

Verwertungsnachweis – Teil II

KMU-innovativ Verbundprojekt FABEKO: Grundwasserschutz durch flächenhafte Aufbereitung PFAS-verunreinigter Böden durch On-Site-Bodenelektion und Wasseraufbereitung durch Elektrostimulierte Aktivkohle

FKZ: 02WQ1577

30. August 2024

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Forschungskonsortium

Sensatec GmbH (Koordination)

Friedrichsorter Str. 32
24159 Kiel

Ansprechpartnerin:
Anja Wilken
0431/389009-11
a.wilken@sensatec.de

GEOlogik Wilbers & Oeder GmbH

Feldstiege 98
48161 Münster

Ansprechpartnerin:
Debora Reinke
02533/93433-23
reinke@geologik.de

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ

Department Technische Umweltchemie
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Ansprechpartnerin:
Dr. Katrin Mackenzie
0341/6025-1760
katrin.mackenzie@ufz.de

Mull und Partner Ingenieurgesellschaft mbH

Neulandstraße 2 - 4
49084 Osnabrück

Ansprechpartner:
Matthias Wieschemeyer
0541/915327-11
m.wieschemeyer@mup-group.com

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WQ1577 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autor:innen.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Durchgeführte Arbeiten	7
2.1	Arbeitspaket 1: Voruntersuchungen On-Site-Verfahren/AK-Reaktor	7
2.1.1	Vorauswahl geeigneter Böden und zusammengesetzter Mischböden für die die Voruntersuchungen/ Vorversuche (GEOlogik)	7
2.1.2	Festlegung und Durchführung der Grundlagenversuche zur Ermittlung der Standfestigkeiten und Durchlässigkeiten von Bodenmieten (GEOlogik)	8
2.1.3	Entwicklung eines Standortbewertungstools (MuP)	12
2.1.4	Entwicklung einer bodenartspezifischen Biopolymer-Zugabestrategie (Sensatec)	15
2.1.5	Entwicklung der materialtechnischen Grundlage für die Reinigung von PFAS-haltigem Abwasser durch elektrostimierte Aktivkohle – Materialauswahl und -modifizierung (UFZ)	23
2.1.6	Entwicklung der elektrostimulierten Aktivkohle-Reaktortechnik im Technikumsmaßstab (UFZ)	27
2.2	Arbeitspaket 2: Material- und Prozessentwicklung – Up-Scaling	30
2.2.1	Herstellung modifizierter AK-Vliese und Anpassung für den Einbau in den Pilotreaktor (UFZ)	30
2.2.2	Entwicklung eines elektrobasieren Regenerierungsverfahrens für PFAS-beladene leitfähige Aktivkohle/ im Adsorbermodul (UFZ)	30
2.2.3	Detailanalyse Leachingtechnik und Optimierungsmöglichkeiten in Kleinmieten (GEOlogik)	33
2.2.4	Entwicklung einer Bodenspültechnik für Bodenmieten (Sensatec, GEOlogik, MuP)	36
2.2.5	Entwicklung eines Prognosemodells des Sanierungsverlaufs unter Definition der erforderlichen Eingangsgrößen (MuP)	37
2.2.6	Optimierung des Flotationsverfahrens (Sensatec)	40
2.3	Arbeitspaket 3: Pilottests	41
2.3.1	Durchführung von Pilotanwendungen auf einem Papierschlammsschaden in Rastatt (GEOlogik, Sensatec, UFZ) und einem Flughafenstandort (MuP, Sensatec, UFZ)	41
2.3.2	Entwicklung und Realisierung einer geeigneten Monitoringstrategie (MuP, UFZ)	41
2.4	Arbeitspaket 4: Auswertung	50
2.4.1	Material- und Prozessbewertung (UFZ, Sensatec, GEOlogik)	50
2.4.2	Bewertung der Nachhaltigkeit (MuP)	62
2.4.3	Bewertung Materialverwertungs- und Entsorgungsstrategie (UFZ)	62
2.4.4	Bewertung der verschiedenen PFAS-Analysemethoden	63
3	Zusammenfassung Ergebnisse	67
4	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	68
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	69
6	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	69
7	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	70
8	Veröffentlichungen der Ergebnisse	72
9	Literaturverzeichnis	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schüttkegel verschiedener Standorte	8
Abbildung 2: Durchführung der Sickerversuche in Stechzylindern	10
Abbildung 3: Sickerkurven bezogen auf Menge und Zeit	11
Abbildung 4: Exemplarische Böschungsbruchberechnung Hügelsheim.....	11
Abbildung 5: Einfärbeversuch mit Rhodamin	12
Abbildung 6: Prognostizierter Sanierungsverlauf für PFOS (15µg/l)	15
Abbildung 7: Ergebnisse der Eingangsanalytik der zu untersuchenden Pilotstandortböden	16
Abbildung 8: Darstellung der Säulenapparatur	17
Abbildung 9: PFAS-Konzentrationen im Perkolat von Versuch 1 – Hügelsheim.....	18
Abbildung 10: PFAS-Konzentrationen im Perkolat von Versuch 1 - Flughafenstandort.....	18
Abbildung 11: Laborversuch 2, Perkolatergebnisse nach Wasser- und Polymerspülungen	20
Abbildung 12: Laborversuch 2, Perkolatergebnisse Wasser- und Polymerspülungen kumuliert. ...	21
Abbildung 13: Übersicht der PFAS-Analytik der Perkolatmischproben - Laborversuch 3	22
Abbildung 14: Übersicht der PFAS Analytik der Perkolateinzelprouben - Laborversuch 3	23
Abbildung 15: Darstellung der Maximalbeladung (links) und des Sorptionskoeffizienten (rechts) ..	24
Abbildung 16: Darstellung der Adsorptionskinetik von PFBA	25
Abbildung 17: Darstellung des Effekts von elektrischem Potential auf die Elektrosorption von PFBA	25
Abbildung 18: Einfluss von Verweilzeit, Biopolymerkonzentration und Potential auf die Adsorption von PFBA	27
Abbildung 19: Adsorption und Elektrodesorption von PFBA in der Swiss-Roll	28
Abbildung 20: Links: Adsorption von PFBA an der Labor-Swiss-Roll.....	29
Abbildung 21: Schematische Darstellung des Pilotreaktors	31
Abbildung 22: Adsorptionsgrad verschiedener PFAS (je 10 µg/l) bei Abreinigung durch den Pilotreaktor	32
Abbildung 23: Desorption von PFBA [µg/L] aus dem Pilotmodul.....	33
Abbildung 24: Aufbau der Kleinmiete aus Zetel	34
Abbildung 25: Entwicklung der Feuchte in der Kleinmiete Kaarst	34
Abbildung 26: Festgelegte Einstichpunkte Feuchtigkeitsmessungen	34
Abbildung 27: Ergebnisse der verschiedener Schlauchkonfigurationen	35
Abbildung 28: Austrag ohne Drainmatte (Kleinmiete Viersen)	35
Abbildung 29: Darstellung untersuchter Schlauchsysteme	36
Abbildung 30: Modell der Halde in Rastatt mit Bewässerungsgeometrie	38
Abbildung 31: Vergleich der K_D -Werte am Pilotstandort Rastatt	39
Abbildung 32: Laborapparatur zur Optimierung der Schaumflotation.....	40
Abbildung 33: Darstellung der Miete und der benötigten Anlagentechnik am Standort Rastatt.	44
Abbildung 34: schematischer Aufbau der Miete am Flughafenstandort	46
Abbildung 35: Ergebnisse der Flotationsszenarien am Flughafenstandort.....	48

Abbildung 36: PFOS-Abreinigung nach den 3 Modulen im Verlauf des Mietenversuchs.....	49
Abbildung 37: PFOS-Desorption des ersten Moduls zu verschiedenen Zeitpunkten.....	50
Abbildung 38: Ergebnisse der PFAS-Untersuchung der Perkolate der Kleinmiete aus Hügelsheim	51
Abbildung 39: Vergleich der Eluatgehalte aus den Mischproben vor und nach Austausch von 14 Porenvolumen	52
Abbildung 40: Anteil der abgereinigten PFAS-Einzelsubstanzen in µg/l.....	52
Abbildung 41: Perkolat-Austrag aus der Miete beim Feldversuch in Hügelsheim.....	53
Abbildung 42: Vergleich der landwirtschaftlichen Nährstoffe im Boden vor und nach der Biopolymerspülung.....	53
Abbildung 43: Vergleich der Eluatgehalte aus den Mischproben vor und nach der Sanierungsmaßnahme	56
Abbildung 44: Perkolat-Austrag aus der Miete beim Feldversuch am Flughafenstandort.....	57
Abbildung 45: Perkolat-Austrag aus dem Test-IBC beim Feldversuch am Flughafenstandort.....	58
Abbildung 46: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFHxA.....	59
Abbildung 47: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFOA	59
Abbildung 48: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFOA	60
Abbildung 49: Vergleich der PFOS Abreinigung in Labor und Feldversuch	61
Abbildung 50: Vergleich der PFC im Feststoff incl. Precursor in µg/kg vor / nach dem Feldversuch	63
Abbildung 51: Vergleich der PFC im Feststoff, vor und nach dem Feldversuch	64
Abbildung 52: Vergleich der TOP-Assay im Feststoff, vor und nach dem Feldversuch	64
Abbildung 53: Vergleich der "Top-Assay" gegenüber EOF, vor und nach dem Feldversuch.....	64
Abbildung 54: Vergleich der Fluor-Gehalte im Feststoff incl. "Precursor nach Top-Assay" gegenüber EOF, vor und nach dem Feldversuch	65

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Standort, Körnung und Zuordnung der zehn ausgewählten Böden	7
Tabelle 2: Schüttwinkel verschiedener Standorte	8
Tabelle 3: Bodenkennwerte der zehn Musterböden.....	9
Tabelle 4: Bodenkennwerte bezogen auf lockere, mitteldichte und dichte Lagerung	9
Tabelle 5: Sickergeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad	10
Tabelle 6: Im Standortbewertungstool hinterlegte Leitsubstanzen mitsamt ihrer Kettenlänge	13
Tabelle 7: Probenahmepunkte des geplanten Perkolatmonitorings am Standort Rastatt	42
Tabelle 8: Probenahmepunkte des geplanten Perkolatmonitorings am Standort Flughafen	42
Tabelle 9: Relativer Anteil von PFOS und PFUnA im Feststoff des Flughafenstandorts	54
Tabelle 10: Vergleich der Feststoffanalytik am Flughafenstandort vorher und nachher	55

Abkürzungsverzeichnis

AK	Aktivkohle
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
C _{org}	Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Festsubstanz
D _s	Oberflächendifusionskoeffizient
H4PFOS	6:2-Fluortelomersulfonsäure (Einzelsubstanz PFAS)
K _r -Wert	Durchlässigkeitsbeiwert für die Versickerungsfähigkeit von Böden
K _{OC} -Wert	Adsorptionskoeffizient Wasser/Boden normiert auf Gehalt an organischem Kohlenstoff
K _D -Wert	Adsorptionskoeffizient
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
PFAS	per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen
PFBA	Perfluorbutansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFDA	Perfluordecansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFDoA	Perfluordodecansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFHpA	Perfluorheptansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFHpS	Perfluorsulfonsäuren (Einzelsubstanz PFAS)
PFHxA	Perfluorhexansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFNA	Perfluorononansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFOA	Perfluorooctansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFOS	Perfluorooctansulfonsäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFOSA	Perfluorooctansulfonamid (Einzelsubstanz PFAS)
PFPeA	Perfluorpentansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFTTrA	Perfluortridecansäure (Einzelsubstanz PFAS)
PFUnA	Perfluorundecansäure (Einzelsubstanz PFAS)

1 Einleitung

Das Verbundprojekt „**Grundwasserschutz durch flächenhafte Aufbereitung PFAS-verunreinigter Böden durch On-Site-Bodeneduktion und Wasseraufbereitung durch Elektrostimulierte Aktivkohle**“ (kurz: FABEKO) wurde im Rahmen des **BMBF-Förderprogrammes KMU innovativ** für Bildung und Forschung, Schwerpunkt „Ressourceneffizienz und Klimaschutz“, Technologie- und Anwendungsfeld „**Nachhaltiges Wassermanagement**“ gefördert.

Ziel des Verbundprojektes FABEKO war es, einen kombinierten Technologieansatz zu entwickeln, um Böden, die mit per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) kontaminiert sind, effektiv zu reinigen, sodass ein PFAS-Eintrag in das darunterliegende Grundwasser vermieden werden kann. Die Rückführung der gereinigten Böden in den Wirtschafts- bzw. Naturkreislauf sollte ermöglicht werden, ohne großvolumige PFAS-haltige Waschwässer zu erzeugen. Wichtiges technisches Ziel war, die belasteten Böden vor Ort zu behandeln, um Transporte über größere Distanzen zu vermeiden und die Wiederverwendung des Bodens am Entstehungsort zu gewährleisten. Dazu sollte das Bodenmaterial durch ein am Standort durchführbares dreistufiges Verfahren aufgereinigt werden.

Die Projektbeteiligten waren die **KMU Sensatec GmbH**, Friedrichsorter Str. 32 in 24159 Kiel und **GEOLogik Wilbers & Oeder GmbH**, Feldstiege 98 in 48161 Münster sowie die **Mull und Partner Ingenieurgesellschaft mbH**, Neulandstraße 2 – 4 in 49084 Osnabrück und das **Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH - UFZ**, Permoserstraße 15 in 04318 Leipzig.

2 Durchgeführte Arbeiten

In diesem Kapitel werden die im Rahmen des Verbundprojektes FABEKO durchgeführten Arbeiten und dessen Ergebnisse eingehend erläutert. Die Struktur der Darstellung orientiert sich anhand der vier übergeordneten Arbeitspakete und dessen Unteraufgaben.

2.1 Arbeitspaket 1: Voruntersuchungen On-Site-Verfahren/AK-Reaktor

2.1.1 Vorauswahl geeigneter Böden und zusammengesetzter Mischböden für die die Voruntersuchungen/ Vorversuche (GEOLogik)

In Abstimmung mit der Mull und Partner Ingenieurgesellschaft mbH (folgend: MuP) wurden seitens der GEOLogik Wilbers & Oeder GmbH (folgend: GEOLogik) zehn repräsentative Böden und Mischböden unterschiedlicher Körnungen von eigenen Projekten und von Projekten der MuP aus dem Bundesgebiet ausgewählt, in 90 l PE-Wannen überführt und ins bodenmechanische Labor der GEOLogik zur Durchführung der Grundlagenversuche verbracht. Die Auswahl der Musterböden erfolgte unter Berücksichtigung verschiedener Sandfraktionen mit unterschiedlich hohen bindigen bzw. humosen Anteilen. Aufgrund der Erfahrungen aus dem Forschungsvorhaben BioKon wurde auf Tone und Torfe bzw. stark tonige und torfige Böden für die Grundlagenversuche verzichtet. Insbesondere die beiden Böden der Pilotstandorte Rastatt (Hügelsheim) und eines Flughafenstandortes in NRW wurden in die Untersuchungen mit einbezogen.

Die nachfolgend aufgeführten Musterböden wurden zur Durchführung der Grundlagenversuche herangezogen:

Tabelle 1: Standort, Körnung und Zuordnung der zehn ausgewählten Böden

Standort	Körnung	Zuordnung
Hügelsheim	mS, fs, u', gs'	Oberboden, sandig
Bitburg	U, t', g', gs'	Verwitterungslehm
Flughafenstandort in NRW	fS, ms, u', g'	Talsande

Rheinmünster	S, stark u, g'	Oberboden, schluffig
Zetel	fS, mS, u	glazifluviatile Sande
Norderney	fS, mS, gs	Strandsand
Ingolstadt	S, u, t', fg', mg'	Flussschotter
Kaarst	S, u, fg'	Mittelterrasse
Viersen	S, u, g	Niederterrasse
Bockholter Berge	fS, stark ms, gs'	Dünensand

2.1.2 Festlegung und Durchführung der Grundlagenversuche zur Ermittlung der Standfestigkeiten und Durchlässigkeiten von Bodenmieten (GEOlogik)

Anhand von Schüttkegelversuchen an 10 ausgewählten Musterböden wurde der Schüttwinkel oder auch Böschungswinkel bestimmt, um die max. Lagerungskubatur der im späteren Sanierungsfall zu errichtenden Großmieten und deren erforderliche Grundflächen im Vorfeld festlegen zu können. Grundsätzlich gilt sowohl je rauer die Körner als auch, je mehr verschiedene Korngrößen vorhanden sind, desto größer der Winkel. Mit Zunahme der Kohäsion zwischen den Körnern (durch Zunahme des Feuchtigkeitsgehaltes) wird der Winkel größer. Bei zu hohem Wasseranteil ist hingegen mit einem Ausfließen des Bodens zu rechnen.



Abbildung 1: Schüttkegel verschiedener Standorte

Für die 10 Musterböden wurden nachfolgend Schüttwinkel ermittelt. Hierbei zeigten sich die Böden aus Hügelsheim und vom Flughafenstandort in NRW mit je 23° mit relativ flachen Schüttwinkeln.

Tabelle 2: Schüttwinkel verschiedener Standorte

Herkunft Boden	Schüttwinkel
Kaarst	38

Ingolstadt	31
Viersen	27
Zetel	26
Norderney	26
Rheinmünster	25
Flughafenstandort in NRW	23
Hügelsheim	23
Bockholter Berge	21

Aus den Grundlagenversuchen (hier insbesondere Sieb-/Schlämmanalysen) und Literaturdaten wurden die Bodenkennwerte für die 10 Musterböden, wie folgt, festgelegt:

Tabelle 3: Bodenkennwerte der zehn Musterböden

Herkunft	Bodenbeschreibung	Körnung	Ungleichförmigkeit	Wichte	Auftrieb-Wichte	Reibungswinkel	Kohäsion	Steifigkeitszahl
Bitburg	U, s2, t1-2, g1-2	6,6/70,5/13,4/9,5	9,6	18	9	27,5	5	10
Bockholt	fS, mS4, gS1	-/1,8/98,0/0,1	3,0	-	-	-	-	-
Hügelsheim	f-mS, gS, u	-/13,5/81,5/5,0	/	19	10,5	35	0	25
Ingolstadt	S, u, t2, fG2, mG2	9,1/18,5/42,3/30,1	312,1	18	9	30	2	17,5
Kaarst	S, u, fG2	-/16,6/70,3/13,1	/	19	10,5	32,5	2	25
Norderney	f-mS, gsS2	-/0,3/98,3/1,5	3,5	19	10,5	32,5	0	30
Flughafenstandort NRW	f-mS, g2, u2	-/6,4/84,2/9,2	3,0	19	10,5	35	0	30
Rheinmünster	f-mS, u4, g2	-/22,9/70,6/6,5	/	18,5	10,5	30	5	17,5
Viersen	fS, u, mS, g2, gS2	-/22,9/70,6/6,5	/	18,5	10	32,5	2	20
Zetel	fS, u1-u2	-/5,7/94,2/0,1	2,1	19	10	32,5	0	25

Für die weiteren geophysikalischen Detailuntersuchungen wurde die Anzahl der Musterböden wie geplant aus Zeit- und Kostengründen auf vier begrenzt. An den vier ausgewählten Musterböden, die für die Säulenversuche zur Bestimmung des Biopolymerbedarfs und der Anzahl der erforderlichen Spülzyklen herangezogen wurden, wurden zusätzlich die bodenmechanischen Kenngrößen im Labor der GEOlogik bzw. im Labor der RWTH Aachen unter Berücksichtigung der Lagerung (locker bis dicht) ermittelt:

Tabelle 4: Bodenkennwerte bezogen auf lockere, mitteldichte und dichte Lagerung

Bodenprobe Parameter	Hüg 1			Flughafenstandort in NRW			Viersen			Rhm 10	
	locker	mittel-dicht	dicht	locker	mittel-dicht	dicht	locker	mittel-dicht	dicht	SZ 1 (0,00-0,12 m)	SZ 4 (0,50-0,62 m)
Probenahme	gestört			gestört			gestört			ungestört	ungestört
Bodenart	mS, fs, u', gs'			fS, ms, u', g', gs'			S, u, g			S, stark u, g'	
Wassergehalt [%]	1,34			0,86			2,37			10,22	8,52
Glühverlust [%]	3,7			1,2			-			3,29	2,35
Korndichte [g/cm³]	2,503			2,520			2,420			2,65	2,65
Trockendichte [g/cm³]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,603	1,632
Feuchtdichte [g/cm³]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,767	1,771
Porenanteil	0,48	0,41	0,37	0,43	0,38	0,35	0,46	0,39	0,34	0,395	0,384
Einbaudichte, trocken [g/cm³]	1,30	1,48	1,57	1,43	1,57	1,63	1,31	1,47	1,59	1,599	1,633
kf-Wert [m/s]	3,80E-05			4,10E-05			1,40E-05			7,10E-05	
Wasserdurchlässigkeit im Standrohr [m/s]	4,39E-05	9,10E-06	9,32E-07	7,28E-05	2,94E-06	1,43E-05	1,69E-05	3,28E-06	1,84E-07	-	-
Wasserdurchlässigkeit in der Triaxialzelle [m/s]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,18E-08	6,95E-10

Untersuchungsergebnisse:
 schwarz = RWTH Aachen
 blau = GEOlogik Münster

Um die vertikale Durchlässigkeit und Sickergeschwindigkeit in aufgefüllten Bodenmaterialien (Mieten, Haufwerken, etc.) zu ermitteln, wurden Sickerversuche in Stechzylindern mit lockerer, mitteldichter und dichter Lagerung durchgeführt. Die Oberfläche des Bodens im Stechzylinder wurde

mit Quarzsand gegen Aufwirbeln und Absetzen von Feinkorn beim Auffüllen mit destilliertem Wasser geschützt. Insgesamt wurde 1 L Wasser mit kontinuierlichem Überstand des Wassers im Stechzylinder versickert und der Durchsatz sowie die Zeit in Intervallen dokumentiert (siehe Abbildung 2)



Abbildung 2: Durchführung der Sickerversuche in Stechzylindern

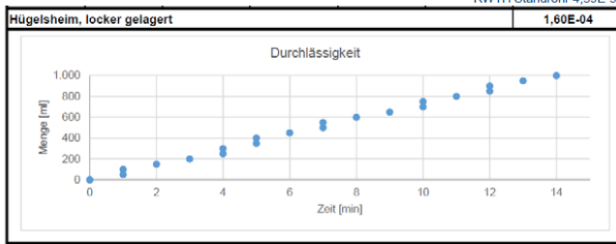
Die durchgeführten Versuche erbrachten je nach Standort (4 Standorte wurden untersucht) vergleichbare Sickergeschwindigkeiten mit einer Abnahme der Sickergeschwindigkeit und Zunahme des Verdichtungsgrades. Eine Ausnahme hiervon zeigte sich bei dem Flughafenstandort in NRW mit der höchsten Sickergeschwindigkeit bei mitteldichter Lagerung.

Tabelle 5: Sickergeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Verdichtungsgrad

Lagerung	Hügelsheim	Flughafenstandort NRW	Viersen	Rheinmünster
locker	1,60E-04	9,65E-05	4,97E-05	5,16E-05
mitteldicht	1,07E-04	1,04E-04	4,69E-05	3,65E-05
dicht	1,04E-04	3,20E-05	4,15E-05	1,35E-05

Die nachfolgend, beispielhaft aufgeführten Ergebnisgraphen von Hügelsheim und Rheinmünster zeigen den erwarteten geradlinigen Verlauf der Sickerkurven und die Zunahme der Zeitdauer bei schlechterer Durchlässigkeit.

Hügelsheim

 Kornsummenkurve 3,8E-5
 RWTH Standrohr 4,39E-5


Rheinmünster

Kornsummenkurve 7,1E-5

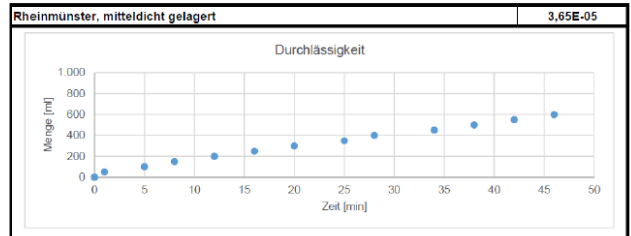
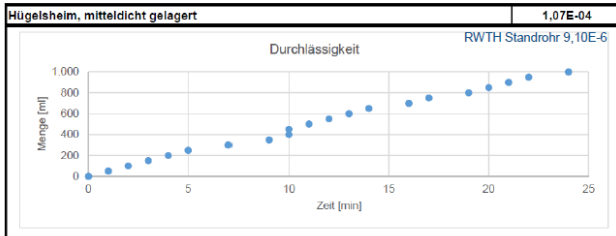
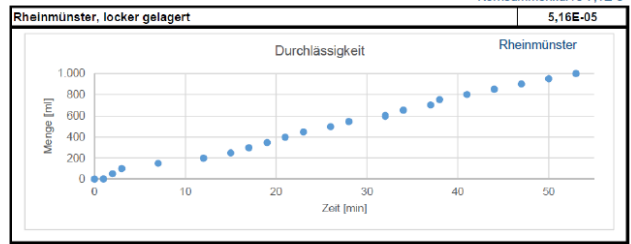


Abbildung 3: Sickerkurven bezogen auf Menge und Zeit

Um die Gefährdung durch Böschungsbrüche im Rahmen des Upscalings an Großmieten ausschließen zu können, wurden zahlreiche Böschungsbruchberechnungen gem. DIN 4084 und DIN 1054 unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Böden, der Lastenverteilung und der Höhe der Mieten mit dem Programm GGU Stability durchgeführt. Exemplarisch wird nachfolgend die Böschungsbruchberechnung für den Boden in Hügelsheim dargestellt:

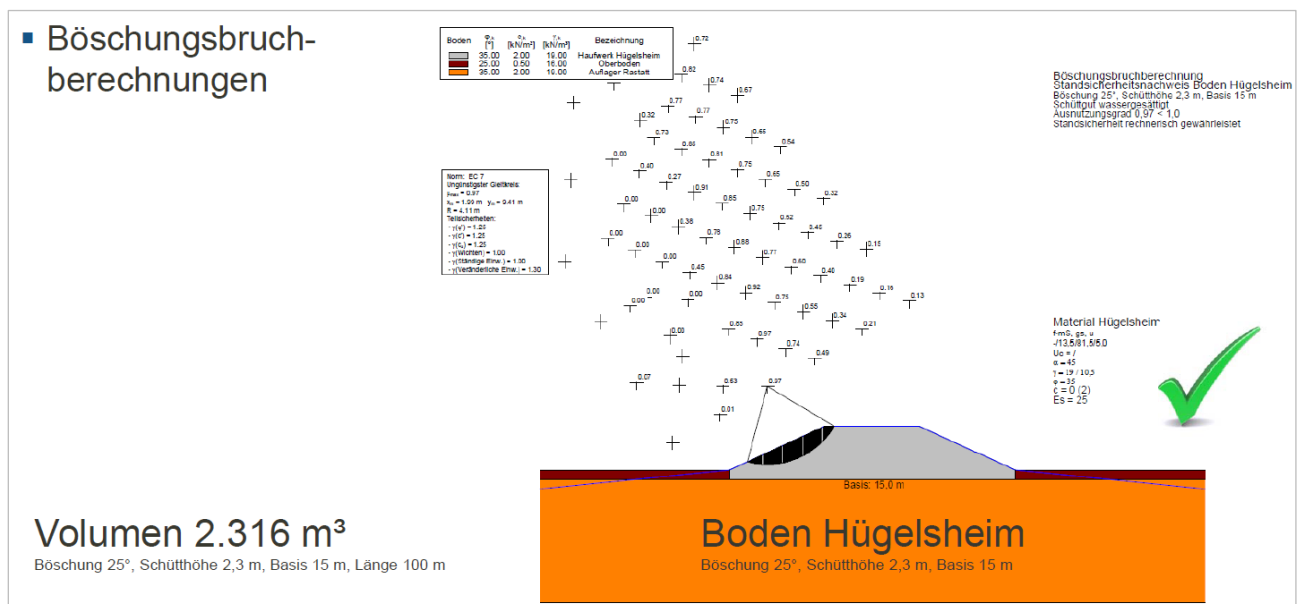


Abbildung 4: Exemplarische Böschungsbruchberechnung Hügelsheim

Die Böschungsbruchberechnung wurde exemplarisch für eine Miete mit dem Volumen von 2.316 m³ (Länge 100 m, Breite 15 m und Schütthöhe 2,3 m) durchgeführt. Für einen Böschungswinkel von 25° war die Böschung bei Wassersättigung noch standfest. Generell setzt die Wassersättigung der Mieten die Standfestigkeit der Böschungen deutlich herab (gesättigt 20 – 25°). Bei erdfeuchten Mieten hingegen lag die Standfestigkeit zwischen 35 – 45°.

Abweichend von den Berechnungen zeigten die verschiedenen aufgeschichteten Musterböden in den Kleinmieten ein anderes Fließverhalten, d.h. die Böschung war auch bei einem Böschungswinkel von 45° und Wassersättigung noch stabil. Dies wird auf das leichte Verdichten

beim Aufschichten der Kleinmieten zurückgeführt. Der Tracerversuch ist aufgrund der Umwidmung der Mittel für das Fluoreszenzspektrometer entfallen, da eine vollständige Aufsättigung der Mieten auch ohne Tracerversuch nachweisbar war und anhand der Durchbruchkurven für unterschiedliche Musterböden die Berechnung der erforderlichen Beschickungsmenge erfolgen konnte.

Zur Überprüfung möglicher präferenzierter Fließwege wurde im Rahmen des Einfärbeversuches nach Aufsättigung der Kleinmiete Rhodamin mit 4,6 l/h zugegeben. Insgesamt wurden 83 Liter Tracerlösung aufgegeben. Nach 18 h wurde der Versuch beendet und die Kleinmiete in der Mitte zerteilt, um die eingefärbten Sickerpfade besser erkennen zu können. Optisch waren keine präferenzierten Fließwege in der Kleinmiete erkennbar. Die Ausbreitung erfolgte zur Basis der Kleinmiete nahezu radialsymmetrisch.



Abbildung 5: Einfärbeversuch mit Rhodamin

Vor dem Hintergrund der unerwarteten Effekte des Einfärbeversuchs sowie der geringen Übertragbarkeit der Versuche im Kleinmieten-Maßstab auf später geplante größere Mieten scheint die Durchführung der Tracerversuche (AP 1.2) wenig erfolgversprechend. Die gewünschten Aussagen wurden bereits durch Sättigungsversuche sowie Kleinmieten ohne Tracer ermittelt. Die Anschaffung eines Fluoreszenzspektrometers war somit nicht mehr gerechtfertigt und die Finanzmittel wurden für chemischen Analysen in zusätzlichen Kleinmietenversuchen umgewidmet.

2.1.3 Entwicklung eines Standortbewertungstools (MuP)

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde ein Prognoseinstrument entwickelt, welches im Vorfeld einer Sanierung auf Basis verschiedener Eingangsfaktoren die Erfolgsaussichten der Sanierung bewertet. Dadurch ist eine Abschätzung der voraussichtlichen Sanierungsdauer für die Sanierung zu erhalten. Um dies zu ermöglichen, sind innerhalb des Tools drei Datenblätter mit jeweils eigenen Subtools erstellt worden, welche sukzessive aufeinander aufbauen. Das Ergebnis kann dann mittels einer Kostenkalkulation auch zu einer Abschätzung der anfallenden Kosten weitergeführt werden.

Subtool 1: DB2KD

Das Subtool "DB2KD" dient dazu, eine schnelle erste Einschätzung von PFAS hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens zu bekommen. Dazu ist im Tool bereits eine Liste verschiedener PFAS mit einem Sorptionskoeffizienten für die Adsorption aus Wasser an Boden normiert auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff, woraus ein erster K_D -Wert abzuschätzen ist. Dabei wird aufgrund der Konzentrationen im μg -Bereich von einer annähernd linearen Sorptionsisotherme ausgegangen.

Da sich die verschiedenen Einzelstoffe der PFAS unterschiedlich im System Boden/Wasser verhalten, gilt es, Gruppen gleichen Verhaltens bzw. Leitparameter für diese Gruppen zu identifizieren. Da das Verhalten der Stoffe in den unterschiedlichen Umweltkompartimenten maßgeblich durch ihre Kettenlänge beeinflusst wird, wurde eine entsprechende Gruppierung der Stoffe durchgeführt. Weiterhin spielt auch die funktionale Gruppe der Stoffe eine nicht zu vernachlässigende Rolle. So wird angenommen, dass Carbonsäuren gleicher Kettenlänge allgemein geringere Sorptionseigenschaften aufweisen als Sulfonsäuren [1], [2].

Die im Tool bereits vordefinierten Stoffe sind jeweils als Leitparameter für eine Gruppe mit entsprechender Kettenlänge zu verstehen. In Tabelle 6 findet sich eine Auflistung dieser Leitparameter mit ihrer jeweiligen Kettenlänge. Weitere Stoffe können über die Eingabemaske manuell eingegeben oder bestehende Stoffe mittels eigens ermittelter K_{OC} -, oder K_D -Werte überschrieben werden:

Tabelle 6: Im Standortbewertungstool hinterlegte Leitsubstanzen mitsamt ihrer Kettenlänge

Kürzel	Anzahl CF ₂ -Bindungen
PFBA	3
PFPeA	4
PFBS	4
PFHxA	5
PFHxS	6
PFHpA	6
H4PFOS	6
PFOA	7
PFHpS	7
PFNA	8
PFOS	8
PFOSA	8
PFDA	9
PFD _o A	11

Bei der Auswahl einer dieser Stoffe kann eine erste Abschätzung des Sorptionsverhaltens basierend auf Literaturwerten und Berechnungen nach [3] durchgeführt werden. Zudem werden einige standortspezifische Parameter wie C_{org} und der Anteil von Ton und Schluff als Eingaben benötigt und miteinbezogen. Dabei ist jeder Parameter außerdem so gestaltet, dass eine manuelle Override-Eingabe möglich ist.

Zuletzt wird auch der Einfluss des Biopolymers abgeschätzt. Dieser beruht dabei auf Daten aus dem Vorgängerprojekt BioKon sowie aus den Labordaten aus den Säulenversuchen. Da nicht für alle Stoffe ausreichend Daten zur Verfügung stehen und auch die Varianz der einzelnen Standortfaktoren auf den Einfluss des Biopolymers kaum vollständig zu erfassen ist, ist der Einfluss des Biopolymers bislang noch nicht für alle Stoffe vollständig abzuschätzen. In weiteren Versuchsreihen im Zuge eines großmaßstäbigen Pilotversuchs könnten diese Daten jedoch noch erweitert und somit verfeinert werden.

Somit kann das Subtool "DB2KD" als eine erste Annäherung der Sorptionsverhalten der Stoffe an einem Standort gelten, welcher für die weiteren Subtools oder auch eine erste Modellierung verwendet werden kann.

Subtool 2: EXP2KD

Sobald erste Säulenversuche durchgeführt wurden, können die Ergebnisse in das Tool EXP2KD eingepflegt werden. Hier werden neben den gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Verhältnis

zur Zeit auch Eingaben wie beispielsweise die Ausgangskonzentration des Eluats, die Länge der Sickerstrecke oder die Trockenrohddichte benötigt.

Um nun aus den im Labor gewonnenen Daten einen möglichst realitätsnahen K_{OC} - bzw. K_D -Wert generieren zu können, kann nun die Advektions-Dispersions-Gleichung nach [4] herangezogen werden (siehe Formel 1). Diese Gleichung greift dabei die jeweiligen Eingaben des Standortbewertungstools auf und berechnet daraus einen K_D -Wert nach den Eingabedaten aus dem Labor. Mittels dieser Formel kann also der K_D -Wert aus der Eingabe von Säulenversuchen berechnet werden, indem der Verlauf der modellierten Konzentration an den Verlauf der tatsächlichen Konzentration gefittet wird.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - 0,5 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{K_d - WF}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{\eta}{\rho} + K_d \right) WF}} \right) + \exp \frac{x \left(1 - \frac{1}{R} \right)}{\alpha} \operatorname{erfc} \left(\frac{K_d + WF}{2 \sqrt{\frac{\alpha}{x} \left(\frac{\eta}{\rho} + K_d \right) WF}} \right) \right]$$

Formel 1: Advektions-Dispersions-Gleichung nach [4]

Mit:

C	aktuelle Konzentration (µg/l)
C_0	Anfangskonzentration (µg/l)
K_D	Sorptionskoeffizient Wasser/Feststoff (l/kg)
WF	Wasser-/Feststoffverhältnis (l/kg)
α	longitudinale Dispersivität (m)
x	Sickerstrecke
η	Porosität (-)
ρ	Trockenrohddichte
R	Retardationsfaktor

Die Gleichung geht dabei von einer linearen Adsorptionsisotherme aus und eine weitere Stoffnachlieferung wird nicht berücksichtigt. Grundsätzlich ist zu Beginn der Sanierung eines Standortes nicht mehr mit einer primären Schadstoffnachlieferung zu rechnen, es kommt jedoch vermutlich noch zu Nachlieferung von Stoffen durch Metabolisierung von Vorläufersubstanzen ("Precursor"). Die Intensität einer solchen Nachlieferung ist jedoch, genau wie das Vorkommen einzelner Vorläufersubstanzen an den jeweiligen Standorten, äußerst schwer zu quantifizieren. Zudem ist die Nachlieferung über den geplanten Sanierungszeitraum von max. 30 Tagen im Rahmen einer abschätzenden Modellierung zu vernachlässigen.

Um nun noch den Einfluss des Biopolymers auf die Sorption der PFAS an der Bodenmatrix abschätzen zu können, wurden verschiedene Daten aus den Laborversuchen aus diesem Projekt sowie den Labor- und Feldversuchen aus dem Vorläuferprojekt BioKon hinsichtlich des Unterschiedes der Sorption mit und ohne Biopolymer ausgewertet und in das Bewertungstool eingebaut. Dadurch konnte eine Abschätzung des zu erwartenden Einflusses des Biopolymers auf den K_D -Wert und somit auf die entsprechende Sorption der Einzelstoffe erhalten werden. Analog zum Subtool DB2KD besteht auch hier noch Bedarf zur Generierung weiterer Daten.

Subtool 3: Eingabe Sickerwasserprognose

Das 3. Subtool "Eingabe Sickerwasserprognose" greift die Ergebnisse der vorherigen Tools auf und kombiniert diese mit einigen weiteren Feldeingaben. Letztendlich bildet dieses Subtool die

eigentliche Abschätzung der benötigten Zeit ab. Dabei sind neben dem K_D -Wert, welcher beispielsweise mittels einer der anderen beiden Subtools ermittelt bzw. abgeschätzt werden kann, bodenmechanische Parameter, welche die "Spülbarkeit" des Bodens definieren, von Relevanz.

Die Spülbarkeit eines umgelagerten Bodens hängt im Wesentlichen von seinem Bodengefüge und der Zusammensetzung der Bodenkörnung sowie der angesetzten Spülgeschwindigkeit ab. Weiterhin sind die Eigenschaften der Sorption, hier der Desorption, von Bedeutung. Die Desorption von der Bodenmatrix erfolgt zu Teilen spontan in Teilen jedoch auch kinetisch. Um die komplexen physikochemischen Zusammenhänge rechnerisch abschätzen zu können, werden zunächst einige relevante technische Eigenschaften des jeweiligen Versuchsaufbaus berücksichtigt. Zu treffende Eingaben sind dazu unter anderem die Länge der Sickerstrecke in m oder die Sicker- bzw. Spülrate in mm/a. Daraufhin folgen einige bodenphysikalische Parameter wie Trockenrohdichte oder die Porosität. Daraus werden folgend einige weitere relevante Werte wie unter anderem die Dispersivität abgeleitet. Schließlich muss noch der K_D -Wert des jeweiligen Stoffes definiert werden und es müssen Angaben über die Start-, Ziel- und Endwerte der geplanten Sanierung getroffen werden. Das Ergebnis ist dann eine Abschätzung der benötigten Zeit bis zur Unterschreitung eines zuvor definierten Zielwertes (siehe Abbildung 6).

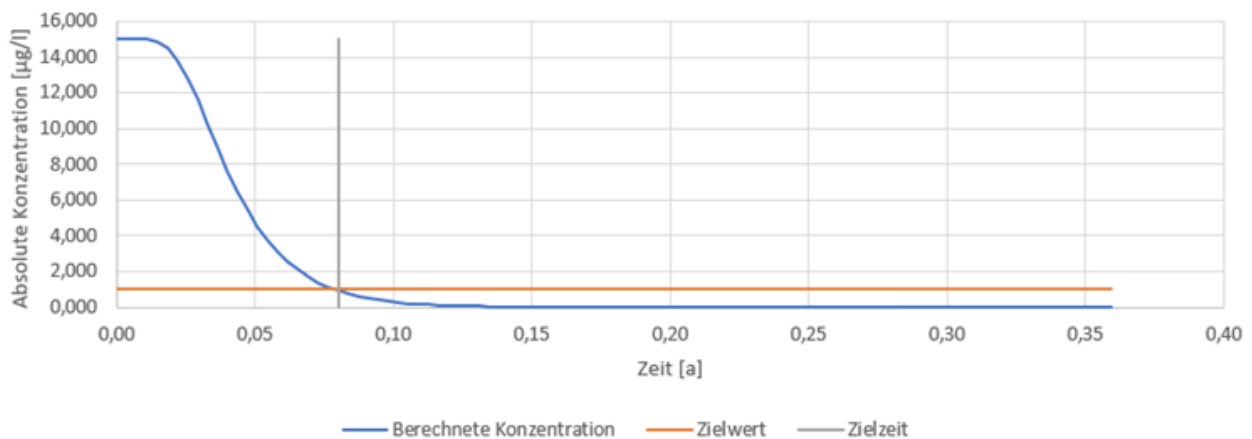


Abbildung 6: Prognostizierter Sanierungsverlauf für PFOS (15µg/l) bis zum Erreichen des Zielwertes unter beispielhaften Bedingungen analog zum Pilotversuch 1 (0,08a à ca. 30 Tage)

Die Subtools des Standortbewertungstools können also begleitend zum gesamten Sanierungsprozess verwendet und dabei immer weiter verfeinert werden. Nach einer grundlegenden Abschätzung der K_D -Werte mittels Literatur- und Feldwerten kann dieser nach Durchführung von Säulenversuchen weiter verfeinert werden. Nach genauerer Definition des Versuchsaufbaus kann eine Abschätzung des Sanierungsverlaufs bzw. -erfolgs getroffen werden, um somit eine ressourcenschonende Abschätzung über den Erfolg einer Sanierung mit dem FABEKO-Verfahren an einem Standort zu erhalten, indem die benötigte Zeit zum Unterschreiten eines Sanierungszielwertes ermittelt wird.

Während der Erstellung des Bewertungstools stellte sich heraus, dass eine ursprünglich geplante Einbindung von infrastrukturellen Parametern für die Bewertung des Standortes an dieser Stelle nicht zielführend ist. Daher wurden Faktoren wie der Bedarf an Strom oder Wasser und auch Transportwege in die Bewertung der Ressourceneffizienz und des CO_2 -Verbrauchs verschoben.

2.1.4 Entwicklung einer bodenartspezifischen Biopolymer-Zugabestrategie (Sensatec)

Zur Entwicklung der bodenartspezifischen Wirkstoff-/Additiv-Zugabestrategie wurden mehrere aufeinander aufbauende Laboruntersuchungen durchgeführt. Ziel dieses Arbeitspakets war es, die optimale Biopolymer-Zugabekonzentration für die biopolymerbasierte PFAS Elution zu identifizieren. Hierfür wurden die Erkenntnisse des vorhergehenden Forschungsverbundvorhabens BioKon

herangezogen. Da die Erkenntnisse aus diesem Arbeitspaket für die Pilotanwendungen übertragen werden, wurden die Untersuchungen ausschließlich mit Böden von den beiden Pilotstandorten durchgeführt. Da sich bereits im BioKon Projekt gezeigt hat, dass der Erfolg der biopolymerbasierten PFAS Elution stark von der Bodenmatrix und dem zu behandelnden Schadstoffspektrum abhängt, wurden ergänzend zu den von GEOlogik durchgeführten Untersuchungen zunächst die Schadstoffkonzentrationen ermittelt. Wie in Abbildung 7 dargestellt, wurden an beiden Standorten Hügelsheim und dem Flughafenstandort ähnlich hohe PFAS-Konzentrationen von > 250 µg/kg TS detektiert. Es ist jedoch ersichtlich, dass sich die Standorte im Schadstoffspektrum deutlich voneinander unterscheiden. Während in Hügelsheim Perfluordekansäure die Hauptschadstoffkomponente ausmacht, ist diese am Flughafenstandort erwartungsgemäß PFOS.

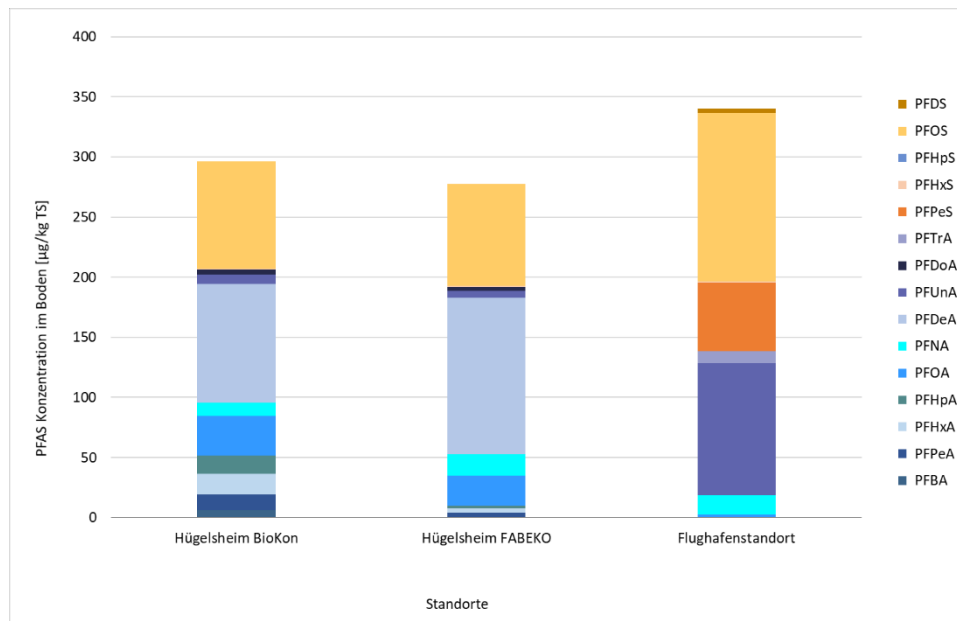


Abbildung 7: Ergebnisse der Eingangsanalytik der zu untersuchenden Pilotstandortböden

Die Böden wurden im Anschluss zur Charakterisierung folgenden Untersuchungen unterzogen:

- Untersuchung 1: Biopolymervergleich mit Böden aus Hügelsheim und dem Flughafenstandort
- Untersuchung 2: Biopolymer-Elutionszyklen mit Boden Hügelsheim und zwei Biopolymerkomponenten
- Untersuchung 3: Optimierung von Elutionszyklen mit Boden aus Hügelsheim und dem Flughafenstandort in Doppelbestimmungen

2.1.4.1 Laboruntersuchung 1 - Biopolymervergleich

In dieser Untersuchung wurde die Wirksamkeit unterschiedlicher Biopolymere zur PFAS-Mobilisation überprüft. Die Durchführung erfolgte in Säulenuntersuchungen mit gestörtem Bodenmaterial beider Pilotstandorte (Hügelsheim und Flughafenstandort). Der PFAS-kontaminierte Boden wurde in Glassäulen gefüllt (siehe Abbildung 8) und anschließend wurde die Feldkapazität des Bodens eingestellt. Das hierfür genutzte Wasser wurde aufgefangen und auf PFAS analysiert. Nach Einstellung der Feldkapazität wurde die Säule von oben nach unten mit Biopolymerlösung durchspült. Das entstandene Perkolat wurde pro Porenvolumenaustausch aufgefangen und in zwei Mischproben auf PFAS analysiert. Die Analytik erfolgte durch das UFZ.



Abbildung 8: Darstellung der Säulenapparatur

Für die Biopolymerspülungen wurde nicht nur der Biopolymerfavorit aus dem vorausgegangenen Forschungsprojekt herangezogen, sondern wurden in dieser Untersuchung auch weitere auf dem Markt verfügbare Biopolymere untersucht, um den aktuellen "State-of-the-art" zu berücksichtigen. Insgesamt wurden 4 Produkte in zwei verschiedenen Polymerkonzentrationen eingesetzt. Die Biopolymere werden im Folgenden mit folgenden Abkürzungen benannt: BPX entspricht dem Biopolymer aus dem vorherigen Forschungsprojekt und BP1 bis BP3 werden als Abkürzung für die weiteren kommerziell verfügbaren Produkte verwendet.

Die Ergebnisse des ersten Versuchs sind in Abbildung 9 und Abbildung 10 dargestellt. Die Graphen zeigen, dass der PFAS-Austrag zwischen den eingesetzten Biopolymeren variiert und dass für beide Böden BPX weiterhin hohe PFAS-Austräge ermöglichen konnte. Die Komponente BP1 zeigte ebenfalls hohe Austräge, sodass die Varianten BPX und BP1 für die weiteren Versuche weitergeführt wurden. Für den Boden des Flughafenstandorts konnten ebenfalls mit BP2 hohe Austräge gemessen werden. Da bei dieser Variante die Elutionszeit jedoch sehr lang war, wurde diese Variante aufgrund der fehlenden Umsetzbarkeit im Feld nicht weitergeführt.

Insgesamt wird im Vergleich der Daten deutlich, dass die Eluatzusammensetzung, analog zu den Bodenkonzentrationen, stark zwischen den Versuchen variiert. Während das Schadstoffspektrum in den Eluatproben vom Standort Hügelsheim zu ca. 90 % aus perfluorierten Carbonsäuren besteht, sind beim Flughafenstandort fast ausschließlich perfluorierte Sulfonsäuren detektierbar. Ebenfalls ist erkennbar, dass deutlich höhere PFAS-Konzentrationen im Eluat des Bodenmaterials vom Standort Hügelsheim gemessen werden.

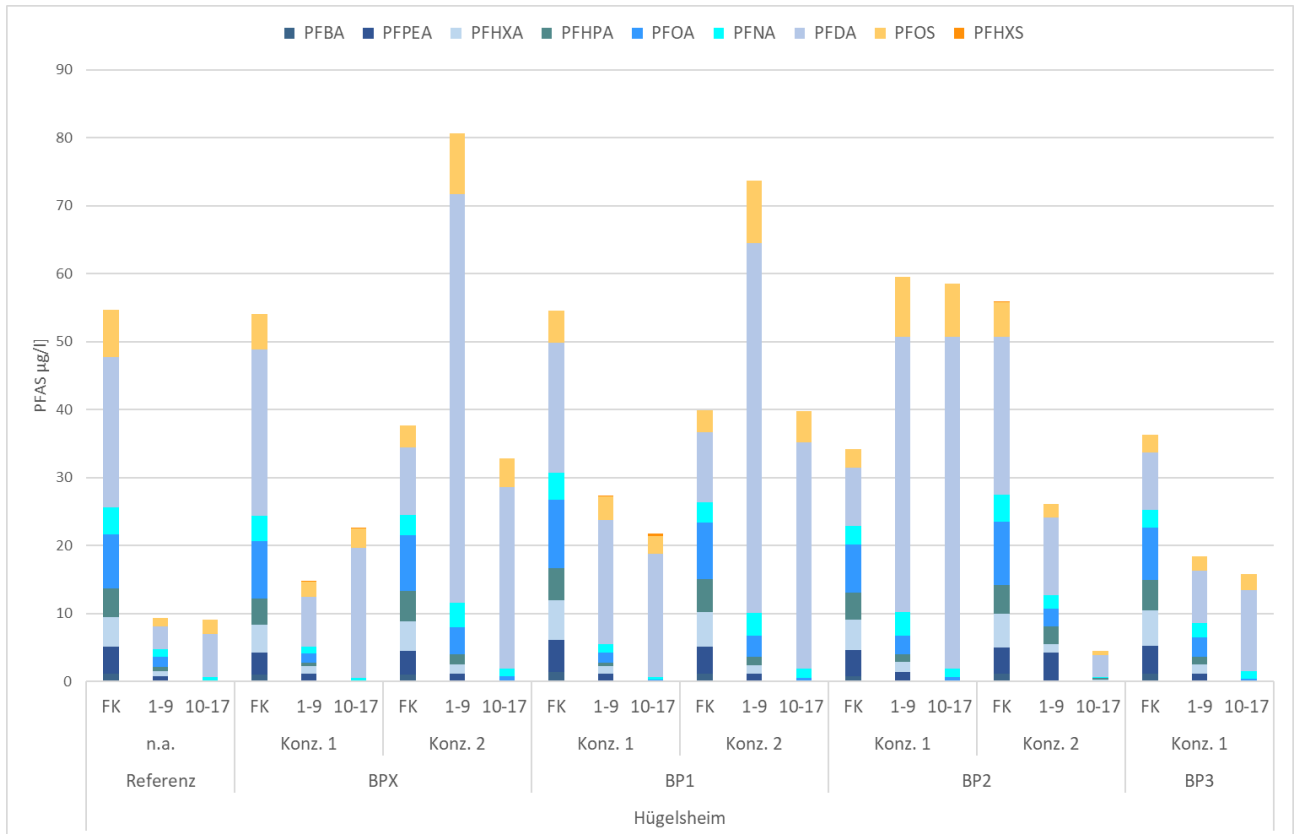


Abbildung 9: PFAS-Konzentrationen im Perkolat von Versuch 1 – Hügelsheim

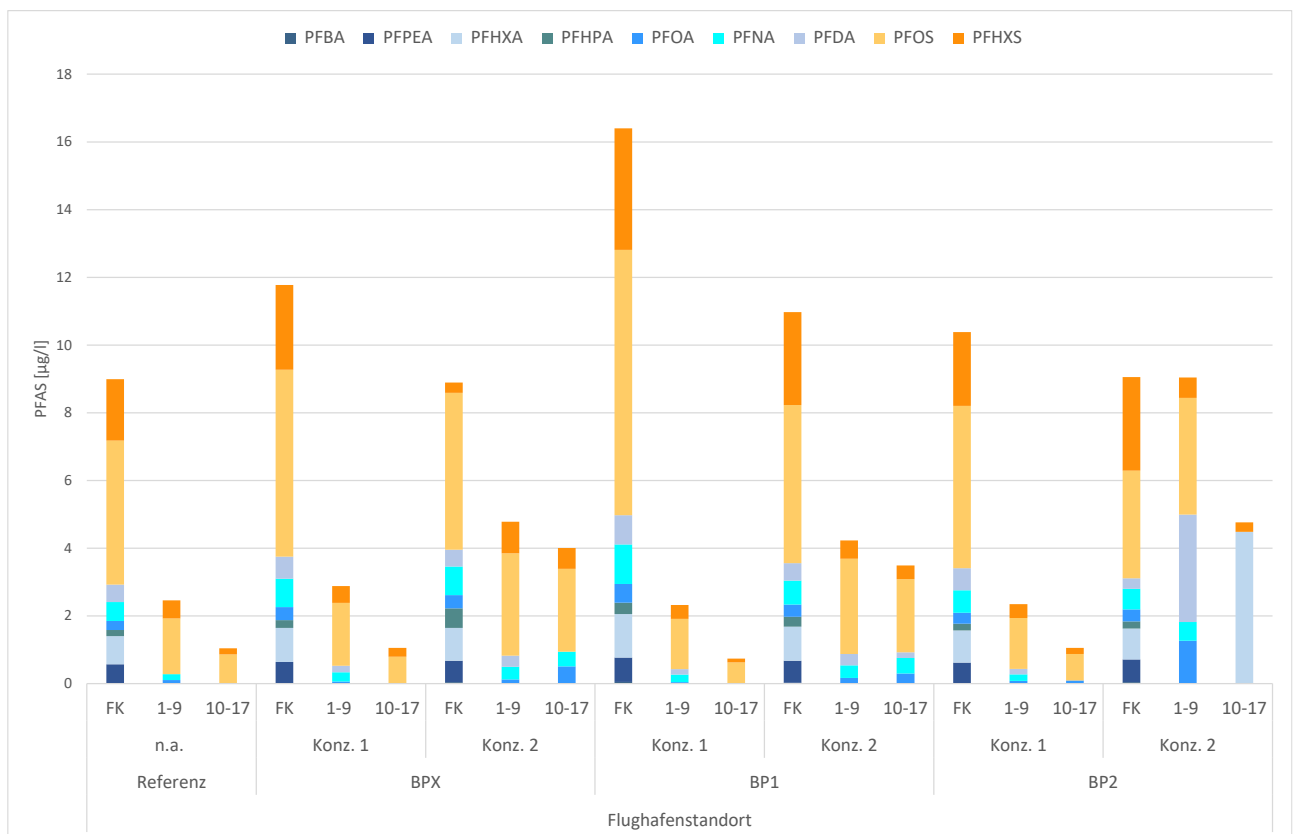


Abbildung 10: PFAS-Konzentrationen im Perkolat von Versuch 1 - Flughafenstandort

Basierend auf diesen Daten, mit dem Fokus auf den höchsten PFAS-Austrag, wurden für die folgenden Laboruntersuchungen nur BPX und BP1 berücksichtigt.

2.1.4.2 Laboruntersuchung 2 – Durchführung von Spülzyklen

In dieser Untersuchung wurde erstmals die Optimierung der Biopolymereinsatzkonzentration in Säulenuntersuchungen überprüft. Der Versuchsaufbau war gleich zu Laboruntersuchung 1. Es wurden dieselben Glassäulen verwendet und entsprechend mit Filterkiesschichten oberhalb und unterhalb des zu untersuchenden Bodens befüllt. Zu Beginn des Versuchs wurde auch hier zunächst die Feldkapazität eingestellt. Das resultierende Perkolat wurde aufgefangen und auf PFAS analysiert. Die Säulen wurden ebenfalls von oben nach unten durchspült. In dieser Untersuchung fand jedoch keine kontinuierliche Durchspülung des Bodens mit Biopolymerlösung statt, sondern es wurden Spülzyklen angewandt, d.h. die Bodensäule wurde auch mit aqua dest. durchspült. Es wurden insgesamt 10 Säulenuntersuchungen durchgeführt, 8 Varianten plus zwei Referenzen:

- Variante 1: Referenz 1, nur aqua dest.
- Variante 2: BPX, Konzentration 1 - 1 Biopolymerspülung
- Variante 3: BPX, Konzentration 1 - 2 Biopolymerspülungen
- Variante 4: BPX, Konzentration 1 - 3 Biopolymerspülungen
- Variante 5: BPX, Konzentration 2 - 3 Biopolymerspülungen
- Variante 6: Referenz 2, nur aqua dest.
- Variante 7: BP1, Konzentration 1 - 1 Biopolymerspülung
- Variante 8: BP1, Konzentration 1 - 2 Biopolymerspülungen
- Variante 8: BP1, Konzentration 1 - 3 Biopolymerspülungen
- Variante 10: BP1, Konzentration 2 - 3 Biopolymerspülungen

Für alle Varianten wurde Boden vom Standort Hügelsheim verwendet. Die Konzentration 1 war höher als Konzentration 2 und die gesamte Anzahl der durchgeführten Spülungen variierte zwischen 5 und 6. Korrespondierend wurden 5 bis 6 PFAS-Analysen des Perkolats durchgeführt. Alle Perkolatanalysen wurden durch das UFZ ausgeführt. Der Boden wurde nicht untersucht.

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse für BiopolymerX und Biopolymer1 dargestellt. Für beide Polymere sind die Perkolatergebnisse kumuliert für einerseits die Feldkapazität, die Wasserspülungen und andererseits die Polymerspülungen dargestellt. Es ist eine deutliche Veränderung der PFAS-Zusammensetzung im Perkolat zwischen den verschiedenen Spülungen sichtbar. Während bei Einstellung der Feldkapazität eine sehr gleichmäßige Verteilung von kurz- und langkettigen perfluorierten Carbonsäuren messbar ist, sind in den darauffolgenden Biopolymerspülungen vorrangig kurzkettige Substanzen messbar. In den abschließenden Wasserspülungen werden vorrangig langkettige PFAS detektiert.

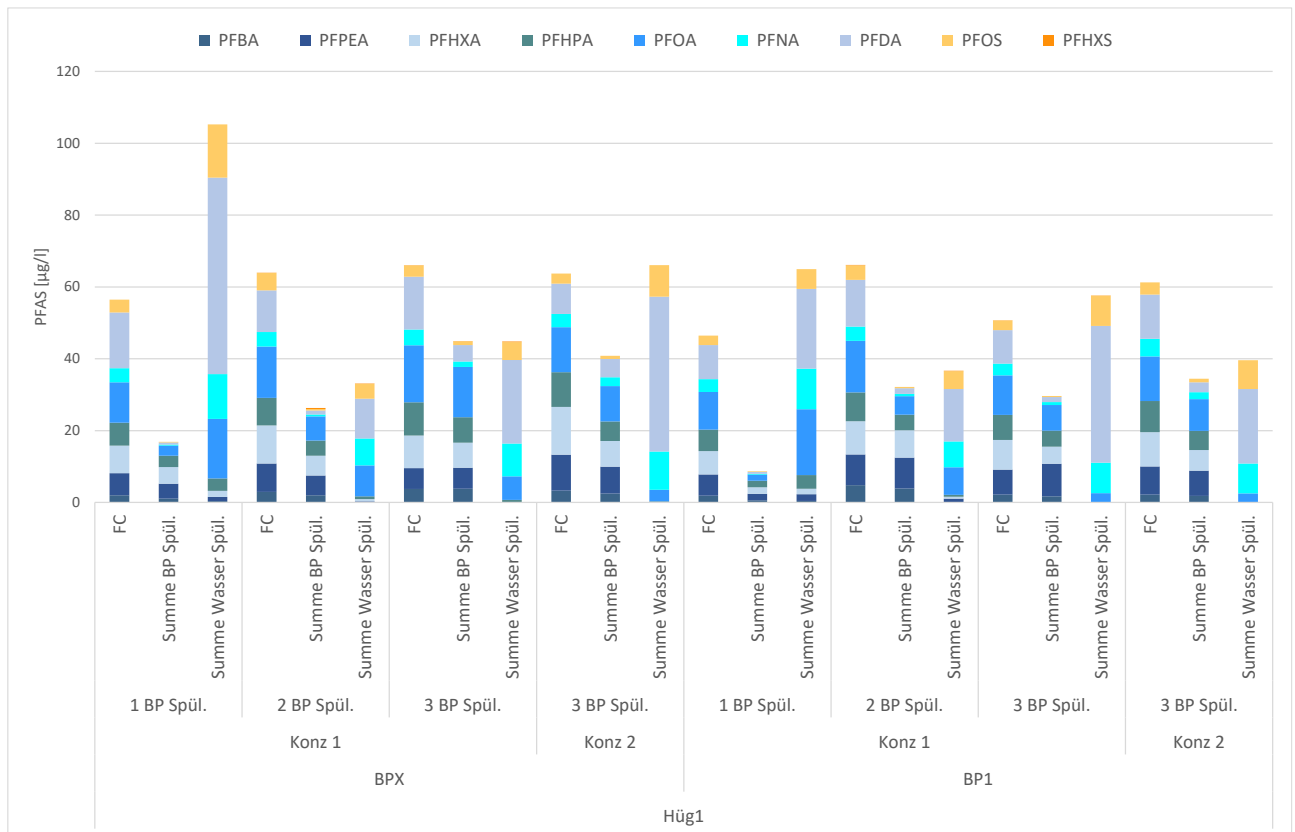


Abbildung 11: Laborversuch 2, Perkolatergebnisse nach Wasser- und Polymerspülungen

Vergleicht man den gesamten PFAS-Austrag pro Biopolymer und Konzentration, wie in Abbildung 12 dargestellt, wird klar, dass die ein bis drei Biopolymerspülungen im Vergleich zu den Ergebnissen der Referenz (die aufgrund von Heterogenitäten erheblich schwanken) keine signifikante Erhöhung des PFAS-Austrags bewirken. Die Biopolymerreduktion war somit zu stark, um den Effekt der Biopolymere zur verbesserten PFAS-Elution nutzen zu können.

Ebenso ließ sich ableiten, dass eine starke Heterogenität in der Kontamination zwischen den Säulen vorliegt, sodass für die weiteren Untersuchungen Doppelbestimmungen berücksichtigt werden müssen.

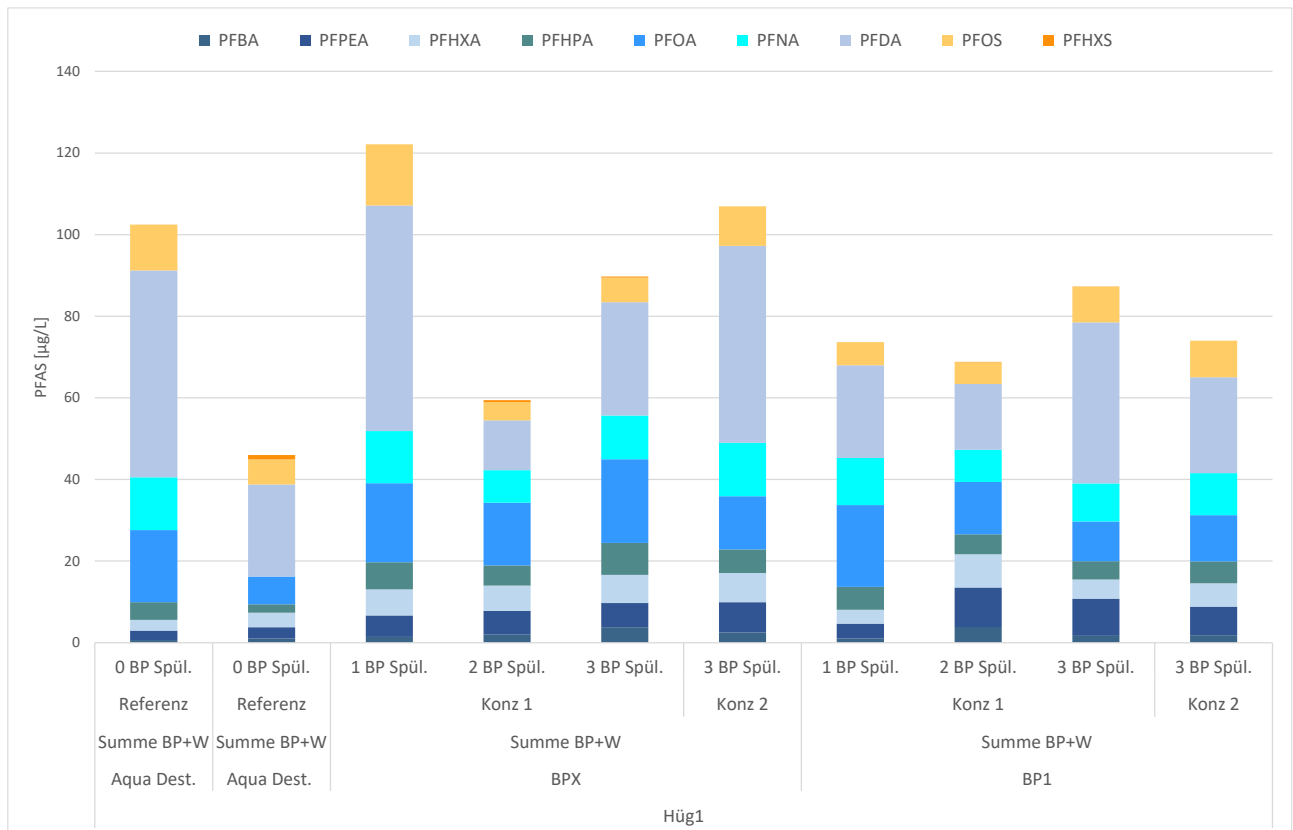


Abbildung 12: Laborversuch 2, Perkolatergebnisse Wasser- und Polymerspülungen kumuliert.

Betrachtet man zudem den PFAS-Austrag über den gesamten Versuchsverlauf pro Variante wird deutlich, dass kein PFAS-Anstieg in der Probe der Biopolymerspülung sichtbar ist, sondern, dass der positive Effekt der erhöhten PFAS-Elution erst in der Analytik der darauffolgenden Spülungen sichtbar geworden ist. Eine weiterführende Elution mit Wasser nach der Biopolymerbehandlung wird als zielführend angesehen und somit als Optimierung im weiteren Versuchsverlauf untersucht.

2.1.4.3 Laboruntersuchung 3 – Optimierung der Spülzyklen

In dieser Untersuchung wurde die Durchführung von Spülzyklen mit wechselnden Wasser- und Biopolymerspülungen weiter optimiert. Die Untersuchung wurde mit Bodenmaterial von beiden Pilotstandorten (Hügelsheim und dem Flughafenstandort) durchgeführt. Zudem wurde zum Ansetzen der Spüllösungen Wasser von den Pilotstandorten verwendet. Die Verwendung von gereinigtem Standortwasser ist zu untersuchen, da die Biopolymere mit verschiedensten Wasserinhaltsstoffen reagieren können, welches dann zu einer Ausfällung der Biopolymere führt und dies schlussendlich einen Wirkungsverlust bedeutet. Die Biopolymere (BPX für beide Böden und BP2 für den Flughafenstandort aufgrund der Ergebnisse aus Untersuchung 1) wurden nur in einer Konzentration untersucht, Konzentration 2 des vorherigen Versuchs, da diese wirtschaftlicher für die Feldumsetzung ist. Da sich im vorherigen Experiment außerdem gezeigt hat, dass die Schadstoffe eine sehr heterogene Verteilung im Boden aufweisen, wurde dieser Versuch als Doppelbestimmung ausgeführt. Insgesamt wurden 16 Säulen aufgebaut um folgende Varianten zu untersuchen:

- Säule 1: Referenz Hügelsheim A
- Säule 2: Referenz Hügelsheim B
- Säule 3: BPX, Hügelsheim, 1 Biopolymerspülung A
- Säule 4: BPX, Hügelsheim, 1 Biopolymerspülung B
- Säule 5: BPX, Hügelsheim, 3 Biopolymerspülungen A

- Säule 6: BPX, Hügelsheim, 3 Biopolymerspülungen B
- Säule 7: Referenz, Flughafenstandort A
- Säule 8: Referenz, Flughafenstandort B
- Säule 9: BPX, Flughafenstandort, 1 Biopolymerspülung A
- Säule 10: BPX, Flughafenstandort, 1 Biopolymerspülung B
- Säule 11: BPX, Flughafenstandort, 3 Biopolymerspülungen A
- Säule 12: BPX, Flughafenstandort, 3 Biopolymerspülungen B
- Säule 13: BP2, Flughafenstandort, 1 Biopolymerspülung A
- Säule 14: BP2, Flughafenstandort, 1 Biopolymerspülung B
- Säule 15: BP2, Flughafenstandort, 3 Biopolymerspülungen A
- Säule 16: BP2, Flughafenstandort, 3 Biopolymerspülungen B

Das Perkolat der Hügelsheim-Säulen wurde nach jeder Spülung, sowie als Mischprobe über alle Spülungen beim UFZ auf PFAS untersucht. Das Perkolat der Flughafenstandort-Säulen wurde ausschließlich als Mischprobe über alle Spülungen auf PFAS analysiert.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Mischproben für alle Säulen dargestellt. Wie auch in vorherigen Untersuchungen ist eine variierende Eluatzusammensetzung zwischen den Standorten erkennbar. Die Nutzung von BiopolymerX zeigt eine deutliche Erhöhung des PFAS-Austrags im Vergleich zur Referenz für den Standort Hügelsheim. Die Daten werden auch in den Doppelbestimmungen bestätigt. Für den Flughafenstandort ist nur eine geringfügige Erhöhung des PFAS-Austrags mittels BiopolymerX erkennbar. Für Biopolymer2 ist in Säule 15 hingegen eine deutliche Steigerung im PFAS-Austrag erkennbar, dies wird jedoch durch das Ergebnis der deutlich geringeren Doppelbestimmung relativiert. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die weiterführende Optimierung für einen erhöhten PFAS-Austrag am Standort Hügelsheim geeignet ist, für den Flughafenstandort jedoch noch weitere Optimierungen vorgenommen werden müssen.

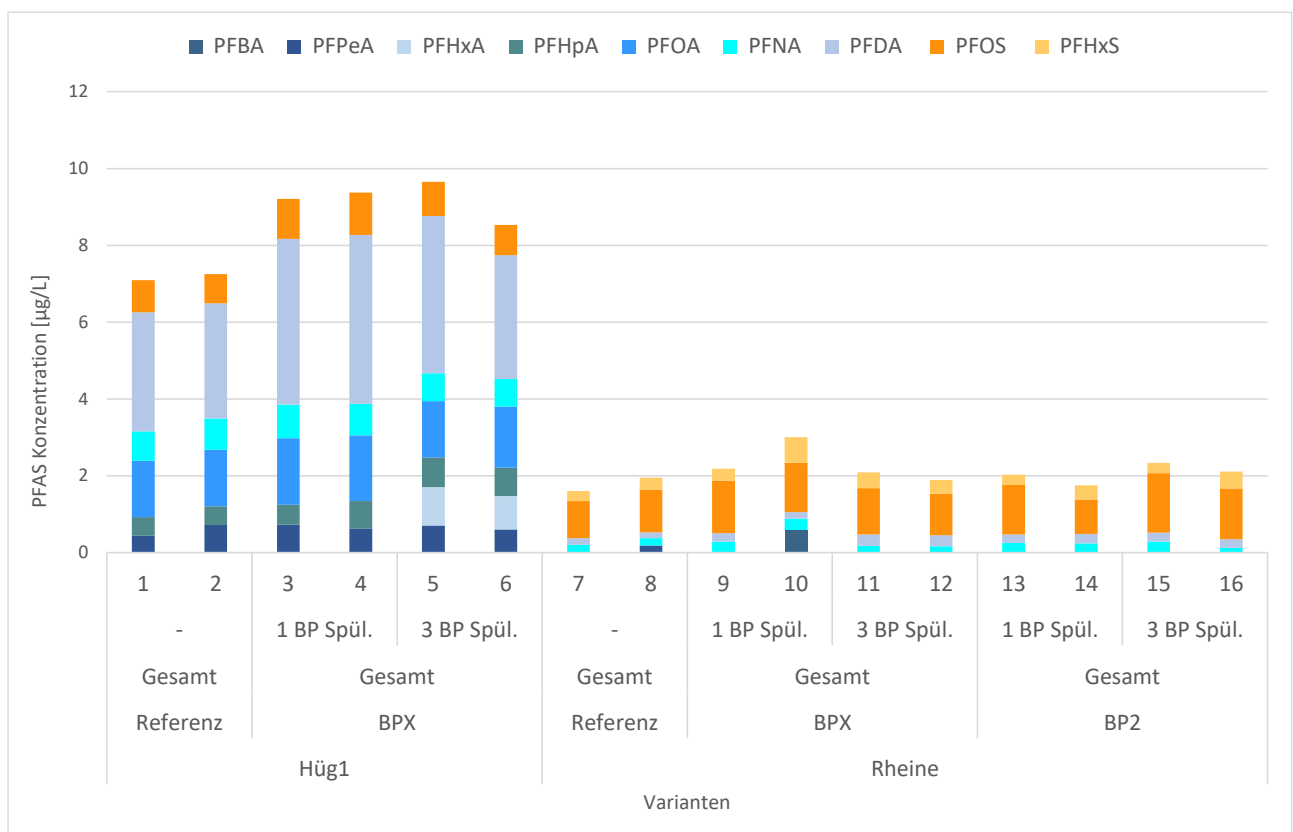


Abbildung 13: Übersicht der PFAS-Analytik der Perkolatmischproben - Laborversuch 3

Im Vergleich zur PFAS Austragsdynamik in der letzten Untersuchung konnte auch in dieser Untersuchung der verzögerte Effekt der Biopolymerlösung festgestellt werden. Die Dynamik ist exemplarisch für BiopolymerX mit drei Biopolymerspülungen aufgezeigt. Sobald die Biopolymerspülungen stattgefunden haben, ist eine Erhöhung der Austragskonzentration in den darauffolgenden Spülungen sichtbar. Das Abflachen der Austragskurve kann somit im Vergleich zur Referenz gemildert werden.

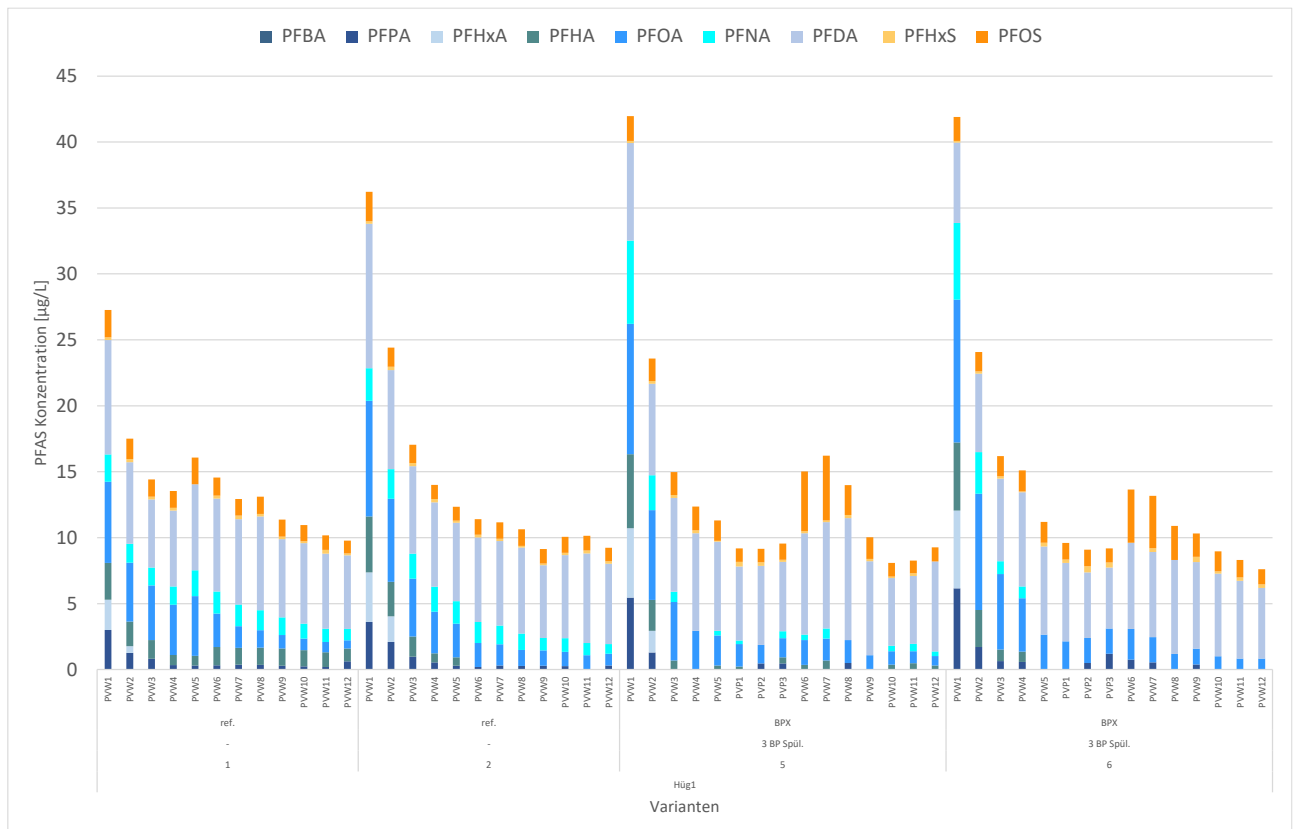


Abbildung 14: Übersicht der PFAS Analytik der Perkolat Einzelproben - Laborversuch 3

Eine Ausfällung des Biopolymers mit Standortwasser konnte nicht beobachtet werden, sodass negative Wechselwirkungen für die Feldanwendungen ausgeschlossen werden können.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden noch zwei weitere Laboruntersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden als Vorbereitung für die Pilotversuche durchgeführt. In den Versuchen wurde je Pilotstandort das geplante Elutionsregime überprüft. Für die Pilotversuche sind deutlich längere Elutionszeiten im Vergleich zu den bisherigen Laborversuchen geplant und es wurde untersucht, ob ausschließlich die Anzahl der Biopolymerspülungen einen Effekt auf den PFAS-Austrag hat oder ob auch die Verteilung der Biopolymerspülung innerhalb des Elutionsregimes auch ausschlaggebend für den resultierenden PFAS-Austrag ist.

2.1.5 Entwicklung der materialtechnischen Grundlage für die Reinigung von PFAS-haltigem Abwasser durch elektrostimulierte Aktivkohle – Materialauswahl und -modifizierung (UFZ)

Mit Hilfe von Laboruntersuchungen an elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmaterialien am UFZ sollte ein langzeitstabiles Aktivkohlevlies (AKV) für die Elektrosorption identifiziert werden, das per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) aus wässrigen Lösungen schnell und effektiv adsorbiert, so

dass hohe Abreinigungsgrade bei geringer Verweilzeit im Elektrosorptionsmodul erzielt werden. Für die Elektrosorption sind die Eigenschaften der Aktivkohlevliese nicht nur als reine Adsorber, sondern auch als Elektrodenmaterialien wichtig. Als Arbeitselektrode (working electrode, WE) sollte ein AKV eingesetzt werden, das aufgrund seiner Oberflächenchemie für die PFAS-Adsorption besonders geeignet ist und aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften vorteilhaft für den Einsatz in der Elektrosorption ist. Die Gegenelektrode (counter electrode, CE) sollte im Gegensatz dazu PFAS möglichst wenig adsorbieren. Dies ist vor allem für die Elektrodessorption von Bedeutung, wenn die CE als Kathode polarisiert wird, wobei trotz der dann positiv geladenen Oberfläche möglichst wenig PFAS adsorbiert werden sollen. Zu Beginn wurden verschiedene handelsübliche AKV hinsichtlich ihrer Oberflächenchemie, Adsorptionskapazität und -kinetik verglichen. Anschließend wurden die Textilien thermisch in verschiedenen Gasatmosphären modifiziert, um ihre Eigenschaften für die Elektrosorption zu optimieren. Ziel war es, sowohl die Kapazitäten als auch die Adsorptionskinetik im Vergleich zu den ursprünglichen Textilien zu verbessern und somit die Eigenschaften der AKVs für die PFAS-Adsorption zu tunen. Die Aktivkohlen wurden unter einem Wasserstoff-Stickstoff-(DeAKV) bzw. einer weiteren Gasphasen-Variante (VAKV) thermisch behandelt. Es stellte sich heraus, dass die relativ geringen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Aktivkohlen, wie spezifische Oberfläche und Porengröße, im Vergleich zu den Oberflächeneigenschaften (z. B. Anionenaustauschkapazität und Point of Zero Charge) einen geringeren Einfluss auf die PFAS-Adsorption haben. Die thermischen Behandlungen führten zur signifikanten Verbesserung der Adsorptionskapazitäten und -kinetik, insbesondere für VAKV, die nahezu eine Verdreifachung der maximalen Beladung an PFBA (q_m) und eine Erhöhung des Sorptionskoeffizienten (K_D -Wert) um eine Größenordnung ermöglichte (siehe Abbildung 15).

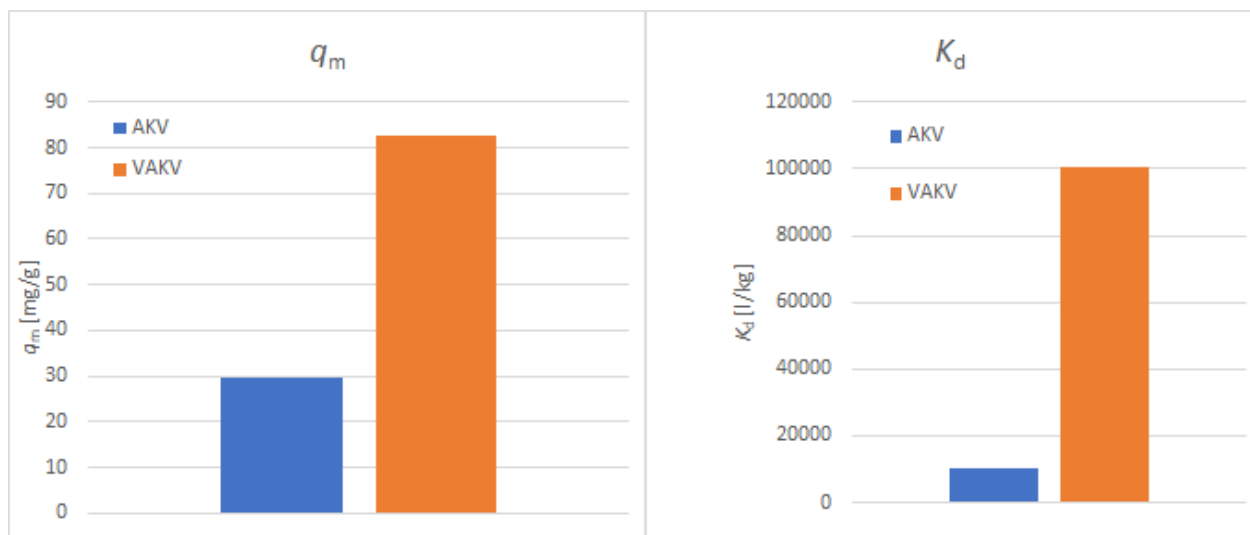


Abbildung 15: Darstellung der Maximalbeladung (links) und des Sorptionskoeffizienten (rechts) von PFBA (0,1 mg/l) an dem originalen Vlies (AKV) und dem aktivierten Vlies (VAKV).

Die Grafik in Abbildung 15 zeigt, dass die PFBA-Adsorption bei sowohl den modifizierten (VAKV) als auch den originalen Aktivkohlen (AKV) verhältnismäßig langsam verläuft. Jedoch beschleunigen beide Modifizierungsvarianten des AKV die PFBA-Adsorption deutlich im Vergleich zum originalen AKV. Das bedeutet, dass die modifizierten Vliese mehr PFAS in kürzerer Zeit adsorbieren können als das originale AKV.

Der Oberflächendiffusionskoeffizient D_s , der die Geschwindigkeit der Moleküldiffusion in die Aktivkohle-Poren beschreibt, wurde anhand der Spätphasenadsorptionsratenkonstante k_e berechnet und entsprach den erwarteten Werten für PFOA im Bereich von 10^{-19} m²/s [5]. Die Modifikationen der Aktivkohlen erhöhten den D_s nicht, sondern reduzierten ihn sogar im Vergleich zu den unbehandelten Vliesen. Dennoch zeigten der Verteilungskoeffizient K_D und die maximale Beladung des aktivierten AKV, dass die Sorptionsaffinität und die Menge der adsorbierbaren PFAS durch die Aktivierung erhöht wurden. Dies könnte zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den PFAS-Molekülen und der AK-Oberfläche führen und somit die Diffusionsgeschwindigkeit in den Poren verlangsamen.

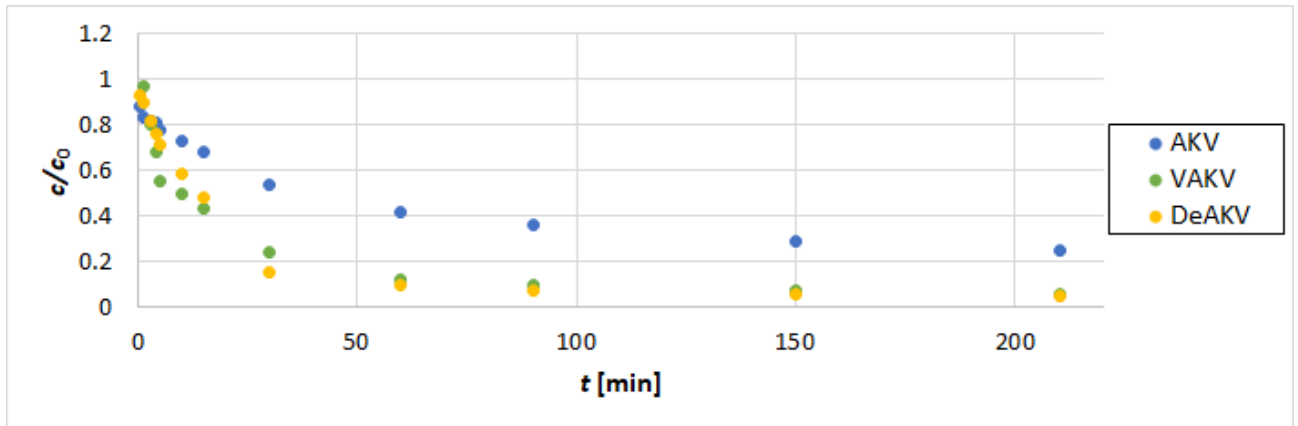


Abbildung 16: Darstellung der Adsorptionskinetik von PFBA durch die verschiedenen AKVs bis zu einer Zeit von 220 min bei jeweils $c_{AK} = 0,5 \text{ g/l}$, $c_{PFBA} = 1 \text{ mg/l}$ und $V = 100 \text{ ml}$.

Die Modifikation des Vlieses führte ebenfalls zu einer Optimierung der elektrischen Eigenschaften. Ein wichtiger Punkt dabei ist das Nullladungspotential (Potential of Zero Charge bzw. E_{PZC}). Dieses gibt an, ab welchem angelegten Potential die Aktivkohle neutral geladen ist. Übersteigt das Potential den E_{PZC} , dann ist die Aktivkohle positiv polarisiert und adsorbiert vermehrt Anionen. Der E_{PZC} des günstigsten Vlieses konnte durch die Modifikation deutlich gesenkt werden (von 250 mV auf 100 mV; siehe Abbildung 17). Ein niedrigeres Potential geht auch immer einher mit einem niedrigeren Stromverbrauch. Zusätzlich ist das Anlegen milder Potentiale insofern von Vorteil, dass es eine geringere Erosion bzw. Oxidation der AK verursacht als das Anlegen hoher Spannungen und somit für eine stabilere Adsorptionsperformance über längere Zeiträume sorgt. Gleichzeitig ist erkennbar, dass die Modifikation OxAKV, welche ein mit H_2O_2 oxidiertes AKV ist, eine sehr geringe Adsorptionsaffinität für PFBA unter allen angelegten Potentialen aufweist. Das bedeutet, dass dieses sich als quasi inerte Gegenelektrode eignet.

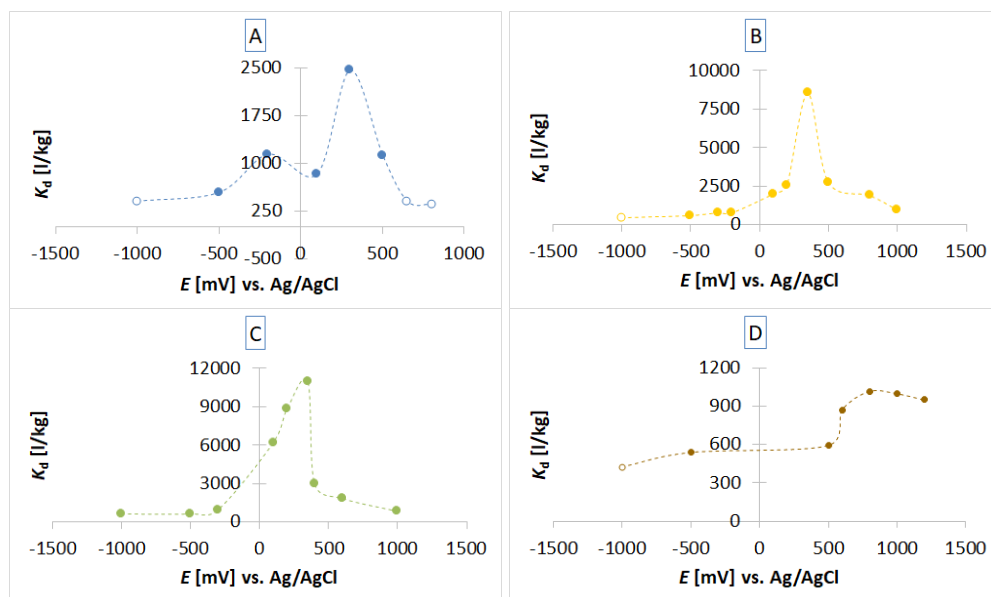


Abbildung 17: Darstellung des Effekts von elektrischem Potential auf die Elektrosorption von PFBA an (A) AKV, (B) DeAKV, (C) VAKV, (D) OxAKV. $c_{AK} = 0,4 \text{ g/l}$; $c_{PFBA} = 1 \text{ mg/l}$; bei einer insignifikanten Abreicherung von PFBA ($< 15 \%$) wurden die entsprechenden K_D -Werte auf Grundlage einer Abreicherung von 15% genähert (entspricht $K_D = 430 \text{ l/kg}$, nicht ausgefüllte Punkte). Diese Werte entsprechen somit der

Obergrenze des tatsächlichen K_D -Wertes. Die jeweils eingezeichnete unterbrochene Linie dient zur besseren Visualisierung des Kurvenverlaufs.

Aufgrund der erhaltenen Eigenschaften der Modifikationen und der Einfachheit der Modifikation wurde für weitere Versuche VAKV genutzt. Die Adsorption von PFAS an VAKV wurde ebenfalls in verschiedenen Wassermatrizes untersucht. Der Einfluss von Ionenstärke und pH-Wert (3 bis 9) war vernachlässigbar klein, während Biopolymere die Adsorption negativ beeinflussten. Insbesondere langkettige PFAS zeigten in Anwesenheit von Biopolymeren eine verringerte Adsorptionsrate.

Um die negativen Auswirkungen der Biopolymere auf die PFAS-Adsorption zu minimieren, wurden zwei Strategien verfolgt:

Anlegen eines Potentials an das VAKV: Dies schuf eine höhere Dichte an positiv geladenen Stellen auf dem VAKV für PFAS-Anionen, während die Adsorption des ebenfalls positiv geladenen Biopolymers unterdrückt wurde

Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor: Dies glich die langsamere Adsorption in Gegenwart von Biopolymeren aus.

Für diese Versuche wurde eine Drei-Elektroden-Durchflusszelle genutzt. Diese besteht aus zwei Kontaktierungsplatten und jeweils einem Rahmen mit einem Aktivkohlevlies, welches als WE bzw. CE eingesetzt wird. Die WE ist dabei die Elektrode, an der die elektrochemischen Vorgänge kontrolliert ablaufen, wobei deren Potential durch eine Referenzelektrode gemessen und mit Hilfe eines Potentiostats geregelt wird. Die CE wird dabei stets entgegengesetzt der WE gepolt. Eine Referenzelektrode wird dicht an der WE platziert und WE und CE werden durch eine isolierende permeable Schicht getrennt. Ein solcher Zellaufbau hat unter anderem den Vorteil, dass unter optimaler Prozesskontrolle mit kleinen Mengen an Aktivkohle gearbeitet werden kann. Für die Strategie die Adsorption von PFAS in Gegenwart von Biopolymeren zu verbessern, indem ein Potenzial auf die WE angelegt wird, wurde zunächst das optimale Potenzial für eine erhöhte Adsorption von PFAS in Gegenwart von Biopolymeren bestimmt. In weiteren Experimenten wurde ebenfalls das ursprüngliche AKV getestet, um festzustellen, ob das modifizierte AKV eine erhöhte Leistung bei der Elektroadsorption von PFAS in Anwesenheit des Biopolymers aufweist. Es konnte festgestellt werden, dass das VAKV in Gegenwart des Biopolymers eine höhere Affinität zu PFAS aufweist als das ursprüngliche AKV, wenn es mit einem positiven Potenzial beaufschlagt wird. Weiterhin wurde die Adsorption von PFAS in Gegenwart von Biopolymer (0,1 g/L und 0,5 g/L) in der kleinen Durchflusszelle mit variablen Verweilzeiten untersucht. Es wurde beobachtet, dass eine höhere Verweilzeit zu einer erhöhten Adsorption von PFAS führt. Dabei zeigten Verweilzeiterhöhungen von einer auf drei Minuten erfolgsversprechende Wirkungen (siehe Abbildung 18).

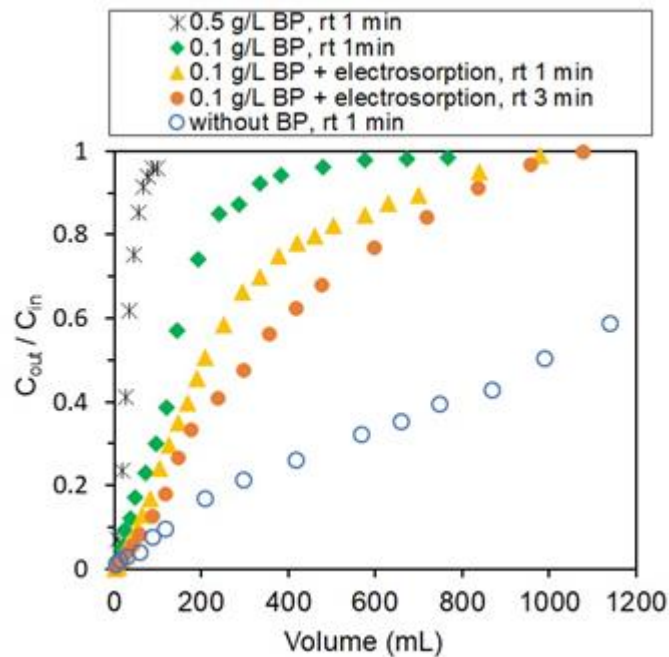


Abbildung 18: Einfluss von Verweilzeit, Biopolymerkonzentration und Potential auf die Adsorption von PFBA an VAKV. 1 mg/L PFBA in Leitungswasser mit x g/L BP, rt bezeichnet die Verweilzeit in der Durchflusszelle. Elektroadsorption bei 350 mV (gegen Ag/AgCl)

Anschließend wurde die Regeneration des VAKV durch Elektrodessorption nach der Adsorption von PFAS in Anwesenheit des Biopolymers untersucht. Es konnten vielversprechende Ergebnisse erzielt werden, die auf eine hohe prozentuale Regenerierung des gesättigten VAKV durch PFAS hinweisen, sofern ein optimales Potenzial (negatives Potenzial) auf das VAKV angewendet wird.

Darauffolgend wurde ein Durchflussmodul in Form einer *Swiss-Roll* entworfen, im Labormaßstab gebaut und auf seine Funktionstüchtigkeit getestet.

2.1.6 Entwicklung der elektrostimulierten Aktivkohle-Reaktortechnik im Technikumsmaßstab (UFZ)

In einem typischen Upscaling-Prozess wurden zunächst die Batch-Experimente und die Elektrosorption in kleinen Durchflusszellen durchgeführt, um das Prinzip der PFAS-Elektrosorption, die Leistung der Elektroden, des Separators und die Betriebsbedingungen zu untersuchen und zu optimieren. Anschließend wurde der Entwurf einer größerskalierten Durchflusszelle angestrebt. Die ursprüngliche planare Drei-Elektroden-Zelle wurde ausgeschlossen, um im Upscaling einen realistischen Platzbedarf zu erreichen. Stattdessen wurde in Absprache mit Sensatec ein *Swiss-Roll*-Zellendesign gewählt. Dieses Design besteht aus einem Sandwich aus biegsamen Materialien, die als Arbeits- und Gegenelektroden fungieren und um eine zentrale Achse aufgerollt in einen Rohrreaktor eingeführt werden.

Das *Swiss-Roll*-Design ermöglicht ein kostengünstiges Upscaling durch eine einfache Konstruktion und ein kompaktes Design. Da der Elektrodenabstand gering ist, werden sogenannte *iR*-Verluste (durch elektrischen Widerstand des Wassers) reduziert und die Betriebskosten damit gesenkt. Für die erste Upscalingstufe der Labor-*Swiss-Roll* wurden 13 g Aktivkohlenvliese (AKVs) verwendet, etwa 60-mal mehr als in den kleinen planaren Durchflusszellen. Eine Pseudoreferenzelektrode wurde nahe der Arbeitselektrode angebracht, um das Potenzial zu kontrollieren. Elektrochemische Tests bestätigten die niedrige Impedanz und gleichmäßige Ladungsverteilung der Zelle.

Das Gehäuse der *Swiss-Roll* wurde aus Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt, einem korrosionsbeständigen und nicht leitenden Material. Als Arbeitselektrode wurde VAKV gewählt,

während ein hochoxidiertes AKV als Gegenelektrode diente. Es wurde weiterhin ein kostengünstiger, flexibler Stromkollektor zur Kontaktierung der Vliese mit in die Rolle integriert. Verschiedene Separatoren wurden getestet, und eine hochporöse Glasfaserfolie wurde aufgrund ihrer Eigenschaften ausgewählt.

Zur Durchführung von Funktionstests und der Ermittlung von Prozessparametern wurde die Elektrosorption von PFBA aus Leitungswasser in der *Swiss-Roll* untersucht. Dabei wurde das VAKV (8,3 g) als Arbeitselektrode und oxidiertes AKV (3,4 g) als Gegenelektrode in der Zelle verwendet. Das gesamte Porenvolumen der Zelle betrug 190 ml. Im ersten Schritt wurde die Adsorption von PFBA (100 µg/L) aus Leitungswasser mit einer Durchflussrate von 10 ml/min, d.h. einer Verweilzeit von 19 min durchgeführt. In den ersten Stunden des Versuchs wurde eine Adsorption von PFBA von 90-85 % festgestellt. Nach der Behandlung von 10 l Wasser wurde die Durchflussrate auf 20 ml/min erhöht, d. h. die Verweilzeit betrug 9,5 min. Die Adsorption von PFBA blieb für die nächsten 10 l behandeltes Wasser bei 85 %. Anschließend wurde die Durchflussrate auf 30 ml/min (Verweilzeit 6,4 min) erhöht. Die Adsorption von PFBA lag für die nächsten 20 l behandelten Wassers (das gesamte behandelte Wasser beträgt zu diesem Zeitpunkt 40 l) weiterhin bei etwa 85 %, danach stieg die PFBA-Konzentration gleichmäßig an. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Bypass unabhängig von der Verweilzeit ist und dass die PFBA-Adsorption in der Zelle auch bei geringer Verweilzeit sehr hoch ist (siehe Abbildung 19). Der Bypass ist designbedingt und erfolgt vornehmlich durch die nicht-sorbierenden Materialpassagen (durch Gegenelektrode und Separator).

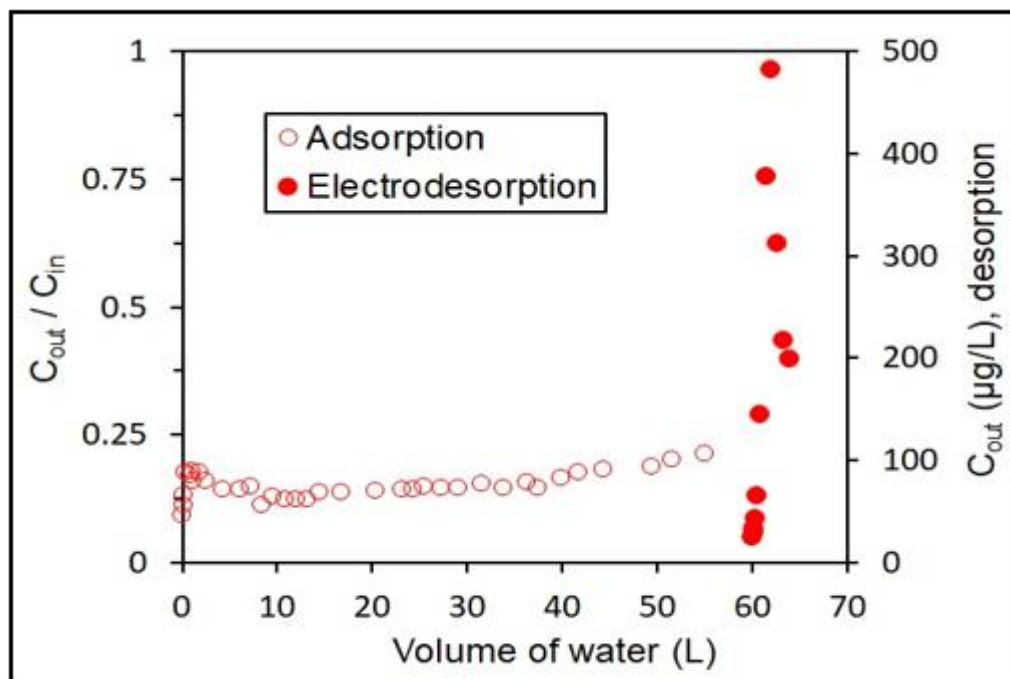


Abbildung 19: Adsorption und Elektrodessorption von PFBA in der *Swiss-Roll* mit VAKV als WE und OxAKV als CE. $c_{PFBA} = 100 \mu\text{g/l}$; Verweilzeit = 19 min (1-10 l), 9,5 min (10-20 l), 6,4 min (20-40 l); Elektrodessorption im galvanostatischen Modus bei -40 mA

Nach der Behandlung von etwa 60 Litern PFBA-haltigem Wasser betrug die PFBA-Beladung auf dem VAKV etwa 0,5 mg/g. Anschließend wurde mit der Elektrodessorption begonnen, indem das VAKV im galvanostatischen Modus mit -40 mA negativ polarisiert wurde. Durch die Anwendung einer niedrigen Stromstärke konnten ca. 40 % der PFBA-Beladung des VACV innerhalb von 6 Stunden mit nur 4 l Wasser ausgespült werden. Der Gesamtenergieverbrauch der Zelle während der Desorption betrug lediglich 700 J. Die Anwendung einer so niedrigen Stromstärke würde zu einer

höheren Stabilität des VAKV für einen langen Elektrosorptionsbetrieb führen. Durch Verlängerung der Desorptionszeit konnte eine nahezu vollständige Desorption nach ca. 14 l erreicht werden.

Die Entwicklung eines Reaktors nach dem *Swiss-Roll*-Prinzip im Labor-/Technikumsmaßstab wurde erfolgreich umgesetzt und es folgten weitere Versuche zum Langzeitverhalten und zur Optimierung der Desorption. Es konnten mehrere Adsorptions- und Desorptionszyklen ohne Leistungsverluste bei der Adsorption durchgeführt werden. Während der Vorbereitungen zum Bau des Pilotreaktors konnte das zuvor gewählte Glasfaservlies als Separator nicht in größeren Mengen bestellt werden. Dieses Vlies wurde zwischenzeitlich aus der Produktion genommen. Aus diesem Grund mussten neue Versuche mit anderen möglichen Separatormaterialien durchgeführt werden, was zu einer Verzögerung des Arbeitspakets führte. Schließlich wurde beschlossen, Malervlies als Separator zu verwenden, und es wurden entsprechende Optimierungsversuche durchgeführt. Dabei wurde versucht, die elektrochemischen Bedingungen in der *Swiss-Roll*-Zelle für 2 Zwecke zu optimieren: 1) Anwendung optimierter milder elektrochemischer Bedingungen für eine sehr hohe Adsorptionsmittelrückgewinnung im Elektrodessorptionsschritt, 2) Erhöhung der Differenz zwischen dem Volumen des im Adsorptionsschritt behandelten Wassers und dem Volumen des in der Desorption verwendeten Wassers. Anschließend wurden Experimente im potentiostatischen Modus (konstantes Potential an der Arbeitselektrode) und im galvanostatischen Modus (konstanter Strom) durchgeführt. Innerhalb von 6 h bzw. 20 ausgetauschten Porenvolumina konnte eine nahezu vollständige Desorption (>95 %) erreicht werden. Im Vergleich dazu wurde bei der Adsorption ein Wasservolumen entsprechend 200 ausgetauschten Porenvolumina gereinigt. Anschließend wurden ebenfalls Versuche im potentiostatischen Modus bei der Elektrodessorption durchgeführt, indem die Zellspannung niedriger als das Potential der Wasserelektrolyse eingestellt wurde. Das bedeutet, dass an der Arbeitselektrode ein kathodisches Potenzial von 0,5 V angelegt wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass die Elektrodessorption im galvanostatischen Modus bei anfänglich höherem Stromfluss und geringerer Flussrate effizienter abläuft, d. h., dass für die Elektrodessorption benötigte Wasservolumen ist geringer (etwa 20-facher Unterschied zwischen behandeltem Wasser und Desorptionswasser).

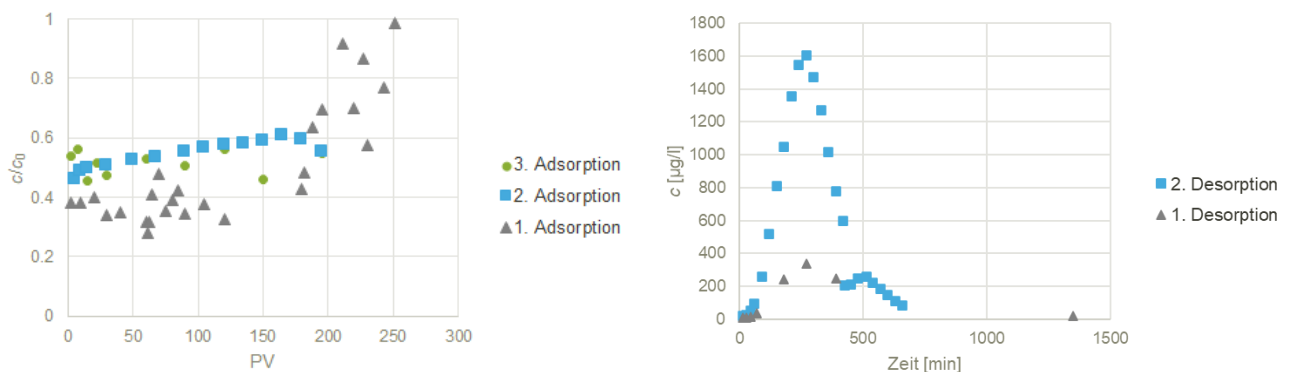


Abbildung 20: Links: Adsorption von PFBA an der Labor-*Swiss-Roll* mit $c_{PFBA} = 100$ ug/l und 90 ml/min Flussrate. Rechts: Desorption von PFBA an der Pilot-*Swiss-Roll* mit 1. 0-4 min -60 mA und anschließend -40 mA und 15,5 ml/min; 2. 0-20 min -80 mA und anschließend -40 mA und 4,75 ml/min;

In Abbildung 20 sind die 3 Adsorptionszyklen mit >50 % Abreingung und die Elektrodessorption mit >80 % Regenerierung nach den ersten 2 Zyklen dargestellt. Für PFBA wäre bei 3 in Reihe geschalteten Pilotmodulen bei identischer Betriebsweise eine Abreingung von ca. 87% nach dem 3. Modul zu erwarten. Das kurzkettenige PFBA ist durch AK-Adsorption generell schwieriger zu entfernen als längerkettenige PFAS und damit ein ‚worst case‘ für den Abreinigungsgrad, der für längerkettenige PFAS höher erwartet wird, was auch für PFOS im Pilotversuch am Flughafenstandort gezeigt werden konnte (s. Kapitel 2.3.1 zum Feldversuch). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das optimale Reaktordesign und die dazugehörigen Materialien identifiziert wurden und die elektrochemischen Bedingungen im Detail geprüft worden sind.

2.2 Arbeitspaket 2: Material- und Prozessentwicklung – Up-Scaling

2.2.1 Herstellung modifizierter AK-Vliese und Anpassung für den Einbau in den Pilotreaktor (UFZ)

Die Optimierung der Materialien und der Kontaktierung waren bereits Gegenstand von AP 1.6. In diesem AP wurde die Stabilität der AK untersucht und die Modifizierung der AK-Vliese in größerem Maßstab durchgeführt. Die mechanische Stabilität der AK war auch nach mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen noch wie zu Beginn. Es wurde fast kein Abrieb beobachtet und die Reißfestigkeit hat sich durch die Beanspruchung nicht verändert. Darüber hinaus wurde nach den Zyklen auch der Nullladungspunkt (point of zero charge) bestimmt, der immer noch bei pH = 9 lag (im Vergleich zu pH = 9,5 zu Beginn). Dies bedeutet, dass die Oberflächenchemie des AK-Vlieses während des Betriebs kaum verändert wurde, was für einen Langzeit-Betrieb in größerem Maßstab vielversprechend ist.

Für die Modifizierung der Arbeitselektrode wurde am UFZ zunächst versucht, das Vlies bei 800 °C zu optimieren. Dazu wurde ein Muffelofen so modifiziert, dass er möglichst sauerstofffrei betrieben werden konnte. Der Versuch wurde mit einem ähnlichen, aber dünneren Material durchgeführt, damit die für den Pilotreaktor benötigten AKV nicht verbraucht werden. Leider war der Ofen für den Prozess nicht geeignet und ein Großteil des AK-Vlieses ging verloren. Aus diesem Grund wurde die Modifizierung der Arbeitselektrode an einen Drittanbieter vergeben. Nach einer kurzen Abstimmung konnten so Ende 2022 6 Rollen Arbeitselektrode erfolgreich modifiziert werden. Dies wurde durch die Messung des Sauerstoffgehalts in den funktionellen Oberflächengruppen und des Nullladungspunkts verifiziert.

Darüber hinaus wurde auch die Gegenelektrode modifiziert. Da diese kaum PFAS adsorbieren soll, aber eine ähnlich große Oberfläche wie die Arbeitselektrode benötigt (um niedrige Zellspannungen zu erreichen) wurde das Vlies partiell oxidiert. Dazu wurde eine 10 l 10 %ige H₂O₂-Lösung hergestellt und die Vliese für jeweils 24 h in dieser Lösung getränkt. Anschließend wurden die Vliese (ca. 12 m²) mit ausreichend Wasser abgespült und zum Trocknen ausgelegt.

2.2.2 Entwicklung eines elektrobasieren Regenerierungsverfahrens für PFAS-beladene leitfähige Aktivkohle/ im Adsorbermodul (UFZ)

Für den Pilotversuch wurden am UFZ die dafür benötigten Reaktoren konzeptionell entworfen und realisiert. Die Reaktoren bestehen aus 600 mm langen Hohlzylindern mit 9,6 mm Wandstärke und einem Nenndurchmesser von 296,6 mm. An beiden Enden sind kreisförmige Flansche (395 mm Außendurchmesser) verschweißt, an denen beide Böden mittels 12 Stück auf dem Umfang gleich verteilten Edelstahlschrauben M 12 x 40 verschraubt werden. In beiden Böden befindet sich ein eingeschraubter (IG ½“) Schlauchverbinder zum Wasserein- und Auslass. Im unteren Boden ist dieser mittig (Wassereinlass) angebracht. Im oberen Boden ist mittig eine Stopfbuchse zur Aufnahme der Innenelektrode (20 mm Durchmesser, 500 mm lang) verschraubt (M 32 x 1,5), weshalb hier der Wasserauslass im Bereich des halben Radius platziert ist. Der Reaktor, incl. Flansche und Böden bestehen aus HDPVC. Flansche und Böden sind 15 mm stark. Zum Zweck des Tragens der *Swiss-Roll* enthält der Reaktor einen 190 mm hohen Einbau. Dieser besteht aus einem horizontal auf vier Füßen ruhenden Kreuz und ist aus quadratischen HDPVC-Stäben (ca. 15 x 15 mm) gefertigt. Eine detaillierte Zeichnung ist in Abbildung 21 dargestellt.

$$V_{\text{ges.}} = 41,29 \text{ l}$$

$$V_{\text{Einbauten (Elektrode, Gestell)}} = 0,126 + 0,41 = 0,54 \text{ l}$$

$$V_{\text{nutz}} = 40,75 \text{ l}$$

$$V_{\text{tod, unten}} = 14,92 - 0,41 = 14,51 \text{ l}$$

$$V_{\text{tod, oben}} = 1,72 \text{ l}$$

$$V_{\text{SwissRoll}} = 41,27 \text{ l}$$

$$m_{\text{ges.}} + \text{Fuß} = 26,3 \text{ kg}$$

$$m_{\text{Wasser, ges.}} = 36,3 \text{ kg}$$

$$m_{\text{Wasser in SwissRoll}} = 20,07 \text{ l}$$

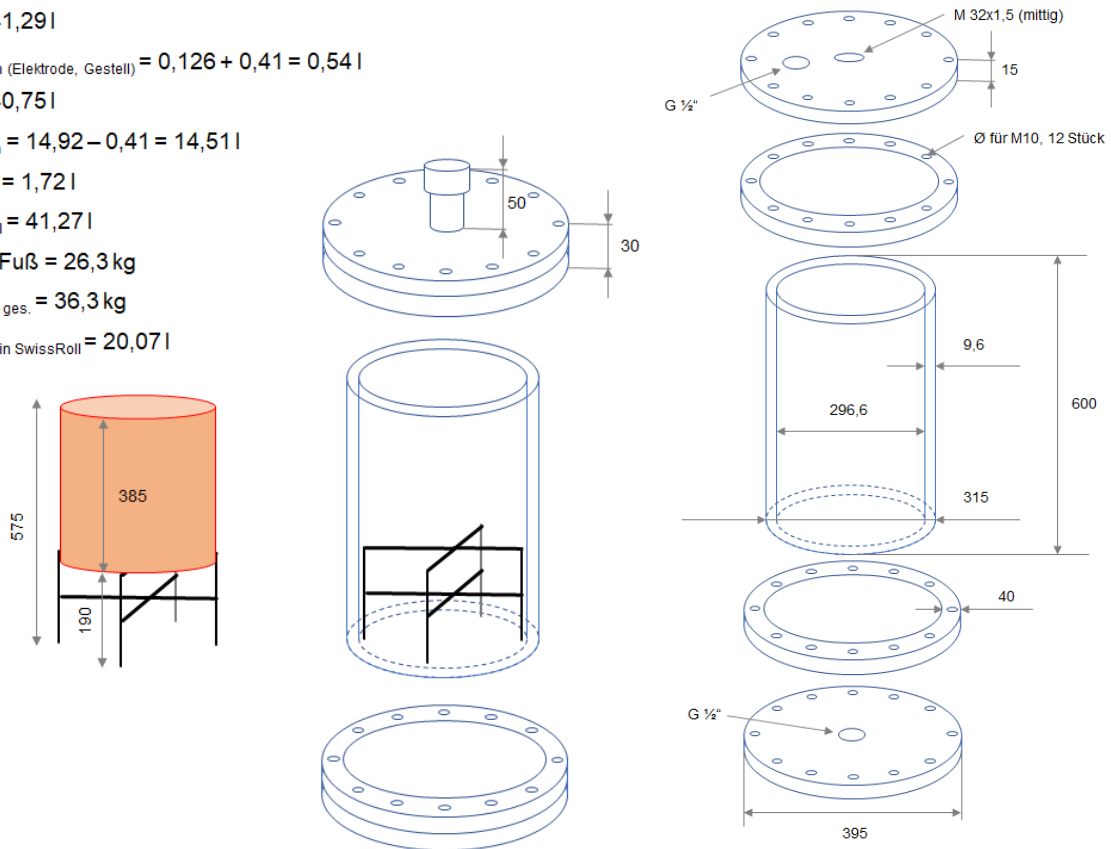


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Pilotreaktors

Einer der so gebauten Reaktoren wurde am UFZ elektrochemisch charakterisiert und auf ihr Ad- und Desorptionsverhalten überprüft. Das Gesamtvolumen des Reaktors betrug 41,3 Liter. Der Widerstand in der Zelle betrug 45,5 Kiloohm und das Leerlaufpotenzial beträgt -200 mV. Die Fläche der WE (ca. 1,1 kg) als auch der CE (ca. 0,5 kg) betragen ca. 3 m².

In Abbildung 22 ist der Abreinigungsgrad für die verschiedenen PFAS-Verbindungen: PFBA, PFOA, PFOS und PFDA für den Pilotreaktor dargestellt. Das Experiment wurde in mehreren Schritten/Zyklen mit einem Volumen von 150 Litern über einen Zeitraum von 7 Stunden durchgeführt, wobei das PFAS-haltige Wasser vom Zulauf-Reservoir in das Ablauf-Reservoir gefördert wurde und die Mischkonzentration im Ablauf-Reservoir pro Zyklus bestimmt wurde. Im nächsten Schritt wurde das Ablauf-Reservoir neu mit PFAS gespikt und als Zulauf-Reservoir verwendet. Auf diese Weise wurde die Menge an PFAS-kontaminiertem Wasser so gering wie möglich gehalten. Die Flussrate betrug dabei 300 ml/min. Es wurden 3,6 Zellvolumina pro Zyklus durchlaufen, wobei die Verweildauer 67 min in der Rolle und 121 min im Reaktor (inkl. Leervolumina am Eingang und Ausgang) betrug. Die Lösung wurde mit einer Konzentration von jeweils 10 µg/l je PFAS gespikt. PFBA (Perfluorbutansäure) weist einen Adsorptionsgrad (bestimmt durch Massebilanz aus der aufgegebenen PFAS-Menge und der im gesamten wässrigen Ablauf detektierten Menge) von etwa 75 % auf, was die niedrigste Adsorption im Vergleich zu den anderen Verbindungen in Abb. 22 darstellt. PFOA (Perfluorooctansäure) zeigt eine Adsorption von etwa 70 %, die etwas niedriger ist als die von PFBA, jedoch nicht signifikant unterschiedlich. Das ist ungewöhnlich und deutet eher auf eine Messungenauigkeit (Blindwert von PFOA durch Elution aus verwendeten Materialien) hin. Im Gegensatz dazu hat PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) eine deutlich höhere Adsorption von etwa 95 %, und PFDA (Perfluordecansäure) erreicht mit etwa 98 % die höchste Adsorption.

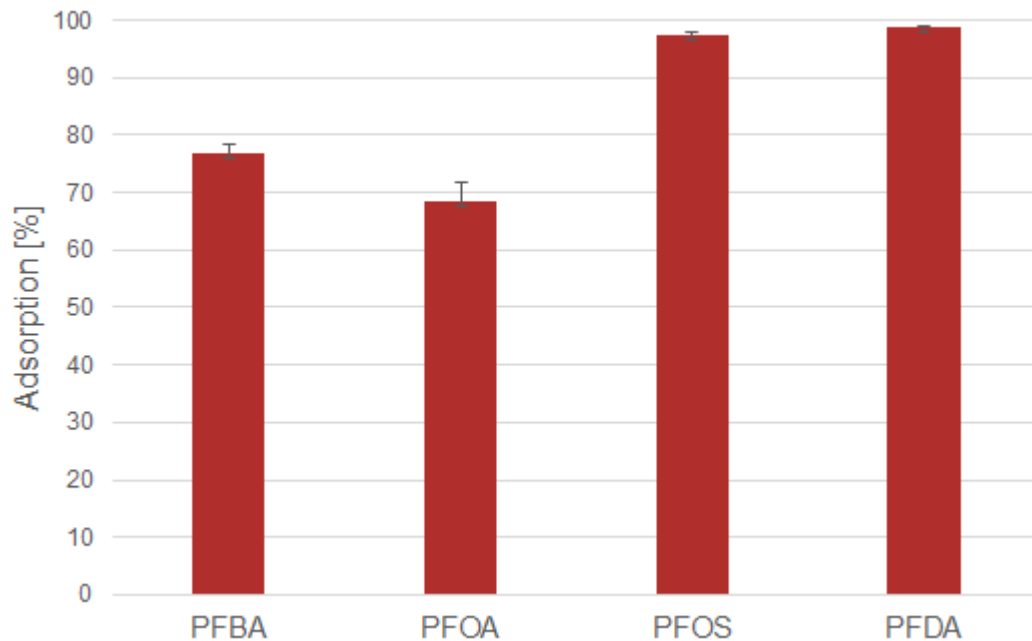


Abbildung 22: Adsorptionsgrad verschiedener PFAS (je 10 µg/l) bei Abreinigung durch den Pilotreaktor in einem Zeitraum von 7 h und einem aufgegebenen Volumen von 150 l. Die Flussrate betrug dabei 300 ml/min. Es wurden 3,6 Zellvolumina pro Zyklus durchlaufen, wobei die Verweildauer 67 Minuten auf der Rolle und 121 Minuten in der Zelle betrug.

Insgesamt ist das aufgegebene Wasservolumen und damit die erzielte PFAS-Beladung in diesem Versuch noch sehr gering. Die unterschiedlichen Abreinigungsgrade sind daher nicht durch die Adsorptionskapazität bedingt, sondern vielmehr durch das Zusammenspiel von Adsorptionskinetik und Verweilzeit im Reaktor. Die Adsorptionskinetik der PFAS wird dabei aber auch von der Adsorptionsaffinität zur Aktivkohle bestimmt. Substanzen mit hoher Affinität können auch bei kurzer Verweilzeit eine hohe Abreinigungsleistung erreichen, weil die schnell zugänglichen äußeren Zonen der AK-Fasern eine hohe Aufnahmekapazität haben, während für Substanzen mit niedriger Affinität der Weitertransport in die langsamer zugänglichen inneren Bereiche notwendig ist. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Adsorptionskapazität signifikant zwischen den verschiedenen PFAS-Verbindungen variiert. Kürzerkettige PFAS-Verbindungen wie PFBA zeigen niedrigere Adsorptionsraten im Vergleich zu den längerkettigen PFOS und PFDA. Längerkettige PFAS-Verbindungen werden nahezu vollständig adsorbiert, was mit der zu erwartenden höheren Affinität dieser Verbindungen an AK in Einklang steht. Diese Abstufung wird generell auf die höhere Hydrophobie mit zunehmender Kettenlänge der PFAS zurückgeführt. Es wurden weitere Adsorptionszyklen mit je 100 µg/l PFAS angeschlossen, bei denen zunächst eine Verschlechterung der Adsorption festgestellt wurde. Das Troubleshooting hatte dann als Ursache das neue Separatormaterial identifiziert (Malervlies). Obwohl als 100% Gasfaser ausgewiesen, war das Material mit Stärke beschichtet. Die Stärke wurde während des Experiments biologisch verstoffwechselt. Dadurch hat sich zum einen ein Biofilm auf der Aktivkohle gebildet und zum anderen hat die Stärke vermutlich auch den Porenraum des Reaktors selbst verklebt und den Stofftransport behindert. Dadurch wurde die Adsorption deutlich verringert. Nach mehrmaligem Spülen mit Natriumazid (Abtöten des Biofilms) und Wasser konnte die Adsorption wieder hergestellt werden. Insgesamt wurden 14 Zyklen gefahren, jeweils mit neu gespikter PFAS-Lösung (je 10 µg/l) für 7 h im Kreislauf, was einem Durchsatz von insgesamt 2,1 m³ Wasser entspricht. Dabei hat sich die PFAS-Konzentration in jedem Schritt erhöht, da die PFAS nicht vollständig adsorbiert wurden. Insgesamt konnten 55 % PFBA (entspricht einer Beladung von 0,08 mg/g), 80 % PFOA (entspricht einer Beladung von 0,117 mg/g), 90 % PFOS (entspricht einer Beladung von 0,14 mg/g) und 95 % PFDA (entspricht einer Beladung von 0,153 mg/g) aus dem Gesamtgehalt an aufgegebenen PFAS abgereinigt werden. Die erreichte Beladung liegt damit bei < 1 % der maximalen Beladung für das AKV mit PFAS.

Im nächsten Schritt wurde die Desorption der Verbindungen überprüft. Die Desorption wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Zellspannung betrug -2 V und das Potential der Arbeitselektrode (WE) lag bei -1,5 V gegenüber Ag/AgCl. Als Eluent wurde eine 0,1 M Na₂SO₄-Lösung mit einem pH-Wert von 11 verwendet. Die Dauer der Desorption betrug etwa 2 Stunden mit einem Fluss von 300 ml/min. Anschließend wurde die Zelle über Nacht ohne Durchfluss inkubiert, d.h., dass die Zelle bei einem Potential von -2 V ohne Fluss stehen gelassen wurde. Die Desorptionskurve für PFBA ist in Abbildung 23 dargestellt.

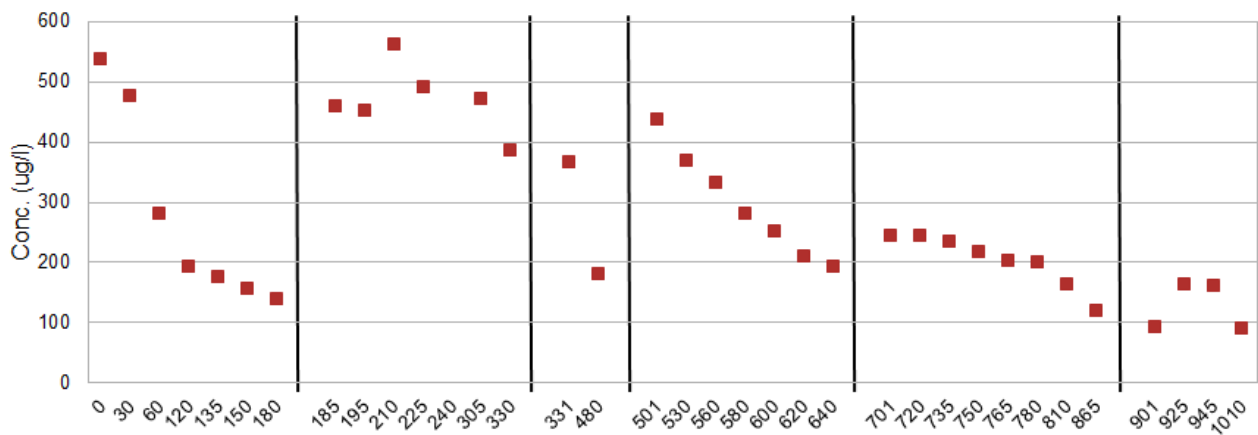
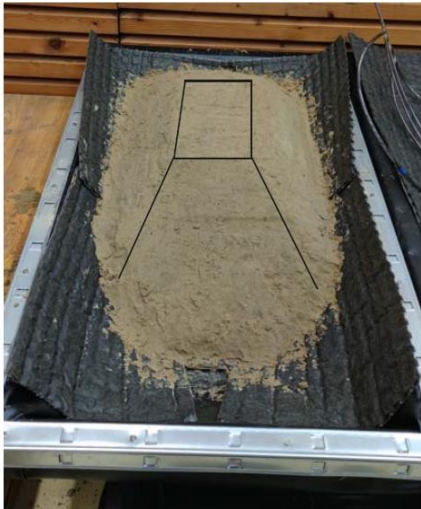


Abbildung 23: Desorption von PFBA [µg/L] aus dem Pilotmodul über die Zeit [Minuten]. Schwarze Balken zeigen einen Desorptionsdurchgang an. Zwischen diesen wurde das System über Nacht inkubiert, ohne Durchfluss und mit einem Potential von -2 V.

Die dargestellte Desorption von PFBA zeigt, dass das Prinzip der elektrostimulierten Desorption prinzipiell funktioniert. Es konnten ca. 80 % des PFBA in ca. 300 l desorbiert werden. Das entspricht einem Aufkonzentrationsfaktor von ca. 7. Der Anstieg in den PFBA-Konzentrationen im Eluat nach Stopp des Flusses über Nacht zeigt, dass das Eluieren des Adsorbats von dessen Desorptionsrate bestimmt ist. Die Aufkonzentrierung ließe sich demnach durch eine geringere Flussrate bzw. Häufigere Standzeiten noch erhöhen. Die anderen Substanzen konnten unter den Bedingungen in geringeren Konzentrationen desorbiert werden, weil diese unter den eingestellten negativen Potentialen immer noch eine deutlich höhere Adsorption als PFBA haben. Dadurch müsste die Desorption mit deutlich mehr Wasser und länger als für PFBA durchgeführt werden. Gleichzeitig war die Kapazität der Adsorption der Verbindungen noch nicht erreicht, wodurch eine Berechnung der Aufkonzentrierung hier keinen Sinn ergibt. Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, dass sich der Reaktor in seinem Design sowohl für die Adsorption als auch die elektrostimulierte Desorption eignet. Diese prinzipiellen Erkenntnisse konnten gesichert werden, auch wenn die Nutzung des stärkehaltigen Separators zunächst Probleme verursachte.

2.2.3 Detailanalyse Leachingtechnik und Optimierungsmöglichkeiten in Kleinmieten (GEOlogik)

Die Überprüfung von verschiedenen Beregnungseinheiten und Bewässerungsschläuchen (Sickermenge pro Zeiteinheit) und deren Verlegungsmöglichkeiten im und auf den Bodenmieten zur möglichst gleichmäßigen und sicheren Bewässerung (Vermeidung von Trockenstellen) wurde in Kleinmieten mit speziell angefertigtem Ablaufbecken (Rahmen mit PE-Folie, Ablauf und Dränmatte) untersucht.



Zettel

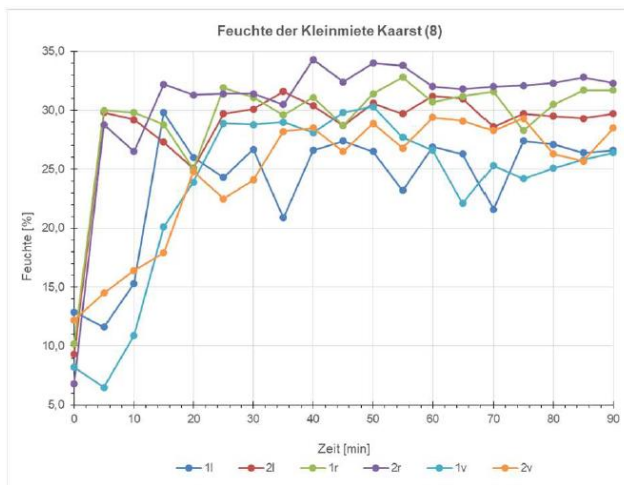
75 cm Länge
 45 cm Breite
 25 cm Höhe

Top:
 30 cm Länge
 25 cm Breite



Abbildung 24: Aufbau der Kleinmiete aus Zettel

Um eine optimale Bewässerung der Kleinmieten zu ermitteln, wurden an den Flanken der Kleinmieten Einstichpunkte für das Tensiometer festgelegt und für die unterschiedlichen Schlauchkonfigurationen (Anzahl, Stärke, Lochabstände und Durchsatz) der Feuchtegehalt gemessen.



1 Schlauch (1/2) 0,116 l/min

Abbildung 25: Entwicklung der Feuchte in der Kleinmiete Kaarst

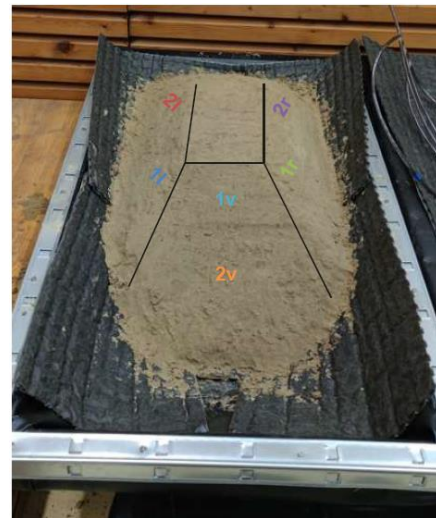


Abbildung 26: Festgelegte Einstichpunkte Feuchtigkeitsmessungen

Es hat sich gezeigt, dass der Unterschied bei der Beschickung der Kleinmieten für 1-Schlauch-, oder 5-Schlauchsysteme sowie unterschiedliche Mietengeometrien gering ist. Entscheidend war für die Versuche, den Durchfluss auf $\leq 0,3$ l/min zu begrenzen, da sonst mit Durchbrüchen (Ausspülungen) zu rechnen war.

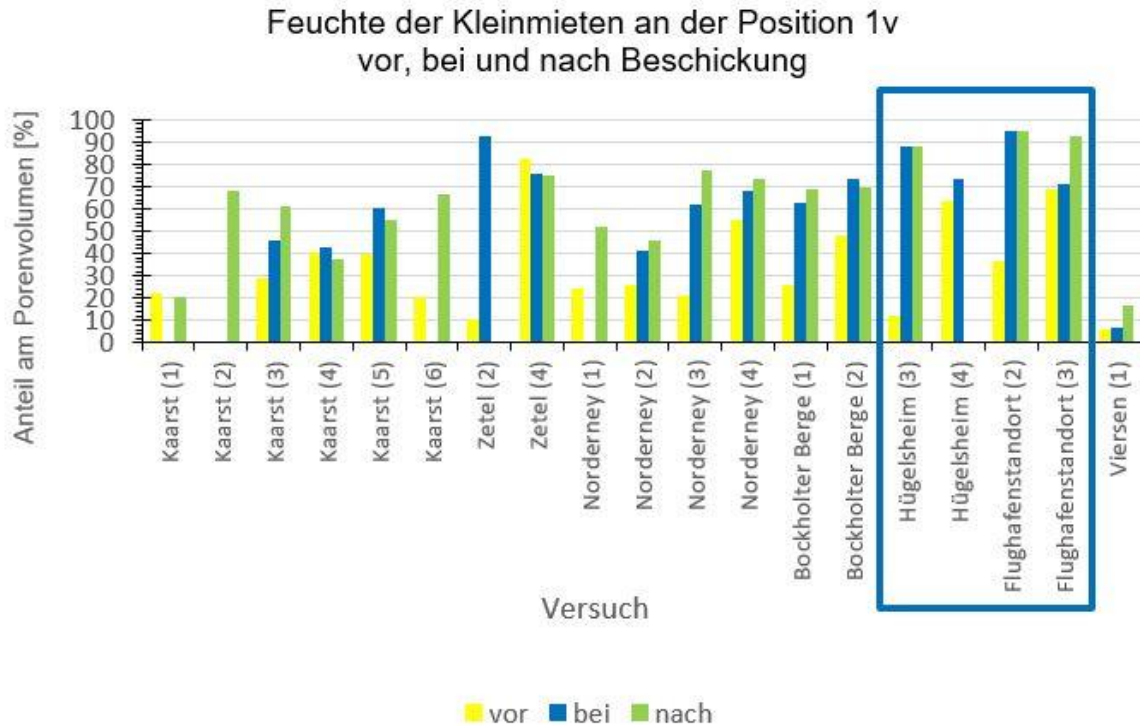


Abbildung 27: Ergebnisse der verschiedenen Schlauchkonfigurationen (Nr. des durchgeführten Experiments in Klammern) mit Messung der Feuchte vor, während und nach der Beschickung ideale Bedingungen für Hügelsheim (3) und den Flughafenstandort (2) festgestellt

Die Ergebnisse der Kleinmieten belegen, dass eine Durchfeuchtung problemlos machbar ist und auch für die Mieten der Pilotversuche entsprechend umsetzbar sind.

Die Sedimentausspülung wurde an der Kleinmiete Viersen bestimmt. Hier erfolgte ohne Drainmatte ein Sedimentaustrag von 0,006 % Bodenmaterial. Mit Drainmatte war kein Austrag mehr feststellbar. Die verwendete Drainmatte hält hier offensichtlich das ausgespülte Sediment sicher zurück.

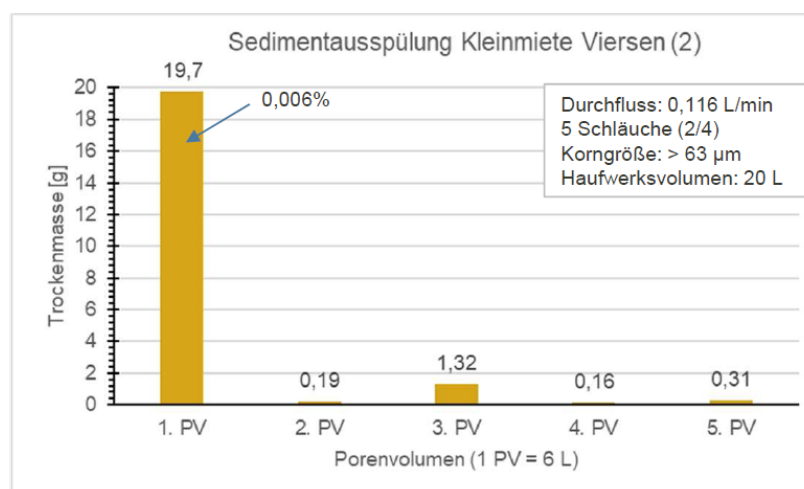


Abbildung 28: Austrag ohne Drainmatte (Kleinmiete Viersen)

Im Folgenden wurde überprüft welche Schlauchsysteme für die Beregnung auf größeren Mieten genutzt werden können. Als Ziel für den Pilotversuch ist eine Beschickung mit $0,6 - 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ vorgesehen, dies entspricht einem Porenvolumen pro Tag (bei einer Porosität von $30 - 40 \%$).

2.2.4 Entwicklung einer Bodenspültechnik für Bodenmieten (Sensatec, GEOlogik, MuP)

Zur Prüfung, ob konventionelle Tropf- und Perlschläuche zur Bewässerung der Pilotversuchsmiete (50 m^3 Bodenmaterial) geeignet sind, wurden ein Tropf- und Perlschlauch auf einer 2m^3 Sandmiete getestet.



Abbildung 29: Darstellung untersuchter Schlauchsysteme , links druckkompensierter Tropfschlauch, rechts Perlschlauch

Das Tropfverhalten des Perlschlauches zeigte eine ungleiche Verteilung der Tropfen, sobald der Schlauch nicht vollkommen horizontal lag. Bei einer Verlegung des Perlschlauches am Top der Sandmiete kam es zu Auswaschungen an der Vor- und Rückseite der Miete. Somit ist festzustellen, dass der Perlschlauch nicht für die geplante Anwendung geeignet ist.

Zur Überprüfung des Tropfschlauches wurden 3 Schläuche in einem Abstand von 25 cm am Top der Miete ca. 10 cm in den Boden eingegraben (mit Boden überdeckt). Aufgrund der Druckkompensierung des Schlauchs, sodass in Druckbereich von $0,4 - 4 \text{ bar}$ aus jedem Tropfer jeweils die gleiche Wassermenge austritt (ungeachtet der Entfernung vom Schlauchanfang), konnte eine gleichmäßige Durchfeuchtung der 2m^3 Miete beobachtet werden. Da keine Drainmatte verwendet wurde und die Miete direkt auf einer PE-Folie lag, zerlief die Miete bei Übersättigung an der Basis (sog. Pfannkucheneffekt).

Die Überprüfung des Tropf- und Perlschlauches bei der Beschickung mit $0,1\%$ iger Biopolymerlösung zeigte in beiden Fällen keine Schaumbildung und auch keine Verblockung. Bei längerem oder insbesondere diskontinuierlichem Einsatz der Biopolymerspülung kann eine Verblockung jedoch nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Da der Tropfschlauch im Vergleich einen gleichmäßigeren Austritt bei der Beschickung zeigte, wurde dieser zur Umsetzung der Pilotversuche empfohlen. Folglich konnte in Zusammenarbeit mit dem Hersteller des Tropfschlauchs ein Raster zur optimalen Beschickung der 50m^3 Miete definiert werden. Um die Zielgröße von $0,6 - 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ als Aufgabemenge auf der Miete zu ermöglichen muss eine Mindestlänge von Tropfschlauch auf der Miete verlegt werden, da die Bewässerungskapazität des Schlauchs über $L/\text{m}/\text{h}$ definiert ist. Idealerweise werden die Schläuche knapp unterhalb der Oberfläche am Top der Miete eingebracht.

Das geplante System ist somit problemlos auch für wesentlich größere Mieten als beim Pilotversuch skalierbar.

Bodenspülung Hügelsheim

Basierend auf der Auslegung des Tropfschlauchsystems mit dem Hersteller wurden die druckkompensierten Tropfschläuche auf der Miete verlegt. Aufgrund der über den Winter

ausgehärteten Miete konnten die Schläuche am Top der Miete nur oberflächlich verlegt werden. Auf dem Top wurde ein Raster an Tropfschläuchen mit einem Abstand zwischen den Schläuchen von ca. 0,25m verlegt. Um das Raster dem Top der Miete anzupassen wurden die Tropfschläuche gekürzt und mit Verbindungsstücken aneinander angeschlossen. Insgesamt wurden acht Tropfschläuche mit einer Länge von 4m parallel zueinander miteinander verknüpft. Zusätzlich wurde ein Schlauch ringsum die Miete in halber Höhe verlegt um die Flankenbewässerung zu gewährleisten und um genug Schlauchlänge für die gewünschte Durchflussrate vorzuhalten.

Die Zugabe der Spüllösung erfolgte über einen Vierfachverteiler. Schnell ließ sich feststellen, dass ein möglichst geringer Druck im Schlauchsystem wünschenswert ist, da es ansonsten zu einem Abplatzen der Verbindungsstücke kam. Diese wurden nach erstem Auftreten verstärkt, stellten sich im Laufe der Bodenspülung jedoch als Schwachstellen heraus.

Der Ablauf der Miete wurde hauptsächlich über die darunterliegende Drainmatte realisiert. Zusätzlich wurde umlaufend um die Miete ein Drainrohr mit Gefälle zum Pumpensumpf verlegt.

Bodenspülung Flughafenstandort

Die Bodenspültechnik am Flughafenstandort basierte auf den Vorversuchen von GEOlogik und wurde anhand der in Rastatt gewonnenen Erfahrungen optimiert. Die Tropfschlauchbewässerung, welche in einem Abstand von 0,3 m eine konstante Bewässerung von 4,5l/h erbrachte, wurde beibehalten. Allerdings wurden die Verbindungsstücke, welche in Rastatt zu Komplikationen geführt hatten, gegen eine verbesserte Version ausgetauscht.

Insgesamt wurden über die Flanken der Halde auf ca. 0,5m und 1,5m Höhe zwei Reihen von Tropfschläuchen verlegt und etwa 0,3 – 0,5m tief in das Haldenmaterial eingearbeitet. Dadurch sollte ein oberflächlicher Ablauf des Beregnungswassers reduziert werden. Diese Reihen von Tropfschläuchen wurden um ein Schlauchgitter am Top der Halde erweitert, sodass bei konstantem Druck eine Bewässerungsleistung von etwa einem Porenvolumenaustausch pro Tag erreicht werden konnte.

Die Schläuche wurden wieder mittels eines Vierfachverteilers an das Beschickungssystem der Anlage angeschlossen, sodass der Druck je Rohr einzeln eingeregelt werden konnte und ein Druckabfall durch eine Zunahme der Gesamtleitungslänge durch die Teilung der einzelnen Bewässerungsstränge reduziert werden konnte. Als zusätzliche Maßnahme zur Druckregulierung wurde ein Kugelhahn vor dem Verteiler verwendet. Drei Schläuche wurden dabei auf die Halde verlegt und ein vierter Schlauch wurde auf den Test-IBC-Container verlegt und in Relation der Kubatur an die Bewässerung der Halde angepasst. Ein weiterer Probenahmehahn wurde an den Test-IBC angebracht.

Der Ablauf der Halde fand über drei unter der Halde verlaufende Drainrohre statt, welche mit Filterkies umgeben und mit Drainmatten überdeckt waren. Durch das eingestellte Gefälle wurde das Wasser in den Pumpensumpf geleitet, wo es sich mit dem Perkolat des Test-IBCs vermischte. Das ankommende Wasser wurde mittels einer digitalen Wasseruhr gemessen, sodass eine Bilanz aus ein- und ausgehendem Wasser in und aus der Halde gezogen werden konnte.

2.2.5 Entwicklung eines Prognosemodells des Sanierungsverlaufs unter Definition der erforderlichen Eingangsgrößen (MuP)

Um vor Beginn der eigentlichen Sanierungsmaßnahme, anknüpfend an die ersten Abschätzungen des Standortbewertungstools, eine ressourcenschonende Nachbildung des Sanierungsverlaufs an einem Standort ermöglichen zu können und auf Grundlage dessen Entscheidungen über den chemischen und ökonomischen Erfolg treffen zu können, wurden für beiden Pilotstandorte Prognosemodelle erstellt.

Für die durchgeführten Modellierungen wurde die Modellierungssoftware FEFLOW (Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System) in der Version 7.5 verwendet. Das Programm ist auf die Modellierung von Hitze-, Stoff- und Strömungsvorgängen in gesättigten, teilgesättigten und ungesättigten Medien ausgelegt. Die Modellierungen basieren auf verschiedenen numerischen

Gleichungen, sodass Prozesse dabei auch in komplexeren Geometrien abgebildet und mithilfe der Finite-Element-Methode berechnet werden können.

Zunächst wurden die Geometrien der Halden gemäß der Vorplanung der Haldengeometrien von GEOlogik möglichst realitätsnah mit einem sogenannten Mesh, also einem Gitter aus Knotenpunkten zur räumlichen Diskretisierung, abgebildet. Dabei wurde im dreidimensionalen Raum gearbeitet.

Eine Abbildung der für Rastatt modellierten Halde findet sich in Abbildung 30. Zusätzlich ist dort die im Modell nachgebildete Bewässerungsgeometrie dargestellt, welche in einer Reihe um die Halde und flächendeckend auf dem Haldentop verläuft. Die roten Symbole repräsentieren die Tropfer, welche insgesamt etwa 1 Porenvolumen (PV) pro Tag in die Halde versickern.

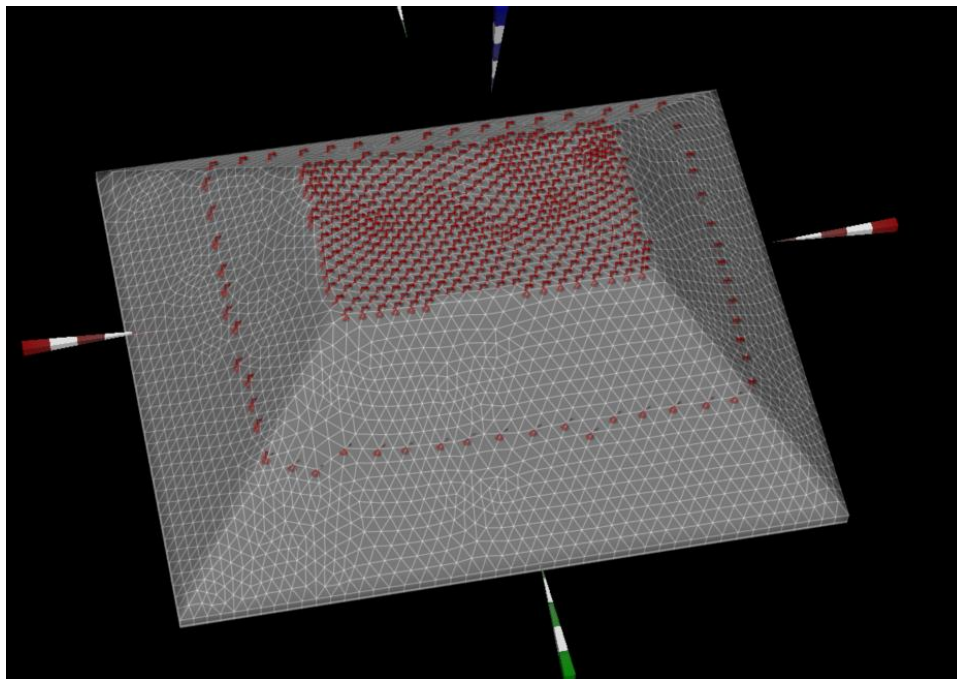


Abbildung 30: Modell der Halde in Rastatt mit Bewässerungsgeometrie (rote Symbole), welche insgesamt ca. 1 PV pro Tag in die Halde versickern

Nachfolgend wurden die Schadstoffbelastungen der zuvor durchgeführten chemischen Analytik in das Modell eingepflegt. Für die Berechnung der Mobilität der Stoffe innerhalb des Modells während der Simulation liegen verschiedene Möglichkeiten vor. Einerseits gibt es die Adsorptionsisotherme nach Henry. Diese Adsorptionsisotherme legt eine dauerhaft ausreichende Verfügbarkeit von Adsorptionsplätzen und somit bei steigenden Konzentrationen eine theoretisch unendlich linear steigende Adsorption der Stoffe zugrunde. Bei geringen Stoffkonzentrationen <1mg/l ist diese Annahme in natürlichen Böden zulässig, da eine zunehmende Belegung aller Sorptionsplätze nicht erreicht wird [6].

Andererseits sind auch die Adsorptionsisothermen nach Freundlich und Langmuir bei der Definition des Adsorptionsverhaltens abzuwägen. Bei steigenden Stoffkonzentrationen würden Adsorptionsplätze zunehmend weniger werden, sodass eine fortschreitende Adsorption immer schwieriger wird und die noch für die Henry-Adsorptionsisotherme angenommene lineare Adsorptionzunahme zunehmend abflacht und letztendlich gen null strebt. Diese einsetzende Sättigung würde durch die Freundlich-Isotherme beschrieben werden. Sollte es dann im weiteren Verlauf bei weiter steigenden Konzentrationen zu einem Punkt der maximalen Belegung der Adsorptionsplätze kommen, so kann die Langmuir-Adsorptionsisotherme herangezogen werden. Hierbei erreicht der Graph der Belegung der Adsorptionsplätze an einem bestimmten Punkt eine Steigung von null. Da sich die Konzentrationen der PFAS an den Pilotstandorten in einem in Relation

zu den Adsorberplätzen geringen Rahmen befinden, wurde in den Modellen die Henry-Adsorptionstherme verwendet.

Die im Modell eingebaute verwendete Henry-Konstante beschreibt die Sorption der Stoffe an der Festsubstanz in der Halde und wird durch Multiplikation der Dissoziationskonstante (K_D) mit der Trockenrohddichte berechnet. Die Dissoziationskonstante beschreibt in diesem Fall die Verteilung eines Stoffes zwischen der gelösten und der am Feststoff adsorbierten Form in der Halde. Die verwendeten K_D -Werte wurden aus dem Standortbewertungstool (s. Kap. 2.1.3) ermittelt.

Der im Modell eingebaute K_D -Wert basierte dabei zunächst auf den Abschätzungen nach dem Subtool DB2KD (vgl. Kap. 2.1.3). Anhand dieser Werte wurden erste Modelldurchläufe gestartet. Nach Durchführung von Säulenversuchen im Labor konnte dann das zweite Subtool EXP2KD verwendet werden, welches anhand der Daten aus den Säulenversuchen einen genaueren K_D -Wert ermitteln konnte. Der Vergleich der stoffspezifischen K_D -Werte für Rastatt zeigte, dass die nach [3] ermittelten K_D -Werte geringfügig zu hoch eingeschätzt wurden (siehe Abbildung 31). Nach Abschluss der Pilotversuche wurden die K_D -Werte auch aus den tatsächlichen im Feld gewonnenen Daten zwecks Validierung der Daten ermittelt und in die Modelle eingebaut.

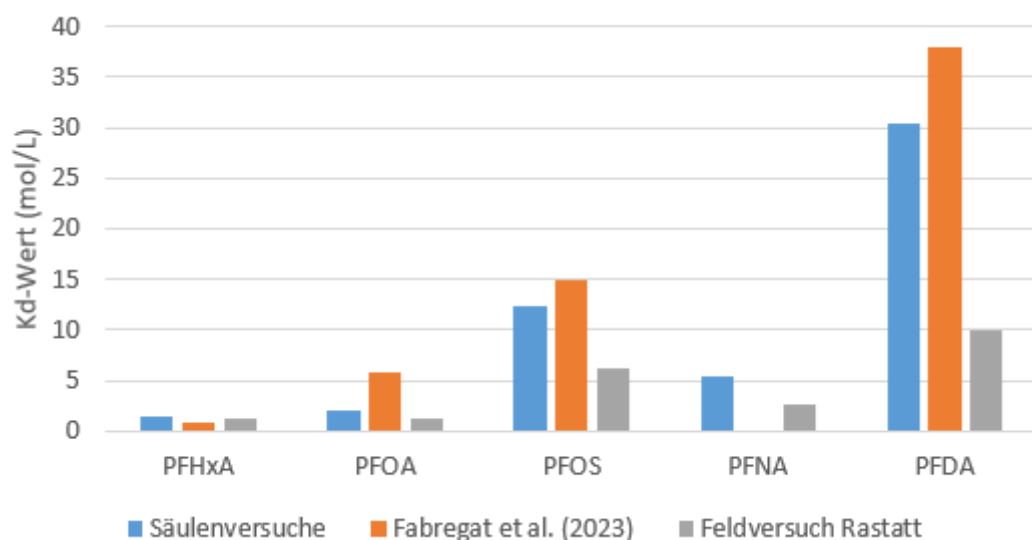


Abbildung 31: Vergleich der K_D -Werte am Pilotstandort Rastatt zwischen den Säulenversuchen aus dem Labor, den Berechnungen nach [3] (Standortbewertungstool) und dem Feldversuch in Rastatt

Das Modell wurde über den für den Pilotversuch festgesetzten Zeitraum laufen lassen. Dabei wurde kontinuierlich Wasser in das Modell geleitet, um die Spülung abzubilden. Der Einfluss des Biopolymers auf die Sorption der Stoffe wurde durch ein eigens geschriebenes Python-Skript realisiert. Hierbei fließt in den Zeitfenstern, welche in den Pilotversuchen für die Biopolymerspülung angedacht waren, ein Dummystoff ohne jegliche Parameter in das Modell. Das Skript durchläuft während des Modelldurchlaufs zu jedem Modellschritt alle Knotenpunkte und prüft, ob ein bestimmter Grenzwert für diesen Dummystoff überschritten ist. Sollte dies der Fall sein, setzt das Skript automatisch die K_D -Werte der einzelnen PFAS auf ihre jeweiligen neuen K_D -Werte unter Beeinflussung des Biopolymers. Sobald der Stoff zu Beginn eines neuen Modellierungsschrittes nicht mehr festgestellt werden kann, wird der K_D -Wert wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgesetzt. Nach Beendigung der Modellierung können die verbliebenden Stoffgehalte exportiert und hinsichtlich des Abreinigungserfolgs im Verlaufe der Sanierung ausgewertet werden.

Ein Modelldurchlauf benötigt etwa 0,5-1h, was vor dem eigentlichen Beginn der Sanierung eine äußerst ressourcenschonende Abschätzung des Sanierungserfolgs zulässt.

2.2.6 Optimierung des Flotationsverfahrens (Sensatec)

Die Schaumflotation hat sich als bewährte Verfahren erwiesen um PFAS kontaminierte Wässer zu behandeln. In dem Verfahren der Schaumflotation oder auch Schaumfraktionierung wird das PFAS kontaminierte Wasser unter Zugabe von Luft in Form von kleinen Bläschen aufgeschäumt. Durch die Schaumbildung entstehen viele Grenzflächen in denen sich die PFAS anlagern. Trennt man den gebildeten Schaum ab, können ebenfalls die PFAS von der wässrigen Phase getrennt werden. Die Schaumflotation wurde bereits im vorausgegangen FuE-Projekt BioKon untersucht und für die Anwendung in Kombination mit der biopolymerbasierten PFAS Elution aus kontaminierten Böden optimiert. In BioKon Projekt wurde zum einen der Einfluss verschiedener Flotationsparameter, wie der Polymerkonzentration und dem Gasvolumenstrom, auf die Abtrennung untersucht. Zum anderen wurde eine Modifizierung der Flotationsparameter an die Bodeneluatate vorgenommen. Dazu wurden zunächst weitere Flotations- und Filtrationsreihen mit Polymerkondensaten nach der Bodenpassage durchgeführt, um die pH-abhängigen Bindungseigenschaften der Polymerkondensate zu charakterisieren. Die Ergebnisse zeigten, dass für eine ausreichende Schaumbildung vor der Flotation eine erneute Zugabe von Kondensatlösung in geringer Konzentration erfolgen musste, sowie dass eine pH-Wert Anpassung auf den natürlichen pH-Wert der Polymerkondensate von ca. pH 11 nötig ist.

Neben den Erkenntnissen zur Einstellung der Flotationsparameter aus den Laboruntersuchungen des BioKon-Projektes wurden mehrere Optimierungsparameter für den Betrieb der Flotation in größerem Maßstab aus dem Pilotversuch in Rastatt abgeleitet.

Im FABEKO Projekt sollten nun die identifizierten Optimierungsmöglichkeiten der Flotationsparameter im Labormaßstab untersucht werden. Hierfür wurde eine Laborflotationszelle des gleichen Typs wie im BioKon Forschungsprojekt angefertigt (siehe Abbildung 32).



Abbildung 32: Laborapparatur zur Optimierung der Schaumflotation

Im prozesstechnischen Labor der Sensatec GmbH in Kiel wurden zunächst Untersuchungen zur Schaumstabilität durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es unterschiedliche Systemeinstellungen, wie z.B. die Biopolymerkonzentration, mit Hinblick auf die Schaumentstehung und seiner Stabilität zu testen. Hierfür wurde zunächst ein Bodeneluat erstellt, um die Realbedingungen möglichst genau abzubilden. Die Schaumstabilität beeinflusst den PFAS Austrag aber auch die Dimensionierung des Konzentratbehälters in der Pilotscalierung. Der Schaum muss stabil genug sein um einen Transfer

der PFAS zu gewährleisten, muss gleichermaßen aber auch schnell genug zerfallen, sodass das Volumen des Entschäumungsbehälters noch darstellbar ist. Die Versuche zeigten, dass unter Optimalbedingungen ein deutlicher Zerfall nach 30 Min sichtbar war.

Mit dieser Variante sollte im Anschluss die Laborapparatur betrieben werden. Beim Aufbau und Erstbetrieb stellten sich jedoch Schwierigkeiten ein. Trotz einer Volumenstromregelung fand keine Entwässerung des Schaums in der Laborzelle statt. Weitere Optimierungsversuche waren nicht erfolgreich, sodass die Ergebnisse der Laborzelle unter diesen Betriebsbedingungen nicht als repräsentativ für die Feldanwendung erachtet wurden. In diesem Zuge, wurde ein österreichischer Partner identifiziert, mit welchem weitere Flotationsversuche unter kontrollierten und übertragbaren Bedingungen durchgeführt werden konnten. Die erste Versuchsreihe zeigte, dass in einer 4L Flotationszelle eine Abreinigung von 99% realisiert werden konnte. Die darauffolgenden Versuche in größeren Zellen mit 12L Volumen zeigten, dass im Idealfall eine Volumenreduktion von 250% bei einer Abreinigung von 62% erreicht werden kann. Schlussendlich ist festzustellen, dass die Flotation im Labormaßstab gut funktioniert, doch das Upscaling des Systems die größte Herausforderung darstellt. Es ist notwendig, dass die Blasengröße auch im größeren Maßstab, hinreichend klein ist, dass eine Entwässerung des Schaums stattfindet und somit das Masseausbringen auch möglichst klein ist. Die Erkenntnisse aus den Laborversuchen sind in das Design der Flotation im Pilotmaßstab verwendet worden. Die Wirksamkeit der Parametereinstellung wurde über verschiedene Flotations-szenarien im Pilotmaßstab untersucht.

2.3 Arbeitspaket 3: Pilottests

2.3.1 Entwicklung und Realisierung einer geeigneten Monitoringstrategie (MuP, UFZ)

2.3.1.1 Rastatt (GEOlogik)

Im Rahmen der Monitoringstrategie wurden in Rastatt die Flanken jeweils in zwei verschiedenen Tiefen beprobt. Über eine Flanke verteilt wurden mehrere Einstiche mittels einer Probenahmelanze durchgeführt und es wurden aus dem Material tiefenbezogene Mischproben (MP) erstellt. Die flache Probe einer Flanke reicht von der Flankenoberfläche bis in ca. 0,3 m Tiefe in die Flanke hinein. Die Tiefe Probe reicht von etwa 0,3 m Tiefe bis 0,8 m Tiefe in die Flanke hinein. Die Längsseiten der Flanken werden dabei durch 10 über die Flanke verteilte Einstiche und die Kopfseiten der Halde durch jeweils 6 über die Flanke verteilte Einstiche repräsentiert.

Somit konnten die Flanken jeweils einzeln und in verschiedenen Tiefen analysiert werden, wodurch genauere Aussagen zum Erfolg der Sanierung in den verschiedenen Bereichen der Halde getroffen werden konnten. Aus den MP der einzelnen Flanken wurden zum Schluss noch eine Gesamtmischprobe der Miete gebildet und eine Sonderprobe (Boden1) für die Untersuchung auf landwirtschaftliche Parameter für das LTZ (Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg) entnommen. Dementsprechend wurden 9 Mischproben und eine Sonderprobe vor Durchführung des Pilotversuches entnommen und nach Beendigung des Pilotversuches nochmals die entsprechenden Vergleichsproben (wiederum 9 Mischproben und eine Sonderprobe (Boden 2)).

Die Kopfseite der Flanke, welche zum Pumpensumpf hinzeigte, wurde dabei als MP1 bezeichnet. Die gegenüberliegende und somit vom Pumpensumpf abgewandte Kopfseite war die MP2. Bei Betrachtung der Halde vom Pumpensumpf aus wurde die linke Längsflanke als MP3 und die rechte Längsflanke als MP 4 bezeichnet.

Des Weiteren war vorgesehen im Rahmen des Pilotversuches an verschiedenen Stellen des Wasserkreislaufs Proben zu entnehmen und gem. der nachfolgenden Tabelle zu untersuchen:

Tabelle 7: Probenahmepunkte des geplanten Perkolatmonitorings am Standort Rastatt

Probenahmepunkt	Probenahmegrund	Intervall	PFAS	OF-Spannung
Grundwasser aus Brunnen	Rohwasser	Einmal zu Beginn, nach der 2. Woche und am Schluss	x	
Pumpensumpf	Perkolat der Halde	1x je PVA	x	x
Nach Sandfilter	Wasser vor E-AK	1 x je PVA	x	x
Nach jeder <i>Swiss-Roll</i> (3 Stück)	Abreinigung der einzelnen <i>Swiss-Rolls</i>	1 x je PVA	x	x
Flotation	Retentat und Konzentrat nach Flotation	Jeweils 1x vor und nach jedem Szenario (7 Szenarien)	x	x
Brauchwasser	Nach Polizeifilter	Start, dann wöchentlich	x	x

Insgesamt waren 25 PVA vorgesehen. Aufgrund immenser Schwierigkeiten beim Betrieb der Anlage (Abschwemmungen durch gelöste Schlauchverbindungen, technisch bedingte Stillstandszeiten der Pilotanlage, etc.) konnten lediglich 20 PVA erfolgreich durchgeführt werden. Eine Auswertung der *Swiss-Roll*-Ergebnisse war aufgrund von Materialfehlern innerhalb der Rollen nicht sinnvoll. Wegen der bereits beschriebenen Anlagenproblematik wurde die Flotation im Rahmen des Pilotversuchs in Rastatt nicht mehr umgesetzt.

2.3.1.2 Flughafenstandort (MuP)

Die Monitoringstrategie für den Flughafenstandort baute grundlegend auf der in Rastatt erprobten Strategie auf. So wurden die Feststoffproben zwecks Vergleichbarkeit zu Beginn und am Ende des Pilotversuchs analog zur Probenahme in Rastatt genommen. Auch hier wurden je Tiefe 9 MP gebildet und in ihrer Benennung an die der Halde in Rastatt angepasst. Zusätzlich wurde während des Prozesses des Auf- und Abbaus der Halde noch eine Mischprobe aus der Baggerschaufel entnommen, sodass insgesamt 9 MP je Tiefe sowie 1 weitere Gesamtmischprobe entnommen wurden. Die Probe der Baggerschaufel vorher dient dabei zur Bewertung des Ausgangszustands des am Flughafenstandort ergänzten IBC-Containers.

Während des Sanierungsverlaufs wurden an verschiedenen Stellen des Wasserkreislaufs Proben des Perkolats aus der Miete genommen. Die zunächst geplanten Probenahmepunkte sowie die Intervalle der Beprobung sind in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund eines fehlerhaften Wasserzählers konnte entgegen der Planung jedoch nicht bei jedem PVA eine Probe entnommen werden.

Tabelle 8: Probenahmepunkte des geplanten Perkolatmonitorings am Standort Flughafen

Probenahmepunkt	Probenahmegrund	Intervall	PFAS	OF-Spannung
Hydrant	Rohwasser	Einmal zu Beginn	x	x
IBC Test	Perkolat des Test-IBCs	1x je PVA	x	x
Pumpensumpf	Perkolat der Halde	1x je PVA	x	x
Brauchwasser	Nach Polizeifilter	Start, dann wöchentlich	x	x

Nach Sandfilter	Wasser vor E-AK	Alle 2 Tage	x	x
Nach jeder <i>Swiss-Roll</i>	Abreinigung der einzelnen <i>Swiss-Rolls</i>	Alle 2 Tage	x	x

Das Monitoring des Perkolats orientierte sich dabei an dem in Rastatt erprobten System. Zusätzlich wurde jedoch eine automatische Probenahme an den Wochenenden sowie an Feiertagen eingerichtet, sodass weitere Beprobungslücken ausgeschlossen werden konnten.

2.3.2 Durchführung von Pilotanwendungen auf einem Papierschlammsschaden in Rastatt (GEOlogik, Sensatec, UFZ) und einem Flughafenstandort (MuP, Sensatec, UFZ)

Nach erfolgreichem Abschluss der Labor- und Technikumsversuche wurden die Erkenntnisse auf den Feldmaßstab übertragen. Im Sommer 2023 wurde der erste geplante Pilotversuch im statischen Mietenverfahren im Raum Rastatt durchgeführt. Hier wurde durch Papierschlämme verunreinigter Boden behandelt. Die Sanierungsanlage wurde im Anschluss zu einem zweiten Pilotstandort auf einem Flughafenstandort transportiert, wo die im Boden vorliegende PFAS-Ausgangskontamination auf AFFF-Schäume zurückzuführen war. Der zweite Pilotversuch wurde im Herbst 2023 durchgeführt.

Ziel der Pilotversuche war es, die Machbarkeit des in FABEKO entwickelten Verfahrens unter Realbedingungen im Feld zu verifizieren. Die PFAS-Elution wurde an beiden Standorten in Bodenmieten realisiert. Für die Durchführung wurden die Forschungsergebnisse verschiedener Arbeitspakete herangezogen und kombiniert:

- das angepasste, intermittierende PFAS-Elutionssystem zur Auswaschung der PFAS
- die PFAS-Leachingtechnik mittels Polymer
- die Berechnungen zur Mietenstabilität
- die Versuche zur möglichst einheitlichen Bewässerung
- der Aufbau des Pilotreaktors im Feldmaßstab

2.3.2.1 Standort Rastatt (GEOlogik, Sensatec)

Der Standort Hügelsheim im Raum Rastatt wurde aufgrund seiner bekannten PFAS-Belastungen durch Papierschlämme und der damit einhergehenden Precursor-Problematik ausgewählt. Von zusätzlichem Gewinn war, dass der Standort im Rahmen des BioKon Forschungsvorhabens bereits zahlreiche Ergebnisse geliefert hatte und das regionale Interesse, insbesondere seitens des Landratsamtes Rastatt, hoch war. Auch die Unterstützung durch den Eigentümer und das Vorhandensein eines im Rahmen des BioKon Forschungsvorhabens errichteten Förderbrunnens wirkten sich positiv auf den Zuschlag zum Standort aus.

Aufbau der Miete

Für den Aufbau der Miete wurden zunächst die oberen 0,3 m Oberboden auf einer Fläche von ca. 10 x 17 m auf der ausgewählten Fläche in Rastatt/Hügelsheim abgetragen. Der seitlich gelagerte Oberboden wurde nach vorherigem Auslegen mehrerer einander überlappender PE-Folien und darüberliegender Drainmatte auf einer Grundfläche von 6 x 8 m wieder eingebaut und zu einer 50m³ Miete aufgeschichtet. Die Miete wurde so errichtet, dass das Top dieser eine Fläche von 2 x 4 m aufweist und die umlaufenden Böschungswinkel 45° zeigen, siehe Abbildung 33.

Vor dem Auslegen der PE-Folie und Drainmatte wurde ein Gefälle zum Pumpensumpf, einem eingegrabenen IBC Behälter eingerichtet. Um die Miete herum wurden ca. 30 cm hohe Schutzwälle errichtet, damit bei Übersättigung der Miete das Prozesswasser nicht auf die randliche Ackerfläche läuft. Vor den Wällen wurde zusätzliche eine umlaufende Drainage bestehend aus perforierten KG-Rohren verlegt. Der Aufbau der Miete einschl. PE-Folie, Drainmatte und Pumpensumpf (IBC-

Behälter) erfolgte im Herbst 2022. Die Miete wurde über den Winter mit beschwerter Siloplane abgedeckt.



Abbildung 33: Darstellung der Miete und der benötigten Anlagentechnik am Standort Rastatt.

Im Juni 2023 konnten die Durchführung des Pilotversuchs und die Beschickung mittels Biopolymerlösung erfolgen. Hierfür wurden zunächst wie in Kapitel 2.2.4 die Tropfschläuche am Top der Miete oberflächlich verlegt. Insgesamt wurden acht parallel im Abstand von 0,25m nebeneinander verlaufende Tropfschläuche auf dem Top verlegt und mit einem die Mieten umlaufenden Tropfschlauch ergänzt.

Auf dem Top wurde ein Raster an Tropfschläuchen mit einem Abstand zwischen den Schläuchen von ca. 0,25m verlegt. Um das Raster dem Top der Miete anzupassen wurden die Tropfschläuche gekürzt und mit Verbindungsstücken aneinander angeschlossen. Insgesamt wurden acht Tropfschläuche mit einer Länge von 4m parallel zueinander miteinander verknüpft. Dadurch sollte, aufbauend auf den Kleinmietenversuchen eine möglichst homogene Bewässerung der Halde ermöglicht werden. Die Tropfer wurden über einen Verteiler an das Bewässerungssystem der Anlage angeschlossen und somit entsprechend mit Wasser beschickt. Insgesamt wurde eine Bewässerungsleistung von etwa einem Porenvolumenaustausch pro Tag ($15 \text{ m}^3/\text{d}$) erreicht. Als Volumen für die Durchspülung von einem Porenvolumen pro Tag werden $0,6 - 0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ angesetzt.

Aufbau der Anlagentechnik

Für die kontrollierte Beschickung des Beregnungssystem gemäß der Idealvariante der Laborversuche und zur Abreinigung des Prozesswassers wurde die aus dem BioKon-Projekt bestehende Sanierungsanlage für den Pilotversuch adaptiert. Da die benötigte Technik nicht komplett in dem bestehenden 20' Seecontainer verbaut werden konnte, wurde die Anlage um einen weiteren 10' Seecontainer ergänzt. Die containerbasierte Einheit wurde mittels Spedition an den Standort verbracht. Im größeren 20' Container wurde die gesamte Zudosierungs- und Steuerungstechnik verbaut. Zudem befinden sich in dieser Einheit die zwei Flotationsbehälter. Im kleineren 10' Container wurden die *Swiss-Rolls* des UFZ und die für den Betrieb dieser notwendige Verteilertechnik verbaut.

Mit der vorliegenden Anlagentechnik wird folgender Wasserkreislauf zur PFAS-Elution in der Miete ermöglicht. Zunächst wird Grundwasser aus der bestehenden Messstelle entnommen und über die Aktivkohlefilter geleitet, sodass keine PFAS aus dem Grundwasser in die Abreinigung geführt werden. Das gereinigte Grundwasser wird danach in einen Vorlagebehälter gepumpt um dort je nach Elutionszyklus mit Biopolymer versetzt zu werden. Aus dem Vorlagebehälter wird das Wasser/ die Biopolymerlösung über den Verteiler in die Beregnungsschläuche auf der Miete gepumpt. Dort versickert das Wasser und sammelt sich im Pumpensumpf. Aus dem Pumpensumpf wird das nun stark PFAS-haltige Wasser zurück in die Anlage gefördert. Dort kann es über verschiedene Wege aufgereinigt werden: 1) über die Flotationszelle, 2) über die *Swiss Rolls* oder 3) über den Aktivkohlefilter. Zudem besteht die Möglichkeit das Wasser aus der Flotation auch über die *Swiss Rolls* in Form eines Treatment Trains zu leiten. Ultimativ wird das gesamte Prozesswasser jedoch über die granuläre Aktivkohle geführt und letztendlich über die landwirtschaftliche Bewässerung abgeschlagen.

Zur Prozessüberwachung und Steuerung der Anlage sind an diversen Stellen der Anlage digitale und manuelle Druckwächter sowie Durchflussmesser installiert. Die Werte der Digitalanzeigen können über einen Fernzugriff abgerufen werden und diese werden auch in Betriebsprotokollen festgehalten. Über den Fernzugriff per App können auch verschiedenste Parametrierungen für die Anlagensteuerung aus der Ferne vorgenommen werden. Ebenso ermöglicht dies den Mailversand bei Störungen im Anlagenbetrieb an die Mitarbeiter:innen der Sensatec.

Flotation am Standort Rastatt

Trotz Ausgangsprüfung der Flotationszellen in der Kieler Niederlassung der Sensatec GmbH musste am Standort in Rastatt festgestellt werden, dass es zu Problemen bei der Zudosierung des Biopolymers in die Flotationsbehälter kam. Die Problemstellung lag unter anderem in der sich durch Temperatur verändernden Viskosität des Biopolymers begründet. Trotz intensiver Bemühungen konnte die Zudosierung während des Pilotversuchs in Rastatt nicht in Betrieb genommen werden, sodass keine Flotation an diesem Standort stattgefunden hat.

Pilotreaktoren am Standort Rastatt (UFZ)

Im Sommer 2023 wurde der Pilotversuch in Rastatt gestartet. Während des Versuchs wurde festgestellt, dass die *Swiss-Rolls* kaum bis keine PFAS entfernten. Nach eingehender Recherche stellte sich heraus, dass der verwendete Separator in den *Swiss-Rolls* entgegen der Herstellerangabe Stärke enthielt (siehe Kapitel 2.2.2). Dies führte dazu, dass die Reaktoren verklebten und das Wachstum von Biofilmen auf der Aktivkohle begünstigten, da Stärke ein ideales Nährmedium für Mikroorganismen ist. Da die *Swiss-Rolls* vor dem Einsatz in Rastatt auf Dichtheit mit Leitungswasser überprüft und anschließend einige Zeit feucht gelagert wurden, konnten sie bereits zu Beginn des Betriebs keine PFAS zurückhalten. Daher wurde auf eine Desorption der Reaktoren verzichtet und stattdessen drei weitere Rollen mit einem neuen Separator ohne Stärke hergestellt für den Feldversuch auf einem Flughafenstandort.

2.3.2.2 Standort Flughafen (MuP, Sensatec)

Der Flughafenstandort, an welchem der zweite Pilottest durchgeführt wurde, ist durch langjährigen PFAS-Eintrag durch Feuerlöschschäume geprägt. Hier dominieren überwiegend langkettige Einzelverbindungen, wie PFUnA und PFOS, welche im Feststoff gemeinsam ca. 93,2 % der Gesamtbelastung ausmachen. Weitere relevante Belastungen im Feststoff sind PFHxS, PFDeA und PFTrA. Im Eluat bestehen die Hauptkontaminanten aus den Stoffen PFOS, PFUnA und PFHxS.

Aufbau der Miete

Der Aufbau der Halde wurde dabei in Anlehnung zu dem Aufbau in Rastatt und unter Berücksichtigung der durchgeführten Standfestigkeitsuntersuchungen (2.1.2) durchgeführt. Die ungefähren Abmessungen der Halde sind Abbildung 34 zu entnehmen. Durch die Ergebnisse der Voruntersuchungen wurde für das Porenvolumen der Halde ein Volumen von etwa 17 m³ berechnet.

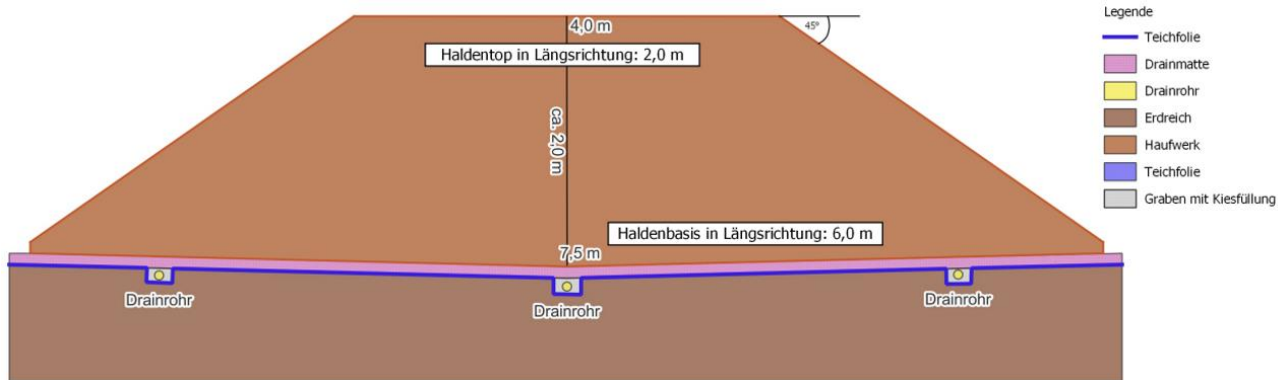


Abbildung 34: schematischer Aufbau der Miete am Flughafenstandort

Allerdings wurden einige Verbesserungen aufgrund der in Rastatt gewonnenen Erfahrungen getroffen. So wurde zunächst an der Haldenbasis eine durchgängige Teichfolie (12x25m) ausgelegt, um einen vertikalen Wasserverlust aus der Halde durch die Zwischenräume der einzelnen Folienbahnen zu verhindern. Weiterhin wurde der Abfluss der Halde in drei Bahnen parallel zueinander und an der Stirnseite der Halde zusammenlaufend an die Basis (ca. 0,3 m in den Untergrund eingearbeitet) der Halde verlegt, anstatt die Halde zu umlaufen. Zum Schutz vor Eintrag von Bodenmaterial wurden die Drainrohre zusätzlich mit Kokosfasern ummantelt und abschließend mit Drainmatten und Drainrohren überdeckt. Es wurde ein Gefälle in Richtung der Stirnseite der Halde geschaffen, um das Sickerwasser in den dort befindlichen Pumpensumpfs fließen zu lassen. Der Auslauf aus der Halde an der Stirnseite in den Pumpensumpf wurde mittels einer Doppelringmuffe fest mit der Teichfolie verbunden, sodass hier kein Austrag von Sickerwasser durch die Teichfolie stattfinden konnte.

Um einen horizontalen Austrag aus der Halde zu den Längsseiten zu verhindern, wurde in die Halde zusätzlich ein zur Haldenmitte führendes V-förmiges Gefälle entlang der Längsseiten der Halde eingestellt. Außerdem wurde die Halde gegenüber der angrenzenden Geländeoberkante um ca. 0,5m tiefer gelegt und das daraus resultierende Material wurde für den Bau eines umlaufenden Walls genutzt, welcher ebenfalls mit Teichfolie abgedeckt wurde. Dadurch konnte eine Wanne geschaffen werden, welche zusätzlichen Schutz gegen horizontaler Wasserverluste bot.

Im nächsten Schritt wurden die Tropfschläuche in etwa 0,3-0,4 m Tiefe in der Halde verlegt. Zwei Bahnen der Tropfschläuche umliefen die Halde auf ca. 0,5 m und ca. 1,5 m Höhe und auf dem Top der Halde wurden gitterförmig weitere Tropfschläuche verlegt. Dadurch sollte, wie in Rastatt auch, eine möglichst homogene Bewässerung der Halde bewerkstelligt werden. Die Tropfer wurden über einen Verteiler an das Bewässerungssystem der Anlage angeschlossen und somit entsprechend mit Wasser beschickt. Insgesamt wurde eine Bewässerungsleistung von etwa einem Porenvolumenaustausch pro Tag (17 m³/d) erreicht.

Um zusätzlich noch ein vollständig gesättigtes System im kleinen Maßstab testen zu können, wurde am Flughafenstandort ein IBC-Container (1 m³) während des Haldenbaus mit Bodenmaterial aus der Baggerschaufel gefüllt. Durch die Aufbringung eines weiteren Tropfschlauchs auf diesen IBC-Container sollte parallel zum Haldenaufbau ein vollständig aufzusättigendes System getestet werden. Daher wurde der Durchfluss, welcher auf die Halde gebracht wurde, auf 1 m³ herunterskaliert und mittels Kugelhahn möglichst genau ausgelitert. Somit konnte eine möglichst haldennahe Bewässerungssituation eingestellt werden. Parallel zur Bewässerung der Halde wurde die Sanierungsmaßnahme samt Zugabe von Biopolymer auch in diesem IBC durchgeführt.

Aufbau der Anlagentechnik

Da die Anlagentechnik aus Rastatt zum Flughafenstandort verbracht wurde, ist diese analog zum vorherigen Pilotversuch mit wenigen Ausnahmen. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, dass am Flughafenstandort keine Grundwassermessstelle zur Wasserentnahme zur Verfügung steht und es ebenfalls nicht möglich war, das Wasser oberirdisch auf der Fläche abzuschlagen.

Am Flughafenstandort wurde das Prozesswasser an einem neben dem Testfeld befindlichen Hydranten entnommen und über den Aktivkohlefilter geleitet, da auch dieses Wasser PFAS kontaminiert war. Der Wasserkreislauf innerhalb der Anlage erfolgte nach dem gleichen Schema wie am Standort Rastatt: Das gereinigte Wasser wird in einen Vorlagebehälter gepumpt um dort je nach Elutionszyklus mit Biopolymer versetzt zu werden. Aus dem Vorlagebehälter wird das Wasser/ die Biopolymerlösung über den Verteiler in die Beregnungsschläuche auf der Miete gepumpt. Dort versickert das Wasser und sammelt sich im Pumpensumpf. Aus dem Pumpensumpf wird das nun stark PFAS-haltige Wasser zurück in die Anlage gefördert um dort aufgereinigt zu werden.

Am Flughafenstandort, waren im Vergleich zum Pilotversuch in Rastatt die *Swiss Rolls* und die Flotation erfolgreich in Betrieb. Das gesamte Prozesswasser wurde schlussendlich jedoch gemäß Auflagen über den Aktivkohlefilter geführt. Das gereinigte Wasser wurde dann in mehreren IBC Behältern, die als Puffervolumen dienten, aufgefangen bevor das Wasser wieder in den Vorlagebehälter gepumpt und somit dem Kreislauf wieder zugeführt wurde.

Auch am Flughafenstandort konnte die Prozessüberwachung und Steuerung der Anlage über einen Fernzugriff durchgeführt werden. Die notwendigen Probenahmen der wässrigen Proben zur Bewertung des Elutionsverhaltens mussten jedoch manuell vorgenommen werden, sodass die Präsenz von Mitarbeiter:innen seitens Mull und Partner und Sensatec vor Ort zudem erforderlich war.

Flotation am Flughafenstandort

Basierend auf den Voruntersuchungen wurden mehrere Flotationsszenarien mit den Flotationszellen in Hinblick auf die PFAS Abtrennung untersucht. Die variablen Parameter waren die zugegebene Biopolymermenge, der pH-Wert und die Dauer der Flotation. Die erzielte Abreinigung wurde über eine PFAS Analytik des in die Flotationszelle geführten Prozesswassers und des Prozesswasser nach Flotation bestimmt. Das zu behandelnde Wasser enthielt hauptsächlich PFOS und die Konzentration nahm ähnlich wie im Pumpensumpf über die Laufzeit des Pilotversuchs ab (vgl. 2.4.1.3).

Die Abreinigung lag mit im Mittel bei 40% mit einem Höchstwert von 75%. In diesem Szenario wurde eine lange Flotationdauer bei neutralem pH-Wert und erhöhter Biopolymereinsatzkonzentration durchgeführt. Mit diesen Einstellungen ist eine deutliche Steigerung in der Abreinigung zum BioKon Projekt möglich geworden. Es hat sich jedoch auch gezeigt, dass im Szenario, welches aus der vielversprechendsten Laborvariante abgeleitet wurde, nicht die gleiche Abreinigungsleistung erzielt wurde. Somit ist nachwievor festzustellen, dass die Übertragbarkeit von Einstellungsparametern aus dem Labor auf die gebauten Flotationsmodule nur bedingt möglich ist.

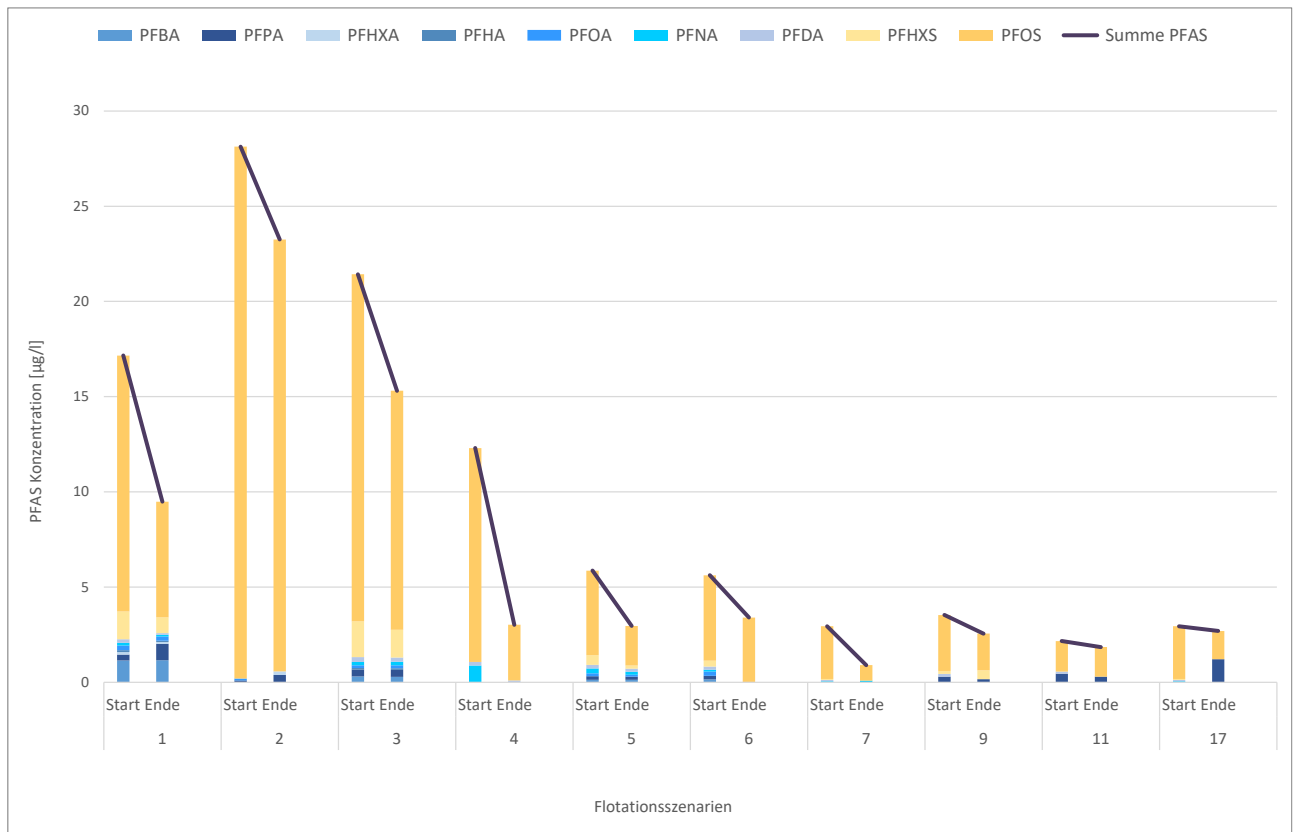


Abbildung 35: Ergebnisse der Flotationsszenarien am Flughafenstandort

Pilotreaktoren am Flughafenstandort (UFZ)

Nach Fertigstellung der neuen Reaktoren wurde bei deren Einsatz am Flughafenstandort eine signifikante Abreinigung der PFAS aus den Bodeneluaten durch die *Swiss-Rolls* festgestellt. Die drei Rollen wurden in Reihe geschaltet, um einen möglichst hohen Abreinigungsgrad zu erzielen (siehe Abbildung 32). Im Bodenwaschwasser wurde hauptsächlich PFOS gefunden, das bereits durch die erste Rolle fast vollständig entfernt wurde. Im Durchschnitt wurden über 90 % des PFOS im Reaktor adsorbiert. Für die nachfolgenden Rollen konnte die Reinigung nicht genau bestimmt werden, da die PFOS-Gehalte bereits nach der zweiten Rolle unter der angelegten Bestimmungsgrenze lagen oder PFOS-Verschleppung in diesem Spurenbereich in den Proben festgestellt wurde. In den letzten beiden Wochen des Versuchs enthielt das Waschwasser Biopolymerlösung, was zu einem erneuten Anstieg der PFOS-Konzentration und einer geringeren Reinigung durch die Reaktoren führte. Der Abreinigungsgrad reduzierte sich auf 80 % und war am Ende nicht mehr messbar, was darauf hindeutet, dass die Rollen durch das Biopolymer oder den hohen Anteil an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) ihre Leistung verloren haben. Vorversuche hatten auch für granuläre Aktivkohle eine Beeinträchtigung der Reinigungsleistung insbesondere für die langkettigen PFAS durch das Vorhandensein von Biopolymeren im Wasser gezeigt. Es besteht weiterer Forschungsbedarf, um diese Herausforderung zu lösen.

Das Beaufschlagen der AK mit positivem Potential zur Erhöhung seiner Affinität für PFAS-Anionen bei gleichzeitiger Erniedrigung der Adsorption von Biopolymer hatte sich in Laborversuchen als aussichtsreich erwiesen (Abschnitt 2.1.5), konnte im Pilotversuch aber nicht realisiert werden. Ob ein Langzeitbetrieb mit positivem Potential realisierbar ist, müsste zunächst im Technikumsmaßstab untersucht werden.

Insgesamt wurden etwa 730 m³ Waschwasser über die *Swiss-Rolls* geleitet. Im Anschluss wurde die Desorptionsphase mit Brauchwasser begonnen. Die Stromversorgung für jeden Reaktor betrug 2 Volt bei einer Stromstärke von etwa 2,4 A. Eine Umstellung der Wasserleitungen auf den Parallelbetrieb aller drei Reaktoren wurde vorgenommen, wobei jedoch zunächst noch kein Fluss eingestellt wurde, um einen statischen Betrieb mit Aufladung zum Erreichen des gewünschten

Potentials zu realisieren. Während der Aufladung verringerte sich die Stromstärke für die Reaktoren auf 1,2 A und die Spannung lag konstant bei 2 V. Dies deutet darauf hin, dass der Aufladungsprozess erfolgreich verlief.

Die Reaktoren wurden bei dieser Spannung bis zum nächsten Tag stehen gelassen, was einer Aufladezeit von etwa 18 Stunden entsprochen hätte. Jedoch wurde der FI-Schalter durch eine defekte Stromversorgung ausgelöst, sodass die Aufladezeit nur 4 Stunden betrug. Die Stromversorgung wurde wieder eingeschaltet, die Spannung betrug weiterhin 2 V, und das Flussregime wurde gestartet. Ein Fluss von etwa 230 Litern pro Stunde wurde eingestellt, was ungefähr 77 l/h pro Reaktor entspricht.

Nach 2 Stunden wurde die Spannung auf 4 V erhöht und der Fluss wurde auf 50 l/h eingestellt, um den Einfluss der Spannung auf die Desorption zu untersuchen. Die Stromstärke der Reaktoren reduzierte sich im Laufe von 24 Stunden von ca. 2,5 A auf 1,9 A. Nach einer Desorptionsdauer von 26 h und einem erreichten Durchsatz von 1200l Wasser pro Reaktor wurde die Desorption beendet.

In regelmäßigen Abständen wurden Proben nach den Reaktoren genommen und mit LC-MS untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. Die maximal gemessene PFOS-Konzentration betrug ca. 1 µg/l und nahm über die Zeit kontinuierlich ab. Die Erhöhung der Spannung führte zu einem erneuten kurzzeitigen Anstieg der PFOS-Konzentration im Ablauf, der danach wieder abnahm. Am Ende der Desorptionsphase von 24 h konnte nur noch eine Konzentration von 0,1 µg/l PFOS im Eluat gemessen werden. Eine genaue Berechnung des PFOS-Desorptionsgrads ist schwierig, da nur ungefähre Flussraten im Adsorptionsbetrieb aufgezeichnet wurden. Es wird jedoch geschätzt, dass < 1 % des adsorbierten PFOS desorbiert wurde.

Dies liegt daran, dass selbst unter Desorptionsbedingungen der K_D -Wert von PFOS bei 100.000 l/kg liegt, was bedeutet, dass für diese stark adsorbierende Verbindung ein Volumen von ca. 130 m³ Wasser für die Desorption unter optimalen Bedingungen benötigt werden würde. Aus Zeitgründen konnten während des Feldversuchs nur ca. 1,2 m³ Wasser pro Reaktor genutzt werden, was nur einen Bruchteil des notwendigen Volumens ausmacht. In der Adsorptionsphase konnten im Zeitraum bis 11.10.23, also bis zur Zugabe des Biopolymers, ca. 400 m³ Wasser mit hohem PFOS-Entfernungsgrad gereinigt werden. Die sich ergebenden Schlussfolgerungen werden im Kapitel 2.4.1 Material - und Prozessbewertung diskutiert.

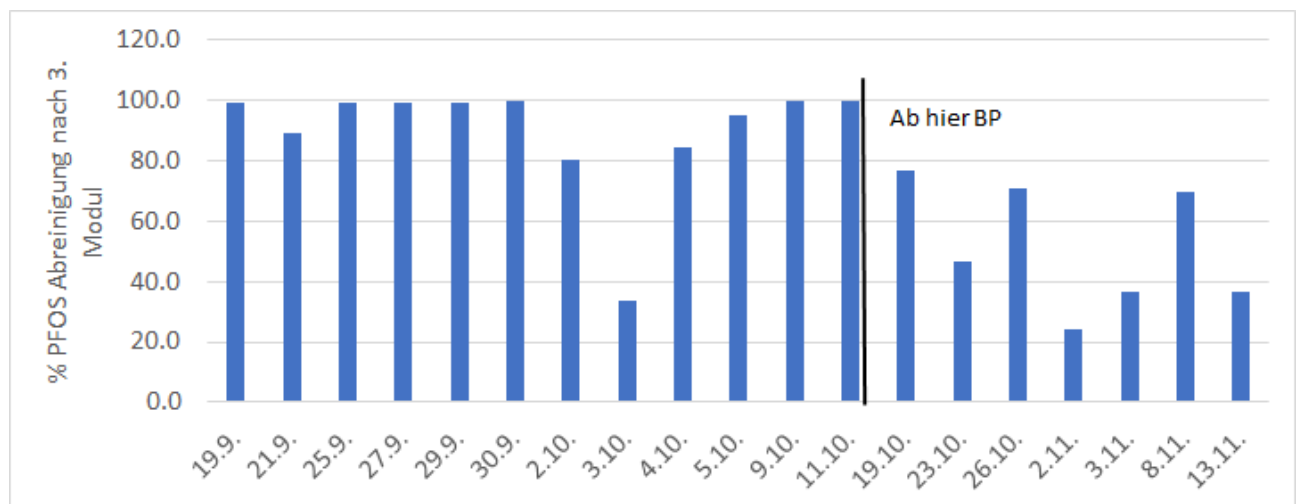


Abbildung 36: PFOS-Abreinigung nach den 3 Modulen im Verlauf des Mietenversuchs (Anzahl PV = durchgesetzte Porenvolumen an Washwasser in der Miete). Die Markierung in der Grafik zeigt den Zeitpunkt der Biopolymer (BP)-Zugabe.

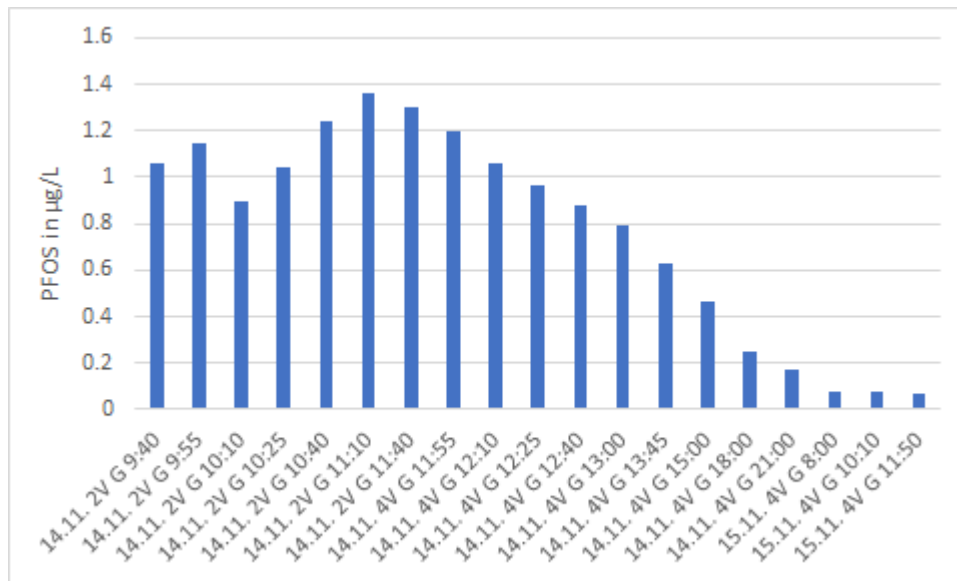


Abbildung 37: PFOS-Desorption des ersten Moduls zu verschiedenen Zeitpunkten und bei verschiedenen Spannungen.

2.4 Arbeitspaket 4: Auswertung

2.4.1 Material- und Prozessbewertung (UFZ, Sensatec, GEOlogik)

2.4.1.1 Kleinmietenversuch Hügelsheim (GEOlogik)

Im Rahmen des Technikumsversuches an der Kleinmiete aus Bodenmaterial von Hügelsheim (44,8 kg Boden) im Organiklabor der GEOlogik wurden insgesamt 25 Porenvolumenaustausche (= PVA) durchgeführt. Hierbei erfolgten die ersten PVA mit Wasser, dann mit Biopolymerlösung), dann wieder mit Wasser, anschließend wieder mit Biopolymer und abschließend mit Wasser. Vor und nach dem Versuch wurden Bodenmischproben (MP_{vor} und MP_{nach}) entnommen und im Eluat bei Eurofins auf PFAS untersucht. Des Weiteren wurde je Porenvolumenaustausch das aufgefangene Perkolat beim UFZ auf PFAS analysiert.

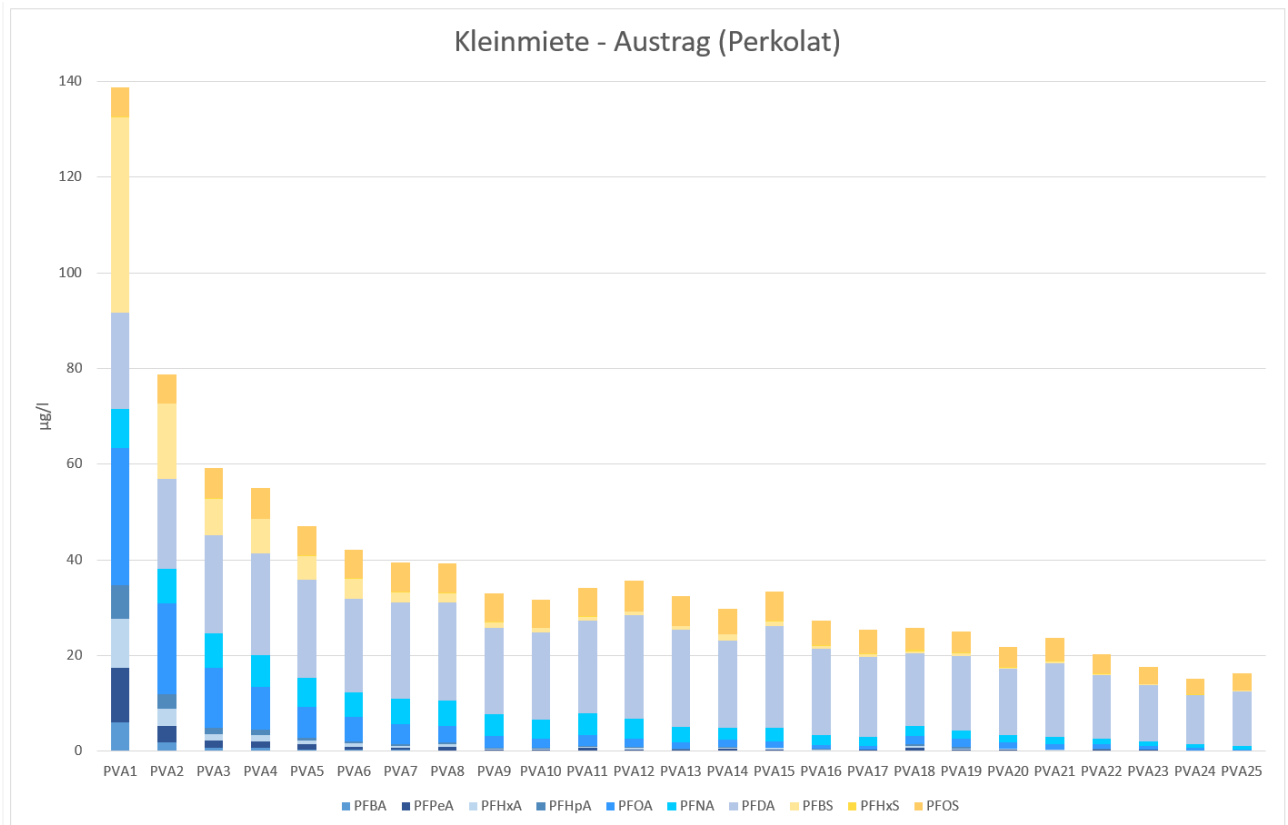


Abbildung 38: Ergebnisse der PFAS-Untersuchung der Perkolate der Kleinmiete aus Hügelsheim

Abbildung 38 zeigt die Ergebnisse der Perkolatuntersuchungen für die Kleinmiete aus Hügelsheim. Insgesamt konnte ein Austrag von 10,6 mg PFAS (absolut, entspricht dies 237 µg/kg Boden) nachgewiesen werden. Alle vom UFZ nachgewiesenen PFAS-Substanzen zeigten eine deutliche Abreinigung von bis zu 98 %; außer für PFDA. Hier wurde trotz kontinuierlichem Austrag mit dem Perkolat eine Anreicherung festgestellt. Die Anreicherung ist sehr wahrscheinlich auf den Abbau von Precursor-Substanzen (im Raum Rastatt sog. PAP und diPAP aus den Papierschlämmen) zurückzuführen. Der Vergleich der Eluatuntersuchungen aus den Bodenmischproben vor und nach dem Technikumsversuch zeigt eine Abreinigungsleistung von 82 % (für PFDA lediglich 68%). Lässt man PFDA außen vor, wurden 91 % abgereinigt. Die Abreinigungsleistung wird als sehr gut bewertet. Generell haften die PAP-Precursor aus der Papier-Industrie sehr stark am Boden bzw. sogar noch an vorhandenen Papierresten an. Sie sind an sich fast nicht zu mobilisieren. Eine Umwandlung in PFAS könnte ein Mechanismus sein, um diese Stoffe doch noch aus dem Boden zu entfernen.

2.4.1.2 Feldversuch Hügelsheim (GEOlogik, Sensatec)

Zur **Quantifizierung** der Abreinigungsleistung der PFAS-Elution aus dem zu einer Miete aufgeschichteten Oberbodenmaterial mittels Biopolymerlösung wurden vor und nach Durchführung des Feldversuches Bodenproben aus der Miete entnommen (hierbei wurde eine Mischprobe MP Gesamt aus der gesamten Miete sowie MP 1 außen und MP 1 innen bis MP 4 außen und MP 4 innen aus den Flanken der Miete aus jeweils 0,0 – 0,3 m und 0,3 – 0,8 m Einstichtiefe (8 Einstiche pro Fläche) entnommen und auf diverse Parameter analysiert.

Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen die Ergebnisse der Eluatuntersuchungen. Diese wiesen Ausgangsgehalte von 38,67 µg/l bis 60,72 µg/l PFAS im Boden nach, welche durch die Anwendung der neu entwickelten Sanierungsmethode auf max. 7,03 µg/l reduziert werden konnte. Hier wurde somit erstmals aus einer aufgeschütteten Miete eine Abreinigung von max. 87 % PFAS innerhalb von 8 Wochen erzielt. Aufgrund technischer Probleme an der Anlage konnte die Versuchsdauer von

25 Tagen (1 PVA/ Tag) nicht eingehalten werden und es kam zu längeren Standzeiten. Hierdurch musste auch der Anteil an Porenvolumenaustauschen von 25 auf 20 herabgesetzt werden. Trotz allem wurden über alle Mischprobenuntersuchungen Abreinigungen zwischen 57 % und 87 % erreicht, mit Ausnahme der MP 4 außen und innen, die aufgrund von Ausspülungen und dem Aufbringen von neuem Bodenmaterial nur unzureichend durchspült wurde und nicht als repräsentativ anzusehen ist.

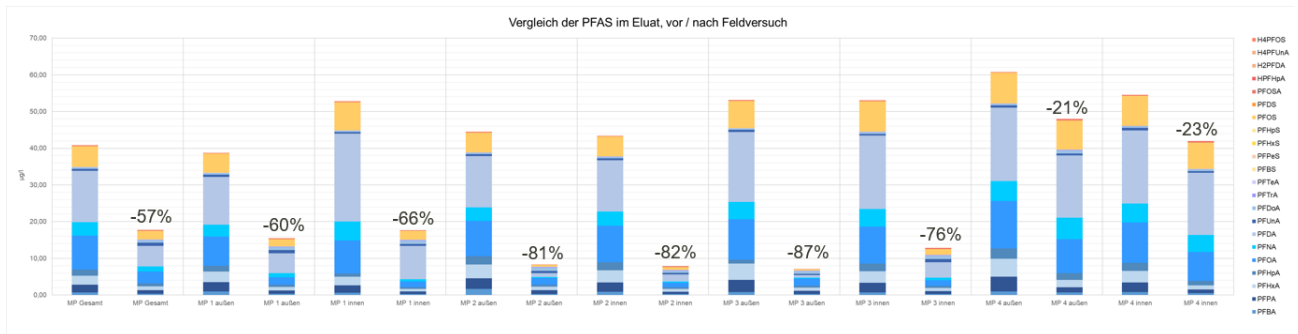


Abbildung 39: Vergleich der Eluatgehalte aus den Mischproben vor und nach Austausch von 14 Porenvolumen

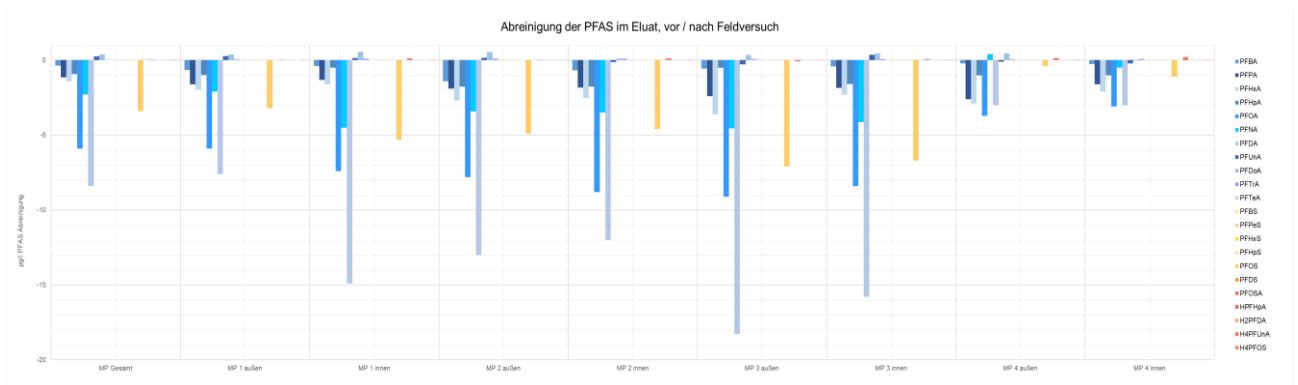


Abbildung 40: Anteil der abgereinigten PFAS-Einzelsubstanzen in µg/l.

Mengenmäßig wurden aus der Miete am stärksten PFDA, PFOA und PFOS entfernt, die auch im Feststoff im unveränderten Boden bereits den höchsten Anteil in Hügelsheim ausmachten.

Vom 10.06.2023 bis zum 14.08.2023 wurde das Perkolat aus dem Pumpensumpf in Hügelsheim beprobt und vom UFZ auf PFAS untersucht. Die ersten Porenvolumenaustausche (=PVA) erfolgten mit Wasser anschließend mit Biopolymer und dann wieder mit Wasser. Abbildung 41 zeigt den Verlauf des Perkolataustrags aus der Miete. Auffallend ist der deutliche Rückgang des Austrags zu Beginn des Versuches, der sich im weiteren Verlauf der Durchspülungen bis PVA 14 deutlich verlangsamt, aber im Anschluss wieder leicht ansteigt. Offensichtlich wird das Biopolymer beim Durchspülen der Miete retardiert, so dass seine Wirkung erst zeitlich versetzt auftritt. Aus zeitlichen Gründen (Anlage musste an den zweiten Pilotstandort verbracht werden) wurde die Versuchsreihe hier abgebrochen, so dass keine weiteren Erkenntnisse zum Einfluss des Biopolymers gesammelt werden konnten.

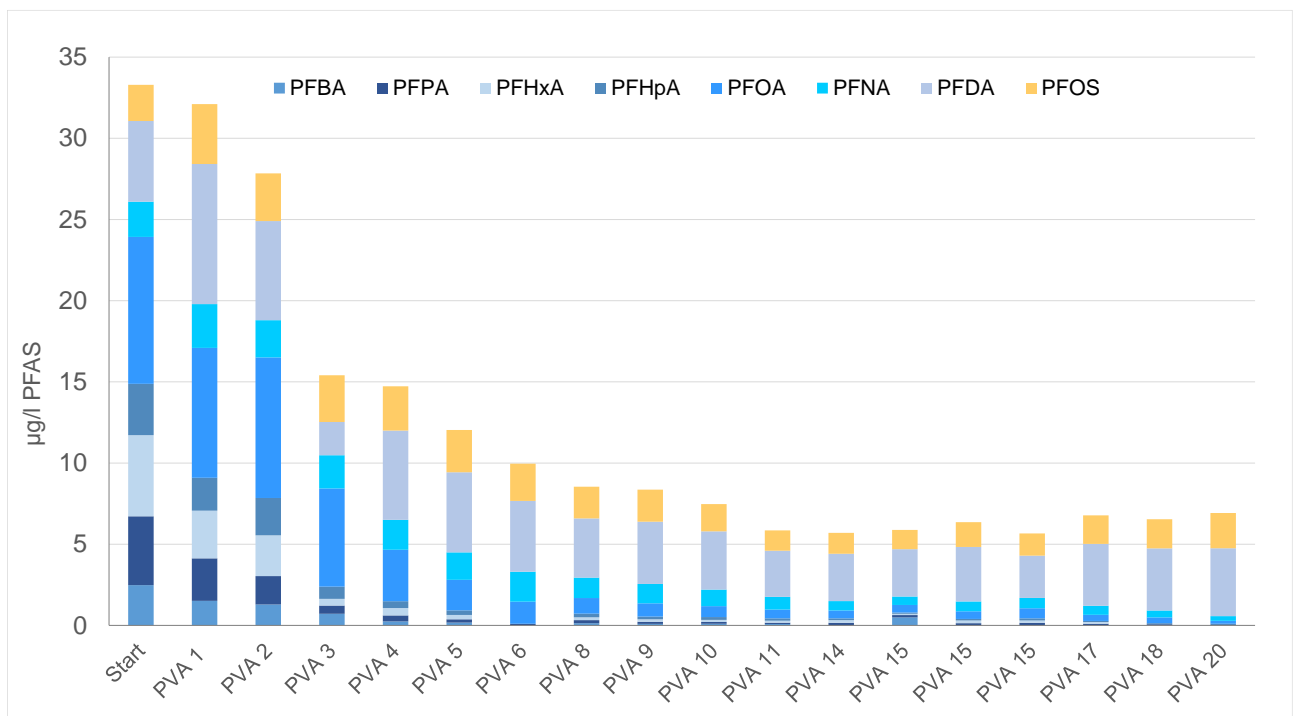


Abbildung 41: Perkolat-Austrag aus der Miete beim Feldversuch in Hügelsheim

Zusätzlich zu den durchgeführten Analysen wurden in Hügelsheim vor und nach der Biopolymer-Spülung Bodenproben auf Wunsch des Landratsamts Rastatt entnommen und auf pflanzenverfügbare Nährstoffe im Landwirtschaftlichen Technologiezentrum Augustenberg untersucht. Die nachfolgend als Boden 1 bezeichnete Probe wurde vor der Biopolymerspülung im Juni 2023 entnommen und die als Boden 2 bezeichnete Proben wurde nach der Biopolymerspülung im September 2023 entnommen. Die Ergebnisse sind Abbildung 42 zu entnehmen.

Landwirtschaftliche Parameter

Messparameter	Einheit	Boden 1	Boden 2
C _{org}	% der TM	1,42	1,66
C _{mic}	µg C / g TM	151	190
N _{mic}	µg N / g TM	15	4
Dehydrogenase-Akt.	µg INF/g TM*h	12,1	12,5
pH-Wert		6,9	7,0
Gesamt-N	% der TM	0,14	0,15
Gesamt-P	% der TM	0,074	0,076
Kalium (K ₂ O, CAL)	mg / 100 g	21	15
Phosphor (P ₂ O ₅ , CAL)	mg / 100 g	30	32
Magnesium (CaCl ₂)	mg / 100 g	6	6
Ammonium	mg / l	0,32	0,2
Nitrat	mg / l	18,2	49,9
Wassergehalt bei bodenchemischer Untersuchung	% der TM	11,1	17,0

Durch die Behandlung mit Biopolymeren haben sich sowohl der Gehalt an organischem Kohlenstoff, als auch an mikrobiellem Kohlenstoff erhöht. Die allgemeine Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen, angezeigt durch die Aktivität der Dehydrogenasen, ist ebenfalls erhöht. Der höhere C_{org}-Gehalt weist darauf hin, dass die Biopolymere bei 550 °C verbrannt werden und damit in der, über diese Methode definierten, organischen Kohlenstoff-Fraktion im Boden auftauchen (oder aber Prozesse im Boden anstoßen, die zwischen Juni und September mehr organischen Kohlenstoff generieren oder beides). Der erhöhte C_{mic}-Gehalt und die gesteigerte Dehydrogenase-Aktivität deuten darauf hin, dass die Biopolymere mikrobielle Aktivität hervorrufen (Abbau?) und die C-Verbindungen direkt oder indirekt auch in mikrobielle Biomasse eingebaut werden.

Abbildung 42: Vergleich der landwirtschaftlichen Nährstoffe im Boden vor und nach der Biopolymerspülung

Tendenziell wurde durch die Behandlung mit Biopolymeren sowohl der Gehalt an organischem Kohlenstoff als auch an mikrobiellem Kohlenstoff leicht erhöht. Der erhöhte mikrobielle Kohlenstoff

und die gesteigerte Dehydrogenase-Aktivität deuten darauf hin, dass die Biopolymere mikrobielle Aktivität hervorrufen (ggf. Abbau) und die C-Verbindungen direkt oder indirekt auch in mikrobielle Biomasse eingebaut werden. Ein leichter Rückgang ist für Kalium (vermutlich durch Ausspülung) festzustellen. Gesamt-N, Gesamt -P, Phosphor, Magnesium und Ammonium liegen in gleichen Größenordnungen vor wie vor der Spülung. Generell kommt es somit durch die Spülung mit Biopolymeren nicht zu einer Verschlechterung des Bodens für die landwirtschaftliche Nutzung. Die leichte Zunahme des organischen und mikrobiellen Kohlenstoffs ist eher als positiv für die Landwirtschaft einzuschätzen. Das Verfahren wäre somit zur Behandlung von Ackerböden sicher einsetzbar.

Die Gegenüberstellung von Technikumsversuch (Kleinmiete) zu Feldversuch (Pilotversuch vor Ort in Hügelsheim) zeigt vergleichbare Abreinigungsergebnisse im Eluat. In der Kleinmiete wurde eine Abreinigung von 82 % erreicht im Feldversuch zwischen 57 – 87 % (Ausnahme Flanke MP 4, die ausgespült wurde). Die Schwankungen zwischen 57 % und 87 % sind aus unserer Sicht auf die ungleichmäßige Durchspülung der Miete im Feldversuch zurückzuführen. Trotz allem ist die Abreinigungsleistung unter Berücksichtigung der technischen Probleme und der bekannten Precursor-Problematik (konstanter Nachbildung von PFAS aus Precursorsubstanzen) als erfolgreich zur Abreinigung von mit PFAS belasteten Böden zu bewerten.

2.4.1.3 Feldversuch Flughafenstandort (MuP, Sensatec)

Um die Abreinigungsleistung im Feststoff am Flughafenstandort quantifizieren zu können, wurden die entnommenen Proben (siehe Kapitel 2.3.1.2) analysiert. Dabei wurde die Probe MP 1 aufgrund eines dort aufgetretenden einmaligen technischen Defekts als „worst case“-Szenario und die Flanke MP 3 als „best case“-Szenario ausgewertet. Zusätzlich wurde noch der Test-IBC zur Betrachtung herangezogen. Das Eluat (2:1) der Proben wurde vor Beginn und nach Beendigung der Maßnahme auf die verschiedenen PFAS-Einzelsubstanzen beprobt.

Miete

Die entnommenen Proben am Flughafenstandort wurden im Feststoff zunächst auf 27 verschiedene PFAS-Einzelsubstanzen analysiert. Aufgrund eines lediglich schmalen Stoffspektrums oberhalb der Bestimmungsgrenze wurde das Analytikspektrum im Folgenden auf die Parameter mit positivem Befund reduziert.

Die Flanken 1 (MP1 tief und flach) und 3 (MP 3 tief und flach) sowie die MP gesamt wurden analog zu den Flanken der Miete in Rastatt untersucht. Die restlichen MP wurden vorerst zurückgestellt. An Flanke 1 kam es während des Sanierungsverlaufs einmalig zu einem technischen Problem, sodass diese Flanke als “worst case” herangezogen wurde. Flanke 3 dagegen wurde als “best case“-Szenario herangezogen.

Die Auswertung der Analytik (siehe Tabelle 9: Relativer Anteil von PFOS und PFUnA im Feststoff des Flughafenstandorts Tabelle 9) ergab, dass die langkettigen Einzelsubstanzen PFOS und PFUnA rund 93,20 % der Gesamtbelastung im Feststoff ausmachten. Kurzkettige PFAS waren an diesem Standort also kaum in nennenswerten Konzentrationen zu betrachten, was einen wesentlichen Unterschied zum Standort in Rastatt darstellte. Nach Beendigung der Sanierung hat PFOS relativ gesehen eine deutliche Abnahme erfahren, wogegen PFUnA weiterhin stark im Feststoff sorbiert war und somit relativ gesehen eine starke Steigerung erfahren hatte.

Tabelle 9: Relativer Anteil von PFOS und PFUnA im Feststoff des Flughafenstandorts

Anteile Einzelsubstanzen am FS	MP gesamt vorher	MP gesamt nachher
rel. Anteil PFOS	70,10%	42,44%
rel. Anteil PFUnA	23,09%	46,69%
rel. Anteil PFOS + PFUnA	93,20%	89,13%

Bei Betrachtung der einzelnen Proben (siehe Tabelle 10) fällt auf, dass die Abreinigung in der Miete am Flughafenstandort als eher gering einzustufen ist. Grund hierfür ist vermutlich ein Durchbruch der Stoffe durch die Aktivkohle, was dazu führte, dass ein Teil der entnommenen Belastung durch die Kreislaufführung des Wassers im System verblieben ist und somit erneut auf die Halde geführt wurde. Die MP 1 flach wies ein negatives Aufreinigungsergebnis auf, was auf den technischen Defekt (Austreten von Wasser in größeren Mengen durch ein Verbindungsstück der Schläuche) in Kombination mit der Belastungssituation im vermeintlichen Reinwasser zurückzuführen sein könnte. MP 3 wies oberflächlich ein besseres Ergebnis auf.

Tabelle 10: Vergleich der Feststoffanalytik am Flughafenstandort vorher und nachher

Feststoff	Summen [µg/kg TS]	Abreinigung [%]
MP gesamt vorher	242,5	2,85%
MP gesamt nachher	235,6	
MP 1 flach vorher	42,6	-57,51%
MP 1 flach nachher	67,1	
MP 1 tief vorher	157	29,30%
MP 1 tief nachher	111	
MP 3 flach vorher	255,9	42,75%
MP 3 flach nachher	146,5	
MP 3 tief vorher	300,8	15,03%
MP 3 tief nachher	255,6	
Bodenmaterial vorher	244,2	92,67%
IBC nachher	17,9	

Dass die Miete im tieferen Bereich (0,3 – 0,8m) geringere Aufreinigung erfahren hat, kann mit der Verlagerung der Schadstoffe mit dem Sickerwasser ins Innere der Miete begründet werden. Dadurch, dass die Stoffe hier überwiegend langkettig sind und somit deutlich stärker an der Bodenmatrix sorbieren, wird an diesem Standort für einen vollständigen Austrag deutlich mehr Zeit benötigt, welche im Zuge des Forschungsprojekts jedoch nicht zur Verfügung stand. Außerdem kam es durch den Aktivkohledurchbruch zu einer gewissen Nachlieferung von vor allem PFUnA.

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der Eluatuntersuchungen. Diese wiesen je nach MP vor Beginn der Sanierung Werte von 40,14 µg/l PFAS bis 69,48 µg/l PFAS bzw. in der MP, die während des Mietenbaus aus der Baggerschaufel entnommen wurde sogar 91,70 µg/l PFAS im Bodeneluat auf. Die Anwendung der neu entwickelten Sanierungsmethode konnte diese Gehalte innerhalb der Miete nur bedingt senken (max. 49,32 %), was vermutlich vor allem daran lag, dass durch einen Durchbruch durch die AK Teile der abgereinigten Belastung erneut auf die gegeben wurden. Weiterhin sind hier mit PFOS und PFUnA zwei Einzelsubstanzen mit langer Kettenlänge dominierend, welche entsprechend höhere K_D -Werte und damit schlechte Desorptionseigenschaften aufweisen. Bemerkenswert ist jedoch die Abreinigungsleistung des Test-IBC, wo eine Reduktion von 91,70 µg/l auf 2,44 µg/l (entspricht 97,33 %) erreicht werden konnte, obwohl hier bis auf die vollständige Sättigung des Bodenmaterials gleiche Bedingungen herrschten.

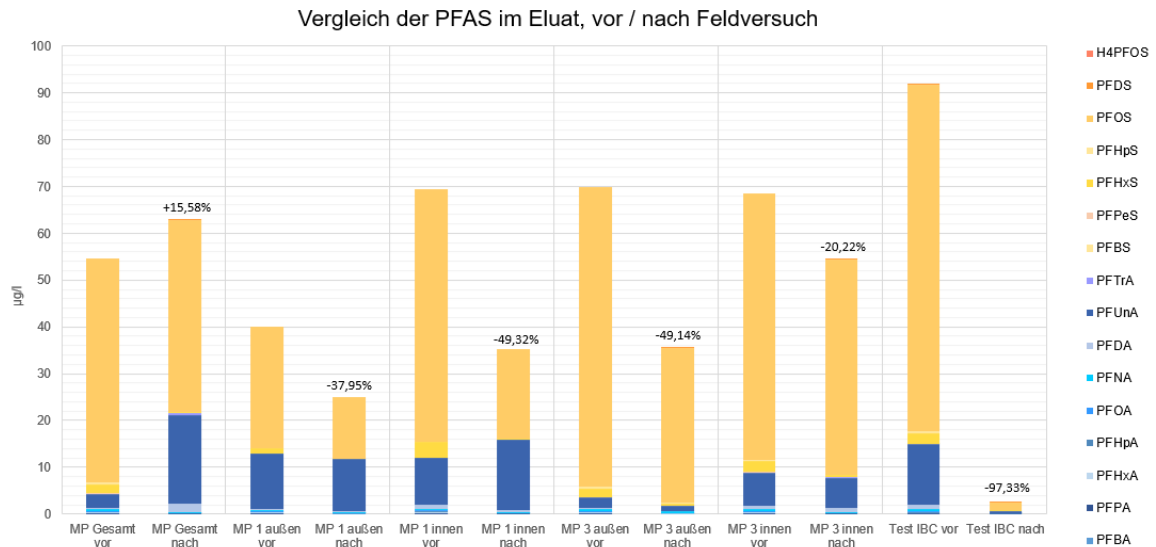


Abbildung 43: Vergleich der Eluatgehalte aus den Mischproben vor und nach der Sanierungsmaßnahme

Vom 19.09.2023 bis zum 28.11.2023 wurde das Perkolat aus dem Pumpensumpf am Flughafenstandort beprobt und vom UFZ auf PFAS untersucht. Zusätzlich wurden einige ausgewählte Proben zwecks Validierung der Daten an Eurofins geschickt. Das Eluat wies mehrere Wechsel zwischen reiner Wasserspülung und Spülung mit Biopolymerzusatz auf.

Durch die Zwischenspülungen mit Wasser sollten die Stoffe, die während der ersten Biopolymerzugabe mobilisiert werden konnten und noch an retardierte Biopolymerreste gebunden waren, ausgespült werden. Die folgende erneute Biopolymerzugabe richtete sich dann an die noch im Bodenmaterial verbliebenden Konzentrationen und sollte auch hier noch einmal zu einer Mobilisation führen. Dadurch sollte dann auch der Austrag von sehr niedrigen Konzentrationen ermöglicht werden.

Abbildung 44 zeigt den Verlauf des Perkolataustrags aus der Miete. Auffallend ist nach initialem kurzem Anstieg erneut der deutliche Rückgang des Austrags über die ersten PVA. Es scheint, als ob die Mobilisierung der PFAS durch bloße Wasserspülung hier zunehmend an ihre Grenzen stößt.

Auf den Beginn der Biopolymerzugabe folgt dann erwartungsgemäß (siehe Laborversuche sowie Feldversuch Hügelsheim) zunächst eine weitere Abnahme des Austrags. Gegen Ende der ersten Biopolymerspülung kommt es wiederum dann zu einer sehr deutlichen Zunahme des Stoffaustrags. Es scheint also erneut eine Retardation des Biopolymers im Bodenmaterial zu geben, die in der Folge jedoch zu deutlich gesteigerten Stoffausträgen führt.

Eine ähnliche Beobachtung lässt sich dann gegen Ende des Projektzeitraums erkennen. Es sind erneut abnehmende Austräge zu erkennen, welche zu Beginn der Biopolymerzugabe ihr Minimum finden, um dann mit einem Versatz einiger PVA wieder ein lokales Austragsmaximum zu erreichen. Somit können auch noch nach einiger Zeit Anstiege des PFAS-Austrags im Haldenkörper erreicht werden.

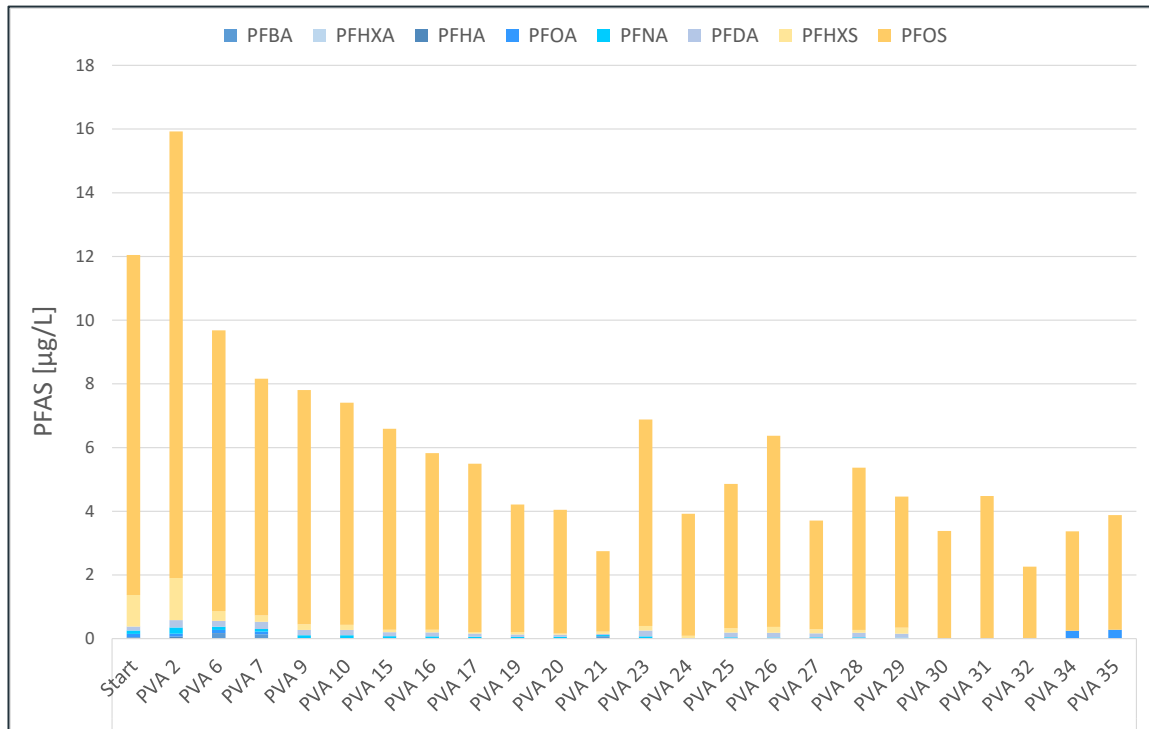


Abbildung 44: Perkolat-Austrag aus der Miete beim Feldversuch am Flughafenstandort

Test-IBC

Neben der Miete wurde am Flughafenstandort während der Errichtung dieser noch ein IBC-Container mit dem Bodenmaterial aus der Miete gefüllt. Hier konnte ein vollständig gesättigtes System erprobt werden, welches den gleichen, wenn auch im Volumendurchfluss angepassten, Spülzyklen unterlag. Die Beprobung des IBC-Containers fand als Mischprobe aus 5 über die Oberfläche des Containers und bis in 1m Tiefe reichende Einstiche statt, sodass das Bodenmaterial in Gänze repräsentiert wurde. In der Analytik wurde sowohl der Feststoff als auch das 2:1-Eluat berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Feststoffanalytik sind Tabelle 10 zu entnehmen. Im Vergleich zur eher mittleren Abreinigung in der Miete, ist hier trotz möglichst analoger Spülbedingungen wie in der Halde eine Abreinigung von 92,67 % (244,2 µg/kg auf 17,9 µg/kg) ersichtlich. Letztlich verbleibend sind, wie zu erwarten, Konzentrationen von PFUnA und PFOS, welche sehr fest im Bodenmaterial sorbieren und daher natürlich kaum ausgetragen werden.

Die Eluatergebnisse (Abbildung 43) weisen ein ähnliches Bild auf. Hier wurde eine Abreinigung von 97,33 % erreicht, was hinsichtlich der letztlich im Feststoff verbleibenden langkettigen Stoffe zu erwarten war. Ein nennenswerter Austrag in Perkolat bzw. Grundwasser ist hier nicht mehr zu erwarten.

Um diese Aussage validieren zu können, wurden noch ausgewählte Perkolatproben von Eurofins auf ein breiteres Stoffspektrum analysiert. Die gewählten Zeiträume sind dabei wie folgt zu begründen:

- 0: Beginn der Sanierung
- 1: kurz vor Beginn der ersten Biopolymerzugabe
- 2: während der ersten Biopolymerzugabe
- 3: kurz nach Ende der ersten Biopolymerzugabe
- 4: während der zweiten Wasserspülung
- 5: Endbeprobung

Das Ergebnis der Analytik ist Abbildung 45 zu entnehmen und bestätigt die Ergebnisse des Feststoffs sowie des Perkolats. Die Konzentrationen im Perkolat sanken von ursprünglich 30,513 µg/l sukzessive auf 0,446 µg/l.

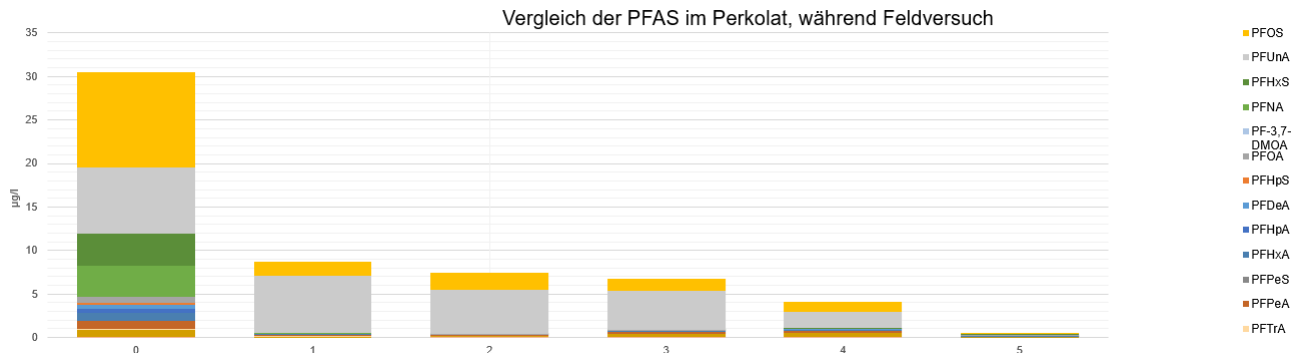


Abbildung 45: Perkolat-Austrag aus dem Test-IBC beim Feldversuch am Flughafenstandort

Die Ergebnisse deuten zum einen darauf hin, dass das Spülregime, welches am Flughafenstandort angewendet wurde, grundsätzlich funktioniert. Zum anderen scheint die Möglichkeit einer vollständigen Aufsättigung, hier Kleinmaßstab von 1 m³, für den Erfolg der Sanierung sehr vorteilhaft. Im größeren Maßstab eines weiteren Testversuchs wäre ein solches System beispielsweise durch die Befüllung von Containern denkbar, welche entsprechend der Bewässerungsplanung zu modifizieren wären.

2.4.1.4 Modellierung (MuP)

Die Ergebnisse für das Modell in Rastatt zeigen, dass der Austrag kurzketziger PFAS sehr gut modelliert werden kann, während mit zunehmender Kettenlänge leichte Abweichungen im Verlauf der Sanierung auftreten. Allerdings stimmt die Tendenz der Modellierung in Bezug auf die Feldergebnisse grundsätzlich überein, sodass der Unterschied maximal eine Zeitspanne von einigen wenigen Tagen ausmacht. Die Erklärung dieser Unterschiede lässt sich vor allem im Vergleich der K_D -Werte als Hauptparameter für die Mobilität der Stoffe finden. Während der Unterschied im Bereich der kurzketzigen PFAS kaum existent ist, steigen die Unterschiede der K_D -Werte mit zunehmender Kettenlänge langsam an.

Folgend finden sich drei Beispiele für Vergleiche der Labor-, Modell- und Feldergebnisse für eine PFHxA, PFOA und PFOS am Standort Rastatt. Dargestellt sind die Laborergebnisse (blauer Graph), Modellergebnisse (grüner Graph) und die Feldergebnisse (orangener Graph) für die PFAS-Konzentrationen im Perkolat über die Zeit. Der rote waagerechte Graph stellt einen auf Basis von humantoxikologisch abgeleiteten Sanierungszielwert auf. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich hierbei keinesfalls um bereits existierende rechtlich verankerte Werte handelt. Es ist weiterhin zu beachten, dass die Laborergebnisse andere initiale Konzentrationen aufweisen als die Feld- und daran angepasst die Modellergebnisse, da verschiedene Proben als Grundlage dienen.

Für den kurzketzigen Stoff PFHxA (Abbildung 46) lässt sich, in Abhängigkeit von der initialen Konzentration, eine starke Korrelation zwischen Labor-, Feld- und Modellergebnis feststellen. Der Stoff kann bereits nach einigen wenigen Tagen fast vollständig abgereinigt werden. Für PFOA, eine eher langkettige Carbonsäure, scheint lediglich ist ebenfalls eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse vorhanden (Abbildung 47). Für die beiden Stoffe scheinen die Sorptionseigenschaften aus den Labor- und Feldergebnissen für die Anwendung im Modell gut ableitbar.

Bei Betrachtung der Ergebnisse für PFOS zeigt sich jedoch noch eine deutliche Diskrepanz zwischen Labor-, Modell- und Feldergebnissen. Während das Modell eine sukzessive Abnahme der Konzentration über die Zeit prognostiziert, schwanken die Stoffkonzentrationen im Labor und Feld bis zum Ende deutlich. Dies weist darauf hin, dass für die langkettige Sulfonsäure ein

repräsentatives Sorptionsverhalten noch nicht gefunden wurde. Eine Gewinnung und Auswertung weiterer Daten könnte die Modellergebnisse im Bezug auf PFOS deutlich verbessern.

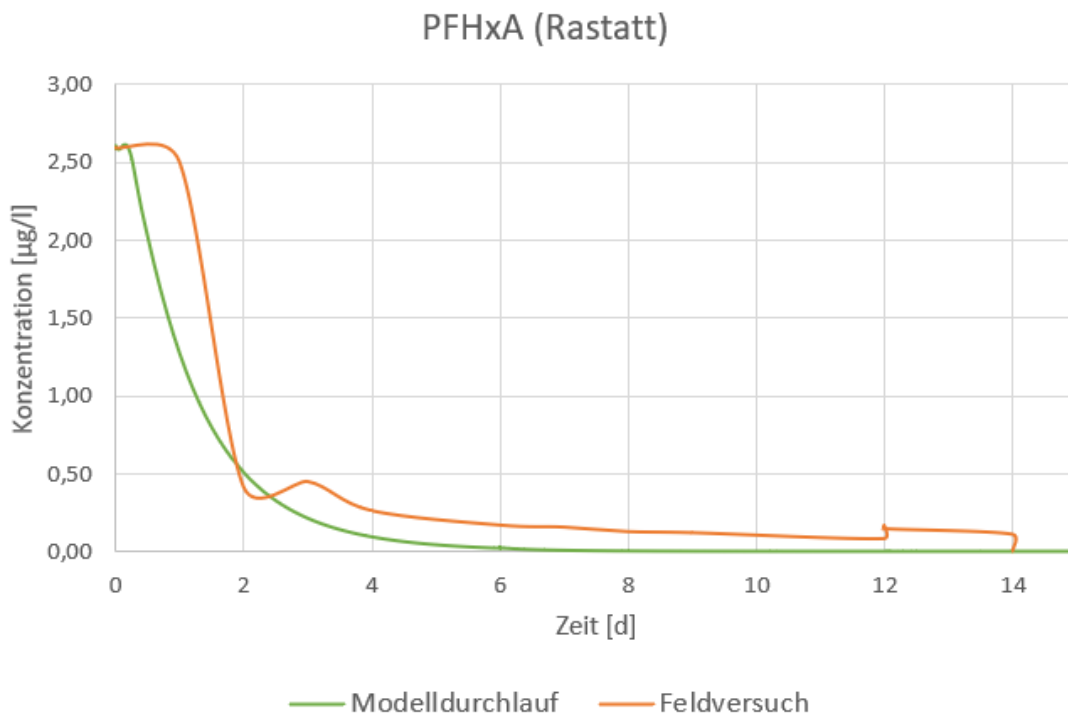


Abbildung 46: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFHxA

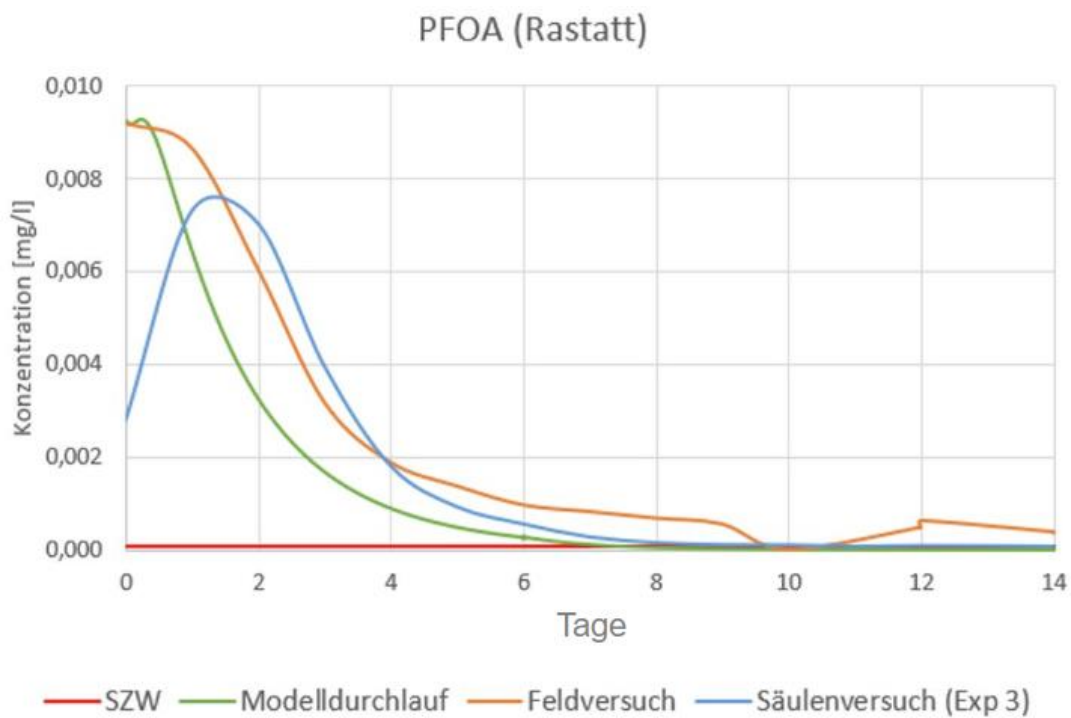


Abbildung 47: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFOA

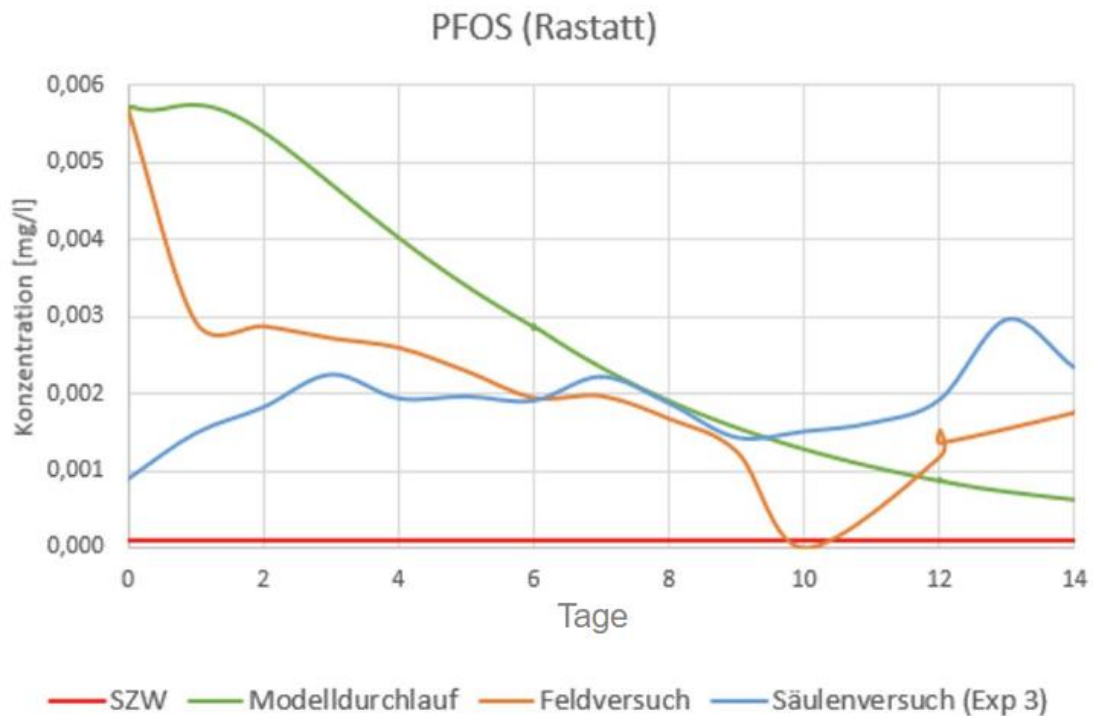


Abbildung 48: Vergleich des Modelldurchlaufs mit den Ergebnissen des Feldversuchs in Rastatt für PFOA

2.4.1.5 Adsorptionsverhalten Laborreaktor zu 50L-Reaktor (UFZ)

Die ursprünglich verwendeten *Swiss-Rolls* zur PFAS-Entfernung enthielten einen Glasfaser-Separator, der Stärke enthielt. Diese Komponente führte zu erheblichen Problemen. Zum einen förderte die Stärke das Wachstum von Biofilmen auf der Aktivkohle, was zu einer Verstopfung der Reaktoren führte. Zum anderen wurde die Adsorption der PFAS aufgrund der feuchten Lagerung und der kontaminationsbedingten Veränderungen stark gemindert. Infolge der mangelhaften Adsorptionsfähigkeit wurde auf eine Desorption der initialen Reaktoren im Pilotversuch Rastatt verzichtet.

Für den zweiten Standort wurden die *Swiss-Rolls* mit einem alternativen Separator ohne Stärke hergestellt und zeigten daher eine signifikante Reduktion von PFAS, insbesondere PFOS. Bei der Anordnung der Reaktoren in Reihe wurden über 90 % des PFOS in der ersten Rolle entfernt. Allerdings konnte dadurch die Leistung der nachfolgenden Rollen aufgrund der Unterschreitung der Nachweisgrenze nicht bewertet werden. Die Abreinigung von PFOS war demnach ähnlich hoch wie im Labormaßstab. In den letzten zwei Wochen des Pilotversuchs enthielt das Bodeneluat Biopolymer. Dieses konkurrierende Adsorbat führte zu einer erhöhten PFOS-Konzentration im Auslass bzw. einer reduzierten Adsorptionseffizienz (80 %). Der negative Einfluss des Biopolymers zeigte sich bereits in den Laborversuchen und war erwartungsgemäß.

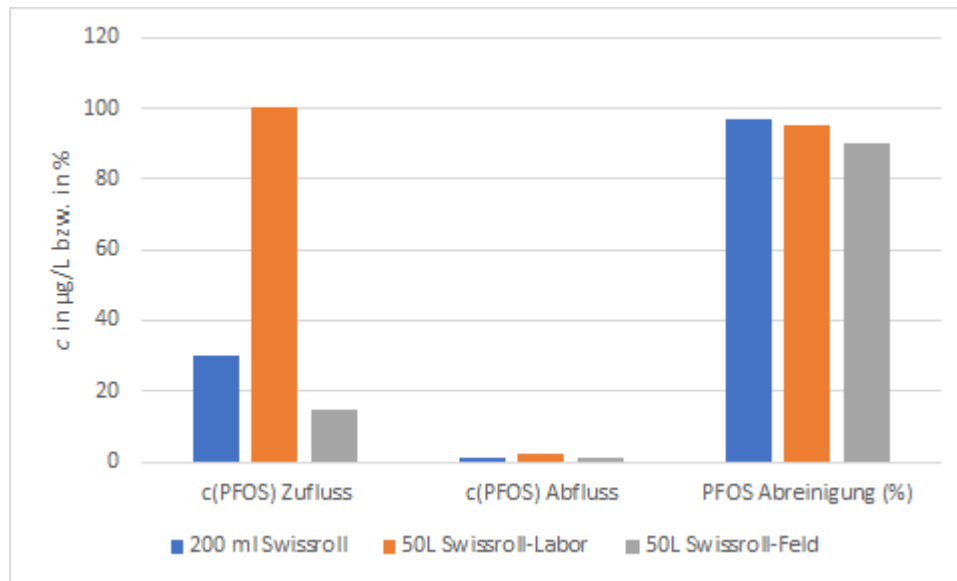


Abbildung 49: Vergleich der PFOS Abreinigung in Labor und Feldversuch

Bei der Desorption zeigte sich die immer noch verhältnismäßig hohe Adsorption von PFOS unter Desorptionsbedingungen als eine Limitation. Die geschätzte Desorption lag bei 0,05 %. Auch das wurde prinzipiell erwartet, denn die hohen K_D -Werte von PFOS am Elektrodenmaterial hätten eine längere Desorption mit höheren Wasservolumina erfordert. Dazu kam die beschränkte Wasserverfügbarkeit während des Feldversuchs. Nichtsdestotrotz zeigt uns der Vergleich zwischen den Laborversuchen und dem Feldversuch, dass die Strategie der regenerierbaren AK durch Elektrosorption bei langkettigen PFAS keine nennenswerten Vorteile gegenüber konventioneller Adsorption an AK-Adsorbern hat. Das Potenzial der Methode wird aber insbesondere für kurzkettenige PFAS deutlich. Hier ermöglicht die Elektrosorption eine Pufferwirkung zum konventionellen Adsorber und die schnelle Regeneration der Adsorber. Damit ließen sich die Lebenszyklen konventioneller AK-Adsorber durch ein Abfangen der zeitig durchbrechenden kurzkettenigen PFAS deutlich erhöhen.

Generell lässt sich schlussfolgern, die gewünschten hohen Konzentrierungsfaktoren als Verhältnis von gereinigtem Wasser zu notwendigem Desorptionsvolumen durch die Elektrosorption nur erreicht werden, wenn die Adsorptionskapazität im Adsorptionsschritt auch effektiv für die Behandlung eines großen Wasservolumens genutzt wurde. Wenn der Adsorptionsschritt bereits nach einem geringeren Durchsatz beendet werden muss, wie im Pilotversuch mit Biopolymer, das die Adsorptionsleistung für PFOS deutlich verschlechtert hat, dann verringert sich nicht zwangsläufig auch das Desorptionsvolumen, so dass der Konzentrierungsfaktor sinkt. Wenn angestrebt wird, dass für komplexe PFAS-Lösungen für eine breite Spanne von PFAS-Eigenschaften eine Aufkonzentrierung durch Elektrodessorption erreicht werden soll, stößt man bei der Methode auf ihre Limitation. Aus diesen Überlegungen haben wir abgeleitet, dass sich der Einsatz der Elektrodessorption vor allem bei kurzkettenigen PFAS lohnt, da diese in herkömmlichen Adsorbern mit granulärer Aktivkohle sehr schnell durchbrechen und dringender Bedarf für Alternativen besteht. Die Ergänzung herkömmlicher Adsorber mit nachgeschalteten Elektrosorptionsmodulen stellt eine sehr aussichtsreiche Anwendung dar. Der herkömmliche Adsorber kann länger für den Rückhalt der gut adsorbierenden langkettigen PFAS betrieben werden (üblicherweise viele Monate), da die früh durchbrechenden kurzkettenigen PFAS (Wochen bis wenige Monate) durch ein Elektrosorptionsmodul mit einfacher Regenerierung vor Ort entfernt werden können. Damit werden die konventionellen Adsorber effektiver ausgelastet und müssen auch erst bei höheren Beladungsgraden ausgetauscht werden. Die hier untersuchte Behandlungsmatrix mit Bodeneluat und Biopolymer waren zudem sehr herausfordernd für die AK-Materialien. Alternative Anwendungsfelder, wie Reinigung von PFAS-kontaminiertem Grundwasser erscheinen zielführender.

2.4.2 Bewertung der Nachhaltigkeit (MuP)

Der erste Feldversuch in Hügelsheim konnte bereits durch den Verzicht auf eine Abfuhr und die On-Site-Behandlung des belasteten Bodens einen großen Beitrag zu einer ressourceneffizienten Sanierungsmethode leisten. Es wurden Personal, Diesel und Transportkosten gespart und das Material konnte letztendlich vor Ort wieder eingebaut werden. Darüber hinaus kann auch der Aufbau der Mieten zeit- und kostensparend durchgeführt werden und sehr flexibel an die Gegebenheiten vor Ort (Menge Bodenmaterial, Strom- und Wasserversorgung, Gefälle etc.) angepasst werden. Es ist jedoch vorauszusetzen, dass vor Ort ausreichend Platz für die Errichtung einer Miete vorhanden ist.

Am Flughafenstandort konnte die Ressourceneffizienz weiterhin verbessert werden. So wurde die Anlagentechnik dahingehend erweitert, dass eine Kreislaufführung des Prozesswassers ermöglicht wurde. Zunächst wurden etwa 53 m³ unbelastetes Wasser aus einem Hydranten gefördert, um für das Verfahren ausreichend Wasser in den Anlagenkreislauf zu leiten. Dieses konnte dann über den gesamten Sanierungszeitraum im Kreislauf geführt werden, also nach der Aufreinigung durch die Elektrosorptionszellen und den nachgeschalteten Polzeifilter wieder in die Vorlagebehälter geleitet werden. Von dort aus wurde es durch Förderpumpen entnommen und erneut zur Beschickung der Miete verwendet. Im Verlaufe der Sanierung mussten dann nur noch gelegentlich kleine Menge an Wasser nachgefördert werden, um beispielsweise Verdunstungsverluste auszugleichen. Insgesamt wurden somit 53 m³ Wasser gefördert.

Durch diese Prozesswasser-Kreislaufführung konnten so mit einem Wasserbedarf von etwa 53 m³ knapp 575 m³ Wasserdurchsatz durch die Halde geführt werden, was eine deutliche Steigerung der Ressourceneffizienz gegenüber dem ersten Pilotstandort sowie anderen Grundwasserbehandlungssystemen bedeutet. Die dem Bodenmaterial entnommene Belastung kann zudem auf kleinvolumige starke PFAS-Konzentrate (beladene Aktivkohle bzw. bei entsprechender Weiterentwicklung der Elektrosorptionsmodule konzentrierte wässrige Regenerate) reduziert werden, welche eine sachgemäße Behandlung bzw. Entsorgung deutlich effektiver gestalten.

2.4.3 Bewertung Materialverwertungs- und Entsorgungsstrategie (UFZ)

Die in 2.4.1.6 abgeleitete Möglichkeit der effektiveren Ausnutzung von konventionellen Adsorbentien durch Zwischenschaltung der Elektrosorption zum Abfangen durchbrechender kurzkettiger PFAS bedeutet weniger AK-Austausch und ermöglicht höhere Beladungsgrade mit den länger-kettigen PFAS. Damit würde die Reinigung von PFAS-kontaminiertem Wasser einen niedrigeren CO₂-Fußabdruck hinterlassen und ökonomisch günstiger.

Prinzipiell sind verschiedene Methoden zur Entsorgung der Konzentrate der Elektrosorption denkbar. Am einfachsten realisierbar wäre eine erneute Aufkonzentrierung über eine zweite Elektrosorptionsstufe bzw. auch eine granuläre Aktivkohle mit finaler Entsorgung der Konzentrate oder beladenen Aktivkohle durch die bekannten Hochtemperaturverbrennungsverfahren. Damit würden die so zu entsorgenden Mengen an Aktivkohle gegenüber herkömmlichen Verfahren mit Aktivkohle-adsorbentien drastisch reduziert (annähernd um den Konzentrierungsfaktor der vorgelagerten Elektrosorptionsschritte, d.h. ca. um eine Größenordnung). Alternativ dazu ist die Elektrooxidation ein Verfahren, das vollständig mit erneuerbarer Energie betrieben werden kann. Versuche mit bordotiertem Diamant (BDD)-Elektroden zur Elektrooxidation haben gezeigt, dass bei ausreichend langer Behandlungsdauer eine vollständige Mineralisierung der PFAS erzielt wird. Die hohen Materialkosten für BDD-Elektroden behindern aktuell deren großtechnische Anwendung. Die Entwicklung neuer, preiswerterer Elektrodenmaterialien wie Magneli-Phasen-Titanoxid könnte hier die Entwicklung der Elektrooxidation voranbringen. Erste eigene Versuche haben auch hier die Abbaubarkeit der PFAS nachgewiesen. Die Elektrooxidation erzeugt geringe Mengen an Fluorid, das mit Kalkmilch leicht als CaF₂ ausgefällt und entsorgt werden kann.

Elektrosorptionsmodule, die nicht mehr funktionstüchtig sind, können demontiert werden, so dass die innenliegenden Rollen entnommen und einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt werden können. Dabei ist der Heizwert des Graphits und der Aktivkohleliege nutzbar, die nahezu rückstandsfrei verbrennen. Der mineralische Separator verbleibt als Aschebestandteil oder kann wiederverwendet werden.

2.4.4 Bewertung der verschiedenen PFAS-Analysemethoden

2.4.4.1 Feldversuch Hügelsheim (GEOlogik)

In den letzten Jahren ist die Fluoranalytik und hier speziell die Analytik von Poly- und Perfluorierten sowie Vorläufersubstanzen vorangetrieben worden. Der TOP-Assay, also die Analyse der Standard PFAS nach Anwendung eines Oxidationsschrittes, um auch Vorläufersubstanzen im Standard nachweisbar zu machen, ist bereits im Feststoff und im Eluat kommerziell verfügbar. Des Weiteren existieren die Summenparameter - EOF und AOF. Ebenso arbeiteten Forschungsgruppen an der Analyse von Einzelverbindungen der PAP, der Polyfluoralkylphosphatester. Das TZW hat hier im Verlauf des Forschungsvorhabens PAP-Analysen durchgeführt. Die Analytik einiger der hier quantifizierten Einzelsubstanzen ist noch nicht abschließend validiert und die Gehalte speziell für die mono- und tri-PAP daher zunächst lediglich Größenordnungen. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde jedoch deutlich, dass die Gehalte der PAP analog zum Fluor-Summenparameter im Feststoff (EOF) nach Durchführung des Feldversuches nicht abnehmen. Ähnliches hatten wir bereits im Rahmen des Forschungsvorhabens BioKon festgestellt.

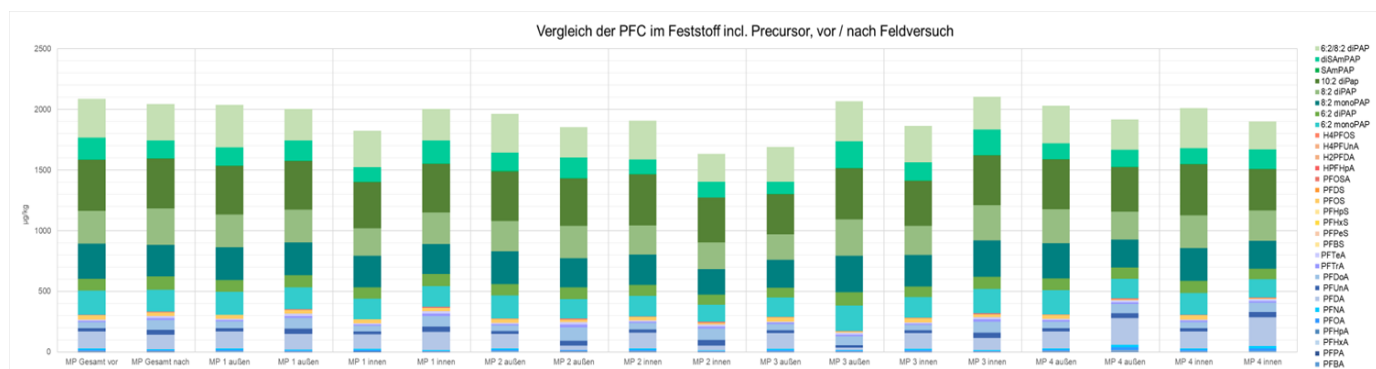


Abbildung 50: Vergleich der PFC im Feststoff incl. Precursor in µg/kg vor / nach dem Feldversuch

Aufgrund des Schadensbildes im Raum Rastatt sind die Haupt-Vorläufersubstanzen diejenigen, die in der Papierindustrie verwendet werden - die PAP. Damit stellt der Schadensfall Rastatt/Baden-Baden eine sehr spezielle Problemstellung dar. Diese Substanzklasse liegt häufig noch an Papierrückstände gebunden im Oberboden vor, wird nicht in die Tiefe verlagert und geht weder in Pflanzen noch ins Grundwasser über. Leider können die PAP auch durch die Biopolymerspülung nicht aus der Bodenmatrix herausgeöst werden, so dass mittel- bis langfristig durch den Zerfall der PAP eine erneute Anreicherung von PFAS m Boden stattfindet. Die dann jedoch durch erneute Spülvorgänge mit Biopolymer aus dem Boden gelöst werden könnten. Aus Zeit- und Kostengründen ist dieses Vorgehen für die Zukunft als eher unwahrscheinlich einzustufen.

Ein weiterer Analyseparameter, der in den letzten Jahren häufig angewendet wird, ist der TOP-Assay. Wie wir in diesem Forschungsvorhaben jedoch feststellen mussten, zeigten sich deutlich abweichende Ergebnisse zum Forschungsvorhaben BioKon. Die Gegenüberstellung PFAS-Standardanalytik im Feststoff und der TOP-Assay belegt für die untersuchten Mischproben keine Abreinigung, sondern eine eher deutliche Zunahme der PFAS-Gehalte.

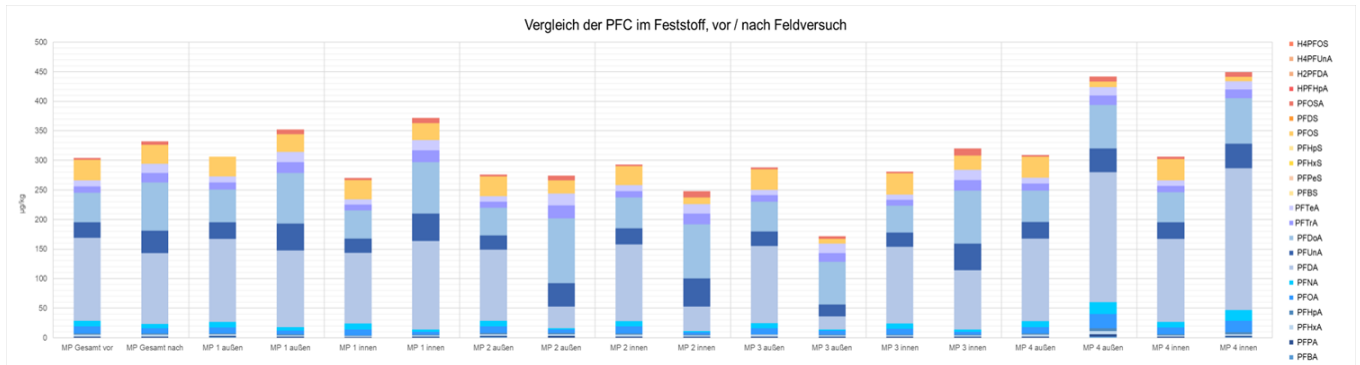


Abbildung 51: Vergleich der PFC im Feststoff, vor und nach dem Feldversuch

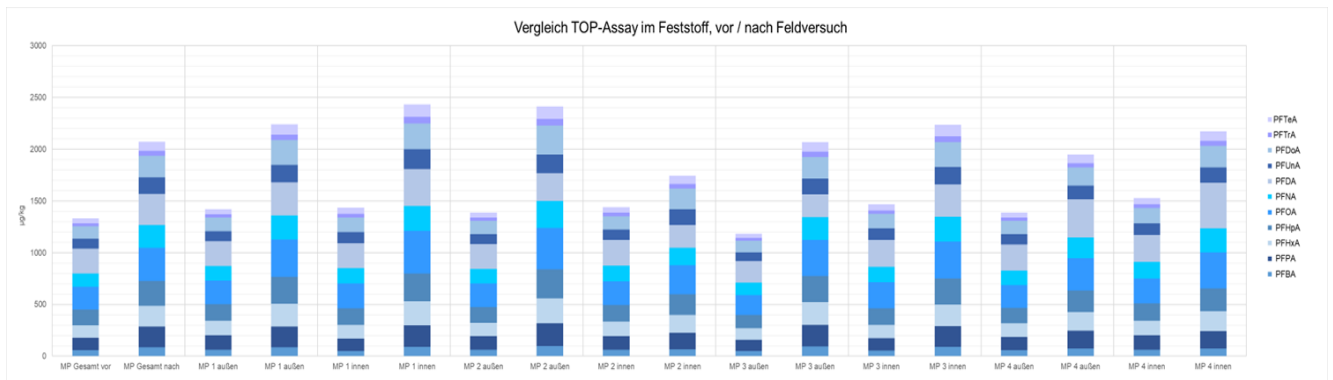


Abbildung 52: Vergleich der TOP-Assay im Feststoff, vor und nach dem Feldversuch

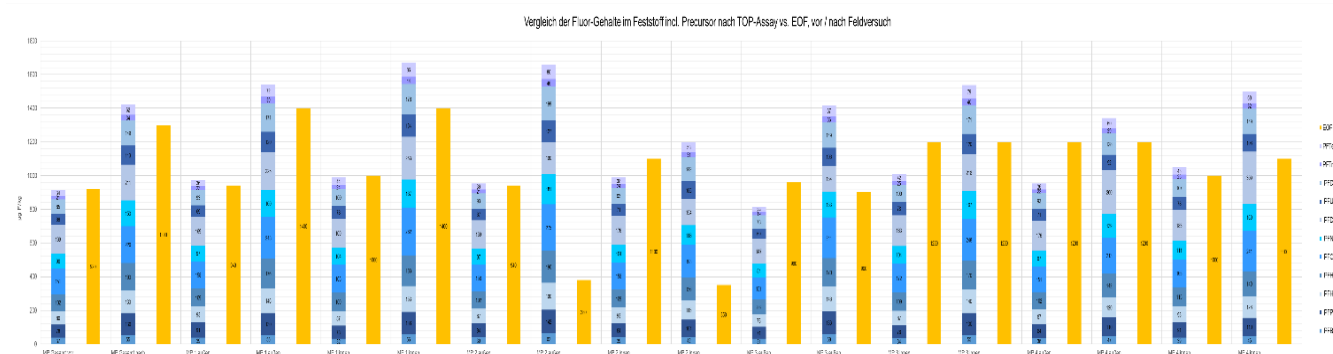


Abbildung 53: Vergleich der "Top-Assay" gegenüber EOF, vor und nach dem Feldversuch

Im Vergleich Top-Assay (blaue Säule in Abbildung 53) und EOF (orange Säule in Abbildung 53) fällt auf das mit Ausnahme der MP 2 außen und MP 2 innen (beide nach Durchführung des Feldversuches entnommen) die EOF-Gehalte vergleichbare Größenordnungen aufweisen wie der Top-Assay, d.h. die vorliegenden Precursor-Substanzen werden durch den Top-Assay vollständig aufgeschlossen. Somit ist sowohl die EOF-Analytik als auch der Top-Assay zur größenordnungsmäßigen Klassifizierung der Precursor geeignet. Dies ist zur Bewertung des Nachlieferungspotenzials an diesem Standort unabdingbar.

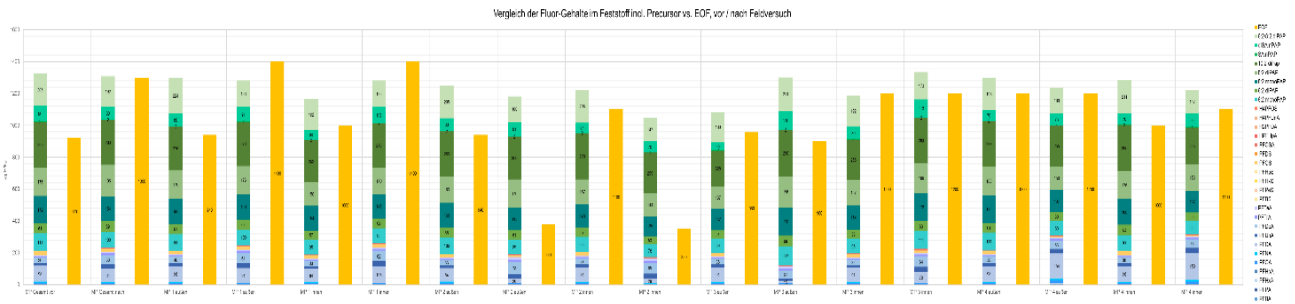


Abbildung 54: Vergleich der Fluor-Gehalte im Feststoff incl. "Precursor nach Top-Assay" gegenüber EOF, vor und nach dem Feldversuch

Im Vergleich der Fluor-Gehalte im Feststoff einschl. Precursor und EOF (orange Säule in 53) fällt auf, dass wiederum mit Ausnahme der MP 2 außen und MP 2 innen (beide nach Durchführung des Feldversuches entnommen) die EOF-Gehalte vergleichbare Größenordnungen aufweisen wie die Summe der Feststoff- und Precursor-Gehalte, d.h. der EOF-Gehalt weist eine vergleichbare Größenordnung wie die Feststoff-Gehalte einschl. Precursor-Gehalte auf. Somit kann der EOF-Gehalt auch quantitativ zur Bestimmung des Fluor-Nachlieferungspotenzials bei PFAS-Schäden herangezogen werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens BioKon war zumindest im Feststoff eine Abreinigung feststellbar, im TOP-Assay jedoch nicht. Die fehlende Abreinigung im Feststoff bei FABEKO kann gutachterlich nicht erklärt werden. Ggf. ist die Genauigkeit der Feststoffanalytik gegenüber der Eluatanalytik für die Parametergruppe der PFAS noch nicht ausreichend oder die Masse an Feststoff ist so hoch, dass die geringe Menge an Eluataustrag sich nicht in der Feststoffanalytik wiederfinden lässt (Precursor >> Feststoff >> Eluat). Die Untersuchung von Top-Assay im Eluat wurde für den Pilotversuch im Raum Rastatt nicht mehr durchgeführt, da bereits im Forschungsvorhaben BioKon festgestellt wurde, dass die PAP aus den Papierschlämmen im Boden nicht eluieren und somit der Top-Assay die gleichen Werte zeigt wie die normale 2:1-Eluatuntersuchung. Vorläufersubstanzen, die nicht ins Eluat übergehen (wie hier die PAP) werden somit durch den TOP-Assay in diesem Medium auch nicht aufgeschlossen.

Die Abreinigungsleistung wird daher vergleichbar mit BioKon über die PFAS-Standard Eluatanalytik beziffert und lag im Kleinmietenversuch bei 82 %. Im Feld konnte sie bei 8-wöchiger Sanierungsdauer mit 57 – 87 % bestätigt werden.

Somit konnten trotz der Probleme mit Ausspülungen und Stillstandszeiten der Anlage vergleichbare Abreinigungsleistungen wie beim Forschungsvorhaben BioKon erreicht werden, ohne die Bodenfunktionen zu beeinträchtigen. Zukünftig kann, nach Beseitigung der festgestellten Mängel im Rahmen der Pilotversuche, eher von einer max. Abreinigungsleistung von 90 – 95 % bei sandigen Böden ausgegangen werden. Für den Standort Rastatt ist dies jedoch aufgrund des Nachlieferungspotenzials der Precursorsubstanzen als vorerst nicht ausreichend zu bewerten.

2.4.4.2 Feldversuch Flughafenstandort (MuP)

Am Flughafenstandort als klassischer Feuerlöschschaumschadensfall war neben den perfluorierten Stoffen vor allem mit den polyfluorierten Precursorsubstanzen Capstone A und B und 6:2-FTSA (=H₄PFOS) zu rechnen. Diese Stoffe dienen seit 2011 als Substitutionsmittel für PFOS, welches heute in Feuerlöschschäumen einem Verwendungsverbot unterliegt [7]. Somit lässt sich anhand des Vorhandenseins von PFOS bzw. Capstone-Produkten oder 6:2-FTSA eine gewisse Abschätzung über das Alter des Schadensfalls treffen.

Die Konzentrationen von sowohl Capstone A und B als auch 6:2-FTSA lagen im Bodenmaterial und auch im Perkolat unterhalb der Bestimmungsgrenze. Dafür lagen die PFOS-Konzentrationen zu Beginn des Verfahrens mit knapp 70 % der Gesamtbelastung sehr hoch, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Feuerlöschschäume am Standort bereits vor längerer Zeit in

die Umwelt gelangt sind. Die historische Recherche der vor einigen Jahren am Standort durchgeführten Orientierenden Untersuchung bestätigt dies.

Durch das UFZ wurden zahlreiche Proben mit dem vorhandenen LC-MS (Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) analysiert. Solange die Konzentrationen der Analyten ausreichend hoch sind, können präzise und verlässliche Ergebnisse erzielt werden. Allerdings treten bei niedrigen Konzentrationen häufig falsch-positive Befunde auf, da die Matrix die Messungen beeinflusst. In solchen Fällen ist der Einsatz eines LC-MS/MS (Tandem-Massenspektrometrie) empfehlenswerter. Durch die Fragmentierung der Moleküle in der zweiten MS-Stufe bietet LC-MS/MS eine höhere Spezifität und Genauigkeit, wodurch zuverlässigere Messwerte auch bei geringen Konzentrationen erzielt werden können.

3 Zusammenfassung Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer On-Site-Methode zur Aufreinigung von PFAS-belastetem Boden in Mieten mittels einer speziell auf PFAS abgestimmten, vollständig biologisch abbaubaren Polymerlösung und anschließendem Einbau des gereinigten Bodens auf der Fläche. Die im Sanierungsverfahren anfallenden Reinigungswässer sollten durch Flotation und elektrostimierte Aktivkohlevliese aufgereinigt und anschließend dem Spülkreislauf wieder zugeführt werden.

Im Rahmen des Projektes FABEKO konnten im On-Site-Verfahren erfolgreich Polymerkondensate für die Mobilisierung von PFAS eingesetzt werden. Die Verfahrenstechnik konnte im Labor und den Feldversuchen umfassend entwickelt, getestet und verbessert werden, sodass besonders im zweiten Pilotversuch ein stabiles Gesamtsystem geschaffen werden konnte. Die Abreinigungen in Hügelsheim waren mit einer Abreinigungsleistung von bis 87 % PFAS im Boden nach Biopolymerspülung durchaus erfolgversprechend. Wohingegen die Ergebnisse am Flughafenstandort durch den Stoffdurchbruch durch die AK verfälscht wurden. Der Test-IBC am Flughafenstandort lieferte jedoch ebenfalls sehr gute Ergebnisse mit einer Abreinigungsleistung von 92%, was ein vollständig aufzusättigendes System mittels Container o. Ä. ebenfalls zu berücksichtigen lässt.

Mit der Entwicklung eines ersten Pilotmoduls für die Elektrosorption/-desorption von PFAS-Anionen aus Wasser wurde ein wesentlicher Fortschritt für diese neue Technologie erzielt, die eine Vor-Ort-Regenerierung beladener Adsorber erlaubt. Für PFBA als kurzkettiger PFAS-Vertreter konnte die Aufkonzentrierung durch Adsorption und nachfolgende elektrostimierte Desorption durch Anlegen eines niedrigen anodischen Potentials unter Verwendung der optimierten Elektrodenmaterialien im Pilotmaßstab nachgewiesen werden. Auf Basis der im Projekt gesammelten Erfahrungen wurden Anwendungsoptionen und weitere Entwicklungspotentiale für die Elektrosorption identifiziert. Dabei sind Kopplungen mit anderen Technologien, wie z.B. der Flotation zur Biopolymerabtrennung vor der Elektrosorption sowie mit der Elektrooxidation zum Abbau der PFAS in der Regenerierungslösung der Elektrodesorption aussichtsreiche zukünftige Forschungsrichtungen.

Die weiterentwickelte Flotation zu Abreinigung von PFAS lieferte mit bis zu 75% Abreinigung ebenfalls vielversprechende Ergebnisse, muss jedoch weitergehenden Optimierungsschritten unterzogen werden.

Mit den aus den Labor- und Feldanwendungen gewonnenen Daten konnten ressourceneffiziente Abschätzungstools für den Erfolg einer geplanten Sanierung an einem spezifischen Standort erstellt werden. Diese ermöglichen eine Planung der Dimensionierung der Anlagentechnik sowie der benötigten finanziellen Mittel.

Die in diesem Forschungsprojekt gesammelten, umfassenden Erkenntnisse zum Verhalten von PFAS verschiedener Schadensherkünfte bzw. PFAS-Einzelsubstanzen in Reaktion mit Biopolymeren im Boden und Wasser zusätzlich zu den Vorkenntnissen aus dem BioKon Projekt haben es erlaubt, ein robustes Sanierungsverfahren für PFAS kontaminierte Böden zu entwickeln (on-site und in-situ) und dessen möglichen Anwendungsbereich gut abzustecken. Das entwickelte Verfahren soll als Nischenprodukt für kleine bis mittlere Mengen von Bodenmaterial (bis 5.000 t) zur Anwendung kommen.

4 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen zur Verwendung der zugewiesenen Projektmittel lassen sich in drei Hauptkategorien gliedern: Personalkosten, Materialkosten und Fremdleistungen.

Bei allen Projektbeteiligten nahmen die **Personalkosten** den größten Anteil der in Anspruch genommenen Fördermittel ein. Seitens des UFZ Leipzig wurde wissenschaftliches Personal zur Planung und Durchführung der Experimente beschäftigt. Bei der Sensatec sind Personalstunden für die Planung und Ausführung der Laboruntersuchungen, sowie für die Planung der Feldversuche, den Bau und Inbetriebnahme der Anlagentechnik und natürlich der Personaleinsatz für die Konsortialführung des Projektes angefallen. Auch bei der MuP GmbH und der GEOlogik GmbH stellt das wissenschaftliche und technische Personal eine der wichtigsten Positionen bei der Verwendung der Zuwendung dar.

Die GEOlogik GmbH begleitete das Verbundvorhaben fachgutachterlich in geologischen, boden-mechanischen, bodenchemischen und hydrogeologischen Belangen. Vorversuche zur Klassifizierung geeigneter Böden, die Ermittlung von Böschungswinkeln und eines Bewässerungssystems wurden erarbeitet. Der strukturelle Aufbau des Pilotversuches vor Ort (Basisabdichtung, Drainagesystem, Verteilung der Bewässerungseinheiten, Ermittlung der zu beaufschlagenden Wassermengen, etc.) wurden zuvor im Labor überprüft und im Rahmen eines upscaling auf das Feld umgesetzt.

Die MuP GmbH begleitete das Verbundvorhaben in modelltechnischen und planerischen Belangen. Es wurden Modellierungen zwecks Abschätzungen des Sanierungsverlaufs durchgeführt und ein Standortbewertungstool entwickelt. Weiterhin wurden die Erkenntnisse aus dem ersten Pilotversuch aufgenommen und für den zweiten Pilotversuch sinnvoll weiterentwickelt. Folgend wurde der zweite Pilotversuch aufgebaut und in Zusammenarbeit mit Sensatec betreut. Zuletzt wurden die Daten der Feldversuche in Rastatt und am Flughafenstandort in eine Bewertungsmatrix zur Nachhaltigkeit sowie zu den Kosten zusammengeführt und mit einem der wichtigsten Alternativverfahren (Bodenaushub) verglichen.

Ein weiterer großer Bestandteil der Verwendung der Zuwendung sind die Kosten für **Fremdleistungen**. Dies umfasst zum einen die Standard PFAS-Analytik durch LC/MS/MS, die bei Eurofins durchgeführt wurde, sowie die weiterführende Analytik von PFAS-Precursor-Substanzen bei Eurofins und am TZW. Letztere waren aufgrund der Erkenntnisse von Biokon für die Bewertung im Raum Rastatt zwingend erforderlich. Die Analytik umfasste neben PFAS und PAP, die Oxidation von Vorläufersubstanzen mithilfe des TOP-Assays und am Flughafenstandort die Analytik der Capstone-Produkte. Des Weiteren erfolgten weiterführende bodenmechanische Untersuchungen durch die RWTH Aachen.

Weitere wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind **Materialkosten** für u.a. Laborequipment. Dies betrifft zum einen Sachmittel des UFZ Leipzig für die Charakterisierung der wässrigen und festen Proben bzgl. der PFAS-Analytik und des Kohlenstoffgehaltes (TOC-Analyse) und zum anderen die Materialien für den Bau des Pilotreaktors. Zusätzlich sind auch der Kauf des Biopolymers für die Durchführung der Pilotversuche sowie die Materialien zum Haldenbau (für GEOlogik und MuP) zu erwähnen. Bei der Sensatec fielen neben dieser Position noch weitere Materialkosten an, die als Einzelpositionen gering ausfallen, jedoch für den Bau des Anlagen- bzw. Steuerungscontainers und somit die Durchführung des Pilotversuchs in Rastatt und am Flughafenstandort unerlässlich waren. Bei der GEOlogik wurden im firmeneigenen F&E-Labor Sickersversuche an Kleinmieten und Stechzylindern sowie Einfärbversuche durchgeführt, wobei ebenfalls Materialkosten anfielen.

5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sowie ihrer strukturellen Stabilität werden PFAS-Verbindungen in einer Vielzahl von industriellen und chemischen Prozessen verwendet. Jedoch bringen diese Vorteile auch erhebliche Nachteile mit sich, sobald die Stoffe der Umwelt, z.B. in Form von industriellen Abfällen, ausgesetzt werden. Für Mensch und Tier haben sie eine toxische Wirkung und stehen im Verdacht krebserregend zu sein. Durch ihre chemische Stabilität und ihrer hohen Resistenz gegenüber äußeren Einflüssen sind PFAS-Verbindungen auf natürlichem Wege nur schwer bis kaum abbaubar, weshalb verschärft nach Sanierungsverfahren für PFAS-belastete Standorte geforscht wird.

Nach aktuellem Stand der Technik gibt es jedoch kein vollkommen anwendbares bzw. wirtschaftliches Verfahren in diesem Bereich. Aktuell werden diverse Forschungsansätze verfolgt, wie zum Beispiel die Immobilisierung und Stabilisierung der PFAS-Verbindungen, welche den größten Teil der gewerblichen Aufreinigungsmethoden einnimmt. Das Hauptaugenmerk dieser Methode besteht bis dato jedoch in der Aufbereitung wässriger Lösungen und ist für den Einsatz im Boden keine langfristige Lösung. Ein anderer Ansatz sind destruktive Methoden, wie die thermische, biologische oder chemische Zersetzung der PFAS-Verbindungen. Aufgrund diverser Limitierungen sind diese Verfahren jedoch nur beschränkt umsetzbar oder befinden sich noch im Stadium früher Laborforschung. Trennmethode, wie die in diesem Forschungsprojekt betrachtete On-Site-Behandlung mit Biopolymeren, stellen aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Prozesskosten eine vielversprechende Alternative zur Deponierung von PFAS-Böden dar. Bodenwäsche als solche findet aktuell auf großflächig verunreinigten Standorten statt, auf denen sich der Aufbau einer Bodenwaschanlage ökonomisch rechnet. Für kleinere und mittlere Schadensbereiche bietet FABEKO ein schlüssiges und wirtschaftlich umsetzbares On-Site-Mieten-Verfahren. Durch den Einsatz von Flotation und Elektroaktivkohlen bietet FABEKO eine weitere deutliche Kostenersparnis beim Einsatz von Aktivkohlen zur Wasserreinigung (z.B. großmaßstäblich in Wasserwerken). Das Elektrosorptionsverfahren eignet sich insbesondere als Ergänzung zu herkömmlichen Aktivkohleadsorbern, um die früh durchbrechenden kurzkettigen PFAS durch Module zu entfernen, die mit geringem Aufwand durch erneuerbare Energie regeneriert werden können. Damit können Aktivkohleadsorber, die bisher nur mit Hochtemperaturverfahren entsorgt oder regeneriert werden, wesentlich länger betrieben werden.

6 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Zwecks Abschätzung der Kosten sowie der Ressourceneffizienz der Sanierungsmaßnahme an einem bestimmten Standort wurde im Zuge des Vorhabens eine Bewertungsmatrix erstellt. Hier sind zunächst Eingaben zum Standort und den Dimensionen der zu prüfenden Maßnahme zu treffen. Gelb hinterlegte Felder bedürfen dabei einer direkten Eingabe, lila hinterlegte Felder sind Felder, in welchen Annahmen zu Kosten oder Verbräuchen getroffen wurden und die einer weiteren Prüfung bedürfen. Es werden unter anderem Angaben zum geplanten Volumen bzw. den geplanten Maßen der Halde, physikochemischen Parametern des Standortes aber auch Mengen der zu verwendenden Stoffe (z.B. Polymer, Citronensäure oder Natronlauge) benötigt. Zusätzlich sind auch umweltrelevante Belange einzuarbeiten, welche eine Abschätzung der im Verlauf der Sanierung anfallenden CO₂-Emissionen zulässt. Folgend ist eine Kalkulation mit dem Bodenmaterial aus Rastatt und einem Bodenvolumen von 2.000 m³ dargestellt (siehe Tabelle 11). Dazu wurden die Ausmaße der Halde und alle weiteren damit zusammenhängende Parameter angepasst. Alle weiteren Parameter wurden an den Standort angepasst. Berücksichtigt wurden nicht nur die finanziellen Aspekte der Einzelschritte (Halde- und Anlagenbau, Flotation, Elektroaktivkohle und ggf. noch ein nachgeschalteter Polzeifilter), sondern es wurden auch ökologische Belange in Form des für die Arbeiten anfallenden CO₂-Ausstoßes betrachtet. Dabei wurden sowohl Kraftstoff-, als auch Strom und Wasserverbrauch On-Site sowie bei An- und Abfahrten berücksichtigt. Die Kalkulationsmatrix wurde modular gestaltet, sodass die Kosten jederzeit an einen anderen Standort und andere Massen angepasst werden können.

Tabelle 11: Vergleich der Kostenkalkulation der einzelnen Verfahrensschritte mit einem Bodenaushub samt Deponierung als häufig genutzte Alternative für PFAS-Belastungen mit geringen bis mittleren Kubatur (hier für 2.000 m³)

		Bodenaushub und Deponierung	FABEKO-Ansatz					
			Halden- und Anlagenbau	Flotation on-site	E-AK on-site	FABEKO ohne P-Filter	AK on-site (Polzeifilter)	FABEKO mit P-Filter
Kosten	pro m ³	566,70				225,87 €		250,62 €
	pro t	314,83				125,48 €		139,23 €
	gesamt	1.133.390,00	392.590,00 €	18.272,00 €	40.875,00 €	451.737,00 €	49.500,00 €	501.237,00 €
CO ₂ -Ausstoß	kg CO ₂	37750 kg CO₂	5028 kg CO ₂		150 kg CO ₂	5178 kg CO₂	300 kg CO ₂	5178 kg CO₂

Mit einem Preis von 225,87€ pro m³ (bzw. 250,62€ bei zusätzlicher Absicherung durch einen Polzeifilter) liegt der Preis deutlich unter dem einer Auskoffnung samt Deponierung von PFAS-belastetem Material. Auf einen Polzeifilter soll jedoch langfristig verzichtet werden können, da die Elektrosorptionsmodule bereits als solcher fungieren. Eine Aushub- und Deponierungsmaßnahme liegt mit 566,70€ pro m³ deutlich höher, da vor allem stetig steigende Preise für die Annahme von PFAS-haltigem Bodenmaterial (in diesem Beispiel auf 250€ festgesetzt) auf Deponien ein zunehmendes Hindernis für eine solche Maßnahme darstellen. Davon abgesehen kommt es durch eine Deponierung zur Entsorgung von Bodenmaterial, welches laut BBodSchG als endliches Gut zählt. Und nicht zuletzt sind die CO₂-Emissionen während der Sanierung mit dem FABEKO-Verfahren durch die Durchführung der Maßnahme On-Site um ein Mehrfaches geringer.

Das Verfahren bietet also eine ressourcenschonende und im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren klimafreundlichere Methode zur Sanierung von kleinen und mittleren Schadensfällen, welche für die aufwändige Errichtung einer Bodenwaschanlage nicht geeignet sind. Auch andere Maßnahmen kommen vor allem aus ökonomischen Gründen an solchen Standorten oftmals nicht in Frage, sodass als Alternative oftmals nur ein Aushub des Materials samt Deponierung bleibt.

7 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die Problematik der ubiquitären Präsenz der Schadstoffgruppe der PFAS ist im Laufe des Forschungsvorhabens weiter in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Ausschlaggebend war insbesondere die Veröffentlichung europaweiter PFAS-Belastungen durch das „Forever Pollution Project“ [8]. Die steigende Brisanz der Thematik zeigt sich auch in die vielen Veröffentlichungen wissenschaftlich Paper auf dem Gebiet. In den folgenden Absätzen wird ein Überblick relevanter Forschungsergebnisse gegeben, die Inhalte verfolgen, die das FABEKO Projekt tangieren.

Im EU-Projekt Zero PM wird aktuell die Kombination von Aktivkohleadsorbentien und Ionenaustauschern zur PFAS-Entfernung bei der Trinkwasseraufbereitung im Pilotmaßstab untersucht. Parallel dazu laufen Forschungsarbeiten zur Elektrodessorption im Labormaßstab, wobei noch keine Ergebnisse veröffentlicht wurden. Der Stand der wissenschaftlichen Literatur zur Elektrosorption wurde in einem Review-Artikel [9] innerhalb von FABEKO zusammengefasst. Im Wesentlichen beschränken sich diese Arbeiten auf das Laborstadium, die ebenfalls die mögliche Aufkonzentrierung von PFAS durch die Elektrosorption bei Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien und Betriebsparameter bestätigen. FABEKO spielt mit der Erprobung eines Pilotmoduls eine Vorreiterrolle.

Die Erprobung der Schaumfraktionierung zur Abtrennung von PFAS aus kontaminierten Wässern und insbesondere Wässern mit erhöhten Gehalten an gelöstem organischem Kohlenstoff hat während der Bearbeitungszeit von FABEKO deutliche Fortschritte gemacht. In wissenschaftlichen Untersuchungen wurden die Einflussparameter PFAS-Kettenlänge, Wasserzusammensetzung und Betriebsbedingungen untersucht. Generell ist von einer hohen Wirksamkeit für langkettige PFAS und geringeren Abreinigungsgraden für kurzkettige PFAS auszugehen. Die Anwesenheit von oberflächenaktiven organischen Inhaltsstoffen im Wasser (Tenside, Huminstoffe) erhöht die Reinigungsleistung für langkettige PFAS sogar, da diese die Schaumbildung und PFAS-Anreicherung an der Grenzfläche verbessern [10, 11]. Eine kommerzielle Anbieterin des Verfahrens ist die Envytech Solutions AB. Die Abtrennung der in FABEKO untersuchten Biopolymere durch Schaumfraktionierung wurde bisher nicht detailliert von anderen Stellen untersucht. Als

Verfahrenskombinationen zur Abtrennung/Aufkonzentrierung von PFAS aus Wasser mit nachfolgender Zerstörung der PFAS im Konzentrat wurden die Kombination von Schaumfraktionierung und Elektrooxidation [11] in der jüngeren wissenschaftlichen Literatur beschrieben.

Die PFAS-Immobilisierung wird von einigen Anwendern als alternatives Bodenbehandlungsverfahren gesehen, das zwar nicht zur endgültigen Entfernung der PFAS führt, jedoch die PFAS-Verbreitung in andere Kompartimente, wie das Leaching ins Grundwasser sowie die Aufnahme in Pflanzen mindestens kurzfristig unterbinden kann. Hierzu wurden wissenschaftliche Untersuchungen veröffentlicht, die die Wirksamkeit von Produkten mit Aktivkohleanteil für langkettige PFAS bestätigen und auf eine Kettenlängenabhängigkeit in der Wirksamkeit für verschiedene PFAS hinweisen [12, 13, 14]. Als Material zur PFAS-Immobilisierung in der ungesättigten Bodenzone wird beispielsweise Rembind® angeboten.

Umfangreiche Forschungsarbeiten zur Immobilisierung von PFAS in Böden wurden vom Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung (IWS) und der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS), beide von der Universität Stuttgart, in den Jahren 2021 bis 2023 durchgeführt. Auch das DVGW Technologiezentrum Wasser (TZW) hat gemeinsam mit VEGAS Vorgehensweisen zum Nachweis der PFAS-Immobilisierung entwickelt [15, 16]. Drei Testmethoden („Infinite Sink“, Säulenversuche und Lysimeterversuche) zur Prüfung der Immobilisierung von PFAS wurden von VEGAS entwickelt bzw. ausgeführt [14]. Die Immobilisierung der PFAS sollte hier durch Vergrößerung der Sorptionskapazität (Zusatz von aktivkohlebasierten Additiven, Tonmineralen, etc.), durch Stabilisierung und Verfestigung des Materials (Zugabe Zement, Bentonit, Aktivkohle) und durch Anwendung in der Betonherstellung erfolgen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Immobilisierung für kurzkettige PFAS wenig effektiv ist und langfristig eine verzögerte Elution von kurzkettigen PFAS erfolgt. Des Weiteren beeinflusst die Transformation von Vorläufersubstanzen (Precursor) die Immobilisierungseffizienz negativ. Aktuelles Problem bei der Immobilisierung ist die exakte Bestimmung der Langzeitstabilität. Hier wird weiterer Forschungsbedarf gesehen.

Methoden zur In-situ-Reinigung von PFAS-belasteten Böden, welche auf der Mobilisierung der Schadstoffe bauen, wurden nur in einzelnen Fällen untersucht, und beschränken sich vorwiegend auf die Reinigung von PFOS. Die In-situ-Bodenspülung in Kombination mit pump & treat wurde 2021 auf sandigen Böden nahe Oslo mit Wasser getestet [17]. Hier wurde eine Abreinigung für PFOS von 73 % erzielt.

In einer weiteren Untersuchung wurden mögliche Optimierungsmöglichkeiten von PFOS-mobilisierenden Zusätzen für ein In-situ-Soilflushing mit anschließender PFAS-Extraktion aus dem Prozesswasser erforscht [18]. Hier wurde eine Methode basierend auf einem Kreislaufsystem untersucht. Die Spülflüssigkeit wurde durch eine Sprinkleranlage auf den Boden aufgebracht und an einem Brunnen zusammen mit den Schadstoffen wieder an die Oberfläche gepumpt. Dort würde das Eluat durch Aktivkohlefilter von PFOS gereinigt werden, wonach es wieder in den Reinigungsprozess einsteigen würde. Die gemäß Laborversuchen und Aspekten der Nachhaltigkeit optimalen Variante sind fünf vollständige Spülungen mit einer 50% Ethanol Lösung. Hierbei beträgt die Abreinigungsrate 98% für PFOS.

Insgesamt fokussiert sich die Forschung zur Mobilisierung von PFAS auf die Untersuchung verschiedener Stoffe oder Zusätze, welche der Spüllösung zugegeben werden können, um die Mobilität der PFAS zu erhöhen [19].

Im Vergleich zu den o.g. Abreinigungsleistungen konnten jedoch deutlich bessere Ergebnisse im Forschungsvorhaben BioKon mit dem Zusatz von Biopolymeren für die Gruppe der PFAS und nicht nur die Einzelsubstanz PFOS erzielt werden.

Die Zwischenlagerung über Sicherungsbauwerke wird aktuell von ARCADIS betrachtet. Hierbei steht im Vordergrund den aktuellen Austrag durch Niederschläge ins Grundwasser zu unterbinden und den Gemeinden die Möglichkeit zu geben, auch in großräumig mit PFAS belasteten Arealen Bautätigkeiten (z.B. neu Gewerbegebiete) zu entwickeln. Langfristig gesehen ist dies jedoch nur ein Verschieben der Problematik auf einen späteren Zeitpunkt.

8 Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Ergebnisse des Projektes wurden durchgehend nach Außen kommuniziert und bei unterschiedlichen Gelegenheiten in Form von Poster- oder mündlichen Beiträgen präsentiert.

Im Bereich des Altlastenmanagements wurde das Projekt in Form von Posterbeiträgen oder Vorträgen auf folgenden Fachveranstaltungen vorgestellt.

- 24. Symposium Strategien zur Sanierung von Boden und Grundwasser der DECEHEMA in 2022 (Poster 1: GEOlogik und Sensatec, Poster 2: UFZ)
- 25. Symposium Strategien zur Sanierung von Boden und Grundwasser der DECEHEMA om 2023 (Vortrag: Sensatec, Poster1: MuP und GEOlogik, Poster 2: UFZ)
- AquaConSoil in 2023 (Vortrag UFZ)
- ICCE (International Conference of Chemicals in the Environment) in 2023 (Vortrag UFZ)
- Symposium des EU-Projektes PROMISCES in 2023 (Vortrag UFZ)
- ZeroPM in 2024 (Vortrag UFZ)
- 3rd International PFAS Congress Paris in 2024 (Vortrag Sensatec)
- Perflusan Workshop in 2024 (Vortrag MuP)
- PFAS-Innovationsforum am UFZ " Gemeinsam Lösungen entwickeln!" (04.03.2024)

Darüber hinaus sind mindestens zwei Veröffentlichungen mit den Ergebnissen des Projekts geplant und sollen innerhalb der nächsten 6 Monate eingereicht werden. Bei der 1. Publikation, die in Coll. Surf. B eingereicht werden soll, stehen die Wechselwirkungen der Polymerkondensate mit den Aktivkohlevliesen im Vordergrund.

Zudem wurden Teilergebnisse des Forschungsvorhabens in folgenden schriftlichen Veröffentlichungen dargestellt.

- Bennert, J., 2021, Charakterisierung und Vergleich verschiedener Aktivkohletextilien für die PFAS-Adsorption, HTWK Leipzig
- Bennert, J, 2022, Entwicklung eines Durchflussmoduls für die Wasserbehandlung durch PFAAs-Adsorption an Aktivkohlevliesen in Verbindung mit einem elektrostimulierten Aktivkohle-Regenerierungsverfahren, HTWK Leipzig
- N Saeidi, F Harnisch, V Presser, FD Kopinke, A Georgi, 2023, Electrosorption of organic compounds: State of the art, challenges, performance, and perspectives, Chemical Engineering Journal, 144354
- Bendrien, L., 2022, Modellbasierte Standortbewertung zur möglichen on-site-Sanierung von PFAS-Schäden mittels biopolymergestütztem soil leaching am Beispiel von Referenzstandorten, Universität Osnabrück.

Die Veröffentlichung der Entwicklungsarbeiten zur Elektrosorption soll nach Einreichung einer Patentanmeldung erfolgen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Y. Li, D. P. Oliver und R. S. Kookana, „A Critical Analysis of Published Data to Disconcert the Role of Soil and Sediment Properties in Determining Sorption of Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs),“ *Science of the Total Environment*, pp. 110-120, 2018.
- [2] H. C. Pereira, M. Ullberg, D. B. Kleja, J. P. Gustafsson und L. Ahrens, „Sorption of Perfluoroalkyl substances (PFASs) to an Organic Soil Horizon. Effect of Cation Composition and pH,“ *Chemosphere*, pp. 183-191, 2018.
- [3] J. Fabregat-Palau, M. Vidal und A. Rigol, „Modelling the Behaviour of Perfluoroalkyl Carboxylates and Perfluoroalkane Sulfonates in Soils,“ *Science of the Total Environment*, 2021.
- [4] P. Grathwohl und B. Susset, „Comparison of Percolation to Batch and Sequential Leaching Tests: Theory and Data,“ *Waste Management*, pp. 2681-2688, 2009.
- [5] N. Saeidi, F.-D. Kopinke und A. Georgie, „Controlling Adsorption of Perfluoroalkyl Acids on Activated Carbon Felts by Means of Electrical Potentials,“ *Chemical Engineering Journal*, p. 129070, 2021.
- [6] J. Milinovic, S. Lacorte, M. Vidal und A. Rigol, „Sorption Behaviour of Perfluoroalkyl Substances in Soils,“ *Science of the Total Environment*, pp. 63-71, 2015.
- [7] B. L. f. Umwelt, „Leitlinien zur Bewertung von PFAS,“ Bayerisches Landesamt für Umwelt, Augsburg, 2024.
- [8] Forever Pollution Project, 2023.
- [9] N. Saeidi, F. Harnisch, V. Presser, F.-D. Kopinke und A. Georgi, „Electrosorption of organic compounds: State of the art, challenges, performance, and perspectives,“ 2023.
- [10] Y. Wang, Y. Ji, V. Tishchenko und Q. Huang, „Removing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water by foam fractionation,“ 2023.
- [11] S. J. Smith, P. McCleaf, K. Wiberg und L. Ahrens, „Pilot-Scale Continuous Foam Fractionation for the Removal of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Landfill Leachate,“ 2022.
- [12] J. T. McDonough, R. H. Anderson, J. R. Lang, D. Liles, K. Matteson und T. Olechiv, „Field-Scale Demonstration of PFAS Leachability Following In Situ Soil Stabilization,“ 2021.
- [13] M. Söregård, P. Gago-Ferrero, D. B. Kleja und L. Ahrens, „Laboratory-scale and pilot-scale stabilization and solidification (S/S) remediation of soil contaminated with per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)“,
- [14] T. Bierbaum, N. Klaas, J. Braun, G. Nürenberg, F. T. Lange und C. Haslauer, „Immobilization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Comparison of leaching behavior by three different leaching tests,“ 2023.
- [15] T. Bierbaum, N. Klaas, C. Haslauer, J. Braun, F. T. Lange und F. Sacher, „Experimentelle Methoden zur Untersuchung der PFAS-Immobilisierung,“ *Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie*, 2022.
- [16] T. Bierbaum, S. K. Hansen, B. Poudel und C. Haslauer, „Investigating rate-limited sorption, sorption to air-water interfaces, and colloid-facilitated transport during PFAS leaching,“ *Environmental Science and Pollution Research*, 2023.
- [17] Å. Høisæter, H. P. H. Arp, G. Slinde, H. Knutsen, S. E. Hale, G. D. Breedveld und M. C. Hansen, „Excavated vs novel in situ soil washing as a remediation strategy for sandy soils impacted with

per- and polyfluoroalkyl substances from aqueous film forming foams," *Science of The Total Environment*, Bd. 794, 2021.

- [18] S. Senevirathna, R. Mahinroosta, M. Li und K. Krishna Pillai , „In situ soil flushing to remediate confined soil contaminated with PFOS- an innovative solution for emerging environmental issue,“ *Chemosphere*, Nr. 262, 2021.
- [19] C. Abou-Khalil, D. Sarkar, P. Braykaa und M. C. Boufadel, „Mobilization of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Soils: A Review,“ *Current Pollution Reports*, Nr. 8, 2022.