

**Modellvorhaben Herbertingen –
Laborversuche zur Auswahl
geeigneter Sorptionsmaterialien zur
PFC-Entfernung
mit wissenschaftlicher Bewertung**

Auftraggeber Landratsamt Sigmaringen
Herr Kleiner
Postfach 1462
72484 Sigmaringen

Auftragnehmer DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Umweltbiotechnologie und Altlasten
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

BearbeiterInnen Dr. Kathrin Schmidt
CTA Silke Kraßnitzer
Prof. Dr. Andreas Tiehm

Karlsruhe, den 03.11.2015

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung	3
2	Entfernung von PFC durch Sorption	3
3	Versuchskonzeption	4
4	Parameterumfang.....	5
5	Probenvorbereitung.....	5
6	Eingangsanalytik	6
7	Adsorption in Batchversuchen	10
7.1	Auswahl der Sorptionsmaterialien	10
7.2	Durchführung.....	10
7.3	Ergebnisse.....	12
8	Adsorption in Säulenversuchen	14
8.1	Durchführung.....	14
8.2	Ergebnisse.....	16
9	Zusammenfassung und Bewertung	22
10	Literatur	24

1 Veranlassung

Die am Standort [REDACTED] in Herbertingen vorliegende Grundwasser-Kontamination mit perfluorierten Verbindungen (PFC) ist Gegenstand des Baden-Württembergischen Modellvorhabens PFC-Grundwassersanierung. Dieses beinhaltet die Anpassung von verschiedenen Sanierungstechniken für den Schadensfall Herbertingen durch die drei Projektteams:

- TZW Karlsruhe: Sorption der PFC im Festbett (derzeitiger Stand der Technik bei der Grundwasser-Sanierung; Standort-spezifische Anpassung erforderlich)
- Cornelsen Umwelttechnologie GmbH: Sorption der PFC im Rührreaktor mit Unterstützung durch flüssiges PerfluorAd als „Catcher“
- Arcadis Deutschland GmbH: Sorption der PFC an Ionenaustauscher und Behandlung der Regenerations-Lösung mit der ScisoR®-Technik

Die Projektsteuerung liegt bei der Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH, die auch die erforderlichen Grundwasser-Probenahmen durchführte. Im hier vorliegenden Bericht werden die Ergebnisse der Laborversuche am TZW beschrieben (Projektphase 1). Der nächste Verfahrensschritt wird der Aufbau einer Pilotanlage on-site in Herbertingen sein (Projektphase 2).

2 Entfernung von PFC durch Sorption

Sorptionsverfahren gelten derzeit als Stand der Technik, um im Rahmen der Altlastenbearbeitung insbesondere langkettige PFC aus Grundwasser zu entfernen (Gass et al., 2015; Edel et al., 2014; Bantz et al., 2013). Dabei kommt überwiegend Aktivkohle zum Einsatz. Darüber hinaus werden auch weitere Sorptionsmaterialien wie z.B. PerfluorAd (Maxin, 2014; Cornelsen, 2014 und 2012; AAV, 2012) oder Ionenaustauscher (Gass et al., 2015; Edel et al., 2014) diskutiert bzw. angewandt.

Des Weiteren gibt es in der Forschung kontinuierliche Weiterentwicklungen von Sorptionsmaterialien, wie z.B.

- Aktivkohlen (Deng et al., 2015; Du et al., 2015; Yao et al., 2014; Yu et al., 2012; Hansen et al., 2010; Senevirathna S. T. M. L. D., 2010a und 2010b; Yu et al., 2009; Ochoa-Herrera und Sierra-Alvarez, 2008)
- Austauscherharze (Du et al., 2015; Yao et al., 2014; Chularueangaksorn et al., 2013; Xiao et al., 2012; Senevirathna S. T. M. L. D., 2011, 2010a und 2010b; Deng et al., 2010; Yu et al., 2009; Lampert et al., 2007)
- synthetische Adsorbentien (Haist-Gulde et al., 2012)
- Keramik (Moriwaki et al., 2011)
- Aluminium in verschiedenen Verbindungen: Yao et al., 2014; Wang und Shih, 2011; Böhmit (Wang et al., 2015 und 2012); Kaolinit (Xiao et al., 2011; Johnson et al.,

2007); Montmorillonit (Zhao et al., 2014), Zeolith (Ochoa-Herrera und Sierra-Alvarez, 2008)

- Eisen-Verbindungen: Hematit, Fe_2O_3 (Zhao et al., 2014); Goethit, $\alpha\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ (Tang et al., 2010; Johnson et al., 2007)
- Siliciumdioxid (Yao et al., 2014)
- Asche (Chen et al., 2011)
- Graphit, Kohlenstoff (Meng et al., 2014)
- Öl und Ruß (Chen et al., 2009)
- Chitosan, von Chitin abgeleitetes Biopolymer (Yu et al., 2008)
- carbon nanotubes (Yao et al., 2014; Dai et al., 2013; Meng et al., 2014; Deng et al., 2012; Chen et al., 2011; Li et al., 2011)

sowie Kombinationsverfahren wie z.B. Aktivkohle + Persulfat (Lee et al., 2013) oder Aktivkohle + Ultraschall (Zhao et al., 2011).

Daneben gibt eine große Anzahl an weiteren möglichen Sanierungsverfahren für PFC, über die DVGW-TZW, 2014 einen Überblick gibt. PFC können durch chemische Reaktionen durch Energieeintrag (Ultraschall, UV-Strahlung, Hitze, elektrische Spannung) oder Zugabe reaktiver Chemikalien (Oxidation bzw. Reduktion) wie z.B. bei ScisoR® zerstört werden.

Viele Publikationen beziehen sich allerdings nicht auf eine Praxisanwendung im Altlastenbereich sondern beschreiben Labortests und / oder die Aufbereitung von Trinkwasser sowie die Behandlung von industriellem Abwasser. Die elektrochemische Behandlung von Grundwasser zeigte neben einem hohen Eliminierungsgrad der PFC (Trautmann et al., 2015) die Bildung von Reaktionsprodukten wie Bromat, Perchlorat und AOX (Adsorbierbare organische Halogenverbindungen). Im Rahmen aktueller Forschung wird angestrebt, die Nebenproduktbildung zu minimieren (siehe http://www.tzw.de/de/-abteilungen/altlasten/forschungsprojekt_aktuell_kest-684/). Gegebenenfalls unerwünschte Nebenreaktionen sind bei allen reaktiven Verfahren zur PFC-Entfernung zu beachten.

3 Versuchskonzeption

Das Versuchskonzept für die Untersuchung der Sorption im Labor war zweistufig aufgebaut. Zur Vorauswahl geeigneter Sorptionsmaterialien wurden zunächst Sorptionsversuche im Batch mit Original-Grundwasser durchgeführt. In diesen Batchversuchen wurden insgesamt elf Sorptionsmaterialien getestet. Davon ausgehend wurden drei Materialien zur Testung in kleinskaligen Säulenversuchen mit Original-Grundwasser ausgewählt.

4 Parameterumfang

Der gemessene Parameterumfang in der Abteilung Analytik des TZWs umfasste die 18 Einzelsubstanzen Perfluorbutanoat (PFBA), Perfluorpentanoat (PFPA), Perfluorhexanoat (PFHxA), Perfluorheptanoat (PFHpA), Perfluoroctanoat (PFOA), Perfluornonanoat (PFNA), Perfluordecanoat (PFDA), Perfluorundecanoat (PFUnA), Perfluordodecanoat (PFDoA), Perfluorbutansulfonat (PFBS), Perfluorhexansulfonat (PFHxS), Perfluor-octansulfonat (PFOS), Perfluordecansulfonat (PFDS), Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA), 7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA), 2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA), 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA) und 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS).

Die Einzelsubstanzen PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFDS, PFOSA, HPFHpA, H2PFDA und H4PFUnA lagen in nahezu allen Proben unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L. Demzufolge werden im hier vorliegenden Bericht die Ergebnisse der Eingangsanalytik sowie der Batch-Sorptionsversuche als Summe von acht PFC nach DIN 38407-42 (PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFBS, PFHxS und PFOS) plus H4PFOS angegeben.

Aufgrund des Schreibens des UMBW vom 17.06.2015 (UMBW, 2015) wurden bei den Säulenversuchen zusätzlich Perfluorheptansulfonat (PFHpS) und Perfluorpentansulfonat (PFPeS) gemessen, d.h. die angegebene Summe PFC umfasst hier die 11 Einzelverbindungen PFBA, PFPA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS und H4PFOS.

An ausgewählten Proben wurde außerdem der AOF (Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor) analysiert. Der AOF ist ein Gruppenparameter für organische Fluorverbindungen in Wasserproben (Lange et al., 2013; Wagner et al., 2013).

5 Probenvorbereitung

Die **Batch-Sorptionsversuche** wurden mit der durch Berghof am 13.01.2015 aus GWM 2/2013 entnommenen Grundwasserprobe durchgeführt.

Vor der Verwendung in den **Batch-Sorptionsversuchen A und B mit 0,1 g/L Sorptionsmaterial-Einwaage** wurde das Grundwasser durch Belüftung aerobisiert (16.-20.01.2015). Das gefällte Eisen wurde durch Filtration über Faltenfilter abgetrennt (20.01.2015). Vor und nach der Aerobisierung und Filtration wurde das Grundwasser auf PFC, AOF, DOC (Dissolved Organic Carbon), Eisen (gesamt), Sauerstoff und den pH-Wert analysiert (14.01.2015 bzw. 21.01.2015). Für die PFC-Analytik wurde jeweils eine Wiederholungsmessung durchgeführt (05.02.2015).

Als **Blindwert** wurde **Leitungswasser** ebenfalls belüftet (04.02.2015) und filtriert (05.02.2015) und nach jedem Behandlungsschritt auf PFC analysiert (05.02.2015).

Bei Versuchsstart der **Batch-Sorptionsversuche C mit 0,25 g/L Sorptionsmaterial-Einwaage** zeigte das zu verwendende Grundwasser bereits eine starke Eisen-Ausfällung. Daher wurde das Grundwasser nicht belüftet sondern das Eisen direkt durch Filtration über Faltenfilter abgetrennt (24.02.2015). Vor und nach der Filtration wurde das

Grundwasser auf PFC, AOF (nur vor der Filtration), DOC, Eisen (gesamt), Sauerstoff und den pH-Wert analysiert (27.02.2015).

Die **Säulen-Sorptionsversuche** wurden mit der durch Berghof am 02.06.2015 aus GWM 2/2013 entnommenen Grundwasserprobe durchgeführt. Dieses Grundwasser zeigte bei Versuchsstart ebenfalls bereits Eisenfällung, so dass zur Abtrennung der Eisenpartikel eine Überführung in den Vorlagebehälter der Säulenversuche ohne weitere Belüftung ausreichend war. Um den Versuchsaufbau zu testen und zu optimieren, wurde des Weiteren im April 2015 ein Säulen-Vorversuch mit dem am 13.01.2015 entnommenen Grundwasser durchgeführt.

6 Eingangsanalytik

Die Grundwasserproben aus GWM 2/2013 vom 13.01.2015 und 02.06.2015 zeigten ein unterschiedliches Konzentrationsniveau mit 3,1 bzw. 11 µg/L Summe PFC (Tabelle 1). Hauptkontaminanten, welche die derzeit für Baden-Württemberg gültigen vorläufigen Geringfügigkeits-Schwellenwerte (GFS-Werte, UMBW, 2015) überschreiten, waren PFHxS, PFOS und H4PFOS bei beiden Probenahmeterminen und außerdem PFOA am 02.06.2015.

Die PFC-Analytik der am TZW am 14.01.2015 eingegangenen Original-Grundwasserproben sowie der vorbehandelten Proben wurde den Messergebnissen von Berghof, Cornelsen und Arcadis gegenübergestellt (Tabelle 2, Abbildung 1). Nach Aerobisierung (Belüftung) und Filtration der Grundwasserprobe vom 13.01.2015 wurden am TZW um circa Faktor 3 gegenüber der Eingangsanalytik von Berghof und TZW erhöhte PFC-Konzentrationen gemessen. Die Werte von Cornelsen und Arcadis lagen auch in diesem erhöhten Bereich. Der AOF als unabhängiges Messverfahren zeigte ebenfalls diesen Effekt. Die Einzelsubstanzen verhielten sich dabei alle ähnlich (Abbildung 2).

Dass durch die Aerobisierung (Belüftung) und die Filtration PFC in die Probe eingetragen wurde, konnte durch die Aerobisierung (Belüftung) und Filtration von Leitungswasser ausgeschlossen werden, da in diesen Proben alle PFC < 0,01 µg/L waren (Tabelle 2). Ein Zusammenhang der erhöhten PFC-Befunde mit der Aerobisierung (Belüftung) des Grundwassers und der damit einhergehenden pH-Wert-Erhöhung und / oder der Eisen-Entfernung bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/L wird daher vermutet, wobei die eigentliche Ursache aufgrund der eingeschränkten Datenlage noch unklar ist.

Eigentlich ist bei einer Eisen-Entfernung aus Wasserproben eher mit einer Verringerung der PFC-Konzentrationen zu rechnen, da PFC an Eisen-Mineralen sorbieren (DVGW-TZW, 2014; LfU, 2014; Zhao et al., 2014; Tang et al., 2010; Johnson et al., 2007). Deng et al. (2011) und Xiao et al. (2013) beschreiben des Weiteren auch die PFC-Entfernung mit Hilfe von Aluminium- oder Eisen-haltigen Flockungsmitteln.

Eine Aerobisierung des Grundwassers alleine bewirkte allerdings keine Erhöhung der PFC-Konzentrationen, wie die Analytik am 27.02.2015 der Grundwasserprobe vom 13.01.2015 zeigte. In dieser Probe war der Sauerstoff-Gehalt erhöht, während der Eisen-Gehalt unverändert war. Nach Filtration dieser Probe war der Sauerstoff-Gehalt nach wie vor erhöht, der Eisen-Gehalt auf 0,51 mg/L erniedrigt und die PFC-Konzentration blieb

weiterhin nahezu unverändert. Die Erhöhung des pH-Wertes war hier deutlich geringer als in den durch Belüftung aerobisierten Proben.

Tabelle 1 Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den Grundwasserproben aus GWM 2/2013 vom 13.01.2015 und 02.06.2015 mit Anwendung der Additionsregel gemäß UMBW, 2015. Überschreitungen des Quotienten sowie der Quotientensumme des Bewertungsindex 1 sind orange unterlegt.

Parameter	GFS-Wert [µg/L]	Grundwasser			
		13.01.15 [µg/L]	02.06.15 [µg/L]		
			Quotient		Quotient
PFBA	7	0,08	0,01	0,14	0,02
PFPA	3	0,22	0,07	0,38	0,13
PFHxA	1	0,37	0,37	0,6	0,60
PFHpA	0,3	0,075	0,25	0,14	0,47
PFOA	0,3	0,089	0,30	0,4	1,33
PFBS	3	0,11	0,04	0,21	0,07
PFHxS	0,3	0,58	1,93	2,4	8,00
PFOS	0,3	1,1	3,67	5,3	17,7
H4PFOS	0,3	0,48	1,60	1,3	4,33
Summe	-	3,1	8,2	10,9	32,6

Tabelle 2 Tabellarischer Vergleich der am TZW durchgeführten Analysen an Original-Grundwasser und vorbehandelten Proben mit Messergebnissen von Berghof, Cornelsen und Arcadis, die von den jeweiligen Firmen zur Verfügung gestellt wurden. - = keine Messung durchgeführt

Messung veranlasst durch	Probenbeschreibung	Proben- nahme	Proben- eingang	Probe- Nummer TZW	pH	O2	Eisen gesamt	DOC	AOF	Summe 10 PFC nach DIN und H4PFOS
Berghof	Original Grundwasser	13.01.15	14.01.15	-	6,9	0,20	3,0	17	-	4,1
Cornelsen	Original Grundwasser	13.01.15	14.01.15	-	-	-	-	-	-	11
Arcadis	Original Grundwasser Mittelwert	13.01.15	14.01.15	-	-	-	-	-	-	8,4
TZW	Original Grundwasser	13.01.15	14.01.15	2015000225	7,0	1,85	2,8	19	4,5	3,1
TZW	Wiederholungsmessung Original Grundwasser	13.01.15	05.02.15	2015001280	-	-	-	-	-	3,4
TZW	Grundwasser aerobisiert+filtriert für Batchversuche A und B	13.01.15	21.01.15	2015000439	8,4	8,6	< 0,01	18	9,7	9,7
TZW	Wiederholungsmessung Grundwasser aerobisiert+filtriert	13.01.15	05.02.15	2015001279	-	-	-	-	-	8,7
TZW	Original Grundwasser längere Standzeit	13.01.15	27.02.15	2015002229	7,3	6,9	2,9	17	4,4	3,0
TZW	Grundwasser längere Standzeit, filtriert für Batchversuche C	13.01.15	27.02.15	2015002237	7,5	7,8	0,51	19	-	2,7
TZW	Leitungswasser aerobisiert	-	05.02.15	2015001277	-	-	-	-	-	0,0
TZW	Leitungswasser aerobisiert+filtriert	-	05.02.15	2015001278	-	-	-	-	-	0,0
Berghof	Original Grundwasser	02.06.15	03.06.15	-	7,0	0,20	2,3	19	-	13
TZW	Original Grundwasser für Säulenversuche	02.06.15	03.06.15	2015006684	-	-	-	-	-	11

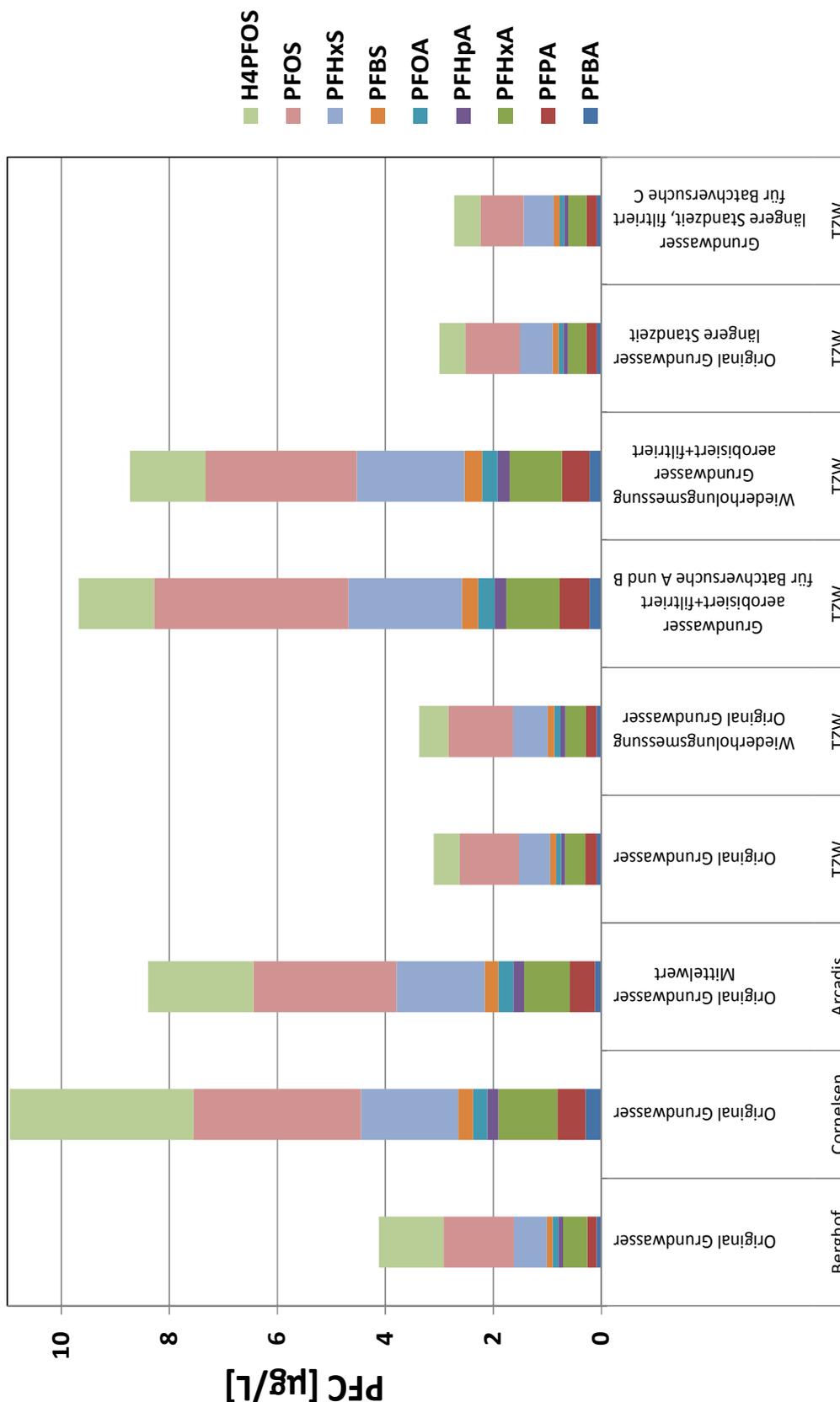


Abbildung 1 Graphischer Vergleich mit Skalierung in µg/L der am TZW durchgeführten Analysen (PFC-Einzelverbindungen) an Original-Grundwasser und vorbehandelten Proben mit Messergebnissen von Berghof, Cornelsen und Arcadis, die von den jeweiligen Firmen zur Verfügung gestellt wurden.

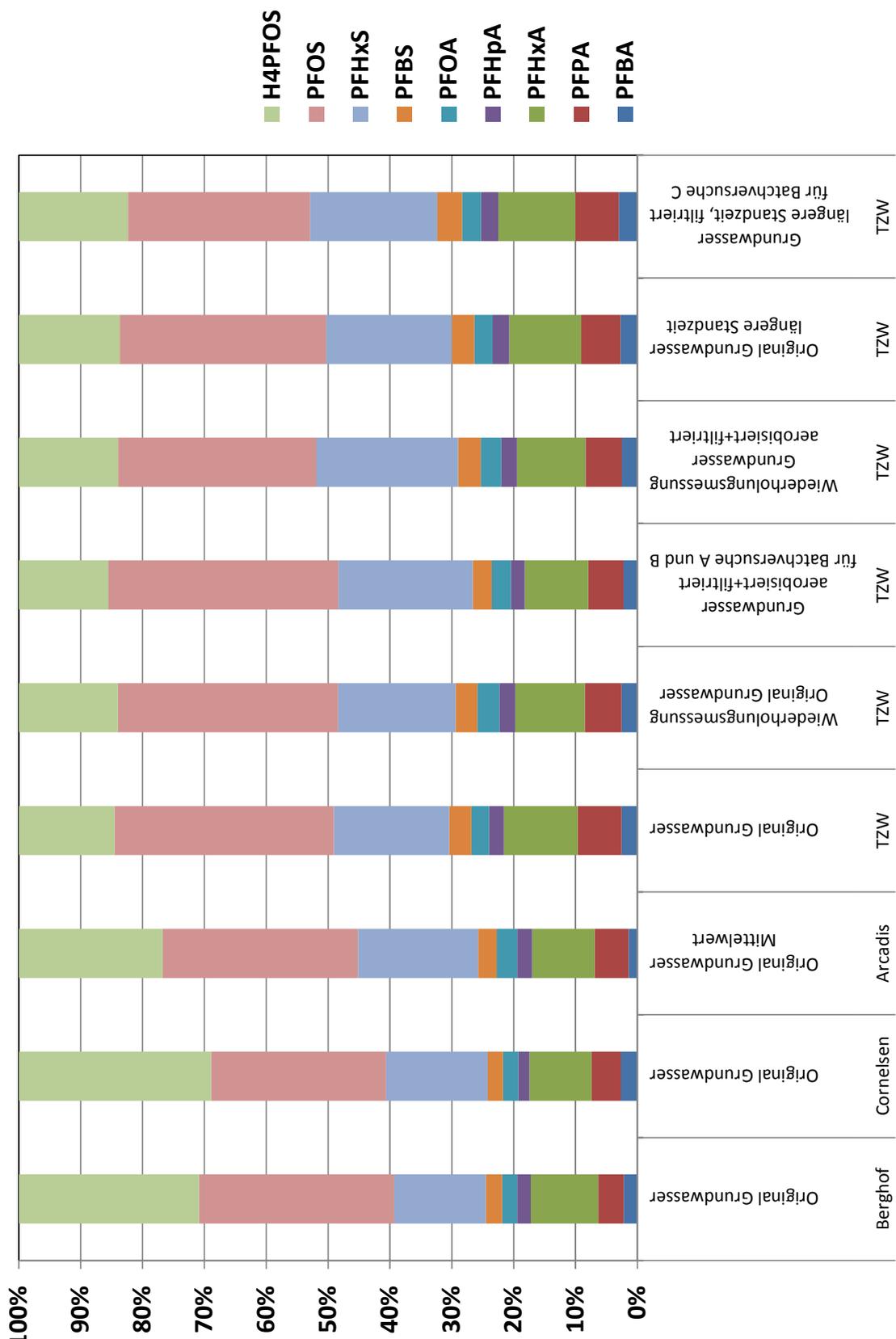


Abbildung 2 Graphischer Vergleich in prozentualer Darstellung der am TZW durchgeführten Analysen (PFC-Einzelverbindungen) an Original-Grundwasser und vorbehandelten Proben mit Messergebnissen von Berghof, Cornelsen und Arcadis, die von den jeweiligen Firmen zur Verfügung gestellt wurden.

7 Adsorption in Batchversuchen

7.1 Auswahl der Sorptionsmaterialien

Auf Basis der zu Versuchsbeginn zur Verfügung stehenden Literatur / Erfahrungen wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Sorptionsmaterialien für die Batchversuche ausgewählt.

Tabelle 3 In Batchversuchen verwendete Sorptionsmaterialien. Die mit einem *markierten Materialien wurden auch in den Säulenversuchen verwendet.

Bezeichnung	Hersteller	Material	Referenz
AquaSorb 5000	Jacobi Carbons GmbH	Braunkohle	gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014)
ROW 0,8 Supra	Cabot Corporation	Torfkohle	LANUV, Hr. Schroers, persönliche Mitteilung, 2014
PFTSorb	Cornelsen Umwelttechnologie GmbH	Steinkohle	Cornelsen, 2012
Hydraffin CC Plus	Donau Carbon GmbH & Co. KG	Kokosnussskohle	gute Leistung für kurz-kettige PFC gemäß TZW-Expertise
Epibon A*	Donau Carbon GmbH & Co. KG	Braunkohle	gute Leistung für lang-kettige PFC gemäß TZW-Expertise
HC 900	Carbon Service & Consulting GmbH & Co. KG	Steinkohle	LANUV, Hr. Schroers, persönliche Mitteilung, 2014
F 300	Chemviron Carbon	Steinkohle	Ochoa-Herrera und Sierra-Alvarez, 2008 Appleman et al., 2013
Cyclecarb 401*	Chemviron Carbon	Hochleistungsreaktivat	gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014)
GAC 830	Cabot Corporation	Steinkohle	gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014)
K124	Silcarbon Aktivkohle GmbH	Kokosnussskohle	gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014)
Lewatit K 6362*	LANXESS Deutschland GmbH	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis	gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014)

7.2 Durchführung

Es wurden drei Versuchsreihen (A, B und C) mit insgesamt 31 Versuchen durchgeführt (Tabelle 4):

- A: 10 Materialien, 2 Kontrollen, 0,1 g/L Einwaage, 20 min Versuchszeit (Vortest)
- B: 10 Materialien, 2 Kontrollen, 0,1 g/L Einwaage, 2 Tage Versuchszeit
- C: 6 Materialien, 1 Kontrolle, 0,25 g/L Einwaage, 2 Tage Versuchszeit

Die Sorptionsmaterialien wurden in pyrolysierten 250 mL-Steilbrust-Flaschen mit Glasschliffstopfen mit 200 mL Grundwasser gemischt und auf einem Horizontal-Schüttler zwei Tage lang (Versuchsreihen B und C) bei 75 rpm geschüttelt. Der **Vortest** mit einer Versuchszeit von 20 min zeigte keine Sorption. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das Grundwasser in Zentrifugen-Gefäße abdekantiert und bei 4000 g für 5 min abzentrifugiert. Der Überstand wurde auf PFC, DOC, Sauerstoff und den pH-Wert analysiert.

Zehn Sorptionsmaterialien wurden in **Versuchsreihe B** mit einer **Einwaage von 0,1 g/L** getestet. Dabei wurden eine Kontrolle mit Grundwasser ohne Sorptionsmaterial sowie ein Blind-Versuch mit Aquasorb 5000 und Leitungswasser mitgeführt.

Bei der **Versuchsreihe C** mit sechs Sorptionsmaterialien wurde eine **Einwaage von 0,25 g/L** verwendet. Hier wurde wieder eine Kontrolle mit Grundwasser ohne Sorptionsmaterial mitgeführt. Zusätzliche Analyseparameter waren Eisen (gesamt) und der AOF.

Tabelle 4 Versuchsübersicht und Ergebniszusammenfassung der Batch-Sorptionsversuche (O₂ = Sauerstoff, DOC = Dissolved Organic Carbon, AOF = Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor). Die prozentuale Sorption für PFC und AOF ist zur besseren Verständlichkeit farblich unterlegt: grün → hohe Sorption, rot → niedrige Sorption. Die farbliche Unterlegung wurde mit der Excel-Funktion Farbskala getrennt für jede Versuchsreihe durchgeführt.

	Messwerte						[%] Sorption gegenüber der Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial		
	pH-Wert	O ₂	Eisen gesamt	DOC	AOF	Summe PFC	DOC	AOF	Summe PFC
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[mg/L]	[µg/L]	[µg/L]
Versuchsreihe A: Einwaage 0,1 g/L; Versuchszeit 20 min									
AquaSorb 5000	8,4	8,7	0,01 oder < 0,01	18	nicht gemessen	9,5	5	nicht gemessen	keine signifikante Sorption
ROW 0,8 Supra	8,4	8,8		19		9,7	1		
PFTSorb	8,4	9,0		19		9,9	1		
Hydraffin CC Plus	8,4	9,0		19		9,8	0		
Epibon A	8,4	9,0		19		9,5	1		
HC 900	8,4	9,0		18		9,6	4		
F 300	8,4	9,1		18		9,9	5		
Cyclecarb 401	8,4	8,9		18		10	6		
GAC 830	8,4	9,0		18		9,5	6		
K124	8,4	9,0		18		10	3		
Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	8,4	9,0		19	9,5	-		-	
Leitungswasser-Kontrolle mit AquaSorb 5000	7,8	8,5		1,2	0,0	-		-	
Versuchsreihe B: Einwaage 0,1 g/L; Versuchszeit 2 Tage									
AquaSorb 5000	8,3	8,3	nicht gemessen	15	nicht gemessen	7,5	17	nicht gemessen	22
ROW 0,8 Supra	8,3	8,6		17		8,2	5		14
PFTSorb	8,3	8,4		17		8,2	5		15
Hydraffin CC Plus	8,3	8,5		17		8,4	3		13
Epibon A	8,3	8,5		16		7,6	11		21
HC 900	8,3	8,6		17		8,4	3		13
F 300	8,2	8,5		17		8,1	6		16
Cyclecarb 401	8,2	8,5		16		7,4	8		23
GAC 830	8,3	8,5		17		7,7	6		20
K124	8,3	8,6		17		8,5	4		12
Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	8,3	8,0		18	9,6	-		-	
Leitungswasser-Kontrolle mit AquaSorb 5000	8,3	8,5		1,0	0,0	-		-	
Versuchsreihe C: Einwaage 0,25 g/L; Versuchszeit 2 Tage									
PFTSorb	8,1	8,2	0,24	18	2,9	2,3	8	33	14
Epibon A	8,0	8,3	0,27	16	2,8	2,1	16	35	22
Cyclecarb 401	8,1	8,3	0,18	16	2,4	1,9	16	44	31
GAC 830	8,0	8,4	0,24	18	3,0	2,3	9	30	14
K124	7,9	8,3	0,14	18	3,7	2,0	6	14	24
Lewatit K 6362	8,0	8,4	0,41	13	3,3	1,6	33	23	42
Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial	8,1	8,2	0,13	19	4,3	2,7	-	-	-

7.3 Ergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind als prozentuale Sorption (= Konzentrationsabnahme) der jeweiligen Substanz gegenüber der Konzentration der Kontrolle ohne Sorptionsmaterial der Versuchsreihe angegeben (Tabelle 4, Abbildung 3, Abbildung 4).

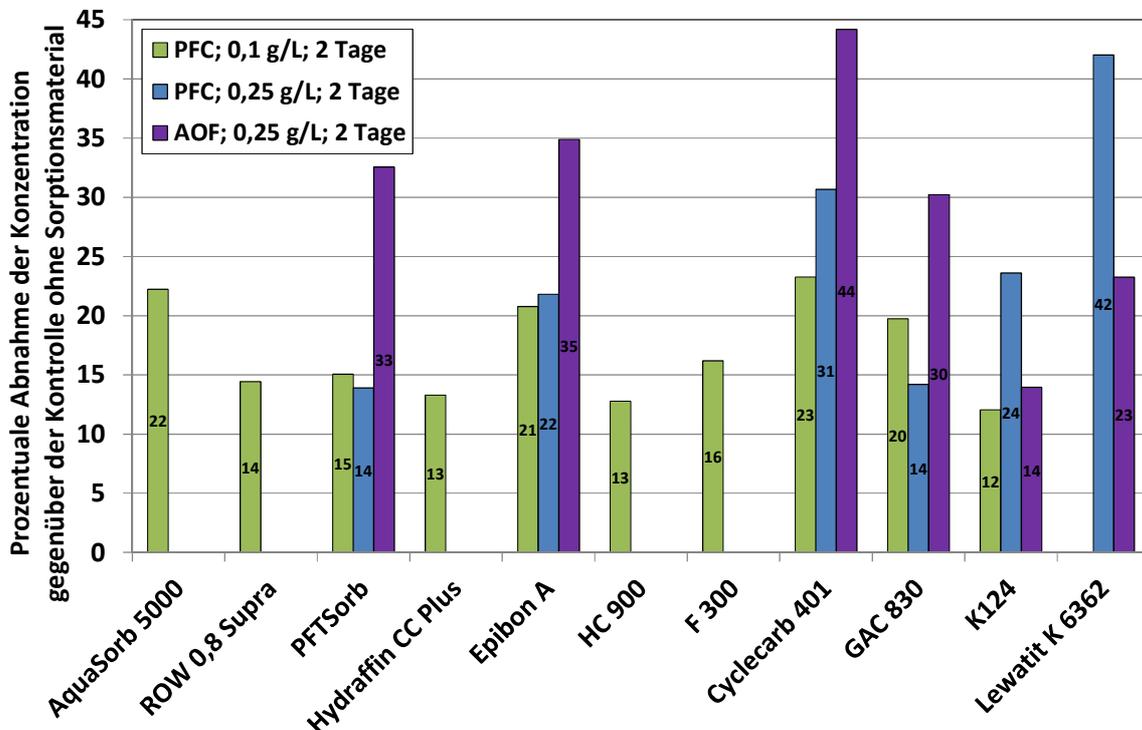


Abbildung 3 PFC- und AOF-Sorption in den Batch-Versuchen.

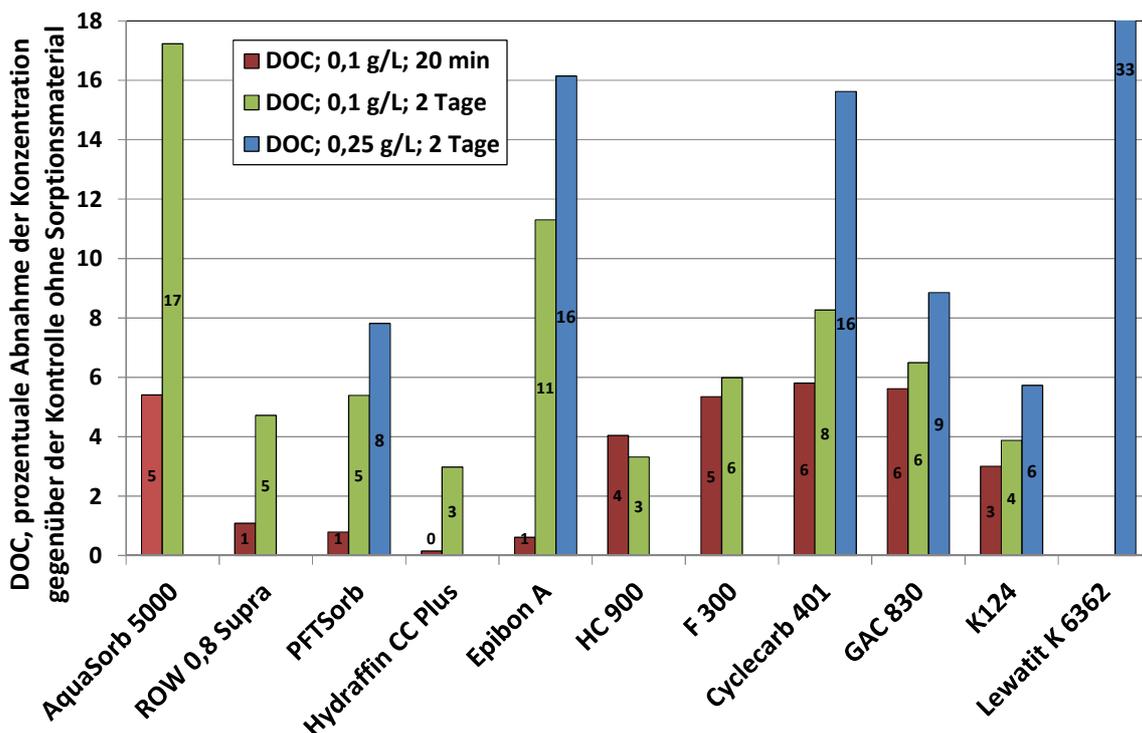


Abbildung 4 DOC-Sorption in den Batch-Versuchen.

Die Sorption sowohl des DOCs wie auch der PFC war mit längerer Versuchszeit sowie mit höherer Einwaage der Sorptionsmaterialien wirksamer. Nach 20 min war für die PFC keine Sorption messbar und für den DOC eine Sorption von maximal 6%. Nach 2 Tagen Versuchszeit lag die prozentuale Sorption für die PFC stets höher als für den DOC, trotz stark unterschiedlichen Startkonzentrationen (PFC rund 10 bzw. 3 µg/L; DOC rund 19 mg/L). Es bestand eine positive Korrelation zwischen DOC- und PFC-Sorption; d.h. je höher die DOC-Sorption desto höher auch die PFC-Sorption. Dieser Effekt war auch bei den Versuchen des LfU am Modellstandort Nürnberg beobachtet worden (DVGW-TZW, 2014).

Es gab keine klare Tendenz zu besserer Sorption bei längeren Ketten, wobei die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen für die einzelnen Substanzen zu beachten sind. PFBA sorbierte meistens am schlechtesten und deutlich schlechter als die entsprechende Sulfonsäure PFBS bei ähnlichen Startkonzentrationen. Für PFHxA und PFHxS war die Sorption ähnlich ausgeprägt, wobei PFHxS die höhere Ausgangskonzentration aufwies. Die Startkonzentration von PFOS war circa zehnmal so hoch wie die von PFOA und die prozentuale Sorption meistens geringer.

Bei einer Einwaage von 0,1 g/L (Versuchsreihe B) zeigten die Aktivkohlen AquaSorb 5000, Epibon A, Cyclecarb 401 und GAC 830 eine vergleichsweise gute Sorption von größer 20% Summe PFC. K124 schnitt mit 12% am schlechtesten ab. Da die AquaSorb 5000 derzeit nach Auskunft des Herstellers nicht am Markt verfügbar ist, wurde sie trotz ihrer guten Sorptionsleistung, die sie auch bei den Versuchen des LfU am Modellstandort Nürnberg gezeigt hatte (DVGW-TZW, 2014; LfU, 2014), nicht weiter berücksichtigt. Für Versuchsreihe C mit einer Einwaage von 0,25 g/L wurden daher Epibon, Cyclecarb, GAC 830 und PFTSorb sowie als Negativbeispiel K124 ausgewählt. Des Weiteren wurde in Versuchsreihe C der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 getestet und zeigte die höchste Sorption von 42% Summe PFC, gefolgt von der Cyclecarb mit 31%.

Der AOF als Gruppenparameter zeigte bei 4 Materialien eine höhere Sorption als die Summe der PFC-Einzelverbindungen. Die AOF-Sorption war mit 44% bei der Cyclecarb am höchsten, gefolgt von der Epibon mit 35%, während sie beim Ionenaustauscher Lewatit mit 23% vergleichsweise niedrig war. Bei K124 war die AOF-Sorption am geringsten.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des LfU vom Modellstandort Nürnberg zeigte der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 die beste Sorptionsleistung für die PFC (DVGW-TZW, 2014; LfU, 2014). Bei den Aktivkohlen, die sowohl für Herbertingen als auch für Nürnberg getestet wurden, war eine ähnliche Tendenz bezüglich ihrer Sorptionsleistungen gegeben. Dabei sind allerdings die unterschiedlichen Startkonzentrationen, sowie Einwaagen und Versuchslaufzeiten bei den beiden Untersuchungsprogrammen zu beachten.

Auch das Forschungs- und Entwicklungsprojekt zur PFC-Sanierung des AAV (Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung) zeigte große Unterschiede in der Reinigungsleistung verschiedener Sorptionsmaterialien (Maxin, 2014). Nach derzeitigem Kenntnisstand empfiehlt sich daher zur Festlegung des für den jeweiligen Standort am besten geeigneten Adsorbers die Standort-spezifische Testung mehrerer Sorptionsmaterialien mit

Original-Grundwasser. Dies wird auch von Berichten aus der Praxis bestätigt (Gass et al., 2015; Cornelsen, 2014; Edel et al., 2014).

8 Adsorption in Säulenversuchen

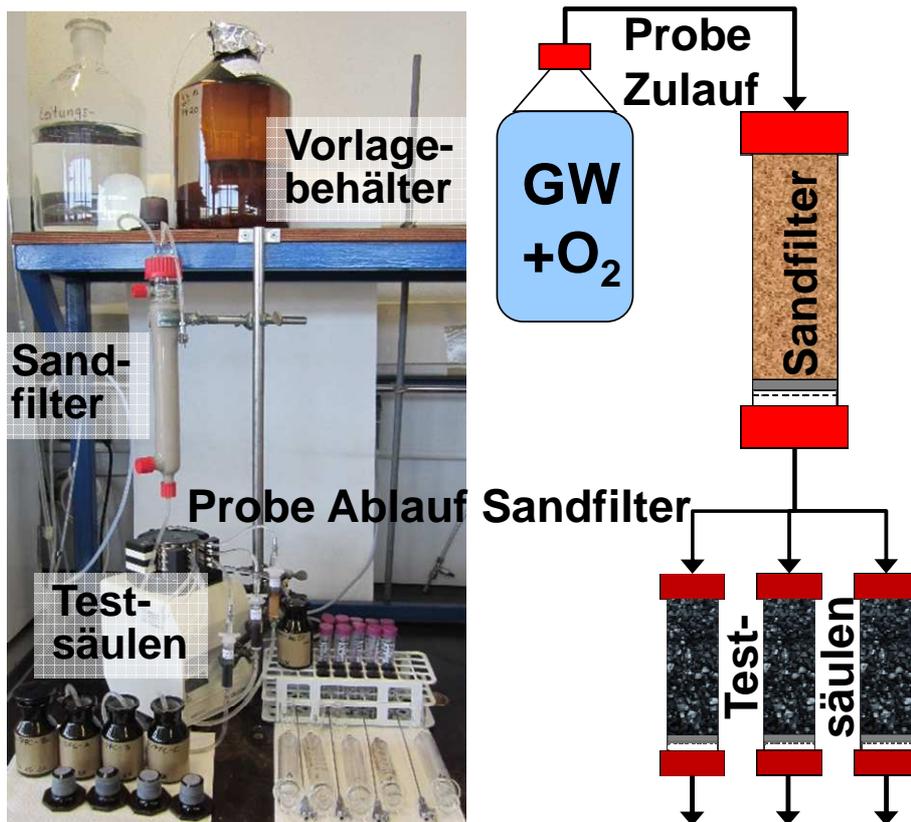
8.1 Durchführung

Ausgehend von den Ergebnissen der Untersuchungen im Batch wurden die Aktivkohlen Cyclecarb 401 und Epibon A sowie der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 als Sorptionsmaterialien für die weitergehende Untersuchung in Säulenversuchen ausgewählt.

Vor die mit den Sorptionsmaterialien gefüllten Testsäulen wurde ein Sandfilter (Dorsilit mit Körnung 0,1-0,5 mm, Einwaage 300 g) geschaltet, um eventuell im Vorlagebehälter noch enthaltene Eisenpartikel zu entfernen (Abbildung 5). Die Testsäulen waren 6,5 cm lang bei einem Durchmesser von 1,3 cm und wurden mit einer Schütthöhe von 3 cm betrieben (Abbildung 6). Das System wurde von unten nach oben unter Zuhilfenahme einer Schlauchpumpe durchströmt. Um den Versuchsaufbau zu testen und zu optimieren, wurde im April 2015 ein Säulen-Vorversuch mit dem am 13.01.2015 entnommenen Grundwasser mit umgekehrter Strömungsrichtung durchgeführt (Daten nicht gezeigt).

Mit dem am 02.06.2015 entnommenen Grundwasser wurden die Säulenversuche 10 Tage lang für die Aktivkohlen und 15 Tage lang für den Ionenaustauscher betrieben mit insgesamt 11 Probenahmetagen. Proben wurden am Zulauf, dem Ablauf des Sandfilters und den Abläufen der Testsäulen entnommen (5 Probenahmestellen). An allen Proben wurden der DOC, Eisen (gesamt), Sauerstoff und der pH-Wert analysiert. An ausgewählten Proben wurden außerdem die PFC sowie exemplarisch der AOF bestimmt.

Der Fluss betrug unter der Woche 1,5 L pro Testsäule pro Tag und wurde am Wochenende auf 0,7 L pro Testsäule pro Tag reduziert, um ein Leerlaufen des Vorlagebehälters zu verhindern. Ab Versuchstag 13 kam es bei der Lewatit-Säule zu Verblockungen, so dass der Fluss weiter reduziert werden musste. Der Gesamtdurchfluss betrug 11,4 L für Cyclecarb, 11,3 L für Epibon sowie 13,2 L für Lewatit. Die Einwaagen betragen 1,9 g für Cyclecarb, 1,2 g für Epibon sowie 2,7 g für Lewatit (Trockengewicht: 1,4 g für Berechnung der Gewichts-spezifischen Angaben verwendet).



Proben Abläufe Testsäulen

Abbildung 5 Versuchsaufbau der Säulenversuche. Links: Photo, rechts: Schema. Das Photo wurde während des Vorversuchs mit umgekehrter Strömungsrichtung aufgenommen.

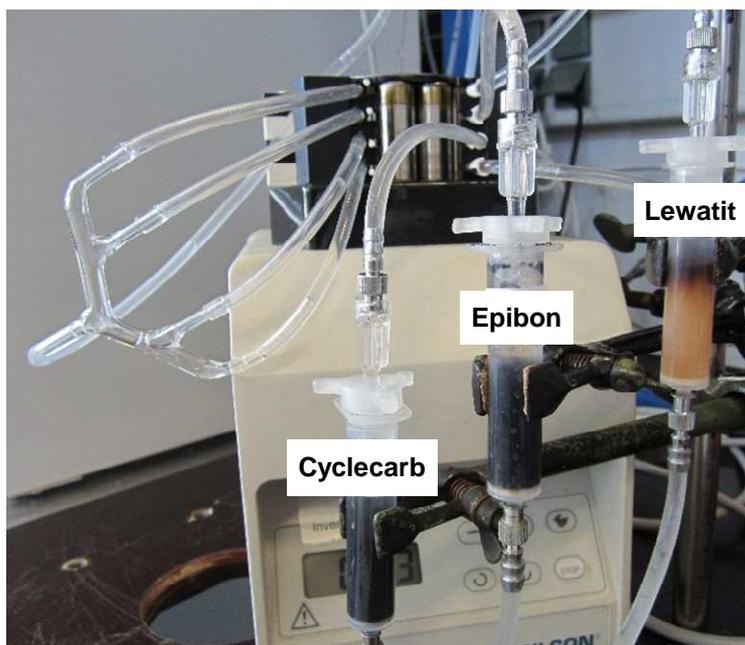


Abbildung 6 Versuchsaufbau der Säulenversuche: Testsäulen im Detail. Das Photo wurde während des Vorversuchs mit umgekehrter Strömungsrichtung aufgenommen.

8.2 Ergebnisse

Die Eisen-Gehalte nahmen von maximal 1,1 mg/L im Zulauf durch die Passage durch den Sandfilter deutlich auf Werte $< 0,2$ mg/L ab und lagen in den Abläufen der Testsäulen alle $\leq 0,05$ mg/L (Daten nicht gezeigt).

Die DOC-Konzentration von um die 19 mg/L im Zulauf veränderte sich durch den Sandfilter nicht (Abbildung 7). In den Abläufen der Aktivkohle-Testsäulen stiegen die DOC-Konzentrationen schnell an und erreichten nach einem spezifischen Durchflussvolumen von 3 L/g für die Cyclecarb bzw. 4,5 L/g für die Epibon ein Plateau von ca. 15 mg/L und stiegen im restlichen Versuchsverlauf nur noch schwach an auf maximal 17 mg/L, entsprechend knapp 90% der Zulauf-Konzentration. Da kein weiterer signifikanter Anstieg zu verzeichnen war, wurden die Versuche nach einem Durchflussvolumen von insgesamt 11 Liter je Aktivkohle-Testsäule beendet.

Bei der Testsäule mit dem Ionenaustauscher kam es nur zu einem geringen Anstieg der DOC-Konzentration im Ablauf. Dieser Versuch musste nach einem Durchflussvolumen von insgesamt 13 Liter beendet werden, da Verblockungen des Filtermaterials auftraten, die durch Rückspülungen nicht beseitigt werden konnten.

Die DOC-Beladungen bei Versuche betragen 29 mg/g für Cyclecarb, 44 mg/g für Epibon und 131 mg/g für den Lewatit. Bei einem spezifischen Durchfluss von ca. 6 Liter/ g Sorptionsmaterial betragen die DOC-Beladungen 29 mg/g für Cyclecarb, 32 mg/g für Epibon und 80 mg/g für den Lewatit.

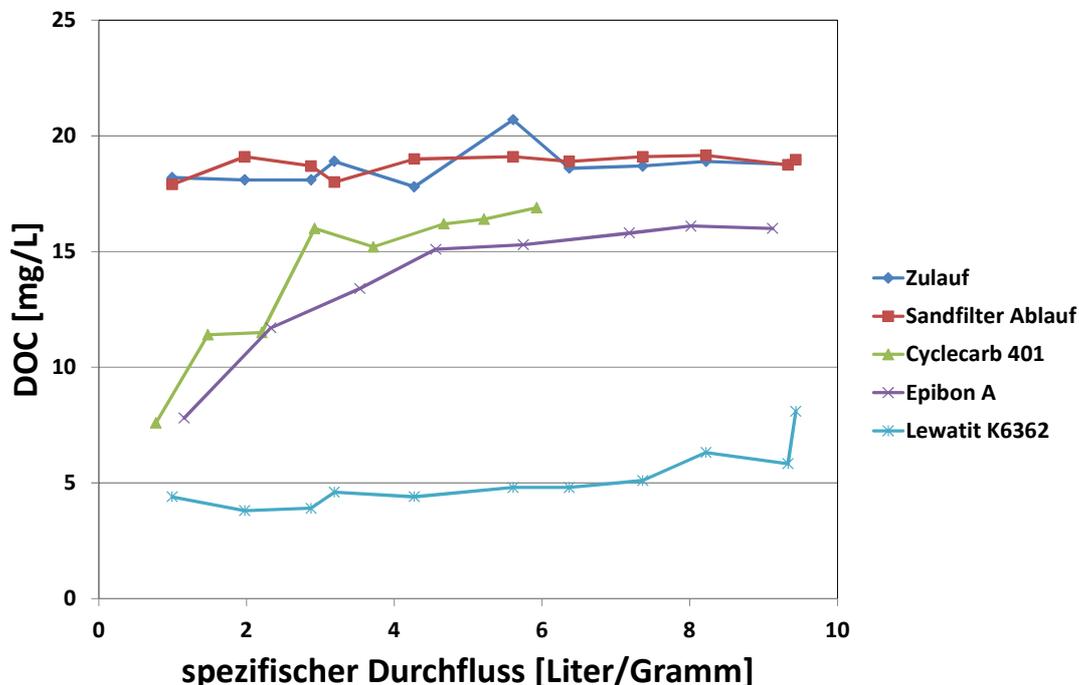


Abbildung 7 DOC-Konzentrationen in den Säulen-Versuchen. Aufgrund der unterschiedlichen Einwaagen ist der spezifische Durchfluss in L/g für die beiden Aktivkohlen unterschiedlich. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die Daten des Zulaufs und des Sandfilter Ablaufs auf den spezifischen Durchfluss der Lewatit-Säule bezogen. Der reale Durchfluss entspricht der Summe der drei Testsäulen.

Die PFC-Konzentrationen im Zulauf erhöhten sich während der Versuchslaufzeit leicht von 12,3 auf 13,5 Summe PFC (Abbildung 8). Im Ablauf des Sandfilters lagen die Gehalte jeweils leicht höher als im Zulauf. Bei der Lewatit-Säule wurde vor der Durchströmung mit Grundwasser ein Leitungswasser-Blindwert analysiert, um den Versuchsaufbau auf unspezifische PFC-Abgaben zu testen. Der Blindwert war unter der Bestimmungsgrenze sowohl für die PFC-Einzelverbindungen als auch für den AOF. Störungen der Versuchsergebnisse durch den Versuchsaufbau können demnach ausgeschlossen werden.

Bei den Aktivkohlen stiegen die Ablauf-Konzentrationen der Testsäulen schnell an (Abbildung 8, Abbildung 9). Bei der Epibon A wurde zwischen 1 und 4 L/g spezifischem Durchfluss ein starker Anstieg der Ablauf-Konzentrationen von 2 µg/L auf 5,5 µg/L Summe PFC und anschließend nur noch eine leichte Zunahme beobachtet. Im Ablauf der Cyclecarb-Testsäule stiegen die PFC-Konzentrationen über die Versuchslaufzeit kontinuierlich an. Im Ablauf des Lewatit kam es während des gesamten Versuchsverlaufs nur zu einer leichten Erhöhung der Ablaufkonzentrationen von 0,7 µg/L auf 1,1 µg/L Summe PFC.

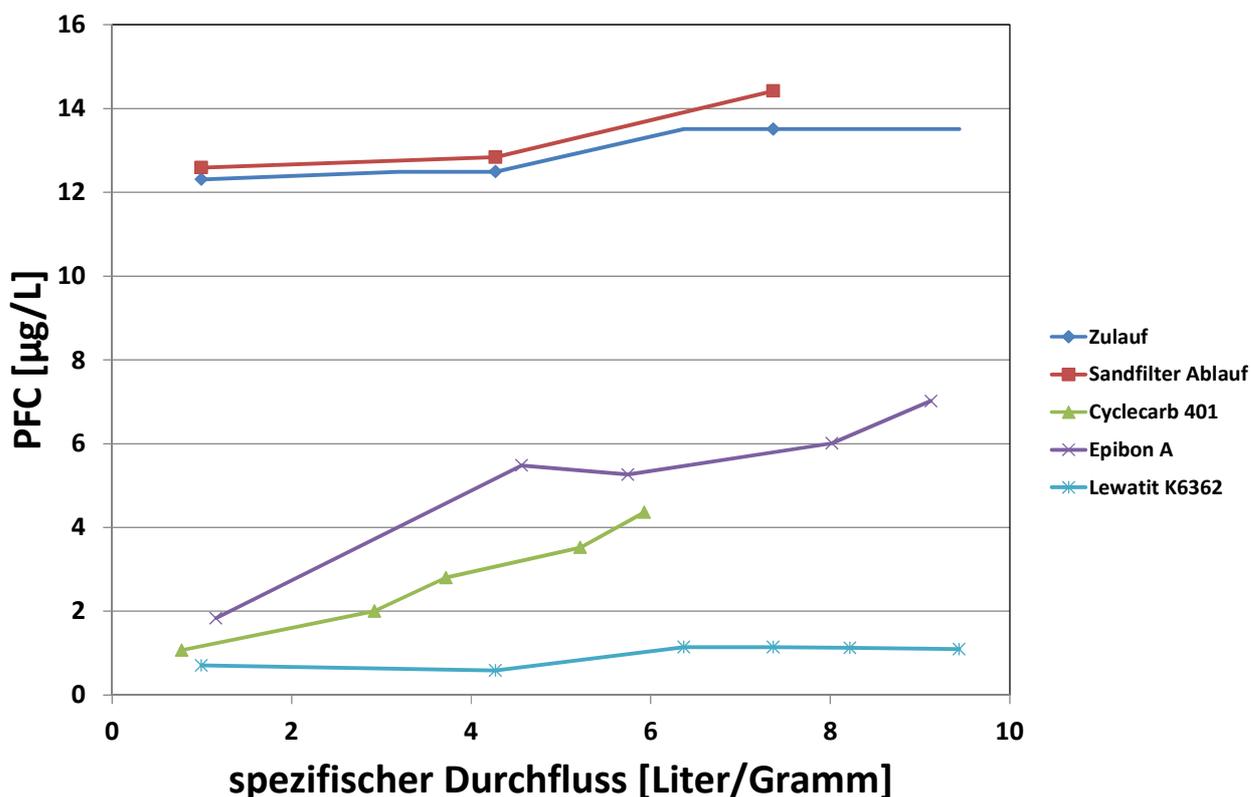


Abbildung 8 PFC-Summen-Konzentrationen in den Säulen-Versuchen. Aufgrund der unterschiedlichen Einwaagen ist der spezifische Durchfluss in L/g für die beiden Aktivkohlen unterschiedlich. Zur besseren Darstellbarkeit wurden die Messergebnisse des Zulaufs und des Sandfilter Ablaufs auf den spezifischen Durchfluss der Lewatit-Säule bezogen. Der Leitungswasser-Blindwert war < BG (0,01 µg/L je Einzelsubstanz).

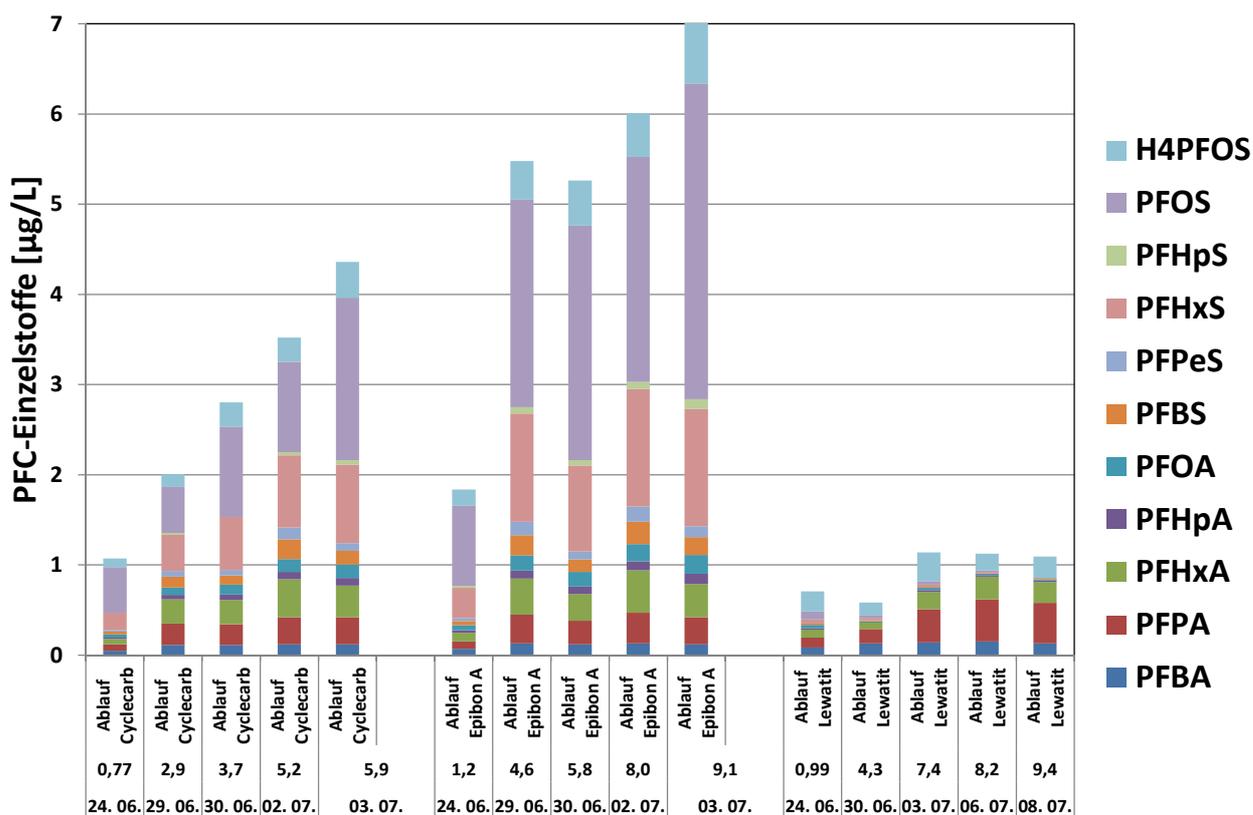


Abbildung 9 PFC-Einzelstoff-Konzentrationen in den Abläufen der Testsäulen. Die Zahlen geben den spezifischen Durchfluss in L/g bzw. das Probenahmedatum an.

Die prozentuale Sorption war wie in den Batchversuchen für die PFC höher als für den DOC trotz der stark unterschiedlichen Startkonzentrationen. Die PFC-Konzentrationen erreichten bei Versuchsende 32% der Zulauf-Konzentration für Cyclecarb, 52% für Epibon und 8,7% für den Lewatit (Abbildung 8, Abbildung 9).

Bei Betrachtung des AOF ergab sich allerdings ein anderes Bild: Dabei zeigte der Lewatit eine Sorptionsleistung von maximal 32%, während die Cyclecarb bis zu 86% und die Epibon bis zu 79% erreichte (Tabelle 5). Der AOF betrug 11 µg/L im Zulauf und stieg im Ablauf der Cyclecarb von 1,5 auf 3,4 µg/L, im Ablauf der Epibon von 2,3 auf 5,4 µg/L und im Ablauf des Lewatits von 7,5 auf 8,5 µg/L im Versuchsverlauf an. Dabei erhöhte sich der durch die PFC-Einzelstoffanalytik identifizierte Anteil des AOF von 45 auf 81% für die Cyclecarb und von 51 auf 82% für die Epibon. D.h. zuerst brechen vergleichsweise viele unbekannte Substanzen durch, deren Anteil dann im Versuchsverlauf zurückgeht. Im Ablauf des Lewatit war der durch die PFC-Einzelstoffanalytik identifizierte Anteil des AOF stets im einstelligen Bereich.

Auch bei den Batchversuchen war die AOF-Sorption des Lewatits schlechter und die PFC-Sorption besser als bei den Kohlen Cyclecarb und Epibon. Dies zeigt, dass mit der PFC-Einzelstoffanalytik nicht erfasste Substanzen von den Kohlen relativ gut und vom Ionenaustauscher schlechter zurückgehalten werden. Eine AOF-Freisetzung aus dem Lewatit ist durch die Blindwert-Bestimmung vor Versuchsbeginn ausgeschlossen.

Tabelle 5 AOF-Auswertung der Säulenversuche. Der Leitungswasser-Blindwert war < BG (1 µg/L).

Datum	24.06.15	03.07.15	24.06.15	03.07.15	24.06.15	03.07.15	24.06.15	03.07.15	24.06.15	06.07.15
Durchfluss (L/g)					0,77	5,9	1,2	9,1	0,99	8,2
Probenbezeichnung	Zulauf		Sandfilter		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Epibon A		Ablauf Lewatit	
AOF-Konzentrationen (µg/L)	11	11	11	10	1,5	3,4	2,3	5,4	7,5	8,5
AOF-Sorption gegenüber der Zulauf-Konzentration (%)	-	-	-	-	86	69	79	51	32	23
PFC-Summe (µg/L)	12	14	13	14	1,1	4,4	1,8	7,0	0,71	1,1
PFC-Sorption gegenüber der Zulauf-Konzentration (%)	-	-	-	-	91	68	85	48	94	92
Fluor aus PFC-Einzelverbindungen (µg/L)	7,8	8,6	8,0	9,1	0,68	2,8	1,2	4,4	0,44	0,72
Anteil des durch PFC-Analytik identifizierten AOF (%)	71	78	72	91	45	81	51	82	5,9	8,4

Bei Betrachtung der PFC-Einzelstoff-Zusammensetzung (Abbildung 10) wird ein geringeres Rückhaltevermögen der Sorptionsmaterialien für die kürzerkettigen Carbonsäuren deutlich. Dieser Effekt ist insbesondere beim Ionenaustauscher ausgeprägt. Auch die prozentuale Sorption für die PFC-Einzelstoffe (Tabelle 6) lässt die geringere Sorption der kurzketten gegenüber den langkettigen Verbindungen sowie der Carbonsäuren gegenüber den Sulfonsäuren erkennen. Dies entspricht dem Stand des Wissens bezüglich des Sorptionsverhaltens von PFC (siehe Literaturstellen im Kapitel 2).

Die Hauptkontaminanten am Standort Herberlingen PFHxS, PFOS und H4PFOS waren relativ gut sorbierbar. Mit fortschreitender Versuchslaufzeit bzw. Durchflussvolumen nimmt die Sorptionsleistung für die Einzelstoffe bei den Aktivkohlen jeweils ab. Beim Ionenaustauscher lässt lediglich die Sorptionsleistung für PFBA, PFPA und PFHxA deutlich nach. Aufgrund der geringen Gehalte nahe der Bestimmungsgrenze kam es bei einigen Einzelstoffen zu Konzentrationsschwankungen.

Tabelle 6 Sorption der PFC-Einzelverbindungen sowie der PFC-Summe in den Abläufen der Testsäulen prozentual gegenüber der jeweiligen Zulauf-Konzentration. Die prozentuale Sorption ist zur besseren Verständlichkeit farblich unterlegt: grün → hohe Sorption, rot → niedrige Sorption. Die farbliche Unterlegung wurde mit der Excel-Funktion Farbskala durchgeführt.

Datum	24.06.	29.06.	30.06.	02.07.	03.07.	24.06.	29.06.	30.06.	02.07.	03.07.	24.06.	30.06.	03.07.	06.07.	08.07.
Durchfluss (L/g)	0,77	2,9	3,7	5,2	5,9	1,2	4,6	5,8	8,0	9,1	0,99	4,3	7,4	8,2	9,4
	Ablauf Cyclecarb	Ablauf Epibon A	Ablauf Lewatit												
PFBA	63	8	8	0	0	48	-8	0	-8	0	35	-8	-17	-25	-8
PFPA	79	29	32	12	12	75	6	24	0	12	67	53	-9	-38	-32
PFHxA	88	55	55	19	33	82	33	50	10	29	83	88	63	52	56
PFHpA	91	67	58	47	46	84	41	45	38	31	89	100	86	89	90
PFOA	91	76	68	61	58	85	50	53	47	42	91	96	93	96	96
PFBS	88	61	68	24	48	82	29	55	14	31	94	95	96	97	95
PFPeS	92	77	79	38	59	87	46	69	19	43	100	100	100	100	100
PFHxS	93	84	76	68	65	87	52	62	48	48	98	99	99	100	100
PFHpS	100	88	100	82	76	91	56	61	63	48	100	100	100	100	100
PFOS	92	92	85	87	76	86	66	61	67	54	99	99	99	100	100
H4PFOS	92	86	73	78	67	85	57	49	60	43	82	86	73	84	80
Summe	91	84	78	74	68	85	56	58	56	48	94	95	92	92	92

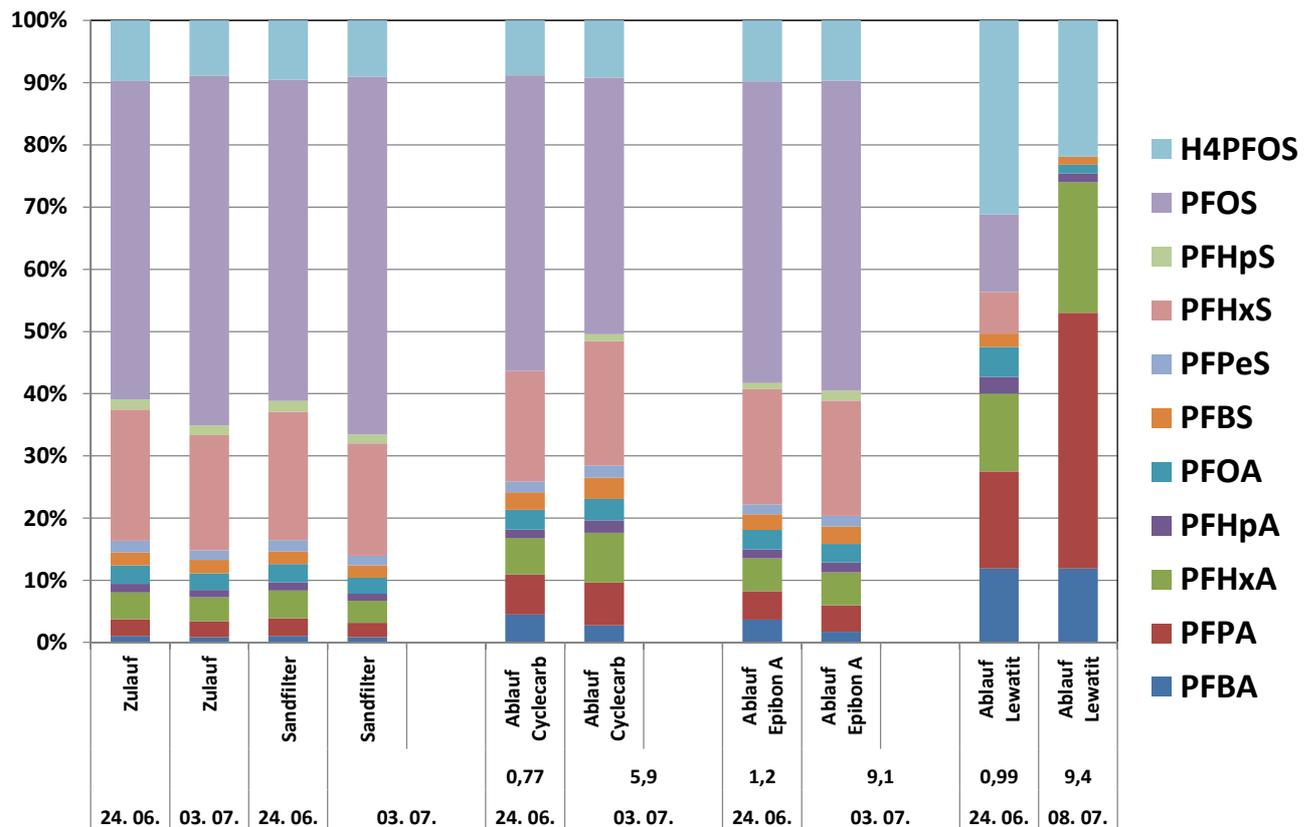


Abbildung 10 Prozentuale Anteile der PFC-Einzelstoffe für den Zulauf, Ablauf Sandfilter und Abläufe der Testsäulen zu Versuchsbeginn und Ende. Die Zahlen geben den spezifischen Durchfluss in L/g bzw. das Probenahmedatum an.

Die Anwendung der Additionsregel (UMBW, 2015) zeigt, dass bis auf eine Ausnahme alle Abläufe der Testsäulen über der zulässigen Quotientensumme von 1 liegen (Tabelle 7). Gegenüber der Quotientensumme von 33 im verwendeten Grundwasser (Tabelle 1) wurde die Quotientensumme insbesondere durch den Lewatit deutlich reduziert. Trotz ihrer vergleichsweise guten Sorption waren die Hauptkontaminanten PFHxS, PFOS und H4PFOS aufgrund ihrer hohen Ausgangskonzentrationen hauptsächlich verantwortlich für die Überschreitung der GFS-Werte, d.h. die Quotienten > 1 .

Ziel der durchgeführten Laborversuche war der Vergleich der verschiedenen Sorptionsmaterialien bezüglich ihrer PFC- und AOF-Entfernung aus kontaminiertem Grundwasser vom Standort Herbertingen. Die Überschreitungen der zulässigen Ablaufwerte waren dabei durch den Versuchsaufbau bedingt. Beim Pilotversuch am Standort Herbertingen muss die Anlagen-Auslegung entsprechend so gewählt werden, dass eine ausreichende Abreinigung mit Einhaltung der zulässigen Quotientensumme von 1 gewährleistet ist.

Tabelle 7 Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den Abläufen der Testsäulen mit Anwendung der Additionsregel gemäß UMBW, 2015. Die kursiven Werte entsprechen der halben BG bei Messwerten < BG. Überschreitungen des Quotienten sowie der Quotientensumme des Bewertungsindex 1 sind orange unterlegt.

Parameter	GFS-Wert	Ablauf Cyclecarb									
Datum		24.06.15	Quotient	29.06.15	Quotient	30.06.15	Quotient	02.07.15	Quotient	03.07.15	Quotient
Durchfluss (L/g)	0,77			2,9				3,7			
	[µg/L]	[µg/L]									
PFBA	7	0,048	0,01	0,11	0,02	0,11	0,02	0,12	0,02	0,12	0,02
PFPA	3	0,069	0,02	0,24	0,08	0,23	0,08	0,3	0,10	0,3	0,10
PFHxA	1	0,063	0,06	0,27	0,27	0,27	0,27	0,42	0,42	0,35	0,35
PFHpA	0,3	0,015	0,05	0,049	0,16	0,063	0,21	0,085	0,28	0,086	0,29
PFOA	0,3	0,034	0,11	0,08	0,27	0,11	0,37	0,14	0,47	0,15	0,50
PFBS	3	0,03	0,01	0,12	0,04	0,1	0,03	0,22	0,07	0,15	0,05
PFPeS	1	0,019	0,02	0,065	0,07	0,06	0,06	0,13	0,13	0,086	0,09
PFHxS	0,3	0,19	0,63	0,4	1,33	0,59	1,97	0,8	2,67	0,87	2,90
PFHpS	0,3	0,005	0,02	0,02	0,07	0,005	0,02	0,037	0,12	0,05	0,17
PFOS	0,3	0,51	1,70	0,51	1,70	1	3,33	1	3,33	1,8	6,00
H4PFOS	0,3	0,095	0,32	0,14	0,47	0,27	0,90	0,27	0,90	0,4	1,33
Summe	-	1,1	3,0	2,0	4,5	2,8	7,2	3,5	8,5	4,4	11,8

Parameter	GFS-Wert	Ablauf Epibon A									
Datum		24.06.15	Quotient	29.06.15	Quotient	30.06.15	Quotient	02.07.15	Quotient	03.07.15	Quotient
Durchfluss (L/g)	1,2			4,6				5,8			
	[µg/L]	[µg/L]									
PFBA	7	0,068	0,01	0,13	0,02	0,12	0,02	0,13	0,02	0,12	0,02
PFPA	3	0,083	0,03	0,32	0,11	0,26	0,09	0,34	0,11	0,3	0,10
PFHxA	1	0,097	0,10	0,4	0,40	0,3	0,30	0,47	0,47	0,37	0,37
PFHpA	0,3	0,027	0,09	0,089	0,30	0,082	0,27	0,1	0,33	0,11	0,37
PFOA	0,3	0,057	0,19	0,17	0,57	0,16	0,53	0,19	0,63	0,21	0,70
PFBS	3	0,046	0,02	0,22	0,07	0,14	0,05	0,25	0,08	0,2	0,07
PFPeS	1	0,03	0,03	0,15	0,15	0,088	0,09	0,17	0,17	0,12	0,12
PFHxS	0,3	0,34	1,13	1,2	4,00	0,95	3,17	1,3	4,33	1,3	4,33
PFHpS	0,3	0,018	0,06	0,07	0,23	0,063	0,21	0,077	0,26	0,11	0,37
PFOS	0,3	0,89	2,97	2,3	7,67	2,6	8,67	2,5	8,33	3,5	11,7
H4PFOS	0,3	0,18	0,60	0,43	1,43	0,5	1,67	0,48	1,60	0,68	2,27
Summe	-	1,8	5,2	5,5	14,9	5,3	15,1	6,0	16,3	7,0	20,4

Parameter	GFS-Wert	Ablauf Lewatit									
Datum		24.06.15	Quotient	30.06.15	Quotient	03.07.15	Quotient	06.07.15	Quotient	08.07.15	Quotient
Durchfluss (L/g)	0,99			4,3				7,4			
	[µg/L]	[µg/L]									
PFBA	7	0,084	0,01	0,13	0,02	0,14	0,02	0,15	0,02	0,13	0,02
PFPA	3	0,11	0,04	0,16	0,05	0,37	0,12	0,47	0,16	0,45	0,15
PFHxA	1	0,088	0,09	0,07	0,07	0,19	0,19	0,25	0,25	0,23	0,23
PFHpA	0,3	0,019	0,06	0,005	0,02	0,022	0,07	0,018	0,06	0,016	0,05
PFOA	0,3	0,034	0,11	0,015	0,05	0,024	0,08	0,013	0,04	0,015	0,05
PFBS	3	0,015	0,01	0,014	0,00	0,012	0,00	0,008	0,00	0,014	0,00
PFPeS	1	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01
PFHxS	0,3	0,047	0,16	0,018	0,06	0,023	0,08	0,012	0,04	0,005	0,02
PFHpS	0,3	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005	0,02	0,005	0,02
PFOS	0,3	0,088	0,29	0,039	0,13	0,04	0,13	0,014	0,05	0,005	0,02
H4PFOS	0,3	0,22	0,73	0,14	0,47	0,32	1,07	0,19	0,63	0,24	0,80
Summe	-	0,7	1,5	0,6	0,9	1,2	1,8	1,1	1,3	1,1	1,4

Die PFC-Beladungen bei Versuchsende betragen 61 µg/g für Cyclecarb, 69 µg/g für Epibon und 115 µg/g für den Lewatit. Bei einem spezifischen Durchfluss von ca. 6 Liter/ g Sorptionsmaterial betragen die PFC-Beladungen 61 µg/g für Cyclecarb, 45 µg/g für Epibon und 64 µg/g für den Lewatit. Bei einer Durchbruch-Konzentration von ca. 1 µg/L Summe PFC lagen die Beladungskapazitäten bei 9 µg/g für Cyclecarb und 89 µg/g für den Lewatit. Für die Epibon lag schon die erste gemessene Ablaufkonzentration mit 1,8 µg/L deutlich über 1 µg/L Summe PFC.

Im Vergleich zu der vom LfU in 2014 bestimmten Beladung (Tabelle 8) liegen die für Herbertingen gemessenen Werte deutlich niedriger. Wobei zu beachten ist, dass die LfU-Versuche mit deutlich höheren Startkonzentrationen und außerdem in Reinstwasser ohne störende Begleitstoffe, wie z.B. DOC, durchgeführt wurden. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die sehr große Spannbreite an veröffentlichten Beladungskapazitäten, deren Zahlenwerte von einer ganzen Reihe an Versuchsbedingungen (z.B. Startkonzentration, Einwaage, Sorptionsmaterial, Wassermatrix, PFC-Verbindung, Versuchsaufbau) abhängen.

Tabelle 8 Literaturangaben zur Beladungskapazität von Sorptionsmaterialien für PFC und Abgleich mit den Daten vom Modellstandort Herbertingen.

Material	Beladung	Beladung	Matrix	Bemerkungen	Referenz
	Gewichtsprozent	mg/g			
verschiedene	0,73	7,3	keine Angabe	für verschiedene PFC-Einzelstoffe	Senevirathna et al., 2011
verschiedene	9,2	92			
verschiedene	3,8	38	deionisiertes Wasser	für PFOS	Senevirathna et al., 2010a
verschiedene	4,1	41			
verschiedene	0,00009	0,0009	deionisiertes Wasser	für PFOS	Senevirathna et al., 2010b
verschiedene	0,93	9,3			
verschiedene	1,2	12	Phosphat-Puffer	für verschiedene PFC-Einzelstoffe	Ochoa-Herrera et al., 2008
verschiedene	24	240			
Aquasorb 5000	2,15	21,5	Reinstwasser	bei einem Durchbruch von 0,3 µg/L PFHxS+PFOS	LfU, 2014
Lewatit K 6362	1,71	17,1			
synthetische Aktivkohle	1,97	19,7			
Aktivkohle	0,16	1,6	verdünntes Abwasser	PFOS bzw. PFOA	Lampert et al., 2007
Aktivkohle	4,6	46			
Aktivkohle, Silcarbon	0,0000056	0,000056	Grundwasser	für verschiedene PFC-Einzelstoffe	Hansen et al., 2010
Aktivkohle, Silcarbon	0,00053	0,0053			
Aktivkohlen	0,1	1	Grundwasser	-	Edel et al., 2014
Aktivkohlen	0,01	0,1			
Aktivkohlen	0,04	0,4	Grundwasser	-	Cornelsen, 2010
Aktivkohlen	0,1	1	Grundwasser	-	LUBW, 2012
Aktivkohlen	1	10			
Cyclecarb 401	0,0009	0,009	Grundwasser	bei einem Durchbruch von 1 µg/L Summe PFC	diese Arbeit
Lewatit K 6362	0,0089	0,089	Grundwasser		

9 Zusammenfassung und Bewertung

Ziel der durchgeführten Laborversuche war ein Vergleich verschiedener Sorptionsmaterialien bezüglich ihrer PFC- und AOF-Entfernung aus kontaminiertem Grundwasser vom Standort Herbertingen. In den kleinskaligen Labor-Säulenversuchen war das Sorptionsvermögen für die identifizierten PFC beim Ionenaustauscher Lewatit K 6362 am

besten, gefolgt von der Cyclecarb 401 und der Epibon A (rote Balken in Abbildung 11). Für die Entfernung des AOF war unter den gewählten Versuchsbedingungen die Cyclecarb 401 am effizientesten, gefolgt von der Epibon A und dem Ionenaustauscher Lewatit K 6362 (blaue Balken in Abbildung 11).

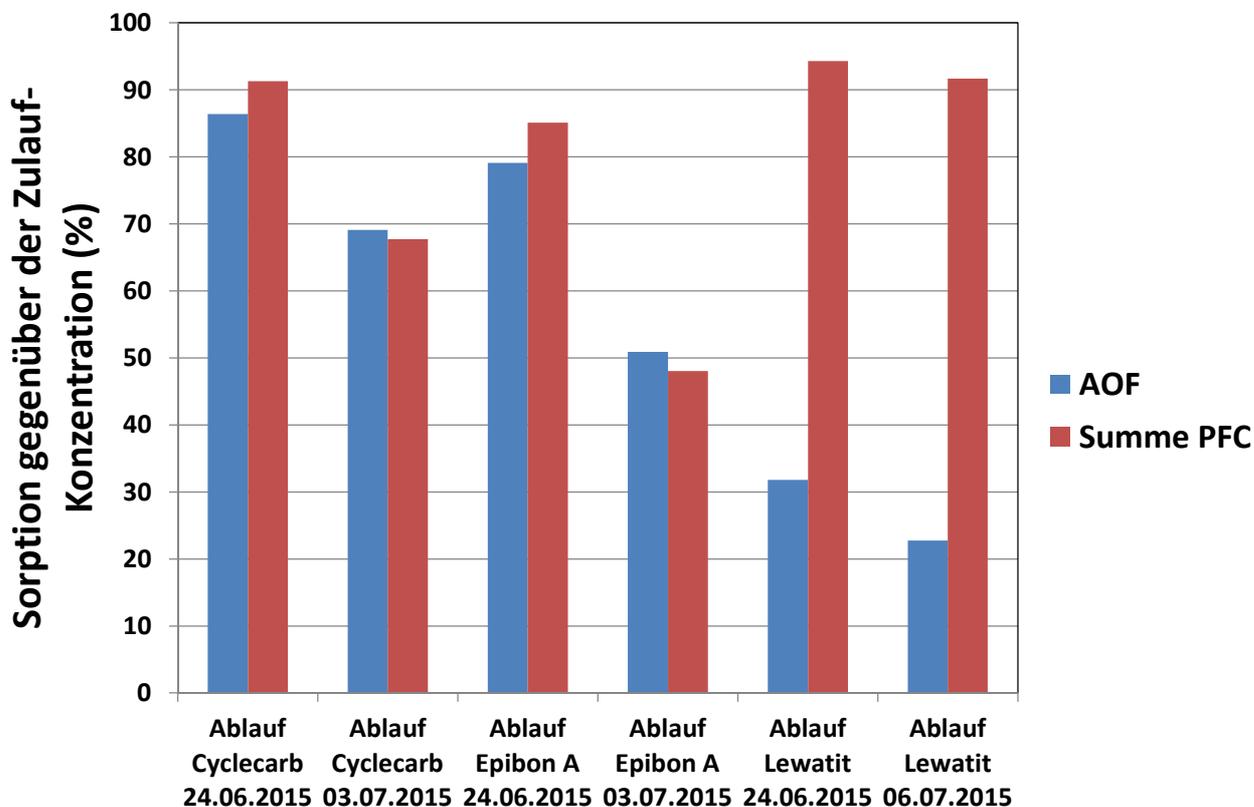


Abbildung 11 Prozentuale Sorption des AOF und der Summe-PFC in den Säulenversuchen bei Versuchsbeginn und -Ende.

Aufgrund der Praktikabilität (Rückspülung, noch nicht geklärten Regenerationsmöglichkeiten und Entsorgungswegen etc.) sowie des vergleichsweise schlechten AOF-Rückhalts soll der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 nicht für den Pilotversuch in einer on-site Anlage berücksichtigt werden. In zwischenzeitlich durchgeführten Untersuchungen erwies sich die Epibon A als schlecht benetzbar. Daraus resultiert ein erheblicher Aktivkohleverlust beim technischen Einsatz. Nach den insgesamt vorliegenden Ergebnissen empfehlen wir für den Pilotversuch die Verwendung der Cyclecarb 401.

Bei der Cyclecarb 401 handelt es sich um eine Mischkohle reaktiver Aktivkohlen aus der Trinkwasseraufbereitung, die als kostengünstiges Produkt insbesondere für den Einsatz im Altlastenbereich angeboten wird. Aufgrund der fehlenden Erfahrungen bezüglich Schwankungen in der Produktqualität und somit der Sorptionsleistung ist die jeweilige Aktivkohlecharge vor Verwendung durch die üblicherweise herangezogenen Laborparameter zur Produktspezifikation (wie z.B. Jodzahl, Nitrobenzolzahl, Schüttdichte) zu charakterisieren, die als Grundlage für die Aktivkohlebeschaffung der Großanlage herangezogen werden können.

10 Literatur

- AAV, Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung (2012) Eprobung innovativer Adsorbentien zur Abreinigung PFC-haltiger Grundwässer. Jahresbericht 2012, 64-66.
- Appleman T. D., Dickenson E. R. V., Bellona C., Higgins C. P. (2013) Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *J. Hazard. Mater.* 260: 740-746.
- Bantz I., Hähnle J., Schroers S., Valentin I. (2013) Schaden durch Feuerlöschschaum. *TerraTech* 4/2013: 12-16.
- Chen H., Chen S., Quan X., Zhao Y., Zhao H. (2009) Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: Influence of solution pH and $[Ca^{2+}]$. *Chemosphere* 77: 1406-1411.
- Chen X., Xia X., Wang X., Qiao J., Chen H. (2011) A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere* 83: 1313-1319.
- Chularueangakorn P., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C. (2013) Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalination and Water Treatment* DOI:10.1080/19443994.2013.815589.
- Cornelsen M. (2010) Erfahrungen in der Abreinigung PFT-belasteter Grundwässer und technologischer Ausblick. AAV Fachtagung Boden und Grundwasser in Hattingen am 08.12.2010. download von http://www.cornelsen-umwelt.de/fileadmin/user_upload/Reinigung_PFT-belasteter_Grundwaesser.pdf am 16.01.2014.
- Cornelsen M. (2012) Elimination von PFT-Verbindungen aus Wasser. *gwf-Wasser | Abwasser* 418-149.
- Cornelsen M. (2014) Chancen für die Sanierung - Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Abreinigung von PFC aus Grundwasser. *TerraTech* 4: 14-16.
- Dai Y., Niu J., Yin L., Xu J., Sun K. (2013) Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on carbon nanotube-filled electrospun nanofibrous membranes. *Chemosphere* 93: 1593-1599.
- Deng S., Nie Y., Du Z., Huang Y., Meng P., Wang B., Huang J., Yu G. (2015) Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 282: 150-157.
- Deng S., Yu Q., Huang J., Yu G. (2010) Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res.* 44: 5188-5195.
- Deng S., Zhang Q., Nie Y., Wei H., Wang B., Huang J., Yu G., Xing B. (2012) Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental Pollution* 168: 138-144.
- Deng S., Zhou Q., Yu G., Huang J., Fan Q. (2011) Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. *Water Res.* 45:1774-1780.

Du Z., Deng S., Chen Y., Wang B., Huang J., Wang Y., Yu G. (2015) Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. *J. Hazard. Mater.* 286: 136-143.

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (2014) Entwicklung von Sanierungsverfahren für PFC-Schadensfälle am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Schlussbericht. Download von

http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachbeitraege/index.htm am 04.08.2015.

Edel H.-G., Korte D., Kellner C., Schwerte C., Rehnig U. (2014) PFT-Grundwassersanierungen – Technologie und Kosten aus fünf Jahren Praxiserfahrung. Vortrag. In: DECHEMA, Tagungsband, Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“, 24.-25. November, Darmstadt: 94-97.

Gass M., Stupp H. D., Wanger S., Mäurer D., Stauffer R., Bakenhus A. (2015) Erste Erfahrungen bei der Sanierung von PFC Grundwasserschäden. *altlasten spektrum* 2: 55-58.

Haist-Gulde B., Baldauf G., Schönfeld R., Raiser J. (2012) Synthetische Adsorbentien zur Entfernung von organischen Spurenstoffen. *energie | wasser praxis* (10): 8-10.

Hansen M. C., Borresen M. H., Schlabach M., Cornelissen G. (2010) Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J. Soils Sediments* 10: 179.185.

Johnson R. L., Anschutz A. J., Smolen J. M., Simcik M. F., Penn R. L. (2007) The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data* 52: 1165-1170.

Lampert D. J., Frisch M. A., Speitel G. E. (2007) Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* Januar 2007: 60-68.

Lange F. T., Wagner A., Worch E., Willach S., Brauch H.-J. (2013) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor (AOF) in der aquatischen Umwelt: Wie viel Organofluor ist über die PFC-Einzelsubstanzeanalytik erklärbar? *Vom Wasser* 111/3, 75-77.

Lee Y.-C., Lo S.-L., Kuo J., Huang C.-P. (2013) Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 261: 463-469.

LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014) Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Abschlussbericht. Download

von http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/fachbeitraege/index.htm am 04.08.2015.

Li X., Chen S., Quan X., Zhang Y. (2011) Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.* 45: 8498-8505.

LUBW, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (2012) Perfluorierte Tenside (PFT) - Bedeutung für Mensch und Umwelt. download von

http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/104895/-endfassung_praktikum_pft_laura-wildner.pdf?command=downloadContent&filename=-endfassung_praktikum_pft_laura-wildner.pdf&FIS=161 am 16.01.2014.

Maxin C. (2014) Düsseldorf-Gerresheim: Stufe 2 der Feldversuche zur Reinigung PFC-haltigen Grundwassers abgeschlossen. Jahresbericht 2014, AAV, Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung, 52-54.

Meng P., Deng S., Lu X., Du Z., Wang B., Huang J., Wang Y., Yu G., Xing B. (2014) Role of air bubbles overlooked in the adsorption of perfluorooctanesulfonate on hydrophobic carbonaceous adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 48: 13785-13792.

Moriwaki H., Kitajima S., Shirai K., Kiguchi K., Yamada O. (2011) Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants. *J. Hazard. Mater.* 185: 725-731.

Ochoa-Herrera V., Sierra-Alvarez R. (2008) Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72: 1588-1593.

Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Dinh H., Ariyadasa T. (2011) Adsorption of four perfluorinated acids on non ion exchange polymer sorbents. *Water Sci. Technol.* 63(10): 2106-2113.

Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Ariyadasa B. H. A. K. T., Shivakoti B. R. (2010a) Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination* 260: 29-33.

Senevirathna S. T. M. L. D., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Harada H., Shivakoti B. R., Okamoto R. (2010b) A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere* 80: 647-651.

Tang C. Y., Fu Y. S., Gao D., Criddle C. S., Leckie J. O. (2010) Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Res.* 44: 2654-2662.

Trautmann A. M., Schell H., Schmidt K. R., Mangold K.-M., Tiehm A. (2015) Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Wa. Sci. Technol.* 71(10): 1569-1575.

UMBW, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2015) Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Schreiben vom 17.06.2015.

Wagner A., Raue B., Brauch H.-J., Worch E., Lange F. T. (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A* 1295, 82–89.

Wang F., Liu C., Shih K. (2012) Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite. *Chemosphere* 89: 1009-1014.

- Wang F., Shih K. (2011) Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations. *Water Res.* 45: 2925-2930.
- Wang F., Shih K., Leckie J. O. (2015) Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite. *Chemosphere* 118: 213-218.
- Xiao F., Davidsavor K. J., Park S., Nakayama M., Phillips B. R. (2012) Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amberlite XAD resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 368: 505-511.
- Xiao F., Simcik M F., Gulliver J. S. (2013) Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. *Water Res.* 47:49-56.
- Xiao F., Zhang X., Penn L., Gulliver J. S., Simcik M. F. (2011) Effects of monovalent cations on the competitive adsorption of perfluoroalkyl acids by kaolinite: Experimental studies and modelling. *Environ. Sci. Technol.* 45: 10028-10035.
- Yao Y., Volchek K., Brown C. E., Robinson A., Obal T. (2014) Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Sci. Technol.* 70(12): 1983-1991.
- Yu J., Lv L., Lan P. Zhang S., Pan B., Zhang W. (2012) Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 225-226: 99-106.
- Yu Q., Deng S., Yu G. (2008) Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res.* 42: 3089-3097.
- Yu Q., Zhang R., Deng S., Huang J., Yu G. (2009) Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Wat. Res.* 43: 1150-1158.
- Zhao D., Chang J., Vecitis C. D., Hoffmann M. R. (2011) Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *J. Physical Chemistry* 115: 2250-2257.
- Zhao L., Bian J., Zhang Y., Zhu L., Liu Z. (2014) Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals. *Chemosphere* 114: 51-58.

Karlsruhe, den 03.11.2015

i.V. Prof. Dr. A. Tiehm

i.A. Dr. K. Schmidt