

Baden Baden





Sanierungsvorbetrachtungen zu großflächigen PFC-Verunreinigungen im Boden und Grundwasser

Dr. Michael Reinhard

18.05.2017



HINTERGRÜNDE

PFC -Belastungen Rastatt / Baden-Baden

rd. 990 Hektar untersucht

rd. 470 Hektar belastet (Quotientensumme größer 1)

rd. 1.650 Bodenproben

rd. 1.425 PFC-Analysen Bodeneluat (rd. 27.500 analysierte Parameter)

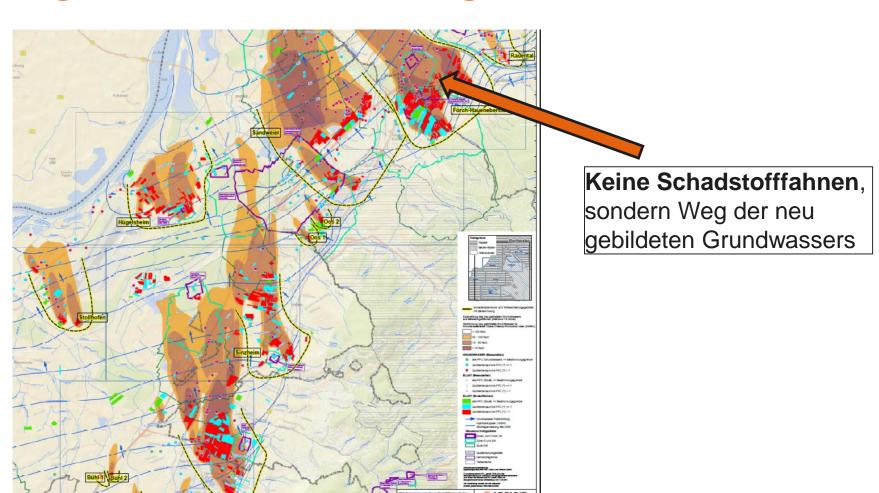
rd. 1.550 PFC-Analysen Boden (rd. 26.500 analysierte Parameter)

rd. 625 Grundwassermessstellen

rd. 2.850 PFC-Wasseranalysen (rd. 52.750 analysierte Parameter)



Ergebnis: Zusammenhängende Bereiche





Schema: Überlagerung von Grundwasserfahnen Aufsicht

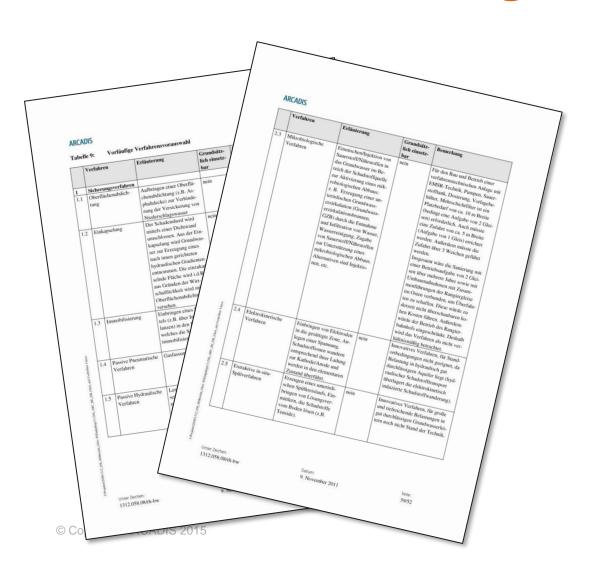




VERFAHRENSVORAUSWAHL



Übersicht Sanierungsmöglichkeiten



Vollständige Prüfung aller marktgängigen Dekontaminations- und Sicherungsverfahren. Einbindung des internationalen ARCADIS-Netzwerkes

Insb. Prüfung, inwieweit derzeit realisierten Verfahren Pump & Treat, Bodenaustausch durch innovative Entwicklungen ergänzt und/oder ersetzt werden können.

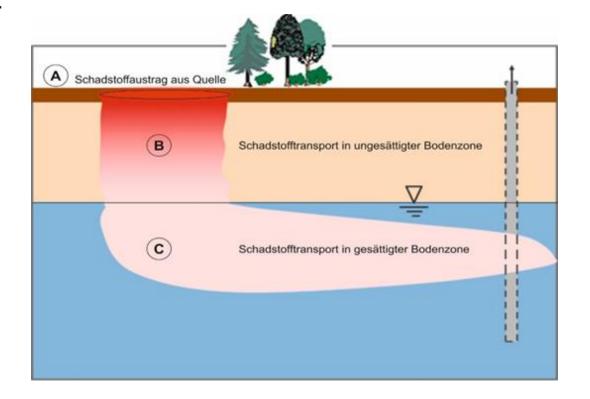
Begründungen zu Ausscheiden/bei Einschränkungen.

Berücksichtigung der Minimierung der Frachten.



Was muss betrachtet werden?

Klassisch:





Nicht geeignet oder derzeit nicht marktreif (Stand 05/2017), u.a.

- (Mikro-)Biologische Verfahren (in-situ)
- Phytosanierung (für Grundwasser)
- Pneumatische, thermische Verfahren (in-situ)
- Chemische Verfahren, Extraktionsverfahren (in-situ)
- Elektrokinetische Verfahren (in-situ)
- Verfestigung, Stabilisierung in Böden
- Chemische Umwandlung in Böden



Immobilisierung

□ RemBind™

■ MatCare[™]

Osorb, Andere*

□ Terra Preta











^{*} F+E (In-situ-Sanierung): Koagulation mit kommerziell verfügbaren Materialien: Polyaluminumchlorid, Polyamin, Polydimethylamin-diallyldimethyl-ammoniumchloride und kationische Polymeren aus Tannin-Basis (SETPD ER-2425)

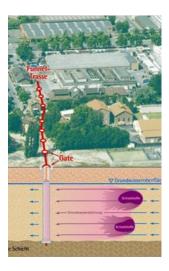


Derzeit grundsätzlich geeignet, u.a.

- Bodenaustausch im ungesättigten Bereich
- Horizontale Sicherung
- Pump-and-Treat
- Reinigungswand/ Funnel-and-Gate
- (Phytosanierung)
 (evtl. geeignet für
 landwirtschaftliche
 Regeneration)









Entsorgung, Verwertung

- □ Hochtemperaturverbrennung (> 1.000 °C)
- Deponierung
 - Annahmekriterien der Deponien
 - PFC-Elution
 - Sickerwasseraufbereitungsverfahren (z.B. 3-stufige Aktivkohleaufbereitung oder Umkehrosmose)
- Bodenwäsche (Nassklassifizierung)
 - Nur bei geringem Feinkornanteil
 - Behandlung des Waschwassers und Feinkornanteils nötig
 - Erste Versuche erfolgreich





GRUNDWASSERREINIGUNG



Grundsätzlich geeignet, u.a.

Aktivkohle

Ionenaustauscher

Membranverfahren

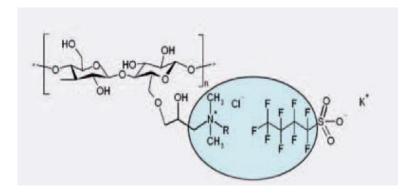




Aktivkohle



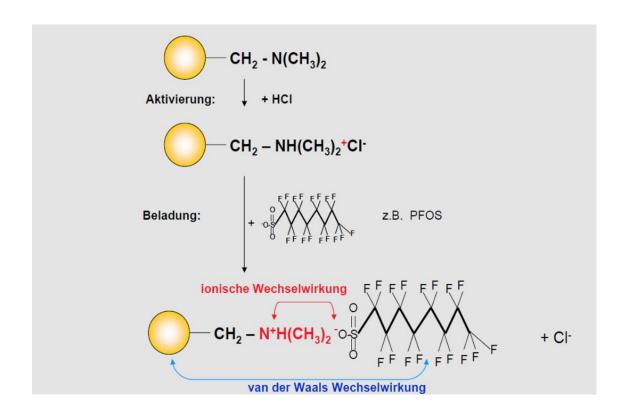
PerfluorAd™



- Ester auf Basis pflanzlicher Ölsäure
- □ Flüssiges Substrat: PerfluorAd + PFC → Präzipitat ↓
- □ Gegebenenfalls zusätzliche Flockungshilfsmittel erforderlich
- Bedarf ca. 10 mg/L
- Nicht kovalent gebundene Addukte
- DOC stört Präzipitation kaum
- **□** Zugabe beispielsweise in einem Rührkesselreaktor
- Abtrennen Präzipitat und entsorgen
- Wenig effizient bei geringen Konzentrationen (< 20 μg/L)</p>
- Kurzkettige PFC werden weniger effektiv gefällt
- Nachreinigung 8z.B. Aktivkohle) notwendig
- Kostenersparnis Aktivkohle vs. PerfluorAd im Pilotversuch ermitteln



Ionentauscher





Ionentauscher

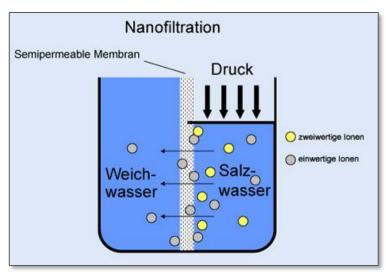
- □ Schwach basische lonentauscher → Selektivität (kurzkettige PFC?)
- Regenerierbarkeit (Desorption) wünschenswert → erhöht Lebensdauer der Materialien
- □ Regenerierung mit Salzen (NaCl) ist unvollständig
- Regenerierung mit Lösemitteln (Methanol) ist nahezu vollständig (> 90 %), aber aus Gründen der Arbeitssicherheit im technischen Maßstab nicht möglich
- Im Vergleich zu Aktivkohle kürzer Kontaktzeit erforderlich
- Höhere Beladerate (vor allem längerkettige, kürzerkettigen vergleichbar zur Aktivkohle)

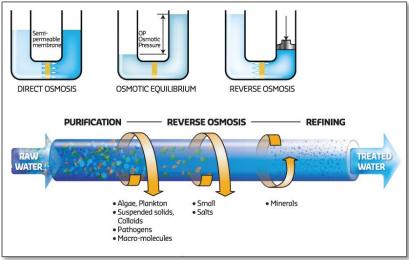
Ionenaustauscher: Kosten für Aufbereitung pro m³ derzeit höher als bei Aktivkohle



Membranverfahren

- Nanofiltration
- Reverse Osmose





Quelle: Fumatech Quelle: Degremont



Membranverfahren

Reverse Osmose

- □ Bei einer Fracht von 20 L·m⁻²·d⁻¹ ca. 80 85 % Reinigung
- Auch wirksam für PFBA
- Membran-Fouling (DOC, Fe) kann problematisch sein, u.U.
 Vorbehandlung erforderlich

Nanofiltration (NF)

- Hoher Reinigungsgrad (> 95%)
- Weniger effektiv für kleine Moleküle (PFBS und PFPeA)
- Membran-Fouling verbessert Reinigungsleistung (höherer Druck nötig)

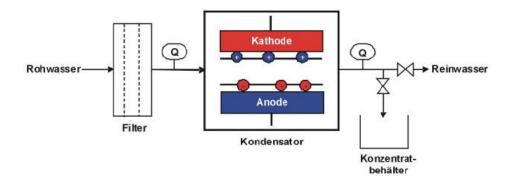


FORSCHUNG & ENTWICKLUNG? (BEISPIELE)



Elektrische Verfahren

- Elektro-Koagulation
- □ Elektrochemischer Abbau (derzeit noch langsam und unvollständig)
- □ Elektrophysikalische Abscheidung (keine Erfahrungen verfügbar)





Elektro-Koagulation

- Zugabe eines Metalls, das an die PFC bindet
- Ausbildung von hoch-porösen Metalhydroxid-Strukturen mit großer Oberfläche, die präzipitiert und entfernt werden können
- Metallplatte im Inneren der Behandlungszelle dient als Opferanode um Hydroxide zu bilden
- Mit Zink 97% PFOA/PFOS-Entfernung erzielt (C < 400 μg/L)</p>
- Verzweigte PFOS/PFOA und PFHpA langsamer entfernt, PFBA kaum abgebaut

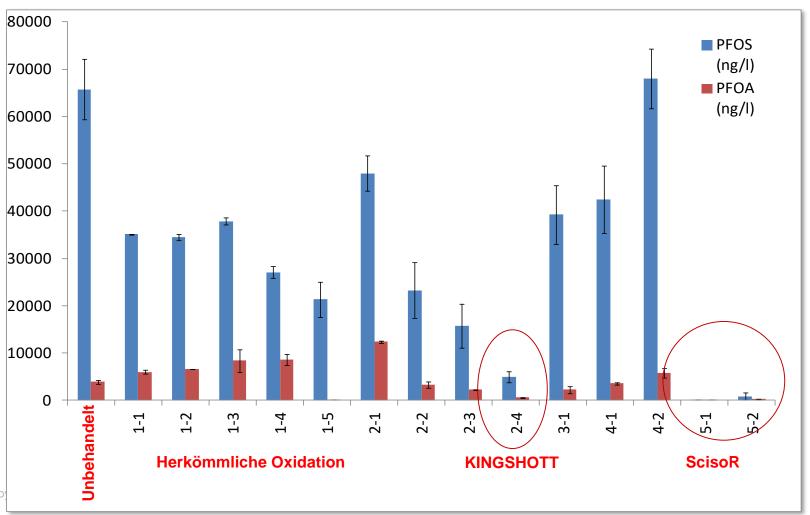


Chemische Oxidation (ScisoR®)

- ScisoR® Verfahren kombiniert Oxidation und Reduktion (patentiert)
- Persulfat-basiertes Verfahren erzeugt oxidative und reduktive Radikale
- Reaktiv bei Umgebungstemperatur
- 89 % Freisetzung von Fluor (Mineralisierung)
- Milieubedingungen sind entscheidend und können Effizienz hemmen



Chemische Oxidation (ScisoR®)





Sonolyse

- Verwendung von Schallenergie erzeugt Gasblasen (Kavitation) (Ultraschall > 20 kHz → kleinere Blasen)
- □ Kollaps der Blasen erzeugt hohen Temperaturen (< 4.000 °C)</p>
 → Thermischer Abbau der PFC
- 400 Mio. Blasen pro Liter und Sekunde (188 m²/min Oberfläche)
- Es werde auch Hydroxyl-Radikale gebildet
- Prozess effektiver bei niedrigem pH
- Kurzkettige PFC werden nur langsam abgebaut
- DOC und Bicarbonat vermindern Wirksamkeit



FAZIT



Sanierungsmodule zur Sensitivitätsanalyse

Nr.	Variante	T€, netto	bezogen auf	Dauer
1A	Bodenaustausch		10.000 m²	kurzfristig
1B	On-site-Bodenbehandlung		10.000 m²	ca. 15 Jahre
2	Horizontale Sicherung		10.000 m²	dauerhaft
3	Pump-and-Treat		m³/h	ca. 15 Jahre
4	Funnel-and-Gate		100 m Länge	dauerhaft

*

bezogen auf 100 m Entnahmebreite, 15 m Tiefe, vf = 0,3m/d = 18,8 m³/h 425 T€ Invest und 910 T€ Betrieb (15 Jahre) = 1.350 T€ netto



Fazit

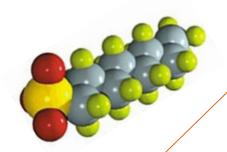
- Viele Verfahren befinden sich in der Forschung & Entwicklung
- Marktreif und sofort anwendbar wären Bodenaustausch, Pump and Treat und die Sicherung
- Weltweit sind erhebliche Entwicklungsanstrengungen zu beobachten.
- Vorsichtige Prognose: mittelfristig sind alternative Verfahren zu erwarten











Vielen Dank für Ihr Interesse