

Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Wässer

Potential und Grenzen

AAV, Boden- und Grundwassersanierung, 13.02.2018

Kathrin R. Schmidt, Andreas Tiehm

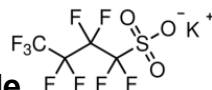


SANIERUNGSVERFAHREN UND PFC

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

- reaktive Verfahren:

Zerstörung der PFC-Moleküle



→ F+C+O+S
und/oder ??

→ hoher Energieeintrag erforderlich

→ ggf. Metaboliten-Bildung zu beachten

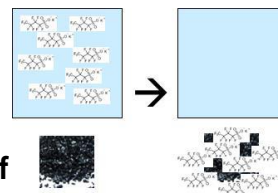
- Phasen-Transfer-Verfahren:

Transfer/ Rückhalt der PFC

z.B. Sorption aus Wasser an Feststoff

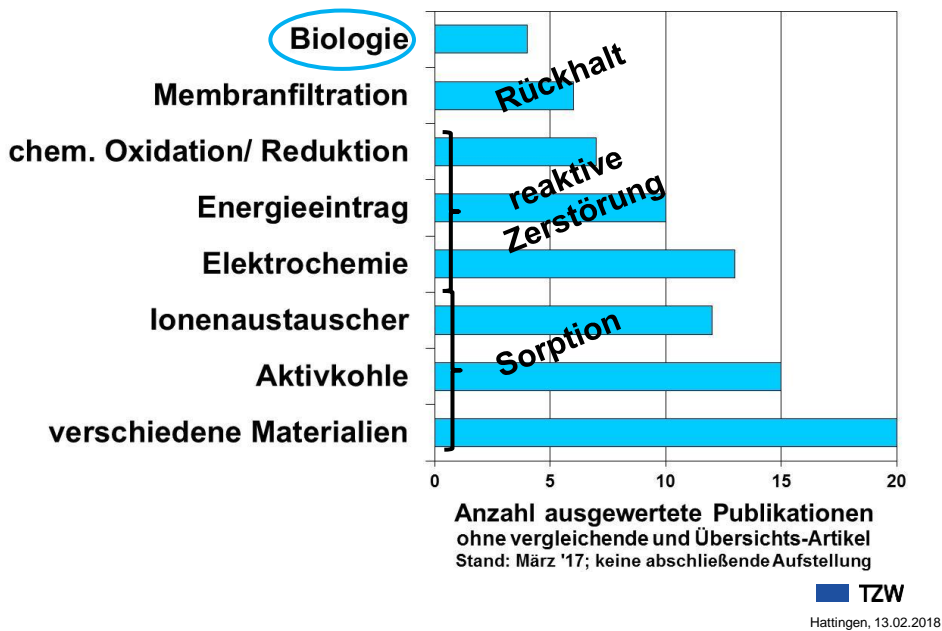
z.B. Filtration aus Wasser an Feststoff/ in Konzentrat

→ Weiterbehandlung erforderlich

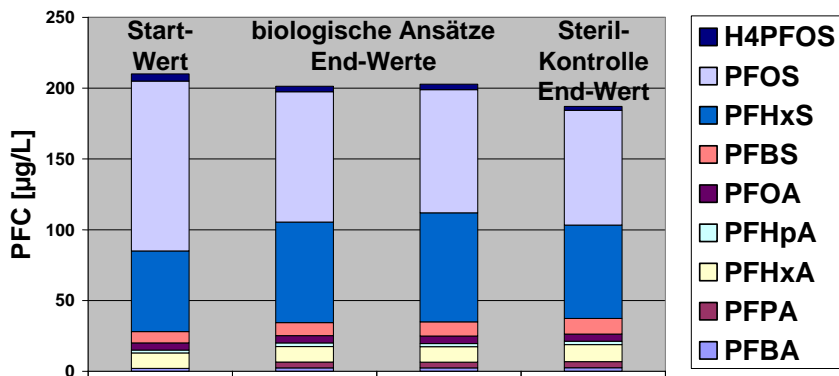


Hattingen, 13.02.2018

ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



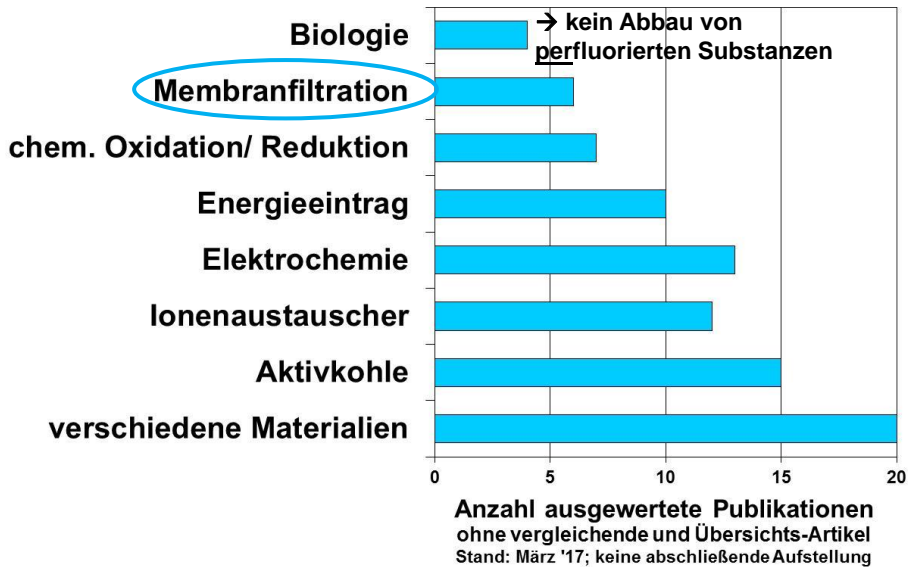
BIOLOGISCHER ABBAU – ZUSAMMENFASSUNG



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

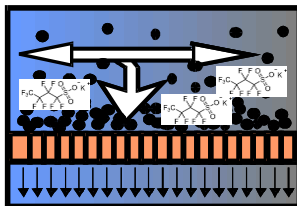
TZW
Hattingen, 13.02.2018

ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



TZW
Hattingen, 13.02.2018

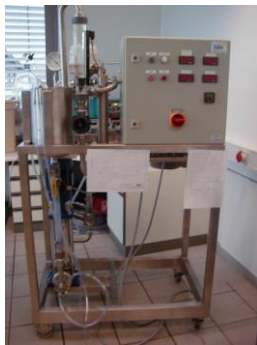
MEMBRANFILTRATION – PRINZIP



PFC reichern sich im Konzentrat an

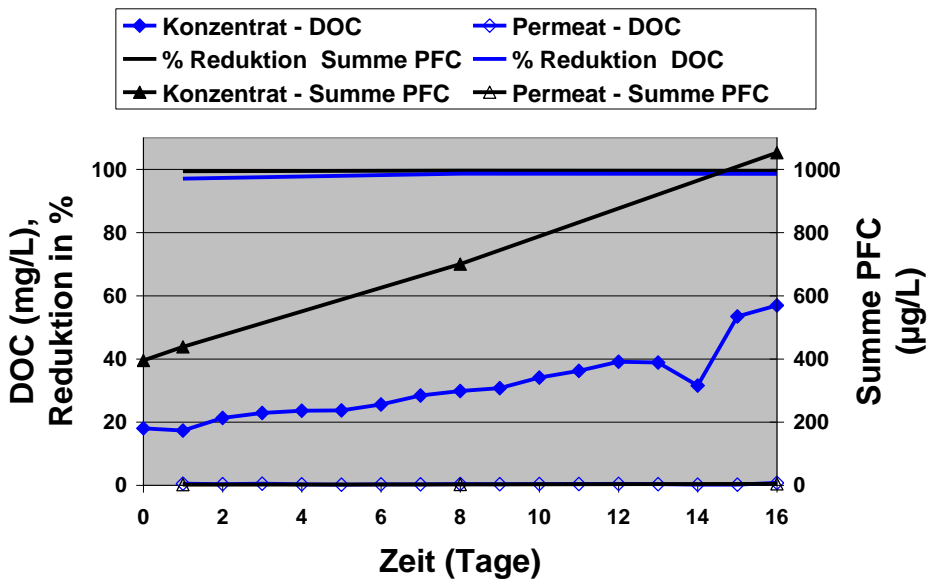
und werden aus Permeat entfernt

→ Rückhalt der PFC in Konzentrat



TZW
Hattingen, 13.02.2018

MEMBRANFILTRATION – ERGEBNISSE



→ gleichbleibend hoher Rückhalt

TZW

Hattingen, 13.02.2018

MEMBRANFILTRATION – ZUSAMMENFASSUNG

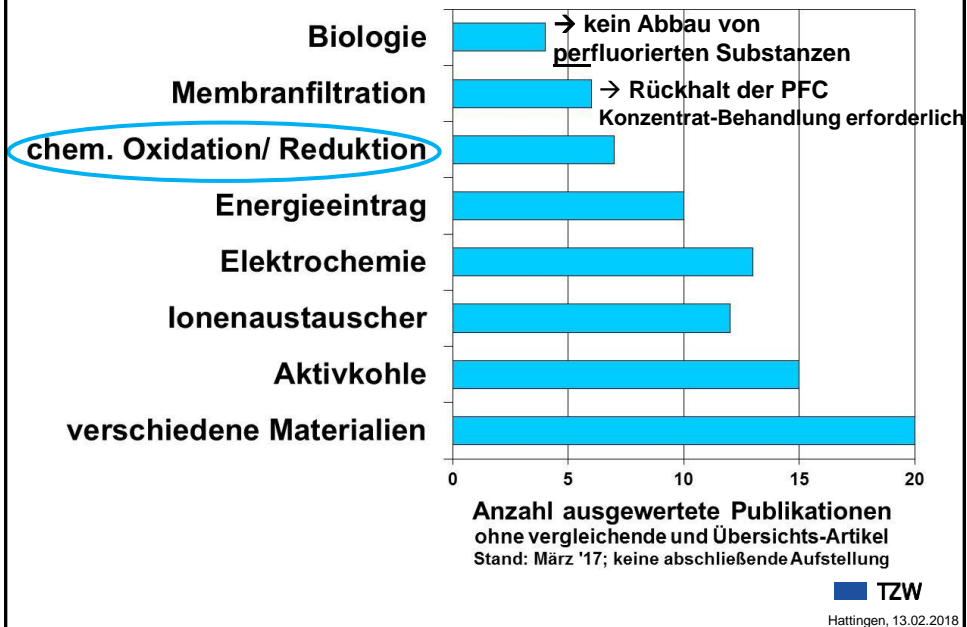
- Rückhalt bis 95% (Nanofiltration) und 99% (Umkehrosiose)
- Konzentrationen im Permeat bis zu 84 µg/L (Nanofiltration) und 4,5 µg/L (Umkehrosiose)
- Praxiserfahrungen liegen bezüglich Trinkwasser-Aufbereitung vor
- aufwendige Vor- und Nachbehandlung erforderlich
- Entsorgung von Konzentrat und Spülwasser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



TZW

Hattingen, 13.02.2018

ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN

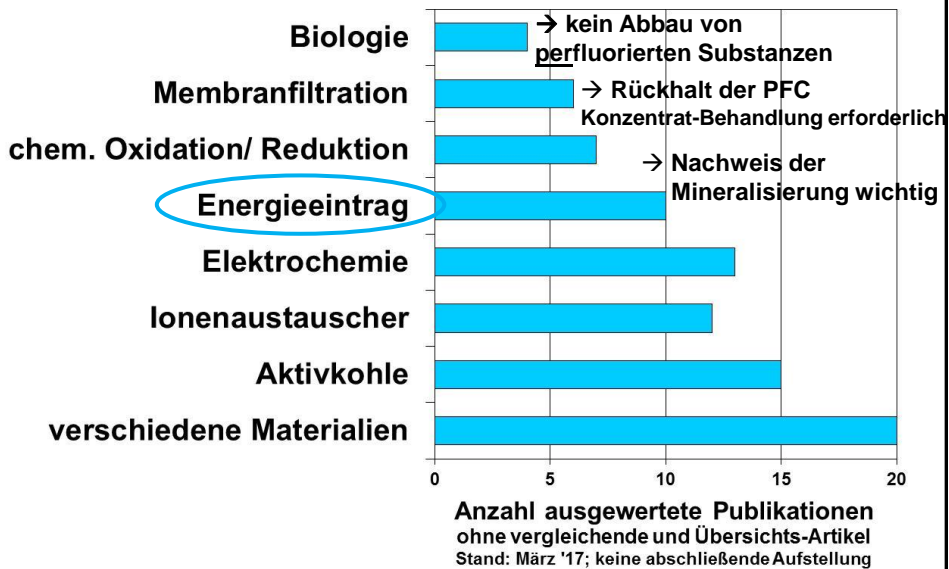


ZERSTÖRUNG DURCH CHEMIKALIEN-ZUGABE

- chemische Oxidation
 - Persulfat/ UV > Fentons Reagenz/ UV > Ozon/ UV > Wasserstoffperoxid/ UV
 - Mineralisierung zu CO_2 und HF möglich
 - Erfahrungen bei Abwasser-Behandlung/ Trinkwasser-Aufbereitung liegen vor
 - chemische Reduktion
 - Zufuhr von Elektronen z.B. durch Eisen(0)
 - bislang keine praxisnahe Anwendung
- harsche Reaktionsbedingungen benötigt
- Nachweis der Mineralisierung wichtig



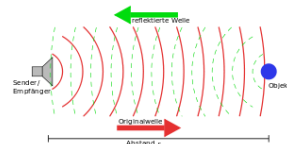
ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



TZW
Hattingen, 13.02.2018

ZERSTÖRUNG DURCH ENERGIEEINTRAG

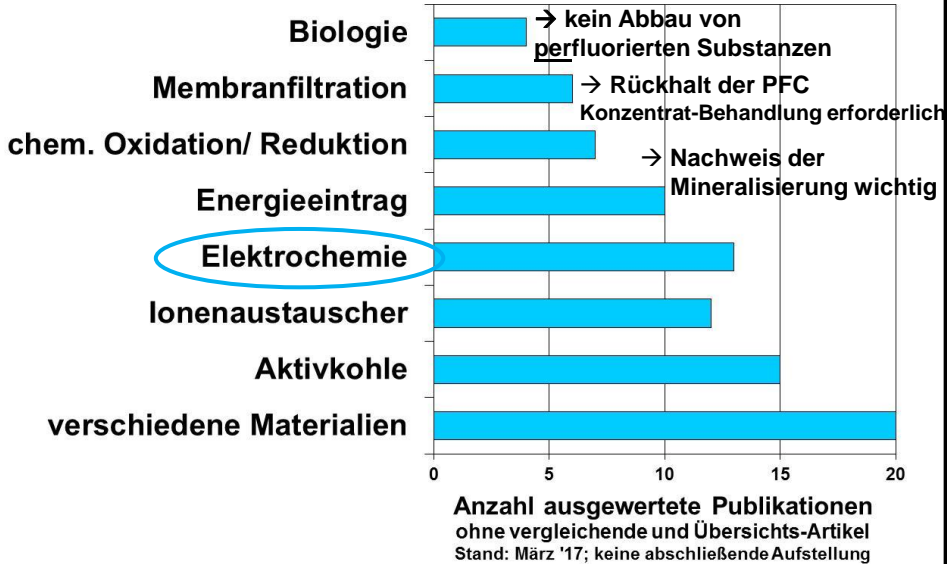
- **Ultraschall: 200-618 kHz**
hoher Energiebedarf
bislang keine praxisnahe Anwendung
- **UV-Strahlung/ Photolyse: < 200 nm**
hoher Energiebedarf
bislang keine praxisnahe Anwendung
- **Hitze: 200-600°C/ Thermolyse (Laborwerte)**
Anwendung nur bei stark angereicherten flüssigen bzw. bei Feststoff-Proben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



- hoher Energieeintrag benötigt
- Nachweis der Mineralisierung wichtig

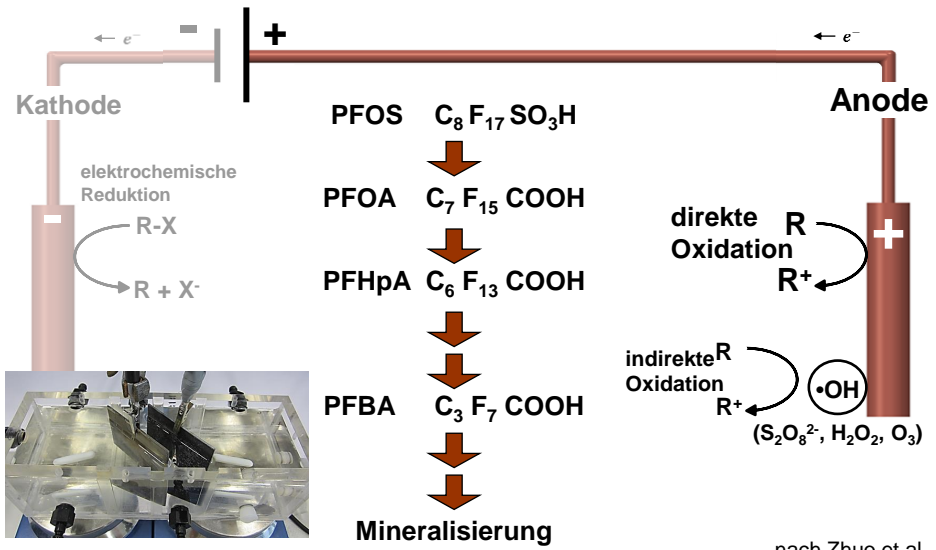
TZW
Hattingen, 13.02.2018

ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



TZW
Hattingen, 13.02.2018

ELEKTROCHEMIE – PRINZIP

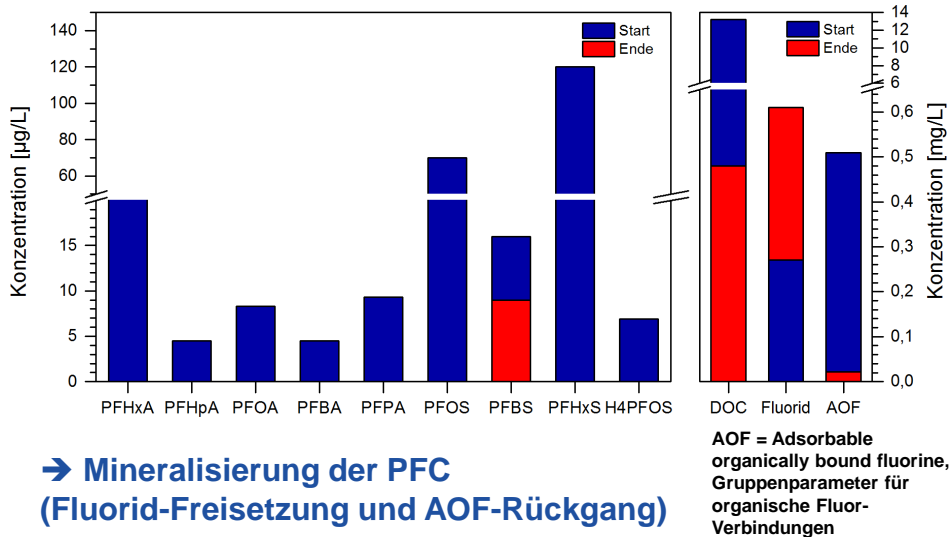


→ Oxidation und Zerstörung der PFC durch Energieeintrag

nach Zhuo et al., 2011 und 2012
TZW

Hattingen, 13.02.2018

ELEKTROCHEMIE – ERGEBNISSE

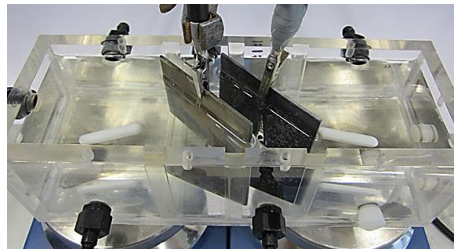


- Mineralisierung der PFC (Fluorid-Freisetzung und AOF-Rückgang)
- Umbau von längeren zu kürzeren Ketten

Hattingen, 13.02.2018

ELEKTROCHEMIE – ZUSAMMENFASSUNG

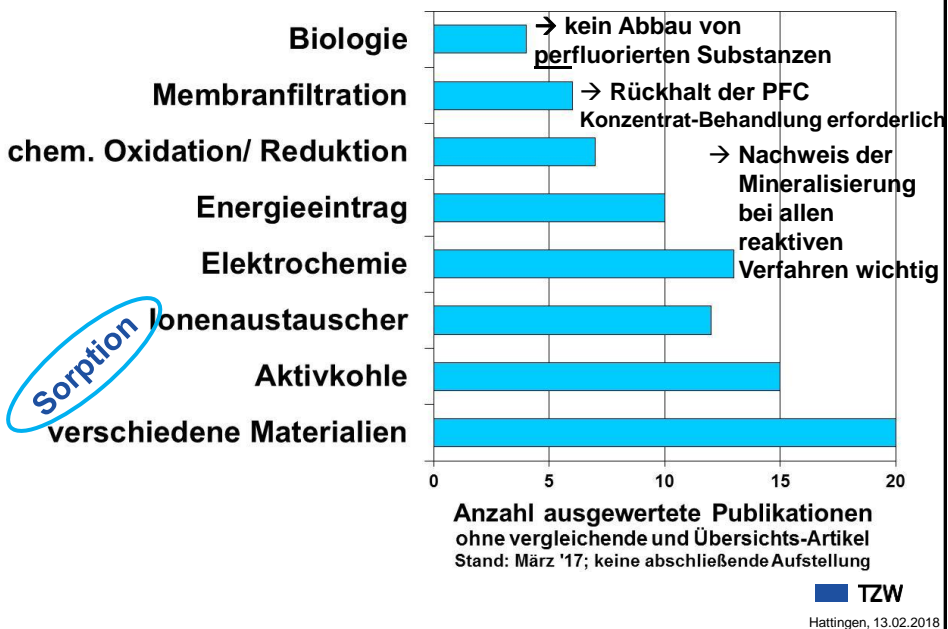
- in Abhängigkeit von Energieeintrag (Stromstärke und Versuchsdauer) bis zu 97% PFC-Entfernung
- Mineralisierung durch Fluorid-Zunahme belegt
- Praxiserfahrungen liegen für die Behandlung von Industrieabwässern vor
- → Begleitreaktionen im Grundwasser (z.B. AOX-, Bromat-, Perchlorat-Bildung) sind ggf.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



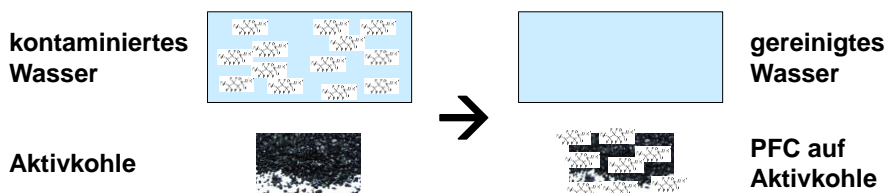
■ TZW

Hattingen, 13.02.2018

ÜBERBLICK SANIERUNGSVERFAHREN



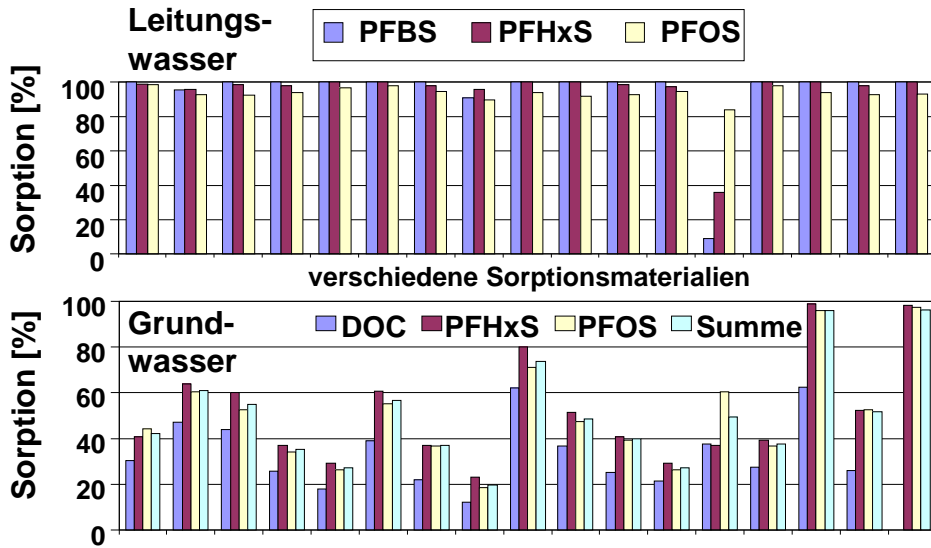
SORPTION – PRINZIP



→ Rückhalt der PFC auf Sorptionsmittel

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

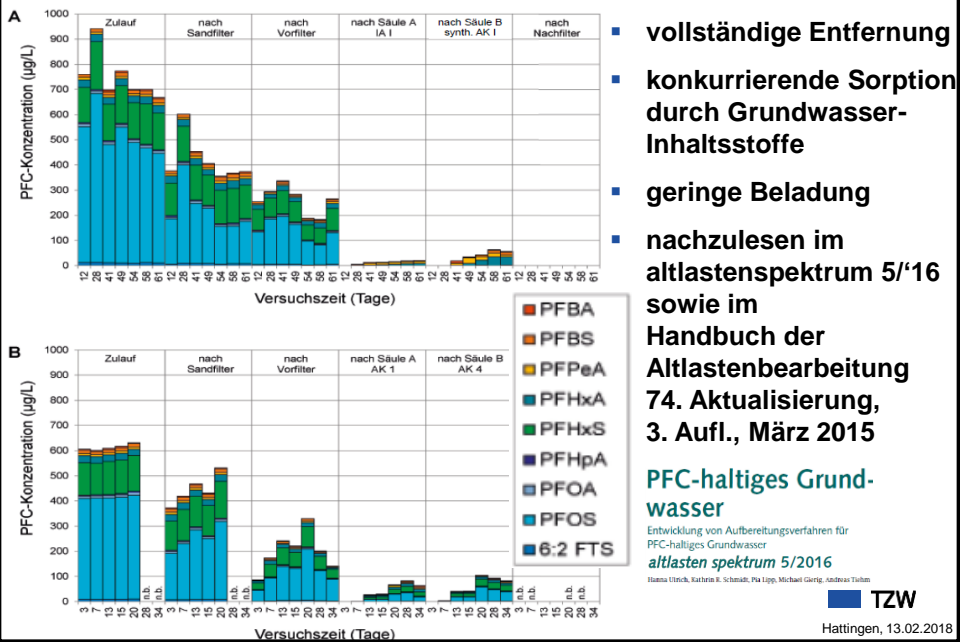
SORPTION – BATCH-LABOR



→ im Grundwasser deutlich schlechtere Sorption
 → DOC von 18-20 mg/L als konkurrierendes Sorbens

TZW
 Hattingen, 13.02.2018

SORPTION – PILOTANLAGE



ZUSAMMENFASSUNG SANIERUNGSVERFAHREN

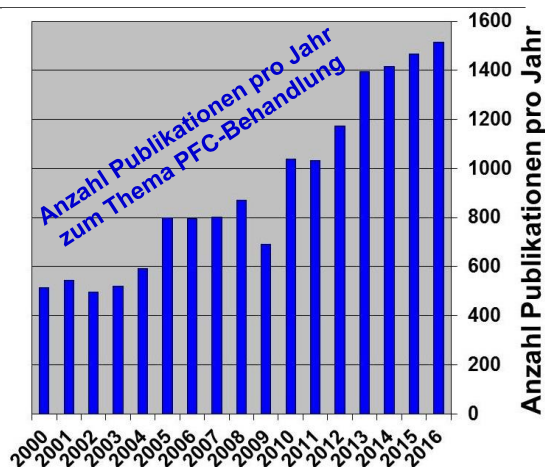
- Sorption ist das Verfahren der Wahl zur Grundwasser-Sanierung bei PFC-Kontaminationen
 - kurzkettige PFC machen am meisten Probleme
 - Ersatzstoffe aus Sanierungssicht teilweise kritischer als z.B. PFOS und PFOA
 - mehrstufige Anlagen und häufiger Austausch der Sorptionsmaterialien in der Regel erforderlich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

TZW

Hattingen, 13.02.2018

AUSBLICK

- kontinuierliche Weiterentwicklung von Sanierungsverfahren
- sinnvolle Praxisanwendung muss belegt sein



1569

© IWA Publishing 2015 Water Science & Technology | 71.10 | 2015

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

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

TZW

Hattingen, 13.02.2018

DANK und LITERATUR

- dem LfU als Projektpartner sowie für die Förderung, Bericht-Download unter www.lfu.bayern.de



- den KollegInnen am TZW
- und Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit

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

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

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



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

Andrea Wagner¹, Brigitte Raue¹, Heinz-Jürgen Brauch¹, Eckhard Worch², Frank T. Lange^{1*}

¹DVGW Water Technology Center (DWC), Karlsruhe Str. 36, 763 39 Karlsruhe, Germany
²Brandenburg University of Technology, Institute of Water Chemistry, 01302 Dresden, Germany

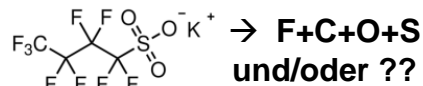


TZW

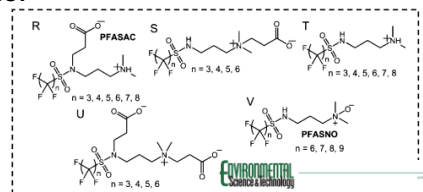
Hattingen, 13.02.2018

EXKURS: AOF

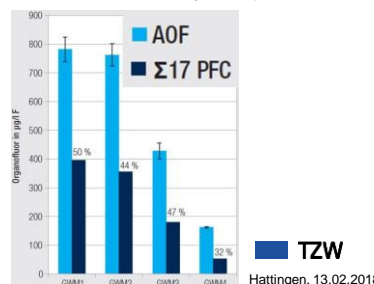
AOF: Adsorbierbares Organisch gebundenes Fluor



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



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



TZW

Hattingen, 13.02.2018