07.08.2019

# Modellvorhaben

## Eignungsprüfung und Optimierung von Verfahren zur Reinigung von PFC-Grundwasserkontaminationen

Labor- und Feldversuche mit Wasser aus dem PFC-Belastungsbereich eines Schadensfalles in Herbertingen sowie aus dem PFC-Kontaminationsumfeld des Raumes Rastatt

LUBW

Regierungspräsidium Tübingen

Landkreis Sigmaringen

Technologiezentrum Wasser | DVGW

cornelsen Umwelttechnologie GmbH

ARCADIS

BERGHOF

Aufgestellt: Ravensburg, 07.08.2019

Bernhard Hauser | Dipl. Geologe
Projektleiter

Christian Eichelmann | Dipl. Biologe
Leitung Umweltengineering

Andreas Motzer | Dipl. Geologe
Projektleiter

**Auftraggeber:**
Landratsamt Sigmaringen
Fachbereich Umwelt und Arbeitsschutz
Leopoldstr. 4
72488 Sigmaringen

**Verteiler:**
Landratsamt Sigmaringen

Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH
Ob dem Himmelreich 9
72074 Tübingen
Deutschland
T +49.7071.9878-0
F +49.7070.9878-88
E-Mail: umweltengineering@berghof.com
www.berghof-umweltengineering.com

# Inhaltsverzeichnis

**1. Einleitung ..... 5**

**2. Ziele des Modellvorhabens ..... 6**

**3. Konzeptionen der Projektbeteiligten ..... 7**

**4. Kurzbeschreibung PFC-Stoffgruppe und deren Eigenschaften ..... 8**

**5. Rechtliche Grundlagen – Prüf- und Sanierungszielwerte ..... 13**
5.1. Bewertungskriterien ..... 13
5.2. Sanierungszielwerte innerhalb des Modellvorhabens ..... 14

**6. Derzeitiger Stand der PFC-Sanierungstechnik ..... 16**

**7. Vorauswahl der im Modellvorhaben zu testenden Sanierungstechniken und -verfahren ..... 17**
7.1. Sorption an Aktivkohle ..... 17
7.2. Ionenaustauscher (Kunstharze, Zeolithe) ..... 18
7.3. Spezialsorbens PerfluorAd® ..... 18
7.4. Membranverfahren (Umkehrosmose) ..... 19
7.5. Elektrochemische Verfahren ..... 19

**8. Grundsätzliches technisches Vorgehen der im Modellvorhaben zu testenden Sanierungstechniken und -verfahren ..... 20**

**9. Projektphase 1 ..... 22**
9.1. Vorbemerkungen zu den Parametern AOF, DOC und zu den GFS-Werten ..... 22
9.2. Zusammensetzung der Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt ..... 24
9.2.1. Grundwasser vom Modellstandort Herbertingen ..... 24
9.2.2. Grundwasser und Konzentrat aus dem Landkreis Rastatt ..... 25
9.3. Vorauswahl geeigneter Adsorber ..... 27
9.4. Laborversuche: Batch- und Säulenversuche ..... 28
9.4.1. Batchversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - TZW [20] ..... 28
9.4.2. Batchversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - Fa. Cornelsen [23] ..... 33
9.4.3. Batchversuche mit Wasserproben aus Rastatt – TZW Karlsruhe [21] ..... 37
9.4.4. Batchversuche mit Wasserproben aus Rastatt - Fa. Cornelsen [24] ..... 39
9.4.5. Säulenversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - TZW [20] ..... 41
9.4.6. Säulenversuche mit Wasserproben aus Rastatt - TZW [21] ..... 45
9.4.7. Versuche zur Regeneration und Wiederbeladung eines Ionenaustauschers - TZW [22] ..... 49
9.4.8. Laborversuche zur Behandlung von PFC-belastetem Grundwasser aus Herbertingen unter Anwendung eines innovativen Sanierungsverfahrens - Arcadis [25] ..... 50
9.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Projektphase 1 ..... 51

**10. Projektphase 2 ..... 53**
10.1. Beschreibung des Modellstandortes in Herbertingen [33] ..... 53
10.2. Beschreibung der Anlagentechnik ..... 54
10.2.1. Zielsetzung des Feldversuchs ..... 54
10.2.2. Anlagentechnik ..... 54

10.2.3. Eingesetzte Aktivkohlesorten ..... 55
10.3. Beschreibung des Versuchsablaufs ..... 55
10.4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Feld- versuche am Modellstandort in Herbertingen ..... 57
10.4.1. Einfluss der Vorbehandlung (Belüftung, mechanische Filtration, PerfluorAd-Zudosierung) auf die Wasserbeschaffenheit ..... 58
10.4.2. Durchbruchsverhalten von AOF und TOC in den Aktivkohlefiltern ..... 60
10.4.3. Durchbruchsverhalten der PFC in Aktivkohlefiltern ..... 61
10.4.4. Durchbruchsverhalten der Aktivkohlen ohne PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie A) bei 1 m und 2 m Schütthöhe und wechselweise umschaltbarem Betrieb ... 61
10.4.5. Durchbruchsverhalten der Aktivkohlen nach PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie B) bei 1 und 2 m Schütthöhe und wechselweise umschaltbarem Betrieb ..... 62
10.4.6. Ergebnisse des Feldversuchs ..... 65
10.5. Ableitung der spezifischen Reinigungskosten ..... 67
10.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Projektphase 2 ..... 69

**11. Zusammenfassung der Auswertungen und Empfehlungen ..... 71**

**12. Erkenntnisse aus vergleichbaren PFC-Sanierungsprojekten ..... 74**
12.1. Datenblatt: Sanierungsstandort Flughafen Nürnberg ..... 74
12.2. Datenblatt: Sanierungsstandort eines Löschübungsgeländes im Regierungsbezirk Stuttgart ... 75

**13. Verzeichnisse ..... 77**
13.1. Abbildungsverzeichnis ..... 77
13.2. Tabellenverzeichnis ..... 78
13.3. Abkürzungsverzeichnis ..... 79
13.4. Literaturverzeichnis ..... 80

# Anlagenverzeichnis

| Nr. | Beschreibung |
|---|---|
| 1 | Fotodokumentation der Pilotanlage |
| 2 | Einzelberichte TZW Karlsruhe, Cornelsen, Arcadis |

# 1. Einleitung

Die Schadstoffgruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien (kurz: PFC) hat in den vergangenen Jahren eine zunehmende Beachtung in den mit Fragen der Altlastenbearbeitung befassten Fachkreisen gefunden. Eingesetzt in zahlreichen Produktionsverfahren und zur Brandbekämpfung finden sich per- und polyfluorierte Chemikalien teilweise in besorgniserregenden Konzentrationen im Boden, Grund- und Oberflächenwasser wieder.

In Baden-Württemberg wurden in jüngerer Vergangenheit in verschiedenen Land- und Stadtkreisen mehrere PFC-Schadensfälle registriert und einige Trinkwasserbrunnen mussten auf Grund zu hoher PFC-Belastungen außer Betrieb genommen werden. Diese Ereignisse und andere, teilweise weitreichendere PFC-Schadensfälle waren von erheblicher Brisanz und lösten in den vergangenen Jahren umfangreiche Aktivitäten zur standortbezogenen Untersuchung, Bewertung und Gefahrenabwehr aus. Weiterhin wurden themenbezogene Arbeitsvorhaben und Studien mit dem Ziel realisiert, zukünftig einen adäquaten Umgang mit der Stoffgruppe der PFC innerhalb der systematischen Altlastenbearbeitung des Landes Baden-Württemberg zu ermöglichen.

PFC-belastetes Grundwasser wird in der Regel bislang mittels Pump and Treat-Verfahren über Aktivkohle abgereinigt, wobei die Effizienz dieses Verfahrens aufgrund der stofflichen Eigenschaften der PFC teilweise erhebliche Einschränkungen erfährt. Eine erfolgreiche Sanierung erfordert oftmals den Einsatz großer Mengen an Aktivkohle und verursacht damit hohe, teils weit überdurchschnittliche Kosten.
Um dieser Problemstellung zu begegnen, wird derzeit an verschiedenen Stellen mit Nachdruck an der Bereitstellung alternativer Sanierungsverfahren gearbeitet, wobei einige dieser Projekte in der Entwicklung soweit fortgeschritten sind, dass die Voraussetzungen für eine Erprobung und Überprüfung im Feldmaßstab gegeben sind.

**Die Eignungsprüfung und Optimierung von Adsorptionsverfahren zur Reinigung von PFC-kontaminiertem Wasser innerhalb eines praxisnahen Einsatzes, war Gegenstand dieses Modellvorhabens. Dabei wurden gezielt nur Sanierungsverfahren sowie Adsorbermaterialien einbezogen, die eine Steigerung der Abreinigungsleistung und eine deutliche Reduzierung der Kosten erwarten ließen.**

Das Modellvorhaben war in zwei Projektphasen aufgeteilt:

→ In Projektphase 1 wurde über Laborversuche (Batch- und Säulenversuche) eine erste Vorprüfung und Vorauswahl geeigneter Verfahren und Materialien mit PFC-kontaminierten Wasserproben verschiedener Schadensfälle aus dem Raum Sigmaringen und Rastatt vorgenommen.

→ In Projektphase 2 erfolgte die Umsetzung der in Projektphase 1 als geeignet eingestuften Verfahren im Pilotmaßstab an einem geeigneten Modellstandort im Landkreis Sigmaringen.

Ein Einsatz der betrachteten Sanierungsverfahren für die Trinkwasseraufbereitung war nicht Gegenstand der Untersuchungen, da hier erweiterte spezifische Vorgaben, wie Keimfreiheit, etc. einzuhalten sind.

Die Finanzierung des Projektes als Maßnahme mit Modellcharakter mit herausragendem Landesinteresse erfolgte zu 100 % mit Mitteln des Altlastenfonds Baden-Württemberg. Die Förderung wurde vom Landratsamt Sigmaringen beantragt und der Antrag über das Regierungspräsidium Tübingen dem Verteilungsausschuss Altlasten beim Umweltministerium vorgelegt. Dieser befürwortete in seiner Sitzung im Juni 2014 die Förderung des Modellvorhabens, so dass mit den Arbeiten bereits Ende 2014 begonnen werden konnte.

An der Umsetzung des Modellvorhabens waren folgende Unternehmen und Forschungseinrichtungen beteiligt:

- → DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe (Projektphase 1 und 2)
- → Cornelsen Umwelttechnologie GmbH in Essen (Projektphase 1 und 2)
- → Arcadis Deutschland GmbH in Stuttgart (Projektphase 1)
- → Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH, Ravensburg/ Tübingen (Projektsteuerung)

Die Projektsteuerung und Projektorganisation oblag der Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH in enger Abstimmung mit den projektbeteiligten Behörden, dem Landratsamt Sigmaringen, der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW Karlsruhe), dem Regierungspräsidium Tübingen und dem Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Freiburg (LGRB Freiburg). Innerhalb der Projektsteuerungsgruppe wurden die Zwischenergebnisse vorgestellt und diskutiert und die sukzessive Projektentwicklung abgestimmt.
Ferner wurde ein sogenannter Projektbeirat eingesetzt, der zu Projektbeginn und nach Abschluss der Projektphase 1 zusammentrat. Der Projektbeirat setzte sich zusammen aus der Projektsteuerungsgruppe und Vertretern des Umweltministeriums Baden-Württemberg, des Regierungspräsidiums Karlsruhe, der Landratsämter Biberach und Rastatt, der Stadt Baden-Baden, sowie der Gemeinde Herbertingen. Die Projektbeiratssitzungen dienten dem Erfahrungsaustausch, der zusätzlichen Qualitätssicherung sowie der Abstimmung der weiteren Projektschritte. Im Rahmen der Zusammenkunft des Projektbeirats nach Abschluss der Projektphase 1, wurde die Grobkonzeption der Projektphase 2 festgelegt.

In den nachfolgenden Kapiteln 2 bis 7 werden zunächst allgemeine Ausführungen zur Projektintention und Konzeption, grundsätzlichen Zusammenhängen zu und über die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien sowie Bewertungsgrundlagen und Möglichkeiten zur Reinigung von PFC-kontaminiertem Wasser beschrieben.
Wer bereits über einen grundlegenden bzw. weiterreichenden Wissensstand zur PFC-Thematik verfügt, kann diesen relativ ausführlich gehaltenen Berichtsteil überspringen und zu den konkret projektbezogenen Ergebnissen übergehen, die ab Kapitel 8 (Seite 20 ff.) dieses Berichtes ausgeführt werden.
In Kapitel 9 dieses Berichtes werden die Durchführung und die Ergebnisse der Laborversuche beschrieben, die in Projektphase 1 des Modellvorhabens umgesetzt wurden.
In Kapitel 10 sind die Ergebnisse des in der Projektphase 2 durchgeführten Feldversuches am Modellstandort, einem PFC-Grundwasserschadensfall in Herbertingen (Landkreis Sigmaringen) zusammengefasst.
In Kapitel 11 erfolgt die Zusammenfassung der wesentlichen Auswertungen sowie die Formulierung von Handlungsempfehlungen. In Kapitel 12 werden Zusammenfassungen über die schrittweisen Abläufe bei anderen vergleichbaren PFC-Sanierungsprojekten beschrieben.

# 2. Ziele des Modellvorhabens

Ziel des Modellvorhabens war es, die Effizienz und Wirtschaftlichkeit aktuell erfolgversprechender Sanierungs- und Wasseraufbereitungsverfahren, einschließlich deren Kombinationsmöglichkeiten, für die Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch PFC zu überprüfen. Hierbei waren die vorbereitend erforderlichen Untersuchungsmaßnahmen einzubeziehen, die zur Klärung der Eignung der jeweiligen Technik unter den gegebenen Standortverhältnissen erforderlich sind.
Besondere Berücksichtigung fanden in diesem Zusammenhang die hydrogeologischen und hydrochemischen Randbedingungen als wesentliche Einflussfaktoren auf die Abreinigungsleistung und den Kostenaufwand der zu prüfenden Verfahren. Gleichzeitig war es vorgesehen, die bisherigen Erfahrungen bei PFC-Grundwassersanierungsmaßnahmen in Baden-Württemberg zu sammeln, aufzubereiten und zu dokumentieren.
Auf der Grundlage der Ergebnisse aus den Feldversuchen sollten abschließend praxisnahe Entscheidungshilfen und erste Leitlinien für das Vorgehen bei PFC-Sanierungsmaßnahmen erarbeitet werden.

# 3. Konzeptionen der Projektbeteiligten

Folgende Forschungsinstitute und Sanierungsfirmen mit nachfolgend beschriebenen Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen waren im Projekt beteiligt:

1. DVGW-Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe

Das DVGW-Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe erstellte mittels Laborversuchen eine Vorauswahl von geeigneten Adsorbermaterialien. Als Filtermaterialien wurden Aktivkohlefilter (Kornaktivkohlen) sowie Ionenaustauscher (Adsorberharze Amberlite sowie Zeolithe) getestet.
Anhand der Ergebnisse der Vorversuche sollte daran angeschlossen ein mehrmonatiger Feldversuch mittels Pump and Treat-Verfahren (hydraulische Abpumpmaßnahme) durchgeführt werden. Dazu sollte am vorgesehenen Modellstandort das PFC-belastete Grundwasser aus einer bereits vorhandenen Messstelle abgepumpt, über eine entsprechend ausgelegte und mit den aus den Vorversuchen ermittelten geeigneten Filtermaterialien bestückte Wasseraufbereitungs- bzw. Filteranlage behandelt und über einen Sickerbrunnen dem Grundwasserleiter wieder zugeführt werden.
In der Projektvorplanung wurde von dem Einsatz von Aktivkohlefiltern als Adsorbermaterial ausgegangen. Abhängig von den Ergebnissen der Vorversuche war auch der Einsatz von Ionenaustauschern bzw. eine entsprechende Vorbehandlung des PFC-belasteten Wassers zur Vor-Ausfällung der Schadstoffe mit einer nachfolgenden Reinigung auf Adsorbern vorstellbar.

2. Firma Cornelsen Umwelttechnologie GmbH Essen

Die Firma Cornelsen Umwelttechnologie beabsichtigte neben marktgängigen Adsorbermaterialien (i. d. R. Aktivkohle) das mit dem Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) für die PFC-Behandlung entwickelte Spezialadsorbens PerfluorAd einzusetzen. Das Spezialadsorbens PerfluorAd wird in einem Rührreaktor der Aktivkohlefiltrierung vorgeschaltet und soll zu einer deutlichen Standzeitverlängerung der Aktivkohlefilter führen, indem ein Teil der PFC im Rührreaktor ausgefällt wird.

PerfluorAd basiert auf chemisch modifizierten Bio-Reststoffen, die eine einfache und kostenoptimierte Abtrennung v.a. der schlecht auf Aktivkohle adsorbierbaren kurzkettigen PFC bedingen soll. Die mit PFC beladenen Reststoffderivate werden anschließend thermisch verwertet, wobei sich die PFC zersetzen.
In einer 1. Projektphase sollte über entsprechende Laborvorversuche die Auswahl der geeigneten Filterkombination für die anschließenden Feldversuche konzipiert werden. Auch hier erfolgt die Sanierung in Verbindung mit dem Pump and Treat-Verfahren, wobei das abgepumpte, behandelte und abgereinigte Grundwasser wieder dem Grundwasserleiter zugeführt wird.

3. Arcadis Deutschland GmbH in Stuttgart

Von der Firma Arcadis war geplant, ein spezielles Ionenaustauscherharz (Lewatit MP 62 der Fa. Lanxess) in Verbindung mit dem Pump and Treat-Verfahren einzusetzen.
Das Ionenaustauscherharz besitzt gegenüber Aktivkohle den Vorteil, dass die am Modellstandort vorliegenden hohen Huminstoffanteile (hoher DOC-Wert) nicht auf dem Harz adsorbiert werden, sodass mit einer längeren Standzeit der Filter gegenüber Aktivkohleanlagen gerechnet wird.

An dem Modellstandort sollte ferner ein spezielles, von der Fa. Arcadis patentiertes Verfahren, zum Abbau der PFC getestet werden. Hierbei war beabsichtigt die Ionenaustauscher vor Ort zu regenerieren, wobei die sogenannte ScisoR®-Technologie zum Einsatz kommt. Es handelt sich hierbei um ein spezielles Oxidationsmittel, das die PFC in dem alkalischen Spülwasser (4-%ige NaOH-Lösung mit pH 13 in der Versuchsphase) zerstören soll. Das so behandelte und abgereinigte Spülwasser sollte in die städtische Kanalisation einleitbar sein.

Für die Prüfung der Eignung des Verfahrens im Feldmaßstab waren im Vorfeld Labortests vorgesehen. Sollte sich bei den Voruntersuchungen herausstellen, dass eine entsprechende Behandlung des Spülwassers nicht zielführend ist, müsste dieses einer gesonderten Entsorgung zugeführt werden (Sondermüllverbrennung der Eindampfrückstände).
Nach den bei diesem Ansatz vorliegenden Laborversuchsergebnissen stellte sich zunächst eine nur relativ geringe Beladung des Ionenaustauschers mit PFC dar, die weit unter den Erwartungen lag. Der nachfolgende Versuch, das teilbeladene Harz zu regenerieren, wies eine nur geringe Regenerationseffizienz auf. Der Einsatz der ScisoR®-Technologie zur Zerstörung der PFC im Spülwasser des Regenerats zeigte einen nur unvollständigen PFC-Abbau auf.
Trotz grundsätzlich innovativem Ansatz wurde auf Grund der wenig vielversprechenden Laborergebnisse im Projektbeirat beschlossen, dieses Verfahren nicht im Feldversuch am Standort Herbertingen einzusetzen. Zur Optimierung dieses Verfahrens sind vermutlich weitere Grundlagenforschungsarbeiten notwendig.

# 4. Kurzbeschreibung PFC-Stoffgruppe und deren Eigenschaften

**Stoffgruppe und Bezeichnungen**

Per- und polyfluorierte Chemikalien sind organische Verbindungen, deren Wasserstoffatome am Kohlenstoffgrundgerüst teilweise (polyfluoriert) oder komplett (perfluoriert) durch Fluor ersetzt sind. Sie besitzen damit Stoffeigenschaften, die für die Qualität einer Vielzahl industrieller Prozesse unerlässlich bzw. als Bestandteil von Produkten des täglichen Bedarfs nicht mehr wegzudenken sind. Zu den herausragenden Eigenschaften gehören neben ihren wasser-, fett- und schmutzabweisenden Fähigkeiten ihre ausgesprochen hohe Stabilität gegenüber thermischen, biologischen und chemischen Prozessen.
Für die Bezeichnung der Stoffgruppe hat sich im deutschen Sprachgebrauch anfänglich die Bezeichnung ‚PFT' für perfluorierte Tenside gebildet. Damit war die Verbindung zwischen einer hydrophoben, komplett fluorierten Kohlenstoffkette unterschiedlicher Länge und einer hydrophilen funktionellen Gruppe (Sulfonat- oder Carboxylatgruppe) gemeint. Bedingt durch den amphiphilen Charakter besitzen diese Substanzen die Eigenschaft eines Tensids. Gleichzeitig sind sie im Vergleich zu den üblichen Tensiden noch lipophob.
Grenzflächenaktive Eigenschaften der PFT können sowohl über die Länge der Kohlenstoffkette als auch durch den Einsatz verschiedener Kopfgruppen variiert werden, wodurch sich eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe und Eigenschaften ergibt [1]. Durch ihre höhere Oberflächenaktivität als übliche Tenside werden sie in vielen industriellen Prozessen bevorzugt.
Zu den klassischen Vertretern perfluorierter Substanzen, die insbesondere vor 2002 eine sehr starke Verbreitung besaßen, zählen Perfluoroktansäure (PFOA) als Vertreter der Gruppe der per- und polyfluorierten Carbonsäuren sowie die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) als Vertreter der per- und polyfluorierten Sulfonsäuren (siehe Abbildung 1).

PFOA PFOS

Abbildung 1: Klassische Vertreter der perfluorierten Tenside (Abbildungen aus Veröffentlichung LfU Bayern [2])

Eindeutiger und der internationalen Nomenklatur entsprechend hat sich heute im deutschen Sprachgebrauch länderübergreifend der Begriff PFC (**p**oly**f**luorinated **c**ompounds = per- und polyfluorierte Chemikalien) als Überbegriff fluororganischer Verbindungen mit amphiphilem Charakter durchgesetzt. Synonym hierzu wird auch die v.a. international geläufige Bezeichnung "Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)" verwendet.

Die weiteren Bezeichnungen wie

→ PFCA (per- und polyfluorierte Carbonsäuren) sowie
→ PFSA (per- und polyfluorierte Sulfonsäuren)

kennzeichnen Untergruppen der PFC.

Nach der Länge der Kette unterscheidet man in kurzkettige und langkettige PFC. Für die Gruppe der Perfluorcarbonsäuren (PFCA) ordnet man die Substanzen mit weniger als acht Kohlenstoffatomen den kurzkettigen PFC zu (langkettige ≥ 8 C-Atome). Aus der Gruppe der Perfluorsulfonsäuren gehören sämtliche Substanzen mit weniger als sechs C-Atomen zu den kurzkettigen PFC (langkettige ≥ 6 C-Atome). Die folgende Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über die Zuordnung perfluorierter Tenside mit 4 bis 10 C-Atomen.

Tabelle 1: Übersicht über kurz- und langkettige PFC der Kettenlängen C4 – C10

| **Kurz- und langkettige PFC** | | | |
|---|---|---|---|
| **kurzkettig** | | **langkettig** | |
| **PFCA** | **PFSA** | **PFCA** | **PFSA** |
| Perfluorbutansäure | Perfluorbutansulfonsäure | Perfluoroktansäure | Perfluorhexansulfonsäure |
| Perfluorpentansäure | Perfluorpentansulfonsäure | Perfluornonansäure | Perfluorheptansulfonsäure |
| Perfluorhexansäure | | Perfluordecansäure | Perfluoroktansulfonsäure |
| Perfluorheptansäure | | | Perfluornonansulfonsäure |
| | | | Perfluordekansulfonsäure |

Darüber hinaus bestehen eine Vielzahl weiterer per- und polyfluorierter Verbindungen, die sich aus ihrem Herstellungsprozess sowie aus ihrem jeweiligen Anwendungsgebiet erschließen. Den neuesten publizierten Schätzungen nach beläuft sich die Anzahl per- und polyfluorierter Verbindungen auf ca. 4.700 einzelne PFC-Substanzen [3]).

**Verwendung**

Seit den 50er Jahren halten PFC Einzug in viele Bereiche des produzierenden Gewerbes. Zum einen finden sie aus sicherheitstechnischen oder qualitativen Gründen heraus Verwendung wie in

→ der Galvanikindustrie,
→ der Herstellung und der Verwendung von Hydraulikflüssigkeiten (z.B. Flugzeugbau),
→ der Halbleiterherstellung,
→ der Fotoindustrie,
→ der Lack- und Farbenherstellung.

Zum anderen werden PFC zur Ausrüstung oder zur Beschichtung von Oberflächen eingesetzt wie in der

→ Textilveredelung (z.B. Outdoor-Bekleidung),
→ der Papierherstellung (z.B. Backpapiere, Lebensmittelverpackungen),
→ der Lederverarbeitung (Imprägniermittel).

Darüber hinaus sind PFC in weiteren Branchen wie der

→ Kosmetikherstellung und
→ der Herstellung von Reinigungsmitteln zu finden.

Der moderne Brandschutz, insbesondere bei Flüssigkeitsbränden, ist ohne eine Verwendung PFC-haltiger Löschschaummittel (**AFFF**-Mittel) nahezu undenkbar.
Wurden in den Jahren vor Inkrafttreten der Beschränkungsmaßnahmen noch überwiegend AFFF-Löschmittel auf Basis perfluorierter Carbon- und Sulfonsäuren hergestellt, erfolgte ab ca. 2005 die Umstellung auf den Einsatz von Ersatzsubstanzen auf Basis von Fluortelomerverbindungen.
In erster Linie beinhalten die heute in Deutschland eingesetzten fluorhaltigen Löschschaummittel Capstone-Produkte (Perfluorcarboxybetaine) bzw. 6:2 Fluortelomersulfonat.

**Persistenz und Toxizität**

Eine Art Paradigmenwechsel in der Einstufung der Gefährlichkeit PFC-haltiger Substanzen vollzog sich in den Jahren 2001/2002 mit der Entscheidung der Fa. 3M, aus der bisherigen Produktion perfluorierter Substanzen auf Basis der elektrochemischen Fluorierung auszusteigen. Untersuchungen wiesen darauf hin, dass das durch die Fa. 3M in großen Mengen produzierte PFOS als gesundheitsschädlich einzustufen ist.

Im Jahr 2005 erfolgte erstmals die Aufnahme von PFOS in die POP-Konvention (**P**ersistent **O**rganic **P**ollutants), in der sie dann endgültig im Jahr 2010 in Annex B der POP-Konvention eingetragen wurde. Auf europäischer Ebene erfolgte 2004 mit der POP-Verordnung die Umsetzung der Stockholm-Konvention. Ein erstes Anwendungsverbot für PFOS erfolgte mit der EU-Richtlinie 2006/122/EG im Jahr 2008.
Im Jahr 2009 wurde dieses Anwendungsverbot in Anhang XVII der REACH-Verordnung übernommen. 2010 erfolgte parallel zu den internationalen Vereinbarungen auch auf europäischer Ebene eine Verordnung [4] mit entsprechenden Einschränkungsmaßnahmen für PFOS, welches als PBT-Substanz eingestuft wurde (**p**ersistent, **b**ioakkumulierbar und **t**oxisch).
Eine EU-weite Beschränkung von Herstellung, Inverkehrbringen, Verwendung und Import von PFOA, ihrer Salze und Vorläuferverbindungen nach REACH wurde von Deutschland und Norwegen 2014 vorgeschlagen. Die Beschränkung wurde im Dezember 2016 von den EU-Mitgliedstaaten akzeptiert und 2017 [5] verabschiedet.
Sechs weitere Einzelsubstanzen (PFOA und APFO sowie 4 weitere, langkettige Perfluorcarbonsäuren) werden auf der Kandidatenliste der Europäischen Chemikalienverordnung REACH geführt (Candidate list of **S**ubstances of **V**ery **H**igh **C**oncern (SVHC)) und sind in Bezug auf Beschränkungsmaßnahmen in Bearbeitung.

Fluororganische Verbindungen sind in der Umwelt sehr stabil. Die Halbwertszeit von PFOS in Wasser beträgt bei einem abiotischen Abbau durch Hydrolyse bei 25°C in der Umwelt 41 Jahre, die Photostabilität mehr als 3,7 Jahre [6]. Bislang gibt es keinen Nachweis über einen biotischen Abbau der Substanzen.
PFC binden bevorzugt an Proteine und reichern sich demzufolge in proteinreichen Medien wie z.B. Blut oder Leber an. Sie akkumulieren deutlich erkennbar innerhalb der Nahrungskette. Besonders Meerestiere sind von der Anreicherung betroffen. Über die Nahrungskette erfolgt damit auch zwangsweise die Aufnahme von PFC-Substanzen durch den Menschen. Die Halbwertszeit im Menschen wird mit 5,4 Jahren für PFOS und 3,8 Jahren für PFOA angegeben. Die Halbwertszeiten sind für PFSA höher als für PFCA. Sie steigen im Allgemeinen mit der Kettenlänge der Substanzen.

Die dermale und inhalative Aufnahme von PFC spielt nach Angaben aus der Literatur nur eine vergleichsweise untergeordnete Rolle, mit Ausnahme einer berufsbedingten Exposition [7].
Hinsichtlich der Restgehalte an Perfluoroktansäure (PFOA) in Bekleidungstextilien, die mit perfluorierten Polymeren ausgerüstet sind, wurde vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) im Jahr 2012 eine Risikobewertung für die dermale Exposition ausgehend von Textilien vorgenommen. Ein gesundheitliches Risiko durch das Tragen solcher Textilien wurde dabei nicht bestätigt [8].

**Precursor und Abbauverhalten**

Precursor sind polyfluorierte Chemikalien, die als Vorläufersubstanzen u. a. zu den im UM-Erlass (siehe Kapitel 5.1) gelisteten PFC-Einzelverbindungen abgebaut werden können.

Untersuchungen der Umweltmedien Boden, Oberflächenwasser und Grundwasser zeigen, dass nicht nur die nach POP-Konvention und REACH-Verordnung identifizierten perfluorierten PFC-Substanzen wie z.B. PFOS und PFOA allein als gefährlich einzustufen sind.
Schließlich müssen auch höhermolekulare Substanzen bis hin zu den polyfluorierten Polymeren und den Fluorpolymeren in einer Gesamtgefährdungsabschätzung eingeschlossen werden.
Beide Gruppen, die polyfluorierten Polymere sowie die Fluorpolymere, unterscheiden sich darin, dass Fluorpolymere gegenüber den fluorierten Polymeren ein fluoriertes Polymerrückgrat besitzen. Das heißt, dass Fluorpolymere die Fluoratome im Rückgrat des Polymers (Hauptkette, Vernetzungen) enthalten, wohingegen bei den fluorierten Polymeren das Fluor in den Seitenketten und -gruppen sitzt.

Zu der Gruppe der fluorierten Polymere sind z.B. fluorierte Polyacrylate (Fluorcarbonharze) zu zählen, die insbesondere in der textilen Verarbeitung eingesetzt werden. Ein bekanntes Beispiel eines Fluorpolymers ist PTFE (Polytetrafluorethylen), das mit dem Markenname Teflon® von der Fa. DuPont bereits im Jahr 1938 eingeführt wurde.
Ein weiteres Fluorpolymer ist Polyvinylidenfluorid (PVDF), das aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität und Beständigkeit gegenüber den meisten Chemikalien in kritischen industriellen Prozessen zur Anwendung kommt. Fluorpolymere kommen auch im Textilbereich in der Textilbeschichtung bzw. als Membrane (z.B. Gore-Tex®) zum Einsatz.
Höhermolekulare Verbindungen weisen oft nicht fluorierte Molekülbereiche auf, die einem natürlichen Abbau unterworfen sind. Als Endprodukt des Abbaus entsteht in der Regel eine perfluorierte Carbon- bzw. Sulfonsäure. In Bezug auf das Endprodukt PFOS spricht man beispielsweise auch von PreFOS bzw. nach englischem Sprachgebrauch von "PFOS related Substances" [9], also von Verbindungen, die Derivate von PFOS sind oder durch deren Abbau PFOS entstehen kann.
Aufgrund der zentralen Bedeutung der Intermediate PFOSA, FOSA und FOSE in der Elektrofluorierung besteht für den Abbau der synthetisierten, höhermolekularen Verbindungen der begründete Verdacht, dass als Endprodukt PFOS entsteht. Die oben aufgeführten Verbindungen gelten auch als sogenannte PFOS-Precursor.
Auch zahlreiche neuere Ersatzstoffe, die auf Basis der Fluortelomersynthese entwickelt wurden, werden zu perfluorierten Carbonsäuren abgebaut. Verbindungen aus Gruppen wie z.B. den Fluortelomeralkoholen (FTOH) oder den polyfluorierten Alkylphosphaten degradieren über Zwischensubstanzen zu den entsprechenden Perfluorcarbonsäuren. Als Beispiel wird hier auf den Abbau von Perfluorcarboxybetainen (Capstone-Produkte, siehe oben) hingewiesen. Als Zwischenprodukt des Abbaus entstehen 6:2 Fluortelomersulfonate, die weiter zur stabilen Perfluorhexansäure (PFHxA) degradieren.

Bisher ist nur wenig über das Abbauverhalten von per- und polyfluorierten Verbindungen bekannt. Ein wesentlicher Grund dafür liegt in den fehlenden analytischen Standards, um diese gesichert identifizieren zu können. Hinsichtlich der Bewertung z.B. eines Produktes auf dessen PFOS-Freiheit können daher die möglichen potentiellen Abbauvorgänge aus Precursor-Substanzen nicht außer Acht gelassen werden.
Ferner besteht gemäß der EU-Verordnung VO (EU) 453/2010 (Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)) für PFOS und alle weiteren Stoffe, die gemäß den Kriterien des Anhangs XIII der Verordnung persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT) bzw. sehr persistent und sehr bioakkumulierbar (vPvB) sind, erst eine Angabepflicht in den Sicherheitsdatenblättern, wenn die Konzentration des einzelnen Stoffes einen Anteil von 0,1 Gew.-% überschreitet.
Die Anwendung und das Inverkehrbringen von PFOS und deren Derivaten (Metallsalze, Halogenide, Amide und andere Derivate, einschließlich Polymere) ist ferner über die EU-Verordnung 757/2010 (24.08.2010) [10] geregelt und beschränkt.

Folgende Beschränkungen gelten [11]:

- → Stoffe oder Gemische dürfen keinen PFOS-Gehalt von > 0,001 Gew.-% aufweisen (hierdurch wurde der PFOS-Gehalt z.B. in Löschschaumkonzentrat bis auf maximal 10 mg/kg herabgesetzt),
- → Halbfertigerzeugnisse, Artikel oder Bestandteile davon dürfen einen PFOS-Gehalt von maximal 0,1 Gew.-% aufweisen,
- → neue Textilien oder andere neue beschichtete Werkstoffe mit einem Gehalt von 1 µg/m² oder mehr dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden.

Für Löschschaumkonzentrate gilt damit eine Obergrenze von 0,001 Gew.-% PFOS und PFOS-Derivate. Dies bedeutet, dass Löschmittelkonzentrate noch immer ca. 10.000 µg/L PFOS enthalten können. Im Anwendungsfall ergibt sich hieraus bei einer Zumischung von 3 % Löschschaumkonzentrat und einer Dichte von ca. 1 kg/L eine PFOS-Belastung des Löschschaums von ca. 300 µg/L PFOS. Der abgeleitete PFOS-Gehalt liegt damit um über Faktor 3.000 oberhalb des Geringfügigkeitsschwellenwerts nach UM-Erlass vom 21.08.2018.

**Mobilität**

Perfluorierte Sulfon- und Carbonsäuren sind sehr gut in Wasser löslich, Fluortelomeralkohole dagegen deutlich schlechter. Aufgrund niedriger $pK_A$-Werte (= $pK_s$-Wert; Säurekonstante) der perfluorierten Sulfon- und Carbonsäuren dissoziieren die Verbindungen mehr oder minder stark in Wasser und sind daher trotz des hydrophoben Molekülteils in der wässrigen Phase recht mobil. Für Fluortelomeralkohole ist dagegen bei normalen Umweltbedingungen keine Dissoziation bekannt.

Im System Boden-Grundwasser ist feststellbar, dass PFC stärker im humosen Oberboden sorbieren als im mineralischen Unterboden. Der Humusgehalt mit seiner Vielzahl funktioneller Gruppen ist hier verantwortlich für die stärkere Sorption von PFC. Weiterhin ist zu beobachten, dass kurzkettige Verbindungen im Boden schlechter sorbiert werden als langkettige. Die Tiefenverlagerung von kurzkettigen Verbindungen erfolgt damit sehr viel rascher als bei langkettigen Verbindungen.

Des Weiteren kann auch festgestellt werden, dass perfluorierte Carbonsäuren gegenüber ihren homologen Sulfonsäuren ebenfalls deutlich weniger im Boden sorbieren und schneller vertikal verlagert werden.
Aus den erwähnten Sachverhalten wird die Tendenz erklärbar, dass langkettige, lipophilere PFC aufgrund ihrer stärkeren Sorption im Boden vorliegen, während kürzerkettige, hydrophilere PFC sich schnell in die gesättigte Zone verlagern und einen höheren Anteil des PFC-Gesamtgehalts der wässrigen Phase bilden.
Die weitere Verfrachtung von PFC im Grundwasserstrom geschieht relativ ungehindert, so dass es zur Ausprägung von langen PFC-Schadensfahnen kommt. Die Retardation ist damit für PFC generell gering, hängt aber analog zu den oben für die ungesättigte Zone bereits erwähnten Abhängigkeiten von der jeweiligen Einzelsubstanz ab. Als Folge ist ein sogenannter Chromatographieeffekt entlang der Fahnenausbreitung feststellbar.

Für das vorliegende Modellvorhaben bedeutet dies auch anhand bisheriger Erkenntnisse analog, dass kurzkettige PFC entsprechend schlechter an Aktivkohlefiltermaterialien sorbiert werden als längerkettige PFC. Dies gilt auch entsprechend für perfluorierte Carbonsäuren gegenüber ihren homologen Sulfonsäuren.

# 5. Rechtliche Grundlagen – Prüf- und Sanierungszielwerte

## 5.1. Bewertungskriterien

Grundlage für die Beurteilung von Altlasten und schädlichen Bodenverunreinigungen ist die seit Juli 1999 in Kraft getretene Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [12]. In dieser sind u. a. für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser Prüfwerte für verschiedene Stoffe festgelegt. Die Prüfwerte der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden – Grundwasser definieren in Baden-Württemberg auch die wasserrechtliche Geringfügigkeitsschwelle [13].

Im Nachsorgebereich definiert die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) die Grenze zwischen einer geringfügigen Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und einer nachteiligen Veränderung. In LAWA 2016 [14] sind Anwendungsgrundsätze beschrieben, die bei der Frage ob eine schädliche Gewässerveränderung des Grundwassers vorliegt oder zu erwarten ist, berücksichtigt werden sollten.

Für die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien sind in der BBodSchV keine Prüfwerte aufgeführt. Für die Bewertung von PFC-Befunden im Grundwasser bzw. Sickerwasser liegen zum derzeitigen Stand auch noch keine bundeseinheitlichen, gesetzlich verbindlichen Prüf- oder Grenzwerte vor. Eigene Bewertungsmaßstäbe wurden von einzelnen Bundesländern, darunter auch Baden-Württemberg, herausgegeben, welche für die Fach- und Vollzugsbehörden bindend sind.

**In Baden-Württemberg geltende Grundlagen für die Bewertung von Grund- und Sickerwasser:**

Vom 17.06.2015 bis zum 21.08.2018 war für das Modellvorhaben und die Auswertung der Befunde der Erlass "Vorläufige GFS-Werte *(Geringfügigkeitsschwellenwerte)* PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten"; Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg vom 17.06.2015 [15] relevant.
Dieser Erlass wurde im August 2018 außer Kraft gesetzt und durch den Erlass "Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten" vom 21.08.2018 [16] ersetzt.

Die Bewertung des Schutzguts Grundwasser richtete sich bis zum Jahr 2000 ausschließlich nach dem geltenden Wasserrecht für Baden-Württemberg, das durch den Orientierungswerteerlass für die Altlastenbearbeitung geregelt ist. Gemäß eines Beschlusses des Ministeriums für Umwelt und Verkehr von Baden-Württemberg [17] (UVM) vom Mai 2000 sind jedoch zur Beurteilung eines Grundwasserschadens die Sickerwasserprüfwerte der BBodSchV als Geringfügigkeitsschwellenwerte heranzuziehen.

In Baden-Württemberg erfolgt die Bewertung von PFC in Grund- und Sickerwasser gemäß Erlass vom 21.08.2018 anhand der Geringfügigkeitsschwellenwerte. Die Geringfügigkeitsschwellenwerte sind aus dem Trinkwasserbewertungskonzept der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt (UBA) mit den dort angegebenen GOW-Werten (gesundheitliche Orientierungswerte für Trinkwasser), LW-Werten (gesundheitlich lebenslang duldbare, toxikologisch abgeleitete Leitwerte) sowie den bisherigen Ableitungskriterien der LAWA (Bund/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser) für GFS im Grundwasser für einzelne PFC abgeleitet. Bei Überschreitung dieser Einzelwerte im Grundwasser liegt in der Regel eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit gemäß WHG vor und ist ein weiterer Handlungsbedarf angezeigt.
Es liegen nach Erlass vom 21.08.2018 GFS-Werte für 7 Einzelparameter vor, welche in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2: Bewertung von PFC im Grund- und Sickerwasser gemäß Erlass vom 17.06.2015 und 21.08.2018

| Erlass 17.06.2015 | | | | Erlass 21.08.2018 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr. | Bezeichnung | Kurzbezeichnung | Vorläufige GFS-Werte | Nr. | Bezeichnung | GFS | Vorläufige GFS-Werte |
| | | | µg/l | | | µg/l | µg/l |
| 1 | Perfluoroktansulfonsäure | PFOS | 0,23 | 1 | Perfluoroktansulfonsäure | 0,1 | |
| 2 | Perfluoroktansäure | PFOA | 0,3 | 2 | Perfluoroktansäure | 0,1 | |
| 3 | 6:2 Fluortelomersulfonsäure | H4PFOS | 0,3 | 3 | 6:2 Fluortelomersulfonsäure | | 0,1 |
| 4 | Perfluornonansäure | PFNoA | 0,3 | 4 | Perfluornonansäure | 0,06 | |
| 5 | Perfluordekansäure | PFDeA | 0,3 | 5 | Perfluordekansäure | | 0,1 |
| 6 | Perfluorheptansulfonsäure | PFHpS | 0,3 | 6 | Perfluorheptansulfonsäure | | 0,3 |
| 7 | Perfluorheptansäure | PFHpA | 0,3 | 7 | Perfluorheptansäure | | 0,3 |
| 8 | Perfluorhexansulfonsäure | PFHxS | 0,3 | 8 | Perfluorhexansulfonsäure | 0,1 | |
| 9 | Perfluorhexansäure | PFHxA | 1,0 | 9 | Perfluorhexansäure | 6,0 | |
| 10 | Perfluorpentansulfonsäure | PFPeS | 1,0 | | Perfluorpentansulfonsäure | | |
| 11 | Perfluorpentansäure | PFPeA | 3,0 | 10 | Perfluorpentansäure | | 3,0 |
| 12 | Perfluorbutansulfonsäure | PFBS | 3,0 | 11 | Perfluorbutansulfonsäure | 6,0 | |
| 13 | Perfluorbutansäure | PFBA | 7,0 | 12 | Perfluorbutansäure | 10,0 | |
| | weitere per- und polyfluorierte Substanzen | | jeweils 1,0 | 13 | Perfluoroctansulfonamid PFOSA = FOSA | | 0,1 |
| | | | | 14 | Weitere PFC, z.B. GenX, ADONA, u. a. | | 1,0 |

Zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC-Substanzen ist die Quotientensumme anhand der Additionsregel analog den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 402) [18] anzuwenden.
Die Additionsregel bedeutet, dass Quotienten aus gemessener Konzentration und dem zugehörigem GFS-Wert gebildet werden. Dabei werden nach aktuellem Erlass vom 21.08.2018 für die Bildung der Quotientensumme nur die sieben PFC berücksichtigt, für die ein GFS-Wert vorliegt.
Bei laborchemischen Befunden unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze für einzelne PFC werden diese Parameter nicht bei der Berechnung des Summenquotienten berücksichtigt. Bei Überschreitung der Einzelwerte (GFS- und vorläufige GFS-Werte) im Grundwasser oder bei einer Quotientensumme > 1 liegt in der Regel eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit gemäß WHG vor.
Wenn als Summe aller Quotienten der Bewertungsindex "kleiner oder gleich 1" eingehalten wird, liegt für das betreffende Grundwasser oder Sickerwasser – entsprechend dem für das Trinkwasser geregelten gesundheitlichen Schutz aller Bevölkerungsgruppen für die lebenslange Exposition – keine Gefährdung vor.

## 5.2. Sanierungszielwerte innerhalb des Modellvorhabens

In einem ersten Ansatz zu Beginn des Modellvorhabens wurden in Abstimmung mit der Projektsteuerungsgruppe im November 2014 als Sanierungsziel bzw. als erforderliche Abreinigungsleistung der Grundwasserbehandlung im Rahmen des Modellvorhabens zunächst folgende Zielwerte festgelegt:

→ Abreinigung PFC-belasteten Wassers auf Mindestziel ≤ 0,3 µg/l Summe PFOS + PFOA
→ Anzustreben sind Konzentrationen ≤ 0,1 µg/l Σ PFC (18 Einzelsubstanzen)

Im Verlauf des Projektes erschienen zwei Erlässe des Umweltministeriums Baden-Württemberg, in den Jahren 2015 und 2018. Als aktualisierte, maßgebende Sanierungszielwerte sind die im Erlass vom 21.08.2018 festgelegten GFS-Werte bzw. vorläufigen GFS-Werte sowie die PFC-Quotientensumme anzusehen.
Als sensitivster Zielwert wirkt dabei der Indexwert 1 für die PFC-Quotientensumme, da dieser bereits vor einer Überschreitung der GFS-Werte einzelner Parameter eine Überschreitung aufzeigen kann.

Hinsichtlich Erfahrungen aus aktuell laufenden PFC-Grundwassersanierungen liegen landesweit keine einheitlichen Richtlinien zu den Abreinigungszielwerten vor.

Neben der Einhaltung der GFS-Werte und der PFC-Quotientensumme wird zum Teil die Einhaltung der analytischen Bestimmungsgrenze (0,01 µg/l je Einzelsubstanz) als aktueller Stand der Technik im Ablauf von PFC-Sanierungsanlagen gefordert.

Für den Grundwasserleiter selbst gilt, neben der Einhaltung der Immissionsbegrenzung mit der Einhaltung der GFS-Werte, auch die Betrachtung der Schadstofffracht mit der Einhaltung der maximal zulässigen Emission aus dem Schadensherd ($E_{max}$-Wert). Die maximal zulässigen Emissionen aus dem Schadensherd sind aus den GFS-Werte abgeleitet und in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.
Ferner ist als weiterer Bewertungsindex die PFC-Quotientensumme von 1 einzuhalten (berechnet aus den 7 PFC-Einzelparametern). Bei Aufsummierung der $E_{max}$-Werte ist ebenfalls die Additionsregel anzuwenden und eine Quotientensumme von 1 einzuhalten.

Tabelle 3: Vorläufige Sanierungszielwerte Grundwasser (Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) und maximal zulässige Emissionen ($E_{max}$-Werte)

| Erlass 17.06.2015 | | | | Erlass 21.08.2018 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Stoff** | **Kurzform** | **Vorläufige GFS-Werte** | **Emax-Werte** | **GFS-Werte** | **Vorläufige GFS-Werte** | **$E_{max}$-Werte *** |
| | | µg/l | g/d | µg/l | µg/l | g/d |
| Perfluorbutansäure | PFBA | 7,0 | 15 | 10,0 | | 21 |
| Perfluorpentansäure | PFPeA | 3,0 | 6 | | 3,0 | 6 |
| Perfluorhexansäure | PFHxA | 1,0 | 2 | 6,0 | | 13 |
| Perfluorheptansäure | PFHpA | 0,3 | 0,6 | | 0,3 | 0,6 |
| Perfluoroktansäure | PFOA | 0,3 | 0,6 | 0,1 | | 0,2 |
| Perfluornonansäure | PFNoA | 0,3 | 0,6 | 0,06 | | 0,1 |
| Perfluordekansäure | PFDeA | 0,3 | 0,6 | | 0,1 | 0,2 |
| Perfluorbutansulfonsäure | PFBS | 3,0 | 6 | 6,0 | | 13 |
| Perfluorpentansulfonsäure | PFPeS | 1,0 | 0,6 | | | |
| Perfluorhexansulfonsäure | PFHxS | 0,3 | 0,6 | 0,1 | | 0,2 |
| Perfluorheptansulfonsäure | PFHpS | 0,3 | 0,6 | | 0,3 | 0,6 |
| Perfluoroktansulfonsäure | PFOS | 0,23 | 0,5 | 0,1 | | 0,2 |
| 6:2 Fluortelomersulfonsäure | H4PFOS | 0,3 | 0,6 | | 0,1 | 0,2 |
| Perfluoroctansulfonamid PFOSA = FOSA | | | | | 0,1 | 0,2 |
| Weitere PFC, z.B. GenX, ADONA, u. a. | | | | | 1,0 | 2,2 |

* berechnete $E_{max}$-Werte (gerundet) nach: $E_{max}$ = 25 l/sec • (vorläufiger) GFS-Wert

Hinsichtlich der im Untergrund in der ungesättigten Bodenzone ermittelten Bodenbelastungen sind zur Bewertung des Wirkungspfades Boden - Grundwasser sowie des Sanierungserfordernisses die PFC-Belastungen aus den Eluatuntersuchungen bei einem Wasser-Feststoff-Verhältnis von 2:1 aus dem Säulenkurztest nach DIN 19528 bzw. dem Schüttelverfahren nach DIN 19527 (bzw. neu DIN 19529) maßgebend. Hierbei sind entsprechend die oben aufgeführten GFS-Werte als vorläufige Sanierungszielwerte einzuhalten.

# 6. Derzeitiger Stand der PFC-Sanierungstechnik

Nach einer Erhebung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit im schriftlichen Bericht vom 30.09.2017 - "Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen" (Berichterstatter Bund) [19] - werden aktuell in den Bundesländern überwiegend konventionelle Sanierungsverfahren (Auskoffern / Entsorgen und Pump and Treat) eingesetzt.
Danach wird die thermische Zerstörung der PFC bzw. deren Deponierung als Stand der Technik für die Bodensanierung nach Auskofferung PFC-belasteter Böden eingestuft. Hinsichtlich der thermischen Bodenbehandlung werden Temperaturen von > 1200 °C beschrieben, bei denen von einer wirksamen Zerstörung der PFC ausgegangen wird.

Derzeit beabsichtigt das Umweltbundesamt (UBA) im Rahmen eines Forschungsvorhabens zum Thema "Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen" (UFOPLAN FKZ 3717 76 231 0) u. a. der Frage nachzugehen, welche Verfahren zur Sanierung PFC-belasteten Bodenmaterials geeignet sind. Bei Deponierung PFC-belasteten Bodenmaterials ist die Erfassung und Behandlung des Sickerwassers z.B. mittels Aktivkohle unerlässlich.

Die Sanierung zur Behandlung von PFC-belastetem Grundwasser erfolgt derzeit in der Regel mittels Pump and Treat-Verfahren. Zur Wasseraufbereitung werden Sorptionsfilter eingesetzt. Als Sorptionsmaterialien eignen sich Aktivkohlen und Ionenaustauscher (Adsorberharze), welche grundsätzlich auch großtechnisch einsetzbar sind.
Ferner zeigte sich bei diversen Sanierungsfällen, dass über ein zweistufiges Behandlungskonzept eine Optimierung der Sanierungseffizienz erzielt werden kann. Bei diesem Ansatz wird das PFC-belastete Wasser zunächst mit einem spezifischen Fällungsmittel versetzt und in einem zweiten Schritt das vorgereinigte Wasser mit Aktivkohle nachbehandelt. Der in der ersten Reinigungsstufe anfallende Schlamm ist über eine Sondermüllverbrennung zu entsorgen.
Die Fällung kann unabhängig vom Vorliegen von Störstoffen wie organische Substanzen, Eisen, Mangan, Magnesium oder Hydrogencarbonat funktionieren. Gegenüber dem reinen Einsatz konventioneller Adsorbermaterialien können sich Kostenvorteile ergeben, was im Einzelfall bspw. über geeignete Labor-oder Feldversuche zu prüfen ist.

Membranverfahren (Umkehrosmose) zur Wasseraufbereitung werden prinzipiell als geeignet, aber bei der Grundwasserbehandlung als unwirtschaftlich eingestuft.

Bei elektrochemischen Verfahren liegen derzeit nur Praxiserfahrungen für die Behandlung von Industrieabwasser vor. Hierbei zeigten sich problematische Begleitreaktionen und die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte mit der Bildung von Bromat und Perchlorat sowie erhöhter AOX-Konzentrationen. Ein großtechnischer Einsatz wird derzeit als nicht erfolgversprechend eingestuft.
Erheblicher Forschungsbedarf wird in der Entwicklung alternativer, innovativer Sanierungsverfahren gesehen, die sich weltweit noch in einem Anfangsstadium befinden. Für alternativ zum Einsatz kommende Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen oder Managementkonzepte fehlen wissenschaftlich abgeleitete und vollzugsrobuste Überwachungs- und Steuerungsinstrumente.

# 7. Vorauswahl der im Modellvorhaben zu testenden Sanierungstechniken und -verfahren

Die Auswahl der im Modellvorhaben zu testenden Sanierungstechniken und -verfahren wurde anhand der zum Zeitpunkt des Projektstarts vorliegenden Erkenntnisse und Erfahrungen der Projektbeteiligten und anhand von Literaturrecherchen in Abstimmung mit der Projektsteuerungsgruppe vorgenommen. Nachfolgend sind in Betracht gezogene Verfahren und Techniken kurz dargestellt und bewertet.

## 7.1. Sorption an Aktivkohle

Die meisten der derzeit laufenden Sanierungen sind Pump and Treat-Verfahren in Verbindung mit einer Abreinigung über Aktivkohle. Die Beladekapazität der Aktivkohlen für PFC ist grundsätzlich niedrig und der erforderliche häufige Wechsel der Aktivkohlefilter verursacht in der Regel weit überdurchschnittliche Kosten.
Die grundsätzlich geringe Beladekapazität der Aktivkohle für PFC zeigt sich im Vergleich zu der Schadstoffgruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW). Hier liegt die Beladekapazität von Aktivkohlen im Bereich von etwa 1 bis 5 %, d. h. bis zu 5 % der eingesetzten Aktivkohlenmasse kann mit CKW beladen werden. Bei einem 1.000 kg Aktivkohlefass wären dies rechnerisch ermittelt bis zu 50 kg CKW.
Für PFC liegt nach einem in diesem Projekt ausgewerteten Feldversuch die gewichtsbezogene Beladekapazität in einem Bereich von etwa 0,004 Gewichts-% (siehe Kapitel 11). Dies würde bedeuten, dass ein 1.000 kg Aktivkohlefass rechnerisch mit maximal 0,04 kg bzw. 40 g PFC beladen werden kann.

**Rechenbeispiel:**

Bei einem angenommenen Volumenstrom von 1 l/s und einer **CKW**-Summenkonzentration von konstant 1.000 µg/l, die 100-fach über dem Prüfwert der BBodSchV liegt, wäre beim Einsatz eines 1.000 kg Aktivkohlefilters mit einer maximalen Beladekapazität von 5 % (entspricht 50 kg CKW) die maximale Standzeit des Filters rechnerisch nach ca. **587 Tagen** erschöpft bzw. 50.716 $m^3$ Wasser mit der benannten CKW-Belastung von 1.000 µg/l könnten durch die Aktivkohle gereinigt werden. Danach wäre die Aktivkohle rechnerisch mit 50 kg CKW beladen.
Beim gleichen angenommenen Volumenstrom von 1 l/s und einer beispielhaft angenommenen **PFOS**-Konzentration von 10 µg/l, die vergleichbar zum oben ausgeführten CKW-Beispiel 100-fach über dem aktuellen GFS-Wert von 0,1 µg/l liegt, wäre bei einem 1.000 kg Aktivkohlefilter mit einer maximalen Beladekapazität der Aktivkohle für PFOS von 0,004 Gewichts-% (entspricht 40 g PFOS) die maximale Standzeit des Filters rechnerisch bereits nach **46 Tagen** erreicht. Dabei könnten etwa 4.000 $m^3$ Wasser mit der angenommenen konstanten PFOS-Konzentration von 10 µg/l über die Aktivkohle gereinigt werden, bevor die Beladekapazität von 40 g PFOS erreicht wird.
Bei diesen Rechenansätzen werden vereinfachte Bedingungen zu Grunde gelegt, ohne Berücksichtigung von komplexen Prozessen, die in der Realität die Beladekapazität von Adsorbern beeinflussen.

Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass langkettige PFC besser an Aktivkohle sorbieren als kurzkettige. Ferner sorbieren per- und polyfluorierte Sulfonsäuren besser als per- und polyfluorierte Carbonsäuren. Die Beladekapazität und damit die Standzeit der Filter kann eventuell weiter herabgesetzt werden, wenn sich andere organische Schadstoffe oder Huminstoffe im Grundwasser befinden, die in Konkurrenz zu den PFC an den Filtern adsorbieren. In der Zwischenzeit werden daher auch Kombinationen verschiedener Adsorbermaterialien (z.B. auch in Verbindung mit Ionenaustauschern) getestet.
Im vorliegenden Modellvorhaben wurde eine Eignungsprüfung verschiedener Aktivkohlen durchgeführt. Bei der Auswahl wurden Erfahrungen vergleichbarer Standorte, insbesondere mit stark DOC-haltigem Wasser, wie am Modellstandort Herbertingen berücksichtigt.

Mit Wasserproben aus dem Raum Rastatt, die eine andere PFC-Zusammensetzung (vorwiegend Carbonsäuren und kurzkettige PFC) aufweisen, wurde in gleicher Weise verfahren.

## 7.2. Ionenaustauscher (Kunstharze, Zeolithe)

Das Prinzip des Ionentausches beruht darauf, dass Ionen umso stärker an den Ionenaustauscher gebunden werden, je höher ihre Ladung ist. Das stärker bindende Ion verdrängt dabei das schwächer bindende Ion von den Bindungsstellen des Ionenaustauschermaterials. Unter gleichrangigen Ionen verdrängt das Ion mit der höheren Molekularmasse das Ion mit niedrigerer Molekularmasse.

Erfahrungen zum Einsatz von Ionenaustauschern liegen aus Untersuchungen zur Abreinigung von PFC-haltigem Prozesswasser vor. Vereinzelt sind auch Anwendungen bei der Grundwasserbehandlung an PFC-belasteten Standorten beschrieben. Ionenaustauscher können dabei höhere Abreinigungskapazitäten für einzelne PFC-Komponenten als Aktivkohlegranulate erreichen, erfordern aber eine längere Kontaktzeit. Auch werden wie bei Aktivkohle nicht alle PFC-Verbindungen in gleichem Maße gebunden.

Aufgrund der beinahe als irreversibel beschriebenen Bindung einzelner PFC-Komponenten an den Ionenaustauschern gestaltet sich deren Regeneration sehr aufwändig. Damit können, auch wenn im Vergleich zu Aktivkohle für bestimmte PFC-Einzelverbindungen deutlich höhere Beladekapazitäten vorliegen, eventuelle Kostenvorteile wieder verloren gehen.

Der DOC-Gehalt hat nur einen geringen Einfluss auf die Austauschkapazitäten. Am Modellstandort liegen hohe DOC-Gehalte im Grundwasser vor, daher waren der Einsatz bzw. die Prüfung eines Ionenaustauschers für das Standortwasser interessant.

Im Rahmen des Modellvorhabens wurden vom TZW geeignete Adsorber getestet und Versuche mit einem stark basischen Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis durchgeführt, bei welchem in einem vergleichbaren Vorhaben gute Abreinigungsleistungen beobachtet wurden.
Von der Firma Arcadis wurde in Zusammenarbeit mit dem Adsorberhersteller Lanxess der Einsatz eines spezifischen Ionenaustauschers auf Polystyrolbasis als Sanierungsverfahren angesetzt.
Neben der Eignungsprüfung war als weiterer Schwerpunkt die Prüfung der Regenerierbarkeit des Adsorberharzes mittels einer Laugenlösung geplant sowie der chemische Abbau der PFC aus der Spüllösung mittels eines von Arcadis entwickelten Oxidationsverfahrens (ScisoR®-Verfahren). Auf das Einbringen des Oxidationsmittels direkt in den Grundwasserleiter wurde aufgrund der hydrogeologischen Gegebenheiten (hohes Grundwasserdargebot und hohe Grundwasserfließgeschwindigkeit) verzichtet.

## 7.3. Spezialsorbens PerfluorAd®

Vom Fraunhofer-Institut UMSICHT und der Firma Cornelsen Umwelttechnologie GmbH wurde zur Abreinigung von PFC-belastetem Wasser das Spezialadsorbens PerfluorAd® entwickelt. PerfluorAd basiert auf chemisch modifizierten Bio-Reststoffen, die eine einfache und kostenoptimierte Abtrennung v.a. langkettiger PFC (sehr gut bei der Gruppe der Sulfonsäuren; ungünstiger bei Carbonsäuren und kurzkettigen PFC) ermöglichen sollen. Die ausgefällten, mit PFC beladenen Reststoffderivate sind anschließend über eine Hochtemperaturverbrennung zu entsorgen, wobei die PFC zersetzt werden.
PerfluorAd wird in einer Vorreinigungsstufe in einem Rührreaktor zudosiert. Die PFC lagern sich an dem PerfluorAd an, welches ausgeflockt über eine mechanische Filtereinheit abfiltriert wird. Über eine nachgeschaltete konventionelle Reinigungsstufe mit Aktivkohle oder Ionenaustauscher werden die im Wasser verbliebenen PFC ausgefiltert.

Der Einsatz von PerfluorAd soll eine signifikante Standzeitverlängerung der nachgeschalteten konventionellen Adsorber-/ Ionentauscherstufen und damit eine entsprechende Kostenreduzierung ermöglichen. Referenzsanierungen, die in dieser Weise in Nordrhein-Westfalen und Bayern durchgeführt wurden, liegen vor. Die Fällung soll auch gut funktionieren, wenn Störstoffe wie organische Substanzen, Eisen, Mangan, Magnesium oder Hydrogencarbonat vorliegen. Da eine niedrige Empfindlichkeit auch gegenüber DOC beschrieben ist, wurde das Verfahren am Modellstandort Herbertingen getestet.

## 7.4. Membranverfahren (Umkehrosmose)

Bei diesem Verfahren wird Wasser mit einem erhöhten Wasserdruck durch eine semipermeable Trennwand (Membran) gepresst, welche extrem kleine Poren besitzt. Größere (Schadstoff-)Moleküle werden durch die Membran zurückgehalten und auf der Filterseite aufkonzentriert.
Für spezielle Membranverfahren wurde eine Tauglichkeit zur Entfernung von PFC nachgewiesen. Die Schadstoffe werden mit dieser verfahrenstechnischen Methode nicht zerstört oder dauerhaft gebunden, sondern lediglich in einem Teilstrom des behandelten Wassers aufkonzentriert. Dieses Konzentrat muss in Pufferbecken gesammelt, nachbehandelt und / oder entsorgt werden.

Aufgrund der Komplexität, der zusätzlichen Problematik des Membranfoulings (der mikrobiellen Abscheidung organischer Materie, die die Membran zusetzt und deren Lebensdauer herabsetzt) und der daraus resultierenden Kosten wird ein großtechnischer Einsatz als unwirtschaftlich und für Grundwassersanierungen als nicht geeignet gewertet. Das Verfahren wurde daher im Modellvorhaben nicht weiterverfolgt.

## 7.5. Elektrochemische Verfahren

Bei elektrochemischen Verfahren wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes mit Hilfe spezieller Elektroden eine direkte Bildung oxidativer Substanzen (Ozon, $H_2O_2$) aus dem Wasser bewirkt, die die im Wasser befindlichen organischen Schadstoffverbindungen mineralisieren und abbauen.
Bei dem Einsatz elektrochemischer Verfahren wurde ein teilweiser Abbau von PFC-Verbindungen im Labormaßstab nachgewiesen. Elektrochemische Verfahren wurden im Modellvorhaben nicht betrachtet.

# 8. Grundsätzliches technisches Vorgehen der im Modellvorhaben zu testenden Sanierungstechniken und -verfahren

Die Überprüfung der unterschiedlichen Wasseraufbereitungsverfahren erfolgte stufenweise in zwei Projektphasen.

**Projektphase 1:**

In der ersten Projektphase wurden von den drei projektbeteiligten Firmen und Instituten Vorversuche im Labormaßstab mit PFC-belastetem Grundwasser des Modellstandorts Herbertingen vorgenommen, die im Nachfolgenden kurz beschrieben werden. Die PFC-Belastungen im Grundwasserabstrom des Modellstandorts gehen auf einen lokalen Einsatz von PFC-haltigen Löschschaummitteln zurück.

**TZW**

- → Vorauswahl geeigneter Adsorbentien (Aktivkohle, Ionenaustauscher) mit Auswertung bereits vorliegender Erfahrungen von anderen Standorten.
- → Durchführung von Labortests, in Form von Batch- und Säulenversuchen.

**Cornelsen**

- → Durchführung von Batchversuchen mittels Reihenrührwerk (Jar-Tests) mit verschiedenen Pulveraktivkohlen.
- → Standardapplikationen von PerfluorAd® zur Prüfung der grundsätzlichen Anwendbarkeit für die Grundwassermatrix.

**Arcadis**

- → Durchführung von Säulenversuchen mit Ionenaustauschern.
- → Versuche zur Regeneration des Adsorberharzes.
- → Behandlung der Regenerationslösung mit ScisoR®.

Nach Vorliegen der Ergebnisse der ersten Vorversuche mit dem Standortwasser aus Herbertingen, wurden weitere Messungen im Labor mit PFC-belasteten Wasserproben aus dem Raum Rastatt vorgenommen. Die PFC-Belastungen im Raum Rastatt liegen flächig vor. Nach aktueller Untersuchungslage sind hier mehr als 500 ha Fläche betroffen. Ursache für die PFC-Belastung sind vermutlich die Ausbringung PFC-haltiger Kompostgemische, vermengt mit Papierfaserabfällen, auf landwirtschaftliche Flächen.

**Projektphase 2:**

Basierend auf Projektphase 1 wurde in der zweiten Projektphase eine Pilotanlage konzipiert und die vorausgewählten Verfahren, Verfahrenskombinationen und Adsorbermaterialien durch einen mehrmonatigen Feldversuch am Modellstandort erprobt und überprüft.

- → Planungsgrundlage: Durchführung von Feldversuchen am Modellstandort mit vorläufig drei unterschiedlichen Techniken der Wasseraufbereitung. Für die Feldversuche wurde bei den Planungen von einer Versuchsdauer von ca. 6 Monaten ausgegangen.

Die Durchführung des Feldversuchs erfolgte durch das TZW und die Fa. Cornelsen.

- → Das TZW übernahm die technisch-wissenschaftliche Begleitung des Betriebs der Pilotanlage inkl. der Auswertung und Bewertung der Ergebnisse zum Durchbruchsverhalten von PFC sowie der Durchführung sämtlicher analytischer Leistungen während der Betriebsphase.
- → Die Fa. Cornelsen war für die Durchführung der Vorbehandlung von PFC-verunreinigtem Grundwasser mit PerfluorAd verantwortlich.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die schrittweisen Abläufe zur Optimierung der Reinigung des mit PFC kontaminierten Wasser beschrieben.
Dieses im Zuge des Modellvorhabens praktizierte Vorgehen mit insgesamt fünf Arbeitsschritten kann grundsätzlich auch bei vergleichbaren PFC-Schadensfällen zu Grunde gelegt werden. Die einzelnen Arbeitsschritte sind in der nachfolgenden Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2: Ablaufschema – Optimierungsschritte zur Reinigung von PFC-kontaminiertem Wasser

Die nachfolgenden Darstellungen und Auswertungen beruhen auf den am Ende der Projektphasen vorgelegten Einzelberichten des TZW Karlsruhe, der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH Essen und der Arcadis Germany GmbH.

Teilweise wurden die nachfolgenden Auswertungen unverändert aus den Einzelberichten übernommen werden. Zum Teil mussten diese aktualisiert bzw. angepasst werden, u. a. um die sich im Verlauf des Projektes geänderten Bewertungsgrundlagen zu berücksichtigen bzw. um durch eine einheitliche Darstellung der Ergebnisse die Vergleichbarkeit der Daten sicher zu stellen.

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (03.11.2015)* [20]
*Modellvorhaben Herbertingen - Laborversuche zur Auswahl geeigneter Sorptionsmaterialien zur PFC-Entfernung mit wissenschaftlicher Bewertung.*

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (28.11.2017)* [21]
*Modellvorhaben Herbertingen - Laborversuche zur Auswahl geeigneter Sorptionsmaterialien zur PFC-Entfernung aus Wässern aus dem Raum Rastatt / Baden-Baden mit wissenschaftlicher Bewertung.*

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (Januar 2018)* [22]
*PFC-Entfernung bei der Grundwassersanierung - Regeneration und Wiederbeladung eines Ionenaustauschers.*

*Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen (25.09.2015)* [23]
*Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort Herbertingen, Zwischenbericht zur Phase 1 im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen*

*Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen (17.01.2017)* [24]
*Bericht über Technikumsversuche zur Behandlung von PFC-belasteten Wässern aus Rastatt und Baden-Baden im Rahmen des Modellvorhabens zur PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen*

*ARCADIS (18.09.2015)* [25]
*Bericht der Laborversuche zur Behandlung des PFT-belasteten Grundwassers in Herbertingen unter Verwendung eines innovativen Sanierungsverfahrens*

# 9. Projektphase 1

## 9.1. Vorbemerkungen zu den Parametern AOF, DOC und zu den GFS-Werten

**AOF** (adsorbierbares, organisch gebundenes Fluor)

Der AOF ist ein Summenparameter zur Erfassung organisch gebundener Fluorverbindungen. Mit der Analytik der PFC-Einzelverbindungen wird nur ein relativ kleiner Teil der komplexen Stoffgruppe der PFC berücksichtigt. Für die Erfassung eines Teiles der darüber hinaus in einer PFC-kontaminierten Wasserprobe vorliegenden organischen Fluorverbindungen, stehen die Bestimmung des AOF als Summenparameter oder die TOP-Analytik (Total Oxidizable Precursor) zur Verfügung. Für diese beiden Verfahren liegen noch keine normierten Analysemethoden und auch keine Bewertungsmaßstäbe vor.

Der Vergleich des AOF mit dem Fluoranteil der aktuell standardmäßig analysierten PFC-Einzelparameter, lässt Rückschlüsse auf eventuell vorhandene unbekannte organische Fluorverbindungen (bspw. Precursor) zu, die nicht über die Analytik der Einzelparameter erfasst werden.

Hierzu zwei Beispiele:
In einer Grundwasseranalyse mit Standortwasser aus Herbertingen lag die AOF-Konzentration bei 4,5 µg/l wohingegen die Σ PFC-Konzentration nur mit 3,1 µg/l bestimmt wurde. Der reine Fluoranteil der analysierten PFC kann überschlägig mit ca. 2 µg/l angegeben werden. Dies bedeutet, dass der Anteil unbekannter Fluorverbindungen bei der vorliegenden AOF-Bestimmung bei 2,5 µg/l liegt. Damit kann in diesem Fall davon ausgegangen werden, dass ca. 55% der im AOF bestimmten Fluorverbindungen auf unbekannte organische Fluorverbindungen zurückgeht.

In einer Grundwasserprobe aus Rastatt lag der AOF bei 5,3 µg/l und die Konzentration Σ PFC bei 8,7 µg/l. Der errechnete Fluoranteil der bestimmten PFC beträgt 5,5 µg/l. In diesem Beispiel ist davon auszugehen, dass die über den AOF bestimmte Konzentration an organischen Fluorverbindungen vollständig durch die analysierten PFC abgedeckt wird.

Die Anwendung der AOF-Analyse kann einen wichtigen Beitrag bei der Beurteilung des Schadstoffpotenzials an einem Standort und für die Auswahl von geeigneten Sorptionsmaterialien leisten. So können bspw. im Zuge von Vorversuchen auch die Sorptionsleistungen einzelner Adsorber gegenüber "unbekannten Fluorverbindungen" überprüft und als zusätzliches Auswahlkriterium berücksichtigt werden.
In den Untersuchungen der Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt wurde der AOF nicht immer mit analysiert. Aus diesem Grund und aufgrund der bisher noch fehlenden Bewertungskriterien werden die AOF-Gehalte in den folgenden Darstellungen nicht berücksichtigt.

**DOC** (dissolved organic carbon)

Der DOC-Summenparameter erfasst den gesamten Anteil des im Wasser gelöst vorliegenden organischen Kohlenstoffs. Bei der Reinigung von PFC-kontaminiertem Wasser mittels Adsorber kommt es zur konkurrierenden Sorption durch natürliche Wasserinhaltstoffe und/ oder Begleitkontaminanten. Der DOC stellt dabei ein grundsätzlich konkurrierendes Sorbent dar.
Die Sorptionsneigung des DOC ist u. a. abhängig von seiner Zusammensetzung (z.B. hoch-, niedermolekulare Verbindungen, Neutralstoffe, Amphiphile). So weisen hochmolekulare Verbindungen eine geringe Sorptionsneigung auf, wenn die Sorptionsporen des eingesetzten Adsorbers kleiner als die Moleküle sind [26].

Bei Aktivkohlen wird oft eine positive Korrelation zwischen der Sorption von PFC und der Sorption von DOC beobachtet. Trotz einer offensichtlichen Korrelation im Sorptionsverhalten von PFC und DOC ist nicht eindeutig bewertbar, in welchem Ausmaß der DOC-Gehalt die PFC-Sorption eines Adsorbermaterials beeinflusst.

So wurden in Versuchen sehr hohe PFC-Sorptionsraten bzw. Beladekapazitäten bei gleichzeitig hohen DOC-Sorptionsraten gemessen. Die Sorption von PFC und DOC scheint somit nicht immer konkurrierend zu verlaufen, sondern es handelt sich um parallel verlaufende Sorptionen ohne oder mit geringer Beeinflussung des DOC-Gehaltes auf die Beladekapazität bezogen auf die PFC.

Bei den im Zuge dieses Modellvorhabens resultierenden Ergebnissen wurde ersichtlich, dass ein Aktivkohletyp mit hoher Affinität bezogen auf die DOC-Sorption dennoch sehr gute PFC-Beladekapazitäten aufweisen kann. Umgekehrt gibt es Adsorber, die gegenüber DOC eine geringere Adsorptionsaffinität aufweisen, was aber noch nicht bedeutet, dass sie für PFC überproportional gute Beladekapazitäten aufweisen müssen. Die Sorptionsvorgänge sind vielmehr abhängig von der jeweiligen Art der Aktivkohle, der DOC-Zusammensetzung sowie dem Vorhandensein weiterer Begleitstoffe im zu reinigenden Wasser.
Aufgrund der in vielen Fällen unklaren Zusammenhänge im Sorptionsverhalten bzw. der Wechselwirkung von PFC und DOC bezogen auf das zu testende Adsorptionsmaterial, wird der DOC im Folgenden als Entscheidungskriterium zur Auswahl der geeignetsten Adsorber nicht weiter in Betracht gezogen. Weitergehende Ausführungen zu den durchgeführten DOC-Bestimmungen sind aus den Berichten des TZW [20] [21] ersichtlich.

**Geringfügigkeitsschwellenwerte für PFC**

In den Einzelberichten, die dieser Zusammenstellung zu Grunde liegen, wurden für die Auswertungen der PFC-Laborbefunde zunächst die GFS-Werte des UM-Erlasses vom 17.06.2015 [15] bzw. die darin vorgegebene Methode zur Bildung des Summenquotienten berücksichtigt.

Mittlerweile wurden mit dem UM-Erlass vom 21.08.2018 [16] neue GFS-Werte sowie neue Vorgaben zur Bildung des Summenquotienten festgelegt. Diese neuen Bewertungsvorgaben wurden, soweit dies möglich war, nachträglich für die relevanten Auswertungen dieses Berichtes berücksichtigt, d. h. die auf dem alten Erlass basierenden Bewertungen der PFC-Befunde wurden aktualisiert. Falls dies in manchen Fällen nicht möglich war, wird auf die Verwendung der GFS-Werte des "alten" UM-Erlasses vom 17.06.2015 explizit hingewiesen.

## 9.2. Zusammensetzung der Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt

Schritt 1 — Spezifikation des PFC-kontaminierten Wassers

### 9.2.1. Grundwasser vom Modellstandort Herbertingen

**Chemische Analyse des Grundwassers**

In der nachfolgenden Tabelle 4 ist die chemische Zusammensetzung des Grundwassers aus Herbertingen dargestellt. Charakteristisch sind der niedrige Sauerstoffgehalt von 0,2 mg/l, der Sulfatwert von 107 mg/l, der Eisengehalt von 3 mg/l, der DOC mit 16 mg/l, abfiltrierbare Stoffe mit 16 mg/l und der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) mit 48 mg/l.
Der Untersuchungsumfang richtet sich i. d. R. nach den Erfordernissen der Anlagenbauer, um eine Grundwasserreinigungsanlage möglichst optimal auf die jeweiligen lokalen Gegebenheiten auszurichten.

Tabelle 4: Repräsentative Zusammensetzung des Grundwassers am Standort Herbertingen, 2015

| Parameter | Einheit | Messwert | Parameter | Einheit | Messwert |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | - | 7 | Magnesium | mg/l | 23,4 |
| Leitfähigkeit | µS/cm | 900 | Kalium | mg/l | 2,38 |
| Sauerstoff | mg/l | 0,2 | Ammonium | mg/l | 0,47 |
| Redox $U_H$ | mV | 90 | Barium | mg/l | 0,24 |
| Säurekap. bei 4,3 | mmol/l | 7,27 | Strontium | mg/l | 0,956 |
| Basekap. bei 8,2 | mmol/l | 1,54 | Ortho-Phosphat | mg/l | < 0,1 |
| Chlorid | mg/l | 20,4 | Phosphat ges. | mg/l | 0,03 |
| Nitrat | mg/l | < 1 | Fluorid | mg/l | 0,21 |
| Sulfat | mg/l | 107 | Silicium (SiO2) | mg/l | 7,96 |
| Nitrit | mg/l | 0,02 | AOX | mg/l | < 0,01 |
| Sulfid | mg/l | < 0,01 | abf. Stoffe | mg/l | 16 |
| Sulfit | mg/l | < 1 | abs. Stoffe | ml/l | < 0,1 |
| Mangan, ges. | mg/l | 0,26 | CSB | mg/l | 48 |
| Eisen, ges. | mg/l | 3,02 | | | |
| Eisen II | mg/l | 3,02 | LCKW | mg/l | < BG |
| DOC | mg/l | 17 | BTX | mg/l | < BG |
| Natrium | mg/l | 36,2 | PAK | mg/l | < BG |
| Calcium | mg/l | 155 | MKW | mg/l | < BG |

<BG = kleiner analytische Bestimmungsgrenze

**PFC-Konzentrationen und-Zusammensetzung**

Die Spannbreite der Konzentrationen für die Σ PFC liegt im Bereich von ca. 1-20 µg/l. Den Hauptbestandteil bilden die langkettigen Sulfonsäuren, gefolgt von den Fluortelomeren und den kurzkettigen Sulfonsäuren. Die Hauptvertreter der jeweiligen Gruppen sind PFOS mit 60 %, H4PFOS mit 16 % und PFHxS mit 10 %.

In Abbildung 3 sind die PFC-Konzentrationen im Grundwasser einer Abstrommessstelle aus einer Stichtagsbeprobung aus dem Jahr 2015 dargestellt. Die Abbildung gibt einen Überblick über die anteilige Zusammensetzung der PFC-Konzentrationen, die gegen die primäre y-Achse aufgetragen wurden. Auf der sekundären y-Achse wurde die Höhe der Quotientensumme dargestellt.
Die Quotientensumme wurde mit den PFC-Einzelverbindungen ermittelt, für die im UM-Erlass vom 21.08.2018 GFS-Werte vorliegen (s. Tabelle 2). Für die Höhe der Quotientensumme sind v.a. die Einzelparameter PFOS und PFHxS sowie untergeordnet PFOA verantwortlich.

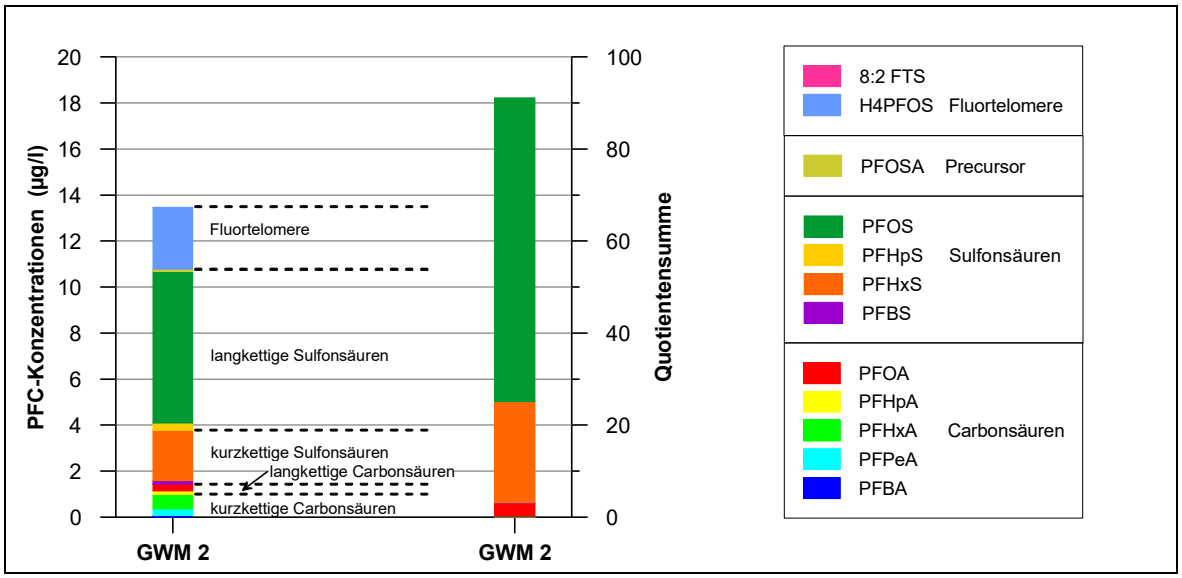


Abbildung 3: Konzentrationen, Zusammensetzung (primäre y-Achse) und Quotientensummen (sekundäre y-Achse) der PFC im Grundwasser von Herbertingen

## 9.2.2. Grundwasser und Konzentrat aus dem Landkreis Rastatt

**Zusammensetzung des Grundwassers aus dem Landkreis Rastatt**

Aus dem Raum Rastatt wurden im Rahmen des Modellvorhabens Proben aus Sinzheim, Sandweiher und Förch untersucht. Bei den Proben aus Sinzheim und Sandweiher handelt es sich um Grundwasser, bei der Probe aus Förch um ein Konzentrat nach Enthärtung und Umkehrosmose aus dem Wasserwerk.

In Tabelle 5 ist die chemische Zusammensetzung der Proben aufgeführt. Der Salzgehalt und die Organik liegen bei dem Konzentrat aus Förch deutlich höher als bei den beiden Grundwasserproben. Die Proben aus Förch und Sinzheim waren eher aerob, während die Probe aus Sandweiher deutlich höhere Gehalte an Mangan und Eisen und damit eher anaerobe Verhältnisse aufwies.

Tabelle 5: Zusammensetzung der verschiedenen Wasserproben aus Rastatt

| Parameter | Einheit | Förch | Sandweiher | Sinzheim |
|---|---|---|---|---|
| | | Konzentrat | Grundwasser | |
| elekt. Leitfähigkeit | µS/cm | 2870 | 670 | 710 |
| Säurekapazität | mmol/l | 30 | 5,0 | 5,7 |
| Basenkapazität | mmol/l | 1,7 | 0,88 | 1,1 |
| Calcium | mg/l | 582 | 103 | 125 |
| Magnesium | mg/l | 56 | 7 | 9 |
| Natrium | mg/l | 40 | 21 | 8,5 |
| Kalium | mg/l | 23 | 8,2 | 2 |
| Barium | mg/l | 0,31 | 0,12 | 0,05 |
| Strontium | mg/l | 1,39 | 0,26 | 0,37 |
| Chlorid | mg/l | 82 | 3,7 | 17 |
| Nitrat | mg/l | 96 | 22 | 43 |
| Sulfat | mg/l | 168 | 30 | 36 |
| Silicium | mg/l | 28 | 6,0 | 6,7 |
| DOC | mg/l | 3,4 | 1,3 | 1,4 |
| AOX | µg/l | 20 | 6,0 | 5,0 |
| CSB | mg/l | 5,7 | < BG | < BG |
| Eisen | mg/l | < BG | 3,47 | 0,03 |
| Mangan | mg/l | < BG | 0,31 | < BG |

Abbildung 4 gibt einen Überblick über die anteilige Zusammensetzung der PFC-Konzentrationen sowie auf der sekundären y-Achse die Höhe der Quotientensummen.
Die Quotientensummen wurden mit den PFC-Einzelverbindungen ermittelt, für die im UM-Erlass vom 21.08.2018 GFS-Werte vorliegen (s. Tabelle 2). Die Quotientensummen in den Proben aus Förch und Sandweiher werden ausschließlich von PFOA verantwortet. In der Probe aus Sinzheim treten noch untergeordnet PFNoA und PFOS in Erscheinung.

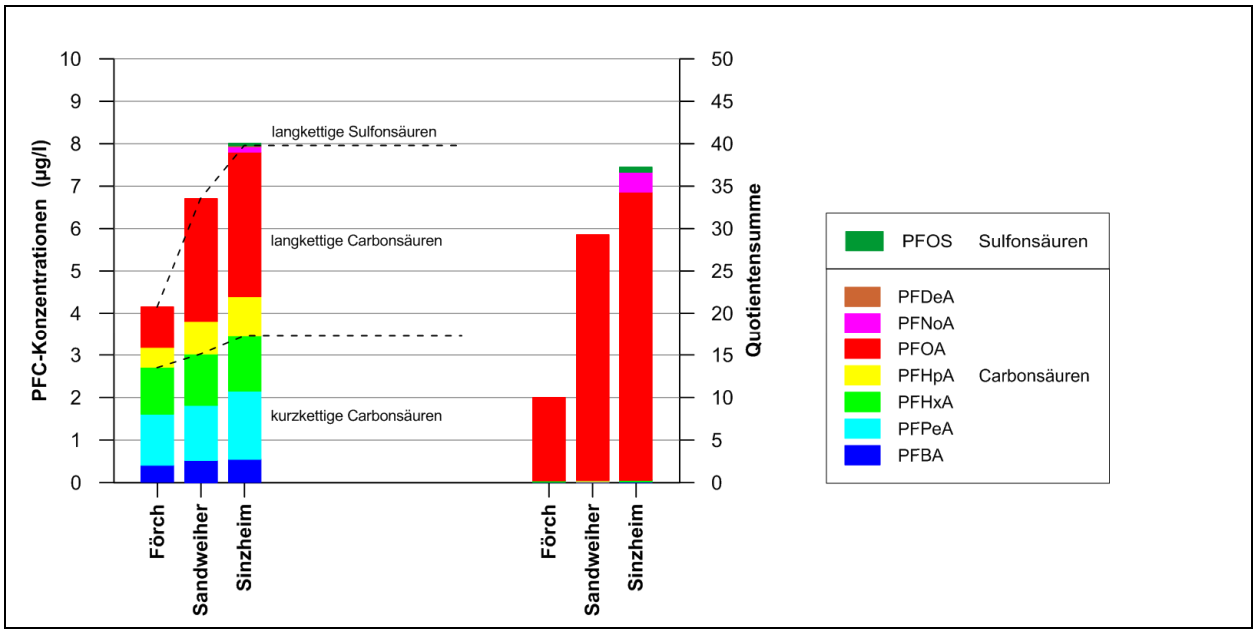


Abbildung 4: Konzentrationen, Zusammensetzung (primäre y-Achse) und Quotientensummen (sekundäre y-Achse) der PFC im Grundwasser von Rastatt

Es zeigt sich, dass die PFC-Zusammensetzung des Konzentrats bzw. der Grundwasserproben aus Rastatt von Carbonsäuren dominiert werden. Beim Grundwasser aus Herbertingen überwiegen dagegen die Sulfonsäuren. Die beiden Grundwasserproben aus Sinzheim und Sandweiher sind sich sowohl in Bezug auf die PFC-Gesamtkonzentration als auch hinsichtlich der Zusammensetzung sehr ähnlich.

In beiden Grundwasserproben dominieren Carbonsäuren, mit einem Verhältnis von kurz- zu langkettigen Carbonsäuren von 45:55 %. Die Sulfonsäure PFOS ist nur in Sinzheim in einer sehr geringen Konzentration vertreten. In dem Konzentrat aus Förch werden ausschließlich Carbonsäuren nachgewiesen. Hier überwiegen die lang- gegenüber den kurzkettigen Carbonsäuren mit einem Verhältnis von 65:35 %.

## 9.3. Vorauswahl geeigneter Adsorber

Schritt 2 — Vorselektion geeigneter Adsorber

In einer Vorauswahl wurden für die Sanierung des Grundwassers in Herbertingen die Adsorption an Aktivkohle und das Ionenaustauschverfahren als am erfolgversprechendsten angesehen.
Das Ziel der Laborversuche war es, eine Vorauswahl geeigneter Sorptionsmaterialien für weitergehende Versuche in größerem Maßstab zu treffen (z.B. Feldversuche vor Ort). Anhand von Literaturangaben und Erfahrungswerten wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Sorptionsmaterialien zunächst für die Batchversuche mit dem Wasser des Modellstandorts Herbertingen ausgewählt. Es wurden dabei ausschließlich Adsorber bzw. Ionenaustauscher verwendet, für die bereits positive Referenzen aus anderen Projekten vorlagen.

Tabelle 6: In Batchversuchen verwendete Sorptionsmaterialien

| Bezeichnung | Hersteller | Material | Referenz |
|---|---|---|---|
| GAC 830 | Cabot Norit Aktivkohle | Steinkohle | gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014) |
| ROW 0,8 Supra | Cabot Norit Aktivkohle | Diverse | LANUV, Hr. Schroers, persönliche Mitteilung, 2014 |
| HC 900 | Carbon Service & Consulting GmbH & Co KG | Steinkohle | LANUV, Hr. Schroers, persönliche Mitteilung, 2014 |
| Cyclecarb 401* | Chemviron Carbon | Hochleistungsreaktivat | gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014) |
| Filtrasorb 300<br>Nachfolgend: F 300 | Chemviron Carbon | Steinkohle | Ochoa-Herreras und Sierra-Alvarez, 2008, Appelman et al 2013 |
| PFTSorb | Cornelsen Umwelttechnologie GmbH | Steinkohle | Cornelsen, 2012 |
| Epibon A<br>8x30 | Donau Carbon GmbH & Co KG | Braunkohle | gute Leistung für langkettige PFC gemäß TZW-Expertise |
| Hydraffin CC<br>8x30 Plus | Donau Carbon GmbH & Co KG | Kokosnusskohle | gute Leistung für kurzkettige PFC gemäß TZW-Expertise |
| AquaSorb 5000<br>aktuell:<br>AQUA SK 1830 | Jacobi Carbons GmbH | Braunkohle | gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014) |
| Lewatit K 6362 * | LANXESS Deutschland GmbH | stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis | gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014) |
| K 124 | Silcarbon Aktivkohle GmbH | Kokosnussschale | gute Leistung im bayerischen Modellvorhaben (LfU, 2014) |

Die mit * markierten Materialien wurden auch in den Säulenversuchen verwendet.

## 9.4. Laborversuche: Batch- und Säulenversuche

Schritt 3

Laborversuche mit:
- Grundwasser aus Herbertingen
- Grundwasser und Konzentrat aus dem Landkreis Rastatt

Bei Sorptionsversuchen wird jeweils eine bestimmte Masse eines Feststoffes mit einem bestimmten Volumen einer Lösung unter definierten Bedingungen in Kontakt gebracht. Beim Batchversuch werden Flüssigkeit und Feststoff in einem Gefäß als Suspension geschüttelt oder gerührt, wogegen beim Säulenversuch die Flüssigkeit durch eine mit dem Feststoff gefüllte Säule perkoliert. Aus der Differenz zwischen der Stoffmenge in der Lösung vor und nach dem Kontakt mit dem Sorbens kann die sorbierte Stoffmenge berechnet werden.

In der ersten Stufe wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Materialien in Batchversuchen im Hinblick auf ihr Sorptionsvermögen untersucht. In einem zweiten Schritt wurden mit den erfolgversprechendsten Materialien der Batchversuche kleinskalige Säulenversuche durchgeführt (s. Tabelle 7).

In Tabelle 7 sind alle im Zuge des Modellvorhabens getesteten Adsorber (Aktivkohlen und Ionenaustauscher) aufgeführt, mit Darstellung in welchem jeweiligen Versuchsszenario (Batch-, Säule- oder Feldversuch) die jeweiligen Materialien getestet wurden.

Tabelle 7: Liste der Sorptionsmaterialien für die Batch- und Säulenversuche des TZW für Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt

| | | | **Herbertingen** | | | **Rastatt** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 GW-Probe | | | 3 Proben | |
| **Bezeichnung** | **Hersteller** | **Material** | **Batch** | **Säule** | **Feld** | **Batch** | **Säulen** |
| GAC 830 | Cabot Norit Aktivkohle | Steinkohle | x | | x | x | |
| ROW 0,8 Supra | Cabot Norit Aktivkohle | Diverse | x | | | | |
| HC 900 | Carbon Service | Steinkohle | x | | | | |
| Cyclecarb 401 | Chemviron Carbon | Hochleistungsreaktivat | x | x | x | x | x |
| Filtrasorb 300 | Chemviron Carbon | Steinkohle | x | | | | |
| PFTSorb | Cornelsen | Steinkohle | x | | x | x | |
| Epibon A | Donau Carbon | Braunkohle | x | x | | | |
| Hydraffin CC Plus | Donau Carbon | Kokosnusskohle | x | | | | |
| AquaSorb 5000 | Jacobi Carbons | Braunkohle | x | | | | |
| Lewatit K 6362 | LANXESS | stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis | x | x | | x | x |
| K 124 | Silcarbon | Kokosnusskohle | x | | | x | |

Im Folgenden werden die Batchversuche mit den Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt dargestellt und erläutert. Die Versuche wurden vom TZW und der Fa. Cornelsen durchgeführt.

### 9.4.1. Batchversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - TZW [20]

**Probenvorbereitung**

Das Grundwasser für die Batchvorversuche wurde am 13.01.2015 aus einer Messstelle am Modellstandort in Herbertingen entnommen. Zur Vermeidung von Ausfällungen während des Versuchs wurde das sauerstoffarme eisenhaltige Grundwasser belüftet und das ausgefällte Eisen abfiltriert. Vor und nach der Aerobisierung und Filtration wurde das Grundwasser auf PFC, AOF, DOC und Eisen gesamt analysiert und der Sauerstoffgehalt sowie der pH-Wert bestimmt. Als Blindwert wurde Leitungswasser ebenfalls belüftet, filtriert und nach jedem Behandlungsschritt auf PFC analysiert.

### Eingangsanalytik

Die Grundwasserproben, die aus einer abstromig zum Schadensfall gelegenen Grundwassermessstelle am 13.01.2015 für die Batchversuche und am 02.06.2015 für die Säulenversuche entnommen wurden, zeigten ein unterschiedliches Konzentrationsniveau mit 3,1 bzw. 10,9 µg/l Σ PFC (s. Tabelle 8).
Hauptkontaminanten, welche die derzeit für Baden-Württemberg gültigen Geringfügigkeitsschwellenwerte [16] überschreiten, waren PFOS, PFOA und PFHxS.

Tabelle 8: Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den Grundwasserproben aus GWM 2/103 vom 13.01.2015 und 02.06.2015 mit Anwendung der Additionsregel [16]

| Parameter | GFS-Wert | vorläufiger GFS-Wert | Grundwasser 13.01.2015 | | Grundwasser 02.06.2015 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Konzentration [µg/l] | Quotienten-summe | Konzentration [µg/l] | Quotienten-summe |
| PFBA | 10 | | 0,08 | 0,01 | 0,14 | 0,01 |
| PFPeA | | 3 | 0,22 | | 0,38 | |
| PFHxA | 6 | | 0,37 | 0,06 | 0,6 | 0,10 |
| PFHpA | | 0,3 | 0,075 | | 0,14 | |
| PFOA | 0,1 | | 0,089 | 0,89 | **0,4** | 4,00 |
| PFBS | 6 | | 0,11 | 0,02 | 0,21 | 0,04 |
| PFHxS | 0,1 | | **0,58** | 5,80 | **2,4** | 24,00 |
| PFOS | 0,1 | | **1,1** | 11,00 | **5,3** | 53,00 |
| H4PFOS | | 0,1 | **0,48** | | **1,3** | |
| **Summe** | **-** | | **3,1** | **17,78** | **10,9** | **81,15** |

Überschreitungen des Quotienten sowie der Quotientensumme des Bewertungsindexes 1 sind orange unterlegt.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich wird, zeigten sich bei den Befunden für die Summe der PFC, die in der Grundwasserprobe vom 13.01.2015 ermittelt wurden, deutliche Unterschiede zwischen den Untersuchungslaboren Novak, Eurofins und TZW.

Tabelle 9: Analysen der unbehandelten sowie der vorbehandelten Grundwasserproben aus Herbertingen

| Labor | Probenbeschreibung | Probe-nahme | Proben-eingang | pH | O2 | Fe ges. | DOC | AOF | Summe 10 PFC nach DIN und H4PFOS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | mg/l | mg/l | mg/l | µg/l | µg/l |
| Berghof/ Novak | unbehandelte Grund-wasserprobe | 13.01.15 | 14.01.15 | 6,9 | 0,2 | 3,0 | 17 | - | 4,1 |
| TZW | unbehandelte Grund-wasserprobe | 13.01.15 | 14.01.15 | 7,0 | 1,85 | 2,8 | 19 | 4,4 | 3,1 |
| Cornelsen/ Novak | unbehandelte Grund-wasserprobe | 13.01.15 | 14.01.15 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | **11,0** |
| Eurofins | unbehandelte Grund-wasserprobe; Mittel-wert | 13.01.15 | 14.01.15 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | **8,4** |
| TZW | **Grundwasser aerobisiert+filtriert für Batchversuche A und B** | 13.01.15 | 21.01.15 | 8,4 | 8,6 | < 0,01 | 18 | 9,7 | **9,7** |
| TZW | **Grundwasser, längere Standzeit; filtriert für Batchversuch C** | 13.01.15 | 27.02.15 | 7,5 | 7,8 | 0,51 | 19 | - | **2,7** |

n.g.: nicht gemessen

Bei den **unbehandelten Grundwasserproben**, die am 13.01.2015 nacheinander am Standort entnommen und in die Labore versandt wurden, sind die Befunde Berghof/ Novak und TZW auf einem vergleichbaren PFC-Summenkonzentrationsniveau zwischen 3,1 - 4,1 µg/l.
Die PFC-Summenkonzentrationen die bei Cornelsen/ Novak und Eurofins für dieselben Grundwasserproben ermittelt wurden, lagen dagegen mit 8,4 - 11 µg/l auf einem ca. 2,7 - 3,5-fach höherem Konzentrationsniveau.

Nach Aerobisierung und Filtration der Grundwasserprobe vom 13.01.2015 wurde am TZW ebenfalls eine Erhöhung der PFC-Konzentrationen festgestellt, die mit einer Konzentration von 9,7 µg/l um etwa den Faktor 3 höher lag, im Vergleich zum Befund der vor Aerobisierung und Filtration am TZW bestimmt wurde. Wiederholungsmessungen am TZW - vor und nach Aerobisierung - bestätigten diese Befunde.
Dass durch die Aerobisierung und die nachfolgende Filtration PFC in die Probe eingetragen wurden, konnte durch die Blindwertprobe ausgeschlossen werden. Eine Aerobisierung und Filtration von Leitungswasser führte zu keinem auffälligen PFC-Befund. Sämtliche laborchemischen Befunde für PFC lagen in der Blindprobe unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von < 0,01 µg/l.

Gegen eine Umsetzung von Precursoren durch die Aerobisierung spricht der AOF von 4,4 µg/L in der unbehandelten Probe. Dieser korreliert gut mit der Summe der gemessenen Einzelsubstanzen von 3,1 µg/L.
Ein Zusammenhang erhöhter PFC-Befunde mit der Aerobisierung des Grundwassers und der damit einhergehenden pH-Wert-Erhöhung und / oder der Eisen-Entfernung bis unter die Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/l wird vermutet.
In der Fachliteratur wird dagegen beschrieben, dass bei der Eisenentfernung aus PFC-belasteten Wasserproben eher mit einer Verringerung der PFC-Konzentrationen zu rechnen ist, da PFC an Eisenmineralen adsorbieren können (DVGW-TZW, 2014 [26]; LfU, 2014 [27]; Zhao et al. [28], 2014; Tang et al. [29], 2010; Johnson et al. [30], 2007). Deng et al. (2011) [31] und Xiao et al. (2013) [32] beschrieben des Weiteren auch die Möglichkeit, PFC mit Hilfe von aluminium- oder eisenhaltigen Flockungsmitteln aus Wasser zu entfernen.

Die Ursache für die Abweichungen konnte im Rahmen des Modellvorhabens nicht geklärt werden.

**Durchführung der Batchversuche**

Mit einer Auswahl der Sorptionsmaterialien aus Tabelle 6 wurden drei Versuchsreihen durchgeführt:

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

Die Sorptionsmaterialien (verschiedene Aktivkohlen und Ionenaustauschharze) wurden in pyrolisierten 250 ml-Steilbrustflaschen mit Glasschliffstopfen jeweils mit 200 ml PFC-kontaminiertem Grundwasser gemischt und auf einem Horizontalschüttler 20 Minuten lang (Versuchsreihe A) bzw. 2 Tage lang (Versuchsreihen B und C) bei 75 rpm geschüttelt. Bei Versuchsreihe C war die Einwaage des Sorptionsmaterials mit 0,25 g/l höher als bei den Versuchsreihen A und B mit 0,1 g/l.

Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das Grundwasser in Zentrifugengefäße abdekantiert und bei 4.000 g für 5 min abzentrifugiert. Der Überstand wurde auf PFC, DOC, Sauerstoff und den pH-Wert analysiert. Zur Kontrolle wurde das PFC-kontaminierte Grundwasser ohne Sorptionsmittel im Versuch mitgeführt.

**Ergebnisse der Batchversuche**

In der nachfolgenden Tabelle 10 werden die prozentualen Minderungen der PFC-Einzelverbindungen, der Σ PFC sowie der Quotientensumme dargestellt, die durch die einzelnen überprüften Sorptionsmaterialien bezogen auf das PFC-belastete Ausgangswasser (siehe Tabelle 8 - Wasserprobe vom 13.01.2015) erreicht werden konnten. Je höher der angegebene prozentuale Sorptionswert, desto effizienter zeigte sich das einzelne Sorptionsmaterial.

Effizientere Befunde innerhalb des Vergleichsansatzes der getesteten Sorptionsmaterialien werden mit Grünfärbungen in der Tabelle angegeben, weniger effiziente Befunde mit Rotfärbungen. Dazwischen liegen gelb- bis orangefarbene Abstufungen, je nach Höhe der prozentualen Sorptionsleistung.

Diese Farbgebung soll visuell verdeutlichen, welches Sorptionsmaterial innerhalb der nachfolgend dargestellten Versuchsansätze B und C die höchste bzw. geringste Sorptionsleistung aufwies und die dazwischenliegenden Abstufungen. Bei den im weiteren Verlauf des Berichts dargestellten Tabellen mit Farbabstufungen wurde die Ergebnisse nach dem gleichen Prinzip klassifiziert.

Tabelle 10: Versuchsreihe B/ Versuchsreihe C: Sorption der PFC-Einzelverbindungen, der Σ PFC und der prozentualen Minderung der Quotientensummen QS in Prozent gegenüber dem PFC-kontaminiertem Grundwasser ohne Sorptionsmaterial aus den Batchversuchen

| | PFBA | PFPA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFBS | PFHxS | PFOS | H4PFOS | | Σ PFC | QS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Versuchszeit** | **Versuchsreihe B – 2 Tage** | | | | | | | | | | | |
| **Einwaage Adsorber** | **0,1 g/l** | | | | | | | | | | | |
| **Σ PFC** | **9,7 µg/l** | | | | | | | | | | | |
| AquaSorb 5000 | 10 | 24 | 27 | 23 | 25 | 28 | 24 | 19 | 23 | | 22 | 21 |
| ROW 0,8 Supra | 10 | 19 | 13 | 9 | 19 | 16 | 14 | 17 | 8 | | 14 | 16 |
| Hydraffin CC Plus | 5 | 12 | 9 | 5 | 19 | 13 | 10 | 22 | 0 | | 13 | 18 |
| HC 900 | 5 | 19 | 10 | 0 | 19 | 16 | 10 | 17 | 8 | | 13 | 14 |
| Filtrasorb 300 | 0 | 12 | 13 | 9 | 25 | 19 | 14 | 22 | 8 | | 16 | 20 |
| PFTSorb | 10 | 19 | 16 | 14 | 25 | 16 | 14 | 17 | 8 | | 15 | 16 |
| Epibon A | 10 | 27 | 23 | 18 | 22 | 28 | 24 | 17 | 23 | | 21 | 19 |
| Cyclecarb 401 | 10 | 24 | 21 | 14 | 25 | 22 | 19 | 31 | 15 | | 23 | 26 |
| GAC 830 | 5 | 17 | 18 | 5 | 19 | 16 | 14 | 28 | 15 | | 20 | 23 |
| K124 | 5 | 10 | 9 | 5 | 16 | 13 | 10 | 19 | 0 | | 12 | 16 |
| | | | | | | | | | | | | |
| **Versuchszeit** | **Versuchsreihe C – 2 Tage** | | | | | | | | | | | |
| **Einwaage Adsorber** | **0,25 g/l** | | | | | | | | | | | |
| **Σ PFC** | **2,7 µg/l** | | | | | | | | | | | |
| PFTSorb | 15 | 23 | 19 | 20 | 10 | 23 | 18 | 4 | 13 | | 14 | 10 |
| Epibon A | 24 | 36 | 31 | 32 | 27 | 33 | 29 | 3 | 24 | | 22 | 15 |
| Cyclecarb 401 | 25 | 41 | 33 | 41 | 32 | 36 | 32 | 22 | 33 | | 31 | 27 |
| GAC 830 | 14 | 27 | 22 | 20 | 11 | 21 | 14 | 8 | 9 | | 14 | 11 |
| K124 | 26 | 32 | 22 | 30 | 26 | 31 | 25 | 19 | 22 | | 24 | 22 |
| Lewatit K 6362 | 30 | 50 | 44 | 54 | 52 | 58 | 52 | 29 | 39 | | 42 | 40 |

Die PFC-Einzelsubstanzen, die Σ PFC und die Quotientensummen QS wurden in Versuchsreihe B und C jeweils getrennt voneinander bewertet.

Tabelle 11: Mittlere prozentuale Sorptionsraten der fünf in beiden Versuchen getesteten Aktivkohlen bei 0,1 g/l Einwaage sowie 0,25 g/l Einwaage im Vergleich zu den Sorptionsraten des Ionenaustauschers Lewatit K6362

| | **Versuchsreihe B 0,1 g/l Einwaage 2 Tage Versuchsdauer** | | **Versuchsreihe C 0,25 g/l Einwaage 2 Tage Versuchsdauer** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Sorptionsraten [%] **Aktivkohlen** | | Sorptionsraten [%] **Aktivkohlen** | | Sorptionsraten [%] **Ionenaustauscher Lewatit K 6362** |
| | Mittel | Spannbreite | Mittel | Spannbreite | |
| Σ Carbonsäuren C4-C6 | 15 | 5-27 | 26 | 14-41 | 41 |
| Σ Carbonsäuren C7-C8 | 16 | 5-25 | 25 | 10-41 | 53 |
| Σ Sulfonsäuren C4-C6 | 17 | 10-28 | 26 | 14-36 | 55 |
| Σ Sulfonsäuren C7-C8 (PFOS) | 22 | 17-31 | 11 | 3-22 | 29 |
| Fluortelomere (H4PFOS) | 12 | 0-23 | 20 | 9-33 | 39 |
| **Mittelwert Sorptionsrate** | **17** | **12-22** | **22** | **11-26** | **44** |

Gruppierung nach Carbon-und Sulfonsäuren und nach der Anzahl der C-Atome (kurzkettig/ langkettig)

In der nachfolgenden Abbildung 5 wird graphisch dargestellt, welche Sorptionsraten, bezogen auf die Σ PFC, die getesteten Sorptionsmaterialien bei einer Einwaage von 0,1 g/l (Versuchsreihe B in hellgrün) bzw. 0,25 g/l (Versuchsreihe C in dunkelgrün - nicht für alle Adsorber durchgeführt) und einer jeweiligen Versuchsdauer von 2 Tagen ermittelt wurden.

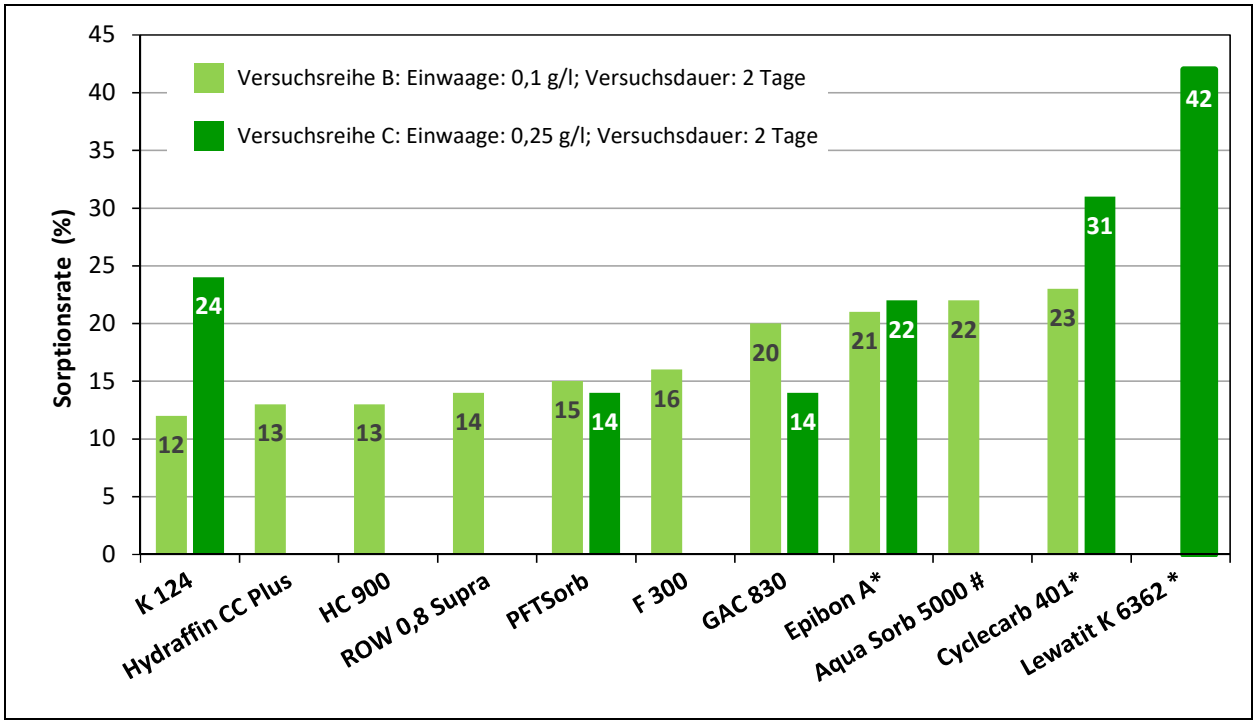


Abbildung 5: Sorptionsraten der Batchversuche - graduierte Darstellung der getesteten Adsorber
# Aqua Sorb 5000 war nach dem 1. Versuch nicht mehr am Markt erhältlich

**Sorption von PFC**

Versuch A Nach einer Versuchs - bzw. Kontaktzeit von 20 min. konnte keine Sorption der PFC an die getesteten Sorptionsmaterialien festgestellt werden. Auf eine Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet.

Versuch B Bei einer Einwaage von 0,1 g/l Sorptionsmaterial und einer Versuchsdauer von 2 Tagen lagen die Sorptionsraten für die Σ PFC zwischen 12 % und 23 %.

Versuch C Nach Erhöhung der Einwaage auf 0,25 g/l bei gleicher Versuchsdauer lagen die Sorptionsraten für die Aktivkohlen zwischen 14 % und 31 %. Bei zwei der fünf getesteten Aktivkohlen blieben die Sorptionsraten trotz 2,5-facher Erhöhung der Einwaagemengen in etwa gleich (PFTSorb, Epibon A). Bei zwei weiteren nahm die Sorption prozentual zu (Cyclecarb 401, K124). Bei einer Aktivkohle nahmen die Werte ab (GAC 830) (s. Abbildung 5).
In der Versuchsreihe C wurde zusätzlich der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 getestet. Er lieferte mit 42% die höchsten Sorptionsraten.

**Aktivkohle mit der höchsten Sorptionsrate**

Von den getesteten fünf Aktivkohlen schnitt Cyclecarb 401 bei beiden getesteten Einwaagemengen sowohl in Bezug auf die Σ PFC als auch in Bezug auf die Sorption der meisten PFC-Einzelverbindungen am besten ab. Die Aktivkohle Epibon A hatte nur unwesentlich geringere Sorptionsraten.

**Vergleich der Sorption von Aktivkohlen zum Ionenaustauscher**

Im Vergleich zu allen fünf Kohlesorten adsorbierte der Ionenaustauscher Lewatit die in der Grundwasserprobe enthaltenen PFC sowohl in Bezug auf die Σ PFC als auch in Bezug auf die Sorption der PFC-Einzelverbindungen am besten.

**Vergleich der Sorptionswerte bei unterschiedlichen Einwaagemengen**

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Sorptionsraten von PFC an verschiedenen Adsorbern ist der Zusammenhang zwischen Einwaagemenge des individuellen Sorbens und der prozentualen Erhöhung der Sorption nicht eindeutig ausgeprägt.
Durch die Erhöhung der Einwaage des Sorptionsmittels ergab sich nicht für alle getesteten Materialien und PFC-Einzelsubstanzen eine eindeutige Tendenz zu einer Steigerung der Sorptionsraten.
Aus Tabelle 11 wird ersichtlich, dass die Sorptionswerte der einzelnen PFC-Gruppierungen von Versuchsreihe B zu C, also mit zunehmender Einwaage, um ca. 50 % zunehmen, mit Ausnahme des PFOS: Hier nimmt die Sorption mit zunehmender Einwaage um ca. 50 % ab. Zudem ist die Spannbreite der Sorptionswerte für die einzelnen PFC-Gruppierungen mit ca. 20-30 % sehr hoch.

**Fazit**

Durch die Batchversuche lässt sich aus den insgesamt 10 untersuchten Adsorbern in einer ersten Näherung identifizieren, welche Adsorber die besten Sorptionseigenschaften für die PFC in den untersuchten Grundwasserproben aufweisen. Die nach diesen Auswertungen geeignetsten Adsorber wurden auch in den nachfolgenden Säulenversuchen eingesetzt und überprüft.

## 9.4.2. Batchversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - Fa. Cornelsen [23]

In einem weiteren Versuchsansatz wurde die Vorbehandlung des PFC-belasteten Grundwassers mit dem Flüssigwirkstoff PerfluorAd, einer Entwicklung des Fraunhofer-Instituts UMSICHT im Verbund mit der Fa. Cornelsen, getestet.

**Versuchsanordnung**

Für die Versuche in einem Rührgerät wurden jeweils 800 ml Probenvolumen eingesetzt. Die Zeit zwischen der Zuführung des Wirkstoffes PerfluorAd mittels einer Dosierpumpe und Beendigung des Versuchs (Reaktionszeit) betrug durchgängig 0,5 Std.
Bei PerfluorAd handelt es sich um einen Flüssigwirkstoff. Es ist eine biologisch abbaubare Esterverbindung auf Basis einer pflanzlichen Ölsäure. Durch die Wechselwirkung zwischen den PFC- und den PerfluorAd-Molekülen (Fällungsreaktion) kommt es zur Bildung von Addukten, aus denen sich größere Flockenaggregate bilden. Diese können durch eine Fest-Flüssig-Separation abgetrennt werden.
Die Flockenbildung kann dabei durch Zugabe von Metall-Lösungen oder Flockungsmitteln verbessert werden. In den Versuchen der Fa. Cornelsen wurden der Einsatz von Eisenchlorid, die beiden Pulveraktivkohlen PFTsorb powder und Aquasorb 5000 P sowie der Flüssigwirkstoff PerfluorAd getestet. Im Folgenden werden nur die Versuche mit den wirksamsten Kombinationen dargestellt.

**Ergebnisse der Batchversuche**

**Eisenchlorid**

Durch die Zugabe von Eisen können PFC gebunden werden. Die Zugabe von Fe-III-Chlorid bewirkte im Batchversuch eine Konzentrationsminderung von langkettigen Sulfonsäuren im Bereich von ca. 20-40 %.
Aufgrund von Problemen in der PFC-Analytik, eventuell hervorgerufen durch das Fe-III-Chlorid selbst und widersprüchlichen Konzentrationswerten, wird hier nicht weiter auf diese Methode der Vorbehandlung von PFC-kontaminiertem Wasser eingegangen, da eine klare Bewertung der Befunde nicht möglich war.

**Pulveraktivkohle PFT sorb powder und Flüssigwirkstoff PerfluorAd**

Die resultierenden Sorptionsraten durch den Einsatz der Aktivkohle PFT sorb powder sowie zwei Typen des PerfluorAd, sind in den Abbildungen 6-8 und in Tabelle 12 dargestellt. Dabei wird stets die Sorptionsrate gegen die jeweils eingesetzte Wirkstoffmenge aufgetragen. Die Aktivkohle Aquasorb 5000 P wies sehr geringe Sorptionsraten auf. Eine Auswertung der Ergebnisse wurde für nicht sinnvoll erachtet. Auf eine Ergebnisdarstellung wurde nachfolgend verzichtet.

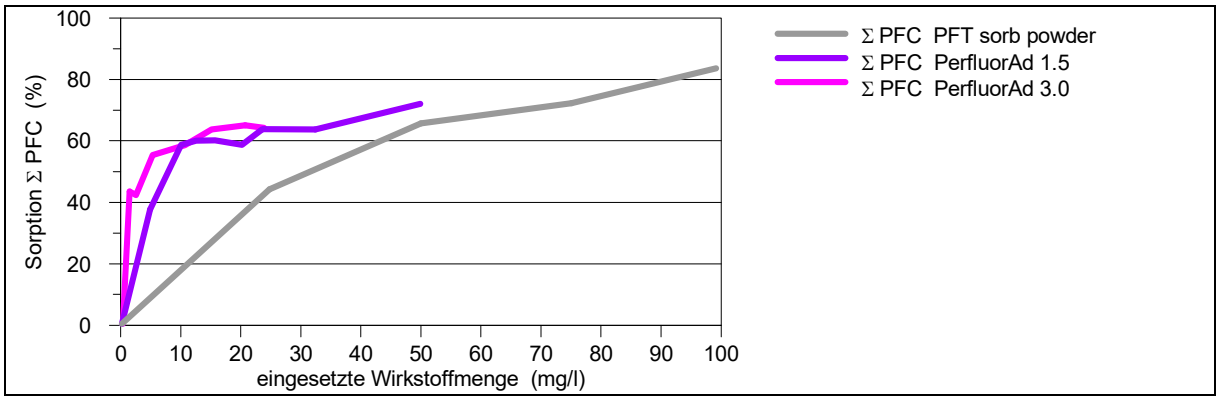


Abbildung 6: Sorptionsraten für die Σ PFC beim Einsatz unterschiedlicher Wirkstoffe

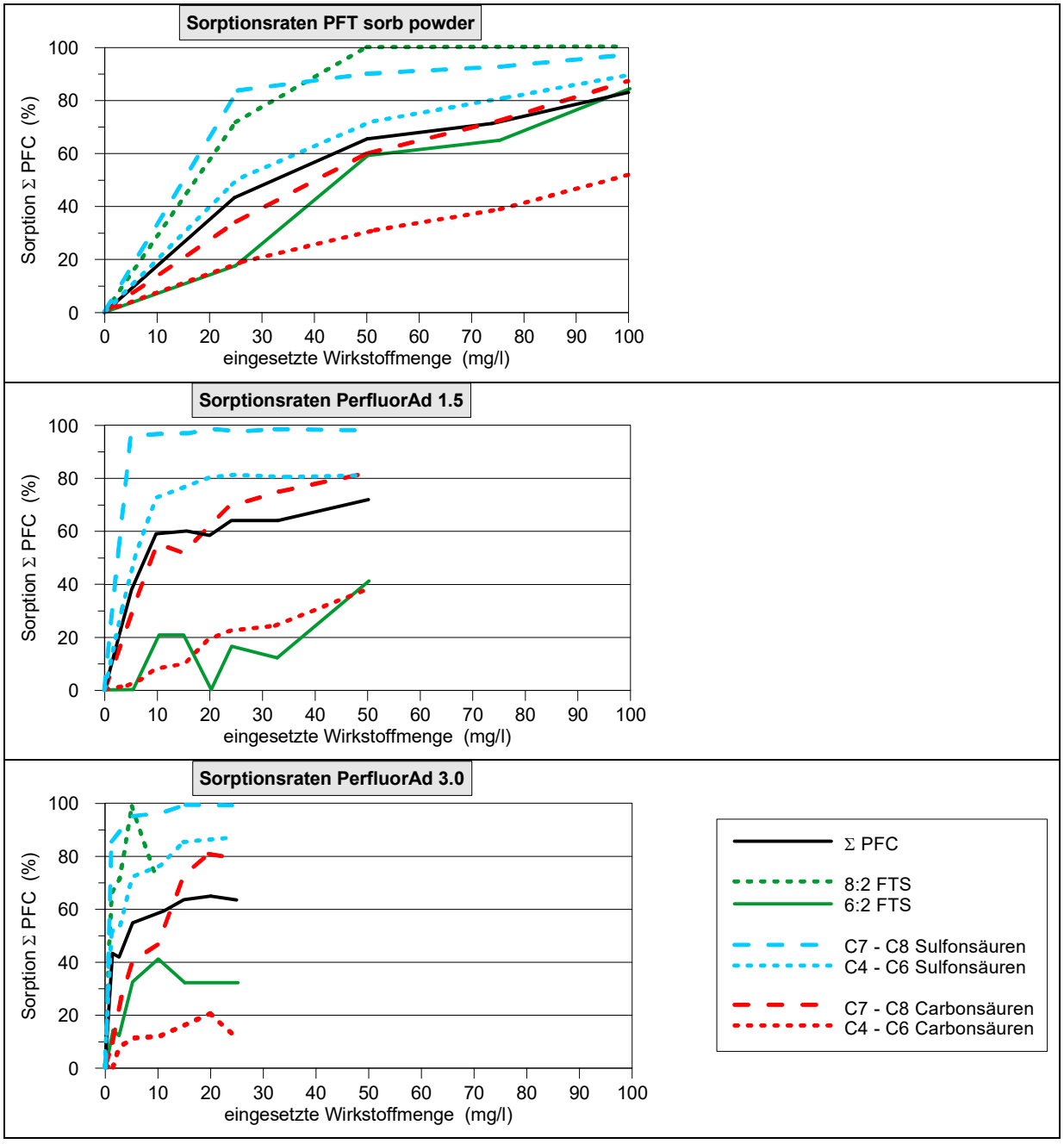


Abbildung 7: Sorptionsraten beim Einsatz von PFT sorb powder, PerfluorAd 1.5 D und PerfluorAd 3.0

Die PFC-Hauptbestandteile im Grundwasser von Herbertingen sind, wie in Kapitel 9.2.1 beschrieben, PFOS, H4PFOS, PFHxS und PFHxA. Die Sorptions- und Eliminierungsraten für diese Verbindungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Der Vergleich der drei Sorptionsmaterialien zeigt:

1. Bei einer Zugabe von relativ geringen Wirkstoffmengen von 5 mg/l und 25 mg/l liegt die Reinigungsleistung der beiden PerfluorAd-Typen deutlich über derjenigen der Aktivkohle. Bei einer Wirkstoffmenge von 5 mg/l zeigt dabei PerfluorAd 3.0 gegenüber PerfluorAd 1.5 D für die Σ PFC die höheren Eliminierungsraten, speziell für die Carbonsäuren und das Fluortelomer H4PFOS.

2. Erst bei Verdoppelung der Wirkstoffmenge des PFT sorb powders auf 50 mg/l treten in etwa gleich hohe Reinigungsleistungen auf, wie bei den getesteten PerfluorAd-Typen.

3. Es zeigt sich weiterhin, dass beide Wirkstoffe bevorzugt die Sulfonsäuren (v.a. PFOS) adsorbieren.

Tabelle 12 Sorptionsraten der PFC-Hauptbestandteile in Abhängigkeit von der Wirkstoffmenge und Wirkstoffart

| Wirkstoff-menge | PFC-Einzel-verbindung | PFT sorb powder | PerfluorAd 1.5 D | PerfluorAd 3.0 |
|---|---|---|---|---|
| mg/l | | % | % | % |
| 5 | PFHxA | 7 | 0 | 12 |
| | PFHxS | 7 | 50 | 75 |
| | PFOS | 10 | 96 | 96 |
| | H4PFOS | 4 | 0 | 30 |
| | **Σ PFC** | 8 | 38 | 55 |
| | | | | |
| 25 | PFHxA | 20 | 12 | 22 |
| | PFHxS | 30 | 82 | 85 |
| | PFOS | 84 | 98 | 100 |
| | H4PFOS | 18 | 15 | 33 |
| | **Σ PFC** | 44 | 55 | 62 |
| | | | | |
| 50 | PFHxA | 38 | 28 | |
| | PFHxS | 75 | 82 | |
| | PFOS | 90 | 98 | |
| | H4PFOS | 60 | 42 | |
| | **Σ PFC** | 65 | 70 | |

Farbgestaltung: rot = geringe Sorptionsraten, grün = hohe Sorptionsraten; die Farbgebung bezieht sich auf die Sorptionsraten aller drei Wirkstoffmengen

**Quotientensumme**

Zieht man die Reduzierung der Quotientensumme als Maßstab für die Effizienz der getesteten Wirkstoffe heran, kann die PFC-Belastung des Grundwassers aus Herbertingen durch die eingesetzten Wirkstoffe um mehr als 90 % reduziert werden (s. Abbildung 8 ). Die Quotientensumme des unbehandelten Grundwassers wird dabei mit einem Wert von 58,3 als 100% angesetzt.

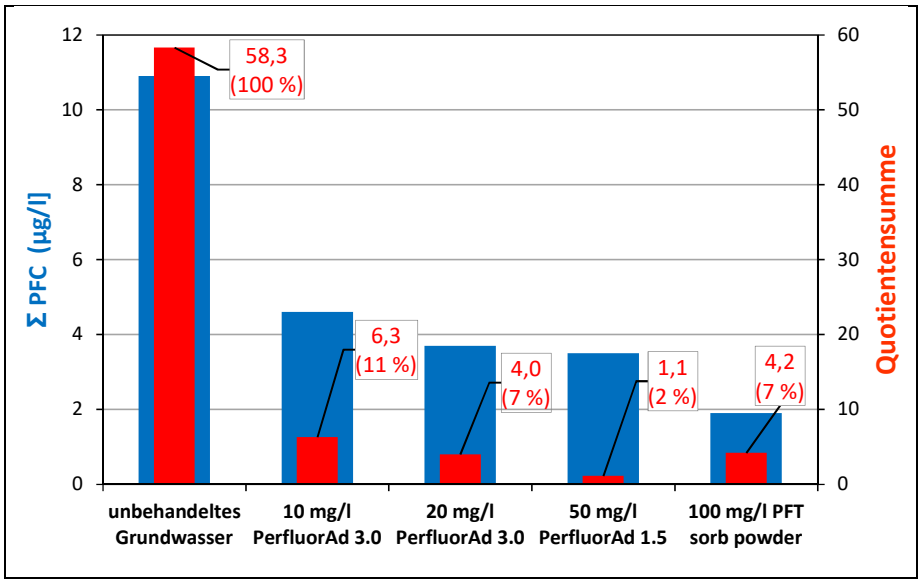


Abbildung 8: Σ PFC-Konzentrationen und Quotientensummen von Wasserproben vor und nach Behandlung mit PerfluorAd und PFTsorb powder - blaue Balken: Konzentrationen für die Σ PFC; rote Balken: Quotientensumme (gemäß UM Erlass [16])

**Fazit**

→ Die Batchversuche der Fa. Cornelsen liefern den Nachweis einer grundsätzlichen Eignung der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe zur Reduzierung der PFC-Belastung im Grundwasser, bei bereits relativ geringen eingesetzten Wirkstoffmengen.

→ Bei den eingesetzten Wirkstoffen bzw. der getesteten Aktivkohle konnte die bereits bekannte Abfolge der Adsorption/ Elimiminierung von PFC-Verbindungen bestätigt werden: Die kurzkettigen PFC adsorbieren schlechter als die langkettigen; die Carbonsäuren schlechter als die Sulfonsäuren. Dies gilt auch für die Fluortelomere: mit zunehmender Kettenlänge steigt die Sorptionsrate.

→ Die gute Sorption von Fluortelomeren, die für die Kohle PFT sorb powder festgestellt wurde, konnte PerfluorAd nicht leisten, selbst bei Erhöhung der Wirkstoffmenge an PerfluorAd.

→ Die Sorptionsraten nahmen grundsätzlich mit Erhöhung der eingesetzten Wirkstoffmenge zu. Bei der getesteten Aktivkohle PFT sorb powder konnten mit Ausnahme der kurzkettigen Carbonsäuren sehr gute Sorptionsraten erzielt werden, allerdings unter Einsatz eines Mehrfachen der Wirkstoffmenge im Vergleich zu PerfluorAd.

→ Bei den getesteten PerfluorAd-Typen war bereits bei ca. 10 mg/l Wirkstoffmenge annähernd die maximale Sorptionsrate ggü. der Σ PFC erreicht. Eine weitere Erhöhung der Wirkstoffmenge an PerfluorAd führte nur noch zu einer unwesentlich höheren Sorptionsrate. Die maximale Sorption für die Σ PFC betrug bei der Aktivkohle PFT sorb powder etwa 80 %, beim PerfuorAd ca. 70 % (siehe Abbildung 6).

→ Abgesehen von Fluortelomeren und kurzkettigen Carbonsäuren kann durch den Einsatz von PerfluorAd die PFC-Belastung deutlich verringert werden. Allerdings ist die Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers zu beachten, bzw. der Einsatz von PerfluorAd daraufhin abzustimmen. Aus den Ergebnissen der Laborversuche kann abgeleitet werden, dass die Verwendung von PerfluorAd in einer Kombination mit einer nachgeschalteten Endreinigung zu einer Verbesserung der Sanierungsleistung beitragen kann.

## 9.4.3. Batchversuche mit Wasserproben aus Rastatt – TZW Karlsruhe [21]

### Beschreibung und Darstellung der Laborversuche

Die Versuche mit einem Konzentrat aus einer Wasseraufbereitung (Förch) und zwei verschiedenen Grundwassertypen (Sandweiher und Sinzheim) aus dem PFC-Kontaminationsumfeld Rastatt wurden im TZW Karlsruhe zweistufig angelegt. Zunächst wurden die drei Wasserproben mit unterschiedlicher PFC-Belastungscharakteristik im Batchversuch mit insgesamt fünf verschiedenen Adsorbermaterialien getestet. Die ΣPFC sowie die Quotientensumme sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Σ PFC-Gehalte und Quotientensummen der Proben aus Rastatt

| | Σ PFC | Quotientensumme |
|---|---|---|
| Einheit | µg/l | - |
| **Förch** | 4,9 | 11 |
| **Sandweiher** | 7,8 | 31 |
| **Sinzheim** | 8,8 | 42 |

Die Auswahl der Adsorber orientierte sich dabei an den Ergebnissen der Batchversuche, die mit dem Grundwasser vom Modellstandort Herbertingen durchgeführt wurden (siehe Kapitel 9.4.1).

### Versuchsdurchführung

Es wurden jeweils 100 mg Trockengewicht (0,5 g/l) der ausgewählten Adsorber eingesetzt. Diese wurden in pyrolisierten 250 ml-Steilbrustflaschen mit Glasschliffstopfen mit 200 ml Grundwasser gemischt und auf einem Horizontal-Schüttler 2 Tage lang bei 75 rpm geschüttelt.
Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die wässrige Lösung in Zentrifugengefäße abdekantiert und bei 4.000 g für 5 min abzentrifugiert. Der Überstand wurde auf PFC, DOC, Sauerstoff und pH-Wert analysiert. Zur Kontrolle wurden die drei Originalproben ohne Sorptionsmittel analysiert.

### Sorption von PFC im Batchversuch (Abbildung 9)

Die Ergebnisse der Batchversuche sind in Abbildung 9 sowie Tabelle 14 aufgeführt.

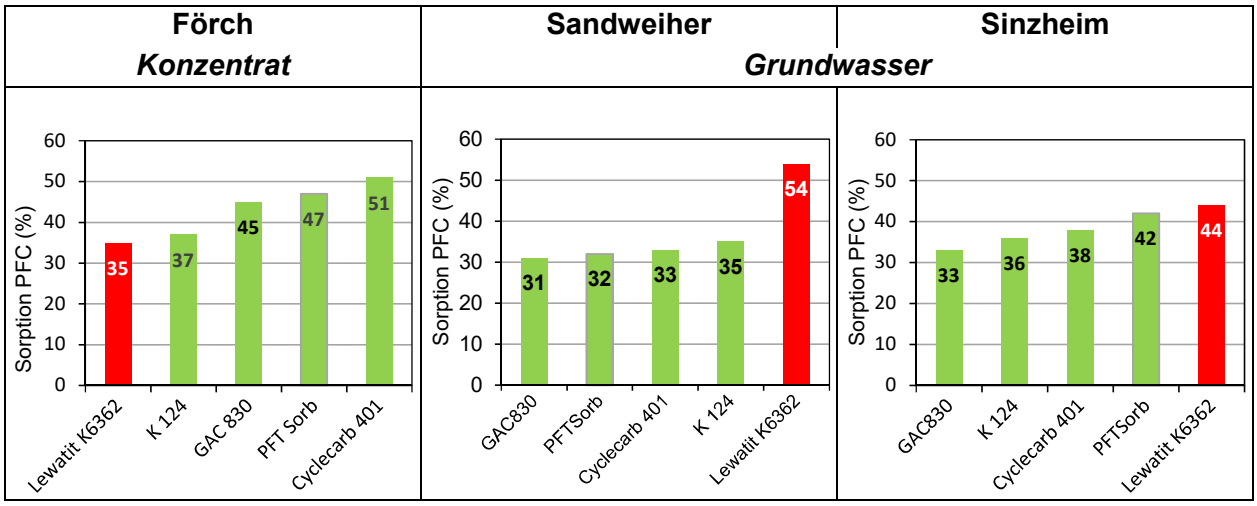


Abbildung 9: Σ PFC-Sorption der fünf Sorptionsmaterialien in den drei Wasserproben im Batchversuch

Beim Konzentrat aus Förch lag für die Aktivkohlen eine erkennbare Graduierung der Effizienz in der Sorptionsrate zwischen 37 – 51 % vor. Hier schnitt der Ionenaustauscher Lewatit K6362 mit 35% Sorptionsrate am Schlechtesten ab. Die Aktivkohle Cyclecarb wies für das Konzentrat mit 51% die höchste Sorptionsrate auf.

Im Grundwasser aus Sandweiher lagen für die vier getesteten Aktivkohlen die Sorptionen in einem Bereich zwischen 31-35 %. Hier gibt es keine klar zu favorisierende Aktivkohle.

Beim Grundwasser aus Sinzheim lag für die Sorptionsrate eine deutlichere Graduierung der Effizienz zwischen den getesteten Adsorbern vor. Die Sorptionsraten der vier Kohlen lagen hier zwischen 33 – 42 %. Als Kohle mit der höchsten Sorptionsrate ist PFTSorb zu werten.
Für beide Grundwasserproben wies der Ionenaustauscher Lewatit K6362 mit 54 % (Sandweiher) bzw. 44 % (Sinzheim) jeweils höhere Sorptionsraten auf, als alle getesteten Aktivkohlen (siehe Abbildung 9). Wenn bei den Auswertungen die Quotientensumme als Maßstab zu Grunde gelegt wird, resultieren qualitativ dieselben Befunde.

Tabelle 14: Sorptionsrate der PFC-Einzelverbindungen und der Σ PFC sowie die prozentuale Minderung der Quotientensummen QS in Prozent gegenüber der Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial aus den Batchversuchen für Carbonsäuren bis zu 8 C-Atomen

| | PFBA | PFPA | PFHxA | PFHpA | PFOA | Σ PFC | QS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Versuchszeit** | **2 Tage** | | | | | | |
| **Einwaage** | **0,5 g/l** | | | | | | |
| **Förch** | | | | | | | |
| PFT Sorb | 36 | 49 | 48 | 43 | 48 | 47 | 48 |
| Cyclecarb 401 | 41 | 53 | 55 | 51 | 50 | 51 | 50 |
| GAC 830 | 36 | 47 | 44 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| K 124 | 31 | 41 | 35 | 36 | 33 | 37 | 33 |
| Lewatit K 6362 | 21 | 31 | 38 | 43 | 41 | 35 | 41 |
| | | | | | | | |
| **Sandweiher** | | | | | | | |
| PFT Sorb | 34 | 39 | 21 | 35 | 32 | 32 | 32 |
| Cyclecarb 401 | 38 | 39 | 29 | 40 | 29 | 33 | 29 |
| GAC 830 | 33 | 33 | 29 | 33 | 29 | 31 | 29 |
| K 124 | 33 | 39 | 30 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| Lewatit K 6362 | 44 | 52 | 53 | 60 | 55 | 54 | 55 |
| | | | | | | | |
| **Sinzheim** | | | | | | | |
| PFT Sorb | 33 | 42 | 38 | 46 | 42 | 42 | 43 |
| Cyclecarb 401 | 31 | 42 | 37 | 42 | 34 | 38 | 36 |
| GAC 830 | 27 | 37 | 33 | 30 | 32 | 33 | 33 |
| K 124 | 29 | 37 | 30 | 43 | 37 | 36 | 37 |
| Lewatit K 6362 | 33 | 42 | 49 | 52 | 45 | 44 | 43 |

Farbgestaltung: grün = hohe Sorption; rot = geringe Sorption; die PFC-Einzelsubstanzen, die Σ PFC und die Quotientensummen QS wurden in Versuchsreihe B und C jeweils getrennt voneinander bewertet

Kurz- und langkettige Carbonsäuren sind in allen drei Wasserproben aus Rastatt vertreten, während kurz- und langkettige Sulfonsäuren nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar sind. Aus diesem Grund werden in Tabelle 14 und Tabelle 15 nur die Carbonsäuren mit einer Kettenlänge bis 8 C-Atome berücksichtigt.

Tabelle 15: Mittlere prozentuale Sorptionsraten der fünf in beiden Versuchen getesteten Aktivkohlen, bezogen auf die lang- und kurzkettigen Carbonsäuren

| | Förch | | | Sandweiher | | | Sinzheim | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sorptionsraten [%] | | | Sorptionsraten [%] | | | Sorptionsraten [%] | | |
| | **Aktivkohlen** | | **Ionen-A.** | **Aktivkohlen** | | **Ionen-A.** | **Aktivkohlen** | | **Ionen-A.** |
| | Mittelwert | Spannbreite | **Lewatit** | Mittelwert | Spannbreite | **Lewatit** | Mittelwert | Spannbreite | **Lewatit** |
| Σ Carbonsäuren C4-C6 | 43 | 31-55 | 30 | 33 | 21-39 | 50 | 35 | 27-38 | 42 |
| Σ Carbonsäuren C7-C8 | 44 | 36-51 | 42 | 33 | 29-40 | 57 | 38 | 30-46 | 48 |
| **Mittelwert** | **43** | **31-55** | **36** | **33** | **21-40** | **53** | **36** | **27-46** | **45** |

Gruppierung nach der Anzahl der C-Atome (kurzkettig/ langkettig)

### Sorption von PFC-Einzelverbindungen

Die getesteten Aktivkohlen sorbieren die Carbonsäuren aus dem Wasserkonzentrat von Förch besser als bei den beiden Grundwassertypen aus Rastatt. Kurz- und langkettige weisen in allen drei Wasserproben in etwa die gleichen Werte auf (s. Tabelle 14).

**Vergleich der Sorptionsraten von Aktivkohle zum Ionenaustauscher**

Der Ionenaustauscher wies im Konzentrat von Förch die schlechtesten Sorptionsraten und in den beiden Grundwasserproben aus Sandweiher und Sinzheim die höchsten Sorptionsraten auf.

**Fazit**

Obwohl die beiden Grundwasserproben einen ähnlichen Chemismus aufweisen, lässt sich für das Wasser aus Sandweiher keine klar zu favorisierende Aktivkohle auswerten. Für das Grundwasser aus Sinzheim lässt sich dagegen eine Graduierung zwischen den Sorptionsleistungen der Aktivkohlen erkennen. Die Aktivkohle PFTSorb weist für dieses Wasser den höchsten Wirkungsgrad auf.
Für das Konzentrat des Wasserwerks Förch kann ebenfalls eine Graduierung zwischen den Sorptionsleistungen festgestellt werden. Der Ionenaustauscher Lewatit schneidet, anders als bei den beiden Grundwasserproben, am schlechtesten ab.

**Die Ergebnisse für das Konzentrat aus Förch und das Grundwasser aus Sinzheim machen deutlich, dass über Batchversuche die geeignetsten Adsorber für unterschiedliche PFC-Kontaminationstypen identifiziert werden können.**

## 9.4.4. Batchversuche mit Wasserproben aus Rastatt - Fa. Cornelsen [24]

Die Aufgabenstellung und Versuchsdurchführung mit Wasserproben aus Rastatt war die Gleiche wie bei den Versuchen mit Grundwasser aus Herbertingen (s. Kapitel 9.4.2). Getestet wurde der Einsatz des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd in zwei Variationen: PerfluorAd 1.5 D und PerfluorAd 3.0.

**Ergebnisse der Batchversuche**

Mit Ausnahme des Grundwassers aus Sinzheim war die PFC-Kontamination der Wasserproben für die Batchversuche v.a. durch Carbonsäuren dominiert. Der Anteil der Sulfonsäuren in Sinzheim war sehr gering und wurde deshalb in den Berechnungen der Sorption nicht berücksichtigt.

Die Sorption erfolgte in Abhängigkeit der eingesetzten Wirkstoffmenge. Das Optimum lag bei den Grundwasserproben bei ca. 10 mg/l Wirkstoffmenge und damit etwas niedriger als beim Konzentrat, das bei einer Zugabe von 15 mg/l am Versuchsende immer noch ansteigende Sorptionsraten aufwies.
Im Vergleich der beiden Wirkstoffe erzielte PerfluorAd 3.0 die etwas besseren Sorptionsraten als PerfluorAd 1.5 D. Die bei optimaler Zugabemenge des Wirkstoffs erzielten Sorptionsraten für die Σ PFC lagen in den Grundwasserproben bei ca. 60 % und im Konzentrat bei 45 %. Die langkettigen Carbonsäuren adsorbierten besser als die kurzkettigen. Die langkettigen Carbonsäuren zeigten Sorptionsraten von ca. 80 %. Die Sorptionsraten der kurzkettigen Carbonsäuren betrugen 20 % bis 30 %.

Vergleicht man die Quotientensumme im Originalwasser mit der Quotientensumme beim jeweils höchsten erzielten Eliminierungsgrad für PerfluorAd 3.0, betrugen die Reduzierungen bei den Grundwasserproben bei den langkettigen Carbonsäuren ca. 85 %. Im Konzentrat lag die Reduzierung der Quotientensumme bei 90 % (siehe Tabelle 16, Tabelle 17 und Abbildung 10).
Bei den kurzkettigen PFC lagen sie für die beiden Grundwasserproben bei ca. 30 % und beim Konzentrat war keine nennenswerte Reduzierung der kurzkettigen PFC erkennbar.

Die Batchversuche lieferten den Nachweis einer grundsätzlichen Eignung der PerfluorAd-Flüssigwirkstoffe zur Reduzierung der PFC-Belastung im Grundwasser. Zur vollständigen Eliminierung von PFC müssen aber zusätzliche Sorptionsmittel eingesetzt werden.

Tabelle 16: Vergleich der Sorptionsraten für kurz- und langkettige Carbonsäuren und Σ PFC

| | | Förch | | | Sandweiher | | | Sinzheim | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | CS kurz-kettig | CS lang-kettig | Σ PFC | CS kurz-kettig | CS lang-kettig | Σ PFC | CS kurz-kettig | CS lang-kettig | Σ PFC |
| **Original GW** | **Konzentr. [µg/l]** | 2,7 | 1,5 | 4,2 | 3,0 | 3,7 | 6,7 | 3,5 | 4,3 | 8,0 |
| | **QS** | 0,2 | 9,8 | 10,0 | 0,3 | 29 | 29,3 | 0,3 | 34 | 37,3 |
| **bei optimaler PerfluorAd 3.0 Zugabemenge** | **Konzentr. [µg/l]** | 2,2 | 0,3 | 2,4 | 2,2 | 0,6 | 2,8 | 2,4 | 0,8 | 3,2 |
| | **QS** | 0,2 | 0,9 | 1,1 | 0,2 | 4,1 | 4,3 | 0,2 | 4,6 | 5,5 |
| **Abnahme der PFC-Konzentration** | **[%]** | **20** | **80** | **40** | **25** | **85** | **55** | **30** | **80** | **60** |
| **Abnahme der QS** | **[%]** | **0** | **90** | **90** | **25** | **85** | **85** | **35** | **85** | **85** |

QS = Quotientensumme; CS = Carbonsäuren; kurzkettig = C4-C6; langkettig = C7-C8; Werte sind gerundet

Optimale PerfluorAd-3.0 Zugabemenge:

| | |
|---|---|
| Förch | 15 mg/l |
| Sandweiher | 12,5 mg/l |
| Sinzheim | 7,5 mg/l |

Tabelle 17: Sorptionsraten von PerfluorAd 1.5 D und PerfluorAd 3.0 für Σ PFC im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Wirkstoffmenge (5 – 15 mg/l)

| Wirkstoff-Menge | PerfluorAd 1.5 D | | | PerfluorAd 3.0 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Förch | Sandweiher | Sinzheim | Förch | Sandweiher | Sinzheim |
| mg/l | % | % | % | % | % | % |
| **5** | 15 | 40 | 40 | 15 | 40 | 50 |
| **10** | 30 | 45 | 40 | 40 | 60 | 45 |
| **15** | 40 | 40 | 40 | 40 | 55 | 45 |

Farbgestaltung: rot = geringe Raten, grün = hohe Raten; Werte sind gerundet

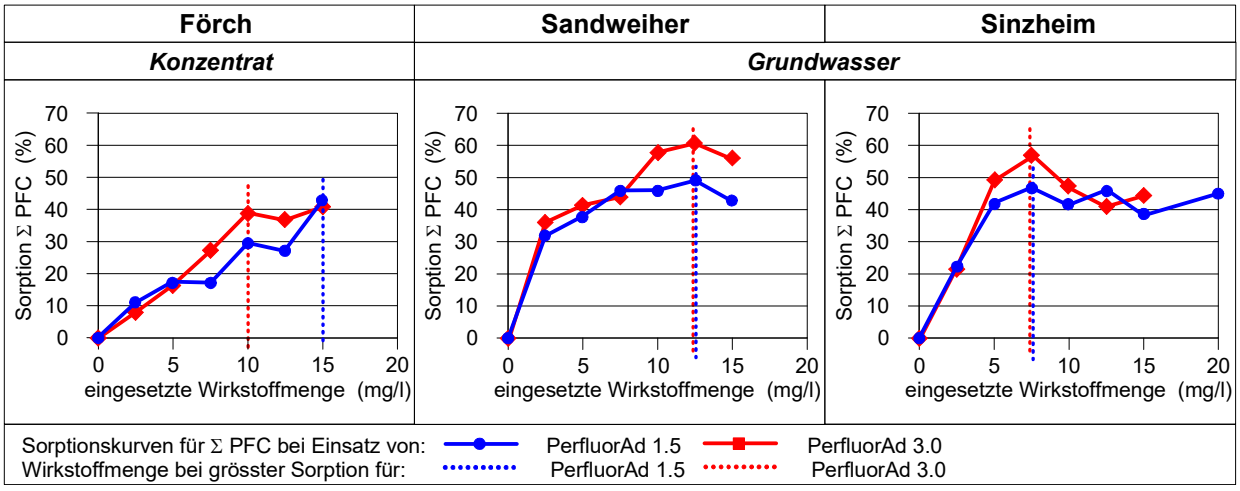


Abbildung 10: Σ PFC-Sorptionen im Verlauf der Batchversuche

## 9.4.5. Säulenversuche mit Grundwasser aus Herbertingen - TZW [20]

**Sorptionsmaterialien**

Auf Grundlage der Ergebnisse der im Kapitel 9.4.1 beschriebenen Batchversuche mit Grundwasser aus Herbertingen, wurden für die sich anschließenden Säulenversuche die Aktivkohlen Cyclecarb 401 und Epibon A sowie der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 ausgewählt (siehe Tabelle 7).

**Versuchsaufbau** (Abbildung 11)

Das Wasser für die Säulenversuche wurde im Zuge einer Probenahme am 02.06.2015 am Modellstandort Herbertingen in einer zentral-abstromig zum Schadensfall lokalisierten Grundwassermessstelle gewonnen (Grundwasseranalytik - siehe Tabelle 4).
Aus einem Vorlagebehälter lief dieses Wasser zunächst in einen Sandfilter (Dorsilit 0,1-0,5 mm Körnung, Einwaage 300 g) zur Eliminierung eventuell vorhandener Eisenpartikel. Danach wurden die mit den drei zu testenden Sorptionsmaterialien gefüllten Säulen durchströmt.

Die Säulen waren 6,5 cm lang bei einem Durchmesser von 1,3 cm. Die Schütthöhe des Sorptionsmaterials betrug jeweils 3 cm. Hieraus ergibt sich ein Volumen von 4 $cm^3$ Sorptionsmaterial. Die Säulen wurden mittels einer Schlauchpumpe von unten nach oben durchströmt.
Die mit den Aktivkohlen befüllten Säulen wurden 10 Tage, die mit Ionenaustauscher gefüllte Säule 15 Tage betrieben. Die Probenahmen erfolgten vor und nach dem Sandfilter sowie an den Abläufen der Testsäulen. Alle Proben wurden auf DOC, Eisen gesamt, Sauerstoff und pH-Wert analysiert. An ausgewählten Proben wurden PFC und AOF bestimmt.

Der Fluss durch die Testsäulen betrug an Wochentagen 1,5 l/ Tag und am Wochenende 0,7 l/ Tag. Ab Versuchstag 13 kam es bei der Lewatitsäule zu Verblockungen. Der Fluss wurde daraufhin reduziert. Der Gesamtdurchfluss, die Einwaagen und die Schüttdichten sind in Tabelle 18 aufgeführt. Für die Berechnung der gewichtsspezifischen Angaben wurde für Lewatit das Trockengewicht von 1,4 g zu Grunde gelegt.

Tabelle 18: Gesamtdurchfluss, Einwaagen und Schüttdichten der Säulenversuche

| Adsorber | Durchflussmenge | Einwaage | Volumen | Schüttdichte |
|---|---|---|---|---|
| | l | g | $cm^3$ | g/l |
| Cyclecarb | 11,4 | 1,9 | 4 | 480 |
| Epibon | 11,3 | 1,2 | 4 | 300 |
| Lewatit | 13,2 | 1,4 / 2,7 * | 4 | 350 |

* das Trockengewicht beträgt 1,4 g, das Feuchtgewicht 2,7 g

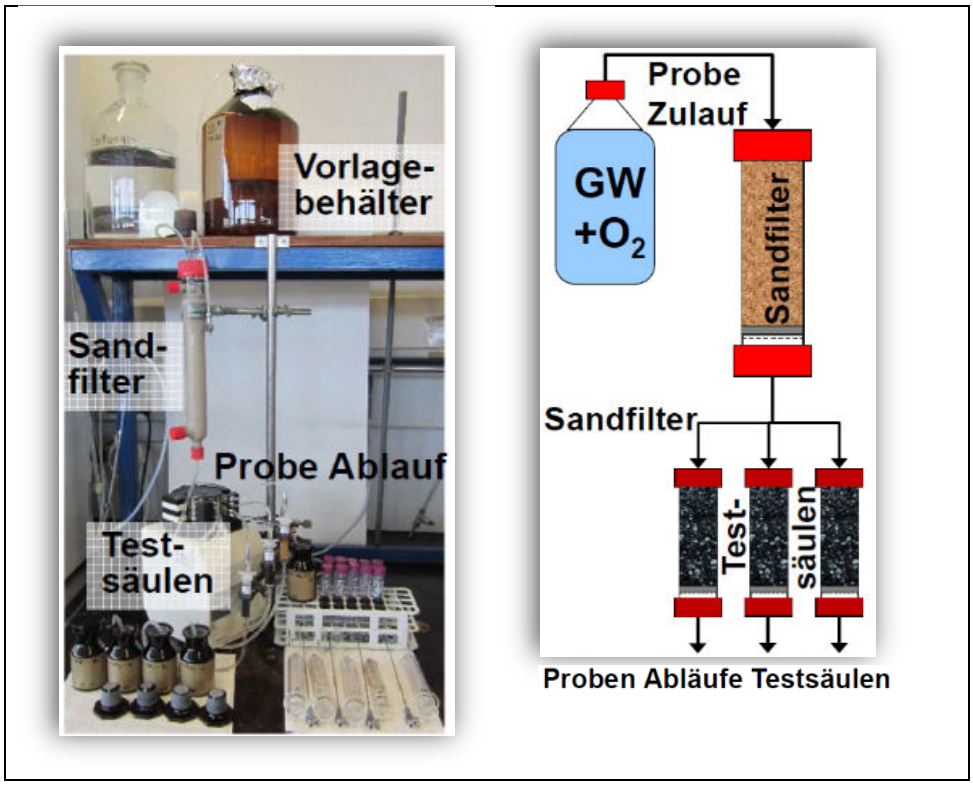


Abbildung 11: Versuchsaufbau der Säulenversuche - Links: Foto, rechts: Schema des Versuchsaufbaus.

**Ergebnisse**

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse beziehen sich alle auf das gleiche Volumen (4 $cm^3$) der Sorptionsmaterialien in den Säulen. Die Ergebnisse werden also nicht gewichtsnormiert dargestellt.

**Sorption von PFC** (Abbildung 12)

Der Ionenaustauscher sorbiert die PFC mit Ausnahme der kurzkettigen Carbonsäuren wesentlich besser als die Aktivkohlen. Die PFC-Konzentration im Ablauf der Lewatit 6362-Säule bleibt während des gesamten Säulendurchflusses auf einem konstant geringen Konzentrationsniveau. Dabei werden ca. 90% der PFC sorbiert.

Bei den mit Aktivkohle befüllten Säulen werden die PFC mit zunehmender Durchflussdauer immer schlechter auf den Säulen adsorbiert, d.h. die PFC-Konzentrationen im Ablauf steigen relativ schnell an. Im Verlauf des Versuchs nimmt die Sorptionsfähigkeit kontinuierlich auf ca. 70 % bzw. 50 % ab, bezogen auf die Ausgangskonzentration im Säulenzulauf. Diese Abnahme der Sorptionsfähigkeit ist bei Epibon stärker ausgebildet als bei der Aktivkohle Cyclecarb.

**Sorption von PFC-Einzelverbindungen** (Tabelle 19)

Die Sulfonsäuren werden besser adsorbiert als die Carbonsäuren und die langkettigen PFC besser als die kurzkettigen. Dies gilt für alle drei in den Säulenversuchen geprüften Materialien, allerdings in unterschiedlicher Ausprägung.

Tabelle 19: PFC-Konzentrationen des Originalwasser aus Herbertingen, Sorptionsraten der PFC-Einzelverbindungen in den Abläufen der Testsäulen im Versuchsverlauf und die Quotientensummen QS der PFC-Ablaufkonzentrationen (in blau)

| | | Ablauf Cyclecarb | | | | | Ablauf Epibon | | | | | Ablauf Lewatit | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spez. Durchflussmenge in l/g | | 0,77 | 2,9 | 3,7 | 5,2 | 5,9 | 1,2 | 4,6 | 5,8 | 8 | 9,1 | 0,99 | 4,3 | 7,4 | 8,2 | 9,4 |
| | Original in µg/l | | | | | | | | | | | | | | | |
| PFBA | 0,14 | 63 | 8 | 8 | 0 | 0 | 48 | -8 | 0 | -8 | 0 | 35 | -8 | -17 | -25 | -8 |
| PFPA | 0,38 | 79 | 29 | 32 | 12 | 12 | 75 | 6 | 24 | 0 | 12 | 67 | 53 | -9 | -38 | -32 |
| PFHxA | 0,6 | 88 | 55 | 55 | 19 | 33 | 82 | 33 | 50 | 10 | 29 | 83 | 88 | 63 | 52 | 56 |
| PFHpA | 0,14 | 91 | 67 | 58 | 47 | 46 | 84 | 41 | 45 | 38 | 31 | 89 | 100 | 86 | 89 | 90 |
| PFOA | 0,4 | 91 | 76 | 68 | 61 | 58 | 85 | 50 | 53 | 47 | 42 | 91 | 96 | 93 | 96 | 96 |
| PFBS | 0,21 | 88 | 61 | 68 | 24 | 48 | 82 | 29 | 55 | 14 | 31 | 94 | 95 | 96 | 97 | 95 |
| PFPeS | < 0,001 | 92 | 77 | 79 | 38 | 59 | 87 | 46 | 69 | 19 | 43 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFHxS | 2,4 | 93 | 84 | 76 | 68 | 65 | 87 | 52 | 62 | 48 | 48 | 98 | 99 | 99 | 100 | 100 |
| PFHpS | < 0,001 | 100 | 88 | 100 | 82 | 76 | 91 | 56 | 61 | 63 | 48 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFOS | 5,3 | 92 | 92 | 85 | 87 | 76 | 86 | 66 | 61 | 67 | 54 | 99 | 99 | 99 | 100 | 100 |
| H4PFOS | 1,3 | 92 | 86 | 73 | 78 | 67 | 85 | 57 | 49 | 60 | 43 | 82 | 86 | 73 | 84 | 80 |
| **Σ PFC** | **10,87** | 91 | 84 | 78 | 74 | 68 | 85 | 56 | 58 | 56 | 48 | 94 | 95 | 92 | 92 | 92 |
| **QS** | **81,1** | **7,4** | **10,0** | **17,1** | **19,5** | **28,3** | **12,9** | **36,8** | **37,2** | **40,0** | **50,2** | **1,7** | **0,7** | **0,9** | **0,5** | **0,2** |

Farbgestaltung: grün → hohe Sorption, rot → niedrige Sorption, bezogen auf die Gesamtheit aller Sorptionswerte von allen drei Sorptionsmaterialien

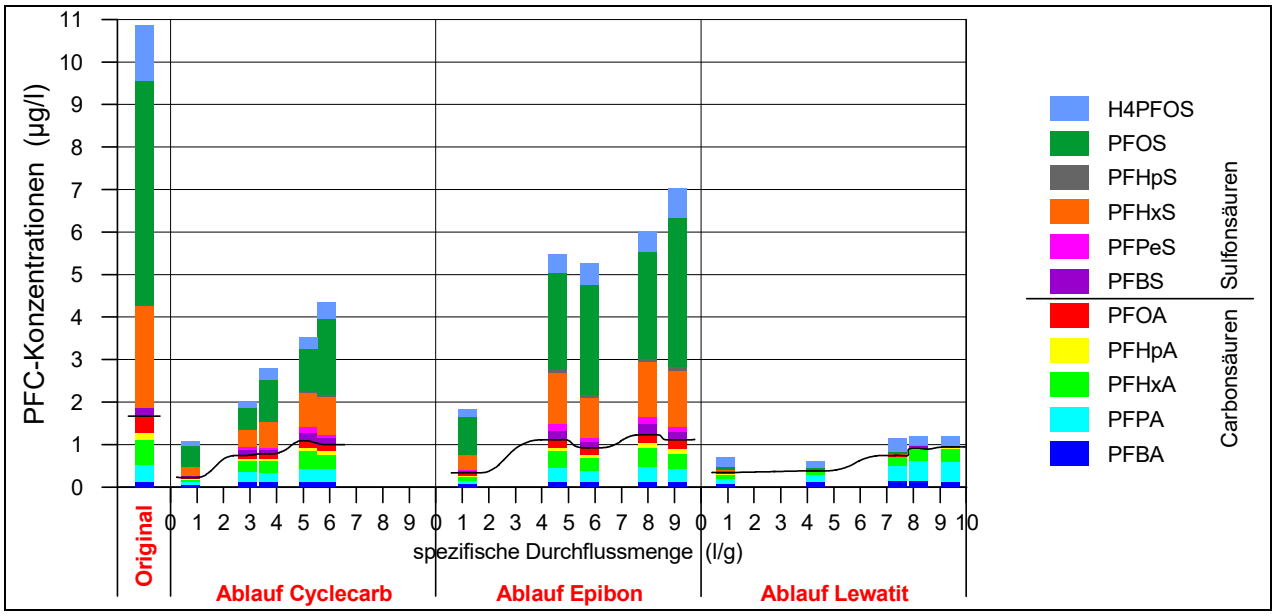


Abbildung 12: PFC-Einzelstoffkonzentrationen im Originalwasser aus Herbertingen sowie in den Abläufen der 3 Testsäulen

**Beladekapazität der Sorptionsmaterialien**

Die Berechnung der Beladekapazität bezogen auf die aussagekräftige Quotientensumme von 1 war nicht möglich. Bis auf wenige Werte im Ablauf der Lewatit-Säule lagen alle Quotientensummen im Ablauf der Säulen meist deutlich **über dem Wert von 1** (s. QS-Werte in Tabelle 19). Der Durchbruch der PFC bezogen auf eine Quotientensumme von 1 erfolgte damit zu schnell für eine qualifizierte Berechnung.

Zur Beurteilung der individuellen Beladekapazität der drei getesteten Adsorber wurde deshalb die Durchbruchskonzentration von 1 µg/l für die Σ PFC im Ablauf der Säulen herangezogen.

Die Beladekapazität wurde nach folgender Formel berechnet:

$$q = \frac{(C_0 - C_1)\, x\, V}{m_{AD}} / 10000$$

| | |
|---|---|
| q | Beladung (Gewichts %) |
| $C_0$ | Konzentration im Säulenzulauf in µg/l |
| $C_1$ | Ablauf-Grenzwert in µg/l |
| V | Durchflussmenge bis zum Erreichen des Grenzwerts in l |
| $m_{AD}$ | Einwaage des Sorptionsmaterials in g |

Die gewichtsbezogene Beladekapazität betrug für Cyclecarb 9 µg/g und für den Ionenaustauscher Lewatit 89 µg/g. Dies entspricht **0,0009 %** Beladekapazität für die Aktivkohle Cyclecarb bzw. **0,0089 %** Beladekapazität für den Ionenaustauscher. Bei dem durchgeführten Ansatz weist folglich der Ionenaustauscher gegenüber der Aktivkohle Cyclecarb eine ca. 10-fach höhere Beladekapazität auf.

Bei der Aktivkohle Epibon lag mit einer Σ PFC-Konzentration von 1,8 µg/l bereits die erste gemessene Ablaufkonzentration deutlich über dem Durchbruchswert von 1 µg/l. Die Beladekapazität für die Epibon-Säule konnte daher nicht berechnet werden.

**Zusammenfassung und Bewertung**

**PFC-Sorptionsrate**

- → Der Ionenaustauscher sorbiert bei gewichtsbezogener Auswertung die PFC deutlich effizienter als die beiden getesteten Kohlen.
- → Beim Ionenaustauscher liegt die Sorptionsrate permanent bei relativ hohen 90 %, die Aktivkohlen weisen eine kontinuierlich abnehmende Sorptionsleistung von anfänglich ca. 90 % auf 70 % (Cyclecarb) bzw. 50 % (Epibon), bezogen auf die PFC-Konzentration im unbehandelten, belasteten Grundwasser auf.
- → Sulfonsäuren werden besser adsorbiert als Carbonsäuren (siehe Abbildung 12).
- → Kurzkettige Carbon- und Sulfonsäuren werden schlechter adsorbiert als langkettige.
- → Kurzkettige Carbonsäuren werden vom Ionenaustauscher und den Aktivkohlen sehr schlecht adsorbiert.
- → Beim Ionenaustauscher lässt die Adsorption der kurzkettigen Carbonsäuren kontinuierlich nach.

**PFC-Beladung**

- → Die gewichtsbezogene Beladekapazität aller Materialien für PFC ist relativ gering, bezogen auf den durchgeführten Versuchsansatz mit kleinkalibrigen Säulen.
- → In Bezug auf einen Durchbruchswert von 1 µg/l Σ PFC im Ablauf der Säulen beträgt die Beladekapazität beim Ionenaustauscher Lewatit 0,0089 Gewichts-%. Bei der am besten abschneidenden Aktivkohle Cyclecarb ist sie mit 0,0009 Gewichts-% etwa zehn Mal schlechter.
- → Nach Beendigung der Versuche hat sich die Kohle Epibon im Zuge weiterer Untersuchungen als schlecht benetzbar erwiesen, hieraus resultiert ein erhöhter Verbrauch an Aktivkohle.

## 9.4.6. Säulenversuche mit Wasserproben aus Rastatt - TZW [21]

Nach Auswertung der Batchversuche mit den Wasserproben aus dem Raum Rastatt, die in Kapitel 9.4.3 beschrieben sind, wurde die Aktivkohle Cyclecarb 401 und der Ionenaustauscher Lewatit K 6362 für die Säulenversuche ausgewählt.

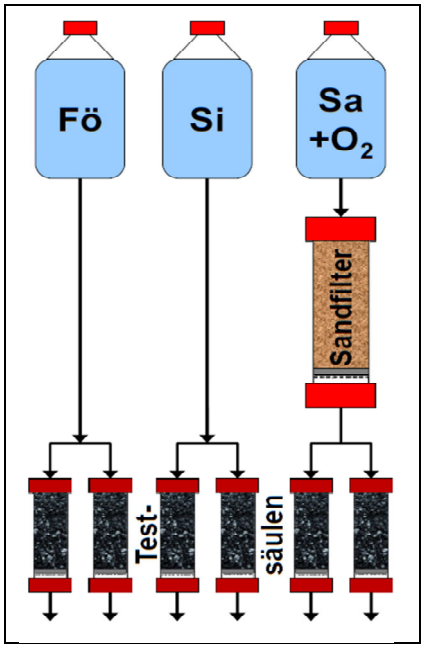


Abbildung 13: Aufbauschema der Säulenversuche

Die Säulen waren jeweils 6,5 cm lang und hatten einen Durchmesser von 1,3 cm. Die Schütthöhe betrug 3 cm. Das Füllvolumen lag jeweils bei 4 $cm^3$. Bei Einwaagen von 2 g für die Aktivkohle und 1,4 g Trocken- bzw. 2,8 g Feuchtgewicht für den Ionenaustauscher ergibt dies Schüttdichten von 0,5 $g/cm^3$ für die Aktivkohle und 0,35 $g/cm^3$ für den Ionenaustauscher (s. Tabelle 20).

Bei den nachfolgenden Auswertungen ist der Bezug auf das Trocken-Einwaagegewicht relevant, da es bei einer Sanierung den kostenbestimmenden Faktor darstellt.

Um eventuell noch vorhandene Eisenpartikel zu entfernen, wurde das Grundwasser aus Sandweiher vor Applikation auf die Säulen über einen Sandfilter geleitet (300 g Dorsilit, Körnung 0,1-0,5 mm). Die Probenahme erfolgte an den drei Zuläufen, nach dem Sandfilter und an den sechs Abläufen der Säulen.

Tabelle 20: Gesamtdurchfluss, Einwaagen und Schüttdichten der Säulenversuche

| Adsorber | Durchflussmenge | | | Einwaage des Sorptions-mittels | Volumen der Säule | Schüttdichte |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Förch | Sandwei-her | Sinzheim | | | |
| | l | | | g | $cm^3$ | g/l |
| Cyclecarb | 4,3 | 10 | 9,3 | 2,0 | 4 | 500 |
| Lewatit | 4,8 | 10 | 9,1 | 1,4 / 2,8 * | 4 | 350 |

* das Trockengewicht beträgt 1,4 g, das Feuchtgewicht 2,8 g

Analytisch bestimmt wurden die Parameter PFC, DOC, Sauerstoff, pH-Wert und bei Sandweiher der Eisengehalt sowie an ausgewählten Proben der AOF und AOX.

Aufgrund der komplexen Matrix des Konzentrats aus Förch kam es zu Ausfällungen in den Säulen. Als Folge davon musste der Versuch bereits nach 8 Tagen abgebrochen werden. Die Versuche mit dem Grundwasser aus Sandweiher und Sinzheim dauerten jeweils 15 Tage.

### Ergebnisse der Säulenversuche

Die PFC-Konzentrationen im Ablauf der Säulen sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die graphische Darstellung der PFC- Konzentrationen im Ablauf der Säulen ist in Abbildung 14 dargestellt.

Tabelle 21: PFC-Konzentrationen der unbehandelten Wasserproben (Original) aus dem Raum Rastatt, Sorptionsraten der PFC-Einzelverbindungen in den Abläufen der Testsäulen im Versuchsverlauf und die Quotientensummen QS der PFC-Ablaufkonzentrationen (in blau)

| **Förch** | | **Ablauf Cyclecarb** | | | | | | | **Ablauf Lewatit** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spez. Durchflussmenge in L/g | | 0,25 | 0,3 | 1,1 | 1,3 | 1,6 | 1,8 | 2,1 | 0,4 | 0,5 | 1,8 | 2,2 | 2,6 | 3,1 | 3,6 |
| Original in µg/l | | | | | | | | | | | | | | | |
| PFBA | 0,39 | 99 | 99 | 87 | 85 | 41 | 49 | 51 | 98 | 90 | 15 | 5 | 8 | 5 | 18 |
| PFPA | 1,4 | 100 | 100 | 100 | 99 | 79 | 83 | 84 | 100 | 99 | 51 | 39 | 7 | 7 | 14 |
| PFHxA | 1,4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 91 | 93 | 93 | 100 | 100 | 85 | 84 | 36 | 41 | 40 |
| PFHpA | 0,52 | 99 | 100 | 100 | 100 | 94 | 95 | 95 | 100 | 100 | 95 | 50 | 50 | 56 | 52 |
| PFOA | 1,3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 96 | 97 | 97 | 100 | 100 | 98 | 98 | 73 | 100 | 73 |
| PFNA | 0,002 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFBS | 0,01 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 60 | 70 | 70 |
| PFHxS | 0,003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFOS | <0,001 | | | | | | | | | | | | | | |
| **Σ PFC** | **5,026** | 100 | 100 | 99 | 99 | 85 | 88 | 88 | 100 | 99 | 75 | 66 | 37 | 40 | 41 |
| **QS** | **13,3** | **0,0** | **0,0** | **0,0** | **0,0** | **0,6** | **0,5** | **0,4** | **0,0** | **0,0** | **0,3** | **0,3** | **3,7** | **5,0** | **3,7** |

| **Sandweiher** | | **Ablauf Cyclecarb** | | | | | | | **Ablauf Lewatit** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spez. Durchflussmenge in L/g | | 0,35 | 1,8 | 2,8 | 3,9 | 4,2 | 4,6 | 5,3 | 0,5 | 2,5 | 3,9 | 5,4 | 5,9 | 6,4 | 7,4 |
| Original in µg/l | | | | | | | | | | | | | | | |
| PFBA | 0,58 | 100 | 98 | 95 | 88 | 85 | 79 | 67 | 100 | 62 | 21 | 7 | -3 | -3 | -12 |
| PFPA | 1,5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 98 | 100 | 99 | 96 | 87 | 79 | 73 | 35 |
| PFHxA | 1,5 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 96 |
| PFHpA | 0,84 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFOA | 3,3 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFHxS | 0,001 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFOS | <0,001 | | | | | | | | | | | | | | |
| H4PFOS | <0,001 | | | | | | | | | | | | | | |
| **Σ PFC** | **7,722** | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 98 | 97 | 99 | 97 | 93 | 91 | 88 | 87 | 78 |
| **QS** | **33,3** | **0,1** | **0,0** | **0,0** | **0,0** | **0,0** | **0,1** | **0,2** | **0,3** | **0,2** | **0,1** | **0,1** | **0,1** | **0,1** | **0,1** |

| **Sinzheim** | | **Ablauf Cyclecarb** | | | | | | | **Ablauf Lewatit** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| spez. Durchflussmenge in L/g | | 0,35 | 1,4 | 2,0 | 2,7 | 3,7 | 4,4 | 5,1 | 0,5 | 1,8 | 2,7 | 3,7 | 5,0 | 5,9 | 6,9 |
| Original in µg/l | | | | | | | | | | | | | | | |
| PFBA | 0,49 | 100 | 96 | 91 | 80 | 71 | 63 | 57 | 100 | 63 | 14 | -2 | 2 | 0 | 2 |
| PFPA | 1,6 | 100 | 100 | 99 | 97 | 97 | 96 | 95 | 100 | 99 | 92 | 74 | 51 | 31 | 19 |
| PFHxA | 1,4 | 100 | 100 | 100 | 99 | 99 | 99 | 99 | 100 | 100 | 100 | 97 | 98 | 96 | 95 |
| PFHpA | 1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 | 100 |
| PFOA | 3,9 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 | 100 |
| PFNA | 0,17 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFDA | 0,03 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93 | 100 | 100 | 100 | 83 |
| PFBS | 0,003 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 33 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFHxS | 0,005 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| PFOS | 0,066 | 55 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 92 |
| H4PFOS | <0,001 | | | | | | | | | | | | | | |
| **Σ PFC** | **8,665** | 100 | 100 | 99 | 98 | 98 | 97 | 96 | 100 | 98 | 94 | 88 | 85 | 81 | 78 |
| **QS** | **42,8** | **0,3** | **0,0** | **0,1** | **0,1** | **0,1** | **0,1** | **0,1** | **0,0** | **0,0** | **0,0** | **0,4** | **0,1** | **0,1** | **0,1** |

Farbgestaltung: grün → hohe Sorption, rot → niedrige Sorption; bezogen auf die Gesamtheit aller Sorptionswerte von beiden Sorptionsmaterialien, getrennt betrachtet für jeden der drei Versuche

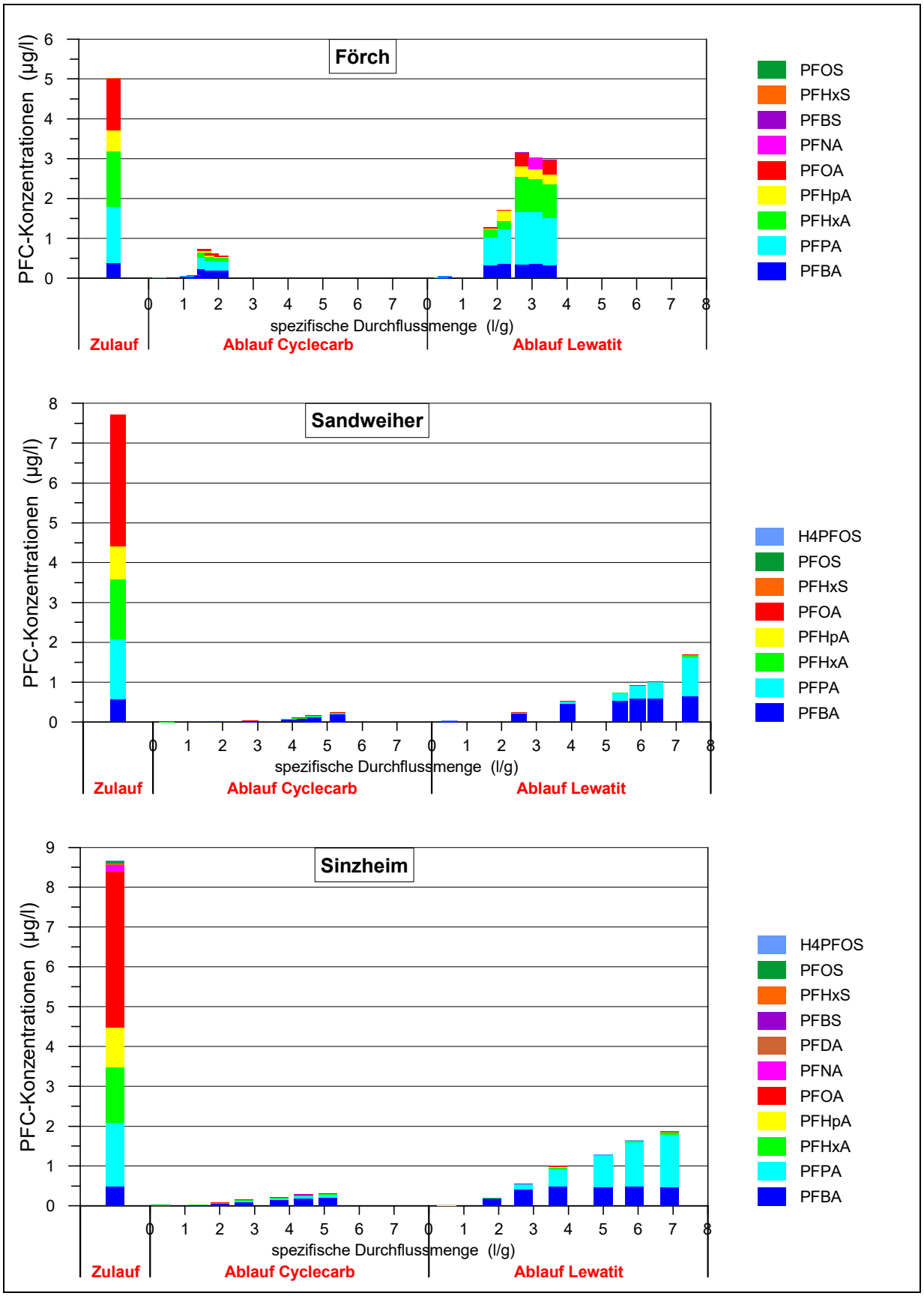


Abbildung 14: PFC-Einzelstoffkonzentrationen im Originalwasser aus dem Raum Rastatt sowie in den Abläufen der Testsäulen

**Beladekapazität - Durchbruch der PFC**

Ein Vergleich der Sorptionsmaterialien mit Bezug auf die aussagekräftige Quotientensumme von 1 wurde bei der Auswertung der Versuche als nicht sinnvoll eingestuft. Bis auf wenige Werte im Ablauf der mit Lewatit gefüllten Säule beim Konzentrat aus Förch lagen alle Quotientensummen im Ablauf der Säulen von Cyclecarb und Lewatit deutlich **unter dem Wert von 1** (s. QS-Werte in Tabelle 21).
Stattdessen wurde die Beladekapazität für eine Durchbruchskonzentration von 1 µg/l für die Σ PFC berechnet. Für den Ionenaustauscher Lewatit wurde dieser Wert in der Probe aus Förch nach ca. 4 Tagen, in der Probe aus Sandweiher nach ca. 12 Tagen und in der Probe aus Sinzheim nach ca. 8 Tagen im Ablauf der Säulen erreicht.
Im Ablauf der mit der Aktivkohle Cyclecarb gefüllten Säulen wurde der Durchbruchs-Berechnungswert von 1 µg/l Σ PFC für keine der drei getesteten Wasserproben erreicht. Die Berechnung der Beladekapazität für die Aktivkohle war damit nicht möglich.

Nach der Formel

$$q = \frac{(C_0 - C_1)\, x\, V}{m_{AD}} / 10000$$

| | |
|---|---|
| q | Beladung (Gewichts %) |
| $C_0$ | Konzentration im Säulenzulauf in µg/l |
| $C_1$ | Ablauf-Grenzwert in µg/l |
| V | Durchflussmenge bis zum Erreichen des Grenzwerts in l |
| $m_{AD}$ | Einwaage des Sorptionsmaterials in g |

ergaben sich für den Ionenaustauscher Lewatit folgende Beladekapazitäten:

| | | |
|---|---|---|
| Förch | 0,0064 mg/g | 0,00064 Gewichts % |
| Sandweiher | 0,038 mg/g | 0,0038 Gewichts % |
| Sinzheim | 0,028 mg/g | 0,0028 Gewichts % |

Die Beladekapazitäten von Lewatit für die Grundwasserproben aus Sandweiher und Sinzheim sind mit Werten von 0,0028 – 0,0038 Gewichtsprozent nur bei maximal ca. 43 % der Beladekapazität, die für das Grundwasser aus Herbertingen ermittelt wurde (siehe Tabelle 22). Hier lag die Beladekapazität für Lewatit bei 0,0089 Gewichtsprozent.

**Zusammenfassung der Ergebnisse der Säulenversuche**

- → Unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen, d. h. unterschiedliche Einwaagen der Sorptionsmaterialien und unterschiedliche Durchflussmengen, sorbierte bis zum Versuchsende die Aktivkohle Cyclecarb bei allen drei Wasserproben mehr PFC als der Ionenaustauscher Lewatit. Beim Konzentrat aus Förch betrug der Unterschied der Sorptionsraten der beiden Materialien ca. 50 %, bei den beiden Grundwasserproben ca. 20 % (s. Abbildung 14).
- → Die kurzkettigen Carbonsäuren werden von beiden Sorptionsmaterialien schlechter sorbiert als die langkettigen.
- → Die Aktivkohle sorbiert die kurzkettigen Carbonsäuren besser als der Ionenaustauscher. Bei den langkettigen Carbonsäuren erreichen beide Adsorber gleiche Sorptionsraten.
- → Die Säulenbefüllung erfolgte volumen-normiert. Bezieht man die Sorptionsleistungen der getesteten Adsorber jeweils auf 1 g Sorptionsmaterial (bei Lewatit 1 g Trockengewicht) und erhält damit die gewichtsbezogene Beladekapazität, so liegt die PFC-Sorption bei Versuchsende für die Lewatit-Säulen um ca. 25 % über derjenigen der Aktivkohle Cyclecarb.
- → Der Unterschied der gewichtsbezogenen Beladekapazitäten zwischen Ionenaustauscher und Aktivkohle fällt dabei geringer aus als bei den Säulenversuchen mit dem Grundwasser aus Herbertingen. Hier wies der Ionenaustauscher eine ca. 10-fach höhere gewichtsbezogene Beladekapazität auf im Vergleich zur effizientesten Aktivkohle.

→ Die **Beladekapazität** der beiden Materialien ist insgesamt als gering zu bezeichnen.
In Bezug auf einen Durchbruchswert von 1 µg/l Σ PFC beträgt die Beladekapazität des Ionenaustauschers für das Förch-Konzentrat 0,00064 Gewichts-%, für das Grundwasser aus Sandweiher 0,0038 Gewichts-% und für das Grundwasser aus Sinzheim 0,0028 Gewichts %.
Bei der Aktivkohle wurde der PFC-Summenwert von 1 µg/l bis zum Versuchsende nicht erreicht. Eine Berechnung der Beladekapazität war somit nicht möglich.
→ **Quotientensumme:** Die Quotientensumme von 1 für die Σ PFC wurde nur im Ablauf der mit Lewatit gefüllten Säule für das Konzentrat aus Förch am Ende des Versuchs überschritten.

## 9.4.7. Versuche zur Regeneration und Wiederbeladung eines Ionenaustauschers - TZW [22]

Bisherige Untersuchungen hatten gezeigt, dass sich mit PFC-beladene Ionenaustauscher mit standardmäßig eingesetzten Regenerationsmitteln wie Natronlauge, Salzsäure oder Natriumchlorid-Lösung nicht ausreichend regenerieren lassen. Auch bei den im nachfolgenden Kapitel 9.4.8 beschriebenen Versuchen der Arcadis Deutschland GmbH war keine signifikante Desorption der PFC vom Adsorberharz nachzuweisen.
Speziell langkettige PFC wie PFOS und PFOA verbleiben bei der Regeneration mit den vorgenannten Regenerationsmitteln auf dem Ionenaustauscher, wohingegen kurzkettige PFC wie PFBA eluierbar sind. Deutlich bessere Erfahrungen liegen in der Zwischenzeit bei einem kombinierten Einsatz der Regenerationsmittel in Verbindung mit einem organischen Lösungsmittel vor.
Aufgrund des Sachverhaltes, dass der vom TZW eingesetzte Ionenaustauscher Lewatit gute Sorptionsergebnisse bei den Wasserproben aus Rastatt, (mit Ausnahme des Konzentrats aus Förch), sowie bei dem Wasser aus Herbertingen gezeigt hat, wurden im TZW Regenerationsversuche mit dem organischen Lösungsmittel Ethanol durchgeführt. Ethanol weist eine vergleichsweise geringe Toxizität auf.
Die getestete Regenerationslösung bestand aus jeweils 5 % Natriumchlorid (NaCl) in Wasser und unterschiedlichen Konzentrationen an Ethanol in anteiligen Abstufungen zwischen 40 % und 80 %.

**Ergebnisse der Versuche**

→ Nach den Ergebnissen der Regenerationsversuche am, mit Wasser aus Herbertingen sowie aus Rastatt beaufschlagten, stark basischen Anionenaustauscher Lewatit K6362 kann bei einem Einsatz einer 80-prozentigen Ethanollösung von einer vollständigen Elution der PFC ausgegangen werden.
→ Eine vollständige Regeneration und nachfolgende Wiederverwendung von Ionenaustauschern bei der Abreinigung von PFC-belastetem Grundwasser ist folglich grundsätzlich realisierbar.
→ Bei der anschließend durchgeführten zweiten Beladung des regenerierten Ionenaustauschers, welche mit dem Wasser aus Sinzheim mittels eines Säulenversuchs vorgenommen wurde, konnten keine Kapazitätseinbußen bei der Wiederbeladung beobachtet werden.
→ Im Vergleich zu Aktivkohlen kann der ca. zehnfach höhere Materialbeschaffungspreis von Ionenaustauschern durch eine Mehrfachnutzung, auch in Verbindung mit dem höheren Sorptionsvermögen, gegenüber Aktivkohlen wirtschaftliche Vorteile bieten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Regeneration im Laborversuch nur mit einer relativ hoch konzentrierten Ethanollösung realisiert werden konnte. Die Kosten für die Entsorgung der PFC-belasteten Ethanollösung wurden bei den durchgeführten Versuchen nicht hochgerechnet.
→ Zu beachten ist weiterhin, dass unbekannte Fluorverbindungen auf dem Ionenaustauscher im Vergleich zu den getesteten Aktivkohlen schlechter sorbiert werden. Dies konnte durch die AOF-Bestimmungen belegt werden. Zu diesen fluorhaltigen Verbindungen gehören auch die bislang noch wenig untersuchten Precursor.
→ Des Weiteren erfordert der Umgang mit in hoher Konzentration brennbarer Ethanollösung, durch die Gefahr der Bildung leicht entzündlicher und explosionsfähiger Dampf-/Luft-Gemische, hohe Sicherheitsanforderungen. Damit ist der Einsatz im Feldversuch als technisch sehr anspruchsvoll zu werten.

## 9.4.8. Laborversuche zur Behandlung von PFC-belastetem Grundwasser aus Herbertingen unter Anwendung eines innovativen Sanierungsverfahrens - Arcadis [25]

**Ausgangssituation / Hypothesen**

Zur Verbesserung der bisher standardmäßigen Praxis zur Sanierung von PFC-Fällen über Pump and Treat-Maßnahmen und Reinigung des PFC-kontaminierten Wassers über Aktivkohle, untersuchte Arcadis die Adsorption auf einen Ionenaustauscher, mit anschließender Desorption und Regeneration, um den Ionenaustauscher ressourcenschonend wiederverwenden zu können.

Arcadis ging dabei von folgenden Hypothesen aus:

1. Der schwach basische, makroporöse Anionenaustauscher Lewatit MP62 WS ist geeignet, die im Grundwasser aus Herbertingen vorhandenen PFOS und PFOA unter nahezu pH-neutralen Bedingungen und unter den gegebenen geochemischen Bedingungen zu adsorbieren. Die GFS-Werte für PFOS und PFOA werden dabei im Säulenablauf eingehalten.
2. Eine Überschreitung der Qutotientensumme von 1 bei Anwendung der Additionsregel (bezieht sich auf die GFS-Werte und die Additionsregel vom 17.06.2015) für alle festgestellten PFC wird nicht auftreten, aufgrund der hohen Kapazität des verwendeten Harzes (2 g PFC je Liter Harz), gegenüber der abzuschätzenden Masse an PFC, die in den 900 L Grundwasser zu erwarten ist.
3. Nach der Adsorptionsphase kann das PFC-beladene Harz regeneriert werden. Die kurzkettigen PFC werden dabei effizient aus dem Harzmaterial in die Regenerationslösung ausgespült.
4. Die PFC, die sich in der Spüllösung befinden, sind mit dem sogenannten ScisoR®-Verfahren abbaubar.

**Auswahl des Harzes**

Die Auswahl des Harzes erfolgte aufgrund von Erfahrungswerten bei vergleichbaren Schadensfällen und den Angaben des Herstellers Lanxess. Folgende Kriterien wurden aufgeführt:

→ Wahl eines Ionenaustauschharzes mit schwach basischen Aminogruppen.
→ Vorangegangene Versuche von Lanxess zeigten eine sehr gute Adsorption von PFC bis pH 9.
→ Das Harz adsorbiert sehr selektiv PFOS.
→ Die Adsorption kurzkettiger PFC ist weniger effektiv als die von langkettigen PFC.
→ Sulfonsäuren werden besser adsorbiert als Carbonsäuren.
→ Eine Regeneration durch Spülung mit NaOH-Lösung ist möglich, es werden aber nur kurzkettige PFC desorbiert Die langkettigen PFC verbleiben auf dem Harz.

**Ergebnisse der Laborversuche im Vergleich zu den Hypothesen:**

1. Bestätigt hat sich die Hypothese, dass PFOS vollständig vom Ionenaustauscher adsorbiert werden kann. Nicht bestätigt hat sich diese Annahme für PFOA: es wird nur zu ca.75 % adsorbiert.
   Bestätigt wurde auch die Annahme der Einhaltung der GFS-Werte für PFOS und PFOA.
2. Die Quotientensumme von 1 für die Summe der PFC wird überschritten, sowohl unter Berücksichtigung der "alten" GFS-Werte vom 17.06.2015 als auch der aktuell gültigen vom 21.08.2018.
3. Die Hypothese, dass eine weitgehende Desorption mittels Regenerationslösung möglich ist, hat sich nicht bestätigt. Sowohl kurz- als auch langkettige PFC werden nur geringfügig aus dem Harz desorbiert.
4. Auch die Annahme, dass alle in der Spüllösung befindlichen PFC mit dem SciscoR®-Verfahren abgebaut werden, hat sich nicht bestätigt.

## 9.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Projektphase 1

In Bezug auf den konkreten Fall am Modellstandort in Herbertingen können aus den Versuchen folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

→ Bereits aus den **Batchversuchen** werden die individuell geeignetsten Adsorber für das spezifische PFC-kontaminierte Wasser identifizierbar.
Batchversuche haben den Vorteil, dass sie wesentlich einfacher und schneller durchzuführen sind, weshalb sie als vergleichende und orientierende Versuche für eine Vielzahl von Fragestellungen Säulenversuchen vorgezogen werden. Dagegen kommen die Ergebnisse aus Säulenversuchen den realen Sorptionsbedingungen im Feld näher als jene aus Batchversuchen.

→ Die **Säulenversuche** bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse der schneller und günstiger durchführbaren Batchversuche.

→ Aus den Säulenversuchen resultieren erste Hinweise auf die zu erwartende **Beladekapazität** (in Gewichtsprozent bzw. mg Schadstoff / g Adsorber) der getesteten Adsorber.

→ Die **PerfluorAd Vorbehandlung** funktioniert und deutet relativ hohe Reduzierungsraten insbesondere für langkettige Sulfonsäuren an.

→ Es resultieren **in die Praxis umsetzbare Ergebnisse** für den vorgesehenen **Feldversuch** am Standort Herbertingen.
**Das heißt:** es können durch die Laborversuche die Adsorber und Vorbehandlungsmethoden identifiziert werden, die für einen Feldeinsatz die vielversprechendsten Ansätze aufweisen.

**Beladekapazitäten verschiedener Sorptionsmaterialien**
Die in der nachfolgenden Tabelle 22 aufgelisteten Ergebnisse zeigen erhebliche Schwankungen in der Sorptionsleistung von verschiedenen Materialien, wie sie der einschlägigen Literatur zu entnehmen sind. Diese Auswertungen sind jedoch abhängig von den jeweiligen sehr stark variierenden Ausgangsbedingungen und deshalb nur sehr bedingt miteinander vergleichbar. Die aus verschiedenen Literaturquellen recherchierten Auswertungen beziehen sich auf unterschiedliche Wasserproben bzw. Wassertypen sowie unterschiedliche Durchbruchskriterien.

In dieser Liste rangieren die Ergebnisse der Säulenversuche mit dem Standortwasser aus Herbertingen mit Beladekapazitäten zwischen 0,0009 - 0,0089 Gewichts-% (grün umrandet in Tabelle 22) im Bereich der sehr niedrigen Beladekapazitäten. Die Auswertungen beziehen sich auf ein Durchbruchskriterium von 1 µg/l für die Σ PFC.

Die Ergebnisse der Säulenversuche mit den drei unterschiedlichen Wasserproben aus Rastatt (Förch, Sandweiher, Sinzheim) und dem Ionenaustauscher Lewatit K6362 erbachten in etwa vergleichbare Beladekapazitäten zwischen 0,00064 bis 0,0038 Gewichts-% (rot umrandet in Tabelle 22). Auch für diese Auswertung wurde ein Durchbruchskriterium von 1 µg/l für die Σ PFC zu Grunde gelegt.

Die Ergebnisse der Säulenversuche mit dem Ionenaustauscher Lewatit MP 62 WS, die von Arcadis mit dem Wasser aus Herbertingen durchgeführt wurden, erbrachten eine Beladekapazität von 0,002 Gewichts-% bezogen auf das Durchbruchskriterium von 1 µg/l für die Σ PFC bzw. eine Beladekapazität von 0,003 Gewichts-% (blau umrandet in Tabelle 22), bezogen auf die Quotientensumme von 1 nach UM-Erlass vom 21.08.2018.

Tabelle 22: Literaturangaben zur Beladekapazität von Sorptionsmaterialien für PFC und Abgleich mit den Daten vom Modellstandort Herbertingen (grün und blau umrandet) und von Rastatt (rot umrandet)

| Material | Beladung | | Matrix | Bemerkungen | Referenz |
|---|---|---|---|---|---|
| | Gew.-% | mg/g | | | |
| verschiedene | 0,73 | 7,3 | keine Angabe | für verschiedene PFC-Einzelstoffe | Senevirathna et al., 2011 |
| verschiedene | 9,2 | 92 | | | |
| verschiedene | 3,8 | 38 | deionisiertes Wasser | für PFOS | Senevirathna et al., 2010a |
| verschiedene | 4,1 | 41 | | | |
| verschiedene | 0,00009 | 0,0009 | deionisiertes Wasser | für PFOS | Senevirathna et al., 2010 |
| verschiedene | 0,93 | 9,3 | | | |
| verschiedene | 1,2 | 12 | Phosphat-Puffer | für verschiedene PFC-Einzelstoffe | Ochoa, Herrera et al., 2008 |
| verschiedene | 24 | 240 | | | |
| Aquasorb 5000 | 2,15 | 21,5 | Reinstwasser | bei einem Durchbruch von 0,3 µg/l PFHxS+PFOS | LfU, 2014 |
| Lewatit K 6362 | 1,71 | 17,1 | | | |
| synthetische Aktivkohle | 1,97 | 19,7 | | | |
| Aktivkohle | 0,16 | 1,6 | verdünntes Abwasser | PFOS bzw. PFOA | Lampert et al., 2007 |
| Aktivkohle | 4,6 | 46 | | | |
| Aktivkohle, Silcarbon | 0,0000056 | 0,000056 | Grundwasser | für verschiedene PFC-Einzelstoffe | Hansen et al., 2010 |
| Aktivkohle, Silcarbon | 0,00053 | 0,0053 | | | |
| Aktivkohlen | 0,1 | 1 | Grundwasser | - | Edel et al., 2014 |
| Aktivkohlen | 0,01 | 0,1 | | | |
| Aktivkohlen | 0,04 | 0,4 | Grundwasser | - | Cornelsen, 2010 |
| Aktivkohlen | 0,1 | 1 | Grundwasser | - | LUBW, 2012 |
| Aktivkohlen | 1 | 10 | | | |
| Cyclecarb 401 | 0,0009 | 0,009 | Grundwasser | bei einem Durchbruch von 1 µg/l Summe PFC | diese Arbeit (TZW) |
| Lewatit K 6362 | 0,0089 | 0,089 | | | |
| Lewatit K 6362, Förch | 0,00064 | 0,006 | Konzentrat | bei einem Durchbruch von 1 µg/l Summe PFC | diese Arbeit (TZW) |
| Lewatit K 6362, Sandweiher | 0,0038 | 0,038 | Grundwasser | | |
| Lewatit K 6362, Sinzheim | 0,0028 | 0,028 | | | |
| Lewatit MP 62 WS | 0,002 | 0,02 | Grundwasser | bei einem Durchbruch von 1 µg/l Summe PFC | diese Arbeit (Arcadis) |
| Lewatit MP 62 WS | 0,003 | 0,03 | | bei einem Durchbruch der Quotientensumme 1 | |

# 10. Projektphase 2

Schritt 4. | Feldversuche am Modellstandort Herbertingen

## 10.1. Beschreibung des Modellstandortes in Herbertingen [33]

Bei einem Brandfall im Jahr 2007 in einem Industriestandort in Herbertingen wurden große Mengen an PFC-haltigen Löschschäumen eingesetzt. Als Folge davon wurde das Grundwasser massiv mit PFC verunreinigt. Fünf Jahre nach dem Brandereignis musste im Jahr 2012 im Abstrom des Schadensherdes ein Trinkwasserbrunnen stillgelegt werden.

**Geologie / Hydrogeologie**

Die Schichten des Oberjura tauchen nach Süden unter die Schichten der tertiären Molasse ab. Im Übergangsbereich haben sich fluvioglaziale Rinnenstrukturen ausgebildet (z. B. die Donaurinne), die mit Kiesen und Sanden gefüllt sind. Sie bilden oft ergiebige Porengrundwasserleiter, die nördlich der Donau meistens mit dem unterlagernden Karstgrundwasserleiter in direktem hydraulischen Kontakt stehen. Für die quartären Kiesvorkommen südlich der Donau ist meistens die Molasse die Basis des Grundwasserleiters, so auch am Standort Herbertingen.
Der Schichtaufbau und die hydrogeologischen Kenndaten am Modellstandort lassen sich wie folgt beschreiben:

| | |
|---|---|
| Versiegelung | fast vollständig |
| Schichtaufbau | Auffüllungen, 1-1,5 m mächtig<br>Anmoorige Sedimente, nur stellenweise und geringmächtig<br>Quartäre Ablagerungen, sandige Kiese, 8-9 m mächtig |
| Aquiferbasis | Untere Süßwassermolasse, tonig, schluffige Sedimente in 10-11 m Tiefe |
| Flurabstand | 2,5 - 4 m |
| Transmissivität | $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ m²/sec |
| Durchlässigkeitsbeiwert | $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ m/sec |
| GW-Mächtigkeit | 7 m |
| GW-Spiegel | frei |
| GW-Spiegelschwankungen | 2 m |
| GW-Fließrichtung | nach Nordnordosten |
| Hydraulischer Gradient | 0,002 |
| durchflusswirksame Porosität | 0,15 |
| Abstandsgeschwindigkeit | 3,6 m/d |
| Vorbehaltsgebiete | unmittelbarer Zustrom zu Zone III b eines WSG |

**Chemismus des Grundwassers sowie PFC-Konzentrationen und-Zusammensetzung**

Siehe Kapitel 9.2.1

**PFC-Konzentrationen und Grundwasserstand**

Am Standort wurde eine starke Abhängigkeit der Σ PFC-Konzentrationen vom Grundwasserstand festgestellt. Im Grundwasserwechselbereich kam es zu einer Anreicherung von PFC, die bei hohen Wasserständen mobilisiert werden und hohe Gehalte im Grundwasser hervorrufen, bei niedrigen Wasserständen fällt dieser Bereich trocken und die PFC-Konzentrationen nehmen deutlich ab. Da die Fläche fast vollständig versiegelt ist, findet keine Mobilisierung durch Sickerwasser statt.

**PFC-Schadstofffahne**

Die Schadstofffahne erstreckt sich mittlerweile über eine Strecke von beinahe 8 km. In dieser Entfernung sind noch Konzentrationen über der Quotientensumme nachgewiesen worden.

# 10.2. Beschreibung der Anlagentechnik

Im Vorfeld des Feldversuchs wurden Laborversuche mit dem Grundwasser vom Modellstandort Herbertingen durchgeführt, die in den Kapiteln 9.4.1, 9.4.2 und 9.4.5 dargelegt sind. Auf Grundlage der Ergebnisse der Laborversuche und der Gegebenheiten am Standort wurde die Pilotanlage konzipiert. Der Feldversuch dauerte vom 02.06.2016 bis zum 22.12.2016.

## 10.2.1. Zielsetzung des Feldversuchs

Nach Auswertung der Laborversuche wurde für die Konzeption der Pilotanlage am Standort in Herbertingen zur Entfernung der PFC aus dem Grundwasser sowohl die Aktivkohlefiltration als auch das Verfahren der Fa. Cornelsen, also Zugabe von PerfluorAd mit nachgeschalteter Aktivkohleadsorption, berücksichtigt. Durch die Vorbehandlung des PFC-kontaminierten Grundwassers mit PerfluorAd sollte eine Verlängerung der Standzeiten der nachgeschalteten Aktivkohlefilter erreicht werden.

Der Feldversuch sollte Erkenntnisse liefern über

- → den erreichbaren spezifischen Durchsatz in den Aktivkohlefiltern mit und ohne Dosierung von PerfluorAd bis zum Durchbruch der Schadstoffe.
- → Die Betriebskosten der Verfahrensansätze.
- → Durch den Parallelbetrieb über mehrere Filterstraßen mit unterschiedlichen Aktivkohlen sollten die verschiedenen getesteten Aktivkohlesorten hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften vergleichend bewertet werden.
- → Durch die Reihenschaltung der Filter und ihren wechselweise umschaltbaren Betrieb lassen sich Erkenntnisse über die optimale Anlagengestaltung ableiten.

## 10.2.2. Anlagentechnik

Das aus einer im Abstrom des PFC-Belastungsbereiches lokalisierten Grundwassermessstelle geförderte Grundwasser wurde zunächst belüftet. Danach erfolgt die Aufteilung des Wasserstroms und eine separate Aufbereitung der beiden Teilströme über die Aufbereitungslinien A und B (siehe Abbildung 15).

**Linie A: Aktivkohlefiltration**

Das belüftete Grundwasser durchläuft zur Abscheidung von partikulären Wasserinhaltsstoffen bzw. zur Enteisenung einen Quarzsandfilter. Der Ablauf wird auf drei Aktivkohlestraßen geleitet, deren Filter mit jeweils einem bestimmten Typ Aktivkohle beschickt sind.

**Linie B: PerfluorAd mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration**

Dem belüfteten Grundwasser wird PerfluorAd zudosiert. Dem Fällungsprozess ist eine Filterstufe nachgeschaltet, ein Vortex-Filter (s. Abbildung 16: der Vortex-Filter verfügt über einen dualen Einlauf, der zu einer doppelten Verwirbelung des Wassers führt. Schwebstoffe können sich über dem Filterbett absetzen. Das Wasser durchläuft das mehrlagige Filterbett und wird schwebstoffreduziert weitergeleitet).
Der Ablauf verläuft im Weiteren analog zu Linie A, mit dem Unterschied, dass bei einer der drei Aktivkohlestraßen sechs statt drei Aktivkohlefilter in Reihe geschaltet sind. Die Intention dieses Aufbaus war es zu überprüfen, ob sich bei einer längeren Adsorptionsfilterstrecke ein deutlich abweichendes PFC-Durchbruchsverhalten feststellen lässt. Die Abläufe beider Linien wurden einem Polizeifilter zugeführt. Dieser besteht aus zwei in Reihe geschalteten Aktivkohlefiltern, die mit der Aktivkohle PFTsorb beschickt waren.

### 10.2.3. Eingesetzte Aktivkohlesorten

In den im Kapitel 9.4.1 beschriebenen vorangegangenen Batchversuchen mit Grundwasser aus Herbertingen konnte ermittelt werden, dass die Aktivkohle Cyclecarb 401 die beste Adsorptionsrate für PFC und AOF aufweist. Etwas weniger hohe Adsorptionsraten zeigten die Aktivkohlesorten Epibon A und GAC 830. Aufgrund der schlechten Benetzbarkeit wurde im Feldversuch nicht die Aktivkohle Epibon A eingesetzt, sondern die Aktivkohle PFT sorb.

Tabelle 23: Merkmale der eingesetzten Aktivkohlesorten

| Handelsbezeichnung der Kornaktivkohlen | Merkmale |
|---|---|
| **Cyclecarb 401** | – Poolkohle - Reaktivate<br>– Rohstoffbasis: Steinkohle agglomeriert<br>– Körnung: 8 x 40 mesh (≙ 2,36 x 0,42 mm)<br>– Einsatzbereiche: Abwasserbehandlung, Altlastensanierung |
| **GAC 830** | – Rohstoffbasis: Steinkohle – agglomeriert<br>– Körnung: 8 x 30 mesh (≙ 2,36 x 0,6 mm)<br>– Einsatz: Trinkwasseraufbereitung |
| **PFT sorb** | – Poolkohle – Reaktivate<br>– Rohstoffbasis: Steinkohle<br>– Körnung: 8 x 40 mesh (≙ 2,36 x 0,42 mm)<br>– Einsatzbereiche: Abwasserbehandlung, Altlastensanierung |

## 10.3. Beschreibung des Versuchsablaufs

**Anlagenparameter, Filterbetrieb**

Sämtliche Aktivkohlefilter wurden mit einer Filtergeschwindigkeit von 4,5 m/h betrieben. In jedem Filter betrug die Schütthöhe der Aktivkohle 1 m (Aktivkohlevolumen: 19,75 L). Durch die Reihenschaltung von jeweils zwei Filtern bzw. in einer Aufbereitungsstraße von bis zu sechs Filtern konnte der Einfluss unterschiedlicher Schütthöhen (1 m und 2 m bzw. 3 m, 4 m, 5 m, 6 m) auf den erreichbaren spezifischen Durchsatz ermittelt werden.

In fünf der Aktivkohlefilterstraßen wurde die Möglichkeit eines wechselweise umschaltbaren Betriebs realisiert. Dafür wurden im Zeitraum vom 14.07.2016 bis 12.10.2016 in jeder Aktivkohlefilterstraße lediglich Filter 1 und Filter 2 in Reihenschaltung beaufschlagt.
Nach Erreichen eines Wertes von 1 für die Quotientensumme der Konzentrationen an PFC im Ablauf des Aktivkohlefilters 2 wurden die Aktivkohlefilter 1 umfahren, die bisherigen Aktivkohlefilter 2 als vorgeschaltete Filter (Vorfilter) und die jeweils dritten unbeladenen Aktivkohlefilter als nachgeschaltete Filter betrieben.
Auf diese Weise wurde geprüft, ob der während der ersten Betriebsphase nachgeschaltete Aktivkohlefilter im umgeschalteten Betrieb als Vorfilter weitergehend beladen und damit eine höhere Ausnutzung der Aktivkohle im dritten unbeladenen Filter erreicht werden kann.
Somit können durch die Pilotierung insgesamt die in Abbildung 15 dargestellten unterschiedlichen Reinigungsansätze bewertet werden.

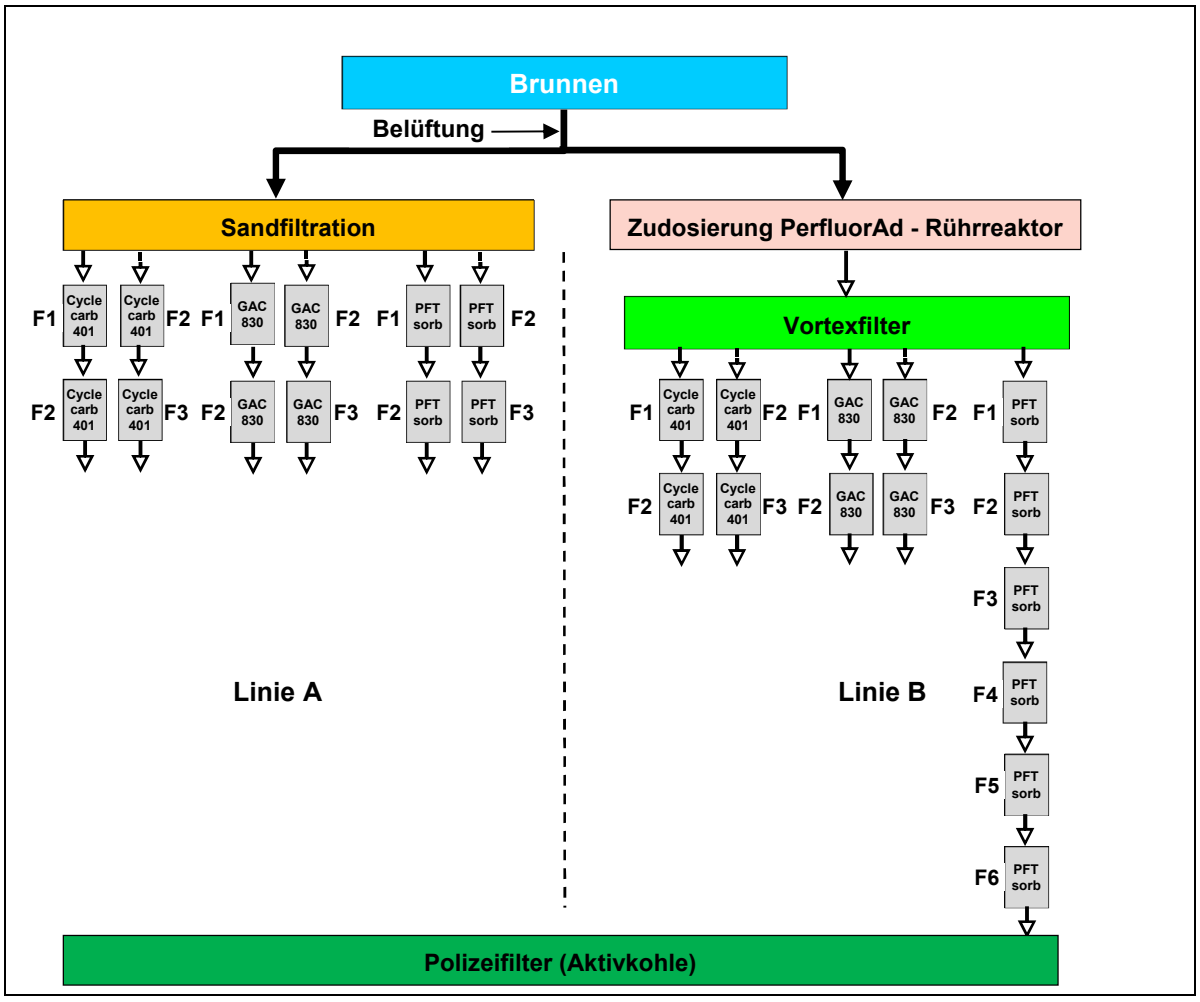


Abbildung 15: Ablaufschema des Anlagenbetriebes

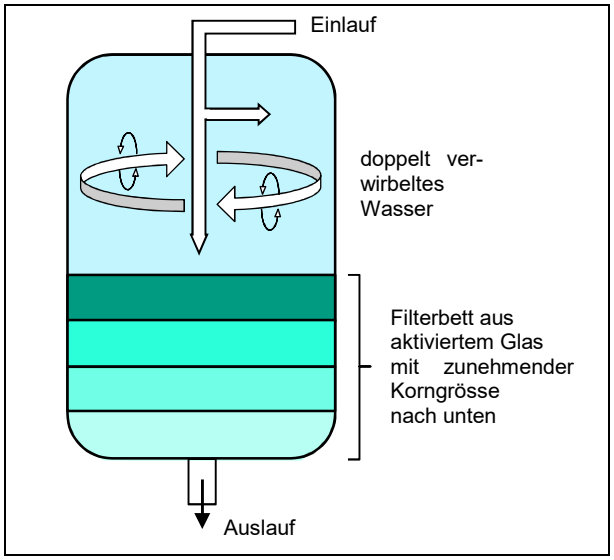


Abbildung 16: Funktionsweise des Vortex-Filters

## 10.4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Feldversuche am Modellstandort in Herbertingen

*Die Darstellung des Feldversuchs und dessen Ergebnisse beruht i. W. auf den Berichten von:*

*Cornelsen Umwelttechnologie GmbH Essen, (30.05.2017): Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort Herbertingen; Abschlussbericht über Phasen 1 u. 2 im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen* [34]

*DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) (August 2017): Modellvorhaben Herbertingen - Entfernung von perfluorierten Verbindungen in Aktivkohlefiltern mit und ohne Vorbehandlung mit PerfluorAd* [35]

---

Die Zusammensetzung der PFC entsprach im Wesentlichen derjenigen, die bei den vorangegangenen Batchversuchen ermittelt wurde (s. Kap. 9.2.1). Während des Versuchszeitraumes nahmen die PFC-Konzentrationen kontinuierlich ab, von anfangs ca. 7 µg/l Σ PFC auf ca. 1 µg/l zu Versuchsende.

Entsprechend sanken die Quotientensummen von ca. 21 auf 4 (nach UM-Erlass vom 17.06.2015), bzw. von 52 auf 10 (nach UM-Erlass vom 21.08.2018) (siehe Tabelle 24, Abbildung 17) ab.
Auch der AOF-Wert sank über die Zeit des Feldversuchs ab, aber nicht in gleichem Maße wie die PFC-Konzentrationen. Der Eisen gesamt (3 mg/l) und der TOC-Gehalt (20 mg/l) blieben über den gesamten Versuchszeitraum annähernd stabil.

Über den Versuchszeitraum des Feldversuchs lagen somit keine gleichbleibenden Bedingungen vor.

Tabelle 24: Beschaffenheit des unbehandelten Grundwassers

| Datum | Einheit | 21.07.2016 | 01.09.2016 | 22.12.2016 |
|---|---|---|---|---|
| PFBA | µg/l | 0,097 | 0,040 | 0,017 |
| PFPA | µg/l | 0,340 | 0,160 | 0,057 |
| PFHxA | µg/l | 0,330 | 0,140 | 0,052 |
| PFHpA | µg/l | 0,120 | 0,032 | 0,011 |
| PFOA | µg/l | 0,160 | 0,061 | 0,011 |
| PFBS | µg/l | 0,091 | 0,033 | < 0,010 |
| PFPeS | µg/l | 0,058 | 0,021 | < 0,010 |
| PFHxS | µg/l | 0,790 | 0,260 | 0,043 |
| PFHpS | µg/l | 0,055 | 0,019 | < 0,010 |
| PFOS | µg/l | 4,200 | 3,200 | 0,900 |
| H4PFOS | µg/l | 0,720 | 0,370 | 0,089 |
| **Σ PFC** | µg/l | **6,96** | **4,34** | **1,18** |
| **Quotientensumme** | | | | |
| nach Erlass 2015 | | **20,7** | **13,4** | **3,6** |
| nach Erlass 2018 | | **51,6** | **35,2** | **9,6** |
| Fe gesamt | mg/l | 2,66 | 4,19 | 2,66 |
| AOF | µg/l | 7,7 | 7 | 2,4 |
| TOC | mg/l | 18 | 19 | 19 |

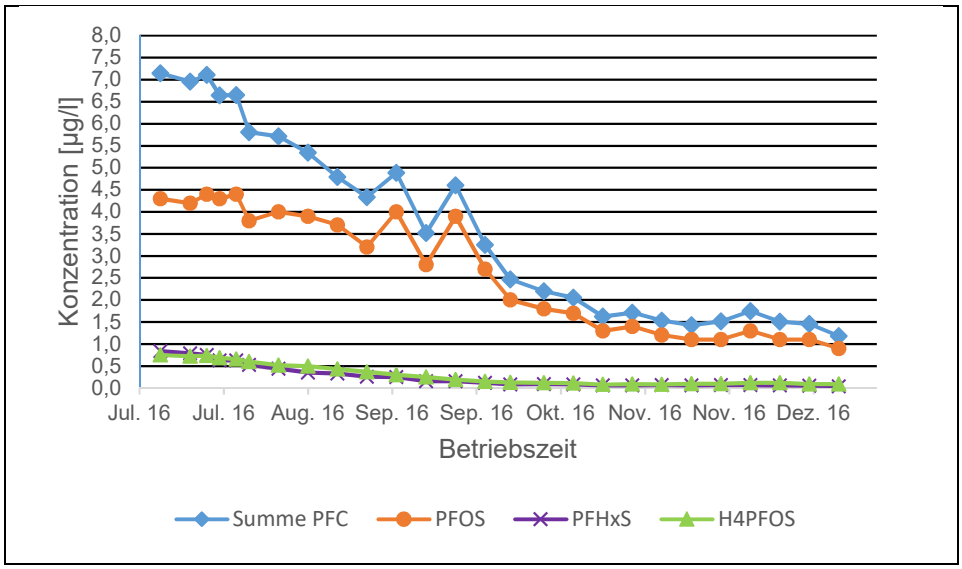


Abbildung 17: Entwicklung der Σ PFC-Konzentration und der auffälligsten PFC-Einzelparameter während des Versuchszeitraums

### 10.4.1. Einfluss der Vorbehandlung (Belüftung, mechanische Filtration, PerfluorAd-Zudosierung) auf die Wasserbeschaffenheit

Das Grundwasser wird zuerst belüftet und anschließend in der Linie A über Quarzsand zur Entfernung von Eisen und Partikelstoffen filtriert. Bei der Reinigungslinie B erfolgt nach der Belüftung die Zudosierung von PerfluorAd mit anschließender Sedimentation und Filtration über den Vortex-Filter.

Eisen

Bei der Linie A („nach Sandfilter“) wird eine nahezu vollständige Entfernung des Eisens erreicht (siehe Abbildung 18 - Darstellung nach Sandfilter). Dies wurde bei der Linie B nicht ganz erreicht (siehe Abbildung 18 - Darstellung nach Vortex und somit auch nach Zugabe von PerfluorAd). In einigen Proben waren hier noch Eisen-Konzentrationen bis zu ca. 1 mg/l messbar. Vor der Vortex-Filtration erfolgt bei dieser Reinigungslinie die PerfluorAd-Zudosierung (siehe Abbildung 15).

TOC

Bei der Linie A („nach Sandfilter“) wird der TOC-Gehalt durch die Belüftung nicht verändert (siehe Abbildung 18). Bei der Linie B („nach Vortex“) sind gegenüber dem Zulauf geringfügig höhere TOC-Gehalte feststellbar. Dies wird auf die Zugabe des PerfluorAd zurückgeführt, die vor der Vortex-Filtration erfolgt.

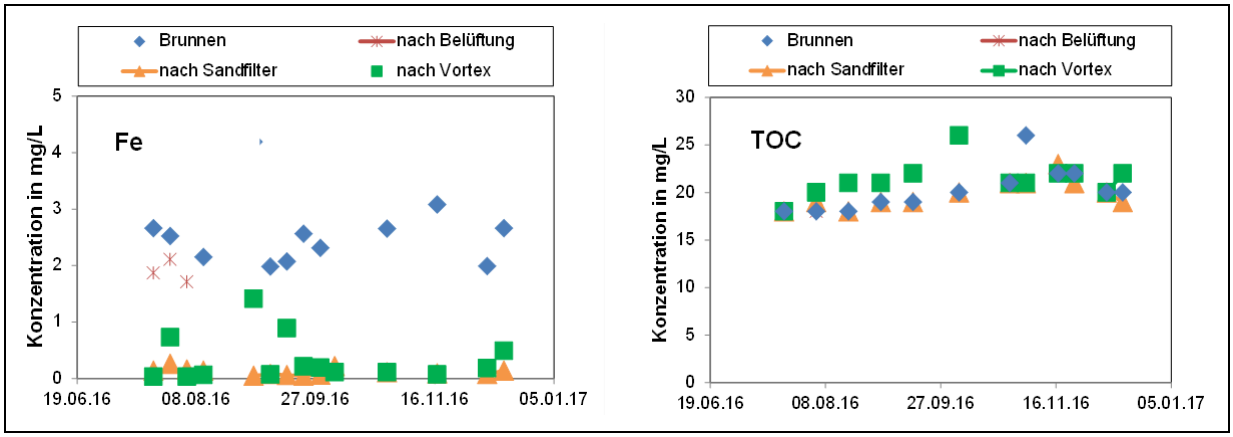


Abbildung 18: Eisen- und TOC-Gehalte im Grundwasser (Brunnen), nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration

PFC

Die PFC-Konzentrationen werden durch die Belüftung und Sandfiltration (Linie A) zu Beginn des Feldversuchs geringfügig verringert, im Vergleich zum unbehandelten Grundwasser (siehe Abbildung 19). Im späteren Verlauf des Feldversuchs sind keine Unterschiede mehr zwischen belüftetem und unbelüftetem Grundwasser feststellbar.
Nach der Zugabe von PerfluorAd (Linie B - nach Vortex) kam es zu Beginn des Feldversuchs zu einer deutlichen Reduzierung der Σ PFC-Konzentration von ca. 7 µg/l auf etwa 2 µg/l. Entsprechend verringerte sich die Quotientensumme (nach UM-Erlass vom 21.08.2018) von 52 auf ca. 3 (s. Abbildung 19 – nach Vortex).

Ab Oktober 2016, zu diesem Zeitpunkt lag die PFC-Konzentration des unbehandelten Grundwassers bei nur noch etwa 2 µg/l, wies die PerfluorAd-Vorbehandlung keinen signifikanten Effekt mehr auf die Reduzierung der PFC-Konzentration bzw. Verringerung der Quotientensumme auf. Dies war insbesondere bedingt durch eine Störung in der Zudosierung infolge niedriger Außentemperaturen. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass PerfluorAd bei relativ geringen PFC-Konzentrationen im Ausgangswasser eine reduzierte Effizienz aufweist.

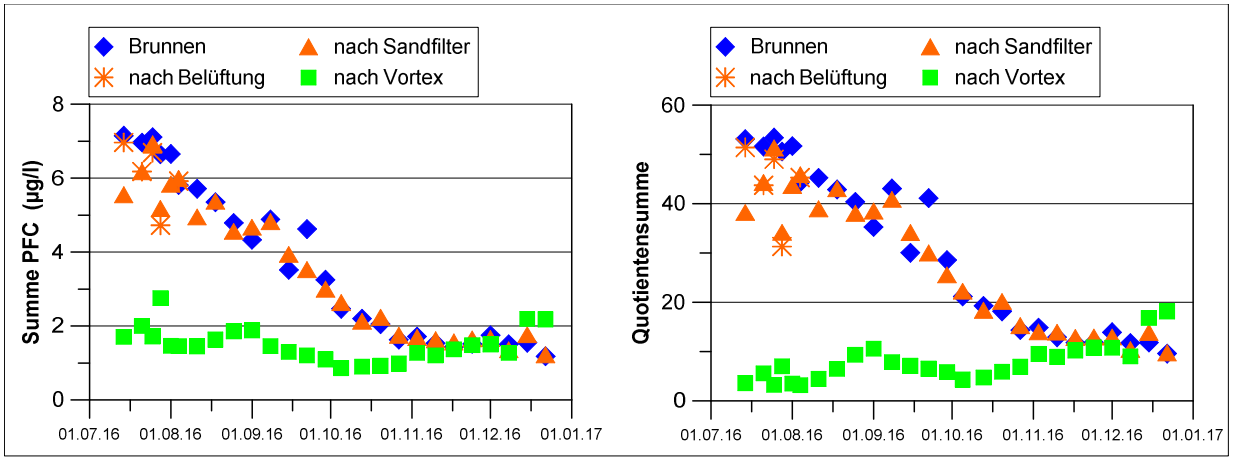


Abbildung 19: PFC-Gehalte und Quotientensumme (nach Erlass 21.08.2018) im Grundwasser des Brunnens, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration

In Bezug auf die PFC-Einzelverbindungen kam es durch die Behandlung mit PerfluorAd zu einer weitgehenden Eliminierung der langkettigen Sulfonsäuren (PFOS, PFHxS, PFHpS), während die Konzentrationen der kurzkettigen Sulfonsäuren sowie der Carbonsäuren annähernd unverändert blieben.

In Abbildung 20 sind bespielhaft die Konzentrationsverläufe einer effizienten Eliminierung der langkettigen Sulfonsäure PFOS und einer nicht stattgefundenen Eliminierung der kurzkettigen Carbonsäure PFPeA gezeigt (jeweils Kurvenverlauf - nach Vortex = nach PerfluorAd).

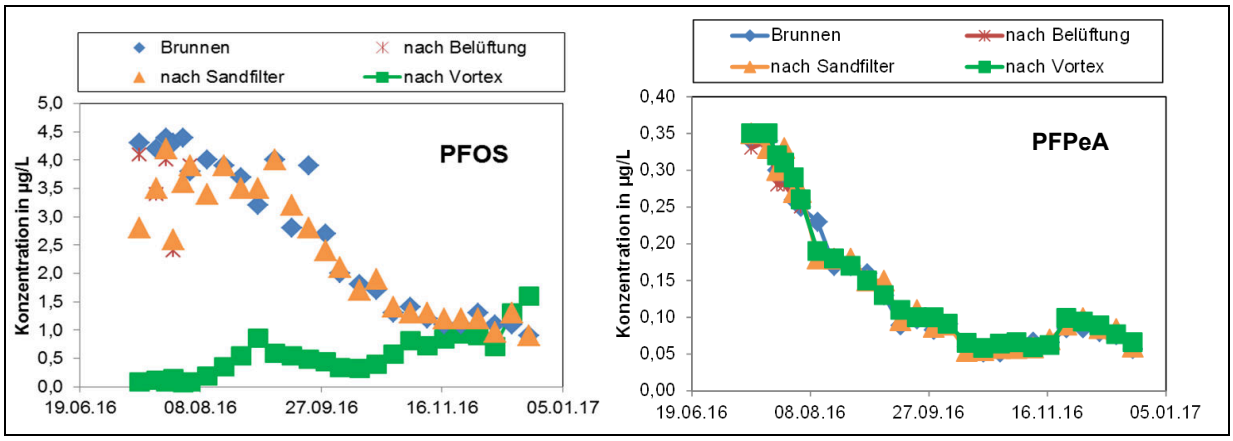


Abbildung 20: Konzentrationen von PFOS (hohe Eliminierung) und von PFPeA (keine Eliminierung) im Grundwasser des Brunnens, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration

## 10.4.2. Durchbruchsverhalten von AOF und TOC in den Aktivkohlefiltern

AOF

Für den AOF ist nur eine geringe und in ihrer Größenordnung uneinheitliche Elimination nach dem Sandfilter bzw. nach der PerfluorAd-Vorbehandlung (= nach Vortex) festzustellen (siehe Abbildung 21).

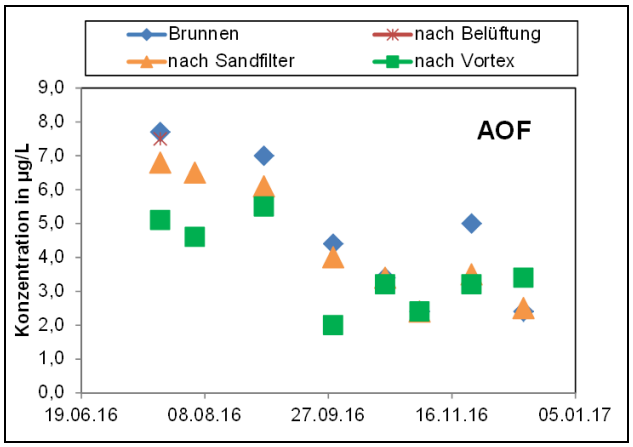


Abbildung 21: AOF-Gehalte im Grundwasser, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration

Bei zwei der drei Aktivkohlen wurde ein Durchbruch für AOF nach dem jeweils ersten Aktivkohlefilter festgestellt (Schütthöhe 1 m).

TOC

Im Ablauf der ersten Aktivkohlefilter ist eine Abnahme des TOC-Gehaltes um ca. 20 % zu verzeichnen. Alle drei Aktivkohlesorten adsorbieren etwa gleich viel TOC, unabhängig davon, ob zuvor PerfluorAd dem Grundwasser zudosiert wurde oder nicht.
Die Werte in Abbildung 22 wurden nach ca. 2.000 Bettvolumen (ca. 3 Wochen Versuchsdauer) ermittelt. In welchem Umfang die Adsorptionskapazität der Aktivkohlen reduziert wird, ist nicht quantifizierbar.

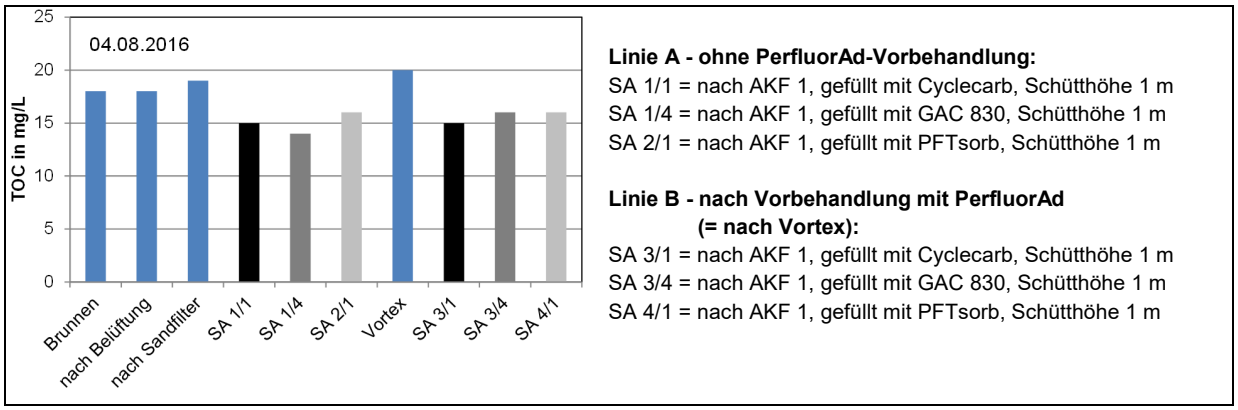


Abbildung 22: TOC-Gehalte im Grundwasser des Brunnens und nach den einzelnen Aufbereitungsstufen; AKF = Aktivkohlefilter

### 10.4.3. Durchbruchsverhalten der PFC in Aktivkohlefiltern

Über den Zeitpunkt des Durchbruchs der PFC in den Aktivkohlefiltern wurde beurteilt, welche der konzeptionierten Versuchsansätze die höchste Reinigungseffizienz für die spezifische Grundwasserkontamination am Modellstandort in Herbertingen aufweist. Als Maß für die Standzeit bzw. Effizienz der jeweiligen Versuchsansätze wird bei den Auswertungen das sogenannte Bettvolumen (nachfolgend: BV) angegeben.
Wenn bezogen auf einen Versuchsansatz ein Wert von 2.000 BV angegeben wird (siehe Tabelle 25 – bspw. Cyclecarb 401, Schütthöhe 1 m) bedeutet dies, dass bei diesem Ansatz bis zum Erreichen des Durchbruchkriteriums, 2.000 $m^3$ Grundwasser gereinigt werden können, bezogen auf ein Volumen von 1 $m^3$ Adsorber. Als Durchbruchskriterium wurde das Erreichen bzw. Überschreiten der PFC-Quotientensumme von 1 nach UM-Erlass vom 21.08.2018 festgelegt.
Im Zuge des Feldversuchs wurde die Reinigungseffizienz folgender grundsätzlicher Ansätze geprüft:

- → 3 unterschiedliche Aktivkohletypen – Cyclecarb 401, GAC 801, PFTsorb.
- → Veränderung der Beladekapazität der drei Aktivkohlen bei unterschiedlichen Schütthöhen von 1 m und 2 m, exemplarisch für einen Aktivkohletyp bis 6 m.
- → Auswirkungen des sogenannten wechselweise umschaltbaren Betriebs auf die Beladekapazität der drei Aktivkohletypen (siehe nachfolgende Erläuterungen).
- → Auswirkungen der PerfluorAd Vorbehandlung auf die individuelle Beladekapazität der drei nachgeschalteten Aktivkohletypen, bei Schütthöhen von 1 m und 2 m.

### 10.4.4. Durchbruchsverhalten der Aktivkohlen ohne PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie A) bei 1 m und 2 m Schütthöhe und wechselweise umschaltbarem Betrieb

#### Auswirkung der Schütthöhen - Reinigungslinie A

Beim direkten Vergleich der Beladekapazität der drei Aktivkohlesorten Cyclecarb 401, GAC 801 und PFTsorb, bei **1 m Schutthöhe** werden bis zum Erreichen des Durchbruchkriteriums (PFC-Quotientensumme ≥ 1 nach UM-Erlass vom 21.08.2018) - je nach Kohle - ohne PerfluorAd-Vorbehandlung Bettvolumen zwischen 700 bis maximal 2.000 ausgewertet.
Bei **2 m Schütthöhe** werden bis zum Erreichen des Durchbruchkriteriums höhere Bettvolumen zwischen 2.300 bis maximal 3.200 erzielt. Für beide Schütthöhen weist die Aktivkohle Cyclecarb die längsten Standzeiten auf, gefolgt von den Kohlen GAC 830 und PFT sorb (siehe Abbildung 23 und Tabelle 25).
Unabhängig vom PFC-Einzelstoff, der eingesetzten Aktivkohlesorte oder der Vorbehandlung mit PerfluorAd erfolgt stets ein späterer Durchbruch bei einer Schütthöhe von 2 m gegenüber einer Schütthöhe von 1 m. Dabei wird aus den Versuchen erkennbar, dass mit zunehmender Schütthöhe die Beladekapazität zunimmt. Wie aus Tabelle 25 ersichtlich wird, führt dabei eine Verdopplung der Schütthöhe von 1 m auf 2 m für alle drei getesteten Aktivkohlen zu einer Zunahme der Beladekapazität um das wenigstens 1,4- bis maximal 3,3-fache.

Die deutlichste Zunahme der Beladekapazität bei Verdopplung der Schütthöhe ist für den Aktivkohletyp PFTsorb festzustellen mit einer Zunahme von 700 auf 2.300 BV. Es ist in diesem Fall davon auszugehen, dass die Restbeladekapazität des 1. Aktivkohlefilters zu einer überproportionalen Zunahme der Beladekapazität des 2. Filters führt. Die Höhe der Beladekapazität wurde dabei bewertet, wenn das Durchbruchskriterium nach der 2. Aktivkohlesäule erreicht war.
Aufgrund der kontinuierlich abnehmenden PFC-Konzentrationen im Brunnen über die Versuchslaufzeit lässt sich keine verlässliche Quantifizierung der Laufzeitverlängerungen mit zunehmender Schütthöhe ableiten. Dies wäre nur bei relativ konstanten PFC-Eingangskonzentrationen möglich gewesen.

**Auswirkung des wechselweise umschaltbaren Betriebs – Reinigungslinie A ohne PerfluorAd-Vorbehandlung**

Beim **wechselweise umschaltbaren Betrieb** wird der teilbeladene zweite Aktivkohlefilter einer Zweier-Filterkolonne als Vorfilter vor einen neuen zweiten Aktivkohlefilter in Reihe geschaltet. Dieser Filtertausch wurde durchgeführt, wenn hinter dem ursprünglich zweiten Aktivkohlefilter das Durchbruchskriterium erreicht war.
Durch diese Art des Filtertauschs wurde überprüft, ob die Restbeladekapazität des ursprünglich zweiten Aktivkohlefilters ausgenutzt werden kann, um die Standzeit eines neu in Reihe geschalteten 2. Aktivkohlefilters zu verlängern. Die erste Aktivkohlesäule der ursprünglichen Zweier-Kolonne wird bei dieser Art des Filterwechsels umfahren. Die Auswertung der erreichten Standzeit, angegeben in Bettvolumen, erfolgt dann für die neu in die Filterkolonne integrierte zweite Aktivkohlesäule, wenn diese das Durchbruchskriterium erreicht hat.
Beim wechselweise umschaltbaren Betrieb ohne PerfluorAd-Vorbehandlung werden Bettvolumen zwischen 1.500 bis 3.300 erreicht. Bei diesem Ansatz schneidet ebenfalls die Aktivkohle Cyclecarb 401 am besten ab, vor den Aktivkohlen PFT sorb und GAC 830 (siehe Abbildung 24 und Tabelle 25).

Durch den wechselweise umschaltbaren Betrieb verlängern sich in der Reinigungslinie A **ohne PerfluorAd-Vorbehandlung** die Standzeiten bei den beiden getesteten Aktivkohlen Cyclecarb und PFTsorb gegenüber einer **Schütthöhe von 1 m** ohne wechselweise umschaltbaren Betrieb deutlich.
Für PFTsorb wird im direkten Vergleich gegenüber dem Betrieb ohne teilbeladenem Vorfilter eine Standzeitzunahme des Filters um das 2,7-fache (700 auf 1.900 BV) festgestellt. Für Cyclecarb resultiert eine Zunahme der Standzeit auf das 1,65-fache (2.000 auf 3.300 BV). Für die Aktivkohle GAC 830 kann durch diesen Ansatz keine Standzeitverlängerung erreicht werden. Die Standzeit verkürzt sich sogar von 2.000 auf 1.500 BV beim Betrieb mit Vorfilter.
Bei einem direkten Vergleich dieses Ansatzes gegenüber **Schütthöhen von 2 m**, ohne wechselweise umschaltbaren Betrieb, werden kürzere Standzeiten für die Aktivkohlen GAC 830 und PFTsorb ausgewertet. Für Cyclecarb 401 liegen die Standzeiten mit 3.200 und 3.300 BV auf einem vergleichbaren Niveau (siehe Tabelle 25).
Die Auswertungen verdeutlichen, dass durch die Ausnutzung der Restbeladekapazität des Vorfilters im wechselweise umschaltbaren Betrieb, die Standzeit **einer einzelnen 1 m Aktivkohlesäule** signifikant verlängert werden kann, und dass das Ausmaß dieser Standzeitverlängerung abhängig vom Aktivkohletyp unterschiedlich stark ausgeprägt ist.

### 10.4.5. Durchbruchsverhalten der Aktivkohlen nach PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie B) bei 1 und 2 m Schütthöhe und wechselweise umschaltbarem Betrieb

Nach den Auswertungen des Feldversuchs für die Reinigungslinie B war zu erkennen, dass die Konzentrationen der Carbonsäuren im Ausgangswasser durch die PerfluorAd-Vorbehandlung kaum verringert werden. Folglich ist ihr Durchbruchsverhalten in beiden Reinigungslinien ähnlich (siehe Abbildung 23, bspw. PFPA - exemplarisch für 1 m Schütthöhe). Die Sulfonsäuren zeigen dagegen deutliche Unterschiede im Durchbruchsverhalten in den beiden Linien (siehe Abbildung 23, bspw. PFOS - exemplarisch für 1 m Schütthöhe).
Durch die PerfluorAd-Vorbehandlung des Grundwassers im Rührreaktor in der Reinigungslinie B wird die PFOS-Konzentration deutlich verringert.

Die Effekte der PerfluorAd-Vorbehandlung in Reinigungslinie B gegenüber der Reinigungslinie A ohne PerfluorAd-Zudosierung werden in der nachfolgenden Abbildung 23 exemplarisch für die Einzelparameter PFPA (Carbonsäure), PFOS (Sulfonsäure) und die Summe PFC dargestellt.
Da der Einzelparameter PFOS die Hauptkomponente der PFC-Belastung am Standort Herbertingen ausmacht, wird als Folge das Erreichen des Durchbruchkriteriums (Quotientensumme ≥ 1) in Reinigungslinie B durch die Vorbehandlung des Wassers mit PerfluorAd bei allen drei getesteten Aktivkohlen mit unterschiedlicher Signifikanz verzögert und dadurch die Standzeit der nachgeschalteten Aktivkohlefilter, angegeben als Bettvolumen, verlängert (siehe Darstellung Σ PFC – Abbildung 23).

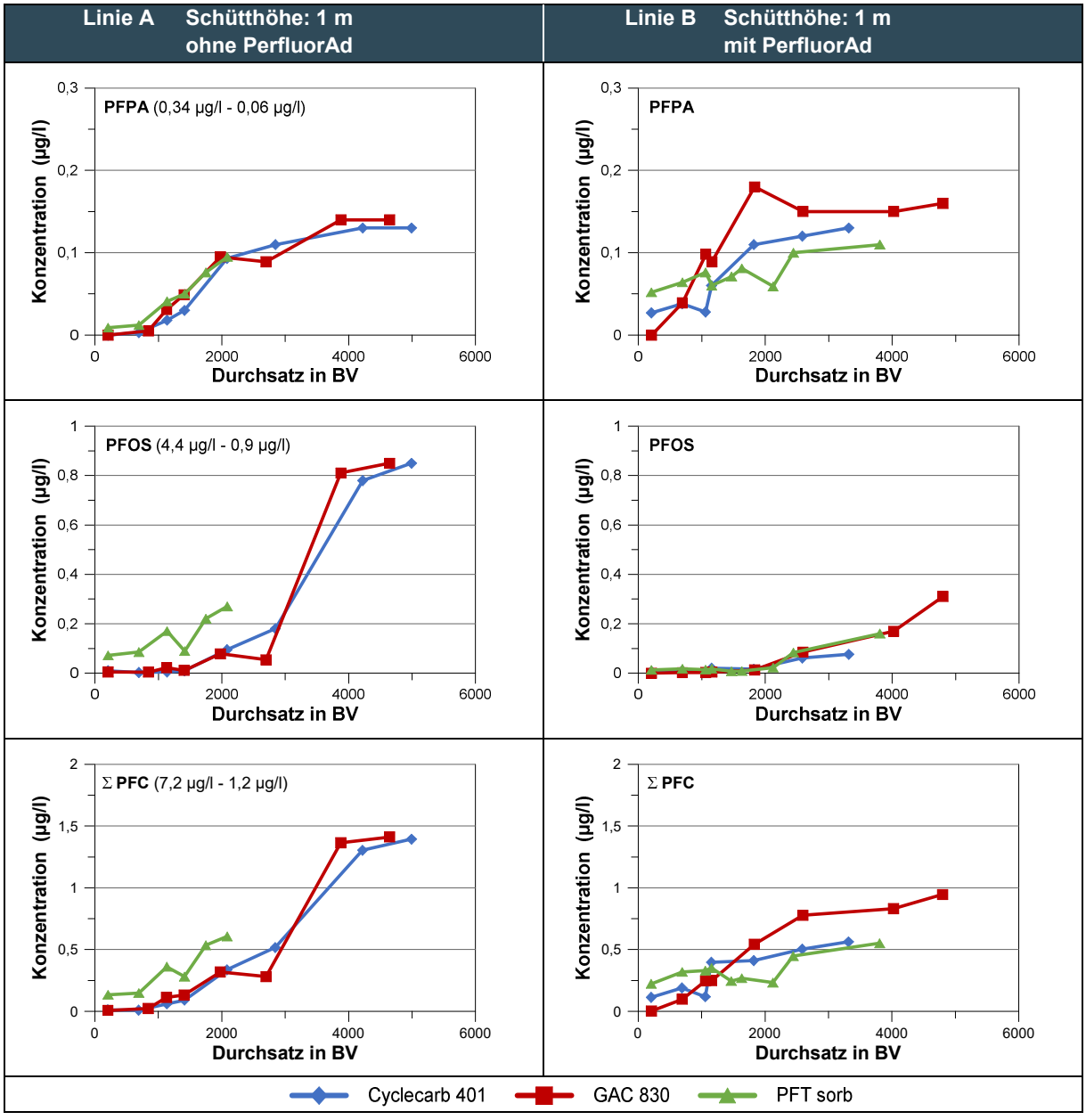


Abbildung 23: Durchbruchsverhalten der PFC im Ablauf der Aktivkohlen in Linie A und B bei 1 m Schütthöhe – am Beispiel der Einzelparameter PFPA (Carbonsäure) und PFOS (Sulfonsäure), sowie für die Σ PFC

**Auswirkung der Schütthöhen - Reinigungslinie B mit PerfluorAd-Vorbehandlung**

Nach Vorbehandlung mit PerfluorAd werden bei **1 m Schütthöhe** der nachgeschalteten Aktivkohlen Bettvolumen zwischen 2.000 und 2.200 erreicht. Dabei verzeichnet die Aktivkohle PFTsorb durch die PerfluorAd-Vorbehandlung, gegenüber dem selben Ansatz ohne Vorbehandlung, den signifikantesten Effizienzsprung von 700 auf 2.200 Bettvolumen, dies entspricht einer Effizienzsteigerung um das ca. 3,1-fache. Bei den anderen beiden Kohlen, Cyclecarb 401 und GAC 830, sind bei dieser Schütthöhe keine bzw. nur geringfügigere Zunahmen der Bettvolumen zu erkennen, im Vergleich zum Ansatz ohne PerfluorAd-Vorbehandlung.
Nach Vorbehandlung mit PerfluorAd werden bei **2 m Schütthöhe** der nachgeschalteten Aktivkohlen Bettvolumen von 2.900 bis 4.200 erreicht. Dabei verzeichnet die Aktivkohle Cyclecarb 401 durch die PerfluorAd-Vorbehandlung, gegenüber derselben Schütthöhe ohne Vorbehandlung, den signifikantesten Effizienzsprung von 3.200 auf ca. 4.200 Bettvolumen. Dies entspricht einer Effizienzsteigerung von etwa 31 %. Bei den anderen beiden Kohlen, Cyclecarb 401 und GAC 830, sind geringfügigere Zunahmen der Bettvolumen von etwa 11 % für GAC 830 und 26 % für PFTsorb, im Vergleich zur gleichen Schütthöhe ohne PerfluorAd-Vorbehandlung zu erkennen (siehe Abbildung 24 und Tabelle 25).

In Abbildung 24 wird dargestellt, welchen Einfluß die unterschiedlichen Schütthöhen von 1 m bzw. 2 m der drei getesteten Aktivkohlen sowie die zusätzliche Vorbehandlung mit PerfluorAd auf die erreichbaren Bettvolumen hat. Die Auswertungen werden auf die errechnete Quotientensumme bezogen bzw. auf das Erreichen einer Quotientsumme von 1 nach UM Erlaß 2018.

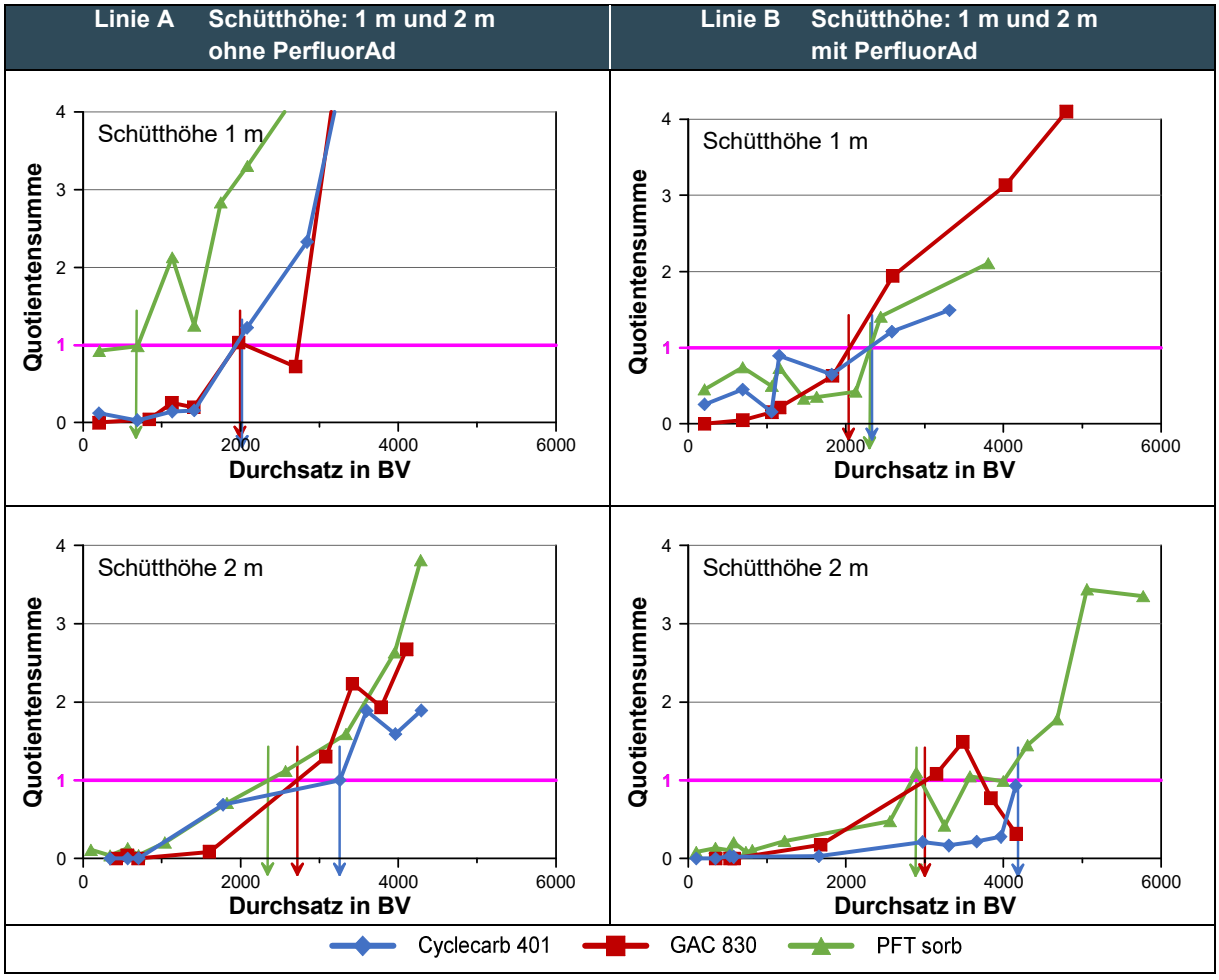


Abbildung 24: Durchbruchsverhalten auf Grundlage der Quotientensummen der 3 getesteten Aktivkohlen ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung, bei Schütthöhen von 1 m und 2 m

**Auswirkung des wechselweise umschaltbaren Betriebs - Reinigungslinie B mit PerfluorAd-Vorbehandlung**

Abbildung 25 zeigt, dass beim wechselweise umschaltbaren Betrieb, **nach PerfluorAd-Vorbe-handlung** für die Aktivkohle Cyclecarb 401 mit ca. 6.000 BV die längste Standzeit aller getesteten Ansätze ermittelt wurde. Dieser Wert kann jedoch nur durch eine relativ grobe Extrapolation abgeschätzt werden, abgeleitet aus dem Kurvenverlauf der bis etwa 2.800 BV aufgezeichnet wurde (siehe Abbildung 25).

Gegenüber einer Schütthöhe von 1 m, nach PerfluorAd-Vorbehandlung **ohne wechselweise umschaltbaren Betrieb** wäre dies eine Effiziensteigerung um das ca. 2,7-fache, von 2.200 auf ca. 6.000 BV.
Gegenüber **dem wechselweise umschaltbaren Betrieb** ohne PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie A) nimmt die Standzeit für die effizenteste Aktivkohle Cyclecarb durch die PerfluorAd-Vorbehandlung von 3.300 auf ca. 6.000 BV und damit um das etwa 1,8-fache zu.
Vergleicht man die erreichte Standzeit von 6.000 BV mit der erreichten Standzeit für eine Schütthöhe von 2 m mit PerfluorAd-Vorbehandlung kann immerhin eine Standzeitverlängerung von ca. 43 % erreicht werden (von 4.200 auf 6.000 BV).

Bei der Aktivkohle GAC 830 führte der wechselweise umschaltbare Betrieb nach PerfluorAd-Vorbehandlung gegenüber einer Schütthöhe von 1 m ohne Vorfilter zu einer Steigerung des Bettvolumens von 2.000 auf 2.800, was dem 1,4-fachen entspricht.
Für PFTsorb kann diese Auswertung nicht vorgenommen werden, da der wechselweise umschaltbare Berieb nach PerfluorAd-Vorbehandlung mit einer 1 m hohen Aktivkohlesäule nicht durchgeführt wurde.

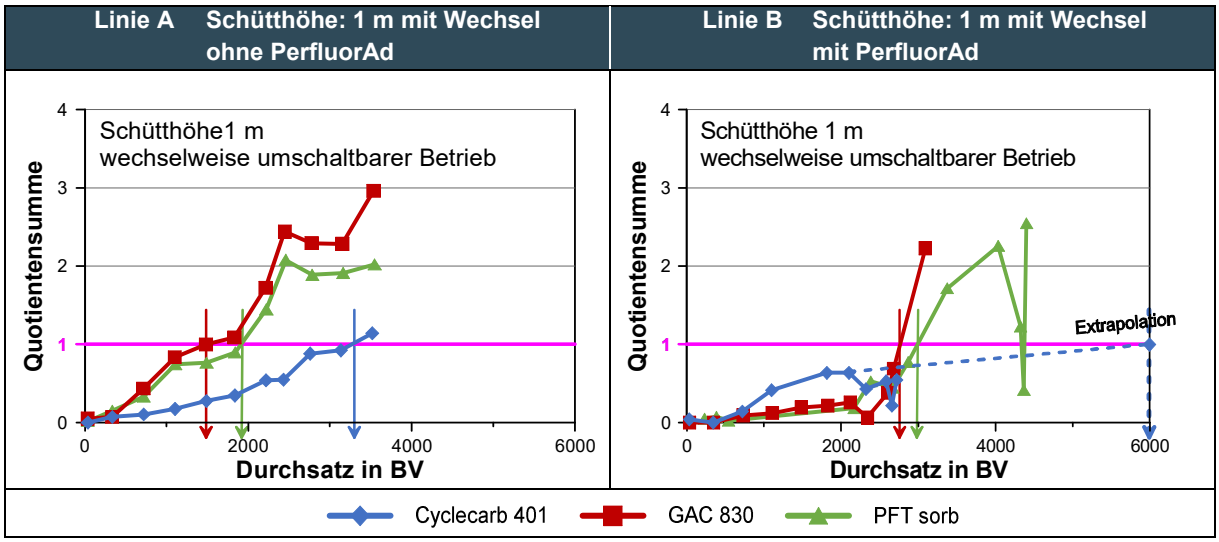


Abbildung 25: Durchbruchsverhalten auf Grundlage der Quotientensummen der 3 getesteten Aktivkohlen ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung bei wechselweise umschaltbarem Betrieb

## 10.4.6. Ergebnisse des Feldversuchs

Die im Rahmen des Feldversuchs am Modellstandort Herbertingen spezifisch getesteten und ausgewerteten Reinigungsansätze führten zur Ermittlung von unterschiedlichen Standzeiten innerhalb einer weit gefächerten Bandbreite zwischen 700 und ca. 6.000 Bettvolumen.
Dabei gilt, je mehr Bettvolumen bis zum Erreichen des im Vorfeld definierten Durchbruchkriteriums ermittelt wurden, desto effizienter ist der Reinigungsansatz zu bewerten. Als Durchbruchskriterium wurde eine Quotientensumme von ≥ 1 nach UM-Erlass vom 21.08.2018 festgelegt.

Die je nach Ansatz differierenden Bettvolumina waren abhängig von der:

- → Aktivkohlesorte
- → Schütthöhe der Aktivkohle (1 m, 2 m, bis 6 m)
- → Einsatz eines PFC-teilbeladenem Vorfilters im sogenannten wechselweise umschaltbaren Filterbetrieb
- → Vorbehandlung bzw. Nicht-Vorbehandlung des PFC-kontaminierten Grundwassers mit dem Agens PerfluorAd

**Der höchste erreichbare spezifische Durchsatz im Feldversuch konnte mit ca. 6.000 BV bei Einsatz der Aktivkohle Cyclecarb 401 nach Vorbehandlung mit PerfluorAd im wechselweise umschaltbaren Betrieb ermittelt werden (siehe Tabelle 25).**

Tabelle 25: Spezifische Durchsätze in Bettvolumen (BV) bei Erreichen eines Wertes von 1 für die Quotientensumme (nach Erlass vom 21.08.2018)

| **ohne** PerfluorAd (Reinigungslinie A) | Schütthöhe | | |
|---|---|---|---|
| | 1 m | 2 m | 1 m (mit Vorfilter – wechselweise umschaltbarer Betrieb) |
| Aktivkohle | **erreichte BV ($m^3/m^3$) bei QS = 1** | | |
| Cyclecarb 401 | 2.000 | 3.200 | 3.300 |
| GAC 830 | 2.000 | 2.700 | 1.500 |
| PFT sorb | 700 | 2.300 | 1.900 |
| **mit** PerfluorAd (Reinigungslinie B) | Schütthöhe | | |
| | 1 m | 2 m | 1 m (mit Vorfilter – wechselweise umschaltbarer Betrieb) |
| Aktivkohle | **erreichte BV ($m^3/m^3$) bei QS = 1** | | |
| Cyclecarb 401 | 2.200 | 4.200* | 6.000* |
| GAC 830 | 2.000 | 3.000 | 2.800 |
| PFT sorb | 2.200 | 2.900 | - |

* extrapolierte Werte

Die Auswertungen des Feldversuchs wurden dadurch erschwert, dass mit zunehmender Versuchsdauer die PFC-Belastung im Rohwasser deutlich sank. Die sich sukzessive verringernde Zulaufkonzentration bedingte, bis zum Erreichen der maximal zulässigen Ablaufkonzentration, einen höheren spezifischen Durchsatz der Aktivkohlefilter.

Dieser Effekt erschwerte die Auswertungen der tatsächlichen Beladekapazitäten, die bei einigermaßen konstanten oder zumindest nicht stark abfallenden Konzentrationen mit eindeutigeren Befunden, ohne die Notwendigkeit von Extrapolationen, zu ermitteln gewesen wären.
Für die effizientesten Reinigungsansätze konnte der Durchbruch der Filter am Ende des Feldversuchs nur nach Extrapolation angegeben werden. Insofern sind die nachfolgend aus den unterschiedlichen Standzeiten abgeleiteten Reinigungskosten nur als Abschätzungen zu verstehen.

# 10.5. Ableitung der spezifischen Reinigungskosten

Unter Berücksichtigung der Aktivkohlekosten je m³ zu reinigendes PFC-kontaminiertes Grundwasser können die spezifischen Reinigungskosten in Abhängigkeit der unterschiedlichen ermittelten Standzeiten abgeschätzt werden. Nach Herstellerangaben belaufen sich die Kosten der getesteten Aktivkohle auf:

→ Cyclecarb 401 660 €/m³
→ GAC 830 1.420 €/m³
→ PFTsorb 575 €/m³

Für die in Tabelle 25 aufgeführten erreichten spezifischen Durchsätze resultieren damit erhebliche Unterschiede der spezifischen Aktivkohlekosten pro m³ zwischen 0,11 €/m³ und bis zu 0,95 €/m³.
Die Kosten pro m³ zu reinigendes Grundwasser, in Abhängigkeit der spezifisch ermittelten Bettvolumina, wurden wie folgt berechnet:

**Rechenbeispiel:**
Bei einem ermittelten Bettvolumen von 6.000 BV (m³ Adsorber / m³ Grundwasser) für die Aktivkohle Cyclecarb 401 sind Kosten von $660\ \frac{€}{m^3}\ Cyclecarb\ /\ 6.000\ \frac{m^3}{m^3}[Bettvolumen]\ \approx 0{,}11\ \frac{€}{m^3}$ zu berechnen.

Tabelle 26: Spezifische Aktivkohlekosten bis zum Erreichen des Wertes 1 für die Quotientensumme (nach Erlass vom 21.08.2018) in den Aufbereitungslinien mit und ohne PerfluorAd-Dosierung

| **ohne** PerfluorAd (Reinigungslinie A) | Schütthöhe | | |
|---|---|---|---|
| | 1 m | 2 m | 1 m (mit Vorfilter – wechselweise umschaltbarer Betrieb) |
| Aktivkohle | **Kosten in € pro m³ Wasser** | | |
| Cyclecarb 401 | 0,33 | 0,21 | 0,20 |
| GAC 830 | 0,71 | 0,53 | 0,95 |
| PFT sorb | 0,82 | 0,25 | 0,30 |
| **mit** PerfluorAd (Reinigungslinie B) | Schütthöhe | | |
| | 1 m | 2 m | 1 m (mit Vorfilter – wechselweise umschaltbarer Betrieb) |
| Aktivkohle | **Kosten in € pro m³ Wasser** | | |
| Cyclecarb 401 | 0,30 | 0,16* | 0,11 |
| GAC 830 | 0,71 | 0,47 | 0,51 |
| PFT sorb | 0,26 | 0,20 | - |

* extrapolierte Werte

Wie oben ausgeführt sind für die Aktivkohle Cyclecarb 401 mit PerfluorAd-Vorbehandlung und Einsatz eines Vorfilters im sogenannten wechselweise umschaltbaren Betrieb die geringsten Kosten für die Reinigung des PFC-kontaminierten Grundwassers abzuleiten. Die Kosten für die Aktivkohle sind bei diesem Ansatz zunächst mit einem Betrag von ca. 0,11 € pro m³ zu reinigendem Grundwasser abzuschätzen. Nach Angaben der Fa. Cornelsen sind für den Einsatz des PerfluorAd Kosten in Höhe von ca. 0,04 €/m³ behandeltem Wasser zusätzlich zu berücksichtigen. Bei diesem Betrag sind auch die Anlagenkosten für die PerfluorAd-Dosierung enthalten. Somit erhöhen sich die Kosten bei Einsatz der Aktivkohle Cyclecarb 401 und wechselweise umschaltbaren Betrieb mit PerfluorAd-Dosierung auf 0,15 €/m³.

Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass im Zuge der PerfluorAd-Vorbehandlung PFC-belasteter Dünnschlamm im Rührreaktor anfällt. Der mit dem Dünnschlamm beaufschlagte IBC-Container war nach dem Feldversuch zu etwa ¼ mit einer suspensionsartigen, trüben Flüssigkeit gefüllt.

Die reinen Entsorgungskosten der 250 kg wiegenden Suspension aus dem Feldversuch lagen bei einem Preis von 280,- €/t bei insgesamt 70 €. Im Versuchszeitraum lag die insgesamt durchgesetzte Wassermenge bei ca. 1.000 $m^3$.

Um den Abstrom der PFC-Kontamination in Herbertingen hydraulisch im Gesamten zu erfassen, müssten pro Jahr ca. 790.000 $m^3$ Wasser gereinigt werden, also die 790-fache Menge, verglichen mit dem Feldversuch. Wenn die im Feldversuch angefallene PFC-belastete Dünnschlammenge linear auf die ca. 790.000 $m^3$/ Jahr hochgerechnet wird, würden 198 t Dünnschlamm bzw. Entsorgungskosten von 55.000 €/ Jahr anfallen. Umgerechnet auf einen $m^3$ zu reinigendes Grundwasser beliefen sich die Entsorgungskosten damit auf 0,07 €/$m^3$. Der zunächst günstigste Ansatz von 0,11 €/$m^3$ erhöht sich durch die PerfluorAd-Applikation und die abgeleiteten Entsorgungskosten damit auf insgesamt 0,22 €/$m^3$. Damit wäre eine Ersparnis durch die PerfluorAd-Vorbehandlung nicht mehr gegeben.
Ob diese Dünnschlamm-Reststoffmengen bei einer großmaßstäblichen Reinigungsanlage tatsächlich zur Entsorgung anfallen würden, ist jedoch eher unwahrscheinlich. Bei Optimierung des Betriebs u. a. durch Konditionierung des anfallenden Dünnschlamms und Einleitung des überstehenden PFC-belasteten Wassers über die bestehende Reinigungsanlage könnten die Entsorgungsmenge und damit die Entsorgungskosten sicher signifikant reduziert werden. Im Zuge des Feldversuchs konnten zu dieser Thematik jedoch keine weiteren konkret quantifizierbaren Erkenntnisse ermittelt werden.

Ohne die Vorbehandlung mit PerfluorAd, bei Verwendung der effizientesten Aktivkohle Cyclecarb 401 und einer Aktivkohleschütthöhe von 2 m sowie auch beim wechselweise umschaltbaren Betrieb für die effizienteste Kohle Cyclecarb, leiten sich jeweils Kosten von etwa 0,2 €/$m^3$ ab (siehe Tabelle 26 - * extrapolierte Werte).

**Rechenbeispiel zur Quantifizierung der Effizienzunterschiede**
Im Fall Herbertingen sind bei einer vollständigen Erfassung des PFC-kontaminierten Abstroms ca. 790.000 $m^3$ Grundwasser pro Jahr zu reinigen. Betrachtet man exemplarisch die unterschiedlichen Standzeiten und die daraus berechneten Aktivkohlekosten bei Schütthöhen von 2 m für die drei getesteten Aktivkohlen, zeigt sich eine maximale Preisdifferenz von 0,32 € je $m^3$ zu reinigendes Wasser, im Vergleich zwischen geeignetster Aktivkohle (Cyclecarb) und für die standortbezogen ungeeignetste Aktivkohle (GAC 830). Hochgerechnet auf die pro Jahr zu reinigende Gesamtwassermenge lässt sich auf Grund dieser Kostendifferenz eine potentielle Kostenersparnis von ca. 252.800 € pro Jahr berechnen.

Selbst bei einer Differenz von nur 0,04 €/$m^3$ zu reinigendes Grundwasser, was bei dem durchgeführten Feldversuch dem Kostenunterschied zwischen Cyclecarb 401 und PFTsorb entspricht, beläuft sich das jährliche Einsparpotential bereits auf 31.600 €.

**Diese Differenzen verdeutlichen, dass sich die Identifikation des effizientesten Reinigungsweges im Vorfeld einer großmaßstäblichen Grundwasserreinigung sehr schnell amortisieren kann. Dies gilt insbesondere dann, wenn relativ große Wassermengen zu reinigen sind.**

**Die Eignungseinschätzung der getesteten Kohlen ist dabei nur auf den jeweils individuell betrachteten Standort zu beziehen. Es ist anzunehmen, dass an anderen PFC-kontaminierten Standorten, mit abweichender Schadenscharakteristik, andere Aktivkohletypen effizientere Standzeiten und Reinigungskosten aufweisen.**

## 10.6. Zusammenfassung der Ergebnisse der Projektphase 2

Am Standort Herbertingen wurde im Rahmen eines Feldversuchs eine Pilotanlage zur Reinigung von PFC-kontaminiertem Grundwasser betrieben, wobei sowohl Aktivkohlefiltration, als auch das von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH entwickelte Verfahren einer PerfluorAd-Vorbehandlung mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration zum Einsatz kamen. Ziel der Untersuchungen war es, die Machbarkeit beider Verfahren zu prüfen, die Betriebskosten zu ermitteln und zu vergleichen.

Mit beiden Verfahren (Aktivkohlefiltration mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung) gelang grundsätzlich eine Abreinigung auf den vorgegebenen Sanierungszielwert von „Quotientensumme =1“ (nach UM-Erlass vom 21.08.2015).
In der Pilotanlage wurden Aufbereitungslinien mit Aktivkohlefiltern ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung (Reinigungslinie A / Reinigungslinie B) parallel mit einer Filtergeschwindigkeit von 4,5 m/h betrieben. Die Pilotanlage war modular aufgebaut, so dass die Aufbereitungsleistung für Schütthöhen an Aktivkohle von 1 m und 2 m (in einer Aufbereitungsstraße auch 3 m, 4 m, 5 m und 6 m) ermittelt werden konnte.
Weiterhin konnten die Aktivkohlefilter wechselweise umschaltbar betrieben werden. Somit konnten Aussagen über das zu wählende Anlagendesign und den Anlagenbetrieb abgeleitet werden.

Das am Standort Herbertingen geförderte Grundwasser ist mit einem TOC um 20 mg/L stark huminstoffhaltig. Dies stellt eine besondere Herausforderung beim Einsatz von Adsorptionsverfahren dar, da die natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffe mit den zu entfernenden PFC-Verbindungen um die Adsorptionsplätze konkurrieren und somit die Adsorptionskapazität verringern.

Die Summenkonzentration der PFC im geförderten Grundwasser und somit im Zulauf zur Pilotanlage nahm während des Versuchszeitraums von 7 µg/L auf 1 µg/L ab. Somit lagen keine konstanten Versuchsbedingungen vor. Die Hauptkontaminante war stets PFOS mit Konzentrationen zwischen 4,2 und 0,9 µg/L.

Durch die Vorbehandlung des Wassers mit PerfluorAd (mit nachgeschalteter Filtration) konnte zu Beginn des Feldversuches, bei dem höhere PFC-Konzentrationen im Zulauf vorlagen, eine deutliche Verringerung der Konzentrationen insbesondere der längerkettigen Vertreter der perfluorierten Sulfonsäuren erreicht werden. Die Konzentrationen kurzkettiger PFC insbesondere der perfluorierten Carbonsäuren wurden hingegen nicht signifikant verringert. Somit lag im Zulauf der Aktivkohlefilterstufe der Aufbereitungsstraße mit PerfluorAd-Vorbehandlung zu Beginn des Feldversuchs eine um ca. 60 % geringere PFC-Summenkonzentration im Vergleich zur Aufbereitungslinie ohne PerfluorAd-Vorbehandlung vor.

Die Bewertung der Aufbereitungsleistung der getesteten Verfahrensvarianten mit unterschiedlichen Aktivkohlen sowie verschiedenen Anlagenparametern erfolgte anhand der spezifischen Beaufschlagung in Bettvolumina (BV) bis zum Erreichen der Quotientensumme 1 (nach UM-Erlass vom 21.08.2018) im Ablauf der Aktivkohlefilter und den dabei resultierenden Betriebsmittelkosten.

In den Aktivkohlefiltern kamen drei unterschiedliche Aktivkohlen auf Rohstoffbasis Steinkohle zum Einsatz. Bei zwei der Aktivkohlen (Cyclecarb 401 und PFTsorb) handelt es sich um sogenannte Poolkohlen, d. h. Aktivkohlen aus anderen Anwendungen, die vom Hersteller zurückgenommen und reaktiviert wurden. Bei der Aktivkohle Cyclecarb 401 handelt es um eine Poolkohle mit einem hohen Aktivierungsgrad. Diese Aktivkohlen sind vergleichsweise kostengünstig und werden insbesondere für den Einsatz im Altlastenbereich angeboten. Die dritte Aktivkohle (GAC 830) ist eine hochwertige Aktivkohle, die auch zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird. Entsprechend sind die Kosten im Vergleich zu den Poolkohlen um ca. den Faktor 2,5 höher.

In den Aktivkohlefilterstraßen mit und ohne PerfluorAd-Vorbehandlung wurden die höchsten spezifischen Durchsätze bei Einsatz der Aktivkohle Cyclecarb 401 erreicht. Die geringsten spezifischen Durchsätze resultierten bei Einsatz der Aktivkohle PFTsorb.

Bei einer Schütthöhe von 2 m, ohne PerfluorAd-Vorbehandlung, wurde gegenüber der Schütthöhe von 1 m, abhängig von der Aktivkohlesorte, ein um den Faktor 13 bis 33 % höherer spezifischer Durchsatz erreicht. Auch wenn die PFC-Ausgangskonzentration während der Versuchsphase abnahm, erscheint hier - analog zu den aus dem Trinkwasserbereich für PSM-Wirkstoffe vorliegenden Erfahrungen – eine Mindestschütthöhe an Aktivkohle im Bereich von 2 m vorteilhaft hinsichtlich der Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Aktivkohle.

Durch die PerfluorAd-Vorbehandlung konnten in den nachgeschalteten Aktivkohlefilterstufen bei einer Schütthöhe von 2 m, abhängig von der Aktivkohlesorte um 11 bis 31 % höhere spezifische Durchsätze erreicht werden.
Durch den wechselweise umschaltbaren Betrieb der Aktivkohlefilter resultierte eine weitergehende Steigerung des spezifischen Durchsatzes. Die Reihenschaltung mehrerer Filter mit wechselweise umschaltbarem Betrieb erfordert jedoch einen vergleichsweise hohen Aufwand bei der Verrohrung der Filter, so dass, abhängig von der Aufbereitungskapazität, die Anlagenkosten ermittelt und mit den Anlagenkosten einstufiger Aktivkohlefilteranlagen mit Schütthöhen von mindestens 2 m verglichen werden sollten.

Bei den Aktivkohlefilterstraßen mit einer Schütthöhe von 2 m wurde der höchste spezifische Durchsatz (ca. 4.200 BV) bis zum Erreichen der Quotientensumme 1 (nach Erlass 21.08.2018) bei Einsatz der Aktivkohle Cyclecarb 401 und Vorbehandlung des Wassers mit PerfluorAd festgestellt.

Auch unter diesen Bedingungen sind der erreichte spezifische Durchsatz bzw. die Aktivkohlefilterlaufzeit als vergleichsweise gering zu bewerten. Unter Berücksichtigung der spezifisch für den Standort ermittelten Kosten für den Einsatz der Aktivkohle Cyclecarb 401 (0,16 €/m³) sowie die Vorbehandlung mit PerfluorAd (0,04 €/m³), resultieren hierbei Betriebsmittelkosten von 0,20 € pro m³ aufbereitetes Wasser. Hinzu kommen noch Entsorgungskosten für den bei diesem Ansatz anfallenden PFC-kontaminierten Dünnschlamm, die im Zuge des Feldversuches nicht präzise ermittelt werden konnten.

Im Vergleich zu den reinen Aktivkohlekosten ohne PerfluorAd-Vorbehandlung, die bei Einsatz der innerhalb des Feldversuchs ermittelten effizientesten Aktivkohle Cyclecarb bei 2 m Schütthöhe bei 0,21 €/m³ liegen, kann damit keine Kostenersparnis durch eine Vorbehandlung mit PerfluorAd abgeleitet werden.
Es ist jedoch davon auszugehen, dass der grundsätzlich belegte Vorteil der PerfluorAd-Vorbehandlung deutlicher ausgefallen wäre, wenn sich im Verlauf des Feldversuchs nicht die Konzentrations- und Frachtreduzierung des Rohwassers eingestellt hätte. PerfluorAd reduzierte anfänglich die Hauptkomponente der Kontamination, den Einzelparameter PFOS, signifikant.

**Aufgrund der Verringerung der Zulaufkonzentrationen ist eine belastbare Auswertung der Kostenunterschiede zwischen Reinigungslinie A und Reinigungslinie B nur in begrenztem Umfang möglich.**

**An Standorten mit höheren PFC-Belastungen und einer Schadenscharakteristik, die auf eine PerfluorAd-Vorbehandlung anspricht, sind Kosteneinsparungen für die nachgeschalteten Adsorber grundsätzlich möglich. Es ist zu empfehlen, dieses mögliche Einsparpotential durch geeignete Tests im Vorfeld einer großmaßstäblichen Grundwasserreinigung zu überprüfen.**

Aufgrund der fehlenden Erfahrungen bezüglich Schwankungen in der Produktqualität von Poolkohlen und somit deren Sorptionsleistung ist zu empfehlen, die in Großanlagen eingesetzten Aktivkohletypen im Rahmen einer Wareneingangskontrolle über die üblicherweise herangezogenen Laborparameter zur Produktspezifikation zu charakterisieren. Entsprechende Daten wurden für ein Rückstellmuster der für die Feldversuche eingesetzten Aktivkohlen Cyclecarb 401 und GAC 830 ermittelt.
Bei dem am Standort Herbertingen geförderten Wasser handelt es sich um ein eisenhaltiges Grundwasser. Durch die Voraufbereitung (Belüftung und Sandfiltration) konnte Eisen weitgehend eliminiert werden, sodass eine Spülung der Aktivkohlefilter während des Pilotbetriebs nicht erforderlich war. Entsprechende Einrichtungen sind bei der Realisierung der Großanlage ebenfalls vorzusehen.

# 11. Zusammenfassung der Auswertungen und Empfehlungen

Schritt 5. | Auswertungen / Empfehlungen

Der Feldversuch am Modellstandort Herbertingen zeigt, dass sich die Aktivkohle **Cyclecarb 401** am besten für das Standortwasser Herbertingen eignet. Dieses Ergebnis bestätigt die Befunde aus den Laboruntersuchungen, die ebenfalls mit Standortwasser durchgeführt wurden.

Ein Einfluss des hohen DOC-Gehaltes auf das Sorptionsvermögen der getesteten Aktivkohle konnte weder bei den Vorversuchen, noch beim Feldversuch ermittelt werden. Auch eine frühzeitige Verblockung der Filter durch Bildung eines Biofilms wurde nicht beobachtet.
Die Vorbehandlung des Standortwassers durch Belüftung und anschließender Filtration über einen Sandfilter zur Reduzierung des Eisengehaltes im Wasser zeigte keine Auswirkungen auf den PFC-Konzentrationsverlauf. Eine Abnahme des DOC-Gehaltes durch die Belüftungsmaßnahme war ebenfalls nicht zu beobachten. Der gleiche Befund wurde auch bei den Säulentests im Labormaßstab ermittelt.

**Für eine Vorauswahl geeigneter Adsorber haben die Batchversuche im Labor bereits eine qualitative Abschätzung ermöglicht, die sich auch bei den weiteren Versuchen bestätigt haben.** Die Durchführung der sich anschließenden Säulentests mit Grundwasser vom Modellstandort Herbertingen erbrachte nur einen begrenzten Zugewinn an Informationen, zumal die für die Abschätzung der Standzeiten ermittelten Beladekapazitäten der Adsorber sich im Feldversuch als zu niedrig herausgestellt haben.

**Die Ausführung von Säulenversuchen im Labor, die auch einen vergleichsweise hohen Zeit- und Kostenaufwand bedingen, ist daher nach unserer Einschätzung nicht zwingend erforderlich.** Die sehr klein dimensionierten Versuchssäulen und die eingesetzte geringe Wassermenge kann die Unschärfe in den Versuchsergebnissen im Vergleich zu den Ergebnissen der Feldversuche bewirkt haben.

Die im Labor durchgeführten **Batchversuche** können v.a. qualitative Aussagen hinsichtlich einer prinzipiellen Eignung von Adsorbermaterialien für einen Sanierungsstandort liefern. Aufgrund der kostengünstigen und schnellen Durchführung sind diese Tests für eine erste Einstufung und Auswahl von Adsorbern gut geeignet.

**Säulenversuche** können neben der Validierung einer qualitativen Produkteignung bereits erste spezifischere Ableitungen zur **Beladung** der Sorptionsmaterialien bringen. Nach Auswertung des Feldversuchs zeigt sich jedoch, dass sie nur unzureichend das reale Sorptionsvermögen wiederspiegeln. Aus den Feldversuchen resultieren quantitativ abweichende Befunde.
So zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen des Feldversuchs und der Säulentests bei der Ermittlung der Beladekapazität der Aktivkohlefilter.

Die berechnete Beladekapazität lag beim Feldversuch für die nach den Versuchsergebnissen geeignetste Aktivkohle Cyclecarb 401 bei einer Schütthöhe von 2 m bei ca. 0,004 Gewichts-%. Als Durchbruchskriterium wurde dabei eine Überschreitung der PFC-Quotientensumme von 1 nach UM-Erlass vom 21.08.2018 angesetzt.
Bei den Säulentests im Labor wurde für Cyclecarb 401 eine Beladekapazität von nur 0,0009 Gewichts-% ermittelt, was im Vergleich mit den Auswertungen aus dem Feldversuch einer etwa 4,5-fach geringeren Beladekapazität entspricht. Bei den Auswertungen der Säulentests wurde dabei als Durchbruchskriterium eine Schwellenkonzentration der PFC-Summe $\geq$ 1 µg/l angesetzt, also ein weniger sensitiver Ansatz als das Überschreiten der PFC-Quotientensumme von 1 gewählt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen können folglich die im Labor durchgeführten Vorversuche für eine Abschätzung der Standzeiten der Sorptionsfilter nur sehr eingeschränkt und hauptsächlich für eine qualitative Eignungsbewertung herangezogen werden.

Für die Abschätzung der Sanierungskosten im Rahmen einer Sanierungsuntersuchung bzw. Sanierungsplanung können sich **deutliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Labortests und den Feldversuchen** ergeben. Für eine belastbarere Abschätzung der Sanierungsaufwendungen sind **daher Feldversuche v.a. bei großen Schadensfällen dringend zu empfehlen.**
Dabei können sich durchaus relevante Kostenunterschiede zwischen geeignetstem und weniger gut geeignetem Ansatz ergeben, was in den Kapiteln 10.5 und 10.6 näher ausgeführt wurde. Dies gilt v.a. dann, wenn relativ hohe Wasservolumina zur Reinigung anfallen.

Die am Modellstandort in einer Reinigungsstraße durchgeführte Vorbehandlung mit **PerfluorAd** wies zu Beginn des Feldversuchs eine signifikante Reduzierung der PFC-Belastung um etwa 60 % auf. Speziell die Hauptkontaminante PFOS wurde effizient im eingesetzten Rührreaktor ausgefällt. Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass die Vorbehandlungsmaßnahme die Standzeit der nachgeschalteten Aktivkohleadsorber effizient verlängern kann. Die gute Wirksamkeit von PerfluorAd ist jedoch im Wesentlichen auf längerkettige PFC bzw. Sulfonsäuren beschränkt. Bei kurzkettigen PFC und Carbonsäuren wurde am Standort in Herbertingen kein Einfluss auf eine Reduzierung der Ausgangsbelastungen ermittelt.

Nach der vorliegenden Kostenbetrachtung ergaben sich für den durchgeführten Feldversuch am Modellstandort gegenüber einer reinen Aktivkohlebehandlung ohne PerfluorAd-Einsatz zunächst leichte Vorteile, bezogen auf die aus den Standzeiten der Aktivkohlefilter abgeleiteten Kosten. Berücksichtigt man aber zusätzlich die Kosten für den Einsatz des Wirkstoffes sowie die Entsorgungskosten, die durch die anfallenden PFC-belasteten Dünnschlämme entstehen, ging dieser Kostenvorteil verloren.
Es ist im vorliegenden Fall davon auszugehen, dass dies v.a. dem Umstand geschuldet ist, dass sich im Laufe des Feldversuches die PFC-Frachten des Ausgangswassers sukzessive verringerten und damit der Kostenvorteil einer PerfluorAd-Vorbehandlung, der anfänglich gegeben war, mehr und mehr verloren ging.
Die PerfluorAd-Vorbehandlung kann standortspezifisch signifikante Vorteile mit sich bringen, wenn die Kontamination hinsichtlich PFC-Konzentration und Einzelstoffzusammensetzung kompatibel ist. Dies muss für den Einzelfall über geeignete Versuchsansätze individuell geprüft werden.

**Mithilfe des Feldversuchs am Modellstandort konnten Aufwand und Kosten zur Behandlung des PFC-belasteten Wassers präzisiert werden.**

Die Aufwendungen für den Betrieb einer großmaßstäblichen Behandlungsanlage mit Abschätzung der Standzeiten der Filtereinheiten und der spezifischen Behandlungskosten sind aus den im Gelände gewonnenen Versuchsdaten gut abzuleiten.
Die Erfordernisse einer Vorbehandlungsstufe (z.B. zur Eisenausfällung, etc.) lassen sich über Feldversuche ebenfalls qualifiziert vorprüfen.
Es ist zu beachten, dass die Ermittlung der Beladekapazität eines spezifischen Adsorbers in Gewichts-%, je nach Versuchsansatz, erheblich variieren kann. Der aus dem Feldversuch dieses Modellvorhabens ermittelte Wert kann aber in bestmöglicher Näherung als Grundlage für die Berechnung der Aktivkohlekosten für den Großmaßstab herangezogen werden.
Empfehlenswert sind daher nach unserer Einschätzung die Durchführung von **Säulentests im Feld** über größer dimensionierte Versuchssäulen, wie sie letztlich auch durch die Versuchsanlage der Fa. Cornelsen Umwelttechnologie als halbtechnische Versuche am Modellstandort vorgenommen wurden.

Der Umfang der Voruntersuchungen sollte generell den Standortverhältnissen mit dem Grad der Belastung, dem Schadstoffinventar, den hydrogeologischen und hydraulischen Gegebenheiten und v.a. dem Ausmaß des ermittelten Schadens entsprechend angepasst werden.

Es ist zu empfehlen, dass im Labor- und Feldversuchsmaßstab überprüft wird, ob eine **Vorbehandlung** des PFC-kontaminierten Grundwassers, wie sie im Zuge des Modellvorhabens mit **PerfluorAd** durchgeführt wurde, zur wirtschaftlichen Verlängerung der Standzeit der eingesetzten nachgeschalteten Adsorber führen kann.

Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen und den Erkenntnissen aus vergleichbaren Projekten wird folgendes Vorgehen für die Konzeption und Bearbeitung von PFC-Schadensfällen zur Auswahl geeigneter Sanierungstechniken und -verfahren empfohlen:

**Schritt 1: Spezifikation des PFC-kontaminierten Wassers**

- → Ermittlung der Art, Zusammensetzung und Höhe der PFC-Kontamination (Sulfonsäuren, Carbonsäuren, kurz- und langkettige PFC);
- → Bestimmung der physikalisch-chemischen Parameter (geohydrochemische Analyse) und möglicher Störstoffe (DOC, Fe, Mn, abfiltrierbare Stoffe, organische Schadstoffe, etc.)

**Schritt 2: Vorselektion geeigneter Adsorber**

- → Grundlage Referenzprojekte, Literaturrecherche, Erfahrungswerte, Herstellerangaben

Empfehlenswert wäre hier der Aufbau einer öffentlich zugänglichen Datenbank, in der in Abhängigkeit des PFC-Kontaminationstyps die für eine Aufreinigung geeigneten Adsorber gezielt gefiltert werden können. Die Grunddaten wären aus nationalen und internationalen PFC-Aufbereitungsfällen, bei denen das PFC-belastete Wasser über spezifische Adsorber gereinigt wurden, zu sammeln.

**Schritt 3: Durchführung von Laborversuchen mit Standortwasser**

- → Durchführung von Batchversuchen hinsichtlich einer prinzipiellen qualitativen Eignung der Adsorbermaterialien für den Sanierungsstandort
- → Durchführung von Säulenversuchen (nicht zwingend)
- → Prüfung einer Vorbehandlung bei Vorliegen von entsprechendem Wasserchemismus
- → Prüfung und Vordimensionierung von Vorbehandlungsstufen (bspw. PerfluorAd, Vorfiltrierung)

**Schritt 4: Durchführung von Feldversuchen**

- → Durchführung von Feldversuchen über eine geeignet dimensionierte Pilotanlage vor Ort, mit aus den Vorversuchen ausgewählten Adsorbermaterialien oder Behandlungsverfahren
- → Prüfung und Vordimensionierung von Vorbehandlungsmaßnahmen

**Schritt 5: Auswertungen**

- → Ableitung von Kostenschätzungen für eine großmaßstäbliche Aufbereitungsanlage für PFC-kontaminiertes Wasser
- → Ableitung des optimalen Verfahrensprozesses aus den Ergebnisse der Feldversuche

# 12. Erkenntnisse aus vergleichbaren PFC-Sanierungsprojekten

In diesem Kapitel werden exemplarische PFC-Schadensfälle kurz zusammengefasst vorgestellt, die aus Literaturveröffentlichungen recherchiert werden konnten kurz zusammengefasst. Dabei wurde insbesondere überprüft und beschrieben welche Arbeitsschritte bei diesen Projekten der Vorgehensweise entspricht, die in diesem Bericht in Kapitel 8 in Form von 5 Arbeitsschritten abgebildet wurde. Diese Arbeitsschritte wurden bei den nachfolgenden Projektbeschreibungen entsprechend vermerkt.

## 12.1. Datenblatt: Sanierungsstandort Flughafen Nürnberg

PFC-Belastung:
bis ca. 750 µg/l Σ PFC

PFC-Hauptkomponenten:
PFOS, PFHxS, PFHxA und PFBS

Störstoffe/Begleitkontaminationen:
LCKW, BTX, PAK (Naphthalin), MKW. Fe, Mn, DOC

Untersuchungsverfahren:
**Schritt 2:** Vorauswahl geeigneter Sorptionsmaterialien für PFC auf Grundlage von Erfahrungen des TZW und der LfU sowie aus Herstellerangaben.
**Schritt 3:** Durchführung von Laborversuchen mit Batch- und Säulenversuchen.
Versuchsdurchführung mit PFC-dotiertem Reinstwasser bzw. Leitungswasser. Die PFC-Dotierung erfolgte mit den am Untersuchungsstandort ermittelten Hauptkontaminanten PFOS, PFHxS, PFHxA und PFBS.
**Schritt 4:** Durchführung weiterer Versuche im halbtechnischen Maßstab über Pilotanlage vor Ort (Versuchssäulen Durchmesser 15 cm, Höhe 1 m).
Vorbehandlung durch Belüftung zur Eisenausfällung erforderlich.
Aufgrund der Belastung durch leichtflüchtige organische Schadstoffe wurde die zur Belüftung eingesetzte Luft über einen Aktivkohlefilter abgesaugt.
Durchführung von Versuchen an insgesamt 22 Sorptionsmaterialien, die in unterschiedlichen Versuchen eingesetzt wurden (16 Aktivkohleadsorber, 3 Ionenaustauscher, 2 synth. Aktivkohlen und Spezialadsorbens PerfluorAd).
Durchführung der Feldversuche mit 2 Aktivkohleadsorbern, 1 synth. Aktivkohle und 1 Ionenaustauscher. Weitere Untersuchungen zum Einsatz einer Membranfiltration (Umkehrosmose (RO), Niederdruck-RO-Membran, Nanofiltration) im Feldversuch sowie zum elektrochemischen Abbau (elektrochemische Oxidationsverfahren) und den Einsatz von Fällungs- und Flockungsmitteln im Labormaßstab.

Förderrate: ca. 100 - 300 l/h Pilotanlage pro Testfiltereinheit; Ableitung des abgereinigten Wassers in Vorflut
Sanierungsziel: 0,3 µg/l für langkettige PFC; 1 µg/l für kurzkettige PFC (n. Versuchsansatz 2014)

Beladekapazität: k.A.

Ergebnis Feldversuch:
Abreinigung des PFC-belasteten Wassers über Aktivkohlefilter wurde für den Standort als geeignetstes Verfahren ermittelt.

Beim Einsatz der getesteten Membranverfahren, bei der auch eine Vorbehandlung des Grundwassers vorangestellt werden muss, konnten die Aufbereitungszielwerte nicht erreicht werden.
Eine zusätzlich erforderliche Nachschaltung einer Adsorptionsstufe macht das Verfahren teurer als ein reines Adsorptionsverfahren, was es unwirtschaftlich macht.
Beim Einsatz elektrochemischer Verfahren wurde die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte wie Perchlorat und AOX festgestellt, die weitere Aufbereitungsschritte zur Entfernung der Transformationsprodukte erfordern. Diese machen durch die zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten das Verfahren unwirtschaftlich.
Der Einsatz von Flockungsmitteln (Eisen(III)chlorid, Polyaluminiumchlorid (PACl), Aluminiumsulfat) sowie eine vorangestellte Aerobisierung erbrachte kaum Effekte auf den PFC- und DOC-Gehalt.

Eingesetztes Sanierungsverfahren am Standort:
Durchführung von Pilotbetrieb mit dem Spezialadsorbens PerfluorAd und Aktivkohle zur Grundwasserbehandlung.
Förderrate: 2 m³/h
Vorbehandlung durch Belüftungsmaßnahme zur Oxidation und Fällung der Fe- und Mn-Konzentrationen im Rohwasser

Auf Grund des Vorliegens mehrerer PFC-Schadensquellen sind zur Reduzierung des PFC-Schadstoffpotenzials eine Kombination aus hydraulischen Sanierungsmaßnahmen, Bodenaushubmaßnahmen und Sicherungsmaßnahmen am Standort vorgesehen.

## 12.2. Datenblatt: Sanierungsstandort eines Löschübungsgeländes im Regierungsbezirk Stuttgart

PFC-Belastung:
mittlere Belastung von ca. 2 bis 4 µg/l Σ PFC bis ca. 200 bis 450 µg/l ΣPFC

PFC-Hauptkomponenten:
PFOS, PFHxS, H4PFOS sowie untergeordnet PFHxA, PFPeA und PFOA

Störstoffe:
hoher Härtegrad bis um ca. 20 °dH; leicht bis moderat erhöhter DOC-Gehalt um ca. 2 mg/l bis 7 mg/l

Sanierungs-/Untersuchungsverfahren:
Sanierung mittels Pump and Treat-Verfahren und Abreinigung über Aktivkohleadsorber.

**Schritt 4:** Durchführung von Feldversuch mit 3 verschiedenen Aktivkohleadsorbern (nur Neukohlen, kein Reaktivat). Basis Steinkohle und Kokosnussschalen.
Aufgrund der stark unterschiedlichen PFC-Belastung an den einzelnen Entnahmestellen werden die um Zehnerpotenzen höher belasteten Teilströme mit einer Aktivkohlefiltervorstufe (Reaktivat) vorbehandelt (Dämpfung von Konzentrationsspitzen).
Zur Verhinderung von Kalkausfällungen und Kalkablagerungen erfolgt für einen Teilstrom eine Zudosierung von $CO_2$ zur Verschiebung des pH-Werts auf einen neutralen bis leicht sauren Bereich.

Förderrate: bis ca. 4,5 m³/h
Ableitung des abgereinigten Wassers in Vorflut

Einleiterichtwert PFC: analytische Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l je PFC-Einzelparameter

Sanierungsziel: Einhaltung der GFS-Werte BW

Beladekapazität: bei Durchbruch Quotientensumme > 1
"Arbeitsfilter": ca. 0,001 bis 0,003 Gew-%
Vorfilter: ca. 0,025 bis 0,03 Gew-% (höhere Beladekapazität, da Filterwechsel erst bei Überschreitung der PFC-Belastung von geringer belasteten Teilstrom)

Ergebnis Feldversuch:
mittelpreisige Aktivkohle auf Steinkohlebasis beste Sorptionseigenschaften und wirtschaftlichster Aktivkohlefilter
Standzeit Vorfilter um ca. 9 Monate; Standzeit Arbeitsfilter bis ca. 16 Monate

# 13. Verzeichnisse

## 13.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Klassische Vertreter der perfluorierten Tenside (Abbildungen aus Veröffentlichung LfU Bayern [2]) ....8

Abbildung 2: Ablaufschema – Optimierungsschritte zur Reinigung von PFC-kontaminiertem Wasser ....21

Abbildung 3: Konzentrationen, Zusammensetzung (primäre y-Achse) und Quotientensummen (sekundäre y-Achse) der PFC im Grundwasser von Herbertingen ....25

Abbildung 4: Konzentrationen, Zusammensetzung (primäre y-Achse) und Quotientensummen (sekundäre y-Achse) der PFC im Grundwasser von Rastatt....26

Abbildung 5: Sorptionsraten der Batchversuche - graduierte Darstellung der getesteten Adsorber....32

Abbildung 6: Sorptionsraten für die Σ PFC beim Einsatz unterschiedlicher Wirkstoffe ....34

Abbildung 7: Sorptionsraten beim Einsatz von PFT sorb powder, PerfluorAd 1.5 D und PerfluorAd 3.0 ....34

Abbildung 8: Σ PFC-Konzentrationen und Quotientensummen von Wasserproben vor und nach Behandlung mit PerfluorAd und PFTsorb powder - blaue Balken: Konzentrationen für die Σ PFC ....36

Abbildung 9: Σ PFC-Sorption der fünf Sorptionsmaterialien in den drei Wasserproben im Batchversuch....37

Abbildung 10: Σ PFC-Sorptionen im Verlauf der Batchversuche....40

Abbildung 11: Versuchsaufbau der Säulenversuche - Links: Foto, rechts: Schema des Versuchsaufbaus. ....42

Abbildung 12: PFC-Einzelstoffkonzentrationen im Originalwasser aus Herbertingen sowie in den Abläufen der 3 Testsäulen ....43

Abbildung 13: Aufbauschema der Säulenversuche....45

Abbildung 14: PFC-Einzelstoffkonzentrationen im Originalwasser aus dem Raum Rastatt sowie in den Abläufen der Testsäulen ....47

Abbildung 15: Ablaufschema des Anlagenbetriebes....56

Abbildung 16: Funktionsweise des Vortex-Filters ....56

Abbildung 17: Entwicklung der Σ PFC-Konzentration und der auffälligsten PFC-Einzelparameter während des Versuchszeitraums ....58

Abbildung 18: Eisen- und TOC-Gehalte im Grundwasser (Brunnen), nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd- Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration ....58

Abbildung 19: PFC-Gehalte und Quotientensumme (nach Erlass 21.08.2018) im Grundwasser des Brunnens, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration ....59

Abbildung 20: Konzentrationen von PFOS (hohe Eliminierung) und von PFPeA (keine Eliminierung) im Grundwasser des Brunnens, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration....60

Abbildung 21: AOF-Gehalte im Grundwasser, nach Belüftung, nach Sandfilter und nach PerfluorAd-Zugabe mit anschließender Vortex-Filtration ....60

Abbildung 22: TOC-Gehalte im Grundwasser des Brunnens und nach den einzelnen Aufbereitungsstufen ....61

Abbildung 23: Durchbruchsverhalten der PFC im Ablauf der Aktivkohlen in Linie A und B bei 1 m Schütthöhe – am Beispiel der Einzelparameter PFPA (Carbonsäure) und PFOS (Sulfonsäure), sowie für die Σ PFC ....63

Abbildung 24: Durchbruchsverhalten auf Grundlage der Quotientensummen der 3 getesteten Aktivkohlen ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung, bei Schütthöhen von 1 m und 2 m....64

Abbildung 25: Durchbruchsverhalten auf Grundlage der Quotientensummen der 3 getesteten Aktivkohlen ohne und mit PerfluorAd-Vorbehandlung bei wechselweise umschaltbarem Betrieb....65

# 13.2. Tabellenverzeichnis


Tabelle 1: Übersicht über kurz- und langkettige PFC der Kettenlängen C4 – C10 ..... 9

Tabelle 2: Bewertung von PFC im Grund- und Sickerwasser gemäß Erlass vom 17.06.2015 und 21.08.2018 ..... 14

Tabelle 3: Vorläufige Sanierungszielwerte Grundwasser (Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) und maximal zulässige Emissionen ($E_{max}$-Werte) ..... 15

Tabelle 4: Repräsentative Zusammensetzung des Grundwassers am Standort Herbertingen, 2015 ..... 24

Tabelle 5: Zusammensetzung der verschiedenen Wasserproben aus Rastatt ..... 26

Tabelle 6: In Batchversuchen verwendete Sorptionsmaterialien ..... 27

Tabelle 7: Liste der Sorptionsmaterialien für die Batch- und Säulenversuche des TZW für Wasserproben aus Herbertingen und Rastatt ..... 28

Tabelle 8: Konzentrationen der PFC-Einzelverbindungen in den Grundwasserproben aus GWM 2/103 vom 13.01.2015 und 02.06.2015 mit Anwendung der Additionsregel ..... 29

Tabelle 9: Analysen der unbehandelten sowie der vorbehandelten Grundwasserproben aus Herbertingen ..... 29

Tabelle 10: Versuchsreihe B/ Versuchsreihe C: Sorption der PFC-Einzelverbindungen, der Σ PFC und der prozentualen Minderung der Quotientensummen QS in Prozent gegenüber dem PFC-kontaminiertem Grundwasser ohne Sorptionsmaterial aus den Batchversuchen ..... 31

Tabelle 11: Mittlere prozentuale Sorptionsraten der fünf in beiden Versuchen getesteten Aktivkohlen bei 0,1 g/l Einwaage sowie 0,25 g/l Einwaage im Vergleich zu den Sorptionsraten des Ionenaustauschers Lewatit K6362 ..... 31

Tabelle 12 Sorptionsraten der PFC-Hauptbestandteile in Abhängigkeit von der Wirkstoffmenge und Wirkstoffart ..... 35

Tabelle 13: Σ PFC-Gehalte und Quotientensummen der Proben aus Rastatt ..... 37

Tabelle 14: Sorptionsrate der PFC-Einzelverbindungen und der Σ PFC sowie die prozentuale Minderung der Quotientensummen QS in Prozent gegenüber der Grundwasser-Kontrolle ohne Sorptionsmaterial aus den Batchversuchen für Carbonsäuren bis zu 8 C-Atomen ..... 38

Tabelle 15: Mittlere prozentuale Sorptionsraten der fünf in beiden Versuchen getesteten Aktivkohlen, bezogen auf die lang- und kurz-kettigen Carbonsäuren ..... 38

Tabelle 16: Vergleich der Sorptionsraten für kurz- und langkettige Carbonsäuren und Σ PFC ..... 40

Tabelle 17: Sorptionsraten von PerfluorAd 1.5 D und PerfluorAd 3.0 für Σ PFC im Vergleich zu den Ausgangskonzentrationen in Abhängigkeit von der Wirkstoffmenge (5 – 15 mg/l) ..... 40

Tabelle 18: Gesamtdurchfluss, Einwaagen und Schüttdichten der Säulenversuche ..... 41

Tabelle 19: PFC-Konzentrationen des Originalwasser aus Herbertingen, Sorptionsraten der PFC-Einzelverbindungen in den Abläufen der Testsäulen im Versuchsverlauf und die Quotientensummen QS der PFC-Ablaufkonzentrationen ..... 43

Tabelle 20: Gesamtdurchfluss, Einwaagen und Schüttdichten der Säulenversuche ..... 45

Tabelle 21: PFC-Konzentrationen der unbehandelten Wasserproben (Original) aus dem Raum Rastatt, Sorptionsraten der PFC-Einzelverbindungen in den Abläufen der Testsäulen im Versuchsverlauf und die Quotientensummen QS der PFC-Ablaufkonzentrationen (in blau) ..... 46

Tabelle 22: Literaturangaben zur Beladekapazität von Sorptionsmaterialien für PFC und Abgleich mit den Daten vom Modellstandort Herbertingen (grün und blau umrandet) und von Rastatt (rot umrandet) ..... 52

Tabelle 23: Merkmale der eingesetzten Aktivkohlesorten ..... 55

Tabelle 24: Beschaffenheit des unbehandelten Grundwassers ..... 57

Tabelle 25: Spezifische Durchsätze in Bettvolumen (BV) bei Erreichen eines Wertes von 1 für die Quotientensumme (nach Erlass vom 21.08.2018) ..... 66

Tabelle 26: Spezifische Aktivkohlekosten bis zum Erreichen des Wertes 1 für die Quotientensumme (nach Erlass vom 21.08.2018) in den Aufbereitungslinien mit und ohne PerfluorAd-Dosierung ..... 67

# 13.3. Abkürzungsverzeichnis

PFC-Einzelverbindungen

Karbonsäuren

| | |
|---|---|
| PFBA | Perfluorbutansäure |
| PFPeA | Perfluorpentansäure |
| PFHxA | Perfluorhexansäure |
| PFHpA | Perfluorheptansäure |
| PFOA | Perfluoroctansäure |
| PFNA | Perfluornonansäure |
| PFDA | Perfluordecansäure |

Sulfonsäuren

| | |
|---|---|
| PFBS | Perfluorbutansulfonsäure |
| PFHxS | Perfluorhexansulfonsäure |
| PFHpS | Perfluorheptansulfonsäure |
| PFOS | Perfluoroctansulfonsäure |
| PFDS | Perfluordecansulfonsäure |

Fluortelomere

| | |
|---|---|
| H4-PFOS (6:2 FTS) | 1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-Octansulfonsäure |
| H4-PFDeS (8:2 FTS) | 1H,1H,2H,2H-Perfluor-n-Decansulfonsäure |

| | |
|---|---|
| AK | Aktivkohle |
| AKF | Aktivkohlefilter |
| AOF | Adsorbierbare organische Fluorverbindungen |
| AOX | Adsorbierbare organisch gebundenen Halogene |
| DOC | Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff) |
| IA | Ionenaustauscher |
| PFC | per- und polyfluorierte Chemikalien |
| TZW | DVGW-Technologiezentrum Wasser |
| DVGW | Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches |
| LRA | Landratsamt |
| RP | Regierungspräsidium |
| LUBW | Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg |
| LGRB | Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) im Regierungspräsidium Freiburg (RPF) |
| GFS | Geringfügigkeitsschwellenwert |
| TOP | Total oxidizidable Precuser |
| GOW | gesundheitliche Orientierungswerte für Trinkwasser |
| LW | gesundheitlich lebenslang duldbare, toxikologisch abgeleitete Leitwerte |
| BBodSchV | Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung |
| WHG | Wasserhaushaltsgesetz |
| LAWA | Länderarbeitsgemeinschaft Wasser |
| LABO | Länderarbeitsgemeinschaft Boden |
| GFS | Gerinfügigkeitsschwellenwert |
| UBA | Umweltbundesamt |
| QS | Quotientensumme |
| SVHC | Substances of very high concern, besonders besorgniserregende Stoffe |
| UQN | Umweltqualitätsnormen |
| JD-UQN | Jahresdurchschnittswert Umweltqualitätsnormen |

# 13.4. Literaturverzeichnis


[1] *Albers, M.,* Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, *Dissertation-Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, 2011.*

[2] *Bayerisches Landesamt für Umwelt,* Medienübergreifende Umweltanalytik persistenter Perfluortenside und BEstimmung (semi)flüchtiger Vorläuferverbindungen, *2012.*

[3] *OECD,* Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoralkyl substances (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and ployfluoralkyl substances (PFASs); Series on Risk Management; No. 39, *2017.*

[4] *Europäisches Parlament und Rat, „Verordnung (EU) Nr. 756/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge IV und V; aufgehoben am 14.07.2019“.*

[5] *Verordnung (EU) 2017/1000 der Kommission vom 13.Juni 2017, „zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) betreffend Perfluoroctansäure (PFOA), ihre Salze und PFOA-Vorläufer,“* Amtsblatt der europäischen Union L 150/14, 14.Juni 2017, *2017.*

[6] *Bund-/ Ländergemeinschaft Wasser (LAWA) Expertenkreis Stoffe,* Stoffdatenblatt PFOS, *2010.*

[7] *Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr (BAIUDBw),* Leitfaden - Bearbeitung von Verdachtsbereichen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) auf von der Bundeswehr genutzten Liegenschaften, *2016.*

[8] *Deutscher Bundestag,* 18. Wahlperiode Drucksache 1 SI2077 08.07.2014; Giftige Chemikalien in Sportkleidung und Sportprodukten, *2014.*

[9] *United Nations Environment Programme (UNEP),* Risk profile on perfluorooctane sulfonate, *Genf, 2006.*

[10] *„Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III.,“* Amtsblatt der Europäischen Union L 223/29, *25 8. 2010.*

[11] *Ministeriuim für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern; Geschäftsstelle des Länderfinanzierubgsprogramms Wasser, Boden und Abfall, „Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen; Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung,“ 2015.*

[12] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554). (12. Juli 1999). zuletzt geändert durch Artikel 3 Absatz 4 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465)., *1999.*

[13] *Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW),* Untersuchungsstrategie Grundwasser - Leitfaden zur Untersuchung bei belasteten Standorten, *2008.*

[14] *Bund-/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser; Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016,“ 2016.*

[15] *Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg,* Vorläufige GFS-Werte (Geringfügigkeitsschwellenwerte) PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten, *2015.*

[16] *Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg,* Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten, *2018.*

[17] *Ministerium für Umwelt und Verkehr; Abteilung Wasser und Boden; Baden-Württemberg, „Ergebnisvermerk über die Dienstbesprechung "Altlasten" am 23.05.2000; AZ.: 52-8984.00; Top 3 Geringfügigkeitsschwellen,“ 23 05. 2000.*

*[18] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA),* Technischen Regeln für Gefahrstoffe – Ermitteln und beurteilen der Gefährdungen bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition – TRGS 402, *Dortmund, 2010.*

*[19] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit,* Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen (Berichterstatter Bund), *2017.*

*[20] DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),* Modellvorhaben Herbertingen - Laborversuche zur Auswahl geeigneter Sorptionsmaterialien zur PFC-Entfernung mit wisschenschaftlicher Begleitung, *2015.*

*[21] DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),* Modellvorhaben Herbertingen - Laborversuche zur Auswahl geeigneter Sorptionsmaterialien zur PFC-Entfernung aus Wässern aus dem Raum Rastatt / Baden-Baden mit wisschenschaftlicher Begleitung, *2017.*

*[22] DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),* PFC-Entfernung bei der Grundwassersanierung - Regeneration und Wiederbeladung eines Ionenaustauschers, *2018.*

*[23] Cornelsen Umwelttechnologie GmbH,* Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort Herbertingen; Zwischenbericht zur Phase 1 im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen, *Essen, 2015.*

*[24] Cornelsen Umwelttechnologie GmbH,* Bericht über Technikumsversuche zur Behandlung von PFC-belasteten Wässern aus Rastatt und Baden-Baden im Rahmen des Modellvorhabens zur PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen, *Essen, 2017.*

*[25] ARCADIS Germany GmbH,* Bericht der Laborversuche zur Behandlung des PFT-belasteten Grundwassers in Herbertingen unter Verwendung eines innovativen Sanierungsverfahrens, *2015.*

*[26] DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),* Entwicklung von Sanierungsverfahren für PFC-Schadensfälle am Beispiel Flughafen Nürnberg., *2014.*

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

*[28] Zhao L., Bian J., Zhang Y., Zhu L., Liu Z.,* Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarbox-ylic acids on three kinds of clay minerals. Chemosphere 114: 51-58., *2014.*

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

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

*[31] Deng S., Zhou Q., Yu G., Huang J., Fan Q.,* Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation. Water Res. 45:1774-1780., *2011.*

*[32] Xiao F., Simcik M. F., Gulliver J. S.,* Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation. Water Res. 47:49-56., *2013.*

*[33] Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH,* PFC Grundwassersanierung; Modellstandort Herbertingen/Ertingen; Pilotstudie PFC-Grundwassersanierung, *2014.*

*[34] Cornelsen Umwelttechnologie GmbH,* Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren mit PFC-verunreinigtem Grundwasser - Modellstandort Herbertingen; Abschlussbericht über Phasen 1 u. 2 im Modellvorhaben PFC-Sanierung in Herbertingen, Landkreis Sigmaringen, *2017.*

*[35] DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW),* Modellvorhaben Herbertingen – Entfernung von perfluorierten Verbindungen in Aktivkohlefiltern mit und ohne Vorbehandlung mit PerfluorAd, *2017.*

# Anlage 1

# Fotodokumentation der Pilotanlage

# Modellvorhaben

# Eignungsprüfung und Optimierung von Verfahren zur Reinigung von PFC-Grund-wasserkontaminationen

## Fotodokumentation der Pilotanlage

Abbildung 1: Stellplatz der Pilotanlage; Container 6 und 7 sind nicht im Bild. Sie stehen hinter Container 5

Abbildung 2: Förderung des Wassers von der Messstelle zur Pilotanlage

Abbildung 4: Sandfilter mit Rückspüleinrichtung in Container 2

Abbildung 3: Vorlagenbehälter und Belüftungseinrichtung für das Grundwasser in Container 1

Abbildung 5: PerfluorAd-Zugabe in Container 3

Abbildung 6: PerfluorAd-Zugabe und Rührreaktor in Container 3

Abbildung 7: Vortex-Filter in Container 4

Abbildung 8: Dosierpumpen für AK-Säulenfilter in Container 5

Abbildung 9: AK-Säulenfilter in Container 6

Abbildung 10: Polizeifilter in Container 7