Diplomarbeit

Identifikation geeigneter Aktivkohlen für die Entfernung von PFAS bei der Trinkwasseraufbereitung

PFAS Ergebnisse: ab Seite 59

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grads

Diplom-Ingenieur

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen

---

Diploma Thesis

Identification of Suitable Activated Carbons for the Removal of PFAS in Drinking Water Treatment

submitted in satisfaction of the requirements for the degree

Diplom-Ingenieur

of the TU Wien, Faculty of Civil and Environmental Engineering

Kilian Peter Deinhammer, BSc

Matr.Nr.: 11918479

Betreuung: Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. **Norbert Kreuzinger**
Senior Lecturer Dipl.-Ing.in Dr.in techn. **Heidemarie Paula Schaar**
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Forschungsbereich Wassergütewirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13/226-1, 1040 Wien, Österreich

Wien, im November 2024

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Eidesstattliche Erklärung

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

DIPLOMARBEIT

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters an Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Ort, Datum	Unterschrift

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Masterarbeit unterstützt und begleitet haben.

Zunächst gilt mein besonderer Dank meinen Betreuer:innen, Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Norbert Kreuzinger und Senior Lecturer Dipl.-Ing.^{in} Dr.^{in} Heidemarie Schaar, für ihre wertvollen Anregungen, das stets offene Ohr und die fachliche Begleitung, die mir während der gesamten Bearbeitungszeit eine große Hilfe waren. Ihre Expertise hat maßgeblich zur Qualität dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus möchte ich Dipl.-Ing.^{in} Zdravka Saracevic, Dipl.-Ing. Dr.techn. Ernis Saracevic sowie meinen Kolleg:innen am Institut für Wassergütewirtschaft herzlich danken. Ihre Unterstützung bei der praktischen Laborarbeit sowie bei der Analyse und Auswertung der Daten war für den erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit unerlässlich.

Ein besonderer Dank gilt auch meiner Familie – meinen Eltern und meinen beiden Brüdern –, die mich während meines gesamten Studiums kontinuierlich unterstützt und ermutigt haben, meine Ziele mit Entschlossenheit zu verfolgen. Dafür bin ich zutiefst dankbar.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Kurzfassung

Die Stoffgruppe der PFAS umfasst eine Vielzahl an Substanzen, die in der Umwelt nachgewiesen werden können, einige davon auch im Grundwasser. Aufgrund ihrer hohen Persistenz und den toxischen Eigenschaften einzelner Stoffe stellen PFAS eine Gefährdung für die Ressource Trinkwasser dar. Die Technologien zur Entfernung von PFAS aus der Wassermatrix sind limitiert, eine Adsorption an Aktivkohlen gilt allgemein als vielversprechende Lösung. Diese Arbeit widmet sich der Identifikation geeigneter Aktivkohlen zur Entfernung von PFAS im Uferfiltrat. Im Zuge von drei Versuchsphasen wurde die Adsorption im Labormaßstab untersucht: Anfänglich wurden in Batch-Versuchen Isothermen mit Methylenblau erstellt, um wesentliche methodische Unterschiede in der Untersuchung von Pulveraktivkohlen und granulierten Aktivkohlen zu erarbeiten. Anschließend wurden Filtersäulenversuche (engl. Laboratory-scale Adsorbers) herangezogen, um eine Reduktion der Summenparameter SAK_{254} und DOC durch die Adsorption im Langzeitbetrieb über 7.500 Bettvolumina zu untersuchen und u.a. eine Beladung der Kohlen mit PFAS zu erzielen. Bei den Säulenversuchen wurden zwei granulierte Aktivkohlen verglichen. In der zweiten Versuchsphase wurden zwei der vier Filtersäulen mit Brunnenwasser beschickt, welches aufgrund eines Hochwasserereignisses höhere DOC-Konzentrationen aufwies, um einen Einfluss veränderter Zulaufkonzentrationen auf den Adsorptionsprozess zu untersuchen. Die anderen beiden Filtersäulen wurden in der zweiten Phase der Säulenversuche mit einer PFAS-Lösung beschickt, die definierte Konzentrationen ausgewählter PFAS beinhaltete, um Informationen über den Rückhalt von PFAS zu erhalten. In Phase II wurde das Filterbett aus Phase I weiterverwendet. Für das Spiking mit PFAS wurden unterschiedliche Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren mit einer Kettenlänge zwischen zwei und zwölf Kohlenstoffatomen gewählt.

Zwischen den granulierten Aktivkohlen und der Pulveraktivkohle konnten wesentliche Unterschiede in Bezug auf die Adsorptionskinetik und die maximale Beladung festgestellt werden. Die Beladung mit Methylenblau der Pulveraktivkohle liegt dabei verglichen mit den granulierten Produkten ungefähr zehnmal höher, zeigte aber auch deutliche Unterschiede zwischen den granulierten Aktivkohlen. In den Filtersäulenversuchen wurde nachgewiesen, dass granulierte Aktivkohlen im Langzeitbetrieb sowohl DOC als auch SAK_{254} effektiv entfernen können, wobei die Unterschiede in der Adsorptionskapazität auf spezifische Porenstrukturen zurückgeführt werden konnten. Die Adsorption ist auch angesichts der erhöhten DOC-Belastungen nach einem Hochwasserereignis in Phase II eine zuverlässige Technologie zur Reduktion von DOC und SAK_{254} in Uferfiltraten. Die Ergebnisse der Filtersäulenversuche mit PFAS bestätigten, dass die Entfernungseffizienz stark von der Kettenlänge und Struktur der PFAS-Substanzen abhängt. Für Substanzen mit einer Kettenlänge von sieben bis zehn C-Atomen konnte in Phase II ein hoher Rückhalt über knapp 2.000 Bettvolumina beobachtet werden. Insbesondere Substanzen mit einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen zeigten eine hohe Adsorptionseffizienz, während kurzkettige PFAS im Mittel eine Entfernung von unter 80% zeigten. Für TFA (zwei C-Atome) weisen die Ergebnisse auf keinerlei Entfernung hin. Allgemein zeigte sich, dass Substanzen mit Sulfonsäureresten besser entfernt wurden als Perfluorcarbonsäuren. Eine Bilanzierung ausgewählter Substanzen (mit sieben bis zehn C-Atomen) ergab, dass im Regelbetrieb hohe Bettvolumina von mehr als 30.000 m^3/m^3 erreicht werden können, jedoch sind diese Werte aufgrund von vereinfachten Annahmen mit Vorsicht zu interpretieren. Für eine umfassendere Beurteilung der Adsorptionsleistung wird empfohlen, eine breitere Auswahl an PFAS-Substanzen mit verschiedenen funktionellen Gruppen und unterschiedlichen Kettenlängen zu untersuchen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abstract

The PFAS group includes a wide variety of substances detectable in the environment, some even in groundwater. Due to their high persistence and the toxic properties of certain compounds, PFAS pose a potential risk to drinking water resources. Technologies for removing PFAS from water matrices are limited, with adsorption onto activated carbon generally regarded as a promising solution. This study focuses on identifying suitable activated carbons for PFAS removal in bank filtrate. Adsorption was examined at the laboratory scale across three experimental phases: initially, batch experiments were conducted to establish isotherms using methylene blue and to identify key methodological differences in studying powdered versus granular activated carbons. Subsequently, laboratory-scale adsorbers were used to assess the long-term reduction of the aggregate parameters UV254 absorbance (referred to as SAK_{254} in this study) and dissolved organic carbon (DOC) through adsorption over a period of 7,500 bed volumes and, among other objectives, to achieve loading of the activated carbons with PFAS. Two granular activated carbons were compared in these column tests. In the second phase, two of the four filter columns were fed with bank filtrate, which exhibited higher DOC concentrations due to a flood event, to evaluate the impact of varying influent DOC concentrations on the adsorption process. In Phase II, the other two filter columns were supplied with a PFAS solution containing defined concentrations of selected PFAS compounds to gain information on PFAS retention. The filter bed from Phase I was reused in Phase II. For the PFAS spiking, a range of perfluorocarboxylic and perfluorosulfonic acids with chain lengths between two and twelve carbon atoms was chosen.

Significant differences in adsorption kinetics and maximum loading were observed between granular and powdered activated carbons. The methylene blue loading capacity of the powdered activated carbon was approximately ten times higher than that of the granular products, with distinct variations among the granular activated carbons themselves. The column tests demonstrated that granular activated carbons effectively removed DOC and UV254 in long-term operation, with variations in adsorption capacity attributed to specific pore structures. Adsorption thus proved to be a reliable technology for treating bank filtrates, even in light of increased DOC loads due to the flood event in Phase II. The results of the PFAS adsorption tests confirmed that removal efficiency is highly dependent on the chain length and structure of the PFAS compounds. Compounds with chain lengths of seven to ten carbon atoms showed high retention over approximately 2,000 bed volumes in Phase II. Particularly, compounds with eight-carbon chains demonstrated high adsorption efficiency, whereas short-chain PFAS exhibited an average removal of less than 80%. For TFA (two carbon atoms), no removal was observed. Overall, compounds with sulfonic acid residues were removed more effectively than perfluorocarboxylic acids. Balancing selected compounds (with seven to ten carbon atoms) indicated that high bed volumes of more than 30,000 m^3/m^3 could be achieved under standard operation; however, these values should be interpreted with caution as they are based on simplified assumptions. To obtain a more comprehensive evaluation of adsorption performance, it is recommended to examine a broader selection of PFAS compounds with varying functional groups and chain lengths.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I

Abkürzungsverzeichnis IV

Abbildungsverzeichnis VI

Tabellenverzeichnis IX

1 Einleitung 1

2 Zielsetzung & Forschungsfragen 4
2.1 Zielsetzung . . . 4
2.2 Forschungsfragen und Hypothesen . . . 4

3 Definitionen & Abgrenzungen 6
3.1 Grundlagen der Adsorption . . . 6
3.1.1 Isothermen . . . 8
3.1.2 Isothermen-Modelle . . . 10
3.1.3 Durchbruchskurve . . . 11
3.2 Adsorption an Aktivkohlen . . . 12
3.2.1 Porenstruktur von Aktivkohlen . . . 13
3.2.2 Arten von Aktivkohlen . . . 14
3.2.3 Grundlagen zu Kleinsäulenversuchen . . . 15
3.3 Grundlagen zur Uferfiltration . . . 17
3.4 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen . . . 17
3.4.1 Eigenschaften . . . 18
3.4.2 Quellen . . . 20
3.4.3 Technologien zur Entfernung . . . 20
3.5 Grundlagen zum SAK254 . . . 21
3.6 Grundlagen zur Fluoreszenzspektroskopie . . . 22

4 Methoden 24
4.1 Methodisches Konzept . . . 24
4.1.1 Schüttelversuche . . . 24
4.1.2 Filtersäulenversuche - Phase I . . . 24
4.1.3 Filtersäulenversuche - Phase II . . . 24
4.1.4 Untersuchte Aktivkohlen . . . 25
4.2 Schüttelversuche . . . 26
4.2.1 Batch-Versuch mit Methylenblau . . . 27
4.2.2 Batch-Versuch zur Kinetik . . . 29
4.3 Filtersäulenversuche - Phase I . . . 30
4.3.1 Experimenteller Aufbau . . . 31
4.3.2 Versuchsdurchführung . . . 32
4.3.3 Probenahme . . . 34
4.4 Filtersäulenversuche - Phase II . . . 34
4.4.1 Versuchsdurchführung . . . 34

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Wien Bibliothek Your knowledge hub

4.4.2 Probenahme . . . 36
4.5 Analytik - Phase I & II . . . 36
4.5.1 SAK254 . . . 37
4.5.2 Trübung . . . 37
4.5.3 DOC-Messung . . . 38
4.5.4 FEEM . . . 38
4.5.5 PFAS-Analytik . . . 38
4.6 Datenaufbereitung - Phase I & II . . . 39
4.6.1 DOC-Durchbruchskurven . . . 40
4.6.2 DOC-Beladung . . . 40
4.6.3 SAK254-Durchbruchskurven . . . 41
4.6.4 FEEM . . . 41
4.6.5 PFAS-Entfernung . . . 41
4.6.6 PFAS-Bilanzierung . . . 41
4.6.7 Verhältnis zwischen DOC und SAK254 . . . 42

5 Ergebnisse **43**
5.1 Schüttelversuche . . . 43
5.1.1 Batch-Versuch mit Methylenblau . . . 43
5.1.2 Batch-Versuch zur Kinetik . . . 47
5.2 Filtersäulenversuche - Phase I . . . 49
5.2.1 DOC-Durchbrüche . . . 49
5.2.2 DOC-Beladung . . . 50
5.2.3 SAK254-Durchbrüche . . . 51
5.2.4 Trübung . . . 54
5.3 Filtersäulenversuche - Phase II . . . 54
5.3.1 DOC-Durchbrüche . . . 54
5.3.2 DOC-Beladung . . . 55
5.3.3 SAK254-Durchbrüche . . . 55
5.3.4 Verhältnis zwischen DOC und SAK254 . . . 56
5.3.5 PFAS-Entfernung . . . 58
5.3.6 PFAS-Bilanzierung . . . 66
5.4 Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie . . . 69
5.4.1 Analyse der Zuläufe . . . 69
5.4.2 Analyse der Abläufe . . . 69
5.4.3 Detektion von PFAS mittels Fluoreszenzspektroskopie . . . 70

6 Diskussion **71**
6.1 Adsorptionskapazität und -kinetik von Methylenblau (Forschungsfrage 1) . . . 71
6.2 Adsorptionskapazität von DOC und SAK254 im Langzeitbetrieb (Forschungsfrage 2) 72
6.3 Adsorption von PFAS-Substanzen (Forschungsfrage 3) . . . 75

7 Zusammenfassung **81**
7.1 Schüttelversuche . . . 81
7.2 Filtersäulenversuche - Phase I . . . 81
7.3 Filtersäulenversuche - Phase II . . . 81
7.4 Vergleich der Aktivkohlen . . . 82

Literaturverzeichnis **83**

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Anhang A - Methoden **90**

Anhang B - Fluoreszenzaufnahmen **92**

Anhang C - Urheberrecht & Genehmigungen **97**

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abkürzungsverzeichnis

AK	Aktivkohle
AOP	Erweiterte Oxidation (engl. Advanced Oxidation Processes)
BG	Bestimmungsgrenze
BV	Bettvolumen
c	Konzentration
c_0	Ausgangskonzentration
cm	Centimeter
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service-Nummer
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. Dissolved Organic Carbon)
DOM	Gelöste organische Substanz (engl. Dissolved Organic Matter)
DRM	Dosis-Wirkungs-Modell (engl. Dose Response Model)
DW	Deionisiertes Wasser
E	Energie
EBCT	Leerbettkontaktzeit (engl. Empty Bed Contact Time)
EPA	Behörde für Umweltschutz der USA (engl. U.S. Environmental Protection Agency)
FEEM	Fluoreszenz-Anregungs-Emissionsmatrix (engl. Fluorescence Excitation-Emission Matrix)
FNU	Formazin-Trübungseinheit (engl. Formazine Nephelometric Units)
g	Gramm
GAK	Granulierte Aktivkohle
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HCC1	Filtersäule mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ und Brunnenwasser 1
HCC2	Filtersäule mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ und Brunnenwasser 2
HDPE	Hart-Polyethylen (engl. High-Density Polyethylene)
HQ5	5-jährlicher Hochwasserabfluss
HXC1	Filtersäule mit „Hydraffin XC 30“ und Brunnenwasser 1
HXC2	Filtersäule mit „Hydraffin XC 30“ und Brunnenwasser 2
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

IFE	engl. Inner-Filter Effects
kg	Kilogramm
L	Liter
λ	Wellenlänge
LC	Flüssigchromatographie (engl. Liquid Chromatography)
LMSVG	Lebensmittelsicherheits- & Verbraucherschutzgesetz
$\mathbf{m}_a$	Masse des Adsorbens
mg	Milligramm
mL	Milliliter
MLOQ	methodische Bestimmungsgrenze (engl. Method Limit of Quantification)
mm	Millimeter
MS	Massenspektrometrie
NF	Nanofiltration
NG	Nachweisgrenze
nm	Nanometer
PAK	Pulveraktivkohle
PFAS	per- & polyfluorierte Alkylsubstanzen
q	Beladung (engl. Loading)
RO	Umkehrosmose (engl. Reverse Osmosis)
RSSCT	engl. Rapid Small Scale Column Test
SAK254	Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 Nanometer
sPAK	super-feine Pulveraktivkohle
TWV	Trinkwasserverordnung
UQN-RL	Umweltqualitätsnormen-Richtlinie (Richtlinie 2008/105/EG)
UV	Ultraviolett
$\mathbf{V}_L$	Volumen der Lösung
WHO	Weltgesundheitsorganisation (engl. World Health Organization)

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1 Schematische Skizze zur Adsorption bzw. Desorption an einer Feststoffoberfläche. Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012. 7
Abbildung 3.2 Darstellung einer Isotherme mit drei zugehörigen Arbeitsgeraden. Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012. 9
Abbildung 3.3 Darstellung des Bedeckungsgrades und der Eignung unterschiedlicher Isothermen-Modelle. Quelle: Brehm, 2022. 10
Abbildung 3.4 Darstellung des Verhältnisses der Eingangs- und Ausgangskonzentration und der Ausbildung einer Adsorptionszone. Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012. 12
Abbildung 3.5 Schema der Porenstruktur eines Aktivkohle-Partikels. Quelle: In Anlehnung an Müller, 2024. 13
Abbildung 3.6 Vergleich von verschiedenen Aktivkohle-Produkten (Hersteller: Donau Carbon, Deutschland). Quelle: Eigene Darstellung. 15
Abbildung 3.7 Strukturformel der Perfluoroctansulfonsäure (PFOS). Quelle: Eigene Darstellung. 18
Abbildung 3.8 Strukturformel der 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS). Quelle: Eigene Darstellung. 18
Abbildung 3.9 Einteilung der PFAS-Substanzen. Quelle: In Anlehnung an OECD, 2018. 19
Abbildung 3.10 EEM von Brunnenwasser 1 am 6. Juni 2024. Quelle: Eigene Darstellung. 22
Abbildung 3.11 EEM von Brunnenwasser 2 am 6. Juni 2024. Quelle: Eigene Darstellung. 22
Abbildung 3.12 Unterteilung einer „Excitation-Emission-Matrix“ (EEM) in einzelne Substanzen bzw. Substanzgruppen. Quelle: In Anlehnung an Jahn et al., 2019. 23

Abbildung 4.1 Porengrößenverteilung der Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30“ und „Hydraffin XC 30“. Quelle: In Anlehnung an Müller, 2024 und Donau Carbon GmbH, 2020, mit Genehmigung von Marco Müller, Donau Carbon GmbH. 26
Abbildung 4.2 Strukturformel von Methylenblau. Quelle: Eigene Darstellung. . . . 27
Abbildung 4.3 Schema des Kleinsäulen-Versuchsaufbaus. Quelle: Eigene Darstellung. 31
Abbildung 4.4 Detailansicht der Filtersäulen. Quelle: Eigene Darstellung. 32
Abbildung 4.5 Schema einer Filtersäule. Quelle: Eigene Darstellung. 32
Abbildung 4.6 Ansicht des gesamten Versuchsaufbaus der vier Filtersäulen. Quelle: Eigene Darstellung. 33
Abbildung 4.7 Spektren zwischen 200 und 700 nm von Brunnenwasser 1 und 2 bzw. nach der Filtration in Säule HCC1. 37

Abbildung 5.1 Kalibrationsgerade für die Schüttelversuche mit Methylenblau. . . . 44
Abbildung 5.2 Freundlich-Isotherme für die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“. . . . 45
Abbildung 5.3 Langmuir-Isotherme für die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“. 45
Abbildung 5.4 Freundlich-Isotherme für die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“. 45
Abbildung 5.5 Langmuir-Isotherme für die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“. 45
Abbildung 5.6 Freundlich-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“. . 46
Abbildung 5.7 Langmuir-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“. . 46
Abbildung 5.8 Freundlich-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“. 46

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Abbildung 5.9 Langmuir-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“. 46
Abbildung 5.10 Freundlich-Isothermen der drei granulierten Aktivkohlen im Vergleich. 47
Abbildung 5.11 Langmuir-Isothermen der drei granulierten Aktivkohlen im Vergleich. 47
Abbildung 5.12 Versuch 1 der Kinetikversuche. 48
Abbildung 5.13 Versuch 2 der Kinetikversuche. 48
Abbildung 5.14 DOC-Durchbruchskurve von Säule HCC1 in Phase I. 50
Abbildung 5.15 DOC-Durchbruchskurve von Säule HXC1 in Phase I. 50
Abbildung 5.16 DOC-Durchbruchskurve von Säule HCC2 in Phase I. 50
Abbildung 5.17 DOC-Durchbruchskurve von Säule HXC2 in Phase I. 50
Abbildung 5.18 Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC1. 51
Abbildung 5.19 Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC1. 51
Abbildung 5.20 Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC2. 51
Abbildung 5.21 Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC2. 51
Abbildung 5.22 SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC1. 52
Abbildung 5.23 SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC1. 52
Abbildung 5.24 SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC2. 53
Abbildung 5.25 SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC2. 53
Abbildung 5.26 Trübungswerte im Zu- und Ablauf von Filtersäule HCC1. 53
Abbildung 5.27 Trübungswerte im Zu- und Ablauf von Filtersäule HXC1. 53
Abbildung 5.28 Trübungswerte im Zu- und Ablauf von Filtersäule HCC2. 53
Abbildung 5.29 Trübungswerte im Zu- und Ablauf von Filtersäule HXC2. 53
Abbildung 5.30 DOC-Durchbruch von Filtersäule HCC1 in Phase I und II. 55
Abbildung 5.31 DOC-Durchbruch von Filtersäule HXC1 in Phase I und II. 55
Abbildung 5.32 Beladung von Filtersäule HCC1 in Phase I und II. 56
Abbildung 5.33 Beladung von Filtersäule HXC1 in Phase I und II. 56
Abbildung 5.34 SAK254-Durchbruch von Filtersäule HCC1 in Phase I und II. 56
Abbildung 5.35 SAK254-Durchbruch von Filtersäule HXC1 in Phase I und II. 56
Abbildung 5.36 Zusammenhang zwischen SAK254 und DOC in Brunnenwasser 1 und 2. 57
Abbildung 5.37 Verhältnis von SAK254 zu DOC im Ablauf von HCC1 über die BV. 57
Abbildung 5.38 Verhältnis von SAK254 zu DOC im Ablauf von HXC1 über die BV. 57
Abbildung 5.39 Verhältnis von SAK254 zu DOC in Brunnenwasser 1 über die Zeit. . 58
Abbildung 5.40 Entfernung von TFA in Säule HCC2. 59
Abbildung 5.41 Entfernung von TFA in Säule HXC2. 59
Abbildung 5.42 Entfernung von PFPeA in Säule HCC2. 59
Abbildung 5.43 Entfernung von PFPeA in Säule HXC2. 59
Abbildung 5.44 Entfernung von PFPeS in Säule HCC2. 60
Abbildung 5.45 Entfernung von PFPeS in Säule HXC2. 60
Abbildung 5.46 Entfernung von NaDONA in Säule HCC2. 60
Abbildung 5.47 Entfernung von NaDONA in Säule HXC2. 60
Abbildung 5.48 Entfernung von PFOA in Säule HCC2. 61
Abbildung 5.49 Entfernung von PFOA in Säule HXC2. 61
Abbildung 5.50 Entfernung von PFOS in Säule HCC2. 61
Abbildung 5.51 Entfernung von PFOS in Säule HXC2. 61
Abbildung 5.52 Entfernung von PFOSA in Säule HCC2. 62
Abbildung 5.53 Entfernung von PFOSA in Säule HXC2. 62

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abbildung 5.54 Entfernung von 6:2-FTS in Säule HCC2. 62
Abbildung 5.55 Entfernung von 6:2-FTS in Säule HXC2. 62
Abbildung 5.56 Entfernung von 9Cl-PF3ONS in Säule HCC2. 63
Abbildung 5.57 Entfernung von 9Cl-PF3ONS in Säule HXC2. 63
Abbildung 5.58 Entfernung von PFDS in Säule HCC2. 63
Abbildung 5.59 Entfernung von PFDS in Säule HXC2. 63
Abbildung 5.60 Entfernung von PFDoDA in Säule HCC2. 64
Abbildung 5.61 Entfernung von PFDoDA in Säule HXC2. 64
Abbildung 5.62 Entfernung von Carbonsäuren in Säule HCC2. 65
Abbildung 5.63 Entfernung von Sulfonsäuren in Säule HCC2. 65
Abbildung 5.64 Entfernung von Carbonsäuren in Säule HXC2. 65
Abbildung 5.65 Entfernung von Sulfonsäuren in Säule HXC2. 65
Abbildung 5.66 Extrapolierte Bettvolumina bei einem Betrieb ohne PFAS-Spiking in Abhängigkeit von der Kettenlänge. 68

Abbildung B.1 Fluoreszenzaufnahmen des PFOA-Standards (unverdünnt und 100-fach verdünnt) und der Blindprobe im Vergleich. 92
Abbildung B.2 Fluoreszenzaufnahmen von Brunnenwasser 1 und 2 über den gesamten Messzeitraum. 93
Abbildung B.3 Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase I. 94
Abbildung B.4 Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase I. 95
Abbildung B.5 Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase II. 96

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 Mittlere Korngrößenverteilung von granulierten Aktivkohlen, Pulveraktivkohlen und sPAK. Quelle: Bonvin et al., 2016; Worch, 2012. 14

Tabelle 4.1 Kenndaten der untersuchten Aktivkohle-Produkte. Hersteller: Donau Carbon, Deutschland, Teil der Donau Chemie Group. 25
Tabelle 4.2 Übersicht der PFAS-Substanzen für das Spiking. 35
Tabelle 4.3 Übersicht aller in Phase I und Phase II herangezogenen analytischen Methoden und Standards. 36
Tabelle 4.4 Instrumente, Materialien und Chemikalien für die PFAS-Analyse mittels Direktinjektion nach EPA Standard Method 1633. 39

Tabelle 5.1 Übersicht über die Anpassungsgüte (R^2) der Isothermen-Modelle der getesteten Aktivkohlen. 44
Tabelle 5.2 Übersicht aller Determinationskoeffizienten der Dose-Response-Modelle und der Gleichgewichtsbeladung q_{eq} der getesteten Kohlen. 49
Tabelle 5.3 PFAS-Beladung der Säulen HCC2 und HXC2 in Phase I. 67
Tabelle 5.4 Beladung der Säulen HCC2 und HXC2 mit PFAS aus dem nicht-dotierten Zulauf (Phase II). 67
Tabelle 5.5 Extrapolierte Bettvolumina für beide Filtersäulen in Phase I und II. . . 68

Tabelle 6.1 Einteilung der PFAS nach Trinkwasserverordnung, Umweltqualitätsnormen, Einsatz in Filtersäulenversuchen und Eignung für künftige Studien zur Adsorption. 80

Tabelle A.1 Auflistung der Bestimmungsgrenzen (BG) bzw. Nachweisgrenzen (NG) aller untersuchten Substanzen bzw. Parameter, exklusive PFAS, und derer Messprinzipien und Standards. 90
Tabelle A.2 Angaben des Umweltbundesamtes bezüglich Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze bei der TFA-Analytik. 90
Tabelle A.3 MLOQ-Werte aller PFAS-Vertreter, die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden (mit Ausnahme von TFA). 90
Tabelle A.4 Strukturformeln aller PFAS-Substanzen, die für das Spiking verwendet wurden. Quelle: eigene Darstellung. 91

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

1 Einleitung

Sauberes Wasser stellt eine lebensnotwendige Ressource dar. Seit der Gründung großer Siedlungen ist die Verfügbarkeit von geeignetem Trinkwasser ein fundamentaler Bestandteil des täglichen Lebens der Menschheit. Beispiele, die zeigen, dass eine unzureichende Qualität – insbesondere das Vorhandensein von bakteriologischen und viralen Erregern – dramatische Auswirkungen auf die Bevölkerung zur Folge haben kann, finden sich zahlreich in der Vergangenheit: Ein prominentes Ereignis ist beispielsweise der Ausbruch einer Cholera-Epidemie Ende des 19. Jahrhunderts in London, welche der Arzt John Snow auf ein Versagen jener technischen Einrichtungen zurückführte, welche für die Trennung von sauberem Trinkwasser und Fäkalabwasser verantwortlich waren (Snow, 1856). Auch heute ist die Sicherstellung einer hohen Trinkwasserqualität von entscheidender Bedeutung, da eine unzureichende Aufbereitung nicht nur gesundheitliche Risiken birgt, sondern auch erhebliche wirtschaftliche Kosten verursachen kann. Laut von Gunten (2009) entstehen Schätzungen zufolge allein in den USA jährlich Kosten von 22 Milliarden Dollar durch Schäden aufgrund einer mangelhaften Trinkwasseraufbereitung.

> „[...] Grundwasser sowie Quellwasser [ist] so reinzuhalten, dass es als Trinkwasser verwendet werden kann.“ (Wasserrechtsgesetz, 1959)

So lautet §30 Abs. 1 des Österreichischen Wasserrechtsgesetzes (kurz: WRG 1959), der die Bestrebung äußert, die Grundwasserressourcen umfassend zu schützen. Oftmals ist die Rohwasserqualität durch den vorsorglichen Schutz der Wasserressourcen bereits derart hoch, dass diese ohne gesundheitliche Bedenken direkt als Trinkwasser bereitgestellt werden können. Eine Aufbereitung ist demnach nur in Fällen nötig, wo die Qualität des Grund- und Quellwassers den strengen gesetzlichen Kriterien der Trinkwasserverordnung nicht genügt. Die Trinkwasserversorgung in Österreich und anderen hoch entwickelten Ländern folgt hierbei dem Prinzip eines »Multibarrierensystems«. Dieser Begriff beschreibt den Grundsatz, dass auf unterschiedlichen Ebenen zum Schutz der Trinkwasserressourcen beigetragen wird. Das umfasst unter anderem die Ausweisung von Wasserschutzgebieten, welche negative Einflüsse auf das Rohwasser, die beispielsweise durch eine landwirtschaftliche Nutzung der Fläche entstehen können, minimieren soll. Als weitere Barrieren zur Entfernung unerwünschter Stoffe können einfache Prozesse wie die Uferfiltration genutzt werden: Hierbei geschehen natürliche Filtrations- und Abbauprozesse im Boden, welche die Entfernung organischer Stoffe bewirken. Genügen diese Aufbereitungsschritte nicht, müssen weitere Maßnahmen wie Desinfektions- oder Oxidationsstufen eingesetzt werden, um das Wasser entsprechend aufzubereiten (Förstner & Köster, 2018). Außerdem müssen die Wasserversorger ein umfassendes Monitoringsystem implementieren, um unterschiedliche Parameter erfassen und die geforderte Qualität gewährleisten zu können. Basierend auf dem von der WHO ausgearbeiteten »Water Safety Plan« (deutsch: Wassersicherheitsplan) werden den Wasserversorgungsunternehmen aber auch gewisse Freiheiten eingeräumt, was die Messung einzelner Parameter betrifft: Liegen Messwerte beispielsweise langfristig unter einem bestimmten Schwellenwert, kann der Zeitraum zwischen den Messungen für diesen Parameter verlängert werden. Bei der Trinkwasserversorgung muss jedenfalls im Rahmen einer Risikobewertung beurteilt werden, welche Gefährdungen der Qualität entlang der gesamten Wasserversorgungskette – von der Quelle bis zum Wasserhahn des Endverbrauchers – auftreten können. Das schließt in letzter Instanz auch das Leitungssystem mit ein (Förstner & Köster, 2018; World Health Organization & International Water Association, 2009).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Der hohe Stellenwert, dem Trinkwasser in der heutigen Gesellschaft zugeschrieben wird, spiegelt sich auch in den umfassenden gesetzlichen Regelwerken wider, welche den Schutz der Qualität und der Quantität der Ressource Trinkwasser zum Ziel haben. In der Europäischen Union wurde daher die „Richtlinie 2020/2184 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch" – auch Trinkwasserrichtlinie genannt – erlassen, welche in den Mitgliedsstaaten in nationales Recht transformiert wurde. In Österreich erfolgt eine Umsetzung der Trinkwasserrichtlinie im „Lebensmittelsicherheits- und Verbraucherschutzgesetz", kurz LMSVG, und in weiteren auf Basis der Gesetze erlassenen Verordnungen, vor allem der „Trinkwasserverordnung" (TWV). Mit der Europäischen Richtlinie 2020/2184 wurde auch der Grundstein für die Begrenzung von humantoxikologisch relevanten Spurenstoffen gelegt, darunter insbesondere die Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (Trinkwasserrichtlinie, 2020). Der Begriff PFAS beschreibt eine Substanzgruppe, zu der laut Umweltbundesamt mittlerweile mehr als 6 Millionen Einzelsubstanzen zählen (Kaiser, 2022), welche aufgrund ihrer fett- und wasserabweisenden Eigenschaften und ihrer chemischen sowie thermischen Beständigkeit vielfach in der Industrie Verwendung finden. In der industriellen Fertigung werden PFAS beispielsweise in der Verchromung oder in der Produktion von beschichteten Papieren eingesetzt, sie werden aber auch in Konsumgütern wie Farben, Textilbeschichtungen auf Kleidung, Schuhen oder Teppichen, als Bestandteil in Löschschäumen und in Lebensmittelverpackungen verwendet (Kaiser, 2022).

Die aus nutzungsbezogener Sicht wünschenswerten Eigenschaften der PFAS führen in der Umwelt zu einer hohen Persistenz. Da keine natürlichen Quellen dieser Substanzen existieren, kann eine Verunreinigung mit per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen auf einen direkten bzw. indirekten Eintrag aus anthropogenen Quellen rückgeführt werden. In den natürlichen Umweltkompartimenten erfolgt aufgrund der Beständigkeit der PFAS kaum ein Abbau, weswegen sie ubiquitär in vielen verschiedenen Umweltmedien nachweisbar sind, darunter auch im Grundwasser. Einige PFAS, darunter beispielsweise PFOA, können von Bakterien in kurzkettige PFAS umgesetzt werden. Ein weiterer Abbau kleinerer Vertreter der Gruppe findet nur noch in geringem Ausmaß statt (Kaiser, 2022; Kaiser et al., 2023). Insbesondere die Trifluoressigsäure (TFA) stellt ein stabiles Abbauprodukt von langkettigen PFAS in der Umwelt dar. Die hohe Stabilität und Mobilität von TFA ermöglichen einen weitreichenden Transport und erklären die hohen Konzentrationen der Substanz in der Umwelt (Freeling & Björnsdotter, 2023). Zahlreiche Studien widmen sich der Toxizität von unterschiedlichen Vertretern der PFAS. Aufgrund der Vielzahl an Einzelsubstanzen liegen jedoch bisher nur für wenige Stoffe detaillierte toxikologische Daten vor. Zu den negativen Effekten auf die menschliche Gesundheit zählen laut Umweltbundesamt eine reproduktions- bzw. entwicklungstoxische Wirkung einzelner Substanzen, daneben Schilddrüsenerkrankungen, Lebertoxizität und unterschiedliche Krebserkrankungen (Kaiser, 2022). Angesichts dieser Gesundheitsrisiken hat die Europäische Union einzelne PFAS-Vertreter in die Liste der prioritär gefährlichen Stoffe aufgenommen. Substanzen auf dieser Liste gelten als derart schädlich für die Umwelt und die menschliche Gesundheit, dass akut Maßnahmen zur Verringerung dieser prioritären Stoffe erforderlich sind (Wasserrahmenrichtlinie, 2000). In diesem Zusammenhang wird deutlich, dass PFAS oberhalb der festgelegten Grenzwerte nicht nur eine Bedrohung für die Umwelt, sondern über das Auftreten in Trinkwasser auch für den Menschen darstellen. Dieser Umstand erfordert gezielte und wirksame Aufbereitungsschritte. Allerdings sind die technologischen Möglichkeiten zur Entfernung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen aus der Umwelt aufgrund ihrer chemischen Stabilität und Persistenz stark eingeschränkt. Eine Adsorption an Aktivkohlen gilt jedenfalls als geeignete Technologie, um neben anderen Spurenstoffen auch ausgewählte PFAS aus dem Trinkwasser abzuscheiden (Schumann, Muschket et al., 2023; Wanninayake, 2021).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Neben stofflichen Belastungen durch PFAS stellt insbesondere auch der Klimawandel eine Gefahr für die Quantität und Qualität der Wasserressourcen dar. Grundwasser wird vor allem durch die Infiltration von Niederschlägen oder aber durch eine Infiltration aus Oberflächengewässern gespeist. Durch anthropogen verursachte Klimaänderungen verändern sich die Mechanismen der Grundwasserneubildung. Laut Blaschke et al. (2011) zeigen Trendanalysen, dass vor allem durch die Abnahme der Niederschlagsmengen im Winter und Frühling die Grundwasserstände in den letzten Jahrzehnten gesunken sind, wodurch sich die verfügbaren Trinkwasserressourcen reduziert haben. Auch Wechsel in der Intensität von Niederschlägen haben große Auswirkungen darauf, wie viel Wasser tatsächlich infiltriert und zur Speisung des Grundwassers beiträgt. Die Veränderungen treffen dabei nicht alle Regionen in Österreich gleichermaßen: Während im alpinen Raum und nördlich der Alpen eine Zunahme der Grundwasserneubildung zu erwarten ist, nimmt sie anderorts drastisch ab. Der Süden und Osten Österreichs unterliegt einem starken demographischen und klimatischen Wandel, weswegen hier zukünftig vermehrt Trinkwasser, aber auch Wasser für die Bewässerung, benötigt wird. Jedoch stehen aufgrund des Klimawandels weniger Grundwasserressourcen zur Verfügung (Blaschke et al., 2011; Lindinger et al., 2021). Ein Einsatz von Grundwasserressourcen, die durch Oberflächengewässer merkbar dotiert werden, wird deshalb zur Gewinnung von Trinkwasser in Zukunft vermehrt in Betracht gezogen, insbesondere wenn die Verfügbarkeit von Poren- und Kluftgrundwasser aufgrund veränderter klimatischer Bedingungen weiter abnimmt (Storch et al., 2018).

Die Aufbereitung von Uferfiltrat zur Sicherstellung einer hohen Trinkwasserqualität erfordert den Einsatz geeigneter Technologien, die auf die Entfernung von organischen Spurenstoffen abzielen. Neben konventionellen Verfahren wie Fällung, Flockung und Filtration, die in erster Linie einer Abscheidung partikulärer Verunreinigungen dienen, haben sich in Bezug auf die Spurenstoffentfernung Methoden wie die Membranfiltration und die Adsorption als wirksam erwiesen. Die Adsorption an Aktivkohlen bietet auch eine vielversprechende Lösung zur Entfernung persistenter Verbindungen wie per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen. Aktivkohle zeichnet sich durch ihre hohe spezifische Oberfläche und ihre ausgeprägte Fähigkeit zur Bindung von organischen Substanzen aus, was sie zu einem effektiven Mittel zur Reduktion von Schadstoffen im Uferfiltrat macht. Trotz bleibender Herausforderungen – darunter die Verwendung fossiler Rohstoffe bei der Herstellung oder die begrenzte Regenerierbarkeit – stellt die Adsorption an Aktivkohlen aufgrund ihrer Effizienz bei der Entfernung einer breiten Palette an Spurenstoffen, einschließlich PFAS, nach wie vor eine gängige Technologie in der Wasseraufbereitung dar (Förstner & Köster, 2018; Sontheimer, 1985; Wanninayake, 2021). Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Einsatz von Aktivkohlen in Zusammenhang mit der Aufbereitung von Grundwasserressourcen, welche maßgeblich durch die Infiltration aus Oberflächengewässern beeinflusst werden. Konkret steht die Beurteilung von unterschiedlichen Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Potentiale zur Entfernung von prioritären Substanzen in Uferfitrat im Fokus. Dabei wird die Adsorption sowohl von PFAS als auch von organischen Verbindungen, die als DOC bzw. SAK_{254} zusammengefasst werden können, untersucht.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2 Zielsetzung & Forschungsfragen

2.1 Zielsetzung

Die Nutzung von Uferfiltrat zur Trinkwassergewinnung bringt besondere Herausforderungen mit sich: Grundwasserressourcen, welche maßgeblich von Oberflächengewässern beeinflusst werden, weisen oft eine schlechtere Qualität auf als Poren- und Kluftgrundwässer ohne Infiltration aus Flüssen oder Seen. Dies liegt am Eintrag anthropogener Substanzen in die Gewässer und an den vergleichsweise kurzen Aufenthaltszeiten im Untergrund, die zur Reduktion dieser Stoffe zur Verfügung stehen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption von gelösten organischen Stoffen und von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen an Aktivkohlen im Zuge der Aufbereitung von Uferfiltrat. Die Anwesenheit unterschiedlicher Spurenstoffe bzw. per- und polyfluorierter Alkylsubstanzen erfordert geeignete Behandlungsverfahren, um eine sichere Trinkwasseraufbereitung auch in Anbetracht des voranschreitenden Klimawandels, welcher eine vermehrte Nutzung von Uferfiltrat zur Folge hat, zu gewährleisten. Ziel dieser Arbeit ist daher, die Adsorptionskapazität und -kinetik von Aktivkohlen für gelöste organische Verbindungen und per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sowie die Auswirkungen erhöhter organischer Belastungen, wie sie etwa bei Hochwasserereignissen auftreten können, auf den Adsorptionsprozess zu untersuchen.

2.2 Forschungsfragen und Hypothesen

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirksamkeit verschiedener Aktivkohlen in der Trinkwasseraufbereitung zu analysieren. Im Fokus steht die Identifikation einer geeigneten Aktivkohle für die Reduktion der Summenparameter SAK_{254} bzw. DOC und für die Entfernung von PFAS aus Uferfiltraten. Die Untersuchung von externen Einflüssen auf die Adsorption – konkret die Auswirkungen erhöhter DOC-Konzentrationen in Folge von Hochwasserereignissen – soll ebenfalls in die Bewertung miteinfließen. Um das übergeordnete Ziel zu erreichen, wurden folgende spezifische Forschungsfragen formuliert und entsprechende Hypothesen aufgestellt:

1. Wie unterscheiden sich granulierte Aktivkohlen und Pulveraktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität und -kinetik für Methylenblau als Surrogatparameter für adsorbierbare Substanzen?

   (a) **Hypothese**: Granulierte Aktivkohlen (kurz: GAK) weisen aufgrund der größeren Partikeldurchmesser eine geringere Adsorptionskapazität und eine langsamere Adsorptionskinetik für Methylenblau im Vergleich zu Pulveraktivkohlen (kurz: PAK) auf.

   Detail-Forschungsfragen in Zusammenhang mit obiger Hypothese:

   - Welche Unterschiede zeigen sich in der Beladung von GAK und PAK mit Methylenblau in Schüttelversuchen?
   - Wie unterscheiden sich die Einzelstoffisothermen für Methylenblau zwischen GAK und PAK?
   - Inwieweit unterscheiden sich verschiedene Produkte von granulierten Aktivkohlen hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität für Methylenblau?
   - Wie schnell erreicht die Pulveraktivkohle das Adsorptionsgleichgewicht?

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

2. Welche Kapazitäten für die Adsorption von DOC weisen verschiedene granulierte Aktivkohlen im Langzeitbetrieb von Kleinfiltersäulen auf?

   (a) **Hypothese**: Granulierte Aktivkohlen mit höherer spezifischer Oberfläche weisen eine höhere Adsorptionskapazität auf. Es lässt sich ein verzögerter Durchbruch der Summenparameter DOC und SAK_{254} im Vergleich zu anderen getesteten granulierten Aktivkohlen erkennen.

   Detail-Forschungsfragen:

   - Welche Kapazitätsunterschiede zeigen sich zwischen den granulierten Aktivkohlen in den Kleinfiltersäulenversuchen?
   - Wie unterscheiden sich die Durchbruchskurven für DOC und SAK_{254} zwischen den getesteten Aktivkohlen?
   - Lässt sich aufgrund des Betriebs der Filtersäulen eine Erhöhung der Trübungswerte im Ablauf feststellen?
   - Wie variiert das Adsorptionsverhalten der Aktivkohlen bei einer Beschickung mit Uferfiltrat mit erhöhtem DOC-Gehalt infolge eines Hochwasserereignisses?

3. Welche Unterschiede ergeben sich in Hinblick auf die Adsorption von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) für die getesteten Aktivkohlen?

   (a) **Hypothese**: Die untersuchten Aktivkohlen zeigen eine hohe Effizienz bei der Adsorption von PFAS, wobei die Entfernung je nach PFAS-Substanz variiert und von der Aktivkohle abhängt.

   Detail-Forschungsfragen:

   - Wie stark werden unterschiedliche PFAS-Substanzen im Filterbett zurückgehalten?
   - Ist die Adsorption an der Oberfläche der Aktivkohlen abhängig von den Stoffeigenschaften (beispielsweise Kettenlänge, funktionelle Gruppen, usw.)?
   - Wie verhält sich die Adsorption von PFAS über die Zeit hinweg?

Diese Hypothesen und Forschungsfragen sollen ein umfassendes Verständnis über die Möglichkeiten und die Grenzen der Adsorption an Aktivkohlen in der Trinkwasseraufbereitung liefern. Insbesondere soll dabei die Eignung von Aktivkohlen zur Entfernung persistenter Schadstoffe wie der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen und zur Bewältigung von Herausforderungen durch erhöhte organische Belastungen, etwa infolge einer Hochwassersituation, ermittelt werden.

Inhaltlich gliedert sich diese Arbeit in drei Teilbereiche, die den drei Phasen des Forschungsprozesses entsprechen: (1.) Zu Beginn wurden Batch-Schüttelversuche mit Methylenblau durchgeführt, um grundlegende Unterschiede zwischen granulierten Aktivkohlen und Pulveraktivkohlen zu erarbeiten. (2.) In einer ersten Phase von Säulenversuchen – in weiterer Folge als Phase I bezeichnet – wurden zwei verschiedene granulierte Kohlen auf ihr Adsorptionsverhalten über längere Zeit beobachtet. (3.) Abschließend folgte Phase II der Kleinsäulenversuche, in der spezifische Fragestellungen hinsichtlich der Adsorption von PFAS und dem Adsorptionsverhalten während Hochwasserereignissen beantwortet werden sollten. Eine Einteilung in diese drei Versuchsphasen findet sich analog in den nachfolgenden Kapiteln.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3 Definitionen & Abgrenzungen

Dieses Kapitel widmet sich den theoretischen Grundlagen, welche die Basis für diese Arbeit bilden. Beginnend mit dem Prozess der Adsorption werden in weiterer Folge Erklärungen zu den Vorgängen bei der Uferfiltration und zu jener Substanzgruppe mit besonderem Fokus in dieser Arbeit, den per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen, geliefert.

3.1 Grundlagen der Adsorption

Der Begriff »Adsorption« beschreibt den Phasenübergang von Substanzen in einem Fluid, die sich an der Oberfläche von porösen Feststoffen anlagern. Die adsorbierte Spezies reichert sich vor allem aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen, darunter Van-der-Waals- und Oberflächenkräften, an der Feststoffoberfläche an. Verändern sich die Eigenschaften der fluiden Phase – beispielsweise Konzentration, Temperatur oder pH-Wert –, können sich bereits adsorbierte Stoffe von der Oberfläche lösen und wieder in das Fluid, also das Gas oder die Flüssigkeit, übertragen werden. Dieser Vorgang wird als »Desorption« bezeichnet (Worch, 2012).

Nachfolgend wurden wichtige Begriffe in Zusammenhang mit dem Prozess der Adsorption angeführt:

- **Adsorbens**: Als Adsorbentien werden Stoffe bezeichnet, welche Teilchen aus einer benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase an ihrer Grenzfläche anreichern bzw. adsorbieren. Ein Adsorbens verfügt über eine Vielzahl an aktiven Zentren, wo die Adsorption stattfindet.
- **Adsorptiv**: Der Begriff Adsorptiv beschreibt jene Teilchen, die sich in der benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase befinden und sich auf der Festkörperoberfläche anlagern.
- **Adsorbat**: Ein an der Oberfläche eines Adsorbens angelagertes Teilchen wird als Adsorbat bezeichnet. Oft wird der Ausdruck aber auch verwendet, um die Kombination aus dem Adsorbens und dem daran adsorbierten Stoff (Adsorptiv) zu beschreiben.
- **Beladung**: Die Menge an Adsorptiv pro Menge an Adsorbens wird oft als Beladung bezeichnet. Im Englischen findet der Begriff „adsorbent loading“ Verwendung. Die Beladung wird üblicherweise in der Einheit mg/g angegeben.

Viele Feststoffe, insbesondere solche mit einer großen spezifischen Oberfläche, besitzen die Fähigkeit, Substanzen durch Adsorption an ihrer Oberfläche zu binden. Diese Eigenschaft macht eine Vielzahl von Materialien zu potenziellen Adsorbentien, die sowohl aus natürlichen Quellen stammen als auch industriell hergestellt werden. Zu den natürlichen Adsorbentien zählen Tonminerale, natürliche Zeolithe und Oxide, während industriell erzeugte Adsorbentien Aktivkohlen, Polymere und synthetische Zeolithe umfassen. Die Adsorption an Aktivkohlen, die sich durch ihre überwiegend hydrophobe Oberfläche auszeichnen, eignet sich besonders für die Adsorption organischer und unpolarer Substanzen und hat sich insbesondere in der Trinkwasseraufbereitung als bewährte Technologie etabliert. Polymer-Adsorbentien, die durch die Polymerisation von unpolaren oder schwach-polaren Monomeren entstehen, sind aufgrund ihrer Affinität zu unpolaren Substanzen nützlich, jedoch oft kostenintensiver in der Herstellung. Im Gegensatz dazu besitzen Oxide und Zeolithe eine hydrophile Oberfläche, wodurch sie sich besonders gut für die Entfernung polarer Stoffe, insbesondere die Adsorption von Ionen, eignen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

In den letzten Jahren hat die Verwendung von Abfällen und Reststoffen als kostengünstige Adsorbentien zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen und physikochemischen Eigenschaften dieser Adsorbentien eröffnen eine breite Palette von Einsatzmöglichkeiten. Dabei steht unabhängig von der Art des Adsorbens nicht die gesamte Oberfläche für den Adsorptionsprozess zur Verfügung: Die Adsorption erfolgt an spezifischen, sogenannten „aktiven Zentren“, die durch ihre besonderen chemischen oder physikalischen Eigenschaften eine starke Wechselwirkung mit den zu adsorbierenden Molekülen oder Ionen ermöglichen. Der Transport der Substanzen zu diesen Zentren erfolgt über Diffusionsvorgänge. Die Art der Wechselwirkung und die dabei freiwerdende Adsorptionsenthalpie bestimmen, ob es sich um Physisorption oder Chemisorption handelt. Während bei der Physisorption lediglich schwache Van-der-Waals-Kräfte wirken und die adsorbierte Substanz kaum verändert wird, treten bei der Chemisorption stärkere Bindungen auf, die mit Energieabgaben größer als 100 kJ/mol einhergehen. Dagegen liegen die Enthalpien bei der Physisorption meist unter 50 kJ/mol (Brehm, 2022; Sontheimer, 1985; Worch, 2012).

Die untenstehende Grafik (siehe Abbildung 3.1) zeigt schematisch den Ablauf einer Adsorption bzw. Desorption und veranschaulicht die oben erwähnten Begriffe.

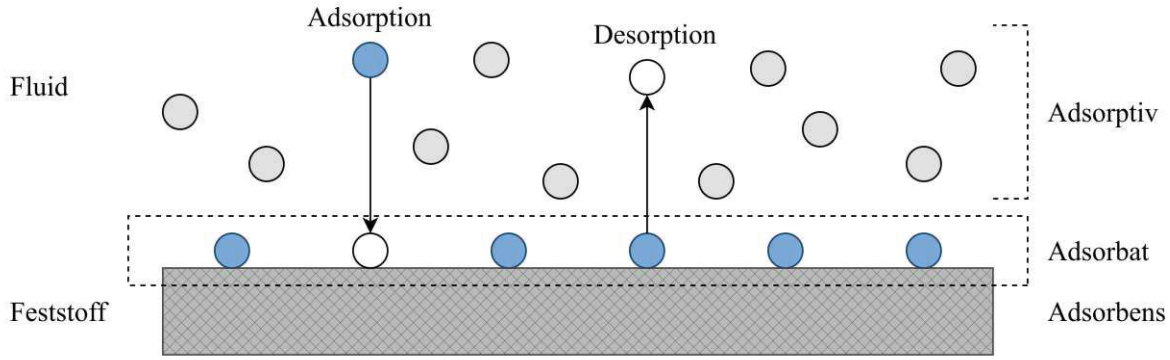


Abb. 3.1: Schematische Skizze zur Adsorption bzw. Desorption einer Substanz an einer Feststoffoberfläche (beispielsweise Aktivkohle). Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012, S. 1.

Der Prozess Adsorption beschreibt die Anreicherung von Molekülen an der Oberfläche eines Adsorbens. Im Gegensatz dazu wird die Absorption als der Transfer einer Substanz von einer Phase in eine andere definiert. Hierbei wird die Substanz innerhalb der aufnehmenden Phase angereichert und nicht nur an ihrer Oberfläche. Die Aufnahme von Medikamenten in den Zellen des Magen-Darm-Trakts ist ein typisches Beispiel für den Prozess der Absorption. In natürlichen Systemen können einige Materialien mit komplexer Struktur Substanzen aus der wässrigen Phase sowohl an ihrer Oberfläche als auch im Inneren des Materials binden. Die Aufnahme von Lösungsmitteln durch die organischen Fraktionen von Böden, Sedimenten oder Aquifermaterialien ist ein typisches Beispiel für derart komplexe Bindungsmechanismen. In solchen Fällen ist eine starre Trennung zwischen den beiden Begriffen Adsorption und Absorption schwierig, weswegen hier oft der allgemeinere Begriff »Sorption« bevorzugt wird, um den Phasentransfer zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff zu beschreiben. Der Begriff Sorption umfasst also die beiden Prozesse Adsorption und Absorption (Worch, 2012).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Der Zustand eines Systems kann über die Gibbs-Energie – auch freie Enthalpie genannt – beschrieben werden, welche von Temperatur, Druck, Zusammensetzung des Systems ausgedrückt als Stoffmenge und von der Oberfläche abhängt. In der folgenden Gleichung (siehe 3.1) wird jene Abhängigkeit durch den Term $\sigma \times dA$ ausgedrückt (Gmehling & Kolbe, 1992; Worch, 2012):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma dA \tag{3.1}$$

Dabei stellt S die Entropie, V das Volumen, μ das chemische Potential und σ die freie Oberflächenenergie dar. Darüber hinaus gilt für die Gibbs-Energie

$$dG_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \tag{3.2}$$

wobei ΔH und ΔS die Änderung der Enthalpie bzw. Entropie beschreibt. Für gewöhnlich geht mit der Anlagerung eines Adsorptivs an der Oberfläche des Adsorbens eine Verringerung der Entropie des Gesamtsystems einher, weswegen $\Delta S_{ads} < 0$ gilt. Folglich muss $\Delta H_{ads} < 0$ sein, um laut Gleichung 3.2 eine spontan ablaufende Adsorption zu ermöglichen. Daraus folgt, dass ein Adsorptionsprozess stets exotherm abläuft (Worch, 2012).

Aus einer energetischen Betrachtung des Adsorptionsprozesses folgt, dass es bei einer Änderung der Temperatur, des pH-Werts oder der Konzentration des Adsorptivs in der fluiden Phase zu einer Desorption von bereits adsorbierten Teilchen kommen kann. Durch die gezielte Anpassung der Prozessbedingungen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der endothermen Reaktion, was die Desorption der adsorbierten Stoffe begünstigt. Dieser Umstand wird bei der Regeneration von Adsorbentien genutzt. Hierbei werden beispielsweise durch Erhitzung oder durch die Zugabe von Dampf oder Lösungsmitteln Bedingungen geschaffen, welche zu einer starken Verringerung der Adsorption führen, wodurch angelagerte Teilchen desorbieren und die Adsorptionskapazität des Materials – zumindest teilweise – wiederhergestellt wird (Sontheimer, 1985; Worch, 2012).

3.1.1 Isothermen

Nach einer gewissen Dauer stellt sich zwischen den beiden Prozessen der Adsorption und Desorption ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem genau so viele Teilchen an die Oberfläche des Adsorbens adsorbieren, wie auch wieder von dessen Oberfläche desorbieren. Dieses Gleichgewicht wird erst nach einer Zeit erreicht, weil zu Beginn viele aktive Zentren zur Verfügung stehen, an denen sich Teilchen anlagern können. Nach und nach verringert sich die Anzahl freier aktiver Zentren und es bildet sich ein Äquilibrium zwischen Ad- und Desorption aus (Brehm, 2022). Die Beladung q ist abhängig von der Konzentration des Adsorptivs in Lösung und der Temperatur (vgl. Gleichung 3.3), wobei das Adsorptionsgleichgewicht aus Gründen der Einfachheit oft bei konstanter Temperatur betrachtet wird. Sogenannte Adsorptionsisothermen beschreiben die an der Oberfläche des Adsorbens adsorbierten Teilchen im Verhältnis zu der Konzentration jener Teilchen in der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur (siehe Gleichung 3.4) (Worch, 2012).

$$q_{eq} = f(c_{eq}, T) \tag{3.3}$$

$$q_{eq} = f(c_{eq}), \quad wenn\ T = const. \tag{3.4}$$

Die Kenntnis von Adsorptionsisothermen erlaubt es, in Abhängigkeit des Adsorptivs grundlegende Aussagen über den Adsorptionsprozess und die Auslegung des Adsorbers – beispielsweise über die Materialauswahl oder Kontaktzeiten – zu treffen. Die Bestimmung von Einzelstoff-Isothermen bildet oft die Basis, weil diese einfach durchführbar ist, sofern eine geeignete analytische Methode

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

zur Messung der Restkonzentration des Adsorptivs in Lösung vorhanden ist. Isothermen für Einzelstoffe sind jedoch nur bedingt auf eine tatsächliche Wassermatrix mit zahlreichen Substanzen und damit verbundenen Konkurrenzeffekten übertragbar. Die experimentelle Bestimmung von Isothermen von Mehrkomponentensystemen unter Gleichgewichtsbedingungen ist meist nicht durchführbar. Aufgrund des hohen Aufwands und der wechselnden Konzentrationen einzelner Komponenten während des Adsorptionsprozesses werden Isothermen bei komplexen Systemen mit unbekannter Zusammensetzung, beispielsweise bei Rohwässern mit einer Vielzahl an organischen Verbindungen, nur anhand von Summenparametern, wie dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), bestimmt (Worch, 2012).

Die experimentelle Ermittlung der Isothermen erfolgt in Batch-Versuchen. Hierbei werden mehrere Erlenmeyerkolben mit einer Stammsuspension des Einzelstoffs gefüllt. Gemeinsam mit einer bestimmten Menge an Adsorbens werden die Kolben bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts geschüttelt. Durch Messen der Restkonzentration der Einzelsubstanz (Gleichgewichtskonzentration c_{eq} in Gleichung 3.4, oben) kann auf die Beladung des Adsorbens geschlossen werden. Vorausgesetzt andere Eliminationsvorgänge wie biologischer Abbau oder Verdunstung können ausgeschlossen werden, liefert jeder Versuchsansatz einen Punkt der Isothermen. Der Verlauf der Kurve ist abhängig vom jeweiligen Stoffsystem – also dem Zusammenspiel von Adsorbens und Adsorptiv – und von der Porengröße (Brehm, 2022; Worch, 2012).

Gleichung 3.5 zeigt die Abhängigkeit der Adsorptivbeladung q von der Masse an Adsorbens m_A, dem Volumen der Lösung V_L, der Anfangskonzentration c_0 und der Restkonzentration c des Adsorptivs. Da die Massenbilanz für jeden Zeitpunkt des Adsorptionsprozesses und nicht nur ab Erreichen des Gleichgewichts gilt, kann statt q_{eq} auch q geschrieben werden (Worch, 2012).

$$q = \frac{V_L}{m_A} \times c_0 - \frac{V_L}{m_A} \times c \tag{3.5}$$

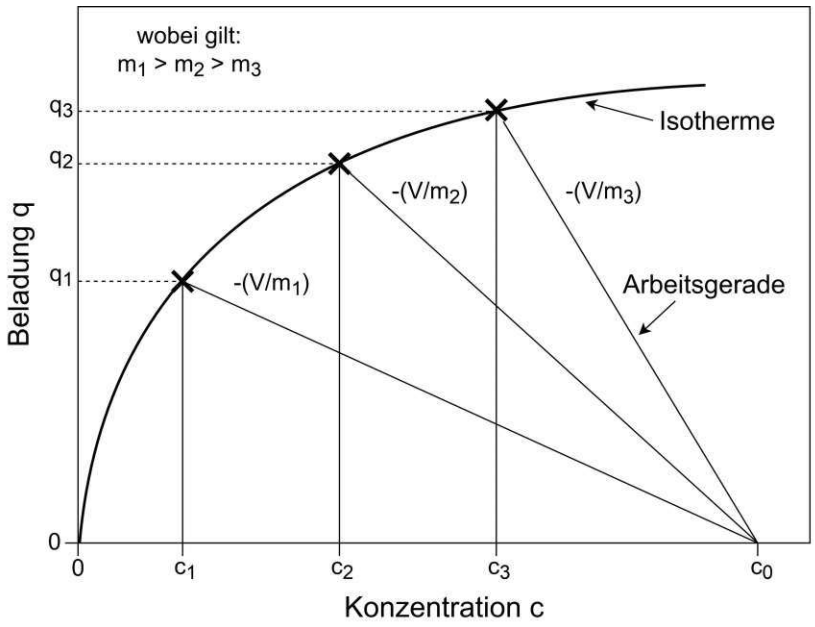


Abb. 3.2: Darstellung einer Isotherme mit drei zugehörigen Arbeitsgeraden $-(V/m_{1,2,3})$. Die Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit der Isotherme stellen (idealisiert) die Datenpunkte aus den Batch-Experimenten dar. Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012, S. 45.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Aus der Ermittlung der Restkonzentration c folgt also die Beladung des Adsorbens gemäß obiger Gleichung (siehe Gleichung 3.5). Die Isotherme kann als Funktion in Abhängigkeit von c gezeichnet werden, der Ausdruck $\frac{V_L}{m_A}$ entspricht dabei dem Kehrwert der Adsorbenskonzentration. Folglich können über unterschiedliche Konzentrationen des Adsorbens, beispielsweise der Aktivkohle, verschiedene Punkte der Isotherme erreicht werden, sofern die Restkonzentration bei Gleichgewichtsbedingungen gemessen wurde. Grafik 3.2 auf der vorhergehenden Seite zeigt die schematische Abbildung einer Isotherme: Ausgehend von einer gleichbleibenden Anfangskonzentration c_0 können die Punkte der Isotherme erreicht werden. Der Term $-(\frac{V_L}{m_A})$ wird dabei auch als Arbeitsgerade bezeichnet und entspricht dem negativen Verhältnis aus dem Volumen der Lösung V_L und der Masse an Adsorbens m_A.

3.1.2 Isothermen-Modelle

Um aus den experimentellen Datenpunkten aus den Batch-Versuchen eine Isotherme darzustellen, können mathematische Isothermen-Modelle herangezogen werden. Hierbei gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Isothermen, welche sich anhand der Anzahl an Parametern und den angenommenen Randbedingungen unterscheiden. Je nachdem welcher Konzentrationsbereich des Adsorptivs und welcher Bedeckungsgrad Θ des Adsorbens von Interesse ist, kommen unterschiedliche Modelle bei der Betrachtung in Frage. Der Bedeckungsgrad Θ stellt dabei das Verhältnis der besetzten zu den unbesetzten aktiven Zentren dar. Einen graphischen Überblick über die Einschränkungen der einzelnen Isothermen-Modelle bietet Abbildung 3.3, wobei Θ den Bedeckungsgrad darstellt. Eine Bedeckung in Form eines Monolayers, wie es die Langmuir-Isotherme im Sättigungsbereich vorsieht, entspricht also dem Fall $\Theta = 1$, bei einer mehrschichtigen Adsorption kann Θ auch größer 1 sein (Brehm, 2022; Worch, 2012).

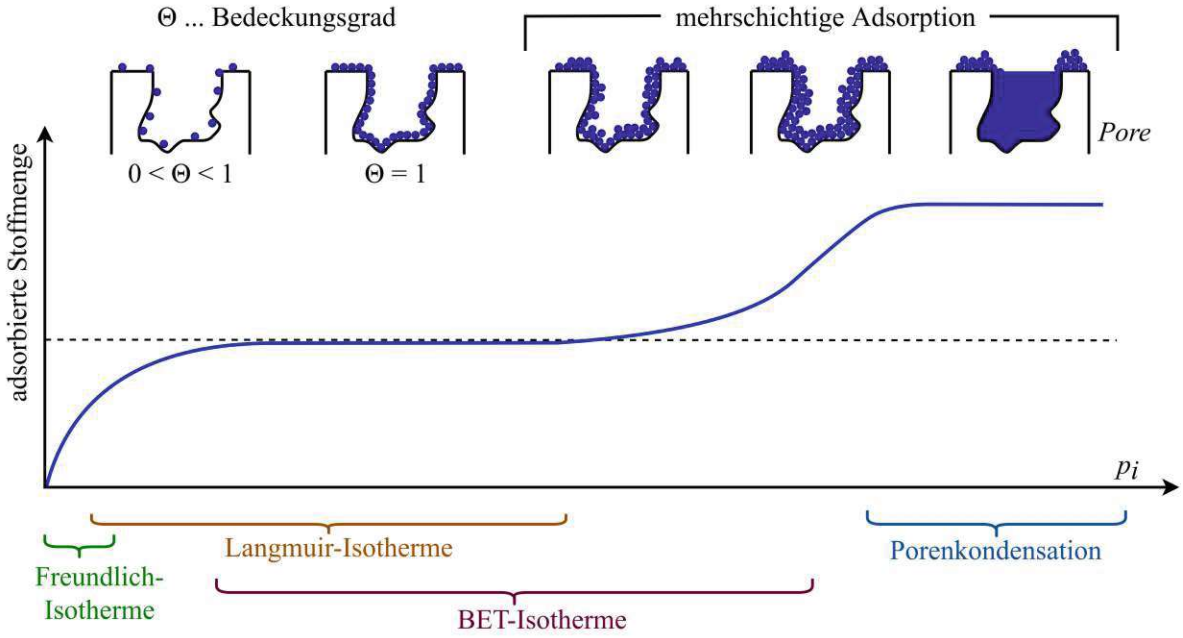


Abb. 3.3: Darstellung des Bedeckungsgrades und der Eignung unterschiedlicher Isothermen-Modelle zur Beschreibung des jeweiligen Zustandes. Der Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ entspricht einer Monolayer-Adsorption. Quelle: In Anlehnung an Brehm, 2022, S. 17.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Zwei wichtige Gleichungen stellen die Freundlich- und Langmuir-Isotherme dar, welche beide zwei Parameter besitzen. Die Freundlich-Isotherme (Gleichung 3.6) eignet sich nur für die Darstellung mittlerer Konzentrationen. Bei höheren Konzentrationen werden Sättigungseffekte nicht richtig abgebildet, weswegen sich experimentelle Daten und modellierte Daten hier stark voneinander unterscheiden. Nichtsdestotrotz wird das Modell von Freundlich häufig für die Adsorption eines Adsorptivs aus wässrigen Lösungen an Aktivkohlen verwendet (Worch, 2012).

$$q = K \times c^n \tag{3.6}$$

K und n sind die Parameter der Funktion, wobei K die Stärke der Adsorption darstellt. Je höher K, desto höhere Beladungen des Adsorbens können erreicht werden. Die Parameter können dabei aus den experimentellen Daten der Batch-Versuche abgeleitet werden. Die Isotherme nach Langmuir ist in Gleichung 3.7 ersichtlich und berücksichtigt Sättigungseffekte, die bei zunehmender Beladung des Adsorbens auftreten. Das Modell nimmt an, dass sich an der Oberfläche des Adsorbens ein Monolayer aus adsorbierten Teilchen ausbildet und sich die Anzahl freier aktiver Zentren nach und nach verringert (Worch, 2012).

$$q = \frac{q_\mathrm{m} \times b \times c}{1 + b \times c} \tag{3.7}$$

Bei hohen Konzentrationen erreicht die Isotherme einen Maximalwert, welcher der maximalen Beladung des Adsorbens entspricht:

$$q = q_\mathrm{m} = const. \tag{3.8}$$

3.1.3 Durchbruchskurve

Adsorptionsprozesse in Festbettadsorbern, wie etwa in einer Filtersäule, weisen eine spezielle Dynamik auf. Bei der Beschickung mit einem Adsorptiv in Lösung werden die Teilchen in der ersten Schicht des Filters adsorbiert. Je mehr Lösung die Filtersäule durchströmt, desto höher ist die Beladung dieser ersten Schicht. Sobald die Adsorptionskapazität der ersten Schicht erschöpft ist, schreitet die Lösung, in der die Moleküle oder Ionen noch nicht entfernt wurden, weiter durch das Adsorbens, sodass eine Adsorption der Teilchen in der darauffolgenden Schicht geschieht. Die Adsorptionszone wandert also mit der Zeit durch das Festbett, bis schlussendlich das gesamte Filterbett vollständig beladen ist. An diesem Punkt beginnt der zu adsorbierende Stoff am Ende des Filterbetts durchzubrechen, weil dieser nicht mehr zur Gänze an der Oberfläche des Filterbetts adsorbiert. Eine Adsorptionszone entsteht jedoch nur im Falle eines Festbettadsorbers, welcher nicht rückgespült wird. Durch die Rückspülung kommt es zu einer Durchmischung, wodurch alle Bereiche des Filterbetts näherungsweise die gleiche Beladung des Adsorptivs aufweisen. Aufgrund der langsamen Kinetik findet die Adsorption immer in einer ausgedehnten Schicht statt. Die Darstellung des Durchbruchs von adsorbierbaren Stoffen in einer Filtersäule über die Zeit wird »Durchbruchskurve« bezeichnet. Diese Kurven zeigen, wann ein Filtermedium gesättigt ist und kein weiteres Adsorptiv mehr aufgenommen bzw. adsorbiert werden kann. Sie sind für eine Abschätzung der Höhe der Investitionskosten, der Betriebskosten, und der Standdauer der Aktivkohlefilter wichtig (Worch, 2012).

Die nachfolgende Grafik 3.4 beschreibt den geschilderten Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Eingangs- und Ausgangskonzentration des Adsorptivs in Abhängigkeit von der Zeit und zeigt das Durchwandern der Adsorptionszone – in englischer Literatur oft als »Mass Transfer Zone« (MTZ) bezeichnet – durch den Festbettadsorber. Dieses Durchschreiten der Adsorptionszone durch das Filterbett findet nur in jenen Adsorbern statt, die nicht rückgespült werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

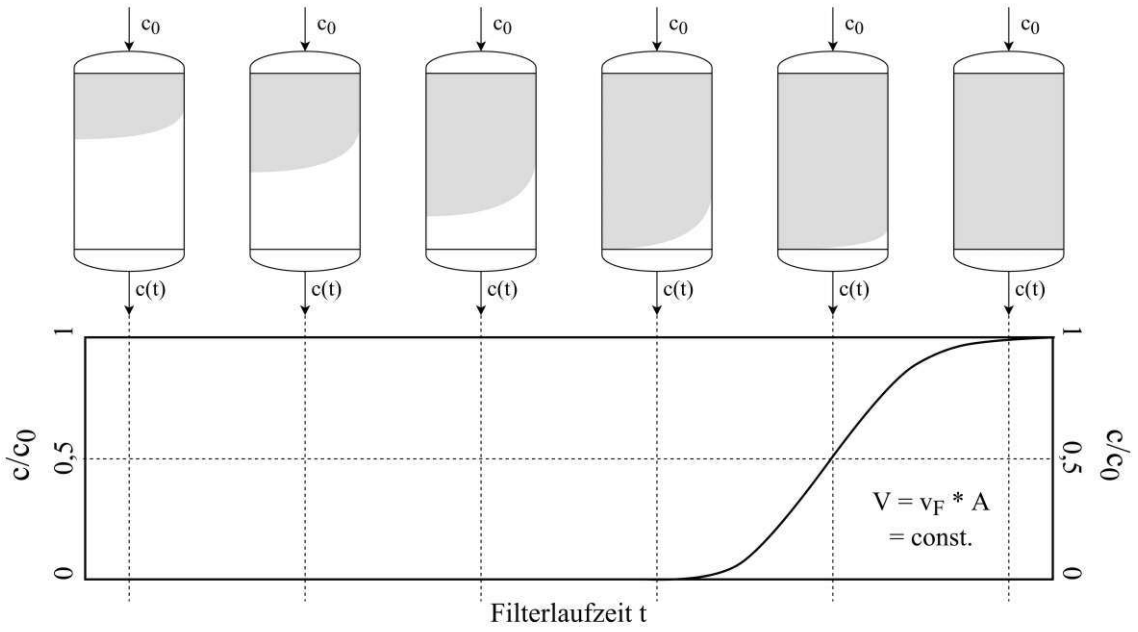


Abb. 3.4: Darstellung des Verhältnisses der Eingangs- und Ausgangskonzentration des Adsorptivs mit der Zeit und der Ausbildung einer Adsorptionszone, die durch das Filterbett wandert. Quelle: In Anlehnung an Worch, 2012, S. 171.

3.2 Adsorption an Aktivkohlen

Der Einsatz von Aktivkohlen findet im Bereich der Trinkwasseraufbereitung mittlerweile seit mehr als hundert Jahren Verwendung. Während damals noch die Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen im Vordergrund stand, haben sich die Herausforderungen und damit auch die Ansprüche an diese Technologie ausgeweitet. Heute liegt der Schwerpunkt zunehmend auf der Adsorption von organischen Spurenstoffen, insbesondere von schwer abbaubaren Verbindungen wie PFAS. Aufgrund der hohen Wirksamkeit von Aktivkohlen bei der Entfernung solcher Substanzen stellt diese Technologie ein solides Verfahren zur Spurenstoffelimination dar und bildet auch den zentralen Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit (Worch, 2012).

Aktuell wird dem Einsatz von Aktivkohlen auch im Bereich der vierten Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Aufgrund der rezenten Entwicklungen im Bereich der Wasserrahmenrichtlinie und der kommunalen Abwasserrichtlinie werden höhere Anforderungen an die Reinigungsleistung von kommunalen Kläranlagen gestellt. Hierbei stellen organische Spurenstoffe, darunter Arzneimittel, Pestizide, Industriechemikalien – hier zu nennen auch die Gruppe der PFAS – und Nanopartikel eine zunehmende Herausforderung dar (Fundneider, 2020). Der Abbau organischer Substanzen in der biologischen Stufe einer kommunalen Kläranlage ist stark stoff- und prozessspezifisch. Während einige organische Spurenstoffe beinahe vollständig im Zuge der biologischen Reinigung entfernt werden, passieren andere Stoffe die Abwasserreinigungsanlage mehr oder weniger ungehindert. In der Gruppe der Arzneimittel lassen sich Beispiele für leicht abbaubare Medikamente finden (darunter Paracetamol oder Ibuprofen), andere Stoffe wie Carbamazepin oder Diclofenac unterliegen jedoch keinerlei Abbau. Voraussetzung für einen biologischen Abbau sind jedenfalls geeignete Bedingungen für die Bakterien, was unter anderem einer Regulierung des pH-Werts, der Temperatur und der Biomassekonzentration bedarf (Fundneider, 2020).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.2.1 Porenstruktur von Aktivkohlen

Aktivkohlen zeichnen sich durch eine komplexe Porenstruktur aus, die aus Mikro-, Meso- und Makrokanälen besteht, die das Material durchziehen und dessen Oberfläche erheblich vergrößern. Aktivkohle-Produkte besitzen dabei spezifische Oberflächen von mehreren hundert bis einigen tausend Quadratmetern pro Gramm Kohle (Dittmann et al., 2022). Laut IUPAC können drei Kategorien von Poren voneinander unterschieden werden: Makroporen haben einen Durchmesser von mehr als 50 nm und zählen damit zu den größten Poren. Mikroporen sind mit einem Durchmesser von weniger als 2 nm die kleinsten Strukturen. Mesoporen liegen mit einem Durchmesser von 2 bis 50 nm zwischen diesen beiden Porentypen (Everett, 1972). In der Abbildung 3.5 ist die Porenstruktur im Inneren eines Aktivkohle-Partikels schematisch dargestellt. Durch die Prozesse bei der Aktivierung und Aufbereitung – beispielsweise dem Aufmahlen – entsteht bei jedem Aktivkohle-Produkt ein individuelles Netzwerk aus Mikro-, Meso- und Makroporen. Die Porenverteilung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eignung von Aktivkohlen zur Adsorption verschiedener Substanzen. Unterschiedliche Produkte weisen unterschiedliche Anteile an Mikro-, Meso- und Makroporen auf, was auch die Adsorption von Spurenstoffen bzw. PFAS beeinflusst. Beispielsweise adsorbieren kleine Spurenstoffe wie das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol weniger an makroporösen Aktivkohlen. Hier bieten sich Aktivkohlen an, welche über einen höheren Anteil an Mikroporen verfügen, wie beispielsweise jene Produkte, welche aus Kokosnussschalen hergestellt wurden (Müller, 2024). Entscheidend für den Adsorptionsprozess sind jedoch nicht nur die Anteile der jeweiligen Mikro-, Meso- und Makroporen, sondern auch deren Zugänglichkeit, weil nur so die aktiven Zentren vom Adsorptiv erreicht werden können (Sontheimer, 1985; Stapf et al., 2018). Aktivkohlen erzielen ihre Entfernungsleistung aber nicht ausschließlich über eine Adsorption der (Schad-)Stoffe an ihrer Porenstruktur. Mikroorganismen können sich auch an der Oberfläche der Kohlen anlagern und dadurch zu einer Verringerung des AOC – sprich des von Mikroorganismen assimilierbaren Anteils organischen Materials – führen (von Gunten, 2009).

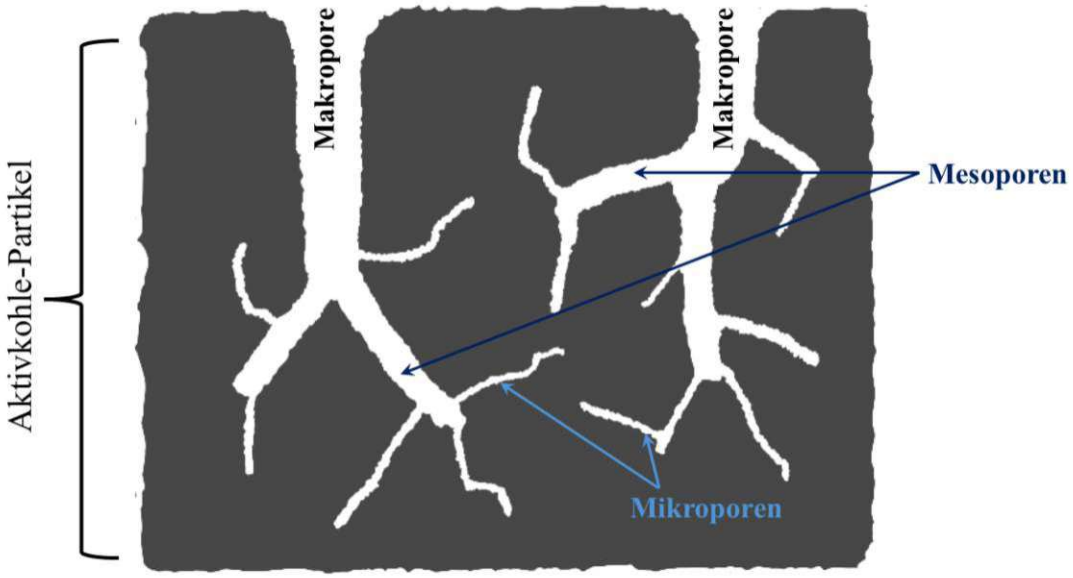


Abb. 3.5: Schema der Porenstruktur im Inneren eines Aktivkohle-Partikels. Quelle: In Anlehnung an Müller, 2024.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Die Jodzahl (engl. „iodine number“) ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der inneren Oberfläche von Aktivkohlen und wird gemäß ASTM-Standards von den Herstellern für jedes Produkt angegeben. Sie gibt die Menge an Jod in mg an, die von einem Gramm Aktivkohle aus einer wässrigen Jodlösung adsorbiert wird. Die Messung der Jodzahl erfolgt, wenn die Konzentration an Jod in Lösung $c = 0,02$ mol/L erreicht. Unter der Annahme einer monomolekularen Bedeckung deutet ein hoher Wert der Jodzahl auf eine große innere Oberfläche hin, speziell auf einen hohen Anteil an mikroporösen Strukturen. Jedoch ist die Jodzahl nicht immer ein verlässlicher Indikator für die Gesamtoberfläche der Aktivkohle, da sie sich hauptsächlich auf die Adsorption von kleinen Molekülen bezieht und die meso- und makroporösen Bereiche, die größere Moleküle aufnehmen können, unberücksichtigt bleiben. Dies führt speziell bei größeren Substanzen zu einer Diskrepanz bei der Interpretation der Jodzahl. Eine Alternative zur Bestimmung der inneren Oberfläche bietet die BET-Methode. Hierbei wird der Wert für die Beladung bei vollständiger, monomolekularer Bedeckung q_m aus der Adsorption von Stickstoff bei niedrigen Temperaturen abgeleitet. Der Wert für q_m ergibt sich aus der BET-Isothermengleichung (siehe Gleichung 3.9), wobei x dem dimensionslosen Druck und K_B einer Konstante entspricht (Sontheimer, 1985):

$$q = \frac{q_m \times K_B \times x}{(1-x)(1-x+K_B \times x)} \tag{3.9}$$

Frühere Arbeiten, beispielsweise von Kienle und Bäder (1980), gingen davon aus, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Jodzahl und der BET-Oberfläche besteht und diese lineare Kurve mit dem Porenvolumen korreliert. Dieser Zusammenhang konnte in neueren Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden (Möller et al., 2014).

3.2.2 Arten von Aktivkohlen

Eine Unterscheidung findet gemäß der Korngröße der verwendeten Aktivkohle bzw. der Verarbeitung der Kohlen statt. Hierbei wird zwischen einer Pulveraktivkohle und einer granulierten Aktivkohle differenziert. In der Literatur findet sich in Zusammenhang mit Pulveraktivkohlen der Begriff „super-feine PAK“, welcher Produkte mit einer mittleren Korngröße kleiner 1 µm beschreibt: Diese fein gemahlenen Pulveraktivkohlen werden derzeit in Hinblick auf ihr Potential zur Adsorption von Spurenstoffen, insbesondere auch von PFAS, untersucht. Aufgrund der geringen Korngrößen benötigt eine sPAK nur wenige Minuten zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts (Bonvin et al., 2016). Tabelle 3.1 zeigt eine Gegenüberstellung üblicher Korngrößenverteilungen von GAK, PAK und sPAK als Spezialfall der Pulveraktivkohlen. Hierbei handelt es sich jedoch um grobe Richtwerte, die je nach Quelle stark variieren.

Tab. 3.1: Mittlere Korngrößenverteilung von granulierten Aktivkohlen, Pulveraktivkohlen und sPAK. Quelle: Bonvin et al., 2016; Worch, 2012.

	Granulierte Aktivkohle (GAK)	Pulveraktivkohle (PAK)	Super-feine PAK (sPAK)
Mittlere Korngröße	500 µm bis 4 mm	20 bis 50 µm	< 1 µm

In der Abbildung 3.6 wurden drei Aktivkohle-Produkte beispielhaft dargestellt: Das Bild links und rechts zeigt jeweils eine granulierte Aktivkohle, jenes in der Mitte eine Pulveraktivkohle. Das Produkt „Hydraffin CC 8x30 plus“ (Grafik 3.6, links) wird aus Kokosnussschalen hergestellt, die anderen beiden basieren auf Steinkohle.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abb. 3.6: Vergleich von verschiedenen Aktivkohle-Produkten (Hersteller: Donau Carbon, Deutschland). Links: „Hydraffin CC 8x30 plus“. Mitte: „Carbopal AP“. Rechts: „Hydraffin XC 30“. Quelle: Eigene Darstellung.

Als Ausgangsmaterial für die Erzeugung von Aktivkohle kommen unterschiedliche Rohstoffe mit einem hohen Anteil an Kohlenstoff in Frage: Fossile Rohstoffe wie Braun- und Steinkohle oder auch Torf werden vielfach für die Herstellung verwendet, es kommen aber auch nachwachsende Rohstoffe wie Holz, Kokosnussschalen oder Olivenkerne zum Einsatz. In einem ersten Verkokungsschritt werden dem Material flüchtige Bestandteile ausgetrieben und so der Kohlenstoffgehalt erhöht. Im zweiten Schritt der Aktivierung erhöht sich der Porenanteil des Materials stark. Dies kann entweder durch die Zugabe von Chemikalien oder durch eine thermische Aktivierung bei ca. 800 °C erreicht werden (Benstoem & Pinnekamp, 2012). Bei der chemischen Aktivierung werden dehydratisierende Chemikalien, beispielsweise $ZnCl_2$, hinzugegeben und diese anschließend erhitzt, wodurch relativ grobporige Produkte entstehen. Aufgrund höherer Kosten und der schwierigen Rückgewinnung der Prozesschemikalien und damit verbundenen Umweltproblemen werden heutzutage die meisten Aktivkohle-Produkte mittels thermischer Aktivierung hergestellt. Die thermische Aktivierung beruht auf einer Zugabe von Dampf bzw. CO_2, wodurch das kohlenstoffhaltige Material weiter vergast wird. Dabei entstehen unterschiedliche Gase – darunter Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff –, welche in einem Folgeschritt mit Sauerstoff reagieren und in einer exothermen Reaktion die nötige Energie liefern. Je nach Ausgangsmaterial und der Art der Aktivierung unterscheiden sich die chemischen Eigenschaften und damit die Adsorptionsfähigkeit unterschiedlicher Substanzen. So gibt es sowohl Aktivkohlen mit positiver als auch negativer Oberflächenladung (Summers & Roberts, 1988).

3.2.3 Grundlagen zu Kleinsäulenversuchen

Säulenversuche stellen eine geeignete Methode dar, um granulierte Aktivkohlefilter zu untersuchen (Stapf et al., 2018). Für die Umsetzung von Säulenversuchen finden sich in der Literatur unterschiedliche Ausführungen, wobei oft die sprachliche Schärfe bei der Unterscheidung verschiedener Methoden fehlt. Die nachfolgenden Kapitel widmen sich zwei wichtigen Subkategorien der Säulenversuche, den »Rapid Small Scale Column«-Tests und den »Laboratory-scale Adsorbers«.

3.2.3.1 Rapid Small Scale Column Tests

Der Begriff »Rapid Small Scale Column Test« (kurz RSSCT) beschreibt einen speziellen Versuchsaufbau von Kleinsäulenversuchen: Hierbei liegen die Vorteile darin, dass die Ergebnisse eines RSSCT die Abschätzung des Potentials einer tatsächlichen Adsorptionsstufe ohne Erstellung von Isothermen und Durchführung von aufwändigen Batch-Tests ermöglicht. Außerdem sind Rapid

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Small Scale Column Tests in einem Bruchteil der Zeit, welche für den Betrieb einer Pilotanlage notwendig wäre, durchführbar. Auch die erforderliche Probenmenge ist vergleichsweise gering. Aufgrund dieser Aspekte sind Rapid Small Scale Column Tests eine attraktive Alternative zu Pilotstudien (Crittenden et al., 1986, 1991).

Bei der RSSCT-Methode werden mathematische Modelle verwendet, um den großtechnischen Adsorber auf eine miniaturisierte Säule herunterzuskalieren. Vorausgesetzt die beiden Prozesse – die kleine Säule und der großtechnische Adsorber – werden weitgehend analog gestaltet, liefert die RSSCT-Methode, bei welcher die Partikelgröße des Adsorbens durch Aufmahlen verringert wird, identische Durchbruchprofile, wie sie im großtechnischen Prozess zu erwarten sind. Durch das Pulverisieren des Bettmaterials und einer anschließenden Siebung kann eine bestimmte Korngrößenfraktion im RSSCT untersucht werden. Generell gilt: Je kleiner die Aktivkohle gemahlen wird, desto schneller kann der Durchbruch des Adsorptivs beobachtet werden. So können trotz kurzer Kontaktzeiten in den RSSCT-Säulen teils hohe Kontaktzeiten im großskaligen Prozess nachgebildet werden. Rapid Small Scale Column Tests können demnach verwendet werden, um die Bedeutung unterschiedlicher Designvariablen wie der Empty Bed Contact Time (kurz EBCT) zu bewerten. Dabei gilt es eine Ähnlichkeit zwischen den beiden Adsorbern zu wahren. Insbesondere müssen die Hohlraumanteile, die Schüttdichten und die Kapazitäten der Aktivkohlen, die im RSSCT und im großtechnischen Prozess verwendet werden, identisch sein. Nur dann kann das Verhältnis zwischen den Kontaktzeiten der kleinen und großen Säulen mittels der nachfolgenden Gleichung abgeschätzt werden (Crittenden et al., 1986, 1991):

$$\frac{EBCT_{\mathrm{SC}}}{EBCT_{\mathrm{LC}}} = [\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}]^{2-X} = \frac{t_{\mathrm{SC}}}{t_{\mathrm{LC}}} \tag{3.10}$$

Der Index SC (engl. small column) steht für den kleinskaligen RSSCT-Adsorber, während LC (engl. large column) die großtechnische Säule bezeichnet. Die Korngrößen des Filterbetts in den beiden Säulen werden durch $d_{p,SC}$ bzw. $d_{p,LC}$ dargestellt, t_{SC} sowie t_{LC} beschreiben die jeweilige Laufzeit. Grundsätzlich werden zwei Modelle unterschieden, die sich lediglich im Parameter X unterscheiden. Das „Constant Diffusivity“-Modell geht davon aus, dass der Diffusionskoeffizient bei unterschiedlichen Partikelgrößen der Aktivkohle konstant bleibt. Im Gegensatz dazu beschreibt das „Proportional Diffusivity“-Modell eine lineare Abhängigkeit zwischen der Diffusivität und der Partikelgröße. Welches der beiden Modelle besser geeignet ist, hängt stark von den spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Adsorptivs ab (Schumann, Müller et al., 2023). Rapid Small Scale Column Tests wurden aufgrund ihrer Vorteile, insbesondere aufgrund des einfachen und schnellen Versuchsdesigns, bereits vielfach in wissenschaftlichen Arbeiten angewandt (Freihardt et al., 2017; Hopkins & Knappe, 2024; Nguyen & Schaefer, 2023; Schumann, Müller et al., 2023).

3.2.3.2 Laboratory-scale Adsorbers

Im Gegensatz zur RSSCT-Methode beschreiben Laboratory-scale Adsorbers – im Deutschen oft als Kleinsäulenversuche bezeichnet – einen Säulenversuch, bei dem das untersuchte Aktivkohle-Produkt in seiner ursprünglichen Form, also ohne Pulverisieren und anschließende Siebung, verwendet wird. Durch eine Miniaturisierung des großtechnischen Prozesses ergeben sich ähnliche Vorteile wie bei der RSSCT-Methode (Freihardt et al., 2017).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

3.3 Grundlagen zur Uferfiltration

Eine direkte Nutzung von Wasserressourcen aus Oberflächengewässern erfolgt in Österreich und Deutschland nur in Ausnahmefällen, da eine derartige Entnahme hohe Anforderungen an die nachgeschaltete Trinkwasseraufbereitung stellt. Häufig wird jedoch Grundwasser in der Nähe von Oberflächengewässern entnommen, welches durch das Wasser aus Flüssen oder Seen angereichert wurde (Förstner & Köster, 2018). Bei der Uferfiltration kommt es während der Infiltration zu einer natürlichen Reinigung des Wassers. Es finden während der Uferpassage neben physikalischen Prozessen – darunter die Filtration von partikulären Stoffen – auch biologische und chemische Vorgänge statt. Da viele Abbauprozesse während der Passage im Untergrund durch Mikroorganismen den vorhandenen Sauerstoff zehren, können auch anoxische Zonen auftreten, wo Denitrifikationsprozesse stattfinden oder Eisen und Mangan reduziert und mobilisiert werden können. In anaeroben Bereichen kann es zudem zu einer Bildung von Schwefelwasserstoff oder Methan kommen. Ein wesentlicher Vorteil der Uferfiltration ist die Pufferwirkung, die durch die unterschiedlichen Fließwege im Aquifer entsteht. Aufgrund der variierenden Fließstrecken gelangen Verunreinigungen nicht gleichzeitig zum Entnahmebrunnen. Kurzfristige Spitzenkonzentrationen von Schadstoffen können durch den kontinuierlichen Wasserfluss über längere Strecken hinweg abgefangen und gemildert werden, was die Wasserqualität verbessert und zu einer erhöhten Stabilität der Trinkwasserversorgung beiträgt (Handl et al., 2020).

Die Uferfiltration wird generell durch das Klima und dementsprechend auch durch den anthropogen verursachten Klimawandel beeinflusst. So können Veränderungen im Abflussverhalten des Oberflächengewässers, die durch veränderte Niederschlagsmuster oder höhere Verdunstungsraten bedingt sind, zu einer Verringerung der infiltrierenden Wassermenge und damit des verfügbaren Uferfiltrats führen. Durch die voranschreitende Erderwärmung steigen auch die Temperaturen in den Oberflächengewässern und im Grundwasser, was wiederum qualitative Auswirkungen mit sich bringt. Ein Temperaturanstieg in der Uferpassage bewirkt eine erhöhte Aktivität der Mikroorganismen, was vor allem in den wärmeren Jahreszeiten zu einer verstärkten Sauerstoffzehrung führt. Die damit einhergehende Umstellung von aeroben auf anaerobe Bedingungen begünstigt das Absterben aerober Bakterien, wodurch die Selbstreinigungsleistung der Uferpassage erheblich beeinträchtigt wird. Insbesondere die vermehrte Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Methan (CH_4) sowie die Freisetzung von gelöstem Mangan (Mn^{2+}) können zu erheblichen Herausforderungen in der Trinkwasseraufbereitung führen (Rohn & Mälzer, 2010).

3.4 Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

Der Begriff der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen umfasst eine aliphatische Substanzfamilie, die sich durch ein Skelett aus Kohlenstoffatomen auszeichnet, bei dem entweder mehrere oder alle Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Jene Stoffe, bei denen Fluoratome alle Wasserstoffatome, die an das Kohlenstoffgerüst gebunden sind, ersetzen, werden als »perfluoriert« bezeichnet (Buck et al., 2011). Perfluoroctansulfonsäure, ein bekannter Vertreter der perfluorierten Substanzen, wurde in Abbildung 3.7 dargestellt. Weist die Substanz zumindest ein C-Atom auf, an dem alle H-Atome durch F-Atome ersetzt wurden, nennt man diese »polyfluoriert«. Im Zuge von abiotischen und biotischen Umwandlungsprozessen können aus polyfluorierten Vertretern auch perfluorierte Substanzen entstehen. Abbildung 3.8 zeigt die Substanz 6:2-Fluortelomersulfonsäure als Beispiel eines polyfluorierten Vertreters. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu PFOS ist für die 6:2-Fluortelomersulfonsäure auch die Bezeichnung H_4PFOS gebräuchlich.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

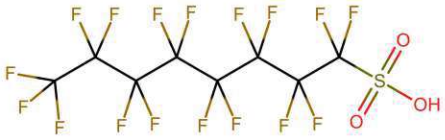


Abb. 3.7: Strukturformel der Perfluoroctansulfonsäure (kurz: PFOS). Quelle: Eigene Darstellung.

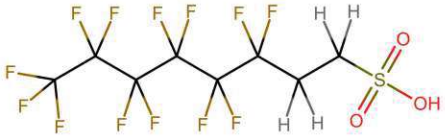


Abb. 3.8: Strukturformel der 6:2-Fluortelomersulfonsäure (kurz: 6:2-FTS). Quelle: Eigene Darstellung.

Laut Angaben des Umweltbundesamts fallen mehr als sechs Millionen Einzelstoffe in die Gruppe der PFAS, wobei eine hohe Variabilität in Bezug auf die Kettenlänge, funktionelle Gruppen, Anzahl an Isomeren, Grad der Polymerisation usw. besteht (Kaiser, 2022). Grafik 3.9 zeigt einen Stammbaum der wichtigsten Untergruppen der PFAS und die dazugehörigen Skelettformeln.

3.4.1 Eigenschaften

Bei vielen Vertretern der PFAS handelt es sich um Säuren, wobei in der Umwelt abhängig vom pH-Wert und dem pK_S-Wert der Substanz die protonierte und deprotonierte Form vorliegen kann. Der Einfachheit halber werden PFAS-Stoffe mit einer Säuregruppe unabhängig vom Grad der Protonierung als Säure bezeichnet, und nicht etwa als Carboxylate oder Sulfonate. Die beiden Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen beispielhaft, dass PFAS aus einer hydrophoben, fluorierten Kohlenwasserstoffkette und einem hydrophilen Molekülteil bestehen. Ausgewählte Substanzen können daher die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen reduzieren. Daher werden viele per- und polyfluorierte Substanzen als Tenside eingesetzt, bei höheren Konzentrationen kann es auch zur Bildung von Mizellen kommen (Kissa, 1994).

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen besitzen aufgrund ihrer C-F-Bindungen eine hohe Beständigkeit gegenüber oxidativen Bedingungen, unterschiedlichen Chemikalien wie Säuren und hohen Temperaturen. In der Industrie sind diese Eigenschaften wünschenswert, weil sich darüber ein breites Anwendungsspektrum ergibt: PFAS werden als Hilfsstoffe zur Herstellung von Fluorpolymeren – beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE) – oder von Kunststoffen wie Polyurethan eingesetzt. Aufgrund ihrer Nicht-Entflammbarkeit finden sie in Feuerlöschschäumen und als Flammschutzmittel in elektronischen Geräten Verwendung. Zusätzlich werden PFAS aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit und ihrer Fähigkeit, Oberflächenspannungen zu verringern, in der Textilindustrie eingesetzt, um wasser-, öl- und schmutzabweisende Beschichtungen zu erzeugen. Auch in der Lebensmittelverpackungsindustrie finden sie Anwendung, um fettabweisende Eigenschaften zu gewährleisten. Darüber hinaus sind PFAS in unterschiedlichen Farben und Lacken enthalten. Aus diesen stofflichen Eigenschaften resultiert eine hohe Persistenz in der Umwelt. Substanzen der PFAS unterliegen kaum einem Abbau in natürlichen Kompartimenten, langkettige Vertreter können aber unter Umständen in kurzkettige PFAS umgewandelt werden. Eine biokonzentrierende und bioakkumulierende Wirkung der PFAS konnte vielfach in Studien nachgewiesen werden: Vor allem langkettige PFAS reichern sich verstärkt in Organismen an, die sich auf höheren trophischen Ebenen befinden. Daraus ergeben sich auch für Menschen, die zur Spitze der Nahrungskette zählen, potenzielle gesundheitliche Risiken. (Krafft & Riess, 2015; Lindh et al., 2012).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

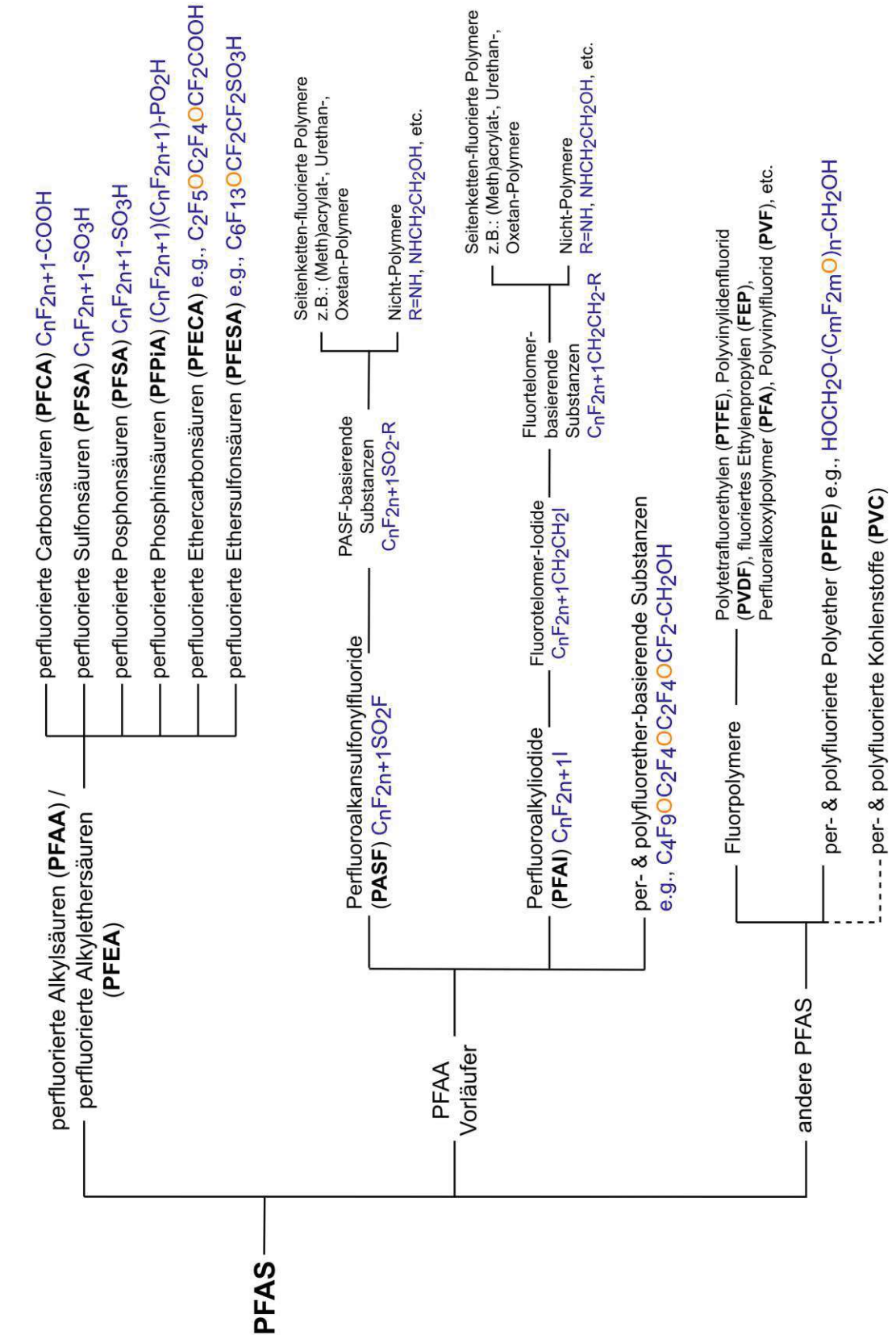


Abb. 3.9: Einteilung der PFAS-Substanzen. Quelle: In Anlehnung an OECD, 2018, S. 17.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

3.4.2 Quellen

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen werden vermehrt in der Umwelt nachgewiesen und stellen aufgrund ihrer bioakkumulierenden Eigenschaften sowie ihrer potentiell kanzerogenen, mutagenen und reproduktions-toxischen Wirkung eine Gefährdung für Mensch und Tier dar (Kaiser, 2022; Kaiser et al., 2023). In Österreich sind derzeit nur lokal begrenzte Überschreitungen an Grundwassermessstellen zu verzeichnen. 0,74% der Messstellen weisen eine Überschreitung jenes Grenzwertes von 0,1 µg/L auf, welcher ab 2026 laut Trinkwasserverordnung einzuhalten ist. Hierbei liegen die Überschreitungen aber in Größenordnungen, die auf hohe Belastungen des Grundwassers durch PFAS hindeuten (Brielmann et al., 2023). PFAS gelangen über verschiedene Eintragsquellen in die Gewässer. Hohe Konzentrationen, insbesondere von PFOS, wurden im Grundwasser in der Nähe von Flughäfen festgestellt, wo PFAS-haltige Löschschäume bei Übungen in den Boden gelangt sind. PFAS-haltige Schaummittel sind nicht nur im Umkreis von Flughäfen, sondern auch im Zuge großangelegter Löschübungen der Feuerwehr und bei der Bekämpfung von Großbränden in die Umwelt freigesetzt worden (Brielmann et al., 2023). Auch Kläranlagenabläufe stellen eine Quelle für zahlreiche Spurenstoffe, darunter auch PFAS, dar (Amann et al., 2019). Aufgrund der hohen Verdünnungsfaktoren können Kläranlagen aber insbesondere in größeren Gewässern nicht als Erklärung für die hohen PFAS-Belastungen herangezogen werden (Kittlaus et al., 2022; Liu et al., 2023). Darüber hinaus wurden erhöhte Konzentrationen in Sickerwässern von Hausmülldeponien nachgewiesen, was regional eine bedeutende Eintragsquelle in das Grundwasser darstellt (Liu et al., 2023). Ein Transport von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen in der Umwelt erfolgt auch über atmosphärische Deposition, wobei der Haupteintrag über nasse Deposition stattfindet. Hierbei werden luftgetragene Partikel, an denen PFAS haften, in Wolkentröpfchen aufgenommen und durch Niederschläge wie Regen oder Schnee auf die Erdoberfläche transportiert. Auf diese Weise trägt die nasse Deposition zur großräumigen Verteilung von PFAS bei und ermöglicht es diesen Substanzen, große Entfernungen in der Atmosphäre zurückzulegen und selbst abgelegene Gebiete ohne direkte Emissionsquellen zu erreichen (Dreyer et al., 2010).

3.4.3 Technologien zur Entfernung

Im Gegensatz zu anderen Spurenstoffen stellt die technologische Entfernung von PFAS eine Herausforderung dar. Wanninayake (2021) vergleicht verschiedene Methoden zur Entfernung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen. Die Adsorption von PFAS an der Oberfläche von Aktivkohlen wird als Ansatz zur Elimination von PFAS aus Wässern diskutiert, jedoch mit einigen wesentlichen Einschränkungen, darunter beispielsweise den hohen Kosten und den begrenzten Möglichkeiten zur Regeneration und Wiederverwendung der Aktivkohle. Auf der Suche nach effektiven Technologien zur Abscheidung von PFAS werden auch alternative Materialien, wie Ionentauscher-Harze (engl. Ion-exchange resin), untersucht. Diese Harze weisen jedoch ähnliche Einschränkungen bezüglich der Regeneration auf wie Aktivkohlen und sind derzeit mit hohen Kosten verbunden (Wanninayake, 2021).

Membrantechnologien wie die Umkehrosmose (kurz: RO) und Nanofiltration (kurz: NF) eignen sich zur Entfernung von PFAS mit unterschiedlicher Kettenlänge und chemischer Struktur. Jedoch stehen einer großtechnischen Anwendung dieser Membranprozesse zur Abscheidung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen mehrere Nachteile entgegen: Aufgrund der hohen Kosten im Betrieb stellen RO und NF derzeit keine marktreifen Technologien dar. Der Einsatz von Membranen als „Stand-alone“-Technologie gerät insbesondere bei komplexen Wassermatrizen (wie beispielsweise Grundwasser) an seine Grenzen, weil die Schwebstoffe rasch zu einem Fouling der Membranen führen. Fouling beschreibt dabei das Blockieren der Poren der Membran, wodurch es

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

zu einer starken Erhöhung des Filterwiderstands kommt, was wiederum eine erhöhte Pumpleistung im Betrieb fordert. Eine Entfernung von PFAS über Membranen ist in diesen Fällen nur als letzte Verfahrensstufe wirtschaftlich durchführbar (Ross et al., 2018; Wanninayake, 2021). Ein weiterer wesentlicher Nachteil der Membrantechnologien ist die Anreicherung von PFAS im Retentat, was eine zusätzliche Behandlung dieses hochkonzentrierten Abfallstroms erfordert. Da nachhaltige und kosteneffiziente Methoden für den Umgang mit diesen PFAS-Konzentraten bisher nicht verfügbar sind, bleibt dies eine große Herausforderung (Mastropietro et al., 2021).

Speziell destruktive Technologien, also jene Methoden, die im Stande sind, per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen nicht nur aus der Wassermatrix abzuscheiden, sondern zu zerstören, fehlen derzeit im Umgang mit dieser Substanzgruppe bzw. werden aktuell im Labormaßstab untersucht. Grundsätzlich liegt die Schwierigkeit darin, langkettige PFAS nicht einfach in kürzere umzuwandeln, indem die Verbindungen der Kohlenstoffketten aufgebrochen werden. Diese Art der Reaktion kann unter Umständen sogar von Mikroorganismen – beispielsweise von den Bakterien in einer Kläranlage – bewerkstelligt werden. Um die C-F-Bindungen zu zerstören, braucht es in der Regel besonders aggressive Radikale, wie beispielsweise OH• oder HO_2• (Gar Alalm & Boffito, 2022). Bei den »Advanced Oxidation Processes« (kurz: AOP) werden hoch reaktive Radikale gebildet, die neben C-C-Bindungen auch C-F-Bindungen zerstören können, welche für die persistenten und toxischen Eigenschaften der PFAS verantwortlich sind. In den Fokus aktueller wissenschaftlicher Publikationen geraten neuartige Technologien wie beispielsweise »Ultrasonic Degradation«. Dieses Verfahren wird oft auch als »Sonochemical Oxidation« bezeichnet und zählt zu den »Advanced Oxidation Processes«, wobei hier durch Ultraschallwellen kleine Gasbläschen in der Flüssigkeit gebildet werden, welche ab einer gewissen Größe in sich zusammenfallen. Bei diesen Kavitationsvorgängen werden lokale Temperaturen von bis zu 5000°C erreicht, wodurch zum einen eine direkte Pyrolyse von PFAS hervorgerufen wird, zum anderen werden vor allem OH-Radikale gebildet, welche wiederum Bindungen aufbrechen (Gar Alalm & Boffito, 2022; Ilić et al., 2023). Die AOP erzielen in bisherigen Studien geringe Entfernungsraten von PFAS und stellen daher zum jetzigen Zeitpunkt keine marktreife Technologie zur Entfernung jener Substanzgruppe dar (Wanninayake, 2021).

3.5 Grundlagen zum SAK254

Ein zentraler Bestandteil dieser wissenschaftlichen Arbeit ist die Untersuchung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 Nanometern (SAK_{254}), der zur Bewertung der organischen Belastung bzw. der Entfernung von organischen Substanzen im Trinkwasser sowie als Indikator für den gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) verwendet wird. Die UV-Absorption bei 254 nm stellt einen effektiven Surrogatparameter dar, der als Summenparameter Substanzen mit π-Doppelbindungen und aromatischen Gruppen erfasst. Diese Bindungstypen treten häufig in organischen Spurenstoffen auf. Der SAK_{254} erfasst demnach einen erheblichen Teil der gelösten organischen (Spuren-)Stoffe in der Wassermatrix. Obwohl der SAK_{254} als Summenparameter keine spezifischen Verbindungen identifiziert, stellt er eine hilfreiche Messgröße zur Abschätzung der Gesamtbelastung durch organische Stoffe dar, die eine ähnliche Affinität zur Adsorption an Aktivkohlen aufweisen wie viele ubiquitäre Spurenstoffe. Es ist wichtig zu betonen, dass der SAK_{254} zwar einen Großteil der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (DOC) umfasst, jedoch nicht vollständig mit dem DOC gleichgesetzt werden kann (Stapf et al., 2018). Der Einsatz des SAK_{254} als Surrogatparameter wurde bislang insbesondere im Bereich der weitergehenden Abwasserreinigung erforscht (Altmann et al., 2016). In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit dieser Parameter auch zur Bewertung der Spurenstoffelimination in anderen Wassermatrizen, wie beispielsweise Uferfiltrat, geeignet ist.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Ein wesentlicher Aspekt, dem für das Verständnis des Adsorptionsverhaltens von Spurenstoffen Rechnung getragen werden muss, stellt die organische Hintergrundmatrix da. Durch die komplexe Zusammensetzung aus unzähligen zum Teil unbestimmbaren Einzelsubstanzen entsteht eine Konkurrenz zur Spurenstoffadsorption. Eine hohe Heterogenität besteht nicht nur zwischen unterschiedlichen Arten von Wässern, sondern auch zwischen unterschiedlichen Standorten – beispielsweise zwei Brunnen innerhalb eines Brunneneinzugsgebiets – und aufgrund zeitlicher bzw. jahreszeitlicher Veränderungen (Stapf et al., 2018).

3.6 Grundlagen zur Fluoreszenzspektroskopie

Bestimmte Substanzen sind in der Lage, nach der Absorption von Photonen infolge einer Anregung spontan Strahlung zu emittieren. Dieser Prozess wird als »Fluoreszenz« bezeichnet. Die dabei emittierten Photonen besitzen eine größere Wellenlänge als die Anregungswellenlänge. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Energie, die durch die Anregungsstrahlung aufgenommen wurde, während der Relaxation des angeregten Zustands als Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der reduzierten Energie der emittierten Photonen muss die Wellenlänge gemäß der Beziehung $E = \frac{hc}{\lambda}$ größer sein (Coble et al., 1990; Mondal & Diaspro, 2014). Ein Verfahren, dem in der Fluoreszenzspektroskopie seit einigen Jahrzehnten vermehrt Aufmerksamkeit geschenkt wird, ist die sogenannte „Excitation Emission Matrix"-Methode (EEM). Bei diesem Verfahren wird die Probe nacheinander mit verschiedenen Anregungswellenlängen (engl. excitation wavelengths) bestrahlt, wobei für alle Wellenlängen die gleiche Integrationszeit verwendet wird. Im Rahmen der „Excitation Emission Matrix"-Methode wird die emittierte Strahlung durch einen Sensor detektiert, wodurch ein dreidimensionaler Datenraum entsteht, der durch die Anregungswellenlängen, die Emissionswellenlängen und die gemessene Intensität der Fluoreszenz definiert wird. Die Anregungs- und Emissionswellenlängen spannen dabei eine Fläche auf, innerhalb derer sich je nach Intensität der gemessenen Strahlung bei den jeweiligen Wellenlängenpaaren Peaks abzeichnen. Es entsteht damit ein einzigartiges Relief bzw. ein Fingerabdruck für jede untersuchte Probe. Die Abbildungen 3.10 und 3.11 zeigen dieses Relief für zwei Proben, welche aus Horizontalfilterbrunnen stammen und am 6. Juni genommen wurden.

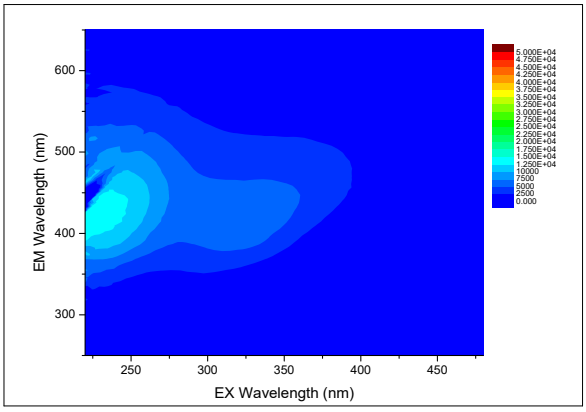


Abb. 3.10: „Excitation Emission Matrix" von Brunnenwasser 1 am 6. Juni 2024.

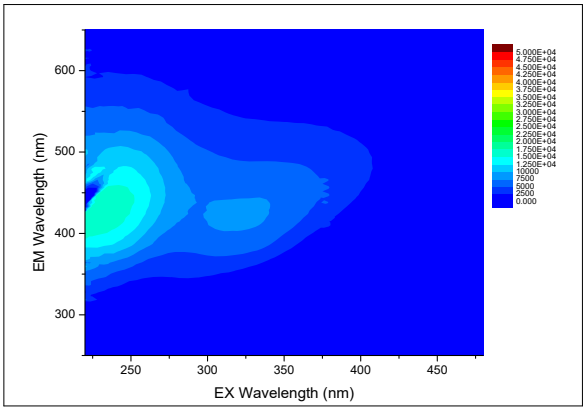


Abb. 3.11: „Excitation Emission Matrix" von Brunnenwasser 2 am 6. Juni 2024.

Die Methode dient insbesondere einer Untersuchung von komplexen Proben mit vielen unterschiedlichen Einzelstoffen, welche fluoreszierende Eigenschaften aufweisen. Auf diese Art und Weise können einzelne Bestandteile bzw. Substanzgruppen des Summenparameters „Dissolved

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Organic Matter“ – im Deutschen als „gelöste organische Substanzen“ bezeichnet – identifiziert werden. Viele Studien machten sich diese Form der Analytik zu Nutze, um beispielsweise DOM in Meerwasser zu charakterisieren. Andere Studien wiederum widmeten sich der Identifikation von DOM-Substanzen in Grundwasser (Coble, 1996; Coble et al., 1990; Lapworth et al., 2008).

Abbildung 3.12 zeigt die Einteilung in fünf Bereiche, darunter beispielsweise Fulvosäuren, welche bei einer Anregung bei ca. 210 bis 250 nm im Bereich von 380 bis 550 nm emittieren, oder Huminsäuren, welche in einem ähnlichen Emissionsspektrum detektiert werden können, jedoch bei höheren Anregungswellenlängen zu fluoreszieren beginnen (Chen et al., 2003; Jahn et al., 2019). Insbesondere in Zusammenhang mit der Adsorption an Aktivkohlen erlaubt die Fluoreszenzspektroskopie mit Excitation Emission Matrix (EEM), präzisere Aussagen über den Rückhalt spezifischer DOM-Fraktionen zu treffen (Shimabuku et al., 2017).

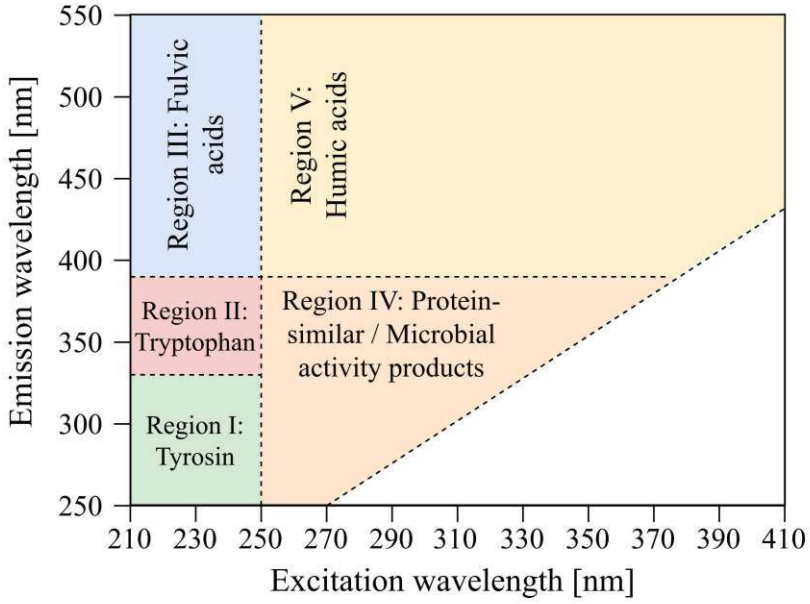


Abb. 3.12: Unterteilung einer „Excitation-Emission-Matrix“ (EEM) in unterschiedliche Bereiche, die einzelnen Substanzen bzw. Substanzgruppen entsprechen. Quelle: In Anlehnung an Jahn et al., 2019, S. 4.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4 Methoden

Das folgende Kapitel widmet sich der Methodik der unterschiedlichen Laborversuche. Dies umfasst den experimentellen Versuchsaufbau, die Versuchsdurchführung, die Probenahme, die analytischen Methoden und abschließend die Datenaufbereitung und -auswertung.

4.1 Methodisches Konzept

Um die im zweiten Kapitel formulierten Fragestellungen und Hypothesen fundiert erarbeiten zu können, wurde ein Versuchskonzept mit drei Phasen erarbeitet. Nachfolgend wird das gesamte Forschungskonzept kurz geschildert, im Detail wird in den Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4 auf die jeweilige Versuchsphase eingegangen. Diese Einteilung findet sich analog im Kapitel »Ergebnisse«.

4.1.1 Schüttelversuche

Als erste Vergleichsgrundlage wurden Batch-Versuche mit Methylenblau, einer stark adsorbierenden Substanz, durchgeführt, welche sich aufgrund der einfachen Auswertung mittels Photometer für eine erste Einschätzung der unterschiedlichen Aktivkohlen eignet. Außerdem wurden hier methodische Grundlagen für weiterführende Laborversuche mit PFAS erarbeitet, welche aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften hohe Anforderungen an die Methodik stellen. Die Durchführung von Schüttelversuchen mit Methylenblau und die Erstellung von Isothermen stellen daher die erste Versuchsphase dar. Da die Schüttelversuche schnell und kostengünstig durchgeführt werden können, wurden hier insgesamt vier unterschiedliche Aktivkohlen analysiert, darunter drei granulierte Aktivkohlen und eine Pulveraktivkohle. Außerdem wurden Batch-Schüttelversuche herangezogen, um die Adsorptionskinetik der Pulveraktivkohle besser einschätzen zu können. Die grundlegende Versuchsdurchführung entspricht hierbei weitgehend der Vorgehensweise jener Versuche, die zur Erstellung der Isothermen durchgeführt wurden, weswegen auch die Kinetikversuche methodisch in diesem Kapitel behandelt werden.

4.1.2 Filtersäulenversuche - Phase I

In einem weiteren Schritt kamen Kleinsäulenversuche zum Einsatz. Vier Filtersäulen im Miniaturmaßstab (14,5 mL Filterbettvolumen, 16 cm Länge) wurden mit zwei unterschiedlichen Aktivkohle-Produkten gefüllt und mit zwei verschiedenen Uferfiltraten beschickt. Hierbei wurden nur mehr zwei granulierte Aktivkohlen („Hydraffin XC 30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“) auf ihre adsorptiven Eigenschaften bewertet, welche laut Hersteller für die Trinkwasseraufbereitung in hohem Maße geeignet sind. Der Fokus lag in dieser Phase auf der Adsorption von organischen Substanzen, welche in Form von Summenparametern – konkret als DOC und SAK_{254} – untersucht wurden. Die Auswertung der Durchbruchs- und Beladungskurven soll einen Vergleich in Hinblick auf die Kapazität und das Adsorptionsvermögen für organische Belastungen im Uferfiltrat ermöglichen.

4.1.3 Filtersäulenversuche - Phase II

Der Betrieb der Kleinsäulenversuche wurde in einem letzten Schritt des Gesamtversuchs grundlegend verändert, um neben klassischen Summenparametern (DOC und SAK_{254}) speziell die Adsorption von PFAS zu betrachten. Als Basis für diesen Versuchsabschnitt dienten dieselben Filtersäulen aus Phase I. Das Bettmaterial wurde übernommen, lediglich die Zuläufe der

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Säulen wurde angepasst. In diesem Schritt wurden zwei der vier Säulen mit Brunnenwasser, welches mit einer PFAS-Lösung dotiert wurde, beschickt. Die beiden übrigen Filtersäulen wurden unterdessen mit Uferfiltrat beschickt, welches infolge eines Hochwasserereignisses erhöhte DOC-Konzentrationen aufwies. Auf diese Weise sollte auch eine Auswirkung von erhöhten DOC-Frachten auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Aktivkohlen untersucht werden.

4.1.4 Untersuchte Aktivkohlen

Zentraler Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von vier verschiedenen Aktivkohle-Produkten. Im Zuge der Schüttelversuche mit Methylenblau wurden alle vier Aktivkohlen betrachtet (Hersteller: Donau Carbon, Deutschland, Teil der Donau Chemie Group). Neben den drei granulierten Aktivkohlen wurde auch eine pulverförmige Kohle in den Batch-Versuchen verwendet: Unter den untersuchten granulierten Aktivkohlen befand sich neben den auf Steinkohle basierenden Produkten „Epibon A 8x30“ und „Hydraffin XC 30“ auch eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Kohle, „Hydraffin CC 8x30 plus“. Diese wird aus Kokosnussschalen hergestellt. Tabelle 4.1 zeigt die Kenndaten der vier Aktivkohle-Produkte, die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden. In den Filtersäulenversuchen wurde der Fokus auf zwei vergleichbare Aktivkohle-Produkte gelegt, die laut Hersteller für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung geeignet sind. Dabei handelt es sich um „Hydraffin CC 8x30 plus“ und „Hydraffin XC 30“.

Tab. 4.1: Kenndaten der untersuchten Aktivkohle-Produkte. Hersteller: Donau Carbon, Deutschland, Teil der Donau Chemie Group.

Eigenschaft	**Epibon A 8x30**	**Hydraffin CC 8x30 plus**	**Hydraffin XC 30**	**Carbopal AP**
Art	GAK	GAK	GAK	PAK
Körnung	8 x 30	8 x 30	8 x 30	-
Schüttdichte (kg/m³)	330 ± 30	480 ± 30	470 ± 30	-
Wassergehalt (Gew.-%)	< 5	< 5	< 5	< 5
Jodadsorption (mg/g)	> 1.100	> 1.100	1.000 ± 50	1.250
BET-Oberfläche (m²/g)	ca. 1.250	1.158	ca. 1.000	1.300
Mahlfeinheit (Gew.-% < 40 µm)	-	-	-	70

Für die beiden granulierten Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30“ und „Hydraffin XC 30“ wurden vom Hersteller Informationen zur Porenstruktur zur Verfügung gestellt. Abbildung 4.1 zeigt die Porengrößenverteilung der beiden Kohlen. In den Filtersäulenversuchen wurde nicht die Kohle „Hydraffin CC 8x30“ verwendet, sondern das Produkt „Hydraffin CC 8x30 plus“. Da die zwei Kohlen auf dem gleichen Rohstoff (Kokosnussschalen) basieren, kann darauf geschlossen werden, dass beide über eine ähnliche Porenstruktur verfügen und die Darstellung als repräsentative Annäherung für das Aktivkohle-Produkt „Hydraffin CC 8x30 plus“ herangezogen werden kann. Die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“ wurde hingegen in den Filtersäulenversuchen eingesetzt und ist in Abbildung 4.1 unten dargestellt. Laut Herstellerangaben zeichnet sich die Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“ vor allem durch einen hohen Anteil an Mikroporen und einen vergleichsweise geringen Anteil an Mesoporen aus. „Hydraffin XC 30“ hingegen verfügt über eine ausgewogene Verteilung der Porengrößen, die eine effiziente Adsorption für eine breite Palette verschiedener Substanzen ermöglicht (Müller, 2024).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

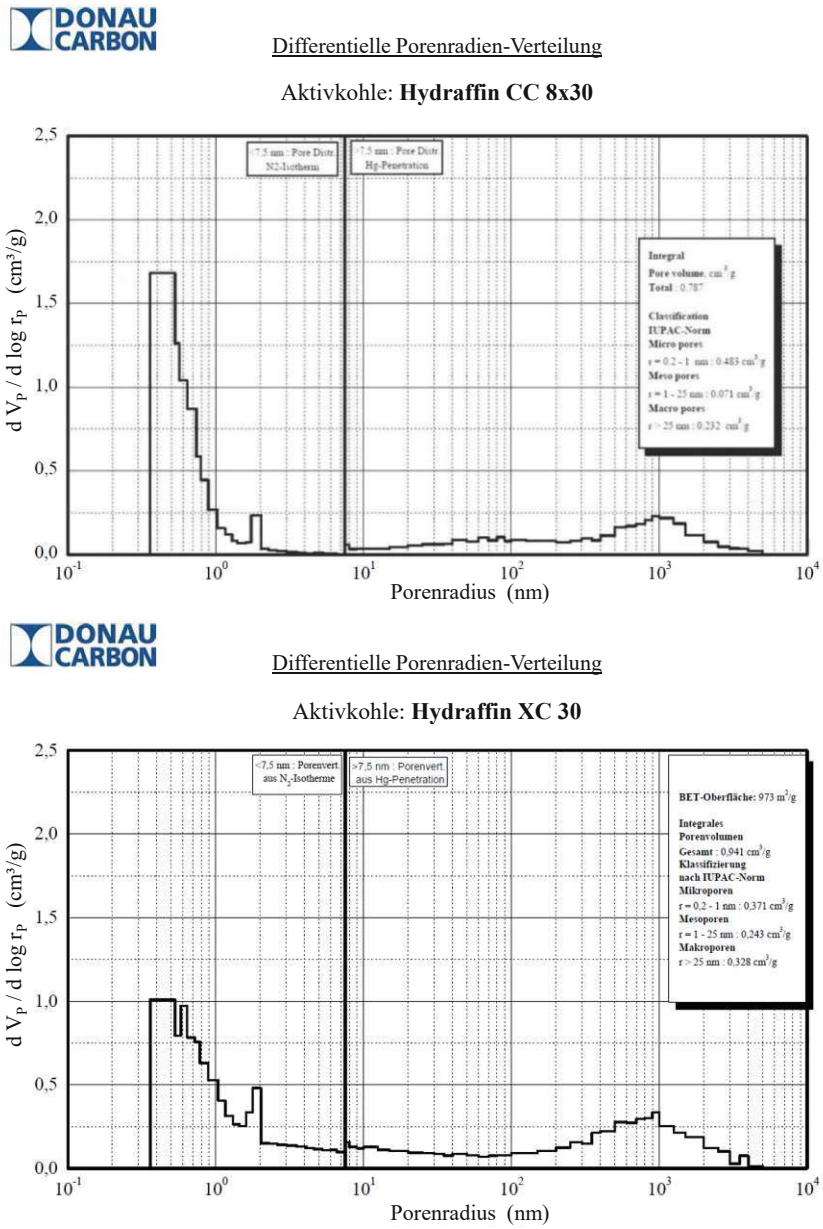


Abb. 4.1: Porengrößenverteilung der Kohlen „Hydraffin CC 8x30 plus“ (oben) und „Hydraffin XC 30“ (unten). Hersteller: Donau Carbon, Deutschland (Teil der Donau Chemie Group). Quelle: In Anlehnung an Müller, 2024, S. 8 und Donau Carbon GmbH, 2020, mit Genehmigung von Marco Müller, Donau Carbon GmbH.

4.2 Schüttelversuche

Die ersten Versuche zur Bewertung der vier Aktivkohlen hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens wurden im Rahmen von Batch-Versuchen im Labor durchgeführt. Hierbei stand die Erstellung von Isothermen im Vordergrund. Außerdem wurden Schüttelversuche genutzt, um die Adsorptionskinetik der Pulveraktivkohle zu untersuchen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.2.1 Batch-Versuch mit Methylenblau

Um die besonderen Charakteristiken und Grundlagen der Adsorption zu erarbeiten, wurden zu Beginn Schüttelversuche mit Methylenblau durchgeführt. Die Strukturformel von Methylenblau – der offizielle Name lautet gemäß der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid – ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Methylenblau wird aufgrund seiner stark adsorptiven Eigenschaften und kostengünstigen Analytik häufig in vergleichbaren Studien eingesetzt, um Einzelstoff-Adsorptionsisothermen zu erstellen und eine Vergleichsgrundlage für die Adsorption an verschiedenen Aktivkohlen zu schaffen.

Abb. 4.2: Strukturformel von Methylenblau. Quelle: Eigene Darstellung.

4.2.1.1 Versuchsdurchführung

Als Vorbereitung für die Batch-Schüttelversuche wurde eine Stammlösung von Methylenblau in deionisiertem Wasser mit einer Konzentration von 100 mg/L angefertigt, als Ausgangsstoff diente hierbei Methylenblau in kristalliner Form (chemische Formel: $C_{16}H_{18}ClN_3S \times xH_2O$). Die Erlenmeyerkolben, pro Versuchsdurchlauf dreizehn an der Zahl, wurden in einem Horizontalschüttler (Certomat U, Firma B. Braun, Deutschland) befestigt, welcher mit 150 Umdrehungen pro Minute so lange betrieben wurde, bis von einem Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts ausgegangen werden konnte. Es wurde angenommen, dass das Gleichgewicht bei Pulveraktivkohlen aufgrund der geringeren Partikelgröße bereits nach etwa 30 Minuten erreicht wurde, während granulierte Aktivkohlen für zwei Stunden im Schüttelapparat verblieben. Bei diesen Werten handelt es sich um Erfahrungswerte aus bisherigen Untersuchungen, Versuche zur Ermittlung der Kinetik der Aktivkohlen wurden im Zuge dieser Arbeit zu einem späteren Zeitpunkt und nur für die Pulveraktivkohle durchgeführt. Da die Versuche der Erstellung von Isothermen dienten und die Adsorption ein temperaturabhängiger Prozess ist, wurde auf eine konstante Raumtemperatur im Labor geachtet.

Die Stammlösung diente als Basis für die Schüttelversuche, bei welchen unterschiedliche Mengen an trockener Aktivkohle – beispielsweise 75, 100 und 125 mg – in Erlenmeyerkolben mit 250 mL Fassungsvermögen abgewogen und 50 mL der Methylenblau-Lösung zugegeben wurden. Die granulierten Aktivkohle-Produkte wurden dabei direkt in die Erlenmeyerkolben eingewogen, erst im Anschluss erfolgte die Zugabe der Stammlösung. Die Pulveraktivkohle wurde hingegen in Form einer Suspension zur Methylenblau-Stammlösung dosiert. Die Erstellung jener PAK-Suspension wird in Kapitel 4.2.1.2 genauer beschrieben. Insgesamt wurden jeweils zwei vollständige Versuchsdurchläufe mit vier unterschiedlichen Aktivkohlen durchgeführt, wobei pro Durchlauf folgende Proben analysiert wurden: Drei unterschiedliche Aktivkohlemengen wurden jeweils in Form von Triplikaten ausgewertet. Zusätzlich wurden drei Blindproben analysiert, welche mit den unterschiedlichen Aktivkohlemengen beaufschlagt, jedoch mit deionisiertem Wasser geschüttelt wurden. Dies diente dazu, den Effekt von feinsten Aktivkohlepartikeln, welche durch Abrieb während des Schüttelvorgangs entstehen, auf die photometrische Messung quantifizieren zu können. Des Weiteren wurde reines deionisiertes Wasser als doppelt-blinde Probe im Photometer analysiert, welche weder Aktivkohle noch Methylenblau-Stammlösung enthielt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.2.1.2 PAK-Suspension

Bei der Pulveraktivkohle gibt es zwei mögliche Vorgehensweisen, um diese mit der Methylenblau-Stammlösung in Kontakt zu bringen. Die direkte Einwaage der Pulveraktivkohle in den Erlenmeyerkolben und eine anschließende Zugabe der Stammlösung hat den Vorteil einer schnellen und einfachen Durchführung. Diese Methode unterliegt jedoch teils erheblichen Messabweichungen, insbesondere aufgrund der geringen Aktivkohlemengen, die eingewogen werden müssen, und der Agglomerationsneigung der feinen Partikel. Zudem kann an den Kolbenrändern haftende Aktivkohle während des Schüttelns zu einer Verfälschung führen, da die tatsächlich verfügbare Menge an Aktivkohle für die Methylenblau-Adsorption variieren kann. Stapf et al. (2018) empfehlen daher die Verwendung einer Aktivkohlesuspension als zuverlässigere Methode. Aus diesem Grund wurde eine Suspension mit einer Konzentration von 2 g/L vorbereitet. Dazu wurden 2.000 mg Pulveraktivkohle mithilfe einer Laborwaage abgewogen und in einen Messkolben überführt, der anschließend mit deionisiertem Wasser aufgefüllt wurde. Die Dispergierung der Aktivkohle erfolgte innerhalb von fünf Minuten in einem Ultraschallbad (SONOREX SUPER RK 100 H, Hersteller: Bandelin, Deutschland). Um die Poren vollständig zu benetzen, wurde die Suspension über Nacht stehen gelassen. Im Gegensatz zu Stapf et al. (2018) wurde die Pulveraktivkohle vor der Erstellung der PAK-Suspension nicht zuerst getrocknet, weil es sich bei der Aktivkohle bereits um ein gebrauchsfertiges Produkt handelte. Eine Trocknung hätte außerdem ein anschließendes Ausgasen im Exsikkator erforderlich gemacht.

4.2.1.3 Analytik

Nach Ablauf der Schüttelzeit von dreißig Minuten bzw. zwei Stunden wurden die Proben rasch in Glaseprouvetten filtriert. Dabei wurden Filterpapiere aus Cellulose (Qualitative Filter Paper No. 1, Hersteller: Whatman, Großbritannien) verwendet, um den feinen Abrieb der Aktivkohlepartikel abzuscheiden. Die Restkonzentration an Methylenblau in Lösung nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts wurde photometrisch bestimmt. Die Messung wurde mit einem Photometer (Handspektrophotometer Hach DR1900, Hersteller: Hach, USA) bei einer Wellenlänge von 660 nm und mit Einwegküvetten aus Polystyrol (Pfadlänge: 10 mm) durchgeführt. Eine Kalibration des Geräts mit deionisiertem Wasser erfolgte vor der ersten Messung.

4.2.1.4 Kalibration

Das Photometer misst die Extinktion – d.h. die Schwächung des Lichts – der Lösung, nachdem die Aktivkohle abfiltriert wurde. Hohe Extinktionen sprechen dabei für eine unzureichende Entfernung des Methylenblaus und damit für niedrige Aktivkohlemengen. Niedrige Extinktionswerte knapp über Null hingegen deuten auf eine vollständige Adsorption des Stoffes an der Aktivkohleoberfläche hin. Damit die Restkonzentration an Methylenblau auch näherungsweise in Einheiten einer Konzentration ausgedrückt werden kann, muss eine Kalibrationsreihe von bekannten Verdünnungen angefertigt werden. Dafür wurde eine Kalibrationsreihe in Glas-Eprouvetten mittels geeigneter Verdünnung aus der Stammlösung hergestellt, wobei die Konzentration von Methylenblau zwischen 0,1 und 10 mg/L betrug. Zur Erstellung dieser Verdünnungsreihe wurden außerdem Pipetten und gläserne Messzylinder mit 50 bzw. 100 mL Volumen benötigt. Um mehrere Datenpunkte für die Erstellung einer Kalibrationsgerade zu erhalten, wurden mehrere Kalibrationsreihen mit zum Teil unterschiedlichen Konzentrationen angefertigt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.2.1.5 Datenaufbereitung

Dieser Abschnitt widmet sich der Erstellung von Isothermen, welche aus den experimentellen Daten der Schüttelversuche abgeleitet wurden. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Isothermen-Modelle betrachtet: Zum einen wurde die Freundlich-Isotherme berechnet, welche insbesondere bei niedrigeren Konzentrationen und der Verwendung von unbeladener Aktivkohle (engl. „virgin product“) zum Einsatz kommt. Dieses Modell eignet sich aber aufgrund fehlender Berücksichtigung von Sättigungseffekten nicht für die Darstellung höherer Konzentrationen an Adsorptiv. Zusätzlich wurde die Langmuir-Isotherme gewählt, welche der Abnahme von freien aktiven Zentren mit der Zeit Rechnung trägt. In Bezug auf die Adsorption eines Adsorptivs in Lösung, wie es bei den Schüttelversuchen mit Methylenblau der Fall war, wird aber häufig die Freundlich-Isotherme bevorzugt. Als Ausgangswerte für die Berechnung der Isothermen dienten die Restkonzentrationen in mg/L und die Gleichgewichtsbeladung der Kohlen in mg/g Aktivkohle. Die Extinktionswerte, die mithilfe des Photometers gemessen wurden, mussten zunächst unter Verwendung der Kalibrationsgerade in Gleichgewichtskonzentrationen umgerechnet werden. Die Gleichgewichtsbeladung leitet sich gemäß Gleichung 4.1 von der Methylenblau-Restkonzentration ab. c_0 entspricht hierbei der Ausgangskonzentration der Stammlösung (100 mg/L), c der Restkonzentration, V_L dem Volumen an Stammlösung und m der Menge an Adsorbens. Anschließend wurde eine linearisierte Form der Isothermen-Gleichung gewählt, um aus den Versuchsergebnissen die Parameter der Isothermen abzuleiten.

$$q\ [\mathrm{mg/g}] = (c_0 - c)\ [\mathrm{mg/L}]\ \times \frac{V_\mathrm{L}\ [\mathrm{L}]}{m_\mathrm{A}[\mathrm{g}]} \tag{4.1}$$

Die Formel, welche zur Linearisierung der Freundlich-Isotherme genutzt wurde, findet sich in Gleichung 4.2. An dieser Stelle sei jedoch erwähnt, dass es eine Vielzahl von unterschiedlichen Linearisierungen gibt.

$$\log q = K + \log c \times n \tag{4.2}$$

Die Langmuir-Isotherme wurde mit folgender Linearisierung (siehe Gleichung 4.3) aus der empirisch ermittelten Gleichgewichtsbeladung q und der Gleichgewichtskonzentration c berechnet. Diese Art der Isotherme berücksichtigt Sättigungseffekte in höheren Konzentrationsbereichen des Adsorptivs:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_\mathrm{m}} + \frac{1}{q_\mathrm{m} \times b} \times \frac{1}{c} \tag{4.3}$$

Die Berechnung der Parameter der Isothermen – konkret q_m und b bei der Langmuir-Isotherme, K und n beim Modell nach Freundlich – wurde in R durchgeführt.

4.2.2 Batch-Versuch zur Kinetik

Neben der Erstellung von Isothermen wurden Batch-Schüttelversuche auch genutzt, um die Kinetik der Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ zu untersuchen. Insgesamt wurden zwei unabhängige Versuchsdurchläufe mit unterschiedlichen Kontaktzeiten durchgeführt, um ein umfassendes Bild über die Kinetik der Pulveraktivkohle zu erlangen.

4.2.2.1 Versuchsdurchführung

Bei dieser Versuchsreihe wurde nicht die Adsorption von Methylenblau untersucht, sondern die Reduktion des SAK_{254} in Kläranlagenablauf. Als Probe wurde dabei der Ablauf des Nachklärbeckens einer Versuchskläranlage im Miniaturmaßstab verwendet. Die durchschnittliche DOC-Belastung im Ablauf der Versuchskläranlage betrug zwischen 8 und 9 mg/L, was knapp der 10-fachen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Konzentration der Uferfiltrat-Proben entsprach, welche in weiterer Folge für die Beschickung der Filtersäulen verwendet wurden. Aufgrund der höheren DOC-Konzentrationen vereinfachte sich insbesondere die Dosierung der PAK-Suspension. Die Erlenmeyerkolben wurden mit 100 mL Kläranlagenablauf gefüllt und anschließend nacheinander mit 10 mL PAK-Suspension dotiert. Die Herstellung der PAK-Suspension wurde bereits in Kapitel 4.2.1.2 geschildert, die Zugabe der Suspension erfolgte mittels einer Glas-Vollpipette. Die PAK-Suspension wurde Aufgrund der großen Anzahl an Proben immer in kurzen Abständen (ca. eine Minute) zudosiert, um nach Ablauf der Schütteldauer genug Zeit für die Probennahme inklusive der Filtration der Proben gewährleisten zu können. Eine geeignete Routine ist hierbei besonders wichtig, weil eine Verlängerung der Kontaktzeit insbesondere bei der Messung nach geringen Schüttelzeiten zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Die Bestimmung erfolgte in Triplikaten, sprich pro Entnahmezeitpunkt wurden drei Erlenmeyerkolben unabhängig voneinander beprobt.

4.2.2.2 Analytik

Um den Adsorptionsprozess zu unterbinden, wurde die Pulveraktivkohle mittels Glas-Mikrofaser-Filter (Glass Microfibres Filter 698, 1 µm, ø 25 mm, Hersteller: VWR, USA) von der Probe abgeschieden. Die Probe wurde in Glas-Eprouvetten mit 30 mL Fassungsvermögen filtriert. Zur Quantifizierung der Reduktion des SAK_{254} wurde eine Messung mittels UV/Vis-Spektrometer (Lambda 35 UV/Vis-Spektrometer, Hersteller: Perkin Elmer, USA) und mit einer Glas-Küvette mit 100 mm Pfadlänge durchgeführt. Dabei wurden für jede Probe das gesamte Spektrum zwischen 200 und 700 nm gemessen.

4.2.2.3 Datenaufbereitung

Aus den Spektren des UV/Vis-Spektrometers wurden für jede Probe die Werte bei 254 nm Wellenlänge extrahiert. Die einzelnen Werte der Triplikate wurden gemittelt, anschließend wurde der ΔSAK_{254} als Verhältnis aus der Absorption der Probe nach dem Schüttelvorgang und der Absorption der Ausgangsprobe bestimmt (siehe Gleichung 4.4).

$$\Delta SAK_{254} = \frac{A\ [1/\mathrm{m}]}{A_0\ [1/\mathrm{m}]} \tag{4.4}$$

Um den Verlauf der Kinetikkurve besser abschätzen zu können, wurde eine logarithmische Kurve in die Datenpunkte gefittet. Gleichung 4.5 zeigt die allgemeine Form dieser Logarithmusfunktion mit zwei Parametern, welche für die Beschreibung der Datenpunkte verwendet wurde.

$$y = a \times \log x + b \tag{4.5}$$

Die Darstellung des ΔSAK_{254}-Durchbruchs und das Curve-Fitting der logarithmischen Kurve wurden in R durchgeführt.

4.3 Filtersäulenversuche - Phase I

Um in einem ersten Schritt die Kapazitäten der granulierten Aktivkohlen bewerten zu können, wurden Säulenversuche mit zwei der drei granulierten Aktivkohlen („Hydraffin XC 30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“) durchgeführt. Die folgenden Unterkapitel widmen sich der ersten Betriebsphase der Filtersäulen, wobei hier die Erstellung einer DOC- und SAK_{254}-Durchbruchskurve im Fokus stand, um die Beladung des Filtermaterials mit organischen Substanzen im Langzeitbetrieb vergleichen zu können.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

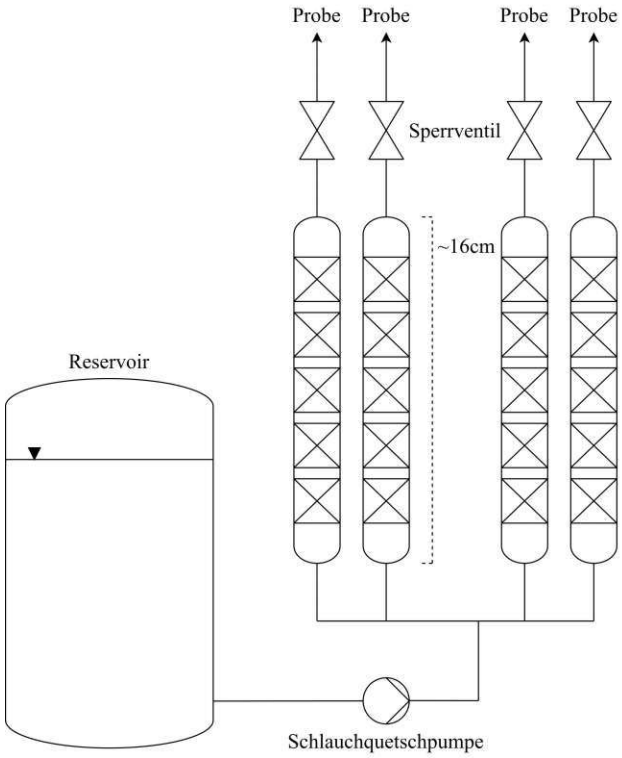


Abb. 4.3: Schema des Kleinsäulen-Versuchsaufbaus. Ein 10L-Behälter je Säule diente als Vorlagebehälter. Über ein Sperrventil konnte der Abfluss während kürzerer Wartungsarbeiten unterbrochen werden. Quelle: Eigene Darstellung.

4.3.1 Experimenteller Aufbau

Für den Kleinsäulenversuch wurden vier Filtersäulen mit 24 mm Innendurchmesser hergestellt, welche aus einem transluzenten Schlauch aus PVC im Inneren und einer Ummantelung aus steifem Hartplastik bestehen. Die Säulen haben eine Länge von etwa 16 cm und wurden mit Aktivkohle befüllt, sodass eine Leerbettkontaktzeit von 10 Minuten sichergestellt werden konnte. Das dafür nötige Filterbettvolumen von 14,5 mL beruht auf einem mittleren Durchfluss von 1,45 mL/min, welcher zu Beginn des Versuchs volumetrisch bestimmt wurde. Das Filterbettvolumen wurde über die vom Hersteller angegebene Schüttdichte (480 ± 30 kg/m^3 für „Hydraffin CC 8x30 plus“ bzw. 470 ± 30 kg/m^3 für „Hydraffin XC 30“) auf eine Masse umgerechnet, welche mittels Laborwaage eingewogen wurde. Die Säulen HCC1 und HCC2 – der Name steht hierbei für „**H**ydraffin **CC** 8x30 plus“ – wurden mit 6,960 g, die beiden Filtersäulen HXC1 und HXC2 (für „**H**ydraffin **XC** 30“) mit 6,815 g Aktivkohle befüllt. Die nachgestellte Zahl (1 bzw. 2) verweist auf die beiden Zuläufe. Freihardt et al. (2017) beschreiben einen ähnlichen Versuchsaufbau zur Bewertung von granulierten Kohlen, verwendeten für die Filtersäulen hingegen Glasröhren. Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Aufbau der Filtersäulenversuche. Als Vorlagebehälter diente je Säule ein 10L-Behälter, welcher bei gegebenem Durchfluss für etwa fünf Tage reichte. Die Filtersäulen wurden so konzipiert, dass eine Rückspülung grundsätzlich möglich wäre. Da sich der Durchfluss der Säulen nur unwesentlich verringerte, wurde während des gesamten Betriebs auf eine Rückspülung verzichtet. Die Abbildung 4.4 zeigt auf der linken Seite eine Detailansicht einer Filtersäule: Über den Schlauch am Kopf der Säule wurde der Ablauf der Säulen abgezogen, nachdem sie das Filterbett durchströmte. Die Säulen wurden mit Alufolie gegen Sonnenlicht abgeschirmt, um das Wachstum von Algen zu minimieren.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abb. 4.4: Detailansicht der Filtersäulen. Die Beschickung erfolgte über das untere Ende der Säule (grüne Markierung). Quelle: Eigene Darstellung.

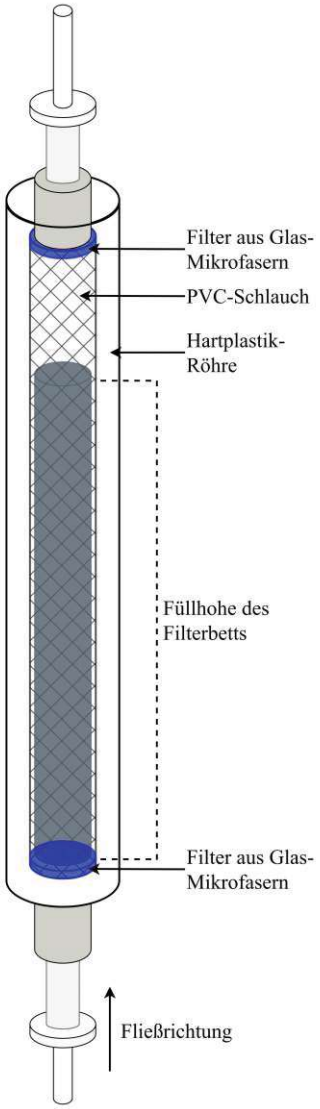


Abb. 4.5: Schema einer Filtersäule. Die Filter aus Glas-Mikrofasern wurden blau dargestellt, das Filterbett als graue Säule. Quelle: Eigene Darstellung.

4.3.2 Versuchsdurchführung

In einem ersten Schritt wurden die granulierten Aktivkohlen vor Befüllen der Filtersäulen gesiebt (Edelstahl-Sieb mit 630 µm Maschenweite). So konnten besonders feine Körner und Staub vorzeitig abgeschieden werden, welche im Betrieb mitunter zum Verstopfen der Schläuche geführt hätten. Bevor die tatsächliche Beschickung mit den Brunnenwässern startete, wurden die Säulen für 48 Stunden mit deionisiertem Wasser beschickt. Dies diente zum einen der Überprüfung der Dichtheit des Schlauchsystems, zum anderen sollte eine vollständige Benetzung der Poren vor Versuchsstart gegeben sein. Zusätzlich wurden Filter aus Glas-Mikrofasern (Glass Microfibres Filter 698, 1 µm, ø 25 mm, Hersteller: VWR, USA) im Inneren der PVC-Schläuche am oberen und unteren Ende jeder Filtersäule platziert. Dies diente dazu, ein Auswaschen des Filterbetts, insbesondere von kleineren Körnern, zu verhindern. Abbildung 4.5 (auf der nächsten Seite, rechts) soll als

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

graphische Unterstützung dienen und zeigt die wichtigsten Elemente des Säulenkonzepts. Um ein gleichmäßiges Durchströmen des gesamten Filterbettvolumens zu erzielen, wurden die Filtersäulen von unten nach oben durchströmt betrieben. Der Durchfluss betrug zu Beginn ca. 1,45 mL/min und wurde fortlaufend zweimal wöchentlich überprüft, wobei sich der Durchfluss ab der zweiten Woche relativ konstant auf 1,35 mL/min eingestellt hatte. Während des gesamten Versuchs – welcher sich über einen Zeitraum von ca. drei Monaten erstreckte – wurden die vier Filtersäulen mit zwei unterschiedlichen Brunnenwässern beschickt. Es handelt sich hierbei in beiden Fällen um Grundwasserressourcen, welche durch Oberflächengewässer merkbar dotiert werden. Ein Uferfiltrat – fortan Brunnenwasser 1 – mit einem DOC von etwa 1,0 bis 1,2 mg/L stammt aus einer Reihe von Horizontalfilterbrunnen, wobei die Fließzeit im Untergrund ungefähr zwei Wochen beträgt. Die restlichen Proben – fortan Brunnenwasser 2 – stammen aus Filterbrunnen mit einer Fließzeit von wenigen Tagen, weswegen hier die DOC-Konzentration mit ca. 1,3 mg/L etwas höher liegt.

Abb. 4.6: Ansicht des gesamten Versuchsaufbaus der vier Filtersäulen während des Betriebs. Die Probenahme erfolgte über Nacht in Form von 18-Stunden-Mischproben. Der Zulauf stammt aus den 10L-Behältern mit blauem Deckel im Hintergrund. Quelle: Eigene Darstellung.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.3.3 Probenahme

Aufgrund des geringen Durchflusses und der teilweise großen benötigten Probemengen für die Analytik wurde die Probenahme in Form von Mischproben durchgeführt, die über Nacht gesammelt und über einen Zeitraum von 18 Stunden entnommen wurden. Für die Sammlung kamen Weithalsflaschen aus Hart-Polyethylen (HDPE) mit einem Volumen von 2,5 L zum Einsatz. Abbildung 4.6 zeigt im Vordergrund die Probebehälter, die für alle weiteren Auswertungen – darunter die nasschemische Analyse sowie SAK_{254}- und FNU-Messungen – verwendet wurden. An Tagen ohne Probenahme und über die Wochenenden hinweg wurde der Ablauf der Filtersäulen direkt in den Abfluss geleitet. Die Probenahme fand zwei- bis dreimal pro Woche statt.

4.4 Filtersäulenversuche - Phase II

Nach Erreichen von etwa 7.500 Bettvolumina – das entspricht zirka neun Wochen ununterbrochenem Betrieb der Filtersäulen – wurde die Beschickung der vier Säulen grundlegend verändert, um neben einer reinen Adsorption der Summenparameter DOC und SAK_{254} zusätzliche Informationen hinsichtlich des Adsorptionsvermögens der unterschiedlichen Kohlen zu erhalten. Insbesondere die Adsorption von PFAS an den Aktivkohle-Produkten stand in dieser Versuchsphase im Vordergrund. Am Aufbau des Versuchs wurden bis auf die Beschickung der Säulen keine Änderungen vorgenommen. Das bereits beladene Filtermaterial verblieb in den Säulen und wurde für die zweite Phase weiterverwendet. Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Versuchsaufbaus liefert das vorangegangene Kapitel »Experimenteller Aufbau« und wird an dieser Stelle nicht erneut geschildert.

4.4.1 Versuchsdurchführung

Die beiden Filtersäulen HCC1 und HXC1 wurden bisher mit Brunnenwasser 1 mit einer geringeren DOC-Konzentration beschickt. Beide Filtersäulen wurden in der zweiten Versuchsphase einem „Worst-Case-Szenario“ unterzogen, indem sie fortan mit Brunnenwasser 2 bei Hochwasserabfluss beschickt wurden. Da das Uferfiltrat während des 5-jährlichen Hochwasserabflusses (HQ5) eine erhöhte Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff aufwies, konnte das Adsorptionsverhalten von DOC in einer Hochwasserperiode untersucht werden, wobei das Filterbett der beiden Säulen aufgrund des mehrwöchentlichen Betriebs bereits eine hohe Beladung aufwies. Die beiden verbleibenden Kleinfiltersäulen HCC2 und HXC2 wurden in Phase I mit Brunnenwasser 2 beschickt. Anhand von theoretischen Überlegungen basierend auf den unterschiedlichen Verweilzeiten im Untergrund und vorausgegangenen DOC-Messungen der Zuläufe konnte darauf geschlossen werden, dass die Säulen HCC2 und HXC2 eine höhere DOC-Beladung aufweisen. Um die Adsorption von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen analysieren zu können, wurden die höher beladenen Säulen in Phase II für einen Belastungstest mit einer PFAS-Lösung beschickt. Auf diese Weise konnte die Adsorption von PFAS an den beiden Aktivkohle-Produkten „Hydraffin CC 8x30 plus“ und „Hydraffin XC 30“ untersucht werden.

Die Beschickung der Säulen HCC1 und HXC1 in Phase II erfolgte analog zur Beschickung der Filtersäulen HCC2 und HXC2 in der ersten Versuchsphase, wobei hier zwei Mal pro Woche der Wechsel des Zulaufs erfolgte. Die Erstellung der PFAS-Lösung erfolgte unter Verwendung von elf PFAS-Einzelstoffen mit unterschiedlicher Kettenlänge und verschiedenen funktionellen Gruppen. Der Fokus lag dabei auf jenen Substanzen, die bereits in Voruntersuchungen im Oberflächenwasser nachgewiesen wurden, welches das Grundwasser dotiert. Eine Auflistung jener elf Substanzen aus der Gruppe der PFAS, die gebräuchliche Bezeichnung, ihre Kettenlänge und die offizielle

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

CAS-Nummer liefert Tabelle 4.2. Zur Herstellung des PFAS-dotierten Zulaufs wurden für die Substanzen PFPeA, PFPeS, NaDONA, PFOA, PFOS, PFOSA, 6:2-FTS, 9Cl-PF3ONS, PFDS und PFDoDA zehn Stammlösungen mit einer Konzentration von 100 µg/L verwendet, die Dosierung der elften Substanz (TFA) wird nachfolgend beschrieben. Die Stammlösungen wurden bereits im Zuge vorausgehender Laborversuche erstellt, indem 1,2 mL einer Methanol-Lösung (Hersteller: Wellington Laboratories, Kanada), in der die PFAS-Substanz mit einer Konzentration von 50 µg/mL Methanol gelöst war, mit 600 mL deionisiertem Wasser verdünnt wurden. Anschließend wurden dem Zulauf je PFAS-Einzelstoff 5 mL der jeweiligen Stammlösung zugegeben. Auf 10 L Zulauf gerechnet ergibt das eine theoretische Konzentration von 50 ng/L pro Substanz. Der PFAS-dotierte Zulauf wurde zweimal wöchentlich auf Basis von Brunnenwasser 1 hergestellt, wobei die Zulaufmenge zwischen 13 und 16,5 L variierte, abhängig von der vorgesehenen Laufzeit. Durch die Zugabe von jeweils 5 mL der PFAS-Stammlösungen ergaben sich konzentrationsbedingte Schwankungen innerhalb einer Woche, da der Zulauf einmal für drei und einmal für vier Tage angefertigt wurde. Aufgrund des hohen Methanolanteils in den Stammlösungen wurde eine Erhöhung des DOC-Gehalts im Zulauf durch das Spiking erwartet.

Trifluoressigsäure stellt einen kurz-kettigen Vertreter der Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen dar, welche insbesondere als Abbauprodukt längerer PFAS entsteht. Der Zulauf wurde vor der Beschickung der Säulen mit TFA dotiert, um auch den Rückhalt dieser Substanz zu untersuchen. In einem ersten Schritt wurde eine TFA-Stammlösung hergestellt, indem 100 µL der flüssigen Reinsubstanz (Hersteller: Sigma Aldrich, USA) mit deionisiertem Wasser verdünnt wurde. Gemäß der Dichte von TFA von $\rho = 1,489$ g/mL bei 20 °C ergibt sich eine Konzentration von 148,9 µg/L. Von der Stammlösung wurde 100 µL mittels Mikroliter-Spritze aus Glas zum Zulauf dosiert. Abhängig von der Zulaufmenge, welche zwischen 13 und 16,5 L betrug, ergibt sich eine effektive Konzentration von 0,90 bis 1,15 µg TFA/L durch das Spiking. Insgesamt wurde der Zulauf mit elf PFAS-Einzelsubstanzen dotiert, die über Kettenlängen zwischen 2 und 12 Kohlenstoff-Atomen verfügen. Einen Überblick über diese PFAS-Vertreter und ihre CAS-Nummer liefert Tabelle 4.2

Tab. 4.2: Übersicht jener PFAS-Substanzen, welche in Phase II zur Beschickung zweier Säulen (HCC2 und HXC2) verwendet wurden, sortiert nach der Kettenlänge und mit jeweiliger CAS-Nummer.

Stoffbezeichnung	**Abkürzung**	**CAS-Nummer**	**Kettenlänge**
Trifluoressigsäure	TFA	76-05-1	2 C-Atome
Perfluorpentansäure	PFPeA	2706-90-3	5 C-Atome
Perfluorpentansulfonsäure	PFPeS	2706-91-4	5 C-Atome
Natrium Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure	NaDONA	958445-44-8	7 C-Atome
Perfluoroctansäure	PFOA	335-67-1	8 C-Atome
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	1763-23-1	8 C-Atome
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA	754-91-6	8 C-Atome
6:2-Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTS	27619-97-2	8 C-Atome
9-Chlorhexadecafluor-3-oxanonan-1--sulfonsäure (auch „F53B major“)	9Cl-PF3ONS	73606-19-6	8 C-Atome
Perfluordecansulfonsäure	PFDS	335-77-3	10 C-Atome
Perfluordodecansäure	PFDoDA	307-55-1	12 C-Atome

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.4.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte wie in Phase I über Mischproben. Über einen Zeitraum von etwa 18 Stunden wurde die nötige Probemenge in HDPE-Behältern mit 2,5 L Fassungsvermögen gesammelt, die für die Analytik am Folgetag herangezogen wurden. In Phase II wurde der Zulauf zweimal pro Woche beprobt. Auch die Abläufe der Filtersäulen wurden zweimal wöchentlich analysiert. Nach der Probenahme wurden die Behälter gründlich mit Leitungswasser und Ethanol gewaschen und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült.

4.5 Analytik - Phase I & II

Dieser Abschnitt behandelt die Analytik der beiden Phasen der Kleinfiltersäulenversuche. Da in den einzelnen Versuchsphasen zum Großteil dieselben Parameter erfasst und dieselben analytischen Methoden genutzt wurden, stellt dieses Kapitel einen Überblick über alle Messmethoden beider Phasen dar. Dies umfasst in erster Linie die Durchführung der DOC- und SAK_{254}-Messungen, die in weiterer Folge der Erstellung von Durchbruchskurven dienen. Darüber hinaus wurden in Phase I die Trübung bestimmt und in Phase II aufgrund der veränderten Betriebsbedingungen PFAS analysiert. Jene Messmethoden, welche ausschließlich in Phase II verwendet wurden, finden sich an späterer Stelle in Kapitel 4.5.5. Alle Proben wurden im Labor des Instituts für Wassergütewirtschaft der Technischen Universität Wien (Lilienthalgasse 21 OD, 1030 Wien, Österreich) analysiert. Einleitend stellt Tabelle 4.3 einen Überblick über die verwendeten analytischen Messmethoden dar, welche in den Unterkapiteln ausgeführt werden. Sie zeigt auch, in welcher Versuchsphase die Messgröße bzw. das Messverfahren zur Anwendung gekommen ist. Zusätzlich findet sich in Tabelle A.1 im Anhang unter Methoden eine Auflistung der Bestimmungsgrenzen (engl. „Limit of Quantification“, LOQ) und Nachweisgrenzen (engl. „Limit of Detection“, LOD) aller Substanzen, die im Zuge dieser Arbeit gemessen wurden.

Tab. 4.3: Übersicht aller in Phase I und Phase II herangezogenen analytischen Methoden. Enthält auch eine Auflistung der Standards.

Parameter	Messprinzip	Norm	Versuchsphase
DOC	thermokatalytische Oxidation	DIN EN 1484	Phase I & II
NH_4-N	kont. Durchflussanalyse (CFA) und photometrische Detektion mittels SKALAR	DIN EN ISO 11732	Phase I & II
NO_2-N	kont. Durchflussanalyse (CFA) und photometrische Detektion mittels SKALAR	DIN EN ISO 13395	Phase I & II
SAK_{254}	Photometrie	DIN 38404-3:2005	Phase I & II
Trübung	Photometrie	DIN EN ISO 7027:2000	Phase I
PFAS	Direct Injection LC-MS/MS	EPA Standard 1633	Phase II
speziell TFA	Direct Injection LC-MS/MS	-	Phase II

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

4.5.1 SAK254

Die Bestimmung des SAK_{254}-Durchbruchs erfolgte photometrisch. SAK_{254}-Messungen wurden in Phase I und II zwei- bis dreimal pro Woche für alle Zu- und Abläufe durchgeführt, um in weiterer Folge die Absorption bei 254 nm im Zulauf in Verhältnis zum Wert im Ablauf setzen zu können (A/A_0). Dieses Verhältnis wird auch als ΔSAK_{254} bezeichnet. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Brunnenwasser wurde eine 100 mm Küvette aus Quarz-Glas verwendet. Die Messung des Absorptionsspektrums erfolgte mit einem UV/Vis-Spektrometer (Lambda 35 UV/Vis-Spektrometer, Hersteller: Perkin Elmer, USA), wobei die Absorption über das gesamte Spektrum zwischen 200 und 700 nm gemessen wurde. Anschließend wurden die Werte bei 254 nm für die Berechnung des ΔSAK_{254}-Wertes herangezogen. Abbildung 4.7 zeigt beispielhaft die Spektren von Brunnenwasser 1 und 2, sowie das Spektrum einer zufälligen Filtersäule, hier HCC1. Deutlich zu erkennen ist die Verringerung des SAK_{254} des Filtersäulenablaufs im Vergleich zu den Zuläufen. Zusätzlich zu den beiden ursprünglichen Zuläufen (Brunnenwasser 1 und 2) wurde in Phase II auch das mit PFAS dotierte Brunnenwasser analysiert, welches fortan als Zulauf für die Säulen HCC2 und HXC2 diente.

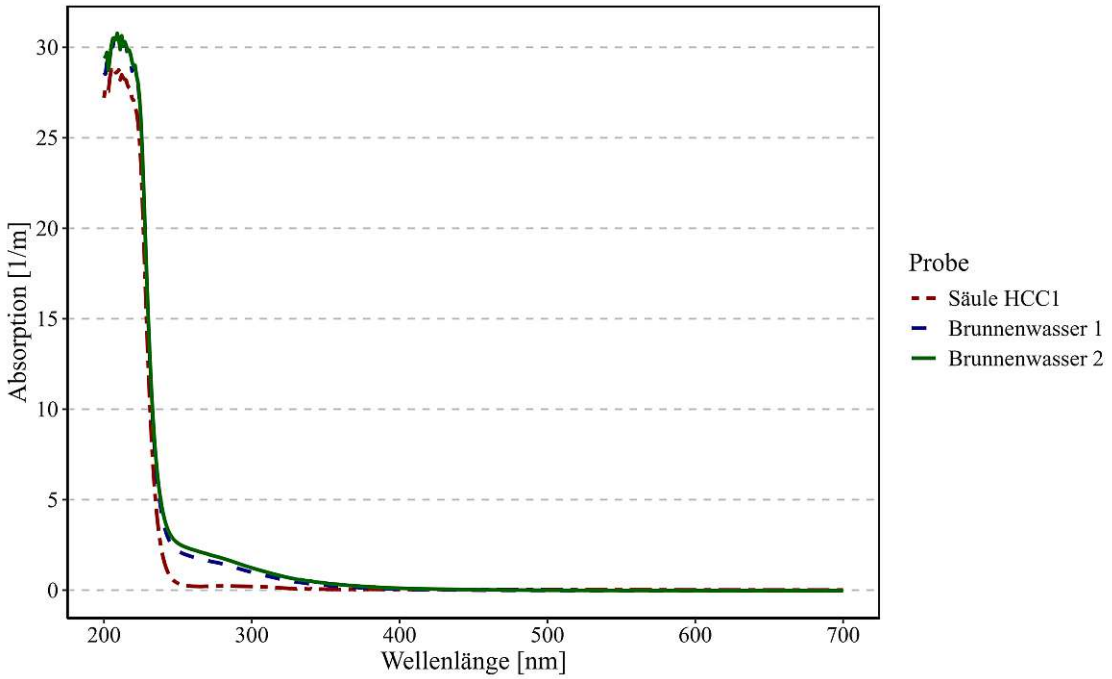


Abb. 4.7: Spektren zwischen 200 und 700 nm von Brunnenwasser 1 und 2 bzw. nach der Filtration in Säule HCC1.

4.5.2 Trübung

Mit jeder SAK_{254}-Messung erfolgte auch eine Bestimmung der Trübung mittels Handmessgerät (Tragbares Trübungsmessgerät 2100Q is, Hersteller: Hach, USA). Trübungswerte wurden in Formazin-Trübungseinheiten (FNU) gemessen und für die beiden Brunnenwässer 1 und 2 bzw. für alle vier Abläufe der Filtersäulen bestimmt. Die Messung der Trübung wurde in der zweiten Phase der Filtersäulenversuche nicht fortgeführt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

4.5.3 DOC-Messung

Einmal pro Woche wurde die DOC-Konzentration der Abläufe der Filtersäulen und ein- bis zweimal pro Woche – je nachdem wie oft der Zulauf für den Betrieb der Säulen gewechselt wurde – die DOC-Konzentration im Zulauf gemessen. Neben einer SAK_{254}-Durchbruchskurve dienten auch die wöchentlichen DOC-Messungen der Erstellung einer Durchbruchskurve. Mit jeder DOC-Messung wurden auch die Stickstoff-Parameter NH_4-N, NO_x-N und NO_2-N bestimmt. Die Stickstoff-Messung wurde routinemäßig durchgeführt, in weiterer Folge bei der Auswertung der Daten jedoch nicht gesondert betrachtet. Die Messungen des DOC wurden in der zweiten Phase wie in Versuchsphase I fortgeführt. Dabei wurde einmal pro Woche die DOC-Konzentration der vier Filtersäulenabläufe bestimmt. Zweimal pro Woche bzw. mit jedem Wechsel des Zulaufs erfolgte eine Messung des DOC im Zulauf, welcher mit PFAS dotiert wurde.

4.5.4 FEEM

Wöchentlich wurden Aufnahmen mit dem Fluoreszenzspektrometer gemacht, jeweils von den Zuläufen und den Abläufen der Filtersäulen. Die Fluoreszenz-„Excitation Emission Matrix“ (FEEM) wurde bei einer Beleuchtungszeit von 10 Sekunden erstellt. Die Messung erfolgte mit einem Spektrometer (Aqualog Environmental Water Research Analyzer, Hersteller: Horiba Scientific, Japan) mit einer Küvette aus Quarz-Glas mit einer Pfadlänge von 10 mm. Nach jeder Messung wurde ein Korrekturfilter zur Behebung der Inner-Filter Effects (IFE) und eine Rayleigh-Maskierung angewandt. In Phase II wurde die Erstellung der FEEM in gleicher Weise wie in Phase I fortgeführt. Messungen erfolgten einmal pro Woche, zusätzlich wurde auch die mit PFAS dotierte Zulaufprobe analysiert. Die Beleuchtungszeit wurde mit 10 Sekunden gewählt.

4.5.5 PFAS-Analytik

Die quantitative Analyse der PFAS-Substanzen wurde nur in Phase II der Filtersäulenversuche verwendet. Das Probevolumen wurde den Tagesmischproben entnommen und bis zur Analyse in 1.000 mL Plastikflaschen aus HDPE bei 5°C gelagert. Für die Analyse mittels Direct Injection gemäß EPA Standard Method 1633 wurde eine externe Kalibration durchgeführt. Pro Substanz wurden mindestens fünf verschiedene Konzentrationen hergestellt, indem die Stammlösung des Stoffs mit Methanol verdünnt wurde. In jedem Vial betrug die Konzentration der Einzelsubstanz zwischen 50 und 1.000 ng/L, zusätzlich wurde jedem Vial 50 µL der internen Standards zugegeben.

Die Probenvorbereitung und -injektion erfolgte über ein LC-System, bestehend aus einem PAL RTC und einem Agilent 1260 Infinity II. Die HPLC-Trennsäule, eine Phenomenex Luna Omega 3 µm PS C18 100 x 3.0 mm, wurde bei 40 °C betrieben. Als Verzögerungssäule kam eine Phenomenex Luna C18 50 x 3.0 mm zum Einsatz. Die Detektion erfolgte mittels eines QTRAP 6500+ Massenspektrometers (Hersteller: SCIEX, Kanada). Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die verwendeten Geräte, Labormaterialien und Chemikalien für die PFAS-Analytik.

4.5.5.1 TFA-Analytik

Die Analytik von TFA wurde im Gegensatz zu den übrigen PFAS-Substanzen nicht im Labor des Instituts für Wassergütewirtschaft der Technischen Universität Wien durchgeführt, sondern extern vom Umweltbundesamt (Spittelauer Lände 5, 1090 Wien, Österreich) übernommen. Die Messung erfolgte hierbei mittels Direktinjektion und Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Tab. 4.4: Instrumente, Materialien und Chemikalien, die für die PFAS-Analyse mittels Direktinjektion nach EPA Standard Method 1633 benötigt wurden.

Instrumente	**Hersteller**	**Beschreibung**
LC-System	PAL Agilent	PAL RTC Agilent 1260 Infinity II
MS/MS-System	SCIEX	QTRAP 6500+
Analytische Säule	Phenomenex	Luna Omega 3 µm PS C18 150x5 100 Å
Verzögerungssäule	Phenomenex	Luna C18 50x3 mm 110 Å
Material	**Hersteller**	**Beschreibung**
Polypropylen-Vials 1,5 mL mit Schraubverschluss	Macherey-Nagel	Kurzes Vial mit Gewinde
1.000 mL Polypropylen-Probenfläschchen	Azlon	mit Säure, Base und DW gespült
Pipetten	Eppendorf SE	10 µL - 5.000 µL
PFAS-Standards (Mix und Einzelstoffe)	Wellington Laboratories	PFAC30PAR 1 mg/L, MXI 1 mg/L
Interne Standards (Mix und Einzelstoffe)	Wellington Laboratories	MPFAC-HIF-IS, 1 mg/L MPFAC-HIF-ES, 1 mg/L
Chemikalie	**Hersteller**	**Beschreibung**
Methanol	Merck	CAS 67-56-1 (Merck 20864.290)
Ultrapures Wasser	Milli-Q	
Ammoniumhydroxid	Merck	CAS 1335-21-6 (Merck 1.05432.1000)

4.6 Datenaufbereitung - Phase I & II

In Phase I stand die Erstellung von DOC- und SAK_{254}-Durchbruchskurven im Fokus. Zusätzlich wurden Beladungskurven des DOC, die Trübungsmessungen und die Fluoreszenzaufnahmen betrachtet. In Phase II wurden analog DOC- und SAK_{254}-Durchbruchskurven berechnet. Zusätzlich wurden DOC-Beladungskurven, FEEM-Aufnahmen und der stoffspezifische Rückhalt der PFAS-Substanzen ermittelt. Abschließend wurde eine Bilanzierung für eine Auswahl an PFAS-Substanzen für die beiden Versuchsphasen erstellt. Die Datenaufbereitung erfolgte in mehreren Schritten. Die Messwerte der DOC-Konzentrationen, SAK_{254}- und Trübungsmessungen wurden in regelmäßigen Intervallen aus den entsprechenden Messgeräten exportiert und in eine gemeinsame Datenstruktur überführt. Zunächst wurden alle Rohdaten systematisch erfasst und in einer übergeordneten Tabelle gespeichert, die sich für die anschließende Bearbeitung mit R eignete.

Die Berechnung der jeweiligen Bettvolumina (BV) pro Zeiteinheit erfolgte mithilfe der Differenz der Zulaufmenge zwischen zwei Zeitpunkten in mL und der anschließenden Umrechnung auf ein Filterbettvolumen von 14,5 mL. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 4.6 geschildert:

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

$$BV\ [\mathrm{m^3/m^3}]\ = \frac{V_2\ [mL] - V_1\ [mL]}{V_{\text{Säule}}\ [mL]} \tag{4.6}$$

Dies ermöglichte die Darstellung unterschiedlicher Messwerte in Abhängigkeit von der Anzahl der durchströmten Bettvolumina. Für die grafische Auswertung wurde die ggplot2-Funktion in R verwendet, um die Kurvenverläufe für DOC, SAK_{254}, Trübung usw. darzustellen.

4.6.1 DOC-Durchbruchskurven

Für die Darstellung der DOC-Durchbrüche wurden die Verhältnisse $\frac{c}{c_0}$ aus den Zulauf- bzw. Ablaufkonzentrationen gebildet und in Abhängigkeit von den Bettvolumina dargestellt. Um den Verlauf der Durchbruchskurven zu visualisieren, wurde ein Modell zur Beschreibung der experimentellen Daten gewählt. Hierbei wurde das Dose-Response-Modell herangezogen. Gleichung 4.7 zeigt das DRM, wobei V den Durchsatz in Bettvolumen beschreibt, a bezeichnet den Anstieg der Kurve und $b = V_{50\%}$ entspricht der sogenannten „half maximum response“, also jenem Durchsatzvolumen, bei dem 50% der Ausgangskonzentration c_0 erreicht wurde.

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{1}{1 + (\frac{V}{b})^a} \tag{4.7}$$

Der Modellparameter b kann in weiterer Folge für die Abschätzung der Gleichgewichtsbeladung herangezogen werden. Gleichung 4.8 zeigt die Abhängigkeit jener Beladung unter Gleichgewichtsbedingungen von der mittleren DOC-Konzentration im Zulauf $\bar{c}_0$, der Masse an Aktivkohle m und dem Parameter b.

$$q_{\text{eq}} = \frac{b \times \bar{c}_0}{m} \tag{4.8}$$

In Bezug auf die DOC-Durchbruchskurve entspricht $\frac{c}{c_0}$ dem Verhältnis aus dem DOC-Wert des Filtersäulenablaufs und dem DOC-Wert des Zulaufs.

4.6.2 DOC-Beladung

Neben den Durchbruchskurven für den gelösten organischen Kohlenstoff wurden im Rahmen der Filtersäulenversuche Beladungskurven erstellt, indem eine wöchentliche Differenz des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) berechnet wurde. Diese Differenz ergab sich aus der DOC-Konzentration des Zulaufs, die eine Woche vor der entsprechenden Messung im Ablauf erfasst wurde, und der DOC-Konzentration im Ablauf. Daraus resultierte eine durchschnittliche DOC-Differenz, die angibt, wie viel DOC im Mittel pro Woche an der Aktivkohle adsorbiert wurde (siehe Gleichung 4.9). Diese Methode stellt eine Näherung dar, da die DOC-Messung insbesondere im Ablauf nur eine Momentaufnahme darstellt. Die so ermittelte DOC-Differenz wurde mit der Zulaufmenge der jeweiligen Woche multipliziert und durch die Masse des Aktivkohlebettmaterials dividiert, um die Beladung des Filterbetts zu berechnen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 4.10 ersichtlich.

$$DOC_{\text{diff}} = DOC_{\text{Zulauf}} - DOC_{\text{Ablauf}} \tag{4.9}$$

$$q = \frac{\text{diff [mg/L]} \times \text{wöchentlicher Zulauf [L]}}{\text{Adsorbensmasse [g]}} \tag{4.10}$$

Es ist zu beachten, dass die Zeitintervalle nicht immer exakt eine Woche betrugen. Die Beladung des Filterbetts wurde regelmäßig über die Versuchszeit hinweg ermittelt, wobei am Ende des

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Versuchszeitraums die letzten gemessenen DOC-Konzentrationen im Ablauf für den Abschluss der Berechnung verwendet wurden. Die Berechnung der Beladung erfolgte nur bis zu diesem Zeitpunkt, da anschließend keine weiteren DOC-Messungen mehr vorlagen.

4.6.3 SAK254-Durchbruchskurven

In Bezug auf die SAK_{254}-Durchbruchskurven wurden zunächst die Rohdaten bei 254 nm Wellenlänge aus den Spektren extrahiert. Die Extinktionswerte A_{raw} (entsprechen den Rohdaten aus dem Photometer) mussten anschließend auf die Länge der Küvette umgerechnet werden (siehe Gleichung 4.11).

$$Absorption\ A\ [1/\mathrm{m}] = \frac{A_{\mathrm{raw}}\ [-]}{0,1\ [\mathrm{m}]} \tag{4.11}$$

Anschließend wurde das Verhältnis A/A_0 (entspricht dem ΔSAK_{254}) in Abhängigkeit von den Bettvolumina aufgetragen. Zusätzlich wurde mithilfe des Dose-Response-Modells in Analogie zu den DOC-Durchbruchskurven eine Kurve in die Datenpunkte gelegt. Gleichung 4.12 zeigt das DRM, welches für die Darstellung der SAK_{254}-Durchbrüche angepasst wurde.

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{1}{1 + (\frac{V}{b})^a} \tag{4.12}$$

4.6.4 FEEM

Die Daten der Fluoreszenz-Spektroskopie wurden derart aufbereitet, sodass ein graphischer Vergleich der Excitation-Emission-Matrix der unterschiedlichen Proben möglich wurde: Dies erforderte in erster Linie eine Anpassung der Achsenwerte. Der Bereich für die „Emission wavelength“ wurde zwischen 250 und 650 nm gewählt, die „Excitation wavelength“ wurde im Bereich von 220 bis 480 nm visualisiert. Die Anregungswellenlänge zwischen 200 und 220 nm wurden ebenfalls für die Messung genutzt, aufgrund starker Messungenauigkeiten in diesem Wellenlängenbereich wurde dieser jedoch graphisch nicht abgebildet. Die Farbcodierung der unterschiedlichen Intensitäten musste ebenfalls angepasst werden, wobei hier eine Darstellung zwischen 0 und 50.000 Einheiten gewählt wurde. Intensitäten kleiner 0 wurden ebenfalls als Nullwerte abgebildet.

4.6.5 PFAS-Entfernung

Um die Entfernung der PFAS quantifizieren und darstellen zu können, wurden die Konzentrationen aller elf PFAS-Substanzen in den beiden Filtersäulenabläufen unter Berücksichtigung der Konzentrationen im Zulauf in eine Entfernung umgerechnet. Gleichung 4.13 zeigt diesen Zusammenhang.

$$Entfernung\ [\%] = 1 - \frac{c\ [\mathrm{ng/L}]}{c_0\ [\mathrm{ng/L}]} \tag{4.13}$$

Die Werte des Rückhalts der einzelnen PFAS wurden in Abhängigkeit der durchgesetzten Bettvolumina aufgetragen, um Informationen über die Entfernung über die Zeit zu erhalten.

4.6.6 PFAS-Bilanzierung

Neben einer Entfernung wurde auch die Beladung für beide Versuchsphasen für ausgewählte PFAS abgeschätzt. Zur Berechnung der Beladung der Säulen mit PFAS-Substanzen bis zum Zeitpunkt des Spikings wurden zunächst die Bettvolumina der beiden Säulen aus den entsprechenden

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Datenspalten der Excel-Tabelle extrahiert. Das bis dahin durchgesetzte Zulaufvolumen wurde berechnet, indem der letzte Wert des Bettvolumens aus Phase I mit dem Filtervolumen der Säulen (14,5 mL) multipliziert und auf Liter umgerechnet wurde. Anschließend wurden die Hintergrundkonzentrationen von zehn PFAS-Substanzen aus den entsprechenden Spalten des Datensets entnommen, die aus den Referenzmessungen im Zulauf ohne Dotierung in Phase II stammen. Aus den Konzentrationen dieser Substanzen (PFPeA, PFOA, PFDoDA, PFPeS, PFOS, PFDS, 6:2-FTS, PFOSA, NaDONA und 9Cl-PF3ONS) im Zulauf wurde aus den fünf Messwerten ein Mittelwert bestimmt. Die Berechnung der Beladung der Säulen erfolgte durch Multiplikation der mittleren Konzentration in ng/L mit dem zuvor berechneten Zulaufvolumen in Litern. Anschließend wurde durch die Masse an Aktivkohle dividiert, um eine Beladung in der Einheit ng/g Aktivkohle zu erhalten.

Eine Bilanzierung wurde auch für Phase II, in der das Spiking der elf PFAS-Substanzen durchgeführt wurde, erstellt. Hierbei wurden die Differenzen aus den Zulaufkonzentrationen im dotierten Brunnenwasser und den Ablaufkonzentrationen der Säulen gebildet. Diese Werte wurden über den Versuchszeitraum von Phase II gemittelt und anschließend mit den Bettvolumina in Phase II multipliziert. Durch Division mit dem Filterbettvolumen, dem Faktor 1.000 und der Menge an Aktivkohle resultierte auch hier die Beladung in der Einheit ng/g. Die Beladung, die in Phase II durch das Spiking erreicht wurde, konnte in einem letzten Schritt auf eine Anzahl an Bettvolumina umgerechnet werden. Hierzu wurde folgender Ausdruck verwendet:

$$\text{extrapolierte Bettvolumina} = \text{BV Phase I} + \text{BV Phase I} \times \left(\frac{\text{Beladung Phase II}}{\text{Beladung Phase I}} \right) \tag{4.14}$$

Durch diese Umrechnung konnten die Bettvolumina, die in Phase II erreicht wurden, auf Phase I (also den Betrieb ohne Spiking) extrapoliert werden. Diese Berechnung erlaubt eine Abschätzung, wie viele Bettvolumina unter normalen Betriebsbedingungen ohne Spiking erzielt werden können.

4.6.7 Verhältnis zwischen DOC und SAK254

Neben einer getrennten Darstellung des SAK_{254} und der DOC-Konzentrationen im Zulauf wurden die Werte beider Summenparameter ins Verhältnis zueinander gesetzt, um eine Beziehung zwischen den beiden Parametern zu evaluieren und festzustellen, ob ein Anstieg des DOC mit einer Erhöhung des SAK_{254} einhergeht. Der DOC wurde dabei als unabhängige Variable auf der x-Achse und der SAK_{254} als abhängige Variable auf der y-Achse dargestellt. Die DOC-Werte wurden wöchentlich erfasst, während der SAK_{254} zwei- bis dreimal pro Woche gemessen wurde. Da die DOC-Messungen in der Regel an unterschiedlichen Tagen stattfanden, wurden die gemessenen SAK-Werte auf den DOC-Wert des Zulaufs der entsprechenden Woche bezogen.

Zusätzlich wurde das Verhältnis von DOC zu SAK_{254} im Ablauf der Filtersäulen analysiert. Hierbei wurde wöchentlich der DOC-Wert im Filterablauf mit dem SAK-Wert desselben Tages verglichen. Da für die übrigen SAK-Messungen, die zwei- bis dreimal pro Woche durchgeführt wurden, kein zugehöriger DOC-Wert vorhanden war, konnte für diese Messungen kein Verhältnis berechnet werden. Das Verhältnis DOC/SAK_{254} wurde auf der y-Achse in Abhängigkeit von den Bettvolumina (BV) auf der x-Achse abgebildet. Dies ermöglicht die Bewertung, wie sich der Rückhalt von verschiedenen DOC-Fraktionen, insbesondere aromatischer und polarer Verbindungen, welche durch den SAK_{254} beschrieben werden, mit zunehmenden Bettvolumina verändert.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5 Ergebnisse

5.1 Schüttelversuche

Ziel der Schüttelversuche war primär die Erstellung von Adsorptionsisothermen. Außerdem wurden Schüttelversuche durchgeführt, um die Kinetik der Pulveraktivkohle im Vergleich zur granulierten Aktivkohle zu charakterisieren. Konkret wurde die Reduktion des Summenparameters SAK_{254} durch die Adsorption an der Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ in zwei Versuchsdurchläufen nach unterschiedlichen Kontaktzeiten untersucht. Die Resultate und Abbildungen zu den beiden Isothermen-Modellen finden sich in Kapitel »Batch-Versuch mit Methylenblau«, die Ergebnisse zu den Kinetikversuchen im Abschnitt »Batch-Versuch zur Kinetik«.

5.1.1 Batch-Versuch mit Methylenblau

Für alle vier Aktivkohlen wurden sowohl die Freundlich-Isotherme als auch das Modell nach Langmuir graphisch dargestellt. Durch die Wahl unterschiedlicher Aktivkohlekonzentrationen konnte die Gleichgewichtsbeladung über verschiedene Arbeitsgeraden erreicht werden (siehe Abbildung 3.2 in Kapitel Definitionen & Abgrenzungen). Zuerst wird die Erstellung der Kalibrationsgerade beschrieben, die der Berechnung der Konzentration c diente. Nachfolgend werden die Abbildungen mit den experimentellen Messpunkten und den beiden Isothermen-Modellen der vier untersuchten Aktivkohle-Produkte angeführt, wobei die Farbe Blau jeweils für die Freundlich-Isotherme gewählt wurde und Rot für die Langmuir-Isotherme.

5.1.1.1 Kalibrationsgerade

Im ersten Schritt wurde eine Kalibrationsgerade erstellt, um die Beziehung zwischen der Extinktion und der Restkonzentration von Methylenblau zu bestimmen. Zur Ermittlung der Kalibrationsgerade wurden mehrere Ansätze durchgeführt. Abbildung 5.1 veranschaulicht die finale Kalibrationsgerade für Methylenblau, die durch lineare Interpolation berechnet wurde. Insgesamt basierte die Kalibrationsgerade auf 18 Messpunkten. Diese Kalibrationsfunktion diente anschließend zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration aus den gemessenen Extinktionen. Der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonzentration (c in Gleichung 5.1) und der Extinktion λ, der aus der Kalibrationsgerade abgeleitet werden konnte, ist in Gleichung 5.1 dargestellt:

$$c\ [\mathrm{mg/L}] = \frac{\lambda\ [1/\mathrm{m}]}{0,1724} \tag{5.1}$$

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

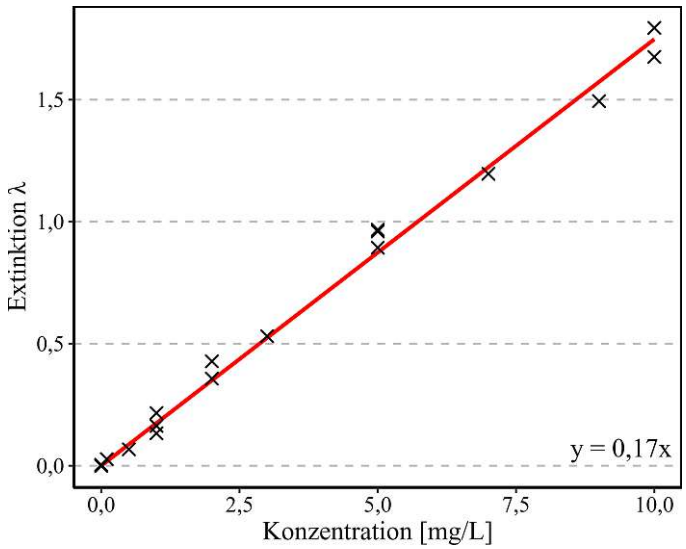


Abb. 5.1: Kalibrationsgerade für die Schüttelversuche mit Methylenblau.

5.1.1.2 Carbopal AP

Abbildungen 5.2 und 5.3 zeigen die Isothermen der ersten untersuchten Aktivkohle, der Pulveraktivkohle „Carbopal AP“. Die x-Achse zeigt dabei die Gleichgewichtsbeladung q in mg/g Aktivkohle, die y-Achse die Gleichgewichtskonzentration c in mg/L. Die Gleichgewichtsbeladungen liegen bei der Pulveraktivkohle deutlich höher als die Beladungen der granulierten Aktivkohle-Produkte. Die Güte der Anpassung der beiden Isothermen wurde mittels R^2 ausgedrückt und liegt bei der Freundlich-Isotherme mit $R^2 = 0,52$ höher verglichen mit $R^2 = 0,41$ bei der Langmuir-Isotherme. Die Schüttelversuche lieferten in Bezug auf die PAK kein konklusives Bild. Obwohl die Pulveraktivkohle in Form einer Suspension zudosiert wurde, unterliegen die Messwerte – vor allem im höheren Konzentrationsbereich – einer stärkeren Streuung. Dieser Umstand zeigt sich auch in den niedrigeren Werten des Determinationskoeffizienten R^2 im direkten Vergleich mit den granulierten Aktivkohlen (siehe Tabelle 5.1).

Tab. 5.1: Übersicht über die Anpassungsgüte der Isothermen-Modelle der getesteten Kohlen. Der Ausgangsrohstoff der jeweiligen Aktivkohle wurde ebenfalls angeführt.

Aktivkohle	Freundlich-Modell	Langmuir-Modell	Rohstoff
Carbopal AP	$R^2 = 0,52$	$R^2 = 0,41$	Steinkohle
Epibon A 8x30	$R^2 = 0,79$	$R^2 = 0,45$	Steinkohle
Hydraffin CC 8x30 plus	$R^2 = 0,75$	$R^2 = 0,71$	Kokosnussschalen
Hydraffin XC 30	$R^2 = 0,70$	$R^2 = 0,66$	Steinkohle

5.1.1.3 Epibon A 8x30

An dieser Stelle wurden die Isothermen für die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“ angeführt (Abbildungen 5.4 und 5.5). Die Langmuir-Isotherme unterschätzt insbesondere im höheren Konzentrationsbereich die Gleichgewichtsbeladung der Aktivkohle, was sich auch in den Werten des Determinationskoeffizienten widerspiegelt: R^2 beträgt im Falle der Freundlich-Isotherme 0,79, im Falle des Modells nach Langmuir hingegen nur 0,45.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

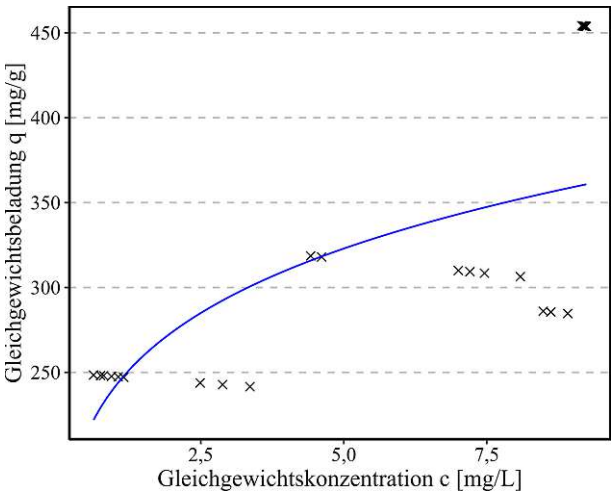


Abb. 5.2: Freundlich-Isotherme für die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“.

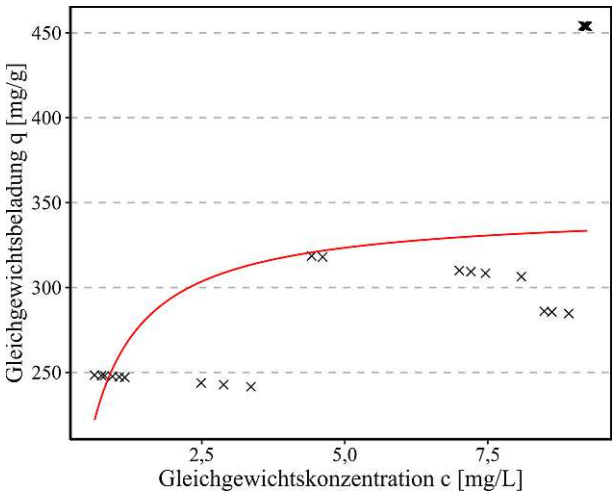


Abb. 5.3: Langmuir-Isotherme für die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“.

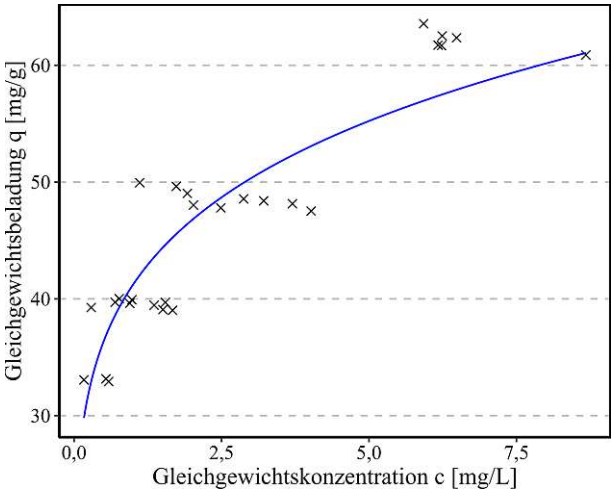


Abb. 5.4: Freundlich-Isotherme für die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“.

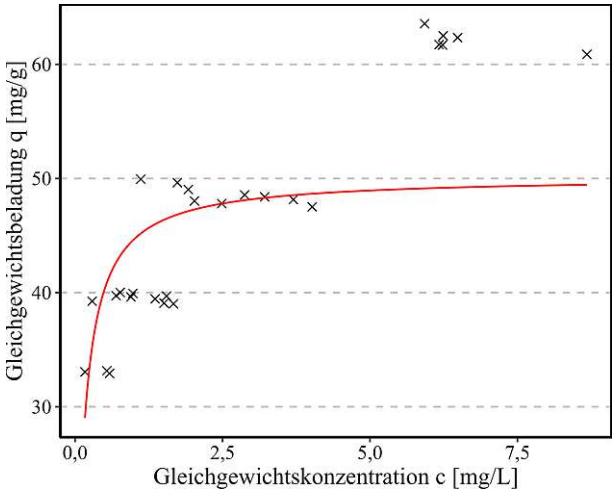


Abb. 5.5: Langmuir-Isotherme für die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“.

5.1.1.4 Hydraffin CC 8x30 plus

Die beiden Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen die Freundlich- bzw. Langmuir-Isotherme für die granulierte Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“, welche aus Kokosnussschalen hergestellt wird. Die Anpassungsgüte der beiden Funktionen liegt bei der Freundlich-Isotherme bei $R^2 = 0,75$ und bei der Langmuir-Isotherme bei $R^2 = 0,71$.

5.1.1.5 Hydraffin XC 30

Abschließend wurden die Isothermen für die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“ in Abbildung 5.8 bzw. 5.9 angeführt. Dieses Produkt basiert auf Steinkohle als Ausgangsmaterial. Der Determinationskoeffizient zeigt auch hier eine bessere Anpassung der Freundlich-Isotherme mit $R^2 = 0,70$ im Gegensatz zu $R^2 = 0,66$ für die Langmuir-Isotherme, wobei die Unterschiede zwischen den beiden Modellen nicht so stark ausgeprägt sind wie bei anderen Aktivkohle-Produkten.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

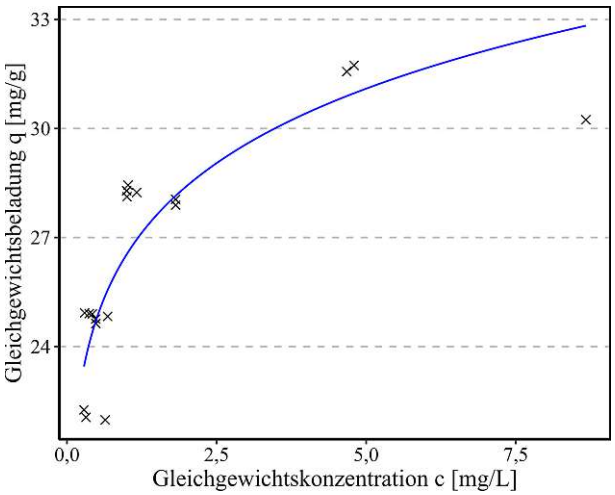


Abb. 5.6: Freundlich-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“.

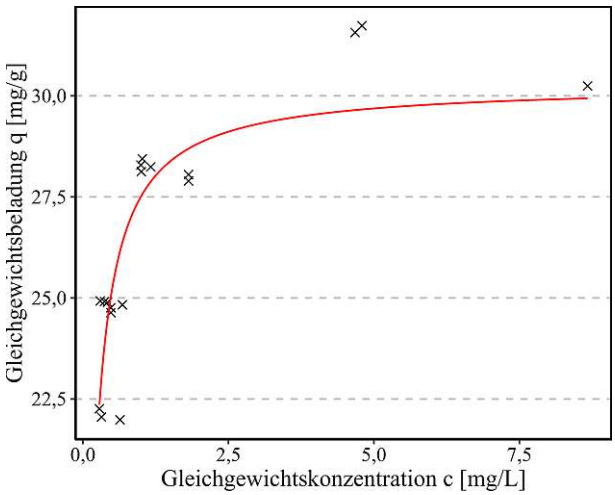


Abb. 5.7: Langmuir-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30 plus“.

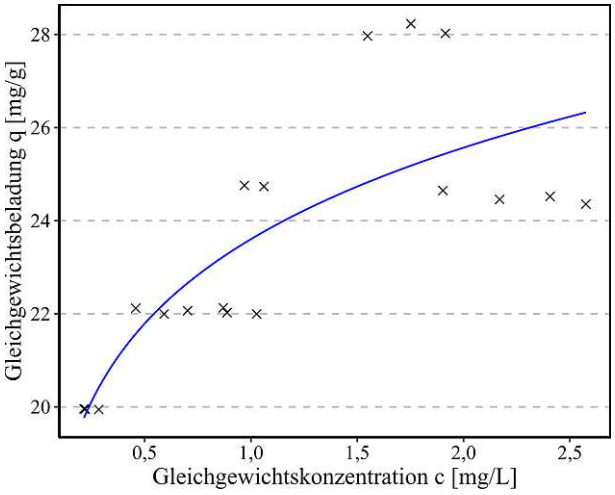


Abb. 5.8: Freundlich-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“.

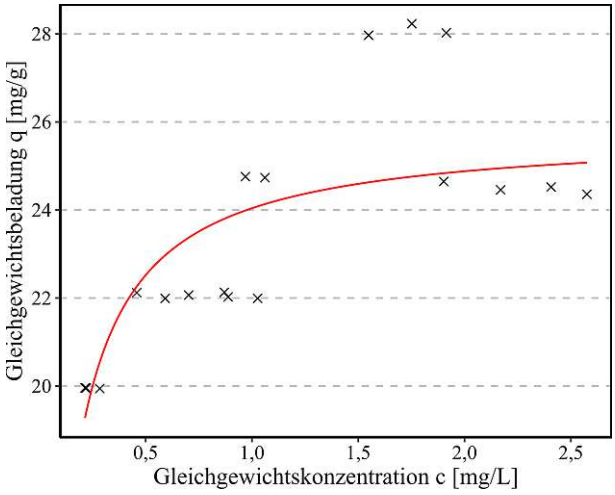


Abb. 5.9: Langmuir-Isotherme für die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“.

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen Aktivkohle-Produkte anhand ihrer Isothermen miteinander verglichen, wobei ein besonderes Augenmerk auf die granulierten Aktivkohlen gelegt wird. Abbildung 5.10 zeigt die Freundlich-Isothermen der drei granulierten Aktivkohle-Produkte, Abbildung 5.11 die entsprechenden Langmuir-Isothermen. Die Pulveraktivkohle wurde an dieser Stelle bewusst von den Grafiken ausgenommen, weil diese eine deutlich höhere Gleichgewichtsbeladung aufweist und die Kurvenverläufe der übrigen Isothermen dadurch nur schwer zu unterscheiden wären. Verglichen mit der granulierten Kohle mit der niedrigsten Gleichgewichtsbeladung („Hydraffin XC 30“) sind die Werte der Beladung bei der PAK um den Faktor 10 höher. Die granulierte Aktivkohle „Epibon A 8x30“ erreicht unter allen granulierten Kohlen die höchste Beladung, wobei diese knapp doppelt so hoch ist wie jene der übrigen GAK-Produkte. Tabelle 5.1 zeigt die Determinationskoeffizienten der jeweiligen Isothermen-Modelle für die unterschiedlichen Aktivkohlen. Die Freundlich-Isotherme zeigt durchwegs eine höhere Anpassungsgüte verglichen mit dem Modell nach Langmuir.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

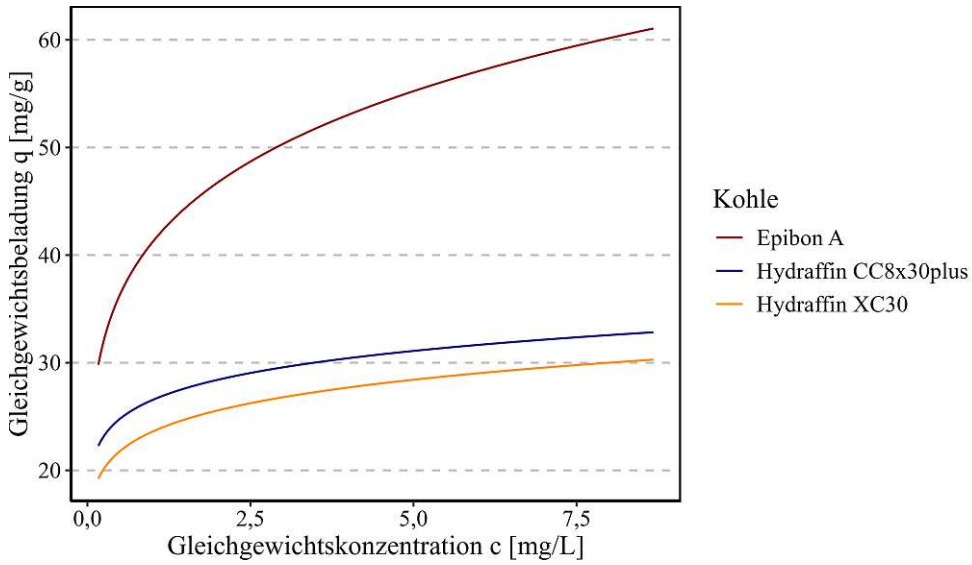


Abb. 5.10: Freundlich-Isothermen der drei granulierten Aktivkohlen im Vergleich. Die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ wurde bewusst nicht in dieser Abbildung visualisiert.

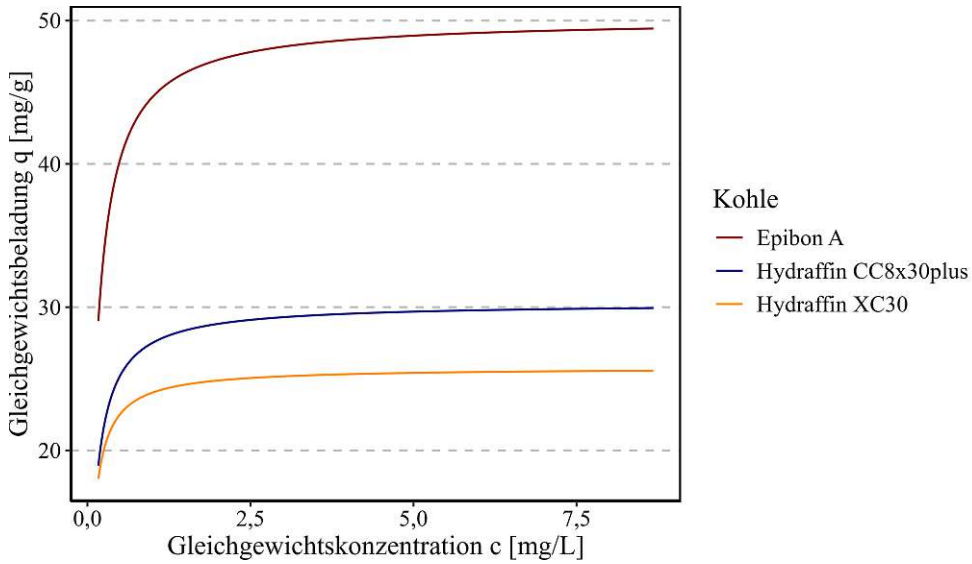


Abb. 5.11: Langmuir-Isothermen der drei granulierten Aktivkohlen im Vergleich. Die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ wurde aufgrund deutlich höherer Werte (ca. Faktor 10) nicht dargestellt.

5.1.2 Batch-Versuch zur Kinetik

Insgesamt wurden zwei Versuchsdurchläufe für die Untersuchung der Kinetik der Pulveraktivkohle durchgeführt. Hierbei sollte insbesondere geklärt werden, ab welchem Zeitpunkt das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird und eine weitere Zunahme in der Beladung stagniert. Im ersten Durchlauf wurde nach 2, 10, 15, 30 und 40 Minuten – und somit im Bereich großtechnischer Kontaktzeiten – eine Probe genommen, im zweiten Versuch wurde jeweils nach 5, 30, 60 und 120 Minuten beprobt. Die folgenden Darstellungen zeigen auf der x-Achse den Zeitpunkt der Beprobung, d.h. die Schüttelzeit. Auf der y-Achse wurde der ΔSAK_{254} in Form einer relativen Entfernung mittels $1 - A/A_0$ aufgetragen. Die Auswertung der Daten, das Curve-Fitting sowie die graphische Darstellung erfolgten mittels R.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Aus den drei Triplikaten, die zu jeder Probenahme bestimmt wurden, wurde ein Mittelwert gebildet. Abbildung 5.12 zeigt den ersten Versuch. Die letzten Proben wurden hier 40 Minuten nach Start des Horizontalschüttlers genommen. Um zusätzliche Informationen zu erhalten, wurde im zweiten Versuchsansatz nach 60 und nach 120 Minuten beprobt. Die Ergebnisse beider Kinetikversuche in Relation zueinander finden sich in Abbildung 5.12 und 5.13. Die Verhältnisse A/A_0 lassen sich zwischen den einzelnen Versuchsdurchläufen aufgrund unterschiedlicher DOC-Konzentrationen im Kläranlagenablauf nicht miteinander vergleichen, weswegen auf eine gemeinsame Darstellung beider Durchläufe verzichtet wurde. Die Unterschiede in den ΔSAK_{254}-Werten der beiden Versuche sind erheblich: Während beim zweiten Versuch die Verringerung des SAK_{254} über 20% betrug, waren es beim ersten Versuch nur ungefähr 6%. Grund für die starken Schwankungen in der Entfernungsleistung der Pulveraktivkohle können zum einen auf Unterschiede in der Ausgangsprobe zurückgeführt werden, da die beiden Kinetikversuche an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden und der Ablauf der Versuchskläranlage z.T. starken Qualitätsschwankungen unterliegt. Zum anderen könnte die PAK-Konzentration in der Suspension in beiden Versuchen unterschiedlich gewesen sein, weil für jeden Versuch jeweils eine PAK-Suspension hergestellt wurde. Die Datenpunkte in Abbildung 5.12 lassen in Versuch 1 darauf schließen, dass die Beladung der Pulveraktivkohle ab einer Kontaktzeit von 15 Minuten nur mehr geringfügig zunimmt. Die logarithmische Funktion konnte die Datenpunkte nicht präzise beschreiben, insbesondere den starken Anstieg der SAK_{254}-Entfernung innerhalb der ersten 20 Minuten. Zudem deutet das Modell an, dass nach 20 Minuten weiterhin eine signifikante Entfernung stattfindet, was durch die tatsächlichen Datenpunkte und den zweiten Kinetikversuch nicht nachvollzogen werden kann. Die Anpassungsgüte der Funktion wurde wieder über den Determinationskoeffizienten ausgedrückt und liegt bei $R^2 = 0,79$.

Im zweiten Versuchsdurchlauf wurden längere Kontaktzeiten zwischen Probe und Pulveraktivkohle von bis zu 120 Minuten untersucht. Die Logarithmus-Funktion deutet an, dass ab 60 Minuten Schüttelzeit bis zum Versuchsende nach 120 Minuten Kontaktzeit keine nennenswerte Veränderung in der Reduktion des SAK_{254} mehr geschieht: Die beiden Werte nach 60 und 120 Minuten betragen 19,23 bzw. 20,98% Entfernung. Die Anpassungsgüte betrug im zweiten Versuch $R^2 = 0,97$. Ein Blick auf die gemittelten Datenpunkte zeigt außerdem, dass nach 30 Minuten bereits 91% der Entfernung nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten erreicht wurde. Der Wert nach 60 Minuten entspricht dabei 92% des Werts nach 120 Minuten.

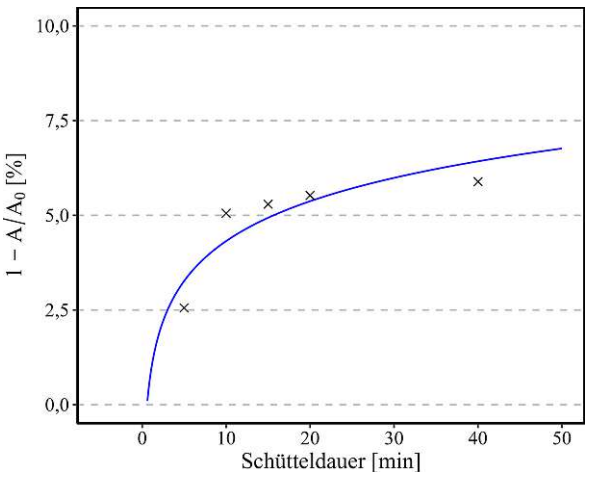


Abb. 5.12: Versuch 1 der Kinetikversuche. $R^2 = 0,79$.

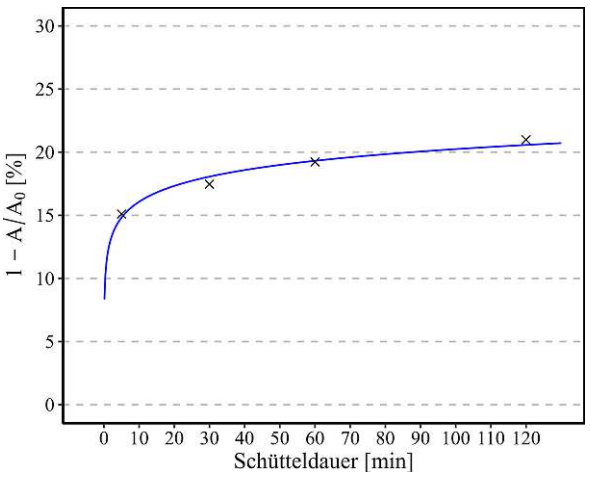


Abb. 5.13: Versuch 2 der Kinetikversuche. $R^2 = 0,97$.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.2 Filtersäulenversuche - Phase I

Dieser Abschnitt behandelt die Ergebnisse aus der ersten Phase der Kleinfiltersäulenversuche. Ziel dieser Versuchsphase war die Erstellung von Durchbruchskurven – jeweils für die beiden Summenparameter DOC und SAK_{254} – und von DOC-Beladungskurven. Außerdem wurde während Phase I eine Beladung mit DOC und PFAS erzielt. In Phase I wurde ein Betrieb der Filtersäulen bis etwa 7.500 Bettvolumina angestrebt. Dies entspricht bei einer Leerbettkontaktzeit (EBCT) von zehn Minuten einer theoretischen Standzeit von 52 Tagen.

5.2.1 DOC-Durchbrüche

Die DOC-Durchbruchskurven zeigen das Verhältnis der DOC-Konzentration im Ablauf der Filtersäulen (c) und der gemessenen Zulaufkonzentration (c_0) in Abhängigkeit von den Bettvolumina (BV). Um den Durchbruch besser abschätzen zu können, wurde mithilfe des Dose-Response-Modells (DRM) eine Durchbruchskurve visualisiert. Die Schätzung der beiden Modellparameter a und b erlaubte auch die Berechnung einer theoretischen Gleichgewichtsbeladung q_{eq} (siehe Gleichung 4.8). Tabelle 5.2 zeigt die Anpassungsgüte R^2 der DRM und die abgeleiteten Werte für die Gleichgewichtsbeladung q_{eq} der unterschiedlichen Filtersäulen. Im direkten Vergleich der theoretisch abgeleiteten Gleichgewichtsbeladungen q_{eq} weist Säule HCC2 mit $q_{eq} = 4,82$ mg/g den höchsten Wert auf. Der niedrigste Wert für q_{eq} wurde für die Filtersäule HXC1 berechnet (mit $2,27$ mg/g).

Tab. 5.2: Übersicht aller Determinationskoeffizienten der Dose-Response-Modelle und der Gleichgewichtsbeladung q_{eq} der getesteten Kohlen.

Filtersäule	Aktivkohle	R^2	q_{eq} (DOC)
HCC1	Hydraffin CC 8x30 plus	$R^2 = 0,79$	2,64 mg/g
HCC2	Hydraffin CC 8x30 plus	$R^2 = 0,83$	4,82 mg/g
HXC1	Hydraffin XC 30	$R^2 = 0,68$	2,27 mg/g
HXC2	Hydraffin XC 30	$R^2 = 0,83$	2,99 mg/g

Die folgenden Abbildungen veranschaulichen die Messdaten zusammen mit der geplotteten DRM-Funktion, wobei auf der x-Achse die Bettvolumina (BV) in m^3/m^3 und auf der y-Achse das Verhältnis aus der Ablaufkonzentration zur Zulaufkonzentration ($\frac{c}{c_0}$) aufgetragen wurde.

In den Abbildungen 5.14 und 5.15 sind die DOC-Durchbrüche der beiden Filtersäulen HCC1 und HXC1 abgebildet, welche in Phase I mit Brunnenwasser 1 beschickt wurden. Brunnenwasser 1 wies im Vergleich mit Brunnenwasser 2 im Mittel niedrigere DOC-Konzentrationen auf. Beide Aktivkohle-Produkte zeigen im Langzeitbetrieb über etwa 7.500 Bettvolumina ein ähnliches Verhalten. Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Filtersäulen lassen sich auf Basis dieser Abbildungen nicht ableiten. Die Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen die Filtersäulen HCC2 und HXC2, welche in der ersten Phase der Filtersäulenversuche mit Brunnenwasser 2 beschickt wurden. Zwischen den beiden Filtersäulen zeigen sich deutliche Unterschiede in den DOC-Ablaufkonzentrationen. Filtersäule HCC2 erreichte nach etwa 7.500 Bettvolumina ein $\frac{c}{c_0}$-Verhältnis von über 75%, während das Verhältnis bei Filtersäule HXC2 gegen Ende der Versuchsphase unter 70% lag. Ein Erreichen eines Gleichgewichtszustands, bei dem das Verhältnis $\frac{c}{c_0}$ etwa konstant bleibt, lässt sich in Bezug auf den DOC für keine der vier Filtersäulen feststellen. Die Durchbruchskurven der unterschiedlichen Aktivkohle-Produkte ähneln einander,

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

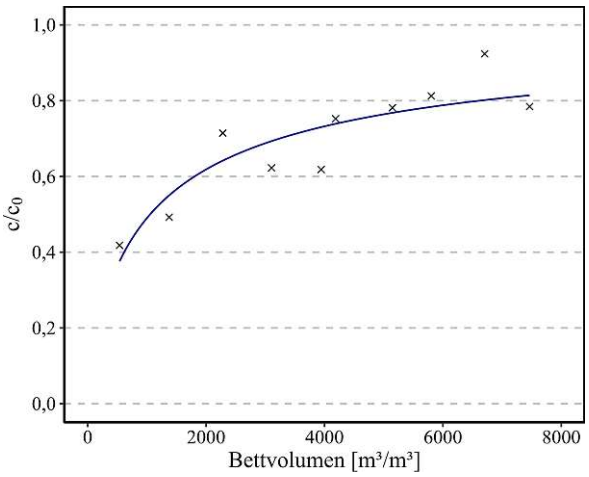


Abb. 5.14: DOC-Durchbruchskurve von Säule HCC1 in Phase I. $R^2 = 0,79$.

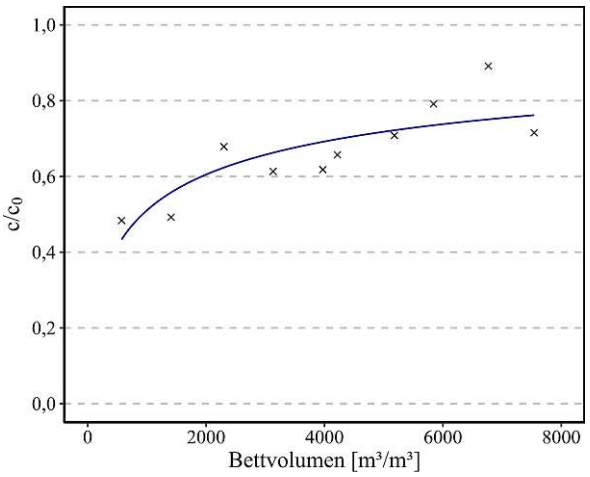


Abb. 5.15: DOC-Durchbruchskurve von Säule HXC1 in Phase I. $R^2 = 0,68$.

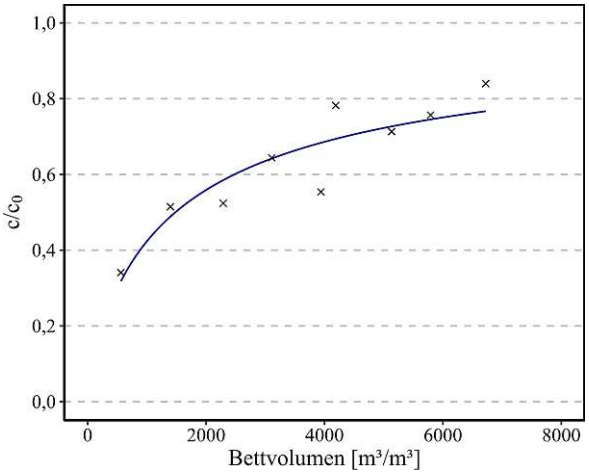


Abb. 5.16: DOC-Durchbruchskurve von Säule HCC2 in Phase I. $R^2 = 0,83$.

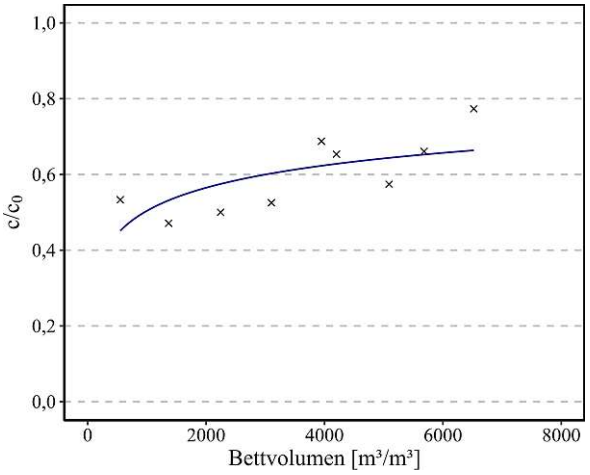


Abb. 5.17: DOC-Durchbruchskurve von Säule HXC2 in Phase I. $R^2 = 0,83$.

mit Säule HXC2 als Ausnahme, welche durchwegs niedrigere Werte für das Verhältnis aus Ablaufkonzentration c zur Zulaufkonzentration c_0 aufweist. Die Bettvolumina, die am Ende von Phase I in den Filtersäulen HCC2 und HXC2 erreicht wurden, sind ebenfalls geringer als bei den anderen beiden Säulen. Die Determinationskoeffizienten der einzelnen Dose-Response-Modelle liegen in einem ähnlichen Bereich und deuten auf eine hohe Anpassungsgüte des Modells hin (siehe Tabelle 5.2). Daraus lässt sich ableiten, dass die Durchbruchskurven eine gute Beschreibung der Daten bieten.

5.2.2 DOC-Beladung

An dieser Stelle wurden die Beladungskurven der vier Filtersäulen nach Abschluss der ersten Phase der Filtersäulenversuche dargestellt. Die Grafiken zeigen hierbei die experimentell ermittelte Beladung q in mg/g Aktivkohle auf der y-Achse in Abhängigkeit von den Bettvolumina. An dieser Stelle wurden nur Werte aus der ersten Versuchsphase abgebildet, ein umfassendes Bild über die Beladung in beiden Phasen der Filtersäulenversuche findet sich im Abschnitt Filtersäulenversuche - Phase II im Kapitel »Ergebnisse«.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen die Beladungen der Säulen HCC1 und HXC1, die beide mit Brunnenwasser 1 beschickt wurden. In Abbildung 5.20 und 5.21 sind die Beladungen der Filtersäulen HCC2 und HXC2 dargestellt, die in dieser Versuchsphase mit Brunnenwasser 2 betrieben wurden. Im direkten Vergleich der verschiedenen Aktivkohle-Produkte wird ersichtlich, dass die Unterschiede in der Beladung zwischen „Hydraffin XC 30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“ vergleichsweise gering sind. Die unterschiedlichen Zuläufe beeinflussen die Beladungskurven der Filtersäulen jedoch erheblich, wobei die Säulen HCC2 und HXC2 eine signifikant höhere Beladung aufweisen.

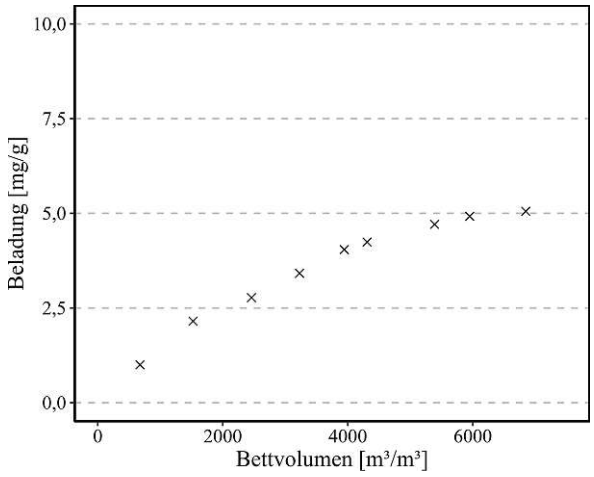


Abb. 5.18: Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC1.

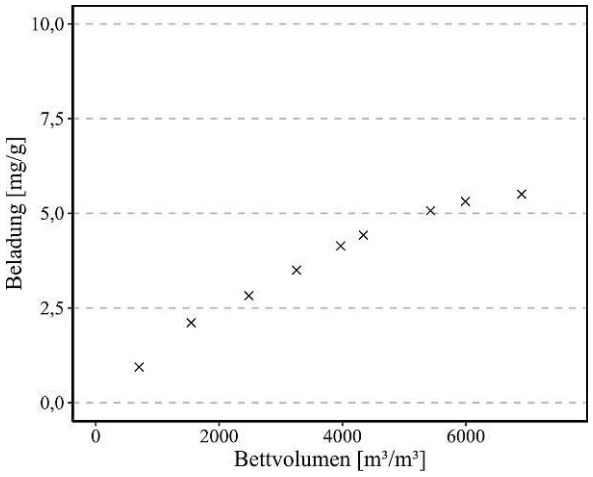


Abb. 5.19: Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC1.

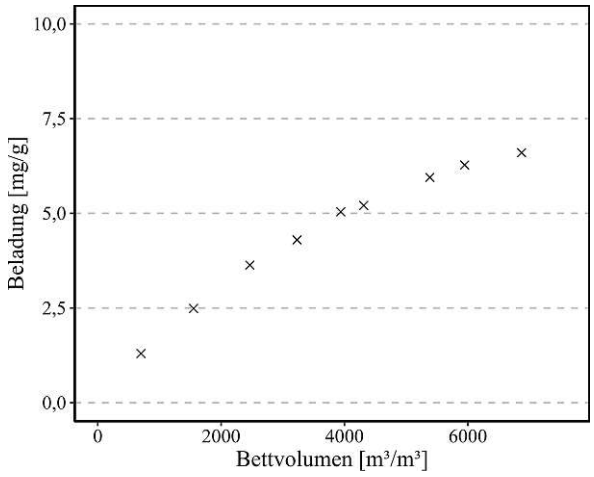


Abb. 5.20: Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC2.

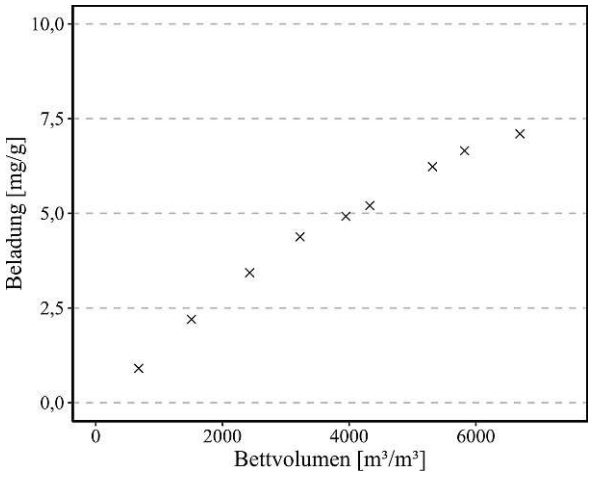


Abb. 5.21: Beladung in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC2.

5.2.3 SAK254-Durchbrüche

Neben den DOC-Durchbruchskurven wurden auch die Messungen des SAK_{254} in Form einer Durchbruchskurve dargestellt. Die SAK_{254}-Messungen lieferten ein dichteres Netz an Rohdaten, da diese zwei- bis dreimal wöchentlich durchgeführt wurden, während die Messung des DOC nur einmal wöchentlich erfolgte. Die Darstellung der SAK_{254}-Durchbrüche erfolgte analog zu den DOC-Durchbruchskurven, wobei statt $\frac{c}{c_0}$ der ΔSAK_{254} verwendet wurde.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Abbildungen 5.22 und 5.23 zeigen die Werte des ΔSAK_{254} in Abhängigkeit von den Bettvolumina (BV) der Säule HCC1 und HXC1. Beide Filtersäulen wurden mit Brunnenwasser 1 beschickt und zeigen ein vergleichbares Durchbruchverhalten des A/A_0-Verhältnisses. Gegen Ende der Phase I nähern sich die Kurven einem Plateau an, wobei die Durchbruchskurve der Säule HCC1 etwas früher eine Abflachung erreicht. Konkret lässt sich bei Säule HCC1 ab etwa 5.000 BV das Erreichen des Gleichgewichtszustands erkennen, wobei A/A_0 bei 0,65 liegt. Bei der Säule HXC1 stellte sich ein Steady State erst später – ab etwa 6.000 Bettvolumina – ein, wobei das Verhältnis A/A_0 bei etwa 0,55 bis 0,6 liegt. In beiden Fällen kann das DRM die Daten ab Erreichen des Steady State nicht mehr zuverlässig beschreiben, da die charakteristische Abflachung der Kurve fehlt. Die Ablaufkonzentrationen des SAK_{254} liegen bei der Säule HXC1 allgemein niedriger. Daraus kann eine höhere Effizienz dieses Aktivkohle-Produkts für die Reduktion des SAK_{254} verglichen mit Säule HCC1 abgeleitet werden.

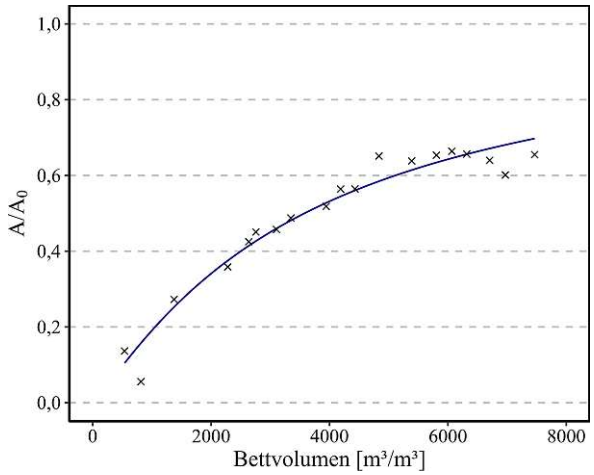


Abb. 5.22: SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC1. $R = 0,95$.

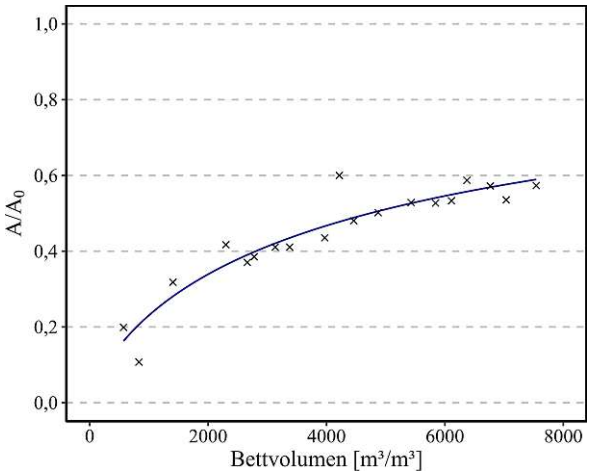


Abb. 5.23: SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC1. $R^2 = 0,89$.

Die Abbildungen 5.24 und 5.25 zeigen die Durchbruchskurven des SAK_{254} für die Filtersäulen HCC2 und HXC2, die in Phase I mit Brunnenwasser 2 betrieben wurden. Zwischen diesen beiden Säulen sind die Unterschiede besonders markant: Säule HXC2 weist durchgehend niedrigere SAK_{254}-Ablaufwerte auf als Säule HCC2. Die Tendenz, dass das Aktivkohleprodukt „Hydraffin XC 30“ eine höhere Reduktion des SAK_{254} in Brunnenwasser 1 aufweist, bestätigt sich auch bei der Betrachtung dieser beiden Filtersäulen, insbesondere bei höheren Bettvolumina. Die Unterschiede zwischen den Zuläufen, Brunnenwasser 1 und 2, haben hierbei einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Durchbruchskurven. Die SAK_{254}-Durchbrüche jener Säulen mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ (HCC1 und HCC2) deuten darauf hin, dass der Gleichgewichtszustand, bei dem sich das Verhältnis A/A_0 weitgehend stabilisiert, schneller erreicht wird. Ein Erreichen des Steady State lässt sich in Filtersäule HCC2 ab etwa 5.000 Bettvolumina feststellen, wobei das Verhältnis A/A_0 mit 0,7 höher liegt als in Filtersäule HCC1. Im Vergleich dazu zeigen die beiden Filtersäulen HXC1 und HXC2 mit „Hydraffin XC 30“ als Füllmaterial, dass das Plateau später erreicht wurde. Auch in Hinblick auf Filtersäule HXC2 kann festgestellt werden, dass ein Erreichen des Gleichgewichts ab etwa 6.000 BV auftritt, wobei das Verhältnis A/A_0 deutlich niedriger liegt als in Säule HCC2. Der Wert für A/A_0 nach 6.000 Bettvolumina beträgt – ähnlich wie in Filtersäule HXC1 – ca. 0,55.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

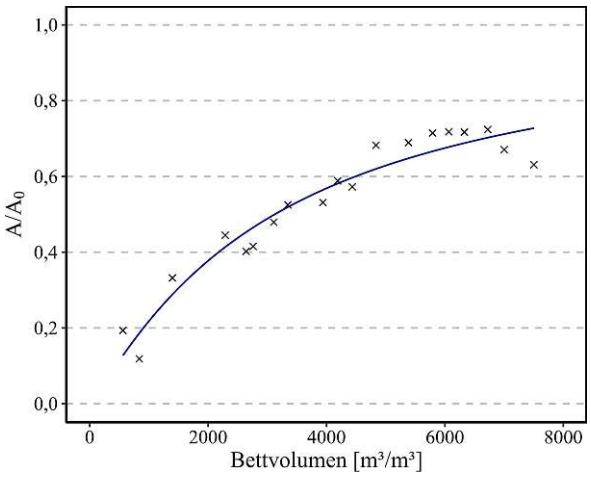


Abb. 5.24: SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HCC2. $R^2 = 0,93$.

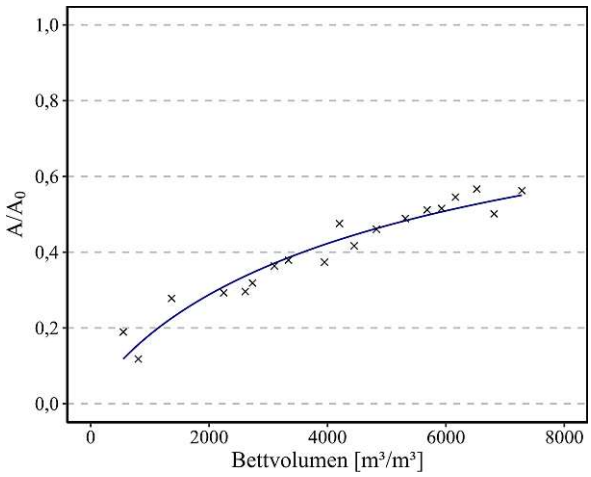


Abb. 5.25: SAK254-Durchbruch in Abhängigkeit von den Bettvolumina der Filtersäule HXC2. $R = 0,93$.

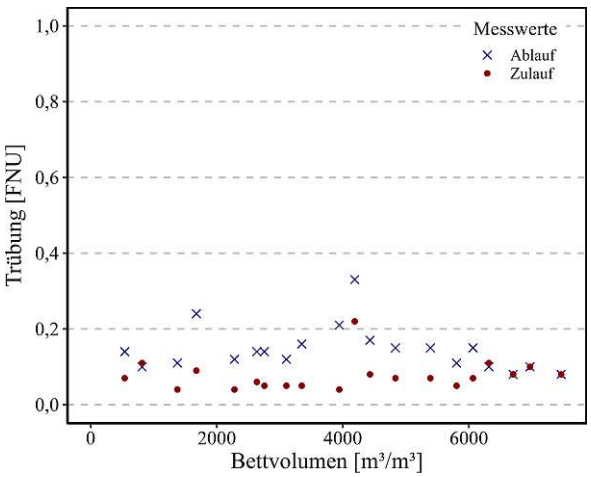


Abb. 5.26: Trübungswerte von Säule HCC1.

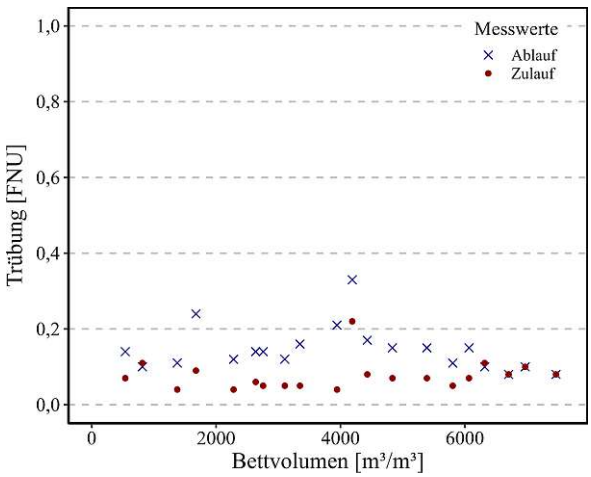


Abb. 5.27: Trübungswerte von Säule HXC1.

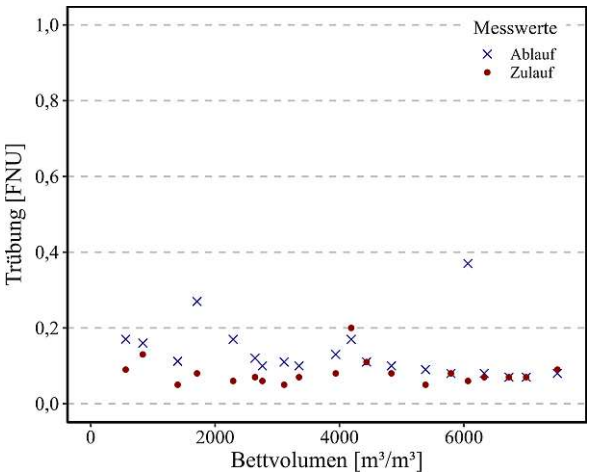


Abb. 5.28: Trübungswerte von Säule HCC2.

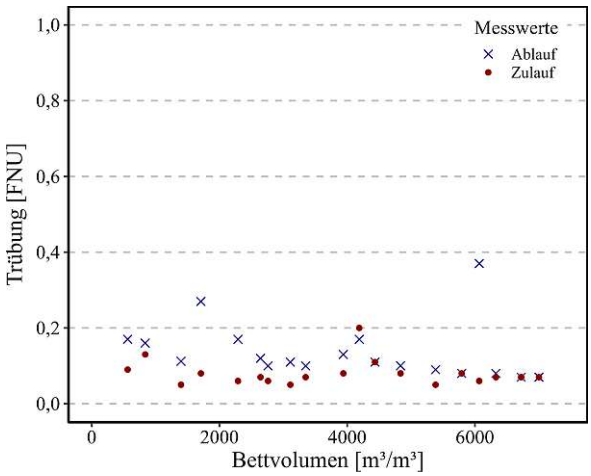


Abb. 5.29: Trübungswerte von Säule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5.2.4 Trübung

Mit jeder SAK_{254}-Messung wurde auch eine Trübungsmessung durchgeführt. Die Werte der Trübung wurden in der Einheit FNU in Abhängigkeit von den Bettvolumina (BV) in den Abbildungen 5.26, 5.27, 5.28 und 5.29 dargestellt. Auch die absoluten Trübungswerte des jeweiligen Zulaufs, der zur Beschickung der Säule diente, wurden visualisiert. Die Trübungswerte aller vier Filtersäulen bewegen sich über den gesamten Messzeitraum auf einem konstant niedrigen Niveau unter 0,2 FNU. Die Trübung in den beiden Zuläufen (Brunnenwasser 1 und 2) liegt bis auf wenige Ausnahmen darunter, wobei mehrheitlich Werte unter 0,1 FNU gemessen wurden. Vereinzelt treten sowohl im Zulauf als auch in den Säulenabläufen Werte über 0,2 FNU auf. Es ist keine signifikante Zunahme der Trübung über die Bettvolumina im Ablauf festzustellen, wie sie beispielsweise bei den Durchbruchskurven der SAK_{254}-Messungen (siehe Abbildungen 5.22, 5.23, 5.24 und 5.25) zu sehen ist. Die Trübungsmessungen in den Zuläufen und Abläufen der Säulen zeigen außerdem keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Säulen bzw. den beiden Aktivkohle-Produkten. In allen vier Filtersäulen zeigte sich, dass die Trübungsmesswerte im Ablauf höher lagen als im Zulauf. Es ist anzunehmen, dass diese erhöhten Trübungswerte durch den feinen Abrieb des Filtermaterials verursacht wurden, der nach und nach ausgewaschen wurde. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass die Trübung im Ablauf zu Beginn des Versuchs am höchsten war und im Verlauf des Betriebs stetig abnahm, bis sie schließlich den Trübungswerten des Zulaufs entsprach. Auch dieser Zusammenhang konnte in allen vier Säulen festgestellt werden. Es ist anzumerken, dass die gemessenen Werte zum Großteil unterhalb eines Bereichs von 0,1 bis 0,2 FNU liegen. Trübungsmessungen in diesem Bereich haben einen eingeschränkten Aussagegehalt und sollten daher mit Vorsicht interpretiert werden.

5.3 Filtersäulenversuche - Phase II

In den Kleinsäulenversuchen wurden vier Filtersäulen im Miniaturmaßstab mit zwei verschiedenen Aktivkohlen („Hydraffin XC 30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“) sowie zwei unterschiedlichen Uferfiltraten betrieben, um die Adsorption organischer Substanzen anhand der Summenparameter DOC und SAK_{254} zu bewerten. In Phase II wurde das Versuchskonzept angepasst, um speziell die Adsorption von PFAS zu untersuchen. Zwei Säulen wurden mit Brunnenwasser, das mit PFAS dotiert wurde, beschickt. Die anderen beiden Filtersäulen wurden in Phase II mit Uferfiltrat, welches aufgrund eines Hochwasserereignisses erhöhte DOC-Konzentrationen aufwies, betrieben. In diesem Kapitel finden sich neben den DOC- und SAK_{254}-Durchbruchskurven auch die Beladungskurven nach Ablauf der zweiten Phase der Säulenversuche. Zusätzlich werden Grafiken angeführt, die das Verhältnis zwischen SAK_{254} und DOC im Zulauf und in den Filtersäulenabläufen beschreiben und den Rückhalt der elf untersuchten PFAS-Substanzen zeigen.

5.3.1 DOC-Durchbrüche

Abbildungen 5.30 und 5.31 zeigen die DOC-Durchbruchskurven der Filtersäulen HCC1 und HXC1. Die Verhältnisse $\frac{c}{c_0}$ entsprechen der DOC-Konzentration im Ablauf c und der Eingangskonzentration c_0. Beide Versuchsphasen wurden in unterschiedlichen Farben in den Grafiken visualisiert. Bereits nach der ersten Versuchsphase ließ sich ein Erreichen eines Gleichgewichtszustandes, in dem das $\frac{c}{c_0}$-Verhältnis ungefähr konstant bleibt, erkennen. Bei der Filtersäule HCC1 liegt dieses Verhältnis bei ungefähr 80%, bei der Säule HXC1 darunter, bei etwa 70%. Aus den Abbildungen lässt sich ableiten, dass in beiden Filtersäulen nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes keine Änderungen im DOC-Rückhalt festgestellt werden können, trotz erhöhter

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

DOC-Frachten infolge des Hochwasserereignisses (HQ5). Ein erneutes Ansteigen der Durchbruchskurven, was einer weiteren Erhöhung der DOC-Konzentrationen im Ablauf entspräche, wird durch die Messungen nicht bestätigt. An dieser Stelle wurden nur die DOC-Durchbruchskurven für die beiden Filtersäulen HCC1 und HXC1 gezeigt. Die beiden Säulen HCC2 und HXC2 wurden in Phase II mit Brunnenwasser 1 beschickt, welches aufgrund der PFAS-Dotierung Methanol enthielt. Das zugesetzte Methanol verfälscht die DOC-Messungen erheblich, da er selbst als organische Verbindung zur Erhöhung des DOC beiträgt. Aus diesem Grund ist eine Darstellung der Durchbruchskurven für diese Filtersäulen nicht sinnvoll.

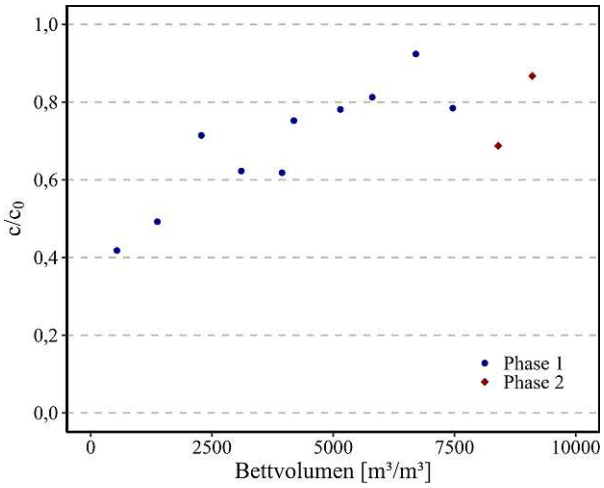


Abb. 5.30: DOC-Durchbruch von Säule HCC1 in Phase I und II.

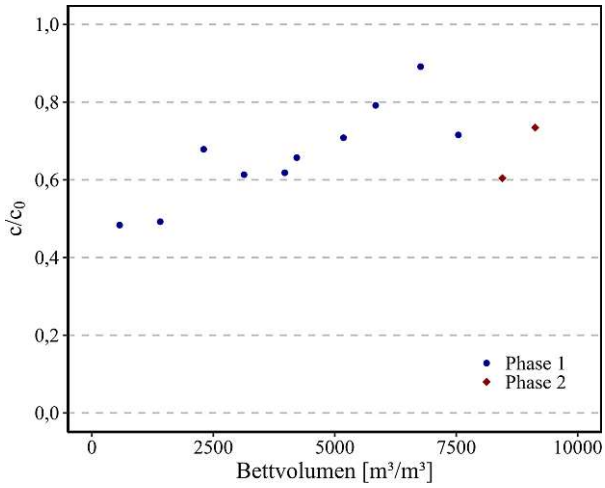


Abb. 5.31: DOC-Durchbruch von Säule HXC1 in Phase I und II.

5.3.2 DOC-Beladung

Die Berechnung der Beladung anhand der DOC-Differenzen aus den Zu- und Abläufen wurden analog zu Phase I auch in Phase II durchgeführt und visualisiert. Hierbei liegt der Fokus vor allem auf der Änderung der Beladung durch die Beschickung mit dem Uferfiltrat mit erhöhter DOC-Fracht. Abbildungen 5.32 und 5.33 zeigen die Beladungen in den Filtersäulen HCC1 und HXC1, welche in Phase II mit Brunnenwasser 2 beschickt wurden. Die Unterschiede in der Beladung der beiden Aktivkohle-Produkte ist in Phase I ähnlich, in Phase II zeigt das Produkt „Hydraffin XC 30“ eine stärkere Zunahme in der DOC-Beladung. Die Beladungskurven der Säulen HCC2 und HXC2 wurden nicht angeführt, weil deren Zulauf aufgrund der PFAS-Dotierung höhere Methanolkonzentrationen aufwies, die den DOC maßgeblich verfälschten.

5.3.3 SAK254-Durchbrüche

Neben einer regelmäßigen Messung der DOC-Konzentration in den Zu- bzw. Abläufen wurde auch der SAK_{254} in Phase II erfasst und zur Erstellung einer Durchbruchskurve herangezogen. Grafik 5.34 zeigt den SAK_{254}-Durchbruch der Säule HCC1, Grafik 5.35 jenen von Filtersäule HXC1. Während sich das A/A_0-Verhältnis in der ersten Versuchsphase einem Gleichgewichtszustand annäherte, welcher bei Säule HCC1 bei einem Wert von ca. 0,7 und bei Säule HXC1 bei einem niedrigeren Wert von 0,55 entspricht, kam es in Phase II durch die erhöhte DOC-Fracht in beiden Filtersäulen zu einem erneuten Anstieg des ΔSAK_{254}. Diese Dynamik konnte in den DOC-Durchbruchskurven von Phase II nicht beobachtet werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

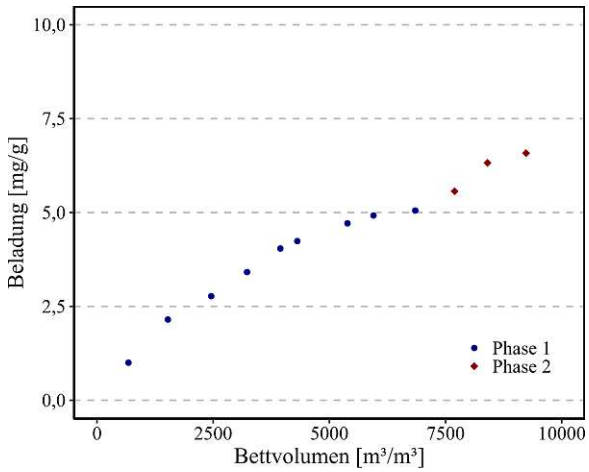


Abb. 5.32: Beladung von Filtersäule HCC1 in Phase I und II.

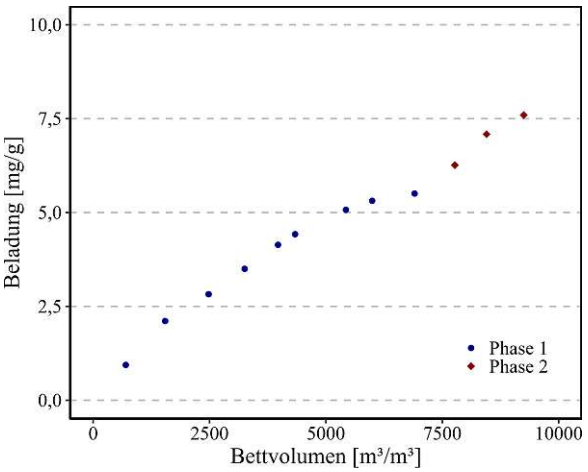


Abb. 5.33: Beladung von Filtersäule HXC1 in Phase I und II.

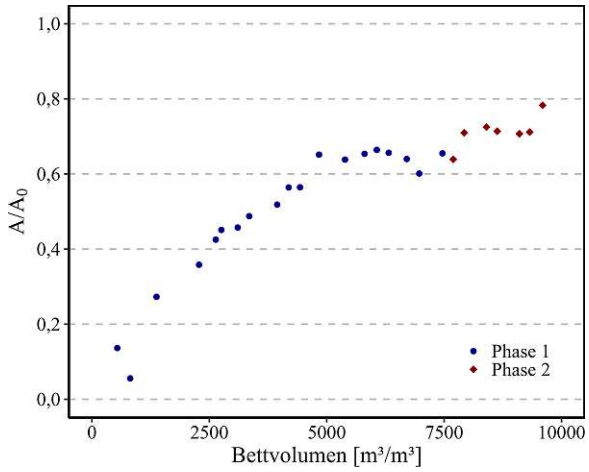


Abb. 5.34: SAK254-Durchbruch von Filtersäule HCC1 in Phase I und II.

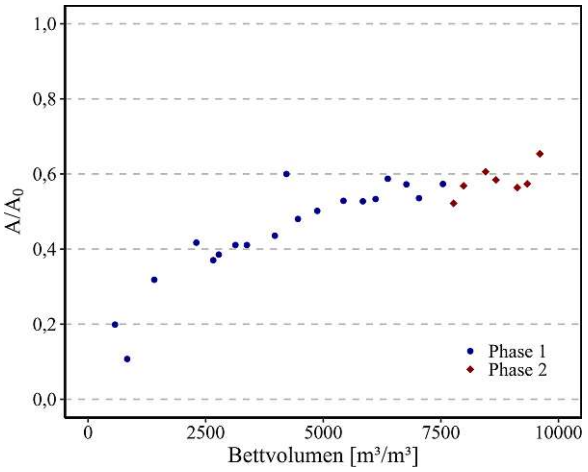


Abb. 5.35: SAK254-Durchbruch von Filtersäule HXC1 in Phase I und II.

5.3.4 Verhältnis zwischen DOC und SAK254

In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen den Summenparametern DOC und SAK_{254} untersucht, nachdem in den vorherigen Kapiteln bereits die Durchbruchskurven der beiden Parameter getrennt dargestellt wurden. Das Verhältnis von DOC zu SAK_{254} wird dabei sowohl in den Zuläufen als auch in den Abläufen der Filtersäulen analysiert.

Die dargestellte Abbildung 5.36 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen dem spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK_{254}) und dem DOC der beiden Uferfiltrate, die im Zuge der Filtersäulenversuche zur Beschickung der Säulen dienten. In beiden Grafiken zeigt sich eine klare, positive lineare Korrelation zwischen den DOC- und den SAK_{254}-Werten. Im direkten Vergleich der beiden Brunnenwässer wird deutlich, dass die Steigung der Regressionslinien in beiden Fällen ähnlich ist. Dies deutet darauf hin, dass die Beziehung zwischen DOC und SAK_{254} in beiden Brunnenwässern vergleichbar ist, was bedeutet, dass die in den Proben vorhandenen organischen Verbindungen ähnliche Absorptionseigenschaften aufweisen. Auch die Streuung der Datenpunkte um die Regressionslinie liegt in beiden Filtersäulen in einem ähnlichen Bereich.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

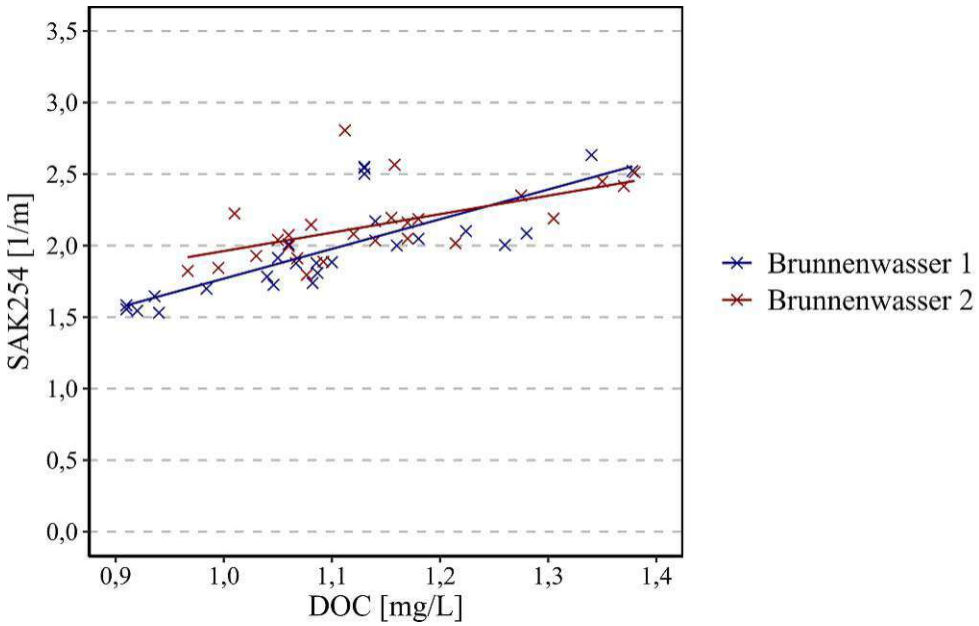


Abb. 5.36: Zusammenhang zwischen SAK254 und DOC in Brunnenwasser 1 und 2.

In den Abläufen der beiden Filtersäulen HCC1 und HXC1 wurden die SAK_{254}-Messungen mit den DOC-Konzentrationen ins Verhältnis gesetzt und dann in Abhängigkeit von den Bettvolumina visualisiert (siehe Grafik 5.37 und 5.38). Dieses Verhältnis durchläuft eine charakteristische Dynamik, die in beiden Filtersäulen über die Zeit ähnlich verläuft: Zu Beginn lässt sich eine lineare Zunahme der Werte für SAK_{254}/DOC erkennen, bis sich schließlich ab ca. 3.500 Bettvolumina ein Gleichgewichtszustand einstellt: Bei Filtersäule HCC1 entspricht dies einem Verhältnis von ca. 1,3. Jener für Filtersäule HXC1 liegt mit 1,1 etwas darunter. Die Zunahme des Verhältnisses bedeutet bei gleichbleibenden DOC-Konzentrationen im Ablauf einen rascheren Durchbruch von aromatischen bzw. ungesättigten Substanzen, welche als SAK_{254} erfasst werden können. In Phase II lässt sich deutlich ein erneuter Anstieg des SAK_{254}/DOC-Verhältnisses erkennen.

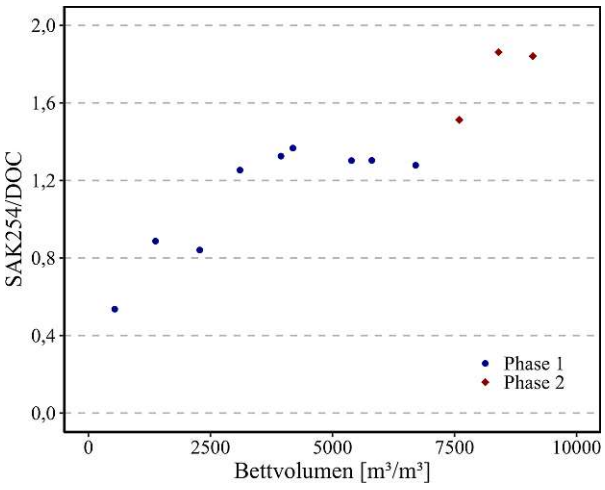


Abb. 5.37: Verhältnis von SAK254 zu DOC im Ablauf von HCC1 über die Bettvolumina.

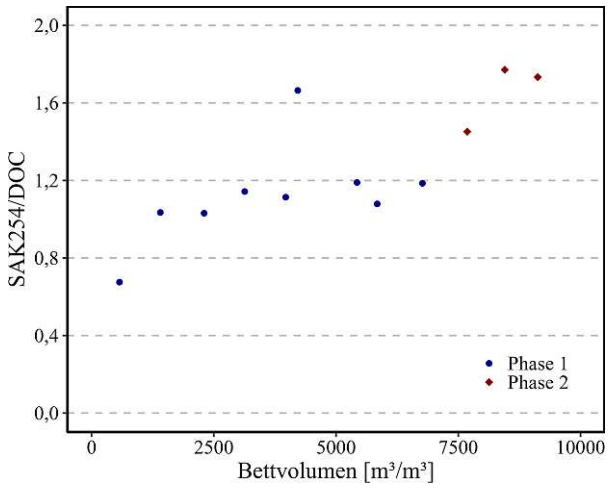


Abb. 5.38: Verhältnis von SAK254 zu DOC im Ablauf von HXC1 über die Bettvolumina.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Analog dazu zeigt Abbildung 5.39 das Verhältnis von SAK_{254} zu DOC in Abhängigkeit von den zugehörigen Bettvolumina für Brunnenwasser 1 während Phase I und Phase II. Hierbei ist wichtig zu betonen, dass die Werte auf der x-Achse keine tatsächlichen Bettvolumina darstellen, sondern vielmehr als zeitliche Zuordnung der Ergebnisse zu den Bettvolumina aus Phase I bzw. II zu verstehen sind. In Phase I (blau markierte Punkte) bleibt das SAK_{254}/DOC-Verhältnis relativ stabil und nimmt leicht ab, wobei es im Bereich von etwa 2,4 bis 3,2 liegt. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil aromatischer Verbindungen, der als Summenparameter SAK_{254} detektierbar ist, im Vergleich zum Gesamt-DOC während Phase I mit der Zeit tendenziell abnimmt. In Phase 2 (rot markierte Punkte) ist aufgrund der Beschickung mit dem Brunnenwasser mit einer höheren DOC-Konzentration infolge eines Hochwasserereignisses hingegen ein deutlicher Anstieg des Verhältnisses auf Werte über 3,6 zu beobachten.

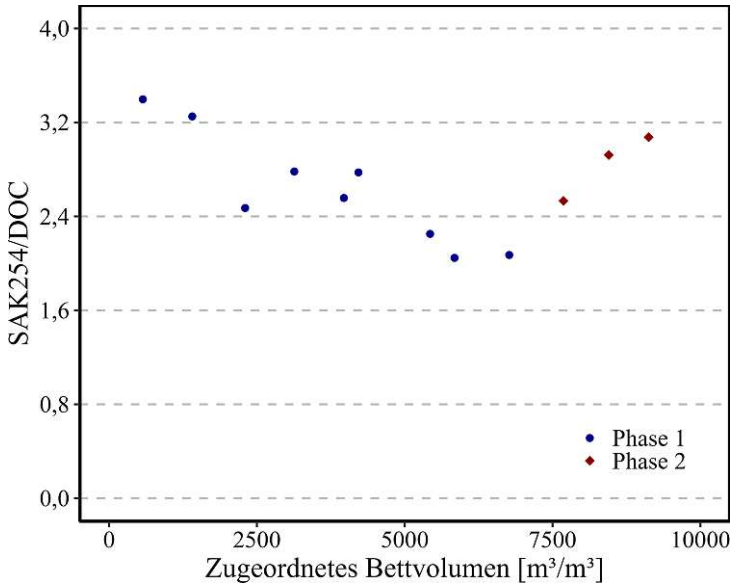


Abb. 5.39: Verhältnis von SAK254 zu DOC in Brunnenwasser 1 im zeitlichen Verlauf. Die x-Achse zeigt nicht die tatsächlichen Bettvolumina, sondern dient als zeitliche Zuordnung im Kontext des unbehandelten Zulaufs.

5.3.5 PFAS-Entfernung

Im Folgenden wird die Entfernung der analysierten PFAS-Einzelsubstanzen in % in Abhängigkeit von den Bettvolumina in m^3/m^3 dargestellt. Die Abbildungen der beiden Aktivkohle-Produkte wurden dabei zur besseren Vergleichbarkeit nebeneinander angeordnet. In den kommenden Abschnitten werden die verschiedenen PFAS-Verbindungen beschrieben, dabei erfolgt die Auflistung der Substanzen geordnet nach ihrer Kettenlänge, beginnend mit den kurzkettigen PFAS-Verbindungen bis hin zu den langkettigen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.5.1 TFA

Trifluoressigsäure (TFA) war mit zwei Kohlenstoffatomen der „kleinste“ Vertreter der PFAS, der im Zuge dieser Arbeit untersucht wurde. Die Abbildungen 5.40 und 5.41 zeigen die Entfernung der Substanz in Säule HCC2 bzw. HXC2. In beiden Fällen konnte kein Rückhalt von TFA beobachtet werden. Nur der erste Messwert der Filtersäule HXC2 suggeriert, dass zu Beginn ein partieller Rückhalt von TFA erzielt werden konnte. Der erste Messwert für die Filtersäule HCC2 fehlt, da das entnommene Probevolumen für eine Analyse nicht ausreichte.

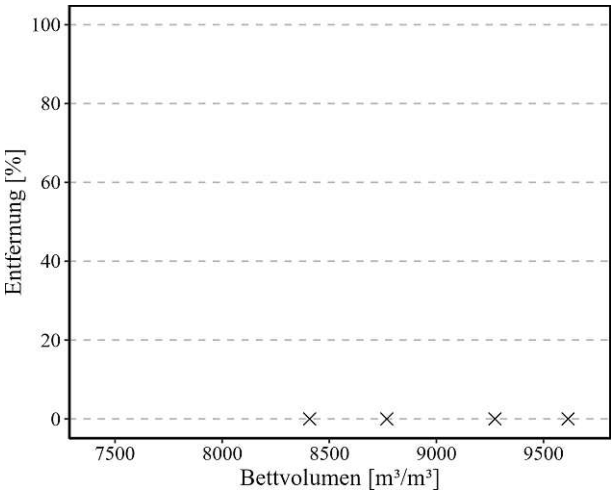


Abb. 5.40: Entfernung von TFA in Säule HCC2.

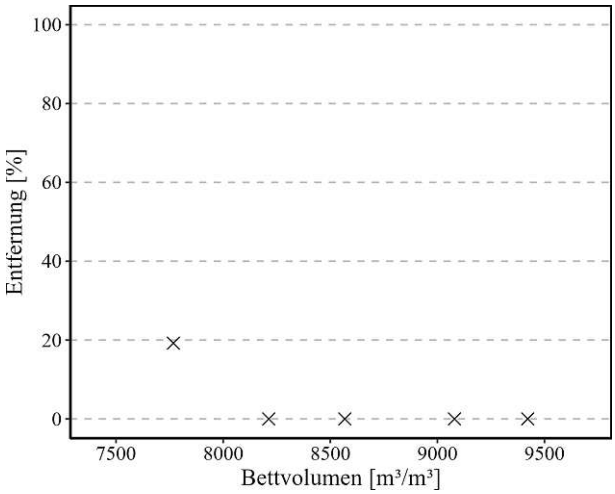


Abb. 5.41: Entfernung von TFA in Säule HXC2.

5.3.5.2 PFPeA

Perfluorpentansäure (PFPeA) ist ein Vertreter der perfluorierten Carbonsäuren. Mit fünf C-Atomen zählt es zu den kurzkettigen Vertretern. Abbildung 5.42 zeigt die Entfernung der Substanz in Säule HCC2, Abbildung 5.43 jene von HXC2. Beide Kurven zeigen zu Beginn eine hohe Adsorption von PFPeA, nach etwa 1.000 Bettvolumina kommt es zu einem Abfall der Entfernung. Bei der Säule mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ ist diese Reduktion stärker ausgeprägt.

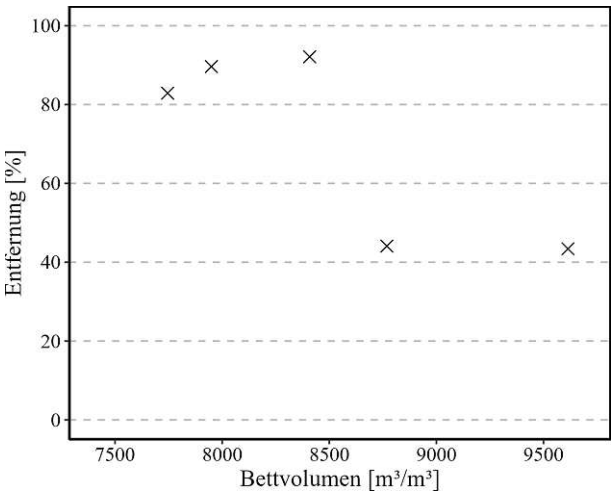


Abb. 5.42: Entfernung von PFPeA in Säule HCC2.

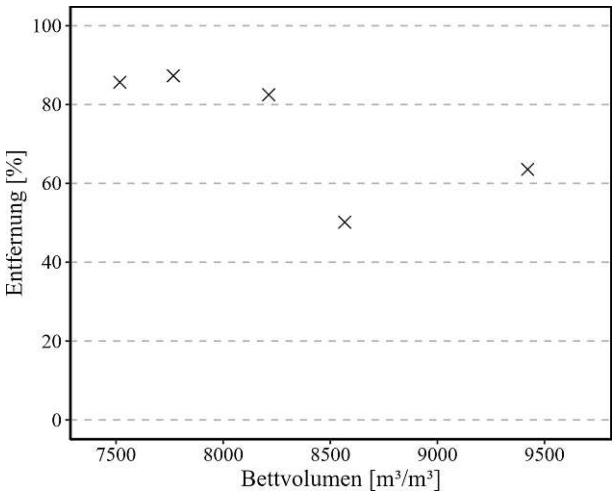


Abb. 5.43: Entfernung von PFPeA in Säule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.5.3 PFPeS

PFPeS, oder Perfluorpentansulfonsäure, besitzt ebenfalls fünf Kohlenstoffatome, wobei diese Substanz zu den perfluorierten Sulfonsäuren zählt. Der Rückhalt von PFPeS liegt in beiden Fällen auf einem hohen Niveau, mit einer mittleren Entfernung über 80%, auch nach Ende der zweiten Versuchsphase nach ungefähr 2.000 BV. Die beiden Abbildungen 5.44 und 5.45 zeigen dabei für beide Aktivkohle-Produkte einen ähnlichen Kurvenverlauf.

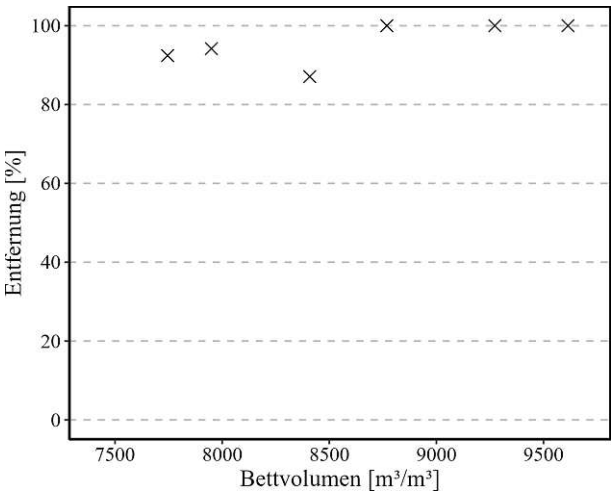


Abb. 5.44: Entfernung von PFPeS in Säule HCC2.

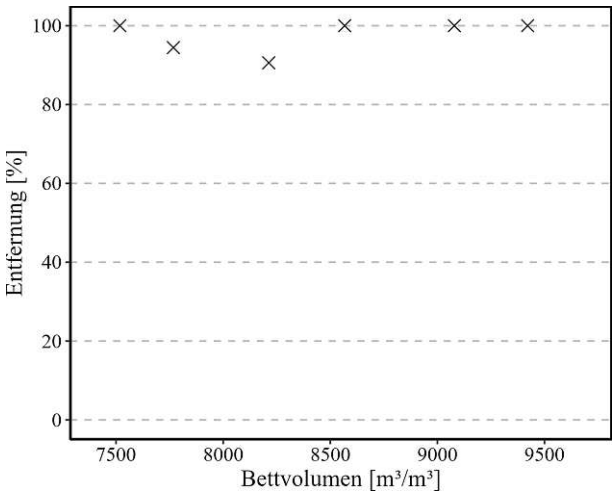


Abb. 5.45: Entfernung von PFPeS in Säule HXC2.

5.3.5.4 NaDONA

Das Natriumsalz der Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure (NaDONA) besitzt sieben C-Atome. Der Rückhalt dieser Substanz liegt zu Beginn des Versuchs bei über 80% und fällt anschließend ab. Die beiden Aktivkohle-Produkte weisen einen ähnlichen Kurvenverlauf auf (siehe Abbildung 5.46 und 5.47). Die ersten vier Messwerte weisen auf eine gute Entfernung der Substanz in beiden Filtersäulen hin. Danach ist in beiden Säulen ein zunehmender Durchbruch zu erkennen.

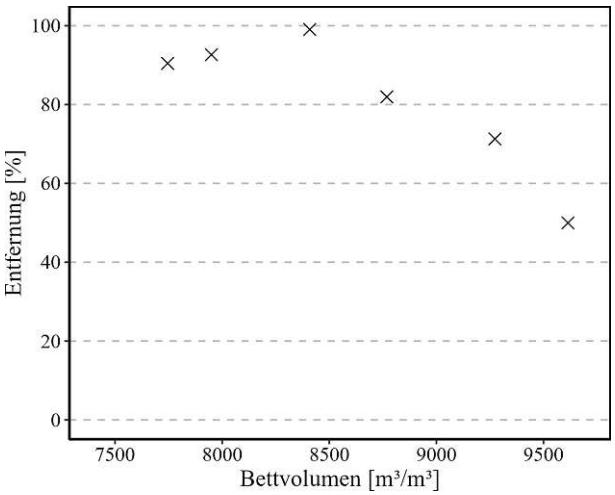


Abb. 5.46: Entfernung von NaDONA in Säule HCC2.

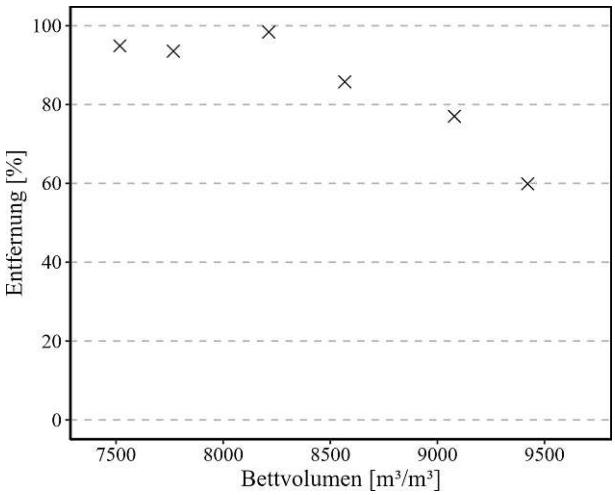


Abb. 5.47: Entfernung von NaDONA in Säule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

5.3.5.5 PFOA

Die Abbildungen 5.48 und 5.49 zeigen die Reduktion von Perfluoroctansäure (acht C-Atome) durch die Adsorption an den Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30 plus“ und „Hydraffin XC 30“. Die Entfernung beider Aktivkohlen liegt über die gesamte Versuchsphase hinweg konstant über 75%. Dabei zeigt die Filtersäule HXC2 durchgehend eine höhere Adsorptionseffizienz.

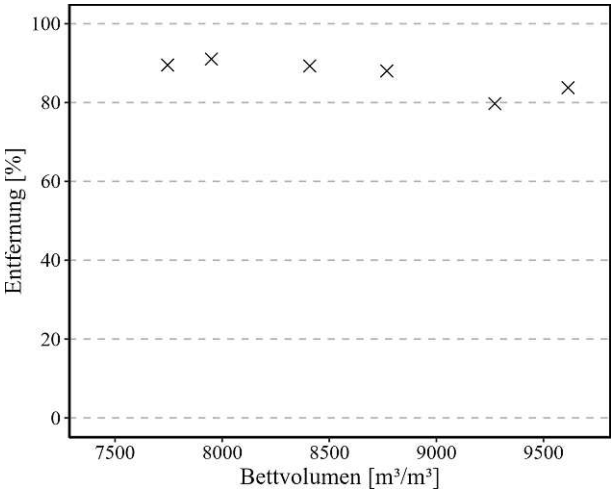


Abb. 5.48: Entfernung von PFOA in Säule HCC2.

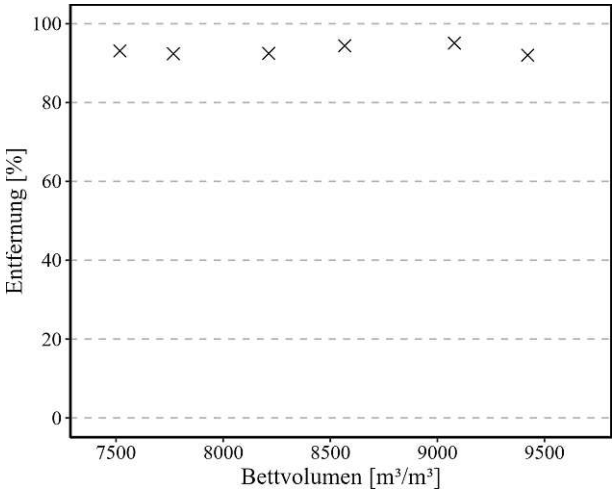


Abb. 5.49: Entfernung von PFOA in Säule HXC2.

5.3.5.6 PFOS

Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) besitzt acht Kohlenstoffatome und wurde in den Versuchen zu Beginn von beiden Filtersäulen gut entfernt, wobei der Rückhalt innerhalb der ersten 1.000 Bettvolumina über 90% betrug. In Säule HCC2 fiel die Entfernung aufgrund eines Ausreißers kurzzeitig auf knapp 60%, im Mittel stellt dies jedoch eine gute Eliminierung dar. Auch der letzte Messwert in Säule HCC2 zeigt wieder eine Entfernung von über 80%. In der Säule HXC2 lag der Rückhalt von PFOS durchgehend bei über 80% (siehe Grafik 5.50 und 5.51).

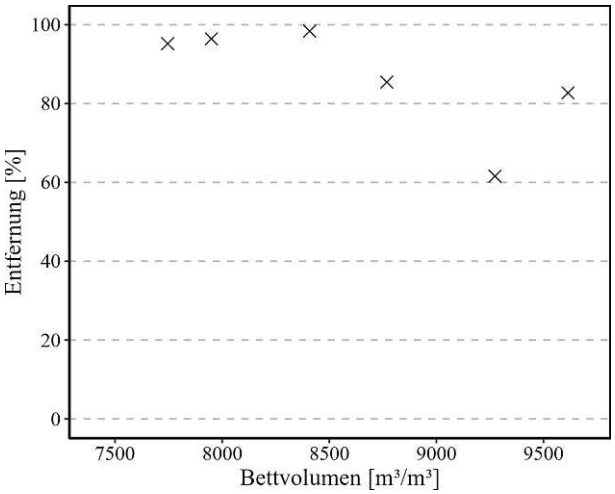


Abb. 5.50: Entfernung von PFOS in Säule HCC2.

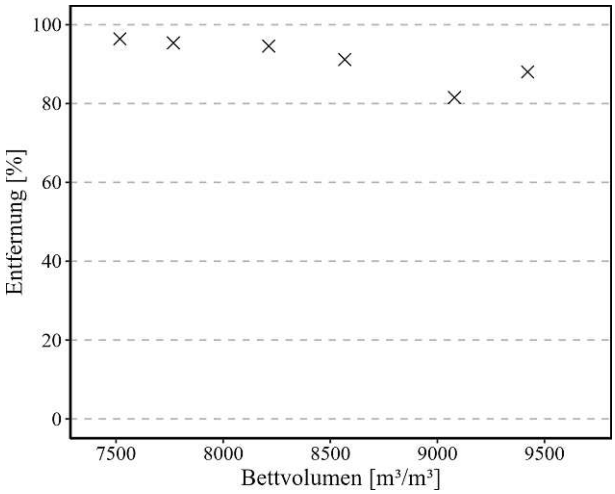


Abb. 5.51: Entfernung von PFOS in Säule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.5.7 PFOSA

Der Rückhalt der Substanz Perfluoroctansulfonamid (PFOSA) wurden in Abbildung 5.52 und 5.53 dargestellt. Die Kettenlänge von PFOSA beträgt acht C-Atome. Der Rückhalt beider Aktivkohlen ist ähnlich, wobei stets eine Entfernung über 80% festgestellt werden konnte.

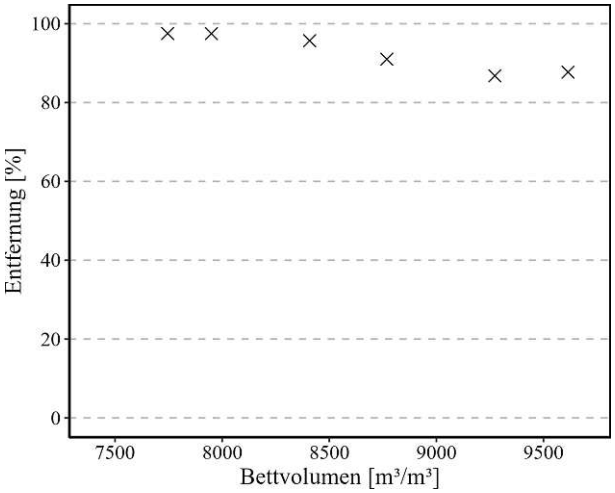


Abb. 5.52: Entfernung von PFOSA in Filtersäule HCC2.

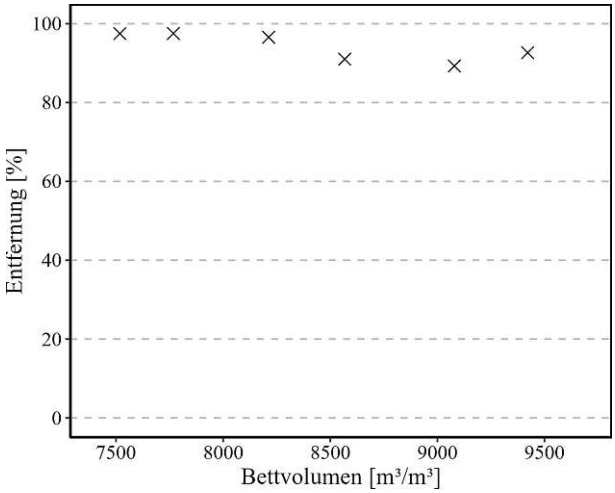


Abb. 5.53: Entfernung von PFOSA in Filtersäule HXC2.

5.3.5.8 6:2 FTS

Im Falle der 6:2-Fluortelomersulfonsäure zeigt die Kurve der Entfernung über die Bettvolumina einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Aktivkohle-Produkten. Während die Aktivkohle „Hydraffin XC 30“ in Säule HXC2 über den gesamten Zeitraum einen hohen Rückhalt von über 90% erzielte, konnte bei der Säule HCC2 mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ bereits nach 1.000 Bettvolumina ein deutlicher Rückgang der Adsorption beobachtet werden. Ab 1.000 Bettvolumina reduzierte sich die Entfernung in HCC2, wobei der letzte Messwert noch eine Entfernung von rund 70% zeigt (siehe Abbildungen 5.54 und 5.55).

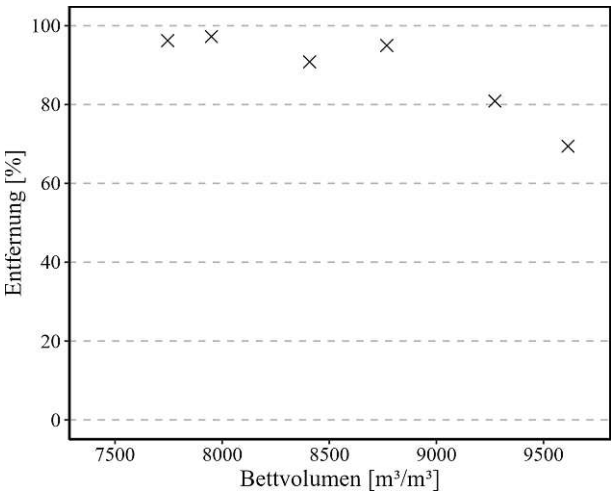


Abb. 5.54: Entfernung von 6:2-FTS in Filtersäule HCC2.

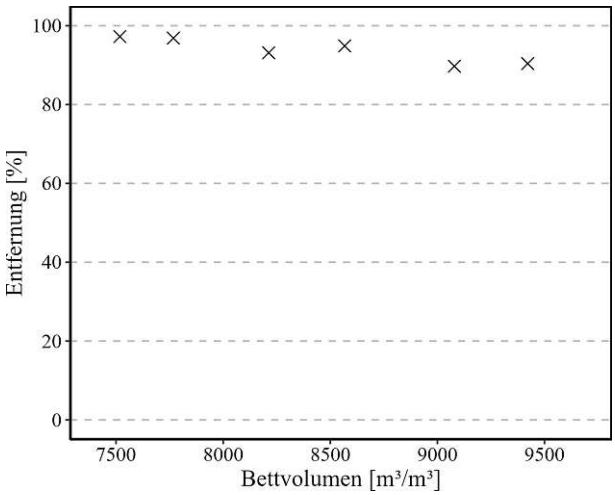


Abb. 5.55: Entfernung von 6:2-FTS in Filtersäule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.5.9 9Cl-PF3ONS

9Cl-PF3ONS (acht C-Atome) wurde von beiden Aktivkohlen im betrachteten Zeitraum effektiv zurückgehalten. Abbildung 5.56 und 5.57 zeigen stets Entfernungen über 95%. Signifikante Unterschiede in der Entfernungsleistung zwischen den beiden Aktivkohlen lassen sich aus den beiden Abbildungen nicht ableiten.

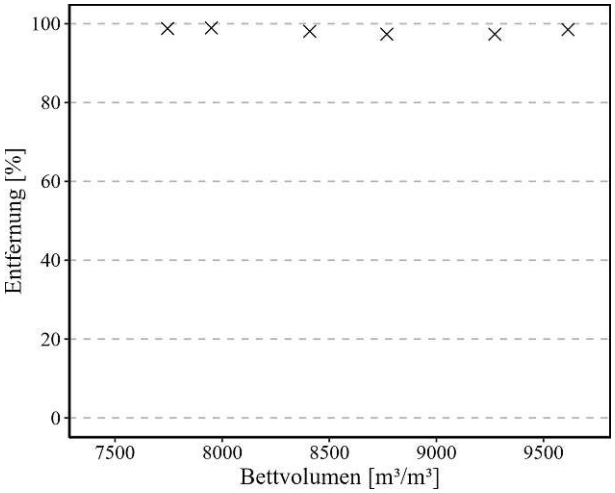


Abb. 5.56: Entfernung von 9Cl-PF3ONS in Säule HCC2.

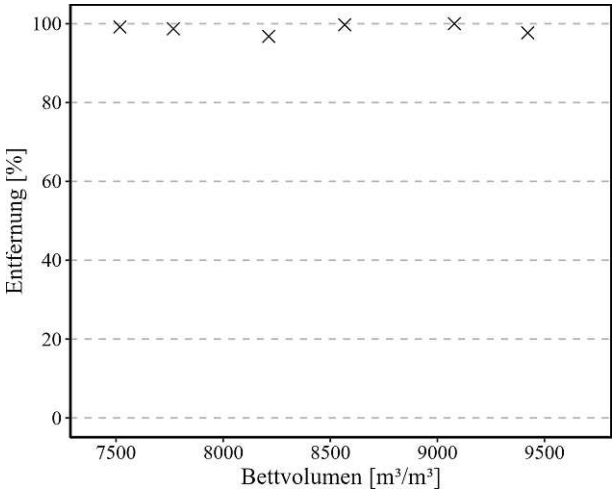


Abb. 5.57: Entfernung von 9Cl-PF3ONS in Säule HXC2.

5.3.5.10 PFDS

In Bezug auf die Substanz Perfluordecansulfonsäure (zehn C-Atome) erzielte das Aktivkohleprodukt „Hydraffin CC 8x30 plus“ einen höheren Rückhalt verglichen mit „Hydraffin XC 30“. Ein zunehmender Durchbruch in Form einer Durchbruchskurve (wie bei NaDONA) lässt sich in beiden Fällen nicht feststellen (siehe Abbildung 5.58 und 5.59). Im Mittel liegt der Rückhalt von PFDS auch in der Filtersäule HXC2 bei über 80%, was auf eine gute Entfernung hinweist.

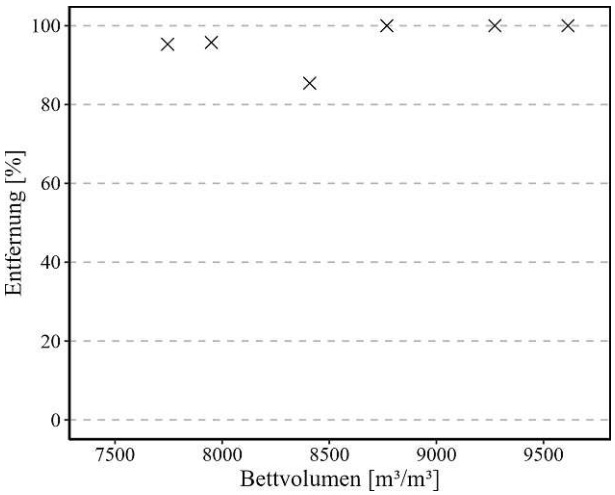


Abb. 5.58: Entfernung von PFDS in Säule HCC2.

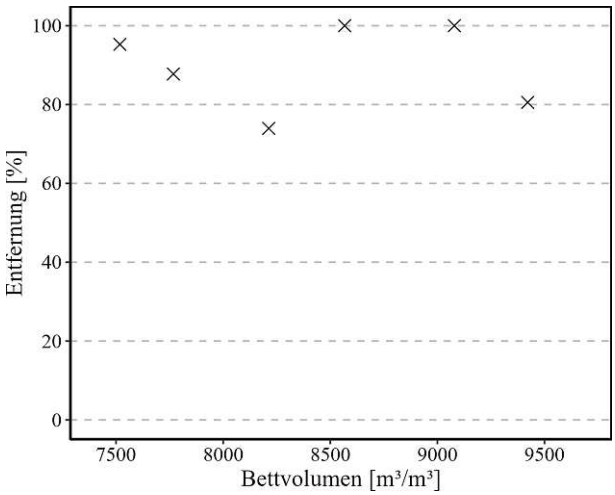


Abb. 5.59: Entfernung von PFDS in Säule HXC2.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.5.11 PFDoDA

Perfluordodecansäure, als Vertreter mit der längsten Kettenlänge mit zwölf Kohlenstoffatomen, zeigte in den Versuchen stark schwankende Werte für die Entfernung in beiden Filtersäulen, die keinem eindeutigen Trend unterliegen: Für PFDoDA kann weder ein konstanter Rückhalt festgestellt, noch der Verlauf einer Durchbruchskurve abgeschätzt werden. Während der Rückhalt insgesamt ähnliche Werte für beide Filtersäulen aufweist, lässt sich in diesem Fall kein klarer Vergleich zwischen den Aktivkohle-Produkten ableiten. Das stark schwankende Verhalten der Datenpunkte, welches bei beiden Säulen auftritt, könnte auf Fehler in der Beprobung bzw. auf sonstige methodische Einschränkungen hindeuten. Besonders der jeweils erste Messwert war auffallend niedrig, mit 23,2% für Säule HCC2 (Abbildung 5.60) und keiner Entfernung für Filtersäule HXC2 (Abbildung 5.61).

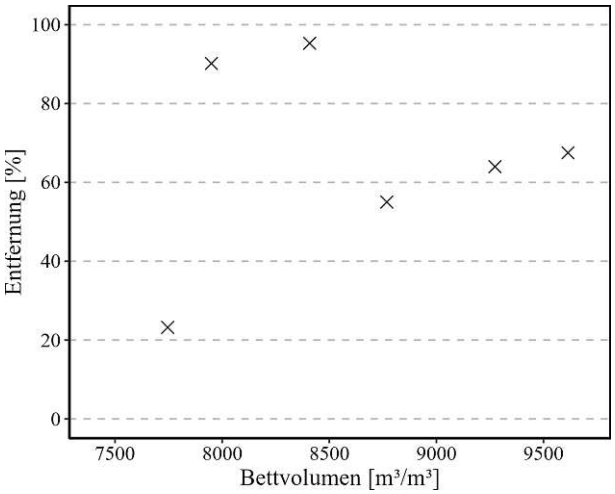


Abb. 5.60: Entfernung von PFDoDA in Filtersäule HCC2.

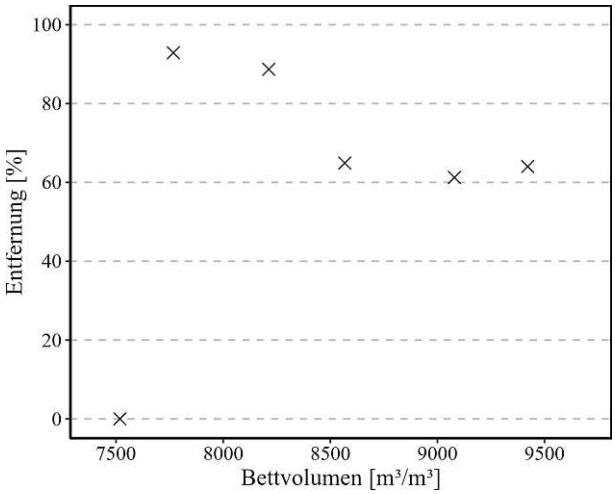


Abb. 5.61: Entfernung von PFDoDA in Filtersäule HXC2.

Die Abbildungen 5.62, 5.64, 5.63 und 5.65 geben einen Überblick über die Abhängigkeit der Entfernung der PFAS-Substanzen, die dem Zulauf durch das Spiking zugegeben wurden, von der Säuregruppe. Eine Differenzierung wurde zum einen zwischen den beiden Filtersäulen HCC2 und HXC2 getroffen, zum anderen zwischen den Perfluorcarbonsäuren und den Perfluorsulfonsäuren. Bekannte Vertreter der PFAS fallen in eine dieser beiden Gruppen, einschließlich aller Substanzen, die im Rahmen der Versuche zugegeben wurden. Die Sulfonsäuren, die in dieser Versuchsphase zudosiert wurden, bilden nur einen Bereich zwischen fünf bis zehn C-Atomen ab, während die dotierten Carbonsäuren eine Kettenlänge von zwei bis zwölf Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Abbildungen zeigen, dass zwischen sieben und zehn Kohlenstoffatomen allgemein eine hohe Entfernung erwartet werden kann. Niedrige Werte finden sich für kurzkettige Vertreter (TFA, PFPeA) und besonders langkettige Vertreter (PFDoDA). Perfluorsulfonsäuren wurden allgemein besser aus der Wassermatrix abgeschieden: Ein Vergleich von PFPeA und PFPeS (beide fünf Kohlenstoffatome) legt nahe, dass Sulfonsäuren besser adsorbiert werden. Die Entfernung der Vertreter der Perfluorsulfonsäuren lag durchwegs über 80%, mit Ausnahme von einzelnen Ausreißern bei beiden Filtersäulen. Bei den Carbonsäuren konnte in beiden Filtersäulen im selben Bereich zwischen fünf und zehn C-Atomen nur für PFOA eine gute Adsorption mit Werten über 80% Entfernung festgestellt werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

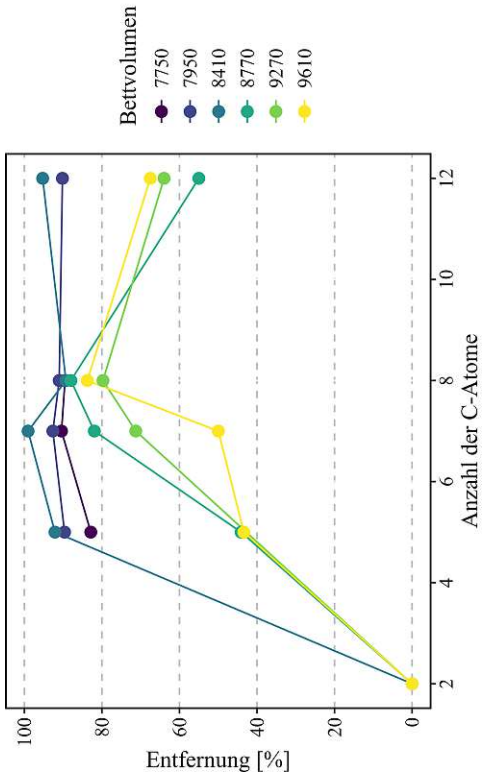


Abb. 5.62: Entfernung von Carbonsäuren in Säule HCC2 bei unterschiedlichen BV.

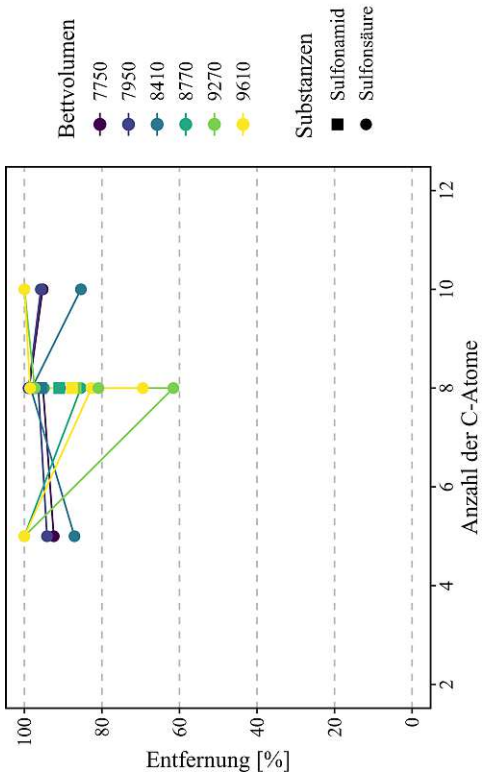


Abb. 5.63: Entfernung von Sulfonsäuren in Säule HCC2 bei unterschiedlichen BV.

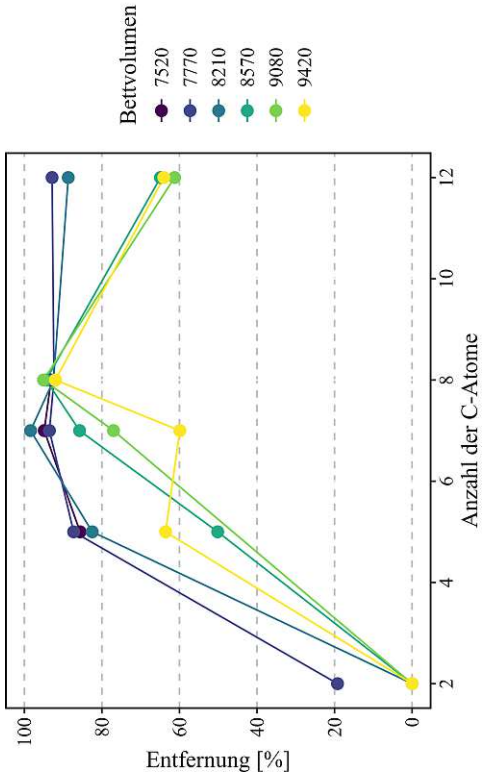


Abb. 5.64: Entfernung von Carbonsäuren in Säule HXC2 bei unterschiedlichen BV.

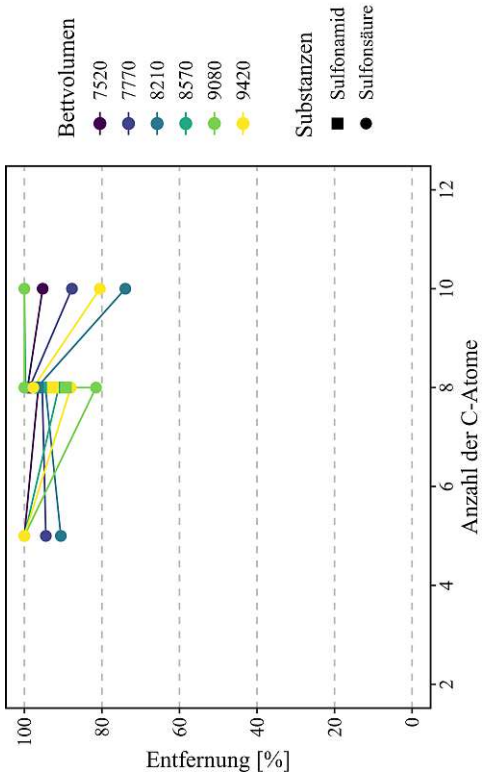


Abb. 5.65: Entfernung von Sulfonsäuren in Säule HXC2 bei unterschiedlichen BV.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.3.6 PFAS-Bilanzierung

In einem abschließenden Schritt wurde basierend auf den PFAS-Konzentrationen eine Bilanzierung für Phase I und II erstellt, um quantitative Aussagen darüber zu ermöglichen, wie viele Bettvolumina im Regelbetrieb möglich wären, um eine hinreichende Entfernung der PFAS zu gewährleisten. Die Bilanzierung wurde auf jene Substanzen beschränkt, die den folgenden Kriterien entsprachen:

- **Konzentration über 0 ng/L im Zulauf:** Nur Substanzen mit einer nachweisbaren Konzentration im nicht-dotierten Zulauf wurden berücksichtigt.
- **Hohe Entfernung in Phase II:** Substanzen mit einer mittleren Entfernung von mehr als 80% in Phase II wurden für die Bilanzierung herangezogen.
- **Keine methodischen Einschränkungen:** Substanzen, bei denen durch methodische Unsicherheiten keine zuverlässige Bilanzierung möglich war, wurden ausgeschlossen.

Es war eine Konzentration von über 0 ng/L im Zulauf ohne PFAS-Spiking erforderlich, um überhaupt eine Bilanzierung in Phase I durchführen zu können, die später mit den Beladungen in Phase II verglichen werden konnte. Substanzen wie PFPeS, die im Zulauf ohne PFAS-Dotierung nicht nachgewiesen werden konnten, wurden daher nicht in die Bilanzierung miteinbezogen, da ein Vergleich zwischen Phase I und Phase II in diesen Fällen nicht möglich gewesen wäre. Weiters mussten die Substanzen in Phase II eine hinreichend hohe Entfernung aufweisen, was bedeutet, dass im Mittel über knapp 2.000 Bettvolumina in Phase II eine Entfernung von über 80% erreicht wurde. Hierbei war vor allem ausschlaggebend, dass die Entfernung zu Beginn von Phase II auf einem hohen Niveau lag. Ein Abfall gegen Ende der Bettvolumina wurde toleriert. Bei TFA beispielsweise zeigte sich in Phase II kein Rückhalt der Substanz, was die Annahme ausschließt, dass in Phase I ein Rückhalt bei niedrigeren Konzentrationen im nicht-dotierten Brunnenwasser erfolgte. Drittens wurden Substanzen ausgeschlossen, bei denen durch methodische Einschränkungen keine verlässlichen Ergebnisse erwartet wurden. Bei PFDoDA etwa sind derartige analytische Probleme bekannt, sodass die widersprüchlichen Ergebnisse aus Phase II durch eine Anreicherung an der Phasengrenze zwischen Wasser und Luft oder eine Mizellenbildung erklärt werden können.

Für die Bilanzierung wurde ein Mittelwert der Konzentrationen im Brunnenwasser 1 in ng/L ermittelt und mit dem Zulauf in L multipliziert, um eine Gesamtfracht (in ng) zu errechnen. Dieser Wert wurde anschließend durch die Menge an Aktivkohle in g dividiert. Daraus ergab sich die theoretische Beladung der Filtersäulen während Phase I, bevor das Spiking mit PFAS gestartet wurde. Die Werte sind als theoretisch zu betrachten, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Substanzen in den nicht-dotierten Zuläufen bei niedrigeren Konzentrationen vollständig zurückgehalten wurden. Während des Messzeitraums konnten nur acht der elf PFAS-Vertreter im Zulauf nachgewiesen werden. Diese waren TFA, PFPeA, NaDONA, PFOA, PFOS, PFOSA, PFDS und PFDoDA. Die Substanzen PFPeS und 9Cl-PF3ONS wurden in keiner der fünf Zulaufproben gemessen, 6:2-FTS konnte nur in einer von fünf Proben oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden. Die höchste mittlere Konzentration aller Substanzen, die bei der Bilanzierung berücksichtigt wurden, wurde für NaDONA mit 4,63 ng/L im Zulauf gemessen. Basierend auf der PFAS-Entfernung in Phase II wurde eine Schätzung vorgenommen, ob die Substanzen auch in Phase I hinreichend adsorbiert wurden. Für Stoffe, die in Phase II eine durchschnittliche Entfernung von über 80% erreichten, wurde angenommen, dass diese auch in Phase I größtenteils adsorbiert wurden. Tabelle 5.3 zeigt die theoretische Beladung der Filtersäulen HCC2 und HXC2 in ng/g Aktivkohle während Phase I und die Konzentrationen der ausgewählten PFAS

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

im Zulauf ohne Dotierung. Für die Mittelbildung wurden fünf Messwerte herangezogen, die in Phase II im Zulauf als Referenzmessungen bestimmt wurden. Die Zielsubstanzen, die aufgrund der aufgestellten Kriterien für eine Bilanzierung herangezogen wurden, sind NaDONA, PFOA, PFOS, PFOSA und PFDS. Die höchste Beladung ergibt sich für NaDONA aufgrund der hohen Konzentration im Zulauf. Allgemein weist die Filtersäule HCC2 höhere Beladungen auf.

Tab. 5.3: Beladung der Säulen HCC2 und HXC2 mit PFAS aus dem nicht-dotierten Zulauf (Phase I).

Substanz	**Mittlere Zulauf-Konzentration** (MW ± SD, n = 5) [ng/L]	**Beladung HCC2 (Phase I)** [ng/g]	**Beladung HXC2 (Phase I)** [ng/g]
NaDONA	4,63 ± 0,71	73,76	73,08
PFOA	0,98 ± 1,47	15,54	15,39
PFOS	1,76 ± 1,04	27,98	27,72
PFOSA	0,36 ± 0,40	5,67	5,61
PFDS	0,98 ± 0,98	15,61	15,47

Die Beladungen in Phase II wurden aus der Differenz zwischen den Konzentrationen im dotierten Zulauf und den Konzentrationen im Filterablauf bestimmt. Trotz des kürzeren Betriebs der Filtersäulen über 2.000 Bettvolumina hinweg – in Phase I waren es 7.500 Bettvolumina – konnten durch das Spiking höhere Beladungen erreicht werden als in der ersten Versuchsphase. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über die Beladungen der ausgewählten Substanzen in Phase II. Aufgrund einer höheren mittleren Entfernung der Substanzen in Filtersäule HXC2 liegen auch die Beladungen in dieser Filtersäule höher, mit Ausnahme von PFDS.

Tab. 5.4: Beladung der Säulen HCC2 und HXC2 mit PFAS aus dem dotierten Zulauf (Phase II).

Substanz	**Beladung HCC2 (Phase II)** [ng/g]	**Beladung HXC2 (Phase II)** [ng/g]
NaDONA	233,86	252,76
PFOA	161,07	176,62
PFOS	145,76	156,76
PFOSA	50,80	53,56
PFDS	52,88	51,81

Abschließend wurde eine Gesamtanzahl an Bettvolumina berechnet, die sich aufgrund der kumulierten Beladung in Phase I und II ergeben, wenn ein Betrieb mit den errechneten mittleren Konzentrationen im Zulauf angenommen wird. Die Beladung aus Phase II wurde unter Berücksichtigung der Konzentrationen im Zulauf ohne Spiking auf die Bedingungen in Phase I rückgerechnet. Anschließend wurden die Bettvolumina beider Phasen summiert. Tabelle 5.5 zeigt die extrapolierten Bettvolumina, bis zu denen eine Entfernung von 80% zu erwarten ist, unter Annahme eines Betriebs der Filtersäulen ohne Dotierung und bei gleichbleibenden mittleren Konzentrationen der PFAS-Vertreter. Außerdem wurde angeführt, ob der Rückhalt der Substanz in Phase II stets oder nur im Mittel über 80% lag. Ein Abfall der Entfernungsleistung über die

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Bettvolumina konnte unter allen PFAS-Vertretern, für die eine Bilanzierung durchgeführt wurde, nur für NaDONA in beiden Filtersäulen beobachtet werden. Die restlichen Substanzen zeigten bis auf einzelne Ausreißer durchwegs hohe Entfernungen über 80%. Bei der Säule HCC2 trat bei PFOS ein Wert unter 80% auf, bei Säule HXC2 gab es einen Ausreißer bei PFDS.

Tab. 5.5: Extrapolierte Bettvolumina für beide Filtersäulen in Phase I und II.

Substanz	Entfernung stets > 80% in HCC2	Extrapolierte BV HCC2 [m^3/m^3]	Entfernung stets > 80% in HXC2	Extrapolierte BV HXC2 [m^3/m^3]
NaDONA	Nein	31.890	Nein	33.300
PFOA	Ja	86.920	Ja	92.760
PFOS	Nein	47.490	Ja	49.610
PFOSA	Ja	76.190	Ja	78.420
PFDS	Ja	33.550	Nein	32.490

In Abbildung 5.66 sind die extrapolierten Bettvolumina, bis zu denen ein 80%-iger Rückhalt erwartet werden kann, in Abhängigkeit von der Anzahl an Kohlenstoffatomen abgebildet. Die graue Fläche markiert jenen Bereich, welcher alle berechneten Werte umfasst. Es lässt sich erkennen, dass sich die höchste Anzahl an Bettvolumina für Substanzen mit acht C-Atomen ergeben. Für Substanzen mit einer niedrigeren bzw. höheren Kettenlänge nimmt die Anzahl an Bettvolumina ab.

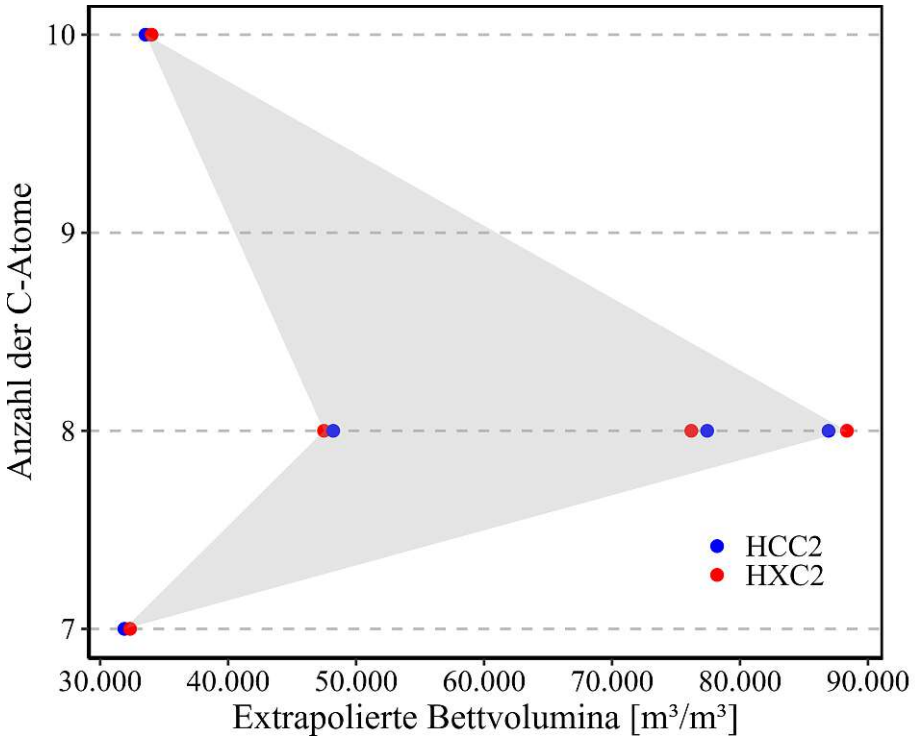


Abb. 5.66: Extrapolierte Bettvolumina bei einem Betrieb ohne PFAS-Spiking in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Substanz.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

5.4 Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie

In diesem Abschnitt folgt die graphische Interpretation der „Excitation-Emission-Matrices“, die sowohl in Phase I als auch Phase II der Kleinfiltersäulenversuche erstellt wurden. Die einzelnen Grafiken wurden aufgrund der großen Anzahl an dieser Stelle nicht angeführt und finden sich in Anhang B. Die EEM der ersten Phase der Filtersäulenversuche sind in Abbildung B.3 und B.4 abgebildet, die Ergebnisse der zweiten Versuchsphase in Abbildung B.5 dargestellt.

5.4.1 Analyse der Zuläufe

Die grafische Auswertung der Zuläufe ergab über den gesamten Zeitraum, in dem Fluoreszenzaufnahmen durchgeführt wurden, ein konsistentes Bild (siehe Grafik B.2). Die dargestellten EEM stammen dabei von den Referenzmessungen der beiden Brunnenwässer in Phase I und – ohne PFAS-Dotierung – in Phase II. Über das gesamte Spektrum der Anregungswellenlängen konnte unter 350 nm keine nennenswerte Emission gemessen werden, was in beiden Uferfiltraten auf ein Fehlen von Aminosäuren (speziell Tyrosin und Tryptophan) und Protein-ähnlichen Substanzen schließen lässt. In allen EEM der Zuläufe zeichnen sich hingegen zwei Peaks ab, die zum einen in einem Bereich der Fulvosäuren, zum anderen im Bereich der Huminsäuren höhere Intensitäten aufweisen. Konkret liegen die Spitzen dieser Erhebungen bei ungefähr 430 nm Emissionswellenlänge und 230 nm Anregungswellenlänge bzw. bei 430 nm Emissionswellenlänge und 330 nm Anregungswellenlänge. Dieser Zusammenhang kann hierbei in gleicher Weise in Brunnenwasser 1 und 2 festgestellt werden. Generell zeigen neben den DOC-Konzentrationen der beiden Brunnenwässer auch die höheren Intensitäten in den Fluoreszenzaufnahmen, dass der Anteil von Fulvo- und Huminsäuren in Brunnenwasser 2 höher ist.

5.4.2 Analyse der Abläufe

In diesem Abschnitt wird auf die Ergebnisse aus den EEM der Filtersäulenabläufe eingegangen. Im Allgemeinen lassen sich die Unterschiede zwischen den vier Filtersäulen, die anhand einer graphischen Bewertung der Fluoreszenzaufnahmen festgestellt werden können, als gering einstufen. Der verfrühte Durchbruch von Fulvo- bzw. Huminsäuren in Filtersäule HCC2 konnte sowohl in den DOC-Durchbruchskurven im Ablauf als auch in den EEM nachgewiesen werden (vgl. Abbildungen B.3 und B.4). Die Verringerung der beiden Peaks in den Wellenlängenbereichen der Fulvo- und Huminsäuren zeigt, dass beide Substanzgruppen aus den Uferfiltraten abgeschieden werden konnten. Eine Tendenz, welche der beiden Substanzgruppen eine stärkere Neigung zur Adsorption an Aktivkohlen aufweist, lässt sich aus der graphischen Interpretation der EEM nicht ableiten. Bis zum Ende der ersten Phase der Filtersäulenversuche kann eine Adsorption und damit Entfernung von organischen Substanzen beobachtet werden.

Grafik B.5 zeigt die einzelnen Fluoreszenzmessungen in der zweiten Phase der Filtersäulenversuche. Hierbei wurden neben der Blindprobe, den beiden Uferfiltraten und den vier Filtersäulenabläufen auch die mit PFAS dotierte Zulaufprobe analysiert. Aufgrund der Dotierung mit PFAS kam es zu einer deutlichen Veränderung des Fingerprints der Zulaufprobe. Konkret konnten im Bereich 225 nm Anregungswellenlänge und 330 nm Emissionswellenlänge bzw. auch bei 275 nm Anregung und 300 nm emittierter Wellenlänge Erhebungen festgestellt werden, die im Zulauf ohne Spiking nicht in dieser Ausprägung gemessen wurden. Um den Einfluss der Dotierung mit den elf PFAS-Vertretern auf die EEM des Zulaufs zu überprüfen, wurde der Standard einer PFAS-Substanz (PFOA) genommen und analysiert. Abbildung B.1 zeigt die Fluoreszenzaufnahmen des Standards, welcher unverdünnt für die Erstellung des dotierten Zulaufs herangezogen wurde. PFOA zeigte bei einer Konzentration von 100 µg/L zwar fluoreszierende Eigenschaften

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

im Bereich von 225 nm Anregungs- und 330 nm Emissionswellenlänge, bei den Konzentrationen, die im dotierten Zulauf gemessen wurden, kann aber nicht davon ausgegangen werden, dass die PFAS einen Einfluss auf die EEM besitzen: Die Verdünnung des PFOA-Standards auf 1 µg/L liegt immer noch deutlich höher als die Zielkonzentration im Zulauf nach Spiking von 50 ng/L (gerechnet auf 10 L Zulauf). Die drei EEM des verdünnten PFOA-Standards unterschieden sich nicht mehr signifikant von der Fluoreszenzaufnahme der Blindprobe mit deionisiertem Wasser. Die Ablaufkonzentrationen der Säulen HCC2 und HXC2 können daher nur bedingt mit den EEM aus Phase I verglichen werden. Die Aufnahmen der Filtersäulen HCC1 und HXC1, welche im Zuge dieser Versuchsphase mit Uferfiltrat bei Hochwasserabfluss beschickt wurden, zeigen, dass durch Adsorption an den Aktivkohlen der Großteil der gelösten organischen Substanzen adsorbiert werden konnte. Die Säule HCC1 zeigt hierbei höhere Intensitäten im Bereich der Fulvo- und Huminsäuren. Die achte Messung der „Excitation Emission Matrix“ der unterschiedlichen Proben zeigte Ähnlichkeiten zur vorausgegangenen Messung. Ein zunehmender Durchbruch von organischen Stoffen konnte nicht festgestellt werden.

5.4.3 Detektion von PFAS mittels Fluoreszenzspektroskopie

Die EEM-Aufnahmen des PFAS-Standards zeigen, dass sich die Fluoreszenzspektroskopie nicht für eine Detektion von PFAS eignet. Die Konzentrationen sind im Zulauf weder mit noch ohne Dotierung hoch genug, um mittels Fluoreszenzaufnahmen sichtbar gemacht werden zu können. Auch die kumulierte Menge aller PFAS (ausgenommen TFA) im Zulauf nach dem Spiking liegt weit unter der Konzentration des PFOA-Standards von 1 µg/L. Ein Durchbruch von PFAS lässt sich durch einen Vergleich der EEM des dotierten Zulaufs und der Filtersäulenabläufe somit nicht ableiten. TFA muss in Hinblick auf die Konzentrationen separat betrachtet werden, da im Zulauf ohne Spiking bereits eine Konzentration von 0,86 µg/L vorlag. Nach der Dotierung betrug die TFA-Konzentration in Brunnenwasser 1 über 2 µg/L. Aufgrund dieser vergleichsweise hohen Ausgangs- und Endkonzentrationen kann TFA nicht mit den anderen PFAS verglichen werden. Für den TFA-Standard, der für das Spiking in Phase II herangezogen wurde, wurden im Zuge dieser Arbeit keine EEM in unterschiedlichen Konzentrationen erstellt.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

6 Diskussion

Im Folgenden wird eine Interpretation der im Ergebnisteil dargestellten Daten im Kontext der Forschungsfragen und Hypothesen durchgeführt. Dabei werden die spezifischen Unterschiede zwischen den untersuchten Aktivkohle-Produkten und deren jeweilige Effizienz bei der Adsorption von PFAS und organischen Stoffen im Uferfiltrat beleuchtet. Zusätzlich wird der Einfluss externer Faktoren auf die Adsorptionsleistung kritisch diskutiert. Der Aufbau orientiert sich hierbei an der Reihenfolge der Hypothesen aus dem Kapitel »Zielsetzung & Forschungsfragen«.

6.1 Adsorptionskapazität und -kinetik von Methylenblau (Forschungsfrage 1)

Die Schüttelversuche mit Methylenblau dienten der Bestimmung der Adsorptionskinetik sowie der Kapazität und somit dem Vergleich der granulierten Aktivkohlen (GAK) und Pulveraktivkohlen (PAK). Die Ergebnisse bestätigen die Hypothese, dass granulierte Aktivkohlen aufgrund der höheren Partikelgrößen eine geringere Adsorptionskapazität und eine langsamere Kinetik im Vergleich zu Pulveraktivkohlen aufweisen. Diese Unterschiede sind im Wesentlichen auf die spezifische Oberfläche und die Diffusionspfade zurückzuführen: Die größeren Partikel von granulierten Aktivkohlen führen zu verlängerten Diffusionswegen, was die Adsorptionskinetik verlangsamt. Konkret zeigen die Isothermen in Kapitel 5.1.1, dass die Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ eine etwa zehnmal höhere Beladung mit Methylenblau im Vergleich zu den granulierten Produkten erreichte. Die Unterschiede in der Beladung können nicht ausschließlich auf eine geringere spezifische Oberfläche der granulierten Aktivkohlen zurückgeführt werden. In Tabelle 4.1 sind die inneren Oberflächen der untersuchten Produkte ersichtlich: Die GAK „Epibon A 8x30“ liegt mit einer BET-Oberfläche von etwa 1.250 m^2/g fast auf dem Wert der Pulveraktivkohle „Carbopal AP“ (mit einer BET-Oberfläche von 1.300 m^2/g laut Hersteller). Die Abweichungen der spezifischen Oberflächen liefern daher keine alleinige Erklärung für die großen Unterschiede in der Beladung. Entscheidend für die hohe Beladung der Pulveraktivkohle (PAK) sind vielmehr die kleineren Korngrößen, welche die Diffusion der Moleküle zu den aktiven Zentren erleichtern und das Adsorptionsgleichgewicht schneller herstellen als bei der granulierten Aktivkohle (GAK), bei der die Moleküle mehr Zeit für die Diffusion in die Porenstruktur benötigen. Außerdem verändern die Verfahrensschritte zur Herstellung der Pulveraktivkohle maßgeblich die Porenverteilung. In Abbildung 4.1 wurde die Porengrößenverteilung zweier granulierter Aktivkohle-Produkte dargestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass es auch erhebliche Unterschiede zwischen der Pulveraktivkohle und den granulierten Aktivkohlen in Bezug auf die Anteile unterschiedlicher Poren gibt. Diese Unterschiede beeinflussen die Wirksamkeit der Aktivkohlen bei der Entfernung verschiedener Substanzen – wie etwa Methylenblau – und führen je nach Produkt zu unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften. Aufgrund der unterschiedlichen Korngröße und spezifischen Struktur der PAK ergeben sich neben Variationen in der Adsorptionskinetik und der maximalen Beladung auch Unterschiede in den Anwendungsmöglichkeiten. Während die GAK für den Einsatz in kontinuierlichen Filtersystemen geeignet ist, kann ein gekoppelter Einsatz beider Kohlearten von Vorteil sein: In Kombination mit einer geeigneten Prozesssteuerung kann die PAK bedarfsorientiert eingesetzt werden und kurzfristige Konzentrationsspitzen bestimmter Spurenstoffe effizient abfangen. Aufgrund der raschen Kinetik der Pulveraktivkohle reicht die Kontaktzeit beispielsweise im Überstau eines Filters aus, um eine hohe Beladung zu erzielen, sodass ein separates Einmisch- bzw. Kontaktbecken nicht notwendig ist. Die anschließende Ent-

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

fernung der feinen Partikel der Pulveraktivkohle muss gewährleistet sein, kann jedoch – abhängig von der Partikelgröße der PAK und der Körnung der GAK – in einem GAK-Filter erfolgen. Im Anschluss kann die granulierte Aktivkohle in ihrer Funktion als kontinuierlich betriebener Filter eine nachhaltige Entfernung der Spurenstoffe sicherstellen und somit die Sicherheit des Gesamtprozesses erhöhen.

Im Zuge der Schüttelversuche konnten aber auch Unterschiede zwischen den granulierten Aktivkohlen herausgearbeitet werden: Die Gleichgewichtsbeladung der Kohle „Epibon A 8x30“ liegt etwa doppelt so hoch verglichen mit der Aktivkohle „Hydraffin XC 30“. Hierfür verantwortlich könnten neben (geringeren) Unterschieden in der Größe der Oberfläche auch die spezifische Oberflächenstruktur sowie die Porenverteilung sein, die im Falle des granulierten Produkts „Epibon A 8x30“ der Grund für die höhere Adsorption von Methylenblau gewesen sein könnte. Detaillierte Informationen zur Porengrößenverteilung lagen für dieses Produkt nicht vor. Die Ergebnisse unterstreichen die Bedeutung der Wahl der richtigen Aktivkohle in Hinblick auf die spezifischen Anforderungen des Aufbereitungsprozesses.

Bei der Betrachtung der Adsorptionsisothermen konnte allgemein festgestellt werden, dass das Freundlich-Modell für frische Aktivkohlen eine bessere Anpassung an die experimentellen Daten lieferte (siehe R^2-Werte in Tabelle 5.1). Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen aus der Literatur. Worch (2012) nennt mehrere Gründe, warum die Langmuir-Isotherme bei der Betrachtung eines Adsorptivs in wässriger Lösung nur bedingt geeignet ist: Das theoretische Modell von Langmuir basiert auf Annahmen, die in der Realität oft nicht gegeben sind, darunter die Ausbildung einer monomolekularen Bedeckung und eine energetisch homogene Oberfläche des Adsorbens. Diese Annahmen werden insbesondere in Bezug auf eine Adsorption an frischen Aktivkohlen nicht erfüllt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Kinetikversuche lieferten Erkenntnisse zur Abschätzung jenes Zeitpunkts, an dem das Adsorptionsgleichgewicht der Pulveraktivkohle erreicht wird. Beide Versuche zeigten ein ähnliches Verhalten, wobei die Adsorption hauptsächlich innerhalb der ersten 30 Minuten stattfand. Die schnelle Adsorptionskinetik ist auch relevant für großtechnische Anlagen, in denen die PAK direkt in den Überstau von Festbettfiltern eingemischt wird und somit nur kurze Kontaktzeiten im System erreicht. Insbesondere in Versuch 1 konnte eine signifikante Reduktion des SAK_{254}-Werts in den ersten 10 Minuten erzielt werden, was auf eine rasche Adsorption organischer Substanzen hinweist. Auch nach 60 Minuten konnte noch eine fortlaufende, jedoch verlangsamte Adsorption beobachtet werden, was den diffusionslimitierten Charakter des Adsorptionsprozesses verdeutlicht. Die Versuchsergebnisse bestätigen, dass eine Schütteldauer von 30 Minuten in Batch-Versuchen ausreichend ist, um eine weitgehende Adsorption von Methylenblau zu gewährleisten. Dies legt nahe, dass durch den Einsatz einer sPAK das Adsorptionsgleichgewicht noch schneller erreicht werden könnte, sodass bereits Kontaktzeiten unter 10 Minuten für eine effiziente Adsorption ausreichen könnten (Bonvin et al., 2016).

6.2 Adsorptionskapazität von DOC und SAK254 im Langzeitbetrieb (Forschungsfrage 2)

Die zweite Forschungsfrage widmet sich der Adsorptionskapazität von organischen Substanzen in Uferfiltrat, die in Form von Summenparametern – darunter DOC (Dissolved Organic Carbon) und SAK_{254} – im Langzeitbetrieb beobachtet wurde. Obwohl das Adsorptionsverhalten an den beiden granulierten Aktivkohle-Produkten vergleichbar ist, lassen sich Unterschiede zwischen den beiden Aktivkohlen hinsichtlich der Adsorptionskapazität feststellen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die zweite Hypothese, dass jene granulierte Aktivkohle mit der höheren spezifischen Oberfläche eine höhere Adsorptionskapazität für DOC aufweist, konnte im Zuge der Filtersäulenversuche nicht bestätigt werden: In Phase I der Filtersäulenversuche zeigte ein Vergleich der vier Beladungskurven, dass die Kohle „Hydraffin XC 30“ unabhängig vom Zulauf eine höhere Beladung aufweist. Laut Angaben des Herstellers (siehe Tabelle 4.1) besitzt das Produkt „Hydraffin CC 8x30 plus“ mit einer BET-Oberfläche von 1.158 m^2/g eine höhere innere Oberfläche verglichen mit einem ungefähren Wert von 1.000 m^2/g, der für das Produkt „Hydraffin XC 30“ angegeben wurde. Eine Betrachtung der Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigt, dass die Unterschiede in der Beladung vor allem bei einer Beschickung mit Brunnenwasser 2, welches im Mittel über die Versuchsdauer eine höhere DOC-Konzentration aufwies, zum Tragen kommen. Ein weiteres Indiz für einen besseren Rückhalt von gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen liefern die DOC- und SAK_{254}-Durchbruchskurven, die bestätigen, dass in den Abläufen der Filtersäulen HXC1 und HXC2 – also jener Säulen, die mit „Hydraffin XC 30“ befüllt wurden – niedrigere Konzentrationen an DOC bzw. eine höhere Entfernung des SAK_{254} erzielt werden konnten. Die Unterschiede in der Entfernung der Summenparameter DOC und SAK_{254} können auf eine unterschiedliche Porenstruktur der Aktivkohle-Produkte zurückgeführt werden. Abbildung 4.1 zeigt die Porengrößenverteilung der Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30“ und „Hydraffin XC 30“. Die auf Kokosnussschalen basierende Aktivkohle „Hydraffin CC 8x30“ weist laut Hersteller einen hohen Anteil an Mikroporen auf, was besonders für die Adsorption kleiner organischer Spurenstoffe Vorteile bietet. Der Anteil an Mesoporen ist hingegen deutlich geringer als bei der Aktivkohle „Hydraffin XC 30“. In den Filtersäulenversuchen wurde das Produkt „Hydraffin CC 8x30 plus“ verwendet. Unter der Annahme, dass die Porenstrukturen der Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“ ähnlich sind, könnten die Ergebnisse darauf hinweisen, dass der höhere Anteil an Mesoporen in den Steinkohle-basierten Produkten positive Auswirkungen auf die Adsorption größerer organischer Moleküle haben, die zu den Summenparametern SAK_{254} und DOC beitragen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von Hochwasserereignissen auf die Adsorptionskapazität der Aktivkohlen. In Phase II konnte keine Erhöhung der DOC-Konzentrationen im Ablauf der Filtersäulen festgestellt werden, obwohl es zu einer starken Erhöhung der DOC-Beladung der beiden Filtersäulen kam (siehe Grafiken 5.32 und 5.33). Die Ergebnisse zeigten, dass die Adsorptionskapazität beider Aktivkohlen auch nach einem Betrieb über 7.500 Bettvolumina ausreichend ist, um höhere DOC-Belastungen, wie sie während Hochwasserereignissen auftreten können, abzufangen. Die steigende DOC-Konzentration im Zulauf führte zu einer erhöhten treibenden Kraft der Adsorption, was die Beladungskapazität der Aktivkohlen zusätzlich begünstigte. Dies weist auf eine gewisse Pufferkapazität der getesteten Aktivkohlen hin, die es ermöglicht, auch unter extremen Bedingungen eine zuverlässige Aufbereitungsleistung aufrechtzuerhalten. Unklar bleibt jedoch, wie sich die Adsorptionsdynamik bei sinkenden DOC-Konzentrationen entwickelt. Denkbar wäre, dass es bei abnehmendem DOC-Gehalt im Zulauf teilweise zur Desorption bereits adsorbierter DOC-Verbindungen kommt. Dies konnte im Rahmen der Versuche allerdings nicht abschließend geklärt werden. Die Resultate bestätigen dennoch, dass granulierte Aktivkohlen eine robuste Option für die Aufbereitung von Uferfiltraten darstellen, selbst unter stark variierenden Umweltbedingungen. Da die Entnahme aus den Brunnen während des Hochwasserereignisses reduziert wurde, ist zu prüfen, ob die Proben dennoch repräsentativ für ein 5-jährliches Hochwasser sind. Diese veränderten Entnahmebedingungen können die Fließzeiten im Untergrund beeinflussen und damit den Rückhalt organischer Belastungen während der Uferpassage verringern. Die Zulaufproben aus diesem Zeitraum könnten somit die Zunahme des DOC während einer Hochwassersituation unterschätzen.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Die Abbildung 5.36 zeigt das Verhältnis von SAK_{254} und DOC für Brunnenwasser 1 und 2. Zwischen den beiden Parametern lässt sich ein linearer Zusammenhang erkennen, was bedeutet, dass bei steigenden DOC-Konzentrationen auch der Anteil jener Substanzen zunimmt, die durch den SAK_{254} erfasst werden können. Lineare Abhängigkeiten zwischen DOC und SAK_{254} konnten bereits in unterschiedlichen Matrizen wie Oberflächengewässern, aber auch im Grundwasser, festgestellt werden (Brandstetter et al., 1996; Frimmel, 1995). Die Korrelation zwischen SAK_{254} und DOC kann daher bei künftigen Säulenversuchen herangezogen werden, um eine repräsentative Zulaufprobe für eine Hochwasserperiode zu erstellen, weil durch eine Erhöhung des DOC auch eine Erhöhung des SAK_{254} folgt. Außerdem zeigen die Parameter DOC und SAK_{254} ähnliche Durchbruchskurven, was darauf hinweist, dass der SAK_{254}-Wert als verlässlicher Indikator für eine Reduktion organischer Substanzen in der Wassermatrix herangezogen werden kann. Der SAK_{254}-Wert korreliert mit dem Anteil aromatischer Verbindungen im Wasser, die besonders lichtabsorbierend sind und zur Gesamtmenge an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) beitragen. Diese lineare Beziehung erleichtert die Vorhersage des Zeitpunkts des Durchbruchs in der Praxis und bietet eine Grundlage für die betriebliche Überwachung der Adsorptionsleistung von Aktivkohlefiltern in Form von UV/Vis-Messsonden. Aus den SAK_{254}-Messungen kann auch abgeschätzt werden, wann ein Austausch des Filtermediums zu erfolgen hat. Die Beobachtung des Durchbruchs konnte auch aus der graphischen Interpretation der EEM aus der Fluoreszenzspektroskopie gut abgeschätzt werden. Neben einer Bestimmung des Durchbruchs lieferte die Fluoreszenzspektroskopie auch Informationen hinsichtlich der verschiedenen Fraktionen des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) in den Zulaufproben. Der zusätzliche Informationsgewinn ist im Allgemeinen aber als gering einzustufen, wenn der Fokus lediglich auf der Identifikation des Durchbruchs von organischer Substanz liegt.

Neben dem linearen Zusammenhang zwischen SAK_{254} und DOC in den Zuläufen konnte in den Abläufen der Filtersäulen eine charakteristische Dynamik zwischen SAK_{254} und DOC in Abhängigkeit von den Bettvolumina festgestellt werden. In den Grafiken 5.37 bzw. 5.38 wurde das SAK_{254}/DOC-Verhältnis in den Abläufen der Filtersäulen HCC1 und HXC1 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass dieses Verhalten in beiden Säulen gleichermaßen ausgeprägt ist. Während die Werte des SAK_{254}/DOC-Verhältnisses zu Beginn zunehmen, wird ab ungefähr 3.500 Bettvolumina ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem das Verhältnis weitgehend unverändert bleibt. Die beobachtete Dynamik, dass der Anteil des SAK_{254} im Verhältnis zum DOC in den Abläufen der Filtersäulen mit zunehmender Betriebszeit größer wurde, könnte zunächst den Schluss nahelegen, dass dies lediglich auf einen vergleichbaren Trend im Zulauf zurückzuführen sei. Entgegen der Erwartung, dass ein ähnliches SAK_{254}/DOC-Verhältnis bereits im Zulauf vorherrscht, zeigt Abbildung 5.39, dass das SAK_{254}/DOC-Verhältnis im Zulauf über die Bettvolumina abnahm. Das bedeutet, der Anteil an Verbindungen mit π-Elektronensystemen (hauptsächlich aromatische Substanzen) am Gesamt-DOC wurde im Zulauf über die Bettvolumina betrachtet geringer. Im Ablauf zeigte sich jedoch das Gegenteil: Aromatische bzw. ungesättigte Verbindungen brechen schneller durch, was darauf hindeutet, dass sie schlechter adsorbiert werden als andere Fraktionen des DOC. Erst in Phase II lässt sich sowohl im Ablauf als auch im Zulauf ein Anstieg des SAK_{254}/DOC-Verhältnisses beobachten. Dies kann auf das Hochwasserereignis und die damit verbundene erhöhte DOC-Fracht im Zulauf zurückgeführt werden, wodurch bereits in den unbehandelten Uferfiltraten der Anteil aromatischer Verbindungen anstieg. Dies führte folglich auch im Ablauf zu einer Erhöhung des SAK_{254}/DOC-Verhältnisses. Insgesamt lässt sich daraus ableiten, dass im normalen Betrieb der SAK_{254}-Anteil im Ablauf deshalb ansteigt, weil aromatische Substanzen bzw. Verbindungen mit Doppelbindungen an den beiden Aktivkohle-Produkten mit zunehmenden Bettvolumina weniger effektiv adsorbiert werden als die übrigen Fraktionen des DOC, während im Zulauf gleichzeitig eine Abnahme des SAK_{254} zu beobachten ist. Phase II

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

stellt hier eine Ausnahme dar, da bereits im Zulauf ein Anstieg des SAK_{254}-Anteils erfolgte. Für den Betrieb von Aktivkohle-Adsorbern könnte dies bedeuten, dass die Qualität des aufbereiteten Trinkwassers mit zunehmenden Bettvolumina aufgrund des rascheren Durchbruchs von aromatischen bzw. ungesättigten Verbindungen beeinträchtigt wird. Besonders bei langen Standzeiten ist eine reduzierte Effektivität der Aktivkohle hinsichtlich der Entfernung dieser Substanzen zu erwarten. Die regelmäßige Überwachung des SAK_{254}/DOC-Verhältnisses im Ablauf könnte als Indikator genutzt werden, um die Effizienz des Adsorbers zu beurteilen. Ein Anstieg des Verhältnisses könnte als Hinweis dafür herangezogen werden, dass bestimmte Verbindungen vermehrt durchbrechen und die Filterleistung abnimmt, was einen rechtzeitigen Tausch des Bettmaterials erfordert.

6.3 Adsorption von PFAS-Substanzen (Forschungsfrage 3)

Eine zentrale Hypothese dieser Arbeit war, dass ein Großteil der PFAS-Verbindungen durch den Einsatz von Aktivkohlen effektiv aus der Wassermatrix entfernt werden kann und dass die Adsorption dieser Verbindungen stark von ihrer Kettenlänge abhängt. Die Ergebnisse der durchgeführten Filtersäulenversuche bestätigen diese Annahme weitgehend, wobei sich insbesondere bei Substanzen mit einer Kettenlänge zwischen sieben und zehn Kohlenstoffatomen eine effektive Entfernung nachweisen ließ. Dabei wurde ein Rückhalt von mindestens 80% als Schwellenwert für eine gute Entfernung definiert. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass diese Ergebnisse nicht völlig isoliert betrachtet werden dürfen. Eine detaillierte Bilanzierung, die auch potenzielle Verluste an den Zulaufschläuchen oder anderen Oberflächen einschließt, wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Annahme, dass die Adsorption primär an der Aktivkohle erfolgte, ist jedoch plausibel, da deren spezifische Oberfläche erheblich größer ist als die von glatten Materialien wie HDPE, aus dem die verwendeten Behälter und Schläuche bestehen.

Die Adsorption der untersuchten PFAS-Verbindungen zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge und Molekülstruktur. Kleinere Moleküle wie TFA (Trifluoressigsäure) konnten nur unzureichend entfernt werden. Der erste Datenpunkt bei Säule HXC1 zeigte einen Rückhalt von unter 20%, wohingegen bei Säule HCC1 aufgrund unzureichender Probenmengen der erste Datenpunkt fehlt. Alle weiteren Messungen ergaben für TFA eine Entfernung von 0% in beiden Filtersäulenabläufen. Diese Erkenntnis deckt sich auch mit Beispielen aus der Literatur. Scheurer et al. (2017) konnte im Zuge einer umfassenden Studie, bei der unterschiedliche Technologien zur Entfernung von TFA untersucht wurden, keinen Rückhalt durch granulierte Aktivkohlen feststellen: Bereits nach etwa 700 Bettvolumina wurden 90% der Eingangskonzentration im Ablauf gemessen. Aus diesem Grund konnte in Bezug auf die Bilanzierung der PFAS nicht davon ausgegangen werden, dass TFA in Phase I zurückgehalten wurde. Im Gegensatz dazu wurde PFPeA (Perfluorpentansäure, fünf C-Atome) in den ersten 1.000 Bettvolumina von beiden Aktivkohlen gut entfernt. Danach nahm die Effizienz der Adsorption ab, wobei der letzte Messwert in Säule HXC1 etwa 60% und in Säule HCC1 etwas über 40% betrug. In Summe lag die mittlere Entfernung jedoch unter 80%. Ähnlich wie bei TFA kann auch für die Substanz PFPeA nicht von einer hinreichenden Entfernung durch eine Adsorption an Aktivkohlen ausgegangen werden. PFPeS (Perfluorpentansulfonsäure, fünf C-Atome) wurde dahingehend effizient zurückgehalten. Über den gesamten Versuch hinweg blieb der Rückhalt über 80%, was auf die Molekülgröße durch die Sulfonsäuregruppe zurückgeführt werden kann, die eine effizientere Adsorption im Vergleich zum kleineren Molekül PFPeA ermöglicht. NaDONA (sieben C-Atome) wurde zu Beginn der Versuche von beiden Aktivkohlen gut zurückgehalten, wobei in den ersten vier Messungen (innerhalb der ersten 1.000 Bettvolumina) eine Entfernung von über 80% gemessen

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

wurde. Danach war ein allmählicher Durchbruch der Substanz zu beobachten, was sich in einer sukzessiven Reduktion der Adsorptionsleistung zeigte.

Für per- und polyfluorierte Substanzen mit acht Kohlenstoffatomen, darunter PFOA, PFOS, 6:2-FTS und PFOSA, konnte allgemein eine hohe Adsorptionsleistung nachgewiesen werden. Der Rückhalt dieser Verbindungen lag in beiden Säulen bis auf einzelne Ausreißer durchgängig über 80%. Besonders hervorzuheben ist die effiziente Adsorption von 9Cl-PF3ONS (9-Chlorhexadecafluor-3-oxanonan-1-sulfonsäure), was vermutlich auf die spezifische Struktur des Moleküls zurückzuführen ist (siehe Tabelle A.4). Dies deutet darauf hin, dass die untersuchten Aktivkohlen eine besonders hohe Effizienz für die Adsorption von PFAS mit einer Kettenlänge von acht C-Atomen aufweisen. Auch PFDS (Perfluordecansulfonsäure) mit einer Kettenlänge von zehn C-Atomen wurde in beiden Filtersäulen hinreichend entfernt. Während in HCC1 die Rückhalteraten stets über 80% lagen, erreichte HXC1 bei einem Messwert etwa 75%. Insgesamt bedeutet dies für beide Aktivkohle-Produkte eine gute Adsorption. Anders verhielt es sich bei PFDoDA (Perfluordodecansäure, zwölf C-Atome). Diese Substanz wurde von beiden Kohlen schlecht entfernt. Es handelt sich hierbei um eine langkettige Verbindung, die aufgrund ihrer Struktur zur Bildung von Mizellen neigt und somit in Hinblick auf ihr Verhalten in den Versuchen schwer charakterisierbar ist. Die niedrigen Rückhalteraten sollten daher nicht als Indikator für eine unzureichende Effizienz der Aktivkohlen interpretiert werden, sondern vielmehr als Hinweis auf die Herausforderungen bezüglich stark schwankender Konzentrationen im Zulauf und Probleme bei der Probenahme. Vertreter mit einer Kettenlänge von über acht C-Atomen und niedriger Löslichkeit (PFDS, PFDoDA) weisen hierbei eine stärkere Grenzflächenaktivität auf und wurden bereits in anderen Arbeiten aufgrund von Problemen bei der Methodik hervorgehoben (Brusseau & Van Glubt, 2021; Oudega et al., o. D.). Bei PFDS konnten in dieser Arbeit keine Schwierigkeiten in Bezug auf eine Interpretation der Messwerte aus Phase II festgestellt werden. In Hinblick auf PFDoDA lässt sich jedoch keine Aussage treffen, wie gut die Substanz von den Aktivkohlen zurückgehalten werden kann. Abschließend lässt sich festhalten, dass beide Aktivkohlen eine vergleichbare Effizienz bei der Entfernung von PFAS-Verbindungen aufwiesen. Das Produkt „Hydraffin XC 30“ zeigte insgesamt eine leicht höhere Effizienz für die Entfernung langkettiger Verbindungen, was vermutlich auf die spezifische Porenstruktur zurückzuführen ist. Es ist anzumerken, dass der Fokus dieser Arbeit überwiegend auf Verbindungen mit acht Kohlenstoffatomen lag, während Substanzen mit kürzeren oder längeren Kettenlängen (z.B. weniger als fünf oder mehr als zwölf Kohlenstoffatomen) weniger vertreten waren. Die Ergebnisse beziehen sich spezifisch auf die getesteten PFAS-Substanzen und liefern wertvolle Erkenntnisse zur Adsorptionseffizienz der beiden granulierten Aktivkohlen für diese Verbindungen. Die Auswahl der getesteten Substanzen erfolgte gezielt, da sie im Zuge von Voruntersuchungen in den Brunnenwasserproben nachgewiesen werden konnten und somit besonders relevant sind. Um eine umfassendere Bewertung des Adsorptionsverhaltens von PFAS an Aktivkohlen zu ermöglichen, sollten in weiterführenden Untersuchungen unterschiedliche Substanzen über ein breiteres Spektrum an C-Atomen untersucht werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen im Einklang mit den Erkenntnissen anderer Studien, darunter der Arbeit von McCleaf et al. (2017), die ebenfalls Säulentests im Labormaßstab (Säulendurchmesser 5,2 cm) durchgeführt haben. McCleaf et al. (2017) bestimmten die „Time to Breakthrough“, also den Zeitpunkt, an dem ein 10%-iger Durchbruch der Substanz im Ablauf der Filtersäule messbar wurde. Kurzkettige PFAS-Verbindungen erreichten den Durchbruch dabei bereits innerhalb weniger hundert Bettvolumina, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt, da für kürzere Vertreter (TFA, PFPeA) bereits nach 1.000 Bettvolumina ein vollständiger Durchbruch erkennbar war. Im Gegensatz dazu stellten PFAS-Verbindungen mit

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Kettenlängen zwischen acht und zehn Kohlenstoffatomen die am besten entfernten Substanzen dar. Hier wurde ein 10%-iger Durchbruch erst nach etwa 7.500 Bettvolumina erreicht. Bei Verbindungen mit mehr als elf Kohlenstoffatomen nahm die Zeit bis zum Durchbruch wieder ab. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den in dieser Arbeit erzielten Daten überein, obwohl die untersuchten PFAS-Substanzen in beiden Studien variieren. Auch Hopkins und Knappe (2024) konnten im Zuge von Rapid Small Scale Column Tests ähnliche Bettvolumina für den Durchbruch ausgewählter PFAS-Substanzen (PFPeA und PFOA) identifizieren.

Allgemein lässt sich auch zwischen den Säuregruppen der PFAS ein klarer Unterschied in der Adsorption feststellen. Aus den Grafiken 5.62, 5.64, 5.63 und 5.65 geht hervor, dass Sulfonsäuren besser entfernt wurden. Besonders deutlich tritt die stärkere Adsorption der Substanzen mit Sulfonsäurerest bei PFPeS und PFPeA (beide 5 C-Atome) in Erscheinung. Die Erkenntnis bezüglich der höheren Entfernung von Sulfonsäuren deckt sich mit den Ergebnissen anderer Studien. McCleaf et al. (2017) konnten auch einen besseren Rückhalt von Perfluorsulfonsäuren (z.B. PFPeS) im Gegensatz zu Perfluorcarbonsäuren (PFPeA) feststellen. Cantoni et al. (2021) führten RSSCT durch und konnten zeigen, dass Sulfonsäuren allgemein besser an Aktivkohlen adsorbieren. Außerdem zeigte sich eine ähnliche Abhängigkeit von der Kettenlänge wie in dieser Arbeit, wobei die Entfernung mit höherer Kettenlänge zunimmt. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass in dieser Arbeit Perfluorcarbonsäuren zwischen zwei und zwölf C-Atomen betrachtet wurden, während bei den Substanzen mit Sulfonsäuregruppe nur Stoffe zwischen fünf und zehn Kohlenstoffatomen im Spiking verwendet wurden.

Die abschließende Bilanzierung der ausgewählten Substanzen NaDONA, PFOA, PFOS, PFOSA und PFDS zeigt, dass bei einem regulären Betrieb ohne zusätzliches Spiking von PFAS Bettvolumina von mehr als 30.000 m^3/m^3 erreicht werden könnten. Der hohe Rückhalt – im Mittel über 80% –, welcher für die ausgewählten PFAS-Vertreter in Phase II gemessen wurde, legt nahe, dass eine weitgehende Entfernung der Substanz in Phase I erzielt wurde. Diese Zahlen stützen sich jedoch auf eine Reihe von theoretischen Annahmen und sollten in weiterführenden Studien überprüft werden. Abbildung 5.66 soll eine grobe Einschätzung geben, welche PFAS-Vertreter besser, welche schlechter zurückgehalten werden. Substanzen mit einer niedrigeren Kettenlänge (NaDONA) und jene mit zehn C-Atomen (PFDS) wiesen im Versuch niedrigere Beladungen auf als die restlichen PFAS, die im Rahmen der Bilanzierung betrachtet wurden. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass Substanzen mit 8 bzw. 9 Kohlenstoffatomen höhere Bettvolumina erreichen, bis der Durchbruch eintritt. Eine hinreichende Entfernung der PFAS während eines Routinebetriebs setzt jedoch voraus, dass die Konzentrationen der PFAS-Substanzen in Brunnenwasser 1 ähnlich bleiben. Dieser pragmatische Ansatz, der bei der Bilanzierung gewählt wurde, führte dazu, dass die Beladungen nur für wenige Einzelsubstanzen berechnet werden konnten und die Werte auf vereinfachten Annahmen beruhen. Er liefert dennoch aufschlussreiche Hinweise darauf, wie sich ein GAK-Adsorber im Langzeitbetrieb in der Praxis bei PFAS-Belastungen, wie sie in Uferfiltraten auftreten können, verhält. Es existieren bisher nur wenige Studien, die vergleichbare Ergebnisse für einen Betrieb im Pilotmaßstab liefern konnten. Chow et al. (2022) führten eine Pilotstudie in den USA durch, wo Grundwasser, welches durch eine Produktionsstätte stark mit unterschiedlichen PFAS kontaminiert wurde, mittels granulierter Aktivkohle aufbereitet wurde. Obwohl die Konzentrationen für einige Substanzen deutlich über den PFAS-Konzentrationen in Brunnenwasser 1 nach dem Spiking lagen, konnten zum Teil hohe Bettvolumina erreicht werden. Die höchsten Bettvolumina wurden für PFAS mit acht Kohlenstoffatomen erreicht, was in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bestätigen werden konnte. Im Falle von NaDONA liefert die Bilanzierung mitunter eine Erklärung dafür, warum die Entfernungsleistung hier in Phase II stärker zurückging als bei anderen Substanzen: Bezogen auf die Konzentrationen im Zulauf ohne

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

PFAS-Spiking lag NaDONA mit 4,63 ng/L deutlich höher als alle anderen PFAS (ausgenommen TFA). Es ist daher anzunehmen, dass die Beladung mit NaDONA zu Beginn von Phase II bereits höher als für die restlichen PFAS war. Die Beladungen beider Aktivkohle-Produkte unterscheiden sich in Phase II kaum voneinander, was an der ähnlichen Entfernung der PFAS durch die Aktivkohlen liegt. Auf Basis der empirischen Ergebnisse dieser Arbeit konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Aktivkohle „Hydraffin XC 30“ und „Hydraffin CC 8x30 plus“ in Hinblick auf den Einsatz in Festbettadsorbern festgestellt werden. Die Unterschiede in der Adsorptionsleistung beider Produkte waren sowohl bei der Reduktion der Summenparameter DOC und SAK_{254}, als auch beim Rückhalt der PFAS vergleichbar. Die Entfernung der PFAS zeigte eine stärkere Abhängigkeit von der Struktur der untersuchten PFAS-Verbindungen als von den untersuchten Aktivkohle-Produkten. Die Wahl eines geeigneten Produkts sollte daher vor allem in Anbetracht anderer Faktoren (wirtschaftliche Aspekte, CO_2-Fußabdruck usw.) getroffen werden.

Die Analyse der Proben mittels Fluoreszenzspektroskopie wurde auch in Phase II fortgeführt. Die EEM eines PFAS-Standards (PFOA) zeigten, dass der Nachweis der Substanz bereits ab einer Konzentration von 1 µg/L nicht mehr möglich war. Es ist daher auszuschließen, dass die kumulierte Menge aller PFAS-Vertreter im dotierten Zulauf für einen Nachweis mittels EEM ausreicht. Die zusätzlichen Peaks, die in Brunnenwasser 1 nach dem Spiking detektiert werden konnten, sind unter Umständen auf das Spiking rückführbar. Ob sich die höheren Intensitäten im Bereich einer Anregungswellenlänge von 225 nm und einer detektierten Wellenlänge von 330 nm sowie bei einer Anregungswellenlänge von 275 nm und einer emittierten Wellenlänge von 300 nm durch TFA, welches in deutlich höheren Konzentrationen im dotierten Zulauf vorlag, erklären lassen, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Inwieweit die geringen Konzentrationen an Methanol, die durch das Spiking in den Zulauf gelangten, eine Veränderung der EEM verursachten, sollte ebenfalls näher untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die PFAS-Konzentrationen im Zulauf trotz Spiking nicht ausreichen, um eine Entfernung der Substanzen zu detektieren. Ein Durchbruch von PFAS kann daher nicht aus den Fluoreszenzaufnahmen abgeleitet werden.

Um zukünftige Studien zum praktischen Einsatz von Aktivkohlen zur Entfernung von PFAS zu standardisieren und eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen (Pilot-)Untersuchungen zu gewährleisten, ist es notwendig, einen Rahmen zu definieren. Konkret sollte festgelegt werden, welche Kettenlängen, funktionellen Gruppen und strukturellen Variationen der PFAS besonders relevant sind, um ein umfassenderes Verständnis der Adsorptionsmechanismen zu erlangen und so die Arbeit mit Aktivkohleadsorbern zu erleichtern. Eine wesentliche Einschränkung dieser Arbeit war, dass die Auswahl der untersuchten PFAS-Substanzen hinsichtlich der Kohlenstoffkettenlänge nicht gleichmäßig verteilt war. Während sowohl Carbonsäuren als auch Sulfonsäuren betrachtet wurden, konzentrierten sich die Untersuchungen überwiegend auf Verbindungen mit einer Kettenlänge von acht Kohlenstoffatomen. Dadurch konnte das Adsorptionsverhalten für kürzere oder längere Kettenlängen nicht ausreichend abgedeckt werden, was die Aussagekraft der Ergebnisse bezüglich einer breiteren Palette an PFAS-Verbindungen einschränkt. Ähnliche Versuche – wie Filtersäulenversuche oder RSSCT – sollten für eine größere Bandbreite an Substanzen durchgeführt werden. Es sollten anhand klarer Kriterien jene Substanzen definiert werden, welche für eine umfassende Bewertung der Adsorption von PFAS an Aktivkohlen von Bedeutung sind. Tabelle 6.1 zeigt den Versuch, unterschiedlichen Überlegungen gerecht zu werden und einen Leitfaden zu liefern, welche PFAS-Substanzen für eine Studie relevant sein können. Die Tabelle berücksichtigt dabei folgende gesetzliche Vorgaben: Gemäß der Trinkwasserverordnung sind Wasserversorgungsunternehmen künftig verpflichtet, im Rahmen der „Summe

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

PFAS-20“ die Konzentrationen von 20 PFAS-Vertretern im Trinkwasser zu bestimmen und den Grenzwert von 0,1 µg/L für die Summe dieser ausgewählten PFAS einzuhalten (Trinkwasserverordnung, 2001). Darüber hinaus hat die Europäische Kommission im Entwurf zur Abänderung der Umweltqualitätsnormen-Richtlinie (UQN-RL) 24 PFAS-Einzelstoffe festgelegt, die künftig in Oberflächengewässern und Biota bestimmt werden müssen (Europäische Kommission, 2022). Idealerweise sollten jene Substanzen in Studien gewählt werden, die sowohl in der PFAS-20- als auch in der PFAS-24-Liste vertreten sind, weil hier von einem dichteren Monitoring ausgegangen werden kann. Neben gesetzlichen Regelwerken wurden auch Überlegungen zu methodischen Schwierigkeiten einzelner PFAS-Vertreter berücksichtigt. Für langkettige Vertreter – in dieser Arbeit namentlich PFDoDA – muss aufgrund der Neigung zur Bildung von Mizellen in Säulenversuchen besonders auf Aspekte wie alternierende Zulaufkonzentrationen, Materialauswahl von Schläuchen, Probenahme und Analytik Bedacht genommen werden, um brauchbare Ergebnisse zu erhalten. Für kurzkettige PFAS ergeben sich Einschränkungen bezüglich der Adsorption: Für TFA konnte kein Rückhalt durch eine Adsorption an Aktivkohlen festgestellt werden, was darauf hinweist, dass kurzkettige PFAS wie TFA für weiterführende Säulenversuche mit Aktivkohle als Filtermaterial möglicherweise ungeeignet sind. Da aufgrund der geringen Adsorptionsneigung solcher Verbindungen von vornherein keine wirksame Entfernung zu erwarten ist, erscheint es sinnvoll, den Fokus auf Substanzen mit einer höheren Neigung zur Adsorption zu legen. Allerdings darf die toxikologische Relevanz einzelner PFAS-Vertreter bei der Auswahl der zu untersuchenden Substanzen nicht unbeachtet bleiben. Während TFA gegenwärtig als weniger toxisch im Vergleich zu langkettigen PFAS eingestuft wird (Freeling & Björnsdotter, 2023), könnten zukünftige Studien auch für kurzkettige PFAS eine höhere Toxizität aufzeigen. Sollte sich herausstellen, dass kurzkettige PFAS, die in aquatischen Systemen vorkommen, toxikologisch von Bedeutung sind, wären diese Stoffe auch für die Untersuchung in Säulenversuchen relevanter, um deren Entfernungseffizienz gezielt zu prüfen. Solche Untersuchungen würden wertvolle Erkenntnisse für die Planung und Optimierung großtechnischer Aktivkohle-Adsorber liefern und eine Grundlage für die Bemessung schaffen. In Anbetracht dieser Überlegungen sollte daher bei der Auswahl der dotierten Stoffe in Säulenversuchen die potenzielle Toxizität der einzelnen PFAS-Verbindungen berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass für ein umfassendes Bild über die Adsorption von PFAS Substanzen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Carbon- und Sulfonsäuren, Amide, Fluortelomere) über eine breitere Anzahl an C-Atomen untersucht werden sollten. Insbesondere im Bereich von zwei bis fünf C-Atomen fehlen in dieser Arbeit Ergebnisse bezüglich des Rückhalts dieser Substanzen durch Aktivkohlen. Eine Auflistung von geeigneten Substanzen für die Evaluierung von unterschiedlichen Aktivkohlen könnte insbesondere für Wasserversorgungsunternehmen von Bedeutung sein, die Festbettabsorber mit Aktivkohle in ihren Prozess integrieren möchten. Die Auswahl der Substanzen, die in Tabelle 6.1 angeführt sind, sollte letzten Endes auch mit bisherigen Messdaten aus den Uferfiltraten abgeglichen werden, um jene Substanzen zu priorisieren, die bereits in der Matrix identifiziert wurden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Tab. 6.1: Einteilung der PFAS-Substanzen nach Vorkommen in der Trinkwasserverordnung (TWV), im Entwurf zur neuen Umweltqualitätsnormen-Richtlinie (UQN-RL), der Verwendung in den Filtersäulenversuchen und abschließend eine Empfehlung in Bezug auf die Eignung der Substanz in künftigen Untersuchungen über die Adsorption an Aktivkohlen.

Substanz	Anzahl C-Atome	PFAS-24 UQN-RL[1]	PFAS-20 TWV[2]	Spiking Säulenversuch	Methodische Schwierigkeiten	Empfehlung für weitere Studien zur PFAS-Adsorption
TFA	2	Nein	Nein	Ja	Nein	ungeeignet
PFBA	4	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFBS	4	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFPeA	5	Ja	Ja	Ja	Nein	geeignet
PFPeS	5	Ja	Ja	Ja	Nein	geeignet
PFHxA	6	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFHxS	6	Ja	Ja	Nein		geeignet
HFPO-DA	6	Ja	Nein	Nein		
C6O4	6	Ja	Nein	Nein		
PFHpA	7	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFHpS	7	Ja	Ja	Nein		geeignet
ADONA	7	Ja	Nein	Ja[3]	Nein	geeignet
PFOA	8	Ja	Ja	Ja	Nein	geeignet
PFOS	8	Ja	Ja	Ja	Nein	geeignet
PFOSA	8	Nein	Nein	Ja	Nein	
6:2-FTS	8	Nein	Nein	Ja	Nein	
6:2-FTOH	8	Ja	Nein	Nein		
9Cl-PF3ONS	8	Nein	Nein	Ja	Nein	
PFNA	9	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFNS	9	Nein	Ja	Nein		geeignet
PFDA	10	Ja	Ja	Nein		geeignet
PFDS	10	Ja	Ja	Ja	Nein	geeignet
8:2-FTOH	10	Ja	Nein	Nein		
PFUnDA	11	Ja	Ja	Nein	denkbar	ungeeignet
PFUnDS	11	Nein	Ja	Nein	denkbar	ungeeignet
PFDoDA	12	Ja	Ja	Ja	denkbar	ungeeignet
PFDoDS	12	Nein	Ja	Nein	denkbar	ungeeignet
PFTrDA	13	Ja	Ja	Nein	denkbar	ungeeignet
PFTrDS	13	Nein	Ja	Nein	denkbar	ungeeignet
PFTeDA	14	Ja	Nein	Nein	denkbar	ungeeignet
PFHxDA	16	Ja	Nein	Nein	denkbar	ungeeignet
PFODA	18	Ja	Nein	Nein	denkbar	ungeeignet

[1] Laut Entwurf zur Änderung der UQN-RL der Europäischen Kommission vom 26. Oktober 2022.
[2] Laut Richtlinie (EU) 2020/2184 einzuhalten ab 12. Jänner 2026.
[3] Im Spiking wurde NaDONA, also das Natriumsalz der Säure (DONA), verwendet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

7 Zusammenfassung

Abschließend sind die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst. Eine Unterteilung der Ergebnisse erfolgt gemäß der drei Versuchsphasen:

7.1 Schüttelversuche

- Die erreichbare Beladung mit Methylenblau war bei der Pulveraktivkohle etwa zehnmal höher als bei den granulierten Aktivkohle-Produkten.
- Zwischen den unterschiedlichen granulierten Aktivkohlen konnte eine deutliche Differenz in der erreichbaren Beladung mit Methylenblau festgestellt werden, wobei die Kohle „Epibon A 8x30“ die höchste Beladung aufwies.
- Das Freundlich-Isothermen-Modell konnte die experimentellen Daten für frische Aktivkohlen besser reproduzieren als das Modell nach Langmuir.
- Die Adsorptionskinetik der Pulveraktivkohle wies auf einen diffusionslimitierten Charakter hin, wobei die Adsorption hauptsächlich in den ersten 30 Minuten erfolgte.

7.2 Filtersäulenversuche - Phase I

- Die Durchbrüche von DOC und SAK_{254} zeigten für alle Filtersäulen einen ähnlichen Verlauf, ein vergleichsweise rascherer Durchbruch konnte bei jener Filtersäule mit „Hydraffin CC 8x30 plus“ festgestellt werden, die mit Brunnenwasser 2 beschickt wurde, das eine höhere DOC-Konzentration aufwies.
- Der ΔSAK_{254} zeigte einen ähnlichen Trend wie das Verhältnis für den DOC ($\frac{c}{c_0}$). Diese Ähnlichkeit im Verlauf ermöglicht eine Abschätzung des DOC-Durchbruchs mithilfe des ΔSAK_{254}. Der ΔSAK_{254} kann mittels Online-Monitoring erfasst werden.
- Die beiden Aktivkohleprodukte „Hydraffin CC 8x30 plus“ und „Hydraffin XC 30“ zeigten eine vergleichbare Effizienz bei der Reduktion der Summenparameter SAK_{254} und DOC, wobei das Steinkohle-basierte Produkt „Hydraffin XC 30“ eine etwas höhere erreichbare Beladung von organischen Substanzen aufwies.
- Die Fluoreszenzaufnahmen mittels EEM ließen in beiden Zuläufen – Brunnenwasser 1 und 2 – auf das Vorhandensein von Fulvo- und Huminsäuren als Bestandteil des DOC schließen.

7.3 Filtersäulenversuche - Phase II

- In Bezug auf höhere DOC-Konzentrationen im Zulauf aufgrund eines Hochwasserereignisses konnte in beiden Filtersäulen keine Erhöhung der DOC-Ablaufwerte festgestellt werden.
- Die Adsorption von PFAS zeigte eine starke Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Struktur der jeweiligen Substanz.
- Für PFAS mit sieben bis zehn Kohlenstoffatomen konnte allgemein ein hoher Rückhalt erzielt werden.
- Die Effizienz der Adsorption unterschiedlicher PFAS war für beide Aktivkohle-Produkte vergleichbar, wobei sich für einzelne Substanzen geringe Unterschiede zeigten.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

- Kurzkettige PFAS wurden schlecht zurückgehalten. Für TFA (zwei C-Atome) konnte in den Versuchen keine Entfernung festgestellt werden.
- Perfluorsulfonsäuren wurden effektiver entfernt als Perfluorcarbonsäuren.
- Die Bilanzierung von NaDONA, PFOA, PFOS, PFOSA und PFDS zeigte, dass für eine Entfernung von 80% im Regelbetrieb Bettvolumina von etwa 30.000 m^3/m^3 erreicht werden können.
- Für besonders langkettige Vertreter (konkret PFDoDA) weisen die Ergebnisse methodische Unsicherheiten auf. Es wird vermutet, dass durch Mizellenbildung die Konzentrationen im Zu- und Ablauf beeinflusst wurden, was zu Problemen bei der Probenahme führt und somit keine verlässlichen Aussagen getroffen werden können.
- Die Fluoreszenzspektroskopie konnte trotz Dotierung keinen Nachweis über das Vorhandensein der PFAS-Substanzen im Zu- und Ablauf liefern.

7.4 Vergleich der Aktivkohlen

- Aufgrund geringer Unterschiede hinsichtlich der Reduktion der Summenparameter DOC und SAK_{254} sowie der ähnlichen Ergebnisse bezüglich des Rückhalts von PFAS konnte zwischen den beiden Aktivkohlen „Hydraffin CC 8x30 plus“ und „Hydraffin XC 30“ kein signifikanter Unterschied ermittelt werden.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Literaturverzeichnis

Altmann, J., Massa, L., Sperlich, A., Gnirss, R., & Jekel, M. (2016). UV254 absorbance as real-time monitoring and control parameter for micropollutant removal in advanced wastewater treatment with powdered activated carbon. *Water Research*, *94*, 240–245. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.001.

Amann, A., Clara, M., Gabriel, O., Hochedlinger, G., Humer, M., Humer, F., Kittlaus, S., Kulcsar, S., Scheffknecht, C., Trautvetter, H., Zessner, M., & Zoboli, O. (2019). *Stoffbilanzmodellierung für Spurenstoffe auf Einzugsgebietsebene* (STOBIMO Spurenstoffe Endbericht). Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. Wien, Österreich. URL: https://info.bml.gv.at/themen/wasser/wasserqualitaet/fluesse_seen/stobimo-spurenstoffe.html.

Benstoem, F., & Pinnekamp, J. (2012). Übersicht über die verfahrenstechnischen Möglichkeiten der Anwendung von Aktivkohle auf kommunalen Kläranlagen. *Aachener Schriften zur Stadtentwässerung*.

Blaschke, A. P., Merz, R., Parajka, J., Salinas, J., & Blöschl, G. (2011). Auswirkungen des Klimawandels auf das Wasserdargebot von Grund- und Oberflächenwasser. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, *63*(1), 31–41. DOI: https://doi.org/10.1007/s00506-010-0273-3.

Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., & Kohn, T. (2016). Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, *90*, 90–99. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.001.

Brandstetter, A., Sletten, R. S., Mentler, A., & Wenzel, W. W. (1996). Estimating dissolved organic carbon in natural waters by UV absorbance (254 nm). *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *159*(6), 605–607. DOI: https://doi.org/10.1002/jpln.1996.3581590612.

Brehm, A. (2022). Physikalisch-chemische und physikalische Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik. In W. Reschetilowski (Hrsg.), *Handbuch Chemische Reaktoren* (S. 1–40). Springer Berlin Heidelberg.

Brielmann, H., Döberl, G., Weiß, S., & Grath, J. (2023). PFAS in Österreichs Grundwasser: Verbreitung, Bewertung und Rolle von Altstandorten als potenzielle Quellen. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, *75*(9), 491–502. DOI: https://doi.org/10.1007/s00506-023-00976-8.

Brusseau, M. L., & Van Glubt, S. (2021). The influence of molecular structure on PFAS adsorption at air-water interfaces in electrolyte solutions. *Chemosphere*, *281*, 130829. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130829.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & Van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, *7*(4), 513–541. DOI: https://doi.org/10.1002/ieam.258.

Bundesgesetz betreffend das Wasserrecht. *Wasserrechtsgesetz*. StF: BGBl. Nr. 215/1959. URL: https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10010290

Cantoni, B., Turolla, A., Wellmitz, J., Ruhl, A. S., & Antonelli, M. (2021). Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics. *Science of The Total Environment*, *795*, 148821. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148821.

Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., & Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, *37*(24), 5701–5710. DOI: https://doi.org/10.1021/es034354c.

Chow, S. J., Croll, H. C., Ojeda, N., Klamerus, J., Capelle, R., Oppenheimer, J., Jacangelo, J. G., Schwab, K. J., & Prasse, C. (2022). Comparative investigation of PFAS adsorption onto activated carbon and anion exchange resins during long-term operation of a pilot treatment plant. *Water Research*, *226*, 119198. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119198.

Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, *51*(4), 325–346. DOI: https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3.

Coble, P. G., Green, S. A., Blough, N. V., & Gagosian, R. B. (1990). Characterization of dissolved organic matter in the black sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*, *348*(6300), 432–435. DOI: https://doi.org/10.1038/348432a0.

Crittenden, J. C., Berrigan, J. K., & Hand, D. W. (1986). Design of Rapid Small-Scale Adsorption Tests for a Constant Diffusivity. *Water Pollution Control Federation*, *58*(4), 312–319.

Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L., & Summers, R. S. (1991). Predicting GAC Performance With Rapid Small-Scale Column Tests. *American Water Works Association*, *83*(1), 77–87.

Dittmann, D., Saal, L., Zietzschmann, F., Schumann, P., Ruhl, A. S., Jekel, M., & Braun, U. (2022). »Die Aktivkohle« gibt es nicht – die physikochemische Vielfalt von Aktivkohleprodukten zur Wasseraufbereitung. *Vom Wasser*, *120*(4), 95–97. DOI: https://doi.org/10.1002/vomw.202200017.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Donau Carbon GmbH (2020, 20. Mai). *Produktdatenblatt:* [Hydraffin XC-Serie]. Mit Genehmigung bereitgestellt durch Marco Müller, Donau Carbon GmbH, persönlicher Kontakt.

Dreyer, A., Matthias, V., Weinberg, I., & Ebinghaus, R. (2010). Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environmental Pollution*, *158*(5), 1221–1227. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.030.

Europäische Kommission. (2022, 26. Oktober). *Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, der Richtlinie 2006/118/EG zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung und der Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik* [COM(2022) 540 final]. URL: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52022PC0540.

Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, *31*(4), 577–638. DOI: https://doi.org/10.1351/pac197231040577.

Förstner, U., & Köster, S. (2018). *Umweltschutztechnik* (9. Aufl.). Springer Berlin Heidelberg. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-662-55163-9.

Freeling, F., & Björnsdotter, M. K. (2023). Assessing the environmental occurrence of the anthropogenic contaminant trifluoroacetic acid (TFA). *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, *41*, 100807. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100807.

Freihardt, J., Jekel, M., & Ruhl, A. S. (2017). Comparing test methods for granular activated carbon for organic micropollutant elimination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(3), 2542–2551. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.002.

Frimmel, F. H. (1995). Interpretierbarkeit des SAK (254NM) bei Gewässeruntersuchungen und Trinkwasseraufbereitung. In N. Matsché (Hrsg.). Technische Universität Wien (Hrsg. der Reihe), *Alte und neue Summenparameter: Einsatz in der Wasser- und Abwassertechnik*. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft.

Fundneider, T. (2020). *Filtration und Aktivkohleadsorption zur weitergehenden Aufbereitung von kommunalem Abwasser – Phosphor- und Spurenstoffentfernung* – [Diss., TU Darmstadt].

Gar Alalm, M., & Boffito, D. C. (2022). Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review. *Chemical Engineering Journal*, *450*, 138352. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138352.

Gmehling, J., & Kolbe, B. (1992). *Thermodynamik* (2., überarb. Aufl). VCH.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Handl, S., Schmoller, C., & Perfler, R. (2020). Uferfiltration – Stand der Technik und neue Herausforderungen. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, *72*(11), 464–471. DOI: https://doi.org/10.1007/s00506-020-00714-4.

Hopkins, Z. R., & Knappe, D. R. U. (2024). Predicting per- and polyfluoroalkyl substances removal in pilot-scale granular activated carbon adsorbers from rapid small-scale column tests. *AWWA Water Science*, *6*(2), e1369. DOI: https://doi.org/10.1002/aws2.1369.

Ilić, N., Andalib, A., Lippert, T., Knoop, O., Franke, M., Bräutigam, P., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2023). Ultrasonic degradation of GenX (HFPO-DA) – performance comparison to PFOA and PFOS at high frequencies. *Chemical Engineering Journal*, *472*, 144630. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144630.

Jahn, L., Saracevic, E., Svardal, K., & Krampe, J. (2019). Anaerobic biodegradation and dewaterability of aerobic granular sludge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *94*(9), 2908–2916. DOI: https://doi.org/10.1002/jctb.6094.

Kaiser, A.-M. (2022). PFAS-Report 2022, Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen – Überblick und Situation in Österreich (Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie, Hrsg.). URL: https://www.umweltbundesamt.at/studien-reports/publikationsdetail?pub_id=2449&cHash=656641cc9c0317fd4fc30fce07e5a246.

Kaiser, A.-M., Uhl, M., Brielmann, H., Broneder, C., Cladrowa, S., Döberl, G., Frankhauser, S., Hartmann, C., Neubauer, C., Weisgram, M., Winter, B., Rauscher-Gabernig, E., Steinwider, J., Perthen-Palmisano, B., & Schrott, H. (2023). *Maßnahmen zur Reduktion der Belastung von Mensch und Umwelt durch per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) in Österreich* (PFAS-Aktionsplan). Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie & Umweltbundesamt. Wien, Österreich. URL: https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/chemiepolitik/umweltschadstoffe/pfas/regelungen.html.

Kissa, E. (1994). *Fluorinated surfactants: synthesis, properties, applications*. M. Dekker.

Kittlaus, S., Clara, M., van Gils, J., Gabriel, O., Broer, M. B., Hochedlinger, G., Trautvetter, H., Hepp, G., Krampe, J., Zessner, M., & Zoboli, O. (2022). Coupling a pathway-oriented approach with tailor-made monitoring as key to well-performing regionalized modelling of PFAS emissions and river concentrations. *Science of the Total Environment*, *849*, 1–10. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157764.

Krafft, M. P., & Riess, J. G. (2015). Per- and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *20*(3), 192–212. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.07.004.

Lapworth, D. J., Gooddy, D. C., Butcher, A. S., & Morris, B. L. (2008). Tracing groundwater flow and sources of organic carbon in sandstone aquifers using fluorescence

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

properties of dissolved organic matter (DOM). *Applied Geochemistry*, *23*(12), 3384–3390. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.07.011.

Lindh, C. H., Rylander, L., Toft, G., Axmon, A., Rignell-Hydbom, A., Giwercman, A., Pedersen, H. S., Góalczyk, K., Ludwicki, J. K., Zvyezday, V., Vermeulen, R., Lenters, V., Heederik, D., Bonde, J. P., & Jönsson, B. A. G. (2012). Blood serum concentrations of perfluorinated compounds in men from Greenlandic Inuit and European populations. *Chemosphere*, *88*(11), 1269–1275. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.049.

Lindinger, H., Grath, J., Brielmann, H., Schönbauer, A., Gattringer, I., Formanek, C., Broer, M., Rosmann, T., Holler, C., Szerencsits, M., Neunteufel, R., Sinemus, N., Grunert, M., Germann, V., Liebel, G., & Überreiter, E. (2021). *Grundlagen für nachhaltige Nutzungen des Grundwassers* (Projektbericht). Bundesministerium für Landwirtschaft, Regionen und Tourismus & Umweltbundesamt. Wien, Österreich. URL: https://info.bml.gv.at/themen/wasser/nutzung-wasser/wasserschatz-oesterreichs-studie.html.

Liu, M., Saracevic, E., Kittlaus, S., Oudega, T., Obeid, A., Nagy-Kovács, Z., László, B., Krlovic, N., Saracevic, Z., Lindner, G., Rab, G., Derx, J., Zoboli, O., & Zessner, M. (2023). PFAS-Belastungen im Einzugsgebiet der oberen Donau. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, *75*(9), 503–514. DOI: https://doi.org/10.1007/s00506-023-00973-x.

Mastropietro, T. F., Bruno, R., Pardo, E., & Armentano, D. (2021). Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: Overview, challenges and future perspectives. *Dalton Transactions*, *50*(16), 5398–5410. DOI: https://doi.org/10.1039/D1DT00360G.

McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research*, *120*, 77–87. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057.

Möller, M., Treese, J., Pasel, C., & Bathen, D. (2014). A critical study of the use of the iodine number in the characterization of activated carbons. *Chemie Ingenieur Technik*, *86*(1), 67–71. DOI: https://doi.org/10.1002/cite.201300108.

Mondal, P. P., & Diaspro, A. (2014). *Fundamentals of fluorescence microscopy: exploring life with light*. Springer.

Müller, M. (2024, 17. Oktober). *Herstellung, Einsatz und Reaktivierung von Aktivkohle* [Vortragsfolien]. Seminarreihe Wassergütewirtschaft, Technische Universität Wien, Wien, Österreich.

Nguyen, D., & Schaefer, C. E. (2023). Application of rapid, small-scale column tests to assess treatment of perfluoroalkyl acids in groundwater using a novel modified clay

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

sorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *62*(34), 13314–13323. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02159.

OECD. (2018). *Summary report on the new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. DOI: https://doi.org/10.1787/1a14ad6c-en.

Oudega, T. J., Obeid, A. A. A., Devau, N., Zoboli, O., Gundacker, C., Zessner, M., Saracevic, E., Stevenson, M. E., & Derx, J. (o. D.). Effects of a Falling Air-Water-Interface on Injection of PFAS: Lessons Learned from Column Tests with Porous Media [zur Veröffentlichung eingereicht].

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. *Wasserrahmenrichtlinie*. Dokument 32000L0060. URL: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2000/60/oj

Richtlinie 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. *Trinkwasserrichtlinie*. Dokument 32020L2184. URL: http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj

Rohn, A., & Mälzer, H.-J. (2010). *Herausforderungen der Klimawandel-Auswirkungen für die Trinkwasserversorgung* (dynaklim-Publikation Nr. 3). Bundesministerium für Bildung und Forschung & IWW Zentrum Wasser. Mülheim an der Ruhr, Deutschland. URL: https://iww-online.de/download/dynaklim-publikation-nr-3-herausforderungen-der-klimawandel-auswirkungen-fuer-die-trinkwasserversorgung/.

Ross, I., McDonough, J., Miles, J., Storch, P., Thelakkat Kochunarayanan, P., Kalve, E., Hurst, J., S. Dasgupta, S., & Burdick, J. (2018). A review of emerging technologies for remediation of PFASs. *Remediation Journal*, *28*(2), 101–126. DOI: https://doi.org/10.1002/rem.21553.

Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., Riegel, M., Müller, U., Storck, F. R., Fleig, M., Lange, F. T., Brunsch, A., & Brauch, H.-J. (2017). Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water Research*, *126*, 460–471. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.045.

Schumann, P., Müller, D., Eckardt, P., Muschket, M., Dittmann, D., Rabe, L., Kerst, K., Lerch, A., Reemtsma, T., Jekel, M., & Ruhl, A. S. (2023). Pilot-scale removal of persistent and mobile organic substances in granular activated carbon filters and experimental predictability at lab-scale. *Science of The Total Environment*, *884*, 163738. DOI: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163738.

Schumann, P., Muschket, M., Dittmann, D., Rabe, L., Reemtsma, T., Jekel, M., & Ruhl, A. S. (2023). Is adsorption onto activated carbon a feasible drinking water treatment option for persistent and mobile substances? *Water Research*, *235*, 119861. DOI: https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119861.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Shimabuku, K. K., Kennedy, A. M., Mulhern, R. E., & Summers, R. S. (2017). Evaluating Activated Carbon Adsorption of Dissolved Organic Matter and Micropollutants Using Fluorescence Spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, *51*(5), 2676–2684. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04911.

Snow, J. (1856). Cholera and the Water Supply in the South Districts of London in 1854. *Journal of Public Health, and Sanitary Review*, *2*(7), 239–257.

Sontheimer, H. (1985). *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung* (DVGW-Forschungsstelle, Hrsg.). ZfGW-Verlag.

Stapf, M., Sperlich, A., Ruhl, A. S., Miehe, U., & Gnirß, R. (2018). *TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs* (M. Jekel & F. Zietzschmann, Hrsg.). Universitätsverlag der TU Berlin.

Storch, H. v., Meinke, I., & Claussen, M. (Hrsg.). (2018). *Hamburger Klimabericht - Wissen über Klima, Klimawandel und Auswirkungen in Hamburg und Norddeutschland*. Springer Spektrum.

Summers, S. R., & Roberts, P. V. (1988). Activated carbon adsorption of humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science*, *122*(2), 367–381. DOI: https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90372-4.

Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. *Trinkwasserverordnung*. StF: BGBl. II Nr. 304/2001. URL: https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483%20

von Gunten, U. (2009). Neue Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung. *GWA (Zürich)*, *89*(1), 31–37.

von Kienle, H., & Bäder, E. (1980). *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*. Ferdinand Enke Verlag.

Wanninayake, D. M. (2021). Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review. *Journal of Environmental Management*, *283*, 111977. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.111977.

Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. De Gruyter.

World Health Organization & International Water Association. (2009). *Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers*. URL: https://iris.who.int/handle/10665/75141.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Anhang A - Methoden

Tab. A.1: Auflistung der Bestimmungsgrenzen (BG) bzw. Nachweisgrenzen (NG) aller untersuchten Substanzen bzw. Parameter, exklusive PFAS, und derer Messprinzipien und Standards.

Parameter	**Messprinzip & Norm**	**BG** [mg/L]	**NG** [mg/L]
DOC	thermokatalytische Oxidation gemäß DIN EN 1484	0,27	-
NH_4-N	kont. Durchflussanalyse (CFA) und photometrische Detektion mittels SKALAR gemäß DIN EN ISO 11732	0,09	-
NO_2-N	kont. Durchflussanalyse (CFA) und photometrische Detektion mittels SKALAR gemäß DIN EN ISO 13395	0,01	-

Tab. A.2: Angaben des Umweltbundesamtes bezüglich Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze bei der TFA-Analytik.

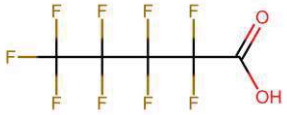
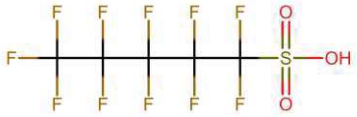
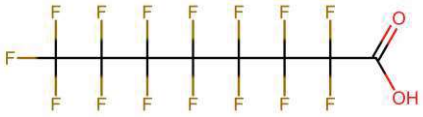
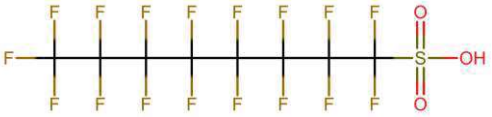
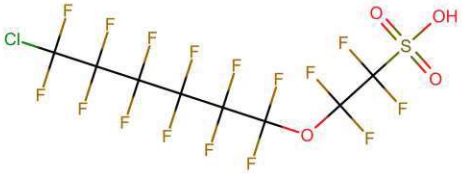
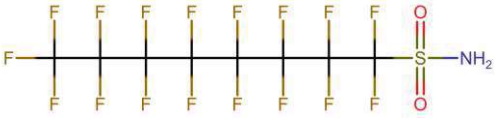
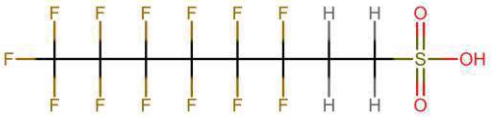
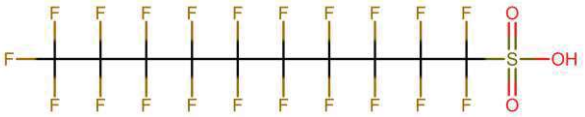
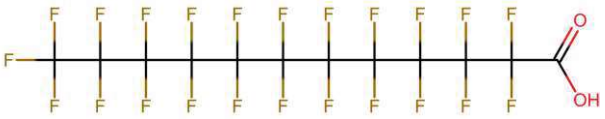
Parameter	**Messprinzip & Norm**	**BG** [ng/L]	**NG** [ng/L]
TFA	Direct Injection LC-MS/MS	100	50

Tab. A.3: MLOQ-Werte aller PFAS-Vertreter, die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden (mit Ausnahme von TFA). MLOQ (= Method Limit of Quantitation) entspricht der methodischen Beweisgrenze.
Die PFAS-Analytik wurde gemäß EPA Standard Method 1633 durchgeführt.

Stoff	**Messprinzip & Norm**	**MLOQ** [ng/L] IDL Purer Standard	**MLOQ** [ng/L] Oberflächenwasser
PFPeA	Direct Injection LC-MS	0,5	1,0
PFPeS	Direct Injection LC-MS	0,4	0,6
NaDONA	Direct Injection LC-MS	0,1	0,1
PFOA	Direct Injection LC-MS	0,6	1,0
PFOS	Direct Injection LC-MS	0,1	0,3
PFOSA	Direct Injection LC-MS	0,1	0,2
6:2-FTS	Direct Injection LC-MS	0,1	0,2
9Cl-PF3ONS	Direct Injection LC-MS	0,1	0,2
PFDS	Direct Injection LC-MS	0,6	0,8
PFDoDA	Direct Injection LC-MS	0,5	0,7

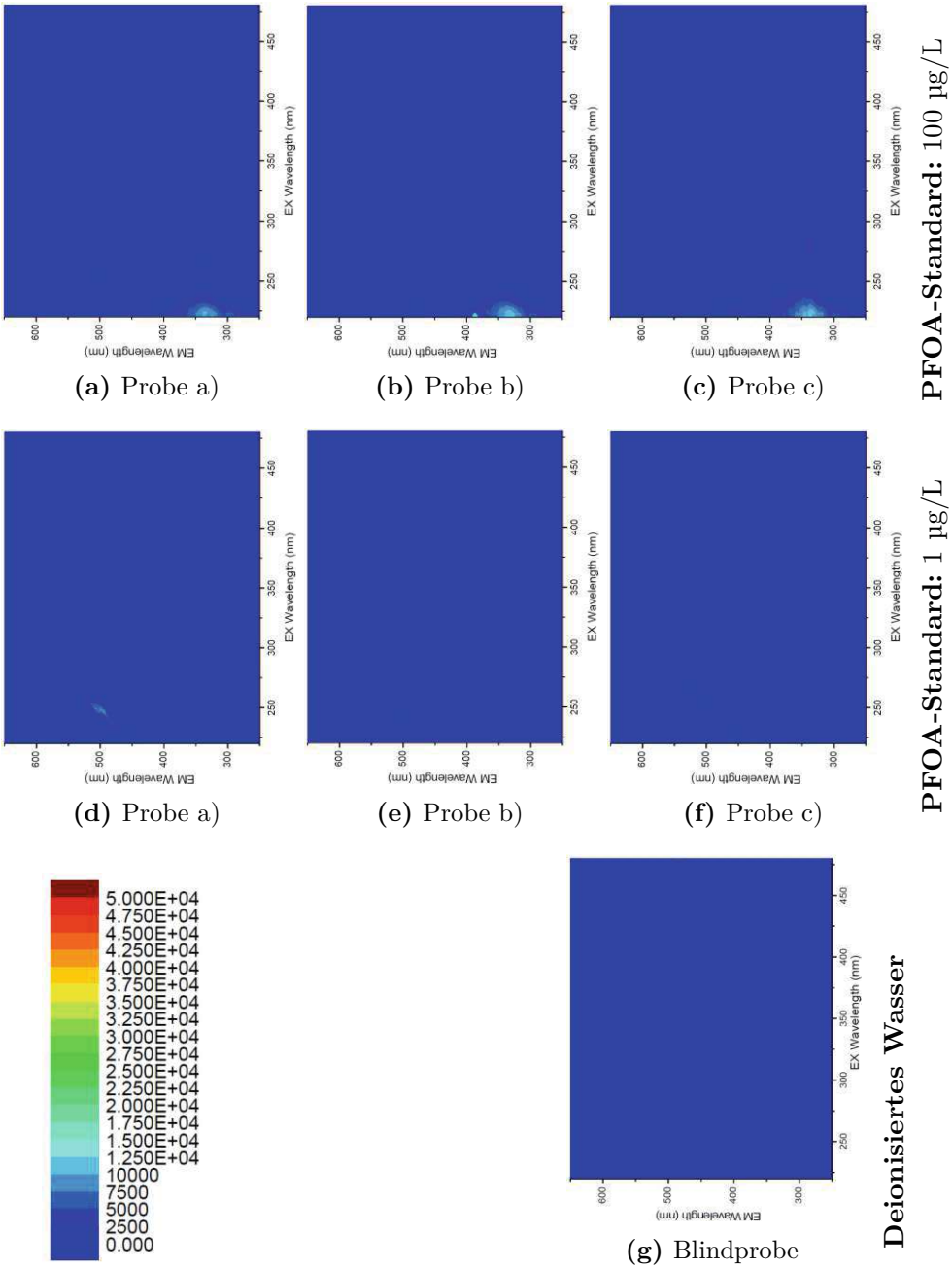
Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN

Tab. A.4: Strukturformeln aller PFAS-Substanzen, die für das Spiking verwendet wurden, inklusive Stoffbezeichnung und Kürzel. Quelle: eigene Darstellung.

Substanz	**Skelettformel**
Trifluoressigsäure (TFA)	
Perfluorpentansäure (PFPeA)	
Perfluorpentansulfonsäure (PFPeS)	
Perfluoroctansäure (PFOA)	
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	
9-Chlorhexadecafluor-3-oxanonan-1-sulfonsäure (9Cl-PF3ONS)	
Natrium Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure (NaDONA)	
Perfluoroctansulfonamid (PFOSA)	
6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS)	
Perfluordecansulfonsäure (PFDS)	
Perfluordodecansäure (PFDoDA)	

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Anhang B - Fluoreszenzaufnahmen



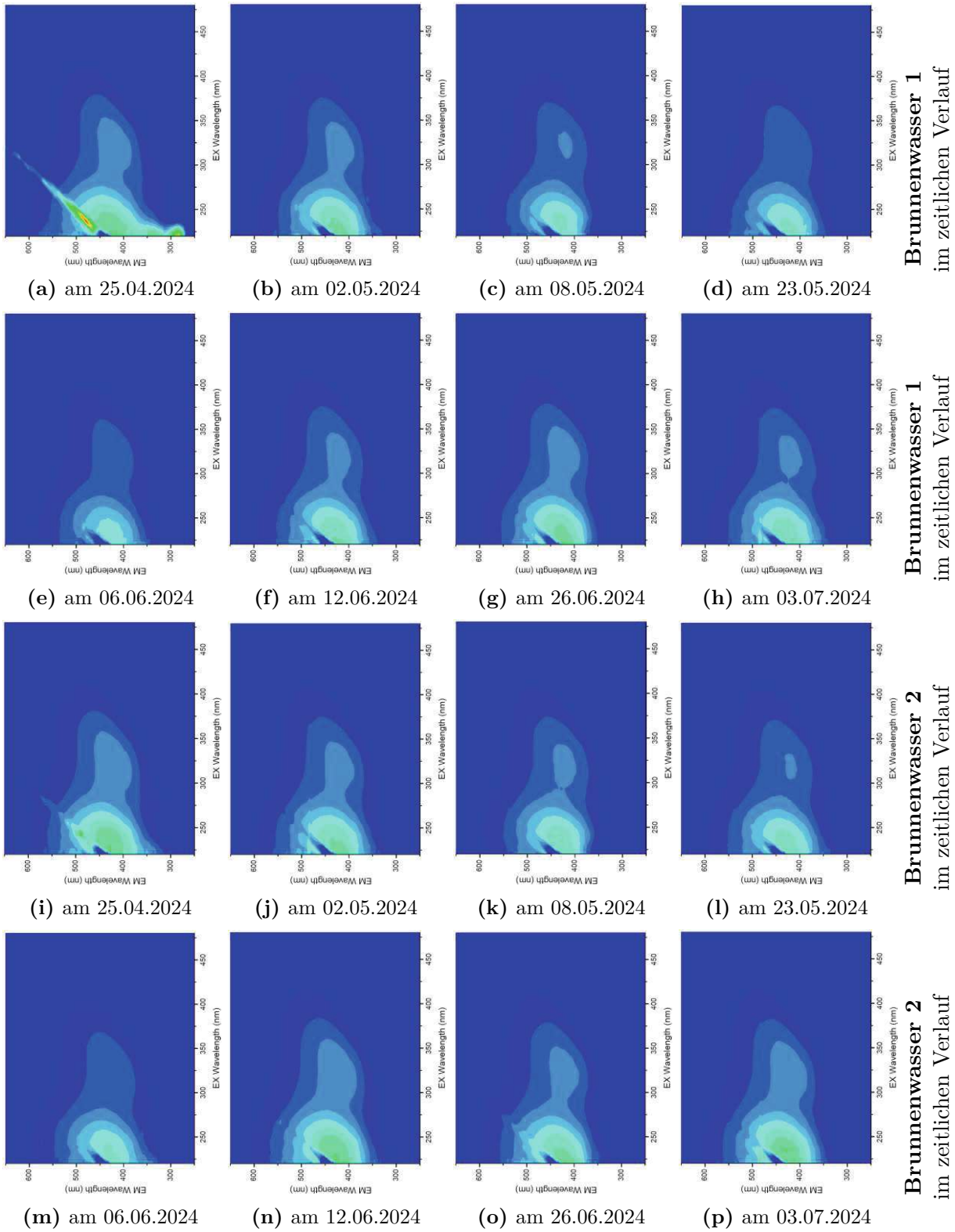
(a) Probe a) **(b)** Probe b) **(c)** Probe c)

(d) Probe a) **(e)** Probe b) **(f)** Probe c)

(g) Blindprobe

Abb. B.1: Fluoreszenzaufnahmen des PFOA-Standards (unverdünnt und 100-fach verdünnt) und der Blindprobe im Vergleich.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



(a) am 25.04.2024 **(b)** am 02.05.2024 **(c)** am 08.05.2024 **(d)** am 23.05.2024

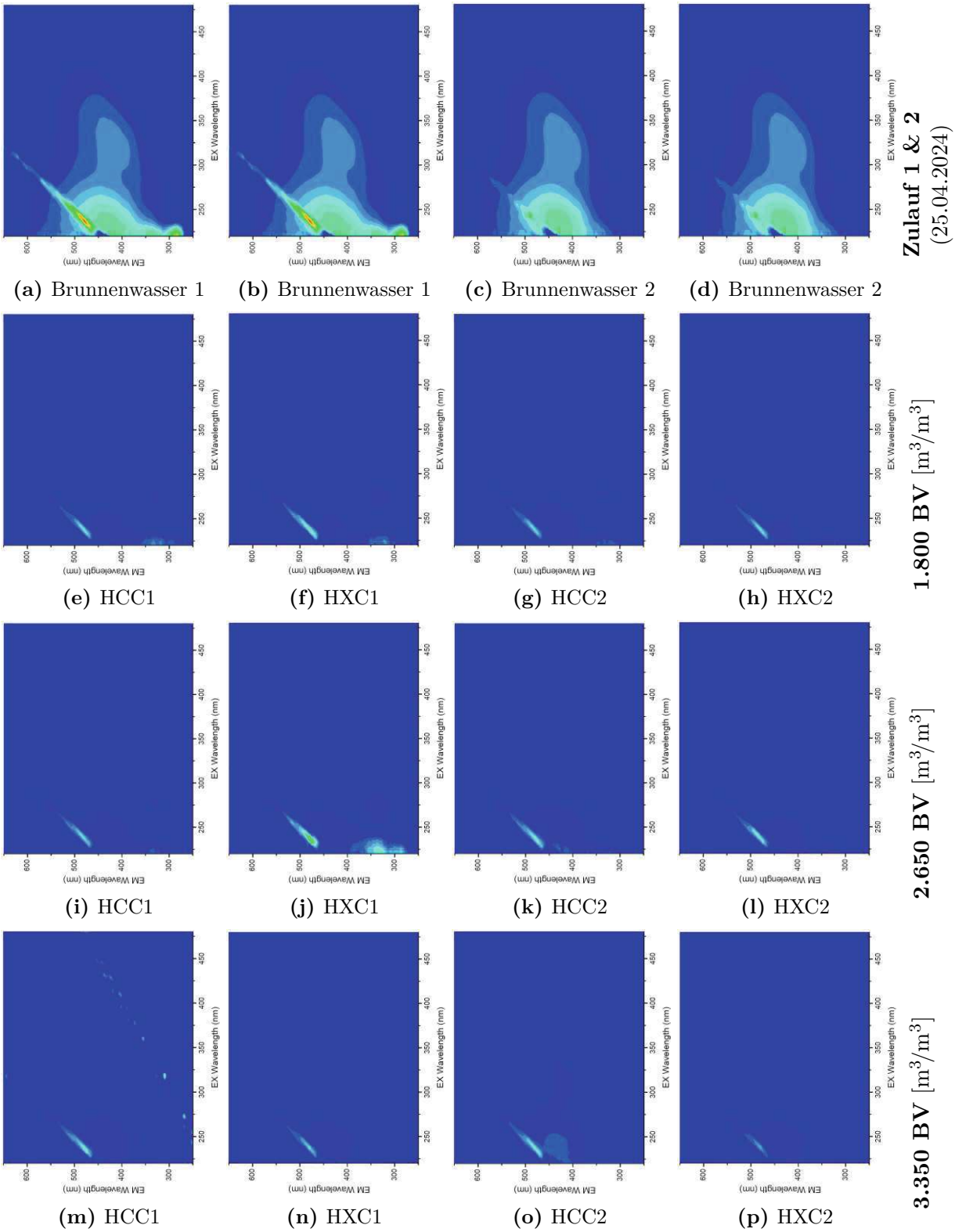
(e) am 06.06.2024 **(f)** am 12.06.2024 **(g)** am 26.06.2024 **(h)** am 03.07.2024

(i) am 25.04.2024 **(j)** am 02.05.2024 **(k)** am 08.05.2024 **(l)** am 23.05.2024

(m) am 06.06.2024 **(n)** am 12.06.2024 **(o)** am 26.06.2024 **(p)** am 03.07.2024

Abb. B.2: Fluoreszenzaufnahmen von Brunnenwasser 1 und 2 über den gesamten Messzeitraum. Die Grafik zeigt die EEM der Zuläufe in Phase I und II (ohne PFAS-Dotierung).

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN



(a) Brunnenwasser 1 **(b)** Brunnenwasser 1 **(c)** Brunnenwasser 2 **(d)** Brunnenwasser 2

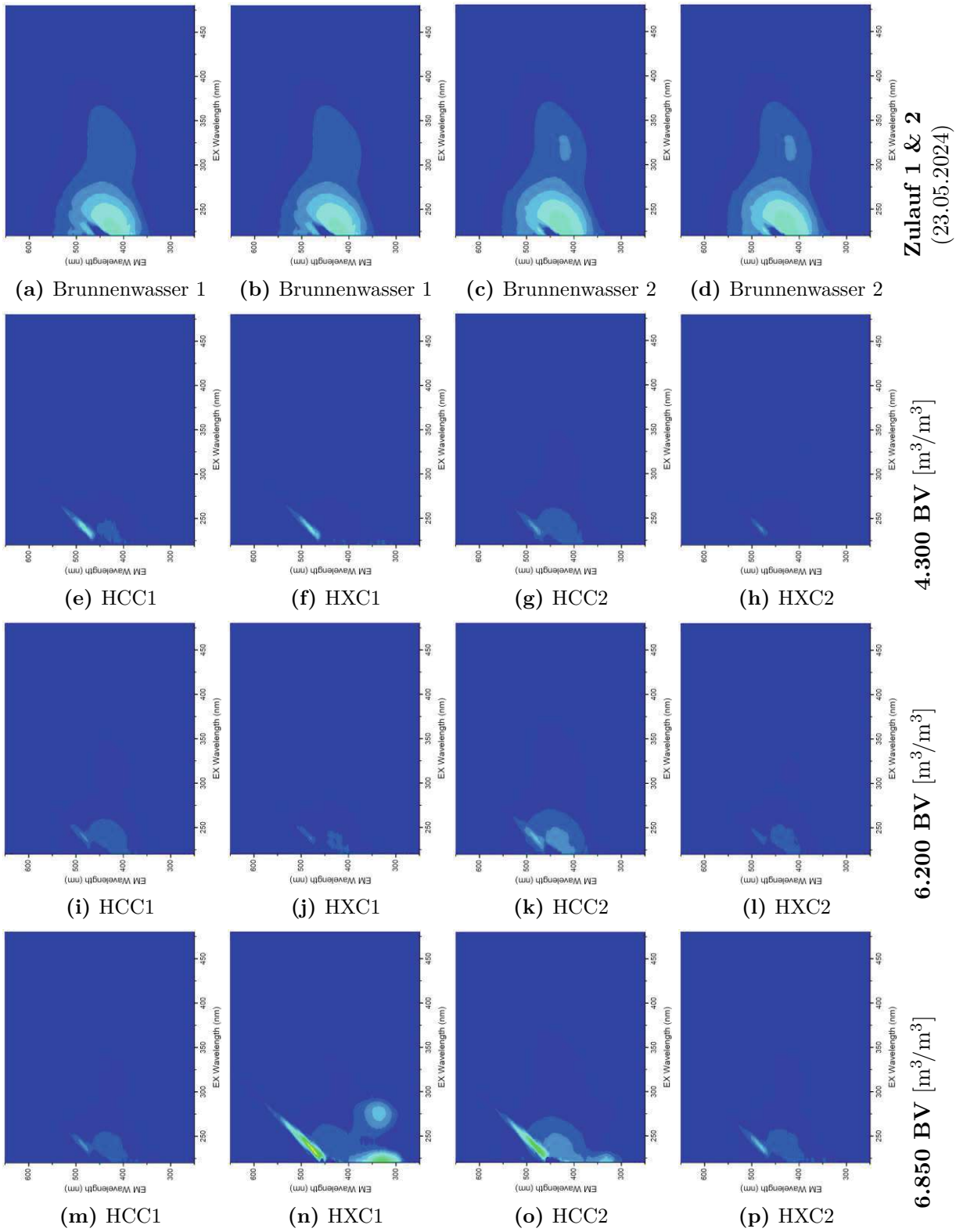
(e) HCC1 **(f)** HXC1 **(g)** HCC2 **(h)** HXC2

(i) HCC1 **(j)** HXC1 **(k)** HCC2 **(l)** HXC2

(m) HCC1 **(n)** HXC1 **(o)** HCC2 **(p)** HXC2

Abb. B.3: Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase I.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



(a) Brunnenwasser 1 **(b)** Brunnenwasser 1 **(c)** Brunnenwasser 2 **(d)** Brunnenwasser 2

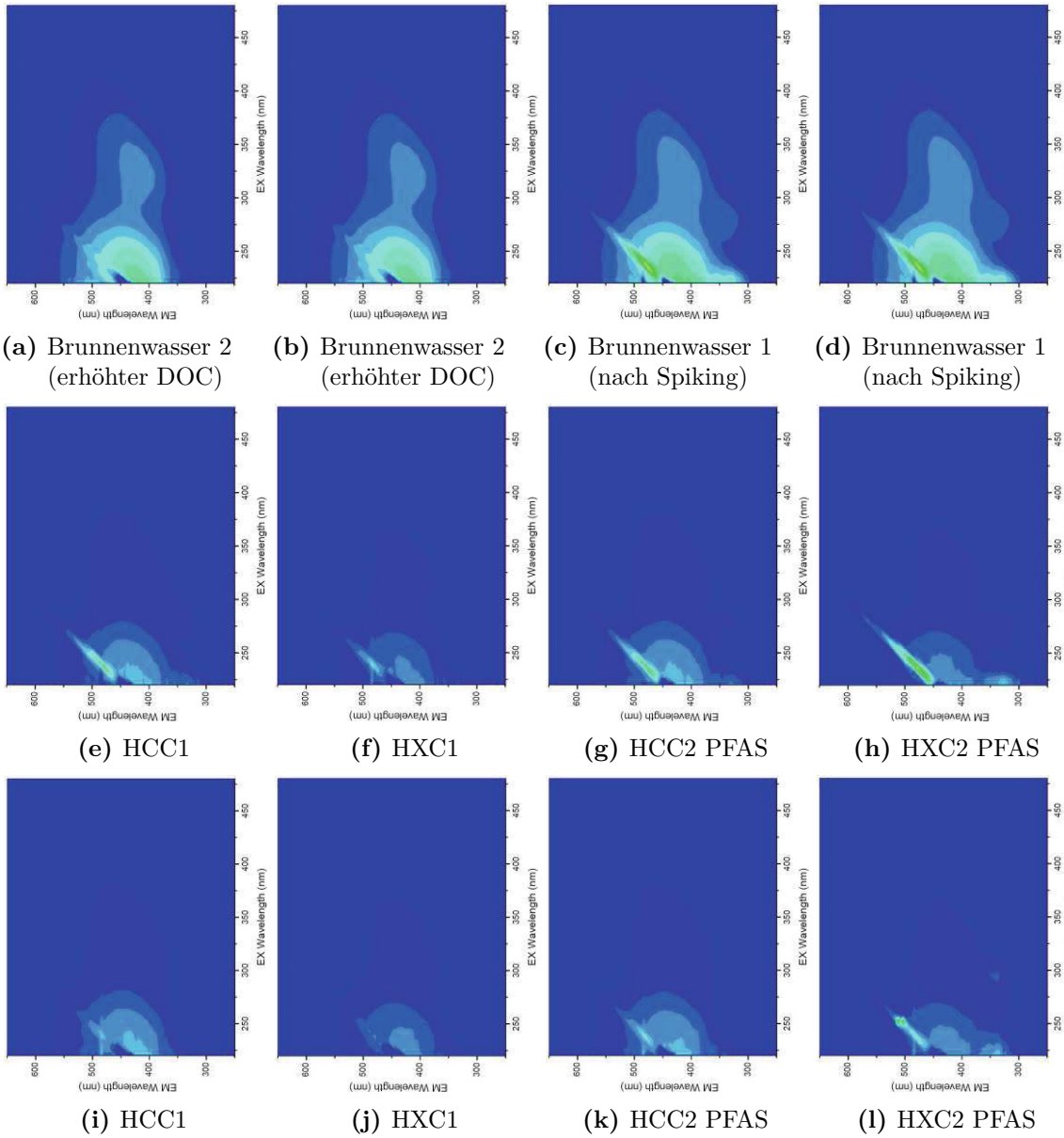
(e) HCC1 **(f)** HXC1 **(g)** HCC2 **(h)** HXC2

(i) HCC1 **(j)** HXC1 **(k)** HCC2 **(l)** HXC2

(m) HCC1 **(n)** HXC1 **(o)** HCC2 **(p)** HXC2

Abb. B.4: Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase I.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



(a) Brunnenwasser 2 (erhöhter DOC) **(b)** Brunnenwasser 2 (erhöhter DOC) **(c)** Brunnenwasser 1 (nach Spiking) **(d)** Brunnenwasser 1 (nach Spiking)

(e) HCC1 **(f)** HXC1 **(g)** HCC2 PFAS **(h)** HXC2 PFAS

(i) HCC1 **(j)** HXC1 **(k)** HCC2 PFAS **(l)** HXC2 PFAS

Abb. B.5: Fluoreszenzaufnahmen der vier Filtersäulen in Phase II.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Anhang C - Urheberrecht & Genehmigungen

Gewisse Inhalte – konkret Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1 – stammen aus den Datenblättern der Donau Carbon GmbH und wurden mit der Genehmigung des Unternehmens sowie von Herrn Marco Müller bereitgestellt. Die Nutzung dieser Inhalte erfolgt mit ausdrücklicher Zustimmung und unterliegt den Urheberrechten der Donau Carbon GmbH. Die Verbreitung oder Verwendung der hier enthaltenen Abbildungen und Tabellen ist ohne Genehmigung des Unternehmens nicht gestattet.

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.
TU Bibliothek Your knowledge hub WIEN