Zwischenbericht zur Phase 1

im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen

der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH

„Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort Herbertingen“

Stand: 25.09.2015

Verfasser: Dipl.-Ing. MSc. Martin Cornelsen

© Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen - September 2015

Gliederung:

1. Veranlassung
2. Beschreibung der standorttypischen Randbedingungen
3. Pilotiertes Verfahren und verwendete Versuchsapparatur
4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse
5. Übertragung der Ergebnisse auf den Erlass zu GFS-Werten und der Additionsregel
6. Empfehlungen für die 2. Versuchsphase
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 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 werden zunächst Laborversuche durchgeführt, um die Varianten den speziellen Anforderungen und der Reinigungsleistung anpassen zu können. In der Phase 2 erfolgt die Anwendung im Feldmaßstab.

Mit diesem Zwischenbericht werden von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH die Ergebnisse dokumentiert, die in der Phase 1 erhoben wurden.

Es sei erwähnt, dass während der von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH durchgeführten Untersuchungen des PFC-verunreinigten Grundwassers vom Standort Herbertingen in der Phase 1 63 PFC-Analysen angefertigt worden sind.

2. Beschreibung der standorttypischen Randbedingungen

Für die Versuchsdurchführung wurden 180 Liter Wasser zur Verfügung gestellt, welche durch das Büro Berghof am 13.01.2015 aus der Messstelle 7508/569-7 (GWM 2/2013) entnommen wurden. Im Zuge der Versuchsdurchführung wurde dieses Wasser insgesamt 5 mal auf PFC untersucht und eine mittlere Belastung von 10,97 µg/L ermittelt. In der Abbildung 1 wird die beobachtete mittlere, die minimale sowie die maximale Verteilung der PFC-Einzelsubstanzen wertemäßig dargestellt sowie die Anteile der PFC-Einzelsubstanzen in Prozent angegeben.

		Mittelwert	Min.	Max.	Anteil [%] (bezogen auf Mittelwert)
Perfluorbutansäure PFBA	[µg/l]	0,24	0,18	0,29	2,15
Perfluorpentansäure PFPeA	[µg/l]	0,52	0,46	0,72	4,78
Perfluorhexansäure PFHxA	[µg/l]	1,07	0,95	1,20	9,76
Perfluorheptansäure PFHpA	[µg/l]	0,21	0,20	0,23	1,92
Perfluoroktansäure PFOA	[µg/l]	0,29	0,27	0,33	2,66
Perfluornonansäure PFNoA	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Perfluordekansäure PFDeA	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Perfluorundekansäure PFUnA	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Perfluordodekansäure PFDoA	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Perfluoroktansulfonsäureamid PFOSA	[µg/l]	0,02	0,02	0,03	0,18
Perfluorbutansulfonsäure PFBS	[µg/l]	0,27	0,23	0,36	2,46
Perfluorhexansulfonsäure PFHxS	[µg/l]	2,10	1,80	2,70	19,15
Perfluorheptansulfonsäure PFHpS	[µg/l]	0,12	0,12	0,13	1,13
Perfluoroktansulfonsäure PFOS	[µg/l]	3,36	3,00	4,00	30,64
Perfluordekansulfonsäure PFDeS	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluorotelomersulfonat 4:2 FTS	[µg/l]	0,00	0,00	0,00	0,00
Fluorotelomersulfonat 6:2 FTS	[µg/l]	2,72	2,20	3,40	24,80
Fluorotelomersulfonat 8:2 FTS	[µg/l]	0,05	0,04	0,07	0,48
Summe PFC	[µg/l]	10,97	9,65	12,30	100,00
Summe Fluorcarbonate (C4-C6)	[µg/l]	1,83	1,59	2,13	16,69
Summe Fluorcarbonate (C7-C8)	[µg/l]	0,50	0,47	0,56	4,58
Summe Fluorsulfonate (C4-C6)	[µg/l]	2,37	2,05	3,06	21,61
Summe Fluorsulfonate (C7-C8)	[µg/l]	3,48	3,13	4,12	31,77
Summe Fluortelomere (C6-C10)	[µg/l]	2,77	2,24	3,47	25,28

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

Die kurzkettigen Fluorcarbonate (PFBA, PFPeA, PFHxA) haben einen Anteil an der Gesamtbelastung von mehr als 16 %. Die kurzkettigen Fluorsulfonate (PFBS, PFHxS) nehmen einen Anteil von mehr als 21 % ein. Da die kurzkettigen Fluorcarbonate als die am schwersten zu adsorbierenden Verbindungen aus der Gruppe der PFC gelten, kommt diesen Einzelverbindungen eine besondere Bedeutung zu.

Die kurzkettigen PFC-Verbindungen (C4-C6) mit insgesamt mehr als 38 % lassen aus „aufbereitungstechnischen Gründen“ das anstehende Grundwasser somit als sehr anspruchsvoll erscheinen.

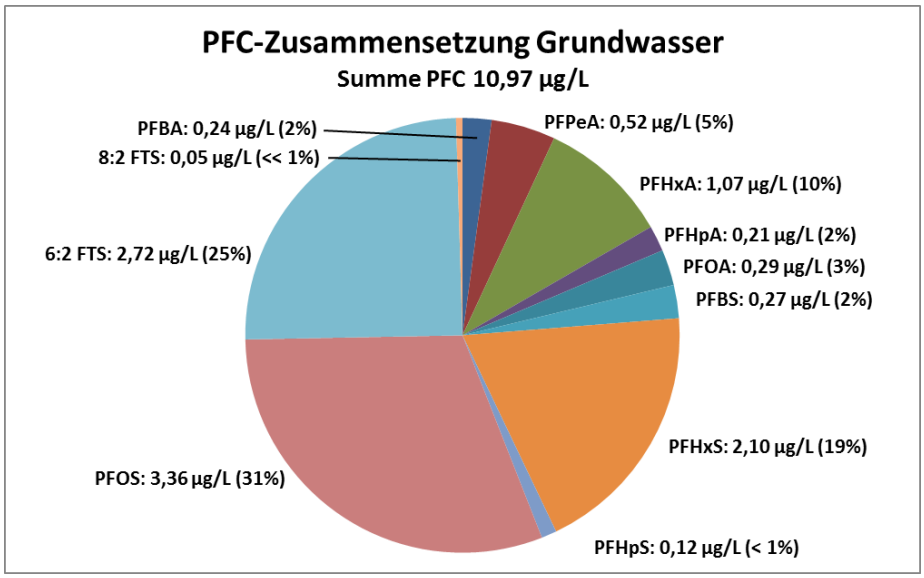

Abbildung 2: PFC-Zusammensetzung des Rohwassers aus GWM 2 /2013 während der Phase 1 (grafische Darstellung der PFC-Einzelsubstanzen)

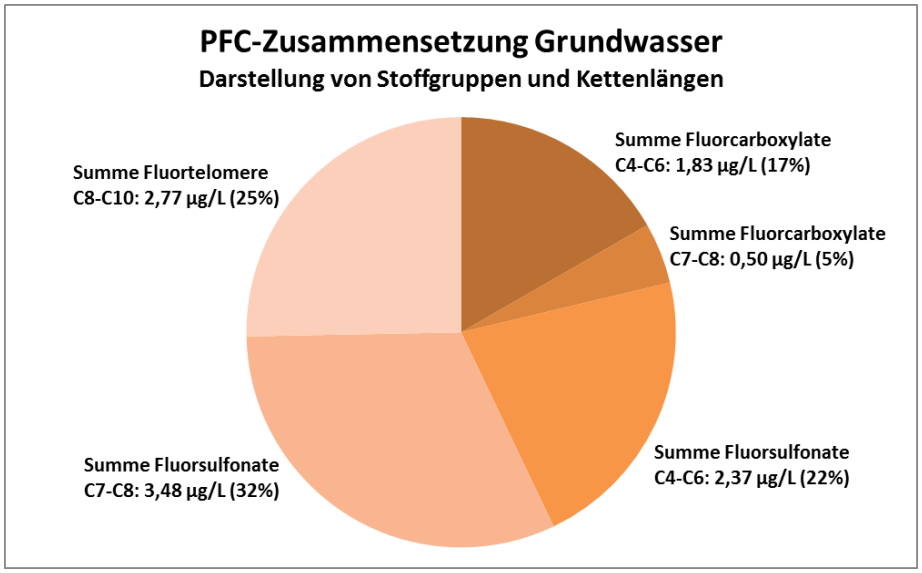

Abbildung 3: PFC-Zusammensetzung des Rohwassers aus GWM 2 /2013 während der Phase 1 (grafische Darstellung der PFC-Gruppen)

In den vorstehenden Abbildungen 2 und 3 werden die PFC-Einzelsubstanzen sowie die PFC-Gruppen grafisch dargestellt. Anhand dieser Darstellung wird offensichtlich, dass den Einzelverbindungen PFHxA, PFHxS, PFOS und 6:2 FTS mit einem Anteil von insgesamt mehr als 84 % eine erhebliche Bedeutung zukommt.

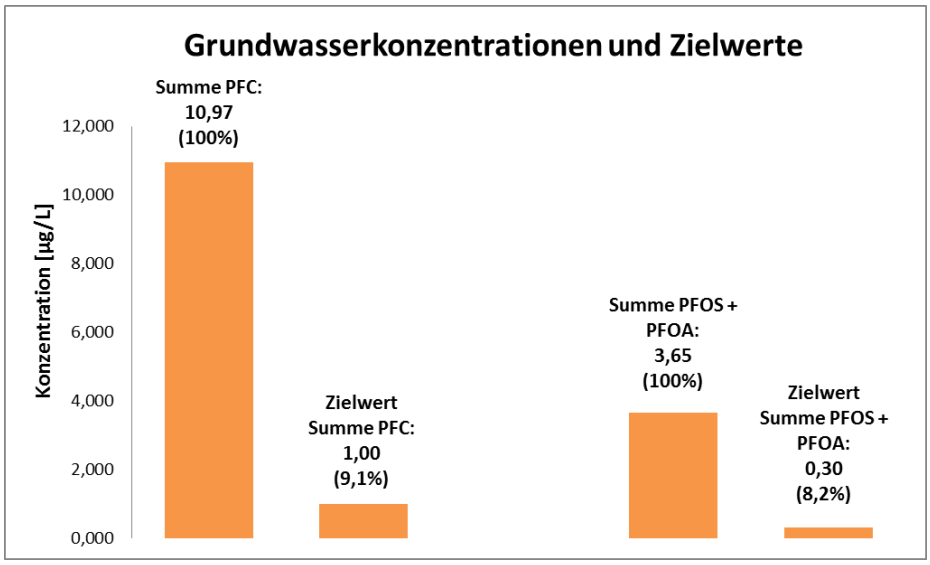

Abbildung 4: Verhältnis von PFC-Grundwasserkonzentration und angestrebten Zielwerten

In Abbildung 4 werden die Relationen zwischen der anstehenden Grundwasserbelastung und den angestrebten Zielwerten der Aufbereitung visualisiert. Es wird erkennbar, dass für den Parameter „Summe PFC“ eine Senkung der Belastung um 90,9 % und für den Parameter „Summe PFOS + PFOA“ eine Senkung um 91,8 % erzielt werden müssen.

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 uns zur Verfügung gestellten Grundwasser wurden DOC-Werte von 18 mg/L bis 19 mg/L ermittelt. Diese Werte decken sich nahezu mit den bei den Grundwasserbeprobungen festgestellten DOC-Gehalten von 17 mg/L und 18 mg/L. Üblicherweise finden sich in unbelasteten Grundwässern geogen bedingte DOC-Gehalte von 1 bis 3 mg/L.

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 Herbertinger Grundwasser wurden gemäß der Untersuchungsberichte vom 05.09.2013 und 28.01.2015 Eisen ges.-Konzentrationen zwischen 2,98 und 3,02 mg/L (i.M. 3,00 mg/L $Fe_{ges.}$) bestimmt. In den für die Phase 1 zur Verfügung stehenden Wasserproben wurden Eisen-Konzentrationen zwischen 0,37 und 0,85 mg/L (Mittelwert: 0,54 mg/L) nachgewiesen. Die Differenz der Eisen-Konzentration zwischen „frisch gewonnenem Grundwasser“ und den „älteren Grundwasserproben“ liegt in der Tatsache begründet, dass gelöstes Eisen bei Zutritt von Luftsauerstoff zu Eisenhydroxid oxidiert und daraufhin zu maßgeblichen Anteilen in ungelöster Form als flockiger Niederschlag

ausfällt. Ein solcher rostbrauner Niederschlag konnte in jedem der Wasserprobenbehälter nachgewiesen werden.

Für eine Bewertung der Eisenkonzentration sollten somit nicht die in unserem Technikum ermittelten Eisen-Gehalte herangezogen, sondern die repräsentativen Eisen-Werte der frischen Grundwasserproben zu Grunde gelegt werden. Eine Eisen-Konzentration von 3,00 mg/L ist weder toxikologisch noch ökologisch als relevant anzusehen, 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.

Die im Rahmen der o.g. Grundwasseruntersuchungen ermittelten Mangan-Konzentrationen von 0,23 und 0,26 mg/L sind weitestgehend übereinstimmend mit den Ergebnissen der Wasserproben der Technikumsversuche (0,15 bis 0,26 mg/L). Ein solches Konzentrationsniveau wäre für den Betrieb einer Adsorptionsanlage noch zu akzeptieren, obgleich die Mangan-Gehalte im Zuge einer Vorreinigung des Wassers zur Entfernung des Eisens noch weiter gesenkt werden sollten, um eine Belegung des Adsorptionsmaterials mit Manganoxiden (Braunstein) bestmöglich zu vermeiden.

Von besonderer Auffälligkeit sind die während der Grundwasserbeprobungen wiederholt nachgewiesenen Konzentrationen von abfiltrierbaren Stoffen in dem Bereich von 9 bis 16 mg/L. Dieser Parameter wurde in dem für die Technikumsversuche zur Verfügung stehenden Wasser nicht analysiert, da davon auszugehen war, dass sich die ungelösten abfiltrierbaren Stoffe zusammen mit dem ausgeflockten Eisenhydroxid in den Behältern abgesetzt haben. Für eine spätere Konzeptionierung einer Grundwasserbehandlungsanlage ist dieser signifikante Gehalt ungelöster Inhaltsstoffe von erheblicher Bedeutung, denn es muss zwingend eine zielgerichtete Entfernung dieser Stoffe vor der Anordnung der Adsorberstufe erfolgen, um dort eine mechanische Verblockung zu vermeiden. Ob eine Abtrennung der ungelösten Inhaltsstoffe mit Anordnung einer klassischen Filteranlage möglich sein könnte, muss an dieser Stelle noch unbeantwortet gelassen werden, da die anstehenden Gehalte hoch und die Partikelgröße der Stoffe und deren Herkunft bislang noch unbekannt sind. Obgleich es sich nur um einen Begleitparameter handelt, müsste aufgrund der Konzentration im Rahmen von Pilotversuchen diesem Parameter entsprechende Beachtung geschenkt werden.

Nach Betrachtung der Ausgangssituation sei bereits jetzt darauf hingewiesen, dass sich bei der anstehenden Grundwasserqualität (insbesondere aufgrund der Gehalte an ungelösten Stoffen, DOC und Eisen) Reststoffmengen ergeben werden, die unabhängig von der jeweiligen PFC-Reinigungstechnologie zu betrachten sind. Aufgrund bisheriger Erfahrungen ist davon auszugehen, dass sämtliche anfallenden Reststofffraktionen mit PFCs kontaminiert bzw. angereichert sein werden, so dass entsprechende Entsorgungswege erschlossen werden müssen, die in anderen PFC-Grundwassersanierungsprojekten bereits zu einer Hochtemperaturverbrennung geführt haben.

Dementsprechend sind die aus der ordnungsgemäßen Entsorgung, der mit PFC verunreinigten Reststofffraktionen resultierenden Kosten, bei der Betrachtung der Gesamtsanierungskosten von extremer Bedeutung. Die zu wählende Anlagentechnik sollte daher auf eine Minimierung der in der PFC-Reinigungsstufe entstehenden Reststoffmengen ausgerichtet sein.

Aus den bislang vorliegenden Daten können die aus den „sonstigen Wasserinhaltsstoffen“ (ungelöste bzw. abiltrierbare Stoffe, $Eisen_{ges.}$, Mangan, DOC) resultierenden Mengen und Kosten näherungsweise abgeschätzt werden. Wie oben bereits erwähnt, muss aufgrund einer Verunreinigung der entstehenden Reststoffe mit PFC von einer kostenintensiven Entsorgung ausgegangen werden. Die für die Entsorgung der PFC-verunreinigten Reststoffe entstehenden Kosten können auch als „Sowieso-Kosten“ bezeichnet werden, da diese unabhängig von der Art des angewendeten PFC-Reinigungsverfahrens als Kosten anfallen.

Die nachfolgenden Werte - die lediglich als eine erste Abschätzung verstanden werden sollen - sollten im Rahmen der Phase 2 eingehend betrachtet werden. Insbesondere die tatsächlich anfallende Reststoffmengen, die PFC-Gehalte in den Reststoffen sowie die daraus resultierenden Entsorgungswege und die Entsorgungskosten sollten genauestens erhoben werden.

	zugrunde gelegte mittlere Belastung des Grundwassers	angenommener Anteil, der zur Abscheidung als Feststoff führen könnte	resultierende Masse als Oxid	resultierende Masse bei angenommenen 30% TS-Gehalt des Reststoffes (nach Schlamm-entwässerung)	resultierende Masse bei angenommenen 2% TS-Gehalt des Reststoffes (ohne Schlammbehandlung)
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Eisen ges.	3,0	3,0	4,8	16,0	240,0
Mangan	0,2	0,2	0,4	1,3	19,0
abfiltrierbare Stoffe	12,5	12,5	12,5	41,7	625,0
DOC	18,0	4,5	4,5	15,0	225,0
Summen	33,7	20,2	22,2	73,9	1109,0

Abbildung 5: Überschlägige Hochrechnung der aus der Wassermatrix entstehenden Reststoffmassen

Unter der Annahme, dass ein Volumenstrom von 10 m^3/h behandelt werden würde, und dass die Entsorgungskosten für eine Hochtemperaturverbrennung PFC-belasteter Reststoffe ca. 500 Euro/to betragen, würden sich allein für die Entsorgung der „nicht entwässerten Reststoffe“ (d.h. als 2%iger Dünnschlamm) Kosten von ca. 4.000 Euro/Monat ergeben.

Sofern eine intensive Entwässerung dieser Schlämme durchgeführt werden würde und dadurch ein TS-Gehalt von bis zu 30% hergestellt werden könnte, würden sich die Entsorgungskosten auf ca. 266 Euro/Monat reduzieren (Kosten für die Entwässerungsanlage und deren Betrieb sind dabei nicht berücksichtigt).

In diesen Abschätzungen sind die Kosten aus einer Entsorgung von Reststoffen aus der eigentlichen PFC-Behandlung nicht enthalten, sondern es wurden lediglich die Kosten der Entsorgung der „sonstigen Wasserinhaltsstoffe“ hochgerechnet.

3. Pilotiertes Verfahren und verwendete Versuchsapparatur

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 in 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-Bericht[1] 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 PerflourAd-Material in einem von der Landeshauptstadt Düsseldorf und dem AAV NRW durchgeführten Projekt pilotiert, welches - wie im Zwischenbericht[2] 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, es wird vielmehr 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 damit dem Sanierungsmarkt 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 Adsorbermaterial (Aktivkohle, Ionenaustauscher, o.ä.) durch die Senkung der PFC-Konzentration deutlich reduziert.

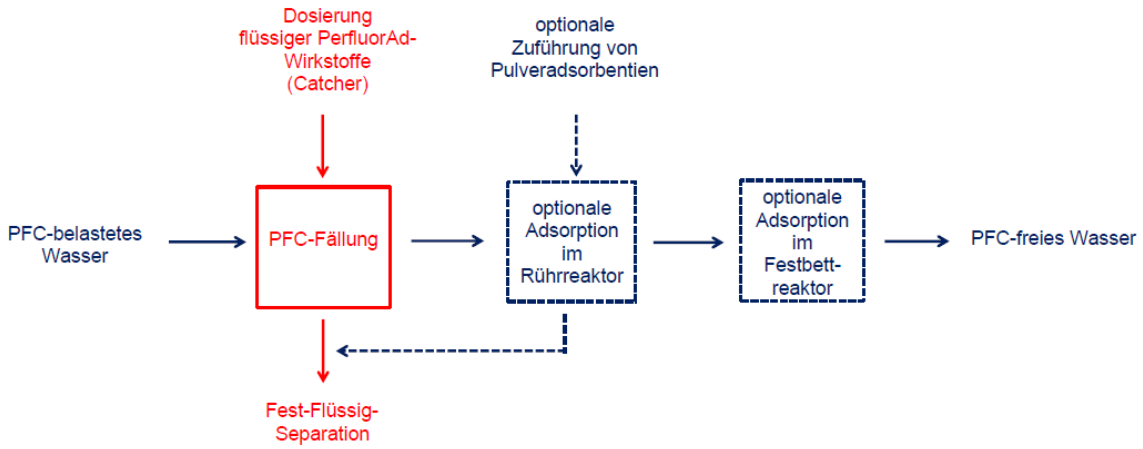

Abbildung 6: Prinzip des PerfluorAd-Verfahrens durch den Einsatz flüssiger Wirkstoffe; hier dargestellt in einer beispielhaften Kombination mit Adsorptionsverfahren

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, sondern für sämtliche weiteren Verfahren zur Reinigung PFC-belasteter Wässer zu - 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. Dieses könnte in einer 2. Phase des Modellprojektes realisiert werden.

In der durch diesen Bericht dokumentierten 1. Phase wurden verschiedene Pulveraktivkohlen sowie mehrere Standardapplikationen des flüssigen PerfluorAd-Wirkstoffes betrachtet und auf deren grundsätzliche Anwendbarkeit für diese Grundwassermatrix erprobt. Bereits an dieser Stelle sei erwähnt, dass selbst mit den verwendeten Standardapplikationen sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten, so dass bei weitergehenden Tests Potenziale bestehen, noch optimalere PerfluorAd-Wirkstoff-Applikationen für diesen Grundwasserschadensfall identifizieren zu können, die zu einer weitergehenden Prozessoptimierung und Kostenreduzierung führen können.

4. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Im Rahmen des PFC-Modellvorhabens des Landes Baden-Württemberg wurde der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH Originalwasser vom Standort des Brandschadens in Herbertingen überlassen, mit dem im Zeitraum von Januar bis Juli 2015 umfangreiche Versuche in dem unternehmenseigenen Technikum in Essen durchgeführt wurden. Mit diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass mit dem PerfluorAd-Verfahren gute Eliminationsraten erreicht werden können. Die in diesem Bericht dokumentierten Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab sollten im Rahmen des Betriebs einer Pilotanlage validiert und es sollte dort unter realen Bedingungen nach Optimierungsmöglichkeiten für den Gesamtprozess - d.h. einschl. der Auswahl von für den Schadensfall geeigneten Adsorbentien - gesucht werden.

Die maßgeblichen Zielsetzungen der Technikumsversuche waren folgende:

- **Identifizierung der mit einfachen Verfahrensansätzen bestmöglichen Schadstoffelimination**
- **bei einem geringstmöglichen Wirkstoffeinsatz.**

Die Versuche wurden in dem Technikum der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH in Essen (NRW) durchgeführt. Für die Durchführung wurde ein sog. Reihenrührgerät verwendet (siehe Abbildung 7). Die Versuche wurden mit jeweils 800 ml Probenvolumen durchgeführt. Die Zeit zwischen der Zuführung des jeweiligen Wirkstoffes und Beendigung des Versuches (sog. Reaktionszeit) betrug durchgängig 0,5 Stunden.

Abb. 7: Reihenrührwerk für Technikumsversuche (sog. Batch-Versuche / Jar-Tests)

Da es vielfältige Möglichkeiten zur Darstellung von Ergebnissen gibt, soll an dieser Stelle nur eine Auswahl exemplarischer Kurven und Daten abgebildet werden, die einen ersten Eindruck über die erzielten Ergebnisse liefern. Es wurde für die Visualisierung der Ergebnisse die eingesetzte Wirkstoffmenge in mg/L auf der X-Achse gegen die damit erzielte Eliminationsrate in % auf der Y-Achse aufgetragen.

Die nachfolgende Abbildung 8 stellt die verwendete Systematik dar, die für die grafische Darstellung der Versuchsergebnisse der PFC/PFAS-Einzelverbindungen bzw. -gruppen durchgängig verwendet wurde.

Bezeichnung der Gruppe	lfd. Nr.	Kettenlänge	PFC-Einzelverbindungen	Linienart	Linienfarbe
< C6 Fluor-Carbonate	1.1	C4	PFBA	Runder Punkte	Rot
	1.2	C5	PFPeA	Viereckiger Punkt	Rot
	1.3	C6	PFHxA	Strich	Rot
≥ C7 Fluor-Carbonate	2.1	C7	PFHpA	Langer Strich	Rot
	2.2	C8	PFOA	Uni	Rot
	2.3	C9	PFNoA	Langer Strichpunkt	Rot
	2.4	C10	PFDeA	Runder Punkt	Rot
	2.5	C11	PFUnA	Strich	Rot
	2.6	C12	PFDoA	viereckiger Punkt	Rot
Sulfonsäureamid	3.1	C8	PFOSA	Uni	Violett
≤ C6 Fluor-Sulfonate	4.1	C4	PFBS	Runder Punkt	Blau
	4.2	C6	PFHxS	Strich	Blau
≥ C7 Fluor-Sulfonate	5.1	C7	PFHpS	Langer Strich	Blau
	5.2	C8	PFOS	Uni	Blau
	5.3	C10	PFDeS	Runder Punkt	Blau
Fluortelomersulfonate	6.1	C6	4 : 2 FTS	Strich	Grün
	6.2	C8	6 : 2 FTS	Uni	Grün
	6.3	C10	8 : 2 Fts	Runder Punkt	Grün
Summe Fluortelomersulfonate	7.1	C6-C10		Uni	Grün
Summen Perfluorcarbonsäuren	8.1	C4-C6		Runder Punkt	Rot
	8.2	C7-C12		Strich	Rot
	8.3	C4-C12		Uni	Rot
Summen Perfluorsulfonsäuren	9.1	C4-C6		Runder Punkt	Blau
	9.2	C7-C12		Strich	Blau
	9.3	C4-C12		Uni	Blau
Summe Perfluorsulfon- u. - carbonsäuren	10.1			Uni	Schwarz
Summe PFC	11.1			Uni	Schwarz

Abb. 8: Systematik der grafischen Darstellung der Versuchsergebnisse

Im Rahmen der Phase 1 wurden folgende Wirkstoffe betrachtet, von denen die fett dargestellten Produkte in der nachfolgenden Dokumentation diskutiert werden:

a. Eisen (zugeführt als $FeCl_3$-Lösung) [Lieferant: frei erhältliches Produkt]

b. Pulveraktivkohle PFT sorb powder [Lieferant: Cornelsen]

c. Pulveraktivkohle Aquasorp 5000P [Lieferant: Jacobi]

d. Flüssigwirkstoff PerfluorAd 1.5 Ip [Lieferant: Cornelsen]

e. Flüssigwirkstoff PerfluorAd 1.5 E [Lieferant: Cornelsen]

f. Flüssigwirkstoff PerfluorAd 1.5 D [Lieferant: Cornelsen]

g. Flüssigwirkstoff PerfluorAd 3.0 [Lieferant: Cornelsen]

zu a) **Eisen als Eisen-III-Chlorid-Lösung**

Eisen-III-Chlorid ist ein extrem günstiger Hilfsstoff für die Unterstützung von Wasserreinigungsprozessen. Da in anderen PFC-Schadensfällen beobachtet werden konnte, dass langkettige Fluorsulfonsäure-Verbindungen (maßgeblich PFOS) bei dem Vorhandensein höherer Eisengehalte im Grundwasser bzw. durch die Zugabe von Eisen-III-Salzen wie $FeCl_3$ in ihrem Gehalt gesenkt werden konnten, wurde dieser Hilfsstoff mit betrachtet.

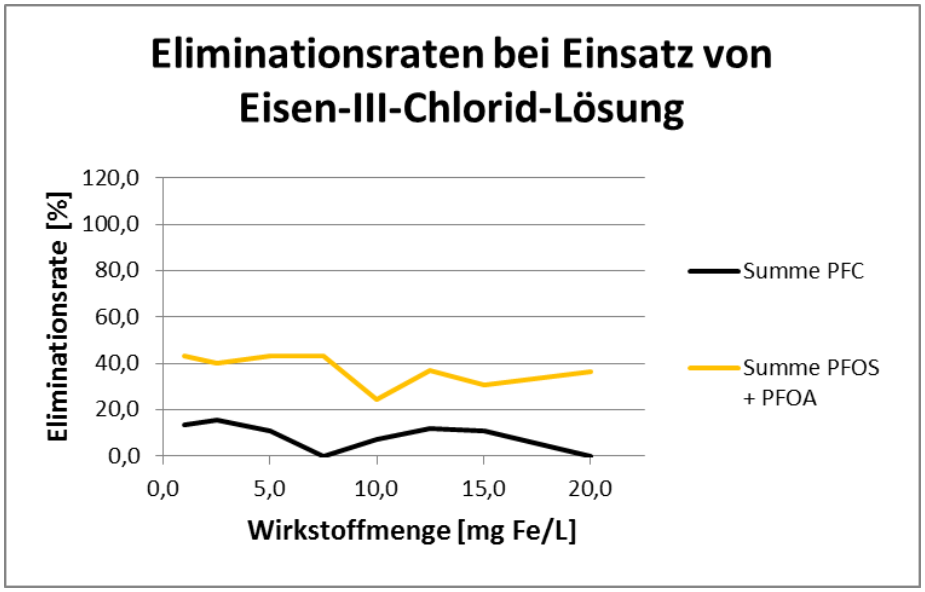

Abb. 9: Eliminationsraten bei dem Einsatz von Eisen-III-Chlorid-Lösung, dargestellt für die Parameter Summe PFC sowie Summe PFOS + PFOA

Anhand der in Abbildung 9 aufgetragenen Ergebnisse wird erkennbar, dass für die PFOS und PFOA eine Eliminationsrate erzielt werden kann, die um die 40%-Linie tendiert. Die Eliminationsrate verhält sich unabhängig von der zugeführten Wirkstoffmenge, was somit erlauben würde, mit niedrigsten Einsatzmengen zu arbeiten.

Hingewiesen werden muss auf die Tatsache, dass es bei dem Einsatz von $FeCl_3$ zu Plausibilitätsfragen bei der PFC-Analytik kommt. Dabei handelt es sich um ein Phänomen, welches nicht auf das Herbertinger Wasser bezogen ist, sondern welches bereits häufiger bzw. stetig auftritt. Von einer Bewertung der Messergebnisse der PFC-Einzelstoffe soll daher abgesehen werden. Was jedoch als Trend festgehalten werden kann, ist die Tatsache, dass mit niedrigen $FeCl_3$-Wirkstoffmengen eine Senkung der Gehalte der langkettigen Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren im Bereich von ca. 20 bis ca. max. 40 % erwartet werden könnte.

zu b) **Pulveraktivkohle PFT sorb powder**

Es wurden zwei unterschiedliche Pulveraktivkohlen getestet, die sich in anderen Schadensfällen bereits als tauglich erwiesen haben. Da die Pulveraktivkohle PFT sorb powder besser abgeschnitten hat als die Aquasorp 5000P, werden hier lediglich die Ergebnisse der erstgenannten Kohle ausführlich dargestellt.

Die folgenden grafischen Darstellungen werden für die näher betrachteten Wirkstoffe (PFT sorb powder, PerfluorAd 1.5 D sowie PerfluorAd 3.0) nach dem gleichen Schema aufbereitet.

Die Perfluorcarbonsäuren PFBA, PFPeA, PFHxA und PFOA werden in den folgenden Darstellungen jeweils mit rot angelegten Graphen dargestellt.

Die Perfluorsulfonsäuren PFBS, PFHxS, PFOS werden als blaue Graphen aufgetragen.

In einer weiteren Abbildung werden daraufhin Graphen für die Summen der Perfluorcarbonsäuren mit den Kettenlängen C4-C6 sowie C7-C8 als rote sowie die Perfluorsulfonsäuren für entsprechende Kettenlängen als blaue Graphen dargestellt.

Fluortelomere 6:2 FTS (H4PFOS) und 8:2 FTS werden jeweils als grüne Graphen dargestellt.

In jedem der zuvor genannten Darstellungen ist die Kurve „Summe PFC“ eingearbeitet worden, so dass anhand dieses Kurvenverlaufs die Performance des PFC-Einzelstoffes bzw. der PFC-Gruppe eingeordnet werden kann.

Es wird deutlich, dass die Perfluorcarbonsäuren - insbesondere die kurzkettigen - sehr schwer zu adsorbieren sind. Erst bei extrem hohen Wirkstoffmengen von 100 mg/L (entspricht 0,1 kg Aktivkohle / m^3 Grundwasser) wird für die kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren eine Eliminationsrate von ca. 42% erreicht (siehe Abb. 12).

Ein anderes Bild zeigt sich für die längerkettigen Perfluorsulfonsäuren, für die bei 100 mg/L Wirkstoffeinsatz Eliminationsraten von ca. 94% erzielt werden konnten (siehe Abb. 12).

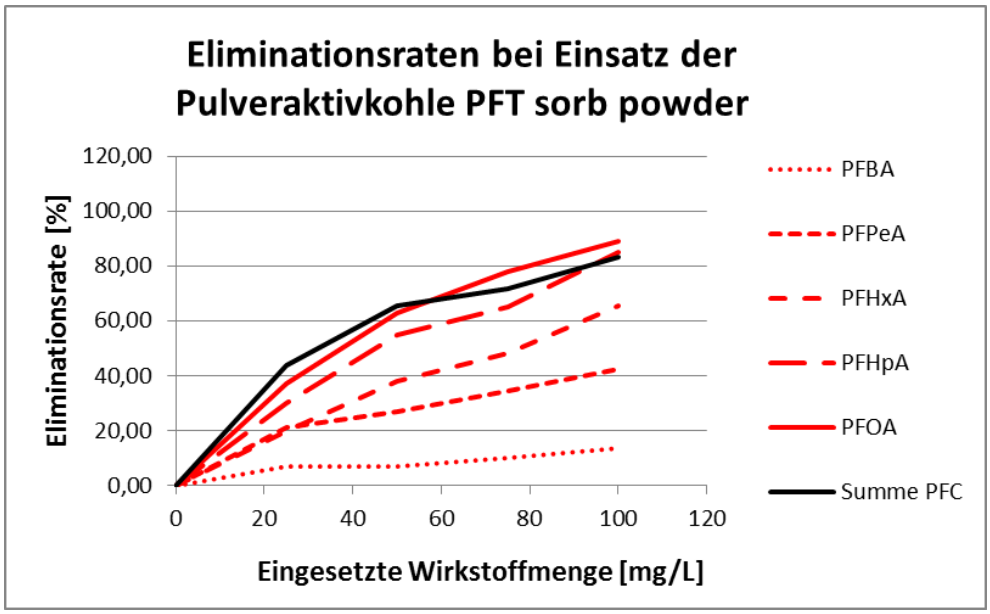

Abb. 10: Eliminationsraten für Perfluorcarbonsäuren bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder

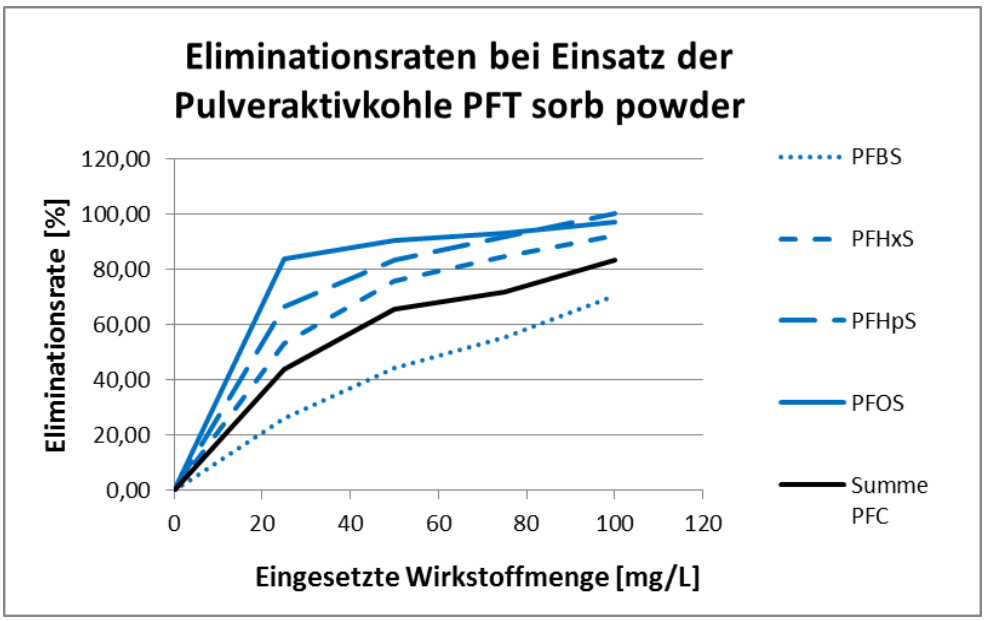

Abb. 11: Eliminationsraten für Perfluorsulfonsäuren bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder

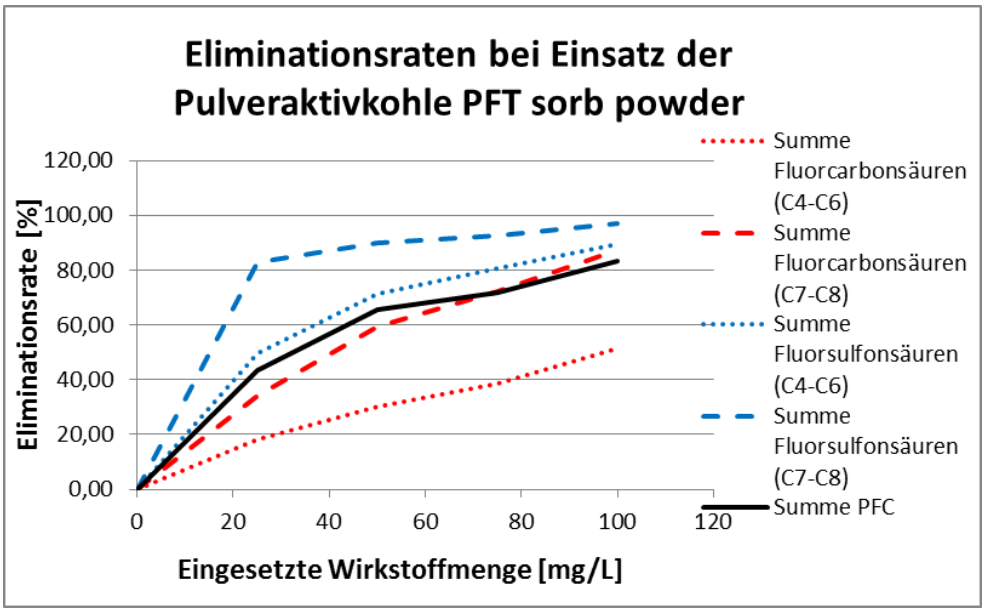

Abb. 12: Eliminationsraten für verschiedene PFC-Gruppen bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder

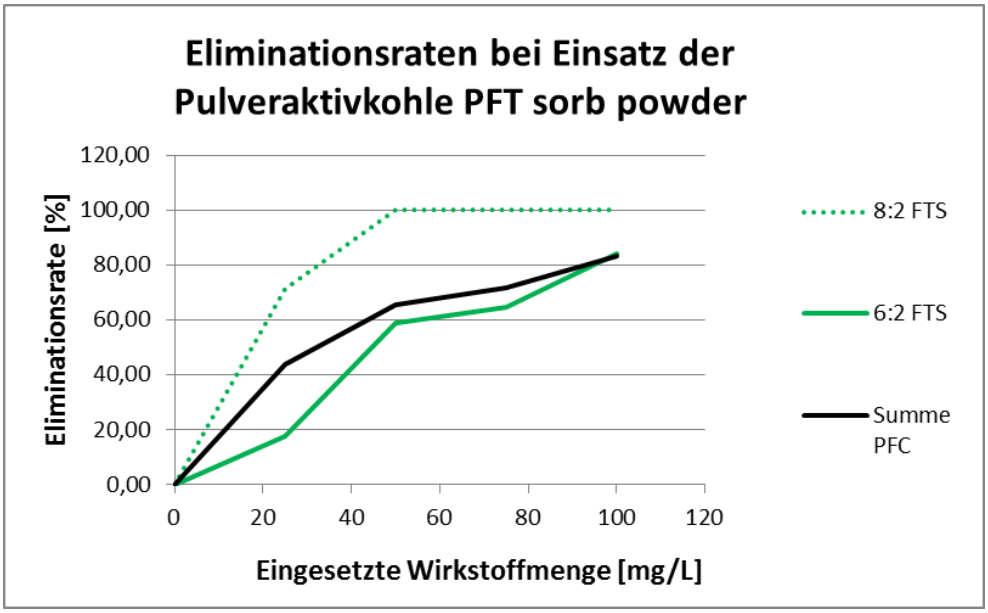

Abb. 13: Eliminationsraten für Fluortelomere bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder

Bei den Fluortelomeren ist erkennbar, dass das langkettige Fluortelomer 8:2 FTS (C10) sehr gut adsorbiert werden kann, wohingegen das Telomer 6:2 FTS (C8), welches auch als H4PFOS bekannt ist, weniger gut als der Durchschnitt der vorhandenen PFC-Einzelsubstanzen an dieser Aktivkohle gebunden werden kann (siehe Abb. 13).

Die anhand der in den Abbildungen 10, 11, 12 und 13 erkennbaren Unterschiede des Adsorptionsverhaltens der verschiedenen PFC-Einzelsubstanzen bzw. -gruppen finden sich auch für die Adsorption an granulären Aktivkohlen wieder, d.h. die kurzkettigen Carbonsäuren sind häufig die Substanzen, die die Standzeit der Aktivkohlefilter limitieren, da sie aufgrund der schlechten Adsorbierbarkeit zuerst „durchbrechen“. Bezogen auf das Durchbruchsverhalten von Aktivkohlefiltern sind jedoch allzu häufig auch die „mittellangen Carbon- und Sulfonsäuren“ (PFHxA und PFHxS) von besonderer Relevanz, da diese vielfach in wesentlich höheren Konzentrationen im Grundwasser auftreten als die Kurzketter. Das sehr vereinfacht dargestellte Muster „lediglich die Kurzketter seien für das Durchbruchsverhalten relevant“, kann daher nicht bei jeder Schadenssituation als richtig gelten. Es sind für jeden PFC-Grundwasserschadensfall die dort anstehende PFC-Verteilung sowie die angestrebten Zielwerte für die PFC-Einzelstoffe bzw. -gruppen zu betrachten. Ferner sind Matrixbedingungen (organische und anorganische Hintergrundbelastung des Wassers) anzusprechen und deren eventueller Einfluss auf die PFC-Aufbereitung individuell zu beurteilen.

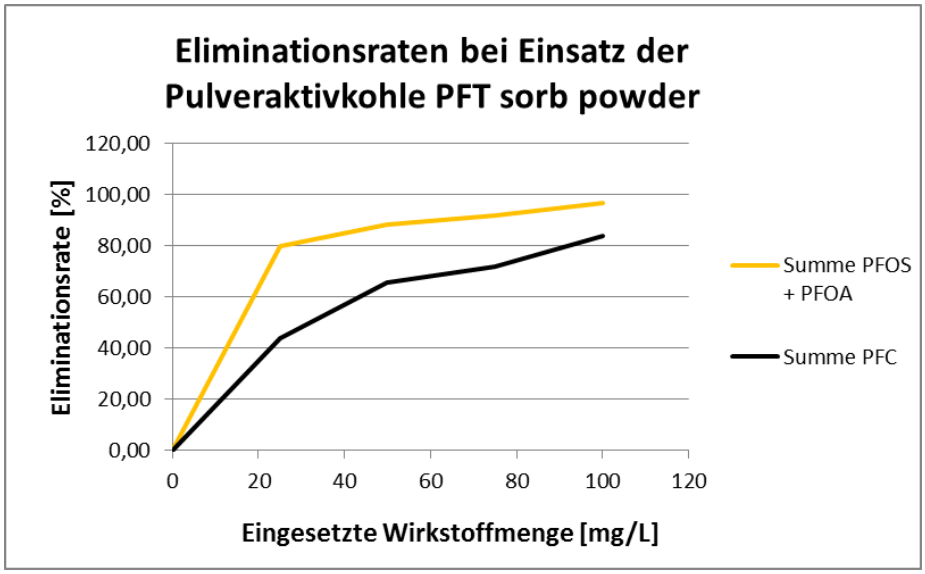

Abb. 14: Eliminationsraten bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder, dargestellt für die Parameter Summe PFC sowie Summe PFOS + PFOA

In Abbildung 14 sind die für den Schadensfall Herbertingen vorgegebenen Zielwertparameter „Summe PFC“ sowie „Summe PFOS + PFOA“ aufgetragen worden. Wie zuvor wurden die Eliminationsraten in Relation zu der eingesetzten Wirkstoffmenge dargestellt.

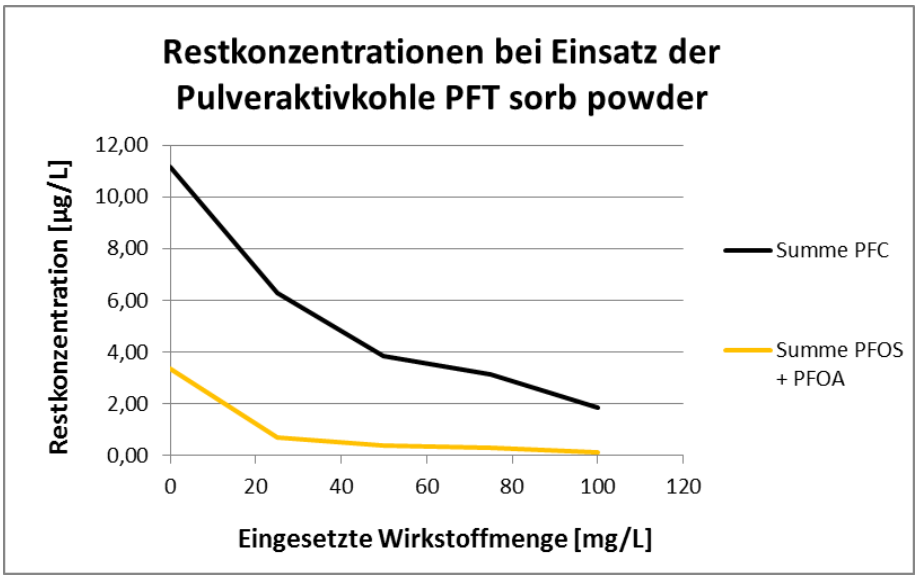

Abb. 15: PFC-Restkonzentrationen nach dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder, dargestellt für die Parameter Summe PFC sowie Summe PFOS + PFOA

Durch die Darstellung der Abbildung 15 - dort sind anstatt der Eliminationsraten die erzielten Restkonzentrationen aufgetragen - wird deutlich, dass selbst bei einem Einsatz von 100 mg/L Aktivkohle noch eine Restkonzentration von 1,84 µg/L Summe PFC im Wasser verbleibt. Positiv zu erwähnen ist die Tatsache, dass bei einem Einsatz von 100 mg/L Pulveraktivkohle die Restkonzentration der Summe aus PFOS + PFOA auf 0,12 µg/L reduziert werden konnte und sich somit unterhalb des angestrebten Zielwertes von 0,3 µg/L bewegt.

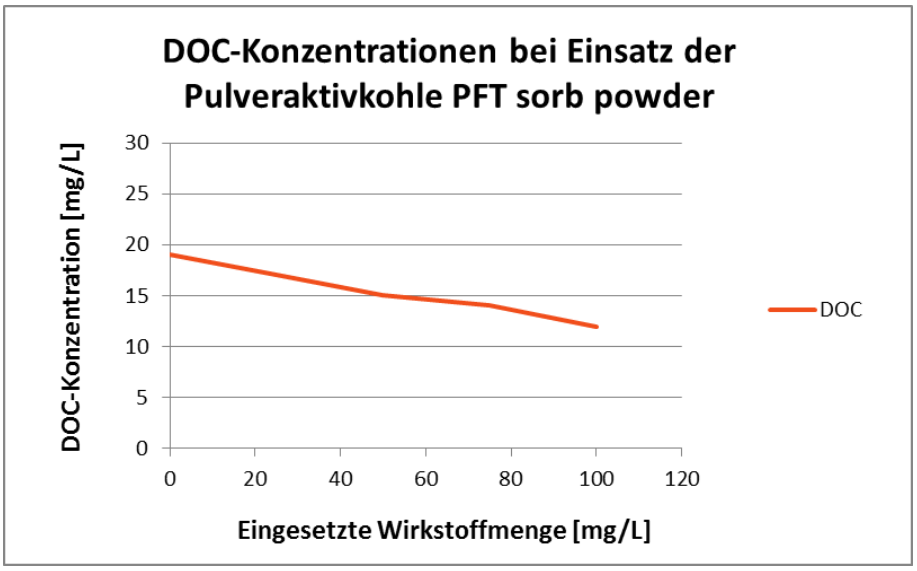

Abb. 16: DOC-Restkonzentrationen nach dem Einsatz der Pulveraktivkohle PFT sorb powder

In Abbildung 16 wird die Entwicklung der DOC-Konzentration dargestellt. Es wird erkennbar, dass mit dem zunehmenden Einsatz von Aktivkohle die DOC-Restkonzentration von anfänglich 19 auf 12 mg/L (bei 100 mg/L Aktivkohle) abnimmt. Somit ist nachgewiesen, dass der in Herbertingen im Grundwasser anstehende DOC-Gehalt - zumindest in nennenswerten Anteilen - als an Aktivkohle adsorbierbar einzustufen ist. Bei der Anwendung klassischer Festbett-Adsorptionsverfahren wird diese Tatsache bei einer großtechnischen Aufbereitungsanlage zu berücksichtigen sein, da der hohe DOC-Gehalt den Aktivkohleverbrauch negativ beeinflussen, d.h. die Standzeiten der Aktivkohlefilter u.U. signifikant negativ prägen wird.

zu f) **PerfluorAd 1.5 D**

Im Rahmen dieses Zwischenberichts werden die Ergebnisse von zwei Flüssigwirkstoffen näher betrachtet. Die Datenauswertung und die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in vollkommener Übereinstimmung in der bereits zuvor für die Aktivkohle gewählten Systematik.

Die getesteten Wirkstoffmengen bewegen sich deutlich unter den maximalen Mengen, die bei den Tests mit den Pulveraktivkohlen eingesetzt wurden. In den nachfolgenden Grafiken wird erkennbar, dass trotz geringerer Wirkstoffmengen mit den PerfluorAd-Flüssigwirkstoffen sehr ansprechende Eliminationsraten erzielt werden konnten.

Insbesondere wird deutlich, dass bei sehr niedrigen Wirkstoffmengen bereits relativ hohe Eliminationsraten erreichbar sind (siehe Abbildungen 17, 18, 19). Für die langkettigen Perfluorsulfonsäuren PFHpS und PFOS werden bereits bei einer Wirkstoffmenge von 5 mg/L Eliminationsraten von mehr als 95% erreicht, was bei der Anwendung von Pulveraktivkohle erst ab einer Wirkstoffmenge von ca. 75 mg/L möglich wird.

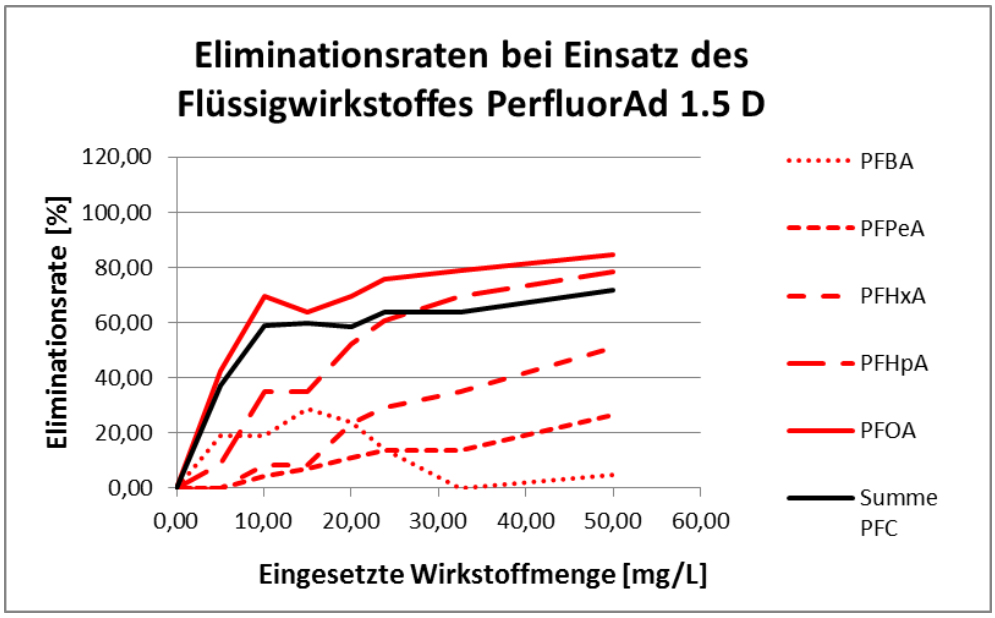

Abb. 17: Eliminationsraten für Perfluorcarbonsäuren bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D

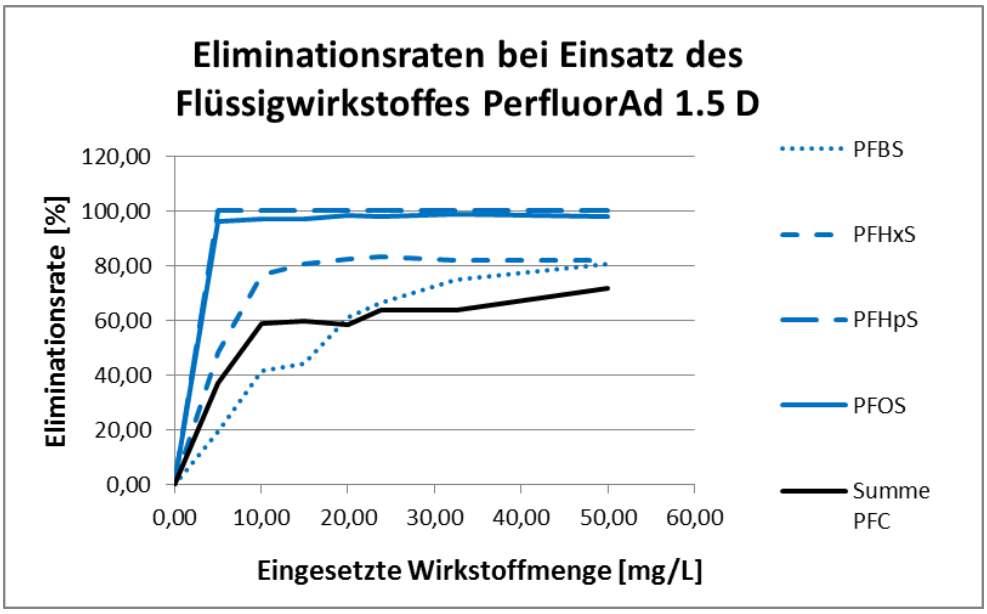

Abb. 18: Eliminationsraten für Perfluorsulfonsäuren bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D

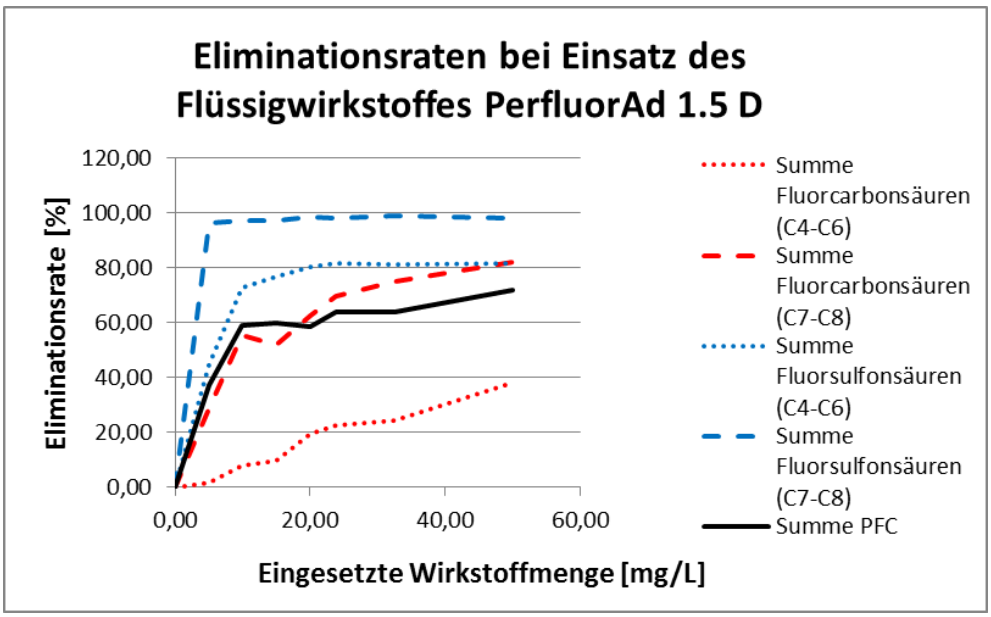

Abb. 19: Eliminationsraten für verschiedene PFC-Gruppen bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D

In der zusammenfassenden Darstellung der Abbildung 19 wird nochmals deutlich, dass für die Fluorsulfonsäuren bereits mit geringen Wirkstoffmengen sehr gute Eliminationsraten erzielt werden. Für die Fluorcarbonsäuren werden hingegen erst bei höheren Einsatzmengen steigende Eliminationsraten beobachtet. Ähnlich den Adsoptionsraten, die mit Aktivkohle erreicht werden, sind die kurzkettigen Fluorcarbonsäuren mit PerfluorAd 1.5 D ebenfalls weniger gut zu entfernen.

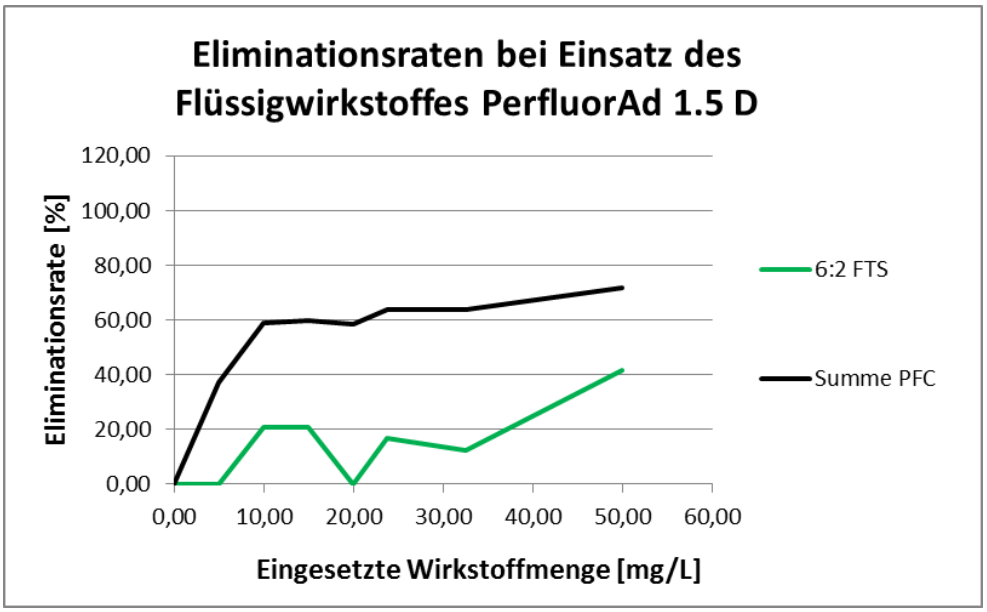

Abb. 20: Eliminationsraten für Fluortelomere bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D

Für die Fluortelomere zeigt sich im Bereich geringer Wirkstoffeinsatzmengen ein eher unsteter Kurvenverlauf, was u.U. auf Probleme im Bereich der Spurenstoffanalytik zurückgeführt werden kann. Bei zunehmender Konzentration steigt jedoch auch für diese PFC-Gruppe die Wirkungsgradkurve.

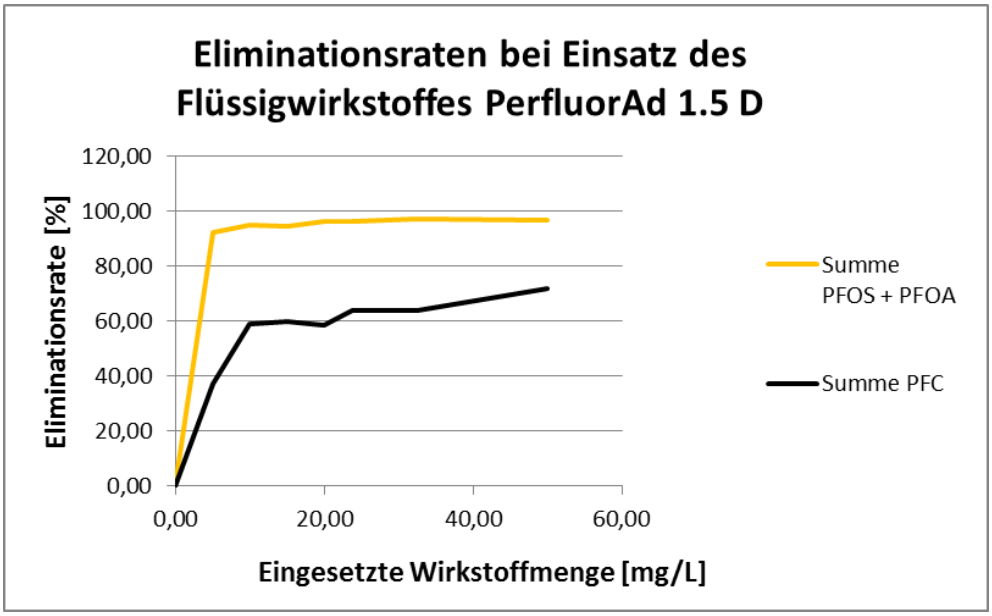

Abb. 21: Eliminationsraten bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D, dargestellt für die Parameter Summe PFC sowie Summe PFOS + PFOA

Abbildung 21 stellt die beiden Zielwertparameter „Summe PFC“ sowie „Summe PFOS + PFOA“ dar. Ein relatives Optimum wird für diese beiden Parameter bereits bei Wirkstoffmengen von 5 bis 10 mg/L PerfluorAd 1.5 D erreicht. Bei einer Steigerung des Wirkstoffeinsatzes steigen die Eliminationsraten jeweils nur noch wenig, so dass die weitere Ausbeute einen erhöhten Wirkstoffeinsatz nicht rechtfertigt.

Abbildung 22 setzt die Ergebnisse des beispielhaft ausgewählten Wirkstoffeinsatzes von 50 mg/L PerfluorAd 1.5 D in Beziehung zu den angestrebten Zielwerten. Für die „Summe PFOS + PFOA“ z.B. kann der Zielwert bereits bei einem ausschließlichen Einsatz dieses Wirkstoffes erreicht werden. Für den Parameter „Summe PFC“ müsste die nach einer Behandlung mit 50 mg/L PerfluorAd 1.5 D verbliebene Restkonzentration nur noch um weitere ca. 20% gesenkt werden, um die angestrebten Zielwert zu erreichen. Dieses kann z.B. mit dem Einsatz einer nachgeschalteten Aktivkohleadsorptionsstufe erreicht werden, deren Standzeit aufgrund der signifikanten Reduzierung der Ausgangskonzentration deutlich verlängert werden könnte.

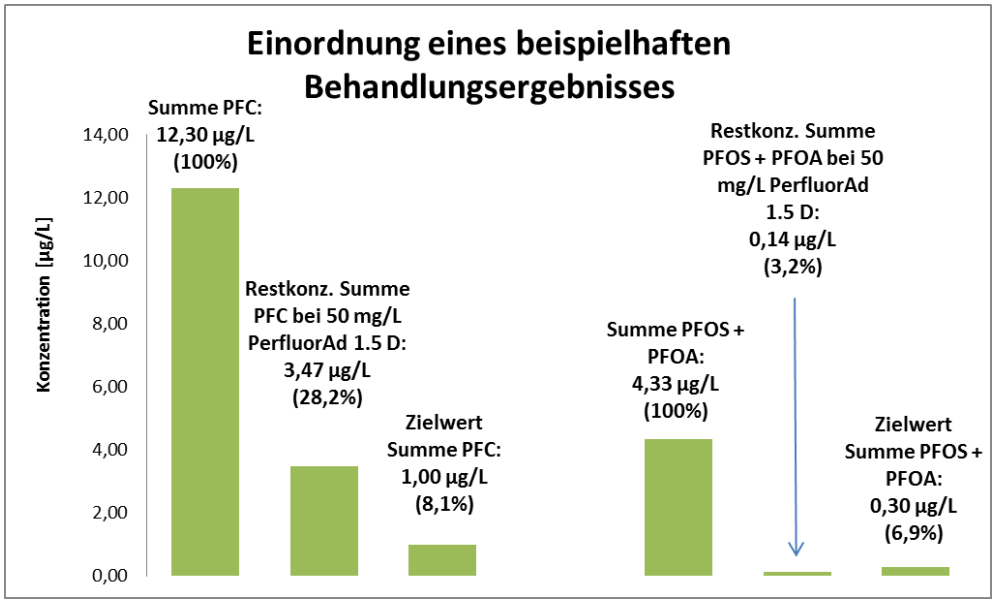

Abb. 22: Einordnung eines beispielhaft ausgewählten Behandlungsergebnisses (Einsatz von 50 mg/L PerfluorAd 1.5 D)

In Abbildung 23 wird der Verlauf der DOC-Konzentration nach dem Wasserbehandlungsprozess mit PerfluorAd 1.5 D aufgetragen. Es ist ein annähernd gleichbleibendes Konzentrationsniveau zu erkennen, was eindeutig darauf schließen lässt, dass das rohwasserseitig vorhandene DOC durch den PerfluorAd-Prozess nicht entfernt wird, sondern dass PerfluorAd eine hohe Affinität gegenüber den PFCs zeigt und nicht durch DOC verbraucht wird, wie es bei klassischen Adsorptionsverfahren zu beobachten ist.

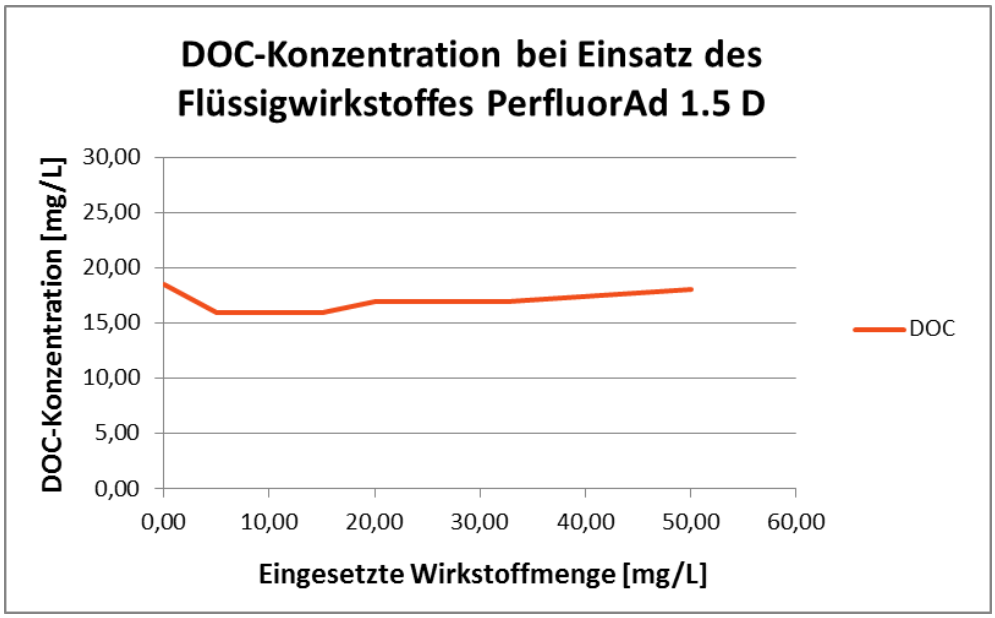

Abb. 23: DOC-Restkonzentrationen nach dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 1.5 D

zu g) **PerfluorAd 3.0**

Ein weiterer positiv getesteter Wirkstoff ist das PerfluorAd 3.0. Diese Applikation zeigt häufig bereits im Niedrigdosisbereich sehr gute Wirkungsgrade. Dieser Effekt bestätigte sich auch in den Versuchen mit dem Herbertinger Wasser.

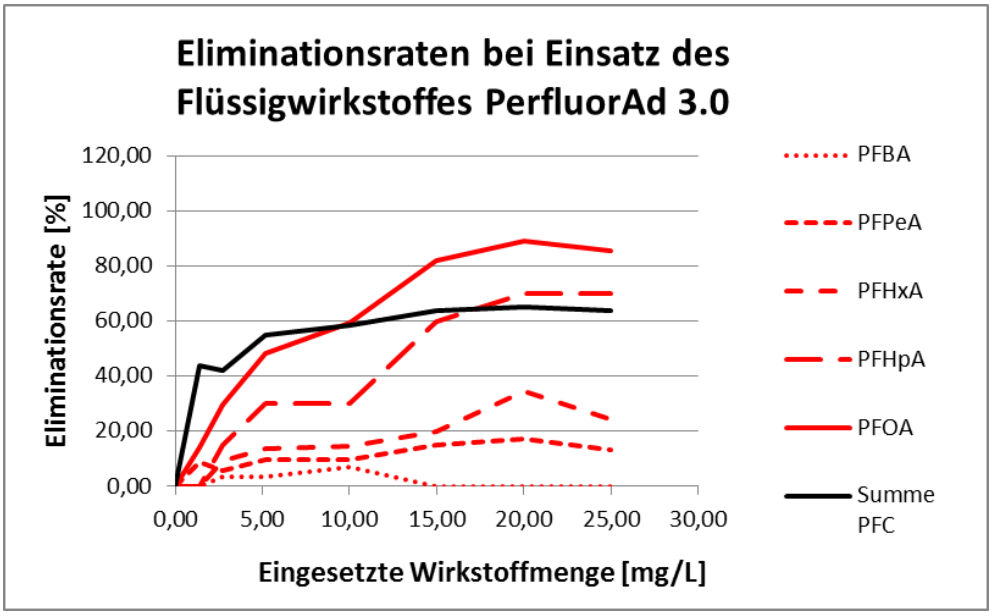

Abb. 24: Eliminationsraten für Perfluorcarbonsäuren bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0

Vergleicht man die erhobenen Eliminationsraten der oben dokumentierten Pulveraktivkohle mit den Ergebnissen der Flüssigwirkstoffe PerfluorAd 1.5 D sowie 3.0, so sind signifikante Unterschiede im Niedrigdosisbereich erkennbar. Die geringste getestete Wirkstoffmenge bei der Pulveraktivkohle PFT sorb powder waren 25 mg/L. Bei diesem Wirkstoffeinsatz wurden Eliminationsraten für die Summe PFC von 43,7% und für PFOS von 83,6% erreicht. Mit dem Flüssigprodukt PerfluorAd 1.5 D konnten mit 5,0 mg/L bereits Eliminationsraten für die Summe PFC von 37,2% und für PFOS von 96,3% erreicht werden. Bei Anwendung von 5,2 mg/L des Flüssigproduktes PerfluorAd 3.0 wurde für die Summe PFC sogar eine Eliminationsrate von 54,7% und für PFOS von 95,5% erzielt.

Die Flüssigwirkstoffe können somit mit niedrigen Wirkstoffeinsätzen respektable Reduzierungen der PFC-Rohwasserbelastung erzielen und damit einen Beitrag zur Vorreinigung des Grundwassers leisten. Bei den langkettigen PFC-Verbindungen PFOS und PFOA können bei morderaten Einsatzmengen Abreicherungen von ca. 90% und mehr bewirkt werden.

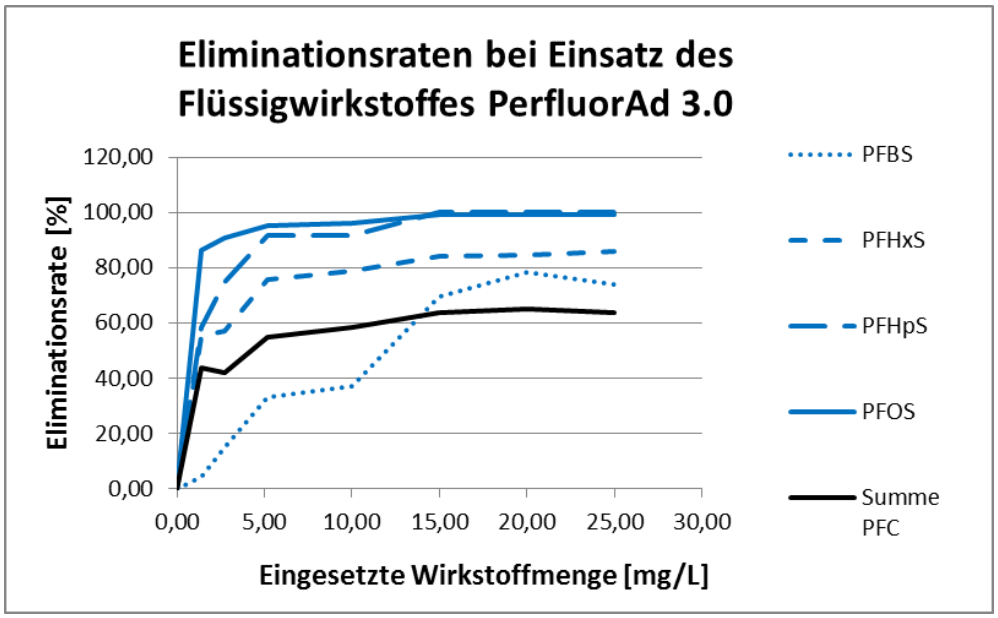

Abb. 25: Eliminationsraten für Perfluorsulfonsäuren bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0

In Abbildung 26 werden die Eliminationsraten der kurz- und langkettigen Carbon- und Sulfonsäuren in Abhängigkeit des Wirkstoffeinsatzes von PerfluorAd 3.0 aufgetragen. Ein relatives Wirkungsgrad-Optimum ergibt sich für die anstehende Grundwasserbelastung bereits bei 20 mg/L PerfluorAd 3.0.

In den Abbildungen 28 und 29 werden diese Beobachtungen auf die Aufbereitungszielwerte Summe PFC und Summe PFOS + PFOA übertragen. Bereits bei einem Einsatz von 10 mg/L PerfluorAd 3.0 wird der Zielwert für die Summe PFOS + PFOA mit 0,23 µg/L bereits unterschritten. Für die Summe PFC wird z.B. bei 10 mg/L Wirkstoff eine Restkonzentration von 4,63 µg/L bewirkt, was einer Elimination von bereits ca. 58% entspricht.

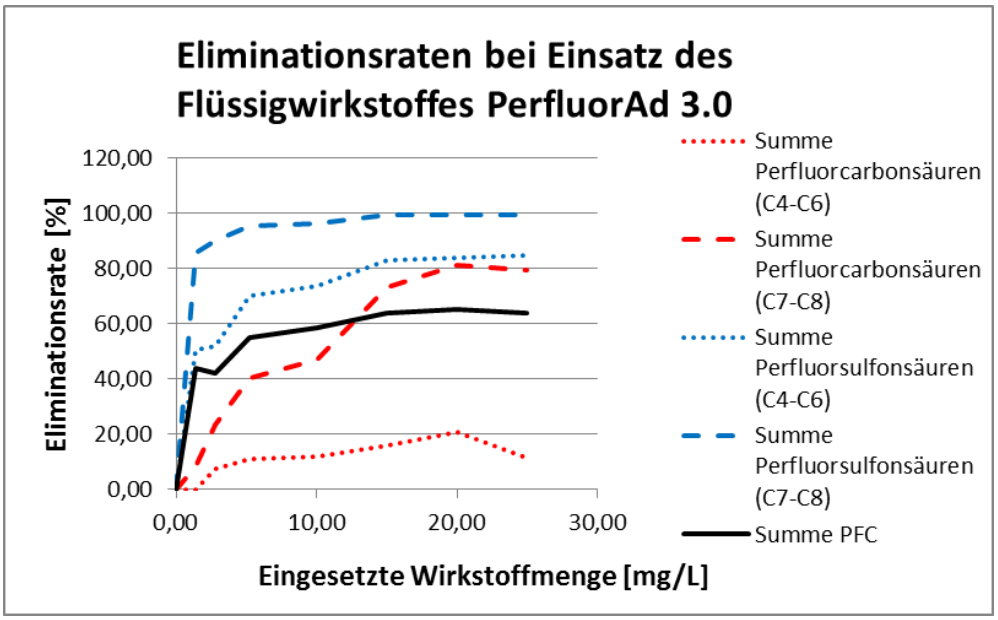

Abb. 26: Eliminationsraten für verschiedene PFC-Gruppen bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0

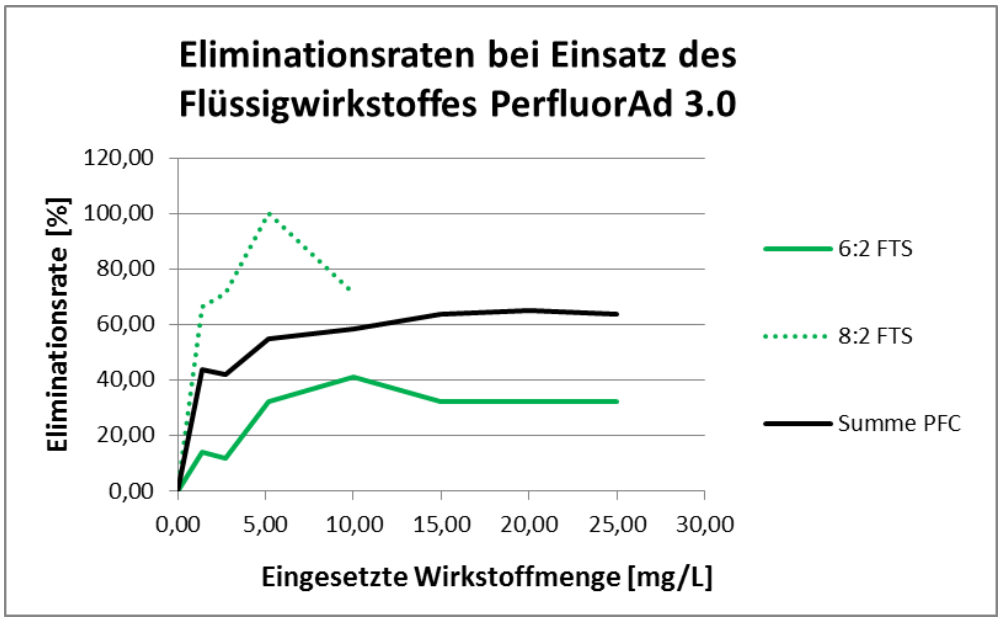

Abb. 27: Eliminationsraten für Fluortelomere bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0

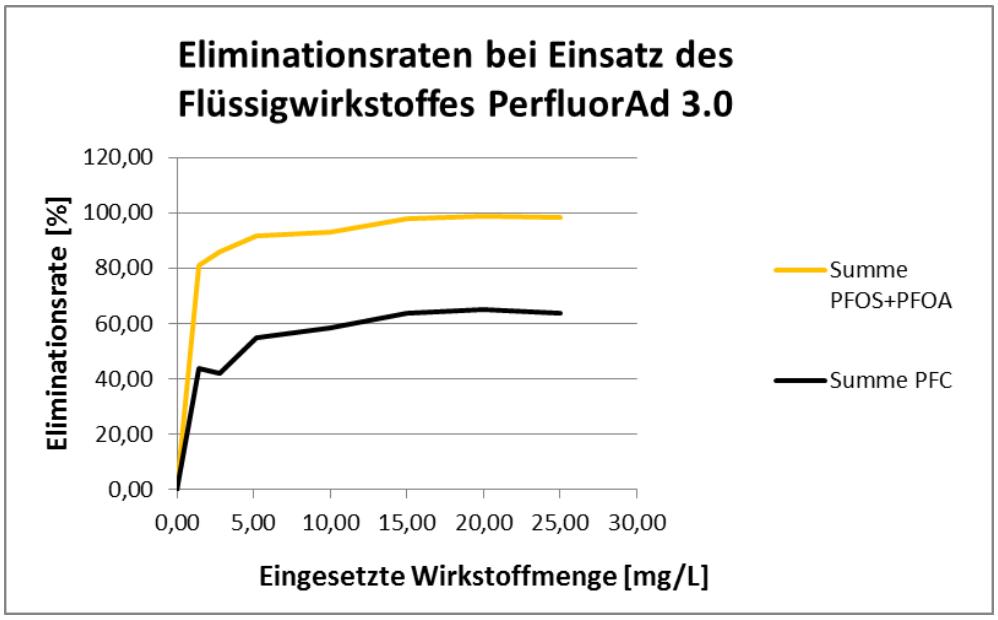

Abb. 28: Eliminationsraten bei dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0, dargestellt für die Parameter Summe PFC sowie Summe PFOS + PFOA

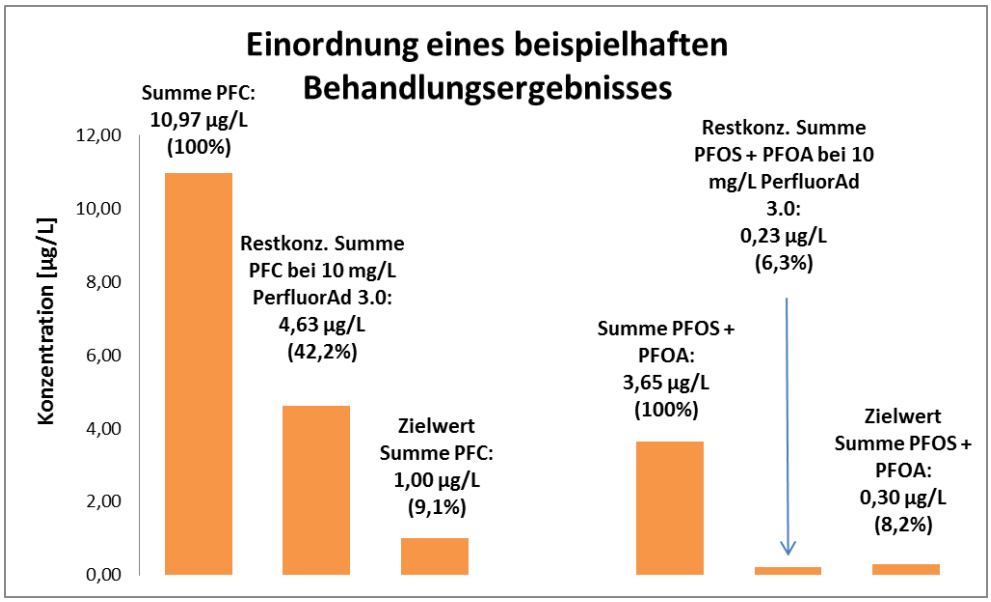

Abb. 29: Einordnung eines beispielhaft ausgewählten Behandlungsergebnisses (Einsatz von 10 mg/L PerfluorAd 3.0)

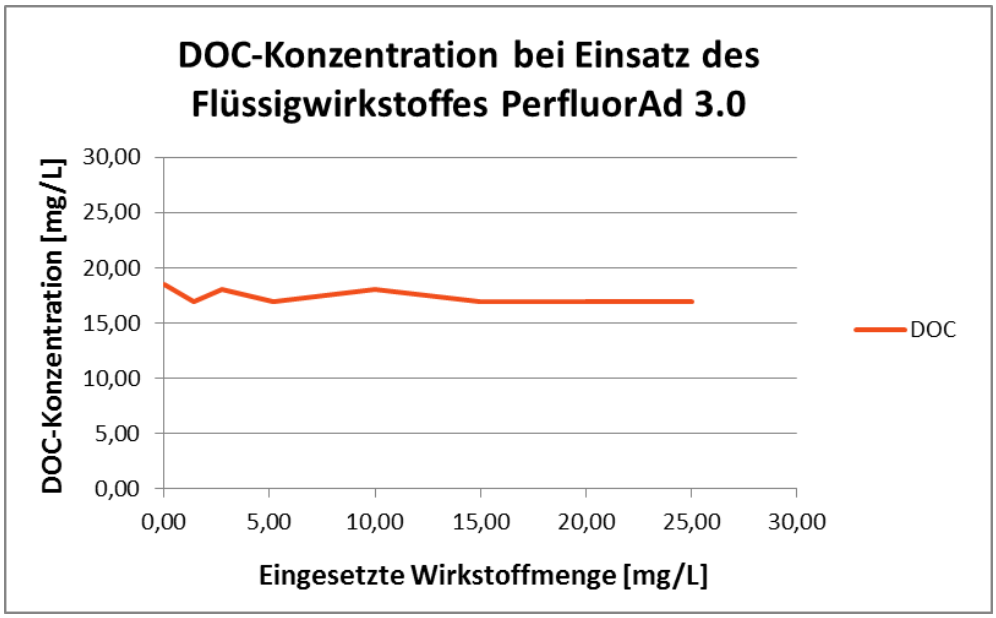

Abb. 30: DOC-Restkonzentrationen nach dem Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0

In der Abbildung 30 wird der Einfluss des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd 3.0 auf den DOC-Gehalt dargestellt. Es ist auch bei diesem Flüssigwirkstoff erkennbar, dass DOC nicht eliminiert wird, sondern eine hohe Orientierung auf die PFC besteht.

5. Übertragung der Ergebnisse auf den Erlass zu GFS-Werten und der Additionsregel

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Ergebnisse aus der Anwendung von Standardapplikation des flüssigen PerfluorAd-Wirkstoffes dargestellt, die in den orientierenden Batchversuchen erhoben wurden. Dafür wurde insbesondere das ermittelte Verhältnis aus eingesetzter Wirkstoffmenge in Relation zu der damit erzielten Eliminationsrate (Summe PFC) herangezogen.

In diesem Kapitel sollen diese ersten - im Labor gewonnenen Ergebnisse - vor dem Hintergrund der neuen GFS-Werte sowie der Additionsregel betrachtet werden. Hingewiesen werden muss auf den Umstand, dass die PFC-Einzelsubstanz PFPeA nicht in dem Standardanalyseumfang des Labors enthalten war, so dass die Konzentrationen für diese Substanz bei der Quotientenbildung fehlten.

lfd. Nr.	PFC (PFAS)-Einzelsubstanz	C-Atome	GFS-Wert bei Anwendung der Additionsregel [µg/L]	unbehandeltes Grundwasser gemessene Grundwasserkonzentration [µg/L]	Quotient aus gemessener Konz. und zugehörigem GFS-Wert [-]
1	PFOS	8	0,3	3,4	11,2
2	PFOA	8	0,3	0,3	1,0
3	6:2 FTS	8	0,3	2,7	9,1
4	PFNoA	9	0,3	0,0	0,0
5	PFDeA	10	0,3	0,0	0,0
6	PFHpS	7	0,3	0,1	0,4
7	PFHpA	7	0,3	0,2	0,7
8	PFHxS	6	0,3	2,1	7,0
9	PFHxA	6	1,0	1,1	1,1
10	PFPeS	5	1,0	nicht bestimmt	nicht berechnet
11	PFPeA	5	3,0	0,5	0,2
12	PFBS	4	3,0	0,3	0,1
13	PFBA	4	7,0	0,2	0,0
			Summen:	10,9	30,7

Abb. 31: Anwendung der GFS-Werte sowie der Additionsregel auf das PFC-belastete Herbertinger Grundwasser

Bei Anwendung der GFS-Werte und der Additionsregel ergibt sich für das Herbertinger Grundwasser , welches i.M. eine Konzentration von 10,9 µg/L für die Summe der PFC zeigte, ein Wert von 30,7 [-] (siehe Abbildung 31).

In der nachfolgenden Tabelle (Abbildung 32) werden beispielhaft Ergebnisse aus Batchuntersuchungen auf die Additionsregel umgesetzt. Dabei wurden zur Ermittlung der Quotienten, die nach erfolgter Behandlung gemessenen Konzentrationen der PFC-Einzelsubstanzen herangezogen.

lfd. Nr.	PFC (PFAS)-Einzelsubstanz	C-Atome	GFS-Wert bei Anwendung der Additionsregel [µg/L]	behandeltes Grundwasser mit 10 mg/L PerfluorAd 3.0 gemessene Konzentration nach Behandlung [µg/L]	Quotient aus gemessener Konz. und zugehörigem GFS-Wert [-]	behandeltes Grundwasser mit 20 mg/L PerfluorAd 3.0 gemessene Konzentration nach Behandlung [µg/L]	Quotient aus gemessener Konz. und zugehörigem GFS-Wert [-]
1	PFOS	8	0,3	0,12	0,4	0,02	0,1
2	PFOA	8	0,3	0,11	0,4	0,03	0,1
3	6:2 FTS	8	0,3	2,00	6,7	1,90	6,3
4	PFNoA	9	0,3	0,00	0,0	0,00	0,0
5	PFDeA	10	0,3	0,00	0,0	0,00	0,0
6	PFHpS	7	0,3	0,01	0,0	0,00	0,0
7	PFHpA	7	0,3	0,14	0,5	0,06	0,2
8	PFHxS	6	0,3	0,38	1,3	0,34	1,1
9	PFHxA	6	1,0	0,94	0,9	0,62	0,6
10	PFPeS	5	1,0	nicht bestimmt	nicht berechnet	nicht bestimmt	nicht berechnet
11	PFPeA	5	3,0	0,47	0,2	0,38	0,1
12	PFBS	4	3,0	0,17	0,1	0,05	0,0
13	PFBA	4	7,0	0,27	0,0	0,26	0,0
			Summen:	4,61	10,4	3,66	8,6

Abb. 32: Anwendung der GFS-Werte sowie der Additionsregel auf Wasserproben nach erfolgter Behandlung mit geringen PerfluorAd-Wirkstoffmengen

Es wird deutlich, dass die Summe der ermittelten Quotienten deutlich reduziert werden kann. Dennoch liegt der ermittelte Gesamtwert „nach Einsatz geringer (d.h. 10 bzw. 20 mg/L) PerfluorAd 3.0-Dosiermengen“ noch wahrnehmbar oberhalb der angestrebten Summe der Quotienten von 1,0 [-]. Ferner wird erkennbar, dass der PerfluorAd-Behandlungsprozess noch besser auf die PFC-Einzelsubstanzen 6:2 FTS, PFHxS und PFHxA abgestimmt werden müsste. Ob, inwieweit und bei welchen Wirkstoffmengen eine weitere Annäherung an den Wert 1,0 möglich ist, sollte in Pilotversuchen untersucht werden.

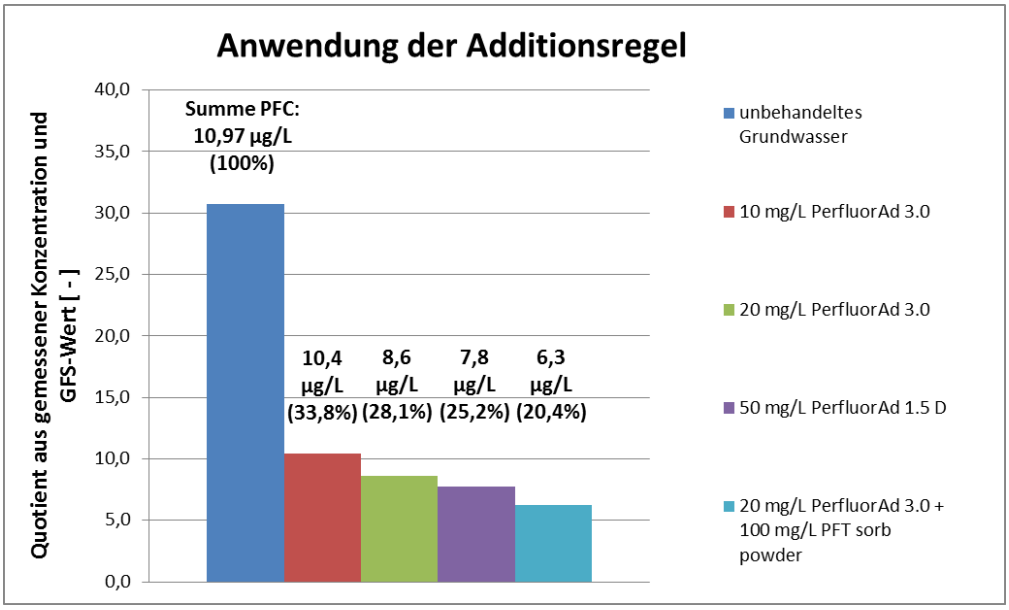

Abb. 33: Anwendung der GFS-Werte sowie der Additionsregel auf beispielhafte Wasserproben nach erfolgter Behandlung mit geringen PerfluorAd-Wirkstoffmengen

In Abbildung 33 werden die zuvor wertemäßig aufgetragenen Daten in grafischer Form aufbereitet. Bei dem Einsatz von 10 mg/L PerfluorAd 3.0 wird der gemäß Additionsregel ermittelte Quotient von 30,7 [-](unbehandeltes Grundwasser) auf 10,4 [-] reduziert. Dieses entspricht einer prozentualen Reduzierung von 66,2%. Bei einem Einsatz von 20 mg/L PerfluorAd 3.0 sinkt der Quotient sogar auf 8,6 [-], was bereits einer Reduzierung von 71,9% entspricht.

Höhere PerfluorAd-Wirkstoffmengen haben in den Technikumsversuchen bislang keine signifikante weitergehende Senkung erkennen lassen. Selbst bei einer Hinzugabe von 100 mg/L Pulveraktivkohle konnte nur ein leicht verbessertes Ergebnis erzielt werden.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einer Anwendung der GFS-Werte und der Additionsregel hohe Ansprüche erfüllt werden müssen, die an die Aufbereitungstechnologie ebenfalls hohe Anforderungen stellen und aus deren Anwendung im Zuge eines großtechnischen Wasserreinigungsprozesses entsprechend hohe Betriebskosten resultieren könnten.

Es empfiehlt sich daher unbedingt die aus der Anwendung der Additionsregel resultierenden Kostenauswirkungen näher zu beleuchten und den Einsatz von Wasserbehandlungsverfahren dahingehend zu überprüfen. Die Kombination verschiedener Verfahrensansätze (z.B. Vorreinigung mittels PerfluorAd und Nachreinigung mittels „technisch und wirtschaftlich geeigneter Adsorbentien“) könnte u.U. ein Weg sein, der die Gesamtkosten aus den anspruchsvollen Zielwerten dennoch beherrschbar bleiben lässt.

6. Empfehlungen für die 2. Versuchsphase

Aufgrund der in Kapitel 2 eingehend erläuterten besonderen Zusammensetzung des Herbertinger Grundwassers erscheint die Identifizierung von für den Standort geeigneten Adsorbermaterialien als angezeigt. Die Findung geeigneter Materialien kann z.B. durch einen parallelen Betrieb verschiedenen Säulenanlagen erfolgen (siehe Abbildung 34).

Bei den im Grundwasser anstehenden Eisen- (ca. 3 mg/L) und Trübstoffgehalten (9 bis 16 mg/L) kann aus verfahrenstechnischer Sicht eine direkte Beaufschlagung von Festbettadsorbern nicht angeraten werden, da durch eine unspezifische Abscheidung der Feststoffe in dem Filterbett zwangsläufig eine mechanische Verblockung der Adsorberschüttung erfolgen würde. **Eine zielgerichtete Entfernung dieser Störstoffe vor einer Adsorberstufe ist für den Pilotbetrieb der Phase 2 sowie auch für einen späteren großtechnischen Sanierungsbetrieb daher alternativlos.** Derzeit liegen noch keine näheren Erkenntnisse über die Herkunft und die Struktur der Trübstoffe vor, so dass nicht unterstellt werden kann, dass eine einstufige Filtration einen ausreichenden Schutz der Adsorber sicherstellen könnte. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass durch eine Dosierung von Flockungsmitteln (z.B. Eisensalzen, wie $FeCl_3$ o.ä.) und sog. Flockungshilfsmitteln (organische Polymere) eine Agglomeration der feinen Partikel erwirkt werden muss, um diese in einem mechanischen Filter zuverlässig abtrennen zu können.

Abb. 34: Parallel angeordnete Säulen-Test-Kolonnen zur standortbezogenen Identifizierung geeigneter Adsorbermaterialien

In der nachfolgenden Abbildung 35 ist die zuvor beschriebene erforderliche Aufbereitungstechnologie in der „Linie A“ dargestellt.

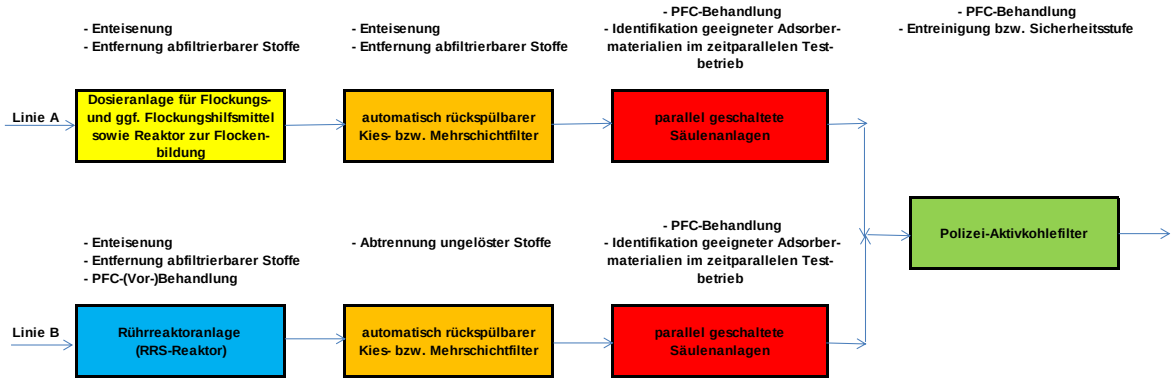

Abb. 35: Blockbild der möglichen Anordnung einer Pilotanlage in der Phase 2

„Linie B“ beschreibt in dieser Darstellung einen parallel angeordneten Aufbereitungspfad, der die PerfluorAd-Technologie beinhaltet. In dem PerfluorAd-Rührreaktor können parallel zu dem PFC-Behandlungsprozess simultan Eisen und sonstige Trübstoffe mit agglomeriert werden. Deren Abtrennung erfolgt in zuverlässiger Form vor den nachfolgenden Säulenanlagen.

Die Säulenanlagen zur Identifizierung der geeigneten Adsorbermaterialien bzw. der Kombinationen aus verschiedenen Materialien sollten in jeder der beiden Linien identisch aufgebaut werden, da aufgrund der Reduzierung des PFC-Gehaltes in der PerfluorAd-Stufe von einer Verlängerung der Standzeit der Adsorber ausgegangen werden kann.

Das behandelte Wasser wird über eine gemeinsame Polizei-Aktivkohlefiltereinheit „endgereinigt“, um dann der vorgesehenen Vorflut zugeführt zu werden.

Mit einer solchen aus zwei separaten Linien aufgebauten Pilotanlage könnte einerseits (Linie A) die mindestens erforderliche konventionelle Aufbereitungstechnik erprobt und deren Kostenwirksamkeit ermittelt werden. Andererseits bestünde die Möglichkeit (Linie B), die innovative PerfluorAd-Technologie zur simultanen PFC-Vorbehandlung sowie zur Eisen- und Trübstoffentfernung des Wassers testen zu können.

In den jeweiligen Säulentestkolonnen können die vom TZW erhobenen Ergebnisse mit Adsorbermaterialien in einen halbtechnischen Maßstab übertragen und die Materialien unter realen Bedingungen auf ihre Standzeit und somit auf deren Kostenwirksamkeit untersucht werden.

7. Zusammenfassung

In den von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH durchgeführten Technikumsversuchen konnte eine grundsätzliche Eignung der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe zur Reduzierung der anstehenden PFC-Belastung des Grundwassers nachgewiesen werden.

Der mit dem Flüssigwirkstoff verbundene Anspruch, mit einer möglichst geringen Wirkstoffmenge eine wahrnehmbare Senkung der Schadstoffbelastung erreichen zu können, konnte ebenfalls bestätigt werden. In der folgenden Abbildung 36 werden die Ergebnisse der in diesem Bericht eingehend dokumentierten Wirkstoffe (Pulveraktivkohle PFT sorb powder, Flüssigwirkstoff PerfluorAd 1.5 D, Flüssigwirkstoff PerfluorAd 3.0) innerhalb einer Grafik zusammenfassend dargestellt. Bereits mit geringen Mengen der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe können signifikante Reduzierungen der PFC-Belastung erreicht werden.

Diese Tatsache kann während des Sanierungsbetriebs zu einer Minimierung der Kosten für die Betriebsstoffe (Flüssigwirkstoff und Adsorbens) sowie auch zu einer Reduzierung der aus der PFC-Reinigungsstufe resultierenden Entsorgungskosten führen.

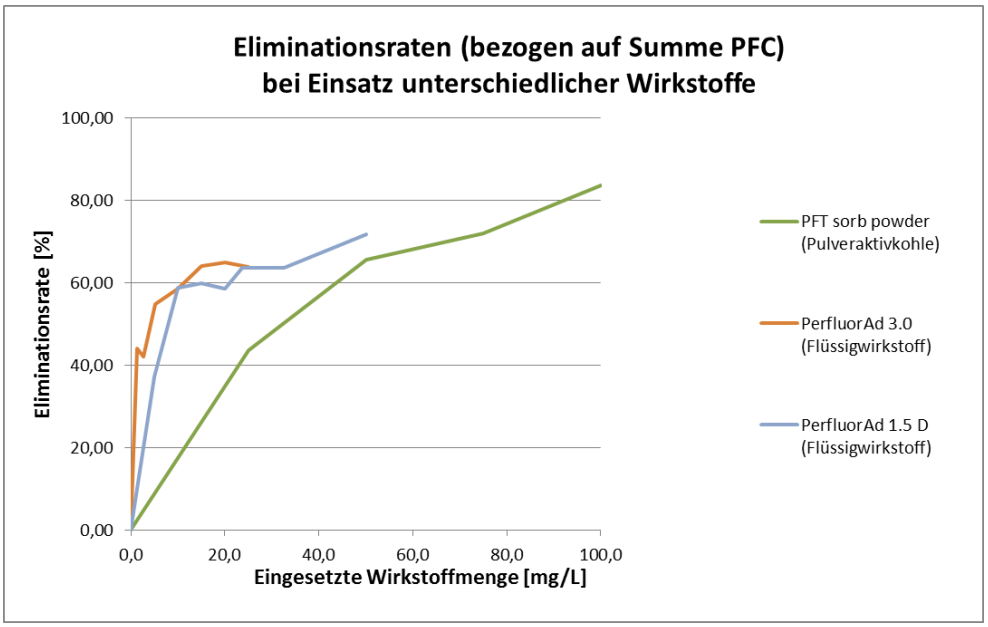

Abb. 36: Entwicklung der Eliminationsraten bei dem Einsatz unterschiedlicher Wirkstoffe

Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass der Einsatz der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe nahezu ohne Beeinflussung der anstehenden DOC-Belastung des Wassers abläuft. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine hohe Spezialisierung der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe auf die Entfernung der PFC-Belastung vorliegt. In der Abbildung 37 werden die Entwicklungen der DOC-Restkonzentrationen in Abhängigkeit der Dosiermengen der verschiedenen Wirkstoffe aufgetragen. Lediglich bei den Aktivkohlen ist ein deutlicher abnehmender Trend der DOC-Belastung zu erkennen,

was beweist, dass Aktivkohlen DOC bevorzugt adsorbieren und dadurch die anfänglich zur Verfügung stehende Adsorptionskapazität negativ beeinflusst werden kann.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die PerfluorAd-Technologie - die besondere Vorteile bei hohen PFC-Konzentrationen und einer komplexen Hintergrundbelastung des Rohwassers bietet - auch bereits bei dem Wasser in Herbertingen aufgrund der dort anstehenden Matrixbedingungen (auffälliger DOC-Gehalt, signifikanter Gehalt abfiltrierbarer Stoffe, moderate Eisenkonzentration) eine konventionelle Aufbereitungstechnik, wie z.B. eine Festbettadsorption, deutlich entlasten könnte.

Insbesondere seien die für die Entfernung der anorganischen Inhaltsstoffe (Eisen, abfiltrierbare Stoffe) erforderliche Anlagentechnik und die aus der Entsorgung der anorgansichen Reststoffe resultierenden Kosten angesprochen. Mit den bei der PerfluorAd-Technologie eingesetzten Rührreaktoren kann eine simultane Behandlung von Eisen und abfiltrierbaren Stoffen erfolgen, ohne dass eine zusätzliche Aufbereitungtechnologie für diese „sonstigen Wasserinhaltsstoffe“ angeordnet werden müsste.

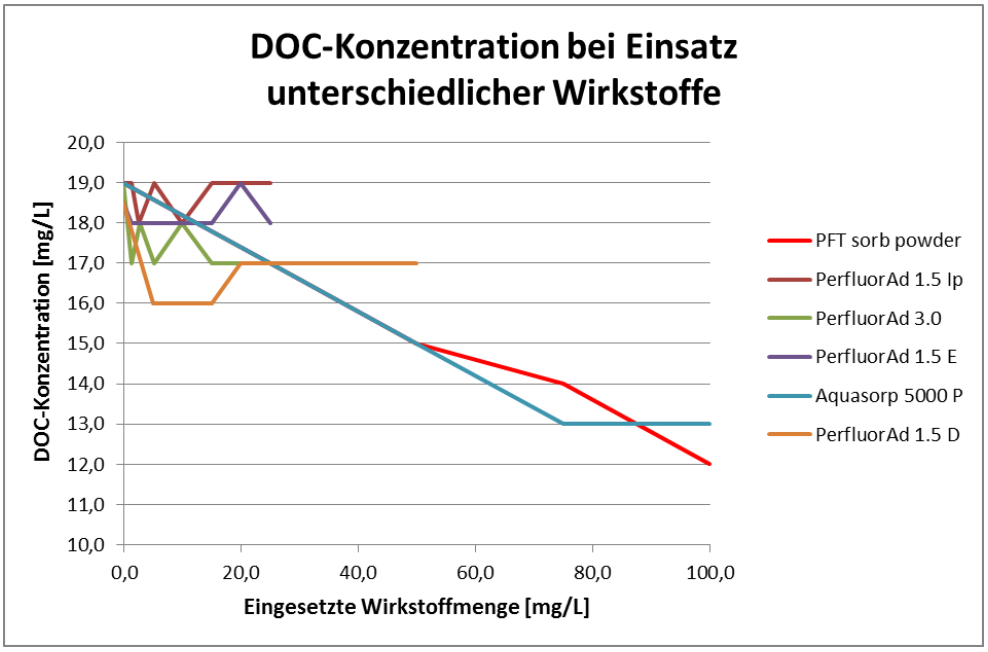

Abb. 34: Entwicklung der DOC-Restkonzentrationen bei dem Einsatz unterschiedlicher Wirkstoffe

Ein weiterer erwähnenswerter Vorteil der PerfluorAd-Technologie ist in der Flexibilität dieses Prozesses begründet, denn der Aufbereitungsvorgang kann zu jedem Zeitpunkt aktiv durch eine Variation der Flüssigwirkstoffe in ihrer Art und der Dosiermenge beeinflusst werden. Im Unterschied zu einer „unbeeinflussbaren Festbettadsorber-Technologie“, die als Eingriffsmöglichkeit nur die Veränderung des Adsorbermaterials im Zuge eines Wechselvorgangs zulässt, bietet die PerfluorAd-

Technologie Potenziale, um jederzeit die technische Effizienz sowie die Betriebskosten optimieren zu können.

Vor dem Hintergrund der GFS-Werte und der neuen Additionsregel - die nach erster Einschätzung hohe Ansprüche an die Wasseraufbereitung stellen und auch entsprechende (Betriebs-)Kostenauswirkungen zur Folge haben werden - kann sich eine Kombination verschiedener Verfahrensansätze empfehlen (z.B. Vorbehandlung durch den PerfluorAd-Prozess und Nachbehandlung durch konventionelle Festbettadsorption), um einerseits die Aufbereitungsziele sicher einhalten zu können und andererseits dennoch ein vernünftiges Kostenniveau für die Reinigungsanlage und vor allem für die Betriebskosten aus dem Reinigungsprozess sicherstellen zu können.

Essen, 25.09.2015

Cornelsen Umwelttechnologie GmbH

Martin Cornelsen