

# Modellvorhaben

Eignungsprüfung von Sanierungsverfahren  
mit PFC-verunreinigtem Grundwasser

Projektphase 2: Feldversuche, Modellstandort Herbertingen

Erweiterung Projektansatz

Projektphase 1: Laborversuche Baden-Baden/ Rastatt

Diplom Biologe

Christian Eichelmann

Berghof Analytik + Umweltengineering GmbH

Ravensburg / Tübingen

17. Karlsruher Altlastenseminar 2017

Karlsruhe, 21. Juni 2017



Regierungspräsidium Tübingen



Landkreis Sigmaringen



Technologiezentrum  
Wasser



## Gliederung

### I. Ausgangssituation / Zielsetzungen

### II. Ergebnisse der Projektphase 2: Feldversuche - Fa. Cornelsen, TZW Karlsruhe

#### Ermittlung

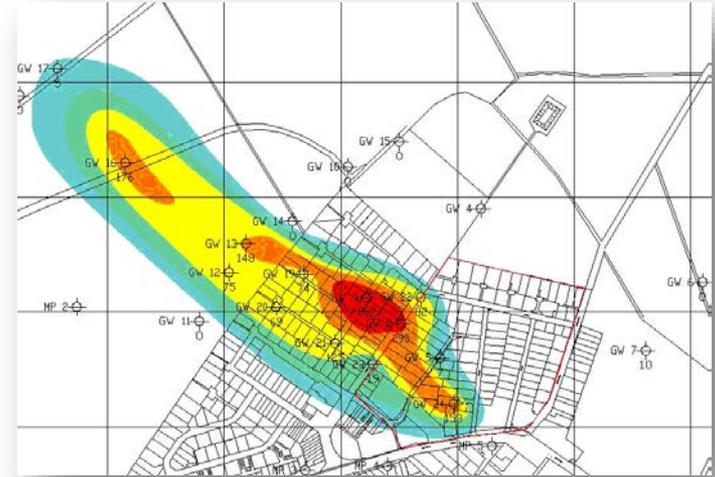
**der maximalen Filterlaufzeit  
sowie der spezifischen Kosten**

### III. Ergebnisse der Laborversuche Wässer Baden-Baden/ Rastatt

# I. Ausgangssituation / Zielsetzung

## Zielsetzungen

- ➔ Zielsetzungen des Modellvorhabens:  
Erarbeitung und Bündelung von Wissen zur **Optimierung** von PFC-Sanierungsverfahren
- ➔ Abreinigung des PFC-belasteten Grundwassers mit konventionellen pump-and-treat-Systemen zeigen in der Regel mangelnde Effizienz bei überdurchschnittlichen Sanierungskosten
  - Möglichkeiten zur **Steigerung der Reinigungseffizienz**
  - **Reduzierung** der **Sanierungskosten**
  - **Zusammenfassung** der **Erkenntnisse** für zukünftige Planungs- und Verfahrensvorgaben
- ➔ Ableitung praxisnaher **Entscheidungshilfen**



## Phase 1: Auswertung vorhandener Sanierungserfahrungen, Verfahrensüberprüfung und Verfahrensoptimierung im Labormaßstab



- **Pump-and-treat** erscheint aktuell methodisch am besten geeignet für einen Einsatz im großtechnischen Maßstab (Vorselektion des Verfahrens).
- zur Vorbereitung der Feldversuche wurden in **Projektphase 1** von **drei Projektteams** Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt
  - **Ziel: Identifikation der geeignetsten Adsorber aus diversen A-Kohlen und Ionenaustauschern**
- Belastete Grundwässer von weiteren PFC-Schadensfällen wurden im Projekt berücksichtigt → Wässer aus **Baden-Baden/ Rastatt**.
- Neben den PFC-Belastungen, ist die Berücksichtigung der hydrochemischen **Randbedingungen** wesentlich (u.a. DOC, abfiltrierbare Stoffe, Eisen-, Mangan-Gehalte)
  - Einflussfaktoren auf die Reinigungsleistung/ Kostenaufwand

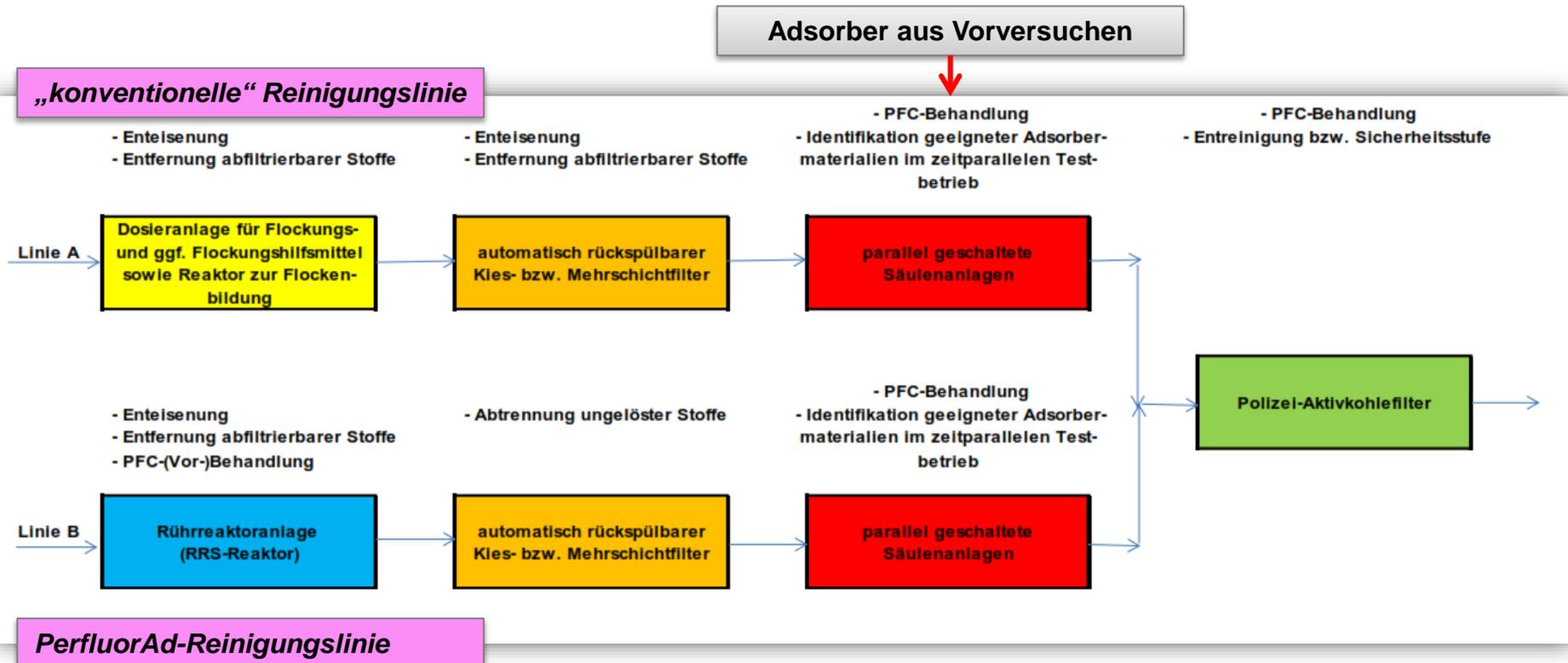
## **II. Ergebnisse der Projektphase 2 Feldversuche Herbertingen**

**Fa. Cornelsen / TZW Karlsruhe**

**Ermittlung der maximalen Filterlaufzeiten  
sowie der spezifischen Kosten**

## Projektphase 2: Cornelsen/ TZW - Konzeption der Feldversuche

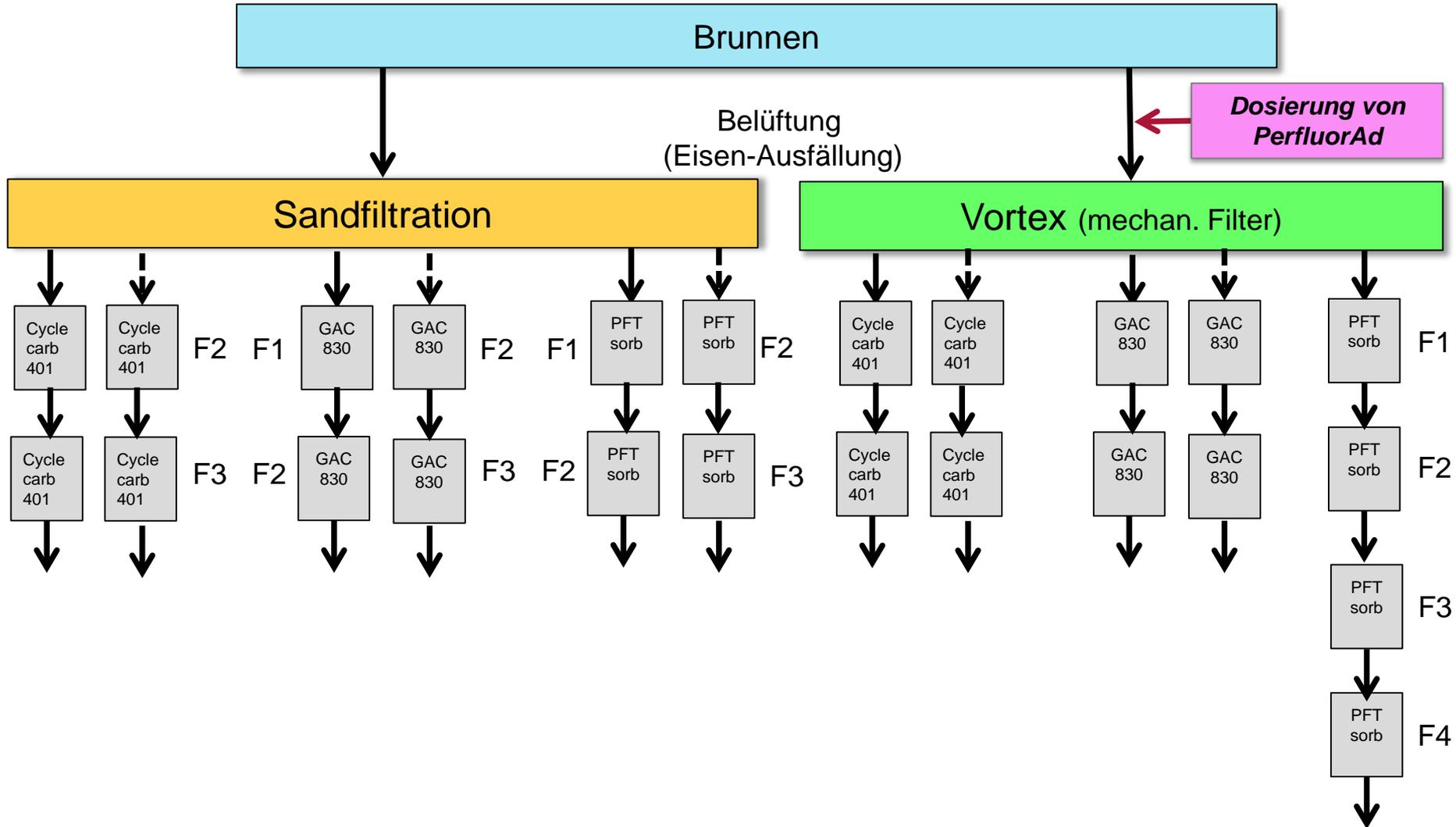
- Avisierte Dauer der Feldversuche: ca. 6 Monate – Juni – Dezember 2016



## Geeignetste Adsorber aus Projektphase 1: Laborversuche

<b>Kornaktivkohlen</b>	<b>Rohstoffbasis Herstellung....</b>
Cyclecarb 401	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ „Poolkohle“</li><li>▪ Reaktivat</li><li>▪ Steinkohle Agglomerat</li><li>▪ Höchster Aktivierungsgrad</li><li>▪ Körnung: 8x40 mesh</li><li>▪ Einsatzbereiche: Abwasserbehandlung, Altlastsanierung</li></ul>
GAC 830	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Steinkohle Agglomerat</li><li>▪ Herkunft USA</li><li>▪ Körnung 8x30: mesh</li><li>▪ Einsatzbereich: z.B. Trinkwasseraufbereitung</li></ul>
PFTsorb	

# Übersicht Versuchsreihen



## Shredderwerk – Blick auf Brandbereich



## Gesamtansicht Pilotanlage



## Rohwasservorlage und -belüftung sowie Beschickungspumpen für die beiden Behandlungslinien



## Vollautomatisch rückspülbarer Kiesfilter



## PerfluorAd-Stufe einschl. Dosierstationen



## Vortex-Filter (vollautomatisch rückspülbarer Feinfilter) hinter der PerfluorAd-Stufe



## Beschickungspumpen für die 6 Säulenanlagen



## Parallel geschaltete Säulenanlagen - 3 verschiedene Aktivkohlen



## Chronologie der Pilotversuche (1)

13.05.2016

Erhalt der Baugenehmigung und des Baufreigabebescheins

31.05. - 01.06.2016

Anlieferung und Aufstellung der Anlagenkomponenten in Herbertingen

02.06. - 14.06.2016

Testbetrieb der Anlage mit Frischwasser

15.06. - 22.06.2016

Vorlaufende Optimierung der PerfluorAd-Dosierung

## Chronologie der Pilotversuche (2)

- 12.07.2016  
Beginn des Pilotbetriebs unter Hinzuschaltung der Aktivkohle-Säulenanlagen
- **22.12.2016**  
**Letzte Anlagenbeprobung und Außerbetriebnahme der Pilotanlage**
- 30.01.2017  
Freigabe für Rückbau der Pilotanlage
- 07.03.2017  
Vorstellung der Ergebnisse aus Pilotphase

## Entwicklung der Grundwasserbelastung im Verlauf des Feldversuches

- PFC-Belastung des Grundwassers entwickelte sich über die Betriebszeit der Pilotierung stark abnehmend.

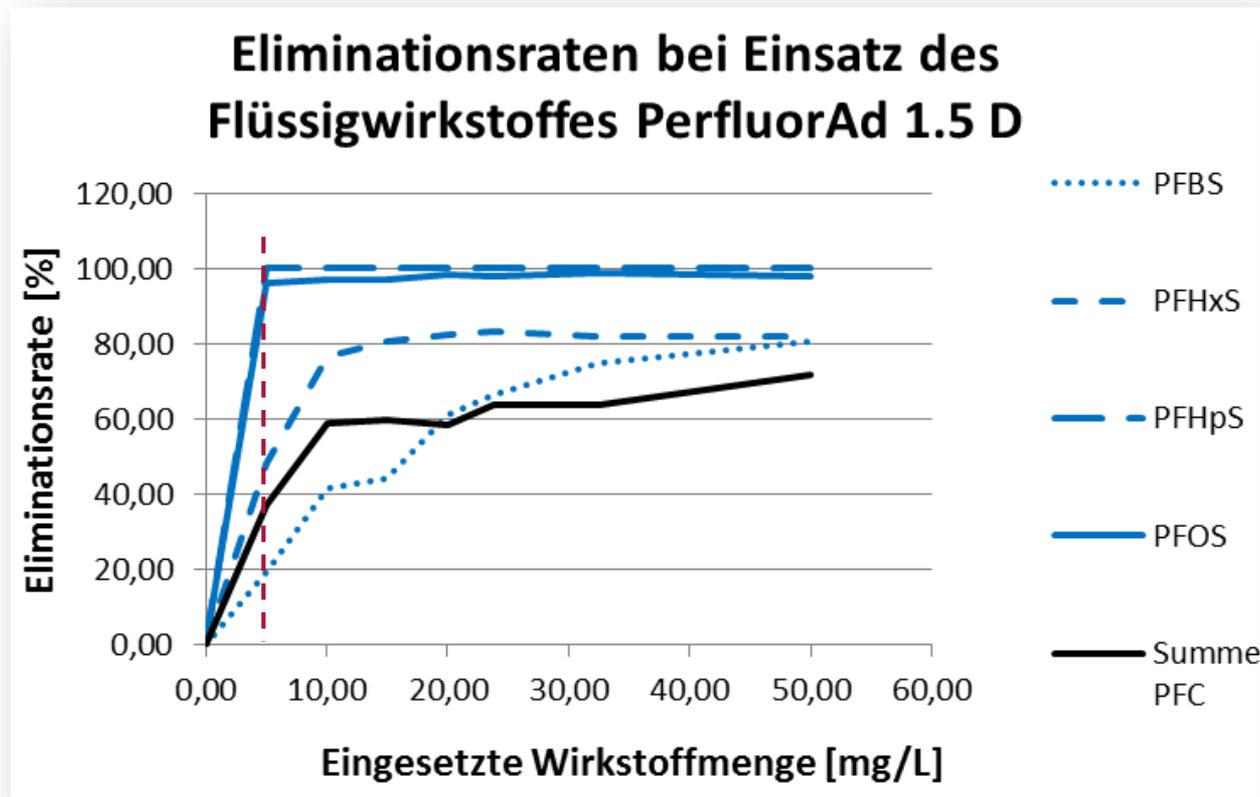
- Anfängliche Belastung (14.07.2016):  
**7,14 µg/L Summe PFC** bzw.

**Quotientensumme von 21,24 [ - ]**

- Belastung zum Ende (22.12.2016):  
**1,18 µg/L Summe PFC** bzw.

**Quotientensumme von 3,64 [ - ]**

## Projektphase 1 Laborversuche: PerfluorAd-Verfahren zur gezielten Vorbehandlung von PFC-belasteten Wässern



- PFOS, PFHxS bei relativ geringer Wirkstoffmenge PerfluorAd gute Eliminationsraten (50-85 %)

## PerfluorAd-Dosierung Feldversuch

- Es wurde eine **konstante Dosierung** des PerfluorAd-Wirkstoffes von 5,0 mg/L angestrebt.
- Infolge wechselnder Außentemperaturen und damit auch Innenraumtemperaturen innerhalb des Containers haben sich aufgrund der veränderten Viskosität des Wirkstoffes abweichende Dosiermengen eingestellt.
- **Zum Ende des Pilotbetriebs, d.h. bei sehr niedrigen Außentemperaturen, tendierte die Dosierung gegen „Null“.**

## Regularien / Zielwerte

Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg:  
Vorläufige GFS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten  
17.06.2015

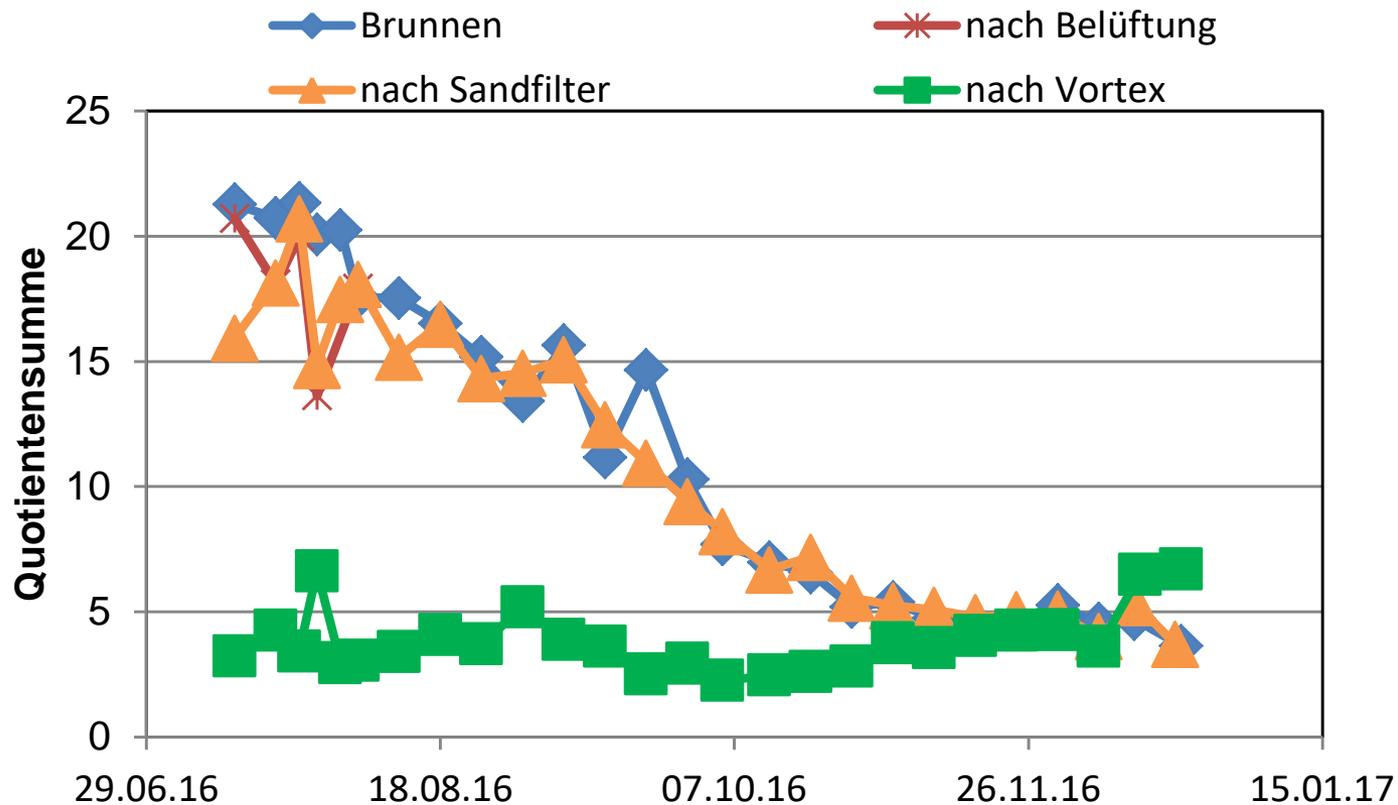
Abk.	Name	Vorläufiger GFS-Wert in µg/L
<b>PFBA</b>	Perfluorbutansäure	7,0
<b>PFPeA</b>	Perfluorpentansäure	3,0
<b>PFHxA</b>	Perfluorhexansäure	1,0
<b>PFHpA</b>	Perfluorheptansäure	0,3
<b>PFOA</b>	Perfluoroktansäure	0,3
<b>PFNA</b>	Perfluornonansäure	0,3
<b>PFDA</b>	Perfluordecansäure	0,3
<b>PFBS</b>	Perfluorbutansulfonsäure	3,0
<b>PFPeS</b>	Perfluorpentansulfonsäure	1,0
<b>PFHxS</b>	Perfluorhexansulfonsäure	0,3
<b>PFHpS</b>	Perfluorheptansulfonsäure	0,3
<b>PFOS</b>	Perfluoroktansulfonsäure	0,3
<b>H4PFOS</b>	H4-Polyfluorooktansulfonsäure	0,3

Additionsregel: Summe aller Quotienten:  $\leq 1$

Zusätzlich bei  $c <$  analytischer Bestimmungsgrenze → halbe Bestimmungsgrenze

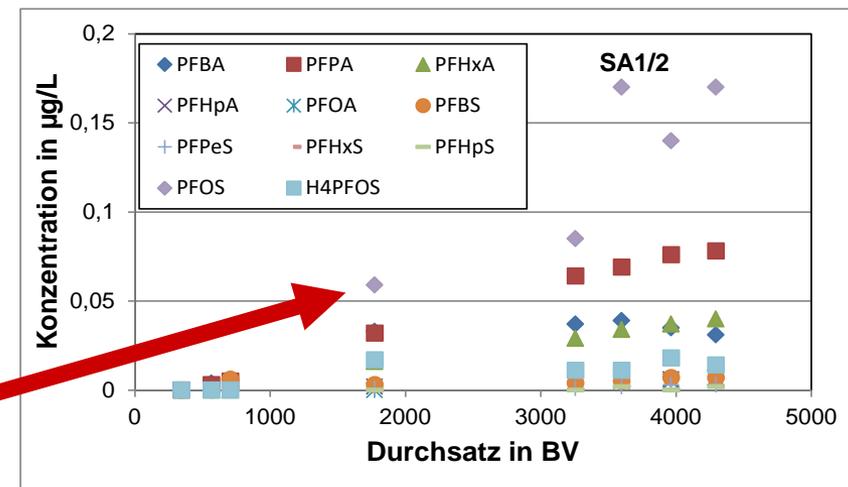
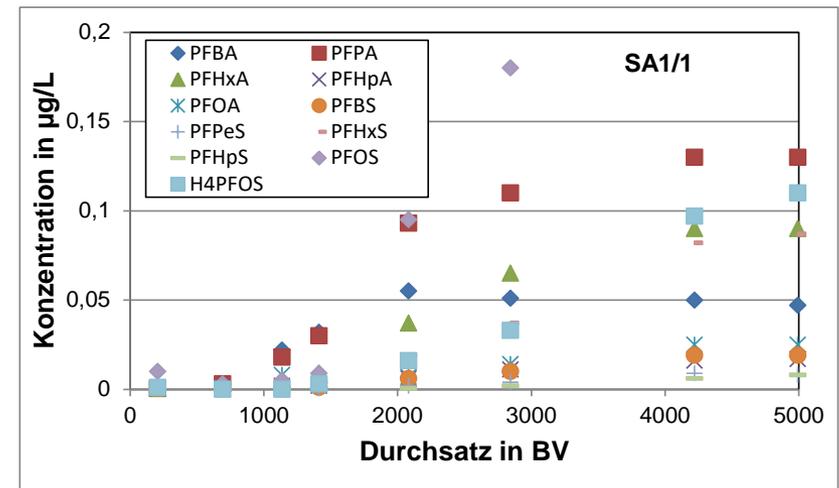
## Einfluss der Vorbehandlung

→ nach Vortex = nach PerfluorAd



## Durchbruchverhalten der PFC ohne PerfluorAd

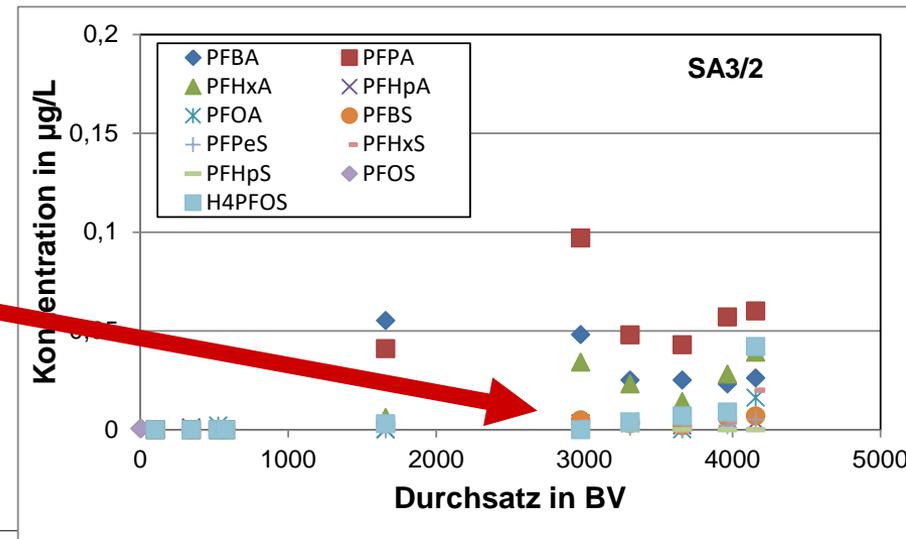
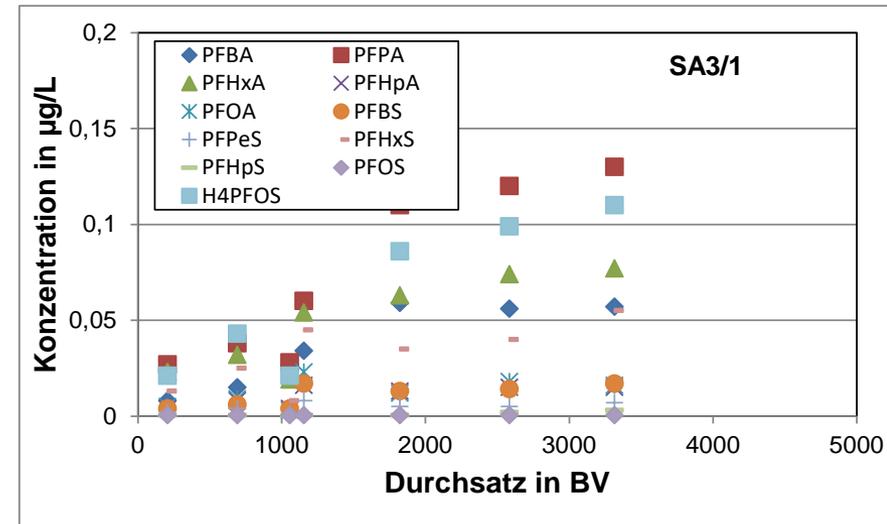
Brunnen	Konzentrationen in µg/L		Vorläufiger GFS-Wert in µg/L
	14.07.2016	22.12.2016	
PFBA	0,087	0,017	7,0
PFPA	0,34	0,057	3,0
PFHxA	0,37	0,052	1,0
PFHpA	0,084	0,011	0,3
PFOA	0,16	0,011	0,3
PFBS	0,085	< 0,01	3,0
PFPeS	0,072	< 0,01	1,0
PFHxS	0,84	0,043	0,3
PFHpS	0,058	< 0,01	0,3
PFOS	4,3	0,9	0,3
H4PFOS	0,75	0,085	0,3



Früher Durchbruch von PFOS

## Durchbruchverhalten der PFC mit PerfluorAd

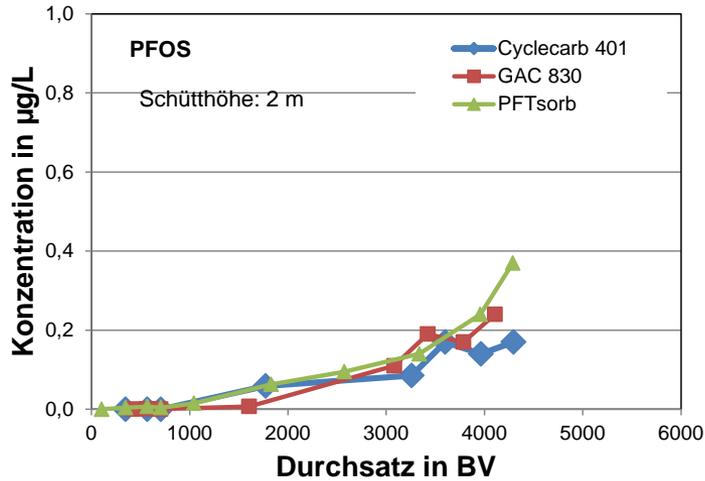
Vortex	Konzentrationen in µg/L		Vorläufiger GFS-Wert in µg/L
	14.07.2016	22.12.2016	
PFBA	0,11	0,019	7,0
PFPA	0,335	0,07	3,0
PFHxA	0,34	0,059	1,0
PFHpA	0,067	0,015	0,3
PFOA	0,061	0,046	0,3
PFBS	0,068	0,013	3,0
PFPeS	0,026	0,017	1,0
PFHxS	0,21	0,016	0,3
PFHpS	0,006	0,018	0,3
PFOS	0,078	1,6	0,3
H4PFOS	0,3	0,14	0,3



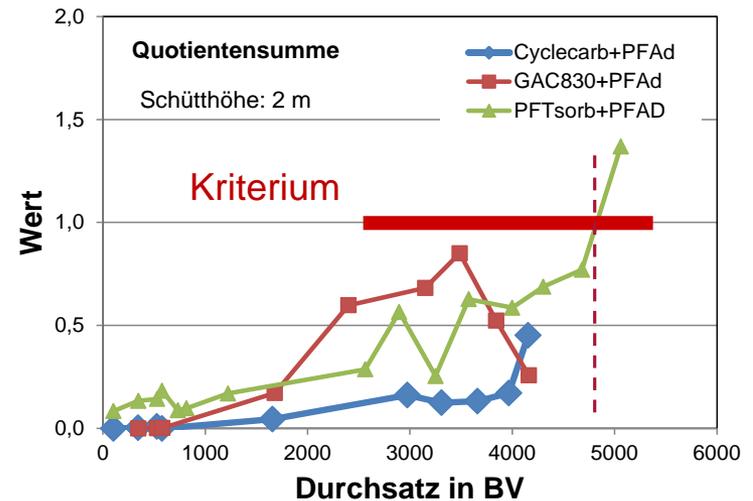
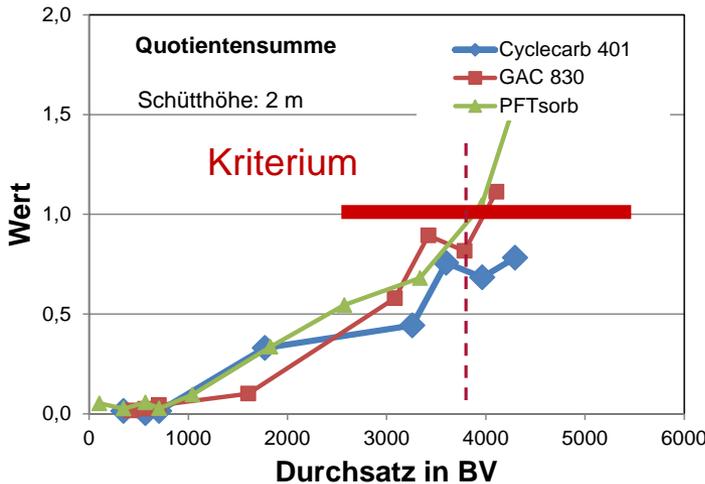
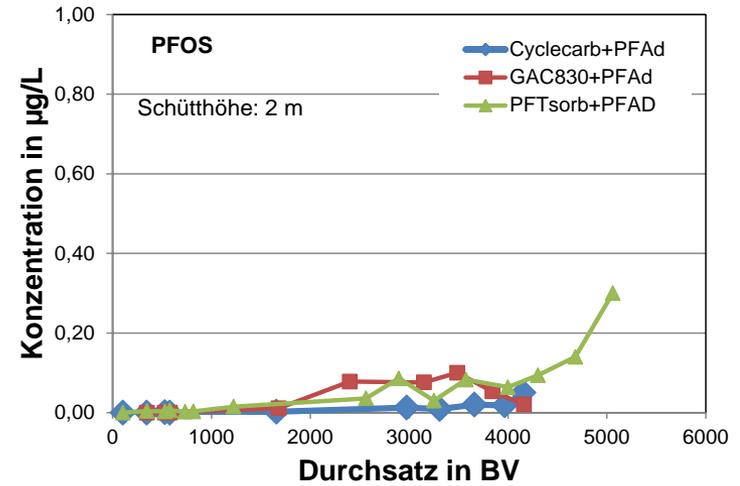
PFOS bricht deutlich später durch

# Vergleich Aktivkohlen mit / ohne PerfluorAd-Vorbehandlung

ohne PerFluorAd



mit PerFluorAd



# Maximale spezifische Durchsätze - Kostenableitung

**Kriterium: Wert Quotientensumme max. 1 im Filterablauf**

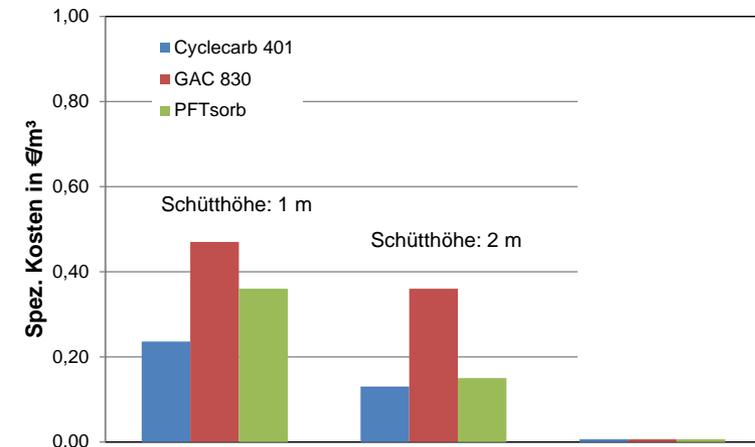
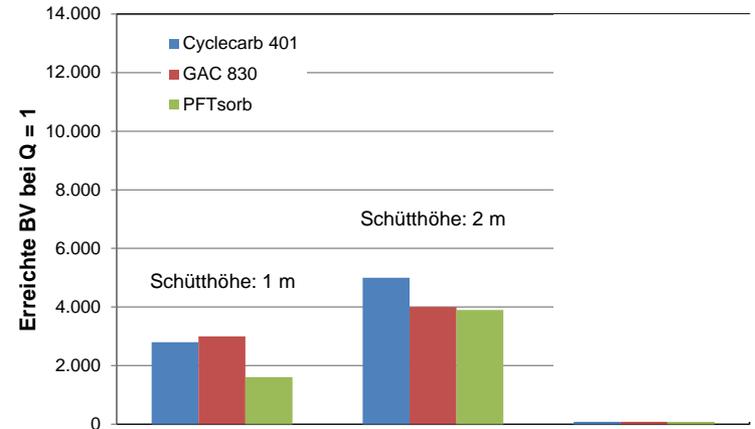
Aktivkohlen:	Abnahme: 300 m <sup>3</sup> /a Kosten €/m <sup>3</sup>
Cyclecarb 401	660
GAC 830	1.420
PFTsorb	575

Ohne  
PerfluorAd

ohne PerfluorAd	Schütthöhe	
	1 m	2 m
erreichte BV (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) bei Q = 1		
Cyclecarb 401	2.800	5.000*
GAC 830	3.000	4.000
PFTsorb	1.600	3.900

\* extrapolierte Werte

ohne PerfluorAd	Schütthöhe	
	1 m	2 m
Kosten Aktivkohle in € pro m <sup>3</sup> Wasser		
Cyclecarb 401	0,24	0,13
GAC 830	0,47	0,36
PFTsorb	0,36	0,15

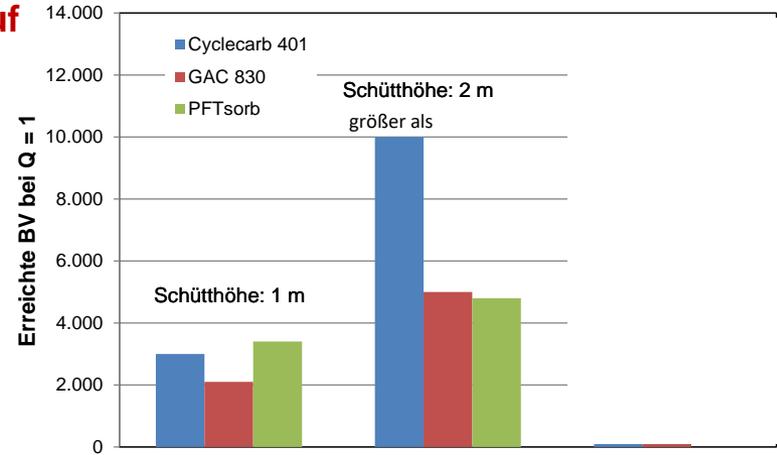


# Maximale spezifische Durchsätze - Kostenableitung

**Kriterium: Wert Quotientensumme max. 1 im Filterablauf**

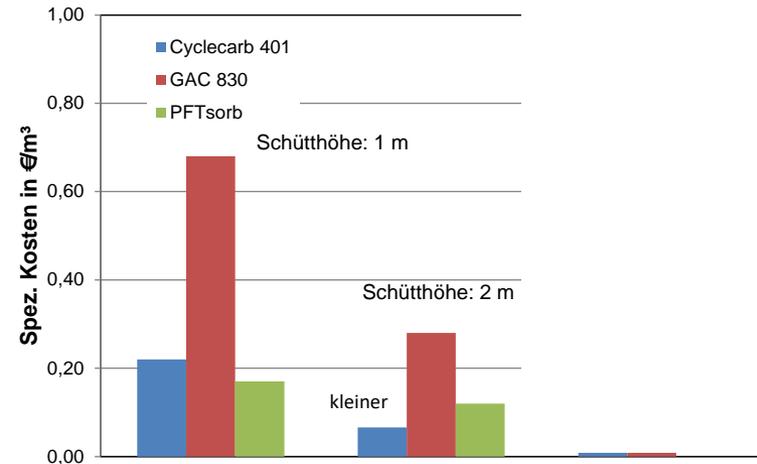
Aktivkohlen:	Abnahme: 300 m <sup>3</sup> /a Kosten €/m <sup>3</sup>
Cyclecarb 401	660
GAC 830	1.420
PFTsorb	575

mit  
PerfluorAd



mit PerfluorAd	Schütthöhe	
	1 m	2 m
	erreichte BV (m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) bei Q = 1	
Cyclecarb 401	3.000	> 10.000*
GAC 830	2.100	5.000*
PFTsorb	3.400	4.800
* extrapolierte Werte		

mit PerfluorAd	Schütthöhe	
	1 m	2 m
	Kosten Aktivkohle in € pro m <sup>3</sup> Wasser	
Cyclecarb 401	0,22	< 0,066
GAC 830	0,68	0,28
PFTsorb	0,17	0,12



Kosten nur Aktivkohle  
Zusätzliche Kosten für PerfluorAd und Entsorgung fehlen

## Zusammenfassung (1)

- Belüftung und Filtration (Quarzsand) haben keinen signifikanten Einfluss auf die PFC-Konzentration
- **PerfluorAd** und **Vortex-Filter** verringern insbesondere die Konzentrationen an PFOS, PFHpS und PFHxS (= spezifische Einzelparameter)
- In Bezug auf GFS-Werte sind am Standort die relevanten Einzelkomponenten insbesondere PFOS, PFHxS, H4PFOS, PFOA
- Aktivkohletyp **Cyclecarb 401** weist sowohl im Prozess ohne PerfluorAd als auch in Kombination mit PerfluorAd die besten Adsorptionseigenschaften auf (2 m Schütthöhe)

## Zusammenfassung (2)

- Schütthöhe von 2 m weist gegenüber 1 m Vorteile auf (mit und ohne PerfluorAd)
- Wechselweise umschaltbarer Betrieb führt zu längeren Filterlaufzeiten bei Betrieb ohne PerfluorAd (2. Säule vor primäre beladene 1. Säule → Nutzung „Restkapazität“)
- **PerfluorAd** in Kombination mit der Aktivkohle **Cyclecarb 401** (Schütthöhe: 2m) führt insgesamt zu den **längsten Filterlaufzeiten** (Quotientensumme: 1)
- Unter den vorliegenden Randbedingungen wird bei einer Aktivkohle-Schütthöhe von 2 m mit Cyclecarb 401 folgender spez. Durchsätze erreicht (Quotientensumme: 1)
  - ohne PerfluorAd: 5.000 BV
  - mit PerfluorAd: mindestens 10.000 BV (Verdopplung)

## Zusammenfassung (3)

- spezifische Kosten für die Aktivkohle (ohne PerfluorAd-Entsorgung!) für die Reinigung von 1 m<sup>3</sup> PFC-kontaminierten Grundwasser:
  - ohne PerfluorAd: 0,13 €/m<sup>3</sup>
  - mit PerfluorAd: < 0,06 €/m<sup>3</sup>
    - + Kosten PerfluorAd ca. 0,03 €/m<sup>3</sup>
    - + Kosten Entsorgung Ausflockungs-Masse

**Ersparnis ca. 6-8 % ggü. Linie A ohne Vorbehandlung**

# III. Ergebnisse der Laborversuche Wässer Baden-Baden/ Rastatt

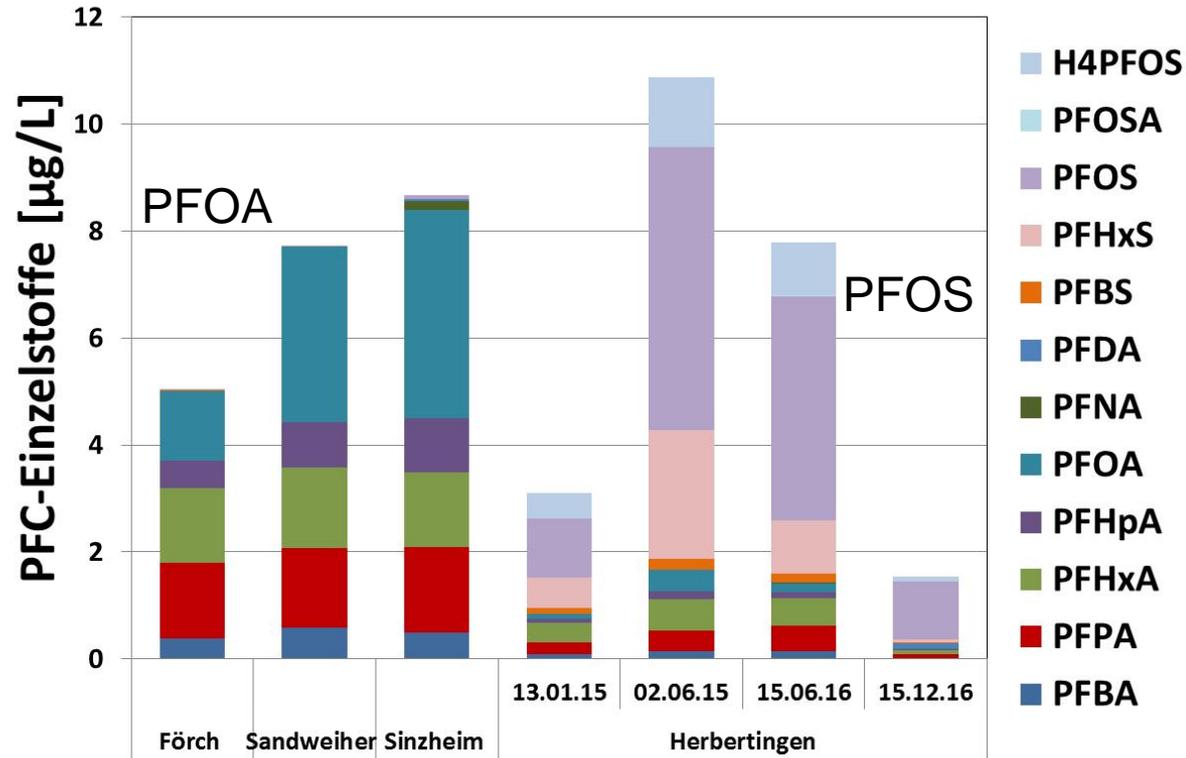
## Sorptionsversuche im Labor

Bezeichnung	Hersteller	Material	1 Probe von Herbertingen			3 Proben von RaBad	
			Batch	Säule	Feld	Batch	Säule
AquaSorb 5000	Jacobi Carbons	Braunkohle	+				
ROW 0,8 Supra	Cabot Corporation	Torfkohle	+				
PFTSorb	Cornelsen	Steinkohle	+		+	+	
Hydraffin CC Plus	Donau Carbon	Kokosnussskohle	+				
Epibon A	Donau Carbon	Braunkohle	+	+			
HC 900	Carbon Service	Steinkohle	+				
F 300	Chemviron Carbon	Steinkohle	+				
Cyclecarb 401	Chemviron Carbon	Hochleistungsreaktivat	+	+	+	+	+
GAC 830	Cabot Corporation	Steinkohle	+		+	+	
K124	Silcarbon	Kokosnussskohle	+			+	
Lewatit K 6362	LANXESS	stark basischer Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis	+	+		+	+

+ Regeneration der 3 Ionenaustauscher - dann Neubeladung des Ionenaustauschers, der am meisten PFC abgibt



## PFC-Belastung Baden-Baden/ Rastatt



→ Raum RaBad fast nur Carbonsäuren

→ in Herbertingen Schwerpunkt bei Sulfonsäuren

## Wasser-Matrix Rastatt/ Baden-Baden



starke Aufsalzung und mehr Organik in Förch

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

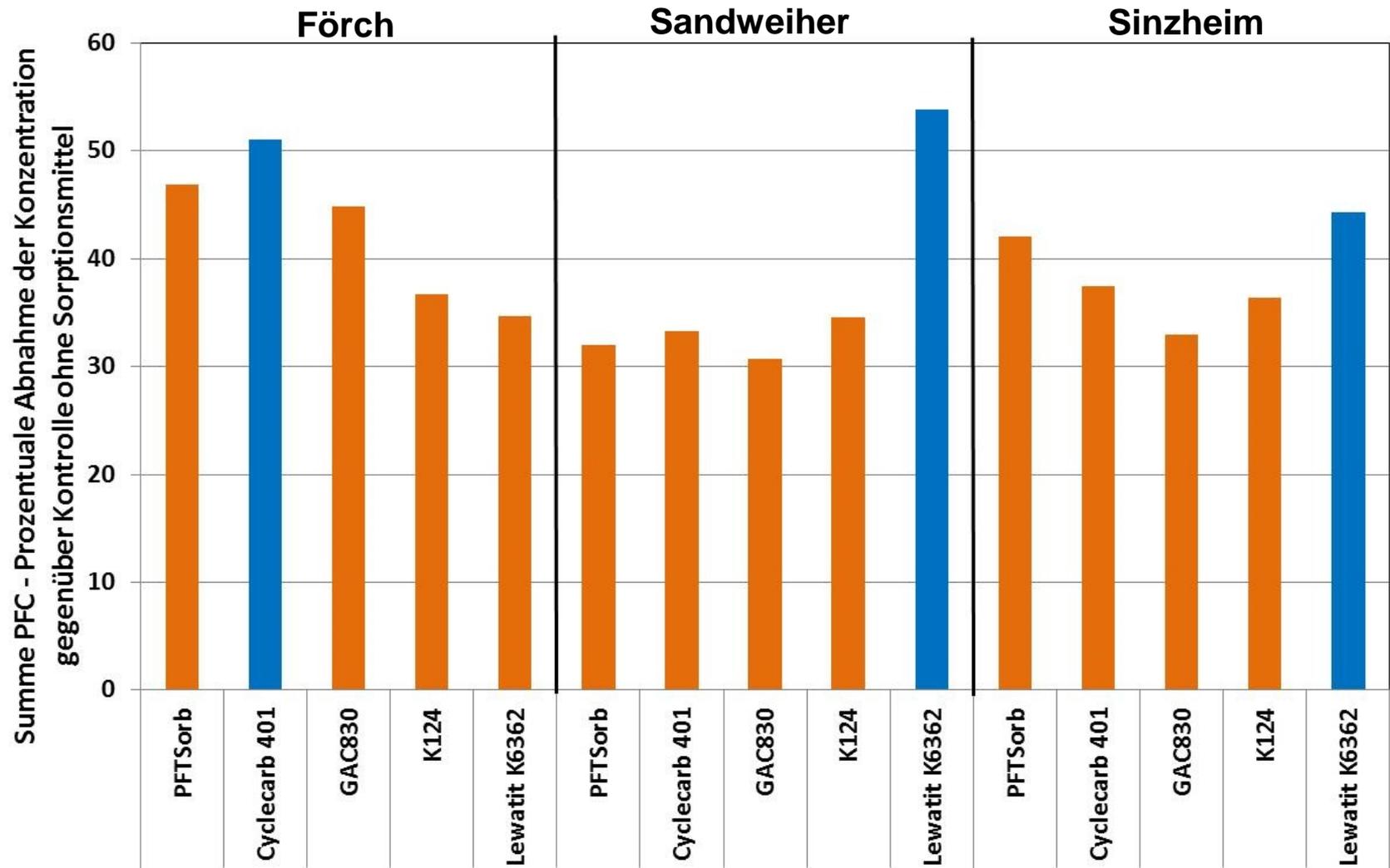
anaerobes Wasser in Sandweier

## Sorptionsversuche – Durchführung Batch

- Original-Wässer Förch und Sinzheim
- Sandweiher aerobisiert und filtriert zur Eisen-Entfernung
- 500 mg/L Sorptionsmaterialien  
(5 Stück: PFTSorb, Cyclecarb 401, GAC 830, K124, Lewatit K 6362)
- 2 Tage Inkubation
- je Wasser eine Kontrolle ohne Sorptionsmaterial
- 1 x Leitungswasser Kontrolle mit Cyclecarb

→ Auswahl von Materialien für Säulenversuche

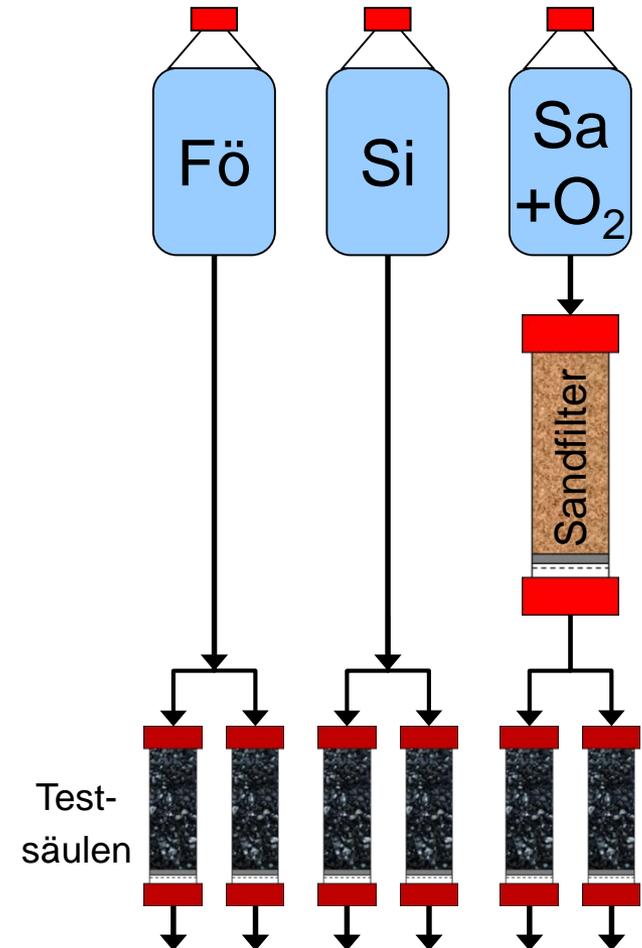
## Sorptionsversuche – Ergebnisse Batch-Versuche (1)



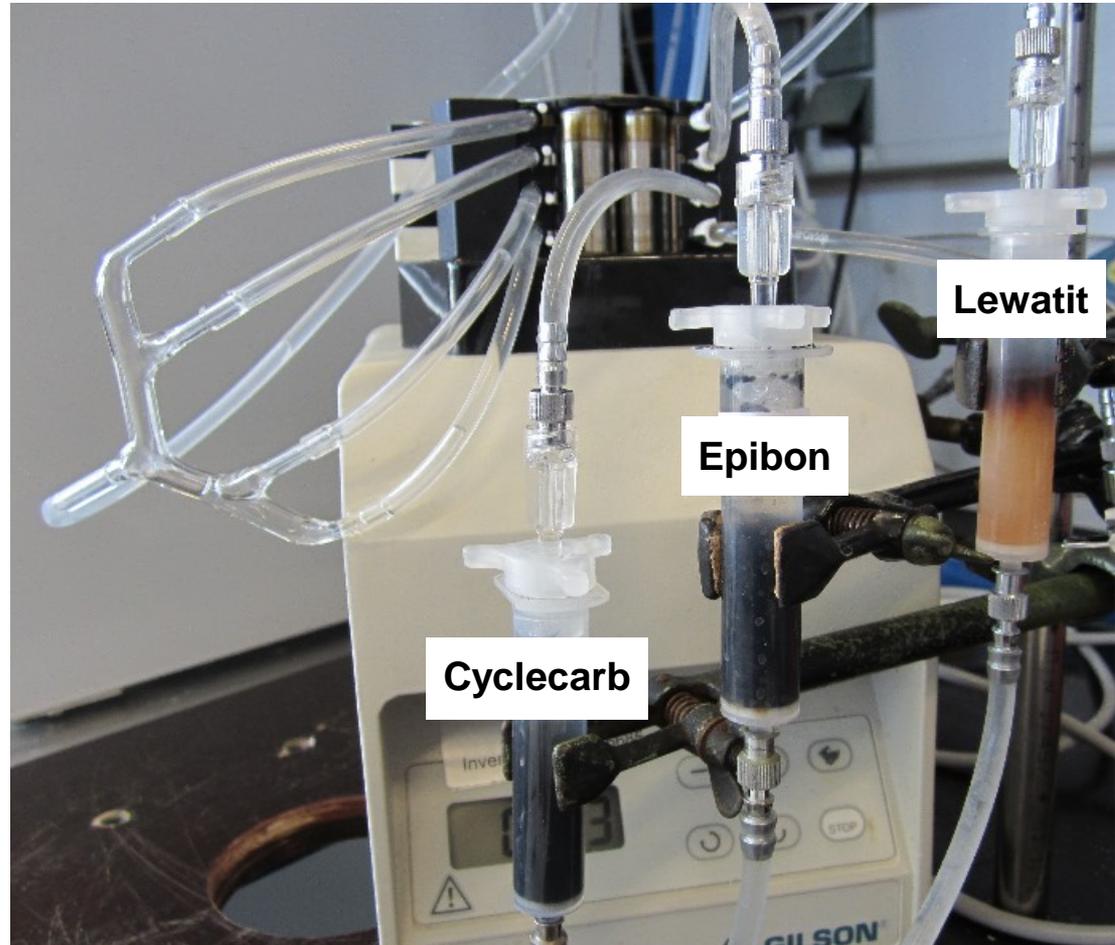
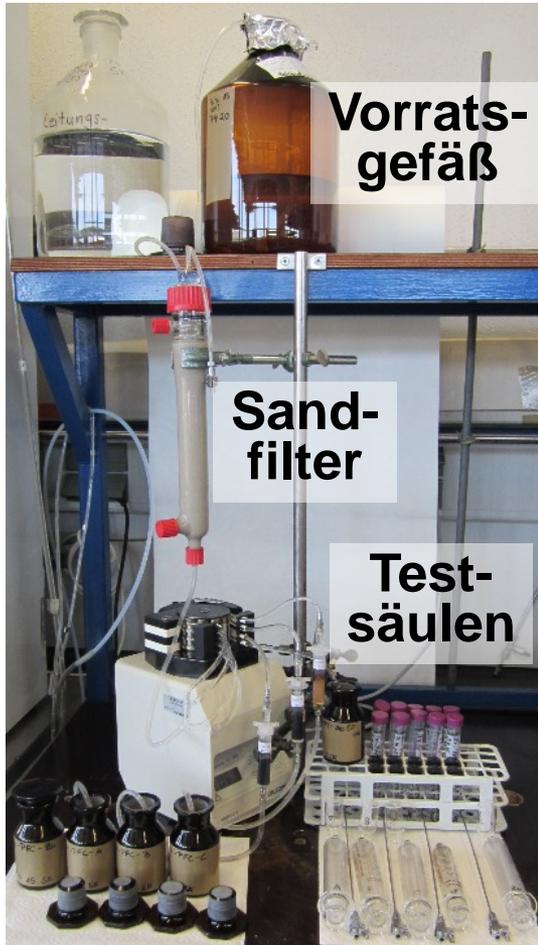
→ Cyclecarb und Lewatit für die Säulenversuche ausgewählt

## Sorptionsversuche – Durchführung Säule

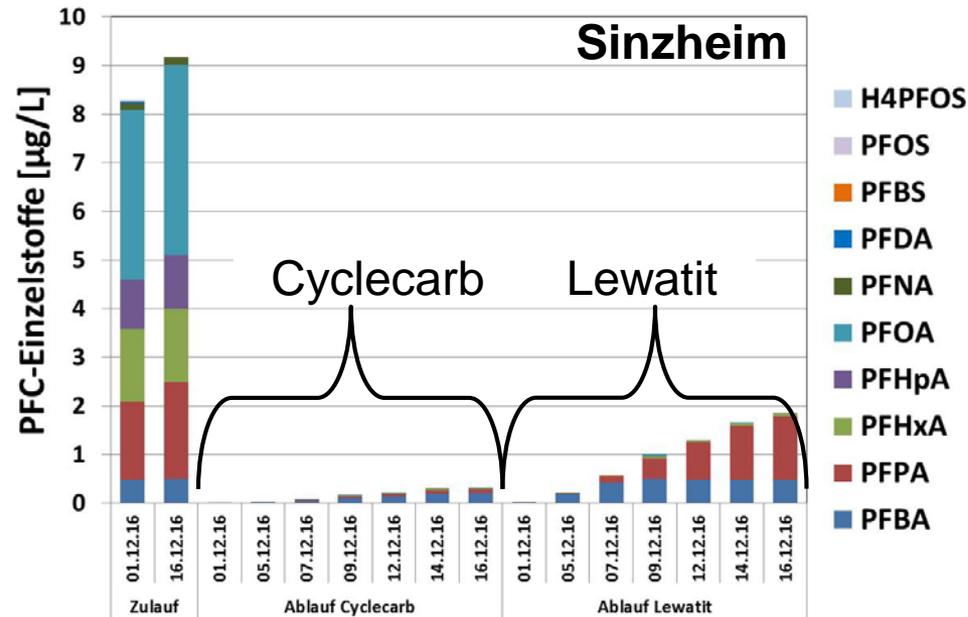
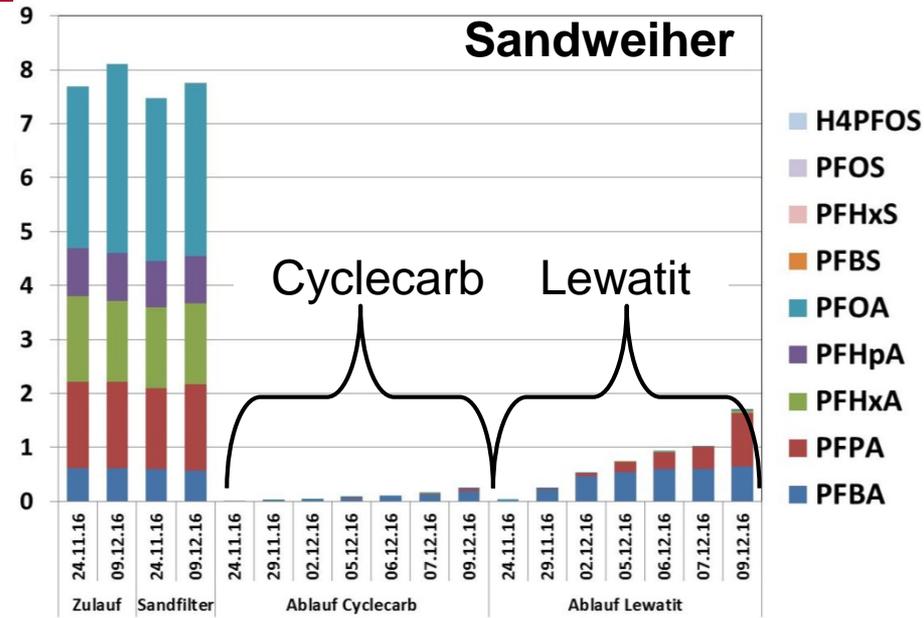
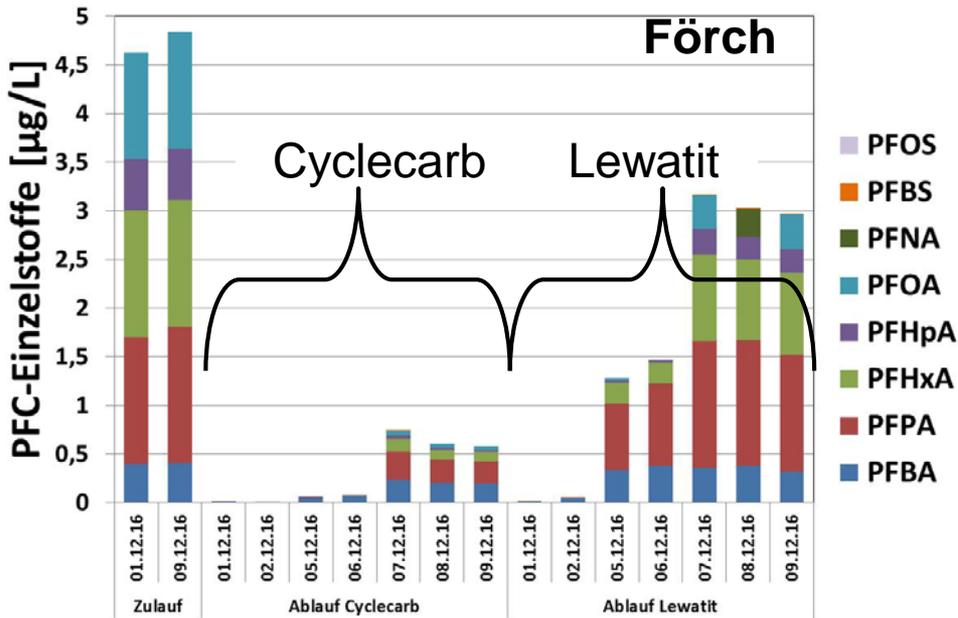
- ausgewählte Sorptionsmaterialien:  
Cyclecarb 401, Lewatit K 6362
  - Original-Wässer Förch und Sinzheim
  - Sandweierher mit Aerobisierung zur Eisen-Entfernung  
(vorgeschalteter Sandfilter)
  - Kleinsäulen mit ca. 4 mL Bettvolumen
  - regelmäßige Analytik von Zulauf Sandfilter, Ablauf Sandfilter = Zulauf Testsäulen und Abläufen Testsäulen auf PFC, AOF (exemplarisch), DOC, Eisen (bei Sa), Sauerstoff, pH-Wert
- Bewertung des Durchbruchverhaltens
- Regeneration der 3 Ionenaustauscher und Neubeladung von dem mit der höchsten PFC-Abgabe



## Sorptionsversuche – Aufbau



Versuchsbetrieb von unten nach oben



- Säulenversuche: höherer Durchbruch bei Lewatit als bei Cyclecarb

## Sorptionsversuche – Ergebnisse Säule (3)

Parameter	GFS-Wert	Förch		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit		Sandweier GWM Y12		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit		Sinzheim Meier		Ablauf Cyclecarb		Ablauf Lewatit	
		20.06.16 [µg/L]	Quotient	09.12.16 [µg/L]	Quotient	09.12.16 [µg/L]	Quotient	20.06.16 [µg/L]	Quotient	09.12.16 [µg/L]	Quotient	09.12.16 [µg/L]	Quotient	20.06.16 [µg/L]	Quotient	16.12.16 [µg/L]	Quotient	16.12.16 [µg/L]	Quotient
PFBA	7	0,39	0,06	0,19	0,03	0,32	0,05	0,58	0,08	0,19	0,03	0,65	0,09	0,49	0,07	0,21	0,03	0,48	0,07
PFPA	3	1,4	0,47	0,23	0,08	1,2	0,40	1,5	0,50	0,032	0,01	0,98	0,33	1,6	0,53	0,075	0,03	1,3	0,43
PFHxA	1	1,4	1,40	0,098	0,10	0,84	0,84	1,5	1,50	0,01	0,01	0,058	0,06	1,4	1,40	0,015	0,02	0,07	0,07
PFHpA	0,3	0,52	1,73	0,024	0,08	0,25	0,83	0,84	2,80	0,004	0,01	0,004	0,01	1,0	3,33	0,004	0,01	0,003	0,01
PFOA	0,3	1,3	4,33	0,038	0,13	0,35	1,17	3,3	11,0	0,016	0,05	0,005	0,02	3,9	13,0	0,006	0,02	0,002	0,01
PFBS	3	0,01	0,00	0,0005	0,00	0,003	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,003	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00
PFPeS	1		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00
PFHxS	0,3	0,003	0,01	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,001	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,005	0,02	0,0005	0,00	0,0005	0,00
PFHpS	0,3		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00		0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00
PFOS	0,3	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,0	0,066	0,22	0,0005	0,00	0,005	0,02
H4PFOS	0,3	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00	0,0005	0,00
Summe	-	5,0	8,0	0,58	0,42	3,0	3,3	7,7	15,9	0,26	0,12	1,7	0,51	8,5	18,6	0,31	0,11	1,9	0,61

→ in den Original-Wässern überschreiten PFHxA, PFHpA, PFOA den GFS-Wert

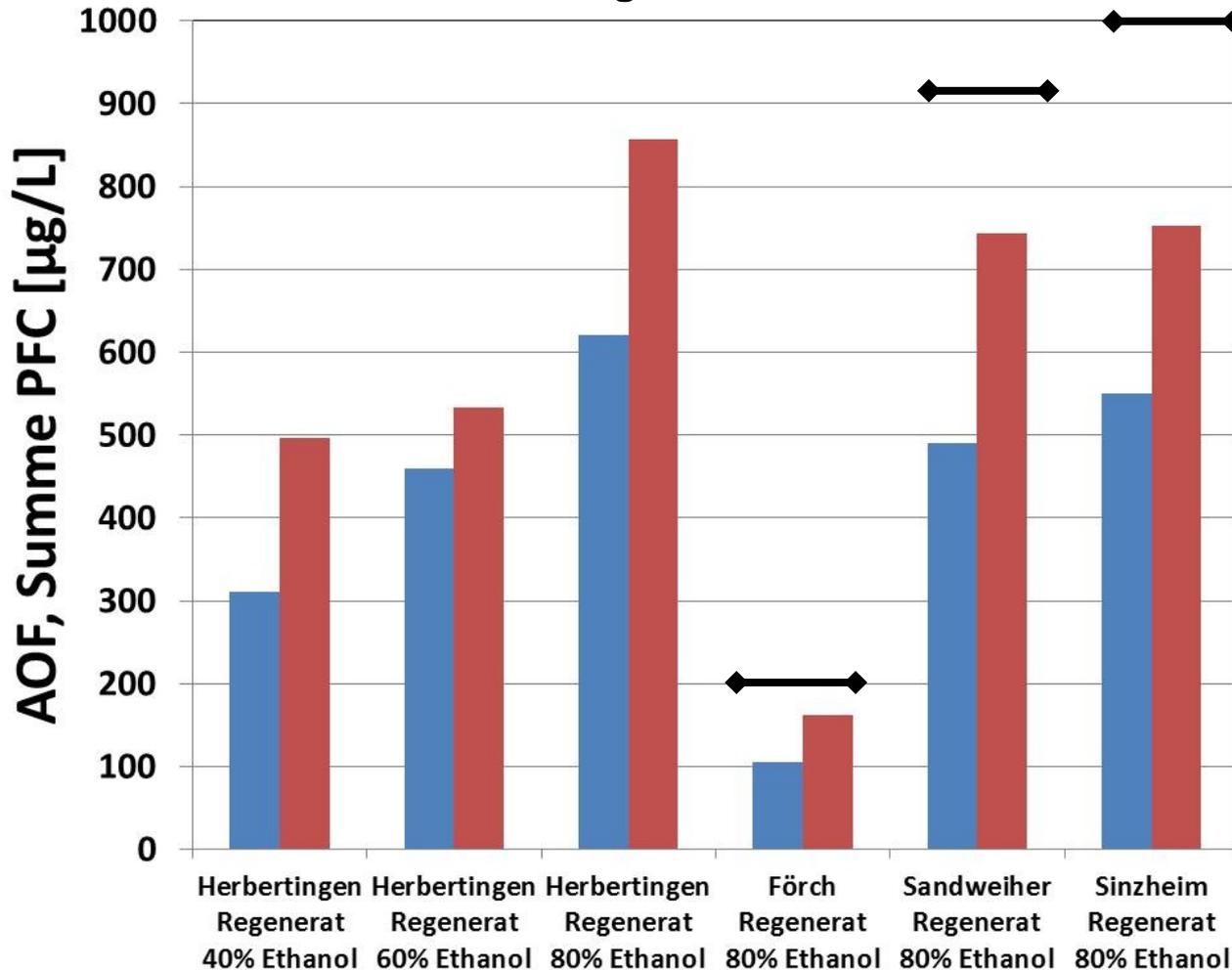
→ Quotienten-Summe wird durch Sorption erniedrigt

→ Quotienten-Summe < 1 außer Ablauf Förch-Lewatit

## Regeneration Lewatit mit Ethanol

Vorversuch: Beladenes  
Lewatit aus Herbertingen

Regeneration von beladenem  
Lewatit RaBad



→ höhere PFC-Abgabe  
mit steigender Ethanol-  
Konz.

→ 73-79%  
PFC-Abgabe

■ AOF  
■ Summe PFC

↔  
PFC-Erwartungswerte  
basierend auf der  
Beladung berechnet

## Zusammenfassung Laborversuche

- **Laborversuche ermöglichen Materialvergleiche**
  - **Auswahl von geeigneten Materialien für größerskalige Versuche**
- **individuelle Sorptionsleistung hängt von Schadstoff-Zusammensetzung und Wassermatrix ab**
  - **d.h. nicht jedes Sorptionsmaterial ist für jedes Wasser geeignet**
- **Regeneration von Ionenaustauschern funktioniert im Labor, unter Einsatz relativ hoher Ethanol-Konzentrationen**

## Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

