

Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
TUM School of Engineering and Design
Technische Universität München



DECHEMA
Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Fachbereich Wassermanagement

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

Überblick über Verfahren, Entwicklungsstände und Hersteller

Gefördert durch das Bayerische Landesamt für Umwelt



Impressum

Leitfaden zur Behandlung hochbelasteter und heterogener Industrieabwässer

Herausgeber

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160, 86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Angaben zum Auftragnehmer

Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
Am Coulombwall 3, 85748 Garching
Dr. Thomas Lippert, Göksu Özal, Maximilian Lowicki,
Prof. Dr. Brigitte Helmreich, Prof. Dr. Jörg E. Drewes

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
Fachbereich Wassermanagement
Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main
Dr. Daniel Frank, Dr. Thomas Track

Titelgrafik

Jean-Philippe Delberghe,
zur freien Nutzung unter der Unsplash Lizenz (<https://unsplash.com/>)

Stand: Mai 2022

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Separative Verfahren	2
<i>Membranfiltration</i>	4
Verfahrensprinzip	4
Beispiele aus der Praxis	5
Anbieter	7
<i>Aktivkohlefiltration</i>	9
Verfahrensprinzip	9
Beispiele aus der Praxis	11
Anbieter	13
<i>Ionentauscher</i>	15
Verfahrensprinzip	15
Beispiele aus der Praxis	17
Anbieter	18
<i>Ozonfraktionierung</i>	20
Verfahrensprinzip	20
Beispiele aus der Praxis	23
Anbieter	24
<i>Schaumfraktionierung</i>	25
Verfahrensprinzip	25
Beispiele aus der Praxis	27
Anbieter	28

<i>Druckentspannungsflotation</i>	29
Verfahrensprinzip	29
Beispiele aus der Praxis	31
Anbieter	32
<i>Abwasserstrippung</i>	33
Verfahrensprinzip	33
Beispiele aus der Praxis	34
Anbieter	35
Destruktive Verfahren	36
<i>Ultraschall</i>	38
Verfahrensprinzip	38
Beispiele aus der Praxis	40
Anbieter	41
<i>Elektrochemische Oxidation</i>	43
Verfahrensprinzip	43
Beispiele aus der Praxis	44
Anbieter	46
<i>Superkritische Nassoxidation</i>	48
Verfahrensprinzip	48
Beispiele aus der Praxis	50
Anbieter	50

Vorwort

Die vorliegende Broschüre wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens „Geschlossener Wasserkreislauf in der Industrie – Abwasserfreie Industrieproduktion“ des Bayerischen Landesamtes für Umwelt erstellt und soll Industrieunternehmen als Orientierungshilfe zum Umgang mit Prozessabwässern dienen, die mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) belastet sind. Hierfür werden ausgewählte separative und destruktive Verfahren vorgestellt, die entweder bereits am Markt verfügbar sind oder gegenwärtig im Pilot- oder großtechnischen Maßstab getestet werden. Des Weiteren wird darauf eingegangen, für welche PFAS-Kettenlängen die jeweiligen Verfahren geeignet sind. Jede Verfahrensbeschreibung schließt mit einer Übersicht am Markt befindlicher Technologiegeber.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass sowohl die Auswahl der Verfahren als auch die Auswahl der Hersteller keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt; die vorgestellten Ergebnisse sind vielmehr das Resultat projektspezifischer Sacharbeit und stellen einen Überblick für Mai 2022 dar.

Separative Verfahren

Die Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer erfordert in der Regel eine zwei- oder mehrstufige Verfahrenskombination, die aus einer separativen Vorbehandlung und einer destruktiven Nachbehandlung besteht. Die separative Vorbehandlung erfüllt dabei zwei Zwecke: Zum einen wird das Abwasser gereinigt um nach der Entfernung der PFAS entweder in den Produktionsprozess rückgeführt oder sicher in die Kanalisation oder ein aufnehmendes Gewässer abgeführt zu werden. Zum anderen wird das Volumen der mit PFAS-belasteten Phase reduziert, sodass die Kosten für die meist energieintensive destruktive Nachbehandlung minimiert werden können. Die Auswahl einer geeigneten separativen Vorbehandlung hat damit einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und die Wirtschaftlichkeit der gesamten Verfahrenskombination.

Am Markt existiert eine große Zahl an möglichen Verfahrensoptionen für die separative Behandlung PFAS-haltiger Abwässer. Das Angebot umfasst hierbei

etablierte Methoden wie die Membranfiltration, die Aktivkohleadsorption oder den Ionenaustausch, aber auch innovative Verfahren wie die Schaum- oder Ozonfraktionierung, die gezielt für die Behandlung PFAS-haltiger Abwässer entwickelt wurden. Weitere kommerziell verfügbare Technologien wie die Abwasserstrippung oder die Druckentspannungsflotation standen bislang nicht im Blickpunkt der PFAS Behandlung, können aber unter Umständen ebenfalls unterstützende Bausteine einer zuverlässigen und wirtschaftlichen Behandlungsstrategie für PFAS-haltige Abwässer darstellen.

Der Markt bietet damit eine Vielzahl etablierter Behandlungsoptionen an, sodass Industriebetriebe auf ein großes Produkt- und Herstellerportfolio zurückgreifen können. Herstellerfirmen von Behandlungstechnologien unterstützen den Entscheidungsprozess, indem in Vorgesprächen mögliche Verfahrensoptionen diskutiert und abgewogen werden können. Des Weiteren bieten die meisten Hersteller umfangreiche Vor- und Pilottests an, sodass bereits vor der großtechnischen Implementierung präzise Abschätzungen wichtiger Leistungskenngrößen wie z.B. der Behandlungseffektivität, der Investitions-, Betriebs- oder Personalkosten vorgenommen werden können.

Eine Übersicht über derzeit kommerziell verfügbare separative Verfahren und eine Auflistung der Kontaktinformationen von rund vierzig Herstellern ist im Folgenden dargestellt.

Membranfiltration

Die Membranfiltration ist ein etabliertes physikalisches Trennverfahren, dessen Eignung für die Separierung von PFAS bereits in zahlreichen Studien nachgewiesen wurde. Insbesondere Umkehrosmose-Membranen zeichnen sich durch ihre Breitbandwirkung aus und können sowohl lang- als auch kurzkettige PFAS zuverlässig abscheiden. Permeate aus der Umkehrosmose weisen eine hohe Reinheit auf und können oftmals direkt in der Produktion wiedereingesetzt werden. Entstehende Konzentrate können entweder stofflich recycelt oder destruktiv nachbehandelt werden.

Verfahrensprinzip Die Membranfiltration ist ein druckgetriebenes physikalisches Trennverfahren, bei dem Abwasserströme in einen abgereicherten Permeatstrom und einen aufkonzentrierten Retentatstrom separiert werden [1]. Der mit Druck beaufschlagte Zulaufstrom wird meist im Querstromverfahren (engl. *crossflow*) über eine semipermeable Membran geführt, sodass die abzutrennenden Abwasserinhaltsstoffe als Retentat oder Konzentrat zurückgehalten werden, während die Wasserphase die Membran

als Permeat durchdringen kann. Der für die PFAS-Entfernung relevanteste Trennmechanismus ist der Größenausschluss (engl. *size exclusion*), d.h. ein Molekül wird von der Membran zurückgehalten, sobald die Molekülgröße die Trenngrenze der Membran überschreitet. Solche engen Trenngrenzen können mittels Nanofiltration (NF) und/oder Umkehrosmose (engl. *reverse osmosis*, RO) realisiert werden, während die im Vergleich grobporigen Ultra- oder Mikrofiltrationsmembranen für die PFAS-Entfernung nicht geeignet sind [2]. Der Trennmechanismus von NF und RO Membranen und die auftretenden Wechselwirkungen zwischen Membranen und PFAS sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Beispiele aus der Praxis Tang et al. (2006) behandelten mit PFOS¹ belastetes Industrieabwasser aus der Halbleiterherstellung mit unterschiedlichen, kommerziell erhältlichen RO Membranen (ESPA3 und LFC3 [Hydranautics], BW30 [Dow FilmTec] und SG [GE Osmonics]). Die Studie konnte zeigen, dass selbst für stark variierende Zulaufkonzentrationen von 0,5 bis 1.500 ppm eine zuverlässige PFOS-Entfernung von über 99% erreicht werden konnte [3].

Die Leistungsfähigkeit von zwei großtechnischen Umkehrosmoseanlagen zur Aufbereitung von Trinkwasser wurde von Appleman et al. (2014) untersucht. In beiden Studien konnte gezeigt werden, dass mittels RO alle im Wasser enthaltenen PFAS (darunter auch die kurzkettige Verbindung PFBS²) signifikant reduziert werden konnten [4].

Soriano et al. (2019) untersuchten gezielt die Leistungsfähigkeit von kommerziellen NF- (NF270 und NF90 [Dow FilmTec]) und RO-Membranen (XLE, BW30 und SW30XLE [Dow FilmTec]) zur Entfernung der kurzkettigen C6-

¹ Perfluorooctansäure

² Perfluorbutansulfonsäure

Verbindung PFHxA³. Die Studie zeigte, dass die gewählte Eingangskonzentration von 100 mg PFHxA/L unter Nutzung der NF90 und XLE Membranen um über 99% auf unter 0,2 mg PFHxA/L herabgesetzt werden konnte. Die NF 270 Membran mit einer Trenngrenze von 200 Dalton wies hingegen nur einen unzureichenden Rückhalt auf [5]. Insgesamt weisen bisherige Ergebnisse darauf hin, dass zumindest mittels RO Membranen ein effektiver Rückhalt von lang- und kurzkettigen PFAS realisiert werden kann.

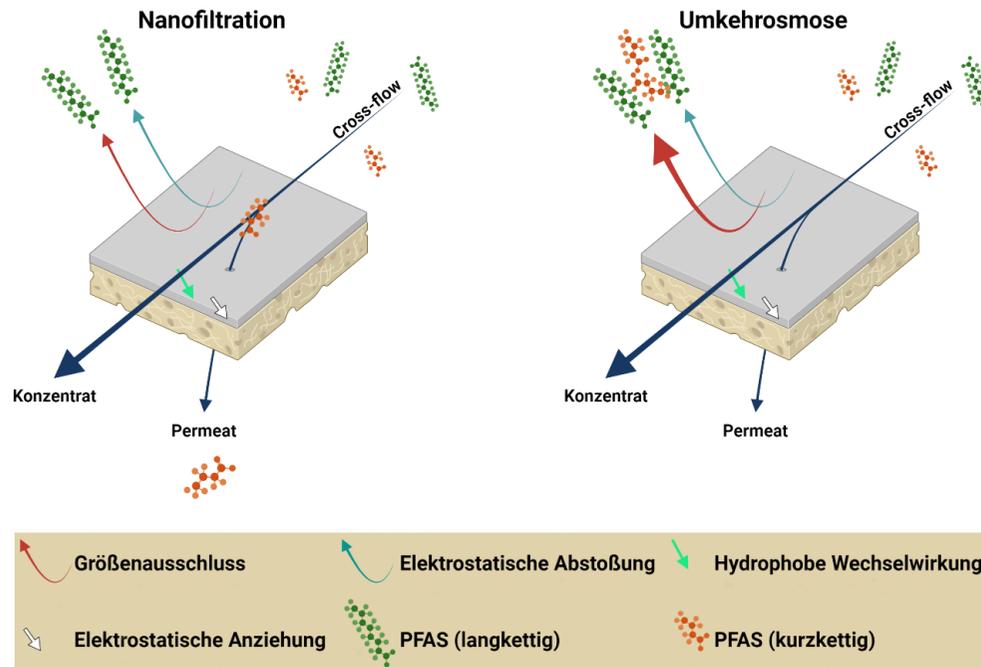


Abbildung 1: Verfahrensprinzip der PFAS-Separierung mithilfe von Nanofiltrations- und Umkehrosmose-Membranen (adaptiert nach [2], Grafik erstellt mit BioRender.com).

³ Perfluorhexansäure

Anbieter Die Membranfiltration ist ein voll etabliertes Verfahren und wird von einer Vielzahl an Herstellern angeboten. Eine unvollständige Auflistung von Technologiegebern und Dienstleistern für NF und RO Membranen ist im Folgenden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: service-center.nib@dupont.com Tel.: +49 6102 18 0 Web: https://www.dupont.de/	DuPont Deutschland Holding. GmbH & Co. KG Friedrichstraße 154 10117 Berlin, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info.de@envirogen.com Tel.: +49 234 6220 9001 Web: https://www.envirogen.com/	ENVIROGEN Technologies BV Penningweg 71 1507 DG Zaandam, Niederlande
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.gea.com/de/contact/index.jsp?p=tcm:24-354-64 Tel.: + 49 7243 705 0 Web: https://www.gea.com/de/index.jsp	GEA Germany Ettlingen Am Hardtwald 1 76275 Ettlingen, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: contact@inopor.com Tel.: + 49 3685 685 220 Web: www.inopor.de	Inopor® Industriestrasse 1 98669 Veilsdorf, Deutschland
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.kochseparation.com/#contact Tel.: +49 241 41326 0 Web: https://www.kochseparation.com/	John Zink KEU GmbH Koch Separation Solutions Division Kackertstraße 10 52072 Aachen, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@kurita.eu Tel.: +49 621 1218 3000 Web: https://www.kurita.eu/de/	Kurita Europe GmbH Theodor-Heuss-Anlage 2 68165 Mannheim, Deutschland

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@microdyn-nadir.com Tel.: +49 611 962 6001 Web: https://www.microdyn-nadir.com/de/	MANN+HUMMEL Water & Fluid Solutions GmbH Kasteler Straße 45 65203 Wiesbaden, Deutschland
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.nitto.com/eu/de/contact/ Tel.: +49 203 933 180 0 Web: https://www.nitto.com/eu/de/	Nitto Deutschland GmbH Schifferstrasse 210 47059 Duisburg, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@nxfiltration.com Tel.: +31 850479900 Web: https://nxfiltration.com/	NX Filtration BV Josink Esweg 44 7545 PN Enschede, Niederlande
	Kundenservice E-Mail: kontakt.de@suez.com Tel.: +49 2236 379490 Web: https://www.suez.com/en/suez-in-deutschland	SUEZ Deutschland GmbH Kronenweg 45 50389 Wesseling, Deutschland
 Innovation by Chemistry	Kundenservice Kontaktformular: https://www.contact.toray/input/137?s=https://www.water.toray/ Tel.: +41 61 415 8710 Web: http://www.toraywater.com/	Toray Membrane Europe AG (TMEu) Grabenackerstrasse 8b 4142 Münchenstein 1, Schweiz
	Kundenservice E-Mail: veoliawatertech.celle@veolia.com Tel.: +49 5141 8030 Web: https://www.veoliawatertechnologies.de/	Veolia Water Technologies Deutschland GmbH Lückenweg 5 29227 Celle, Deutschland

Aktivkohle- adsorption

Die Aktivkohleadsorption stellt im Trinkwasserbereich gegenwärtig den Stand der Technik zur PFAS-Entfernung dar. Für hochbelastete Industrieabwässer ist der Einsatz von Aktivkohle aufgrund kompetitiver Adsorption und schneller Erschöpfung des Adsorptionsmediums jedoch ungleich herausfordernder. Zur Behandlung nur leicht belasteter Industrieabwässer oder als *polishing-step* innerhalb einer Verfahrenskombination kann dem Prozess jedoch auch in industriellem Umfeld eine wichtige Rolle zukommen.

Verfahrensprinzip Die physikalische Separierung von PFAS mittels Aktivkohle basiert auf der Adsorption der hydrophoben Alkylketten an der Grenzfläche des Adsorbentmaterials. Aktivkohle ist ein effektives und gängiges Adsorptionsmedium, da es aufgrund seiner Porosität eine sehr große innere

Oberfläche aufweist. Bei der Aktivkohleadsorption kann Aktivkohle in Form von Granulat oder Pulver zum Einsatz kommen. Die Korngröße des Granulats liegt i.d.R. zwischen 0,5 mm und 3,0 mm, die des Pulvers i.d.R. bei $< 50 \mu\text{m}$ [6]. Für den Adsorptionsvorgang mittels granulierter Aktivkohle wird diese in einen Festbett-Reaktor gefüllt, der kontinuierlich mit dem zu reinigenden Abwasser durchströmt wird. Meistens kommen mehrere Reaktoren in Reihe zum Einsatz, wobei der erste Reaktor den Lastfilter und alle nachgeschalteten Filter die sogenannten „Polizeifilter“ darstellen. Sobald in einem Filter kein unbeladenes Adsorptionsmaterial mehr vorhanden ist, können keine weiteren Abwasserinhaltsstoffe mehr adsorbiert werden und es kommt zum Durchbruch des Schadstoffes [6].

Die Leistungsfähigkeit der Aktivkohleadsorption wird neben der Porosität des Trägermaterials auch durch die Konzentration des zu sorbierenden Stoffes, die Aufenthaltszeit im Reaktor, und die chemischen Eigenschaften des abzutrennenden Stoffes (Größe des Moleküls, die Hydrophobie und die Polarität) maßgeblich beeinflusst [7]. Des Weiteren hat die Hintergrundbelastung, also das Vorhandensein adsorbierbarer Begleitstoffe, einen erheblichen Einfluss auf die Effektivität und die Standzeit der Aktivkohleadsorption. Die verschiedenen Adsorptionsmechanismen und Wechselwirkungen von PFAS an einem Aktivkohlekorn sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

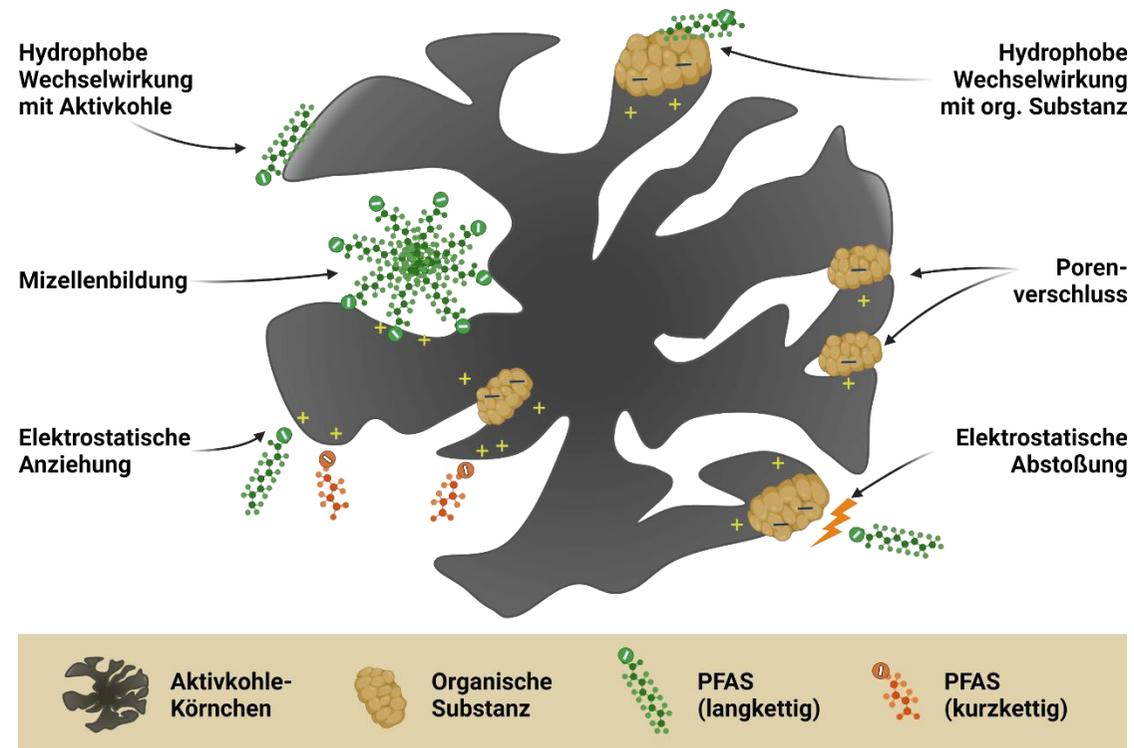


Abbildung 2: Wechselwirkungen bei der Adsorption von PFAS an Aktivkohle (adaptiert nach [7], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Beispiele aus der Praxis Die PFAS-Entfernung mittels Aktivkohlefiltration ist zumindest für die Trinkwasseraufbereitung praxiserprobt und gilt als Referenz bei der Erprobung neuer adsorptiver Verfahren [8]. Dementsprechend finden sich Beispiele aus der Praxis vornehmlich im Bereich der Trinkwasseraufbereitung.

Der großtechnische Einsatz der Aktivkohleadsorption erfolgte beispielsweise in den USA in den Wasserwerken von Little Hocking (Ohio), Oakdale

(Minnesota) und Penns Grove (New Jersey American Water) [9]. In Oakdale wurden 10 Aktivkohlefilter mit einer Behandlungskapazität von rund 9 m³ pro Minute zur Entfernung von PFOS und PFOA⁴ installiert. Um Durchbrüche der beiden Verbindungen zu verhindern, wird die Aktivkohle in den Lastfiltern alle 12 bis 24 Monate ausgetauscht. Im Ablauf können Konzentrationen unterhalb von 0,3 µg/L konstant eingehalten werden. Die Investitionskosten der Anlage betragen rund 3 Millionen US-Dollar, die Kosten für den Betrieb und den regelmäßigen Austausch der Kohle belaufen sich auf rund 200.000 US-Dollar pro Jahr [9].

Woodard et al. (2017) untersuchten in einem Pilottest die Effektivität der Aktivkohleadsorption zur Grundwassersanierung. Für den Test wurden rund 450 m³ Grundwasser behandelt, das mit 12 verschiedenen PFAS (vornehmlich PFOS, PFHxS⁵, 6:2 FTS⁶ und PFOA) verunreinigt war, bei einer durchschnittlichen PFAS-Belastung von 94 µg/L. Die Ergebnisse konnten zeigen, dass sämtliche PFAS bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden konnten. Trotz der niedrigen Eingangskonzentrationen wurde jedoch bereits nach rund 2.500 behandelten Bettvolumina ein Durchbruch sämtlicher Verbindungen beobachtet [10].

Aus den Fallstudien geht hervor, dass die Aktivkohleadsorption großtechnisch verfügbar, skalierbar und bei regelmäßigem Austausch des Adsorptionsmediums zumindest für langkettige PFAS effektiv ist. Ob die Aktivkohleadsorption für komplexe Industrieabwässer mit kurzkettigen Komponenten ebenfalls effektiv implementiert werden kann, ist fraglich und muss im Einzelfall durch Vortests überprüft werden.

⁴ Perfluorooctansäure

⁵ Perfluorhexansulfonsäure

⁶ 6:2-Fluortelomersulfonsäure

Anbieter Als etablierte Abwasserbehandlungstechnologie wird auch die Aktivkohleadsorption von einer großen Zahl von Herstellern angeboten. Eine unvollständige Liste ist in alphabetischer Reihenfolge nachfolgend dargestellt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@chemvironcarbon.com Tel.: +49 52 73366 40 0 Web: https://www.calgoncarbon.com/	Chemviron Carbon GmbH German Sales Office Blankenauer Strasse 15 D-37688 Beverungen, Deutschland
	Anmerkungen CalgonCarbon-Aktivkohle mit Markennamen „Filtrisorb 600“ wurde bereits in einem großtechnischen Versuch zur PFAS-Entfernung erfolgreich angewendet (siehe Appleman et al. (2013) [11]), Aktivkohle mit Markennamen „Filtrisorb 400“ in Pilotversuchen (siehe Woodard et al. (2017) [10] und McLeaf et al. (2017) [12]).	
	Kundenservice E-Mail: info@carbotech.de Tel.: +49 201 24 89 900 Web: https://www.carbotech.de/	CarboTech AC GmbH Elisenstraße 119 45139 Essen, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@desotec.com Tel.: +32 51 246 057 Web: https://www.desotec.com/de	DESOTEC Activated Carbon Regenbeekstraat 44 8800 Roeselare, Belgien
	Kundenservice E-Mail: office@donau-carbon.com Tel.: +49 69 40 116 50 Web: https://donau-carbon.com/	Donau Carbon GmbH Gwinnerstraße 27-33 60388 Frankfurt am Main, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: wtger@evoqua.com Tel.: +49 8221 9040 Web: www.evoqua.com/de	Evoqua Water Technologies GmbH Auf der Weide 10 89312 Günzburg, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@gewapur.de Tel.: +49 6442 955 9090 Web: https://gewapur.de/	GeWaPur GmbH & Co. KG Pfingstweide 1 35428 Langgöns – Oberkleen, Deutschland

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@jacobi.net Tel.: +46 480 417550 Web: https://www.jacobi.net/de/	Jacobi Carbons AB Slödjaregatan 1 39353 Kalmar, Schweden
	Kundenservice E-Mail: info@lenntech.com Tel.: +31 152 610 900 Web: https://www.lenntech.com/	Lenntech B.V. (European Head Office) Distributieweg 3 2645 EG Delfgauw, Niederlande
	Anmerkungen Erfahren mit PFAS-Entfernung liegen vor (Siehe: https://www.lenntech.de/processes/pfas-removal-by-activated-carbon-adsorption.htm).	
	Kundenservice E-Mail: europe@regenesiS.com Tel.: +32 57359 728 Web: https://regenesiS.com/de/	REGENESIS Zonnebeekseweg 95 8900 Ypern, Belgien
	Anmerkungen Erfahrungen mit PFAS liegen vor (Siehe: https://regenesiS.com/en/treatment-of-pfas/), jedoch vornehmlich zur Grundwasserbehandlung (z.B. „PlumeStop®“)	
	Kundenservice E-Mail: info@tdl-energie.de Tel.: +49 4321 2675 10 Web: https://www.tdl-energie.de/	TDL Energie GmbH Emil-Dittmer-Straße 4 24539 Neumünster, Deutschland
	Anmerkungen Die TDL Energie GmbH verfügt über Erfahrungen zur Behandlung PFAS-haltiger Abwässer und ist Teil des bundesweiten Innovationsnetzwerks PerFluSan (https://www.perflusan.net/). Für die adsorptive Entfernung von PFAS bietet die Firma granuliert Aktivkohle mit einer Partikelgröße von 0,2 mm bis 5 mm an. Aufstellung, Wartung, Betrieb und Versorgung mit Betriebsmitteln können von der TDL Energie GmbH übernommen werden.	
	Kundenservice E-Mail: veoliawatertech.celle@veolia.com Tel.: +49 5141 8030 Web: https://www.veoliawatertechologies.de/	Veolia Water Technologies Deutschland GmbH Lückenweg 5 29227 Celle, Deutschland

Ionentauscher

Mithilfe von Ionentauschern können elektrisch geladene PFAS entfernt werden. Im Vergleich zur Aktivkohleadsorption kann das Verfahren mit verbesserter Selektivität, Beladungskapazität, Adsorptionskinetik und Platzbedarf punkten. Durch den höheren Preis der Ionentauscherharze ist der Einsatz von Ionentauschern jedoch nicht zwangsläufig wirtschaftlicher. Des Weiteren ist auch mit Ionentauschern eine zuverlässige Abscheidung von kurzkettigen PFAS bislang nicht möglich.

Verfahrensprinzip Ionentauscher ermöglichen den Rückhalt elektrisch geladener Abwasserinhaltsstoffe mittels eines Ionentauscherharzes. Da die meisten PFAS über eine negativ geladene Kopfgruppe verfügen, kommen für die PFAS-Entfernung vornehmlich Anionentauscher zum Einsatz [13]. Harze für Anionentauscher bestehen in der Regel aus einem granulierten Kunststoff (z.B. Polystyrol), der mit positiv geladenen funktionellen Gruppen (z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen) und initial mit entsprechenden Gegenionen (z.B. Chloridionen, Cl⁻) besetzt ist [14]. Kommt das Harz mit den anionischen Abwasserinhaltsstoffen in Kontakt, werden die initial angelagerten Gegenionen

verdrängt und die Kopfgruppen der zu entfernenden PFAS nehmen deren Platz an der Oberfläche des Ionenaustauscherharzes ein. Langkettige PFAS können zudem über hydrophobe Wechselwirkungen an das Harz angelagert werden [14,15] (Abbildung 3).

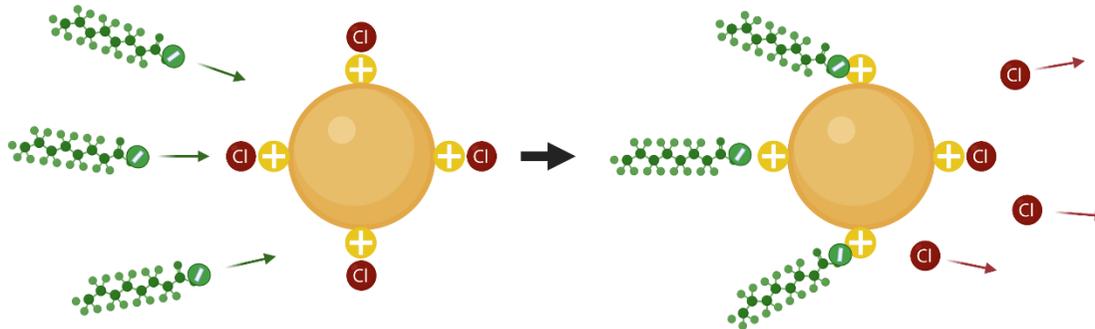


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Separierung von ionischen PFAS mittels Anionenaustauscherharzen (Grafik erstellt mit BioRender.com).

Die Behandlungseffizienz ist abhängig von der Konzentration der Kontaminanten und von konkurrierenden Ionen, der Größe der Harzkörnchen, der Durchflussrate sowie der Sorptionskapazität [13]. Im Vergleich zur Aktivkohleadsorption zeichnen sich Ionentauscher tendenziell durch eine verbesserte Adsorptionskinetik und -kapazität aus, sodass Ionentauscher meist platzsparender ausgeführt und länger betrieben werden können. Zudem sind sie effektiver in der Entfernung kurzkettiger PFAS als Aktivkohle [14]; eine so zuverlässige Entfernung wie mit Umkehrosmose ist jedoch auch mit Ionenaustauschern nicht zu erwarten.

Nachteilig am Verfahren erweist sich, dass sich die Harze – genau wie die Aktivkohle – nach einer bestimmten Zeit erschöpfen. Die Leistungsfähigkeit des Ionenaustauschers muss dann entweder durch einen vollständigen Austausch oder die Regeneration des Harzes wiederhergestellt werden. Im Falle der Regeneration entsteht salzhaltiges und hochbelastetes Regeneratabwasser, das in der Regel destruktiv weiterbehandelt werden muss. Insbesondere bei langkettigen PFAS, die auch hydrophob an die Ionenaustauscherharze gebunden sind, muss zudem noch mit organischen Lösungsmitteln wie Methanol gespült werden. Bedingt durch diese relativ komplexe Regenerierung sind viele kommerzielle Ionenaustauscher auf den Einfachbetrieb ausgelegt [14].

Beispiele aus der Praxis In einer Studie von Liang et al. (2022) wurde ein kommerziell verfügbarer Anionenaustauscher (Sorbix A3F Harz von ECT2) zur Behandlung von mit PFAS kontaminiertem Grundwasser am Wright-Patterson Militärflugplatz in Ohio, USA, im Pilotmaßstab angewendet. Im Grundwasser konnten infolge von Feuerlöschübungen 18 verschiedene PFAS nachgewiesen werden, wobei die höchsten Konzentrationen für PFOS (3,59 µg/L), 6:2 FTS (1,31 µg/L) und PFHxS (1,29 µg/L) gemessen wurden. Sämtliche PFAS konnten bis unter die Nachweisgrenze abgesenkt werden, mit Ausnahme der kürzerkettigen Verbindungen PFBA, PFPeA⁷ und PFHxA [16].

Ein Vergleich von Ionenaustausch und Aktivkohleadsorption zur Behandlung von PFAS-belastetem Grundwasser im Pilotmaßstab wurde von Woodard et al. (2017) durchgeführt. Beide Technologien konnten PFOS und PFOA bis unter die Nachweisgrenze entfernen, wobei in Bezug auf das Durchbruchverhalten und die Beladepkapazität deutliche Unterschiede erkennbar waren. So konnten mittels Ionenaustauscher rund achtmal mehr Bettvolumina als mit Aktivkohle

⁷ Nonafluoropentansäure

behandelt werden, ehe ein Durchbruch von PFOS festgestellt wurde. Die Beladepazität des verwendeten Ionenaustauscherharzes lag bei rund 1,7 mg PFAS/g Harz, während die Kapazität der Aktivkohle nur rund 0,4 mg PFAS/g Kohle betrug [10].

Publizierte und begutachtete Ergebnisse zur Behandlung komplexer Industrieabwassermatrizen liegen zum aktuellen Zeitpunkt nicht vor. Es ist jedoch zu erwarten, dass zumindest bei hohen Zulaufkonzentrationen und Hintergrundbelastungen mit konkurrierenden Ionen eine schnellere Erschöpfung als bei den vorgestellten Pilotstudien im Grundwasserbereich festzustellen ist. Die jeweilige Eignung muss – wie für jede Technologie – über eine Einzelfallprüfung erfolgen.

Anbieter Wie die Aktivkohleadsorption ist auch der Ionenaustausch eine etablierte Behandlungstechnologie und wird von einer Vielzahl an Herstellern vertrieben. Eine unvollständige alphabetische Auflistung verschiedener Technologiegeber ist im Folgenden dargestellt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@agw.de Tel.: +49 711 51 85 50 0 Web: https://www.agw.de/	AGW Antech Gütling GmbH Merowingerstr. 7 70736 Fellbach, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@chemvironcarbon.com Tel.: +49 52 73366 40 0 Web: https://www.calgoncarbon.com/	Chemviron Carbon GmbH German Sales Office Blankenauer Strasse 15 D-37688 Beverungen, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@chriwa.de Tel.: +49 5084 404 0 Web: www.chriwa.de	Chriwa Wasseraufbereitungstechnik GmbH Bruchweg 30 29313 Hambühren, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: service-center.nib@dupont.com Tel.: +49 6102 18 0 Web: https://www.dupont.de/	DuPont Deutschland Holding GmbH & Co. KG Friedrichstraße 154 10117 Berlin, Deutschland

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
 Montrose Environmental Group	Kundenservice E-Mail: information@ect2.com Tel.: +49 160 2805158 Web: https://www.ect2.com/	ect2 – Montrose Environmental Group Theresienstraße 1 80333 München, Deutschland
 Innovation für Wassertechnik	Kundenservice E-Mail: info@envirochemie.com Tel.: +49 6154 6998 455 Web: https://www.envirochemie.com/de/	EnviroChemie GmbH In den Leppsteinswiesen 9 64380 Rossdorf bei Darmstadt, Deutschland
 Prozesswasser-Technik	Kundenservice E-Mail: info@envirofalk.com Tel.: +49 2663 9908 0 Web: https://www.envirofalk.com/de/	EnviroFALK GmbH Gutenbergstraße 7 56457 Westerburg, Deutschland
 HARBAUER	Kundenservice E-Mail: kontakt@harbauer-berlin.de Tel.: +49 30 30061 231 Web: https://www.harbauer-berlin.de/de/ionenaustausch.html	Harbauer GmbH Oderstraße 188 12051 Berlin, Deutschland
 Purolute	Kundenservice E-Mail: germany@purolite.com Tel.: +49 2102 610370 Web: https://www.purolite.com/index	Purolite GmbH Gothaerstr. 4 40880 Ratingen, Deutschland
 RESINTECH INC. INNOVATIONS IN ION EXCHANGE	Kundenservice Kontaktformular: https://resintech.com/contact/ Tel.: +1 856 768 9600 Web: https://resintech.com/?lang=de	ResinTech, Inc. 1801 Federal Street Camden, NJ USA 08105, Vereinigte Staaten
 Water Waste Water Treatment ZENIX GmbH	Kundenservice E-Mail: info@zenix-gmbh.de Tel.: +49 201 319 377 046 Web: https://www.zenix-gmbh.de/ion-exchange-system.html	Zenix GmbH Huttröppstr. 60 45138 Essen, Deutschland

Ozon- fraktionierung

Die Ozonfraktionierung ist ein innovatives Flotationsverfahren zur Separierung von PFAS. Das Verfahren zeichnet sich durch einen robusten Betrieb, eine vergleichsweise geringe Konzentratmenge und eine hohe Effektivität aus. Während die Ozonfraktionierung für Grund- und Deponiesickerwässer bereits praxiserprobt ist, wurde sie für komplexe Industrieabwässer noch nicht großtechnisch angewendet.

Verfahrensprinzip Die Ozonfraktionierung ist ein Separationsverfahren, das Ozon als Flotationsmedium nutzt. Als grenzflächenaktive Verbindungen lagern sich PFAS bevorzugt an den Oberflächen von Gasbläschen an und können so über aufsteigendes Ozon an die Wasseroberfläche transportiert und dort als Schaum aufkonzentriert werden. Ozon ist ein ausgesprochen gut geeignetes Flotationsgas, da es die Bildung mikroskopisch kleiner Blasen mit maximierter

Oberfläche erlaubt. Zusätzlich verfügen Ozonblasen über ein hohes Zeta-Potential, sodass einer Blasenkoaleszenz und einer damit einhergehenden Verringerung der Blasenoberfläche effektiv vorgebeugt werden kann [17]. Die Folge ist eine stabile, langlebige Blasenemulsion, die PFAS wirkungsvoll adsorbieren, flotieren und an der Wasseroberfläche aufkonzentrieren kann. Resultierende Ablaufströme des Verfahrens sind (i) ein hochbelastetes Schaumkonzentrat, das je nach Abwasserzusammensetzung und initialer PFAS-Konzentration rund 0,5% bis 5% des Zulaufvolumenstroms ausmacht, (ii) gereinigtes Wasser (entsprechend 95 – 99,5% des Zulaufs) sowie (iii) ein Abgasstrom, der mit Ozon und ggf. volatilen PFAS belastet ist [18]. Das Verfahrensprinzip ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

Literaturstudien konnten zeigen, dass mittels Ozonfraktionierung langkettige PFAS um bis zu 99,9% abgereichert werden konnten, kurzkettige bis zu 99% [18]. Neben der effektiven PFAS-Entfernung vermag das Verfahren organische Begleitstoffe zu oxidieren, sodass zusätzlich eine Abreicherung der organischen Belastung des Abwassers erreicht werden kann [19]. Das Verfahren ist zudem robust gegenüber Feststoffen im Zulauf, die am Boden der Flotationssäulen sedimentiert und aus dem Prozess ausgeschleust werden können [19]. Abgase aus dem Prozess, die sowohl Ozon als auch volatile PFAS enthalten können, müssen einer Nachbehandlung unterzogen werden.

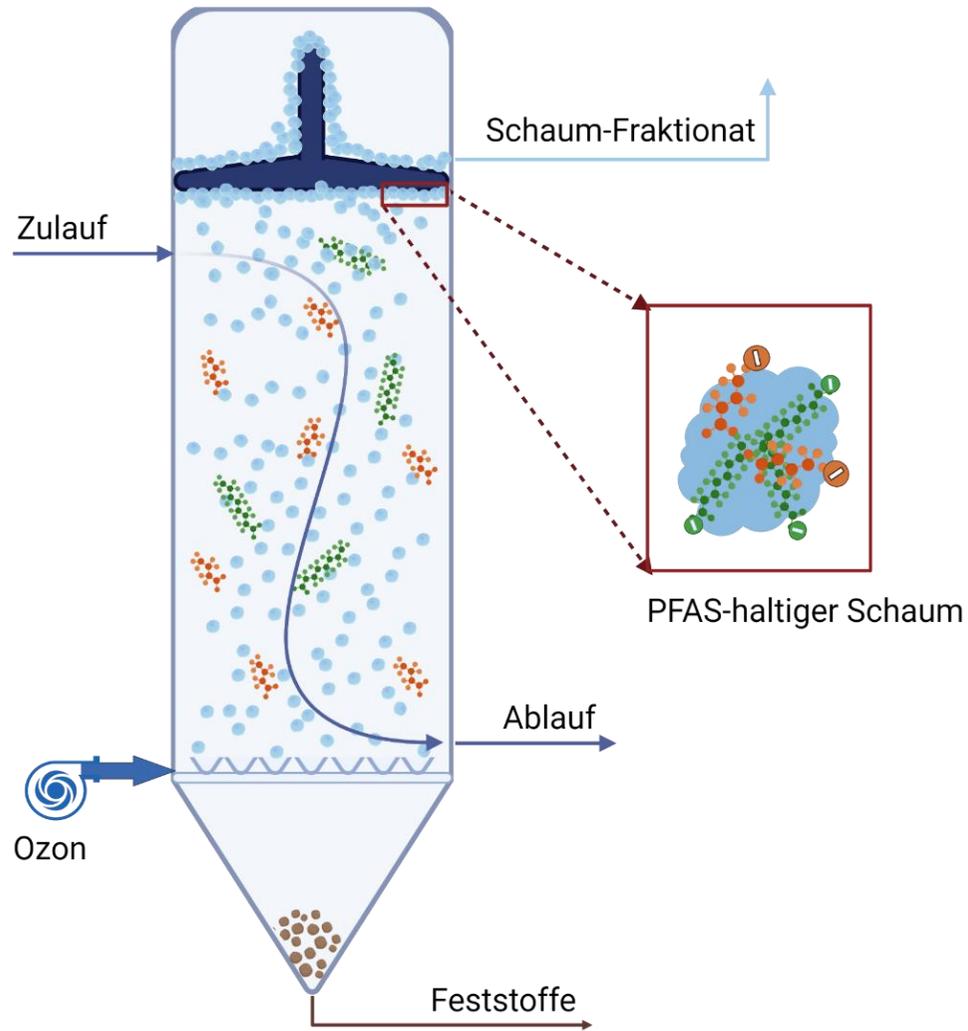


Abbildung 4: Verfahrensprinzip der Ozonfraktionierung (adaptiert nach [20], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Beispiele aus der Praxis Die Ozonfraktionierung ist ein patentiertes Verfahren und wurde durch die gemeinsame Zusammenarbeit der Firmen Evocra Pty Ltd. und Arcadis unter dem Namen „OCRA“ („*Ozofractionative Catalysed Reagent Addition*“) kommerzialisiert [21] (Abbildung 5).



Abbildung 5: Fotografien großtechnischer Umsetzungen der Ozonfraktionierung (Bildquellen: [18,22,23]).

Die Effektivität des Verfahrens wurde bisher in Pilotanlagen und im großtechnischen Maßstab zur Behandlung von PFAS-haltigem Ab- und Oberflächenwasser demonstriert [8].

Eine mobile Einheit der Ozonfraktionierung wurde beispielsweise am *Brisbane International Airport* in Queensland, Australien zur Behandlung von rund 18.000 m³ Wasser eingesetzt, welches durch PFAS in Feuerlöschschäumen kontaminiert wurde. In Summe betrug die Belastung des Wassers über 30 µg/L, enthaltene PFAS umfassten unter anderem PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA und PFBA⁸. Infolge der Behandlung mittels Ozonfraktionierung konnten PFOS, PFOA und PFHxS unter einen Wert von 0,1 µg/L abgesenkt werden. Für PFHxA oder PFBA konnte in der Fallstudie hingegen kein vergleichbarer Behandlungserfolg erzielt werden, sodass eine Nachbehandlung mittels NF- und RO-Membranen erforderlich war [24].

In einer weiteren Fallstudie wurde das OCRA-Verfahren zur Behandlung von Deponiesickerwässern am *Newcastle Institute for Energy and Resources* in Australien verwendet. Das Deponiesickerwasser war mit PFAS (PFOS, PFOA, PFHxS, PFBA, etc.), aber auch mit Metallen und Schwebstoffen belastet. Die Studie konnte zeigen, dass das Verfahren sowohl PFAS als auch die enthaltenen Metalle (z.B. Mangan, Zink, Eisen) und Schwebstoffe effektiv entfernen konnte. Schwebstoff- und Mangankonzentrationen wurden beispielsweise von 380 mg/L auf 5 mg/L bzw. von 9,6 mg/L auf 0,2 mg/L abgesenkt [24].

Anbieter Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird das Verfahren der Ozonfraktionierung ausschließlich durch die Firma Arcadis vertrieben.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.arcadis.com/en/contact#office-form-popup=null Tel.: +49 89 454911 0 Web: www.arcadis.com	Arcadis Germany GmbH Europaplatz 3 64293 Darmstadt, Deutschland

⁸ Perfluorbutansäure

Schaum- fraktionierung

Die Schaumfraktionierung ist der Ozonfraktionierung sehr ähnlich, ist aber durch die Nutzung von Umgebungsluft verfahrenstechnisch deutlich weniger aufwendig. Die Technologie wurde großtechnisch für Grund- und Deponiesickerwässer bereits erprobt und konnte insbesondere langkettige PFAS bei niedrigen Betriebskosten erfolgreich entfernen. Ob die Technologie für die Behandlung komplexer Industrieabwässer geeignet ist, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt.

Verfahrensprinzip Wie die Ozonfraktionierung ist auch die Schaumfraktionierung ein Flotationsverfahren und beruht auf der Adsorptionsfähigkeit von PFAS an Gas-Wasser-Grenzflächen. Im Unterschied zur Ozonfraktionierung nutzt die Schaumfraktionierung jedoch Umgebungsluft als Flotationsmedium. Ein vereinfachtes Verfahrensschema einer groß-

technischen Schaumfraktionierungs-Anlage in Oakey, Australien, in ist in Abbildung 6 dargestellt.

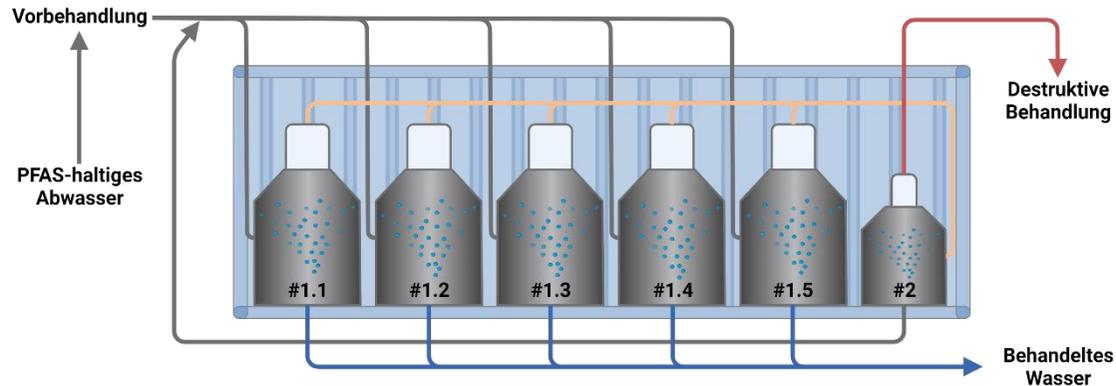


Abbildung 6: Verfahrensschema des *Surface Activated Foam Fractionation* (SAFF®) Prozesses. Säulen #1.1 bis #1.5 stellen die primäre Fraktionierungsstufe dar, Säule #2 die sekundäre Stufe. Abluftströme sind nicht dargestellt (adaptiert nach [25], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Nach einer Vorbehandlung zur Abtrennung von Feststoffen wird das PFAS-haltige Abwasser in die primäre Schaumfraktionierung geleitet. Diese initiale Stufe besteht aus mehreren Fraktionierungssäulen, die nacheinander mit Abwasser befüllt werden. Nach der Befüllung erfolgt eine Belüftung des Abwassers mittels Venturi-Düsen. Der erzeugte, mit PFAS angereicherte Schaum wird in die sekundäre Fraktionierungsstufe zur weiteren Aufkonzentrierung geleitet, während das behandelte Wasser vom Boden der primären Säule abgezogen und einer Nachbehandlung zugeführt wird. Der Schaum aus der sekundären Fraktionierungssäule wird für eine destruktive Behandlung gesammelt, während die abgereicherte Phase wieder dem Zulauf zugeführt wird [25].

Beispiele aus der Praxis Großtechnische Erprobungen der SAFF®-Schaumfraktionierung fanden in *Army Aviation Centre Oakey*, Australien und in der schwedischen Abfalldeponie Telge zur Behandlung von Grund- bzw. Deponiesickerwässern statt [26]. Eine großtechnische Container-Installation der SAFF®-Technologie ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Mobiles SAFF® (Surface Active Foam Fractionation) System von OPEC Systems, ausgeführt als Containerlösung (Bildquelle: [27]).

Die Anlage in Oakey wurde 2019 in Betrieb genommen und behandelt rund 250 m³ Grundwasser pro Tag. Laut Herstellerangaben konnten verschiedenste PFAS (darunter PFOS, PFOA, PFHxS, 6:2 FTS, 8:2 FTS) um mehr als 98% abgereichert werden; für PFHxA wurde die schwächste Abreicherung von lediglich 47% erzielt. Ein ähnliches Bild zeigte sich bei der Behandlung der

schwedischen Deponiesickerwässer. PFOS, PFOA und PFNA⁹ konnten zu über 98% entfernt werden, während insbesondere für die kurzkettigen Verbindungen PFBS (27%) und PFBA (4,4%) deutlich schwächere Abscheidegrade erzielt wurden [26]. Die Betriebskosten pro m³ Wasser wurden für die schwedische Fallstudie mit unter 0,20 € (0,18 Australische Dollar) angegeben, sodass bei geeigneter Abwassermatrix eine wirtschaftliche Reinigung möglich scheint. Wie gut sich das Verfahren für komplexe Industrieabwässer eignet, ist bislang nicht erforscht.

Anbieter Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist OPEC Systems Pty Ltd. der einzige Anbieter der Schaumfraktionierungstechnologie:

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@opecsystems.com Tel.: +61 2 9454 2500 Web: https://opecsystems.com/	OPEC Systems Pty Ltd. 48-50/7 Narabang Way Belrose New South Wales 2085, Australien

⁹ Perfluornonansäure

Druck- entspannungs- flotation

Die Druckentspannungsflotation gehört bislang nicht zu den etablierten Behandlungsverfahren für PFAS und erzielte in Studien meist nur mäßige Behandlungserfolge. Dennoch vermag die Druckentspannungsflotation PFAS zumindest partiell abzuscheiden und kann insbesondere als Vorbehandlung für sensible separative Verfahren attraktiv sein.

Verfahrensprinzip Bei der Druckentspannungsflotation wird ein Abwasserstrom unter Druck mit Umgebungsluft gesättigt und anschließend druckentspannt. Durch die Druckentspannung bildet die vormals gelöste Luft

feinste Blasen, an die sich partikuläre oder hydrophobe Abwasserinhaltsstoffe anlagern können. Aufgrund des Auftriebs steigen die beladenen Blasen zur Wasseroberfläche auf, bilden dort eine Schaumschicht und können per Bandräumer abgezogen werden. Bei volatilen oder stark riechenden Substanzen werden ggf. eine Abdeckung und Abgasbehandlung erforderlich. Traditionell wird die Druckentspannungsflotation zur Abscheidung von Schwebstoffen, Ölen, Fetten, und ungelöstem CSB verwendet [28]. Da viele PFAS jedoch oberflächenwirksame Tenside sind, scheint auch ihre Entfernung mittels Druckentspannungsflotation generell möglich. Das Verfahrensprinzip ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

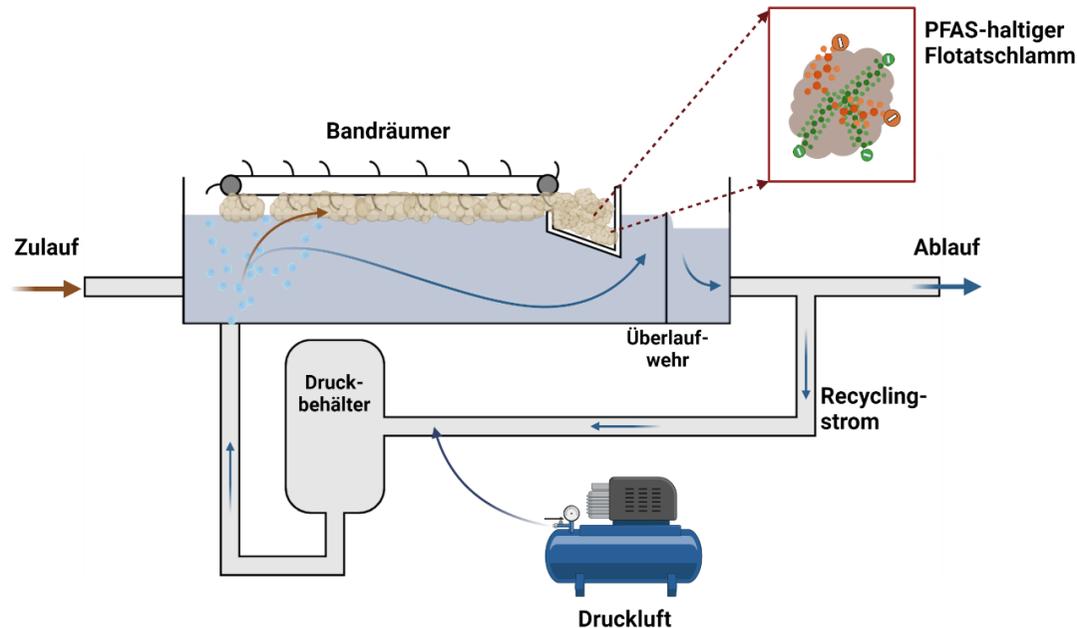


Abbildung 8: Schema der PFAS-Entfernung mittels Druckentspannungsflotation im Recyclingstromverfahren (adaptiert nach [1], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Beispiele aus der Praxis In einer Studie zur Entfernung von PFAS mittels konventioneller Wasseraufbereitung in Nordamerika konnte Appelman (2012) zeigen, dass eine Verfahrenskombination aus Koagulation mit Polyaluminiumchlorid und nachgeschalteter Druckentspannungsflotation eine Abreicherung von PFOS und PFNA um 49% bzw. 29% erreichen konnte. Für kurzkettige PFCAs¹⁰ und PFSA¹¹ wurde hingegen keine nennenswerte Entfernung festgestellt [29].

Löf (2021) untersuchte für einen schwedischen Wasserversorger, ob mit dem Einsatz einer Druckentspannungsflotation eine Abreicherung von elf verschiedenen PFAS (z.B. PFOS, PFOA, PFBS) erzielt werden kann. Die Studie konnte zeigen, dass durch die Flotation eine Aufkonzentrierung der PFAS von rund 0,006 µg/L im Zulauf auf rund 3,80 µg/L im Flotatschlamm erreicht werden konnte; eine zuverlässige Entfernung bis unter die Nachweisgrenze war jedoch mittels Druckentspannungsflotation nicht möglich [30].

Robey et al. (2020) nahmen Proben realer Deponiesickerwässer aus einer Abfalldeponie in Florida und flotierten die Abwässer in einem einfachen Versuchsaufbau, bestehend aus einem 1-L-Zylinder und einem Belüftungsstein mit einer Porengröße von 10 µm. Trotz des einfachen Aufbaus und der Verwendung von Umgebungsluft, konnten verschiedenste PFAS, darunter Fluortelomere (z.B. 6:2, 8:2, und 10:2 FTS), Sulfonamide (z.B. MeFOSAA¹² und EtFOSAA¹³) zu über 90% entfernt werden. Weniger gut eignete sich das einfache Flotationsprinzip für kurzkettige Verbindungen, wie z.B. 4:2 FTS [31].

¹⁰ Perfluorcarbonsäuren

¹¹ Perfluorsulfonsäuren

¹² 2-N-Methyl-Perfluoroctansulfonamid-Essigsäure

¹³ N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid-Essigsäure

Insgesamt suggerieren die bisherigen Ergebnisse, dass die (Druckentspannungs-) Flotation als *stand-alone* möglicherweise keine ausreichende Aufreinigung erzielen kann, das Verfahren aber als Teil einer Verfahrenskombination weitere Beachtung erfahren sollte.

Anbieter Die Druckentspannungsflotation ist voll etabliert und wird von einer Vielzahl an Anbietern angeboten. Vortests können damit in der Regel zeit- und kosteneffizient durchgeführt werden. Eine unvollständige Auswahl von Technologiegebern ist nachfolgend in alphabetischer Reihenfolge dargestellt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@envirochemie.com Tel.: +49 6154 6998 17 Web: https://www.envirochemie.com/de/	EnviroChemie AG In den Leppsteinwiesen 9 64380 Rossdorf bei Darmstadt, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@huber.de Tel.: +49 8462 201-0 Web: www.huber.de	HUBER SE Industriepark Erasbach A1 D-92334 Berching, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@nijhuisindustries.com Tel.: +31 314 749 000 Web: https://www.nijhuisindustries.com/de	Nijhuis Water Technology B.V. Innovatieweg 4 7007 CD Doetinchem, Niederlande
	Kundenservice E-Mail: contact@oko-tech.de Tel.: +49 5152 52 44 10 Web: www.oko-tech.de	OKO-tech GmbH & Co. KG Obernhagen 2 31840 Hessisch Oldendorf, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: veoliawatertech.celle@veolia.com Tel.: +49 5141 8030 Web: www.veoliawatertechnologies.de	Veolia Water Technologies Deutschland GmbH Lückenweg 5 29227 Celle, Deutschland

Abwasser- strippung

Die Abwasserstrippung ist ein bewährtes und volletabliertes Verfahren, fand aber bislang als Behandlungsoption für PFAS-haltige Abwässer kaum Beachtung. Für volatile PFAS wie z.B. Fluortelomere könnte das Verfahren jedoch technisch und wirtschaftlich interessant sein, insbesondere wenn hohe Hintergrundbelastungen konventionelle Separierungsverfahren wie die Aktivkohleadsorption ineffektiv werden lassen.

Verfahrensprinzip Die Strippung ist ein Prozess, bei dem Abwasser und Luft intensiv miteinander in Kontakt gebracht werden, sodass volatile Bestandteile des Abwassers in die Gasphase überführt werden können. Wie gut eine Verbindung „strippbar“ ist, kann über deren Henry Konstante abgeschätzt werden. Henry Konstanten über 500 atm suggerieren eine sehr gute

Strippbarkeit, während Verbindungen $< 0,1$ atm i.d.R. nicht per Strippung entfernt werden können [1]. Für zahlreiche Verbindungen können die Henry Konstanten unter der Webseite www.henrys-law.org der Max-Planck-Gesellschaft eingesehen werden.

Grundsätzlich sind bei Strippanlagen zwei Bauformen am verbreitetsten:

- Füllkörperkolonne
- Siebbodenkolonne

Die Füllkörper bzw. Siebböden erreichen eine große Kontaktfläche zwischen Abwasser und Luft, sodass die flüchtigen Komponenten (meist im Gegenstromprinzip) aus dem Abwasser gestrippt werden können. Um eine lange Standzeit der Kolonnen ohne Verblockungen sicherzustellen, muss das Abwasser möglichst feststofffrei sein und darf keine erhöhten Konzentrationen an Eisen und Mangan enthalten [1].

Neuere Entwicklungen unterscheiden sich von der konventionellen Bauweise und kommen ohne Füllkörper bzw. Siebböden aus. Die benötigte große Kontaktfläche zwischen Abwasser und Luft wird hier z.B. durch eine turbulente Strömung des Luft- und Wassergemisches in einer serpentinenförmigen Strömungsführung erreicht.

Die Strippung ist meist nur Teil eines kombinierten Verfahrens, da der Zulauf für einen reibungslosen Verfahrensablauf meist noch von Feststoffen befreit werden muss (z.B. via Sandfiltration), während die Abluft i.d.R. noch einer Nachbehandlung (z.B. Aktivkohle-Adsorption) bedarf [1].

Beispiele aus der Praxis Gegenwärtig liegen für die Strippung PFAS-haltiger Wässer noch keine Beispiele aus der Praxis vor.

Anbieter Als Standardtechnologie ist die Abwasserstrippung bei vielen verschiedenen Herstellern erhältlich. Eine unvollständige, alphabetische Auflistung einiger Technologiegeber ist im Folgenden dargestellt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@envimac.de Tel.: +49 208 941044 0 Web: http://www.envimac.de/	ENVIMAC Engineering GmbH Im Erlengrund 27 46149 Oberhausen, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@fluencecorp.com Tel.: +39 049 870 4817 Web: https://www.fluencecorp.com/	Fluence Italy Srl Riviera Maestri del Lavoro, 12 35127, Padua, Italien
	Kundenservice E-Mail: info@ium-umwelttechnik.de Tel.: +49 2332 559 0 Web: https://www.ium-umwelttechnik.de/de/index.htm	IUM Umwelttechnik GmbH Auf dem Böcken 14 58285 Gevelsberg, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@prantner.de Tel.: +49 7121 9105 15 Web: https://www.prantner.de/	Prantner GmbH Verfahrenstechnik Ferdinand-Lassalle-Straße 46 72770 Reutlingen, Deutschland

Destruktive Verfahren

Unter destruktiven Verfahren werden all diejenigen Verfahren verstanden, die eine vollständige Mineralisierung der Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in anorganische Verbindungen (z.B. CO₂ und HF) ermöglichen [32]. Aufgrund der persistenten und bioakkumulativen Eigenschaften von PFAS ist solch eine destruktive Nachbehandlung obligatorisch, sofern keine Wiederverwendung der vorherig abgeschiedenen Substanzen erfolgen kann.

Bislang ist die Hochtemperaturverbrennung das einzige marktreife Verfahren, das zur destruktiven Verwertung von PFAS herangezogen werden kann [33]. Laborstudien legen jedoch nahe, dass für eine vollständige Zerstörung der Verbindungen Temperaturen von mehr als 1.000 °C benötigt werden [8,34,35], was aufgrund des hohen Energiebedarfs mit beträchtlichen Entsorgungskosten einhergeht [32]. Neben den hohen Kosten ist zudem noch nicht abschließend geklärt, ob die Hochtemperaturverbrennung auch im großtechnischen Maßstab eine zuverlässige und vollständige Mineralisierung

erreichen kann [32,33]. Eine Studie von Loganathan et al. (2007) untersuchte beispielsweise die großtechnische Verbrennung von Klärschlamm, der mit PFOA, PFOS und PFDA¹⁴ belastet war. Wie aus der Analyse der Asche hervorging, konnte die Verbrennung zu einer signifikanten Reduktion der PFAS führen (bis zu Faktor 10), eine zuverlässige Absenkung aller Verbindungen bis unter die Nachweisgrenze war jedoch nicht möglich [36]. Wang et al. (2020) führten Luftmessungen in der Umgebung von zwei Abfallverbrennungsanlagen in China durch und konnten zumindest für PFOA erhöhte Konzentrationen feststellen [37]. Die Ergebnisse legen nahe, dass die kommerzielle PFAS-Verbrennung weiterer Untersuchungen bedarf. Eine von der US-amerikanischen Umweltbehörde ins Leben gerufene Expertenkommission (*PFAS Innovative Treatment Team*, PITT) erklärte folgerichtig die genaue Untersuchung von Rauchgasen aus kommerziellen Hochtemperaturverbrennungsanlagen als ein zentrales Ziel zukünftiger PFAS-Forschung [32].

Aufgrund der bestehenden Unsicherheiten und hohen Kosten wird deutlich, dass weitere Verfahren zur destruktiven PFAS-Behandlung dringend benötigt werden. Im Folgenden sollen drei dieser Verfahrensalternativen vorgestellt werden, die bereits einen vergleichsweise hohen Entwicklungsstand aufweisen: Ultraschall, elektrochemische Oxidation und superkritische Nassoxidation. Im Gegensatz zu den separativen Verfahren haben diese Verfahrensalternativen jedoch noch keine Marktreife erlangt und wurden bislang – wenn überhaupt – nur an vergleichsweise einfachen Abwassermatrizen getestet. Die Zusammenarbeit zwischen Industrie und den Herstellern innovativer destruktiver Technologien bietet hierbei die Chance, zukunftsweisende und praktikable Technologien für die sichere PFAS Elimination zu entwickeln.

¹⁴ Perfluordecansäure

Ultraschall

Durch Ultraschall werden mikroskopische Gasblasen zur Implosion angeregt und die an die Blasen adsorbierten PFAS können durch die hohen Implosionstemperaturen von bis zu 15.000°C pyrolytisch zerstört werden. Die Technologie ist für den PFAS-Abbau attraktiv, da sie vergleichsweise leicht skalierbar ist und ohne die Zugabe von Chemikalien auskommt; die großtechnische Anwendbarkeit für komplexe Industrieabwässer ist jedoch noch zu prüfen.

Verfahrensprinzip Wird ein flüssiges Medium mit Ultraschall beaufschlagt, so werden in der Flüssigkeit befindliche mikroskopische Gasbläschen durch die Druckschwankungen zur Oszillation angeregt. In Phasen des Überdrucks erfahren die Blasen eine leichte Kompression, in Phasen des Unterdrucks eine Expansion. In den komprimierten Blasen steigt durch die Volumenreduktion die Konzentration von Wasserdampf und gelösten Gasen, in den expandierten Blasen hingegen sinkt sie. Die Blasenoszillation befördert also die Diffusion von Gasen und Wasserdampf, um Konzentrationsunterschiede wieder auszugleichen [38]. Aufgrund der größeren Oberfläche der expandierten

Blasen findet jedoch eine stärkere Diffusion in das Blaseninnere statt als eine Rückdiffusion aus der komprimierten Blase heraus. Die Folge dieser *gerichteten Diffusion* ist ein kontinuierliches Blasenwachstum, bis letztlich eine kritische Blasengröße erreicht wird. In der darauffolgenden Druckphase wird die Blase instabil und implodiert [39]. Während der Implosion werden aufgrund des konzentrischen Zusammenpralls im Zentrum der Blase Temperaturen von bis zu 4.000 - 15.000 °C freigesetzt [40], die zu einer pyrolytischen Zersetzung der PFAS führen können. Da die Temperaturspitzen jedoch nur sehr lokal auftreten müssen sich die PFAS in unmittelbarer Nähe dieser *hot spots* befinden. Dies wird durch die hydrophoben Alkylketten der Moleküle begünstigt, die sich bevorzugt an den Gasblasen anlagern [41]. Das Verfahrensprinzip ist in Abbildung 10 veranschaulicht.

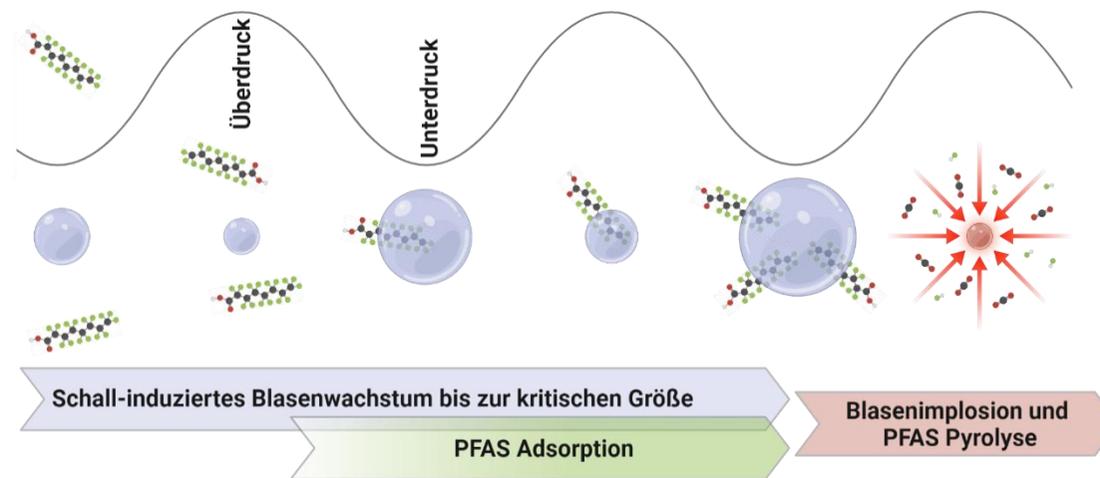


Abbildung 10: Verfahrensprinzip des ultraschall-induzierten PFAS-Abbaus (adaptiert nach [41], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Nach jetzigem Kenntnisstand ist für die PFAS-Elimination die Wahl einer hohen Ultraschallfrequenz (300 kHz - 1.000 kHz) erforderlich [42,43]. Nur bei solch

hohen Frequenzen wird eine ausreichend große Zahl an Kavitationsblasen gebildet, sodass genug Oberfläche für die PFAS-Adsorption vorhanden ist. Niedrigere Frequenzen (z.B. 25 kHz), die großtechnisch für die Ultraschallreinigung oder Klärschlamm-Desintegration eingesetzt werden, sind für die destruktive PFAS-Behandlung hingegen ungeeignet [41,44]. Als vorteilhaft haben sich Dualfrequenz-Reaktoren erwiesen (z.B. 500 kHz und 1.000 kHz), da durch die Überlagerung zweier Frequenzen größere Amplituden und somit partiell höhere Implosionstemperaturen generiert werden können [43,45].

Trotz geeigneter Ultraschallleistungen bleibt der ultraschall-basierte Abbau von PFAS ein vergleichsweise langsamer Prozess, der typischerweise Stunden in Anspruch nimmt [46–48]. Die Behandlung größerer Abwassermengen mit niedrigen PFAS-Konzentrationen ist damit wirtschaftlich nicht darstellbar. In komplexen Abwassermatrizen kann sich der Prozess aufgrund kompetitiver Adsorption von Begleitstoffen weiter verlangsamen [49].

Da die Adsorption der PFAS an die Blasenoberfläche die Voraussetzung für einen erfolgreichen destruktiven Abbau ist, ist das Verfahren für hydrophobe PFAS mit langen Alkylketten effizienter als für vergleichsweise hydrophile kurzkettige Verbindungen. Dennoch wurde bei ausreichender Behandlungszeit eine gewisse Breitbandwirkung des Verfahrens beobachtet [50].

Beispiele aus der Praxis Während die Ultraschalltechnologie generell voll marktreif ist, so ist das Anwendungsfeld der ultraschall-basierten PFAS-Behandlung noch relativ neu. So gibt es derzeit keine veröffentlichten Fallstudien zum erfolgreichen Einsatz der Ultraschalltechnologie für die Behandlung von Industrieabwässern. Jedoch wurden bereits „reale“, mit PFAS-belastete Abwässer wie z.B. Deponiesickerwässer [50–52], Löschsäume [45,46,50,51] und Klärschlamm [44] erfolgreich mit Ultraschall

behandelt und auch in komplexeren Vielstoffgemischen konnte ein signifikanter PFAS-Abbau verzeichnet werden.

Anbieter Da die Nutzung von Ultraschall zur destruktiven Behandlung von PFAS noch immer ein relativ neues Anwendungsfeld darstellt, bewerben die meisten Firmen ihre Produkte noch nicht explizit als Behandlungstechnologien für den PFAS-Abbau. Dies ist nicht zuletzt auch darauf zurückzuführen, dass viele Hersteller vermehrt im niederfrequenten Ultraschallbereich fertigen. Eine unvollständige, alphabetische Auflistung von Herstellern ist im Folgenden aufgeführt.

	Kontaktinformationen	Adresse
 <p>BANDELIN Ultraschall seit 1955</p>	<p>Kundenservice E-Mail: info@bandelin.com Tel.: + 49 30 76880 0 Web: https://bandelin.com/</p>	<p>BANDELIN electronic GmbH & Co. KG Heinrichstr. 3-4 12207 Berlin, Deutschland</p>
 <p>HONDA ELECTRONICS</p>	<p>Kundenservice Tel.: +81 3 3479 4148 Kontaktformular: www.honda-el.net/company/contact.html Web: https://www.honda-el.net/</p>	<p>HONDA ELECTRONICS CO.,LTD. 404, El Vergo Nogizaka, 9-6-28 Akasaka, Minato-ku, Tokio 107-0052, Japan</p>
	<p>Anmerkungen Relevante Frequenzbereiche (bis 1.000 kHz) werden angeboten. Herstellung eines labortechnischen Multifrequenz-Ultraschallreaktors mit 44 kHz, 400 kHz, 500 kHz und 1.000 kHz für die Studie von Wood et al. (2020) [47].</p>	
 <p>KAIJO Kaijo Shibuya America Inc.</p>	<p>Kundenservice Tel.: +1 408 675 5575 E-Mail: info@kaijo-shibuya.com Web: https://www.kaijo-shibuya.com/</p>	<p>Kaijo Shibuya America Inc. 2045 Martin Avenue, Suite 204 Santa Clara, CA 95050, USA</p>
	<p>Anmerkungen Relevante Frequenzbereiche (bis 1.000 kHz) werden angeboten. Herstellung eines labortechnischen Ultraschallreaktors mit 200 kHz für die Studie von Moriwaki et al. (2005) [53].</p>	

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	<p>Kundenservice E-Mail: info@meinhardt-ultrasonics.com Tel.: + 49 3418 611171 Web: https://www.meinhardt-ultrasonics.com/</p>	<p>MEINHARDT Ultrasonics Dauthestr. 15 04317 Leipzig, Deutschland</p>
	<p>Anmerkungen Hochfrequenz-Reaktoren im Produktportfolio, aber eher für den Laborbereich. Herstellung eines labortechnischen Multifrequenz-Ultraschallreaktors (575 kHz, 860 kHz und 1.140 kHz) für die Studien von Shende et al. (2021a und 2021b) [48,54].</p>	
	<p>Kundenservice E-Mail: buero-barth@buero-barth.eu Tel.: + 49 89 4202020 Web: http://www.pctsystems.com/</p>	<p>Buero Barth Wernher-von-Braun-Str. 1 85640 Putzbrunn bei München, Deutschland</p>
	<p>Anmerkungen Erfahrungen mit PFAS liegen vor, relevante Frequenzbereiche werden angeboten (450 kHz - 2.200 kHz). Herstellung eines großtechnischen Ultraschallreaktors für die Studie von Gole et al. (2018) [55] und eines labortechnischen Reaktors für die Studien von Kalra et al. (2021) [50] und von Rodriguez-Freire et al. (2015 und 2016) [41,46].</p>	
	<p>Kundenservice E-Mail: sales@sonikks.de Tel.: +49 7083 92 483 60 Web: https://sonikks.de/</p>	<p>soniKks® Ultrasonics Technology GmbH Im Burkhardtsfeld 24 75335 Dobel, Deutschland</p>
	<p>Kundenservice E-Mail: mail@weber-ultrasonics.com Tel.: +49 7248 9207 121 Web: https://www.weber-ultrasonics.com/</p>	<p>Weber Ultrasonics AG Im Hinteracker 7 76307 Karlsbad, Deutschland</p>
	<p>Anmerkungen Relevante Frequenzbereiche (500 kHz bis 1.000 kHz) werden angeboten. Herstellung eines labortechnischen Ultraschallreaktors mit 500 kHz für die Studien von Rodriguez-Freire et al. (2015, 2016) [4,7], Fernandez et al. (2016) [56].</p>	

Elektrochemische Oxidation

Mittels elektrochemischer Verfahren können PFAS vollständig und ohne die Zugabe von Prozesschemikalien durch direkte anodische Oxidation zu CO₂ und HF mineralisiert werden. Pilotversuche zur Überprüfung der Skalierbarkeit und der Wirksamkeit in komplexeren Wassermatrizen sind gegenwärtig in Durchführung.

Verfahrensprinzip Die elektrochemische Oxidation von PFAS erfolgt mithilfe einer Elektrolysezelle. In ihrer einfachsten Form beinhaltet solch eine Elektrolysezelle eine Elektrolytlösung, in die zwei Elektroden (Anode und Kathode) eingetaucht sind. Sobald an die Elektroden Spannung angelegt wird, entsteht an der Anode ein Elektronenmangel und an der Kathode ein Elektronenüberschuss. PFAS, die in Kontakt mit der Anode stehen, geben bei einer ausreichend hohen Spannung (> Zersetzungsspannung) ein Elektron ab,

d.h. es findet eine elektrochemisch-induzierte Oxidation statt, die die Molekülstruktur der PFAS verändert. Bei ausreichender Behandlungszeit vermag die elektrochemische Oxidation PFAS vollständig zu mineralisieren. Während mögliche Abbaupfade immer noch Gegenstand der Forschung sind [57,58], besteht Konsens, dass der Abbau durch direkte anodische Oxidation initiiert wird, sodass ein guter Massentransfer an die Anodenoberfläche von entscheidender Bedeutung ist. In nachfolgenden Schritten finden die Abspaltung der Kopfgruppe und das sogenannte *CF₂-unzipping*, also die schrittweise Verkürzung der Alkylketten durch Hydroxylreaktionen, statt. Ein möglicher Zersetzungspfad ist in Abbildung 11 veranschaulicht.

Beispiele aus der Praxis Labortechnisch wurde der erfolgreiche elektrochemische Abbau von PFAS in verschiedensten Konzentrationsbereichen von 10 µg/L bis 15.000 µg/L bereits nachgewiesen. Die Mehrheit der Studien beschränkt sich jedoch auf PFOS und PFOA [58]. Trautmann et al. (2015) untersuchte auch den Abbau kurzkettiger Verbindungen und konnte zeigen, dass beispielweise der Abbau von PFHxS und PFBS weniger gut funktioniert als der Abbau des langkettigen PFOS [59]. Die Studie konnte ebenfalls zeigen, dass langkettige Verbindungen in kurzkettige umgewandelt wurden. Ein Grund für die schlechtere Abbaubarkeit der kurzkettigen PFAS ist möglicherweise deren bessere Wasserlöslichkeit, sodass die Diffusion zur Elektrodenoberfläche schlechter ist als für langkettige Verbindungen.

Aufgrund der initialen Anodenreaktion ist die weitere Entwicklung der elektrochemischen Oxidation auch eine Frage der Materialentwicklung. So konnte beispielsweise von Wang et al. (2020) gezeigt werden, dass der Abbau von PFOS mittels innovativer Ti₄O₇-Elektroden deutlich energieeffizienter ist als mittels bordotierter Diamantelektroden [60]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Ti₄O₇-Elektroden als reaktive elektrochemische Membran ausgeführt

werden können, was eine große Oberfläche der elektrochemisch aktiven Schicht und einen ausgezeichneten Massentransfer ermöglicht. Bei bordotierten Elektroden funktioniert das nicht – hier wird auf gelochte Anoden und turbulente Strömungsführungen gesetzt. Gleichzeitig weisen Ti_4O_7 -Elektroden eine kürzere Lebenserwartung als bordotierte Elektroden auf, sodass weitere Materialoptimierung wichtiger Forschungsgegenstand bleibt.

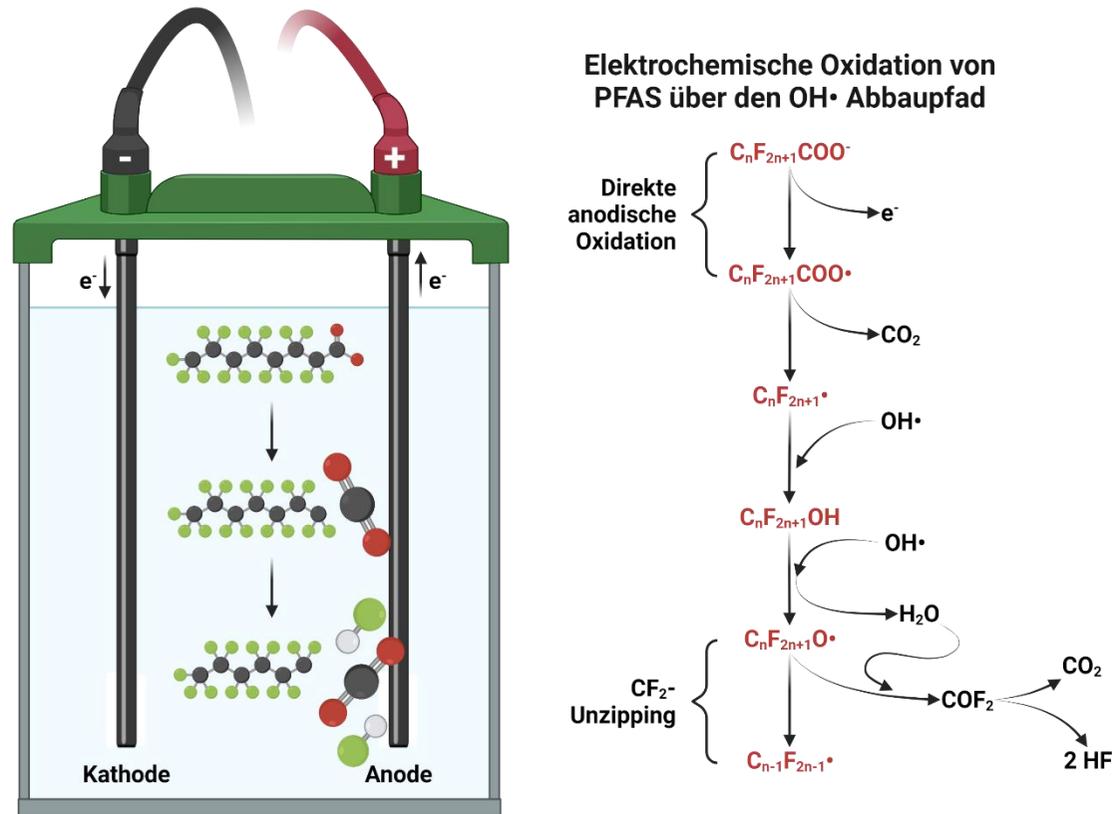


Abbildung 11: Verfahrensprinzip und Reaktionspfad des elektrochemischen PFAS-Abbaus (adaptiert nach [58], Grafik erstellt mit BioRender.com).

Anbieter Obwohl die elektrochemische Oxidation für den PFAS-Abbau noch nicht am Markt etabliert ist, gibt es eine große Zahl an Technologiegebern, die gegenwärtig an Pilotierung der Technologie arbeiten. Eine unvollständige, alphabetische Auflistung von Herstellern ist im Folgenden dargestellt.

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@thindiamond.com Tel.: +1 815 293 0900 Web: http://www.thindiamond.com/	Advanced Diamond Technologies, Inc. 52 East Belmont Drive Romeoville, Illinois 60446, USA
	Kundenservice E-Mail: andreas.kaps@aecom.com Tel.: +49 6102 3050 360 Web: https://aecom.com/	AECOM Deutschland GmbH Siemensstr. 10 63263 Neu-Isenburg, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@condias.de Tel.: +49 4821 8040870 Web: https://www.condias.de/	CONDIAS GmbH Fraunhofer Strasse 1b 25524 Itzehoe, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@diaccon.de Tel.: +49 911 950 95661 Web: https://www.diaccon.de/de/	DiaCCon GmbH Dr. Mack-Straße 81 90762 Fürth, Deutschland
	Kundenservice Kontaktformular: https://www.golder.com/contact/ Web: https://www.golder.com/	7250, Rue du Mile End, 3e étage, Montréal (Québec) Canada H2R 3A4
	Kundenservice E-Mail: robsterner@magnelimaterials.com Tel.: + 1 203 644 8560 Web: https://www.magnelimaterials.com/	Magneli Materials, LLC 33 Weeburn Drive New Canaan, Connecticut 06840, USA
	Kundenservice E-Mail: info@neocoat.ch Tel.: +41 32 930 29 40 Web: www.neocoat.ch	NeoCoat SA Eplatures-Grise 17 2300 La Chaux-de-Fonds, Schweiz

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
	Kundenservice E-Mail: info@proaqua.at Tel.: +43 3842 81516 0 Web: https://www1.proaqua.at/	pro aqua Diamantelektroden Produktion GmbH Parkring 1 8712 Niklasdorf, Österreich
	Kundenservice E-Mail: division-carbontechnology@schunk-group.com Tel.: +49 641 6080 Web: https://www.schunk-carbontechnology.com/de/	Schunk Kohlenstofftechnik GmbH Rodheimer Straße 59-61 35452 Heuchelheim, Deutschland
	Kundenservice E-Mail: info@sp3diamondtech.com Tel.: +1 877 773 9940 Web: www.sp3diamondtech.com	SP3 Diamond Technologies 1605 Wyatt Drive Santa Clara, California 95054, USA

Superkritische Nassoxidation

Mithilfe extremer Reaktionsbedingungen kann die superkritische Nassoxidation eine vollständige und sekundenschnelle Mineralisierung PFAS-haltigen Abwassers erreichen. Der hohen Effektivität des Verfahrens stehen verfahrenstechnische Hürden gegenüber, die mit den benötigten Reaktionsbedingungen von über 374°C und 221 bar einhergehen. Die superkritische Nassoxidation wird gegenwärtig von verschiedenen Technologiegebern pilotiert und gehört zu den am weitesteten entwickelten Verfahren für die destruktive PFAS-Behandlung.

Verfahrensprinzip Unter superkritischer Nassoxidation versteht man die destruktive Behandlung von Abwässern oberhalb des thermodynamisch kritischen Punktes von Wasser, der bei Temperaturen von über 374°C und Drücken von über 221 bar erreicht wird [61]. An diesem Punkt erreichen Gase

und Fluide dieselbe Dichte, sodass der Unterschied zwischen beiden Aggregatzuständen aufgehoben ist und ein superkritisches Fluid entsteht. Die extremen Bedingungen ermöglichen es, die Polarität des Wassers aufzuheben und eine vollständige Durchmischung mit organischen Verbindungen und Oxidationsmitteln wie Sauerstoff herzustellen. Aufgrund dieser ausgezeichneten Oxidationsbedingungen ermöglicht die superkritische Nassoxidation eine nahezu vollständige und abrupte Mineralisierung aller oxidierbaren Abwasserinhaltsstoffe [61]. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 12 dargestellt.

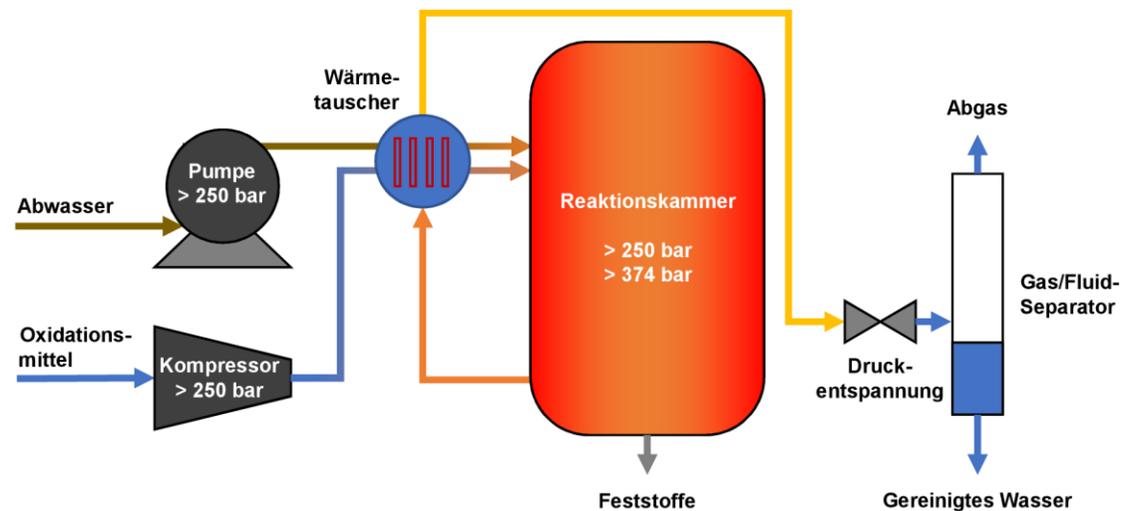


Abbildung 12: Fließschema der superkritischen Nassoxidation (adaptiert nach [61]).

Das Verfahren beinhaltet vier Verfahrensschritte: (1) Die Druckbeaufschlagung des Abwassers und des Oxidationsmittels, (2) die eigentliche Reaktion, (3) die Abscheidung gefällter Salze und (4) die Druckentspannung und

Wärmerückgewinnung [61]. Zu den bestehenden Herausforderungen zählen extreme Materialanforderungen, Korrosion und Salzausfällung [62].

Beispiele aus der Praxis Die Firma Aquarden Technologies ApS bietet Verfahren zur superkritischen Nassoxidation unter dem Namen *PFASinator* an und behandelte unter anderem Deponiesickerwässer und durch Feuerlöschübungen kontaminierte Grundwässer [63]. Das Verfahren kann sowohl flüssige als auch feste Abfälle destruktiv verwerten und hat dabei eine Kapazität von 1-50 m³ Abwasser/h bzw. 250-500 kg Feststoff/d. Laut Firmenwebseite kann das Verfahren eine Vielzahl von PFAS effektiv bis unter die Nachweisgrenze zerstören; im angegebenen Beispiel konnte die ursprüngliche PFAS-Belastung von 3,7 µg/L auf 0,04 µg/L abgesenkt werden, was einer Reduktion um über 99% entspricht [64].

Ähnlich vielversprechende Ergebnisse wurden von 374Water Inc. berichtet. In einer Fallstudie wurde Klärschlamm mit einer PFOS und PFOA Belastung von 110 µg/L bzw. 6,2 µg/L behandelt. Nach der superkritischen Nassoxidation betrug die Belastung des Reststoffs noch 0,65 ng PFOS/L und 3,15 ng PFOA/L, was einem Abbau von 99,9% entspricht.

Anbieter Zahlreiche Technologiegeber arbeiten gegenwärtig an der Pilotierung der superkritischen Nassoxidation für die destruktive PFAS-Behandlung. Eine unvollständige Übersicht der Anbieter ist im Folgenden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet.

	Kontaktinformationen	Adresse
374WATER[®]	Kundenservice E-Mail: info@374water.com Web: https://www.374water.com/	374Water Inc. 3710 Shannon Road, Durham, North Carolina 27717, USA

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

	Kontaktinformationen	Adresse
 <p>Aquarden TECHNOLOGIES Your water. Our business.</p>	<p>Kundenservice E-Mail: info@aquarden.com Tel.: +45 48 70 85 88 Web: https://aquarden.com/</p>	<p>Aquarden Technologies ApS Industrivej 17 3320 Skævinge, Dänemark</p>
	<p>Kundenservice E-Mail: connect@battelle.org Tel.: +1 800 201 2011 Web: https://www.battelle.org/</p>	<p>Battelle Memorial Institute 505 King Avenue Columbus, Ohio 43201, Vereinigte Staaten</p>
	<p>Kundenservice E-Mail: haz-waste.info@ga.com Tel.: +1 858 455 3000 Web: https://www.ga.com/hazardous-waste-destruction</p>	<p>General Atomics 3550 General Atomics Court San Diego, CA 92121-1122, Vereinigte Staaten (858) 455-3000</p>
	<p>Kundenservice E-Mail: info@he-water.com Tel.: +49 711 7866-0 Web: https://www.he-water.group/de/</p>	<p>H+E GmbH (Hager+Elsässer) Ruppmannstraße 33b 70565 Stuttgart, Deutschland</p>

Quellenverzeichnis

- [1] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, 4th edition, New York: McGraw-Hill (2003).
- [2] T. Jin, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Membrane-based technologies for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) removal from water: Removal mechanisms, applications, challenges and perspectives, *Environ. Int.* 157 (2021) 106876. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106876>.
- [3] C.Y. Tang, Q.S. Fu, A.P. Robertson, C.S. Criddle, J.O. Leckie, Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7343–7349. <https://doi.org/10.1021/es060831q>.
- [4] T.D. Appleman, C.P. Higgins, O. Quiñones, B.J. Vanderford, C. Kolstad, J.C. Zeigler-Holady, E.R. V Dickenson, Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems, *Water Res.* 51 (2014) 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>.
- [5] Á. Soriano, D. Gorri, A. Urtiaga, Selection of High Flux Membrane for the Effective Removal of Short-Chain Perfluorocarboxylic Acids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 3329–3338. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05506>.
- [6] J. Mutschmann, F. Stimmelmayer, *Taschenbuch der Wasserversorgung* (2007). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-663-12397-2>.
- [7] E. Gagliano, M. Sgroi, P.P. Falciglia, F.G.A. Vagliasindi, P. Roccaro, 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, *Water Res.* 171 (2020) 115381. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381>.
- [8] I. Ross, J. McDonough, J. Miles, P. Storch, P. Thelakkat Kochunarayanan, E. Kalve, J. Hurst, S. S. Dasgupta, J. Burdick, A review of emerging technologies for remediation of PFASs, *Remediation.* 28 (2018) 101–126. <https://doi.org/10.1002/rem.21553>.
- [9] L. Cummings, N. Nelson, F. Sickels, C.T. Storms, *Recommendation on Perfluorinated Compound Treatment Options for Drinking Water* New Jersey Drinking Water Quality Institute (2015). <https://www.nj.gov/dep/watersupply/pdf/pfna-pfc-treatment.pdf>
- [10] S. Woodard, J. Berry, B. Newman, Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC, *Remediation.* 27 (2017) 19–27. <https://doi.org/10.1002/rem.21515>.
- [11] T.D. Appleman, E.R. V Dickenson, C. Bellona, C.P. Higgins, Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids, *J. Hazard. Mater.* 260 (2013) 740–746. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.033>.
- [12] P. McCleaf, S. Englund, A. Östlund, K. Lindegren, K. Wiberg, L. Ahrens, Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests, *Water Res.* 120 (2017) 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>.

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

- [13] T. Held, M. Reinhard, Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen - Abschlussbericht (2020). <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/sanierungsmanagement-fuer-lokale-flaechenhafte-pfas>.
- [14] F. Dixit, R. Dutta, B. Barbeau, P. Berube, M. Mohseni, PFAS removal by ion exchange resins: A review, *Chemosphere*. 272 (2021) 129777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>.
- [15] S. Barisci, R. Suri, Occurrence and removal of poly/perfluoroalkyl substances (PFAS) in municipal and industrial wastewater treatment plants, *Water Sci. Technol.* 84 (2021) 3442–3468. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.484>.
- [16] S. Liang, R. Mora, Q. Huang, R. Casson, Y. Wang, S. Woodard, H. Anderson, Field demonstration of coupling ion-exchange resin with electrochemical oxidation for enhanced treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater, *Chem. Eng. J. Adv.* 9 (2022) 100216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100216>.
- [17] S. Liu, Q. Wang, T. Sun, C. Wu, Y. Shi, The effect of different types of micro-bubbles on the performance of the coagulation flotation process for coke waste-water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 87 (2011) 206–215. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jctb.2698>.
- [18] J. Horst, J. McDonough, I. Ross, M. Dickson, J. Miles, J. Hurst, P. Storch, Water Treatment Technologies for PFAS: The Next Generation, *Groundw. Monit. Remediat.* 38 (2018) 13–23. <https://doi.org/10.1111/gwmr.12281>.
- [19] I. Ross, J. Miles, D. Toase, J. Lagowski, M. Dickinson, P. Storch, Treatment of PFAS impacted wastewater using ozofractionation and sonolysis with treatment validation using top assay, in: *Int. Cleanup Conf. Adelaide* (2019). pp. 316–317. https://www.crccare.com/files/dmfile/CleanUp2019Proceedings_FINAL.pdf.
- [20] M.D. Dickson, Method for treating industrial waste (2014). <https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/4f/92/6864036f22203d/US20140190896A1.pdf>
- [21] Arcadis Corporate Communications, Arcadis signs exclusive agreement with EVO CRA to gain global license for innovative PFAS treatment technology (2019). <https://www.arcadis.com/en/news/global/2019/10/arcadis-signs-exclusive-agreement-with-evocra-to-gain-global-license-for-innovative-pfas-treatment-technology->.
- [22] Evocra - Product information (2020). <https://www.energyinnovation.net.au/uploads/files/Evocra-Case-Study-design.pdf>.
- [23] Evocra - Company page on LinkedIn (2021). <https://au.linkedin.com/company/evocra>.
- [24] EVO CRA, ARCADIS, Global PFAS Remediation Experts (2020). <https://indd.adobe.com/view/5cb5ddea-b803-4d6d-be60-f3f9496fd664>.
- [25] D.J. Burns, P. Stevenson, M.P.J. C, PFAS removal from groundwaters using Surface Active Foam Fractionation, *Remediation*. 31 (2021) 19–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/rem.21694>.
- [26] OPEC Systems, PFAS in Leachate Treatment SAFF 40 (2022). <https://www.wmrr.asn.au/common/Uploadedfiles/ALTS/2021/David Burns.pdf>.

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

- [27] SAFF - Product information (2021). <https://txm.com/scalable-manufacturing-system-implemented-pfas-chemical-decontamination/>.
- [28] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yükseler, S. Roudier, L. Delgado Sancho, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control) (2016). https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/CWW_Bref_2016_published.pdf.
- [29] T.D. Appleman, The removal of poly- and perfluoroalkyl substances by North American water treatment practices (2012). <https://www.proquest.com/dissertations-theses/removal-poly-perfluoroalkyl-substances-north/docview/1283371521/se-2?accountid=15875>.
- [30] L. Löf, Evaluation of Dissolved Air Flotation for Water Purification With Focus on Floc Characteristics and PFAS (2021). <http://www.diva-portal.se/smash/get/diva2:1577397/FULLTEXT01.pdf>.
- [31] N.M. Robey, B.F. Da Silva, M.D. Annable, T.G. Townsend, J.A. Bowden, Concentrating Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Municipal Solid Waste Landfill Leachate Using Foam Separation, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 12550–12559. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01266>.
- [32] US EPA, Interim Guidance on the Destruction and Disposal of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances and Materials Containing Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (2020). https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-11/epa-hq-olem-2020-0527-0002_content.pdf.
- [33] L.J. Winchell, J.J. Ross, M.J.M. Wells, X. Fonoll, J.W. Norton, K.Y. Bell, Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review, *Water Environ. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1002/wer.1483>.
- [34] T. Pancras, G. Schrauwen, T. Held, K. Baker, I. Ross, H. Slenders, Environmental fate and effects of polyand perfluoroalkyl substances (PFAS) (2016). https://www.concawe.eu/wp-content/uploads/2016/06/Rpt_16-8.pdf.
- [35] K.H. Kucharzyk, R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb, E. Hawley, Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review, *J. Environ. Manage.* 204 (2017) 757–764. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.016>.
- [36] B.G. Loganathan, K.S. Sajwan, E. Sinclair, K. Senthil Kumar, K. Kannan, Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia, *Water Res.* 41 (2007) 4611–4620. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.045>.
- [37] B. Wang, Y. Yao, H. Chen, S. Chang, Y. Tian, H. Sun, Per- and polyfluoroalkyl substances and the contribution of unknown precursors and short-chain (C2–C3) perfluoroalkyl carboxylic acids at solid waste disposal facilities, *Sci. Total Environ.* 705 (2020) 135832. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135832>.
- [38] T.G. Leighton, The acoustic bubble (1994). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-441920-9.X5001-9>.
- [39] S.K. Bhangu, M. Ashokkumar, Theory of Sonochemistry (2017). https://doi.org/10.1007/978-3-319-54271-3_1
- [40] D.J. Flannigan, K.S. Suslick, Plasma formation and temperature measurement during single-bubble

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

- cavitation, *Nature*. 434 (2005) 52–5. <https://doi.org/10.1038/nature03361>.
- [41] L. Rodriguez-Freire, R. Balachandran, R. Sierra-Alvarez, M. Keswani, Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS), *J. Hazard. Mater.* 300 (2015) 662–669. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.077>.
- [42] T. Campbell, C. Vecitis, B. Mader, M. Hoffmann, Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics, *J. Phys. Chem. A*. 113 (2009) 9834–9842. <https://doi.org/10.1021/jp903003w>.
- [43] T. Campbell, M.R. Hoffmann, Sonochemical degradation of perfluorinated surfactants: Power and multiple frequency effects, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 1019–1027. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.053>.
- [44] W. Zhang, Q. Zhang, Y. Liang, Ineffectiveness of ultrasound at low frequency for treating per- and polyfluoroalkyl substances in sewage sludge, *Chemosphere*. 286 (2022) 131748. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131748>.
- [45] V.L. Gole, R. Sierra-Alvarez, H. Peng, J.P. Giesy, P. Deymier, M. Keswani, Sono-chemical treatment of per- and poly-fluoroalkyl compounds in aqueous film-forming foams using a large-scale multi-transducer dual-frequency based acoustic reactor, *Ultrason. Sonochem.* 45 (2018) 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.02.014>.
- [46] L. Rodriguez-Freire, N. Abad-Fernández, R. Sierra-Alvarez, C. Hoppe-Jones, H. Peng, J.P. Giesy, S. Snyder, M. Keswani, Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams, *J. Hazard. Mater.* 317 (2016) 275–283. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.078>.
- [47] J.R. Wood, T. Sidnell, I. Ross, J. McDonough, J. Lee, M.J. Bussemaker, Ultrasonic degradation of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) correlated with sonochemical and sonoluminescence characterisation, *Ultrason. Sonochem.* 68 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105196>.
- [48] T. Shende, G. Andaluri, R.P.S. Suri, Power density modulated ultrasonic degradation of perfluoroalkyl substances with and without sparging Argon, *Ultrason. Sonochem.* 76 (2021) 105639. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105639>.
- [49] H. Cao, W. Zhang, C. Wang, Y. Liang, Sonochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances – A review, *Ultrason. Sonochem.* 69 (2020) 105245. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105245>.
- [50] S. Singh Kalra, B. Cranmer, G. Dooley, A.J. Hanson, S. Maraviov, S.K. Mohanty, J. Blotevogel, S. Mahendra, Sonolytic destruction of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater, aqueous film-forming foams, and investigation derived waste, *Chem. Eng. J.* 425 (2021) 131778. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131778>.
- [51] J. Cheng, C.D. Vecitis, H. Park, B.T. Mader, M.R. Hoffmann, Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 445–450. <https://doi.org/10.1021/es902651g>.
- [52] J. Cheng, C.D. Vecitis, H. Park, B.T. Mader, M.R. Hoffmann, Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 8057–8063. <https://doi.org/10.1021/es8013858>.

Leitfaden zur Behandlung PFAS-haltiger Industrieabwässer

- [53] H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, Y. Maeda, Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3388–3392. <https://doi.org/10.1021/es040342v>.
- [54] T. Shende, G. Andaluri, R.P.S. Suri, Frequency-dependent sonochemical degradation of perfluoroalkyl substances and numerical analysis of cavity dynamics, *Sep. Purif. Technol.* 261 (2021) 118250. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118250>.
- [55] V.L. Gole, A. Fishgold, R. Sierra-Alvarez, P. Deymier, M. Keswani, Treatment of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.009>.
- [56] N.A. Fernandez, L. Rodriguez-Freire, M. Keswani, R. Sierra-Alvarez, Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs), *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2 (2016) 975–983. <https://doi.org/10.1039/c6ew00150e>.
- [57] D.R. Ryan, B.K. Mayer, C.K. Baldus, S.T. McBeath, Y. Wang, P.J. McNamara, Electrochemical technologies for per- and polyfluoroalkyl substances mitigation in drinking water and water treatment residuals, *AWWA Water Sci.* 3 (2021) 1–23. <https://doi.org/10.1002/aws2.1249>.
- [58] J. Radjenovic, N. Duinslaeger, S.S. Avval, B.P. Chaplin, Facing the Challenge of Poly- And Perfluoroalkyl Substances in Water: Is Electrochemical Oxidation the Answer?, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 14815–14829. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06212>.
- [59] A.M. Trautmann, H. Schell, K.R. Schmidt, K.M. Mangold, A. Tiehm, Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 1569–1575. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.143>.
- [60] L. Wang, J. Lu, L. Li, Y. Wang, Q. Huang, Effects of chloride on electrochemical degradation of perfluorooctanesulfonate by Magnéli phase Ti_4O_7 and boron doped diamond anodes, *Water Res.* 170 (2020) 115254. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115254>.
- [61] M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Supercritical Water Oxidation: A Technical Review, *AIChE J.* 52 (2006) 3933–3951. <https://doi.org/10.1002/aic.10993>.
- [62] B.R. Pinkard, S. Shetty, D. Stritzinger, C. Bellona, I. V. Novosselov, Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a batch supercritical water oxidation reactor, *Chemosphere.* 279 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130834>.
- [63] Aquarden Technologies ApS, Elimination of PFAS / PFOS / PFOA (2022). <https://aquarden.com/industry-solutions/pfas-pfos-pfoa/>.
- [64] Aquarden Technologies ApS, PFASinator - Capture & Complete Destruction of PFAS (2022). <https://usercontent.one/wp/aquarden.com/wp-content/uploads/2021/04/PFAS-removal-and-destruction-final.pdf>.