

Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern

Martin Cornelsen

Wasseraufbereitung, per- und polyfluorierte Chemikalien, PFT, PFC, PFAS, Adsorption, Fällung

Die Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Chemikalien – für die auch die Akronyme PFC und PFAS Verwendung finden – hat seit ihrer ersten in Deutschland bekannt gewordenen Boden- und Gewässerverunreinigung im Jahr 2006 im Bereich der Aufbringungsflächen an der Möhne und der Oberen Ruhr und der darauf folgenden Sanierung in Brilon-Scharfenberg (NRW) zunehmende Bedeutung erlangt. Mittlerweile sind die Persistenz dieser Stoffgruppe, deren ubiquitäre Verbreitung und deren toxikologische Relevanz bekannt. Die PFC stellen Wissenschaft und Praxis vor große Herausforderungen, wie u. a. im Bereich der Spurenstoffanalytik, der humantoxikologischen Einordnung vieler Einzelsubstanzen, der Beurteilung des Stofftransportes im Aquifer und der Sanierung belasteter Wässer. Insbesondere die Entfernung der PFC aus wässrigen Medien stellt eine große Herausforderung dar. In diesem Fachaufsatz werden ein neuer Verfahrensansatz zur Reinigung PFC-belasteter Wässer und die bei PFC-Wasserbehandlungsprozessen für die Kostenentwicklung relevanten Einflussparameter diskutiert.

A new Procedure for the Removal of perfluorinated and polyfluorinated Chemicals from complexly contaminated Water

The polyfluorinated and perfluorinated chemicals substance group (for which the acronyms PFCs and PFASs are also used) has gained in significance since this form of soil and groundwater contamination first became known in Germany in Brilon-Scharfenberg (North Rhine-Westphalia) in 2006. Meanwhile, the importance of this substance group's persistence, its ubiquitous occurrence and its ecotoxicological relevance are recognized. PFCs represent major scientific and practical challenges, among other things in trace analysis, in the human toxicological classification of many individual substances, in the assessment of sediment transport in aquifers, and in many other fields. In particular, the removal of PFCs from aqueous media represents a major challenge. In this scientific paper, a new procedural approach to the purification of water contaminated by PFCs is discussed, as the relevant parameters that influence the costs of processes for treating water contaminated by PFCs.

1. Einführung

1.1 Veranlassung

Erstmalig wurde eine Verunreinigung von Boden, Grundwasser und Oberflächengewässer mit PFC im Jahr 2006 erkannt, als von dem Hygieneinstitut der Universität Bonn durchgeführte Untersuchungen von Trink- und Oberflächengewässern PFCs in Ruhr und Möhne erkennen ließen [1].

Die Verunreinigung rührte von einem mit PFC verunreinigten Material her, welches auf Ackerflächen zur Bodenverbesserung aufgebracht worden war. Dieser Eintragspfad von PFC in die Umwelt stellt jedoch kein singuläres Ereignis dar, sondern wurde in den Folgejahren auch an vielen anderen Stellen und aufgrund verschiedener Ursachen beobachtet.

Nachhaltige Verunreinigungen von Oberflächen- und Grundwässern resultieren zudem aus der jahrzehntelangen Anwendung von PFC-haltigen Feuerlöschmitteln, den sog. AFFF-Schäumen. Diese Schaummittel wurden nicht ausschließlich nur bei Löschmaßnahmen, sondern auch zu Übungszwecken eingesetzt. Somit muss davon ausgegangen werden, dass insbesondere dort, wo durch Werksfeuerwehren über lange Zeiträume Löschübungen durchgeführt wurden, Bestandteile der Löschmittel über den Bodenpfad auch in das Grundwasser eingetragen wurden. Weiterhin sind diverse Großbrandereignisse, bei denen AFFF-Schaummittel Anwendung gefunden haben, Ursache für den Eintrag von PFC in das Grundwasser. Die EU hat mit einer Anwendungsbeschränkung für die PFC-Einzelsubstanz PFOS (Perfluoroktansulfonsäure) die Verwendung seit dem 27.06.2008 auf bis zu 0,005 % limitiert [2]. Evident ist, dass seitdem polyfluorierte Ersatzstoffe zunehmende Verwendung gefunden haben, deren Stoffstruktur nicht immer bekannt ist und die daher analytisch nicht erfasst werden können.

Aufgrund ihrer besonderen Stoffeigenschaften wurden und werden in einigen Branchen auch aktuell PFC in Produktionsprozessen sowie auch als Bestandteile von Produkten eingesetzt. Exemplarisch seien hier Anwendungen in der Galvanik (Verchromungen), der Papierherstellung sowie der Textilherstellung und -imprägnierung genannt. Aus diesen Anwendungen, insbesondere infolge von Havarien und unsachgemäßer Handhabung, können sich Einträge in Boden und Grundwasser und, verursacht durch langjährige Emission über den Abwasserpfad, auch in die Oberflächengewässer ergeben haben.

Somit stellt sich der Eintrag der PFC in die Umwelt weitaus vielschichtiger dar als es von anderen Spurenstoffen bekannt ist, die maßgeblich über die Kanalisation und die Kläranlagen in die Oberflächengewässer gelangen. Als Eintragungspfade für PFC sind somit nicht nur eine Verbreitung über die Strecke Kanalisation/Kläranlage/Oberflächengewässer (bei Emission über gewerbliche bzw. industrielle Abwässer) sondern auch über den Pfad Boden/Grundwasser (infolge von Feuerlöschmittelanwendungen, Havarien, unsachgemäßer Anwendung, Verbringung oder Ablagerung PFC-haltiger Substanzen, usw.) bekannt. Sofern die PFC in einen Grundwasserleiter eingetragen wurden, muss von einer hohen Mobilität – zumindest einzelner Verbindungen – der PFC-Stoffgruppe ausgegangen werden, die eine schnelle Ausbreitung im Grundwasserleiter zur Folge haben kann und u. U. zu einer Ausbildung langer Schadstoffpfade führt. Da aufgrund der hohen Persistenz einzelner Stoffe unter natürlichen Milieubedingungen kein Abbau stattfindet, muss angenommen werden, dass bei einer Ausbreitung im Aquifer weitestgehend nur eine Verdünnung stattfindet, jedoch kein Abbau erfolgt, der zu einer signifikanten Senkung des einmal eingetragenen Stoffpotenzials führen würde.

1.2 Stand des Wissens und der Praxis

Dieser Aufsatz behandelt das Thema „Reinigung PFC-belasteter Wässer“, sodass auf andere Fachdisziplinen hier nicht näher eingegangen wird. Die Erhebung von Möglichkeiten und Grenzen bekannter Wasserreinigungsprozesse im Zusammenhang mit PFC wurde in den vergangenen Jahren in diversen Publikationen beleuchtet [3, 4], das Thema stellt jedoch nach wie vor noch eine Herausforderung für Wissenschaft und Praxis dar. In Studien wurden u. a. Anwendungen von Eindampfverfahren und elektrochemischen Verfahren zur Behandlung von Abwässern aus der Galvanik betrachtet [5]. Bekannt sind Pilotanwendungen von Oxidationsverfahren bei der Behandlung PFC-verunreinigter Grundwässer [6]. Großtechnische Anwendungen für eine gezielte Entfernung von PFC aus Abwässern durch Oxidationsverfahren oder Membranverfahren sind bislang nicht bekannt.

Als derzeit für die Reinigung von PFC-belasteten Wässern am häufigsten pilotiertes und großtechnisch angewendetes Verfahren gilt die Adsorption an Aktivkohle und Ionentauschern im Festbett [7, 8]. Dennoch sind die Grenzen der Adsorption für diese Stoffgruppe evident. Insbesondere die polaren kurzkettigen Einzelsubstanzen, wie die Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), die Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) sowie insbesondere die kurzkettigen Perfluorcarboxylate Perfluorbutansäure (PFBA) und Perfluor-pentansäure (PFPeA) müssen als kaum adsorbierbar an derzeit bekannten marktgängigen Adsorbentien eingestuft werden [9]. Über die Stoffcharakteristik der PFC-Einzelsubstanzen sowie die Konzentration der PFC-Einzelsubstanzen und deren Konzentrationsverhältnisse untereinander hinaus kann die Wassermatrix einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz des Adsorptionsprozesses ausüben. Insbesondere sei hier auf Konkurrenzeffekte hingewiesen,



Bild 1: Säulen-Testanlage für eine vergleichende Beurteilung von Adsorbentien

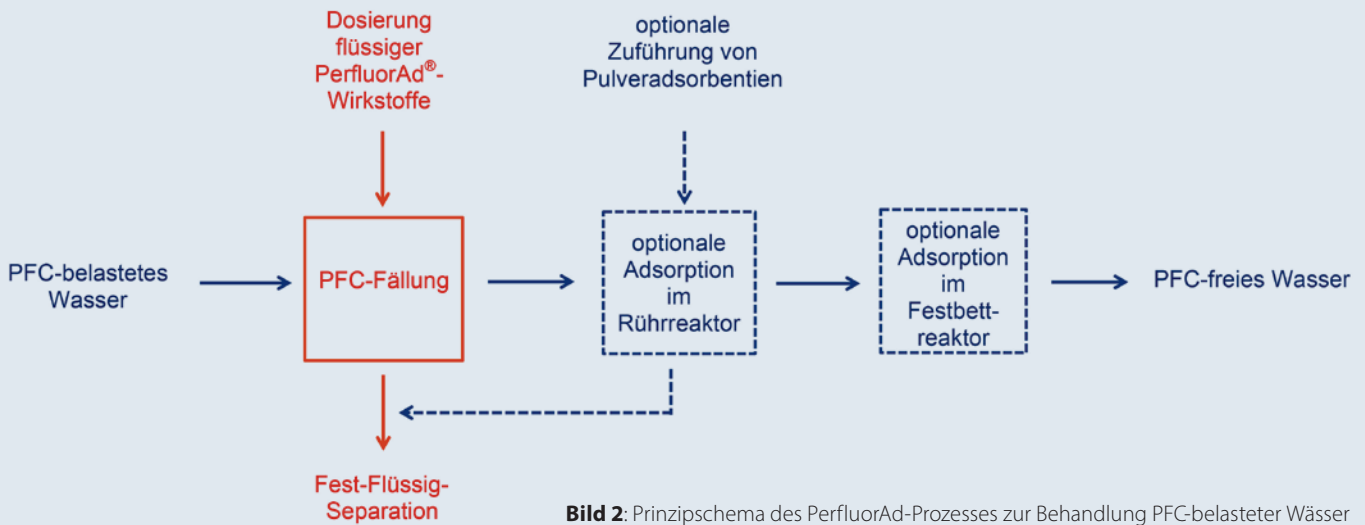


Bild 2: Prinzipschema des PerfluorAd-Prozesses zur Behandlung PFC-belasteter Wässer

die durch eine adsorbierbare organische Hintergrundbelastung des Wassers sowie durch ein Vorhandensein lang- und kurzkettiger PFC auftreten und die vielfach zu niedrigen Beladungswerten sowie zu einem frühzeitigen Durchbrechen schwerer adsorbierbarer – zumeist kurzkettiger – Fluorverbindungen führen. Sowohl die Grundlagen der Adsorption als auch die Kenntnis über negative Einflüsse sind bereits seit Jahrzehnten bekannt [10, 11] und bestätigen sich bei dieser neuen Stoffgruppe einmal mehr. Dennoch muss konstatiert werden, dass bislang hinreichende Erfahrungswerte bei der Beurteilung des Adsorptionsverhaltens der PFC-Einzelsubstanzen sowie deren Verhalten bei einer konkurrierenden Adsorption fehlen, um verlässliche Prognosen über erreichbare Beladungen und somit Standzeiten sowie Betriebskosten erheben zu können. Im Zuge von Studien zur Adsorption von PFC an Aktivkohlen, die von dem Fraunhofer-Institut UMSICHT und der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH durchgeführt wurden, sind standardisierte Säulentestanlagen für den halotechnischen Maßstab konzipiert und gebaut worden, die es ermöglichen, zeitparallel mehrere Adsorbentmaterialien pilotieren zu können, um damit eine vergleichende Beurteilung von Produkten unter realen Bedingungen durchführen zu können (Bild 1). Eingebaut in mobilen Containern können die Kolonnen für Pilotanwendungen am Ort des Wasseranfalls eingesetzt und somit unter praxisnahen Randbedingungen für eine Beurteilung von Adsorbentmaterialien genutzt werden, die auf die anstehende PFC-Belastung sowie die Matrixsituation des Wassers ausgerichtet ist.

2. Entwicklung eines auf PFC spezialisierten Wasserbehandlungsverfahrens

2.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die in dem zu behandelnden Wasser anstehenden PFC-Einzelsubstanzen in Art und Konzentration, die organische

als auch die anorganische Wassermatrix und insbesondere die zu erreichenden Aufbereitungsziele stellen wichtige Kriterien für die Verfahrensauswahl dar und haben Auswirkungen auf die aus dem Wasserbehandlungsprozess resultierenden Betriebskosten.

In Abhängigkeit des jeweiligen Anwendungsfalles können die Aufbereitungsziele aufgrund der derzeit geltenden Rechtsgrundlagen höchst unterschiedlich sein. Mit Erlass vom 16.06.2014 („Neubewertung der PFT-Substanzen“)¹ gilt z. B. in NRW für Einleitungen in Oberflächengewässer ein Orientierungswert von 0,3 µg/L für die Summe PFOA + PFOS und ein Orientierungswert von 1,0 µg/L für die Summe aller gemessenen PFC². Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang darauf, dass mit derzeit standardmäßig angewendeter Laboranalytik ca. 12 bis 24 PFC-Einzelsubstanzen bestimmt werden. Studien des DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), die auf Vergleichsmessungen mit dem neu entwickelten AOF-Summenparameter fußen, geben eindeutige Hinweise darauf, dass mit dem derzeit bestimmbaren Umfang an PFC-Einzelsubstanzen häufig nicht sämtliche fluororganischen Inhaltsstoffe erfasst werden können [12]. Als extreme Anforderung kann die Einhaltung des in der sog. Umweltqualitätsnorm [13] vorgegebenen Wertes für die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) von 0,65 ng/L angesehen werden, welcher bei den aktuellen Möglichkeiten der PFC-Spurenstoffanalytik sogar weit unterhalb der derzeit darstellbaren Bestimmungsgrenze liegt. Bei Einleitungen

¹ Perfluorierte Tenside (PFT) gehören zur Stoffgruppe der Fluorkohlenwasserstoffe und haben einen ausschließlich anthropogenen Ursprung. PFT sind organische oberflächenaktive Verbindungen, bei denen die Wasserstoffatome der Alkylgruppe vollständig durch Fluoratome ersetzt worden sind.

² Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) umfassen die Gruppe der PFT sowie die Gruppe der polyfluorierten Chemikalien (polyFT), bei denen ein großer Molekülteil vollständig fluoriert, jedoch ein Teil des Moleküls fluorfrei ist.

von PFOS-haltigen Wässern in Oberflächengewässer ist, sofern verhältnismäßig, sicherzustellen, dass die Anforderungen der EU-Richtlinie an die Umweltqualitätsnorm eingehalten werden. Der dafür erforderliche maximal zulässige Einleitwert ergibt sich aus den Verhältnissen der Volumenströme der Einleitstelle und des Fließgewässers. Bei geringen Unterschieden in den Volumenströmen ist ein niedriger Aufbereitungszielwert erforderlich, der einer „Nullemission“ gleichkommt, da ein Nachweis von PFOS – derzeit wird für diese Verbindung vielfach eine Bestimmungsgrenze von 10 ng/L ausgewiesen – im Ablauf der Behandlungsanlage bereits eine signifikante Überschreitung dieses Wertes attestieren würde.

Bei Anwendung eines derart niedrigen Zielwertes müsste die Behandlungsanlage somit jederzeit in einem Zustand betrieben werden, der eine Nullemission sicherstellt. Der Adsorptionsmittelbedarf, und somit die Betriebskosten des Behandlungsprozesses, würden dementsprechend hoch ausfallen. Beim Einsatz von Wasserreinigungstechnologien für die Entfernung von PFC gilt es somit, zuverlässige Verfahren anzuwenden, die geeignet sind, auch niedrige PFC-Zielwerte sicherstellen zu können und dennoch wirtschaftlich vertretbare Betriebskosten ermöglichen.

Es ist davon auszugehen, dass sich der Umfang der analytisch bestimmbaren PFC-Einzelsubstanzen permanent erhöhen wird. Des Weiteren sollte bedacht werden, dass aufgrund des Einsatzes von Ersatzstoffen zunehmend mehr neue PFC-Verbindungen in Verkehr gebracht werden, die – sofern diese im Wasser auftreten und dort analytisch erfasst werden können – in die „Summe PFC“ einzubeziehen sind. Bei der Auswahl eines Verfahrens für die Reinigung PFC-verunreinigten Wassers sollte daher nicht ausschließlich auf den derzeit als „Summe PFC“ bestimmbaren Gehalt abgestellt, sondern zudem berücksichtigt werden, dass sich Randbedingungen – wie zuvor beschrieben – perspektivisch ändern könnten.

2.2 Verfahrensbeschreibung

Da sowohl in Studien als auch in zahlreichen Anwendungen wiederholt die Beobachtung gemacht wurde, dass bei PFC-Verunreinigungen des Wassers aus einem Einsatz von Festbettadsorbentien sowie auch aus der Anwendung von Pulveradsorbentien nicht immer zufriedenstellende Reinigungsergebnisse und noch betriebswirtschaftlich akzeptable Kosten resultieren, hat die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen, in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut UMSICHT, Oberhausen, das auf PFC spezialisierte PerfluorAd-Verfahren entwickelt. Dieses Verfahren ist kein Adsorptionsverfahren, sondern basiert auf dem Prinzip der Bildung von Addukten, indem dem PFC-verunreinigten Wasser ein flüssiger Wirkstoff zugegeben wird. Angestrebt wird dadurch eine Bildung von Addukten aus Flüssigwirkstoff und PFC zum Ausfällen der zuvor gelösten PFC-Verbindungen. Die Zugabe des als

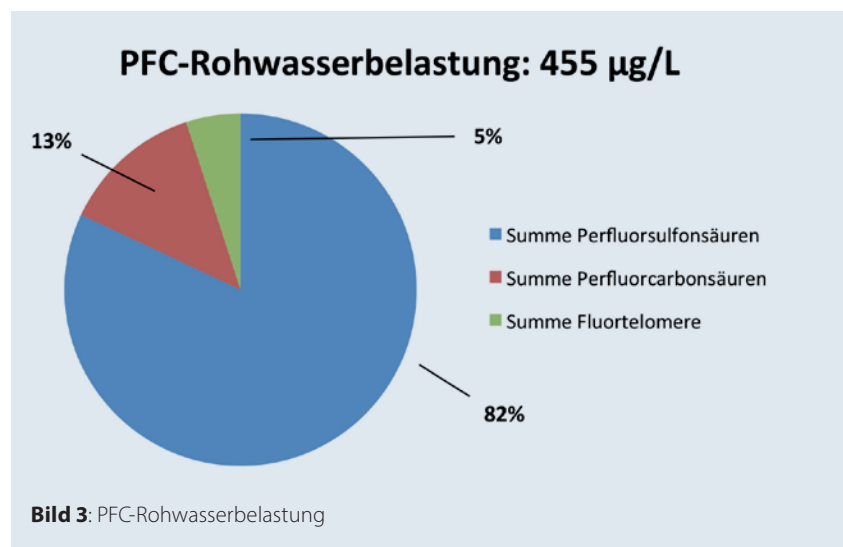
PerfluorAd bezeichneten Flüssigwirkstoffes erfolgt in den fließenden Wasserstrom, d.h. er wird in einen Behälter bzw. innerhalb eines Rohres zugeführt. Nach Einbringung des Wirkstoffes erfolgt in Abhängigkeit des Schadstoffinventars und der Wassermatrix in einem Rührbehälter innerhalb von 10 bis max. 30 Min. ein Ausflocken der PFC. Diese werden mit konventionellen Methoden der Fest-Flüssig-Trennung, wie Sedimentation und/oder Filtration aus der Wasserphase abgetrennt, entwässert und einer ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt. Sofern erforderlich, wird dem derart behandelten Wasser simultan Pulveraktivkohle zugesetzt oder es wird in einem anschließenden Festbettadsorber nachbehandelt (**Bild 2**).

Das PerfluorAd-Verfahren und die dafür verwendeten PerfluorAd-Wirkstoffe sind in den vergangenen Jahren im labortechnischen sowie mehrfach auch im halbtechnischen Pilotmaßstab erprobt worden. Erste großtechnische dauerhafte Anwendungen laufen seit dem Jahr 2015.

2.3 Prozessoptimierung

Mit dem PerfluorAd-Fällungsverfahren gehen einige Vorteile einher, die bei einer Entfernung schwer adsorbierbarer PFC-Verbindungen bedeutsam sind:

- Aufgrund der Tatsache, dass die flüssigen PerfluorAd-Wirkstoffe (auch als Catcher bzw. Catcher-Substanzen bezeichnet) auf eine spezifische Wechselwirkung mit PFC ausgerichtet sind, ist eine negative Beeinflussung durch andere organische Wasserinhaltsstoffe kaum gegeben. Eine signifikante Negativbeeinflussung des PFC-Reinigungsprozesses, wie diese bei höheren DOC-Konzentrationen bei einer klassischen Adsorption angenommen werden muss, tritt bei den spezialisierten PerfluorAd-Wirkstoffen daher nicht auf.
- In dem PFC-Fällungsprozess können auch andere organische sowie auch anorganische Begleitparameter mit behandelt werden. So können z.B. fällbare DOC-



Elimination von Perfluorsulfonsäuren

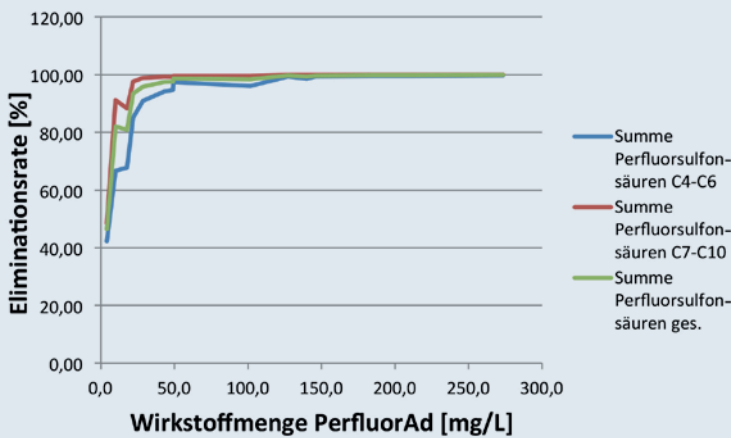


Bild 4: Eliminationsraten für Perfluorsulfonsäuren bei Anwendung des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd

Elimination von Perfluorsulfonsäuren

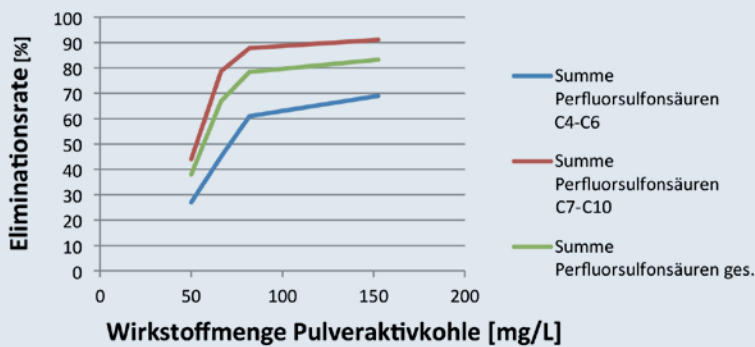


Bild 5: Eliminationsraten für Perfluorsulfonsäuren bei Anwendung von Pulveraktivkohle

Strukturen – wie beispielsweise Huminsäureverbindungen – und Eisen oder Trübstoffe simultan mit angesprochen werden, ohne dass dafür separate Verfahrensstufen angeordnet werden müssten.

- Der PerfluorAd-Prozess bzw. der Fällungsvorgang in dem Rührreaktor stellt kein „statisches System“ dar, dieser Prozess kann – im Unterschied zu einer Adsorption im Festbett – zu jedem Zeitpunkt aktiv beeinflusst werden. In Abhängigkeit der zum jeweiligen Zeitpunkt anstehenden Durchflussmenge, der PFC-Konzentration, der Konzentration sonstiger Begleitstoffe, usw. kann der PerfluorAd-Wirkstoff variiert und auch dessen Dosiermenge auf die jeweiligen Randbedingungen hin angepasst werden. Es handelt sich daher um einen flexiblen Prozess, der auf wechselnde Wasserbedingungen – wie sie z. B. bei Grundwassersanierungsmaßnahmen, bei der Behandlung PFC-belasteter Löschwässer oder sonstigen komplex belasteten Abwässern auftreten

können – durch die Modifikation von Einflussgrößen zu jedem Zeitpunkt angepasst werden kann.

- Die für die PerfluorAd-Technologie erforderliche Apparatechnik kann als einfach und zugleich robust bezeichnet werden und bietet zudem die Möglichkeit, weitere Wirkstoffe einsetzen zu können, um z. B. den pH-Wert zu modifizieren oder dem Prozess Flockungsmittel, Flockungshilfsmittel, Entschäumer oder auch Pulveradsorbentien zuzuführen.
- Der Flüssigwirkstoff PerfluorAd ist als bioabbaubar eingestuft und folgt somit dem Prinzip der Nachhaltigkeit.

2.4 Minimierung von Hilfsmiteinsatz und Reststoffbildung

Es stehen mehrere flüssige PerfluorAd-Wirkstoffe zur Verfügung, die in Abhängigkeit von der Konzentration der PFC-Einzelstoffe und die für die Einzelstoffe angestrebten Zielwerte sowie von der anstehenden Matrix des zu behandelnden Wassers ausgewählt werden. Ebenfalls sind Kombinationen der PerfluorAd-Wirkstoffe einsetzbar. Die für die PFC-Entfernung erzielbaren Wirkungsgrade sind somit abhängig von den eingesetzten Wirkstoffen und von deren Einsatzmenge. **Bild 3** stellt die Ausgangssituation eines Grundwassers dar, welches durch die Anwendung eines PFC-haltigen Löschmittels verunreinigt wurde (Ausgangskonzentrationen: Summe PFC 455 µg/L; DOC 15 mg/L). **Bild 4** stellt typische Wirkstoffmengen-Wirkungsgrad-Ganglinien beim Einsatz von PerfluorAd beispielhaft für dieses Grundwasser dar. Als Parameter werden hier beispielhaft Perfluorsulfonsäuren mit unterschiedlichen Kettenlängen (C4–C6, C7–C10, ges.) aufgetragen.

Bild 5 trägt die für dasselbe Wasser erhobenen Werte bei einem Einsatz der für diesen Anwendungsfall als am geeignetsten ermittelten Pulveraktivkohle auf. Mit dem PerfluorAd-Material vergleichbare Wirkungsgrade werden bei dem Einsatz der Pulveraktivkohle erst bei einer weitaus höheren Dosierung erreicht. Projektbezogen gilt es, einen geeigneten Wirkstoff bei dessen optimaler Dosiermenge einzusetzen, um damit den angestrebten Wirkungsgrad einzustellen. Wie bereits erwähnt, ist in diesem Zusammenhang die Feststellung wichtig, dass der PerfluorAd-Reinigungsprozess jederzeit beeinflussbar ist und daher auf das Aufbereitungsziel „eingestellt“ werden kann. Sollte aufgrund der angestrebten Zielwerte kein hoher Wirkungsgrad erforderlich sein, ist es möglich, das Reinigungsziel bereits durch eine Zuführung geringer PerfluorAd-Mengen zu erreichen. Dadurch sind eine Minimierung des Stoffeinsatzes und zugleich eine Optimierung der aus dem Wasserreinigungsprozess entstehenden Gesamtkosten möglich.

In **Bild 6** ist die Beziehung von Dosiermenge und Wirkungsgrad für die PFC-Einzelverbindung PFOS dargestellt – also der Substanz, der bislang die höchste toxikologische Bedeutung zugemessen wird. Es wird deutlich, dass für PFOS ein sehr hoher Wirkungsgrad bereits bei geringeren

PerfluorAd-Dosiermengen erreicht wird als dieses bei einer Verwendung von Pulveraktivkohle der Fall ist. Sofern lediglich ein Aufbereitungszielwert für PFOS festgesetzt sein sollte oder PFOS die Hauptkontaminante ist, kann durch eine gezielte Einstellung des Aufbereitungsprozesses auf diese Substanz das angestrebte Ziel bereits mit einem minimierten Stoffeinsatz erreicht werden. Eine solche Möglichkeit zur Beeinflussung des Aufbereitungsprozesses besteht bei der Anwendung von Adsorptionsverfahren im Festbett nicht. Bei diesem Verfahren bestimmt sich der Zeitpunkt, an dem die Aktivkohle ausgetauscht werden muss, allein durch das Erreichen des relevanten Grenzwertes im Ablauf des Aktivkohlefilters – unabhängig davon, ob die Aktivkohle für andere Substanzen zu diesem Zeitpunkt ggf. noch Aufnahmekapazitäten gehabt hätte.

Wissenschaftliche Studien [6] und diverse Praxisanwendungen [14] belegen, dass für die Reinigung PFC-belasteter Wässer bei dem Einsatz von Aktivkohle häufig lediglich Beladungen von 0,01 bis max. 0,1 % erreicht werden. In Abhängigkeit der jeweiligen Randbedingungen können Beladungswerte für kurzkettenige PFC-Einzelstoffe sogar noch deutlich niedriger ausfallen.

Betrachtet man hingegen die eingesetzte Wirkstoffmenge in Relation zu der entfernten Schadstoffmenge bei dem PerfluorAd-Verfahren, so sind damit Kapazitäten von bis zu 1,0 % und mehr erreichbar (d.h. 1 g PFC auf 100 g Wirkstoff). Projektbezogen wurden mit dem PerfluorAd-Verfahren bereits Werte von > 4,0 % erreicht. Bei komplex belasteten Wässern ist ein um den Faktor ≥ 10 besserer Wirkungsgrad möglich als bei der Anwendung konventioneller Aktivkohle u./od. Ionenaustauschermaterialien. **Bild 7** zeigt eine Gegenüberstellung des Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnisses im Zusammenhang mit der jeweils erreichten Eliminationsrate für PFC_{ges.} bei Anwendung des Flüssigwirkstoffes PerfluorAd und Pulveraktivkohle. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die benötigte Wirkstoffmenge bei Einsatz des PerfluorAd-Verfahrens bei höheren PFC-Konzentrationen deutlich günstiger darstellt als bei Aktivkohleanwendungen. Demgemäß ist die zu entsorgende PFC-kontaminierte Reststoffmenge bei dem PerfluorAd-Verfahren ebenfalls geringer als bei Adsorptionsverfahren.

Der aktuelle wissenschaftliche Erkenntnisstand ist, dass PFC erst ab einem Temperaturniveau von > 1100 °C vollständig mineralisiert werden [15]. Erst ab diesem Temperaturniveau kann mit einer hohen Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass sich in dem thermischen Prozess keine fluorierten Transformationsprodukte mehr bilden. Jegliche Reststoffe, die in einem PFC-Wasserreinigungsprozess anfallen, wie z. B. Eisenhydroxidschlämme, Aktivkohle, usw., müssten also einer geeigneten Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden. Aus diesen Gründen würden bei Grundwassersanierungsmaßnahmen, bei denen üblicherweise Reaktivierungen der beladenen Aktivkohle durchgeführt werden, stattdessen eine Ver-

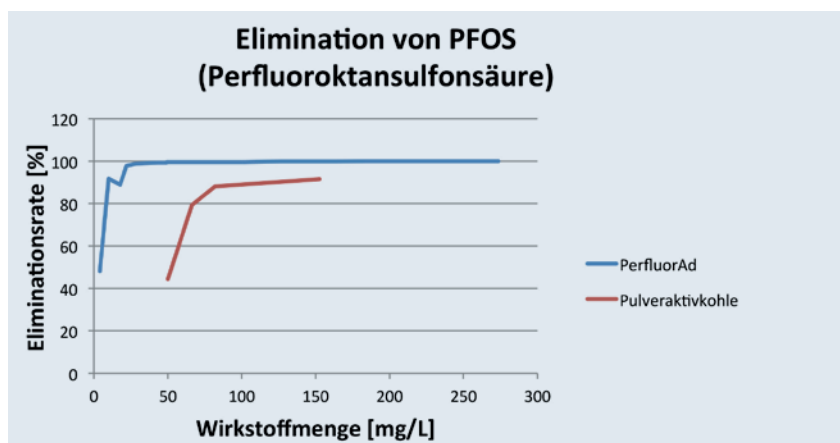


Bild 6: Vergleich der Eliminationsraten für die PFC-Einzelsubstanz PFOS (Perfluoroktansulfonsäure) bei Anwendung von PerfluorAd und Pulveraktivkohle

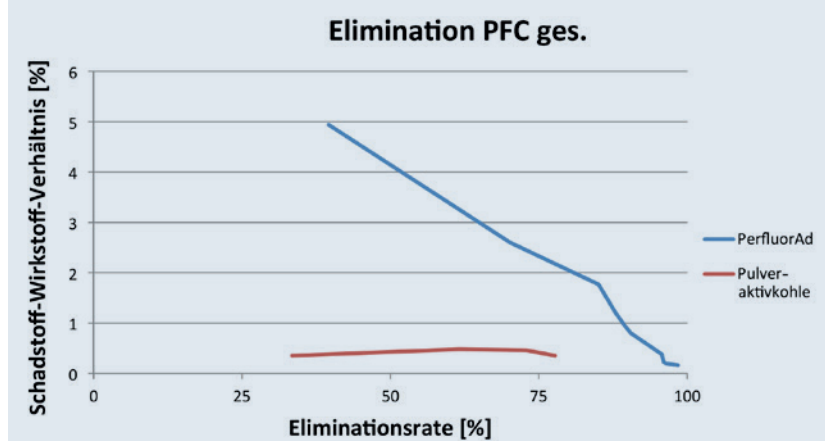


Bild 7: Gegenüberstellung des Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnisses im Zusammenhang mit der erreichbaren Eliminationsrate für PFC ges. bei Anwendung von PerfluorAd und Pulveraktivkohle

brennung der mit PFC beladenen Aktivkohle in Hochtemperaturöfen bei einem Temperaturniveau von > 1100 °C erforderlich werden. Folglich müsste nach einem Ausbau der PFC-beladenen Aktivkohle aus den Filterkesseln frische Aktivkohle eingebaut werden. Aus diesen Erfordernissen ergeben sich erhebliche Kosten, die die Gesamtkosten eines PFC-Wasserreinigungsprozesses deutlich negativ beeinflussen.

Das PerfluorAd-Verfahren hingegen ist darauf ausgerichtet, die Menge des eingesetzten Wirkstoffes und somit auch die Menge der anfallenden Reststoffe zu minimieren, um dadurch eine bestmögliche Ökobilanz zu ermöglichen und zugleich die Kosten zu minimieren, die bei einer ordnungsgemäß durchzuführenden Hochtemperaturverbrennung der PFC-belasteten Reststoffe entstehen. Insbesondere eröffnen sich aus einer Kombination konventioneller Adsorptionsverfahren (Pulveraktivkohle oder granuläre Aktivkohle) mit dem PerfluorAd-Verfahren Möglichkeiten zur Optimierung des Wasserreinigungsprozesses,

der erforderlichen Menge an Wirkstoffen, der anfallenden Menge entstehender Reststoffe sowie der entstehenden Gesamtkosten.

In **Bild 7** wird exemplarisch aufgetragen, dass sich die mit dem PerfluorAd-Verfahren erreichbaren Schadstoff-Wirkstoff-Verhältnisse (bei der Anwendung von Adsorbentien allgemein als Beladung bezeichnet) günstiger gestalten als dieses von dem Einsatz konventioneller Adsorbentien bekannt ist. Wie bereits ausgeführt wurde, fällt dadurch die Menge an einzusetzendem Wirkstoff deutlich niedriger aus. Eine allgemeinverbindliche Angabe spezifischer Wirkstoffmengen ist nicht möglich, da der Wirkstoffbedarf maßgeblich von den Schadstoffzusammensetzungen und deren Konzentrationen sowie der organischen Wassermatrix und vor allem von den zu erreichenden Reinigungszielen abhängt. Die bei dem angestrebten Fällungsprozess entstehenden Reststoffe fallen zunächst in Form eines Dünnschlammes mit geringem Trockensubstanzgehalt von ca. 1–2% an, der mittels einer Schwerkraftentwässerung auf ca. 4–6% und mit einer sich ggf. daran anschließenden apparatetechnischen Entwässerung auf einen Trockensubstanzgehalt von bis > 30% optimieren lässt.

3. Kostenbetrachtung

Vor Auswahl eines Wasserreinigungsverfahrens ist eine verfahrenstechnische Bewertung der technisch potenziell geeigneten Verfahren durchzuführen. Im Zusammenhang mit der Behandlung PFC-belasteter Wässer empfiehlt sich eine darüber hinausgehende Beurteilung anhand von orientierenden Technikums- sowie von halbtechnischen Pilotversuchen. Weiterhin ist eine betriebswirtschaftliche Bewertung der in Frage kommenden Verfahren vorzunehmen. Dafür sollte der spätere Nutzer der Technologie für jedes zu betrachtende Verfahren identische Bewertungsmaßstäbe zugrunde legen. Angaben der Technologieanbieter und/oder Erfahrungswerte aus vergleichbaren Anwendungen können als Orientierung genutzt werden. Diese sollten jedoch ohne eine projektbezogene Validierung nicht vorbehaltlos übernommen werden.

An dieser Stelle kann keine vollständige Diskussion sämtlicher Einflussgrößen durchgeführt werden. Bei den nachfolgenden Ausführungen handelt es sich daher nicht um einen endgültigen Katalog sämtlicher zu berücksichtigender Kostenparameter, sondern um eine Aufzählung wesentlicher Kriterien. Neben den Kosten für den Kauf bzw. die Nutzung der Anlage (z. B. in Form von Miet- oder Leasingmodellen bzw. sonstiger Dienstleistungen) sind im Rahmen einer Entscheidungsfindung insbesondere die Betriebskosten zu betrachten. Dazu sind u. a. folgende Kostenparameter zu berücksichtigen:

- Verfahrenstechnische Betreuung sowie Bedienung der Anlage
- Instandhaltung

- Betriebsmittel (Lieferkosten für Aktivkohle, Flockungsmittel, Flockungshilfsmittel, Oxidationsmittel, usw.)
- Energie und sonstige Medien
- Sonstige Hilfsstoffe (Filtersand, Katalysatormassen, usw.)
- Rücknahme, Verwertung bzw. Beseitigung von Reststoffen
- Gebühren und sonstige Entgelte (Kanaleinleitung, Flächennutzung, usw.)

Bei dem derzeit für die Reinigung PFC-belasteter Wässer am häufigsten angewendeten Verfahren der Festbett-Adsorption sind insbesondere die Kosten zu betrachten, die sich aus der Lieferung und der Entsorgung des Adsorptionsmaterials ergeben. Darüber hinaus sind auch weitere Reststofffraktionen, die PFC-verunreinigt sein könnten – wie z. B. Eisenhydroxidschlämme usw. – einer ordnungsgemäßen Entsorgung zuzuführen. Da perfluorierte Verbindungen unter natürlichen Bedingungen als persistent gelten, wird der Umgang mit PFC-belasteten Reststoffen zunehmend strenger gehandhabt (siehe Ziffer 2.4). Als derzeit unbedenklicher Entsorgungsweg gilt für PFC-verunreinigte Reststoffe die Verbrennung unter hohem Temperaturniveau. Die in einer Hochtemperaturverbrennung anfallenden Entsorgungskosten beeinflussen die Betriebskosten des Wasserreinigungsprozesses in erheblichem Maße. Es sind spezifische Entsorgungskosten von ≥ 500 €/to zzgl. Handhabung und Transport zu veranschlagen. Ferner muss die Nachbeschaffung verbrannter Adsorptionsmaterialien in die Betriebskosten einbezogen werden.

Aus der Nutzung von Behältern für die Lagerung PFC-haltiger Löschmittel ist bekannt, dass selbst nach gewissenhafter Reinigung der Behälter Verunreinigungen zurückbleiben können. So konnte wiederholt beobachtet werden, dass fluorfreies Löschmittel, das in vormalig durch fluorhaltiges Löschmittel genutzte Behälter eingebracht wurde, PFC-Belastungen aufwies. Um vergleichbare Effekte zu vermeiden, erwarten manche Behörden einen „verschleppungsfreien Transport PFC-belasteter Reststoffe“, der z. B. durch eine Mitverbrennung der Transportbehältnisse (z. B. IBCs) im Hochtemperaturofen dargestellt werden kann. Entsprechende Auflagen und die daraus resultierenden Kosten sind bei der Erhebung der Betriebskosten zu berücksichtigen und auch in die Entscheidungsfindung für die Aufbereitungstechnologie einzubeziehen. Unter Berücksichtigung der wachsenden Ansprüche hinsichtlich eines sorgsamsten Umgangs mit PFC-belasteten Reststoffen empfiehlt es sich, bei der Verfahrensauswahl auf eine Minimierung des Hilfsmitelesinsatzes sowie der daraus resultierenden Reststoffbildung größten Wert zu legen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden häufig im Kontext mit Spurenstoffen genannt, ihre Wege bei der Verbreitung in die Umwelt sind jedoch wesentlich vielfältiger.

Ferner sind bei Grundwasserverunreinigungen Konzentrationsniveaus anzutreffen, die weit über die des Spurenstoffniveaus hinausgehen. Im Zusammenhang mit PFC stellen sich an Wissenschaft und Praxis noch viele Fragen, wie u.a. im Bereich der Spurenstoffanalytik, der humantoxikologischen Einordnung vieler Einzelsubstanzen, der Beurteilung des Stofftransportes im Aquifer uvm. Insbesondere die Entfernung der PFC aus wässrigen Medien stellt eine große Herausforderung dar.

Mit dem PerfluorAd-Verfahren wird dem Markt ein neues, auf PFC-spezialisiertes Wasserreinigungsverfahren zur Verfügung gestellt, das entweder in seiner alleinigen Anwendung oder als Vorreinigungsstufe – z. B. vor einer konventionellen Festbettadsorption – eingesetzt werden kann. Das PerfluorAd-Verfahren basiert auf dem Prinzip der Fällung und nutzt dafür flüssige Wirkstoffe, die in Abhängigkeit von der anstehenden PFC-Belastung sowie der Wassermatrix ausgewählt und in den Wasserstrom dosiert werden. Der Fällungsprozess wird in einem klassischen Rührbehälter vollzogen. Die entstehenden Fällungsprodukte werden über Sedimentations- und/oder Filtrationstechniken abgetrennt.

Das Verfahren zeigt im Unterschied zur Festbettadsorption – vor allem bei komplex belasteten Wässern – Vorteile durch einen geringen Stoffeinsatz und einem daraus entstehenden niedrigen Anfall PFC-verunreinigter Reststoffe. In dem PerfluorAd-Prozess können sowohl organische als auch anorganische Hintergrundbelastungen des Wassers simultan mit angesprochen werden. Somit zeigt das Verfahren bei komplexen Verunreinigungen eine deutlich geringere Empfindlichkeit als bei der Anwendung konventioneller Adsorbentien bekannt ist.

Abkürzungen (in der Reihenfolge des Erscheinens)

PFT	Perfluorierte Tenside
PFC	Per- und polyfluorierte Chemikalien
PFAS	Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
AFFF-Schaum	Aqueous Film Forming Foam (wasserfilmbildendes Schaummittel)
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFBA	Perfluorbutansäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
AOF	Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
PAK	Pulveraktivkohle
IBC	Intermediate Bulk Container (Kunststoffcontainer mit bis zu einem Kubikmeter Inhalt)

Literatur

- [1] <http://www.lanuv.nrw.de/pft/start.htm>
- [2] Richtlinie 2006/122/EG: Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluoroktansulfonate). 2006.

- [3] Schröder, H. Fr., Gebhardt, W., Hayashi, D., Chittka, U. und Pinnekamp, J.: Die Elimination perfluorierter Tenside (PFT) bei der Abwasserreinigung unter Einsatz weitergehender physikalisch-chemischer Verfahren. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 57 (2010) Nr. 4, S. 350–356.
- [4] Cornelsen, M.: Möglichkeiten zur kostenoptimierten Reinigung PFT-kontaminierter Grundwässer – Technische Aufbereitungsverfahren und betriebskostenrelevante Randbedingungen. ITVA-Altlastensymposium 2012, S. 114–122.
- [5] Fath, A.: Minimierung des PFT-Eintrags in die Galvanikabwässer. Abschlussbericht des vom Umweltministerium Baden-Württemberg geförderten Vorhabens BUT 015. 2008.
- [6] Gierig, M., Ulrich und Melzer: Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. 2015.
- [7] Schmidt, K. und Tiehm, A.: Sanierungsverfahren für PFC-belastete Wässer. 2014.
- [8] Wolf, I.: Aktueller Sachstand bei der Sanierung von mit Perfluorierten Tensiden belasteten Standorten. ITVA-Altlastensymposium 2015, S. 41–45.
- [9] Cornelsen, M.: Kostenoptimiertes Adsorptionsverfahren zur Reinigung von PFT-kontaminierten Wässern. 2013.
- [10] Sondheimer, H.: Neue Erkenntnisse über die Adsorption in Aktivkohlefiltern. Veröffentlichungen des Bereichs und des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Heft 27 (1985).
- [11] Normann, S.: Sorptionsverfahren. Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure. DVGW-Schriftenreihe Nr. 206 (1987), S. 7.1–7.14.
- [12] Lange, Fr. T., Willach, S. und Brauch, H.-J.: Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) – ein weiterentwickelter Wasserqualitätsparameter zum Aufspüren von PFC-Hotspots. energie/wasser-praxis Nr. 9 (2014).
- [13] Richtlinie 2013/39/EU: Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. 2013.
- [14] Cornelsen, M.: Bericht über halbtechnische Pilotversuche zur Aufbereitung eines mit PFC belasteten Grundwassers in Düsseldorf. Gerresheim, 2014.
- [15] Schultz et al.: Environ. Eng. Sci. (2003), p. 487–501.

Eingereicht: 31.03.2015
Korrektur: 05.07.2015
Im Peer-Review-Verfahren begutachtet



Autor

Dipl.-Ing. M.Sc. **Martin Cornelsen**
cornelsen@cornelsen-umwelt.de |
Cornelsen Umwelttechnologie GmbH |
Graf-Beust-Allee 33 |
D-45141 Essen