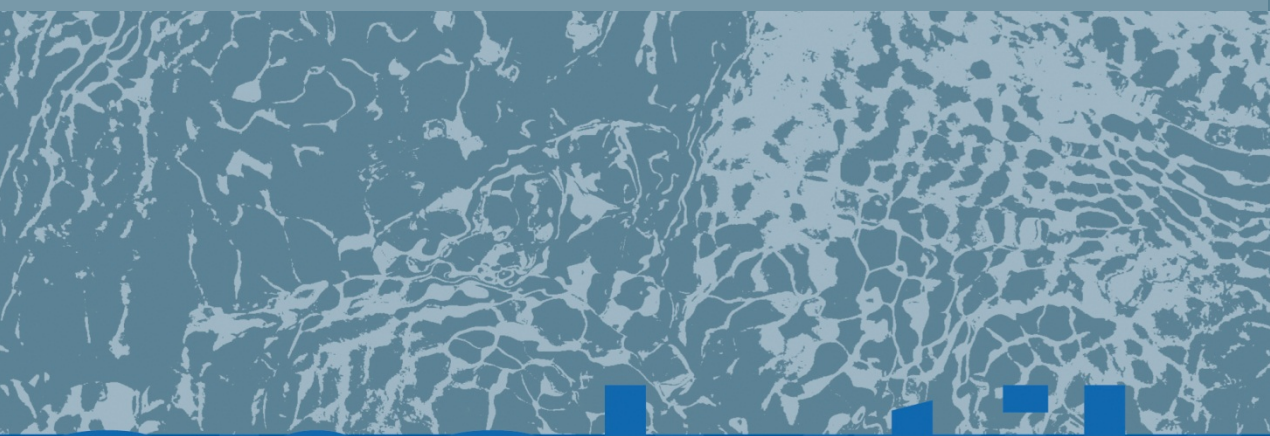


Kurzfassung der Abschlussberichte

Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg

Kurztitel: Löschschaum



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Kurzfassung der Abschlussberichte

Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg

Kurztitel: Löschschaum

Impressum

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
Fax: 0821 9071-5556
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Auftraggeber:

Bayer. Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz (StMUV, Referate 54 und 59)

Auftragnehmer:

Bayer. Landesamt für Umwelt (LfU, Ref. 76)
Demollstraße 31, 82407 Wielenbach
Projektleitung: Hr. Dr. Gierig
Projektbearbeiter: Fr. Ulrich (Ref. 76), Fr. Melzer (Ref. 75, Analytik)

Projektpartner:

DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Umweltbiotechnologie und Altlasten
Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe
Projektleitung: Hr. Dr. Tiehm
Projektbearbeiter: Fr. Dr. Schmidt, Fr. Dr.-Ing. Lipp

Projektlaufzeit:

Januar 2012 bis Juni 2014

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden. Bei publizistischer Verwertung – auch von Teilen – wird um Angabe der Quelle und Übersendung eines Belegexemplars gebeten.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die Broschüre wird kostenlos abgegeben, jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Diese Broschüre wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 122220 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Untersuchungsgebiet und aktuelle Schadstoffbelastung	5
3	Adsorption	8
3.1	Theoretischer Hintergrund	8
3.2	Durchführung	8
3.3	Ergebnisse	10
3.4	Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	15
4	Membranfiltration	15
4.1	Theoretischer Hintergrund	15
4.2	Durchführung	15
4.3	Ergebnisse	16
4.4	Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	16
5	Elektrochemischer Abbau	18
5.1	Theoretischer Hintergrund	18
5.2	Durchführung	18
5.3	Ergebnisse	19
5.4	Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	21
6	Fällung/ Flockung	21
7	Biologischer Abbau	22
8	Fazit	23

1 Einleitung

In den letzten Jahren erregen per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) als neue Problemstoffe viel Aufmerksamkeit, da sie lange in der Umwelt verbleiben, weltweit nachgewiesen werden können und toxisch sind. Bodenverunreinigungen mit PFC wurden in Bayern bislang überwiegend auf den Einsatz fluorhaltiger Feuerlöschschäume zurückgeführt. Als Hauptkontaminante tritt hier vor allem die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) auf, die mittlerweile aufgrund ihrer persistenten, bioakkumulativen und toxischen Eigenschaften EU-weit mit einigen wenigen Einschränkungen verboten ist. Einmal in die Umwelt eingetragen, unterliegen perfluorierte Verbindungen keinem natürlichen Abbau. Polyfluorierte Substanzen können dagegen unter Umweltbedingungen zu perfluorierten Verbindungen abgebaut werden.

Auch am Flughafen Nürnberg ist es durch den langjährigen Einsatz von zugelassenen Feuerlöschschäumen bei Löschübungen zu erheblichen Verunreinigungen von Boden, Grundwasser und Oberflächengewässern mit PFC gekommen. Ziel eines vom Bayerischen Staatsministerium für Umwelt und Verbraucherschutz geförderten Pilotvorhabens war es daher in Zusammenarbeit mit dem DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) eine geeignete Aufbereitungstechnologie zur Reinigung von PFC-belasteten Wässern zu entwickeln und zu erproben.

2 Untersuchungsgebiet und aktuelle Schadstoffbelastung

2004 wurde am Löschbecken Ost eine Grundwasser- und Bodenluftsanierung durchgeführt. Die damalige Anlage war nur für die Entfernung der leicht flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) und der aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) konzipiert, da die PFC-Belastung zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war. Neben den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden auch Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) aus dem Grundwasser mit entfernt. Die Sanierung wurde 2008 nach Erreichen der jeweils festgelegten Sanierungszielwerte eingestellt. Jedoch ist es mittlerweile zu einer Rücksättigung der LHKW und BTEX gekommen. Da diese Begleitkontamination auch bei anderen Löschschaumschäden auftreten können, müssen sie bei der Entwicklung einer Aufbereitungstechnik mit berücksichtigt werden.

Um detaillierte Kenntnisse über das aktuelle Schadstoffspektrum im Grundwasser des Schadensherds zu erhalten, wurde im Mai 2012 ein umfangreiches Grundwassermonitoring durch das LfU durchgeführt. Dabei wurden acht Grundwassermessstellen im Umfeld des Löschbeckens beprobt (GWB 5, GWB 8, GWB 9, GWB 10, GWB 13, GWB 14, GWB 16, GWB 18, siehe Abbildung 1).

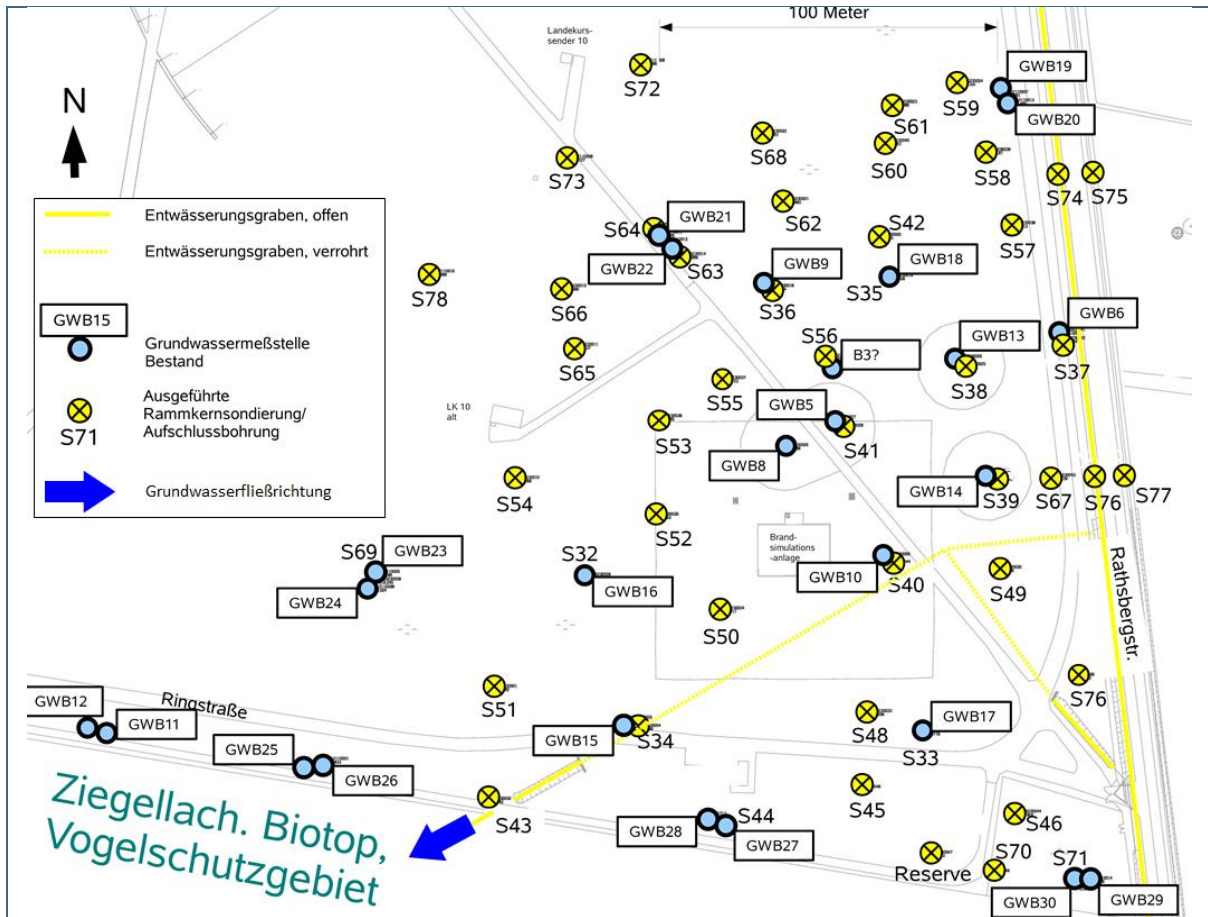


Abb. 1: Übersichtsplan des Löschbeckens Ost am Flughafen Nürnberg (Quelle: Altlasten+Boden+Umwelt-Consult, albuCon (2013). Airport Nürnberg, PFT-Untersuchungen in Boden und Wasser, Löschbecken Ost (unveröffentlicht)).

Die Analytik der PFC erfolgte auf die in Tabelle 1 angegebenen Einzelverbindungen, unterteilt nach kurz- und langkettigen Verbindungen. Als langkettige Verbindungen werden dabei alle perfluorierten Carbonsäuren mit größer gleich sieben perfluorierten Kohlenstoffatomen bzw. alle perfluorierten Sulfonsäuren mit größer gleich sechs perfluorierten Kohlenstoffatome und deren potentielle Vorläuferverbindungen zusammengefasst.

Substanz	Akronym	Unterteilung nach perfluorierter Kettenlänge
Perfluorbutansäure	PFBA	kurzkettige PFC
Perfluorpentansäure	PFPeA	
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	
Perfluorhexansäure	PFHxA	
Perfluorheptansäure	PFHpA	
4:2 Fluortelomersulfonsäure	4:2 FTS	
6:2 Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTS	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	langkettige PFC
Perfluoroctansäure	PFOA	
Perfluorononansäure	PFNA	
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS	
Perfluordecansäure	PFDA	
Perfluorundecansäure	PFUdA	
Perfluordodecansäure	PFDoA	
8:2 Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTS	

Tab. 1: Analysiertes PFC-Spektrum, unterteilt nach der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette.

In Abbildung 2 sind die PFC-Konzentrationen, die im Grundwasser der beprobten Messstellen nachgewiesen wurden, dargestellt. Die höchste Belastung mit ca. 750 µg/L PFC liegt in der Grundwassermessstelle GWB 5 vor. Sehr hohe PFC-Summenkonzentrationen mit über 500 µg/L wurden auch in den Grundwassermessstellen GWB 10 und GWB 14 nachgewiesen. PFOS und PFHxS stellen die Hauptkontaminanten in allen untersuchten Grundwassermessstellen dar.

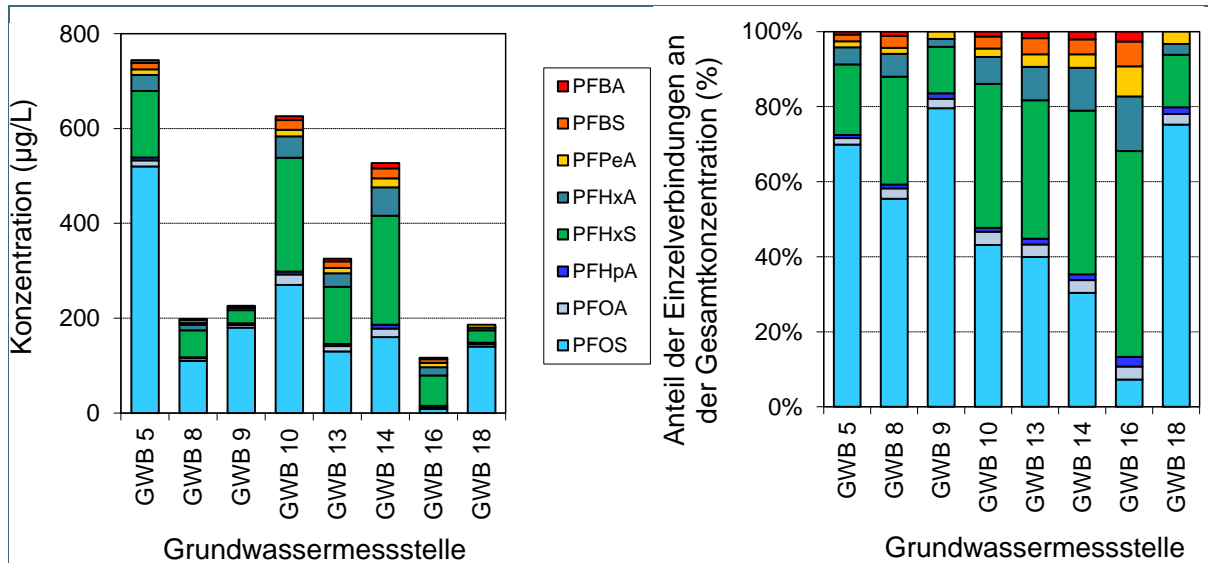


Abb. 2: PFC-Konzentrationen im Grundwasser der untersuchten Messstellen am Löschbecken Ost (links) und Anteil der einzelnen PFC-Verbindungen an der PFC-Summenkonzentration (rechts).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die MKW-, PAK- und VOC-Belastung am Löschbecken Ost. In der Grundwassermessstelle GWB 5 konnte eine erhöhte MKW-Konzentration nachgewiesen werden. In der Grundwassermessstelle GWB 8 liegt die Naphthalin-Konzentration mit 1,3 µg/L über dem Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS). In fünf Grundwassermessstellen lag eine hohe Vinylchlorid-Belastung vor (max. Konzentration 31 µg/L), in drei eine hohe BTEX-Belastung (max. Konzentration 231 µg/L).

Tab. 2: MKW-, PAK-, VOC-Konzentrationen im Grundwasser der beprobten Grundwassermessstellen im Mai 2012 (n.n. = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt).

Parameter	Einheit	GWB 5	GWB 8	GWB 9	GWB 10	GWB 13	GWB 14	GWB 16	GWB 18
Summe MKW	µg/L	140	< 100	< 100	< 100	100	100	< 100	< 100
Naphthalin	µg/L	n.b.	1,3	0,1	0,2	0,2	0,5	0,1	0,1
Summe PAK	µg/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Vinylchlorid	µg/L	6,6	0,9	n.n.	3,4	3	7,6	6,3	n.n.
cis-1,2-Dichlorethen	µg/L	7,6	0,7	n.n.	1,2	75	4,8	17	< 0,2
Trichlorethen	µg/L	3,4	< 0,2	n.n.	< 0,2	30	< 0,2	1,5	n.n.
Benzol	µg/L	1,9	3,3	n.n.	0,7	< 0,2	0,9	< 0,2	< 0,2
Toluol	µg/L	0,5	16	n.n.	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Ethylbenzol	µg/L	21	60	0,4	2,2	1,9	63	0,4	< 0,2
m+p-Xylole	µg/L	14	117	0,7	2,3	1,6	68	0,5	< 0,4
o-Xylol	µg/L	1,0	33	0,2	1,0	0,6	7,4	0,2	< 0,2
Summe VOC	µg/L	56	231	1,2	11	140	152	26	< 1,6

3 Adsorption

3.1 Theoretischer Hintergrund

In einem ersten Schritt sollten geeignete Sorptionsmittel zur PFC-Eliminierung aus dem Grundwasser ausgewählt werden. Bislang werden zur Reinigung PFC-haltiger Wässer bei Sanierungen in Deutschland ausschließlich Aktivkohlefilter eingesetzt. Die Beladungskapazität für PFC ist im Vergleich zu anderen Schadstoffen aber gering, so dass eine große Menge an Aktivkohle eingesetzt werden muss, um die gewünschten Aufbereitungsziele zu erreichen. Laut Literaturangaben können mit Ionenaustauschern deutlich höhere Beladungskapazitäten erreicht werden als mit Aktivkohle. Bei der Sorption muss berücksichtigt werden, dass kürzerkettige weniger gut adsorbierbar sind als längerkettige PFC. Darüber hinaus ist die Adsorption von der jeweiligen Konzentration der zu eliminierenden Verbindung abhängig. Durch die Anwesenheit gelöster organischer Verbindungen im Wasser kann es aufgrund der direkten Konkurrenz um Sorptionsplätze bzw. der Verblockung der Poren der Aktivkohlen und Ionenaustauscher zu einer deutlichen Sorptionsabnahme der PFC kommen.

3.2 Durchführung

In Batch-Versuchen mit dotiertem Leitungswasser bzw. Reinstwasser und Grundwasser aus der am höchsten belasteten Grundwassermessstelle GWB 5 wurde die Adsorptionsleistung von 22 Materialien (16 Aktivkohlen (AK), 2 synthetische Aktivkohlen (synth. AK), 3 Ionenaustauscher (IA) und ein speziell für die PFC-Entfernung entwickeltes Adsorptionsmaterial) bestimmt. Das Leitungswasser bzw. Reinstwasser wurde mit den Hauptkontaminanten PFOS, PFHxS, PFHxA und PFBS dotiert. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen entsprechen jeweils den Konzentrationsniveaus im Grundwasser der am höchsten belasteten Grundwassermessstelle GWB 5. Auf Grundlage der Ergebnisse der Batch-Versuche wurden sieben Materialien zur Bestimmung der Beladungskapazität mittels Säulenversuch im Labormaßstab ausgewählt.

Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Beladungsversuche für die sieben untersuchten Sorptionsmaterialien. Auf der x-Achse ist der spezifische Durchsatz (durchgesetzte Wassermenge pro g Adsorbens) abgebildet, auf der y-Achse die relative Konzentration, also das Verhältnis der Ablaufkonzentration zur Zulaufkonzentration der Säule. Für die Materialien AK 2 und AK 3 konnte der schnellste Durchbruch der PFC-Verbindungen festgestellt werden. Der längste Rückhalt der PFC wurde mit dem Material IA I erreicht.

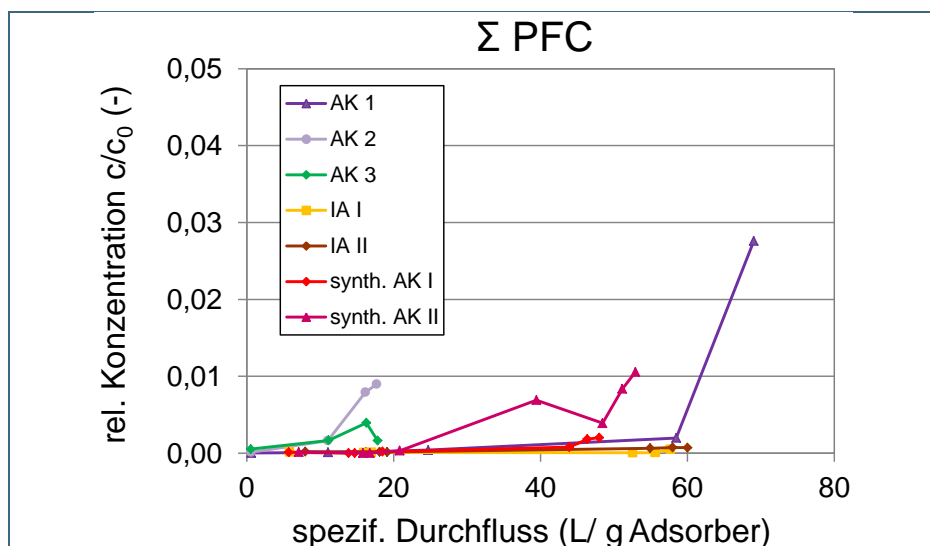


Abb. 3: Durchbruchkurven der verschiedenen Materialien für die Summe der vier dotierten PFC-Verbindungen.

Um weitere Versuche im halbertechnischen Maßstab mit realem Grundwasser durchzuführen, wurde am Löschbecken Ost eine Pilotanlage errichtet. Für die Versuche wurden die Sorptionsmaterialien AK 1, IA I und synth. AK I ausgewählt. Zum Vergleich wurde zusätzlich eine Aktivkohle (AK 4) getestet, die bereits bei PFC-Sanierungen in Deutschland eingesetzt wird.

Abbildung 4 zeigt das Fließschema der Anlage. Das Grundwasser für die Versuche wird der am höchsten belasteten Grundwassermessstelle GWB 5 entnommen und in das Misch- und Ausgleichsbecken I geleitet. Dort findet durch die Belüftung des Grundwassers eine Oxidation der gelösten Fe(II)-Ionen statt, die als rötlichbrauner Eisenoxid- und -hydroxidschlamm ausfallen. Die Belüftung bewirkt zusätzlich eine Strippung der leicht flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), die als Begleitkontaminanten im Grundwasser vorliegen. Die mit den flüchtigen Schadstoffen belastete Abluft wird über Luftaktivkohle gereinigt. Im rückspülbaren Sandfilter werden die Eisenoxide und -hydroxide und andere Feststoffe abfiltriert. Der anschließende Vorfilter enthält Aktivkohle und dient neben der Verringerung der TOC-Konzentration dazu, die in der Wasserphase verbliebenen VOC zurück zu halten. Nach dem Vorfilter wird das Grundwasser über die Testsäulen geleitet. Jeweils drei Säulen sind in Reihe geschaltet und bilden eine Kolonne (Kolonne A und Kolonne B). Die Säulen haben einen Durchmesser von 15 cm und können bis zu einer Schütthöhe von 1 m mit Sorptionsmaterial befüllt werden. Jede Säule kann an Zulauf, Ablauf und in der Säulenmitte beprobt werden. Der Nachfilter verhindert, dass bei einem Schadstoffdurchbruch an den Testsäulen die PFC in das anschließende Oberflächengewässer ausgetragen werden.

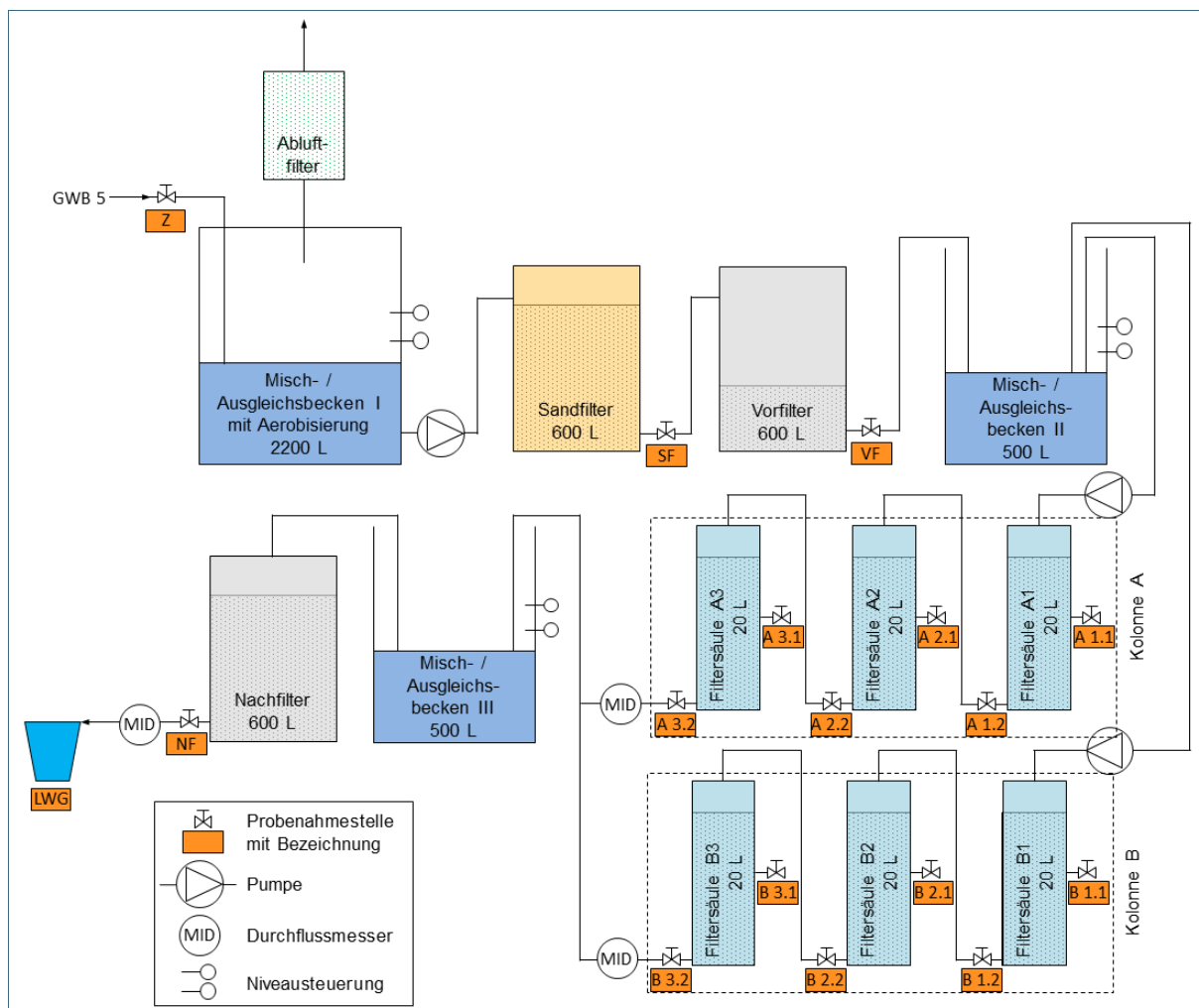


Abb. 4: Fließschema der Pilotanlage am Flughafen Nürnberg.

Die Filtergeschwindigkeit in den Testsäulen beträgt 10 m/h, damit ergibt sich eine theoretische Verweilzeit des Grundwassers in einer Testsäule von 5,3 Minuten. Bis zu dreimal wöchentlich wurden Wasserproben für die PFC- und TOC-Bestimmung an den Probenahmestellen der Pilotanlage entnommen und der aktuelle Durchfluss aufgezeichnet. Zusätzlich wurde in regelmäßigen Abständen die VOC-, Eisen- und Mangan-Konzentration bestimmt.

3.3 Ergebnisse

Da nur zwei Materialien zeitgleich getestet werden können, wurden im ersten Versuchslauf IA I und synth. AK I, im zweiten AK 1 und AK 4 untersucht. Es wurde jeweils nur die erste Testsäule einer Kolonne mit Sorptionsmaterial befüllt, um möglichst kurze Versuchslaufzeiten zu erhalten.

Im Zulauf betrug die PFC-Konzentration während des ersten Versuchslaufs im Mittel 750 µg/L, während des zweiten Versuchslaufs lag sie im Mittel bei 610 µg/L. In Abbildung 5 ist der Verlauf der PFC-Konzentrationen dargestellt. Bei beiden Versuchsläufen ist bereits nach dem Sandfilter eine deutliche Abnahme der PFC-Summenkonzentration zu erkennen. Auch im Vorfilter werden PFC zurückgehalten. Im Ablauf der Testsäulen lässt sich erwartungsgemäß ein deutlicher Konzentrationsanstieg der PFC-Konzentration mit der Versuchslaufzeit erkennen. Nach dem Nachfilter konnten keine PFC-Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 0,004 µg/L (für die jeweilige Einzelsubstanz) nachgewiesen werden. Im anschließenden Oberflächengewässer (Löschweggraben) beträgt die mittlere PFC-Summenkonzentration 26 µg/L. Diese hohe Konzentration kann damit erklärt werden, dass der Graben durch Grund- und Drainagewasser aus dem belasteten Schadensbereich gespeist wird.

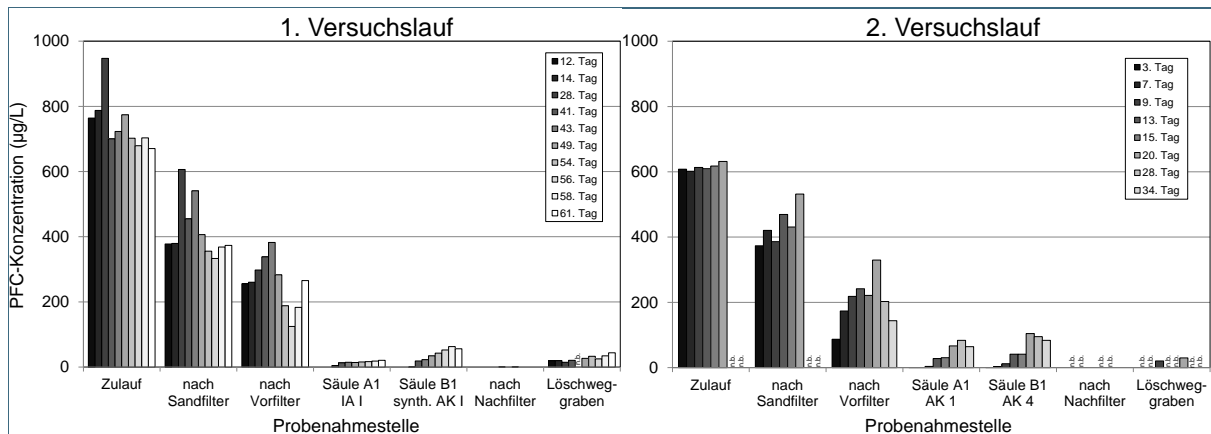


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf der PFC-Summenkonzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs (n.b.= nicht bestimmt).

Betrachtet man die Schadstoffabnahme nach dem Sandfilter genauer, zeigt sich, dass die PFOS-Konzentration deutlich zurückgeht (siehe Abbildung 6). Für die anderen Verbindungen konnte nach dem Sandfilter keine oder nur eine geringe Abnahme festgestellt werden. Möglicherweise wird PFOS an die Eisenoxide und -hydroxide gebunden, die bei der Aerobisierung ausfallen und im Sandfilter zurückgehalten werden.

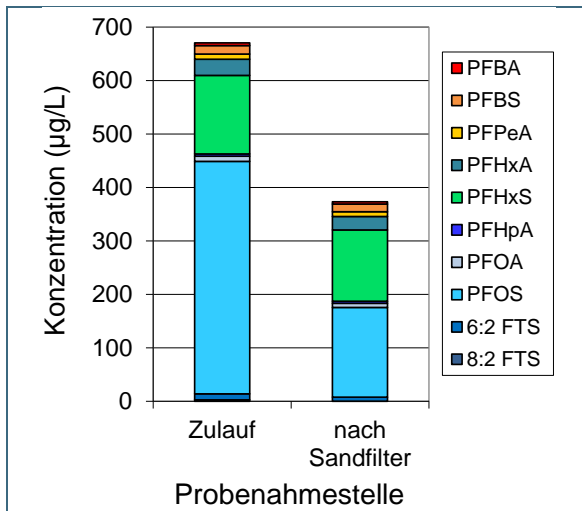


Abb. 6:
Aus 16 Einzelmessungen der ersten beiden Versuchsläufe gemittelt PFC-Schadstoffspektrum im Zulauf der Pilotanlage und nach dem Sandfilter.

In Abbildung 7 sind die Durchbruchkurven der vier getesteten Sorptionsmaterialien dargestellt. Auf der x-Achse ist der spezifische Durchsatz pro kg Adsorbiermaterial aufgetragen, auf der y-Achse die relative Konzentration (Verhältnis Ablaufkonzentration zu Zulaufkonzentration). Für AK 4 konnte der früheste Durchbruch der PFC beobachtet werden. Der längste Rückhalt der PFC wurde mit AK 1 und synth. AK I erreicht.

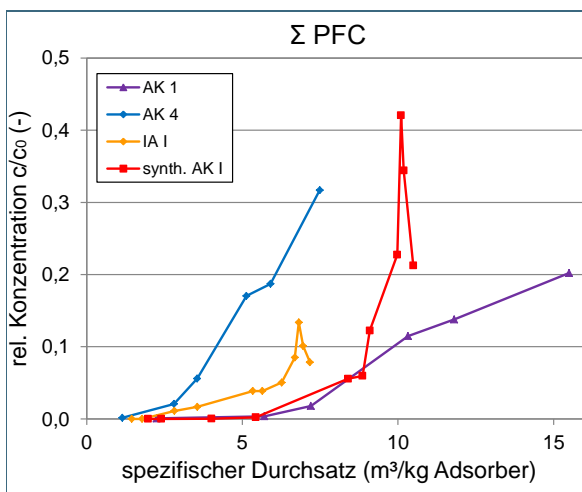


Abb. 7:
Durchbruchkurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für die Summe der PFC-Verbindungen

Die kurzkettigen PFC-Verbindungen können am besten mit AK 1 zurückgehalten werden (siehe Abbildung 8). Bei der synth. AK I findet nach einem spezifischen Durchsatz von ca. 9 m³/kg Adsorber eine deutliche Desorption der kurzkettigen PFC statt. Dadurch nimmt deren Konzentration im Säulenablauf gegenüber dem Säulenzulauf zu. Wahrscheinlich werden hier die kurzkettigen PFC aufgrund ihrer geringen Sorptionsneigung von der Adsorbieroberfläche verdrängt und wieder in das Wasser abgegeben, dagegen werden die langkettigen PFC weiter zurückgehalten. Dieser Effekt trat bei den anderen drei Materialien bis zum Versuchsende nicht ein. Für die langkettigen PFC-Verbindungen wurde der schnellste Durchbruch für AK 4 ermittelt. Innerhalb der Versuchslaufzeit wurde kein bzw. nur ein geringer Durchbruch der langkettigen PFC bei IA I und synth. AK I verzeichnet.

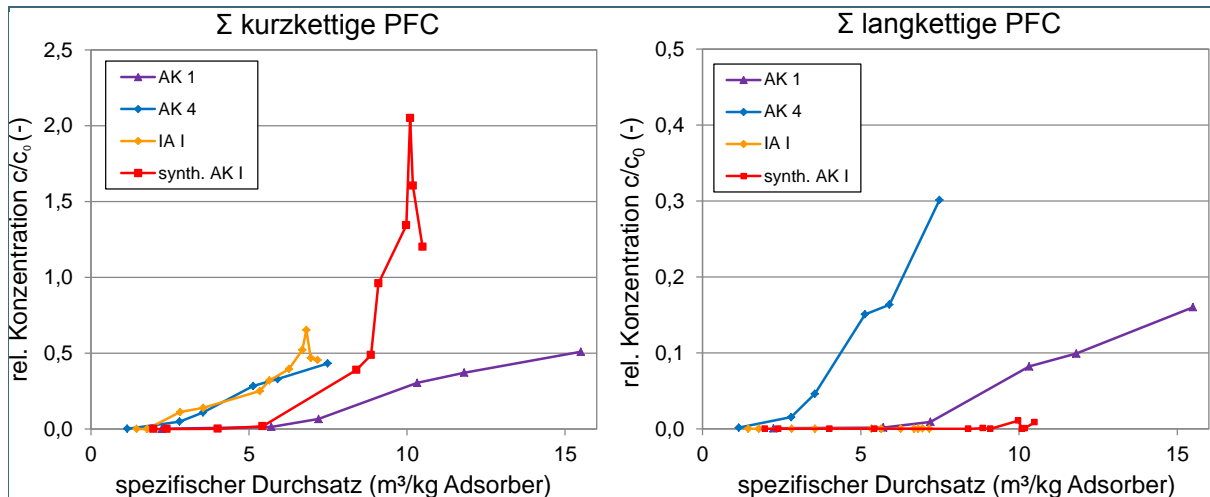


Abb. 8: Durchbruchkurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für die Summe der kurz- (links) und langkettigen (rechts) PFC-Verbindungen.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Schadstoffbelastung (in Gewichtsprozent) für die kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen und die Summe aller untersuchter PFC für die getesteten Sorptionsmaterialien. Für die Berechnung der Beladung wurde die jeweilige Durchflusssumme herangezogen bei der das vorläufige Aufbereitungsziel von 0,3 µg/L für die langkettigen bzw. 1,0 µg/L für die kurzketten PFC überschritten wurde. Bei der Berechnung der Beladung für die Summe aller PFC gilt der Ablauf-Grenzwert, der zuerst überschritten wird. Die höchste Beladung von 0,02 Gew.-% für die kurzketten PFC wurde mit der synth. AK I und AK 1 erreicht. Die höchste Beladung für die langkettigen PFC wurde mit der synth. AK I erzielt (0,21 Gew.-%). Da für den IA I bei Versuchsende die Summenkonzentration der langkettigen PFC mit 0,1 µg/L noch unterhalb des Grenzwerts von 0,3 µg/L lag, muss die tatsächliche Beladung größer 0,17 Gew.-% sein. Mit der AK 1 konnte sowohl für die langkettigen als auch für die kurzketten PFC eine deutlich höhere Beladung erreicht werden als mit AK 4.

Tab. 3: PFC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Adsorbermaterialien berechnet für die Summe der kurz- (Grenzwert von 1,0 µg/L) und langkettigen PFC (Grenzwert von 0,3 µg/L) und für die Summe aller untersuchten PFC. Versuche mit natürlichem Grundwasser.

Sorptionsmaterial	Beladung (Gew.-%) Σ kurzketten PFC Grenzwert 1,0 µg/L	Beladung (Gew.-%) Σ langkettigen PFC Grenzwert 0,3 µg/L	Beladung (Gew.-%) Σ PFC Grenzwert 0,3 bzw. 1,0 µg/L
AK 1	0,02	0,11	0,12
AK 4	0,01	0,02	0,03
IA I	0,01	> 0,17	0,05
synth. AK I	0,02	0,21	0,15

Im dritten Versuchslauf an der Pilotanlage wurde der Einfluss unterschiedlicher Durchflussgeschwindigkeiten im Festbettfilter der Testsäulen auf den Rückhalt der PFC getestet. Dazu wurden die ersten beiden Testsäulen der Kolonnen A und B mit AK 1 befüllt und ein Volumenstrom von 100 L/h an Kolonne A bzw. 300 L/h an Kolonne B eingestellt. Die Verdreifachung der Kontaktzeit zwischen Grundwasser und Sorptionsmaterial zeigte keinen deutlichen Effekt auf den Rückhalt der kurzketten PFC und nur einen geringen positiven Effekt auf den Rückhalt der langkettigen PFC-Verbindungen.

Im vierten Versuchslauf wurde eine Materialkombination aus IA I und AK 1 mit einer reinen AK 1-Füllung verglichen. Hierzu wurde Kolonne A vollständig mit AK 1 befüllt. Die ersten beiden Säulen der

Kolonne B wurden mit IA I befüllt und die dritte Säule mit AK 1. Die kurzkettingen PFC wurden durch die Kombination aus IA I und AK 1 schlechter zurückgehalten als durch die reine Aktivkohlenfüllung. Für die langkettigen PFC konnte bei Versuchsende weder im Ablauf der Kolonne A noch im Ablauf der Kolonne B ein deutlicher Konzentrationsanstieg verzeichnet werden.

Die insgesamt geringen PFC-Beladungen deuten an, dass die Hintergrundbelastung mit TOC und anderen Wasserinhaltsstoffen aufgrund der Konkurrenz um Sorptionsplätze und der Verblockung der Adsorberoberflächen zu einem stark verringerten PFC-Rückhalt führt. Um nähere Erkenntnisse über den Einfluss anderer Wasserinhaltsstoffe auf den PFC-Rückhalt zu erhalten, wurden neben den PFC auch die TOC-, VOC-, Eisen- und Mangankonzentration regelmäßig bestimmt. Während des ersten und zweiten Versuchslauf schwankt die TOC-Konzentration im Zulauf zwischen 14 und 17 mg/L, nach dem Sandfilter wurden TOC-Konzentrationen zwischen 8 und 14 mg/L gemessen, nach dem Vorfilter betrug die TOC-Konzentration zwischen 7 und 11 mg/L (siehe Abbildung 9). Damit liegt die TOC-Konzentration vor den Testsäulen und trotz des Vorfilters immer noch im mg/L-Bereich und damit deutlich über der PFC-Konzentration. Für alle vier getesteten Materialien konnte ein deutlicher TOC-Rückhalt festgestellt werden. Die Beladungen der einzelnen Materialien mit TOC reichen von 1,1 bis 8,0 Gew.-% und betragen damit ein Vielfaches der erreichten PFC-Beladungen.

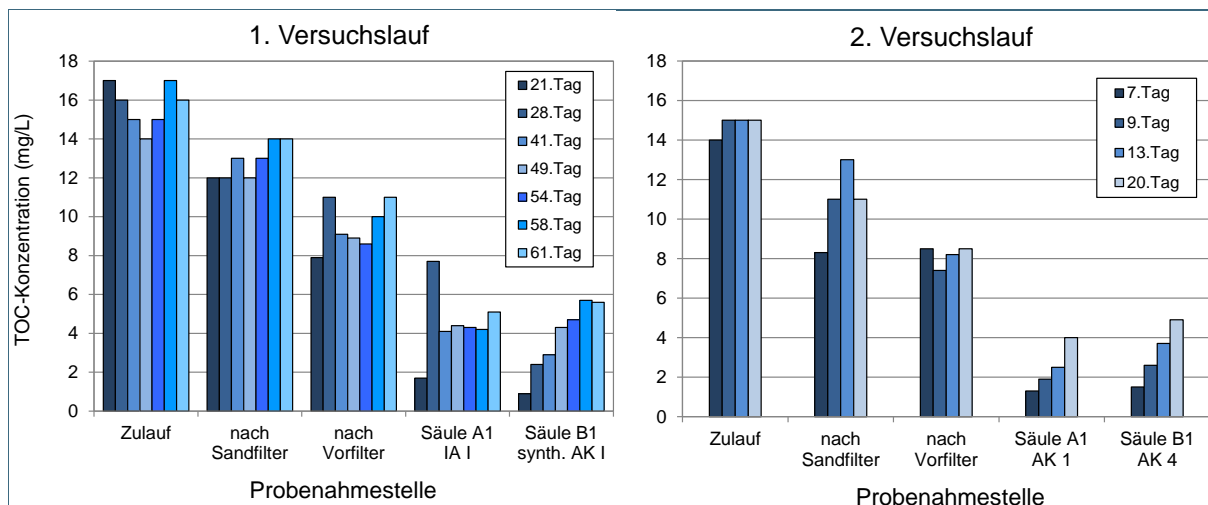


Abb. 9: Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs.

Die Ergebnisse der TOC-Untersuchungen der ersten beiden Versuchsläufe weisen darauf hin, dass der Rückhalt des TOC durch den Vorfilter nicht ausreicht. Deshalb wurden in Batch-Versuchen neun Aktivkohlen auf ihre Eignung zur TOC-Entfernung aus dem Grundwasser getestet. Die größte TOC-Abnahme erfolgte mit AK 1, die im vierten Versuchslauf im Vorfilter eingesetzt wurde. Damit konnte die TOC-Konzentration vor den Testsäulen deutlich verringert werden. Nach 51 Tage Versuchslaufzeit lag die TOC-Konzentration noch immer unter 1 mg/L.

In Abbildung 10 sind die Ergebnisse der Eisen- und Manganuntersuchungen an der Pilotanlage abgebildet. Im Zulauf liegt eine mittlere Eisenkonzentration von 27 mg/L vor. Diese ist für Grundwasser sehr hoch. Nach der Belüftungsstufe und dem Sandfilter geht die Eisenkonzentration deutlich zurück auf im Mittel 0,4 mg/L. Auch nach den Vorfilter und den Testsäulen sinkt die Eisenkonzentration im Wasser. Hier sind die Konzentrationsabnahmen sehr gering, trotzdem kann bei langen Filterstandzeiten eine Verblockung eintreten. Zur Verbesserung der Enteisung wurden zwei zusätzliche perforierte Membranschläuche in das Misch- und Ausgleichsbecken I eingebaut. Dadurch konnte die Eisenkonzentration nach dem Sandfilter auf im Mittel 0,1 mg/L verringert werden konnte.

Mangan kann ebenfalls zu einer Verblockung im Filter führen, wenn das im Wasser gelöste Mangan mit Sauerstoff in Kontakt kommt und im Filterbett als Mangandioxid (Braunstein) ausfällt. Die Ergebnisse zeigen aber, dass in den Festbettfiltern der Pilotanlage kein Mangan zurückgehalten wird. Damit wird die Gefahr eine Verblockung durch Mangandioxid für den Standort als gering eingestuft.

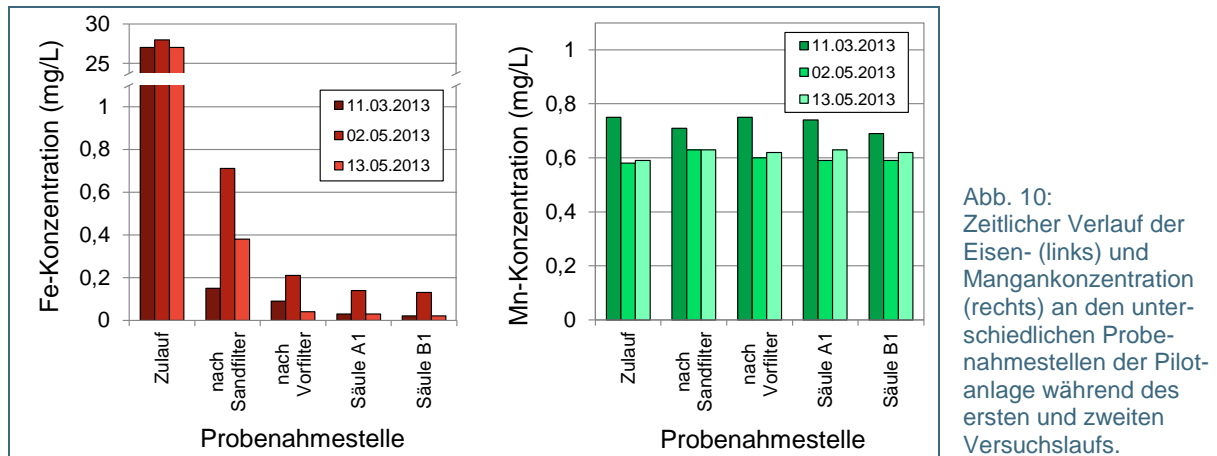


Abb. 10: Zeitlicher Verlauf der Eisen- (links) und Mangankonzentration (rechts) an den unterschiedlichen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten und zweiten Versuchslaufs.

Die Ergebnisse der VOC-Bestimmung werden in Abbildung 11 dargestellt. Für die leicht flüchtigen organischen Verbindungen lässt sich eine deutliche Konzentrationsabnahme bereits nach dem Sandfilter feststellen. Dies lässt sich damit erklären, dass die VOC durch die Aerobisierung des Grundwassers im Misch- und Ausgleichsbecken I in die Gasphase übergehen bzw. an den Eisenoxid- und -hydroxidschlamm adsorbieren. Die im Grundwasser verbleibenden VOC werden im Vorfilter und zu einem geringen Teil durch das Sorptionsmaterial in den Testsäulen aus dem Wasser entfernt. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen (wenige µg/L) vor den Testsäulen, spielen die VOC beim Konkurrenzeffekt um Sorptionsplätze auf den Adsorberoberflächen der Testsäulen wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle. Die Ergebnisse der VOC-Untersuchungen an der Pilotanlage zeigen, dass diese Schadstoffe durch das gegebene Anlagenkonzept erfolgreich aus dem Wasser entfernt werden.

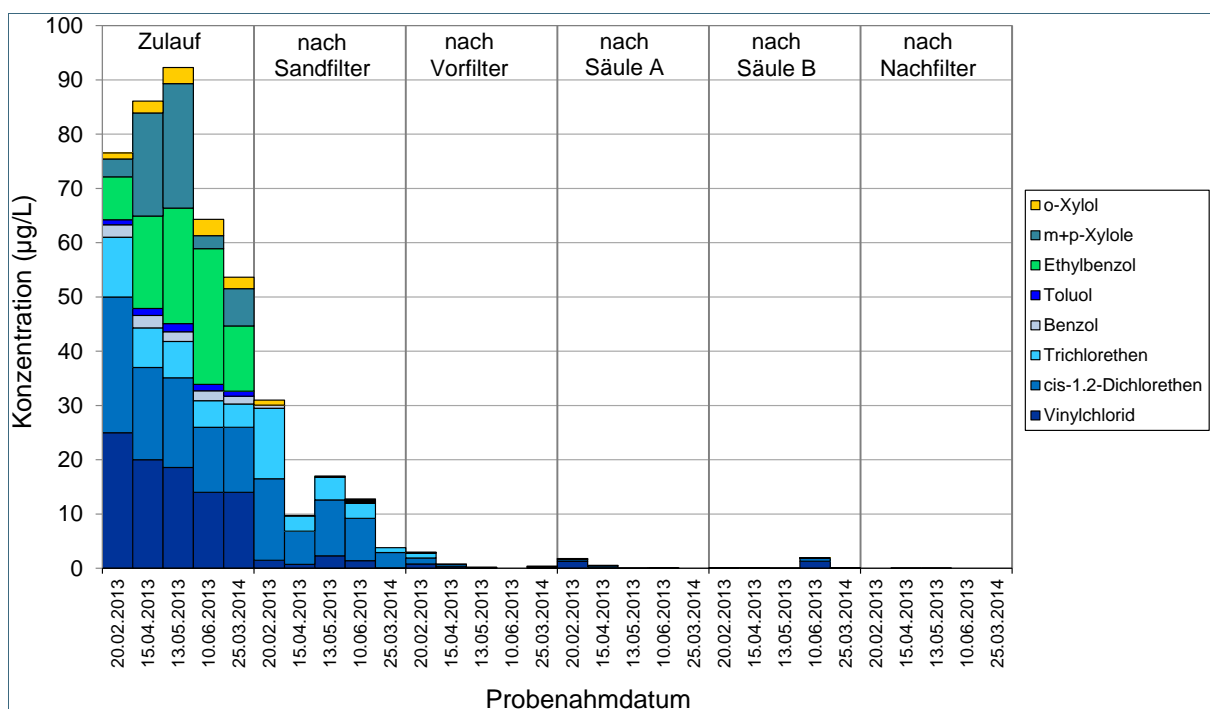


Abb. 11: Zeitlicher Verlauf der VOC-Konzentration an den jeweiligen Probenahmestellen der Pilotanlage über den gesamten Versuchszeitraum (n.b. = nicht bestimmt).

3.4 Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Aus den in Kapitel 3.3 berechneten Beladungen und den Materialkosten ergeben sich die in Tabelle 4 angegebenen spezifischen Kosten (in € pro m³ aufbereiteten Grundwasser) bezogen auf den Verbrauch an Sorptionsmitteln. Die Materialkosten wurden für eine Abnahmemenge von 1 t angegeben, die tatsächlichen Kosten hängen von der jeweiligen Abnahmemenge ab.

Sorptionsmaterial	Materialkosten (€/kg)	spezifische Kosten (€/m ³)
AK 1	2,00	0,40
AK 4	2,60	2,30
IA I	8,80	3,90
synth. AK I	80,00	12,90

Tab. 4: Materialkosten (bei einer Abnahmemenge von 1 t) und kalkulierte spezifische Kosten für die an der Pilotanlage getesteten Sorptionsmaterialien.

Obwohl mit der synth. AK I die höchsten Beladungen (sowohl für die kurzkettingen als auch für die langkettingen PFC) erreicht wurden, liegen die spezifischen Kosten aufgrund der hohen Materialkosten deutlich über den der anderen Materialien. Für den untersuchten Standort stellt damit AK 1 aufgrund der vergleichsweise niedrigen Materialkosten das geeignete Sorptionsmittel zur PFC-Entfernung dar.

4 Membranfiltration

4.1 Theoretischer Hintergrund

PFC liegen üblicherweise als gelöste Substanzen vor. Eine Entfernung gelöster Stoffe gelingt mittels Membranfiltration nur über Membranen der Umkehrosiose (RO) bzw. Nanofiltration (NF). NF-Membranen lassen prinzipiell einwertige Ionen und kleinere Moleküle leichter passieren als die dichteren RO-Membranen, mit denen eine weitgehende Entsalzung der aufbereiteten Wässer gelingt. Ausgehend von Literaturdaten sowie den am TZW vorliegenden Erfahrungen wurden zwei für die öffentliche Trinkwasseraufbereitung typische Membranen von DOW FILMTEC eingesetzt: Niederdruck-RO-Membran (LPRO) XLE sowie NF-Membran NF270.

4.2 Durchführung

Aufgrund der hohen PFC-Konzentration bei sehr geringen Konzentrationen der Begleitkontaminanten BTEX und Chlorethene wurde das Grundwasser aus GWB 10 für die Membranfiltrations-Versuche ausgewählt. Das untersuchte Grundwasser war stark mit Trübstoffen belastet (Kolloid-Index > 5 %/min). Der verwendete Membranteststand bestand aus einer Pumpe, einem offenen Vorlagebehälter mit einem Fassungsvermögen von 10 L, einem Plattenmodul, in den flache Membranmuster eingelegt werden, sowie den Zu- und Ableitungen und Messwertaufnehmer für Temperatur, Druck (absolut und Differenz) und Volumenstrom für Konzentrat und Permeat. Da mit dem Betrieb der Versuchsanlage auch eine Aufkonzentrierung des Wassers für weiterführende Versuche erreicht werden sollte, wurde das Konzentrat in den Vorlagebehälter zurückgeführt, während das Permeat separat gesammelt wurde. Während der Versuchsdauer von zwei Wochen wurden die Betriebsdaten wie z.B. Temperatur, Druck, Flächenbelastung, Konzentratstrom und Differenzdruck über der Zeit aufgenommen. Zur Ermittlung des Rückhalts wurden Proben von Konzentrat und Permeat entnommen und arbeitstäglich auf den DOC sowie zu ausgewählten Zeitpunkten auf PFC, elektrische Leitfähigkeit, Trübung, pH-Wert, SSK-254 (Spektraler Schwächungskoeffizient, unfiltrierte Probe), SSK-436, SAK-254 (Spekt-

raler Absorptionskoeffizient, filtrierte Probe), Färbung (SAK-436), Kolloid-Index, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat analysiert.

4.3 Ergebnisse

Mit beiden Membranen wurden hohe Rückhaltevermögen nachgewiesen, wobei erwartungsgemäß die NF geringere Werte aufweist als die RO (siehe Tabelle 5).

Tab. 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Membranfiltrations-Versuche.

Membran Typ	NF270 Nanofiltration	XLE Umkehrosiose
PFC-Summe: maximale Permeat-Konzentration	84 µg/L	4,5 µg/L
PFC-Summe: Rückhalt	87 – 95%	99%
DOC: maximale Permeat-Konzentration	3,1 mg/L	0,74 mg/L
DOC: Rückhalt	94 – 98%	97 – 99%
Permeabilität	9 – 13 L/m ² /h/bar	3,2 – 4,2 L/m ² /h/bar

Beide Membranverfahren sind daher prinzipiell geeignet, um PFC aus dem Grundwasser weitgehend zu entfernen. Obwohl der Rückhalt für beide Membrane einen hohen Prozentsatz aufweist, liegen die PFC-Summenkonzentration im Permeat mit 84 bzw. 4,5 µg/L über dem gewünschten Aufbereitungsziel von 1,3 µg/L (für die Summe aus 0,3 µg/L für die langkettigen und 1,0 µg/L für die kurzkettigen PFC-Verbindungen). Der Rückgang der Permeabilitäten zeigt eine zunehmende Verblockung der Membranen an, die auch visuell beobachtet wurden. Im Versuchsverlauf lagerte sich PFC-haltiges Material im Inneren des Teststandes ab, wie eine Analyse des Spülwassers nach Versuchsabschluss ergab.

4.4 Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Mit der LPRO kann ein sehr hoher Rückhalt von PFC erreicht werden. Aufgrund der hohen Ausgangskonzentrationen im Grundwasser vom Standort Flughafen Nürnberg lagen jedoch im resultierenden Permeat nach der Aufbereitung immer noch zu hohe PFC-Werte vor. Zum Erreichen des Aufbereitungsziels müsste daher eine geeignete Verfahrenskombination aus Filtrations- und Adsorptionsstufe gewählt werden. Abbildung 12 zeigt ein mögliches mehrstufiges Verfahrenskonzept.

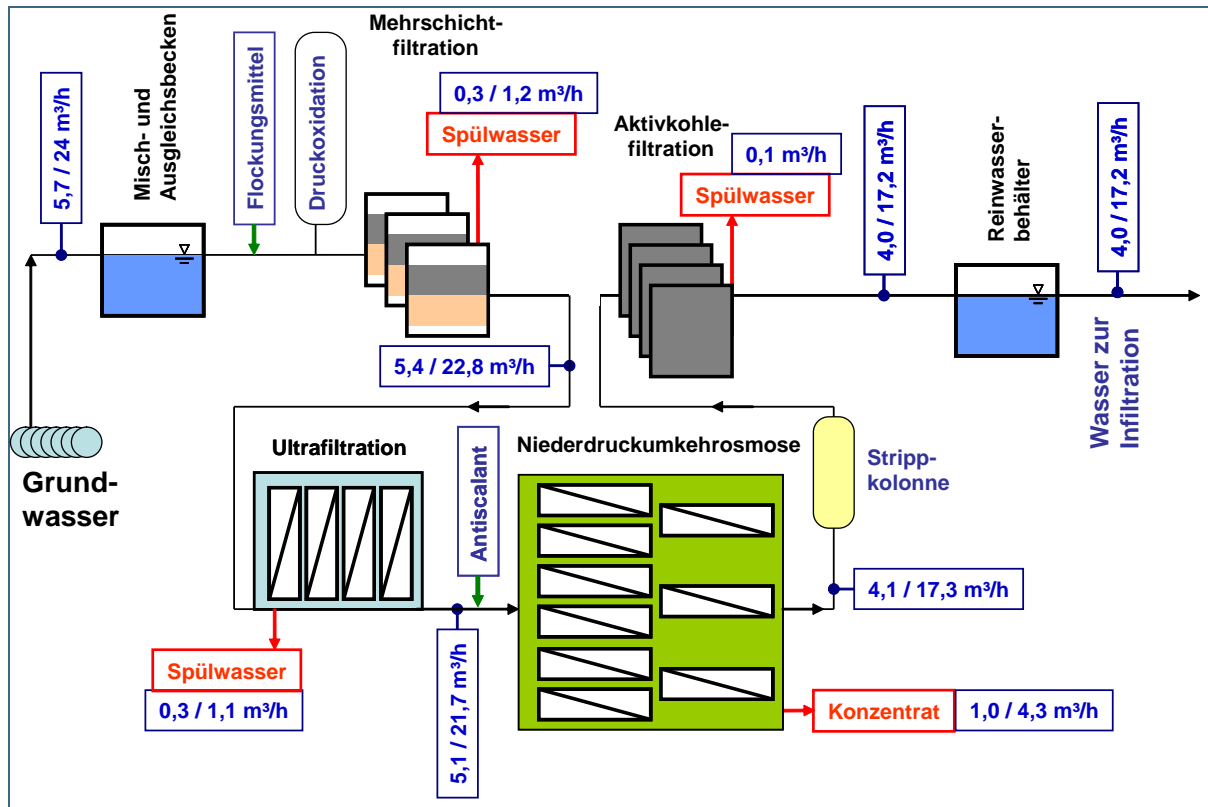


Abb. 12: Schematische Darstellung eines mehrstufigen Verfahrenskonzeptes.

Generell muss das der LPRO zugeführte Wasser soweit vorbehandelt werden, dass die Anforderungen der Membranhersteller hinsichtlich des Trübstoffgehalts (Kolloidindex üblicherweise kleiner 3 %/min) erfüllt sind. Die in großtechnischen Anlagen eingesetzten RO-Spiralwickelmodule würden ohne eine Vorbehandlung sehr schnell verblocken, da sie nicht spülbar sind. Geeignete Vorbehandlungen zur Partikelentfernung sind z.B. eine konventionelle Sandfiltration mit Flockungsmitteldosierung oder eine Ultrafiltration (UF). Aufgrund des hohen Gehalts an organischen Wasserinhaltsstoffen ist mit einem hohen Fouling beim Betrieb einer UF-Anlage zu rechnen. Durch Flockung mit nachgeschalteter Sandfiltration sollte eine ausreichende Entfernung von störenden Inhaltsstoffen gelingen, sodass mit diesem so vorbehandeltem Wasser der Betrieb einer UF sowie der nachgeschalteten LPRO möglich sein sollte. Nach der Membranfiltrationsstufe müsste das Grundwasser mittels Aktivkohlefiltration nachbereitet werden, um das vorläufige Aufbereitungsziel von 1,0 µg/L für die kurzkettenigen bzw. 0,3 µg/L für die langkettenigen PFC-Verbindungen einzuhalten.

Für eine Kostenbetrachtung der Membranfiltration (siehe Tabelle 6) wurde für eine Abstomsicherung eine Nennleistung von 5,7 m³/h zugrunde gelegt. Zur Sanierung der hochkontaminierten Bereiche sowie zur Abstomsicherung wurde mit einer Nennleistung von 24 m³/h gerechnet. Die in Tabelle 6 aufgeführten Kosten enthalten keine Kosten für Vor-/ Nachbereitung des Wassers mittels Flockung, Sand- und Aktivkohlefiltration und die Abwasserentsorgung.

Zu beachten ist bei der Verfahrensvariante LPRO, dass mit der PFC-Entfernung auch eine weitgehende Entsalzung des Grundwassers erfolgt. Ein wesentlicher Aspekt bei einer großtechnischen Realisierung ist die Entsorgung des bei der Spülung der Filteranlagen und der UF-Anlage anfallenden schlammhaltigen Wassers sowie des bei Betrieb der LPRO-Anlage kontinuierlich anfallenden Konzentrats. Eine direkte Einleitung wird nicht möglich sein, weshalb sich die spezifischen Betriebskosten

um die Kosten für die Abwasserentsorgung und eine ggf. notwendige Vorbehandlung des Abwassers erhöhen werden.

Tab. 6: Kostenschätzung für die Filtrationsverfahren Ultrafiltration und Nanofiltration/ Umkehrosiose. Die Investitionskosten beinhalten die erforderliche Verfahrenstechnik sowie Planungsleistungen. Die Betriebskosten enthalten keine Kosten für Vor- bzw. Nachbereitung und Abwasserentsorgung.

	Grundwasser-Fördervolumen 5,7 m³/h			Grundwasser-Fördervolumen 24 m³/h		
	Investitions-kosten	Investitions-kosten/ Zulauf	Betriebskosten/ produzierte Wassermenge	Investitions-kosten	Investitions-kosten/ Zulauf	Betriebskosten/ produzierte Wassermenge
Ultrafiltration	Anlagen-Zulauf (Feed) 5,7 m³/h			Anlagen-Zulauf (Feed) 24 m³/h		
	Produzierte Wassermenge 5,1 m³/h			Produzierte Wassermenge 22 m³/h		
	68.000 €	12.000 €/ (m³/h)	0,20 €/m³	170.000 €	7.000 €/ (m³/h)	0,15 €/m³
Nanofiltration/ Umkehrosiose	Anlagen-Zulauf (Feed) 5,1 m³/h			Anlagen-Zulauf (Feed) 22 m³/h		
	Produzierte Wassermenge 4,0 m³/h			Produzierte Wassermenge 17 m³/h		
	65.000 €	12.700 €/ (m³/h)	1,00 €/m³	260.000 €	12.000 €/ (m³/h)	0,50 €/m³

Da die Ergebnisse der Pilotanlage zeigen, dass mit der Aktivkohlefiltration allein eine ausreichende Entfernung der PFC gelingt, ist der zusätzliche Einsatz einer Membranfiltrationsstufe bestehend aus UF und LPRO unwirtschaftlich.

5 Elektrochemischer Abbau

5.1 Theoretischer Hintergrund

Das elektrochemische Oxidationsverfahren ist eine vielversprechende Methode zum Schadstoffabbau in wässrigen Systemen. Da sämtliche Oxidationsmittel in situ erzeugt werden, sind der Transport und die Lagerung von Chemikalien überflüssig. Der Abbau von PFC erfolgt hauptsächlich mittels direkter Oxidation an der Anode.

5.2 Durchführung

Für die elektrochemischen Abbauprobversuche wurde eine 1L-Plexiglaszelle eingesetzt. Die Elektrolysezelle wurde mit einem Liter Versuchswasser gefüllt und mit Hilfe von zwei Magnetrührern durchmischt. Wegen ihrer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität sowie ihrer hohen Abbaueffizienz aufgrund der großen Überspannung für die Sauerstoff-Entwicklung wurden Bor-dotierte Diamant-Elektroden (BDD) verwendet. Verschiedene Grundwässer (GWB 5, GWB 8, GWB 10 und GWB 13) sowie die Konzentrate aus den Membranfiltrations-Versuchen wurden einem elektrochemischen Abbau unterzogen. Bei den Versuchen mit den Konzentraten wurden zusätzlich PFOS, PFHxS und PFBS dotiert. Für die Probenahme wurde der Stromfluss pausiert. Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur wurden direkt in der Elektrolyselösung mittels pH- und Leitfähigkeitselektrode gemessen. Proben für die chemische Analytik wurden mit einer 10 mL Glasspritze entnommen. Zu Versuchsbeginn und -ende wurden folgende Parameter gemessen: PFC, DOC, Ionenchromatographie (Fluorid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Phosphat), Leitfähigkeit und pH-Wert. Bei Versuchen mit Original-Grundwässern wurden eine erweiterte Analytik auf Bromid, Bromat, Chlorat, Perchlorat, AOX (Adsorbierbare organisch gebundene Halogene) und AOF (Adsorbierbare organische Fluorverbindungen) durchgeführt. Der AOF ist ein Summenparameter für organische Fluorverbindungen in Wasserproben.

5.3 Ergebnisse

In allen verwendeten Grundwasserproben konnten bis zu 97% der Summe PFC - sowie auch des DOCs - abgebaut werden (siehe exemplarisch Abbildung 2). Für länger-kettige PFC war das Ausmaß des Abbaus höher als für kürzerkettige, da die Carbonsäuren beim elektrochemischen Abbau jeweils um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzt werden. Die Sulfonsäuren werden dabei in - um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzte - Carbonsäuren umgewandelt und dann entsprechend weiter abgebaut

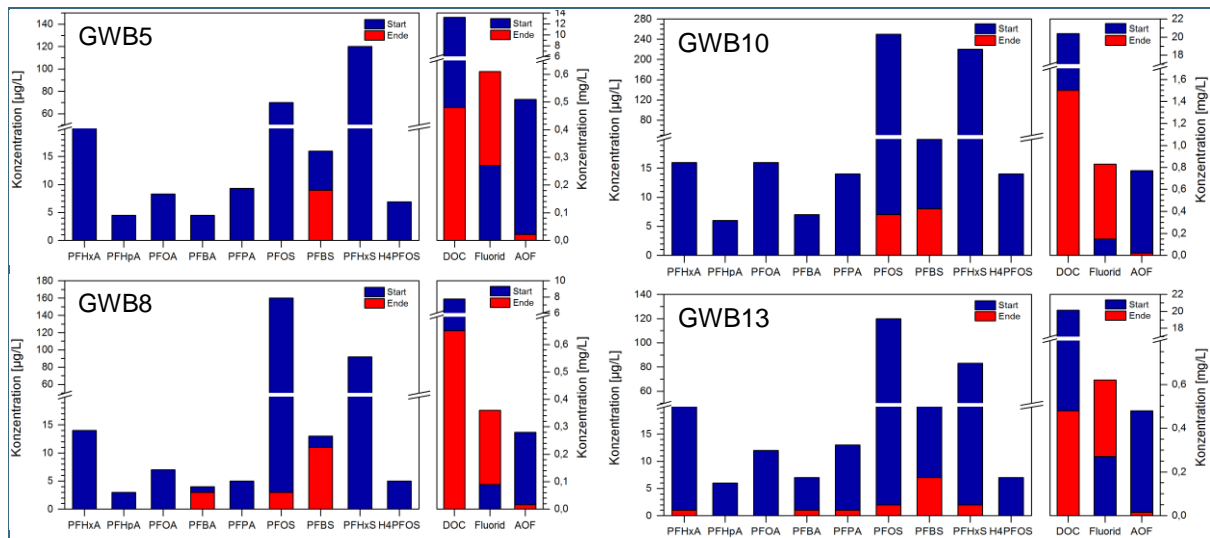


Abb. 13: PFC-, DOC-, Fluorid- und AOF-Konzentrationen bei Start und Ende des elektrochemischen Abbausversuchs mit GWB 5, GWB 8, GWB 10 und GWB 13.

Literaturdaten zeigen, dass im Grundwasser zwischen 42% und 50% des gemessenen AOF mit nachgewiesenen Einzelsubstanzen belegt werden kann. Die AOF-Gehalte wurden während des Abbaus sehr stark reduziert. Des Weiteren war die während des Abbaus gemessene Fluorid-Bildung höher als die aus dem Stoffumsatz der gemessenen PFC-Einzelstoffe berechnete. Daher wird davon ausgegangen, dass im Grundwasser weitere PFC, die mit der Stoff-spezifischen PFC-Analytik nicht erfasst wurden, enthalten waren und elektrochemisch umgesetzt wurden. Feuerlöschschäume enthalten eine große Anzahl an fluorierten Substanzen, die mit der gängigen Einzelstoff-Analytik nicht detektiert werden. Bei Versuchsende lagen die deutlich reduzierten AOF-Gehalte ebenfalls höher als die Fluor-Gehalte der gemessenen PFC-Einzelsubstanzen. Es liegen demnach neben den identifizierten PFC noch weitere organische Fluorverbindungen in geringen Konzentrationen vor. Von einer Bildung von PFC-Verbindungen in relevanten Konzentrationen, die mit der Stoff-spezifischen Analytik nicht erfasst werden, ist aufgrund der deutlich erniedrigten AOF-Gehalte nicht auszugehen.

Bei allen Grundwasserversuchen war eine starke Bildung von Bromat (BrO_3^-), Perchlorat (ClO_4^-) und AOX festzustellen (siehe Abbildung 14 und Abbildung 15). Bei Versuchsende wurden AOX-Konzentrationen von bis zu 5,3 mg/L (GWB 8) gemessen. Bei den elektrochemischen Versuchen wurde demnach ein Teil des im Grundwasser enthaltenen DOC halogeniert. Die Menge des gebildeten AOX korreliert dabei nicht mit den DOC-Startkonzentrationen (siehe Abbildung 15).

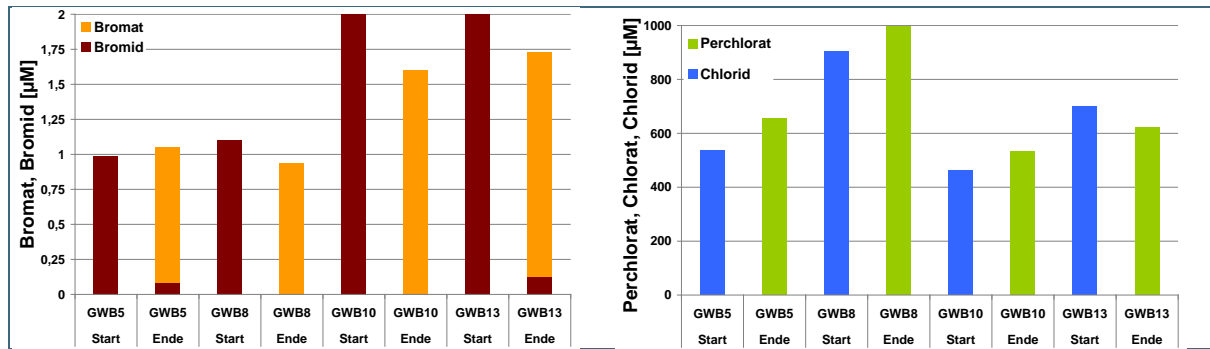


Abb. 14: Brom- (links) und Chlor-Umsetzungsprozesse (rechts) in elektrochemischen Abbauprozessen mit Grundwasser. Chlorat (ClO_3^-) wurde nur bei Versuchsende in sehr geringen Konzentrationen von maximal $0,08 \mu\text{M}$ gemessen.

Beim gebildeten AOX handelt es sich nicht um fluorierte Substanzen, wie anhand der stark sinkenden AOF-Konzentrationen nachgewiesen wurde. Der Grenzwert für AOX als Summenparameter für Organohalogen-Verbindungen im Abwasser liegt bei $0,5 - 1 \text{ mg/L}$. Bromat, Chlorat und Perchlorat sind starke Oxidationsmittel. Bromat steht außerdem unter Verdacht Krebs zu erzeugen.

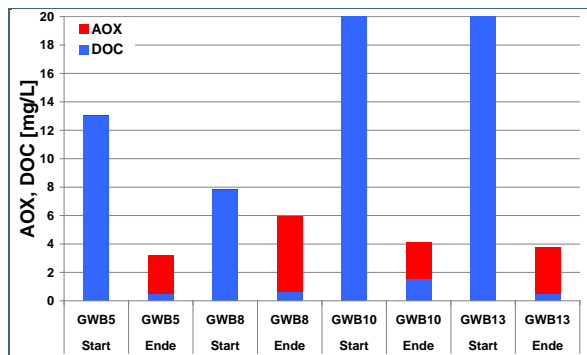


Abb. 15: AOX- und DOC-Umsetzung in elektrochemischen Abbauprozessen mit Grundwasser.

In den elektrochemischen Versuchen mit Konzentraten aus der Membranfiltration gingen die Konzentrationen der Sulfonsäuren PFOS, PFBS, PFHxS und H4PFOS teilweise deutlich zurück, während die Gehalte der Carbonsäuren PFHxA, PFHpA, PFBA und PFPA anstiegen (siehe Abbildung 16). PFOA zeigte nur geringe Konzentrationsänderungen. Des Weiteren wurden ein DOC-Rückgang und eine Fluorid-Bildung gemessen, was eine Teilmineralisierung der PFC belegt. Die Bildung von Metaboliten kann mit der kürzeren Versuchslaufzeit von 18 Stunden und dem daraus resultierenden geringeren Energieeintrag erklärt werden.

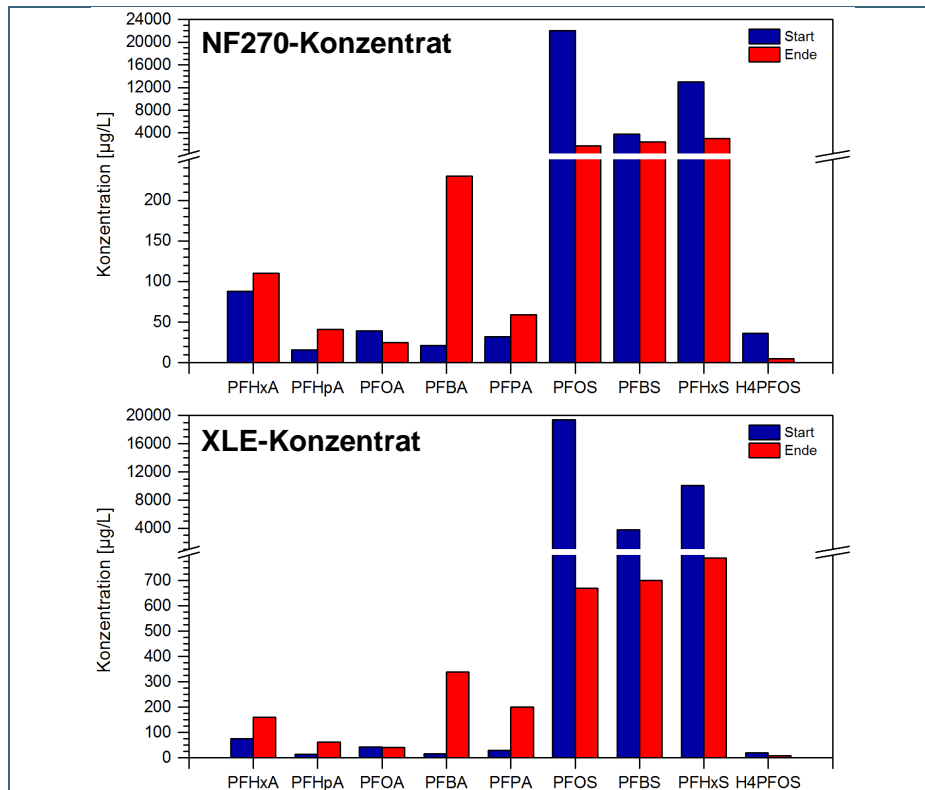


Abb. 16: PFC-Konzentrationen bei Start und Ende des elektrochemischen Abbaubehversuchs mit NF270-Konzentrat und XLE-Konzentrat.

5.4 Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Mit Hilfe des elektrochemischen Abbaus konnte in allen verwendeten Grundwasserproben ein Abbau von bis zu 97% - bezogen auf die Summe PFC - erreicht werden. Die Konzentrationen der gebildeten Nebenprodukte Bromat, Perchlorat und AOX lagen allerdings über den vorgeschriebenen Grenzwerten. Durch Modifikationen des Elektroden-Materials sowie durch die Reduzierung von Stromstärke/ Spannung kann die Nebenproduktbildung verringert werden.

Bei einer ausreichenden Leitfähigkeit, die durch eine Aufsalzung erreicht werden kann, werden beim elektrochemischen Abbau eine niedrigere Spannung und damit ein geringerer Stromverbrauch benötigt. An Strom- sowie Chemikalienkosten fallen dann ca. 2 €/m³ behandeltes Wasser an. Im Vergleich zu anderen Oxidationsverfahren kann der elektrochemische Abbau energieeffizienter sein. Beim elektrochemischen Abbau ist eine Besonderheit, dass die Versuchsbedingungen - insbesondere die erforderlichen Stromstärken - nahezu unabhängig von der zu behandelnden PFC-Konzentration sind. Der benötigte Energieeintrag und somit die Stromkosten hängen lediglich vom zu behandelnden Wasservolumen ab. Daraus resultiert, dass die Behandlung hochkonzentrierter Wässer generell deutlich energieeffizienter und somit kostensparender ist.

6 Fällung/ Flockung

In der Wasseraufbereitung werden Flockungs-/Fällungs-Verfahren routinemäßig zur Entfernung von Eisen und Trübung angewandt. Außerdem gibt es aus der Literatur Hinweise, dass auch PFC sowie natürliches organisches Material (NOM, natural organic matter) durch Fällung/ Flockung entfernt werden können. Daher wurde untersucht, inwieweit durch die Zugabe von Flockungsmittel die PFC und andere gelöste organische Verbindungen in die Flocken mit eingebunden und ausgefällt werden.

Die Flockungsversuche wurden mit Grundwasser aus der Grundwassermessstelle GWB 5 in 1 L Bechergläsern durchgeführt. Als Flockungsmittel wurden Eisen(III)chlorid, Polyaluminiumchlorid (PACl) und Aluminiumsulfat ausgewählt. Die Zugabemenge orientierte sich an dem im Grundwasser vorliegenden DOC-Gehalt. Mit den beiden Flockungsmitteln Eisen(III)chlorid und PACl gelang eine Verminderung der relevanten Parameter Trübung, SAK-254 und Färbung (SAK-436), wobei mit steigender Zugabemenge die Elimination zunahm. Mit der Zugabe von höheren Konzentrationen Aluminiumsulfat war ein Anstieg der Trübung bei gleichzeitiger Verringerung von SAK-254 und Färbung (SAK-436) verbunden. Ferner wurde eine Abnahme des pH-Wertes beobachtet. Eisen wurde in geringem Umfang entfernt. Die größte Verminderung gelang mit Aluminiumsulfat. Allerdings sind bei aluminiumhaltigen Flockungsmitteln die Restaluminiumgehalte erwartungsgemäß höher als bei Einsatz des Eisen(III)-chlorids. In den meisten Versuchen fand eine geringe DOC-Entfernung statt. Der PFC-Gehalt blieb bei allen drei Flockungsmitteln im Wesentlichen unverändert.

Zusätzlich wurden Flockungsversuche mit gezielter Aerobisierung durchgeführt. Dabei wurde das Grundwasser zunächst für 30 min feinblasig belüftet. Anschließend wurden unter hohem Energieeintrag (10 sec bei ca. 20.000 Upm mit Ultra-Turrax®) die Flockungsmittel Eisen(III)chlorid (20 mg/L) und PACl (10 mg/L) zugegeben. Die Belüftung allein hatte kaum Effekte auf die untersuchten Parameter, lediglich die PFC-Konzentration ging leicht zurück. Nach der Flockung mit Eisen und Aluminium wurde eine deutliche Reduktion von Trübung und Eisen beobachtet. Des Weiteren wurde die Färbung (SAK-436) annähernd halbiert. Mit Aluminium wurde darüber hinaus ein weiterer leichter Rückgang von PFC gemessen.

Unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wurde durch die Flockung weder die gewünschte Mitfällung der PFC noch eine Verringerung des DOC erreicht. Aufgrund der hier erzielten Ergebnisse ist nicht davon auszugehen, dass durch die Zugabe von Flockungsmittel in der Pilotanlage eine verbesserte DOC-/ TOC-Entfernung erreicht werden kann.

7 Biologischer Abbau

Die Begleitkontamination am Flughafen Nürnberg besteht überwiegend aus BTEX-Aromaten sowie niederchlorierten Chlorethenen. Beide Substanzklassen sind mikrobiologisch unter aeroben Bedingungen abbaubar. Mittels Abbauprodukten in Batch-Mikrokosmen wurde der mikrobielle Abbau der BTEX-Aromaten und der niederchlorierten Chlorethene, die auftretenden Abbauprodukte und die Abbaukinetik (Geschwindigkeit, Reihenfolge des Abbaus) untersucht. Entsprechend den am Standort vorliegenden Begleitkontaminanten wurde Grundwasser aus GWB 8 zur Untersuchung des aeroben Abbaus von BTEX sowie Grundwasser aus GWB 13 zur Untersuchung des aeroben Abbaus von Chlorethenen verwendet. Die biologischen Abbauprodukte zeigen, dass im Grundwasser GWB 8 ein aerober Abbau von BTEX sowie im Grundwasser GWB 13 ein aerober Abbau der niederchlorierten Substanzen Vinylchlorid (VC) und mit Zugabe von Ethen auch von cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) stattfand. Die PFC wurden erwartungsgemäß biologisch nicht abgebaut. Die Dosierung von anorganischen Nährstoffen hatte keine stimulierende Wirkung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das verwendete Grundwasser ausreichend Nährstoffe für biologische Abbauprozesse enthält. Die höherchlorierten Substanzen Trichlorethen (TCE) und Perchlorethen (PCE) wurden unter aeroben Bedingungen biologisch nicht abgebaut.

Zusätzlich wurde die DOC-Konzentration bestimmt. Bei einer Ausgangskonzentration von 11 mg/L DOC im Grundwasser von GWB 8 fand eine Reduktion von 1,5 bis 4 mg/L statt. In Grundwasser von GWB 13 wurden die DOC-Ausgangskonzentrationen zwischen 21 und 23 mg/L DOC um 3 bis 6 mg/L reduziert. Der Großteil des DOC war demnach nicht biologisch abbaubar, was mit seiner Zusammensetzung aus z.B. schwer abbaubaren hochmolekularen Huminstoffen erklärt werden kann.

Prinzipiell ist der aerobe biologische Abbau zur Elimination von BTEX und Chlorethenen (insbesondere VC) geeignet. Für eine biologische Behandlungsstufe müssen allerdings ausreichende Verweilzeiten sichergestellt sein. Die Daten aus dem Betrieb der Pilotanlage zeigen jedoch, dass BTEX und Chlorethene mitentfernt werden und die Elimination der PFC nicht wesentlich stören. Ausgehend von diesen Erfahrungen wird eine zusätzliche biologische Behandlungsstufe zur Entfernung der Begleitkontaminanten nicht für notwendig gehalten.

8 Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass mit allen drei näher untersuchten Verfahren Adsorption, Membranfiltration und elektrochemischer Abbau grundsätzlich PFC aus belasteten Grundwässern entfernt werden können. Die Adsorption an Aktivkohle zeigte die aus der Literatur bekannten niedrigen Beladungsraten und den damit erforderlichen regelmäßigen Wechsel der Aktivkohle zur Erhaltung eines stabilen Ablaufergebnisses. Es konnte allerdings mit AK 1 ein im Verhältnis zu anderen Sorptionsmaterialien besser geeignetes Produkt zur PFC-Entfernung identifiziert werden.

Bei der grundsätzlich auch zur PFC-Elimination geeigneten Membranfiltration ist zu berücksichtigen, dass das Grundwasser vorbehandelt werden muss, um Herstelleranforderungen an das aufzubereitende Wasser (Kolloidindex) einzuhalten. Darüber hinaus wurde weder mit der Nanofiltration noch mit der Umkehrosmose das Aufbereitungsziel von 1,0 µg/L für die kurzkettigen bzw. 0,3 µg/L für die langkettigen PFC-Verbindungen erreicht. Folglich müsste bei diesen Verfahren eine Adsorptionsstufe nachgeschaltet werden, so dass diese Verfahrensvariante aller Voraussicht nach sowohl bei den Investitionskosten als auch bei den Betriebskosten teurer als eine reine Adsorptionsanlage ist.

Mit dem elektrochemischen Abbau wurden Abbauraten bis zu 97% erreicht. Der Vorteil des elektrochemischen Abbaus besteht darin, dass eine vollständige Mineralisierung der PFC möglich ist. Damit bleiben keine PFC-belasteten Schlämme oder Adsorbermaterialien übrig, die entsorgt werden müssen. Durch die Entstehung unerwünschte Nebenprodukte wie Perchlorat und AOX kann jedoch eine praktische Umsetzung dieser Technik noch nicht erfolgen, da hier gleichfalls weitere Aufbereitungsschritte zur Entfernung von Transformationsprodukten notwendig werden. Vor einem Praxiseinsatz sind weitere Entwicklungen notwendig.

Durch biologischen Abbau bzw. Fällung/Flockung konnte erwartungsgemäß keine PFC-Entfernung aus dem Grundwasser nachgewiesen werden. Auch eine deutliche Verringerung des DOC konnte durch diese beiden Verfahren nicht erreicht werden, womit sie sich nicht zur Vorbehandlung des Grundwassers eignen.

Die BTEX-Aromaten und Chlorethene (insbesondere VC) können durch aeroben biologischen Abbau aus dem Grundwasser entfernt werden, dafür müssen allerdings ausreichende Verweilzeiten sichergestellt sein. Da die BTEX und Chlorethene in der Pilotanlage mitentfernt werden und die Elimination der PFC nicht wesentlich stören, wird eine zusätzliche biologische Behandlungsstufe zur Entfernung der Begleitkontaminanten nicht für notwendig gehalten.

Ausgehend von den in diesem Projekt erzielten Ergebnissen stellt die Sorptionstechnik zum jetzigen Zeitpunkt die wirtschaftlichste und effizienteste Methode zur Sanierung von PFC-Kontaminationen im Grundwasser dar. Die erzielten PFC-Beladungen sind jedoch vergleichsweise gering und hängen stark von der Grundwasserzusammensetzung ab. Die endgültige Anlagenkonzeption ist abhängig von dem je nach Schadensfallsituation erforderlichen Anlagendurchsatz und den Möglichkeiten zur Ableitung des gereinigten Wassers sowie den dazu einzuhaltenden Grenzwerten.

