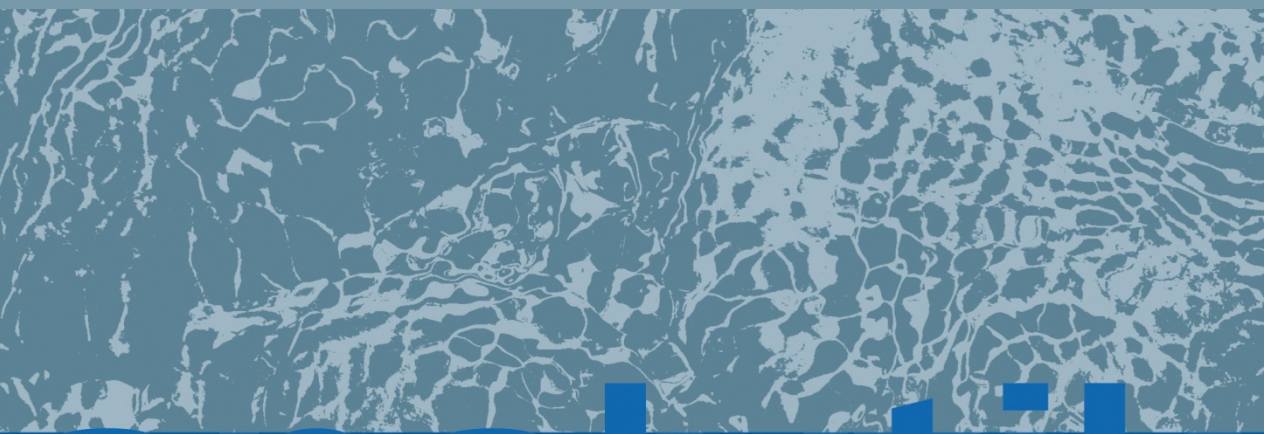


Abschlussbericht

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

Kurztitel: Löschschaum



analytik



Bayerisches Landesamt für
Umwelt



Abschlussbericht

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	7
2	Untersuchungsgebiet und aktuelle Schadstoffbelastung	8
3	Laborversuche	12
3.1	Vorauswahl der Sorptionsmaterialien und Bestimmung der Adsorptionskinetik	12
3.2	Bestimmung der Beladungskapazität	15
3.3	Regenerierung von Ionenaustauschern	17
4	Versuche an der Pilotanlage	19
4.1	Aufbau der Anlage	19
4.2	Vergleich verschiedener Sorptionsmaterialien	20
4.3	Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	23
4.4	Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf den PFC-Rückhalt	24
4.5	Vergleich von Materialkombinationen	25
4.6	Einfluss anderer Wasserinhaltsstoffe auf den PFC-Rückhalt	26
5	Fazit	31
6	Anhang	32
7	Literatur	36

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Übersichtsplan über den Standort Flughafen Nürnberg und die dort vorliegenden PFC-Belastungen im Grundwasser (Quelle: Umweltamt der Stadt Nürnberg (2012). PFT-Belastungen am Nürnberger Flughafen (unveröffentlicht)).	8
Abb. 2:	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)).	9
Abb. 3:	PFC-Konzentrationen im Grundwasser der untersuchten Messstellen am Löschbecken Ost (links) und Anteil der einzelnen PFC-Verbindungen an der PFC-Summenkonzentration (rechts).	11
Abb. 4:	Abnahme der PFC-Konzentration nach 30 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.	13
Abb. 5:	Abnahme der PFC-Konzentration nach 60 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.	13
Abb. 6:	Abnahme der PFC-Konzentration nach 120 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.	14
Abb. 7:	Adsorptionskinetik für die Summe der vier dotierten Verbindungen PFBS, PFHxA, PFHxS und PFOS an 10 ausgewählten Sorptionsmaterialien.	14
Abb. 8:	Schematische Darstellung des Aufbaus der Säulenversuche.	15
Abb. 9:	Durchbruchskurven der verschiedenen Materialien für die Summe der vier dotierten PFC-Verbindungen.	16
Abb. 10:	Durchbruchskurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für PFBS, PFHxA, PFHxS und PFOS.	16
Abb. 11:	PFC-Durchbruchskurve des stark basischen Io-enaustauschers IA I.	18
Abb. 12:	PFC-Durchbruchskurve des schwach basischen Ionenaustauschers IA IV.	18
Abb. 13:	Fließschema der Pilotanlage am Flughafen Nürnberg.	19
Abb. 14:	Zeitlicher Verlauf der PFC-Summenkonzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs (n.b.= nicht bestimmt).	21
Abb. 15:	Aus 16 Einzelmessungen der ersten beiden Versuchsläufe gemittelt PFC-Schadstoffspektrum im Zulauf der Pilotanlage und nach dem Sandfilter.	21
Abb. 16:	Durchbruchskurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für die Summe der PFC-Verbindungen	22
Abb. 17:	Durchbruchskurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für die Summe der kurz- (links) und langkettigen (rechts) PFC-Verbindungen.	22
Abb. 18:	Durchbruchskurven für die Summe aller PFC-Verbindungen für unterschiedliche Volumenströme.	24

Abb. 19: Durchbruchskurven für die Summe der kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen für unterschiedliche Volumenströme.	24
Abb. 20: Zeitlicher Verlauf der PFC-Summenkonzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs (n.b.= nicht bestimmt).	25
Abb. 21: Durchbruchskurven für die Summe aller PFC-Verbindungen und für die Summe der kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen für unterschiedliche Materialkombinationen.	26
Abb. 22: Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs.	27
Abb. 23: Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs.	28
Abb. 24: Zeitlicher Verlauf der VOC-Konzentration an den jeweiligen Probenahmestellen der Pilotanlage über den gesamten Versuchszeitraum (n.b. = nicht bestimmt).	28
Abb. 25: VOC-Konzentration in der ungefilterten und gefilterten Abluft der Pilotanlage	29
Abb. 26: Zeitlicher Verlauf der Eisen- (links) und Mangankonzentration (rechts) an den unterschiedlichen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten und zweiten Versuchslaufs.	30
Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration an den unterschiedlichen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs.	30
Abb. 28: Adsorptionsisothermen für die Summe der PFC-Verbindungen an AK 1. Die Batch-Versuche wurden mit Wasser aus der Pilotanlage durchgeführt. Die PFC-Konzentrationen bei Versuchsbeginn betragen $c_0 = 300 \mu\text{g/L}$ (nach Sandfilter) bzw. $c_0 = 57 \mu\text{g/L}$ (nach Vorfilter).	34
Abb. 29: Abnahme der TOC-Konzentration nach 100 Stunden Versuchszeit für verschiedene Aktivkohlen (bestimmt im Batch-Versuch).	35

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Untersuchte Grundwasserparameter am Flughafen Nürnberg im Rahmen des Grundwassermonitorings im Mai 2012	10
Tab. 2:	Unterteilung der analysierten PFC nach der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette.	10
Tab. 3:	MKW-, PAK-, VOC-Konzentrationen im Grundwasser der im Mai 2012 beprobten Grundwassermessstellen (n.n. = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt).	11
Tab. 4:	Konzentration der Einzelsubstanzen im Mischstandard c_M und Konzentration c_0 der Einzelsubstanzen bei Versuchsbeginn.	12
Tab. 5:	PFC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Sorptionsmaterialien berechnet für die Summe der kurzkettigen PFC (PFBS + PFHxA), für die Summe der langkettigen PFC (PFHxS + PFOS) und für die Summe aller PFC für Grenzwerte von 1,0 bzw. 0,3 µg/L. Laborversuche mit dotiertem Reinstwasser.	17
Tab. 6:	Herstellervorgaben zur Durchführung der Aktivierung und Regenerierung der untersuchten Ionenaustauscher.	17
Tab. 7:	Versuchsbedingungen der verschiedenen Versuchsläufe an der Pilotanlage.	20
Tab. 8:	PFC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Adsorbiermaterialien berechnet für die 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.	23
Tab. 9:	Materialkosten (bei einer Abnahmemenge von 1 t) und kalkulierte spezifische Kosten für die an der Pilotanlage getesteten Sorptionsmaterialien.	23
Tab. 10:	TOC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Adsorbiermaterialien für Einleitgrenzwerte von 1,0 für die kurzkettigen PFC bzw. 0,3 µg/L für die langkettigen PFC.	27
Tab. 11:	Berechnete VOC-Frachten im Wasser des Zulaufs, nach dem Sandfilter und in der ungereinigten Abluft der Pilotanlage.	29
Tab. 12:	Brunnenparameter zu den Messstellen am Löschbecken Ost (GOK = Geländeoberkante)	32
Tab. 13:	Ergebnisse der Vor-Ort-Parameter der beprobten Grundwassermessstellen im Mai 2012 am Löschbecken Ost.	32
Tab. 14:	Ergebnisse der anorganischen Parameter der beprobten Grundwassermessstellen im Mai 2012 am Löschbecken Ost (A = ohne Vorbehandlung, I = Filtration über 0,45 µm Membranfilter).	33
Tab. 15:	Überblick über alle Sorptionsmaterialien, die in unterschiedlichen Versuchen eingesetzt wurden.	34

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 (Houde et al., 2011; Lau et al., 2007). Bodenverunreinigungen mit PFC können in Bayern bislang überwiegend auf den Einsatz fluorhaltiger Feuerlöschschäume zurückgeführt werden. 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 (Buck et al., 2011). Polyfluorierte Substanzen können dagegen unter Umweltbedingungen zu perfluorierten Verbindungen abgebaut werden (Houde et al., 2006; Washington et al., 2009; Buck et al., 2011).

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.

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. Neben Aktivkohle stellen auch Ionenaustauscher ein erfolgversprechendes Sorptionsmittel für die Entfernung von PFC aus Wässern dar (Yu et al., 2009; Senevirathna et al., 2010a). In industriellen Prozessen wie beispielsweise bei der Aufbereitung von Galvanikabwässern werden Ionenaustauscher bereits zur PFC-Elimination eingesetzt. Mit diesen können häufig deutlich höhere PFC-Beladungen erreicht werden als mit Aktivkohlefiltern (Senevirathna et al., 2010a; Senevirathna et al., 2010b; Lutze et al., 2012). Erfahrungen in der Aufbereitung von PFC-haltigen Grund- und Oberflächengewässern mit Ionenaustauschern fehlen bislang aber weitgehend. Bei der Sorption muss berücksichtigt werden, dass kürzerkettige PFC weniger gut adsorbierbar sind als länger-kettige (Ochoa-Herrera et al., 2008; Zhao et al., 2011; Xiao et al., 2012). Du et al., 2014 führen dies auf die niedrigere Wasserlöslichkeit und die höhere Hydrophobie der langkettigen PFC-Verbindungen zurück. 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 (Hansen et al., 2010; Zhao et al., 2011; Yu et al., 2012; Deng et al., 2012; Zhou et al., 2010; Appleman et al., 2013). Folglich sollten die Adsorptionsmaterialien vor einem großtechnischen Einsatz auf ihre Eignung zur PFC-Entfernung mit dem Originalgrundwasser des jeweiligen Schadensfalls getestet werden.

2 Untersuchungsgebiet und aktuelle Schadstoffbelastung

Der langjährige Einsatz fluorhaltiger Feuerlöschschäume bei Löschübungen hat an den beiden ehemaligen Löschbecken Ost und West am Flughafen Nürnberg zu einer erheblichen Boden- und Grundwasserverunreinigung mit PFC geführt (siehe Abbildung 1). Zusätzlich zu den Löschbecken liegen noch zwei weitere PFC-Schadensherde vor: Im Norden des Geländes und im südlich an das Flughafengelände anschließenden Biotop Ziegelach. Die Ursachen für die erhöhten PFC-Konzentrationen im Norden sind bislang unklar. Die PFC-Belastung im Biotop Ziegelach lässt sich auf diffuse Einträge aus dem Bereich Löschbecken Ost zurückführen.

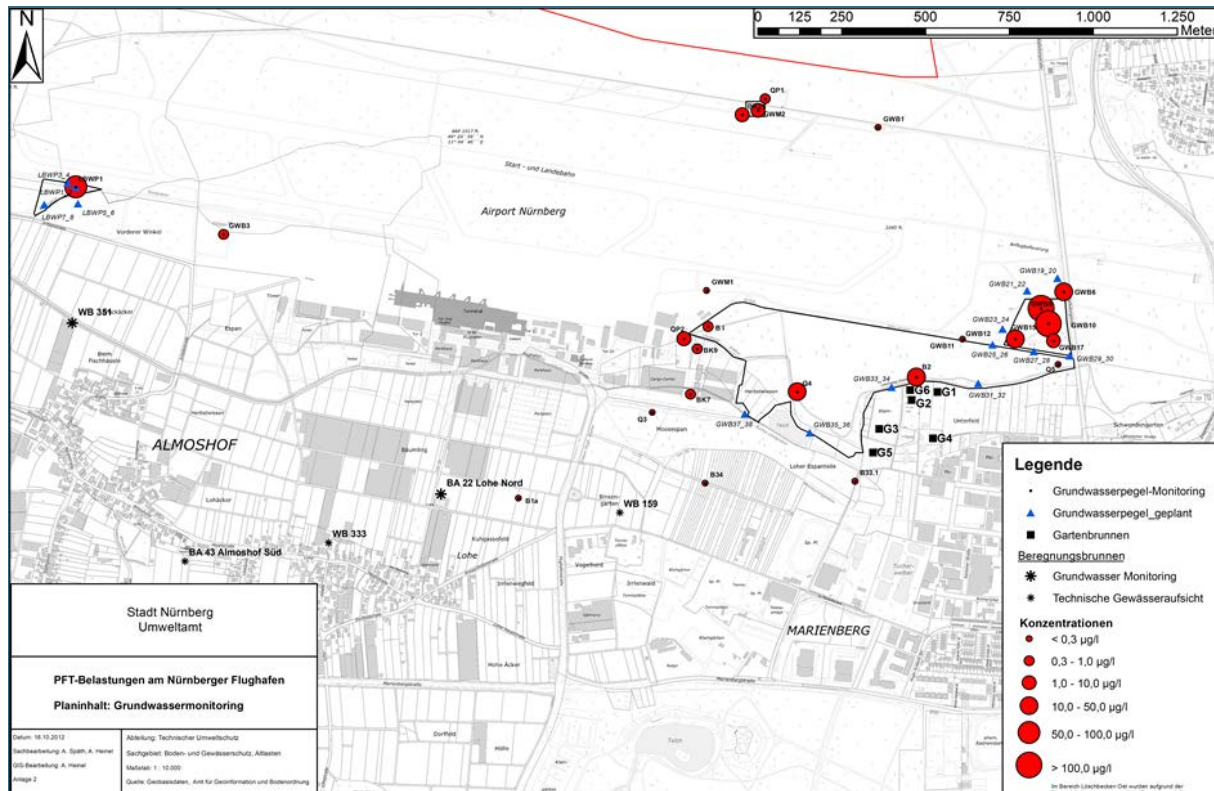


Abb. 1: Übersichtsplan über den Standort Flughafen Nürnberg und die dort vorliegenden PFC-Belastungen im Grundwasser (Quelle: Umweltamt der Stadt Nürnberg (2012). PFT-Belastungen am Nürnberger Flughafen (unveröffentlicht)).

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.

Da am Löschbecken Ost die höchste PFC-Belastung im Grundwasser vorliegt, wurde dieser Schadensherd für alle weiteren Untersuchungen ausgewählt. Um detaillierte Kenntnisse über das aktuelle Schadstoffspektrum und die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser am Löschbecken Ost zu erhalten, wurde im Mai 2012 ergänzend zu den Untersuchungen des Flughafengutachters (Fa. Albu-

Con) ein umfangreiches Grundwassermonitoring durch das LfU durchgeführt. Dabei wurden acht Grundwassermessstellen (GWB 5, GWB 8, GWB 9, GWB 10, GWB 13, GWB 14, GWB 16, GWB 18) am Löschbecken Ost beprobt (siehe Abbildung 2) und das entnommene Grundwasser auf die in Tabelle 1 aufgeführten Parameter untersucht. Informationen zu Ausbautiefe und Verfilterung der beprobten Grundwassermessstellen sind in Tabelle 12 im Anhang aufgelistet.

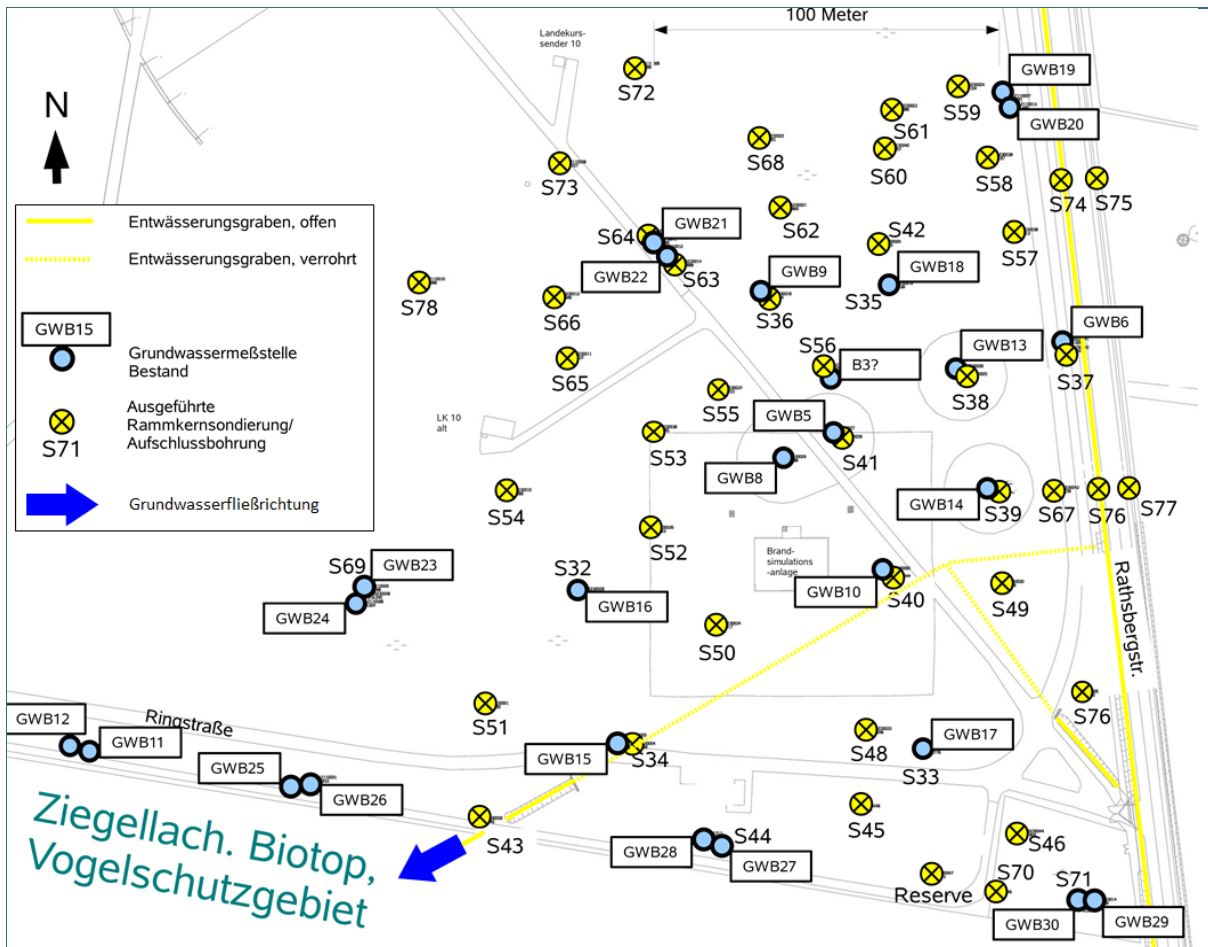


Abb. 2: Übersichtsplan des Löschbeckens Ost am Flughafen Nürnberg (Quelle: Altlasten+Boden+Umwelt-Consult, albuCon (2013). Airport Nürnberg, PFT-Untersuchungen in Boden und Wasser, Löschbecken Ost (unveröffentlicht)).

Tab. 1: Untersuchte Grundwasserparameter am Flughafen Nürnberg im Rahmen des Grundwassermonitorings im Mai 2012

Vor Ort Parameter	Analytik im Labor
Färbung	per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)
Geruch	flüchtige organische Verbindungen (VOC, volatile organic compounds)
Temperatur	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
pH-Wert	Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)
elektr. Leitfähigkeit	Metalle
Sauerstoff	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK 254 nm)
Redoxpotential	Kieselsäure
Trübung	Stickstoff gesamt, Nitrat, Nitrit, Ammonium
	ortho-Phosphat
	gelöster Sauerstoff
	Sulfat
	Säurekapazität bis pH 4,3 (KS 4,3)
	gesamter organischer Kohlenstoff (TOC, total organic carbon)
	gelöster organischer Kohlenstoff (DOC, dissolved organic carbon)

Tabelle 2 zeigt die Einzelverbindungen des am LfU analysierten PFC-Spektrums 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 (OECD, 2013).

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
Perfluorooctansäure	PFOA	
Perfluornonansäure	PFNA	
Perfluorooctansulfonsäure	PFOS	
Perfluordecansäure	PFDA	
Perfluorundecansäure	PFUdA	
Perfluordodecansäure	PFDoA	
8:2 Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTS	

Tab. 2: Unterteilung der analysierten PFC nach der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette.

In Abbildung 3 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.

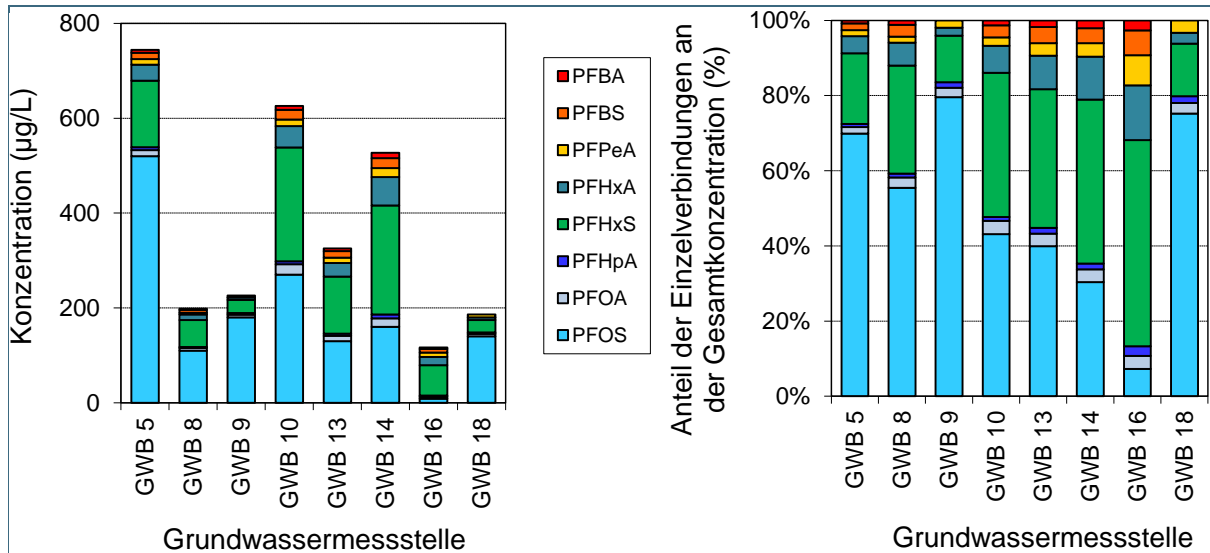


Abb. 3: PFC-Konzentrationen im Grundwasser der untersuchten Messstellen am Löschbecken Ost (links) und Anteil der einzelnen PFC-Verbindungen an der PFC-Summenkonzentration (rechts).

Tabelle 3 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) von 1,0 µg/L. 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). Die weiteren Untersuchungsergebnisse zeigen Tabelle 13 und Tabelle 14 im Anhang.

Tab. 3: MKW-, PAK-, VOC-Konzentrationen im Grundwasser der im Mai 2012 beprobten Grundwassermessstellen (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	140,0	< 100	< 100	< 100	100,0	100,0	< 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	31,0	7,6	6,3	n.n.
cis-1.2-Dichlorethen	µg/L	7,6	0,7	n.n.	1,2	75,0	4,8	17,0	< 0,2
Trichlorethen	µg/L	3,4	< 0,2	n.n.	< 0,2	30,0	< 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	16,0	n.n.	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
Ethylbenzol	µg/L	21,0	60,0	0,4	2,2	1,9	63,0	0,4	< 0,2
m+p-Xylol	µg/L	14,0	117,0	0,7	2,3	1,6	68,0	0,5	< 0,4
o-Xylol	µg/L	1,0	33,0	0,2	1,0	0,6	7,4	0,2	< 0,2
Summe VOC	µg/L	56,0	230,8	1,2	10,8	140,1	151,7	25,9	< 1,6

3 Laborversuche

3.1 Vorauswahl der Sorptionsmaterialien und Bestimmung der Adsorptionskinetik

In Laborversuchen wurden insgesamt 22 Sorptionsmaterialien getestet, die sich laut Herstellerangaben bzw. Erfahrungen des TZW oder des LfU für die Sorption von PFC eignen. Einen Überblick über die ausgewählten Sorptionsmittel gibt Tabelle 15 im Anhang. 16 Materialien sind Kornaktivkohlen auf Braunkohle-, Kokosnuss- oder Steinkohlebasis (AK 1 – 16). Bei zwei Materialien handelt es sich um synthetische Aktivkohlen (synth. AK I und II). Zwei Ionenaustauscher sind stark basische (IA I und II), einer ein schwach basischer Anionenaustauscher (IA III). Ein Material ist ein oberflächenbehandeltes und speziell auf die PFC-Entfernung entwickeltes Sorptionsmittel aus nachwachsenden Rohstoffen (PA).

Mittels Batch-Versuchen wurde eine Vorauswahl aus den Sorptionsmaterialien getroffen und die Adsorptionskinetik bestimmt. Die Versuche wurden mit dotiertem synthetischem Leitungswasser (nach EN ISO 6341:1996) durchgeführt. Das TZW führte parallel Batch-Versuche mit dotiertem Leitungswasser und Grundwasser aus der Grundwassermessstelle GWB 5 durch (siehe Abschlussbericht TZW).

Vor der eigentlichen Versuchsdurchführung wurden die Kornaktivkohlen mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden die Aktivkohlen bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und luftdicht aufbewahrt. Die Ionenaustauscher wurden ebenfalls gewaschen. Da diese aber laut Herstellerangaben nicht getrocknet werden dürfen, wurden sie feucht aufbewahrt. Zur korrekten Einwaage wurde die Trockensubstanz der Ionenaustauscher bestimmt. Alle Versuche wurden in PP-Flaschen durchgeführt, um mögliche Sorptionseffekte an Gefäßwände so gering wie möglich zu halten.

Eine Probenmenge von 200 mg TS der Sorptionsmittel wurde in 500 ml PP-Flaschen eingewogen. Vor der Zugabe des Mischstandards wurden die Sorptionsmittel für 24 Stunden in 200 mL synthetischem Leitungswasser vorgewässert, um eine vollständige Benetzung der Sorptionsmittel zu erreichen. Das synthetische Leitungswasser wurde durch Mischen einer Calciumchlorid-, Magnesiumsulfat-, Natriumhydrogencarbonat- und Kaliumchlorid-Lösung nach EN ISO 6341:1996 hergestellt.

Bei Versuchsstart wurde 1 mL Mischstandard zu jeder Flasche zugegeben. Dieser Mischstandard enthält PFOS und PFHxS, die Hauptkontaminanten im Originalgrundwasser. Zusätzlich wurde PFBS, ein Vertreter der kurzkettigen PFC-Verbindungen, und PFHxA, ein Vertreter der perfluorierten Carbonsäuren zugegeben. Die PFC-Konzentrationen bei Versuchsbeginn spiegeln die Konzentrationsniveaus dieser Verbindungen im Grundwasser des Löschbeckens Ost an der Grundwassermessstelle GWB 5 wieder. Die Konzentrationen der einzelnen PFC-Verbindungen im Mischstandard und bei Versuchsbeginn sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Substanz	C_M mg/L	C_0 µg/L
PFBS	5,3	35,5
PFHxA	7,1	26,5
PFHxS	50	250
PFOS	96	480

Tab. 4:
Konzentration der Einzelsubstanzen im Mischstandard C_M und Konzentration C_0 der Einzelsubstanzen bei Versuchsbeginn.

Nach Zugabe des Mischstandards wurden die Flaschen bei 170 rpm auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Bei jedem Versuchsdurchlauf wurden parallel eine Blindwertprobe (synthetisches Leitungswasser ohne Sorptionsmittel und Mischstandard) und eine Kontrolle (synthetisches Leitungswasser mit Mischstandard und ohne Sorptionsmittel) mitgeführt. Nach einer Versuchslaufzeit von 30 min, 60 min und 120 min wurden 0,5 mL Probe für die Analytik entnommen. Alle Versuchsansätze wurden mit jeweils einer Wiederholung durchgeführt.

Die Ergebnisse der Batch-Versuche sind in Abbildung 4 bis 6 dargestellt. Für die vier PFC-Verbindungen konnte bei allen untersuchten Sorptionsmitteln noch keine ausreichende Konzentrationsabnahme nach 30 Minuten Versuchslaufzeit verzeichnet werden. Nur mit dem speziell für die PFC-Adsorption entwickelten Material PA wurde ein Rückhalt von PFBS, PFHxS und PFOS um mehr als 80 % erreicht.

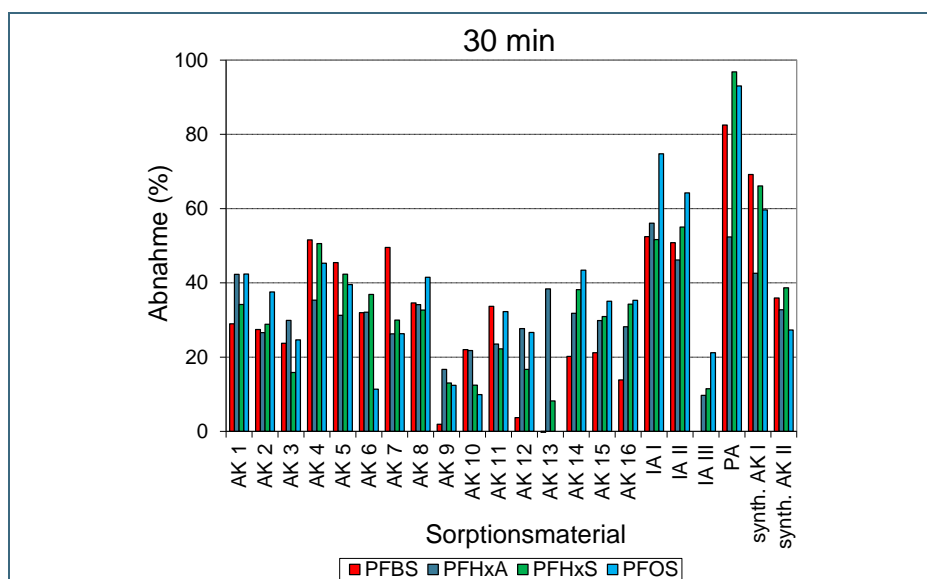


Abb. 4: Abnahme der PFC-Konzentration nach 30 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.

Nach einer Versuchszeit von 60 Minuten zeigten die Aktivkohlen eine mittlere PFC-Abnahme von ca. 50 %. Mittels synthetischer Aktivkohlen, Ionenaustauscher, AK 1 und PA konnte eine höhere Abnahme erreicht werden.

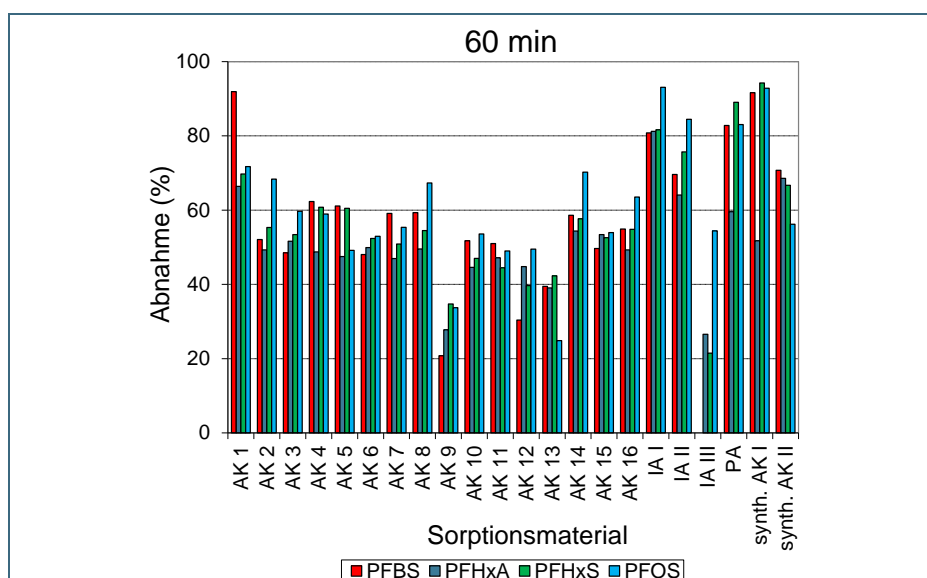


Abb. 5: Abnahme der PFC-Konzentration nach 60 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.

Nach 120 Minuten stellte sich für den Großteil der eingesetzten Sorptionsmittel eine Konzentrationsabnahme um 80 % und mehr ein. Die höchste Konzentrationsabnahme wurde durch die Sorptionsmitteln AK 1, IA I, synth. AK I, synth. AK II und PA erzielt. Der stark basische Ionenaustauscher IA II zeigte nur für PFOS, PFHxS und PFBS eine hohe Sorptionsleistung. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass eine mittlere prozentuale PFC-Abnahme von 80 % einer PFC-Summenkonzentration von ca. 100 µg/L im Wasser entspricht. Damit muss zum Erreichen des Sanierungszielwerts von 1,0 µg/L für die kurzkettigen bzw. 0,3 µg/L für die langkettigen PFC eine PFC-Abnahme größer 99,8 % erreicht werden.

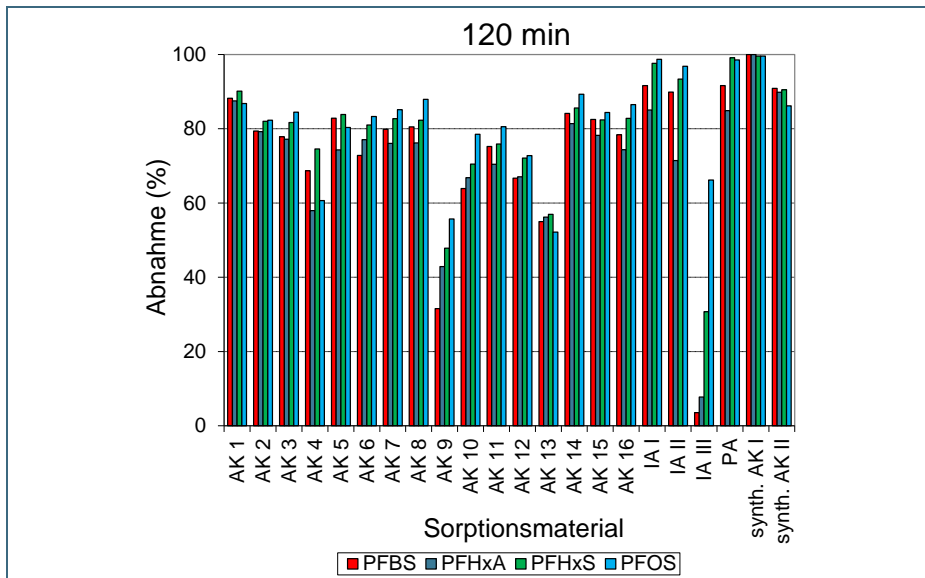


Abb. 6: Abnahme der PFC-Konzentration nach 120 Minuten Versuchslaufzeit für verschiedene Sorptionsmaterialien, bestimmt im Batch-Versuch.

Allgemein konnte keine deutlich verringerte Sorption für die kurzkettigen PFBS und PFHxA im Vergleich zu den langkettigen PFHxS und PFOS beobachtet werden. Dies lässt sich wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Konzentrationsniveaus bei Versuchsbeginn erklären.

Abbildung 7 zeigt die Adsorptionskinetik für die Summe der dotierten PFC-Verbindungen PFBS, PFHxA, PFHxS und PFOS an zehn ausgewählten Sorptionsmaterialien.

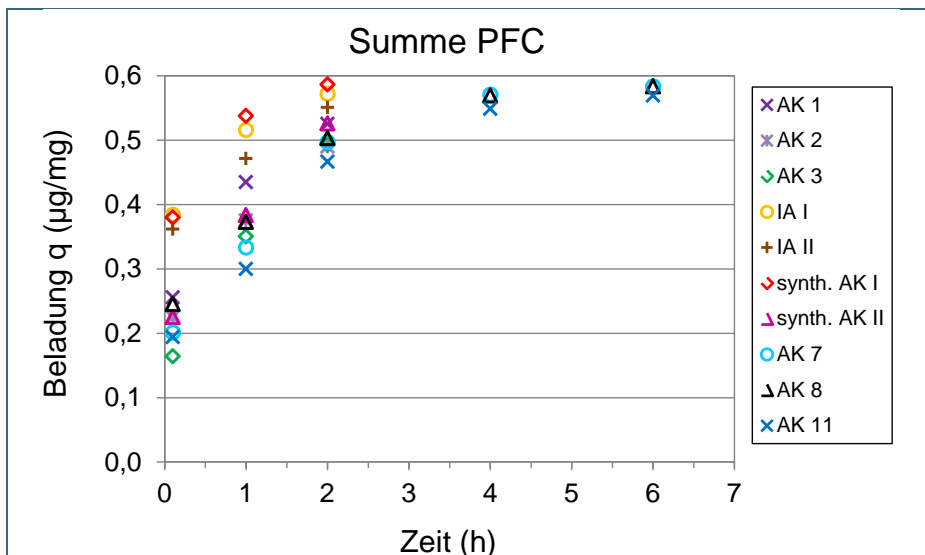


Abb. 7: Adsorptionskinetik für die Summe der vier dotierten Verbindungen PFBS, PFHxA, PFHxS und PFOS an 10 ausgewählten Sorptionsmaterialien.

Mit den Sorptionsmaterialien synth. AK I und IA I wurde die maximale Beladung von ca. 0,6 µg/mg bereits nach zwei Stunden erreicht. Für AK 7, AK 8 und AK 11 wurde diese erst nach vier bis sechs Stunden erreicht. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten Werten (Senevirathna et al., 2010a) für Kornaktivkohlen.

3.2 Bestimmung der Beladungskapazität

Auf Grundlage der Ergebnisse der Batch-Versuche des TZW und des LfU wurden sieben Materialien zur Bestimmung der Beladungskapazität ausgewählt. Das Sorptionsmaterial PA wurde trotz guter Sorptionsleistungen in den folgenden Versuchen nicht weiter berücksichtigt, da es in der getesteten granularen Form nicht weiter zur Verfügung steht. Das Produkt soll zukünftig als Flüssigkeit im Rührreaktor eingesetzt werden. Die Bestimmung der Beladungskapazität der Sorptionsmaterialien erfolgte im Säulenversuch (siehe Abbildung 8). Kleine PP-Säulen (Durchmesser 1,28 cm, Höhe 6,7 cm) wurden bis zu einer Schütthöhe von 1,7 cm mit den Materialien blasenfrei befüllt und 24 Stunden mit Reinstwasser gespült. An der Säulenunterseite befindet sich eine Glasfritte, um einen Austrag des Sorptionsmaterials mit dem Wasser zu verhindern. Dotiertes Reinstwasser (PFC-Konzentration entsprechend dem Versuch zur Bestimmung der Adsorptionskinetik, siehe Tabelle 4) wurde mit einem Volumenstrom von 0,15 mL/min über die Säulen gepumpt. Damit beträgt die theoretische Verweilzeit des dotierten Wassers im Filterbett 14,6 min.

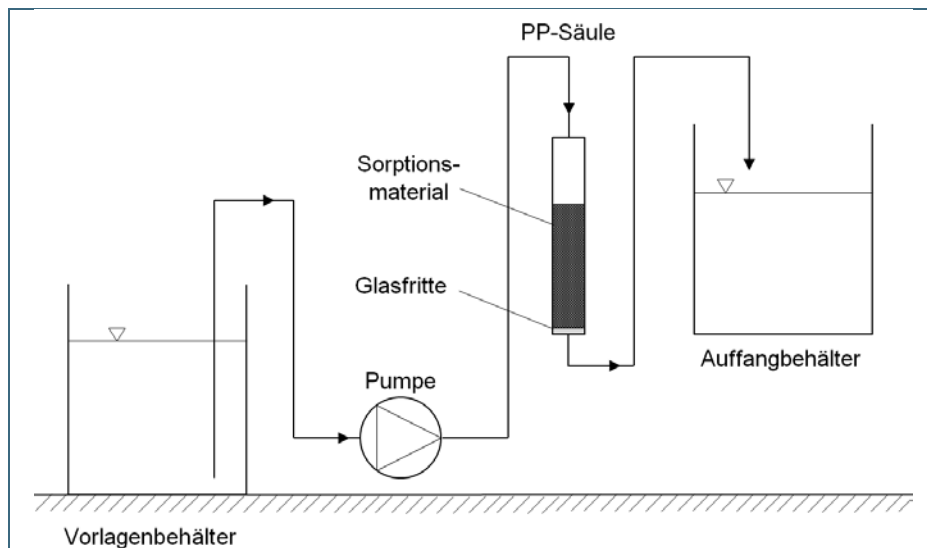


Abb. 8:
Schematische Darstellung des Aufbaus der Säulenversuche.

Zusätzlich wurde eine PP-Säule ohne Sorptionsmaterial mit dotiertem Wasser beschickt, um Informationen über mögliche Sorptionseffekte der PFC an Schläuche, Gefäßwände und Glasfritte zu erhalten. Zu- und Ablauf der Säulen wurden regelmäßig auf die dotierten PFC-Verbindungen untersucht.

In Abbildung 9 sind die Durchbruchkurven der sieben untersuchten Sorptionsmaterialien abgebildet. Auf der x-Achse ist der spezifische Durchsatz (durchgesetzte Wassermenge pro g Adsorbens) abgebildet, auf der y-Achse die relative Konzentration (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.

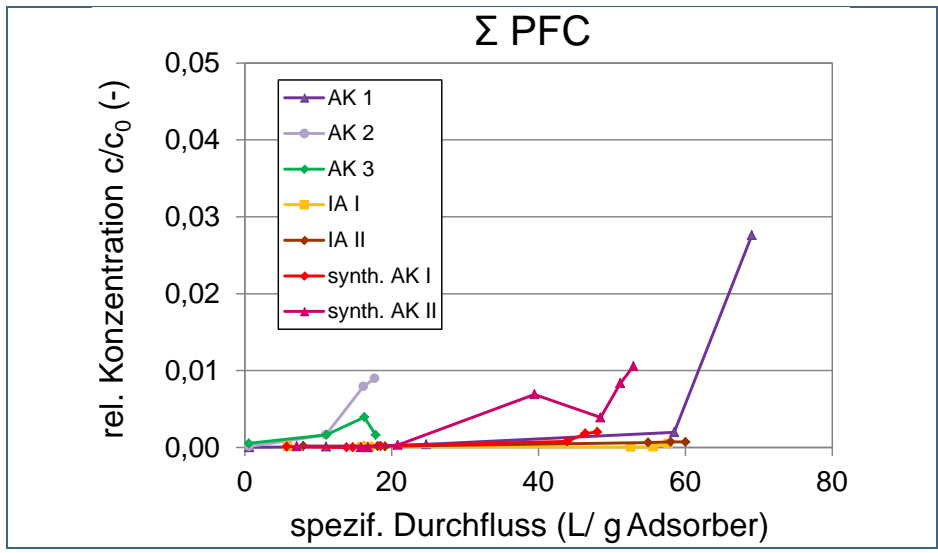


Abb. 9: Durchbruchkurven der verschiedenen Materialien für die Summe der vier dotierten PFC-Verbindungen.

Abbildung 10 zeigt die Durchbruchkurven der Einzelverbindungen. Die kurzkettingen Verbindungen PFBS und PFHxA werden schlechter zurückgehalten als die langkettigen PFHxS und PFOS. PFBS und PFHxA werden am längsten mit den Adsorptionsmaterialien AK 1, IA I und IA II zurückgehalten. Der Rückhalt der langkettigen perfluorierten Sulfonsäuren PFHxS und PFOS erfolgt am besten mit den Materialien AK 1, IA I, IA II und synth. AK I.

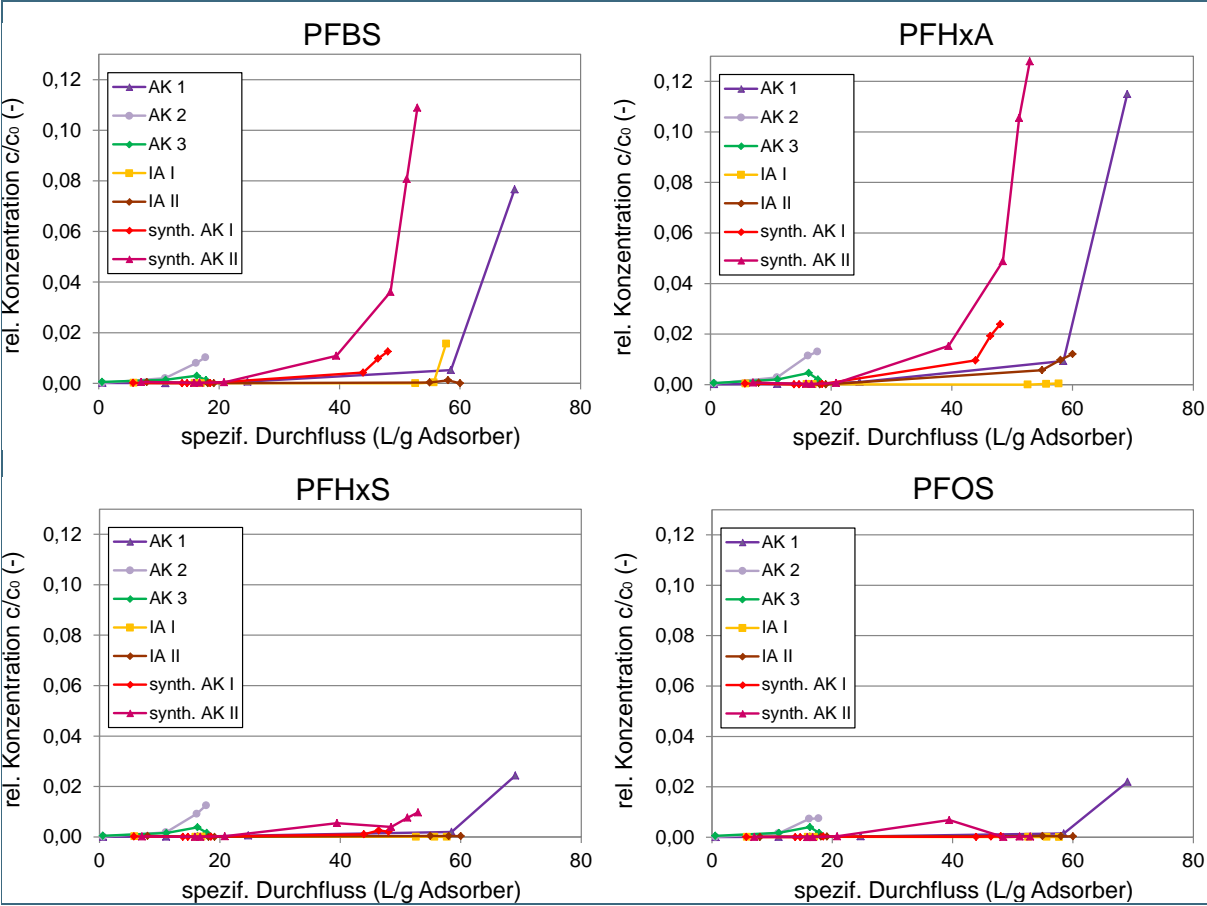


Abb. 10: Durchbruchkurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für PFBS, PFHxA, PFHxS und PFOS.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Schadstoffbeladung (in Gewichtsprozent) der untersuchten Sorptionsmaterialien für die dotierten PFC-Verbindungen. Für die Berechnung der Beladung wurde die jeweilige Durchflusssumme herangezogen bei der das vorläufige Aufbereitungsziel von 1,0 µg/L für die Summe der kurzkettigen (hier PFBS und PFHxA) bzw. 0,3 µg/L für die Summe der langkettigen (hier PFHxS und PFOS) überschritten wurde. Bei der Berechnung der Beladung für die Summe aller PFC gilt der Ablauf-Grenzwert, der zuerst überschritten wird. Die höchste Beladung für die kurzkettigen wurde mit AK 1, IA I und IA II erreicht. Die höchste Beladung für die langkettigen PFC wurde mit IA I erreicht. Hier lag bei Versuchsende die Summenkonzentration der langkettigen PFC noch unterhalb des Ablauf-Grenzwerts von 0,3 µg/L, womit die tatsächliche Beladung größer 5,7 Gew.-% ist.

Tab. 5: PFC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Sorptionsmaterialien berechnet für die Summe der kurzkettigen PFC (PFBS + PFHxA), für die Summe der langkettigen PFC (PFHxS + PFOS) und für die Summe aller PFC für Grenzwerte von 1,0 bzw. 0,3 µg/L. Laborversuche mit dotiertem Reinstwasser.

Sorptionsmaterial	Beladung (Gew.-%) PFBS + PFHxA Grenzwert 1,0 µg/L	Beladung (Gew.-%) PFHxS + PFOS Grenzwert 0,3 µg/L	Beladung (Gew.-%) PFBS + PFHxA + PFHxS + PFOS Grenzwert 0,3 µg/L bzw. 1,0 µg/L
AK 1	0,41	2,2	2,3
AK 2	0,13	0,20	0,21
AK 3	> 0,14	0,05	0,06
IA I	0,41	> 5,7	6,1
IA II	> 0,43	3,7	3,9
synth. AK I	0,35	4,1	4,3
synth. AK II	0,26	1,7	1,8

3.3 Regenerierung von Ionenaustauschern

Ionenaustauscher haben gegenüber herkömmlichen Aktivkohlen den Vorteil, dass sie im Filterbett in situ regeneriert werden können. Im Laborversuch mit Grundwasser aus der Grundwassermessstelle GWB 5 wurde die Regenerierung eines schwach basischen (IA IV) und eines stark basischen Ionenaustauschers (IA I) untersucht. Vor dem eigentlichen Versuchsbeginn wurde das Grundwasser aufgrund der hohen Eisenkonzentrationen belüftet und anschließend über einen Glasfaserfilter (GF/F, Whatman) filtriert. Der Versuchsaufbau entspricht dem Säulenversuch zur Bestimmung der Beladungskapazität (siehe Kapitel 3.2). Um kurze Versuchslaufzeiten zu erhalten wurde der Volumenstrom auf 0,35 mL/min erhöht. Der schwach basische Ionenaustauscher muss vor Versuchsbeginn und nach der Regenerierung mit einer 5 %igen Salzsäure aktiviert werden. Für den stark basischen Ionenaustauscher ist keine Aktivierung notwendig. Die Regenerierung erfolgte für beide Ionenaustauscher mit einer 6 %igen Natronlauge. Nach der Aktivierung bzw. Regenerierung müssen die Ionenaustauscher mit Leitungswasser gespült werden. Die Herstellervorgaben zur Aktivierung und Regenerierung zeigt Tabelle 6.

	Aktivierung	Regenerierung
Menge	60 g HCl / L Harz	120 g NaOH / L Harz
Konzentration	5 %ige HCl	6 %ige NaOH
Filtergeschwindigkeit	5 BV/ h	5 BV/ h

Tab. 6: Herstellervorgaben zur Durchführung der Aktivierung und Regenerierung der untersuchten Ionenaustauscher.

In Abbildung 11 und 12 sind die Durchbruchkurven der Ionenaustauscher dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem stark basischen Ionenaustauscher die PFC länger zurückgehalten werden können als mit dem schwach basischen Austauscher. Im Ablauf des stark basischen Ionenaustauschers

steigt zuerst die Konzentration der kurzkettingen perfluorierten Carbonsäuren PFBA, PFPeA und PFHxA an. Durch die Regenerierung können die PFC jedoch nicht vollständig vom Adsorber entfernt werden. Dies zeigt die nur kurzzeitig und geringfügig sinkende PFC-Konzentration im Säulenablauf an.

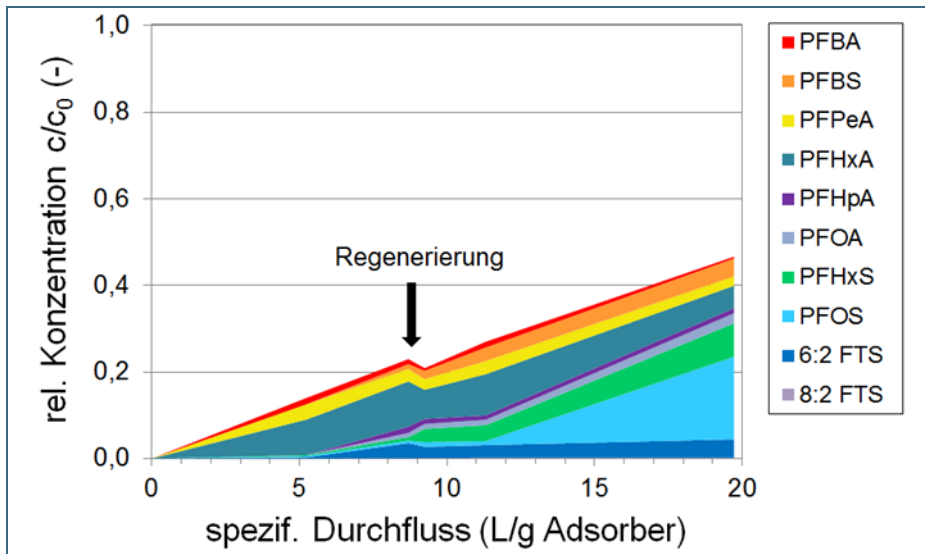


Abb. 11: PFC-Durchbruchskurve des stark basischen Ionenaustauschers IA I.

Durch die Regenerierung des schwach basischen Ionenaustauschers IA IV nimmt die PFC-Konzentration im Säulenablauf deutlich ab (siehe Abbildung 12). Der schnelle Konzentrationsanstieg der PFC nach der Regenerierung zeigt jedoch, dass diese in sehr kurzen Zeitabständen wiederholt werden muss.

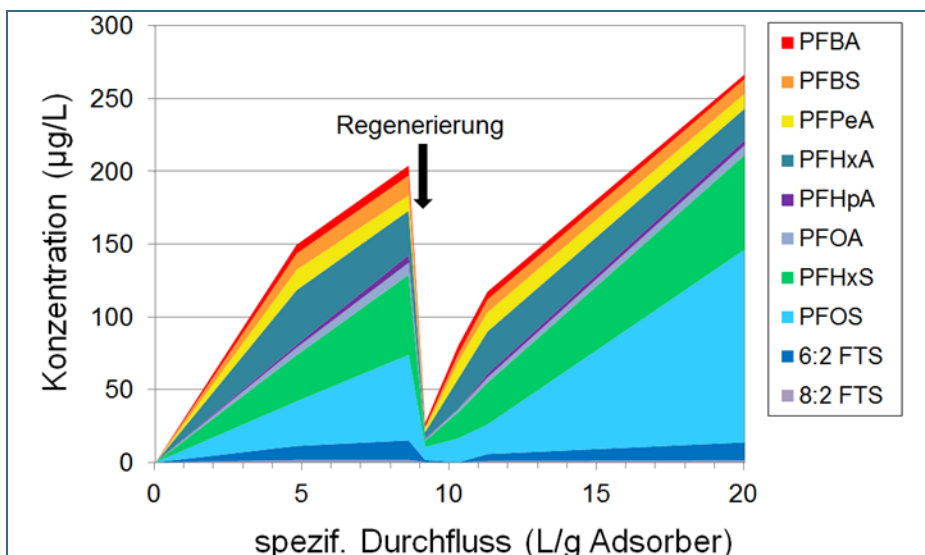


Abb. 12: PFC-Durchbruchskurve des schwach basischen Ionenaustauschers IA IV.

4 Versuche an der Pilotanlage

4.1 Aufbau der Anlage

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 13 zeigt das Fließschema der Anlage.

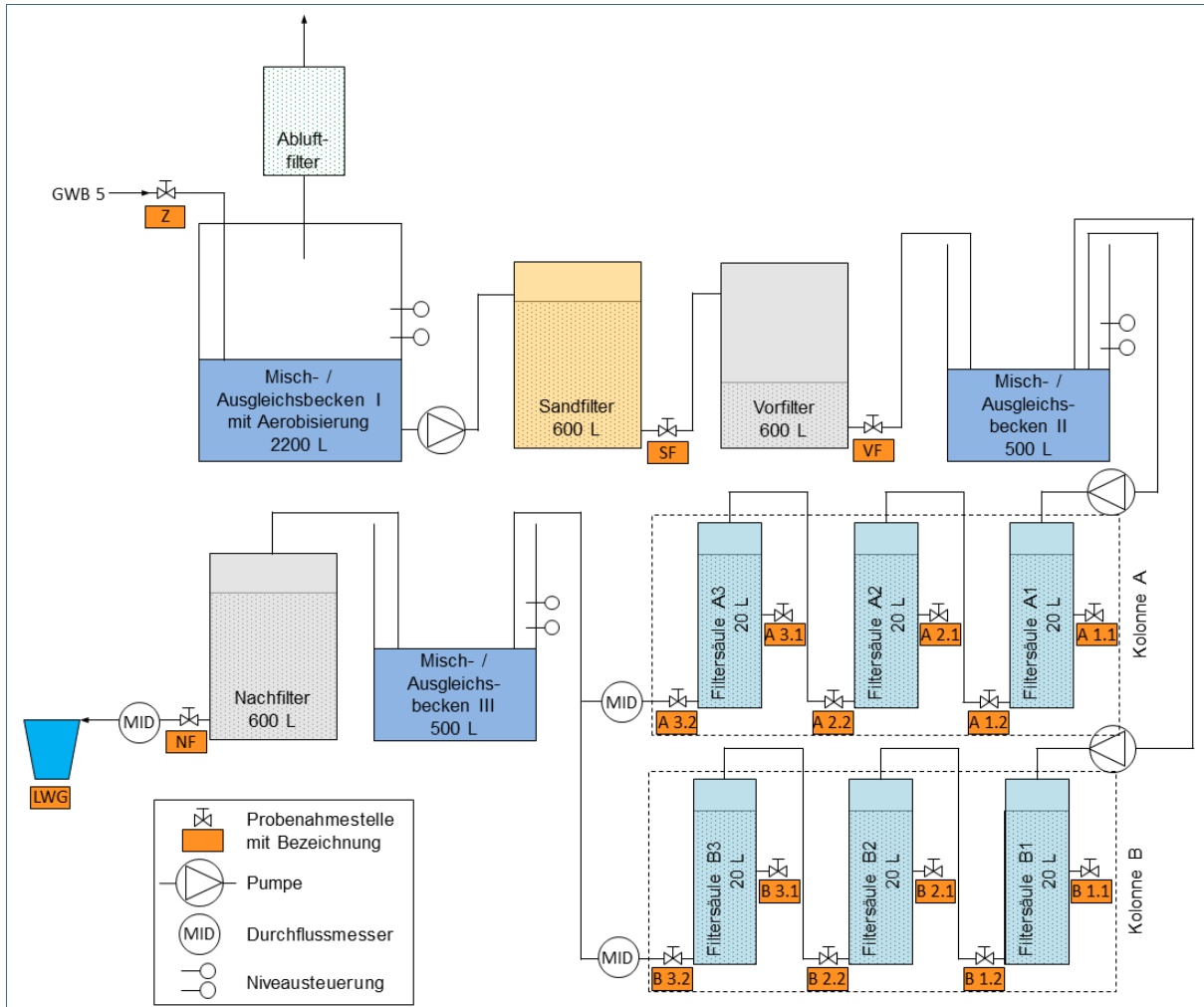


Abb. 13: Fließschema der Pilotanlage am Flughafen Nürnberg.

Das Grundwasser wird der am höchsten belasteten Grundwassermessstelle GWB 5 entnommen und in das Misch- und Ausgleichsbecken I geleitet. Dort wird Luft über einen perforierten Membranschlauch mit einem Volumenstrom von 55 L/min in das Wasser eingeblasen. Dadurch findet 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, -hydroxide und andere Feststoffe abfiltriert. Das Rückspülwasser wird in ein Absetzbecken geleitet. Dort setzt sich der Schlamm ab und der Überstand wird jeweils vor der nächsten Spülung in das

Misch- und Ausgleichsbecken I gepumpt. 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 (Löschweggraben, LWG) ausgetragen werden.

Bis zu dreimal wöchentlich wurden Wasserproben für die PFC- und TOC-Bestimmung an den Probenahmestellen der Pilotanlage entnommen und der aktuelle Durchfluss aufgezeichnet. In regelmäßigen Abständen wurden zusätzlich die VOC-, Eisen- und Mangan-Konzentrationen bestimmt.

Da nur zwei Materialien zeitgleich getestet werden können, wurden auf Basis der bisher erzielten Versuchsergebnisse im ersten Versuchslauf IA I und synth. AK I, im zweiten Lauf AK 1 und AK 4 untersucht. Im 3. Versuchslauf wurde der Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf den PFC-Rückhalt getestet. Bei den ersten drei Versuchsläufen wurde jeweils nur die erste Testsäule einer Kolonne mit Sorptionsmaterial befüllt, um möglichst kurze Versuchslaufzeiten zu erhalten. Im 4. Lauf wurde die Effizienz einer Materialkombination aus IA I und AK 1 gegenüber einer reinen AK 1-Füllung untersucht. Tabelle 7 fasst die Versuchsbedingungen der verschiedenen Testläufe zusammen.

Tab. 7: Versuchsbedingungen der verschiedenen Versuchsläufe an der Pilotanlage.

Versuchslauf	Kolonne	Sorptionsmaterial	Schütthöhe (m)	Einwaage (kg)	Filtergeschwindigkeit (m/h)
1.	Kolonne A	IA I	1	13,4	10
	Kolonne B	synth. AK I	1	7,0	10
2.	Kolonne A	AK 1	1	4,9	10
	Kolonne B	AK 4	1	9,8	10
3.	Kolonne A	AK 1	1	4,5	5
	Kolonne B	AK 1	1	4,5	15
4.	Kolonne A	AK 1 / AK 1 / AK 1	3	14,7	10
	Kolonne B	IA I / IA I / AK 1	3	31,7	10

4.2 Vergleich verschiedener Sorptionsmaterialien

Da für die Anwendung von Festbettfiltern Filtergeschwindigkeiten zwischen 5 und 20 m/h empfohlen werden (DVGW, 2011), wurde die Filtergeschwindigkeit für die ersten beiden Versuchsläufe auf 10 m/h festgelegt. Damit beträgt die theoretische Verweilzeit des Grundwassers in einer Testsäule 5,3 Minuten.

In Abbildung 14 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf der PFC an den verschiedenen Probenahmestellen der Pilotanlage dargestellt. 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. Bei beiden Versuchsläufen ist bereits nach dem Sandfilter eine deutliche Abnahme der PFC-Konzentration zu erkennen. Auch im Vorfilter werden PFC zurückgehalten. Im Ablauf der Testsäulen lässt sich erwartungsgemäß ein deutlicher Konzentrationsanstieg der PFC-Konzentration mit zunehmender 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 (LWG) beträgt die mittlere PFC-Konzentration 26 µg/L. Diese hohe

Konzentration kann damit erklärt werden, dass der Graben durch Grund- und Drainagewasser aus dem belasteten Schadensbereich gespeist wird.

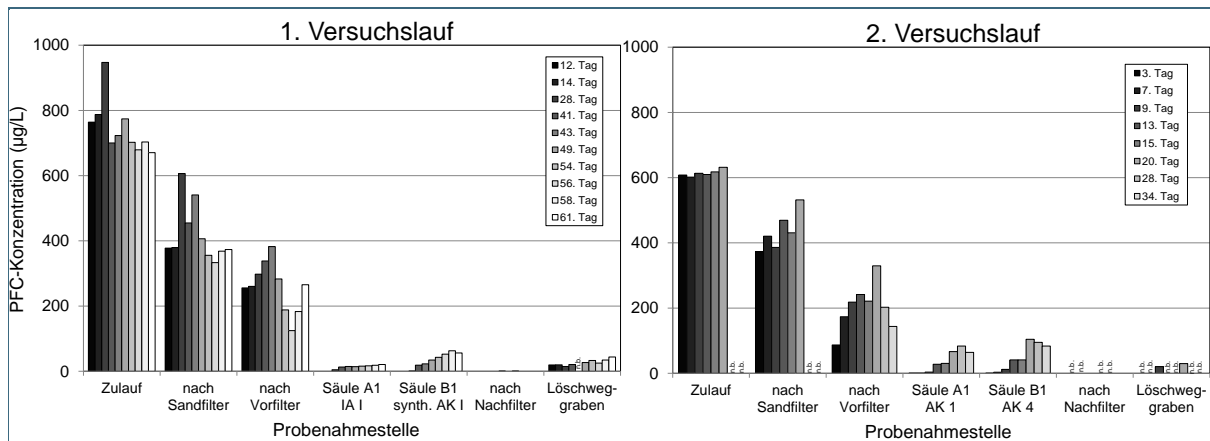


Abb. 14: Zeitlicher Verlauf der PFC-Summenkonzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs (n.b.= nicht bestimmt).

Betrachtet man die Schadstoffabnahme nach dem Sandfilter genauer, so zeigt sich ein deutlicher Rückgang der PFOS-Konzentration (siehe Abbildung 15). Für die anderen Verbindungen konnte keine oder nur eine geringe Abnahme festgestellt werden. Möglicherweise wird PFOS an die Eisenoxide und -hydroxide gebunden, die bei der Belüftung ausfallen und im Sandfilter zurückgehalten werden. Im Eisenoxid- bzw. -hydroxidschlamm wurden PFOS-Konzentrationen im mg/kg-Bereich nachgewiesen. Auch Johnson et al., 2007 konnten die Sorption von PFOS an Eisenoxidoberflächen nachweisen.

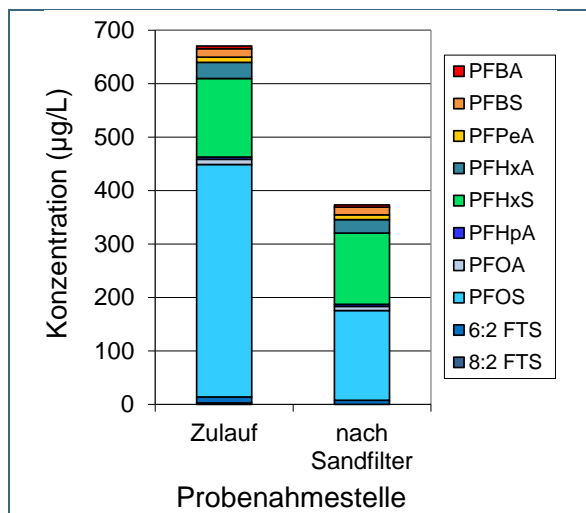


Abb. 15: Aus 16 Einzelmessungen der ersten beiden Versuchsläufe gemittelt PFC-Schadstoffspektrum im Zulauf der Pilotanlage und nach dem Sandfilter.

In Abbildung 16 sind die Durchbruchkurven der vier getesteten Sorptionsmaterialien dargestellt. Auf der x-Achse ist der spezifische Grundwasserdurchsatz pro kg Adsorber aufgetragen, auf der y-Achse die relative Konzentration, also das Verhältnis der PFC-Konzentration im Ablauf zur Konzentration im Zulauf der Testsäulen. Für AK 4 konnte der früheste Durchbruch der PFC-Konzentrationen beobachtet werden, gefolgt von IA I. Der längste Rückhalt der PFC wurde mit den Sorptionsmaterialien AK 1 und synth. AK I erreicht.

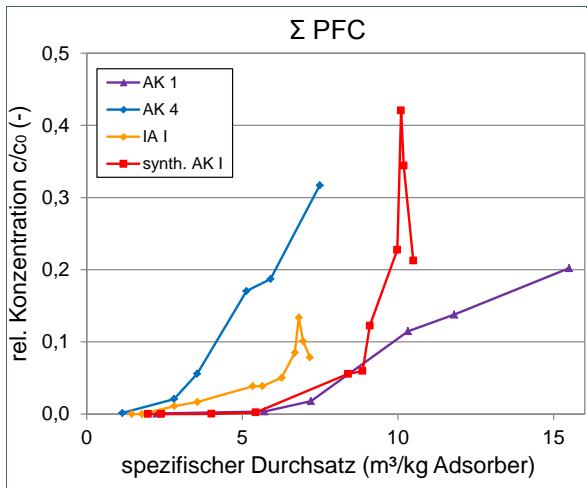


Abb. 16:
Durchbruchskurven der
verschiedenen Sorpti-
onsmaterialien für die
Summe der PFC-
Verbindungen

Da die verschiedenen PFC-Verbindungen je nach Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette eine unterschiedliche Sorptionsneigung zeigen (Ochoa-Herrera et al., 2008; Zhao et al., 2011; Xiao et al., 2012), werden die Gruppen der kurzkettigen und der langkettigen PFC-Verbindungen im Folgenden getrennt betrachtet.

Die kurzkettigen PFC-Verbindungen können am besten mit AK 1 zurückgehalten werden (siehe Abbildung 17). An der synth. AK I findet nach einem spezifischen Durchsatz von ca. 9 m³/kg Adsorber eine 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 Adsorberoberfläche verdrängt und wieder in das Wasser abgegeben. Dagegen werden die langkettigen PFC weiter zurückgehalten. Dieser Effekt trat bei den übrigen drei Materialien bis zum Versuchsende nicht ein. Für die langkettigen PFC-Verbindungen konnte der schnellste Durchbruch für AK 4 ermittelt werden. Innerhalb der Versuchslaufzeit wurde kein bzw. nur ein geringer Durchbruch der langkettigen PFC für IA I und synth. AK I verzeichnet.

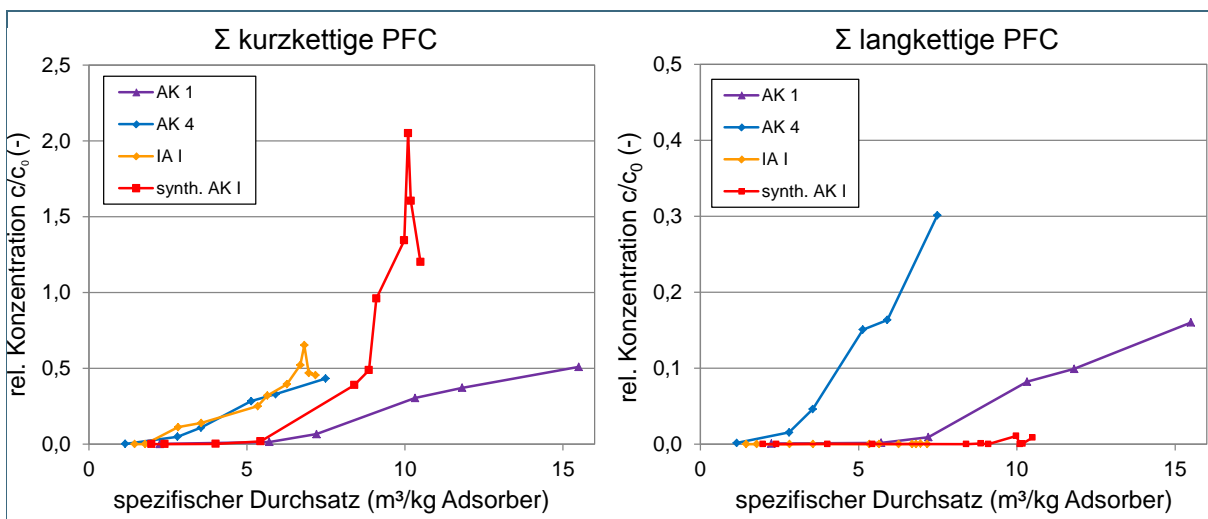


Abb. 17: Durchbruchskurven der verschiedenen Sorptionsmaterialien für die Summe der kurz- (links) und langkettigen (rechts) PFC-Verbindungen.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Schadstoffbelastung (in Gewichtsprozent) der untersuchten Sorptionsmaterialien für die kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen und für die Summe aller analysierter PFC-Verbindungen. Für die Berechnung der Belastung 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 kurzkettigen PFC überschritten wurde. Bei der Berechnung der Beladung für die Summe aller PFC gilt der Ablauf-Grenzwert, der zuerst überschritten wird.

Tab. 8: PFC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Adsorbiermaterialien berechnet für die 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 kurzkettige PFC Grenzwert 1,0 µg/L	Beladung (Gew.-%) Σ langkettige 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

Die höchste Beladung von 0,02 Gew.-% für die kurzkettigen 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 Konzentration 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 AK 1 konnte sowohl für die langkettigen als auch für die kurzkettigen PFC eine deutlich höhere Schadstoffbeladung erreicht werden als mit AK 4. Insgesamt sind die erzielten Beladungen sehr niedrig. Dies verdeutlicht auch der Vergleich mit den erzielten Beladungen des Säulenversuchs im Labormaßstab mit dotiertem Reinstwasser (vergleiche Kapitel 3.2/ Tabelle 5). Im Laborversuch mit dotiertem Reinstwasser konnte für AK 1, IA I und synth. AK I deutlich höhere Beladungen erzielt werden.

4.3 Bewertung und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Aus den in Kapitel 4.2 berechneten Beladungen und den Materialkosten ergeben sich die in Tabelle 9 angegebenen spezifischen Kosten (in € pro m³ aufbereiteten Grundwasser) bezogen auf den Sorptionsmittelverbrauch. 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. 9: Materialkosten (bei einer Abnahmemenge von 1 t) und kalkulierte spezifische Kosten für die an der Pilotanlage getesteten Sorptionsmaterialien.

Mit der synth. AK I konnten die höchsten Beladungen (sowohl für die kurzkettigen als auch für die langkettigen PFC) erreicht werden. Jedoch sind die Materialkosten für die synth. AK I sehr hoch, wodurch hohe spezifische Kosten entstehen. AK 1 scheint aufgrund der vergleichsweise niedrigen Materialkosten ein geeignetes Sorptionsmittel zur PFC-Entfernung für den untersuchten Standort darzustellen. Da innerhalb der Versuchslaufzeit noch kein Durchbruch der langkettigen PFC-Verbindungen an der Testsäule befüllt mit Ionenaustauscher erfolgte, konnte die Beladungskapazität des Ionenaustauschers IA I noch nicht abschließend festgestellt werden. Damit könnte auch eine Kombination aus IA I und AK 1 zielführend sein. Um dies zu überprüfen wurde im 4. Versuchslauf an der

Pilotanlage eine Materialkombination aus Ionenaustauscher und Aktivkohle gegenüber einer Filterfüllung aus reiner Aktivkohle getestet (siehe Kapitel 4.5).

4.4 Einfluss der Filtergeschwindigkeit auf den PFC-Rückhalt

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. Dies entspricht einer Filtergeschwindigkeit von 5 bzw. 15 m/h. Um kürzere Versuchslaufzeiten zu erhalten, wurde bei diesem Versuchslauf auf den Vorfilter verzichtet. Die Ergebnisse der dritten Versuchsreihe sind in Abbildung 18 und 19 abgebildet.

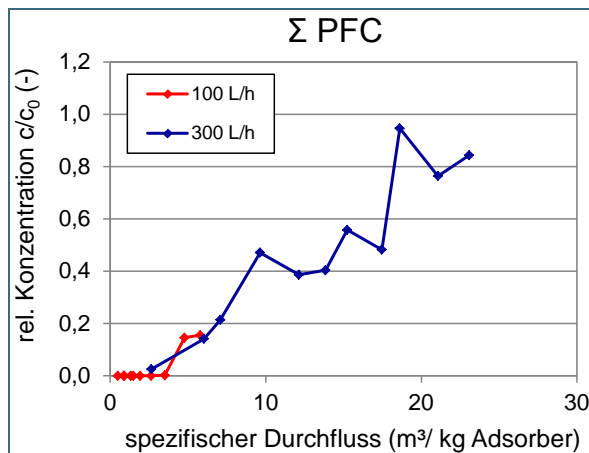


Abb. 18: Durchbruchkurven für die Summe aller PFC-Verbindungen für unterschiedliche Volumenströme.

Die Verdreifachung der Kontaktzeit zwischen Grundwasser und Sorptionsmaterial zeigte keinen deutlichen Effekt auf den Rückhalt der kurzkettigen PFC und nur einen geringen positiven Effekt auf den PFC-Rückhalt der langkettigen PFC-Verbindungen. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchsläufen der bisherige Volumenstrom von 200 L/h beibehalten.

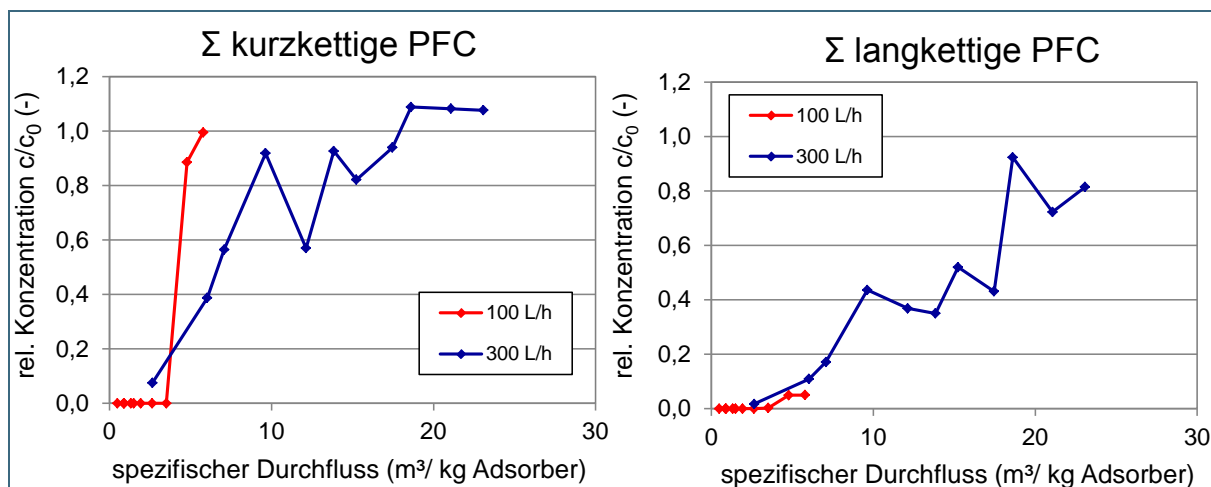


Abb. 19: Durchbruchkurven für die Summe der kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen für unterschiedliche Volumenströme.

4.5 Vergleich von Materialkombinationen

Im vierten Versuchslauf wurde eine Materialkombination aus IA I und AK 1 mit einer reinen AK 4-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 Ergebnisse der vierten Versuchsreihe zeigt Abbildung 20. Im Zulauf der Pilotanlage liegt im Vergleich zu den vorherigen Versuchsläufen eine niedrigere PFC-Konzentration vor. Nach dem Sandfilter findet keine Abnahme der PFC-Konzentration statt. Dies lässt sich möglicherweise damit erklären, dass der Rückspülintervall des Sandfilters im vierten Versuchslauf etwa verdoppelt wurde (Rückspülung im 10-Tage-Intervall). Da der Überstand des Rückspülwassers, der hohe PFC-Konzentrationen enthält, in das Misch- und Ausgleichsbecken I zurückgeleitet wird, kommt es dort zu einer Konzentrationszunahme und damit zu einer erhöhten Beaufschlagung des Sandfilters mit PFC. Im vierten Lauf an der Pilotanlage wurde AK 1 auch im Vorfilter eingesetzt (siehe Kapitel 4.6). Trotz der Verdoppelung des Volumenstroms am Vorfilter bewirkte der Aktivkohlewechsel eine deutliche Abnahme der PFC-Konzentration nach dem Vorfilter. Damit ist im vierten Versuchslauf die PFC-Konzentration vor den Testsäulen deutlich niedriger als in den vorangegangenen Versuchsreihen. Dies wirkt sich negativ auf die PFC-Beladung der Sorptionsmaterialien in den Testsäulen aus. Die Abhängigkeit der Beladung von der Anfangskonzentration c_0 zeigen auch die Adsorptionsisothermen für AK 1 im Anhang (siehe Abbildung 28).

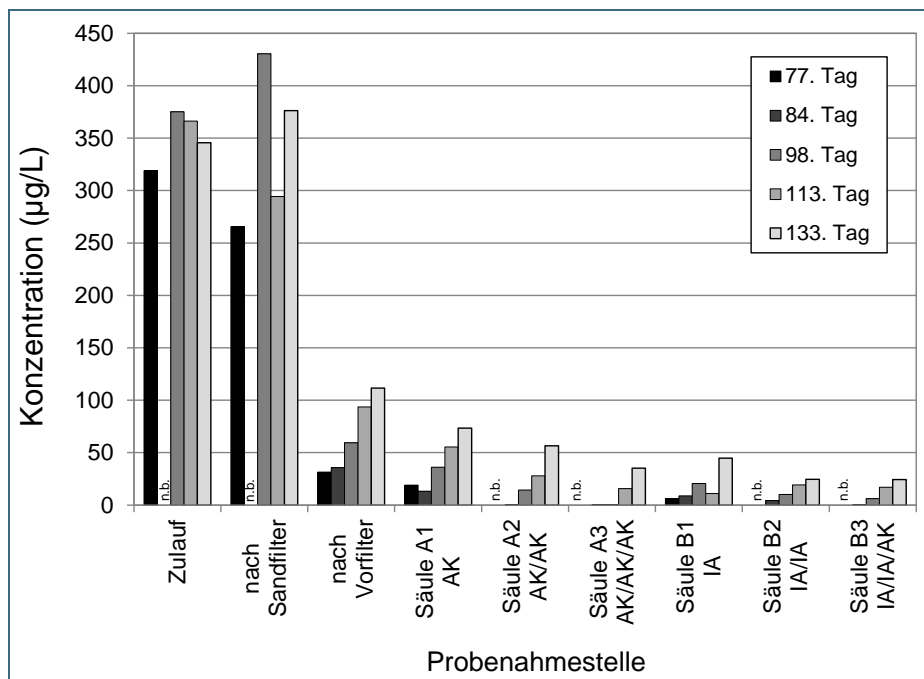


Abb. 20: Zeitlicher Verlauf der PFC-Summenkonzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs (n.b.= nicht bestimmt).

In Abbildung 21 sind die Durchbruchkurven des vierten Versuchslaufs dargestellt. Die kurzkettingen PFC werden durch die Kombination aus Ionenaustauscher und Aktivkohle 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 Ergebnisse zeigen, dass für den untersuchten Standort AK 1 das geeignete Sorptionsmaterial zur Entfernung der PFC aus dem belasteten Grundwasser darstellt.

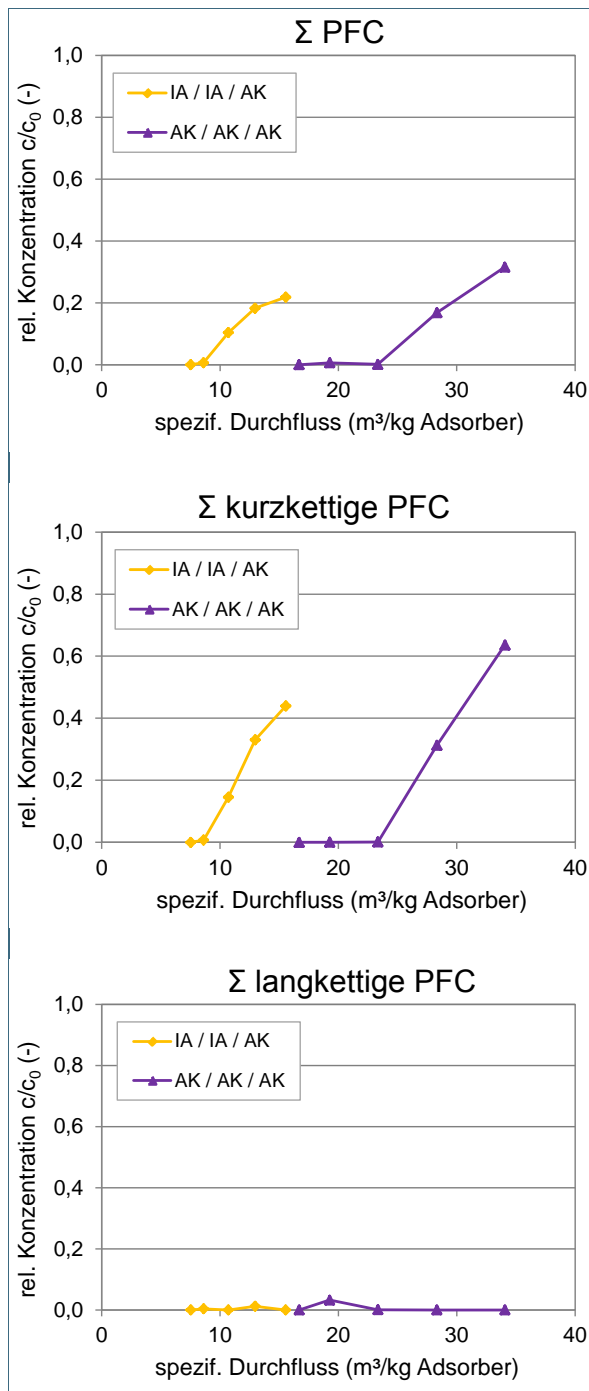


Abb. 21: Durchbruchskurven für die Summe aller PFC-Verbindungen und für die Summe der kurz- und langkettigen PFC-Verbindungen für unterschiedliche Materialkombinationen.

4.6 Einfluss anderer Wasserinhaltsstoffe auf den PFC-Rückhalt

Die niedrige PFC-Beladung der Adsorbentmaterialien deutet an, dass der TOC-Gehalt und anderen Wasserinhaltsstoffe aufgrund der Konkurrenz um Sorptionsplätze und/ oder der Verblockung der Adsorbentoberflächen möglicherweise zu einem stark verringerten PFC-Rückhalt führen (Hansen et al., 2010; Zhao et al., 2011; Yu et al., 2012; Deng et al., 2012; Zhou et al., 2010; Appleman et al., 2013). 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 Versuchslauf 1 und 2 schwankte 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 22).

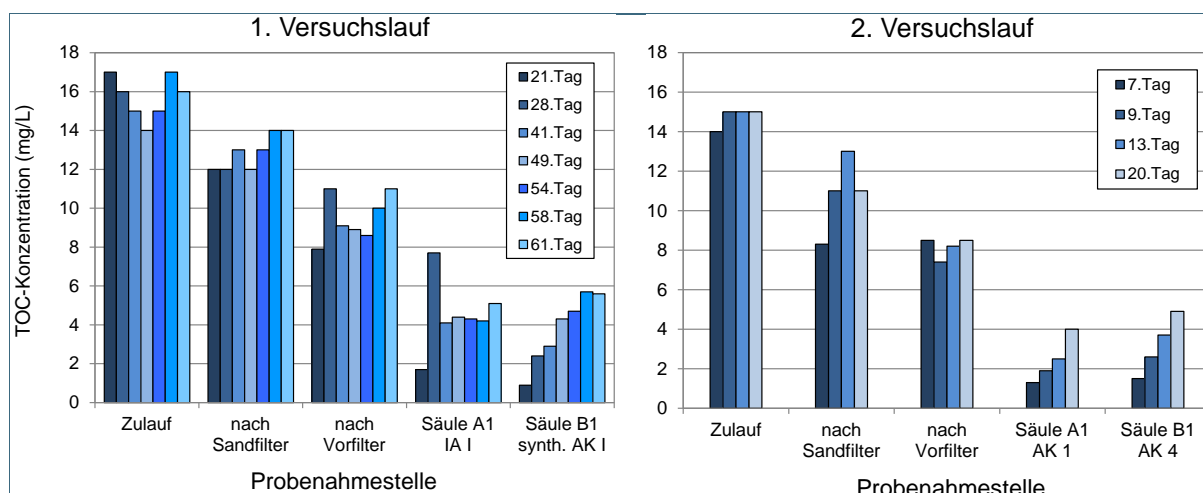


Abb. 22: Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten (links) und zweiten (rechts) Versuchslaufs.

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 (siehe Tabelle 10).

Tab. 10: TOC-Beladung (in Gew.-%) der verschiedenen Adsorbentmaterialien für Einleitgrenzwerte von 1,0 für die kurzkettigen PFC bzw. 0,3 µg/L für die langkettigen PFC.

Sorptionsmaterial	TOC-Beladung (Gew.-%) Σ kurzkettige PFC Grenzwert 1,0 µg/L	TOC-Beladung (Gew.-%) Σ langkettige PFC Grenzwert 0,3 µg/L
AK 1	5,6	5,2
AK 4	2,2	1,1
IA I	1,8	> 6,4
synth. AK I	5,0	8,0

Da für die ersten beiden Versuchsläufe die TOC-Reduktion mittels Vorfilter unzureichend war, wurden in Batch-Versuchen (Versuchsdurchführung siehe Kapitel 3.1) neun Aktivkohlen auf ihre Eignung zur TOC-Entfernung aus dem Grundwasser getestet. Die größte TOC-Abnahme erfolgte mit AK 1 (Ergebnis siehe Abbildung 29 im Anhang). Diese wurde im 4. Versuchslauf im Vorfilter der Pilotanlage eingesetzt. Um zu verhindern, dass bereits im Vorfilter ein Großteil der PFC zurückgehalten wird und unter der Annahme, dass zumindest ein Teil des TOC eine schnellere Adsorptionskinetik als die PFC aufweist, wurde der Volumenstrom am Vorfilter von 400 auf 800 L/h erhöht. Aus Abbildung 23 geht hervor, dass durch den Aktivkohlewechsel die TOC-Konzentration nach dem Vorfilter deutlich verringert werden konnte. Nach 51 Tage Versuchslaufzeit lag die TOC-Konzentration noch immer unter 1 mg/L.

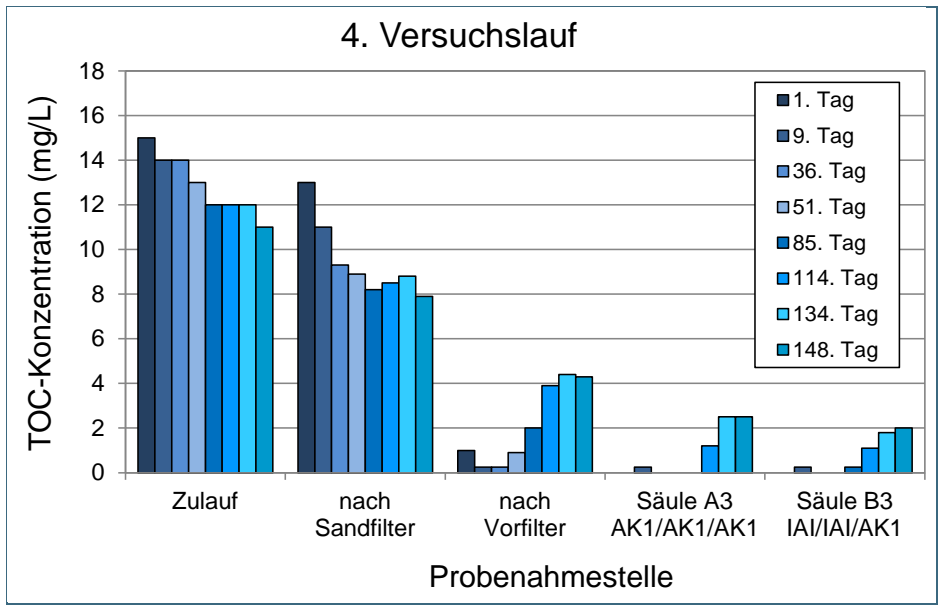


Abb. 23: Zeitlicher Verlauf der TOC-Konzentration an den einzelnen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs.

Die Ergebnisse der VOC-Bestimmung für alle vier Versuchsläufe an der Pilotanlage sind in Abbildung 24 zusammengefasst dargestellt. Für die leicht flüchtigen organischen Verbindungen lässt sich eine deutliche Konzentrationsabnahme bereits nach dem Sandfilter feststellen.

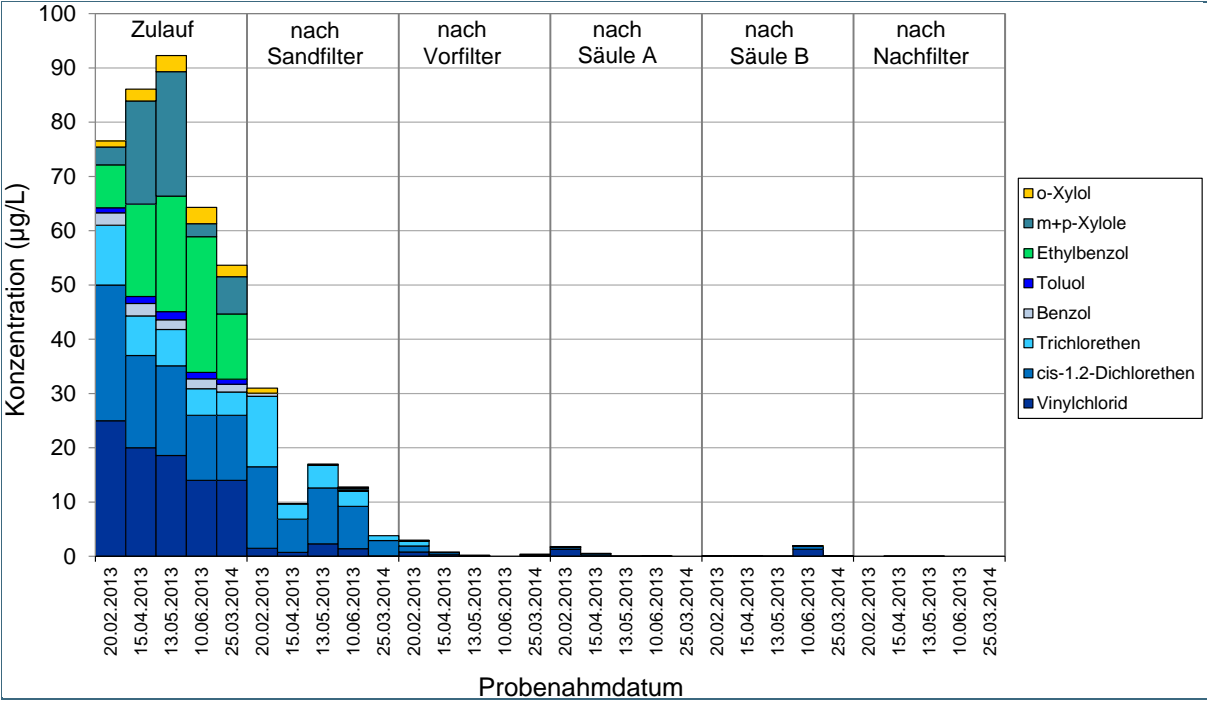


Abb. 24: Zeitlicher Verlauf der VOC-Konzentration an den jeweiligen Probenahmestellen der Pilotanlage über den gesamten Versuchszeitraum (n.b. = nicht bestimmt).

Dies lässt sich damit erklären, dass die VOC durch die Belüftung des Grundwassers im Misch- und Ausgleichsbecken I in die Gasphase übergehen bzw. an den Eisenoxid- und -hydroxidschlamm gebunden werden. 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 Sorp-

tionsplätze auf den Adsorberoberflächen 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.

Abbildung 25 zeigt die VOC-Konzentration in der ungefilterten und gefilterten Abluft der Pilotanlage. Das VOC-Schadstoffspektrum in der ungefilterten Luft entspricht dem des Wassers. Durch den Luftaktivkohlefilter werden die VOC aus der Abluft entfernt.

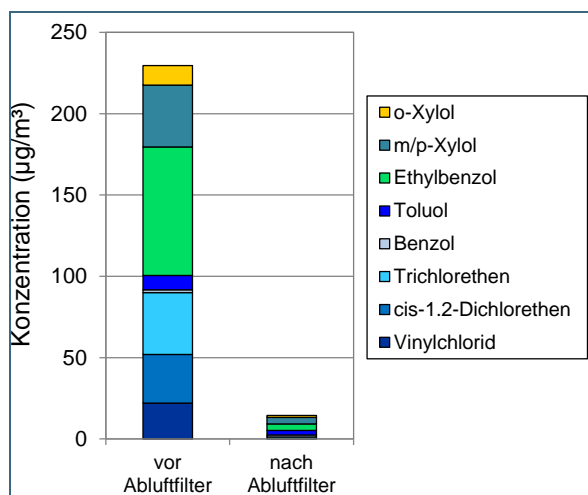


Abb. 25: VOC-Konzentration in der ungefilterten und gefilterten Abluft der Pilotanlage

Aus den VOC-Konzentrationen in Wasser bzw. Luft und den Wasser- bzw. Luft-Volumenströmen wurden die VOC-Frachten berechnet (siehe Tabelle 11). Die Differenz der VOC-Fracht zwischen Zulauf und Sandfilter liegt mit 20 mg/h deutlich über der VOC-Fracht in der ungereinigten Abluft. Dies deutet an, dass ein Großteil der VOC am Eisenoxid- und -hydroxidschlamm adsorbiert und im Sandfilter zurückgehalten wird.

	Wasser Zulauf	Wasser nach Sandfilter	ungereinigte Abluft
Fracht (mg/h)	21,5	1,5	0,8

Tab. 11: Berechnete VOC-Frachten im Wasser des Zulaufs, nach dem Sandfilter und in der ungereinigten Abluft der Pilotanlage.

In Abbildung 26 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 Grundwässer sehr hoch. Nach der Belüftungsstufe und dem Sandfilter nimmt die Eisenkonzentration deutlich auf im Mittel 0,4 mg/L ab. Auch nach dem Vorfilter und den Testsäulen sinkt die Eisenkonzentration im Wasser. Hier sind die Konzentrationsabnahmen sehr gering, trotzdem kann bei langen Filterstandzeiten eine Verblockung eintreten. 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 einer Verblockung durch Mangandioxid für den Standort als gering eingestuft.

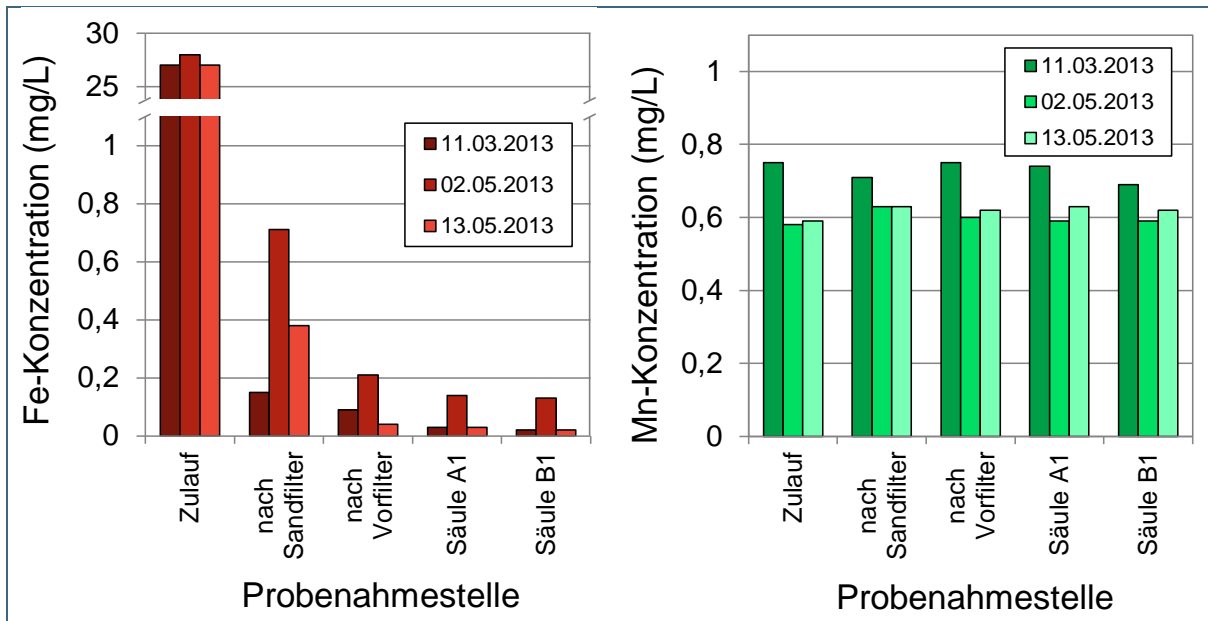


Abb. 26: Zeitlicher Verlauf der Eisen- (links) und Mangankonzentration (rechts) an den unterschiedlichen Probenahmestellen der Pilotanlage während des ersten und zweiten Versuchslaufs.

Zur Verbesserung der Enteisung wurden vor dem vierten Versuchslauf zwei zusätzliche perforierte Membranschläuche in das Misch- und Ausgleichsbecken I eingebaut. Der Volumenstrom der Luft betrug weiterhin 55 L/min. Abbildung 27 zeigt, dass durch die Optimierung der Belüftung die Eisenkonzentration nach dem Sandfilter auf im Mittel 0,1 mg/L verringert werden konnte.

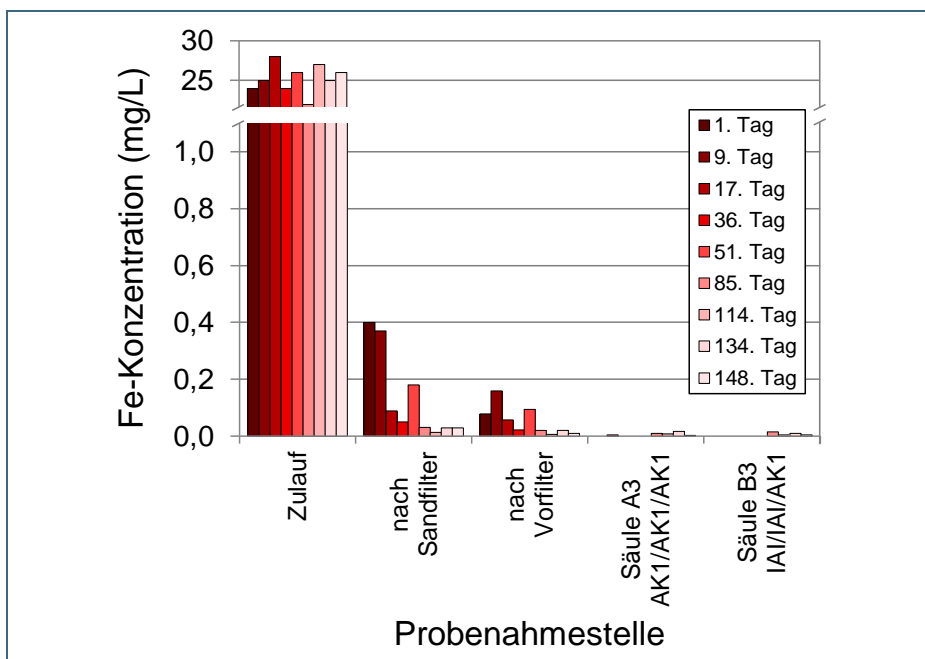


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Eisenkonzentration an den unterschiedlichen Probenahmestellen der Pilotanlage während des vierten Versuchslaufs.

5 Fazit

Die Reinigung PFC-belasteter Wässer ist aufgrund der speziellen Stoffeigenschaften äußerst schwierig. Die vorangegangenen Ergebnisse zeigen, dass sich die Adsorptionsleistung der untersuchten Materialien deutlich voneinander unterscheidet. Mit den drei Sorptionsmaterialien AK 1, IA I und synth. AK I konnten die höchsten PFC-Beladungen erreicht werden. Die langkettigen PFC-Verbindungen wurden erwartungsgemäß besser zurückgehalten als die kurzkettigen. Die höchsten Beladungen für die langkettigen PFC-Verbindungen wurden für IA I und synth. AK I nachgewiesen. Die kurzkettigen PFC wurden am besten mit AK 1 und synth. AK I aus dem Wasser entfernt. Obwohl mit der synth. AK I die höchsten Beladungen erreicht werden konnten, sind die spezifischen Kosten für dieses Sorptionsmaterial sehr hoch. Damit wäre ein Einsatz der synth. AK I bei einer Grundwassersanierung zum jetzigen Zeitpunkt unwirtschaftlich. Die niedrigsten spezifischen Kosten pro m³ aufbereitetem Grundwassers wurden für AK 1 errechnet. Damit stellt AK 1 das geeignete Adsorptionsmaterial für die Grundwassersanierung des untersuchten Standorts dar.

Aufgrund der hohen TOC-Konzentrationen im Grundwasser treten Konkurrenzeffekte um Adsorptionsplätze an den Adsorptionsoberflächen ein. Dies führte bei allen vier untersuchten Materialien zu einem deutlich verringerten PFC-Rückhalt. Durch den Einsatz eines Vorfilters kann die TOC-Konzentration verringert werden. Da sich AK 1 sowohl für die TOC- als auch für die PFC-Entfernung am besten eignet, kann jedoch auf einen Vorfilter verzichtet werden. Die Anlage sollte mehrstufig aufgebaut werden, um eine ausreichende Aufenthaltszeit im Filterbett zu gewährleisten. Durch eine Reihenschaltung der Filter kann zudem der erste Filter bis zum vollständigen PFC-Durchbruch beladen werden, da die nachgeschalteten Filter zur Feinreinigung dienen (Bathen et al., 2001). Wenn die Füllung des ersten Filters ausgetauscht wird, dient dieser zur Feinreinigung und die Nachfolgenden können bis zur vollständigen Beladung eingesetzt werden.

Wegen der im Vergleich zu anderen Schadstoffklassen niedrigen Beladungskapazitäten für PFC sollte der Anlagenablauf regelmäßig überwacht werden und ein regelmäßiger Wechsel der Aktivkohle zur Erhaltung eines stabilen Ablaufergebnisses durchgeführt werden.

Die VOC, die am Untersuchungsstandort als Begleitkontamination vorliegen, können durch das gegebene Anlagenkonzept der Pilotanlage erfolgreich aus dem Wasser und der Abluft mitentfernt werden.

Am Standort muss wegen der hohen Fe(II)-Konzentrationen im Grundwasser eine Enteisung durchgeführt werden, um eine Verblockung der Aktivkohlefilter zu verhindern. Durch eine Belüftung des Grundwassers konnte die Eisenkonzentrationen von 27 mg/L im Zulauf auf 0,1 mg/L nach dem Sandfilter verringert werden. Durch die Enteisung fällt PFC- und VOC-belasteter Schlamm an. Bei der Kostenkalkulation muss die Entsorgung des belasteten Schlammes berücksichtigt werden.

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.

6 Anhang

Tab. 12: Brunnenparameter zu den Messstellen am Löschbecken Ost (GOK = Geländeoberkante)

Grundwassermessstelle	Ausbau-durchmesser (Zoll)	Ausbautiefe (m ab GOK)	Filterstrecke von - bis (m ab GOK)	Verfilterung im	Schacht-oberkante (m NN)	Pegel-oberkante (m NN)
GWB5	5	11,2	1,2 - 11,2	Quartär + Keuper	319,57	
GWB8	5	17,3	12,3 - 17,3	Keuper	319,25	
GWB9	5	9,7	0,7 - 9,7	Quartär + Keuper		320,18
GWB10	5	9,7	0,7 - 9,7	Quartär + Keuper	318,84	
GWB13	5	7,7	0,7 - 7,7	Quartär + Keuper	319,86	
GWB14	5	9,7	0,7 - 9,7	Quartär + Keuper	319,64	
GWB16	2	10	2,0 - 10,0	Keuper		319,52
GWB18	2	10	2,0 - 10,0	Keuper		320,74

Tab. 13: Ergebnisse der Vor-Ort-Parameter der beprobten Grundwassermessstellen im Mai 2012 am Löschbecken Ost.

Parameter	GWB 5	GWB 8	GWB 9	GWB 10	GWB 13	GWB 14	GWB 16	GWB 18
Färbung (-)	schwach gelb, schwach gräulich	gräulich, mit schwarzen Partikeln	rötlich, trüb	rötlich	bräunlich	gräulich, mit schwarzen Partikeln	gelblich, schwach trüb, leicht milchig	ocker, leicht rötlich, milchig trüb
Geruch (-)	nach Treibstoff	nach Treibstoff	leicht nach Treibstoff	nach Treibstoff	muffig	nach Treibstoff	stark nach Schwefelwasserstoff	leicht nach Treibstoff
Temperatur (°C)	10,6	11,8	10,1	10	10,7	10,6	10,3	9,9
pH-Wert (-)	6,52	6	5,98	6,15	6,21	6,09	6,26	6,38
elektr. Leitfähigkeit (µS/cm)	695-677	340-270	316	519	533	737	457	559
Sauerstoff (mg/L)	0,38-0,22	0,15	0,25	0,3	0,12	0,4	0,09	1,06
Redoxpotential (V)	-78	-18	109	-49	26	47	-60	22
Trübung (FNU)	280	13,62	364	738	126,9	78	55,2	301

Tab. 14: Ergebnisse der anorganischen Parameter der beprobten Grundwassermessstellen im Mai 2012 am Löschbecken Ost (A = ohne Vorbehandlung, I = Filtration über 0,45 µm Membranfilter).

Parameter	Vorbehandlung	GWB 5	GWB 8	GWB 9	GWB 10	GWB 13	GWB 14	GWB 16	GWB 18
Chlor (mg/L)	A	13	27		19	21	24	7,4	2,4
Natrium (mg/L)	A	49	25	4,3	22	17	25	9,5	3,1
Kalium (mg/L)	A	35	6,1	5,1	7,1	10	10	3,9	7,2
Magnesium (mg/L)	A	14	4,3	11	12	14	25	8,1	20
Calcium (mg/L)	A	48	21	50	43	60	80	68	93
Aluminium (mg/L)	A	<0,001	<0,001		6,4	0,3	0,001	1,3	12
Blei (mg/L)	A	<0,001	<0,001	0,008	0,005	<0,001	<0,001	0,001	0,008
Arsen (mg/L)	A	0,036	0,017	0,22	0,051	0,022	0,025	0,014	0,013
Chrom (mg/L)	A	0,001	<0,001	0,011	0,012	0,003	0,001	0,003	0,035
Kupfer (mg/L)	A	<0,001	<0,001	0,017	0,006	0,003	<0,001	0,002	0,013
Zink (mg/L)	A	0,03	0,02	0,02	0,05	0,07	0,02	0,04	0,04
Cadmium (µg/L)	A	<0,05	<0,05	0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,1
Mangan (mg/L)	A	1,1	0,37	0,34	0,43	1,1	2,1	0,34	0,39
Eisen (mg/L)	A	22	18		64	28	29	13	13
Nickel (mg/L)	A	0,001	<0,001	0,002	0,006	0,004	0,002	<0,001	0,038
Bor (mg/L)	A	0,013	<0,001	0,002	0,008	<0,001	0,005	0,014	0,004
Natrium (mg/L)	I	49	27	4,6	24	17	26	10	3,5
Kalium (mg/L)	I	34	6,1	5,1	5	11	10	3,8	3,3
Magnesium (mg/L)	I	14	4,7	12	13	15	26	8,9	21
Calcium (mg/L)	I	49	22	48	40	61	81	73	100
Aluminium (mg/L)	I	< 0,001	< 0,001	0,057	0,042	0,008	< 0,001	0,069	0,007
Blei (mg/L)	I	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Arsen (mg/L)	I	0,022	0,019	0,002	0,014	0,011	0,017	0,012	0,004
Chrom (mg/L)	I	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	< 0,001
Kupfer (mg/L)	I	< 0,001	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001
Zink (mg/L)	I	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01
Cadmium (µg/L)	I	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Mangan (mg/L)	I	1,1	0,38	0,29	0,5	1,1	2	0,34	0,37
Eisen (mg/L)	I	15	19	1,8	45	21	24	11	3,3
Nickel (mg/L)	I	0,003	< 0,001	< 0,001	0,004	0,005	0,007	0,002	0,003
Bor (mg/L)	I	0,034	0,005	0,019	0,03	0,014	0,027	0,034	0,009
SAK 254 nm (1/m)	A	32	8,8	23,7	32,4	26,3	46,9	24,5	38,9
Kieselsäure (mg/L)	A	7,02	10,35	1,75	9,94	9,57	10,07	14,8	1,62
Stickstoff gesamt (mg/L)	A	6,3	0,8	2,2	1,6	1,1	3,1	0,7	0,7
Nitrat (mg/L)	A	< 0,5	1,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Nitrit (mg/L)	A	0,005	0,004	< 0,001	0,003	0,003	0,003	0,01	0,001
Ammonium (mg/L)	A	5,15	0,21	0,11	0,92	0,66	2,58	0,25	0,21
ortho-Phosphat (mg/L)	A	0,19	0,17	< 0,005	0,008	0,012	0,016	0,47	0,008
gelöster Sauerstoff (mg/L)	A	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	1
Sulfat (mg/L)	A	16	12	22	37	31	36	47	16
KS 4,3 (mmol/L)	A	6,85	2,42	3,5	4,36	4,77	6,85	3,92	6,34
TOC (mg/L)	A	21	10	43	27	18	28	13	19
DOC (mg/L)	A	20	8,1	20	25	17	24	12	16

Tab. 15: Überblick über alle Sorptionsmaterialien, die in unterschiedlichen Versuchen eingesetzt wurden.

Nr.	Abkürzung	Bezeichnung	Hersteller	Material
1	AK 1	AquaSorb 5000	Jacobi	Braunkohle
2	AK 2	AquaSorb 6300	Jacobi	Steinkohle
3	AK 3	k.A.	k.A.	Steinkohle
4	AK 4	k.A.	k.A.	Steinkohle
5	AK 5	k.A.	k.A.	Steinkohle
6	AK 6	k.A.	k.A.	nicht bekannt
7	AK 7	k.A.	k.A.	Steinkohle
8	AK 8	k.A.	k.A.	Kokosnuss
9	AK 9	AquaSorb 1000	Jacobi	Steinkohle
10	AK 10	k.A.	k.A.	Steinkohle
11	AK 11	k.A.	k.A.	Steinkohle
12	AK 12	k.A.	k.A.	Kokosnuss
13	AK 13	k.A.	k.A.	Kokosnuss
14	AK 14	k.A.	k.A.	Hochleistungsreaktivat
15	AK 15	k.A.	k.A.	agglomerierte Kornaktivkohle auf Steinkohlebasis
16	AK 16	k.A.	k.A.	reaktivierte, agglomerierte Aktivkohle auf Steinkohlebasis
17	AK 17	ReSorb SC	Jacobi	Aktivkohlereaktivat, Steinkohle
18	IA I	Lewatit K 6362	Lanxess	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis
19	IA II	Lewatit DW 630	Lanxess	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis
20	IA III	k.A.	k.A.	schwach basischer Ionenaustauscher
21	IA IV	Lewatit MP 62	Lanxess	schwach basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis
22	PA	PerfluorAd	Cornelsen	oberflächenbehandelte nachwachsende Rohstoffe
23	synth. AK I	synth. AK I	Blücher	synthetische Aktivkohle
24	synth. AK II	synth. AK II	Blücher	synthetische Aktivkohle

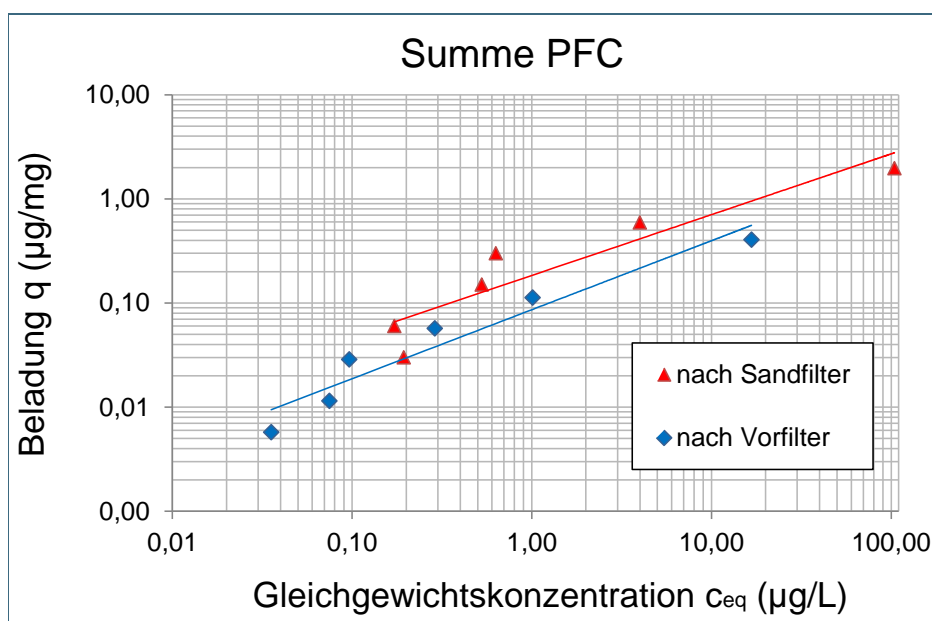


Abb. 28: Adsorptionsisothermen für die Summe der PFC-Verbindungen an AK 1. Die Batch-Versuche wurden mit Wasser aus der Pilotanlage durchgeführt. Die PFC-Konzentrationen bei Versuchsbeginn betragen $c_0 = 300 \mu\text{g/L}$ (nach Sandfilter) bzw. $c_0 = 57 \mu\text{g/L}$ (nach Vorfilter).

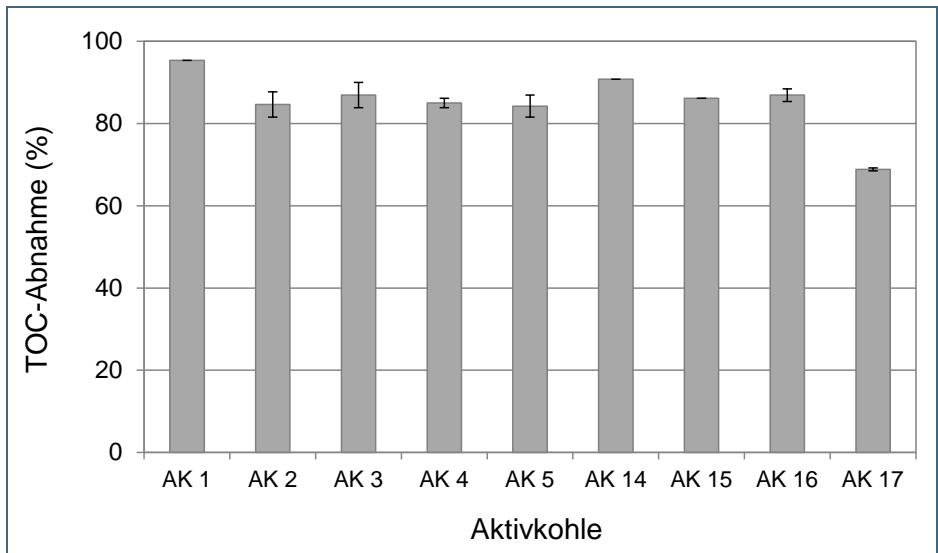


Abb. 29:
Abnahme der TOC-
Konzentration nach
100 Stunden Ver-
suchszeit für verschie-
dene Aktivkohlen (be-
stimmt im Batch-
Versuch).

7 Literatur

APPLEMAN, T. D., E. R. V. DICKENSON, C. BELLONA AND C. P. HIGGINS (2013). Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *Journal of Hazardous Materials* 260: 740-746.

BATHEN, D. AND M. BREITBACH (2001). *Adsorptionstechnik*, Springer.

BUCK, R. C., J. FRANKLIN, U. BERGER, J. M. CONDER, I. T. COUSINS, et al. (2011). Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (4): 513-541.

DENG, S., Q. ZHANG, Y. NIE, H. WEI, B. WANG, et al. (2012). Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental Pollution* 168: 138-144.

DU, Z., S. DENG, Y. BEI, Q. HUANG, B. WANG, et al. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents - A review. *Journal of Hazardous Materials* 274: 443-454.

DVGW (2011). Technische Regel DVGW W 239 (A) - Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle. Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.

HANSEN, M., M. BØRRESEN, M. SCHLABACH AND G. CORNELISSEN (2010). Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of Soils and Sediments* 10 (2): 179-185.

HOUDE, M., A. O. DE SILVA, D. C. G. MUIR AND R. J. LETCHER (2011). Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environmental Science & Technology* 45 (19): 7962-7973.

HOUDE, M., J. W. MARTIN, R. J. LETCHER, K. R. SOLOMON AND D. C. G. MUIR (2006). Biological Monitoring of Polyfluoroalkyl Substances: A Review. *Environmental Science & Technology* 40 (11): 3463-3473.

JOHNSON, R., A. J. ANSCHUTZ, J. M. SMOLEN, M. F. SIMCIK AND P. R. LEE (2007). The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay and iron oxide surfaces. *Journal of chemical and engineering data* 52 (4): 1165-1170.

LAU, C., K. ANITOLE, C. HODES, D. LAI, A. PFAHLES-HUTCHENS, et al. (2007). Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicological Sciences* 99 (2): 366-394.

LUTZE, H., S. PANGLISCH, A. BERGMANN AND T. C. SCHMIDT (2012). *Treatment options for the removal and degradation of polyfluorinated chemicals*, Springer.

OCHOA-HERRERA, V. AND R. SIERRA-ALVAREZ (2008). Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72 (10): 1588-1593.

OECD (2013), OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.

SENEVIRATHNA, S. T. M. L. D., S. TANAKA, S. FUJII, C. KUNACHEVA, H. HARADA, et al. (2010a). Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination* 260 (1-3): 29-33.

SENEVIRATHNA, S. T. M. L. D., S. TANAKA, S. FUJII, C. KUNACHEVA, H. HARADA, et al. (2010b). A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere* 80 (6): 647-651.

WASHINGTON, J. W., J. J. ELLINGTON, T. M. JENKINS, J. J. EVANS, H. YOO, et al. (2009). Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil. *Environmental Science & Technology* 43 (17): 6617-6623.

XIAO, F., K. J. DAVIDSAVOR, S. PARK, M. NAKAYAMA AND B. R. PHILLIPS (2012). Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amberlite XAD resins. *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (1): 505-511.

YU, J., L. LV, P. LAN, S. ZHANG, B. PAN, et al. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 225–226: 99-106.

YU, Q., R. ZHANG, S. DENG, J. HUANG AND G. YU (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research* 43 (4): 1150-1158.

ZHAO, D., J. CHENG, C. D. VECITIS AND M. R. HOFFMANN (2011). Sorption of Perfluorochemicals to Granular Activated Carbon in the Presence of Ultrasound. *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (11): 2250-2257.

ZHOU, Q., S. DENG, Q. ZHANG, Q. FAN, J. HUANG, et al. (2010). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere* 81 (4): 453-458.

