

# Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Wässer

## Potential und Grenzen

AAV, Boden- und Grundwassersanierung, 13.02.2018

[Kathrin R. Schmidt](#), [Andreas Tiehm](#)

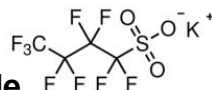


### SANIERUNGSVERFAHREN UND PFC

- PFC sind persistent → sehr hohe physikalische, chemische und biologische Stabilität

- reaktive Verfahren:

Zerstörung der PFC-Moleküle



→ F+C+O+S  
und/oder ??

→ hoher Energieeintrag erforderlich

→ ggf. Metaboliten-Bildung zu beachten

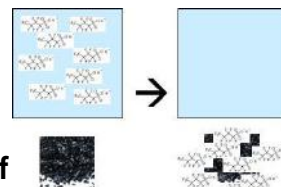
- Phasen-Transfer-Verfahren:

Transfer/ Rückhalt der PFC

z.B. Sorption aus Wasser an Feststoff

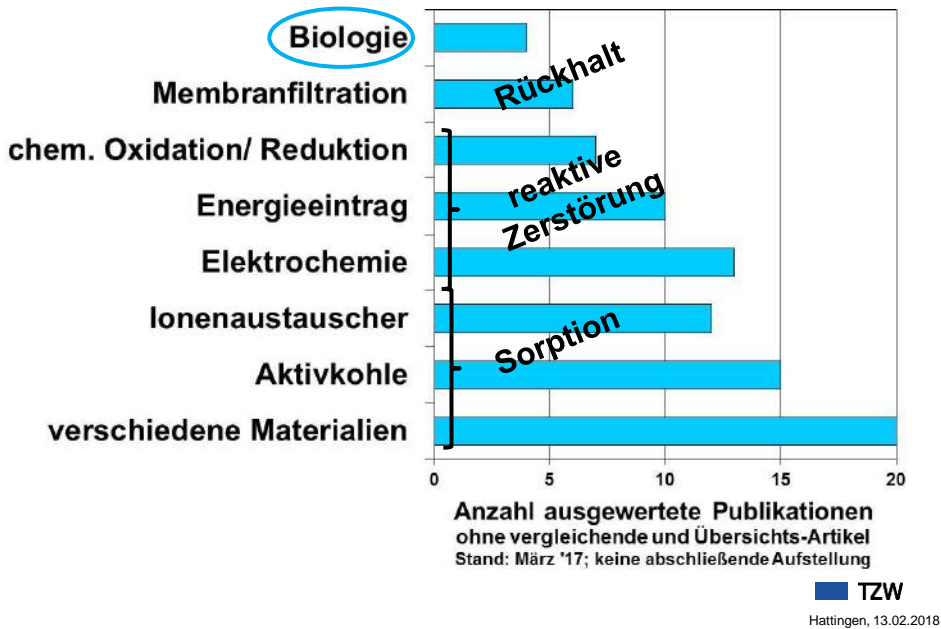
z.B. Filtration aus Wasser an Feststoff/ in Konzentrat

→ Weiterbehandlung erforderlich

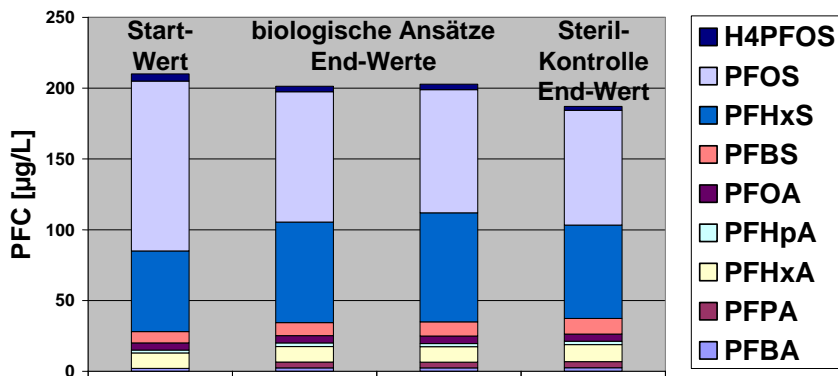


Hattingen, 13.02.2018

## ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



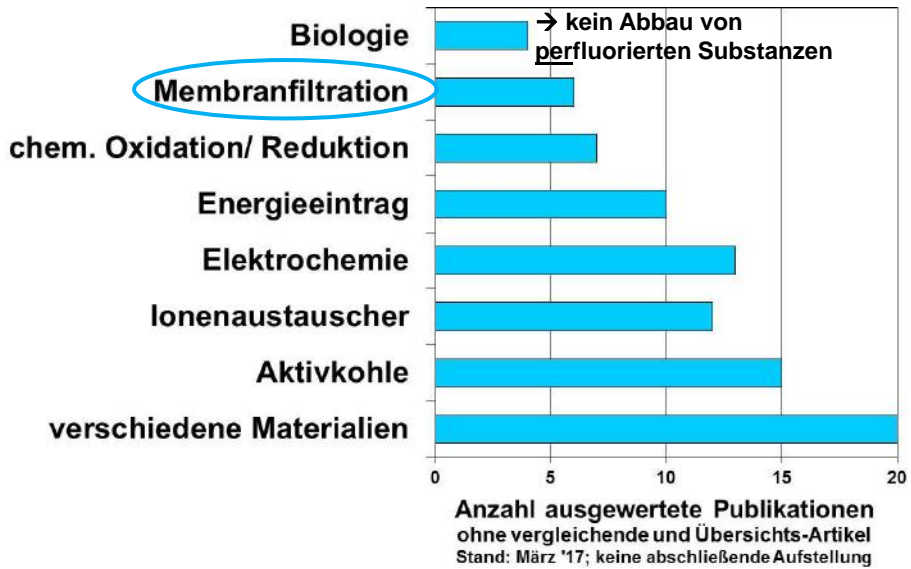
## BIOLOGISCHER ABBAU – ZUSAMMENFASSUNG



- kein Abbau der PFC (perfluorierte Verbindungen)
  - partiell fluorierte Verbindungen können in vollständig fluorierte Verbindungen umgesetzt werden (Precursor)
- biologischer Abbau für Entfernung von Begleitkontaminanten (z.B. BTEX, CKW) geeignet

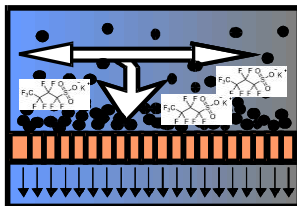
TZW  
 Hattingen, 13.02.2018

## ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



TZW  
Hattingen, 13.02.2018

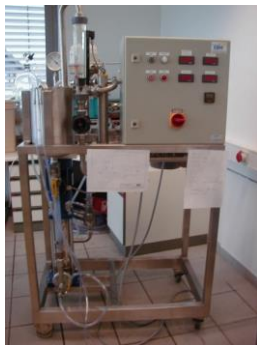
## MEMBRANFILTRATION – PRINZIP



PFC reichern sich im Konzentrat an

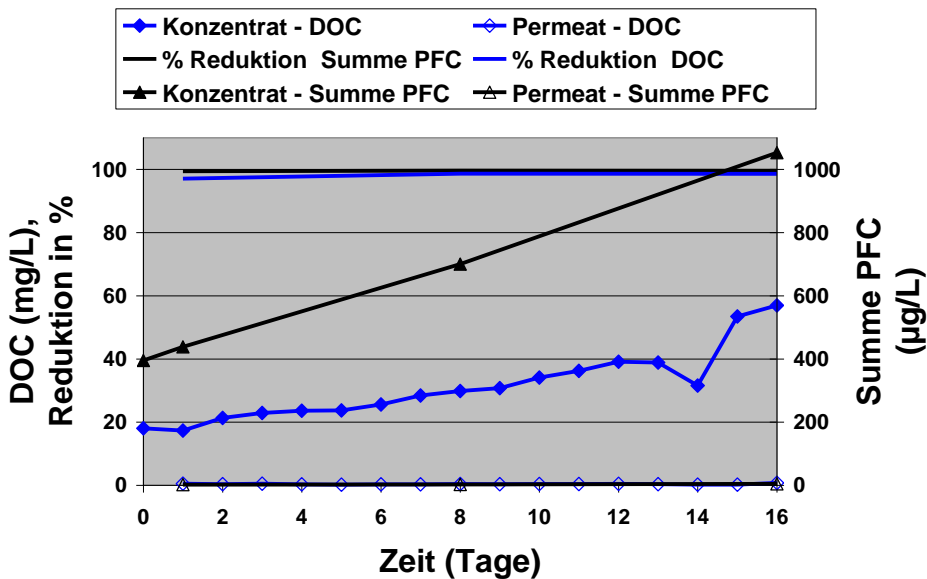
und werden aus Permeat entfernt

→ Rückhalt der PFC in Konzentrat



TZW  
Hattingen, 13.02.2018

## MEMBRANFILTRATION – ERGEBNISSE



→ gleichbleibend hoher Rückhalt

TZW

Hattingen, 13.02.2018

## MEMBRANFILTRATION – ZUSAMMENFASSUNG

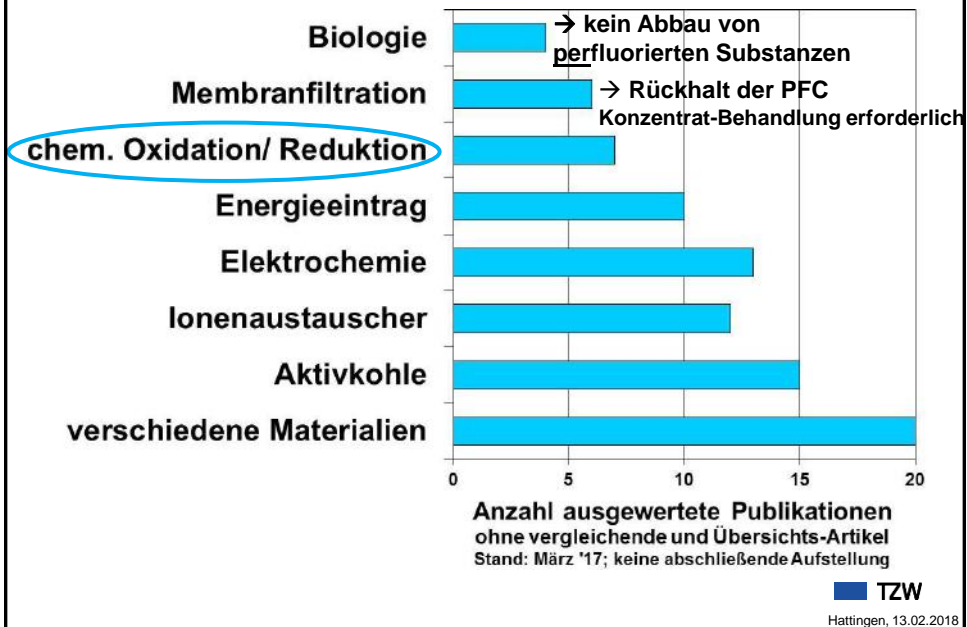
- Rückhalt bis 95% (Nanofiltration) und 99% (Umkehrosmose)
- Konzentrationen im Permeat bis zu 84 µg/L (Nanofiltration) und 4,5 µg/L (Umkehrosmose)
- Praxiserfahrungen liegen bezüglich Trinkwasser-Aufbereitung vor
- aufwendige Vor- und Nachbehandlung erforderlich
- Entsorgung von Konzentrat und Spülwasser zu klären



TZW

Hattingen, 13.02.2018

## ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN

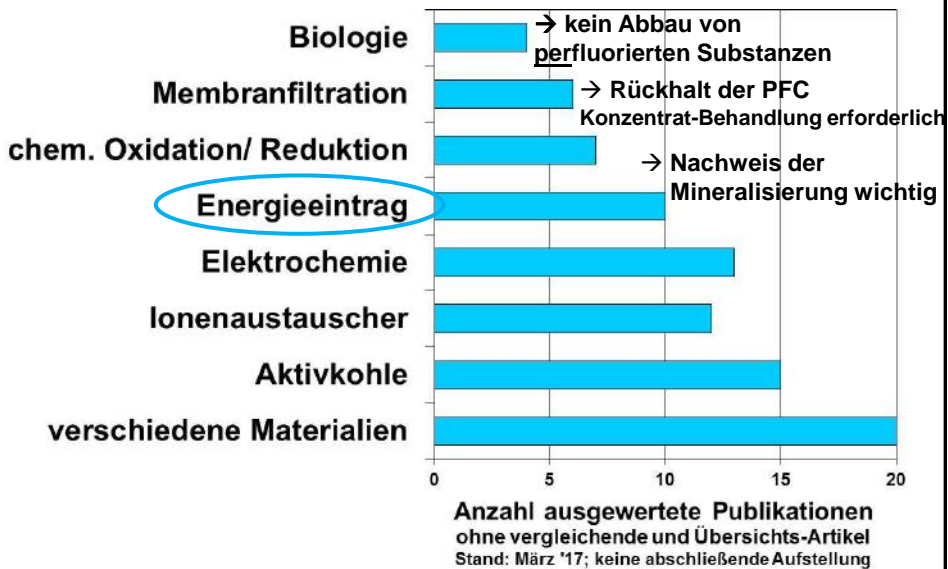


## ZERSTÖRUNG DURCH CHEMIKALIEN-ZUGABE

- chemische Oxidation
    - Persulfat/ UV > Fentons Reagenz/ UV > Ozon/ UV > Wasserstoffperoxid/ UV
    - Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  und HF möglich
    - Erfahrungen bei Abwasser-Behandlung/ Trinkwasser-Aufbereitung liegen vor
  - chemische Reduktion
    - Zufuhr von Elektronen z.B. durch Eisen(0)
    - bislang keine praxisnahe Anwendung
- harsche Reaktionsbedingungen benötigt  
→ Nachweis der Mineralisierung wichtig



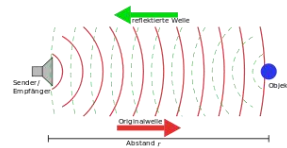
## ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



TZW  
Hattingen, 13.02.2018

## ZERSTÖRUNG DURCH ENERGIEEINTRAG

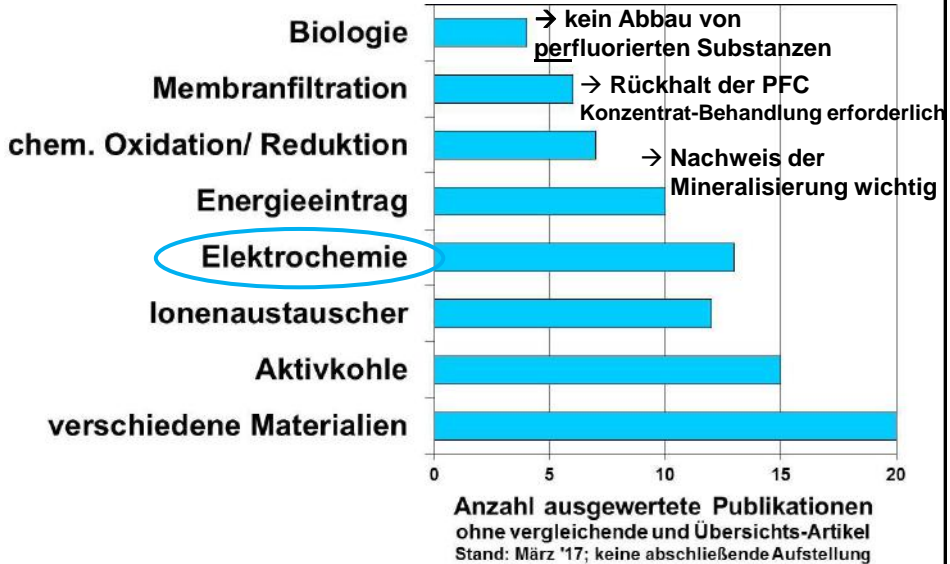
- **Ultraschall: 200-618 kHz**  
hoher Energiebedarf  
bislang keine praxisnahe Anwendung
- **UV-Strahlung/ Photolyse: < 200 nm**  
hoher Energiebedarf  
bislang keine praxisnahe Anwendung
- **Hitze: 200-600°C/ Thermolyse (Laborwerte)**  
Anwendung nur bei stark angereicherten flüssigen bzw. bei Feststoff-Proben sinnvoll



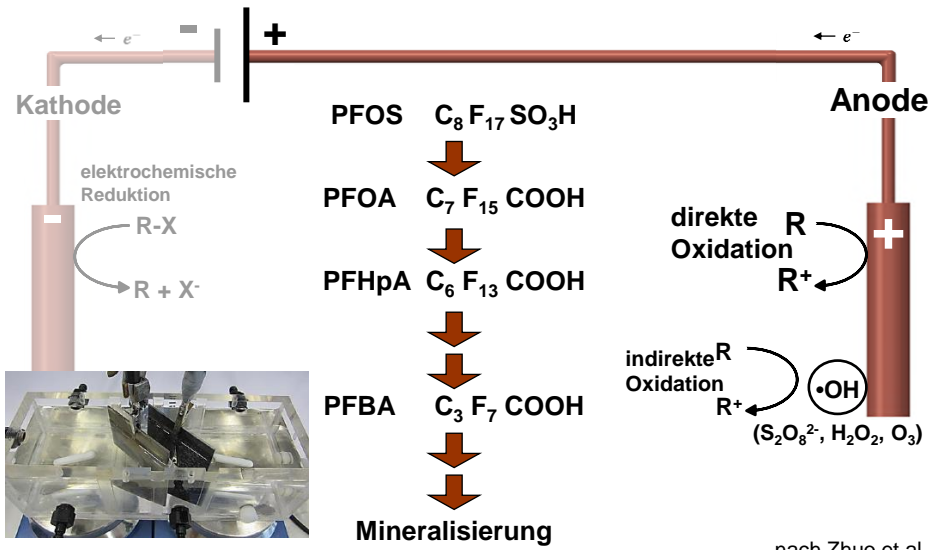
- hoher Energieeintrag benötigt
- Nachweis der Mineralisierung wichtig

TZW  
Hattingen, 13.02.2018

# ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



# ELEKTROCHEMIE – PRINZIP



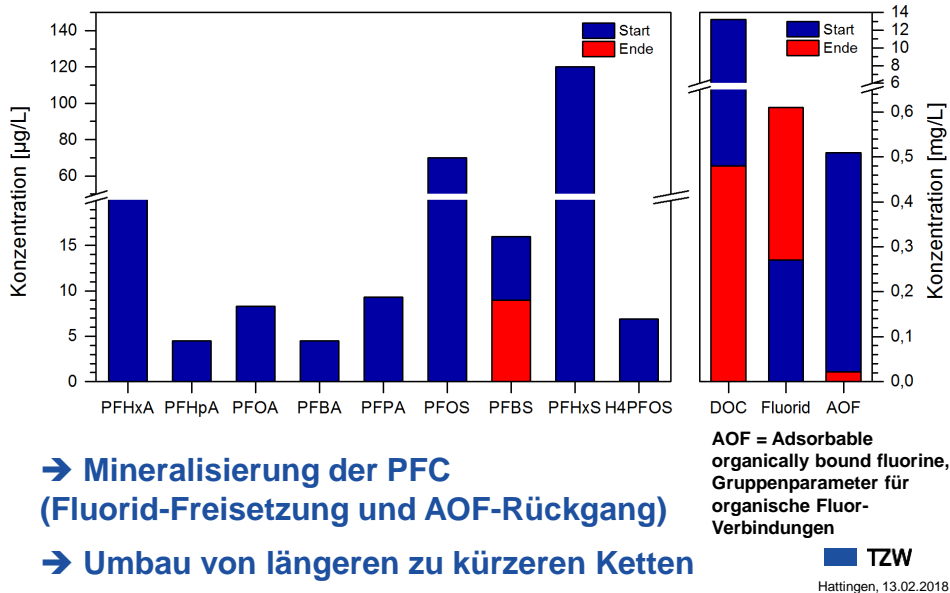
→ Oxidation und Zerstörung der PFC durch Energieeintrag

nach Zhuo et al., 2011 und 2012

TZW

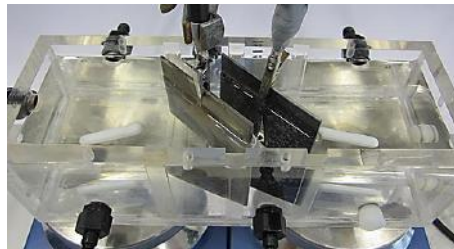
Hattingen, 13.02.2018

## ELEKTROCHEMIE – ERGEBNISSE



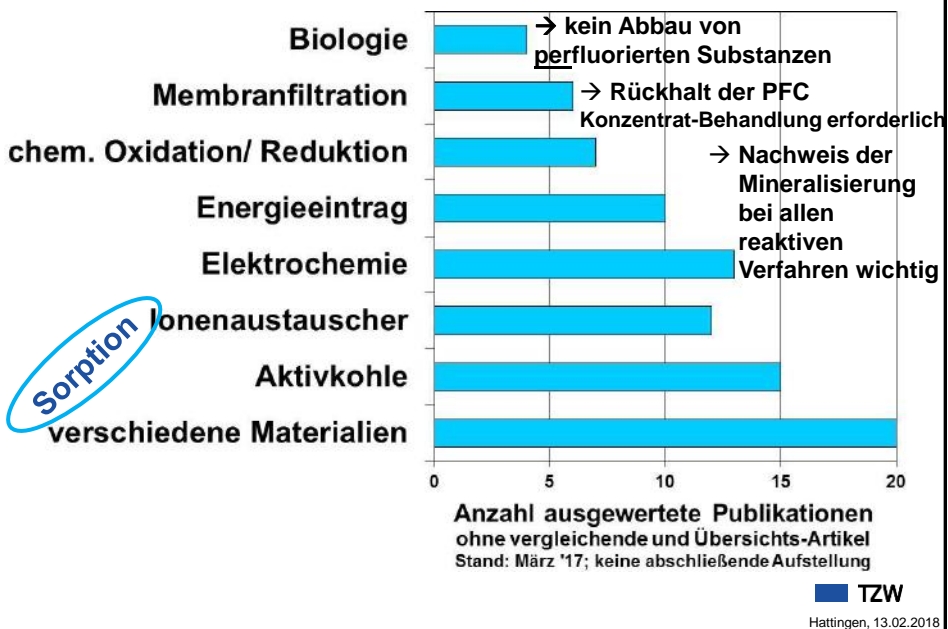
## ELEKTROCHEMIE – ZUSAMMENFASSUNG

- in Abhängigkeit von Energieeintrag (Stromstärke und Versuchsdauer) bis zu 97% PFC-Entfernung
- Mineralisierung durch Fluorid-Zunahme belegt
- Praxiserfahrungen liegen für die Behandlung von Industrieabwässern vor
- → Begleitreaktionen im Grundwasser (z.B. AOX-, Bromat-, Perchlorat-Bildung) sind ggf. problematisch
- → Verfahrensanpassung erforderlich

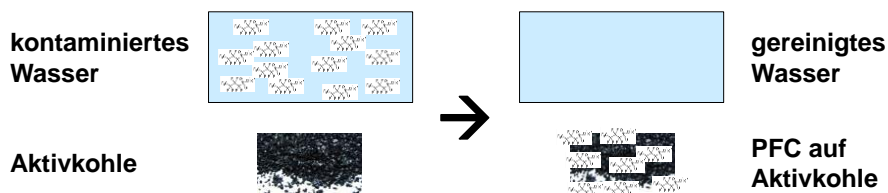




## ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



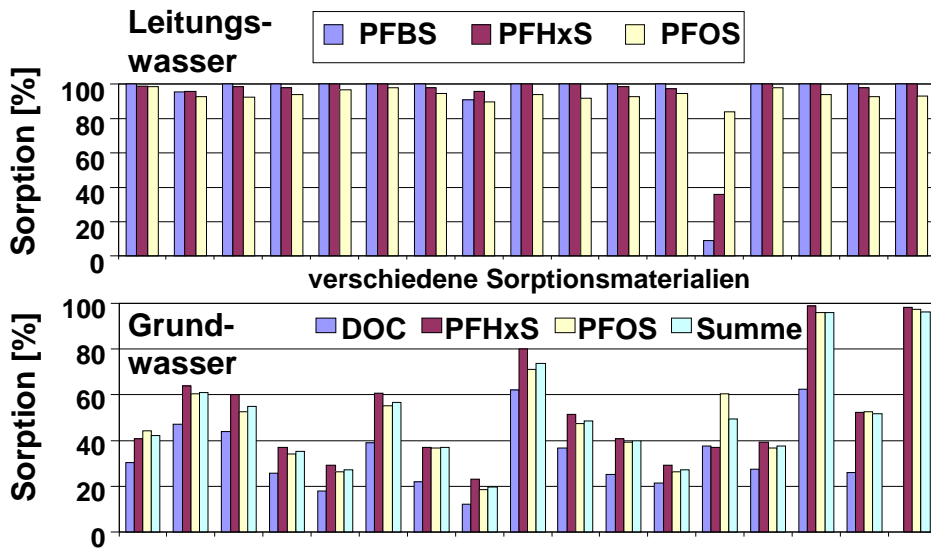
## SORPTION – PRINZIP



### → Rückhalt der PFC auf Sorptionsmittel

- langkettige Verbindungen sorbieren besser als kurzkettige
- Sulfonsäuren sorbieren besser als Carbonsäuren
- konkurrierende Sorption durch natürliche Wasser-Inhaltstoffe und/ oder Begleitkontaminanten

## SORPTION – BATCH-LABOR



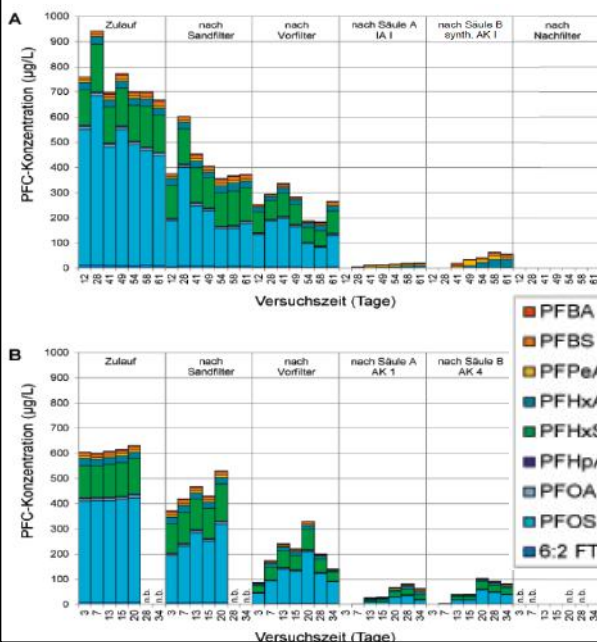
→ im Grundwasser deutlich schlechtere Sorption

→ DOC von 18-20 mg/L als konkurrierendes Sorbens

TZW

Hattingen, 13.02.2018

## SORPTION – PILOTANLAGE



- vollständige Entfernung
- konkurrierende Sorption durch Grundwasser-Inhaltsstoffe
- geringe Beladung
- nachzulesen im altlastenspektrum 5/16 sowie im Handbuch der Altlastenbearbeitung 74. Aktualisierung, 3. Aufl., März 2015

PFC-haltiges Grundwasser

Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltiges Grundwasser  
altlastenspektrum 5/2016

Hanna Elzock, Kathrin E. Schmidt, Pia Lipp, Michael Görig, Andreas Tülin

TZW

Hattingen, 13.02.2018

## ZUSAMMENFASSUNG SANIERUNGSVERFAHREN

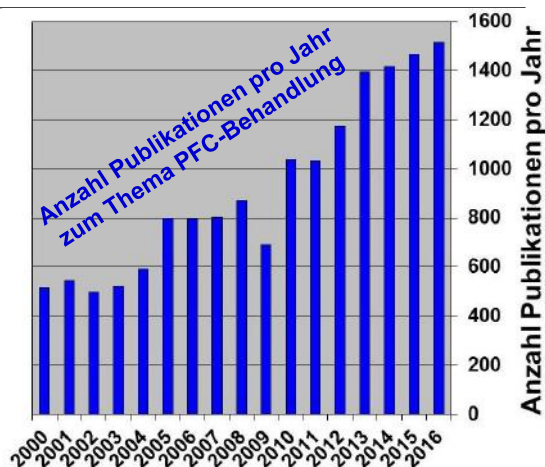
- Sorption ist das Verfahren der Wahl zur Grundwasser-Sanierung bei PFC-Kontaminationen
  - kurzkettige PFC machen am meisten Probleme
  - Ersatzstoffe aus Sanierungssicht teilweise kritischer als z.B. PFOS und PFOA
  - mehrstufige Anlagen und häufiger Austausch der Sorptionsmaterialien in der Regel erforderlich
  - Abwägung zwischen Materialien-Effizienz und Kosten zu treffen
- Membranfiltration und elektrochemischer Abbau können PFC eliminieren
  - Wirtschaftlichkeit bei der Altlasten-Sanierung fraglich
- ggf. Kombination mehrerer Verfahren von Interesse
  - z.B. elektrochemische Behandlung des Konzentrats aus der Membranfiltration

TZW

Hattingen, 13.02.2018

## AUSBLICK

- kontinuierliche Weiterentwicklung von Sanierungsverfahren
- sinnvolle Praxisanwendung muss belegt sein



1569

© IWA Publishing 2015 Water Science & Technology | 71:10 | 2015

Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater

A. M. Trautmann, H. Schell, K. R. Schmidt, K.-M. Mangold and A. Tiehm

TZW

Hattingen, 13.02.2018

## DANK und LITERATUR

- dem LfU als Projektpartner sowie für die Förderung, Bericht-Download unter [www.lfu.bayern.de](http://www.lfu.bayern.de)



- den KollegInnen am TZW
- und Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit

### Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor (AOF) – ein weiterentwickelter Wasserqualitätsparameter zum Aufspüren von PFC-Hotspots

Einige ausgewählte Vertreter aus der Stoffgruppe der poly- und perfluorierten Verbindungen (PFC) werden heutzutage routinemäßig mit getrimmten Verfahren von zahlreichen Laboren analysiert. Neuere Forschungsarbeiten lassen allerdings vermuten, dass mit dieser Analytik nur ein geringer Anteil an organischen Fluorverbindungen in der aquatischen Umwelt erfasst wird. Vor diesem Hintergrund entwickelte das TZW den neuen Gruppenparameter AOF, mit dem sich insbesondere Hot Spots von PFC, z. B. nach Verunreinigung durch Feuerlöschschäume, aufspüren lassen und womit das Ausmaß bislang mit der Einzelstoffanalytik nicht erfassbarer Organofluoranteile ermittelt werden kann.

von: Dr. Frank Thomas Lange, Sarah Willach, Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser – TZW)



Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography

Andrea Wagner<sup>1</sup>, Brigitte Raue<sup>1</sup>, Heinz-Jürgen Brauch<sup>1</sup>, Eckhard Worch<sup>2</sup>, Frank T. Lange<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> DVGW Water Technology Center (DWC), Karlsruhe Str. 36, 763 33 Karlsruhe, Germany  
<sup>2</sup> Dresden University of Technology, Institute of Water Chemistry, 01062 Dresden, Germany

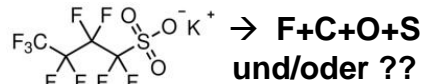


**TZW**

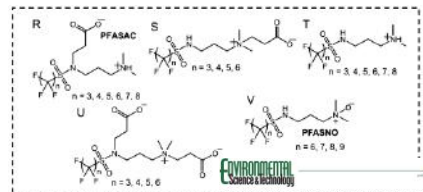
Hattingen, 13.02.2018

## EXKURS: AOF

- AOF: Adsorbierbares Organisch gebundenes Fluor**

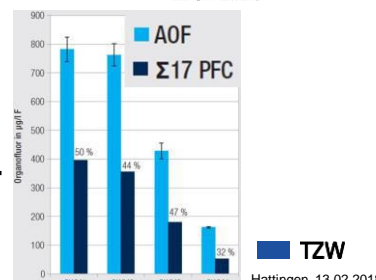


- Adsorption der organischen Fluor-Verbindungen an synthetische Aktivkohle
- Verbrennung zu Fluorid
- Ionenchromatographie



Identification of Novel Fluorinated Surfactants in Aqueous Film Forming Foams and Commercial Surfactant Concentrates  
Lange, S., W. Springer and H.-J. Brauch

- bei reaktiven Verfahren kann eine Vielzahl von Fluorverbindungen entstehen
- im Grundwasser kann der AOF deutlich höher sein als die Fluor-Summe per Einzelstoff-analytik identifizierter Verbindungen



**TZW**

Hattingen, 13.02.2018