

Chancen für die Sanierung

Entwicklung eines leistungsfähigen Verfahrens zur Abreinigung von PFC aus Grundwasser

Martin Cornelsen

In Deutschland wurde erstmalig im Jahr 2006 in Brilon-Scharfenberg eine Wasserbehandlungsmaßnahme aufgrund eines PFC-Schadensfalles durchgeführt. Die Konzeption der Wasserbehandlungsanlage erfolgte seinerzeit ausschließlich auf einer theoretischen Charakterisierung der analysierten Schadstoffe, da noch keine praktischen Erfahrungen bei der Behandlung PFC-kontaminierter Wässer vorlagen.

Die gewählte Verfahrenstechnik der Wasserbehandlungsanlage folgte dem Prinzip eines mehrstufigen Behandlungsprozesses, der als wichtiges Ziel zunächst eine weitgehende Senkung der rohwasserseitig vorhandenen organischen Hintergrundbelastung verfolgte. Es wurden daher zunächst die Verfahrensschritte Flockung, Sedimentation, Filtration, Festbett-Bioreaktor, Festbett-Opfer-Aktivkohle zur Senkung des DOC-Gehaltes und danach eine großvolumige Aktivkohlefilteranlage zur eigentlichen PFC-Abreinigung angeordnet.

Die Wasserbehandlungsanlage konnte die hinsichtlich der PFC-Abreinigung gesteckten Ziele erfüllen. Die notwendige komplexe Verfahrenstechnik bedingte jedoch relativ hohe Investitionskosten, die deutlich über dem Kostenniveau der Anlagentechnik zur Behandlung von Grundwässern mit ansonsten häufig zu entfernenden Umweltschadstoffen wie CKW, BTEX, MKW, PAK, PBSM, usw. lag.

Wie anhand der Charakteristik der PFC-Verbindungen nicht anders zu vermuten war, lagen die auf Aktivkohle erreichbaren Beladungen zudem weit unterhalb der Beladungen, die für die sonst standardmäßig über Aktivkohle behandelten Schadstoffe erreicht werden können. Diese Beobachtung hat sich mittlerweile in mehreren Pilo-

tierungen und dauerhaften Aufbereitungsverfahren wiederholt bestätigt.

Alternative Reinigungsverfahren, wie Membranverfahren, Oxidationsverfahren, elektrochemische Verfahren, Absorptionsverfahren usw. werden seit geraumer Zeit bzgl. der Stoffgruppe der PFC untersucht. Marktreife Anwendungen, die die Besonderheiten bei Grundwassersanierungen, wie schwankende Rohwasserkonzentrationen, zum Teil hohe anorganische und organische Hintergrundbelastungen des Wassers, hohe oder wechselnde Volumenströme usw., zuverlässig verarbeiten könnten, sind jedoch nicht bekannt.

Auch In-situ-(Oxidations-)Verfahren stellen für PFC-Grundwasserverunreinigungen derzeit keine Alternative dar, da PFC-Verbindungen über eine hohe chemische Beständigkeit verfügen. Zudem sind in der Spurenstoffanalytik derzeit noch keine Möglichkeiten vorhanden, um die aus Oxidationsprozessen entstehenden Neubildungen von Verbindungen vollständig und zuverlässig quantifizieren zu können.

Der Einsatz von Aktivkohlen und Ionenaustauscherprodukten galt daher seinerzeit als das Maß der Dinge – obgleich die erreichbaren Beladungen und somit die bei dem Einsatz dieser Materialien erreichbare Kostenwirksamkeit alles andere als positiv zu bewerten sind.

Aufgrund dieser Erkenntnisse hat die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut Umsicht im Jahr 2008 die Entwicklung eines kostenoptimierten Verfahrens für die Behandlung PFC-belasteter Wässer begonnen. Dieses Entwicklungsvorhaben wurde mit Unterstützung des BMWi im Rahmen zweier geförderter FuE-Projekte sowie mit Unterstützung des AAV Verband für Flächenrecycling und Altlastensanierung NRW im Rahmen eines Zusammenarbeitsvertrages zur „Entwicklung und Erprobung von Verfahrenstechnik zur PFC-Abreinigung aus Grundwasser“ realisiert. Das gemeinsam von Fraunhofer Umsicht und Cornelsen mittlerweile zum Patent angemeldete Verfahren stellt dem Grundwassersanierungsmarkt ein ergänzendes Wasserreinigungsverfahren sowie spezialisierte Adsorbentien (PerfluorAd) zur Behandlung PFC-belasteter Wässer zur Verfügung. Die Zielstellung bei der Entwicklung des Verfahrens und der Adsorbentien war, für komplex belastete Wässer sowie für den Fall ungünstiger Zusammensetzungen der PFC-Einzelverbindungen Möglichkeiten zu schaffen,

Aufbereitungsziele bei akzeptablen Kosten erreichen zu können.

Randbedingungen

Entgegen der häufig vertretenen Auffassung, PFC-Grundwasserkontaminationen seien per se mit Adsorptionsverfahren weder technisch noch kostenmäßig beherrschbar, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es durchaus einfache Schadenssituationen geben kann, die mit konventionellen Adsorbentien kostenvernünftig gelöst werden können.

Die für PFC erreichbaren Beladungen liegen häufig im unteren Promillebereich, wohingegen für klassische Schadstoffe Beladungen im Prozentbereich bekannt sind. Daraus folgt, dass aufgrund des Adsorptionsmittelverbrauchs die aus der Beschaffung der Adsorbentien resultierenden Kosten für geringe Beladungen wesentlich höher sind als für hohe Beladungen.

Ferner sind die Kosten für eine Entsorgung PFC-beladener Adsorbentien als wesentlich höher anzusetzen als bei einer Verbrennung bei niedrigen Temperaturniveaus oder bei einer Reaktivierung von Aktivkohlen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass aufgrund der extremen Temperaturbeständigkeit der PFC-Verbindungen eine vollständige und gleichzeitig rückstandsfreie Mineralisierung der Verbindungen bei einer Verbrennung bei einem Temperaturniveau von unterhalb 1200 °C kaum wahrscheinlich ist, ist bei einer daher erforderlichen Hochtemperaturverbrennung von Entsorgungskosten auszugehen, die für andere Schadstoffgruppen im Allgemeinen nicht anfallen.

Der Einsatz konventioneller Adsorbentien (i.d.R. Aktivkohlen und Ionenaustauscherprodukte) sollte sich an den mittlerweile bekannten Grenzen der Adsorption von PFC-Verbindungen orientieren.

Die bei einem Einsatz konventioneller Adsorptionsverfahren projektbezogen zu betrachtenden Randbedingungen sind:

- Konzentrationsniveau der PFC-Grundwasserbelastung
 - Zusammensetzung und Verhältnis der PFC-Einzelverbindungen untereinander
 - Aufbereitungsziel unter Betrachtung der Zielkonzentrationen der PFC-Einzelverbindungen
 - Zusammensetzung der organischen und anorganischen Wassermatrix
- Darüber hinaus stellen die folgenden Parameter weitere wichtige Kriterien dar, die bei

Autor: Dipl.-Ing. M.Sc. Martin Cornelsen,
Geschäftsführer, Cornelsen Umwelttechnologie
GmbH, Essen

der Verfahrensauswahl mit zu betrachten sind:

- aufzubereitender Volumenstrom
- Dauer der Maßnahme
- Überprüfung der projektbezogenen Eignung „vermeintlich geeigneter“ Adsorbentien und/oder Ionenaustauscher-Produkte
- Entsorgung der entstehenden Reststoffe
Die vorgenannten Randbedingungen müssen projektbezogen beurteilt werden. Ein für die Verfahrensauswahl des optimalen Wasserbehandlungsprozesses allgemeinverbindlich anzuwendender Algorithmus existiert bislang nicht. Vielmehr sollte im Anschluss an eine gewissenhafte Erkundung und Beurteilung der anstehenden Grundwasserkontamination ein systematisches Vorgehen zur Identifizierung und Festlegung des Wasserbehandlungsverfahrens durchgeführt werden. Ein solches Vorgehen sollte nach Auffassung des Autors folgende Teilschritte beinhalten:
- Beurteilung der anstehenden Grundwasserkontamination anhand der repräsentativen PFC-Analytik sowie unter Berücksichtigung sonstiger Randbedingungen
- ggf. Durchführung orientierender Aufbereitungsversuche im Labormaßstab unter Verwendung von Originalwasser
- Durchführung halbtechnischer Pilotversuche vor Ort, die unter kontinuierlichem Wasserdurchfluss durchgeführt werden
- Prüfung & Klärung des Entsorgungs-/Verwertungsweges der anfallenden Reststoffe
- Auswertung der Pilotversuche unter besonderer Berücksichtigung der großtechnisch zu erwartenden Betriebskosten unter Einbeziehung sämtlicher Betriebsmittel- und Entsorgungskosten

Anhand der bislang zu diesem Thema durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen und der daraufhin erfolgten Publikationen kann festgehalten werden, dass sich die Adsorbierbarkeit der Einzelverbindungen der PFC deutlich unterscheidet. So ist bekannt, dass die längerkettigen PFC, wie z. B. PFOS und PFOA als durchaus adsorbierbar „an dafür geeigneten Adsorbentien“ bezeichnet werden können. Die für PFOS und PFOA an Aktivkohlen erreichbaren Beladungen liegen zwar deutlich unterhalb der Beladungen, die für andere Schadstoffgruppen aus der Grundwassersanierung bekannt sind, dennoch kann konstatiert werden, dass diese Verbindungen bei einem projektbezogenen Einsatz „geeigneter Adsorbentien“ zuverlässig aus Grundwässern entfernt werden können.

Als kritische Einzelverbindungen gelten hingegen die kürzerkettigen PFC, wie z. B. PFBA, PFBS und PFPeA, die in zahlreichen Aufbereitungsvorhaben – selbst wenn sie in untergeordneten Konzentrationen anstehen – im Ablauf der Adsorber frühzeitig durchbrechen und somit das Wechselkriterium für die Aktivkohlefilter darstellen und dadurch die Betriebskosten des Sanierungsvorhabens maßgeblich beeinflussen.

Bislang existieren bundesweit noch keine allgemeinverbindlichen gesetzlichen Vorgaben für die in einer Grundwassersanierungsanlage zu erreichenden Aufbereitungsziele. Für die Auswahl und die Dimensionierung des Grundwasserbehandlungsprozesses ist die „Zielwertfrage“ jedoch von erheblicher Relevanz. Werden z. B. „nur“ für PFOS und PFOA Aufbereitungszielwerte vorgegeben, so wird die Aufbereitung i. d. R.



01 Kleinfilteranlage für Grundwasseraufbereitung mit Spezialadsorbens

mit einer Aktivkohlefiltration hinreichend sichergestellt werden können. Sollten hingegen niedrige Zielwerte für „schwer adsorbierbare Einzelverbindungen“ oder für die „Summe PFC“ vorgegeben werden, so ist einzelfallbezogen zu prüfen, mit welchem Verfahrensansatz, welcher Anlagendimensionierung und unter welchem Betriebskostenaufwand eine Sicherstellung des Zielwertes / der Zielwerte erreicht werden kann. So könnte bei einem Aufbereitungszielwert, der 300 ng/l für die Summe der PFC vorgibt, und bei gleichzeitig relevanten Rohwasserkonzentrationen der schwer adsorbierbaren PFC-Einzelverbin-





02 PerfluorAd-Rührreaktoranlage für Pilotanwendungen im Grundwassersanierungsbereich



03 Testanlage für vergleichende Beurteilung von Adsorbentien

dungen, wie zum Beispiel PFBA, PFBS, PFPeA usw. ein Ablaufwert hinter den Adsorbentien u. U. sehr schnell erreicht werden und somit die Wechselhäufigkeit der Filter äußerst negativ beeinflussen.

Ein solcher Negativeffekt könnte sich noch verstärken, wenn das Grundwasser eine ungünstige Wassermatrix aufweisen und dadurch Konkurrenzeffekte zu den PFC provozieren sollte. Insbesondere wahrnehmbare DOC-Gehalte des Grundwassers sowie andere organische Schadstoffe als Querkontamination können die Adsorption der PFC negativ beeinflussen.

In umfangreichen Studien, die in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut Umsicht durchgeführt wurden, bestätigte sich die Tatsache, dass die Auswahl der Adsorbentien einen signifikanten Einfluss auf die zu erzielenden Reinigungsergebnisse sowie die zu erreichenden Schadstoffbelastungen hat. So musste unter anderem festgestellt werden, dass Adsorbentien, die in einem oder mehreren Fällen gute Ergebnisse erzielt hatten, in unterschiedlich gelagerten Anwendungen zum Teil äußerst unbefriedigende Resultate zeigten. Ferner muss festgehalten werden, dass eine Auswahl von „vermeintlich geeigneten Adsorbentien“ anhand von Produktbeschreibungen beziehungsweise Produktcharakterisierungen (wie beispielsweise BET-Oberfläche, Ausgangsmaterial usw.) und/oder Erfahrungswerten aus anderen PFC-Schadensfällen nicht hinreichend möglich ist. Vielmehr muss deutlich darauf hingewiesen werden, dass es durchaus angeraten ist, eine projektbezogene Identifizierung der geeigneten Adsorbentien vorzunehmen. Eine solche Identifizierung sollte im Vorfeld einer großtechnisch durchgeführten Sanierungsmaßnahme mithilfe der oben bereits genannten orientierenden Aufbereitungsversuche im Labor und, besser noch, durch halbtechnisch durchgeführte Pilotversuche erfolgen.

Reinigungstechnologie

Die vorgenannten begrenzenden Randbedingungen haben die Entwicklungsarbeit der Cornelsen Umwelttechnologie maßgeblich beeinflusst und dazu geführt, dass nun ein Verfahren zur Verfügung steht, mit dem während des Wasserreinigungsprozesses mit einer größtmöglichen Flexibilität auf die angetroffene Wassermatrix und die Schadstoffsituation eingegangen werden kann.

Das für die PFC-Entfernung entwickelte Verfahren und die dafür eingesetzten Hilfsstoffe folgen den übergeordneten Zielen, für den Wasserbehandlungsprozess möglichst geringe Mengen an Wirkstoffen einzusetzen und somit durch den Reinigungsvorgang auch möglichst geringe Reststoffmengen zu erzeugen.

Diese Ziele werden erreicht, indem nicht ausschließlich Adsorbentien für die Entfernung der schwer adsorbierbaren PFC-Verbindungen eingesetzt werden, sondern indem ein flüssiger Wirkstoff (PerfluorAd) angewendet wird, der in Abhängigkeit von den im Wasser anstehenden PFC-Konzentrationen dem Wasserstrom innerhalb eines sog. Rührreaktors in geringstmöglichen Mengen zugeführt wird. Im Unterschied zu der Anwendung der konventionellen Aktivkohlefilter-Technik (Festbettreaktoren) bietet der Einsatz des Wirkstoffes PerfluorAd einige Vorteile in der Anwendung.

Bei dem Einsatz von Aktivkohlefiltern muss im Vorfeld der Anwendung eine Festlegung auf die Dimension der Anlagentechnik sowie auf das Adsorbentmaterial (d. h. auf das Aktivkohle-Produkt) erfolgen. Eine Beeinflussung des Wasserbehandlungsprozesses während des Betriebs ist nicht mehr möglich. Sofern die eingesetzte Aktivkohle nicht die erwünschte Leistung (Beladung) erreicht haben sollte, könnte lediglich nach erreichter Erschöpfung der Aktivkohle im Zuge eines Filteraustausches auf ein alternatives Produkt gewechselt werden.

Bei Anwendung der Rührreaktoren und bei Einsatz des flüssigen Wirkstoffes PerfluorAd hingegen kann der Wasserbehandlungsprozess zu jedem Zeitpunkt aktiv beeinflusst werden. Sollten sich z. B. die Rohwasserkonzentration, die Zusammensetzung der Schadstoffe, die organische oder anorganische Grundwassermatrix oder auch der Fördervolumenstrom im Zuge der Grundwassersanierungsmaßnahme ändern – was erfahrungsgemäß in dem einen oder anderen Punkt häufiger vorkommt, da zumindest die Senkung der Rohwasserkonzentration das Ziel jeder Sanierung ist – so kann mit dem Verfahren von Cornelsen auf die jeweiligen Randbedingungen reagiert werden. Dieses ist durch eine Variation der PerfluorAd-Materialien in ihrer Art und/oder Einsatzmenge möglich. Es ist bekannt, dass bei abnehmenden Schadstoffkonzentrationen die auf konventionellen Adsorbentien erreichbare Beladung geringer wird. Bei dem Einsatz von PerfluorAd wird bei abnehmenden Schadstoffkonzentrationen entsprechend weniger Wirkstoff eingesetzt, was sich positiv auf die Betriebskostenentwicklung sowie die zu entsorgenden Reststoffmengen auswirkt.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht in der Tatsache, dass beim Anstehen von Eisen, Mangan und Trübstoffen im Grundwasser keine aufwendige Vorfiltration angeordnet werden muss, da diese Stoffe in dem PFC-Behandlungsprozess parallel mit entfernt werden.

Erhöhte DOC-Gehalte im Grundwasser, die bei einer klassischen Aktivkohleanwendung die erreichbare Beladung deutlich einschränken, wirken sich bei dem Cornelsen-Verfahren nicht negativ aus. Der Einsatz der flüssigen Wirkstoffe PerfluorAd empfiehlt sich daher insbesondere bei komplexen Schadstoffsituationen, die von einer anorganischen und organischen Hintergrundbelastung des Wassers begleitet werden.