

Abschlussbericht über Phasen 1 u. 2
im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen
der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH
„Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort
Herbertingen“

Stand: 30.05.2017

Verfasser: Dipl.-Ing. M.Sc. Martin Cornelsen

Gliederung:

1. Veranlassung
2. Beschreibung der standorttypischen Randbedingungen
3. Pilotiertes Verfahren und verwendete Versuchsanlage
4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse
5. Kostenauswirkungen bei Nutzung des PerfluorAd-Wirkstoffes
6. Umgang mit PFC-verunreinigten Reststoffen aus Wasserreinigungsprozessen
7. Zusammenfassung

1. Veranlassung

Bei einem Brandfall [REDACTED] in Herbertingen wurden große Mengen an PFC-haltigen Löschschäumen freigesetzt. Als Folge des Löschschaumeinsatzes wurde das Grundwasser massiv mit PFC verunreinigt. Fünf Jahre nach dem Brandereignis musste im Jahr 2012 im Landkreis Biberach daraufhin ein Trinkwasserbrunnen stillgelegt werden.

Bislang liegen nur wenige ro0technische Erfahrungen über den Umgang mit Grundwasserverunreinigungen durch PFC und insbesondere deren Sanierung vor. Die bislang bundesweit laufenden Sanierungen zeigen wenig Effizienz und verursachen enorme Kosten. Mit dem Modellvorhaben soll diesem Problem begegnet und es sollen neue effiziente Sanierungsoptionen erprobt werden, um diese gegebenenfalls für die praktische Anwendung empfehlen zu können.

Die Bearbeitung des Modellvorhabens erfolgt in mehreren Schritten. In der Phase 1 wurden zunächst Laborversuche durchgeführt, um die Varianten den speziellen Anforderungen und der Reinigungsleistung anpassen zu können. In der Phase 2 erfolgte die Anwendung einer Pilotanlage im Feldmaßstab.

Mit dem Zwischenbericht vom 25.09.2015 wurden von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH die Ergebnisse der Phase 1 dokumentiert, so dass in diesem Abschlussbericht auf diese Ergebnisse nur noch auszugsweise eingegangen wird.

Gegenstand dieses Abschlussberichtes ist die Dokumentation der Ergebnisse aus Phase 2 (Pilotanlage). Auftragsgemäß werden von der Cornelsen Umwelttechnologie die erhobenen Daten und Erkenntnisse aus der Vorbehandlung (Filtration und PerfluorAd-Einsatz) dokumentiert. Der Projektpartner TZW dokumentiert sämtliche im Zusammenhang mit der Aktivkohlenutzung erhobenen Ergebnisse in einem separaten Bericht.

2. Beschreibung der standorttypischen Randbedingungen

Die während der Phase 2 (siehe Abb. 1 u. 2) angetroffene Zusammensetzung der PFC-Verunreinigung entsprach im Wesentlichen dem bereits in Phase 1 erkannten Spektrum.

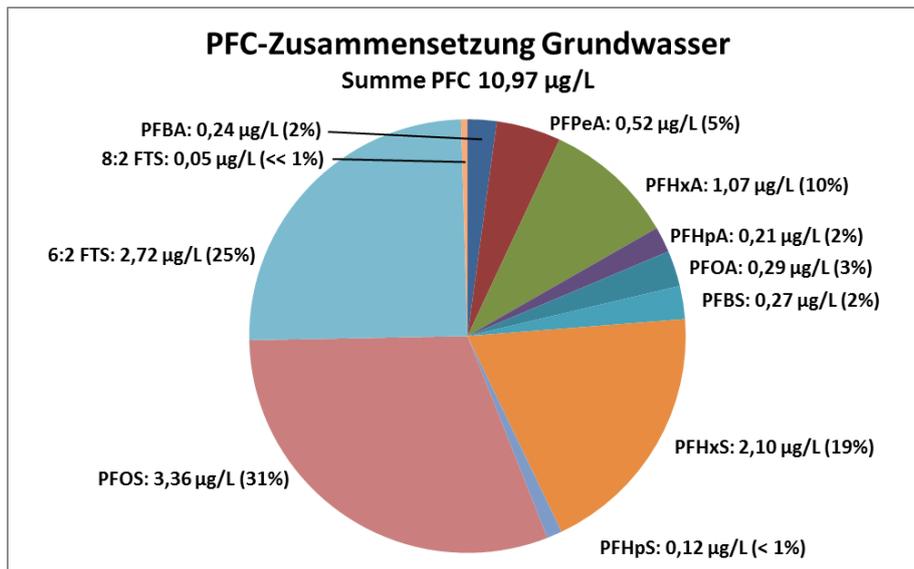


Abbildung 1: PFC-Zusammensetzung des Rohwassers aus GWM 2 /2013 während der Phase 1 (grafische Darstellung der PFC-Einzelsubstanzen)

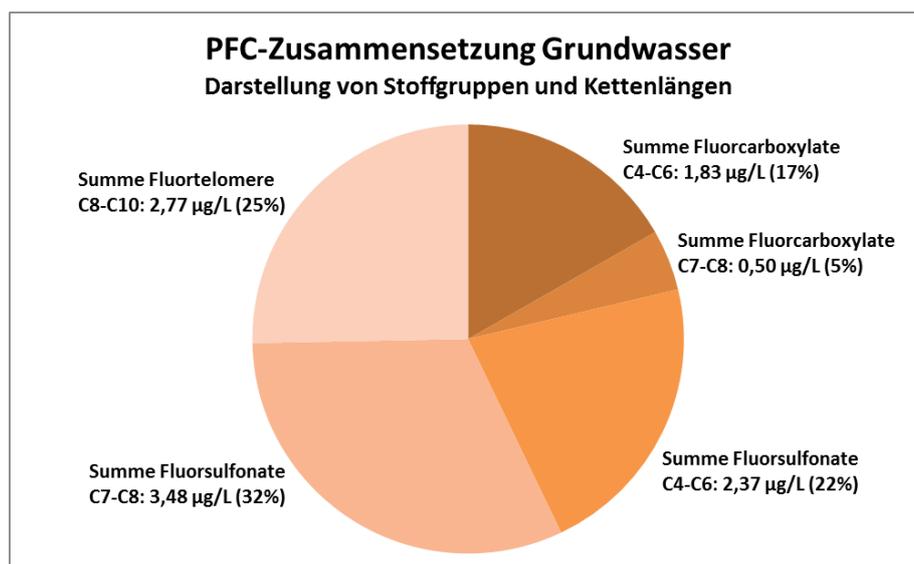


Abbildung 2: PFC-Zusammensetzung des Rohwassers aus GWM 2 /2013 während der Phase 1 (grafische Darstellung der PFC-Gruppen)

In den vorstehenden Abbildungen 1 und 2 werden die PFC-Einzelsubstanzen sowie die PFC-Gruppen grafisch dargestellt. Während den Einzelverbindungen PFHxA, PFHxS, PFOS und 6:2 FTS (H4PFOS) in der Phase 1 mit einem Anteil von mehr als 84 % an der gesamten PFC-Belastung bereits eine erhebliche Bedeutung zukam, lag der Anteil während des Pilotbetriebs sogar noch höher und erreichte zeitweise Werte von über 96% (siehe Abb. 3).

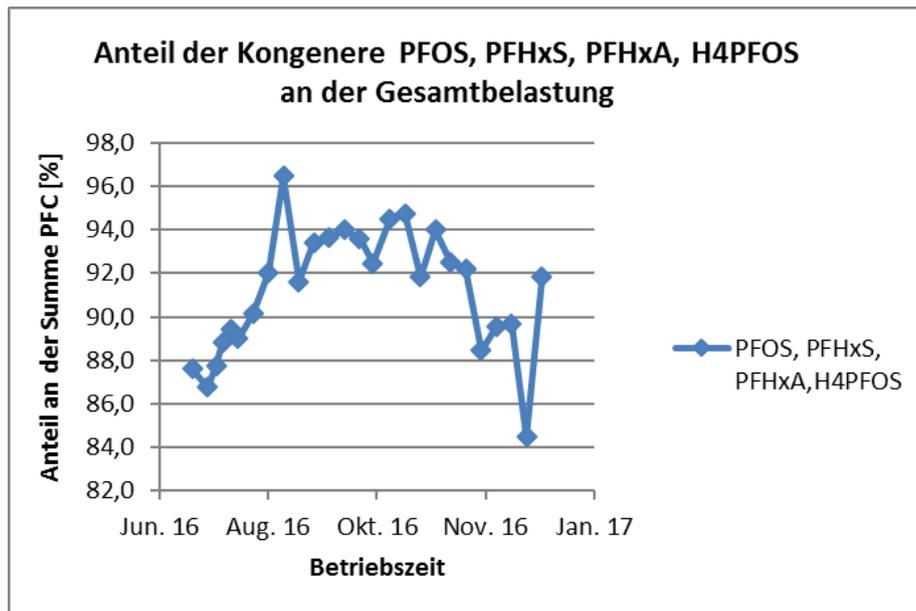


Abbildung 3: Anteil der Kongenere PFOS, PFHxS, PFHxA und H4PFOS an der Gesamtbelastung aus Summe PFC

Der Versuchszeitraum der Phase 2 erstreckte sich vom 02.06. bis zum 22.12.2016. Während dieses Zeitraums war eine deutliche Abnahme der PFC-Belastung des Rohwassers zu beobachten.

Die Trends der Konzentrationsentwicklungen werden in den nachfolgenden Grafiken dargestellt, wobei in der Abb. 4 die Entwicklung der „Summe PFC“, in der Abb. 5 die Entwicklung der „Perfluorcarbonsäuren“ und in Abb. 6 die Entwicklung der „Summe PFC, Perfluorsulfonsäuren und H4PFOS“ dargestellt werden.

Während des Versuchszeitraums veränderte sich z.B. die Summe PFC von anfänglich 7,146 µg/L auf zuletzt 1,180 µg/L, d.h. die Rohwasserbelastung reduzierte sich um >83%.



Abbildung 4: Entwicklung der Schadstoffkonzentration im Anlagenzulauf während der Phase 2 (hier dargestellt für Summe PFC)

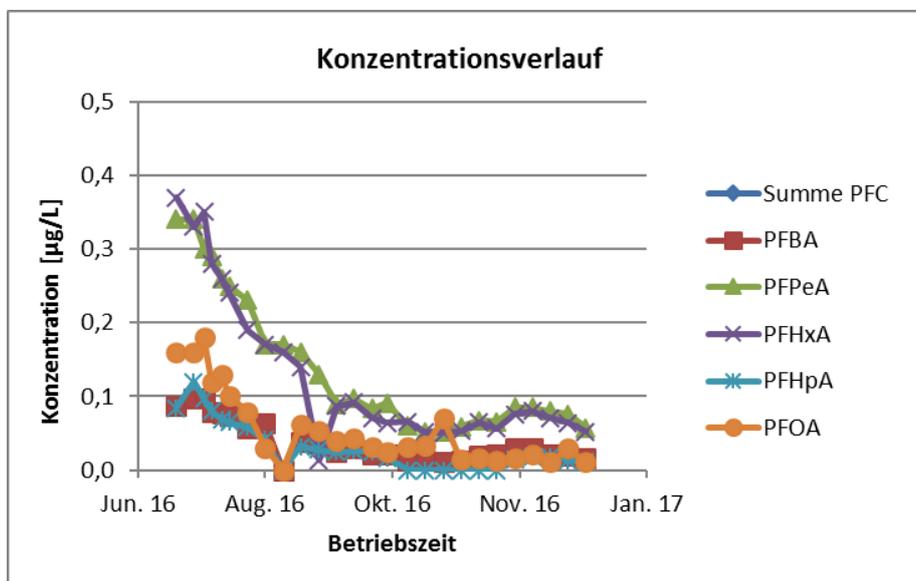


Abbildung 5: Entwicklung der Schadstoffkonzentration im Anlagenzulauf während der Phase 2 (hier dargestellt für Perfluorcarbonsäuren)

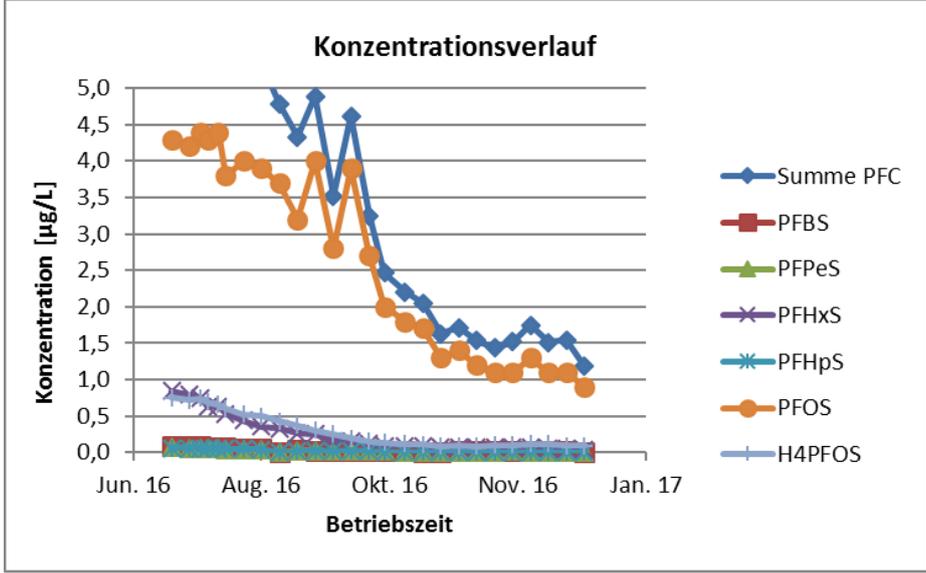


Abbildung 6: Entwicklung der Schadstoffkonzentration im Anlagenzulauf während der Phase 2 (hier dargestellt für Summe PFC, Perfluorsulfonsäuren und H4PFOS)

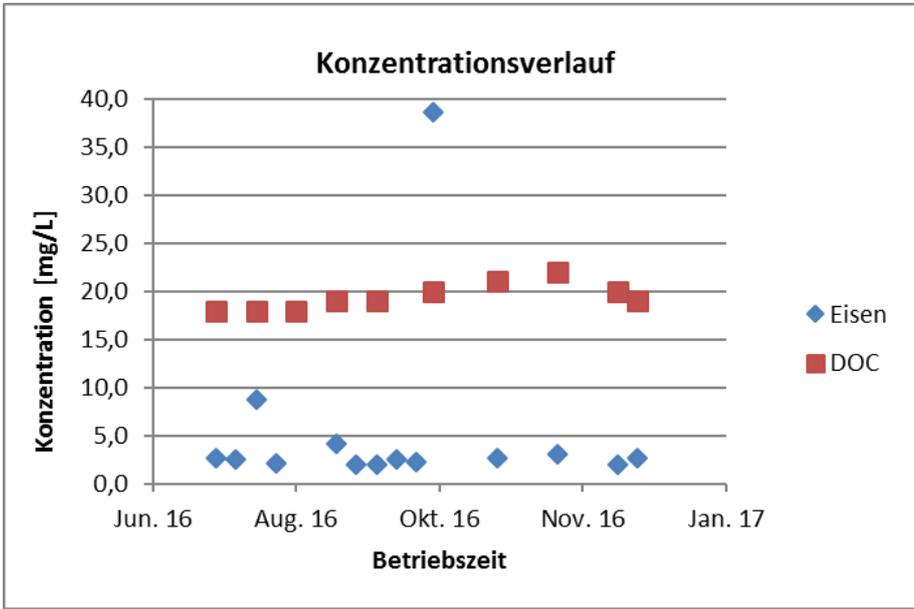


Abbildung 7: Entwicklung sonstiger Wasserinhaltsstoffe im Anlagenzulauf während der Phase 2 (hier dargestellt für Eisen und DOC)

Neben der eigentlichen PFC-Verunreinigung sind hinsichtlich der angestrebten Behandlung des Grundwassers weitere Parameter relevant. Obgleich davon ausgegangen wird, dass das im Grundwasser vorhandene DOC ohne toxikologische und ökologische Relevanz ist, muss hervorgehoben werden, dass die festgestellte Konzentration von erheblicher Bedeutung für die Behandlung des mit PFC belasteten Grundwassers sowie für die daraus resultierenden Kosten ist. In dem anstehenden Grundwasser wurden während des Versuchszeitraums DOC-Werte von 18 mg/L bis 22 mg/L ermittelt. Diese Werte decken sich nahezu mit den in Phase 1 ermittelten Gehalten. Um die DOC-Konzentrationen einzuordnen, sei erwähnt, dass unbelastete Grundwässer häufig geogen bedingte DOC-Gehalte von nur 1 bis 3 mg/L aufweisen.

Der in Herbertingen anstehende DOC-Wert muss daher als besonders auffällig bezeichnet werden. Vor dem Hintergrund, dass DOC i.d.R. leicht von Adsorbentien aufgenommen werden kann, führt eine erhöhte DOC-Belastung des Wassers im Allgemeinen zu einer Reduzierung der Beladungsfähigkeit des Adsorbens mit dem eigentlichen Schadstoff.

Für das Grundwasser wurden während des Versuchszeitraums Eisen-Konzentrationen zwischen 1,98 bis 38,6 mg/L (i.M. 5,59 mg/L Fe_{ges.}) bestimmt. Eisen hat weder eine toxikologische noch ökologische Relevanz, dennoch muss diesem Parameter Beachtung geschenkt werden, da für den Fall der Anwendung einer Adsorptionsstufe das Eisen zuvor aus dem Wasser entfernt werden muss, um mechanische Verblockungen der Adsorptionsmaterialien als Folge der Abscheidung von Eisenhydroxidverbindungen zu vermeiden. Die Anordnung einer Aufbereitungsstufe für die zielgerichtete Entfernung des im Grundwasser vorhandenen Eisens ist somit erforderlich. Sofern zwei einzelne Messwerte für Eisen (04.08.17: 8,77 mg/L, 05.10.17: 38,6 mg/L) nicht in die Mittelwertberechnung einbezogen werden, bewegen sich die Eisengehalte maßgeblich zwischen 1,98 bis 4,19 mg/L. **Dennoch sollte die Realisierung der großtechnischen Grundwasserbehandlungsanlage auf die punktuell auftretenden Spitzenkonzentrationen ausgerichtet sein.**

Auch wenn der Parameter „abfiltrierbare Stoffe“ während des Versuchszeitraums analytisch nicht beobachtet wurde, so zeigten sich während des Betriebs der Pilotanlage Indizien, die auf ein (evtl. diskontinuierliches) Auftreten dieser Feststoffe in der Anlage hindeuten. Es wurden während der Versuche an verschiedenen Stellen innerhalb der Anlage feinstkörnige Ablagerungen festgestellt, die durch das Rohwasser eingetragen wurden und zum Teil zu Störungen an der Anlage geführt haben.

3. Pilotiertes Verfahren und verwendete Versuchsaapparatur

Die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH beschäftigt sich seit dem Jahr 2006 - als in Brilon-Scharfenberg im Hochsauerlandkreis (NRW) in Deutschland erstmalig PFC als Schadensfall aufgetreten war - mit der Reinigung PFC-belasteter Wässer. Seit dem Jahr 2008 wurde nach den anfänglich mit Aktivkohle bearbeiteten Schadensfällen mit der Entwicklung eines eigenen Verfahrensansatzes begonnen, welcher zunächst auf der Entwicklung eines Spezialadsorbens auf Basis eines nachwachsenden Rohstoffes (holzähnliche Materialien) beruhte, der eine chemisch modifizierte Oberfläche erhalten hat, die speziell auf die Adsorption von PFC ausgerichtet war. Dieses als PerfluorAd bezeichnete granuläre Material wurde durch das LfU Bayern im Rahmen eines Modellprojektes (Flughafen Nürnberg) getestet. Laut LfU-Bericht¹ wurden mit diesem Material sehr gute Ergebnisse erzielt (Zitat: „Nur mit dem speziell für die PFC-Adsorption entwickelten Material PA [Anmerkung: dieses ist das granuläre PerfluorAd-Material] wurde ein Rückhalt von PFBS, PFHxS und PFOS um mehr als 80% erreicht“). Weiterhin wurde das granuläre PerfluorAd-Material in einem von der Landeshauptstadt Düsseldorf und dem AAV NRW durchgeführten Projekt pilotiert, welches - wie im Zwischenbericht² dokumentiert wurde - zu gleichermaßen positiven Resultaten führte.

Die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH entschied sich jedoch nicht für eine weitere Entwicklung dieses granulären Materials, sondern dazu, die positiven Eigenschaften des granulären Adsorbens auf ein Flüssigprodukt zu übertragen. Dieses Flüssigprodukt - ebenfalls unter dem Markennamen PerfluorAd erhältlich - wird mittels einer Dosierpumpe in einen Rührreaktor eingegeben. Im Unterschied zu einem konventionellen granulären (festen) Adsorbens wird durch das flüssige PerfluorAd keine Adsorption der gelösten PFC-Verbindungen an einem festen Adsorbens (i.d.R. Aktivkohle oder Ionenaustauscher) vollzogen, vielmehr wird durch die Zuführung des Flüssigwirkstoffes im Rahmen einer Fällungsreaktion ein größtmögliches Maß der im Wasser vorhandenen PFC eliminiert. Eine Anwendung von Adsorbentien erfolgt lediglich zur Endreinigung bzw. Nachbehandlung des weitestgehend von PFC befreiten Wassers.

Das PerfluorAd-Wirkprinzip beruht auf einer Wechselwirkung zwischen den PFC-Molekülen und den PerfluorAd-Molekülen, welche zu einer Bildung von nicht kovalent gebundenen Addukten (Kationen- bzw. Anionen-Anlagerungskomplexe ohne Bildung neuer Moleküle) führt. Diese haben eine deutlich geringere Löslichkeit in Wasser als die PFC-Einzelverbindungen. Aus den Addukten wird durch die Bildung größerer Flockenaggregate und/oder Mizellen bzw. Vesikel - ggf. optimiert durch Mitfällungseffekte infolge von Metall-Oxiden/Hydroxiden und/oder Flockungshilfsmitteln - eine Abtrennung der PFC-Moleküle durch eine einfache Fest-Flüssig-Separation möglich, wie z.B. durch den Einsatz von Parallelplattenabscheidern und/oder mechanischen Filtern.

¹ Abschlussbericht - Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg; Bayerisches Landesamt für Umwelt, Gierig/Ulrich/Melzer (2014)

² Bericht über halbtechnische Pilotversuche zur Aufbereitung eines mit PFC belasteten Grundwassers in dem Projekt „Lager 61, Düsseldorf Gerresheim“; Cornelsen (2014)

Bei den flüssigen PerfluorAd-Wirkstoffen handelt es sich um Esterverbindungen, die auf der Basis pflanzlicher Ölsäure beruhen und die biologisch abbaubar sind.

Das Ziel dieses Verfahrens ist, einen möglichst geringen Wirkstoffeinsatz und dadurch auch einen möglichst niedrigen Reststoffanfall sicherzustellen. Zudem wird dem Sanierungsmarkt auf diesem Wege ein pragmatisch anwendbares Verfahren zur Verfügung gestellt, mit dem bei komplexen Wassersituationen (hohen PFC-Konzentrationen, hohen DOC-Hintergrundbelastungen, hohen anorganischen Querbelastungen (z.B. Eisen)) in nur einer wesentlichen Verfahrensstufe eine parallele Behandlung der Inhaltsstoffe erfolgen kann. Zudem wird der Verbrauch an Adsorbentmaterial (Aktivkohle, Ionenaustauscher, o.ä.) durch die Senkung der PFC-Konzentration deutlich reduziert.

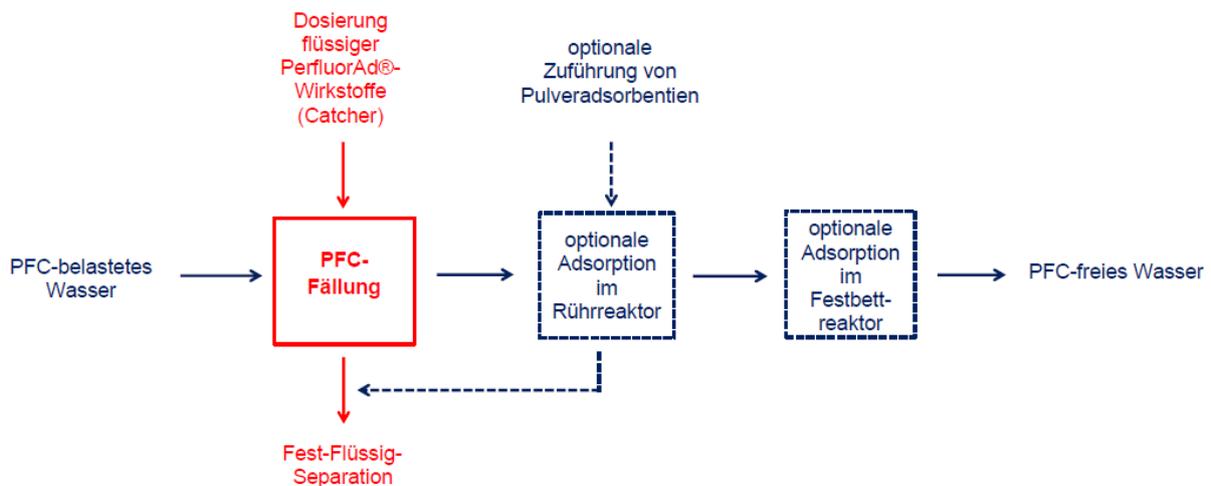


Abbildung 8: Prinzip des PerfluorAd-Verfahrens durch den Einsatz flüssiger Wirkstoffe; hier dargestellt in einer beispielhaften Kombination mit Adsorptionsverfahren

Die Anwendbarkeit des PerfluorAd-Verfahrens wurde in den vergangenen Jahren in mehreren Studien, Pilotanwendungen und mittlerweile auch in großtechnischen PFC-Grundwassersanierungen nachgewiesen, so dass dem Sanierungsmarkt nun eine ausgereifte Technologie zur Verfügung steht. Es empfiehlt sich - und dieses trifft nicht nur für die PerfluorAd-Technologie zu, sondern für sämtliche Verfahren zur Reinigung PFC-belasteter Wässer - projektbezogen eine Validierung der Aufbereitungstechnologie durchzuführen, insbesondere, um für die jeweiligen Randbedingungen die aus den speziellen Verfahren resultierenden Betriebskosten sowie die technische Effizienz zu ermitteln. Eine solche projektbezogene Validierung des PerfluorAd-Verfahrens sollte in der 2. Phase des Modellprojektes realisiert werden.

Neben dem PerfluorAd-Verfahren sollte in den halbtechnischen Pilotversuchen die konventionelle Aktivkohleadsorption beleuchtet werden. Dafür wurden 3 Adsorbentien ausgewählt, die parallel nebeneinander „unter identischen Versuchsbedingungen“ getestet wurden. Um den Einfluss der Vorreinigung mit PerfluorAd beurteilen zu können, wurden die 3 ausgewählten Aktivkohlen jeweils in zwei separaten Linien angeordnet, wobei eine Linie direkt mit dem Rohwasser beaufschlagt wurde und in der anderen Linie eine Vorbehandlung mit PerfluorAd erfolgte (siehe Abb. 9).

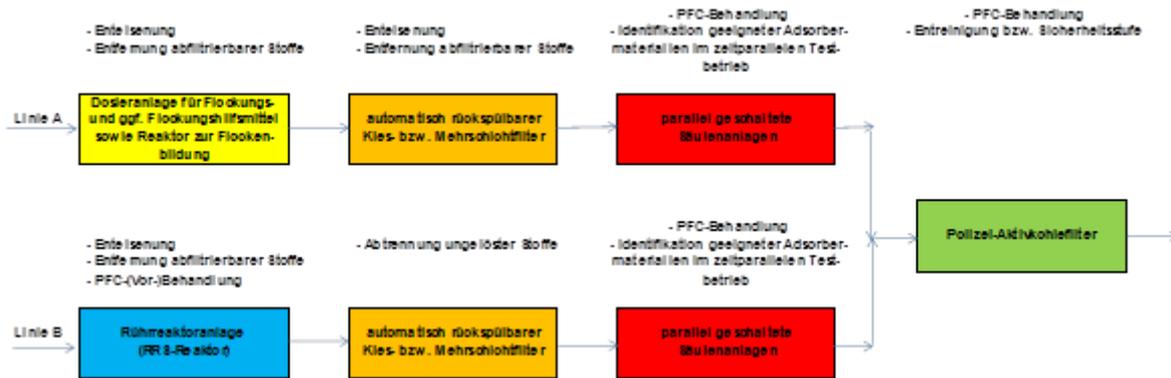


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Pilotanlage (Phase 2)

Im Anhang dieses Berichts ist eine Fotodokumentation enthalten, in der die wesentlichen Komponenten der Pilotanlage dargestellt sind.

4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die maßgeblichen Zielsetzungen der Pilotversuche waren folgende:

- **Identifizierung der effizientesten Technologie (AK oder PerfluorAd + AK) zur Schadstoffelimination bzw. Einhaltung der Zielwerte (s.u.).**
- **Realisierung des Aufbereitungserfolgs mit einem geringstmöglichen Wirkstoffeinsatz sowie**
- **bei minimalen Kosten.**

Im Rahmen des PFC-Modellvorhabens waren die Behandlungsergebnisse gemäß dem Ministerialerlass des Landes Baden-Württemberg vom 17.06.2015³ zu bewerten.

Dort heißt es unter Ziffer 3 „Additionsregel“: „Zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC (PFAS)-Substanzen ist die Quotientensumme anhand der Additionsregel analog den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402) heranzuziehen (BAuA; EU, 2012; LAWA, 2010). Die Additionsregel bedeutet, dass Quotienten aus gemessenen Konzentrationen und zugehörigem, stoffspezifischem GOW oder LW gebildet werden (s. Tabelle vorläufige GFS-Werte PFC (PFAS) Nr. 1 bis 13). Wenn als Summe aller Quotienten der Bewertungsindex „kleiner oder gleich 1“ erhalten wird, liegt für das betreffende Grundwasser oder Sickerwasser – entsprechend dem für Trinkwasser geregelten gesundheitlichen Schutz aller Bevölkerungsgruppen für die lebenslange Exposition – keine Gefährdung vor (LAWA, 2010; MLR, 2015). ...“

Das maßgebliche Beurteilungskriterium ist somit der Bewertungsindex $\leq 1,0$ gemäß dem vorgenannten Ministerialerlass aus dem Jahre 2015.

In Ergänzung zu diesem Beurteilungsparameter werden im Folgenden weitere Parameter (Ablaufkonzentration Summe PFC hinter den Verfahrensstufen sowie Relative Konzentration [Verhältnis von Ablaufkonzentration Summe PFC hinter der Verfahrensstufe in Bezug zur Rohwasserkonzentration Summe PFC]) dargestellt.

Abb. 10 zeigt den Konzentrationsverlauf für Summe PFC über den gesamten Versuchszeitraum. Hingewiesen werden muss auf die Tatsache, dass der PerfluorAd-Wirkstoff eine deutliche Abhängigkeit der Viskosität (d.h. der Fließ- bzw. Dosierfähigkeit) bei unterschiedlichen Temperaturen zeigte. Bei abnehmenden Außentemperaturen, die sich - aufgrund der nicht isolierten Container - unmittelbar auf den Innenraum der Container auswirkten, zeigte sich eine deutliche Verschlechterung der Viskosität bzw. der Fähigkeit, den Wirkstoff mittels der vorhandenen Mikro-Dosierpumpe dosieren zu können.

³ Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg – Abt. 5 - Vorläufige GFS-Werte für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenverunreinigungen und Altlasten; 17.06.2015, Stuttgart

Die unerfreuliche Folge war somit eine von den Außentemperaturen abhängige Verringerung der PerfluorAd-Dosiermenge, die mit sinkenden Temperaturen (ab ca. Mitte Oktober 2016) stetig abgenommen hat und sich nicht mehr nachsteuern ließ.

Diese Randbedingung stellt ein Negativkriterium dar, welches im Zuge der weiteren Entwicklung des Wirkstoffes optimiert werden muss. Im Laufe des Pilotversuchs führte diese Tatsache zum Ende der Versuchsperiode zu einer Verringerung der Wirkungsgrade, da sich die Dosierung zunehmend reduzierte und im Dezember vollständig zum Erliegen kam.

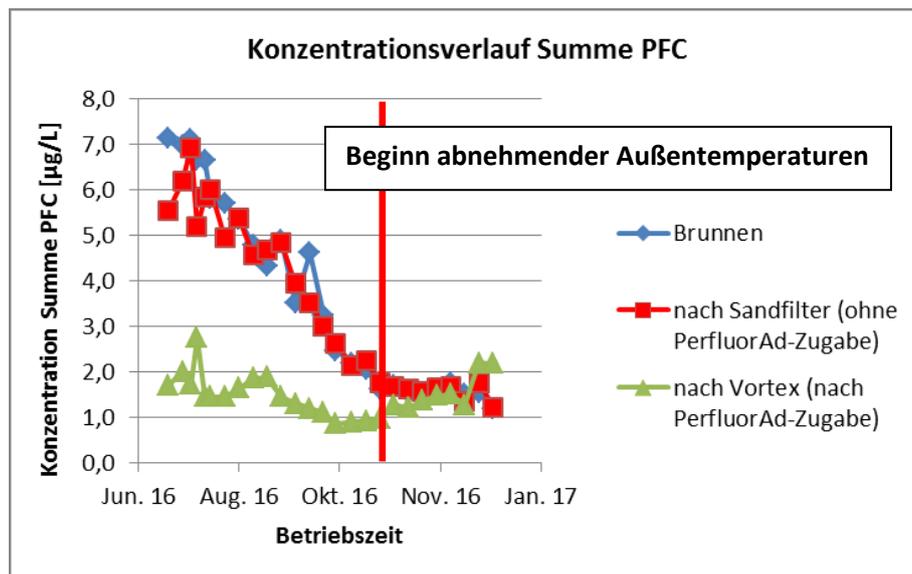


Abbildung 10: Konzentrationsverlauf für Summe PFC über den gesamten Versuchszeitraum für das Grundwasser (Brunnen), nach Sandfilter (d.h. ohne PerfluorAd-Zugabe) und nach Vortex-Filter (mit PerfluorAd-Zugabe)

Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass – in den Phasen, als PerfluorAd zugeführt wurde – eine deutliche Reduzierung der PFC-Konzentration erreicht werden konnte.

Gleiches gilt für die Senkung der Quotientensumme, die bis zum beginnenden Rückgang der PerfluorAd-Dosierung ebenfalls deutlich reduziert wurde.

Im Zeitraum vom 14.07. bis 13.10.2016 (vor dem deutlichen Rückgang der Außentemperaturen) wurden infolge der PerfluorAd-Dosierung folgende mittlere Eliminationsraten erzielt:

69% bezogen auf die Summe PFC [76 bis 65 %]

75% bezogen auf die Quotientensumme [85 bis 64%]

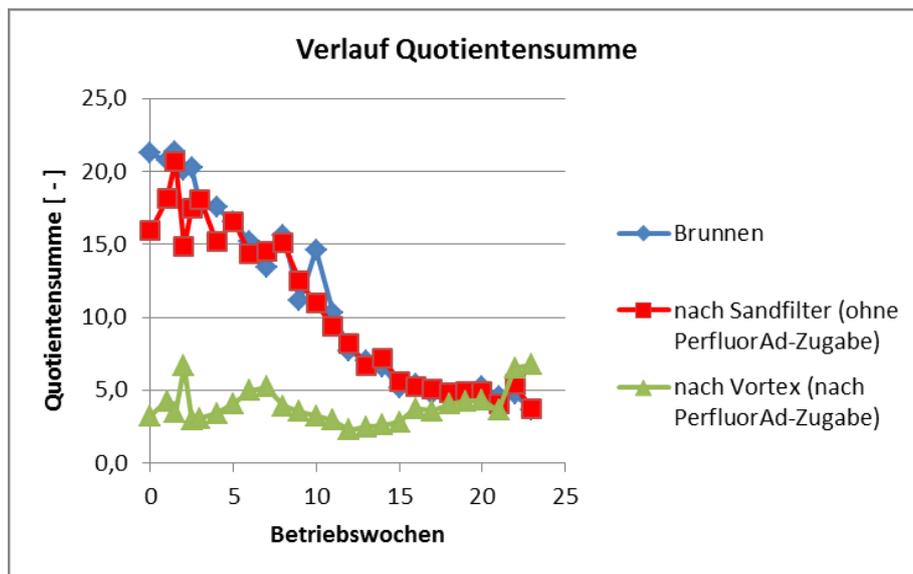


Abbildung 11: Verlauf der Quotientensumme über den gesamten Versuchszeitraum für das Grundwasser (Brunnen), nach Sandfilter (d.h. ohne PerfluorAd-Zugabe) und nach Vortex-Filter (mit PerfluorAd-Zugabe)

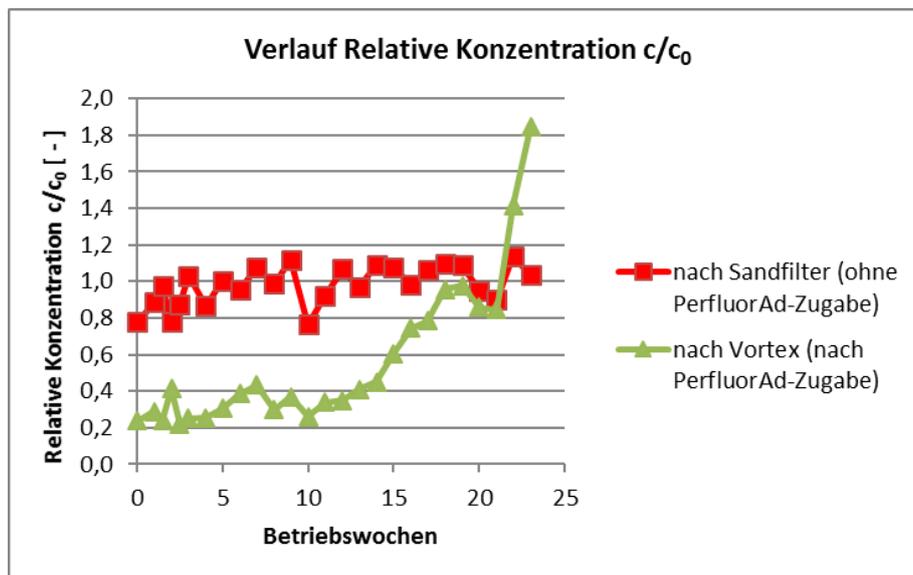


Abbildung 12: Verlauf der Relativen Konzentration c/c_0 (bezogen auf die Summe PFC) über den gesamten Versuchszeitraum nach dem Sandfilter (d.h. ohne PerfluorAd-Zugabe) und nach Vortex-Filter (mit PerfluorAd-Zugabe)

Auch bei Auswertung der Beurteilungsparameter „Bewertungsindex bzw. Quotientensumme“ sowie der Relativen Konzentration wird eine deutliche Reduzierung der Rohwasserbelastung infolge der Zuführung eines PerfluorAd-(Standard-)Wirkstoffes bereits bei der in Herbertingen erfolgten Dosierung von nur 5 mg/L ermöglicht.

Parallel zu den Pilotversuchen wurden von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH weitere begleitende Technikumsversuche mit dem Originalwasser durchgeführt und in diesem Zuge andere PerfluorAd-Wirkstoffapplikationen getestet. Da die dort erhobenen Ergebnisse nicht in dem unabhängigen Analyseprozedere gewonnen wurden, soll an dieser Stelle auf die Ergebnisse nicht im Einzelnen eingegangen werden. Leidglich textlich sei erwähnt, dass mit „weitergehend auf die Rohwasserbelastung und die angestrebten Zielwerte“ optimierten PerfluorAd-Wirkstoff-Applikationen eine noch optimalere Senkung der Schadstoffbelastung erreicht werden kann.

Es wurde davon abgesehen das verwendete PerfluorAd-Standardmaterial im Zuge des Pilotbetriebs gegen diese - für die Herbertinger Verhältnisse - noch optimaleren Wirkstoffe auszutauschen, da das Gesamtergebnis durch einen Wechsel des Wirkstoffes während der Versuchsphase nicht verfälscht werden sollte.

Die Auswertung und Beurteilung des Durchbruchsverhaltens der Aktivkohle obliegt dem TZW, daher soll in diesem Abschlussbericht dazu nur kurz auf grundlegende Beobachtungen eingegangen werden. Abb. 13 stellt das Durchbruchverhalten der 6 Aktivkohlen (2 x 3) ohne PerfluorAd-Zugabe (rot) und nach erfolgter PerfluorAd-Zugabe (grün) jeweils für die Abläufe hinter der ersten AK- Filtersäule dar.

Anfänglich (d.h. bis ca. 3.000 BV) zeigt sich bei dem Durchbruchverhalten kein signifikanter Unterschied (Abb. 13, rechte Darstellung). Bei längeren Filterlaufzeiten hingegen (Abb. 13, linke Darstellung) wird deutlich, dass sämtliche Aktivkohlen, die hinter der PerfluorAd-Dosierung angeordnet sind, ein verbessertes Durchbruchverhalten aufweisen.

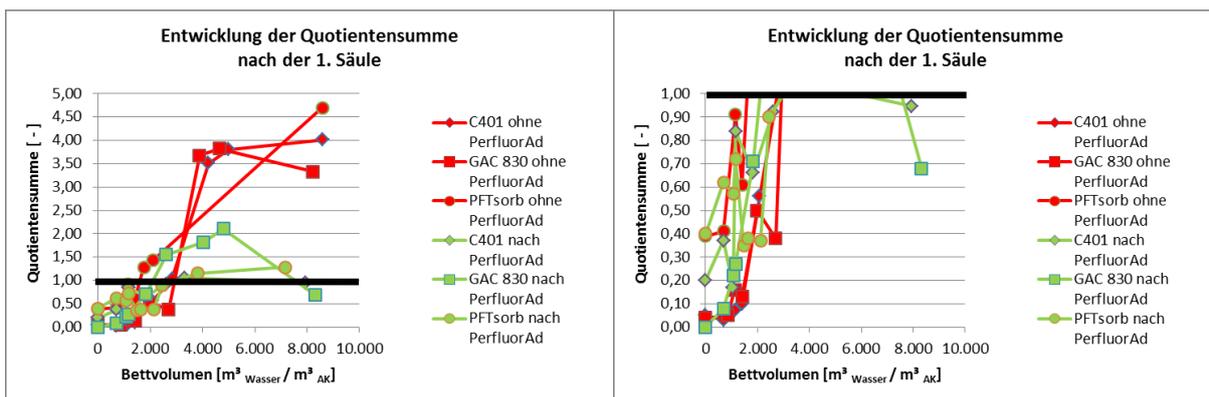


Abbildung 13: Durchbruchverhalten der 6 Aktivkohlen, dargestellt ohne PerfluorAd-Zugabe (rot) und mit PerfluorAd-Zugabe (grün) bei Betrachtung der Quotientensumme

Noch deutlicher wird dieser Effekt bei der Betrachtung des Parameters „Relative Konzentration“ (hier bezogen auf die Summe PFC), der in Abb. 14 aufgetragen ist.

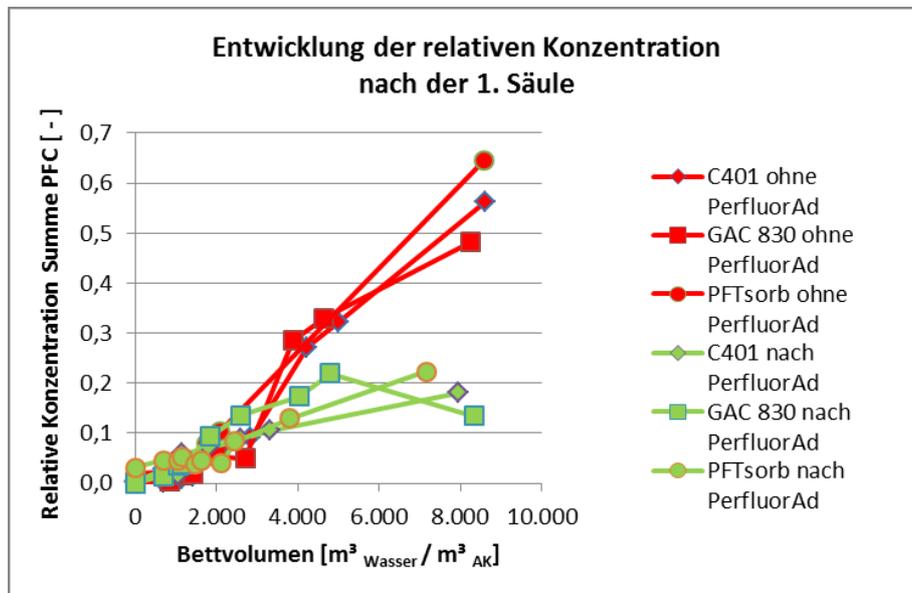


Abbildung 14: Durchbruchverhalten der 6 Aktivkohlen, dargestellt ohne PerfluorAd-Zugabe (rot) und mit PerfluorAd-Zugabe (grün) bei Betrachtung der relativen Konzentration der Summe PFC

Anhand der deutlich geringeren Steigungen der Durchbrüche nach PerfluorAd-Zugabe lässt sich ein größeres Potenzial an verfügbarer Rest-Beladepazität festmachen.

5. Kostenauswirkungen bei Nutzung des PerfluorAd-Wirkstoffes

Der im Modellvorhaben eingesetzte PerfluorAd-Standard-Wirkstoff kann mit einem spezifischen Preis von 6,50 Euro/kg angesetzt werden. Bei der Dosierung von 5 mg/L (g/m^3) ergeben sich daraus für die Lieferung des Wirkstoffes Kosten in Höhe von **0,03 Euro / m^3 Wasser**.

Als Kosten für die Anlagentechnik (Dosierstation für PerfluorAd + Rühr- bzw. Reaktionsbehälter für PerfluorAd) können bei einem Durchsatz von $100 \text{ m}^3/\text{h}$ und 10 Jahren Betriebszeit näherungsweise Kosten von **weniger als 0,01 Euro / m^3 Wasser** angesetzt werden.

In der Summe ergeben sich somit Kosten von **ca. 0,04 Euro / m^3 Wasser**. Diese Kosten müssen sich durch einen „Minderverbrauch bei der Aktivkohle“ amortisieren.

Bei höheren PFC-Rohwasserbelastungen ($> 10 \mu\text{g/L}$) ist mit einer hohen Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass sich bei PerfluorAd-Anwendungen eine solche Amortisierung einstellen wird. Bei der geringen Rohwasserbelastung – wie diese während des Versuchszeitraums in Herbertingen anstand – wird bei der Anwendung von PerfluorAd der Kostenvorteil geringer ausfallen. Gemäß der vorliegenden Ergebnisse des Durchbruchverhaltens der Aktivkohlen ist aber auch für den Schadensfall in Herbertingen von einem Vorteil bei der Verfahrenskombination aus PerfluorAd + Aktivkohle auszugehen.

6. Umgang mit PFC-belasteten Reststoffen aus Wasserreinigungsprozessen

Bei „konventionellen“ Wasserbehandlungen (Aktivkohle, Ionentauscher) fallen diese Materialien nach erfolgter Erschöpfung als Reststoffe an. Zusätzlich entstehen im Zuge des Behandlungsprozesses weitere Reststoffe, wie z.B. Eisenschlamm, Carbonat-haltige Schlämme bzw. Ablagerungen, etc. Im Modellvorhaben sind aufgrund des rohwasserseitig anstehenden Eisens (siehe Kap. 2) und Trübstoffs (dieser Parameter wurde analytisch nicht bestimmt, so dass dessen Vorhandensein im Rohwasser lediglich anhand evidenter Ablagerungen innerhalb der Anlage festgemacht werden kann) weitere Stoffe vorhanden, die während eines kontinuierlichen Grundwasserreinigungsbetriebs als Feststoff - bzw. Dünnschlamm - anfallen und entsorgt werden müssen.

Bei Nutzung des Wirkstoffes PerfluorAd zur Vorbehandlung des Wassers, wird die PFC-Konzentration in den vorgenannten Feststoffabscheidungen gezielt optimiert, d.h. erhöht. Es fällt dadurch keine zusätzliche Reststofffraktion an, sondern es wird lediglich eine sowieso vorhandene Reststofffraktion in ihrer PFC-Belastung erhöht. Die durch die PerfluorAd-Zuführung entstehende zusätzliche Feststoffmenge (berechnet als 100% TS) kann im ungünstigsten Fall mit der zugeführten Dosiermenge (im Modellvorhaben betrug die Dosiermenge i.M. 5 mg/L) angesetzt werden. Da der PerfluorAd-Wirkstoff jedoch nach Zugabe ins Wasser sowohl hydrolysiert als auch einem biologischen Abbau unterliegt, ist nicht davon auszugehen, dass sich die als Flüssigwirkstoff zugeführte Masse 1 : 1 in einen abtrennbaren Feststoff umsetzt, sondern, dass die daraus entstehende Reststoffmenge deutlich geringer ausfällt. Eine konkrete Bilanzierung ist jedoch erst nach einer längeren Anlagenlaufzeit mit höheren Durchsatzraten und einer darauf folgenden Reststoffeffassung möglich.

Wichtig ist es darauf hinzuweisen, dass sowohl die PFC-haltigen Dünnschlämme sowie auch die PFC-beladenen Adsorbentmaterialien einer optimalen Entsorgung/Verwertung zugeführt werden sollten, die gemäß dem derzeit vorliegenden Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis ökologisch optimal ist. Ob eine Reaktivierung bzw. Entsorgung in thermischen Prozessen bei niedrigen Behandlungstemperaturen (d.h. <1.100°C) als optimal bezeichnet werden kann, darf bei dem derzeitigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis bezweifelt werden, da mehrere wissenschaftliche Studien zu der Erkenntnis gekommen sind, dass erst jenseits der 1.100°C eine vollständige und rückstandsfreie - d.h. ohne eine Gefahr der Bildung fluororganischer Transferprodukte - Zerstörung der PFC möglich ist. Dass nach derzeitiger (Genehmigungs-)Praxis zum Teil auch PFC-beladene Aktivkohlen und andere Reststoffe in Niedertemperaturprozessen reaktiviert bzw. entsorgt werden dürfen, heißt nicht, dass die entsprechenden Anlagen mit absoluter Sicherheit die Bildung fluororganischer Transferprodukte vermeiden können. Die mittlerweile ubiquitäre Verbreitung von PFCs ist ein deutliches Indiz dafür, dass über den Gaspfad nicht unerhebliche Mengen an Fluororganika emittiert werden. Beispielhaft sei in diesem Zusammenhang auf die folgende Stellungnahme des LfU Bayern verwiesen:

https://www.lfu.bayern.de/altlasten/pfoa_gendorf/index.htm

7. Zusammenfassung

In diesem Abschlussbericht werden Ergebnisse aus dem Pilotversuch (Phase 2) des PFC-Modellstandortes Herbertingen dokumentiert.

Es werden maßgeblich die Resultate der Vorbehandlungsstufen dargestellt. Insbesondere werden Vorteile aus einer Vorbehandlung des PFC-belasteten Grundwassers durch das sog. PerfluorAd-Verfahren ausgewertet und grafisch dargestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einsatz der PerfluorAd-Technologie eine deutliche Senkung der Rohwasserbelastung bereits in der Vorbehandlung erfolgt. Diese Reduzierung der PFC-Konzentration führt zu einer optimierten Beladung der nachgeschalteten Aktivkohlestufe. Somit konnte gezeigt werden, dass die Verfahrenskombination aus PerfluorAd und einer „standortbezogen optimal ausgewählten Aktivkohle“ ein sinnvolles Verfahren zur Reinigung PFC-belasteter Wässer darstellt und somit zu optimierten Betriebskosten führt.

Essen, 30.05.2017

Cornelsen Umwelttechnologie GmbH

Martin Cornelsen



Anhang



Gesamtanlage Pilotanlage Herberlingen (Phase 2)



Rohwasservorlage und -belüftung sowie Beschickungspumpen für die beiden parallel angeordneten Behandlungslinien



Vollautomatisch rückspülbarer Kiesfilter zur Eisenentfernung (Behandlungslinie ohne PerfluorAd)



PerfluorAd-Stufe einschl. Dosierstationen



Vortex-Filter (vollautomatisch rückspülbarer Feinfilter) in der Behandlungslinie mit PerfluorAd



Beschickungspumpen für die 6 Säulenanlagen (Aktivkohle-Test)



Parallel geschaltete Säulenanlagen