

PFAS-ENTFERNUNG BEI DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

DVGW-Bezirksgruppen BW, Winterprogramm 23/24

Dr. Marcel Riegel

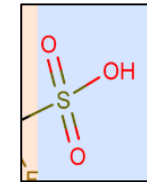
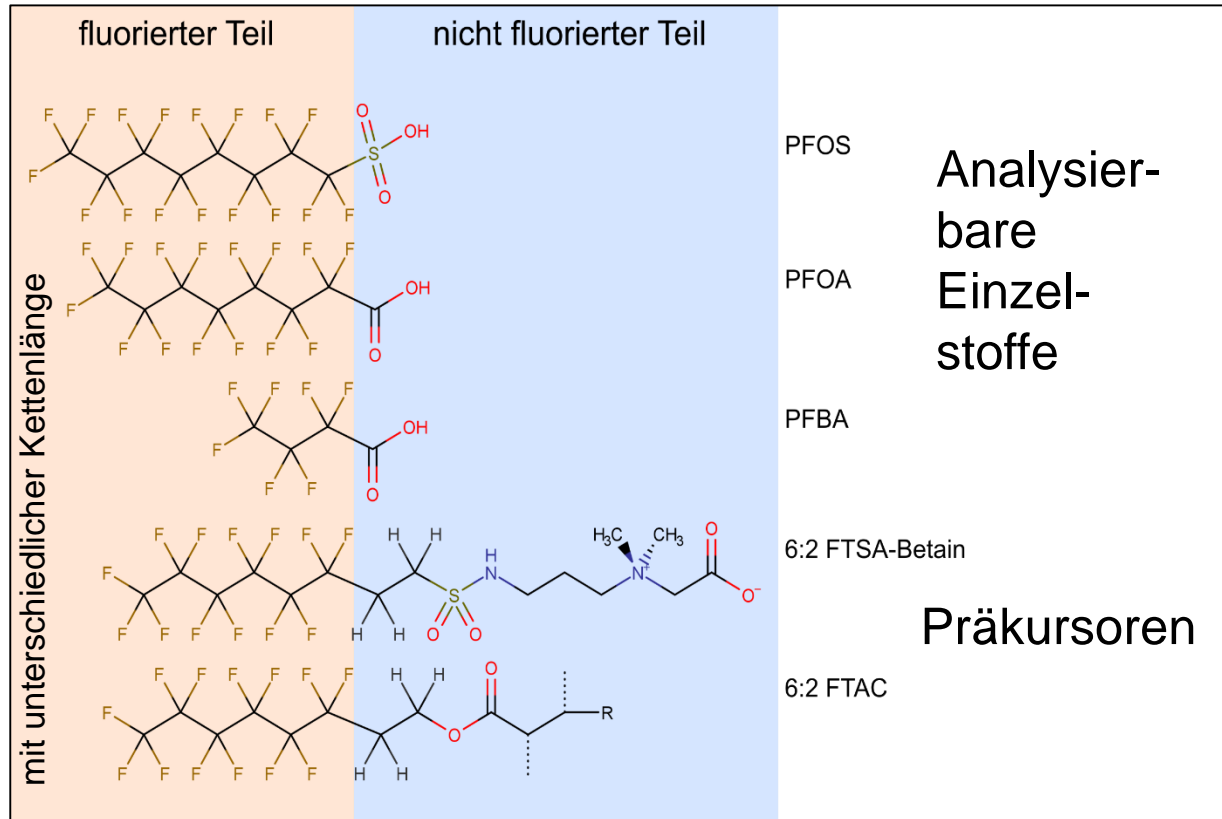


TrinkwV von 20.06.2023

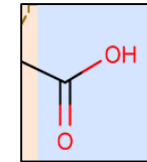
Parameter	Grenzwert* mg/l	Bemerkungen
Summe PFAS-20	0,000 10	<p>Summe der folgenden nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten Stoffe: Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA), Perfluordecansäure (PFDA), Perfluorundecansäure (PFUnDA), Perfluordodecansäure (PFDoDA), Perfluortridecansäure (PFTrDA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS), Perfluoroctansulfonsäure (PFOS), Perfluoronansulfonsäure (PFNS), Perfluordecansulfonsäure (PFDS), Perfluorundecansulfonsäure (PFUnDS), Perfluordodecansulfonsäure (PFDoDS) und Perfluortridecansulfonsäure (PFTrDS).</p> <p>Messwerte für die Einzelsubstanz, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Untersuchungsverfahrens liegen, werden bei der Summenbildung nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen der zur Summenbildung herangezogenen PFAS sind einzeln auszuweisen.</p> <p>Der Grenzwert gilt ab dem 12. Januar 2026.</p>
Summe PFAS-4	0,000 020	<p>Summe der folgenden nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten Stoffe: Perfluoroctansäure (PFOA), Perfluorononansäure (PFNA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) und Perfluoroctansulfonsäure (PFOS).</p> <p>Messwerte für die Einzelsubstanz, die unterhalb der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Untersuchungsverfahrens liegen, werden bei der Summenbildung nicht berücksichtigt. Die Konzentrationen der zur Summenbildung herangezogenen PFAS sind einzeln auszuweisen.</p> <p>Der Grenzwert gilt ab dem 12. Januar 2028.</p>

PFAS: PER- (& POLY)FLUORIETE ALKYLVERBINDUNGEN

- > 5000 Substanzen



Sulfonsäuren



Carbonsäuren

Analysierbare Einzelstoffe

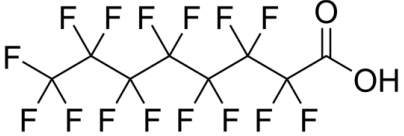

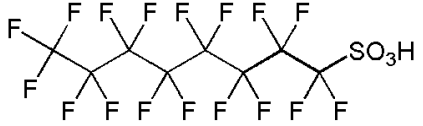

Präkursoren

Präkursoren können in der Natur zur fluorierten Sulfon- oder Carbonsäuren abgebaut werden

PFAS – GRENZWERTE

Σ 20 PFAS:
0,1 µg/L

- 10 perfluorierte Carbonsäuren + 10 perfluorierte Sulfonsäuren
- Jeweils mit Kettenlängen von C-4 bis C-13


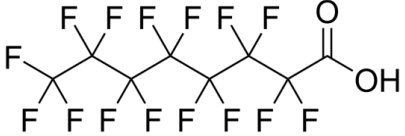

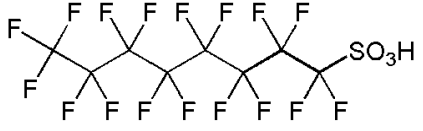
<p>Carbonsäuren</p> 	PF <u>B</u> A	 <p>kurzkettig</p> <p>lk</p> <p>langk.</p>
	PF <u>P</u> eA	
	PF <u>H</u> _x A	
	PF <u>H</u> _p A	
	PF <u>O</u> A	
	PF <u>N</u> A	
<p>Sulfonsäuren</p> 	PF <u>B</u> S	 <p>kurzk.</p> <p>langk.</p>
	PF <u>P</u> eS	
	PF <u>H</u> _x S	
	PF <u>H</u> _p S	
	PF <u>O</u> S	

B	Butan	C-4
Pe	Pentan	C-5
Hx	Hexan	C-6
Hp	Heptan	C-7
O	Oktan	C-8
N	Nona	C-9

PFAS – GRENZWERTE / BEURTEILUNG

Σ 20 PFAS:
0,1 µg/L

LW | GOW, µg/L

Carbonsäuren		 lk kurzketig	LW	GOW
	PF <u>B</u> A		10	-
	PF <u>Pe</u> A		-	3
	PF <u>Hx</u> A		6	-
	PF <u>Hp</u> A		-	0,3
	PF <u>O</u> A		0,1	-
	PF <u>N</u> A		0,06	-
	Sulfonsäuren		 langk. kurzk.	LW
	PF <u>B</u> S	6		-
	PF <u>Pe</u> S	-		-
	PF <u>Hx</u> S	0,1		-
	PF <u>Hp</u> S	-		0,3
	PF <u>O</u> S	0,1		-

B	Butan	C-4
Pe	Pentan	C-5
Hx	Hexan	C-6
Hp	Heptan	C-7
O	Oktan	C-8
N	Nona	C-9

PFAS-GRENZWERTE IM VERGLEICH ZUR ALTEN TRINKWASSERBEURTEILUNG

∑ 20 PFAS:

- Beim Vorhandensein von kurzkettigen PFAS
 - ⇒ Sehr starke Verschärfung der Reinheitsanforderung des Trinkwassers

- ⇒ Verschärfung der Trinkwasseraufbereitung

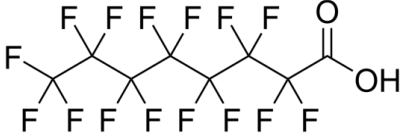

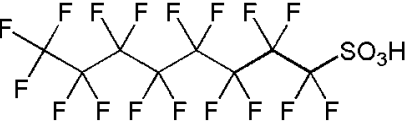

PFAS – GRENZWERTE / BEURTEILUNG

Σ 20 PFAS:
0,1 µg/L

Σ 4 PFAS:
0,02 µg/L (20 ng/L)

B Butan C-4
Pe Pentan C-5
Hx Hexan C-6
Hp Heptan C-7
O Oktan C-8
N Nona C-9

LW | GOW, µg/L

Carbonsäuren			LW	GOW
	PF <u>B</u> A		10	-
	PF <u>P</u> eA		-	3
	PF <u>H</u> xA		6	-
	PF <u>H</u> pA		-	0,3
	PF <u>Q</u> A		0,1	-
	PF <u>N</u> A		0,06	-
Sulfonsäuren			LW	GOW
	PF <u>B</u> S		6	-
	PF <u>P</u> eS		-	-
	PF <u>H</u> xS		0,1	-
	PF <u>H</u> pS		-	0,3
	PF <u>Q</u> S		0,1	-

PFAS-GRENZWERTE IM VERGLEICH ZUR ALTEN TRINKWASSERBEURTEILUNG

∑ 4 PFAS:

- ⇒ Verschärfung der Reinheitsanforderung des Trinkwassers
- Grenzwert von 20 ng/L: sehr niedrige Konzentration

⇒ Verschärfung der Trinkwasseraufbereitung

ABLEITUNG DES Σ 4 PFAS-GRENZWERTES

- EFSA: Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit
- Maximale Aufnahmemenge von PFHxS, PFOS, PFOA, PFNA: 4,4 ng/(kg Woche)
 - 70 kg Körpermasse, 2 L/d Trinkwasseraufnahme, 10 % zulässiger Anteil über das Trinkwasser
- ⇒ Schwellenwert für Trinkwasser: 2,2 ng/L (0,0022 µg/L)
- ⇒ Umsetzung in Deutschland: Summengrenzwert 20 ng/L (f = 10)
- ⇒ Weitere Verringerung wird angestrebt
- ⇒ Unsicherheit beim Neubau von Aufbereitungsanlagen

PFAS-ENTFERNUNG DURCH AUFBEREITUNG

Unwirksame Verfahren:

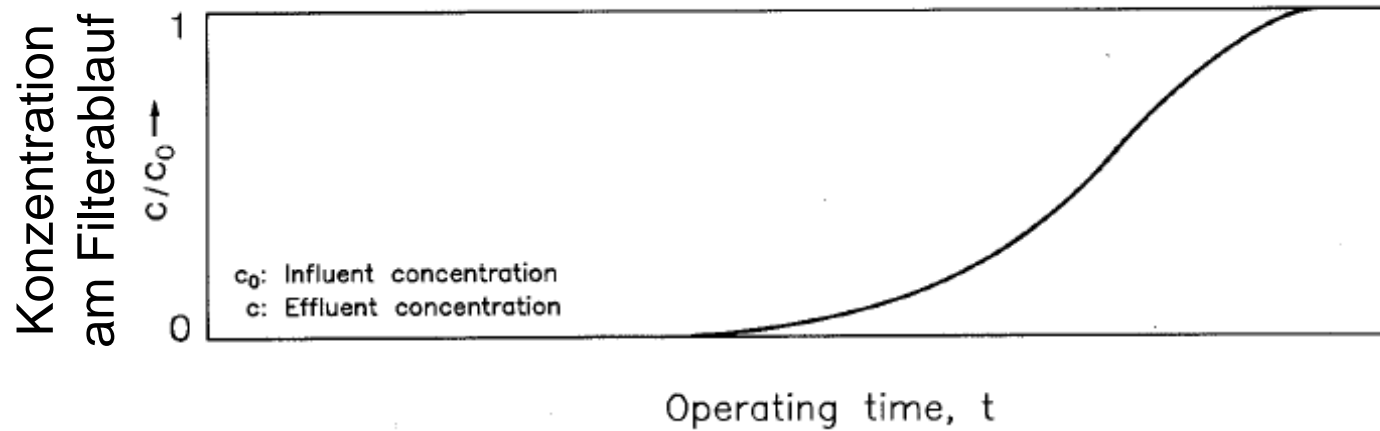
- Uferpassage
- Belüftung
- Flockung
- Enteisung
- Ultrafiltration
- Oxidation (O_3 , $KMnO_4$)
- Desinfektion (Cl_2 , UV)

Wirksame Verfahren:

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

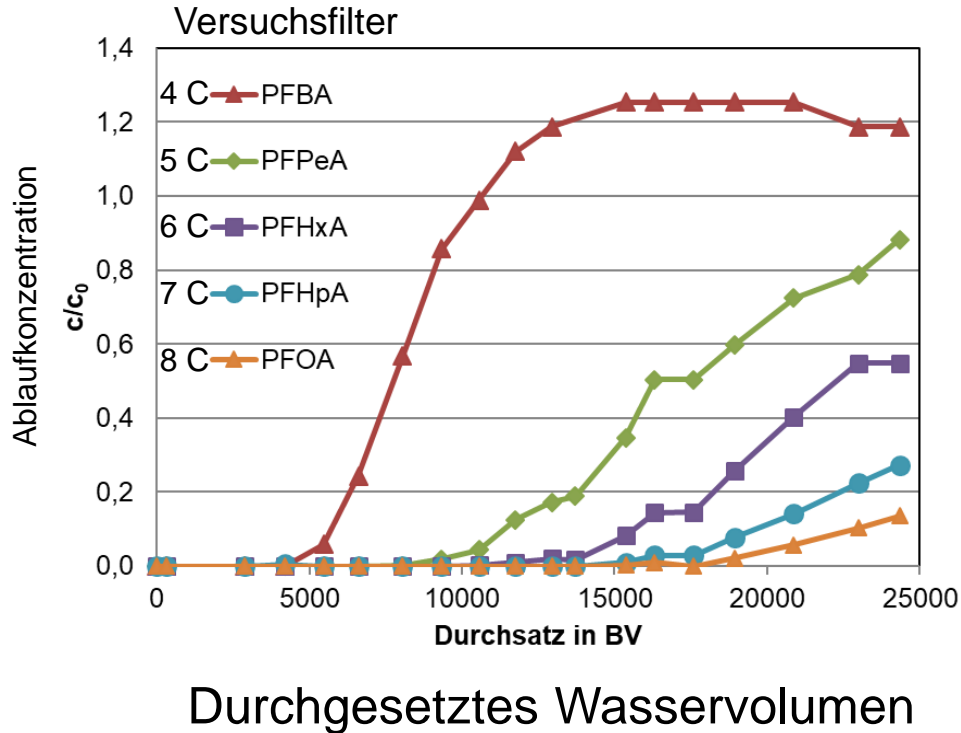
AKTIVKOHLEFILTRATION

- Rückhalteverhalten einer jeden Substanz = Durchbruchskurve



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

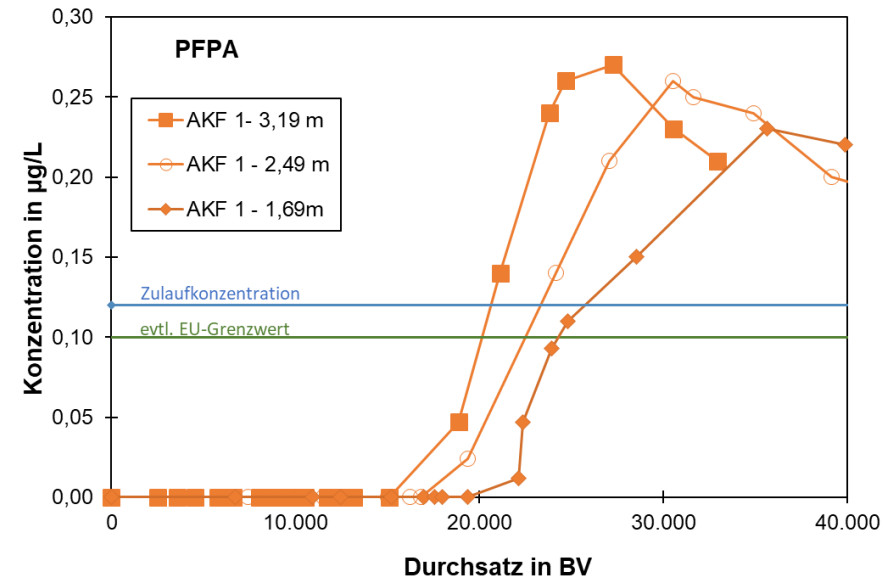
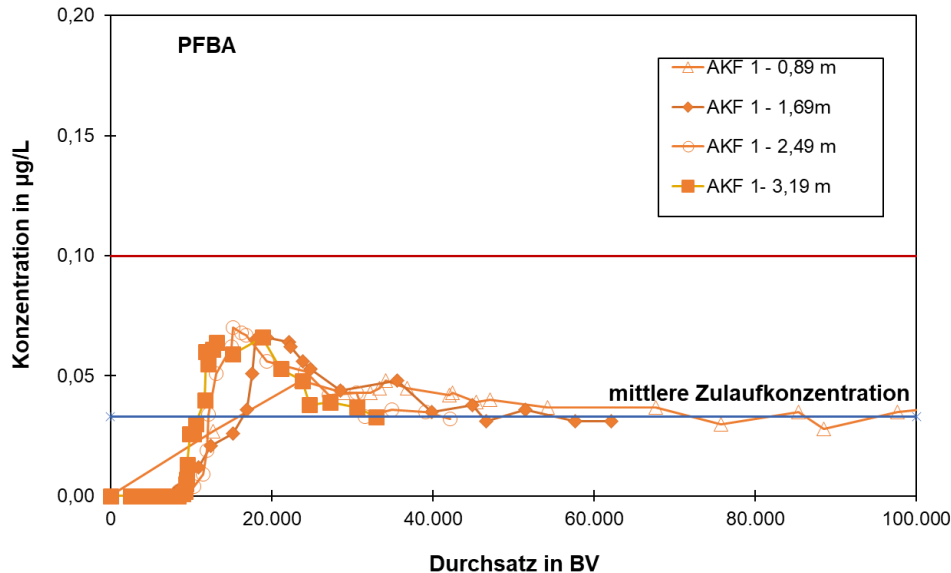
PFAS: UNTERSCHIEDLICH GUT ADSORBIERBAR



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

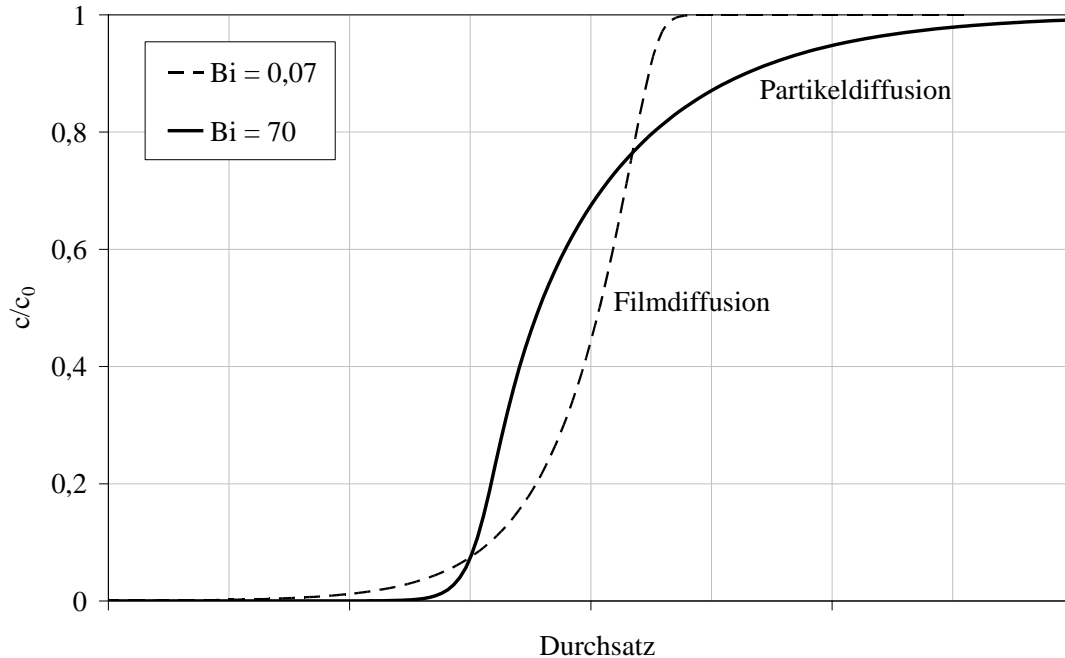
PROBLEM BEI KURZKETTIGEN PFAS

- Kurzkettige PFAS wie PFBA (C-4) und PFPeA (C-5) können nur über kurze Laufzeiten entfernt werden
- **Chromatographie-Effekt** bei kurzkettigen PFAS kann GW-Überschreitung beschleunigen



PROBLEM DER NIEDRIGEN GRENZWERTE

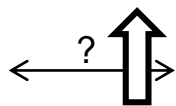
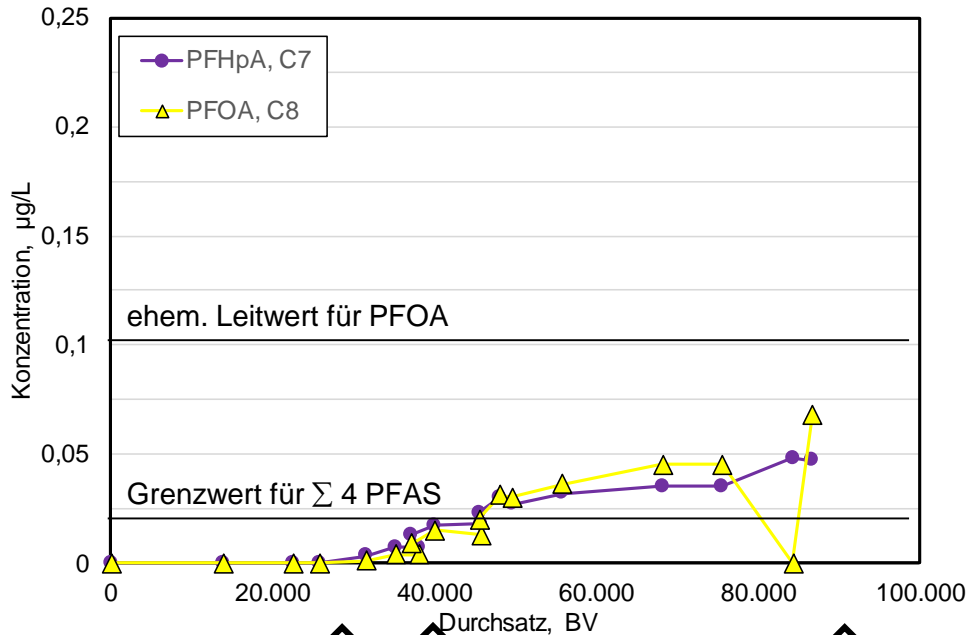
Σ 4 PFAS von 20 ng/L



Bei niedrigen Konzentrationen ist die Filmdiffusion „geschwindigkeitsbestimmend“
⇒ langsamer Anstieg der Konzentrationen zu frühen Zeitpunkten

PROBLEM DER NIEDRIGEN GRENZWERTE

Σ 4 PFAS von 20 ng/L



Wechselzeitpunkt je Grenzwert

- PFOA ist eine gut adsorbierbare Substanz
- Trotzdem „schleichender“ Durchbruch
- Niedriger Grenzwert verringert die Laufzeit deutlich

Spannungsfeld:
CO₂-Neutralität vs.
niedrige Grenzwerte

PFAS-AUFBEREITUNG MIT AKTIVKOHLE

- Die Aufbereitung mit Aktivkohle kann, je nach PFAS-Belastungssituation (Art der PFAS, deren Konzentration), schwierig bzw. teuer sein.
- ABER: man muss ja was tun

MATERIALAUSWAHL

- Welche Aktivkohle ist für den spezifischen Einsatz am besten geeignet?
 - Wassermatrix
 - PFAS-Belastung
- Problematik der *schnellen* Materialbewertung
- Schnellfilter-Teststand
- Versuchsdauer: 6 – 10 Wochen
- Vergleichende (PFAS)-Durchbrüche (aber keine Ableitung von Laufzeiten)



PILOTIERUNG VON NEUEN AKTIVKOHLEANLAGEN

- Betrieb bei realen (Rohmischwasser-) Bedingungen
- Ermittlung der Laufzeit hinsichtlich
 - $\sum 20 \text{ PFAS} = 0,1 \mu\text{g/L}$
 - $\sum 4 \text{ PFAS} = 0,02 \mu\text{g/L}$
 - $\sum 4 \text{ PFAS} = 0,002 \mu\text{g/L}$
- Abschätzung der Betriebsmittelkosten
- Parallelbetrieb von 2 Aktivkohlen (Frischkohle, Reaktivat, nachwachsende Rohstoffe)
- Versuchszeit: 6 – 12 Monate



AKTIVKOHLEMANAGEMENT ZUR EINHALTUNG NEUER PFAS-GRENZWERTE

- Rohwassermanagement
- Bei Parallelbetrieb von mehreren Filtern:
 - Versetzter Wechselzeitpunkt der einzelnen Filter
 - Auch abhängig von geforderter Reaktivierungsmenge
- Analytisches Überwachungsprogramm

ADSORPTIVE PFAS-ENTFERNUNG

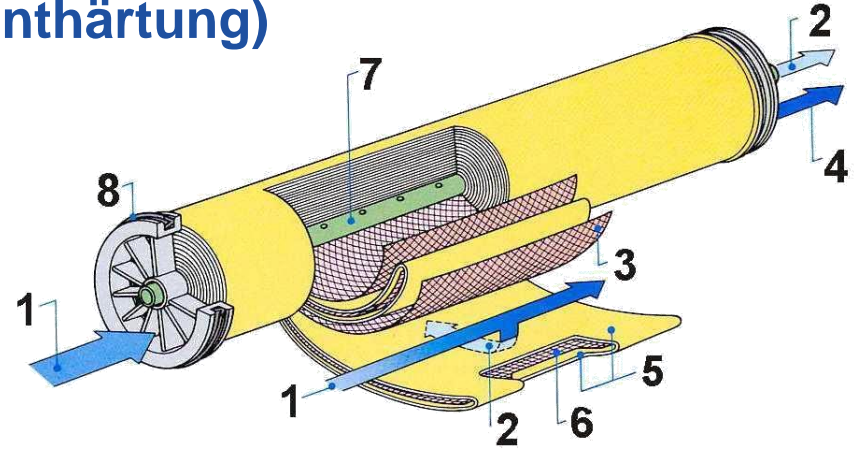
Wirksame Verfahren:

- Adsorption
 - Aktivkohle
 - (Ionenaustausch)
 - (Modifizierte Tonerde)
- Höhere Kapazitäten für (viele) PFAS
- Schnellere Kinetik \Rightarrow kleinere Filterkessel \Rightarrow geringere Baukosten
- Preis
 - Ionenaustauscher: teurer als AK
 - Mod. Tonerde: wie AK
- Nicht auf der § 20 Liste geführt
- Erweiterte Wirksamkeitsprüfungen geplant
- Verfügbare Produkte voraussichtlich in 1 bis 2 Jahren

AUFBEREITUNG MIT DICHTEN MEMBRANEN

Eigentlicher Zweck: Entsalzung (Enthärtung)

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

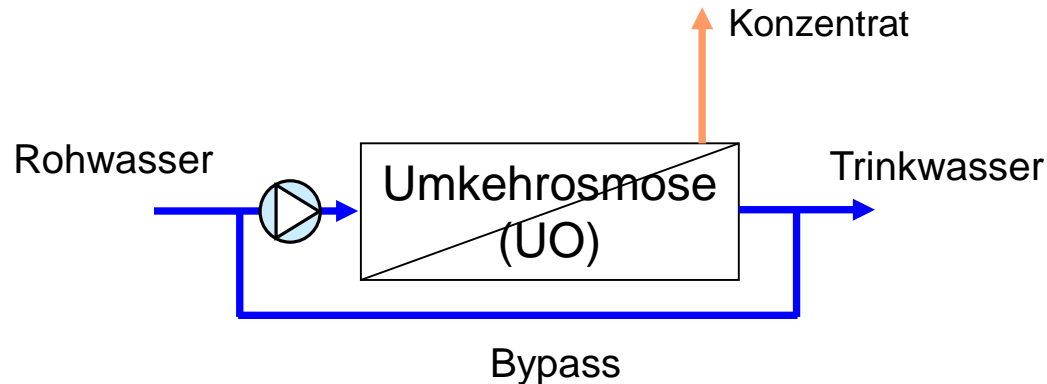


Quelle: Toray

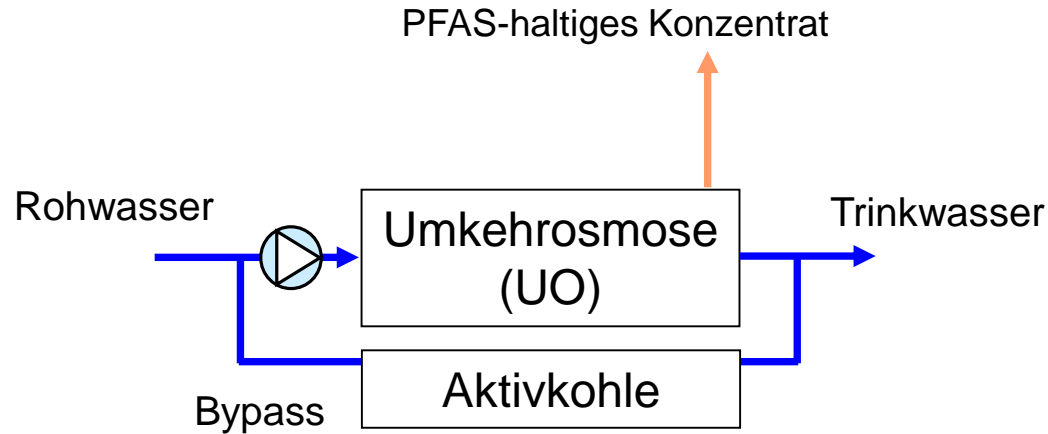


PFAS-ENTFERNUNG MIT DICHTEN MEMBRANEN

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

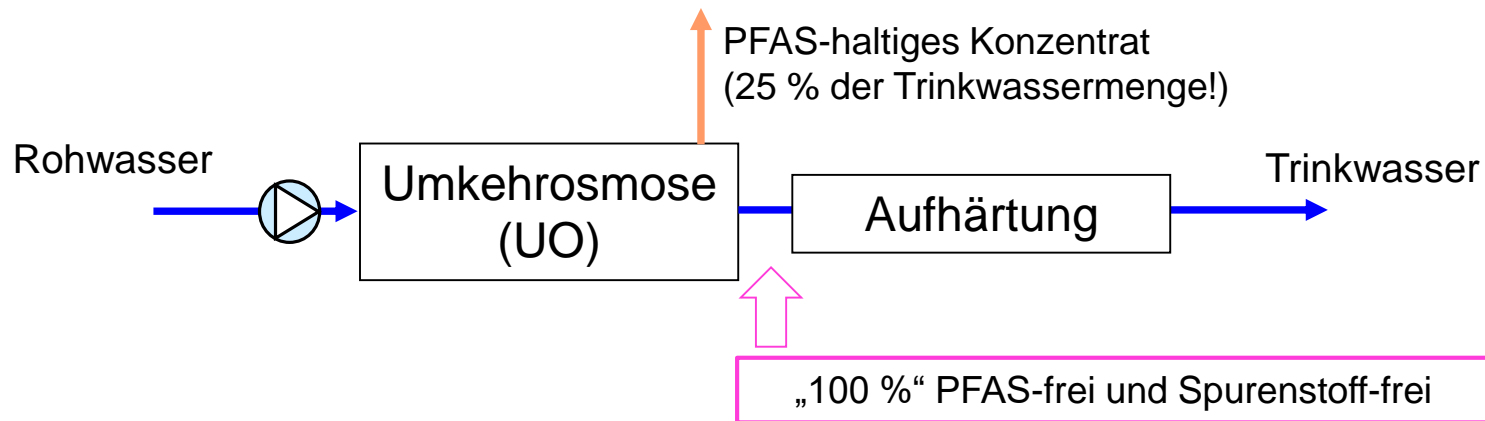


ERHÖHUNG DER ENTFERNUNGSRATE



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

ALTERNATIVE: VOLLSTROMBEHANDLUNG



- Erheblicher Zusatzwasserbedarf:

- Wasserrechte ausreichend?
- Kontraproduktiv: Wasserknappheit wegen Klimawandel



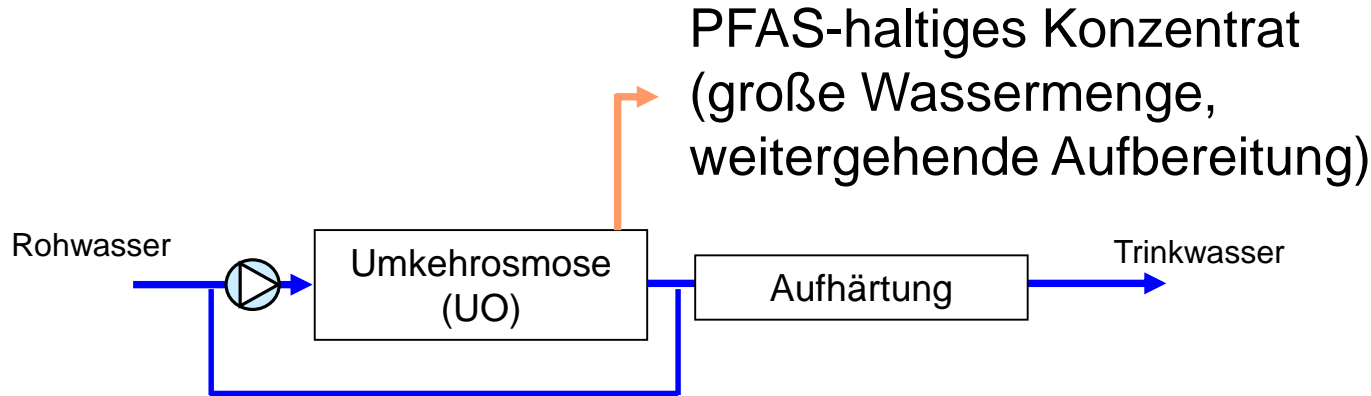
- Energie- und kostenintensiv

- Zunächst Entfernung aller Salze, dann Hinzugabe von Salzen



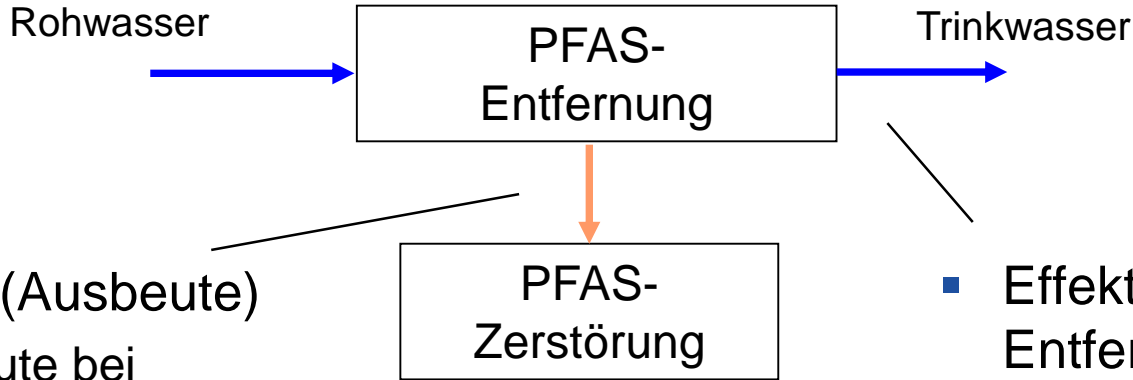
- Entfernung aller natürlicher Bestandteile des Wassers (synthetisches Wasser)

PROBLEM DER KONZENTRATENTSORGUNG



- Einleitung von PFAS-haltigen Konzentraten wird von den Umweltbehörden immer kritischer gesehen
- Teilweise wird Behandlung (mit Aktivkohle) gefordert
- Im AK-Filter: Verbackungsgefahr

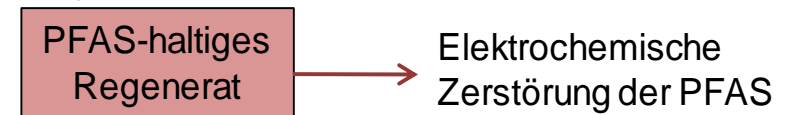
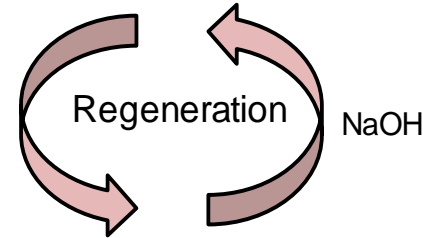
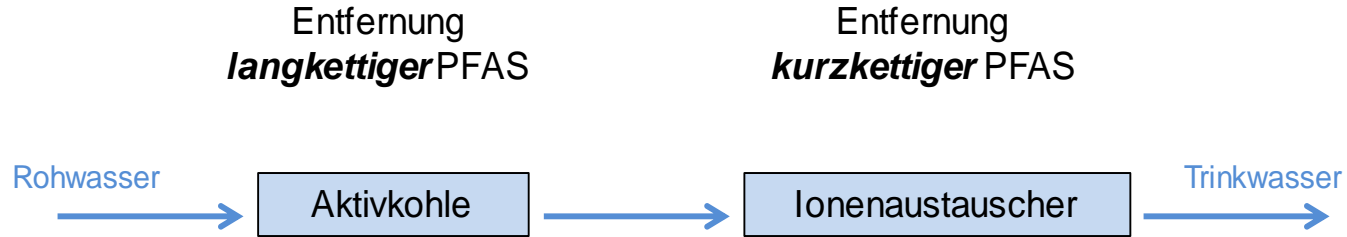
GENERELLE BETRACHTUNG DER PFAS-ENTFERNUNG (FÜR ZUKÜNFTIGE ANSÄTZE)



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

- Effektivität der PFAS-Entfernung
 - Trinkwasserqualität, wie viel PFAS verbleiben im Trinkwasser
- Ort der Zerstörung
 - Im Wasserwerk
 - Extern von Anbietern

IDEE VERFAHRENSKONZEPT / ZeroPM



- Laufzeitverlängerung der AK
- Mehrfachverwendung des IEX
⇒ Verringerung der Materialkosten
- EA einer chlorid-freien Lösung
⇒ Vermeidung von toxischen Nebenprodukten

IEX... Ionenaustauscher
EA... Elektrochemischer Abbau

FAZIT AUFBEREITUNG: Σ 20 PFAS < 0,1 $\mu\text{g/L}$

- Große Aufwendung bei Vorliegen von **kurzkettigen PFAS** („neue“ oder „zukünftige“ Schadensfälle)
- Aktivkohle
 - Kurze Laufzeiten \Rightarrow erhöhte Materialkosten, Ökologie
 - Betriebsaufwand (AK-Wechsel inkl. Spülung, Analytik, ...)
- Umkehrosmose
 - Zusätzliche Behandlung des Bypass mit Aktivkohle (Aufwand s.o.)
 - Vollstrombehandlung und anschließende Aufhärtung
 - Energie-, kosten- und wasserintensiv
 - Entfernung aller natürlicher Bestandteile des Wassers (synthetisches Wasser)
 - Problem: PFAS-haltiges Konzentrat

FAZIT AUFBEREITUNG: Σ 4 PFAS < 20 ng/L

- Evtl. weitere Verringerung des Grenzwertes
 - ⇒ Unsicherheit für Planungen von Aufbereitungsanlagen
- Derart niedrige Grenzwerte stellen eine Herausforderung für die Aufbereitung und analytische Überwachung dar
- Aktivkohle
 - Verringerung der Laufzeit ⇒ erhöhte Materialkosten, Ökologie
 - Betriebsaufwand (AK-Wechsel inkl. Spülung, Analytik, ...)
- Umkehrosmose
 - Effektivität ausreichend für Grenzwerte im einstelligen ng/L-Bereich (Schlupf) ?
 - Vollstrombehandlung und anschließende Aufhärtung
 - Energie-, kosten- und wasserintensiv
 - Entfernung aller natürlicher Bestandteile des Wassers (synthetisches Wasser)
 - Problem: PFAS-haltiges Konzentrat



Dr.-Ing. Marcel Riegel

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe

0721 9678-132

marcel.riegel@tzw.de
