-TFAA-13C ₂	10
PFPrA	4,8	163,0	119,0	NA	-15	-10	-15	-6	IS-PFPrA-13C ₃	10
PFBA	4,1	121,9	168,9	NA	-15	-10	-14	-11	IS-PFBA-13C ₄	10
PFPeA	3,1	262,8	219,0	69	-20	-10	-12 / -58	-19 / -9	IS-PFPeA-13C ₅	10
PFHxA	2,9	312,8	269,0	119	-20	-10	-12 / -26	17 / -13	IS-PFHxA-13C ₂	10
PFOA	2,6	412,9	368,9	169	-30	-10	-14 / -24	-25 / -15	IS-PFOA-13C ₄	10
TFMS	10	148,9	79,9	98,88	-55	-10	-32 / -32	-9 / -9	¹ IS-PFBS-13C ₃	10
PFBS	6,5	298,8	80,0	99	-75	-10	-62 / -36	-9 / -11	IS-PFBS-13C ₃	10

¹Fremdbezug; NA = nicht verfügbar (engl. „not applicable“)

Tabelle A 6: Retentionszeiten, Vorläuferionen, Produktionen, MS/MS-Parameter und IS (RP-Methode).

Stoffe	Retenti- onszeit / min	Vorläuferion Da	Produktion 1 (P1 / P2) / Da	Declus- tering- potential (DP) / V	Eingangs- potential (EP) / V	Kollisions- energie (CE) (P1 / P2) / V	Ausgangs- potential (CXP) (P1 / P2) / V	Interpretiert mit IS	Bestimmungs- grenze / (ng(L) nach DIN 32645
(IS)_TFA-13C ₂	1,6	114,9	70	-15	-10	-18	-8	NA	NA
(IS)_PFPrA-13C ₃	2,1	165,97	120,9	-15	-10	-14	-13	NA	NA
(IS)_PFBA-13C ₄	3,7	217	171,9	-15	-10	-14	-20	NA	NA
(IS)_PFPeA-13C ₅	7,6	268	223	-25	-10	-12	-20	NA	NA
(IS)_PFHxA-13C ₂	10,9	315	270	-40	-10	-14	-18	NA	NA
(IS)_PFHpA-13C ₄	12,7	367	322	-40	-10	-13	-18	NA	NA
(IS)_PFOA-13C ₄	13,9	417	372,1	-40	-10	-13	-13	NA	NA
(IS)_PFBS-13C ₃	8,4	301,9	79,9	-50	-10	-50	-10	NA	NA
(IS)_PFHxS-18O ₂	12,8	403	83,9	-70	-10	-60	-10	NA	NA
(IS)_PFOS-13C ₄	14,7	502,9	79,9	-30	-10	-80	-13	NA	NA
(IS)_FOSA-13C ₈	15,5	506	77,9	-100	-10	-70	-7	NA	NA
(IS)_N-MeFOSA-D ₃	16,4	515	169	-100	-10	-38	-9	NA	NA
(IS)_N-EtFOSA-D ₅	16,8	531	169	-100	-10	-40	-19	NA	NA
(IS)_N-MeFOSAA-D ₃	15,8	573	419	-100	-10	-28	-27	NA	NA
(IS)_N-EtFOSAA-D ₅	16,1	589	418,8	-100	-10	-26	-27	NA	NA
TFAA	1,6	112,9	68,9 / 19	-15	-10	-18 / -40	-9 / -8	(IS)_TFA-13C ₂	25
PFPrA	2,1	163	119 / 19	-20	-10	-16 / -42	-11 / -8	(IS)_PFPrA-13C ₃	1
PFBA	3,7	212,9	168,9 / 19	-15	-10	-14 / -37	-5 / -9	(IS)_PFBA-13C ₄	1
PFPeA	7,6	262,8	219 / 19	-15	-10	-12 / -43	-9 / -4	(IS)_PFPeA-13C ₅	1
PFHxA	10,9	312,8	269 / 119	-20	-10	-12 / -26	-17 / -13	(IS)_PFHxA-13C ₂	1
PFHpA	12,6	362,8	319 / 169	-20	-10	-16 / -24	-11 / -5	(IS)_PFHpA-13C ₄	1
PFOA	13,7	412,9	368,9 / 169	-30	-10	-16 / -26	-13 / -5	(IS)_PFOA-13C ₄	1

NA = nicht verfügbar (engl. „not applicable“)

Tabelle A 6 (Fortsetzung): Retentionszeiten, Vorläuferionen, Produktionen, MS/MS-Parameter und IS (RP-Methode).

Stoffe	Retenti- onszeit / min	Vorläuferion Da	Produktion 1 (P1 / P2) / Da	Declus- tering- potential (DP) / V	Eingangs- potential (EP) / V	Kollisions- energie (CE) (P1 / P2) / V	Ausgangs- potential (CXP) (P1 / P2) / V	Interpretiert mit IS	Bestimmungs- grenze / (ng(L) nach DIN 32645
TFMS	1,6	148,94	79,9 / 98,9	-55	-10	-32 / -32	-9 / -9	(IS)_PFBS-13C ₃	1
PFPrS	4,6	248,9	80 / 98,9	-75	-10	-52 / -36	-9 / -11	(IS)_PFBS-13C ₃	1
PFBS	8,4	298,8	80 / 99	-45	-10	-64 / -38	-9 / -11	(IS)_PFBS-13C ₃	1
PFPeS	11,2	348,8	80 / 99	-70	-10	-70 / -42	-9 / -11	(IS)_PFHxS-18O ₂	1
PFHxS	12,8	398,8	80 / 99	-90	-10	-84 / -70	-9 / -11	(IS)_PFHxS-18O ₂	1
PFHpS	13,9	448,8	80 / 99	-95	-10	-96 / -82	-9 / -11	(IS)_PFOS-13C ₄	1
PFOS	14,7	498,8	99 / 80	-85	-10	-90 / -110	-11 / -9	(IS)_PFOS-13C ₄	1
FOSA	15,4	497,8	78 / 64,1	-95	-10	-82 / -164	-9 / -7	(IS)_FOSA-13C ₈	1
MeFOSA	16,4	511,8	169 / 219	-45	-10	-36 / -34	-19 / -13	(IS)_N-MeFOSA-D ₃	1
EtFOSA	16,8	525,9	169 / 219	-70	-10	-36 / -34	-11 / -13	(IS)_N-EtFOSA-D ₅	1
FOSAA	15,4	555,8	497,9 / 418,9	-65	-10	-40 / -36	-27 / -27	(IS)_FOSA-13C ₈	5
MeFOSAA	15,8	569,8	419 / 482,9	-105	-10	-28 / -22	-23 / -37	(IS)_N-MeFOSAA-D ₃	1
EtFOSAA	16,1	583,9 / 583,9	419	-95	-10	-28 / -28	-27 / -33	(IS)_N-EtFOSAA-D ₅	1
CDPOS	13,7	569 / 569	549	-75	-10	-18 / -22	-17 / -13	NA	1

NA = nicht verfügbar (engl. „not applicable“)

A.4 Ergänzungen zu Kapitel 4

Tabelle A 7: Wasserchemische Parameter und PFAA für die Wassermatrix in den Laboruntersuchungen in Kapitel 4 sowie den Abschnitten 5.2.3 und 5.2.4.

Parameter	Einheit	Kapitel 4	5.2.3 (EBCT)	5.2.4 (vF)
Temperatur bei der Messung	°C	14		
Elektr. Leitfähigkeit bei 25 °C	µS/cm	363	391–439	358–439
pH-Wert bei Messtemperatur	-	7,2		
Säurekapazität bis pH = 4,3	mmol/L	2,82	1,32–1,81	2,15–3,11
Basenkapazität bis pH = 8,2	mmol/L	0,40		0,38–0,44
Gesamthärte	° dH	9,8		
Calcitabscheidekapazität	mg/L	9		
Calcium	mg/L	59		
Magnesium	mg/L	6,8		
Natrium	mg/L	7,1		
Kalium	mg/L	1,2		
Chlorid	mg/L	15,2	29,00–74,70	19,60–54,20
Nitrat	mg/L	1,2	1,80 ± 0,16	1,74 ± 0,07
Sulfat	mg/L	33	29,10 ± 1,04	31,01 ± 0,69
TOC	mg/L	0,36	0,51	0,43–0,77
Trifluoressigsäure (TFAA)	ng/L	176		
Perfluorpropansäure (PFPrA)	ng/L	< 10		
Perfluorbutansäure (PFBA)	ng/L	< 10		
Perfluorpentansäure (PFPeA)	ng/L	< 10		
Perfluorhexansäure (PFHxA)	ng/L	< 10		
Perfluoroctansäure (PFOA)	ng/L	< 10		
Trifluormethansulfonsäure (TFMS)	ng/L	< 10		
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	ng/L	< 10		

Waschen und Konditionieren der AER

Die Harze wurden vor der Verwendung in Schüttelexperimenten gewaschen und konditioniert. Sie wurden mehrere Stunden lang in demineralisiertem Wasser gequellt, bevor sie in eine mit demineralisiertem Wasser gefüllte Glassäule gelegt wurden. An der Unterseite wurde die Säule mit einem schwanenhalsförmigen Auslass verbunden, um einen konstanten Wasserstand in der Säule zu halten. Etwa 10 Bettvolumina (BV) mit chemischen Lösungen und demineralisiertem Wasser wurden nacheinander von oben in die Säule getropft. Der Waschschrift mit Wasser wurde so lange durchgeführt, bis ein konstanter, nahezu neutraler pH-Wert erreicht war (gemessen mit Teststreifen, Merck KGaA, Deutschland) oder nach einem maximalen Durchsatz von 20 L. Die Filtrationsgeschwindigkeit für die chemischen Lösungen wurde auf 2 BV/h bis 2,5 BV/h und für demineralisiertes Wasser auf 5 bis 10 BV/h eingestellt. Die verwendete Natronlauge (NaOH) stammte von Merck (Darmstadt, D), die verwendete Salzsäure (HCl) von Sigma-Aldrich (Steinheim, D). Nach dem Quellen in Wasser wurden schwach basische AER wie folgt behandelt:

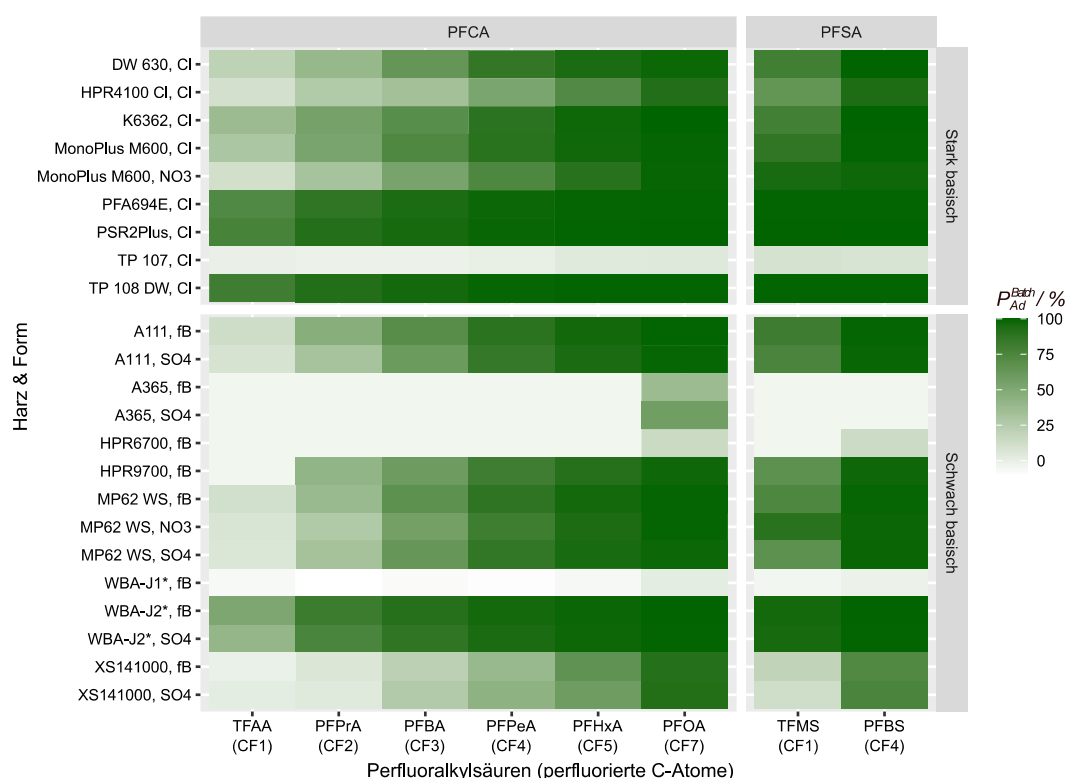
- Beaufschlagung mit 10 BV 1 M HCl (2–2,5 BV/h)

- Spülung mit demineralisiertem Wasser bis zur pH-Konstanz
- Beaufschlagung mit 10 BV 1 M NaOH (2–2,5 BV/h)
- Spülung mit demineralisiertem Wasser bis zur pH-Konstanz

Nach dem Quellen in Wasser wurden stark basische AER wie folgt behandelt:

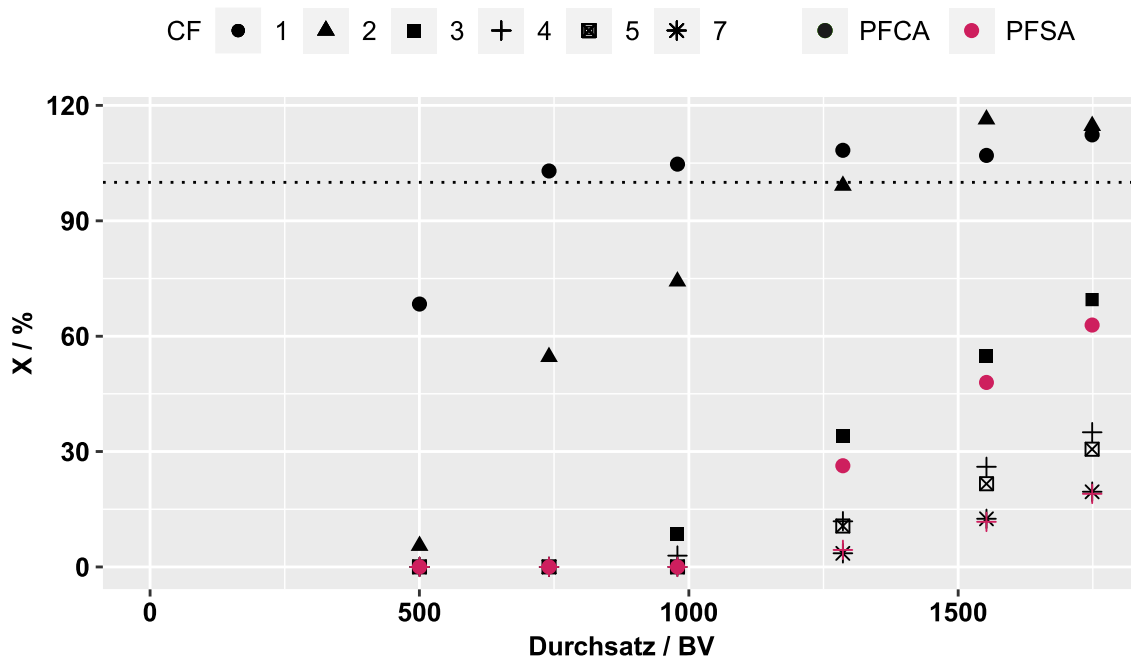
- Beaufschlagung mit 10 BV 1 M NaOH (2–2,5 BV/h)
- Spülung mit demineralisiertem Wasser bis zur pH-Konstanz
- Beaufschlagung mit 10 BV 1 M HCl (2–2,5 BV/h)
- Spülung mit demineralisiertem Wasser bis zur pH-Konstanz

Für Versuche in der Sulfatform wurden entsprechende AER nach der Behandlung mit NaOH jeweils in gleicher Weise wie mit HCl mit 1 M Schwefelsäure (H₂SO₄, Sigma-Aldrich, Steinheim, D) beaufschlagt.



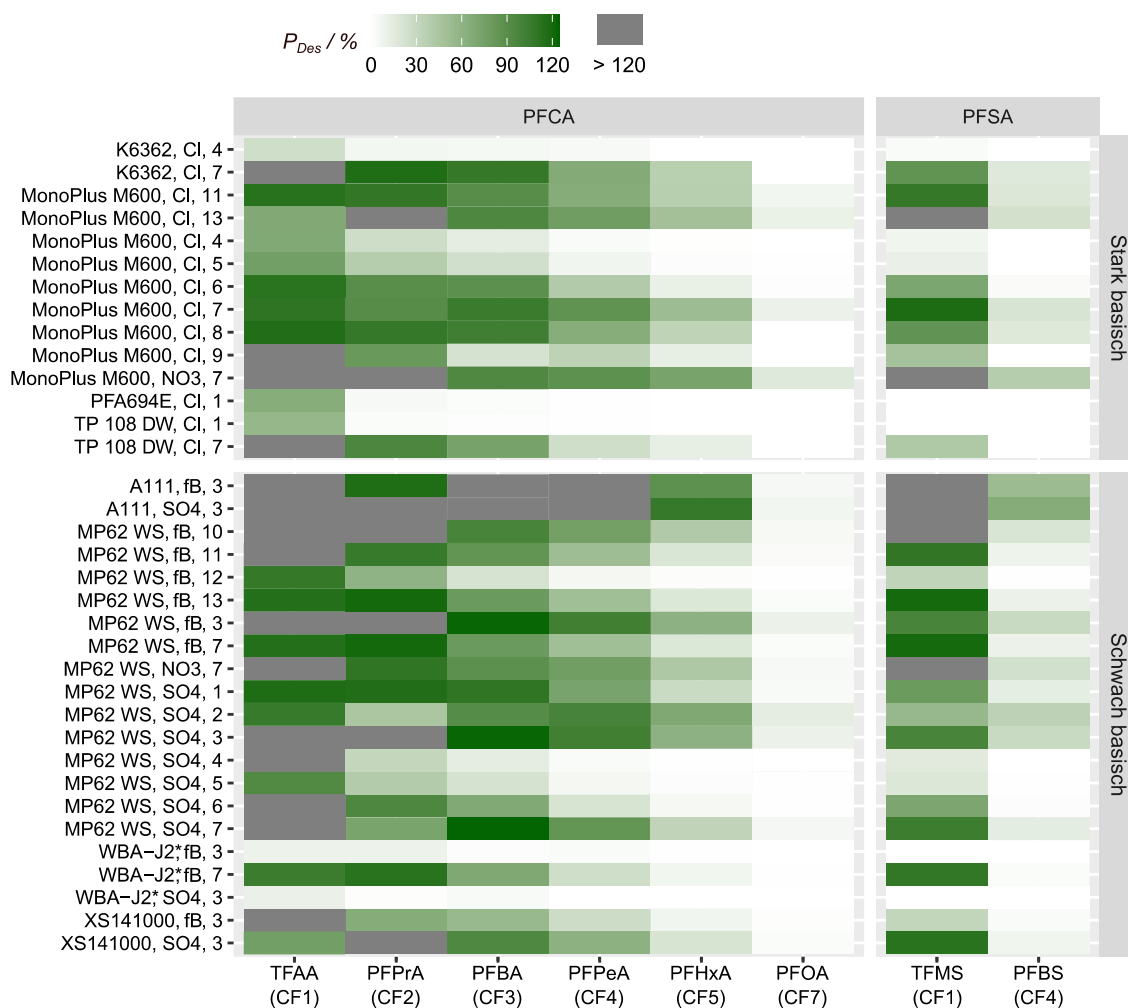
*anonymisiert; Gegenion: CI = Chlorid, fB = freie Base, NO3 = Nitrat, SO4 = Sulfat; n = 2.

Abbildung A 4: Heatmap zur Adsorption von PFCA und PFSA, geordnet nach Alkylkettenlänge (CF), in Schüttelversuchen durch untersuchte stark und schwachbasische AER und Angabe der untersuchten Form/des Gegenions.



Versuchsbedingungen: $\gamma_{0,PF\text{AA}} = 1 \mu\text{g/L}$; $\dot{V}_{\text{spez}} = 10 \text{ BV/h}$; $h_{\text{Schüttng}} = 20 \text{ cm}$, $V_{\text{Schüttng}} = 45 \text{ mL}$; $\text{pH} \approx 7\text{--}7,2$; $n = 1$; Messwerte $< 10 \text{ ng/L}$ wurden für die Darstellung mit 0 substituiert.

Abbildung A 5: Durchbrüche der untersuchten PFCA und PFSA mit unterschiedlicher Anzahl perfluorierter Alkylkohlenstoffe, CF, in Säulen mit 45 cm Schüttvolumen schwach basisches A111.



*anonymisiert; Gegenion: Cl = Chlorid, fB = freie Base, NO₃ = Nitrat, SO₄ = Sulfat; Regenerationsbedingungen: $m_{AER} = 0,15 \text{ g}$; $V_{\text{Regenerationsmittel}} = 10 \text{ mL}$; Kontaktzeit: 24 h; 1 = 1 M NaOH, 2 = 0,1 M NaOH; 3 = 0,1 M NaOH + 0,1 M Na₂SO₄; 4 = 1 M Na₂SO₄, 5 = 0,1 M Na₂SO₄, 6 = 2 M NaCl, 7 = 1 M NaNO₃, 8 = 0,5 M NaNO₃, 9 = 0,1 M NaNO₃, 10 = 0,1 M KOH + 0,1 M K₂SO₄, 11 = 1 M KNO₃, 12 = 0,1 M NH₄OH + 0,1 M (NH₄)₂SO₄, 13 = 1 M NH₄NO₃; n = 2.

Abbildung A 6: Regenerationsausbeuten für PFCA und PFSA in Schüttelversuchen mit stark basischen und schwach basischen AER in bestimmter Form (Gegenion) bei der Adsorption und bei Verwendung unterschiedlicher Regenerationsmittel.

A.5 Ergänzungen zu Kapitel 5

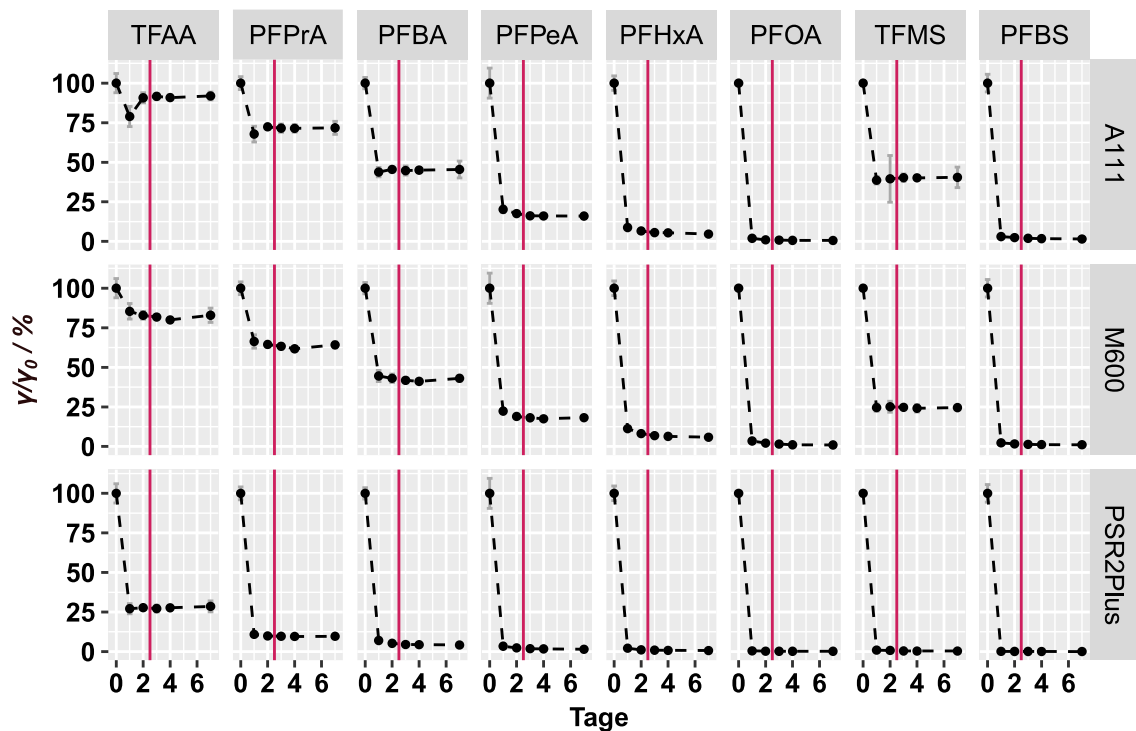
Tabelle A 8: Analyse des demineralisierten Wassers.

Parameter	Einheit	Messwert
TFAA	ng/L	< 10
PFPrA	ng/L	< 10
PFBA	ng/L	< 10
PFPeA	ng/L	< 10
PFHxA	ng/L	< 10
PFOA	ng/L	< 10
TFMS	ng/L	< 10
PFBS	ng/L	< 10
Cl ⁻	mg/L	< 1
SO ₄ ²⁻	mg/L	< 1
Electric conductivity at 25°C	µS/cm	≤ 1

Vorversuch zur Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichts

Um sicherzustellen, dass die Schüttelversuche lange genug durchgeführt wurden, um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen, wurde ein Vorversuch durchgeführt. Die Bedingungen entsprachen dabei denen des Ansatzes mit Chlorid und Sulfat bei einer Konzentration von 1,3 mmol/L (siehe Tabelle 5-1). Die Probenentnahme erfolgte nach 0, 1, 2, 3, 4 und 7 Tagen. Um das Verhältnis von AER zu Testlösung konstant zu halten, wurden für jeden Zeitpunkt separate Flaschen in dreifacher Ausführung vorbereitet.

Die analytischen Messergebnisse sind in Abbildung A 7 dargestellt und zeigen, dass die Konzentrationen nach den ersten zwei Tagen (48 h) weitgehend stabil blieben, was auf das Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts hinweist. Für die Hauptversuche wurde zur Sicherheit eine Schüttelzeit von 60 h festgelegt (gekennzeichnet durch die roten Linien), um präzise und reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten.



$y_0 = 4 \mu\text{g/L}$ (A111/M600) und $35 \mu\text{g/L}$; 0,1 g AER/190 mL Testlösung (Matrix: demineralisiertes Wasser versetzt mit PFAA-Gemisch, $\kappa = 461 \mu\text{S/cm}$, 1,3 mmol/L Chlorid und Sulfat). Gestrichelte Linien dienen lediglich dazu, das Auge zu leiten; Rote Linien zeigen 60 h an, Fehlerbalken zeigen Standardabweichung der Triplikate.

Abbildung A 7: Verhältnis der Restkonzentration y zur Startkonzentration y_0 verschiedener PFAA (oben) im Verlauf der Schüttelzeit in Tagen bei Verwendung verschiedener AER (rechts).

Tabelle A 9: PFAS-Analyse in Ansätzen ohne Harz.

PFAA	CF	Anion	$c_{\text{Anion}} / \text{mM}$	$y_0 / (\text{ng/L})$	$y_{\text{GG}} / (\text{ng/L})$	$(y/y_0) / \%$
TFAA	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3800	3651	96
PFPrA	2	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4125	4324	105
PFBA	3	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4052	4153	102
PFPeA	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4114	3998	97
PFHxA	5	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3995	4162	104
PFOA	7	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3891	3981	102
TFMS	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3321	3163	95
PFBS	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4276	4485	105
TFAA	1	SO_4^{2-}	3,7	3693	3687	100
PFPrA	2	SO_4^{2-}	3,7	3785	3815	101
PFBA	3	SO_4^{2-}	3,7	3592	3646	101
PFPeA	4	SO_4^{2-}	3,7	3535	3583	101
PFHxA	5	SO_4^{2-}	3,7	3654	3571	98
PFOA	7	SO_4^{2-}	3,7	3701	3563	96
TFMS	1	SO_4^{2-}	3,7	4112	4032	98
PFBS	4	SO_4^{2-}	3,7	3953	3914	99
TFAA	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4270	4084	96
PFPrA	2	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4128	4142	100
PFBA	3	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4315	4350	101
PFPeA	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4087	3968	97
PFHxA	5	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4112	3951	96
PFOA	7	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	3946	4250	108
TFMS	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4158	3966	95
PFBS	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4095	3964	97

CF = Anzahl fluorierter Kohlenstoffe im PFAA-Molekül

Anion = Chargengruppe mit entsprechenden anorganischen Anionen

c_{Anion} = Konzentration von Sulfat bzw. Chlorid

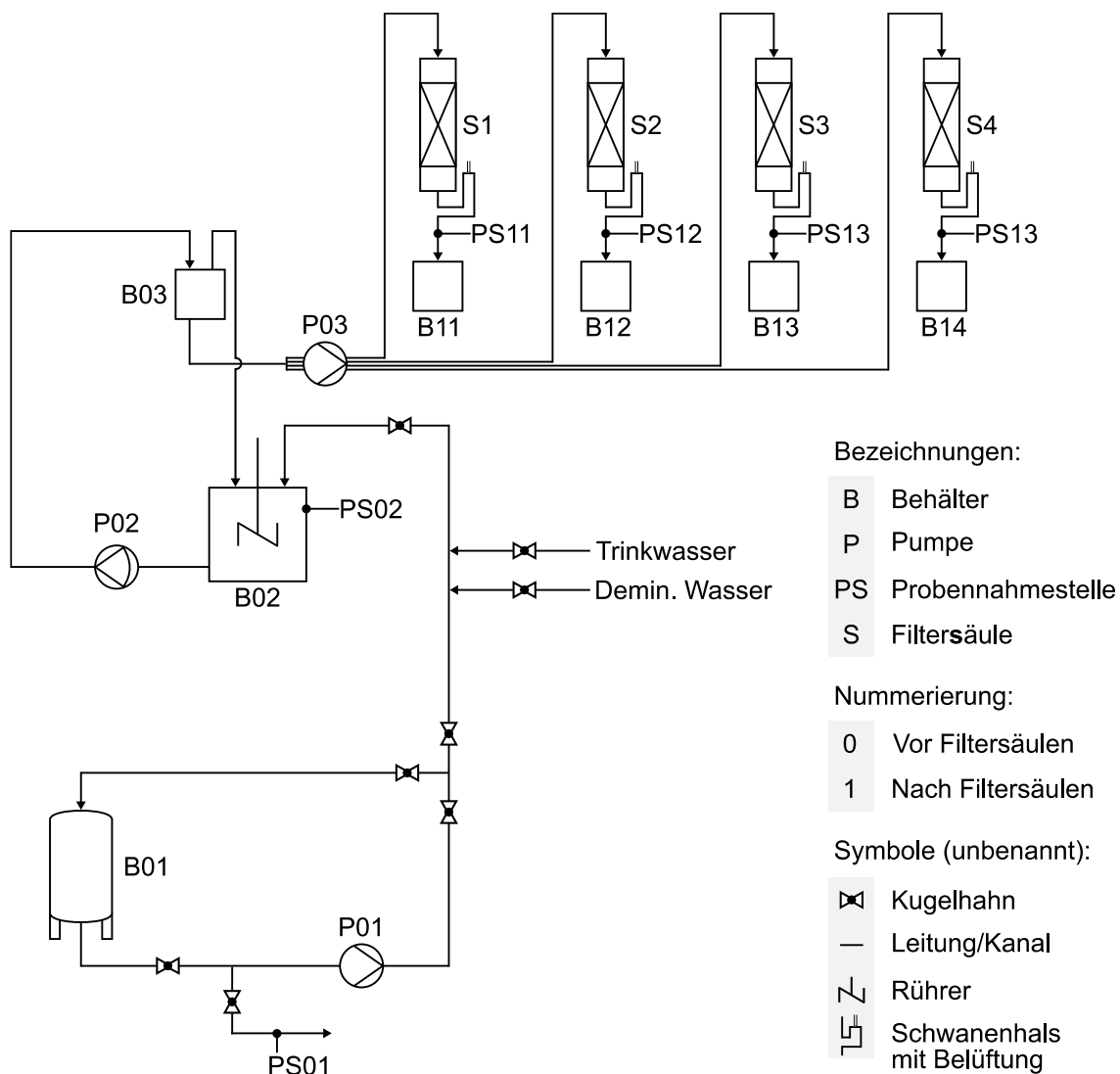
Versuchsaufbau des EBCT-Versuchs:

Abbildung A 8: R&I-Schema des in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Versuchsaufbaus zum Einfluss der EBCT (in Anlehnung an Jakobi 2024).

Versuchsaufbau des v_F -Versuchs:

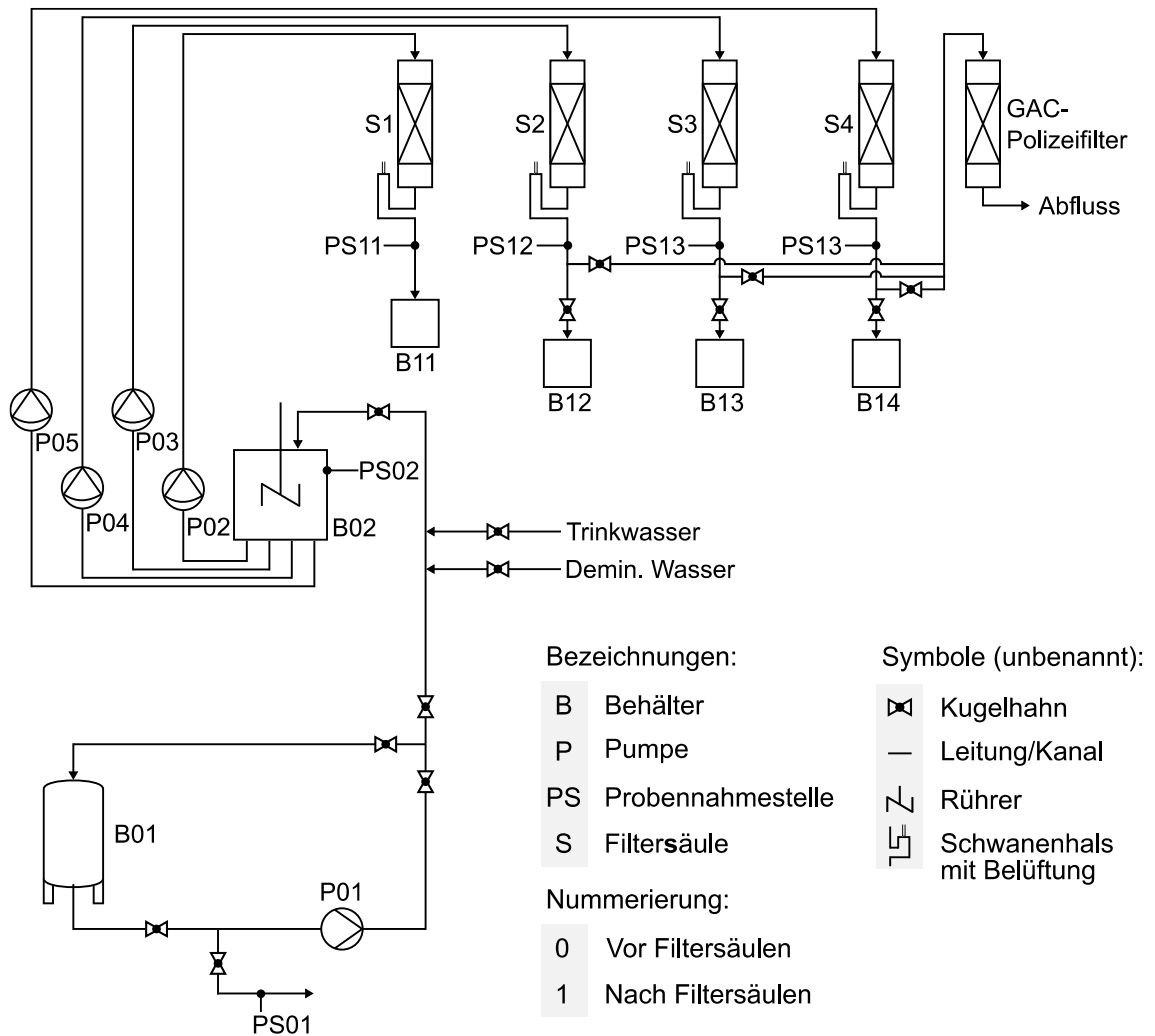


Abbildung A 9: R&I-Schema des in Kapitel 5.2.4 beschriebenen Versuchsaufbaus zum Einfluss der v_F (in Anlehnung an Jakobi 2024).

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: dimensionslose Kennzahlen:

Filmdiffusions-Parameter:

Die Sherwood-Zahl, Sh , ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von konvektivem Impulstransport zu diffusivem Stofftransport ausdrückt. Mithilfe der Beziehung nach Gnielinski (1978, 1975) und Schlünder (1975) lässt sich der Stoffübergangskoeffizient in der flüssigen Phase, β_L (m/s), mithilfe der Sherwood-Zahl für Kugelschüttungen Sh_F , D_L (m²/s) und d_P (m) ableiten (Gleichung A-4). Für diesen Ansatz wurde bereits gezeigt, dass er Werte produzieren kann, die mit experimentell bestimmten β_L für unveränderte AER übereinstimmen ($p < 0,05$) (Cheng und Knappe 2024).

$$\beta_L = \frac{D_{L,i}}{d_P} \cdot Sh_F = \frac{D_{L,i}}{d_P} \cdot [1 + 1,5(1 - \varepsilon_F)] \left[2 + 0,644 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \right] \quad (A-4)$$

mit der Filterporosität (Porosität der Schüttung) ε_F , und den dimensionslosen Größen Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc . Re drückt das Verhältnis von Trägheitskraft (konvektivem Impulstransport) zur Zähigkeitskraft (diffusivem Impulstransport) aus und charakterisiert die Strömungsverhältnisse (laminar vs. turbulent) um einen bzw. in einem Körper mit einer charakteristischen Länge. Sie wird in der Schüttung durch Gleichung A-5 ausgedrückt (Sontheimer et al. 1988):

$$Re = \frac{\rho_L \cdot v_F \cdot d_p}{\eta_L \cdot \varepsilon_F} = \frac{v_F \cdot d_p}{\nu_L \cdot \varepsilon_F} \quad (A-5)$$

Die Filtergeschwindigkeit v_F (m/s) geteilt durch ε_F ergibt dabei die effektive Geschwindigkeit des Fluids in der Schüttung, die dynamische Viskosität des Fluids η_L ($\frac{kg}{m \cdot s}$) geteilt durch die Fluideichte ρ_L ($\frac{kg}{m^3}$) ergibt die kinematische Viskosität ν_L ($\frac{m^2}{s}$), und d_p fungiert als charakteristische Länge. Orientierend kann die Strömung in Schüttungen bei $Re < 10$ als laminar und für $Re > 100$ als turbulent angesehen werden (Bird et al. 2003). ε_F wurde über

$$\varepsilon_F = 1 - \frac{\rho_F}{\rho_P} \quad (A-6)$$

abgeschätzt, wobei ρ_P aus dem Produkt der spezifischen Dichte SG_P (engl. „specific gravity“, bezogen auf Wasser) mit einem Wert von 1,02 (Purolite 2024) und der Dichte des Wassers, ρ_L , bei den unterschiedlichen Temperatur-Werten berechnet wurde:

$$\rho_P = \rho_L \cdot SG_P \quad (A-7)$$

Sc steht für das Verhältnis des diffusiven Impulstransports zum diffusiven Transport eines gelösten Stoffs, ausgedrückt durch:

$$Sc_i = \frac{\nu_L}{D_{L,i}} \quad (A-8)$$

In Flüssigkeiten, wo die Impulsdiffusion deutlich höher ist als die Stoffdiffusion, sind Werte von 1000 oder höher üblich.

Der Ausdruck für die Sherwood-Zahl in Gleichung A-4 geht von ausschließlich laminaren Strömungsverhältnissen oder einem vernachlässigbaren Beitrag turbulenter Strömungsverhältnisse ($Re < 100$) aus (Ergebnisse in Tabelle A 11). Sie setzt außerdem voraus, dass $Re \cdot Sc \geq 500$ und $Sc < 12000$ (Sontheimer et al. 1988). Diese Voraussetzungen wurden vor der Berechnung von β_L überprüft (Tabelle A 12). Berechnete Sherwood-Zahlen zeigt Tabelle A 13.

D_L wurde mithilfe des empirischen Ansatzes nach Worch (1993) bestimmt:

$$D_{L,i} = 3,595 \cdot 10^{-14} \frac{T}{\eta_L M_i^{0,53}} \quad (\text{A-9})$$

mit der Molmasse, M (g/mol), und der dynamischen Viskosität des Wassers, η_L ($\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$), bei entsprechender Temperatur T (K). Berechnete D_L zeigt Tabelle A 14. Anschließend mit Gleichung A-4 berechnete β_L sind in Tabelle A 15 dargestellt.

Die $\gamma_{L,i}$ zur Berechnung von $J_{L,i}^{max}$ mittels Gleichung 2-5 wurden aus vier Messungen im Zulauf während der Versuchsdauer ermittelt (Tabelle A 16).

Oberflächendiffusions-Parameter:

D_S wurde abgeschätzt, indem die Oberflächendiffusion mit der Porendiffusion durch einen Korrelationsfaktor, das Oberflächen-Poren-Diffusionsflussverhältnis (SPDFR), in Beziehung gesetzt wurde (Sontheimer et al. 1988):

$$D_{S,i} = \text{SPDFR} \cdot \frac{D_{L,i} \varepsilon_P \gamma_{L,i}}{\tau_P \rho_P q_{L,i}} \quad (\text{A-10})$$

Bei wenig vorhandener organischer Materie und einem oder mehreren Stoffen im Wasser liegt das SPDFR üblicherweise zwischen 2,0 und 8,0 (Hand et al. 1989; Dobrzelewski 1985). Aufgrund des Mangels vergleichbarer Daten für AER, wurden in dieser Arbeit das Mittel, Minimum und Maximum der SPDFR mithilfe von Werten aus zahlreichen Anwendungsfällen mit GAC abgeschätzt, wo der Mittelwert und die 95 %-Konfidenzintervalle 6,58, 4,60 und 8,56 betrugen (Sontheimer et al. 1988). Weil die Filterstandzeit deutlich weniger als 70 Tage betrug, wurde kein merklicher Einfluss durch organische Materie auf die Oberflächendiffusion angenommen und für τ_P ein Wert von 1 verwendet (Sontheimer et al. 1988). ε_P wurde über Angaben zum Wassergehalt des AER abgeschätzt.

Die Berechnung von $q_{L,i}$ erfolgte nach Umstellung von Gleichung 2-11 und unter Annahme, dass V_B dem behandelten Volumen beim 50 %-Durchbruch, BV_{50} , entspricht (vertretbar bei annähernd punktsymmetrischem Kurvenverlauf):

$$q_{L,i} = \frac{\gamma_{L,i}}{\rho_F} \cdot BV_{50} \quad (\text{A-11})$$

Für die PFCA mit 1–4 CF und TFMS wurden BV_{50} anhand der beobachteten Durchbruchkurven bestimmt. Die Berechnung für die PFAA, bei denen BV_{50} nicht aus Durchbruchkurven ermittelt werden konnten, ist unter Tabelle A 17 auf S. 127 beschrieben. Berechnete D_S zeigt Tabelle A 18.

Dieses Vorgehen ermöglichte die Bestimmung von $Bi_{S,i}$, $Bi_{P,i}$ und $Bi_{Ges,i}$ wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

Tabelle A 10: Ausgewählte Parameterwerte für kinetische Berechnungen.

Parameter	Einheit	Minimum	Median	Maximum
d_p^1	m	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
SPDFR	-	4,60	6,58	8,59
T	K	288,25	291,65	293,05
\dot{V}	cm^3/s	1,26	1,26	1,26
V_F	cm^3	225	225	225
v_F	m/s	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
ε_F	-	0,33	0,35	0,37
ε_P^1	-	0,56	0,59	0,62
η_L^2	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$	$1,0040 \cdot 10^{-3}$	$1,0396 \cdot 10^{-3}$	$1,1346 \cdot 10^{-3}$
ν_L^2	m^2/s	$1,0059 \cdot 10^{-6}$	$1,0412 \cdot 10^{-6}$	$1,1356 \cdot 10^{-6}$
ρ_F^1	kg/m^3	640	660	680
ρ_L^2	kg/m^3	998,228	998,505	9990,87
ρ_P^1	kg/m^3	1018,193	1018,475	1019,019
τ_p	-	1	1	1

Quellen: ¹ Purolite A111. Technisches Datenblatt (Purolite 2024): <https://www.purolite.com/product-pdf/A111.pdf> (zuletzt geprüft 13.03.2024); ²NIST Chemistry WebBook, SRD 69 (NIST 2024): <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (zuletzt geprüft 6.12.2024)

Tabelle A 11: Reynolds-Zahlen für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei unterschiedlicher Temperatur.

$T / ^\circ\text{C}$	Minimum	Median	Maximum
15,1	0,91	2,60	4,89
18,5	0,99	2,83	5,32
19,9	1,02	2,93	5,51

Berechnet mit Gleichung A-5.

Tabelle A 12: Schmidt-Zahlen und minimale Produkte $Sc \cdot Re$ für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei Median-Temperatur von 18,5 °C.

PFAA	Sc	$Sc \cdot Re_{min}$
TFAA	1271	1257
PFPrA	1541	1524
PFBA	1774	1755
PFPeA	1983	1961
PFHxA	2174	2150
PFHpA	2351	2325
PFOA	2517	2489
TFMS	1470	1454
PFBS	2122	2099

Sc berechnet mit Gleichung A-8.

Tabelle A 13: Median-Sherwood-Zahlen für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).

PFAA	Sh_F
TFAA	36,2
PFPrA	38,3
PFBA	39,9
PFPeA	41,3
PFHxA	42,4
PFHpA	43,5
PFOA	44,4
TFMS	37,8
PFBS	42,1

Berechnet mit Gleichung A-4.

Tabelle A 14: D_L (m²/s) nach Worch (1993) für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4) bei 18,5 °C.

PFAA	M / (g/mol)	D_L
TFAA	114,02	$8,19 \cdot 10^{-10}$
PFPrA	164,03	$6,76 \cdot 10^{-10}$
PFBA	214,04	$5,87 \cdot 10^{-10}$
PFPeA	264,05	$5,25 \cdot 10^{-10}$
PFHxA	314,05	$4,79 \cdot 10^{-10}$
PFHpA	364,06	$4,43 \cdot 10^{-10}$
PFOA	414,07	$4,14 \cdot 10^{-10}$
TFMS	150,08	$7,08 \cdot 10^{-10}$
PFBS	300,10	$4,91 \cdot 10^{-10}$

Berechnet mit Gleichung A-9.

Tabelle A 15: Mediane für β_L (m/s) für Säule 4 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).

PFAA	β_L
TFAA	$3,95 \cdot 10^{-5}$
PFPrA	$3,45 \cdot 10^{-5}$
PFBA	$3,12 \cdot 10^{-5}$
PFPeA	$2,89 \cdot 10^{-5}$
PFHxA	$2,71 \cdot 10^{-5}$
PFHpA	$2,57 \cdot 10^{-5}$
PFOA	$2,45 \cdot 10^{-5}$
TFMS	$3,57 \cdot 10^{-5}$
PFBS	$2,76 \cdot 10^{-5}$

Berechnet mit Gleichung A-4.

Tabelle A 16: Ermittelte γ_L (ng/L) im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).

PFAA	Minimum	Median	Maximum
TFAA	1042	1071	1134
PFPrA	773	816	866
PFBA	778	800	846
PFPeA	794	824	877
PFHxA	804	863	940
PFHpA	684	774	868
PFOA	784	841	888
TFMS	186	217	253
PFBS	778	800	843

Die Werte stammen aus vier Messungen im Säulenzulauf.

Tabelle A 17: Abgeschätzte BV_{50} und q_L für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).

PFAA	$BV_{50, \text{median}}$	$q_{L, \text{median}}$ / (ng/g)
TFAA	300	487
PFPrA	1100	1359
PFBA	3000	3638
PFPeA	11800	14739
PFHxA ¹	31198	40796
PFHpA ¹	74759	87692
PFOA ¹	78075	99428
TFMS	3900	1285
PFBS ¹	91499	110933

¹Aus einem früheren Schüttelversuch mit vergleichbarer Leitfähigkeit ($\approx 300 \mu\text{S}/\text{cm}$) wurden zunächst Parameter für Freundlich-Isothermen ermittelt. Aus diesen wurden Gleichgewichtsbeladungen abgeschätzt (Gleichung 2-4) und BV_{50} ermittelt (Gleichung A-13 umgestellt). Anschließend wurden die so ermittelten BV_{50} mit den beobachteten BV_{50} für TFAA, PFPrA, PFBA, PFPeA und TFMS verglichen und daraus ein Korrekturfaktor abgeleitet. Dieser betrug durchschnittlich 1,42. Mithilfe des durchschnittlichen Korrekturfaktors konnten daraufhin korrigierte BV_{50} für PFHxA, PFHpA, PFOA und PFBS bestimmt, und dann mit Gleichung A-13 die abgebildeten q_L berechnet werden.

Tabelle A 18: Median- D_s für A111 im v_F -Versuch (Kapitel 5.2.4).

PFAA	D_s
TFAA	$6,87 \cdot 10^{-12}$
PFPPrA	$1,55 \cdot 10^{-12}$
PFBA	$4,92 \cdot 10^{-13}$
PFPeA	$1,12 \cdot 10^{-13}$
PFHxA	$3,86 \cdot 10^{-14}$
PFHpA	$1,49 \cdot 10^{-14}$
PFOA	$1,33 \cdot 10^{-14}$
TFMS	$4,56 \cdot 10^{-13}$
PFBS	$1,35 \cdot 10^{-14}$

Berechnet mit Gleichung A-10.

Datenevaluierung zu den Schüttelversuchen mit anorganischen Anionen (Abschnitt 5.2.1.3):

Die Rohdaten der PFAA-Messungen sind frei verfügbar als Anlage zur Veröffentlichung Lesmeister et al. (2024) im Dokument „Supplementary_Information_2.xlsx“, im Datenblatt „rawdata“. Fälle, in denen Grubbs-Tests auf γ_{GG} zur Entfernung von Ausreißern führten, sind in Tabelle A 19 dargestellt. In zwei Fällen (A111, PFOA, 1,9 mM Cl^- und A111, PFBS, 0,5 mM Cl^-) war nur ein Messwert verfügbar. Die Ergebnisse der drei Kontrollansätze ohne Harze zeigten, dass die Adsorption vernachlässigbar war, mit γ/γ_0 -Werten zwischen 95 % und 108 % (siehe Tabelle A 20). Basierend auf den 95. Perzentilen der relativen Standardabweichungen (RSD) für γ_0 , γ_{GG} und q_{GG} (0,08, 0,15 bzw. 0,14) erfüllten über 95 % der Daten die Einschlusskriterien (≤ 20 % RSD). Zur Sicherung eines umfassenden Überblicks über alle Ergebnisse wurden, abgesehen von den Grubbs-Ausreißern, keine Daten von der Analyse ausgeschlossen.

Tabelle A 19: Grubbs-Testparameter und ausgeschlossene Ausreißer (durchgestrichene Werte) von γ_{GG} .

AER, PFAA, Anion, $C_{\text{Anorg. Anion}}$	Werte	G	U	p-Wert
A111, PFBA, SO_4 , 1,3 mM	1825, 1651, 3204	1,14862	0,010498	0,0980
A111, PFPeA, SO_4 , 1,3 mM	670, 581, 4360	1,14840	0,010892	0,0998
A111, PFHxA, SO_4 , 1,3 mM	240, 212, 486	1,14971	0,008623	0,0888
A111, TFMS, SO_4 , 1,3 mM	1952, 1824, 3482	1,15049	0,007285	0,0816
A111, TFMS, SO_4 , 3,7 mM	4243, 2705, 2867	1,14916	0,009573	0,0936
A111, PFBS, SO_4 , 1,3 mM	94, 82, 246	1,15091	0,006549	0,0774
M600, TFAA, SO_4 , 3,7 mM	2967, 2954, 3263	1,15390	0,001383	0,0355
A111, PFHxA, beide, 3,7 mM	643, 363 , 347	1,15337	0,002310	0,0459
A111, TFMS, beide, 0,5 mM	1480, 1449 , 1724	1,14843	0,010836	0,0996
A111, PFBS, beide, 3,7 mM	299, 135, 131	1,15445	0,000435	0,0199

G = Grubbs-Ausreißer-Score (Ausreißer minus Mittelwert und dividiert durch Standardabweichung)

U = Alternative Methode zur Berechnung des Verhältnisses der Varianzen zweier Datensätze - vollständiger Datensatz und Datensatz ohne Ausreißer

p-Wert = p-Wert des Tests, der in diesem Fall für $< 0,1$ (90%-Konfidenzbereich) als signifikant angesehen wurde.

Tabelle A 20: PFAS-Analysen in den Versuchsansätzen ohne AER bei den in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Versuchsreihen.

PFAA	CF	Anion	$c_{\text{Anion}} / \text{mM}$	$\gamma_o / (\text{ng/L})$	$\gamma_{\text{GG}} / (\text{ng/L})$	$(\gamma/\gamma_o) / \%$
TFAA	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3800	3651	96
PFPPrA	2	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4125	4324	105
PFBA	3	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4052	4153	102
PFPeA	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4114	3998	97
PFHxA	5	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3995	4162	104
PFOA	7	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3891	3981	102
TFMS	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	3321	3163	95
PFBS	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	3,7	4276	4485	105
TFAA	1	SO_4^{2-}	3,7	3693	3687	100
PFPPrA	2	SO_4^{2-}	3,7	3785	3815	101
PFBA	3	SO_4^{2-}	3,7	3592	3646	101
PFPeA	4	SO_4^{2-}	3,7	3535	3583	101
PFHxA	5	SO_4^{2-}	3,7	3654	3571	98
PFOA	7	SO_4^{2-}	3,7	3701	3563	96
TFMS	1	SO_4^{2-}	3,7	4112	4032	98
PFBS	4	SO_4^{2-}	3,7	3953	3914	99
TFAA	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4270	4084	96
PFPPrA	2	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4128	4142	100
PFBA	3	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4315	4350	101
PFPeA	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4087	3968	97
PFHxA	5	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4112	3951	96
PFOA	7	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	3946	4250	108
TFMS	1	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4158	3966	95
PFBS	4	$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$	0,5	4095	3964	97

CF = Anzahl der fluorierten Kohlenstoffe im PFAA-Molekül

Anion = Chargengruppe, die die entsprechenden anorganischen Anionen enthielt

 c_{Anion} = Konzentration von Sulfat bzw. Sulfat und Chlorid**Tabelle A 21: Messergebnisse für anorganische Anionen in Hohlohsee-Probe vom 4.8.2021.**

Anionen	Konzentration / (mg/L)
Fluorid	< 0,5
Chlorid	0,6
Nitrit	< 0,5
Bromid	< 0,5
Nitrat	< 0,5
Phosphat	< 0,5
Sulfat	0,4

Tabelle A 22: Mit NLS ermittelte Freundlich-Parameter für die Versuchsreihen mit und ohne NOM (Kapitel 5.4) mit Startwerten aus Linearisierung.

AER	DOC / (mg/L)	PFAA	K_F, Start	n_{Start}	$K_F \pm \text{se}$	t_k	p_k	$n \pm \text{se}$	t_n	p_n	SER
A111	< 0,2	TFAA	3,7	1,10	24 ± 20	1,2	0,25	$0,82 \pm 0,11$	7,2	5,3E-05	1042
A111	< 0,2	PFPrA	22	1,02	69 ± 30	2,3	0,05	$0,83 \pm 0,07$	12	9,0E-07	917
A111	< 0,2	PFBA	94	0,96	234 ± 76	3,1	0,02	$0,76 \pm 0,06$	12	2,0E-06	900
A111	5	TFAA	20	0,46	17 ± 19	0,92	0,37	$0,48 \pm 0,14$	3,5	4,2E-03	221
A111	5	PFPrA	3,6	0,88	11 ± 22	0,52	0,61	$0,73 \pm 0,26$	2,8	1,7E-02	884
A111	5	PFBA	11	0,87	54 ± 84	0,65	0,53	$0,65 \pm 0,22$	2,9	1,4E-02	1679
M600	< 0,2	TFAA	99	1,13	54 ± 34	1,6	0,15	$1,29 \pm 0,16$	8,2	9,7E-06	1251
M600	< 0,2	PFPrA	2243	0,49	2426 ± 2708	0,9	0,42	$0,48 \pm 0,34$	1,4	2,3E-01	3570
M600	< 0,2	PFBA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
M600	5	TFAA	98	0,94	57 ± 28	2,0	0,07	$1,07 \pm 0,11$	9,8	4,3E-06	612
M600	5	PFPrA	133	0,99	115 ± 37	3,1	0,02	$1,03 \pm 0,08$	13	4,4E-06	362
M600	5	PFBA	413	0,92	277 ± 168	1,7	0,14	$1,05 \pm 0,18$	5,8	6,6E-04	1157
PSR2+	< 0,2	TFAA	619	1,07	573 ± 145	4,0	0,002	$1,09 \pm 0,06$	19	9,4E-11	3815
PSR2+	< 0,2	PFPrA	6388	0,81	7906 ± 2120	3,7	0,01	$0,74 \pm 0,08$	8,8	5,0E-05	6972
PSR2+	< 0,2	PFBA	62192	0,27	62245 ± 18235	3,4	0,18	$0,27 \pm 0,12$	2,2	2,7E-01	1894
PSR2+	5	TFAA	325	0,92	348 ± 270	1,3	0,22	$0,9 \pm 0,14$	6,4	2,3E-05	7015
PSR2+	5	PFPrA	3243	0,71	3535 ± 395	9,0	4E-06	$0,69 \pm 0,03$	24	3,0E-10	2102
PSR2+	5	PFBA	11009	0,66	11807 ± 1747	6,8	3E-04	$0,63 \pm 0,05$	13	4,8E-06	4207

se = Standardfehler; t = Schätzwert/se; p = Wahrscheinlichkeit unter der Nullhypothese (Parameter = 0) einen solchen oder einen extremeren Wert des t-Werts zu beobachten bzw. $P(|T| \geq |t_{\text{beobachtet}}| | H_0)$, unterstrichene p = signifikant für 95 %-Konfidenzniveau; SER = Residuenstandardfehler („Standard Error of the Regression“).

Ergebnisse der Gruppenstatistik zu den Versuchen mit anorganischen Anionen

Tabelle A 23: p-Werte gepaarter Wilcoxon-Tests mit Bonferroni-Korrektur zum Vergleich von γ/γ_0 zwischen Versuchsansätzen mit verschiedenen anorganischen Anionen für die AER A111, M600 und PSR2Plus.

AER	Anion-Gruppen	TFAA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFOA	TFMS	PFBS
A111	Cl ⁻ vs. SO ₄ ²⁻	0,0029	0,0029	0,0059	0,0059	0,0059	0,7500	0,0117	0,0230
	SO ₄ ²⁻ vs. Beide	0,7764	1,0000	0,2520	0,0820	0,5039	1,0000	1,0000	0,0820
	Summe vs. Beide	0,0029	0,0029	0,0059	0,6592	0,4043	1,0000	1,0000	1,0000
M600	Cl ⁻ vs. SO ₄ ²⁻	0,0059	0,0029	0,0029	0,0029	0,0029	1,0000	0,0029	0,1875
	SO ₄ ²⁻ vs. Beide	1,0000	0,0732	0,0059	0,0029	0,0029	0,0029	1,0000	0,0029
	Summe vs. Beide	0,0059	0,0146	0,0205	0,0557	1,0000	0,0029	1,0000	1,0000
PSR2+	Cl ⁻ vs. SO ₄ ²⁻	0,0029	0,0029	0,0029	0,0234	NA	1,0000	1,0000	NA
	SO ₄ ²⁻ vs. Beide	0,0410	0,0029	0,0029	0,0029	0,0234	1,0000	0,3300	NA
	Summe vs. Beide	0,0029	1,0000	0,0557	1,0000	0,0029	1,0000	1,0000	NA

Beide = Sulfat und Chlorid beide gleichzeitig anwesend.

NA = Nicht anwendbar.

Summe = Gruppe des theoretischen kombinierten Effekts (Theoret. Summe).

Graue Kästen enthalten Werte, die auf einem Konfidenzniveau von 95 % signifikant sind.

Aufgrund des Umfangs der Tabellen sind die statistischen Daten für den Vergleich von γ/γ_0 von Chargen mit $\kappa \approx 450 \mu\text{S/cm}$ nur digital als Anhang zur zugehörigen Publikation Lesmeister et al. (2024) frei verfügbar (Supplementary_Information_2.xlsx, Tabellenblatt "el.cond.450_stats").

Tabelle A 24: p-Werte gepaarter Wilcoxon-Tests mit Bonferroni-Korrektur zum Vergleich von γ/γ_0 zwischen verschiedenen AER für Versuchsansätzen mit verschiedenen anorganischen Anionen.

AER	Anion-Gruppen	TFAA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFOA	TFMS	PFBS
A111 vs. M600	Cl ⁻	0,0015	0,0015	0,0205	1,0000	1,0000	0,7500	0,0015	NA
	SO ₄ ²⁻	0,0059	0,0015	0,0029	1,0000	0,8350	0,2770	0,0059	NA
	Beide	0,2769	0,2769	0,2769	0,2769	0,2769	0,2769	0,2769	0,2769
A111 vs. PSR2+	Cl ⁻	0,0015	0,0015	0,0015	0,0120	0,7500	0,7500	0,7500	NA
	SO ₄ ²⁻	0,0015	0,0015	0,0029	0,0029	0,0230	0,0120	0,0469	NA
	Beide	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0150	0,0015	0,0015
M600 vs. PSR2+	Cl ⁻	0,0015	0,0015	0,0015	0,0120	0,7500	0,7500	0,7500	NA
	SO ₄ ²⁻	0,0029	0,0015	0,0015	0,0015	0,0120	0,0120	0,0117	NA
	Beide	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0,0150	0,0015	0,0015

Beide = Sulfat und Chlorid beide gleichzeitig anwesend.

NA = Nicht anwendbar.

Graue Kästen enthalten Werte, die auf einem Konfidenzniveau von 95 % signifikant sind.

Tabelle A 25: Berechnete lineare Regressionsparameter von $\log(q) \sim \log(c_{Anorg.Anion})$ für verschiedene Gruppen.

AER	PFAA	Anion	$\log a \pm se$	$b \pm se$	$t_{\log a}$	t_b	$p_{\log a}$	p_b	r^2_{korr}
A111	TFAA	Cl ⁻	2,28 ± 0,06	-0,35 ± 0,18	35,8	-1,9	7,81E-04	1,94E-01	0,475
A111	TFAA	SO ₄ ²⁻	1,68 ± 0,16	-0,73 ± 0,41	10,8	-1,8	5,89E-02	3,30E-01	0,510
A111	PFPra	Cl ⁻	2,87 ± 0,03	-0,41 ± 0,08	100,2	-5,1	9,95E-05	3,62E-02	0,893
A111	PFPra	SO ₄ ²⁻	2,2 ± 0,07	-0,74 ± 0,2	31,7	-3,8	9,93E-04	6,28E-02	0,818
A111	PFBA	Cl ⁻	3,36 ± 0,02	-0,46 ± 0,05	190,3	-9,3	2,76E-05	1,15E-02	0,966
A111	PFBA	SO ₄ ²⁻	2,73 ± 0,05	-0,61 ± 0,13	58,0	-4,6	2,97E-04	4,48E-02	0,869
A111	PFPeA	Cl ⁻	3,97 ± 0,02	-0,44 ± 0,06	199,1	-7,8	2,52E-05	1,60E-02	0,952
A111	PFPeA	SO ₄ ²⁻	3,34 ± 0,05	-0,63 ± 0,14	68,5	-4,6	2,13E-04	4,40E-02	0,871
A111	PFHxA	Cl ⁻	4,5 ± 0,01	-0,45 ± 0,03	398,5	-14,0	6,30E-06	5,04E-03	0,985
A111	PFHxA	SO ₄ ²⁻	3,85 ± 0,03	-0,58 ± 0,08	137,5	-7,3	5,29E-05	1,81E-02	0,946
A111	PFOA	Cl ⁻	5,21	-0,36	NA	NA	NA	NA	NA
A111	PFOA	SO ₄ ²⁻	4,56 ± 0	-0,48 ± 0,01	1360,6	-51,1	5,40E-07	3,83E-04	0,999
A111	TFMS	Cl ⁻	3,47 ± 0,06	-0,64 ± 0,18	55,4	-3,6	3,26E-04	6,84E-02	0,802
A111	TFMS	SO ₄ ²⁻	2,68 ± 0,01	-1,1 ± 0,02	378,2	-55,1	6,99E-06	3,29E-04	0,999
A111	PFBS	Cl ⁻	4,99 ± 0,01	-0,48 ± 0,02	624,2	-21,5	2,57E-06	2,16E-03	0,994
A111	PFBS	SO ₄ ²⁻	4,34 ± 0,04	-0,57 ± 0,12	98,0	-4,6	1,04E-04	4,45E-02	0,869
M600	TFAA	Cl ⁻	2,98 ± 0,03	-0,97 ± 0,08	109,3	-12,6	8,37E-05	6,24E-03	0,981
M600	TFAA	SO ₄ ²⁻	2,01 ± 0,09	-1,02 ± 0,26	21,5	-3,9	2,16E-03	6,11E-02	0,822
M600	PFPra	Cl ⁻	3,34 ± 0,01	-0,96 ± 0,02	423,7	-43,4	5,57E-06	5,31E-04	0,998
M600	PFPra	SO ₄ ²⁻	2,5 ± 0,09	-0,97 ± 0,25	28,4	-3,9	1,24E-03	5,93E-02	0,827
M600	PFBA	Cl ⁻	3,66 ± 0,01	-0,98 ± 0,01	716,0	-68,2	1,95E-06	2,15E-04	0,999
M600	PFBA	SO ₄ ²⁻	2,9 ± 0,07	-0,9 ± 0,2	40,5	-4,5	6,10E-04	4,64E-02	0,864
M600	PFPeA	Cl ⁻	4,13 ± 0,01	-0,99 ± 0,02	662,0	-56,5	2,28E-06	3,13E-04	0,999
M600	PFPeA	SO ₄ ²⁻	3,42 ± 0,07	-0,93 ± 0,21	45,7	-4,4	4,78E-04	4,81E-02	0,859
M600	PFHxA	Cl ⁻	4,69 ± 0,01	-1,06 ± 0,04	317,5	-25,5	9,92E-06	1,54E-03	0,995
M600	PFHxA	SO ₄ ²⁻	3,92 ± 0,06	-0,94 ± 0,17	64,5	-5,5	2,41E-04	3,15E-02	0,907
M600	PFOA	Cl ⁻	4,88	NA	NA	NA	NA	NA	NA
M600	PFOA	SO ₄ ²⁻	4,57 ± 0,09	-0,81 ± 0,25	51,9	-3,3	3,71E-04	8,28E-02	0,762
M600	TFMS	Cl ⁻	4,03 ± 0,01	-1,08 ± 0,02	534,6	-50,9	3,50E-06	3,85E-04	0,999
M600	TFMS	SO ₄ ²⁻	3,17 ± 0,08	-1,17 ± 0,22	40,8	-5,4	6,02E-04	3,31E-02	0,902
M600	PFBS	Cl ⁻	5,45	-1,17	NA	NA	NA	NA	NA
M600	PFBS	SO ₄ ²⁻	4,68 ± 0,07	-0,99 ± 0,21	63,2	-4,8	2,50E-04	4,12E-02	0,879
PSR2+	TFAA	Cl ⁻	3,62 ± 0,03	-0,86 ± 0,09	109,6	-9,2	8,32E-05	1,16E-02	0,965
PSR2+	TFAA	SO ₄ ²⁻	3,1 ± 0,05	-0,38 ± 0,14	60,3	-2,6	2,75E-04	1,22E-01	0,655
PSR2+	PFPra	Cl ⁻	4,28 ± 0,03	-1,07 ± 0,07	169,5	-15,1	3,48E-05	4,37E-03	0,987
PSR2+	PFPra	SO ₄ ²⁻	3,76 ± 0,04	-0,56 ± 0,12	85,3	-4,5	1,37E-04	4,59E-02	0,865
PSR2+	PFBA	Cl ⁻	4,67 ± 0,02	-1,04 ± 0,05	243,1	-19,2	1,69E-05	2,69E-03	0,992
PSR2+	PFBA	SO ₄ ²⁻	4,11 ± 0,06	-0,59 ± 0,17	69,4	-3,5	2,08E-04	7,21E-02	0,792
PSR2+	PFPeA	Cl ⁻	5,16 ± 0,05	-1,05 ± 0,14	97,1	-7,3	6,55E-03	8,65E-02	0,963
PSR2+	PFPeA	SO ₄ ²⁻	4,52 ± 0,07	-0,65 ± 0,19	66,9	-3,4	2,23E-04	7,68E-02	0,779
PSR2+	PFHxA	Cl ⁻	5,06	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PSR2+	PFHxA	SO ₄ ²⁻	4,82 ± 0,09	-0,4 ± 0,24	53,8	-1,7	1,18E-02	3,46E-01	0,465
PSR2+	PFOA	Cl ⁻	5,51	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PSR2+	PFOA	SO ₄ ²⁻	5,36 ± 0,51	-0,27 ± 1,38	10,5	-0,2	6,05E-02	8,79E-01	-0,928
PSR2+	TFMS	Cl ⁻	4,98	NA	NA	NA	NA	NA	NA
PSR2+	TFMS	SO ₄ ²⁻	4,93 ± 0,05	-0,4 ± 0,13	99,7	-3,0	6,39E-03	2,03E-01	0,803
PSR2+	PFBS	SO ₄ ²⁻	5,89 ± 0,32	-0,34 ± 0,87	18,3	-0,4	3,48E-02	7,61E-01	-0,730

$\log a$ = Achsenabschnitt; b = Steigung; se = Standardfehler; t = Koeffizient/ se ; $p = P(|T| \geq |t_{beobachtet}| | H_0)$, unterstrichene p_b = signifikanter Unterschied von b zu 0 für 95% Konfidenzniveau; r^2_{korr} = korr. Bestimmtheitsmaß (unterstrichen > 0,8).

Tabelle A 26: Berechnung der prozentualen Verringerung von DOC und SAK₂₅₄ über integrierte Flächen der verschiedenen mit LC-OCD gemessenen Ansätze.

AER	Rel. DOC-Integral	Rel. DOC-Integral-Verringerung / %	Rel. Integral	SAK ₂₅₄ -Integral	Rel. Integral-Verringerung / %
Ohne AER	48	NA	18	NA	NA
A111	30	37	12	30	30
M600	36	24	15	16	16
PSR2Plus	41	14	16	8	8

Berechnung der Gesamtgehalte in den Proben über die in den Abbildungen gezeigten integrierten Flächen. Die niedrigere Reduktion des SAK deutet hier ebenfalls auf eine leicht bevorzugte Aufnahme nicht aromatischer und tendenziell kleinerer Moleküle hin. Tabelle zeigt Mittelwerte von Triplikaten.

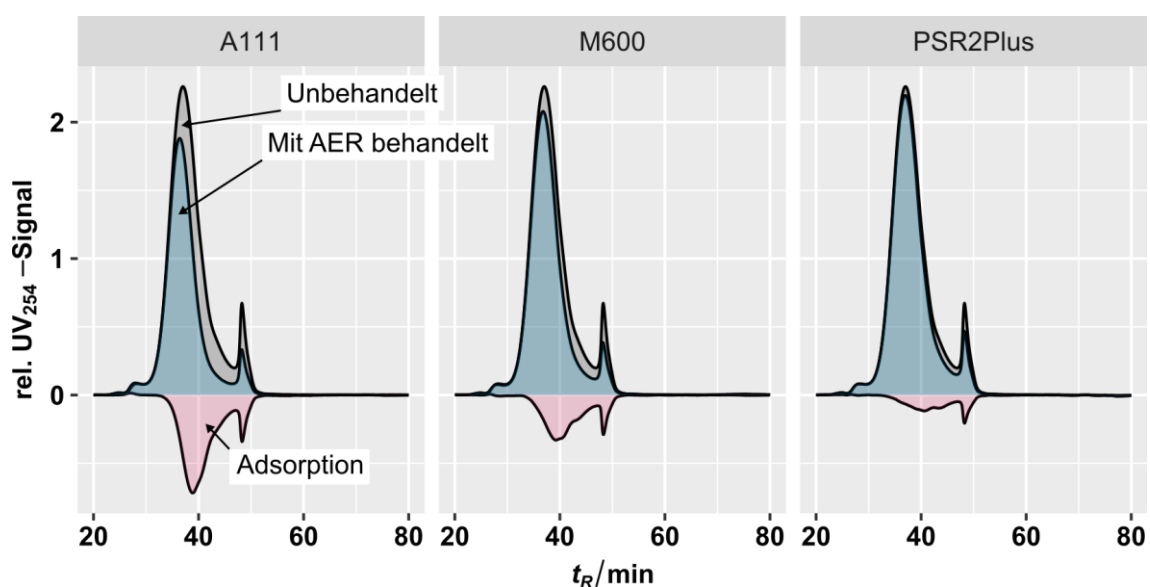
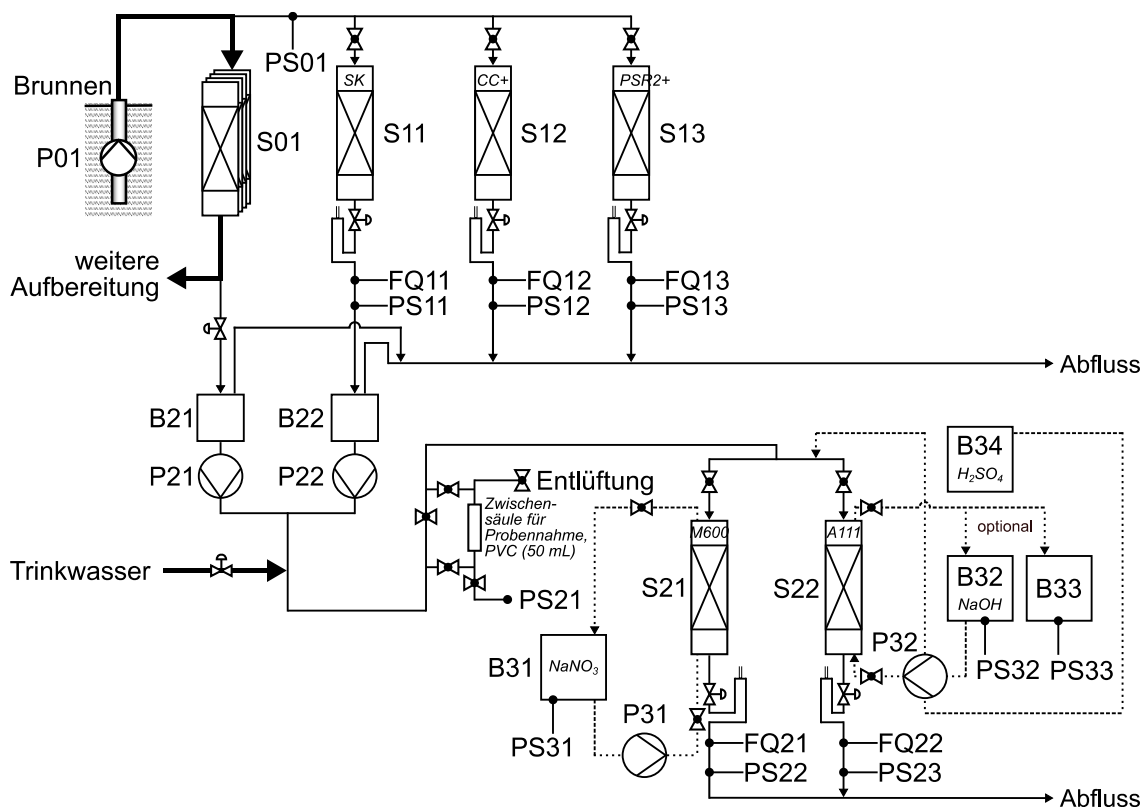


Abbildung A 10: Relatives UV₂₅₄-Signal des UV-Detektors in den Ansätzen mit unbehandelter Probe, den mit AER (A111, M600, PSR2Plus) behandelten Ansätzen und deren Differenz (Adsorption).

A.6 Ergänzungen zu Kapitel 6



Symbole (unbenannt):

- Kugelhahn
- Drossel, Nadelventil
- Leitung Pilotanlage
- Leitung Regeneration (temporär)
- Leitung Wasserwerk
- Schwanenhals mit Belüftung

Bezeichnungen:

- B Behälter
- FQ Flussmesser
- P Pumpe
- PS Probennahmestelle
- S Filtersäule

Nummerierung:

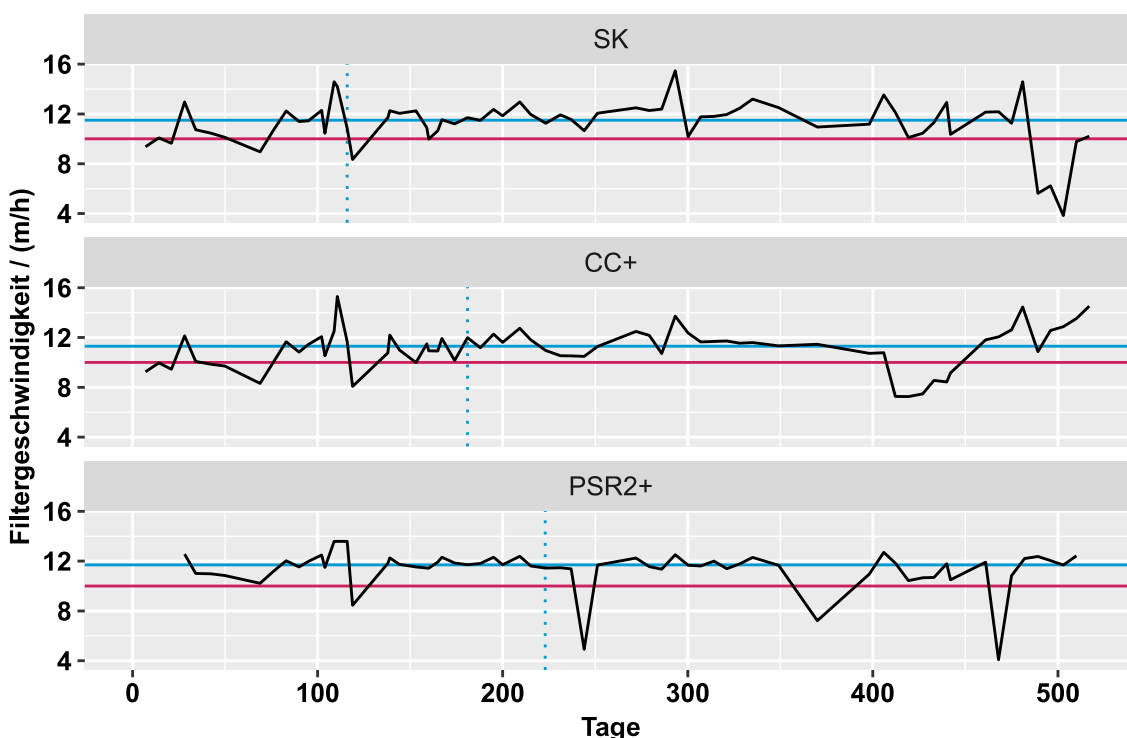
- 0 Wasserwerk
- 1 Filterstufe 1
- 2 Filterstufe 2
- 3 Regeneration

Liste mit Spezifizierungen der Bezeichnungen in Tabelle A 27.

Abbildung A 11: Detaillierteres Fließschema der Pilotanlage im Wasserwerk Raental.

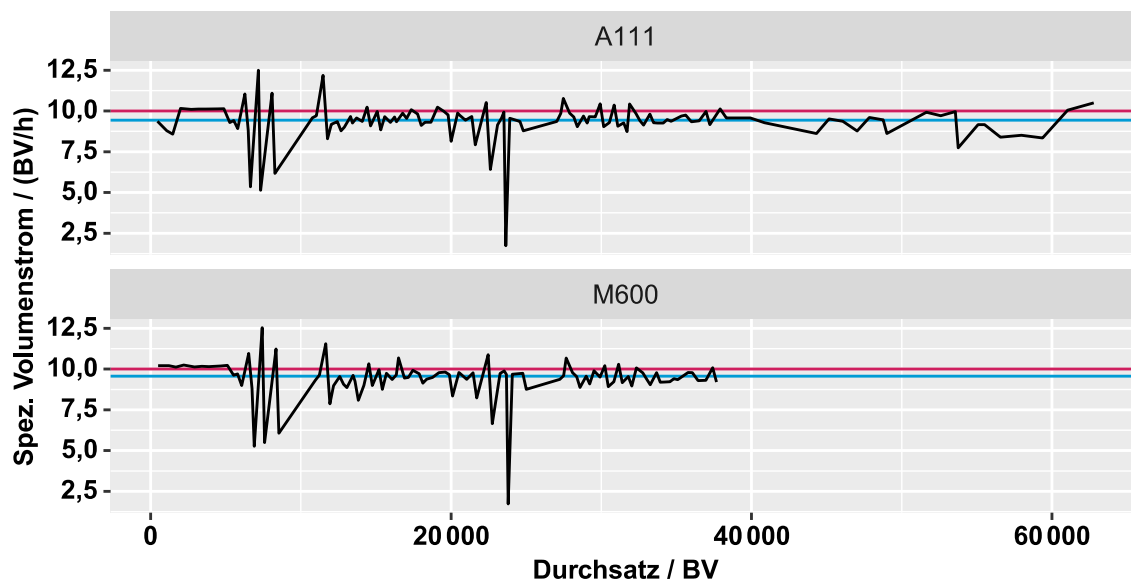
Tabelle A 27: Spezifizierung von Behältern, Flussmessern, Pumpen und Säulen in Pilotanlage (siehe Abbildung A 11).

Benennung	Spezifizierung
B21	Pumpenvorlagenbehälter für Ablauf von techn. GAC-Filter, mit Überlauf
B22	Pumpenvorlagenbehälter für SK-Ablauf, mit Überlauf
B31	PP-Container mit 1 M NaNO ₃ - oder 1 M NaCl-Regenerationslösung und Regenerat
B32	PP-Container mit 0,1–1 M NaOH-Regenerationslösung und Regenerat (bei zyklischer Regeneration)
B33	PP-Sammelbehälter für A111-Regenerat bei linearer (nicht zyklischer) Regeneration
B34	PP-Container mit 0,5 N H ₂ SO ₄ zur Neutralisation und Rekonditionierung von A111
FQ11–13	Hauswasserzähler senkrecht, 3/4 Zoll, 1 Zoll x 105mm, 150mm (Wassergeräte, Spaichingen)
FQ21, 22	Durchflussmesser FCH-m-POM-HD (B.I.O.-TECH, Vilshofen)
P01	Tauchkreislumpumpe mit IE5-Synchron-Reluktanzmotor
P21	Alldos-Dosierpumpe (Grundfos, Bjerringbro), Siemensmotor 1LF7063-4AJ99-ZX30
P22	Phase 2: Skala 2 (Grundfos, Bjerringbro), Phase 3: Alldos-Dosierpumpe (Grundfos, Bjerringbro), Siemensmotor 1LF7063-4AJ99-ZX30
P31	Alldos-Dosierpumpen (Grundfos, Bjerringbro) mit Siemensmotor 1LF7063-4AJ99-ZX30
P32	Alldos-Dosierpumpe (Grundfos, Bjerringbro), Siemensmotor 1LF7063-4AJ99-ZX30, um Flüssigkeit aus B32 oder B34 zu beziehen, wurde der Zulaufschlauch umgehängt. Zwischen jedem Wechsel der Behälter und nach jedem Einsatz wurden Pumpe und Schläuche mit Trinkwasser gespült.
S01	Technischer GAC-Filter im Wasserwerk
S11	Pilotfilter aus Polymethylmethacrylat mit SK (Aquasorb 6300), V _F = 131 L, d = 0,29 m, h = 1,99 m
S12	Pilotfilter aus PMMA mit CC+ (Hydraffin CC 8×30 plus), V _F = 135 L, d = 0,29 m, h = 2,04 m
S13	PVC-Pilotfilter mit PSR2Plus, V _F = 2 L, d = 0,05 m, h = 1 m
S21	PVC-Pilotfilter mit MonoPlus M600, V _F = 2 L, d = 0,05 m, h = 1 m
S22	PVC-Pilotfilter mit A111, V _F = 2 L, d = 0,05 m, h = 1 m



Rote horizontale Linie = Sollwert (10 m/h); blaue horizontale Linie = Median (SK = 11,3; CC+ = 11,1; PSR2+ = 11,4); blaue Vertikale Linien = Zeitpunkte, ab denen PFAS-20 > 100 ng/L.

Abbildung A 12: Filtergeschwindigkeit in den GAC-Filtern und PSR2Plus-Filter der Pilotanlage im Wasserwerk Rauental während des Versuchsverlaufs.



Rote horizontale Linie = Sollwert (10 BV/h); blaue horizontale Linie = Median (A111 = 9,44 BV/h; M600 = 9,57 BV/h).

Abbildung A 13: Spezifischer Volumenstrom in den AER-Säulen im Verlauf des Pilotversuchs im Wasserwerk Raental.

Tabelle A 28: Durchsätze und variierte Parameter bei der Regeneration der Säulen in Filterstufe 2 der Pilotanlage im Wasserwerk Raental.

Reg.-Nr.	Tage pro Zyklus	A111-Säule	M600-Säule
1	22	4878 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	5110 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
2	13	1615 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	1635 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
3	16	1865 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,01 M NaOH, zykl.	1878 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
4	19	2408 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	2344 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
5	21	2670 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	2636 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
6	21	2801 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	2747 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
7	19	2419 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	2420 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaNO ₃ , zykl.
8	37	4711 BV, 10 BV, 18 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	4769 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaCl, zykl.
9	35	3936 BV, 10 BV, 10 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	3958 BV, 10 BV, 5 BV/h, 1 M NaCl, zykl.
10	14	1752 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	
11	22	2662 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,01 M NaOH, zykl.	
12	41	5503 BV, 10 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, zykl.	
13	92	11669 BV, 20 BV, 5 BV/h, 0,1 M NaOH, lin.	
14	76	13891 BV, 30 BV, 2,5 BV/h, 1 M NaOH, lin.	

Zykl. = Regeneration, bei der das Regenerationsmittel für 24 h in Säule und Regenerationsmitteltank zirkuliert wurde, um die Kontaktzeit zu maximieren; lin. = klassische Regeneration, bei der Regenerationsmittel aus einem Vorratstank durch die Säule gepumpt wird und in einem separaten Tank aufgefangen wird.

Tabelle A 29: Durchsätze und Beladungen auf den Adsorbenzien der Filterstufe 1 bei Erreichen des PFAS-20-Grenzwerts.

Filter	BV	PFAA	q / ($\mu\text{g/g}$)	q / (g/m^3)	q / (nmol/g)	q / (nmol/m^3)
SK	12 000	PFBA	0,39	0,17	1,8	0,8
SK	12 000	PFPeA	2,46	1,09	9,3	4,2
SK	12 000	PFHxA	2,55	1,14	8,2	3,6
SK	12 000	PFHpA	1,11	0,49	3,1	1,4
SK	12 000	PFOA	5,27	2,34	12,8	5,7
SK	12 000	PFAS-20	11,8	5,2	35,1	15,6
CC+	17 700	PFBA	0,39	0,19	1,8	0,9
CC+	17 700	PFPeA	2,92	1,46	11,1	5,5
CC+	17 700	PFHxA	3,43	1,71	11,0	5,5
CC+	17 700	PFHpA	1,48	0,74	4,1	2,0
CC+	17 700	PFOA	6,86	3,43	16,6	8,3
CC+	17 700	PFAS-20	13,5	6,5	40,7	19,6
PSR2Plus	45 000	PFBA	0,44	0,30	2,0	1,4
PSR2Plus	45 000	PFPeA	4,64	3,20	17,6	12,2
PSR2Plus	45 000	PFHxA	6,15	4,24	19,6	13,6
PSR2Plus	45 000	PFHpA	2,60	1,79	7,1	4,9
PSR2Plus	45 000	PFOA	13,0	8,94	31,4	21,7
PSR2Plus	45 000	PFAS-20	26,8	18,5	77,8	53,7

Beladungen ermittelt durch Integration der Durchbruchskurve; Felder mit Summe PFAS-20 zur besseren Übersicht hervorgehoben.

Tabelle A 30: Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung nach der 14. Regeneration.

PFAA	M / (g/mol)	$\sum m_{Ad}$ / mg	$\sum m_{Des}$ / mg	m_{Ad-Res} / mg	q / (mmol/m^3)
PFBA	213	1,4	1,4	< 0,03	0,1
PFPeA	263	5,9	5,2	0,7	1,4
PFHxA	313	3,9	2,8	1,2	1,9
PFHpA	364	1,2	0,4	0,7	1,0
PFOA	413	3,7	0,7	3,0	3,7
PFAS-20	NA	16,1	10,5	5,6	8,1

m_{Ad} = adsorbierte Masse; m_{Des} = desorbierte Masse; $m_{Ad-Res} = \sum m_{Ad} - \sum m_{Des}$; $q = \frac{m_{Ad-Res}}{V_{AER} \cdot M}$ mit Schüttvolumen $V_{AER} = 0,002 \text{ m}^3$.

Tabelle A 31: Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung vor der 14. Regeneration.

PFAA	M / (g/mol)	$\sum m_{Ad}$ / mg	$\sum m_{Des}$ / mg	m_{Ad-Res} / mg	q / (mmol/m^3)
PFBA	213	1,4	1,3	0,1	0,3
PFPeA	263	5,9	3,9	2,0	3,8
PFHxA	313	3,9	2,3	1,7	2,7
PFHpA	364	1,2	0,3	0,8	1,2
PFOA	413	3,7	0,5	3,2	3,9
PFAS-20	NA	16,1	8,3	7,8	12,0

m_{Ad} = adsorbierte Masse; m_{Des} = desorbierte Masse; $m_{Ad-Res} = \sum m_{Ad} - \sum m_{Des}$; $q = \frac{m_{Ad-Res}}{V_{AER} \cdot M}$ mit Schüttvolumen $V_{AER} = 0,002 \text{ m}^3$.

Tabelle A 32: Ad- und desorbierte Gesamtmassen und resultierende PFAA-Beladungen auf A111-Schüttung vor der 13. Regeneration.

PFAA	<i>M</i> / (g/mol)	$\sum m_{Ad}$ / mg	$\sum m_{Des}$ / mg	$m_{Ad-Rest}$ / mg	<i>q</i> / (mmol/m ³)
PFBA	213	1,3	1,1	0,2	0,5
PFPeA	263	4,6	2,3	2,3	4,4
PFHxA	313	3,1	0,8	2,3	3,7
PFHpA	364	0,8	< 0,05	0,8	1,1
PFOA	413	2,7	< 0,05	2,6	3,3
PFAS-20	NA	12,5	4,3	8,2	12,9

m_{Ad} = adsorbierte Masse; m_{Des} = desorbierte Masse; $m_{Ad-Rest} = \sum m_{Ad} - \sum m_{Des}$; $q = \frac{m_{Ad-Rest}}{V_{AER} \cdot M}$ mit Schüttvolumen $V_{AER} = 0,002 \text{ m}^3$.

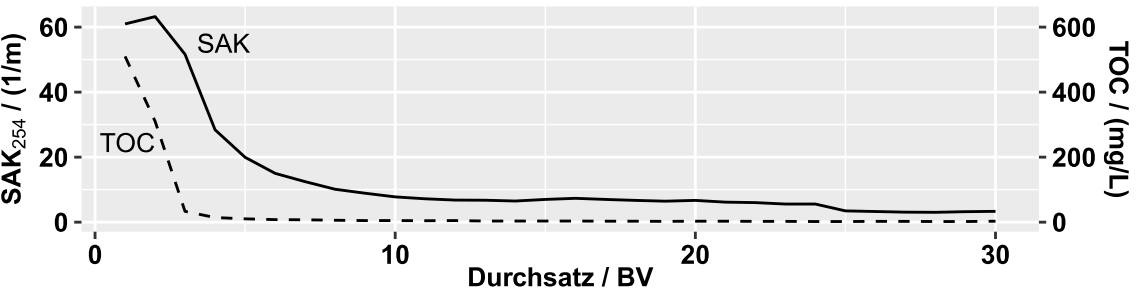
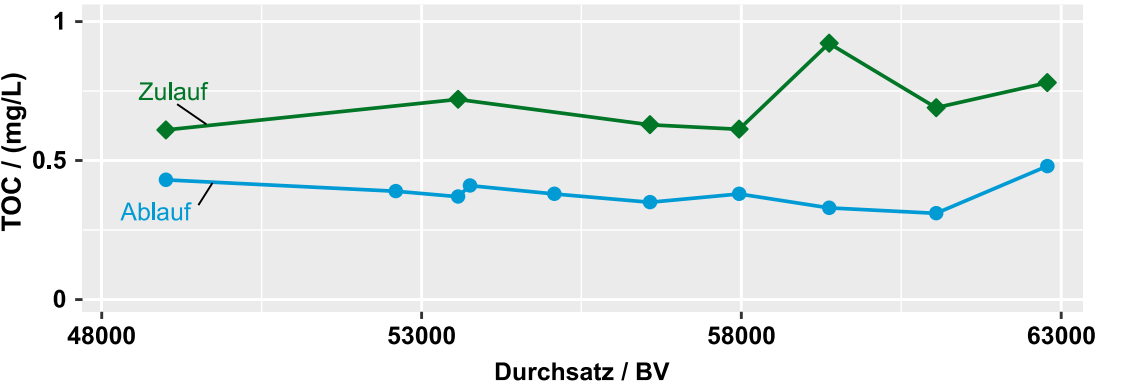


Abbildung A 14: Verlauf von SAK₂₅₄ und TOC während des vierzehnten Regenerationsvorgangs in der A111-Säule der Pilotanlage Rauental.



X-Achsenskala bezieht sich auf den Gesamtdurchsatz aller Zyklen

Abbildung A 15: TOC-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des A111-Filters der Pilotanlage im 14. Zyklus.

Ermittlung spezifischer Kosten für Regenerationschemikalien:

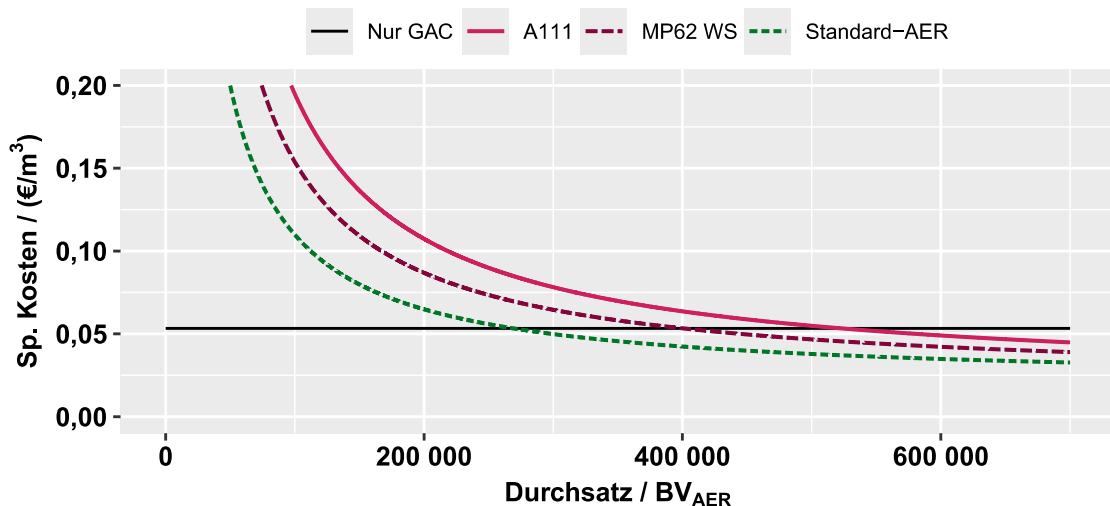
Die Kosten für Stammlösungen für NaOH und H₂SO₄ wurden vom Autor bei Wasserwerksbetreibern erfragt, die diese Chemikalien für verschiedene Prozesse verwenden. Als Rohstoff für die Lauge wurde von 50 %-iger NaOH-Lösung zu 0,4 €/kg ausgegangen (S. Wagner, Wasserwerk Zweckverband Seebachgebiet, E-Mail an den Autor, 4.3.2024). Bei einer Dichte von 1,53 kg/L (Carl Roth GmbH + Co. KG 2024) ergäben sich somit Rohstoffkosten von

612 €/m³. Des Weiteren wurde für NaOH von 30 BV 0,1 M NaOH-Lösung pro Regeneration ausgegangen. Um diese herzustellen werden $V_{NaOH} = 0,144$ BV 50 %-ige NaOH-Lösung benötigt. In Gleichung 6-6 eingesetzt, ergibt sich:

$$Sp.Kosten_{NaOH} = \frac{0,144 \text{ BV} \cdot 612 \text{ €/m}^3}{17\,000 \text{ BV}} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ €/m}^3 \quad (\text{A-12})$$

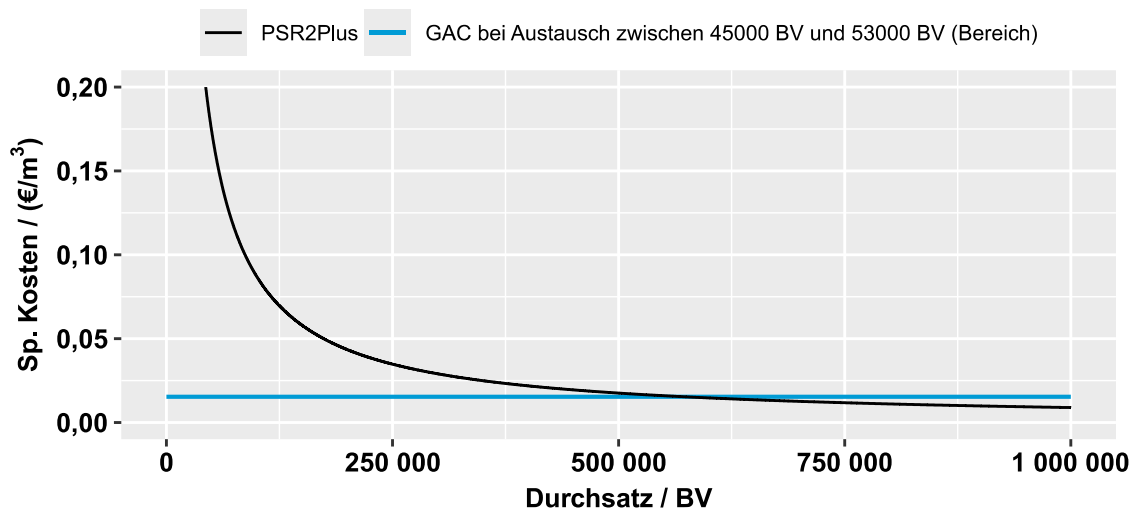
Für die Schwefelsäure wurde analog vorgegangen: Mit 96 %-iger H₂SO₄-Lösung zu einem Preis von 0,25 €/kg (M. Herrmann, Nordwasser, E-Mail an den Autor, 14.3.2024) mit $\rho_{H_2SO_4} = 1,8$ kg/L (Rausch 2025) als Rohstoff und benötigten 1,7 BV 0,25 M H₂SO₄-Lösung ergeben sich spezifische Kosten von:

$$Sp.Kosten_{H_2SO_4} = \frac{0,022 \text{ BV} \cdot 450 \text{ €/m}^3}{17\,000 \text{ BV}} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ €/m}^3 \quad (\text{A-13})$$



Angenommene Kosten: A111 = 17 500 €/m³; MP62 WS = 13 400 €/m³; Standard-AER = 9 000 €/m³

Abbildung A 16: Spezifische Aufbereitungskosten des Hybrid-Prozesses in Abhängigkeit der Materialkosten des AER in Filterstufe 2 (Szenarien 1, 4 und 5) verglichen mit den spezifischen Kosten von alleinstehender GAC-Filtration.



Angenommene Materialkosten: PSR2Plus = 8 700 €/m³; GAC = 747 €/m³

Abbildung A 17: Spezifische Kosten für PSR2Plus in Abhängigkeit des aufbereiteten Wasservolumens verglichen mit spezifischen Kosten für GAC in Filterstufe 1.

Abschätzung von PFCA-Durchbrüchen über Korrelation mit CF:

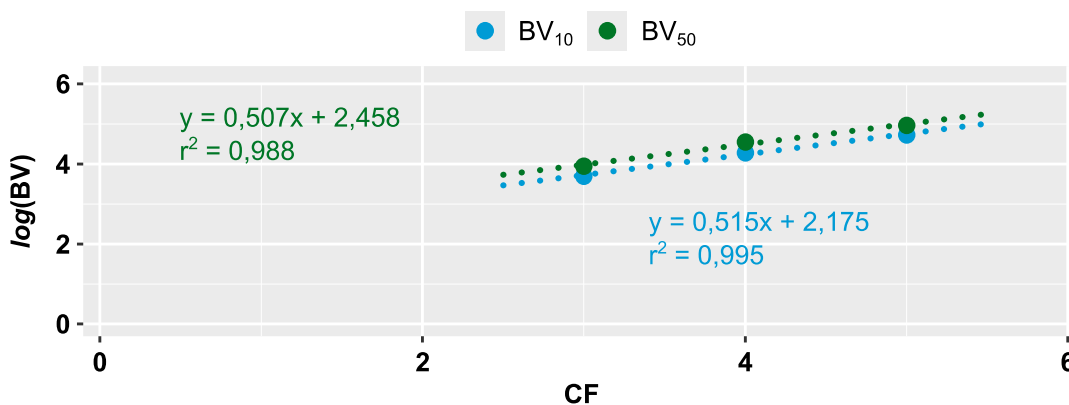


Abbildung A 18: Korrelation zwischen PFCA-Durchbrüchen (10 % und 50 %) und CF im PFCA-Molekül im PSR2Plus-Filter der Pilotanlage.

Gleichungen zur Approximation der Durchbrüche für PFHpA mit 6 CF und PFOA mit 7 CF:

$$BV_{10} = 10^{-0,515 \cdot CF + 2,175} \quad (\text{A-14})$$

$$BV_{50} = 10^{-0,507 \cdot CF + 2,458} \quad (\text{A-15})$$

A.7 Abkürzungen und Symbole

Allgemeine Begriffe:

*	Worterklärung ist im Glossar aufgeführt (bei Erstnennung im Text)
AER	Anionenaustauscherharz (engl. "anion exchange resin")
BG	Bestimmungsgrenze
BV	Bettvolumen
BV ₁₀	10 %-Durchbruch
BV ₅₀	50 %-Durchbruch
CC	GAC auf Kokosnussschalenbasis
CC+	Hochaktivierte GAC auf Kokosnussschalenbasis
CF	Anzahl perfluorierter Kohlenstoffatome im Molekül
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. "dissolved organic carbon")
EBC	Engl. „equivalent background concentration“
EBCT	Leerbettkontaktzeit (engl. „empty bed contact time“)
eq	Ladungsäquivalente
fB-Form	Freie-Base-Form eines schwach basischen AER
GAC	Granulierte Aktivkohle (engl. "granular activated carbon")
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
i	Bezogen auf die Komponente i
LCA	Lebenszyklusanalyse
LW	Trinkwasser-Leitwert
NOM	Natürliche organische Materie (engl. „natural organic matter“)
PA	Polyacrylamid
pK _s	Negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstanten K _s
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
R&I-Schema	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
RSSCT	Engl. „rapid small scale column test“
SK	Steinkohle bzw. GAC auf Steinkohlebasis
SPDFR	Oberflächen-Poren-Diffusionsflussverhältnis
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. "total organic carbon")
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
U	Umdrehung(en)

Analytische Methoden und Parameter:

HPLC-MS/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Tandemmassenspektrometrie
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
IS	Isotopenmarkierter interner Standard
LC-OCD	Engl. „Liquid chromatography-organic carbon detection“
RP	Umkehrphasenchromatographie (engl. „reversed phase“)
SAK ₂₅₄	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei Wellenlänge 254 nm
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
UV ₂₅₄	Ultraviolette Strahlung bei Wellenlänge 254 nm

Institutionen:

EFSA	Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
UBA	Umweltbundesamt

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen:

PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanz(en)
PFAS-20	Grenzwert „Summe PFAS-20“ von 100 ng/L aus der TrinkwV 2023
PFAS-4	Grenzwert „Summe PFAS-4“ von 20 ng/L aus der TrinkwV 2023
PFAA	Perfluoralkylsäure(n)
PFBA	Perfluorbutansäure (3 CF)
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure (4 CF)
PFCA	Perfluorcarbonsäure(n)
PFPeA	Perfluorpentansäure (4 CF)
PFPrA	Perfluorpropansäure (2 CF)
PFHxA	Perfluorhexansäure (5 CF)
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure (6 CF)
PFHpA	Perfluorheptansäure (6 CF)
PFOA	Perfluoroctansäure (7 CF)
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure (8 CF)
PFSA	Perfluorsulfonsäure(n)
TFAA	Trifluoressigsäure (1 CF)
TFMS	Trifluormethansulfonsäure (1 CF)

Statistische und mathematische Begriffe:

KI	Konfidenzintervall
MAD	Medianabweichung (engl. „median absolute deviation“)
NA	Nicht anwendbar/verfügbar
NLS	Engl. „Nonlinear Least-Squares“
r_{korr}^2	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß
RSD	Relative Standardabweichung

Allgemeine geometrische und physikalische Größen:

A	m ²	Fläche
d	m	Durchmesser
h	m	Höhe
m	g	Masse
P	-%	Anteil (engl. „proportion“) / Prozentsatz
r	m	Radius
T	K	Temperatur
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
v	m/s	Geschwindigkeit

Beladung, Adsorption, Konstanten:

K_F	$\frac{g^{1-n}}{g \cdot m^{3n}}$	Freundlich-Konstante
K_H	m ³ /g	Lineare Adsorptionskonstante (Henry-Koeffizient)
K_S	mol/m ³	Dissoziationskonstante einer Säure
Q	eq/m ³	Gesamtaustauschkapazität (maximal verfügbare Austauschäquivalente auf einem AER)
q	g/g	Beladung
q_{GG}	g/g	Beladung im Adsorptionsgleichgewicht
q_L	g/g	Beladung an der Partikeloberfläche im Gleichgewicht mit γ_L
q_M	g/g	Beladung im Partikelzentrum

Dimensionslose Parameter:

Bi	Biot-Zahl
Bi_P	Biot-Zahl bezogen auf die Porendiffusion
Bi_S	Biot-Zahl bezogen auf die Oberflächendiffusion
Bi_{Ges}	Biot-Zahl bezogen auf die gesamte interne Diffusion
n	Freundlich-Exponent
P_{Ad}	Adsorbierter Massenanteil
p_{Des}^{Batch}	Desorbierter Massenanteil im Schüttelversuch
$p_{Des}^{Säule}$	Desorbierter Massenanteil im Säulenversuch
P_{VV}	Verbrennungsverlust bei GAC-Reaktivierung
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
SG_P	Spezifische Dichte eines Partikels (engl. „specific gravity“)
Sh	Sherwood-Zahl
Sh_F	Sherwood-Zahl für Kugelschüttungen

Kosten- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung:

$Kosten_{Material}$	€	Anteilige Material- oder Rohstoffkosten
$Sp. Kosten$	€/m ³	Spezifische Aufbereitungskosten für einen Prozess
t_{krit}	s	Zeit, nach der $Sp. Kosten_{Hybrid} \leq Sp. Kosten_{GAC}^{Einzelbetrieb}$
V_{krit}	m ³	Durchsatz, nach dem $Sp. Kosten_{Hybrid} \leq Sp. Kosten_{GAC}^{Einzelbetrieb}$

Massen:

M	g/mol	Molare Masse
m_0	g	Ausgangsmasse im Batch-Versuch
m_{Ablauf}	g	Masse im Säulenablauf
m_{Ad}	g	Adsorbierte Masse im Batch-Versuch
$m_{Ad}^{Säule}$	g	Adsorbierte Masse im Säulenversuch
m_{Des}	g	Desorbierte Masse (im Regenerat gemessen)
m_{Zulauf}	g	Masse im Säulenzulauf

Stoffstrom- und Diffusionsgrößen:

D_L	m^2/s	Diffusionskoeffizient in der flüssigen Phase
D_P	m^2/s	Porendiffusionskoeffizient
D_S	m^2/s	Oberflächendiffusionskoeffizient in der festen Phase
J_L^{max}	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Maximale Stoffstromdichte im Flüssigkeitsfilm
J_S^{max}	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Maximale Stoffstromdichte im Adsorbens

Volumen- und Durchflussgrößen:

$V_{\text{Aufb.Austausch}}$	m^3	Aufbereitetes Volumen bis zum Adsorbens-Austausch
$V_{\text{Aufbereitet}}$	m^3	Aufbereitetes Volumen
$V_{\text{Aufb.Zyklus}}$	m^3	Aufbereitetes Volumen pro AER-Zyklus
V_{Abschlag}	m^3	Verbrauchtes Volumen, das kein aufbereitetes Wasser ist
V_B	BV	Durchsatz bis zum Filterdurchbruch
$V_{\text{Chemikalie}}$	m^3	Anteilig benötigtes Rohstoffvolumen pro Regeneration
V_F	m^3	Volumen der Filterschüttung
V_L	m^3	Flüssigkeitsvolumen im Behälter in Batch-Versuchen
V_{Reg}	m^3	Volumen des Regenerationsmittels
$V_{\text{stöch}}$	m^3	Volumen des stöchiometrischen Filterdurchbruchs
\dot{V}_{spez}	BV/h	Spezifischer Volumenstrom
v_F	m/s	Filtergeschwindigkeit

Griechische Symbole

β_L	m/s	Stoffübergangskoeffizient in der flüssigen Phase
γ	g/m ³	Massenkonzentration
γ_0	g/m ³	Anfangs- oder Zulaufkonzentration
γ_{GG}	g/m ³	Massenkonzentration im Adsorptionsgleichgewicht
γ_L	g/m ³	Konzentration in der freien Lösung
γ_S	g/m ³	Konzentration an der Grenze zur Partikeloberfläche
δ	m	Filmdicke des Flüssigkeitsfilms um ein Partikel
ε	-	Porosität
ε_F	-	Porosität der Filterschüttung
ε_P	-	Partikelporosität
η_L	kg/(m·s)	Dynamische Viskosität eines Fluids (z. B. von Wasser)
κ	S/cm	Elektrische Leitfähigkeit
μ	-%	Aufbereitungseffizienz bzw. Flüssig-Flüssig-Trennfaktor
ν_L	m ² /s	Kinematische Viskosität eines Fluids (z. B. von Wasser)
ρ	g/m ³	Dichte
ρ_F	g/m ³	Schüttdichte
ρ_L	g/m ³	Fluiddichte (z. B. von Wasser)
ρ_P	g/m ³	Reindichte des Partikels
τ_P	-	Partikeltortuosität („Labyrinth-Faktor“)

A.8 Glossar

Adsorbat

Atome oder Moleküle, die sich bei der Adsorption an einer festen Oberfläche (Adsorbens) angelagert haben

Adsorbens

Festkörper (Adsorptionsmittel), die Gase, Flüssigkeiten oder darin gelöste Stoffe an ihrer Oberfläche festhalten, d. h. adsorbieren, können

Adsorption

Anreicherung eines gelösten oder gasförmigen Stoffs (Adsorbat) an der Oberfläche einer kondensierten, meist festen, Phase (Adsorbens) (Gold 2019)

Adsorptionsgleichgewicht

Stabiler Zustand, der sich zwischen der Konzentration in der Lösung und der Beladung auf dem Adsorbens nach einer ausreichend langen Kontaktzeit einstellt

Adsorptiv

Substanz in der Fluidphase, die potenziell auf einer festen Oberfläche adsorbiert werden kann (vor der Adsorption)

Aliphatisch

Moleküle mit einem oder mehreren Kohlenwasserstoffresten, die nicht Teil eines aromatischen Rings sind

Amphiphilie

Chemische Eigenschaft einer Substanz, sowohl hydrophil (wasserliebend) als auch lipophil (fettliebend) zu sein und so zum Beispiel sowohl in polaren Lösungsmitteln als auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich ist

Beladung

Menge eines an ein Adsorbens adsorbierten Stoffes pro Masseneinheit oder Volumeneinheit des Adsorbens, manchmal auch als Festphasenkonzentration (engl. „solid phase concentration“) bezeichnet

Chaotrop

Strukturbrechend, die Wasserstoffbrücken störend, hydrophobe Wechselwirkungen schwächend und die Löslichkeit hydrophober Moleküle erhöhend

Chromatographieeffekt

Erhöhung der Ablaufkonzentration eines Stoffs beim Durchbruch in einem Filterbett über die Ausgangskonzentration hinaus aufgrund der Verdrängung adsorbierter Stoffanteile von Adsorptionsplätzen durch besser adsorbierbare Stoffe

Chromophorisch

Fähigkeit einer chemischen Struktur, Licht im sichtbaren oder UV-Bereich zu absorbieren und dadurch zur Farbgebung eines Moleküls beizutragen

Coion

Jedes Ion mit der gleichen Ladung wie ein anderes in einer Lösung oder einem anderen elektrochemischen System. Anorganische Coionen in Bezug auf die PFAA-Adsorption meint andere negativ geladene Anionen in der Lösung.

Desorption

Umkehrung der Adsorption, also die Abnahme der adsorbierten Substanzmenge

Durchbruchskurve

Veränderung der Konzentration eines adsorbierten Stoffes im Filterablauf in Relation zur ursprünglichen Zulaufkonzentration im zeitlichen Verlauf bzw. mit steigendem Durchsatz. Sie beginnt mit dem ersten messbaren Punkt im Ablauf und endet, wenn die Ablaufkonzentration die Zulaufkonzentration erreicht.

EBCT

Die Leerbettkontaktzeit, also die Zeit, die das Wasser theoretisch im Filter verbleibt, abhängig von Filtervolumen und Durchflussrate

Fouling

Siehe „organisches Fouling“

Gegenion

Jedes Ion mit der entgegengesetzten Ladung wie ein anderes in einer Lösung oder einem anderen elektrochemischen System. Gegenionen in der Austauschphase haben entgegengesetzte Ladung zu den funktionellen AER-Gruppen, können daran adsorbieren und durch andere Gegenionen ersetzt werden.

Gleichgewicht

Siehe „Adsorptionsgleichgewicht“

Hemi-Micelle

Übergangszustand zwischen einzelmolekularer Adsorption und vollständiger Micellenbildung bestehend aus teilweise aggregierten Tensidmolekülen auf einer

Oberfläche, die sich mit ihren hydrophoben Ketten an die Oberfläche anlagern, während die hydrophilen Kopfgruppen ins Wasser ragen

Hydratisiert

Siehe Solvatisierung

Hydrophil

Stark mit Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln interagierend, eine hohe Lösungstendenz in Wasser habend (Gold 2019)

Hydrophob

Stoffeigenschaft, Wasser abzuweisen oder sich nicht mit Wasser zu vermischen

Hydrophobe Wechselwirkungen

Die Tendenz von Kohlenwasserstoffen oder hydrophoben Gruppen in gelösten Molekülen, in wässrigen Medien intermolekulare Aggregate zu bilden oder intramolekular zu interagieren (scheinbare Abstoßung zwischen Wasser und Kohlenwasserstoffen). Das Phänomen beruht auf der Beeinflussung der Wasser-Wasser-Wechselwirkungen durch hydrophobe Gruppen (Gold 2019).

Isotherme

Der Verlauf der Gleichgewichtsbeladung einer Komponente als Funktion ihrer Gleichgewichtskonzentration bei konstanter Temperatur

Isotrop

Die gleichen Eigenschaften und gleiches Verhalten in alle Richtungen zeigend

Kurzkettig

Perfluorcarbonsäuren mit < 7 CF und Perfluorsulfonsäuren mit < 6 CF

Langkettig

Perfluorcarbonsäuren mit ≥ 7 CF und Perfluorsulfonsäuren mit ≥ 6 CF

Lyotrop

Fähigkeit von Ionen, die Struktur von Wasser und damit die Löslichkeit und Stabilität gelöster Moleküle zu beeinflussen

Micelle

In sich geschlossenes, kugelförmiges Aggregat aus oberflächenaktiven Molekülen (Tensiden), das sich in wässrigen Lösungen bei ausreichend hoher Konzentration bilden kann (Hydrophiler Kopf zeigt nach außen, hydrophobe Alkylketten nach innen)

Organisches Fouling

Irreversible Adsorption von organischer Materie an ein AER, die die Adsorptionskapazität für Spurenstoffe dauerhaft beeinträchtigen kann (Sengupta 2017)

Polizeifilter

Nachgeschalteter Filter als zusätzliche Sicherheitsstufe, um sicherzustellen, dass unerwünschte Stoffe nicht ins Endwasser oder in die Umwelt gelangen

Regeneration

Wiederherstellung der Adsorptionskapazität eines Adsorbens, z. B. durch Desorption von Adsorbaten mithilfe eines Regenerationsmittels

Selektivität

Präferenz eines AER für bestimmte Anionen

Sterisch

Die räumliche Anordnung von Atomen in Molekülen betreffend

Solvatisierung

Lösungsvorgang einer Substanz in einem Lösungsmittel, auch als Solvation und in Wasser als Hydratation bezeichnet

Spurenstoff

Substanz, deren Konzentration verglichen mit der Summe aller Adsorptive in der Lösung und der Gesamtkapazität des AER sehr gering ist

Terminale Abbauprodukte

Unter normalen Umweltbedingungen im Wesentlichen nicht abbaubar, sodass keine weiteren Abbauprodukte aus ihnen gebildet werden

Trinkwasserressource

Natürliche Vorkommen von Wasser, die für die menschliche Nutzung als Trinkwasser geeignet sind. Diese Ressourcen umfassen Grundwasser, Oberflächenwasser wie Flüsse, Seen und Quellen, sowie Regenwasser, das gesammelt und aufbereitet werden kann

Typ I

Stark basische funktionelle AER-Gruppe mit *N*-trimethylammonium ($-[N(CH_3)_3]^+$)

Typ II

Stark basische funktionelle AER-Gruppe, die *N*-dimethylethanolammonium enthält ($-[N(CH_3)_2C_2H_4OH]^+$)

Ultra-kurzkettig

Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren mit < 3 CF