

TEXTE

137/2020

# Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS- Kontaminationen

Anhang C: Sanierungsverfahren



TEXTE 137/2020

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717 76 231 0  
FB000332/ANH,C

## **Sanierungsmanagement für lokale und flächenhafte PFAS-Kontaminationen**

Anhang C: Sanierungsverfahren

von

Dr. Thomas Held, Dr. Michael Reinhard  
Arcadis Germany GmbH, Darmstadt

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
buergerservice@uba.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Arcadis Germany GmbH  
Europaplatz 3  
64293 Darmstadt

**Abschlussdatum:**

November 2019

**Redaktion:**

Fachgebiet II 2.6 Maßnahmen des Bodenschutzes  
Jörg Frauenstein

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Juli 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	4
Tabellenverzeichnis .....	5
1 Einleitung .....	6
1.1 Sachstand .....	6
1.2 Grundwassersanierung .....	6
1.2.1 Mögliche Behandlungsverfahren .....	6
1.2.2 Barriereverfahren .....	7
1.2.3 Redoxmilieu .....	7
1.3 Boden .....	8
1.3.1 Deponierung .....	8
1.3.2 Gesamtsicherung .....	8
1.4 Verfahrensbewertung .....	9
2 Grundwassersanierungsverfahren .....	9
2.1 Standardverfahren <i>Pump-and-Treat</i> .....	9
2.2 Verfahren zur Dekontaminierung des geförderten Grundwassers .....	13
2.2.1 Sorption an Trägermaterialien .....	13
2.2.1.1 Übersicht .....	13
2.2.1.2 Sorption an Aktivkohle .....	14
2.2.1.3 Sorption an Ionentauscher .....	21
2.2.1.4 Sorption an Polymere oder andere Stoffe .....	27
2.2.2 PerfluorAd .....	29
2.2.3 Membranfiltration .....	31
2.2.3.1 Übersicht .....	31
2.2.3.2 Umkehrosmose .....	33
2.2.3.3 Nanofiltration .....	34
2.2.4 Ultraschall-Behandlung (Sonolyse) .....	36
2.2.5 Advanced Oxidation/Reduction .....	39
2.2.6 Ozofractionation .....	43
2.2.7 Elektrochemische Verfahren .....	46
2.2.7.1 Elektrochemische Oxidation .....	46
2.2.7.2 Elektrokoagulation .....	49
2.3 <i>In-situ</i> -Verfahren: Aktivkohleinjektion in den Aquifer .....	50
2.4 Weitere Verfahren .....	53
2.4.1 Übersicht .....	53

2.4.2	Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen .....	53
2.4.3	Photolyse.....	54
2.4.4	Plasmabestrahlung.....	56
2.4.5	Elektronenstrahl-Behandlung .....	56
2.4.6	<i>In Situ</i> -Schaumfraktionierung.....	58
3	Bodensanierungsverfahren .....	60
3.1	Aushub und Deponierung.....	60
3.2	Verfahren zur Behandlung des ausgehobenen Bodens.....	60
3.2.1	Hochtemperaturverbrennung.....	60
3.2.2	Thermische Desorption (TD) .....	62
3.2.3	Bodenwäsche .....	63
3.3	<i>In-situ</i> -Verfahren zur Bodenbehandlung .....	66
3.3.1	Stabilisierung/Immobilisierung .....	66
3.1.2	<i>In-situ</i> -Spülung .....	70
3.4	Weitere Verfahren .....	71
3.4.1	Verschmelzung (Smoldering) .....	71
3.4.2	Kugelmühlverfahren.....	73
3.4.3	Phytosanierung .....	74
3.4.4	PFAS-belasteter Boden als Zuschlagstoff bei der Zementherstellung .....	75
3.4.5	<i>Ex-situ</i> -Bodenelution .....	75
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	76
4.1	Überblick.....	76
4.2	Grundwasser .....	77
4.3	Boden.....	79
5	Quellenverzeichnis.....	80

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Mögliche Grundwasser-Behandlungsverfahren .....	7
Abbildung 2	Lageplan .....	9
Abbildung 3	Entwicklung der PFAS-Stoffkonzentrationen im Zulauf der Aufbereitungsanlage (oben) und des kumulierten PFAS-Gesamtaustrages (unten). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Zeitraum des Bodenaustauschs .....	11
Abbildung 4	Kumulierte und spezifische Sanierungskosten sowie Austrag .....	12
Abbildung 5	PFAS-Bindung an Aktivkohle .....	14
Abbildung 6	Durchbruchskurven verschiedener Sorptionsmaterialien (AK = Aktivkohle, IA = Ionenaustauscher) .....	16
Abbildung 7	Durchbruchskurven für verschiedene PFAS-Verbindungen .....	17
Abbildung 8	Zeitabhängige Einstellung des Sorptionsgleichgewichts für PFOS bei verschiedenen Aktivkohlen .....	17
Abbildung 9	Sorptionskoeffizienten für verschiedene PFAS .....	19
Abbildung 10	Prinzip der Anionentauscher .....	22
Abbildung 11	Sorption von PFOA an Purolite A532E .....	24
Abbildung 12	Bindung von PFOS an Hydrotalcit .....	27
Abbildung 13	PerfluorAd®-Verfahrensschema .....	29
Abbildung 14	PerfluorAd®-PFAS-Bindung .....	30
Abbildung 15	Prinzip der Membranfiltration .....	32
Abbildung 16	Prinzip der Sonolyse von PFOS .....	36
Abbildung 17	Abbau eines definierten AFFF-Produktes, gelöst in Wasser .....	41
Abbildung 18	Konzept der Schaumfraktionierung .....	43
Abbildung 19	Ozofractionation-Verfahrenskonzept .....	44
Abbildung 20	Ozofractionation: Ergebnisse im technischen Maßstab .....	45
Abbildung 21	Prinzip der elektrochemischen Oxidation .....	47
Abbildung 22	Postulierter PFAS-Abbaumechanismus (Photolyse) .....	55
Abbildung 23:	PFOA-Abbaumodell .....	57
Abbildung 24:	Prinzip des In Situ-Schaum-Fraktionierungs-Verfahrens .....	58
Abbildung 25:	Stoffbilanz bei der thermischen Behandlung von PFOA in einem N <sub>2</sub> -Strom .....	61
Abbildung 26:	Aufbau des patentierten „VEG Vapor Generator“ .....	62
Abbildung 27:	Ergebnis der thermischen Desorption bei 590 °C und 950 °C .....	62
Abbildung 28:	Prinzip des <i>In-Situ-Soil-Mixing</i> -Verfahren .....	67
Abbildung 29	Mögliche Sanierungsverfahren für Grundwasser (blau: <i>In-situ</i> -Anwendung) .....	78
Abbildung 30	Mögliche Sanierungsverfahren für Boden (blau: <i>In-situ</i> -Anwendung) .....	79

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Aktivkohle-Sorptionsdaten .....	18
Tabelle 2	Anionenaustauschtypen (Edel et al., 2018).....	22
Tabelle 3	Kenngößen Nanofiltration und Umkehrosmose (Edel et al., 2018).....	32
Tabelle 4	Ergebnisse von PFAS-Abbauversuchen mit aktiviertem Persulfat im Batch-Versuch (Crimi et al., 2017) .....	40
Tabelle 5	Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für den chemischen Abbau von PFOA und PFOS mit ausgewählten Radikalen und hydratisierten Elektronen (Trojanowicz et al., 2018).....	40
Tabelle 6:	Zusammenfassung der Verfahrensbewertung für Grundwasser .....	76

# 1 Einleitung

## 1.1 Sachstand

Die im Folgenden beschriebenen Sanierungsverfahren sind unter ökonomischen Aspekten fast ausnahmslos nur auf lokale Schäden anwendbar. Die wenigen, flächig anwendbaren Verfahren sind bisher noch nicht marktreif entwickelt oder weisen noch zahlreiche offene Fragen auf.

Insgesamt sind neben dem *Pump-and-Treat*-Verfahren mit der Sorption der PFAS auf Aktivkohle bzw. dem Bodenaustausch (beide im Folgenden als Standardverfahren bezeichnet) bis auf wenige Ausnahmen alle anderen Verfahren noch im Entwurfs- oder Entwicklungsstadium.

In den folgenden Kapiteln werden nicht nur Verfahren beschrieben, die schon eine Marktreife erlangt haben oder kurz davorstehen, sondern auch solche, bei denen die Chancen, dass sie sich am Markt etablieren können, nur vergleichsweise gering sind. Vor dem Hintergrund, dass derzeit zahlreiche Verfahrensanbieter am Markt aktiv sind, soll diese Zusammenstellung den Lesern die Möglichkeit bieten, angebotene Lösungen hinsichtlich ihrer Erfolgsaussichten besser bewerten zu können. Die Wirkungsweise der Verfahren wird detailliert beschrieben (Abschnitt *Beschreibung*). Im Abschnitt *Ausblick* werden die Einsatzmöglichkeiten, Entwicklungsstand, Praxisrelevanz sowie Anwendungsstand und offene Fragen dargestellt. Eine grafische Zusammenstellung der Machbarkeit in Relation zur Marktreife ist am Ende dieses Anhangs in Kapitel 4 gegeben.

Aktuell bestehen intensive Bestrebungen, die PFAS mit vergleichsweise milden Mitteln nachhaltig aus der Umwelt zu entfernen. Der Abbau von PFAS unter Verwendung konventioneller biologischer und chemischer Verfahren ist jedoch aufgrund der Stärke der CF-Bindungen und der hohen Elektronegativität von Fluor eine kaum zu überwindende Herausforderung (Jin, 2015). Viele herkömmliche Technologien, die zur Sanierung von „klassischen“ organischen Schadstoffen verwendet werden, sind aufgrund der chemischen und biologischen Beständigkeit der PFAS sowie auch deren geringer Flüchtigkeit unwirksam. Verfahren wie Aerobisierung und einige Formen der chemischen Oxidation führen lediglich zu einer Transformation der Precursor zu stabilen Perfluoralkansäuren, nicht aber zu deren Mineralisierung (Dauchy et al., 2017a, b; McGuire et al., 2014). Typische PFAS-kontaminierte Standorte weisen folgende Eigenschaften auf:

- ▶ Die durchschnittliche Fahnenlänge beträgt > 1,5 km.
- ▶ Mehr als 75 % der Fahnen sind mit < 10 µg/L PFAS belastet.
- ▶ Große Fahnen (mit meist geringen PFAS-Konzentrationen) gehen nicht notwendigerweise auf Quellenbereiche mit hoher PFAS-Konzentration zurück.

## 1.2 Grundwassersanierung

### 1.2.1 Mögliche Behandlungsverfahren

Für das Grundwasser wird es wegen der großen flächigen Ausdehnung der Kontamination keine kostenffizienten *In-situ*-Sanierungsverfahren geben. Das Standortmanagement wird daher immer auf eine hydraulische Sicherung des Grundwasserabstroms hinauslaufen. Zur Sicherung kommen *Pump-and-Treat*-Verfahren oder sorbierende Barriereverfahren (*Funnel-and-Gate*, F&G, permeable reaktive Barrieren; PRB) in Frage. Für das geförderte Grundwasser sind grundsätzlich die in Abbildung 1 gezeigten Verfahren anwendbar.

Die Anwendung von *Pump-and-Treat*-Verfahren zur Sanierung wird seit langem als potenziell zeitlich unbefristet angesehen, da eine Rückdiffusion der Schadstoffe aus weniger leitfähigen Grundwasserhorizonten stattfindet.

Die sehr niedrigen Sanierungsziele für PFAS, in Verbindung mit der relativ hohen Löslichkeit vieler PFAS und dem Vorhandensein von ausgedehnten diffusen Schadstofffahnen, wirft Fragen über den langfristigen Erfolg der *Pump-and-Treat*-Verfahren zur Entfernung von PFAS aus dem Grundwasser auf. Aufgrund der ausgedehnten diffusen Schadstofffahnen lassen sich *In-situ*-Sanierungsverfahren nicht kostengünstig darstellen.

Abbildung 1      Mögliche Grundwasser-Behandlungsverfahren



Quelle: Arcadis Germany, GmbH

Die zur Verfügung stehenden Sanierungsverfahren für das Grundwasser sind in Kapitel 2 detailliert erläutert. Bis auf wenige Ausnahmen basieren die Verfahren auf Pump-and-Treat mit unterschiedlichen Methoden der Dekontaminierung des geförderten Grundwassers.

### 1.2.2      Barriereverfahren

Infolge der teilweise erforderlichen rüden Reaktionsbedingungen kommen zerstörende Verfahren oder Membranverfahren (Trennung) in den *In-situ*-Reaktoren von F&G eher nicht zur Anwendung. Dort wird man sich in den meisten Fällen auf Sorptionsprozesse wie beispielsweise Sorption an Aktivkohle mit all deren Vor- und Nachteilen (Kapitel 2.2.1.2) beschränken müssen. Beladene Sorbentien müssen in regelmäßigen Abständen ausgetauscht werden. Die geringen Beladepkapazitäten der meisten Sorbentien und das frühe Durchbrechen der kürzerkettigen PFAS haben Überlegungen zur Anwendung von F&G und PRB im Feld bisher gehemmt. Derzeit gibt es hierzu keine veröffentlichte Praxiserfahrung. Dieser Sanierungsansatz ist jedoch generell machbar und wird bereits im Forschungsbe- reich weiterverfolgt.

Gegebenenfalls können auch kommerziell verfügbare Sorbentien wie beispielsweise RemBind™ oder MatCare™ verwendet werden.

### 1.2.3      Redoxmilieu

Um die Effizienz des *Pump-and-Treat*-Verfahrens zu erhöhen, gab es bereits Überlegungen, die Mobilität der PFAS im Grundwasserleiter durch eine gezielte Veränderung des Redoxmilieus zu erhöhen. Der Ansatz resultierte aus der Beobachtung, dass aktiviertes Persulfat den PFAA-Transport im Grundwasserleiter verminderte, während Permanganat und katalysiertes Wasserstoffperoxid den PFAA-Transport dagegen erhöhten<sup>1</sup>. Die PFAA-Sorption erhöhte sich ferner in Gegenwart höherer Konzentrationen polyvalenter Kationen oder verminderter pH-Werte. Die Richtung (erhöhter oder verringerter Transport) und die Größenordnung der Mobilisierung bei einer chemischen *in-situ*-Oxidation wird vermutlich von mehreren Parametern (PFAA-Eigenschaften, Oxidationsmitteleigenschaften, ortsspezifische Faktoren, Abbau des sorbierenden natürlichen DOC) abhängen.

<sup>1</sup> Es ist anzunehmen, dass bei diesen Studien die Freisetzung der perfluorierten Säuren aus den Precursoren nach Anwendung der Oxidationsmittel nicht berücksichtigt wurde.

Im Allgemeinen sind PFCA einer Mobilisierung durch Redoxmilieuänderung besser zugänglich als PFSA, vermutlich weil letztere insgesamt stärker an den Boden binden (McKenzie et al., 2015, Arvaniti et al., 2015). Inwieweit sich die Einstellung reduzierender Verhältnisse auf die PFAS-Mobilität auswirkt, ist nicht untersucht.

Verfahren der Redoxmanipulation wurden kaum über den Labormaßstab hinaus geprüft, da Bedenken bestehen, dass eine forcierte Transformation der Precursor erhöhte Konzentrationen an Perfluoralkansäuren freisetzen. Andererseits sollte aber gerade dies erwünscht sein. Die Precursor werden dann in eine leichter überwachbare Form überführt und mit den Sanierungsverfahren dem Grundwasserleiter entzogen.

Ob allerdings im Einzelfall das Ausmaß der Mobilisierung so hoch ist, dass sich die dadurch verursachten Mehrkosten rechnen, bleibt zu prüfen. Die Menge an erforderlichen Reagenzien dürfte hoch sein, da sie auch mit anderen Bestandteilen des Aquifersystems, welche vermutlich nicht unmittelbar an der Mobilisierung der PFAS beteiligt sind, reagieren können. Solange jedoch ein Schadensherd noch Schadstoffe aus der ungesättigten Bodenzone in den Grundwasserleiter emittiert, dürfte das Verfahren keinen Zusatznutzen haben.

## **1.3 Boden**

### **1.3.1 Deponierung**

Aufgrund der langen Zeit, welche die natürliche Auslaugung des Schadensherdes in Anspruch nimmt, wird der Fokus daher künftig vor allem auf der Quellensanierung (d. h. Behandlung oder Entfernung des Bodens und der ungesättigten Zone) liegen. Klassischerweise kommen dafür in erster Linie der Bodenaustausch und die Deponierung des kontaminierten Bodens sowie Verfüllung des Aushubbereichs mit unbelastetem Boden in Frage. Mit Ausnahme der Tatsache, dass bei der Deponierung die annehmende Deponie über eine hinreichende Sickerwasseraufbereitung verfügen muss, handelt es sich beim Bodenaustausch um ein Standardverfahren, das sich bei PFAS-belasteten Böden nicht von anderen belasteten Böden unterscheidet.

Wegen des stark begrenzten Deponieraumes und der weit verbreiteten Bedenken der Deponiebetreiber, PFAS-belasteten Boden anzunehmen, stehen Alternativen zur Deponierung des belasteten Bodens wie beispielsweise die Sicherung von Ort hoch im Kurs. Bei großflächigen Schäden verhindern zudem monetäre und vor allem die ökologischen Aspekte eine Landschaftsberäumung.

### **1.3.2 Gesamtsicherung**

Ein weiteres Thema ist die Sicherung des Standorts (Abdichtung, Einkapselung). Mit Hilfe der Oberflächenabdichtung wird die Schadstoffauslaugung des ungesättigten Bodens unterbunden. In vielen Fällen ist auch eine vertikale Einkapselung und eine Wasserhaltung in dem eingekapselten Bereich erforderlich. Die Schadstoffe verbleiben jedoch dauerhaft vor Ort. Im Gegensatz zu herkömmlichen Schadstoffen ist bei einer Belastung mit den nicht-mineralisierbaren PFAS nicht mit einer signifikanten Änderung des Redoxmilieus im hydraulisch isolierten Bereich zu rechnen, sofern keine mikrobiell abbaubaren Begleitschadstoffe vorliegen (beispielsweise nicht-fluorierte Tenside aus den Feuerlöschschäumen). Folglich ist nicht mit einer Methanbildung zu rechnen. Ansonsten unterscheidet sich das bautechnische Sicherungsverfahren bei PFAS-Kontaminationen nicht von dem anderer Belastungen und wird daher nicht weiter vertieft.

## 1.4 Verfahrensbewertung

Ziel der nachfolgenden Zusammenstellung ist eine technische Überprüfung der Durchführbarkeit der jeweiligen Verfahren unter Berücksichtigung sowohl der Chemie der PFAS als auch der geologischen und hydrogeologischen Standortfaktoren bei der Implementierung der Sanierungsverfahren.

Da die meisten Verfahren noch nicht marktreif sind, bestehen erhebliche Probleme bei der Bewertung der Wirksamkeit und der Kosten der Verfahren im Vergleich zu den *Standardverfahren Pump-and-Treat* oder Bodenaustausch/Deponierung. Aber auch die Kosten für die Standardverfahren können beträchtlich variieren. Daher wurde zunächst eine solche *Pump-and-Treat*-Sanierung ausgewertet (Kapitel 2.1), um den Aufwand für ein solches Standardsanierungsverfahren zu verdeutlichen. Da diese Sanierungsmaßnahmen unmittelbar nach dem PFAS-Eintrag im Rahmen einer Brandlöschung erfolgten, wurde eine weitere Verbreitung der PFAS minimiert und die Sanierung kann als Best Case betrachtet werden.

## 2 Grundwassersanierungsverfahren

### 2.1 Standardverfahren *Pump-and-Treat*

Für das Standardverfahren *Pump-and-Treat* wird im Folgenden ein Fallbeispiel vorgestellt. Bei einem Großbrand auf einem Firmengelände (Abbildung 2) im Oktober Ende der 2000er Jahre wurden PFAS-haltige Löschschäume verwendet. Infolgedessen kam es zu einer erheblichen PFAS-Kontamination der Bausubstanz und durch die Versickerung der Löschmittel auch des Bodens und des Grundwassers. Die eingesetzten Mengen an Löschmittel bzw. PFAS sind unbekannt.

Abbildung 2 Lageplan



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Am Standort stehen quartäre Verwitterungsprodukte und Gesteine des Unteren Buntsandsteins an. Der Grundwasserflurabstand beträgt  $< 3$  m. Der Grundwasserleiter ist als Kluftgrundwasserleiter ( $k_f$ -Wert ca.  $4,7 \cdot 10^{-5}$  m/s, Mächtigkeit ca. 50 m) ausgeprägt. Aufgrund von Störungen und Klüften gibt es weitreichende hydraulische Verbindungen.

Südwestlich des Betriebsgeländes befand sich ein „Löschteich“, in den während der Brandbekämpfung Löschwasser sowohl direkt als auch über die dahin entwässernde Kanalisation zugeströmt ist. Noch im Oktober, direkt nach dem Brand wurde das mit Löschwasser verunreinigte Wasser des Teichs mittels Tankfahrzeuge abgefahren und über eine Kläranlage entsorgt. Da das Kanalsystem des Standorts weiterhin in den ehem. Löschteich entwässerte, wurde im Bereich des Teiches ein dauerhaftes Auffangbecken errichtet, welches abfließende Oberflächenwässer erfasst. Das in diesem Auffangbecken gesammelte Wasser des Standortes wurde über einen Zeitraum von 2,5 Jahren gesondert über eine Aktivkohleanlage mit vorgeschaltetem Kiesfilter gereinigt und in die öffentliche Kanalisation eingeleitet.

Während der laufenden Löscharbeiten wurde in der GWM 1 (d. h. oberstromig des eigentlichen Schadensherdes) eine Beeinflussung des Grundwassers durch die Versickerung der PFAS-haltigen Löschschäume in Form von Schaumbildung festgestellt. Da das betroffene Gelände in der Zone III eines Wasserschutzgebietes und im Einzugsbereich mehrerer Trinkwasserbrunnen (der Abstand zum nächstgelegenen Brunnen beträgt ca. 400 m) liegt, wurde als Sofortmaßnahme noch während der Brandbekämpfung das kontaminierte Grundwasser bei GWM 1 abgepumpt, zwischengespeichert und über eine Kläranlage entsorgt. Zusätzlich wurden Bohrungen im vermuteten Hauptschadensbereich durchgeführt und diese zu Sicherungsbrunnen (GWM 2 bis GWM 5) ausgebaut. GWM 2 und GWM 3 wurden nach Freiwerden weiterer Entsorgungskapazitäten bereits Ende Oktober, d. h. kurz nach dem Brand, in Betrieb genommen. Mit diesen drei Brunnen konnte eine Förderrate von insgesamt  $36 \text{ m}^3/\text{h}$  realisiert werden.

Zwei Monate nach dem Schadensereignis wurde eine dreistufige Wasseraktivkohleanlage als Reinigungsverfahren in Betrieb genommen. Zeitgleich wurde an zwei weiteren Brunnen (GWM 4 und GWM 5) begonnen, Grundwasser abzupumpen. Bis Anfang des Folgejahres wurden die Sicherungsmaßnahmen schrittweise aufgebaut. In drei weiteren Bohrkampagnen wurden GWM 6 bis GWM 8 sowie Kontrollmessstellen und Messstellen im Zustrom errichtet.

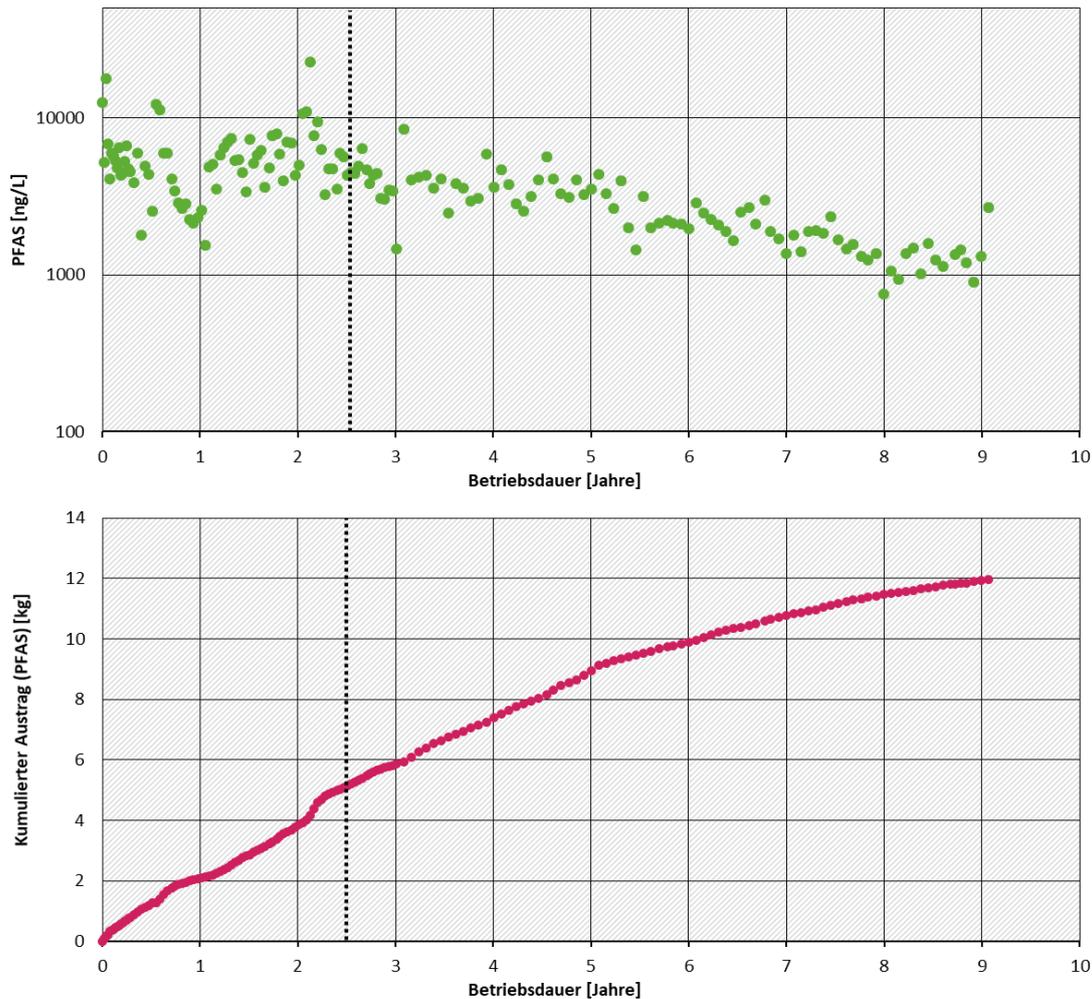
Im Mai/Juni des Folgejahres wurde die Anlagentechnik auf eine neue Anlagenstellfläche umgesetzt. Im Zuge dieser Maßnahmen wurde der dritte Wasseraktivkohlefilter (WAK-Filter) demontiert. Seit dieser Zeit wird das geförderte Grundwasser in einer 2-stufigen Wasseraktivkohleanlage mit insgesamt ca.  $24 \text{ m}^3$  Wasseraktivkohle aufbereitet. Die beladene Aktivkohle wird off-site regeneriert und steht im Anschluss für eine neue Verwendung am selben Standort zur Verfügung. Das gereinigte Wasser wird in ein Oberflächengewässer eingeleitet.

Im ersten halben Jahr nach dem Brandschaden wurde der eigentliche Löschmittelschadenschaden im Rahmen einer Gefahrenabwehr durch einen Bodenaustausch (ca. 12.000 Tonnen belasteter Boden) saniert. Der Boden wurde dabei mindestens bis zur Tiefe des Festgesteins (maximal 3,0 m u. GOK, durchschnittlich 1,2 m u. GOK) ausgehoben und entsorgt. Es wurden damit insgesamt 20 kg PFAS aus dem Untergrund entfernt. Ein zweiter Bodenaustausch auf dem Standort sollte die innerhalb der oberflächennahen Lockergesteinsschichten noch vorhandenen Kontaminationen beseitigen. Es wurden weitere 30.000 Tonnen PFAS-belasteter Boden, ebenfalls bis zum Festgestein, ausgehoben. Dadurch wurden weitere 15,7 kg PFAS entnommen. Unterhalb der ehemaligen Sanierungssole sind jedoch noch hohe Schadstoffmengen vorhanden, die nach Verfrachtung in das Grundwasser über die Abstomsicherung entfernt werden sollten.

Während dieser Maßnahmen wurde an der südwestlichen Grundstücksgrenze Grundwasser mit Schlieren und Schaumbildung entdeckt. Daher wurden zwei Flachbrunnen (GWM 9 und GWM 10, Tiefe 4,5 m) errichtet und an die Wasseraktivkohleanlage angeschlossen.

Die erzielbare Förderrate der Sicherungs- und insbesondere der zwei Flachbrunnen ist stark von den auftretenden Niederschlagsmengen abhängig und weist daher Schwankungen auf. Im Durchschnitt wurde eine Förderrate von 43 m<sup>3</sup>/h realisiert, bei einer maximal erreichbaren Förderrate von 60 m<sup>3</sup>/h. Die Entwicklung der PFAS-Konzentration im Zulauf zur Wasseraufbereitungsanlage ist in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3 Entwicklung der PFAS-Stoffkonzentrationen im Zulauf der Aufbereitungsanlage (oben) und des kumulierten PFAS-Gesamtaustrages (unten). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Zeitraum des Bodenaustauschs



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Der analysierte PFAS-Parameterumfang wurde nach ca. 3 Jahren Betrieb von 9 Parametern<sup>2</sup> auf 10 Parameter<sup>3</sup> erweitert. Sämtliche 10 Einzelparameter sind im Zulauf zur Wasseraufbereitungsanlage in größeren Konzentrationen nachweisbar. Zusätzlich wurden bis zum Zeitpunkt der Erhebung (2018) alle drei Monate 22 PFAS-Verbindungen<sup>4</sup> analysiert. Trotz der Ausdehnung des Analysenumfangs auf die hauptsächlich vorkommenden Parameter sinkt die PFAS-Summe im Trend.

<sup>2</sup> PFOS, PFOA, PFBS, PFHxS, PFHxA, PFHpA, PFOSA, PFNoA, PFDeA

<sup>3</sup> PFOS, PFOA, PFBS, PFHxS, PFHxA, PFHpA, PFBA, PFPeA, PFHpS, H4PFOS

<sup>4</sup> PFOS, PFOA, PFBS, PFHxS, PFHxA, PFHpA, PFBA, PFPeA, PFHpS, H4PFOS, PFOSA, PFNoA, PfDeA, PFTrA, PFDeS, PFDoA, PFTA, PFUnA

Als Einleitgrenzwert gelten 100 ng/L Summe PFAS. Seit Betriebsbeginn wurden ca. 12 kg PFAS aus dem Untergrund entfernt.

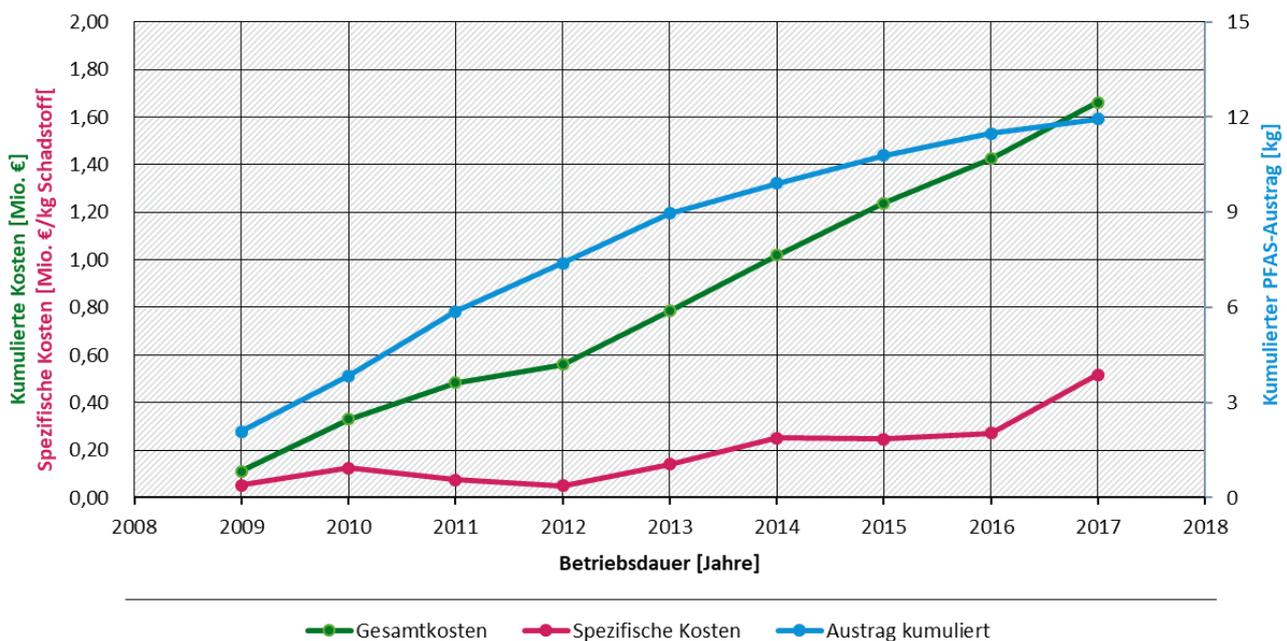
Nach einigen Jahren Sanierungsdauer flacht die Steigung des kumulierten PFAS-Austrages als Ergebnis des Bodenaustausches ab. Insgesamt wurden bis zum Ende des 9. Sanierungsjahres ca. 3.500.000 m<sup>3</sup> Grundwasser aufbereitet.

Die gesamten Kosten für die bisherige Sanierung bestehen aus den Anschaffungskosten für die Aufbereitungsanlage sowie den Betriebskosten und den Kosten für die Aktivkohle. Die Investitionskosten für diese Anlage liegen bei ca. 350.000 € mit Betriebskosten von ca. 50.000 €/Jahr und Kosten für die Aktivkohle von ca. 33.000 €/Jahr (Stand: 2018).

Das ergibt nach bisherigem Stand einen Betrag von ca. 3,10 € pro 1 m<sup>3</sup> aufbereitetem Grundwasser bzw. ca. 92.000 € pro 1 kg entfernten PFAS. Wenn lediglich die Betriebskosten und die Kosten für die Aktivkohle angerechnet werden, sinken diese Beträge auf ca. 0,20 € pro 1 m<sup>3</sup> aufbereitetem Grundwasser bzw. ca. 62.500 € pro 1 kg entfernten PFAS.

Während die Kosten für die Aufbereitung (ohne Aktivkohle) gleichbleiben, sinkt im Allgemeinen mit zunehmender Sanierungsdauer die Eingangskonzentration an PFAS und damit die entfernte Masse an Schadstoffen im gleichen Intervall immer weiter. Das sorgt für steigende Kosten pro entferntem kg PFAS. Dieser Anstieg ist insbesondere nach dem Abschluss der Bodensanierung in Jahr 5 zu beobachten. Die Kosten pro gereinigtem m<sup>3</sup> Grundwasser bleiben im ersten Sanierungszeitraum relativ konstant (Abbildung 4).

Abbildung 4 Kumulierte und spezifische Sanierungskosten sowie Austrag



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Für eine Abschätzung der Sanierungsdauer kann der bisherige Verlauf der PFAS-Konzentration extrapoliert werden. Bei Verwendung einer exponentiellen Funktion (Abklingrate 1. Ordnung nach dem Beginn nach dem Ende der Bodensanierung;  $R^2 = 0,73$ ) wird der Zielwert nach insgesamt 22 Jahren Sanierung erwartet.

Das Verhalten der Precursor wurde am Standort bisher nicht betrachtet. Das *Pump-and-Treat*-Verfahren wurde als Notfallmaßnahme konzipiert, die Grundwasserentnahmebrunnen befinden sich daher möglicherweise nicht an den optimalen Stellen.

Um die Restsanierungsdauer besser abschätzen zu können, ist eine Abschätzung des Schadstoffpools und damit eine Untersuchung der Precursor empfehlenswert.

In dem nachfolgenden Kapitel 2.2 sind Verfahren zur Entfernung der Schadstoffe aus dem Prozesswasserstrom beschrieben.

### Standardverfahren Pump-and-Treat (Zusammenfassung)

P&T wird zur Sanierung der meisten lokalen PFAS-Schadensfälle eingesetzt. Selbst wenn das Verfahren rasch nach Schadenseintritt etabliert wird, ergeben sich, auch wenn eine partielle Quellensanierung erfolgt ist, lange Sanierungszeiten und hohe Gesamtkosten für die Sanierung. Bezogen auf das Kilogramm entfernter Schadstoff resultieren im Allgemeinen sehr hohe Kosten. Wenn die Sanierung als Sofortmaßnahme eingerichtet wurde, empfiehlt sich stets eine nachträgliche Überprüfung der Effizienz der Grundwasserentnahme.

## 2.2 Verfahren zur Dekontaminierung des gefördertten Grundwassers

### 2.2.1 Sorption an Trägermaterialien

#### 2.2.1.1 Übersicht

Die Sorption<sup>5</sup> an Trägermaterialien (Sorbentien) ist ein Gleichgewichtsprozess. Da das Gleichgewicht stark auf der Seite der sorbierten Stoffe liegt, liegen im Reaktor zeitlich integriert deutlich mehr Schadstoffmoleküle an das Sorbens gebunden als gelöst im Prozesswasser vor. Wo genau das Sorptionsgleichgewicht liegt, hängt von der Sorptionsstärke des Sorbens für bestimmte Schadstoffe sowie im Falle einer nicht-linearen Sorption von den Schadstoffkonzentrationen der zu eliminierenden Verbindungen ab. So können schlechter bindende Verbindungen in sehr hoher Konzentration besser bindende in geringer Konzentration verdrängen.

Für ein einzelnes Molekül (Sorbit) gilt, dass es stetig den Zustand von gelöst zu sorbiert wechselt. Dies hat zur Folge, dass besser sorbierende Verbindungen die Bindungsplätze belegen können und sich die schlechter sorbierenden daher statistisch häufiger in der Wasserphase aufhalten. In einem Sorptionsreaktor werden die schlechter bindenden Schadstoffe weiter in Richtung Auslauf transportiert und können dort, eine geringe Beladung vorausgesetzt, wieder binden. Dadurch kommt es im Sorptionsreaktor zur Ausbildung einer Schicht, in der schlechter sorbierende Verbindungen konzentriert werden. Diese wird im Verlauf der Sanierung durch Verdrängung im Reaktor immer mehr in Richtung Auslauf verschoben. In der Folge brechen die schlechter sorbierenden Verbindungen rascher durch. Wegen der Aufkonzentrierung kann deren Konzentration im Auslauf dann bedeutend höher sein als im Rohwasser. Die Sorption ist somit prinzipiell ein reversibler Prozess.

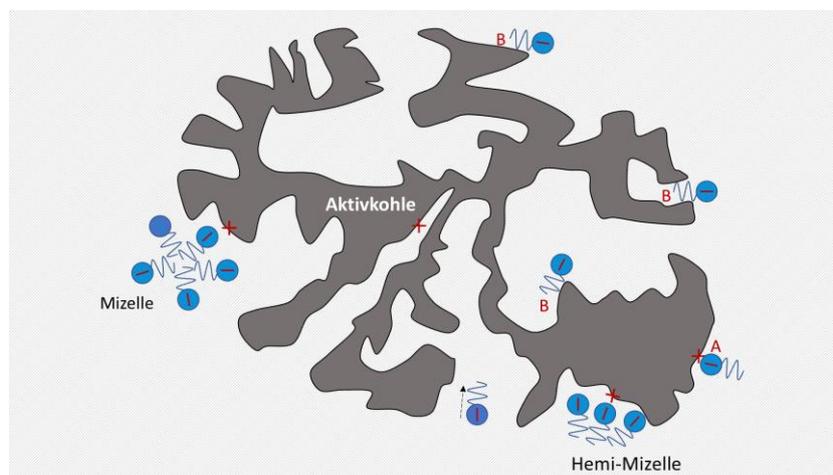
<sup>5</sup> Sorption ist eine Sammelbezeichnung für Vorgänge, die zu einer Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen führen. Die Anreicherung innerhalb einer Phase nennt man genauer Absorption, die an der Grenzfläche Adsorption. Sorption ist der Oberbegriff für Prozesse, bei denen nicht eindeutig zwischen Ad- und Absorption unterschieden werden kann. Der sorbierende Stoff wird als Sorbens oder Sorptionsmittel bezeichnet. Der noch nicht sorbierte Stoff wird als Sorptiv bezeichnet. Das System aus an- bzw. eingelagertem (sorbiertem) Stoff mit dem Sorptionsmittel zusammen wird als Sorbat bezeichnet (in Anlehnung an Wikipedia, 2019).

### 2.2.1.2 Sorption an Aktivkohle

**Verfahren.** Die Sorption der PFAS an Aktivkohle ist derzeit das gängigste Verfahren zur Entfernung der PFAS aus kontaminiertem Grundwasser. Entsprechend liegen dazu zahlreiche Untersuchungen vor (u. a. Szabo et al., 2017; Woodard et al., 2017). Die Aktivkohle wird in einen kontinuierlich durchflossenen Festbett-Reaktor gefüllt. Die Reaktoren (mindestens zwei) werden im Allgemeinen in Reihe betrieben (Lastfilter-Polzeifilter-Konfiguration).

Die Sorption ist ein Phänomen der Oberflächenchemie, bei dem ein in der wässrigen Phase gelöster Stoff an der Oberfläche eines granulären Mediums anhaftet, jedoch nicht in diese Feststoffmatrix eindringt. Die Aktivkohle bindet die organischen Verbindungen durch physikalische Anziehungskräfte an ihrer Oberfläche<sup>6</sup> (Sorption). Der genaue Wirkungsmechanismus hängt zwar von der Art des zu bindenden Schadstoffs ab, der Sorptionsprozess beinhaltet hauptsächlich Van-der-Waals-Kräfte (hydrophobe Bindung). Daneben kann auch eine elektrostatische Bindung auftreten (Abbildung 5).

Abbildung 5 PFAS-Bindung an Aktivkohle



A: Elektrostatische Interaktion, B: Hydrophobe Bindung<sup>7</sup>, Quelle: Yu, 2009.

Aufgrund der Porosität und der relativ großen inneren Oberfläche der Poren ist Aktivkohle das am häufigsten verwendete Sorptionsmittel. Die Sorption der Schadstoffe kann erheblich variieren und u. a. von folgenden Faktoren beeinflusst werden:

- ▶ Der Art der Aktivkohle<sup>8</sup> und deren Eigenschaften (Größe der inneren Oberfläche, Porenstruktur, chemische Beschaffenheit),
- ▶ Reaktionsbedingungen (Temperatur, Zusammensetzung der Lösung, pH-Wert),
- ▶ Aufenthaltszeit im Reaktor<sup>9</sup>,
- ▶ Konzentration der zu entfernenden Schadstoffkonzentration,

<sup>6</sup> Aktivkohlen für Wasserreinigung weisen meist eine BET-Oberfläche von 500 – 1500 m<sup>2</sup>/g auf. Die innere Oberfläche von Aktivkohlen wird nach der BET-Methode (Brunauer-Emmert-Teller) bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Stickstoffisotherme bei -196 °C gemessen und unter der Annahme einer monomolekularen Belegung von Stickstoffmolekülen an der inneren Oberfläche der Aktivkohle über den Flächenbedarf eines N<sub>2</sub>-Moleküls (ca. 0,16 nm<sup>2</sup>) die Oberfläche berechnet (DIN 66131).

<sup>7</sup> Mizellen, auch Assoziationskolloide genannt, sind zusammengelagerte Molekülkomplexe (Aggregate) aus amphiphilen Molekülen bzw. grenzflächenaktiven Substanzen (nach Wikipedia, 2019). Monoschichtanordnungen werden als Hemimizellen bezeichnet.

<sup>8</sup> Aktivkohlen werden aus Steinkohle, Kokosnussschale, Bitumien, Braunkohle, Torf oder Holz hergestellt.

<sup>9</sup> Angegeben als EBCT (Empty Bed Contact Time). EBCT ist definiert als das gesamte Volumen des Aktivkohlereaktors dividiert durch die Durchflussrate, ausgedrückt in Minuten.

- ▶ Kompetitive Sorption durch andere Stoffe,
- ▶ Chemische Eigenschaften des zu sorbierenden Moleküls (Molekülgröße, Hydrophilie, Polarität).

Die Sorptionskapazität im Gleichgewicht wird wie folgt beschrieben (Freundlich-Isotherme):

$$\frac{X}{M} = KC^{\frac{1}{n}}$$

mit  $X/M$  = Menge der Schadstoffe (X) sorbiert per Einheit Aktivkohle (M) [Gew. %],  $C$  = Konzentration der Schadstoffe in der Wasserphase,  $K, n$  = empirische, schadstoffspezifische Konstanten (ermittelt aus der Sorptionsisotherme).

Aus den Sorptionsisothermen können die Gleichgewichtskonzentrationen (im Ablauf) bei bestimmten Zulaufkonzentrationen abgelesen werden. Ist die Sorption nicht ausreichend, d.h. die Konzentration im Ablauf liegt über der zulässigen Restkonzentration, wird eine mehrstufige Sorptionsanlage erforderlich. Sorptionsisothermen werden in Batch-Verfahren, welche die Sorptionskinetik nicht berücksichtigen, aufgenommen. Mit diesen Ergebnissen ist es aber schwer, vorherzusagen, welche Aktivkohle sich am besten eignet. Daher werden meist schnelle kleinskalige Säulenversuche (RSSCT<sup>10</sup>) unter möglichst realen Bedingungen durchgeführt, mit denen verschiedene Parameter (u. a. Aktivkohleprodukt, Beladung, Aufenthaltszeit) getestet werden können (Poddar et al., 2013, Crittenden et al., 1991). Damit können fallspezifische Daten für die Auslegung des Sorptionsverfahrens wie minimale Aufenthaltszeit im Reaktor (Kontaktzeit) einschließlich der erforderlichen Häufigkeit des Aktivkohlewechsels ermittelt werden. Die Durchführung von RSSCT ist unerlässlich, wenn Mehrstoffgemische vorliegen und/oder schwerer sorbierbare Substanzen vorhanden sind. Das beste Sorbermaterial lässt sich nicht ohne Vorversuche festlegen, es hängt von der standortspezifischen PFAS-Verteilung und Charakteristik des Standortwassers ab. So kann eine Aktivkohle an einem Standort die besten Ergebnisse zeigen, an einem anderen, aber weniger geeignet sein. Mit diesen Tests kann auch die Wirksamkeit reaktivierter Aktivkohle<sup>11</sup> getestet werden. Bei unangemessener Vorbereitung und Durchführung einer Aktivkohlesorption bestehen erhöhte Risiken hinsichtlich schlechter Wirkungsgrade, unvollständiger Abreinigung und überhöhter Betriebskosten (Edel et al., 2018).

Die am besten sorbierende Aktivkohle muss aber nicht zwangsläufig die wirtschaftlichste sein. Basierend auf der projektspezifischen Beladepazität und den Materialkosten können spezifische Kosten (in € pro m<sup>3</sup> aufbereiteten Grundwasser) bezogen auf den Verbrauch an Aktivkohle berechnet werden.

Diese können stark schwanken, beispielsweise von 0,40 – 2,30 €/m<sup>3</sup> in einem Pilotversuch (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2014). In einem anderen Fall ergaben sich Kosten von < 0,06 €/m<sup>3</sup> bis 0,68 €/m<sup>3</sup> (Haist-Gulde et al., 2017). Eine weitere Studie gibt die Kosten für die Sorption auf Aktivkohle pro m<sup>3</sup> gereinigtes Grundwasser an mit 0,24 € (10 µg/L PFAS im Rohwasser) bis 0,78 € (100 µg/L PFAS im Rohwasser) ( $Q = 25 \text{ m}^3/\text{h}$ ). Darin eingeschlossen sind elektrischer Energie, Wartung und Aktivkohleverbrauch (Edel et al., 2015).

Mittels Aktivkohle kann die PFAS-Konzentration im Reinwasser auf sehr niedrige Konzentrationen (ng/L bzw. unterhalb der Bestimmungsgrenze) mit Wirkungsgraden von 90 % bis > 99 % reduziert werden.

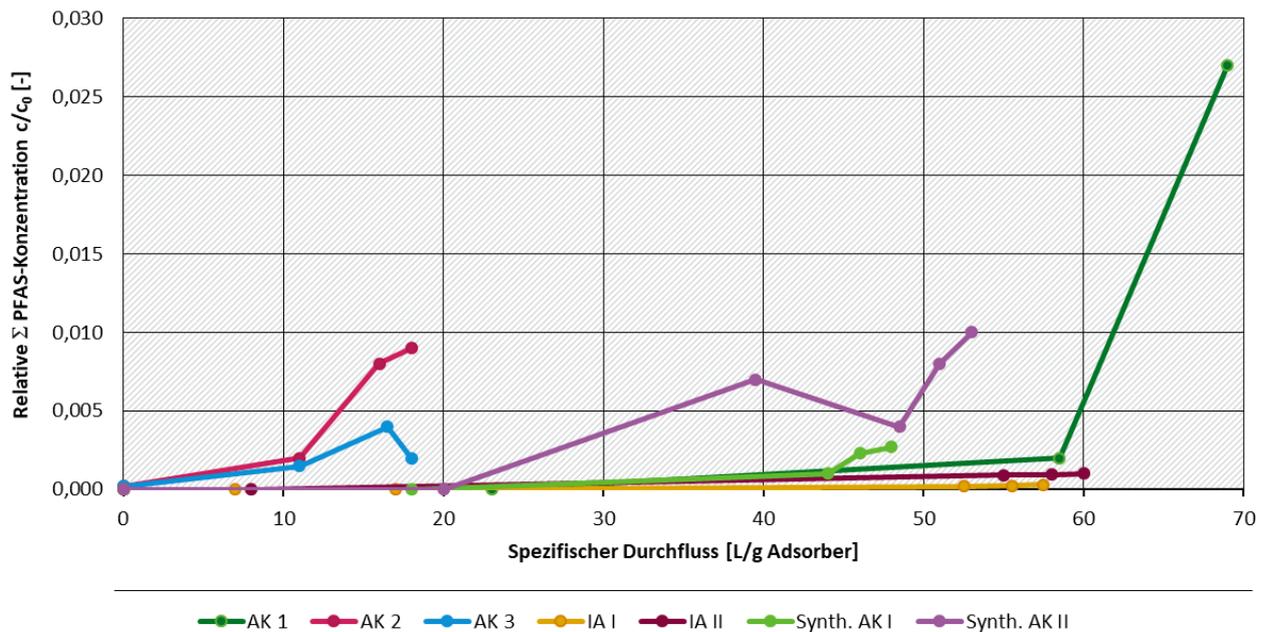
<sup>10</sup> Rapid Small-Scale Column Tests

<sup>11</sup> Dreifach reaktivierte Aktivkohle auf Kokosnussbasis zeigte signifikant bessere Aufbereitungswirksamkeit als Frischkohle. Reaktivate der Aktivkohle auf Steinkohlebasis zeigten dagegen kein solches Verhalten und unterschieden sich weniger stark bis gar nicht von Frischkohle. Durch die Reaktivierung werden offensichtlich zusätzliche Poren in die Aktivkohle gebrannt und die Porengröße positiv beeinflusst (Keldenich et al., 2012).

Die Sorptionskapazität ist jedoch für einzelne PFAS sehr unterschiedlich (Appleman et al., 2014):

- ▶ Generell gilt, dass kürzerkettige PFAS weniger gut sorbierbar sind als längerkettige<sup>12</sup> (Eschauer et al., 2012). Der Durchbruch erfolgt in der Reihenfolge PFBA << PFHxA < PFBS < PFOA < PFHxS < PFOS (Abbildung 6).
- ▶ Perfluorsulfonsäuren sorbieren besser als Perfluorcarbonsäuren gleicher Kettenlänge.

Abbildung 6 Durchbruchkurven verschiedener Sorptionsmaterialien (AK = Aktivkohle, IA = Ionenaustauscher)



Die PFAS-Beladung liegt bei einem Ablaufwert von 1 µg/L für die Summe kurzkettiger und 0,3 µg/L langkettiger PFAS je nach Produkt bei etwa 0,12 – 0,15 Gew.-% für die Summe PFAS (Versuche mit Grundwasser). Quelle: Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2014.

Entsprechend sind die Durchbruchzeiten (Anstieg der Konzentration im Reinwasser) für einzelne Verbindungen sehr unterschiedlich (Abbildung 7).

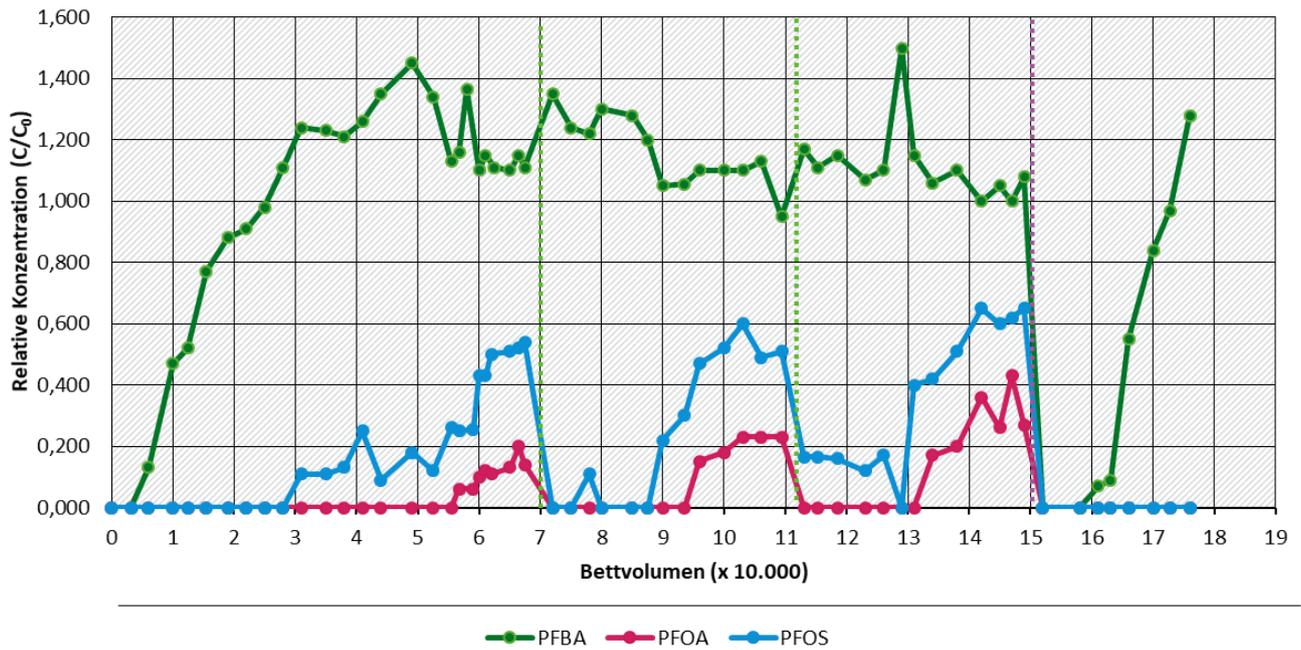
Die Sorption der PFAS auf die Aktivkohle ist kinetisch kontrolliert. Die Werte variieren sehr stark. Für manche Aktivkohlen wurde ermittelt, dass ein Sorptionsgleichgewicht nach 4 h, bei anderen erst nach 168 h (Yu et al., 2009) erreicht wird. Eine Auswahl ist in Abbildung 8 gezeigt. Die Sorption folgt dabei einer Reaktion pseudo 2. Ordnung.

Basierend auf der anfänglichen Sorptionsgeschwindigkeit wird die Kontaktzeit für den technischen Maßstab gewählt. Als Minimalwert wurde 10 Minuten (EBCT) und als Standardwert 30 - 60 Minuten angegeben.

Die Sorptionskapazität für PFAS ist recht gering und liegt im Bereich von 0,1 Gew.-% und zum Teil auch deutlich darunter. Details für einige Aktivkohlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Sorption von Precursoren ist noch nicht ausführlich untersucht. Aufgrund theoretischer Betrachtungen wurde vermutet, dass diese moderat, manche auch nicht sehr effektiv entfernt werden (Abbildung 9; Xiao et al., 2017). Bei GenX wurde eine 30 %-ige Entfernung mit einer Pulveraktivkohle (60 mg/L) erreicht. Dieselbe Menge an Aktivkohle führte zu 80 % PFOA- und > 95 % PFOS-Entfernung.

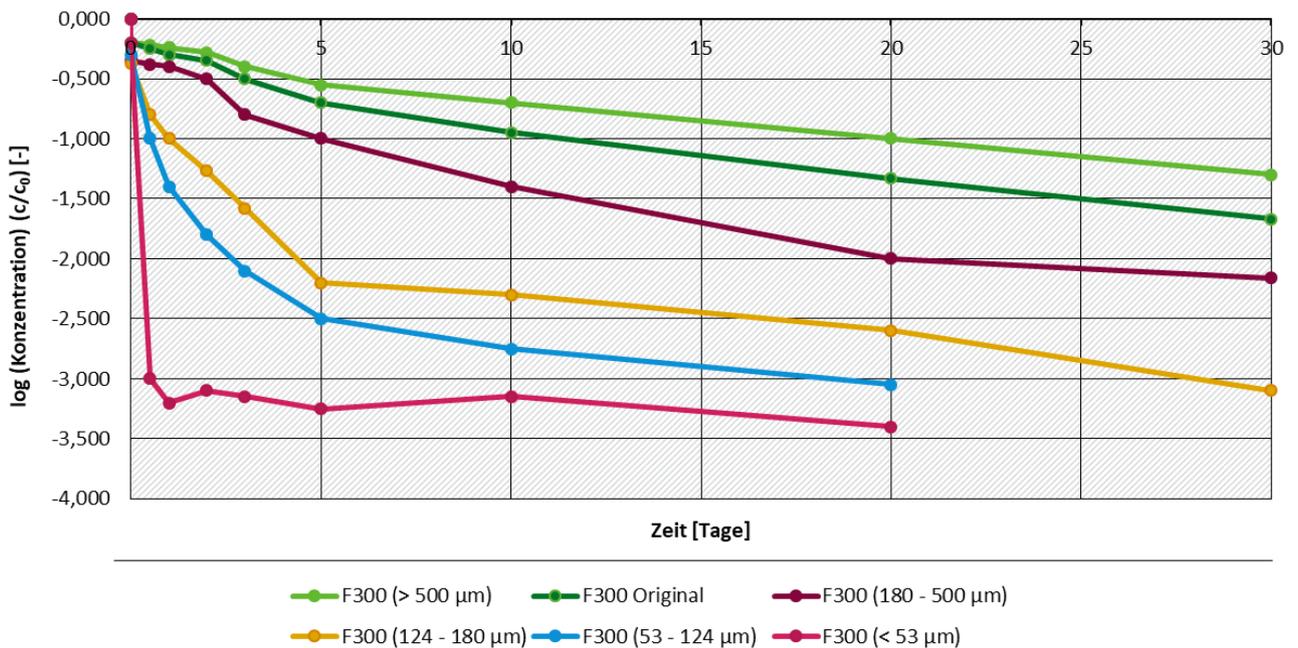
<sup>12</sup> Die Durchbruchzeit für kurzkettige PFAS ist etwa 5fach geringer als für langkettige PFAS.

Abbildung 7 Durchbruchkurven für verschiedene PFAS-Verbindungen



Die grünen Linien zeigen die Zeitpunkte der Erneuerung der Aktivkohle (1. Filter), an der lilafarbenen Linie wurde die Aktivkohle des 1. und 2. Filters der zweistufigen Anlage erneuert. Die kurzketttige PFBA bricht regelmäßig zuerst durch. Eine Konzentration von  $C/C_0 > 1$  zeigt die Anreicherung auf der Aktivkohle vor dem Durchbruch. Quelle: Appleman et al., 2014.

Abbildung 8 Zeitabhängige Einstellung des Sorptionsgleichgewichts für PFOS bei verschiedenen Aktivkohlen



Quelle: Xiao et al., 2017

Kurzketttige GenX-Nebenprodukte (Perfluorethersäuren) wie PFMOPrA und PFO2HxA waren im Wesentlichen nicht sorbierbar. Aufgrund der schlechten Sorption und der Ausbildung einer Anreicherungsfront, hatte das GenX-Nebenprodukt PFMOAA nach dem Durchbruch eine 10fach höhere Konzentrationen im Reinwasser als im Rohwasser (Hopkins et al., 2018).

Tabelle 1 Aktivkohle-Sorptionsdaten

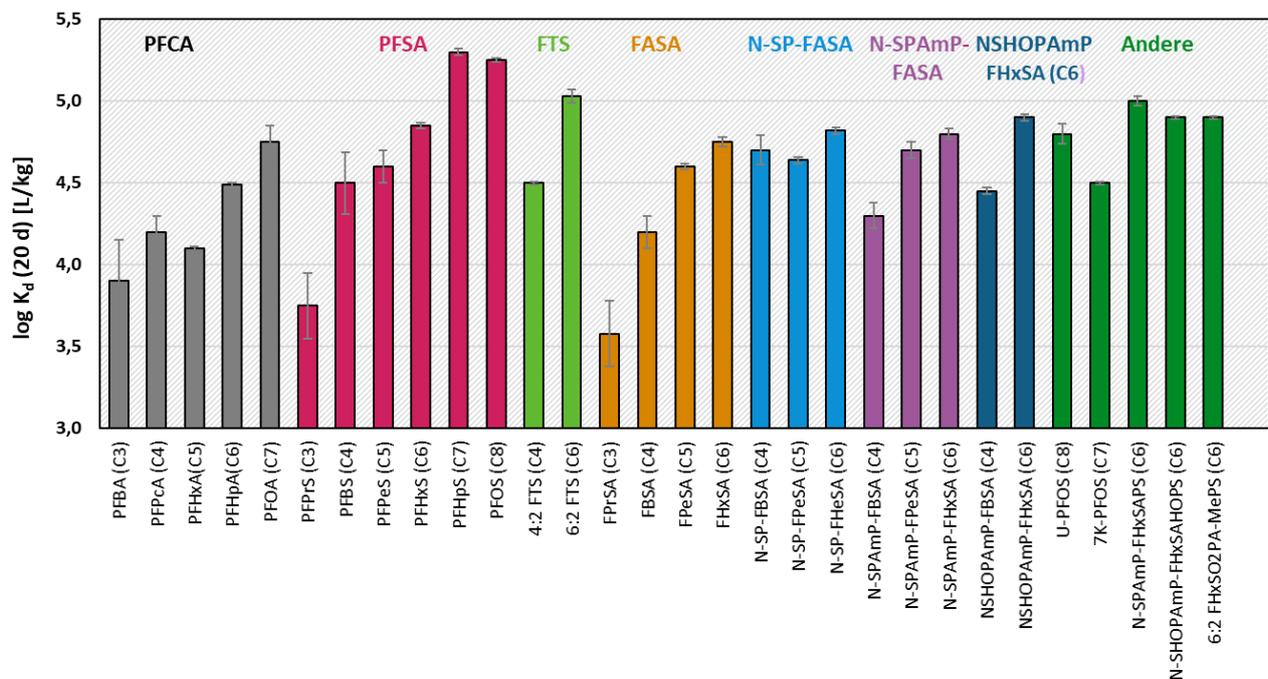
Aktivkohletyp	Charakterisierung	Sorptionsgleichgewicht [h]	Sorptionsfunktion	Sorptionskapazität [mg/g]	Referenz
Kohlebasierte granuläre Aktivkohle	Oberfläche: 712 m <sup>2</sup> /g, Mikroporen: 313 m <sup>2</sup> /g, Meso-/ Makroporen: 399 m <sup>2</sup> /g, pH 7.5 Isotherme C <sub>0</sub> = 20 – 250 mg/L	168	Langmuir, Pseudo 2. Ordnung	PFOS: 199 PFOA: 170	Yu, 2009
Kohlebasiertes Aktivkohlepulver	Oberfläche: 812 m <sup>2</sup> /g, Mikroporen: 466 m <sup>2</sup> /g, Meso-/ Makroporen: 346 m <sup>2</sup> /g, pH 7.5 Isotherme C <sub>0</sub> = 20 – 250 mg/L	4	Langmuir, Pseudo 2. Ordnung	PFOS: 560 PFOA: 292	
Aktivkohlepulver (wahrscheinlich Norit CA1)	Isotherm-Studie: C <sub>0</sub> = 1 – 1.000 mg/L, keine pH Kontrolle, 48 h Gleichgewicht, pH 7	5 min 4	Langmuir, Pseudo 2. Ordnung	PFOS: 440 PFOA: 426	Rattanadom, 2012
Aktivkohle	Oberfläche: 1.553 m <sup>2</sup> /g, Mikroporen: 0.58 cm <sup>2</sup> /g, Mesoporen: 0,61 cm <sup>2</sup> /g, pH 7.5 Isotherme C <sub>0</sub> = 1 – 1.000 mg/L	Ca. 12	Keine Angabe	PFOS: ca. 1.200	Schuricht et al., 2014
URV-MOD1	Porenvolumen 0.64 ml/g, Mikroporen 0,37 ml/g, Mesoporen: keine Angabe, Isotherme C <sub>0</sub> = 15 – 150 mg/L, pH 7.2	> 48 h	Langmuir	PFOS: 212	Ochoa-Herrera, 2008
Filtrisorb 300 (Kohle)	Porenvolumen 0.709 ml/g, Mikroporen 0.378 – 0.408 ml/g, Mesoporen 0.063 – 0.378 ml/g, Isotherme C <sub>0</sub> = 15 – 150 mg/l, pH 7.2	> 48 h	Langmuir	PFOS: 196	
Filtrisorb 400 (Kohle)	Oberfläche 948 m <sup>2</sup> /g, Porenvolumen 0,77 ml/g, Mikroporen 0,31 – 0,39 ml/g, Mesoporen 0,07 – 0.17 ml/g, pH = 8,3, Isotherme C <sub>0</sub> = 15 – 150 mg/L	> 48 h	Langmuir	PFOS: 236 PFOA: 112 PFBS: 98,7	
Filtrisorb 400 (Kohle)	Oberfläche 948 m <sup>2</sup> /g, Porenvolumen 0,61 ml/g, Makroporen 0,04 ml/g, Mesoporen 0,09 ml/g, Mikroporen 0,48 ml/g, pH= 8.3, Isotherme C <sub>0</sub> = 15 – 5000 µg/L	4	Freundlich K <sub>f</sub> = 28,4, n = 2,2	Keine Angabe	Senevirathna, 2010
Filtrisorb CC60 (Kohle)	Unbekannt	Unbekannt	Nicht berechnet	PFOS: ~240 PFOA: ~80 PFBS: ~75	CPL Carbonlink
Filtrisorb CC50 (Kohle)	Unbekannt	Unbekannt	Nicht berechnet	PFOS: ~210	
Filtrisorb CC50R (Kohle)	Unbekannt	Unbekannt	Nicht berechnet	PFOS: ~175	

Die meisten Studien beziehen sich auf Laborversuche. Dokumentationen von Langzeitsanierungen im technischen Maßstab finden sich nur wenige. In einer Anlage wurde die Entfernung von PFAA im technischen Maßstab über einen Zeitraum von fünf Jahren überwacht ( $Q = \text{ca. } 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $\text{EBCT} = 13 \text{ Min.}$ ). Die Anzahl der Bettvolumina (BV), die vor dem PFAA-Durchbruch behandelt wurden, betrug (Appelman et al., 2014):

- ▶ 60.000 BV für PFOS
- ▶ 30.000 BV für PFHxA und PFOA und
- ▶ 5.000 BV für PFBA.

Wegen der geringen Sorptionskapazität der Aktivkohle für PFAS konzentrieren sich derzeit Entwicklungsaktivitäten auf die Verbesserung der Aktivkohleoberfläche. So konnte die Basizität der Oberfläche durch Ammoniakgasbehandlungen erhöht werden, was mit einer verbesserten Sorptionsaffinität für PFOS und PFOA einherging. Die Wirksamkeit der Oberflächenmodifizierung zur Verbesserung der Sorption variierte mit dem Kohlenstoffrohmaterial. Holzkohle und Aktivkohlefasern zeigten eine Verbesserung der Sorption um ein bis drei Größenordnungen, während andere Materialien sogar eine Verringerung der Sorption aufwiesen (Zhi u. Liu, 2016).

Abbildung 9 Sorptionskoeffizienten für verschiedene PFAS



Log K<sub>d</sub> (lineare Sorption) nach 20 Tagen Sorption der analysierten PFAS an granuläre Aktivkohle (F300). Für 6:2-FHxSO2PA-MePS wird der K<sub>d</sub>-Wert nach 10 Tagen angegeben, da diese Verbindung nach 20 Tagen in der Wasserphase nicht mehr nachweisbar war. Quelle: Xiao et al., 2017.

In einem anderen Ansatz wurde versucht, die Sorptionskapazität durch Verwendung von Pulveraktivkohle mit einer im Vergleich zur granulären Aktivkohle substanziell vergrößerten Bindungsfläche zu erhöhen. Dazu wurde ultrafeine magnetische Aktivkohle (bestehend aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und pulverisierter Aktivkohle in einem Verhältnis von 1: 3) zu PFAS-haltigem Wasser gegeben (2 h Inkubationszeit). Dies führte zu einer hohen Bindungskapazität für PFAS. Die beladene magnetische Aktivkohle MAC konnte leicht mit einem Magneten abgetrennt und mit einer kleinen Menge Methanol regeneriert werden. Regenerierte magnetische Aktivkohle konnte mehr als fünfmal wiederverwendet werden und behielt nach drei Zyklen eine stabile Sorptionskapazität für PFOS bei (Meng, et al., 2019).

Die Sorption an Aktivkohle wird durch Störstoffe (gelöstes Fe und Mn, DOC, Wasserhärte, suspendierte Feststoffe, zusätzliche Schadstoffe) negativ beeinflusst (Siriwardena, 2019).

Daher ist es unerlässlich, das zu behandelnde Grundwasser ausführlich chemisch zu charakterisieren. Oft ist dann eine Vorbehandlung des Rohwassers erforderlich. Insbesondere der DOC, der besser an Aktivkohle bindet als PFAS und zudem in um Größenordnungen höheren Konzentrationen auftritt, kann die Sorption erheblich beeinträchtigen. Eine erste Aktivkohlesorptionsstufe dient daher allein dem Rückhalt des DOC. Alternativ kann der DOC in einer Oxidationsstufe (UV-Licht, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) abgebaut werden. Vorversuche ergaben einen Abbau des DOC in der Lösung von > 98 % (von 99,1 mg/L auf < 2 mg/L) (Dyson, 2018). Gelöstes Eisen und Mangan werden durch Flockung und Fällung entfernt. Der entstehende Dünnschlamm (4 – 6 % TS) kann in einer Kammerfilterpresse zu ca. 30 % TS eingedickt werden (Edel et al., 2018). Der Filterkuchen enthält jedoch erhebliche Mengen an PFAS und muss entsprechend entsorgt werden. Um eine optimale Beladung der Aktivkohle mit PFAS zu erreichen, müssen zunächst alle anderen konventionellen Schadstoffe, die eine höhere Affinität zur Aktivkohle haben als die PFAS, entfernt werden.

Beladene Aktivkohlen werden entweder durch Hochtemperaturverbrennung entsorgt oder thermisch bei 600 °C regeneriert. Die Aktivkohle ist dann frei von PFAS (Watanabe et al., 2016). Die desorbierten PFAS (Gasphase) werden im Hochtemperaturbereich (Nachverbrenner) zerstört. Der Gasstrom wird dann in einem Gaswäscher behandelt (Entfernung der Säure HF). Es kann angenommen werden, dass bei diesen rigiden Bedingungen auch alle Precursor und Non-Precursor eliminiert werden. Der entstehende Abbrand von 10 – 15 % wird durch Frischkohle ersetzt. Das Regenerat kann wieder zur PFAS-Sorption eingesetzt werden. Säulenversuche haben gezeigt, dass diese regenerierten Aktivkohlen nicht weniger effektiv sind (Brewer 2017). Daten zur Abschätzung der Nachhaltigkeit der Aktivkohleregenerierung (Energiebedarf, CO<sub>2</sub>-Emission) sind nicht verfügbar.

Ferner wurde auch die Sorptionskapazität von Biokohle untersucht. Biokohle ist ein kohlenstoffreicher, poröser Feststoff, der durch Erhitzen von Biomasse wie Holz oder Mist in einer sauerstoffarmen Umgebung (Pyrolyse) synthetisiert wird. Mit Hilfe der Pyrolysetemperatur und der Zusammensetzung der Biomasse lassen sich die Eigenschaften der Biokohle (z. B. Porengröße, chemische Zusammensetzung und Hydrophobie) beeinflussen. Die Sorptionseigenschaften der Biokohle sind mit der Aktivkohle vergleichbar. Die Anwendung der Biokohle auf AFFF-kontaminierte Wässer in einem Laborversuch ergab der Aktivkohle vergleichbare Sorptions-Ergebnisse. Die Variabilität der Eigenschaften von Biokohlen im Vergleich zu granulären Aktivkohle kann jedoch die Zuverlässigkeit dieses Materials beeinflussen (Xiao et al., 2017). Auch fanden Rahman et al. (2014b) keine ausreichende Wirksamkeit der Biokohle. Eine Reaktivierung von Biokohle ist derzeit nicht möglich, was eine Verbrennung erforderlich macht.

**Ausblick.** Die Sorption der PFAS an Aktivkohle ist derzeit das am häufigsten im technischen Maßstab eingesetzte Verfahren. Es kann als gut entwickelt und in nahezu allen Bereich einsetzbar gelten. Auch wenn die Beladepkapazität gering ist, so ist doch die Aktivkohle aufgrund der vergleichsweise geringen Materialkosten derzeit noch wirtschaftlicher als andere Sorptionsmittel. Nachteilig ist, dass eine Eliminierung der PFAS (nach einer Hochtemperatur-Regenerierung der Aktivkohle) sehr hohe Temperaturen erfordert und das Verfahren dadurch nur eine geringe Nachhaltigkeit aufweist. Darüber hinaus weist die Aktivkohle bei kurz-kettigen PFAS nur eine geringe Wirksamkeit auf. Möglicherweise werden die ultrakurz-kettigen PFAS überhaupt nicht an Aktivkohle sorbiert.

Die Zeit zum Erreichen des Sorptionsgleichgewichts ist deutlich länger als die in der technischen Anwendung realisierte Sorptionsdauer (EBCT). Andererseits sorbieren innerhalb der ersten Minuten die meisten Moleküle. Die im technischen Maßstab realisierte EBCT ist daher ein Kompromiss zwischen der tatsächlichen Sorptionskinetik und der Wirtschaftlichkeit der Sorption im technischen Maßstab. Wollte man eine höhere Sorption ausnutzen, wären die EBCT sehr viel länger und die Reaktoren sehr viel größer.

### Sorption der PFAS an Aktivkohle (Zusammenfassung)

Die Adsorption der PFAS an Aktivkohle ist sehr gut untersucht. Dies ist das im technischen Maßstab am häufigsten eingesetzte Verfahren. Da sich die Aktivkohlen hinsichtlich Kosten und Adsorptionskapazität deutlich unterscheiden, empfehlen sich Vorversuche, um die wirtschaftlichste Aktivkohle zu ermitteln. Am besten sind dazu kleinskalige Säulenversuche geeignet. Die Adsorption der PFAS ist umso geringer, je kürzer die Kettenlänge der PFAS-Moleküle ist. Daher brechen kurzkettige PFAS zuerst durch. Wenn die beladene Aktivkohle thermisch regeneriert wird, ist zu gewährleisten, dass die desorbierten PFAS im Hochtemperaturbereich zerstört werden. Die Regenerierung der Aktivkohle führt meist zu keiner Verschlechterung, in Einzelfällen sogar zu einer Verbesserung der Sorptionskapazität. Die Hochtemperaturverbrennung der beladenen Aktivkohle ist der sicherere Weg, eine Verlagerung von PFAS in die Umwelt zu vermeiden.

Störstoffe müssen im Vorlauf der PFAS-Sorption entfernt werden. Dafür gibt es erprobte Verfahren. Meist führen die Störstoffe zu erhöhten PFAS-belasteten Abfallmengen und damit zu erhöhten Wasseraufbereitungskosten.

Aktuelle Forschungen richten sich auf eine Verbesserung der Sorptionseigenschaften der Aktivkohle und auf einer Minimierung der Abfallmengen bei der Entfernung der Störstoffe.

#### 2.2.1.3 Sorption an Ionentauscher

**Verfahren.** Ionenaustauscher sind feste Stoffe (meist kleine poröse Harz-Kügelchen)<sup>13</sup>, die aus einem immobilen Grundgerüst (vernetzte Polymermatrix) mit ladungstragenden funktionellen Gruppen sowie frei beweglichen Gegenionen bestehen. Sie sind in der Lage, gelöste Ionen gegen die freien Ionen der Ionenaustauschermatrix reversibel auszutauschen (Abbildung 10). Viele in der Natur vorkommende Stoffe wie beispielsweise organischer Humus sind zum Ionenaustausch befähigt. In der Wasseraufbereitung werden vorwiegend synthetisch hergestellte Ionenaustauscher auf Polystyrol- oder Polyacrylatbasis in Form von porösen Kunststoffperlen mit einem Durchmesser von 0,3 – 1,3 mm eingesetzt, die etwa 50 % Wasser enthalten (Edel et al., 2018).

Man unterscheidet Kationen- und Anionenaustauscher. Für die Entfernung von PFAS-Verbindungen wurden jedoch bevorzugt Anionenaustauscher (AIX) untersucht. Diese tragen positiv geladene funktionelle Gruppen, die mit Anionen<sup>14</sup> in Wechselwirkung treten:



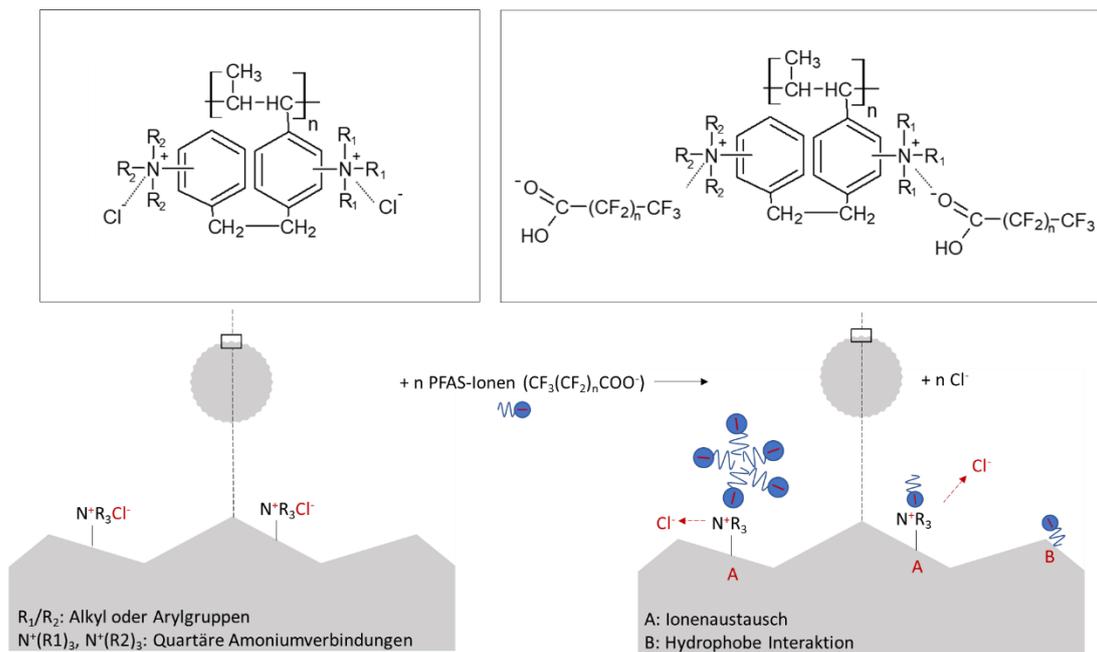
Je nach Aufbau der funktionellen Gruppe unterscheidet man schwach und stark basische Anionenaustauscher (Tabelle 2). Die Entfernungsrates hängt u. a. von folgenden Faktoren ab:

- ▶ Konzentration der zu entfernenden Schadstoffe im Rohwasser
- ▶ Konzentration konkurrierender Ionen
- ▶ Verfahrensdesign (z. B. Durchflussrate, Harzkügelchengröße)
- ▶ Eigenschaften der Ionentauscher (beispielsweise Stabilität, Sorptionskapazität, Selektivität und Sorptionskinetik)

<sup>13</sup> Daher werden Ionentauscher auch kurz als „Harze“ bezeichnet.

<sup>14</sup> An dieser Stelle ist zu beachten, dass neben den meist anionischen PFAS auch kationische, neutrale oder zwitterionische polyfluorierte Verbindungen vorliegen können, die an einen Anionentauscher nur vermindert binden.

Abbildung 10 Prinzip der Anionentauscher



Quelle: Dow Liquid Separations, 2000

Tabelle 2 Anionenaustauschertypen (Edel et al., 2018)

Austauschertyp	Funktionelle Gruppe	Effektiver Einsatzbereich (pH)
Schwach basisch	-N-R <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0 - 7
Stark basisch, Typ 1	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1 - 12
Stark basisch, Typ 2	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)	1 - 12

**Selektivität.** Je nach Art der für den Ionentauscher verwendeten Ionen erfolgt eine stärkere oder schwächere Bindung an die funktionelle Gruppe. Schwächer gebundene Ionen werden durch stärker bindende ausgetauscht, das heißt, dass diese eine höhere Selektivität aufweisen. Die Bindung an den Ionenaustauscher ist umso stärker, je

- ▶ höher die Ladung des Ions ist,
- ▶ kleiner das Ion im hydratisierten Zustand ist,
- ▶ stärker polarisierbar das Ion ist,
- ▶ mehr spezifische Wechselwirkungen das Ion mit den Polyionen der Matrix eingeht und
- ▶ je geringer die Komplexbildung des Ions zu den Komponenten der Lösung ist.

Dementsprechend gelten folgende Selektivitätsreihen für

- ▶ stark basische Austauscher:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{OH}^-$
- ▶ schwach basische Austauscher:  $\text{OH}^- \gg \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$

Daraus ist erkennbar, dass insbesondere hohe Sulfatgehalte die Bindung der PFAS stören. Die Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers hängt zudem auch von der Konzentration der anderen Ionenarten gleichen Ladungsvorzeichens ab.

So können schwächer bindende Ionenspezies in höheren Konzentrationen stärker bindende Ionen in geringer Konzentration verdrängen (Massenwirkungsgesetz).

Grundwasser enthält in der Regel neben Kationen auch Anionen wie Sulfat-, Chlorid- oder Hydrogencarbonat und teilweise auch Humin- und Fulvinsäuren im höheren mg/L-Bereich, welche mit den Perfluoralkansäureanionen, die nur im µg/L-Bereich vorliegen, um die Austauscherplätze konkurrieren (Edel et al., 2018).

*Bindung.* Stoffbilanzen (es wird eine geringere Menge an Gegenionen desorbiert als PFAS sorbieren) haben gezeigt, dass neben der elektrostatischen Bindung des PFAS an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers der unpolare Alkanrest der Stoffe zusätzlich über Van-der-Waals-Kräfte an dessen Polymergerüst bindet. Längerkettige Perfluoralkansäuren mit einer höheren Hydrophobizität binden daher stärker an Anionenaustauscher als kurzkettige PFAS. Andererseits ist diese hydrophobe Bindung nötig, um eine ausreichende Entfernung der PFAS zu erzielen. Versuche mit nicht-hydrophoben Harzen (A600E) zeigten im Vergleich zu hydrophoben Harzen eine deutlich verminderte Sorptionskapazität (Zaggia et al., 2016).

In den intrapartikulären Poren des Harzes können sich makroskopische PFAS-Aggregate bilden, was darauf hinweist, dass vermutlich weitere Mechanismen bei der Entfernung von PFAS eine Rolle spielen (Zaggia et al., 2016).

Precursor-Verbindungen ohne Ladung können sich nur über Van-der-Waals-Kräfte an das Polymergerüst anlagern. Offen ist noch, wie sich zwitterionische PFAS verhalten. Kationische PFAS werden durch Anionentauscher wahrscheinlich nicht bzw. nur in stark vermindertem Umfang über elektrostatisch behinderte hydrophobe Bindung an das Polymergerüst entfernt.

*PFAS-Eliminierung.* Im Vergleich zur granulären Aktivkohle (GAC) haben Ionentauscher eine höhere Sorptionskapazität für einige PFAS und die Reaktionskinetik für Ionentauscher ist signifikant schneller als bei GAC<sup>15</sup>. Die Kombination dieser Eigenschaften bedeutet, dass ein äquivalentes Ionentauscher-Behandlungssystem kleiner ist als bei GAC. Verglichen mit einer herkömmlichen Kontaktzeit<sup>16</sup> von fünf Minuten konnten durch das Harz achtmal so viele Bettvolumina (BV) PFOS-belastetes Grundwasser (bzw. sechsmal so viele BV für PFOA) gereinigt werden als mit GAC. Auf Masse-zu-Masse-Basis wurde bis zum Durchbruchpunkt durch das Harz viermal so viel PFAS pro Gramm Sorptionsmaterial entfernt wie durch GAC (Woodard et al., 2017). Dies kann unter Umständen die Sorption an Ionentauscher kostengünstiger als an Aktivkohle machen, auch wenn die Regenerierung der Ionentauscher teurer ist oder gar der Ionentauscher nur einmalig eingesetzt und nach Beladung entsorgt wird.

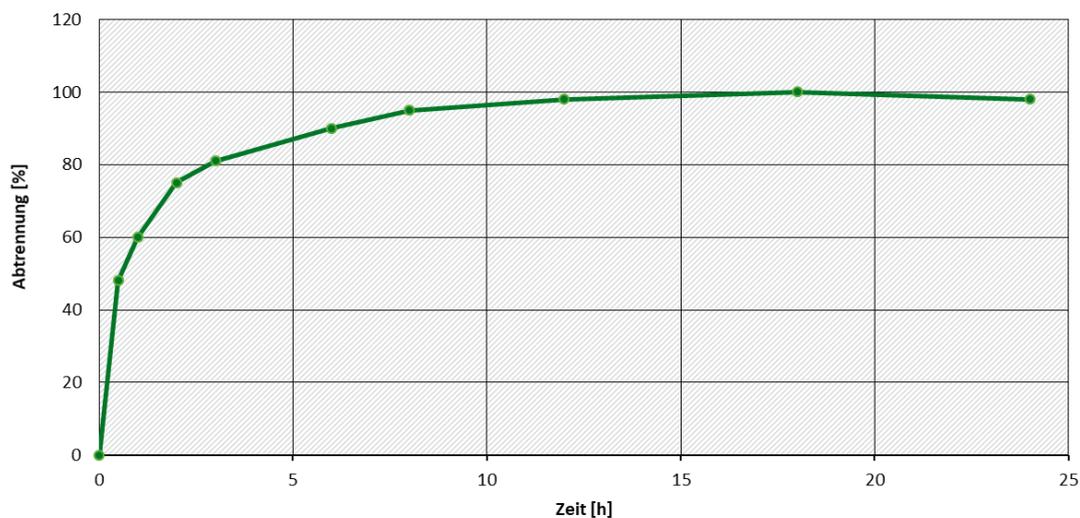
Die Sorption der PFAS an den Ionentauscher ist erst nach mehreren Stunden im Gleichgewicht. Manche Ionentauscher benötigen bis zum Gleichgewicht sogar eine längere als die in Abbildung 11 gezeigte Zeit (Yu et al., 2009). In der Regel liegt die im technischen Maßstab relasierte Aufenthaltszeit im Ionentauscher aber nur bei wenigen Minuten, um die Verfahrensstufe in einer wirtschaftlichen Größenordnung zu halten.

Untersuchungen zur Wirksamkeit der Eliminierung an definierten Anionenaustauscharzen (A-714) ergaben > 99 % Entfernung von PFOA und PFOS nach 25 h Kontaktzeit. Ein anderer Ionentauscher (A-244) ergab in der gleichen Zeit nur 33 % Entfernung. Beide Harze banden PFOS besser als PFOA (Lampert et al., 2007). Das Harz Amberlite® IRA-400 hat für PFOS und PFOA eine höhere Bindekapazität als granuläre Aktivkohle (Yu et al., 2009).

<sup>15</sup> Für Sorbix A3F IX resin wurden 2 Minuten EBCT verwendet

<sup>16</sup> Angegeben als EBCT (Empty Bed Contact Time).

Abbildung 11 Sorption von PFOA an Purolite A532E



Quelle: Yu et al., 2009

Polyacrylharze zeigten für PFOS und PFBS in Batch-Tests eine schnellere Bindekinetik und höhere Bindekapazitäten als Polystyrolharze. PFBS wurde zudem mit einer schnelleren Kinetik und höheren Kapazitäten als PFOS entfernt (Deng et al., 2010). Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen von Carter et al. (2010), bei denen PFOS, vermutlich aufgrund stärkerer hydrophober Wechselwirkungen zwischen dem Harzpolymer-Rückgrat und der längeren Kohlenstoffkette wirksamer entfernt wurde als PFBS.

Eine systematische Untersuchung von acht PFCA und PFSA und vier verschiedener Harze ergab, dass das acrylische, makroporöse Harz eine schnellere PFAA-Entfernung zeigt als andere Harze. Polystyrol-Harz (starke Base) wies jedoch eine höhere PFAA-Entfernung auf als Polyacryl-Harz. Alle Harze wiesen eine höhere Affinität für längererkettige PFAA und bei gleichlangen Ketten für Perfluorsulfonate auf. Im Verlauf der Reinigung können kürzererkettige durch besser bindende längererkettige PFAS wieder vom Ionenaustauscher verdrängt werden. Daneben kam es am Versuchsende zu einer Erhöhung der Entfernung langkettiger PFAS, was auf Agglomeration oder Mizellenentwicklung hindeutet. Lineare Moleküle wurden besser entfernt als verzweigte (McCleaf et al., 2017). Manche Ionenaustauscher können kürzererkettige PFAS nicht entfernen (Appleman et al. 2014).

Ähnlich wie bei GAC variieren letztlich die Austauscherkapazitäten und die entsprechenden Durchbruchzeiten in Abhängigkeit von PFAS-Funktionsgruppen und -Kettenlängen. Ferner wurden PFAA effektiver aus natürlichen Gewässern als aus Laborgewässern entfernt, möglicherweise aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den PFAA und natürlichen organischen Stoffen (Dudley, 2012).

Als besonders effektiv hat sich der stark basische Ionenaustauscher Sorbix A3F erwiesen. Bei einer Rohwasserkonzentration von ca. 12 µg/L PFOA lag die Reinwasserkonzentration nach 20.000 BV (EBCT: 5 Min.) noch bei ca. 0,5 µg/L. PFOS (Rohwasser: ca. 27 µg/L) lag am gleichen Punkt noch unterhalb der Nachweisgrenze. Das Verhalten gegenüber kurzgekettigen PFAS war jedoch vergleichbar zu GAC. Das Material ist vollständig (> 99 %) durch eine Salz/Lösemittel-Mischung regenerierbar.

Nichtionische Harzsorbentien sind deutlich weniger wirksam als ionische (Senevirathna et al., 2010).

Ionenaustauschverfahren sind vor allem zur Behandlung verdünnter Lösungen geeignet. Die Konzentration der zu entfernenden Ionen sollte 300 mg/L nicht überschreiten. Mehrstufige Ionenaustauschanlagen erreichen je nach Grundwasserqualität Reinigungsleistungen von 20 – 100 µg/L im Ablauf. Diese Werte sind im Hinblick auf die zu erreichenden Zielwerte für PFAS-Verbindungen zu hoch.

Daher ist eine Nachbehandlung der gereinigten Wässer mit einer Aktivkohlesorptionsstufe erforderlich. Im Vergleich zur Aktivkohlesorption benötigen Ionenaustauscher eine kürzere Kontaktzeit.

*Regenerierung der Ionentauscher.* Die elektrostatische Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe ist reversibel, so dass ein gebundenes Ion durch ein im Wasser gelöstes Ion in sehr hohen Konzentrationen gemäß dem Prinzip des Massenwirkungsgesetzes verdrängt, beziehungsweise ausgetauscht werden kann. Standardmäßig werden hierfür Säuren, Basen oder Salze verwendet. Wegen der hydrostatischen Bindung der PFAS an das Polymerrückgrad ist diese Art der Regenerierung des Ionentauschers nicht möglich. Lediglich durch den Einsatz von kombinierten Regenerierungsmitteln, wie NaCl- oder HCl-Lösungen, die organische Lösemittel (bevorzugt Methanol oder Ethanol) in einer Konzentration von 45 % enthielten, konnte eine weitgehende Regeneration der Ionentauscher erreicht werden, wobei sich die schwach basischen Anionenaustauscher leichter regenerieren lassen als die stark basischen (Janda et al., 2017).

Wegen des Einsatzes hoher Konzentrationen an organischen Lösemitteln und dem damit verbundenen hohen sicherheitstechnischen Aufwand ist eine Vor-Ort-Regenerierung in der Regel selten realisiert. Stattdessen sind dafür spezielle Anlagen erforderlich. Der regenerierte Ionenaustauscher steht dann zur erneuten Beladung bereit. Wegen der eingeschränkten Wirtschaftlichkeit der Regenerierung mit organischen Lösemitteln werden die PFAS-beladenen Ionenaustauscher aus Kostengründen häufig entsorgt oder off-site im Hochtemperaturbereich verbrannt.

*Regenerat.* Das anfallende Regenerat enthält neben den Bestandteilen der Regenerierungslösung (in der Regel hohe Salz- und Methanolkonzentrationen) die eliminierten PFAS in erhöhter Konzentration und muss weiter aufbereitet oder entsorgt werden. Das Ethanol in der Regenerierungslösung kann mittels Destillation rückgewonnen und wiederverwendet werden. Der PFAS-haltige Rest muss destruktiven Verfahren zugeführt werden (beispielsweise Hochtemperaturverbrennung oder eventuell Sonolyse). Das Volumen des Regenerats kann durch Verwendung von Umkehrosmose, gekoppelt mit Verdampfung unter Vakuum, um mehr als 96,5 % effizient reduziert werden (Zaggia et al., 2016).

*Betrieb.* Der Zulauf sollte frei von suspendierten Feststoffen, Lösemitteln und Oxidationsmitteln sein. Starke mechanische Belastungen und Druckstöße des Harzbettes von 1,5 bar sind ebenso zu vermeiden wie starke Schwankungen der Salzfracht und des pH-Werts. Frost führt zu einer irreversiblen Schädigung des Ionenaustauscherharzes (Edel et al., 2018). Im Laufe des Betriebs nimmt die Aufnahmekapazität des Ionenaustauscherharzes ab, so dass es schließlich nicht weiterverwendet werden kann.

Bei bestimmten Einweg-Ionentauschern wurden im Vergleich zur Aktivkohle höhere Austauschkapazitäten für PFAS mit kürzerer Kettenlänge identifiziert. Das legt die Verwendung von mehreren Verfahrensstufen, die sowohl aus einmalig verwendbaren als auch regenerierbaren Ionentauschern bestehen, nahe. Dies optimiert die Gesamtleistung des Reinigungsverfahrens und reduziert die Betriebskosten für eine Kontamination mit einer Mischung aus kürzeren und längeren PFAS.

**Ausblick.** Die Untersuchungen haben eine gute Eignung verschiedener Ionentauscher nachgewiesen, einige davon sind insbesondere für die Entfernung kurzkettiger PFAS geeignet, was bei den meisten anderen Verfahren nicht der Fall ist. Das Verfahren hat jedoch noch einige Herausforderungen. So sind Ionenaustauscher empfindlich auf geochemische Einflüsse. Hohe Konzentrationen an gelösten Kationen erschweren die Eliminierung der PFAS. Redoxsensitive Stoffe wie gelöstes Eisen und Mangan können in Vorstufen entfernt werden, schwieriger ist es beim Vorliegen hoher Sulfatkonzentrationen. Derzeit gibt es kein effektives Verfahren, diese Anionen selektiv aus dem Wasser zu entfernen.

Dies bedeutet schlussendlich, dass im Rahmen von Vorprüfungen verschiedene Ionentauscher mit dem zu behandelnden Standortwasser getestet werden müssen. Aus weiteren Vorstufen ist die Entfernung von partikulären Stoffen erforderlich.

Wegen der Selektivität der Anionentauscher auf negativ geladene Stoffe besteht eine Gefahr, dass zwitterionische und vor allem kationische Precursor-PFAS nicht zurückgehalten werden. Ungeladene PFAS werden zumindest über hydrophobe Wechselwirkungen an das Polymerrückgrad des Ionentauschers gebunden. Auch dies wäre unter Verwendung von Analyse-Summenparametern im Einzelfall zu prüfen.

Ob Einmal-Ionentauscher oder regenerierbare Ionentauscher eingesetzt werden können, müssen standortspezifische Wirtschaftlichkeitsrechnungen ergeben. Welches der beiden Verfahren hinsichtlich Energiebilanz und CO<sub>2</sub>-Footprint nachhaltiger ist, lässt sich auch ohne detaillierte Daten nicht entscheiden. In jedem Fall konkurrieren die Gesamtkosten mit den Kosten für die Sorption der PFAS auf Aktivkohle. Auch wenn das Aktivkohle-Verfahren weniger effizient ist und mehr Sorptionsmaterial benötigt, könnte es am Ende doch kostengünstiger sein.

Um den Einsatz von Ethanol zur Regeneration der Ionenaustauscher zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, das Rohwasser nacheinander mittels Aktivkohlefiltration und Ionenaustausch zu behandeln. Durch die Aktivkohle sollen bevorzugt länger-kettige PFAS über einen langen Zeitraum entfernt werden. Kurzkettige PFAS, die nach kurzer Laufzeit nicht mehr von der Aktivkohle zurückgehalten werden, sollen mithilfe des Ionenaustauschers über kurze Laufzeiten entfernt werden. Anschließend soll eine Regenerierung des Austauschers mit standardmäßig verwendeten Regenerationsmitteln (Salze, Säuren) durchgeführt werden, wodurch die kurzkettigen PFAS vom Austauscher extrahiert werden sollen. Aber auch kurzkettige PFAS sind ohne organische Lösemittel nicht vollständig desorbierbar.

Grundwasserreinigung mittels Ionentauscher sind gängige und vielfach eingesetzte Verfahren. Zur Sanierung von PFAS-Belastungen werden sie jedoch bisher nur selten eingesetzt, vor allem wegen des Aufwandes der Regenerierung.

### Sorption an Ionentauscher (Zusammenfassung)

Die Ionentauscher unterscheiden sich hinsichtlich Kosten und Adsorptionskapazität. Daher empfehlen sich Vorversuche, den wirtschaftlichsten Ionentauscher zu ermitteln. Die Bindung der PFAS an Ionentauscher findet nicht nur über die vorgesehenen elektrostatischen Wechselwirkungen statt, sondern auch über hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Rückgrad des Ionentauschers. Dies macht eine Regenerierung des Ionentauschers schwierig. In der Regel ist dafür neben einem hochkonzentrierten Salz auch ein organisches Lösemittel (meist Methanol) erforderlich.

Wegen der Vielzahl der verfügbaren Ionentauscher kann eine generelle Leistungsfähigkeit nicht angegeben werden. Viele Ionentauscher können höher beladen werden als Aktivkohle. Die Kontaktzeit ist mitunter deutlich geringer. Das kann im Einzelfall dazu führen, dass Ionentauscher wirtschaftlicher sind als Aktivkohle, auch wenn die Regenerierung teuer ist oder auch wenn die Ionentauscher nach Beladung entsorgt und nicht regeneriert werden.

Allerdings sind Ionentauscher empfindlich gegenüber der Wasserqualität. So darf das zu behandelnde Wasser beispielsweise keine zu hohen Sulfatgehalte aufweisen. Die Machbarkeit muss daher im Einzelfall geprüft werden.

Grundwasserreinigung mittels Ionentauscher sind zwar gängige und vielfach eingesetzte Verfahren. Zur Sanierung von PFAS-Belastungen werden sie in Deutschland jedoch bisher nur selten eingesetzt. Entsprechend liegen nur eingeschränkt Erfahrungen aus Sanierungen im technischen Maßstab vor. Es ist wegen der wachsenden Erfahrungen mit diesem Verfahren, vor allem in Australien, damit zu rechnen, dass Ionentauscher künftig vermehrt zum Einsatz kommen werden.

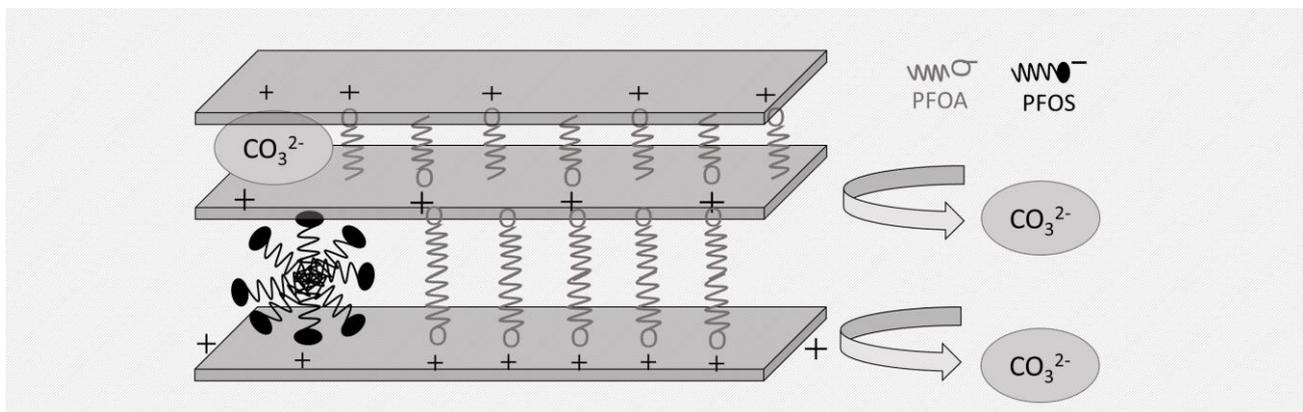
### 2.2.1.4 Sorption an Polymere oder andere Stoffe

**Verfahren.** Neben der Bindung der PFAS an Aktivkohle und an Ionentauscher wurden eine Reihe weiterer Sorptionsmaterialien auf ihre Fähigkeit, PFAS sorbieren zu können, getestet. Diese umfassen Kohle, Asche und Kohlenstoffnanoröhren (Cheng et al., 2011), Aktivkohlefasern (Zhi, 2017), Hydrotalcit (Rattanaoudom et al., 2012), Amborsorb (Zhi u. Liu, 2015), beschichtete Polymere (Yu et al., 2008), modifizierte Baumwolle und Reishülsen (Deng et al., 2012), poröse aromatische Feststoffe (Luo et al., 2016) und vernetzte Cyclodextrine (Xiao et al., 2017). Einige der Sorbentien werden in den Boden eingemischt und sollen dort PFAS immobilisieren, diese sind in Kapitel 3.3 erläutert. Manche davon sind sowohl für den Einsatz im Boden als auch zur Wasserreinigung geeignet. Im Folgenden werden lediglich solche Sorbentien diskutiert, die zum Einsatz in der Wasserreinigung vorgesehen sind.

*Hydrotalcit*, ein geschichtetes Doppelhydroxid (Mineral aus der Klasse der Carbonate) mit der Summenformel  $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ , erwies sich als gut geeignetes Sorbens bei hohen PFOS/PFOA-Konzentrationen (> 97 % Eliminierung). Das Sorptionsgleichgewicht wird innerhalb von einer Stunde und damit recht schnell erreicht (Rattanaoudom et al., 2012).

Wahrscheinlich sorbiert Hydrotalcit die anionischen PFAS in seiner Zwischenschicht durch Ionenaustauschprozesse. Nach der Sorption nimmt der Raum dieser Zwischenschicht entsprechend der Größe der sorbierten Verbindung zu. Abbildung 12 zeigt den postulierten Sorptionsmechanismus von Hydrotalcit: Austausch von geladenen Molekülen ( $CO_3^{2-}$ ) gegen anionische PFAS in Hydrotalcit. Die Sorption an Hydrotalcit wurde durch Hemimicellenbildung nicht verringert (Rattanaoudom et al., 2012).

Abbildung 12 Bindung von PFOS an Hydrotalcit



Quelle: (Rattanaoudom et al., 2012)

*Quaternisierte Baumwolle.* Bei der Herstellung einer quaternisierten<sup>17</sup> Baumwolle wurden lange Polymere mit einer hohen Dichte an quartären Ammoniumkationen erzeugt. Diese quaternisierte Baumwolle zeigte eine rasche Sorption und hohe Sorptionskapazität für PFOS und PFOA. Das Sorptionsgleichgewicht von PFOA und PFOS auf quaternisierter Baumwolle wurde nach 4 h bzw. 12 h erreicht. Die erhaltenen maximalen Sorptionskapazitäten von PFOS und PFOA auf quaternisierter Baumwolle bei pH 5,0 betragen 1.650 mg/g PFOS und 1.360 mg/g PFOA. Der pH-Wert der Lösung hatte im Bereich von 3 - 10 einen geringen Effekt auf die Sorption (Deng et al., 2012).

<sup>17</sup> Quaternisierung beschreibt in der Chemie die Überführung geeigneter Atome (hier: Stickstoff) in einen quartären Substitutionsgrad mit vier organischen Resten. Die Quaternisierung ist damit eine Untergruppe der Alkylierungen. Hier erhält das Zentralatom vier gleiche oder verschiedene organische Substituenten und eine positive Ladung, es bildet sich also ein Kation aus. Da als Alkylierungsmittel häufig Halogenalkane benutzt werden, ist das Gegenion (Anion) meist ein Halogenid, z. B. Chlorid, Bromid oder Iodid.

*Ambersorb.* Bei der Sorption an Kohlenstoff-basierten Oberflächen spielt, anders als die physikalischen Eigenschaften der Sorbentien, die Oberflächenchemie die entscheidende Rolle. Die Sorptionsaffinität korreliert positiv mit der Basizität der Oberfläche, was darauf hindeutet, dass die Anionenaustauschkapazität für die Sorption von PFOS und PFOA kritisch ist. Die Hydrophobizität hatte, anders als bei Ionentauschern, eine geringe Auswirkung auf das Ausmaß der Sorption. Das synthetische Polymer Ambersorb war effektiver als Aktivkohle (Zhi, 2017; Zhi u. Liu, 2015).

*PAF-45.* Das aromatische Polymer PAF-45 (PAF = *Porous Aromatic Framework*) mit einer Partikelgröße von 200 – 500 nm zeigte eine schnelle Sorption von PFOS, das Sorptionsgleichgewicht wurde nach 30 Minuten erreicht und die Sorptionskapazität betrug 5.847 µg/g bei pH 3. Die PFOS-Sorptionsmenge nahm signifikant mit steigender Kationenkonzentration (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>) zu, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die Kationen die Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen PFOS-Molekülen und der positiv geladenen PAF-45-Oberfläche verstärkten. Die Kationen bildeten dabei Komplexe mit PFOS-Anionen in der Lösung. Vermutlich aber beruhte der Hauptmechanismus der Sorption auf hydrophoben Wechselwirkungen mit der sehr hydrophoben Oberfläche von PAF-45. Bei diesem Material hat der pH-Wert eine signifikante Wirkung auf die Menge an sorbiertem PFOS. Auch die Zusammensetzung des Wassers beeinflusste die Menge an sorbiertem PFOS und die Kinetik des Sorptionsprozesses (Luo et al., 2016).

*β-Cyclodextrin.* Für ein poröses, pulverförmiges Polymer auf β-Cyclodextrin<sup>18</sup> (β-CD)-Basis (Vernetzung via Tetrafluorterephthalsäuredinitril) konnte gezeigt werden, dass es eine höhere Affinität, aber ähnliche Kapazität und Kinetik zu PFOS aufweist als GAC. Das β-CD-Polymer konnte PFOA-Konzentrationen von 1 µg/L auf < 10 ng/L vermindern. Das Sorptionsgleichgewicht wird nach ca. 13 h erreicht, die Sorptionskapazität liegt bei 34 mg/g. Die Sorption wird durch Huminsäuren nicht beeinflusst. Es ist mit Methanol regenerierbar und wiederverwendbar (Xiao et al., 2017).

*Osorb* kann sowohl zur Boden- (Kapitel 3.3) als auch zur Grundwassersanierung eingesetzt werden. Es soll sowohl Sorption als auch Absorption der PFAS unterstützen. Osorb hat eine silikatische Polymerstruktur, die aus vernetzten Alkoxyasilikanen besteht. Nach Bindung organischer Moleküle dehnt sich die Osorb-Struktur auf das Drei- bis Fünffache ihres anfänglichen Volumens aus, was bewirkt, dass die organischen Verbindungen in die primär mikroporöse Matrix absorbiert (statt sorbiert) werden. Osorb dehnt sich nicht in Wasser aus. Gegenwärtig ist Osorb entweder als reines Material erhältlich oder auf Siliciumoxid aufgetragen (→ Purasorb), was vermutlich für Sanierungsverfahren besser geeignet ist. Erste Untersuchungen zeigen, dass Osorb zur Entfernung von PFOS und PFOA ähnlich wirksam und bei der Entfernung von PFBA wirksamer ist als GAC. Es zeigt wenig Konkurrenz mit natürlicher organischer Substanz oder Einfluss durch pH. Osorb kann unter Verwendung von Methanol zu > 95 Prozent regeneriert werden (Edmiston, 2017).

**Ausblick.** Die Untersuchungen der alternativen Sorptionsmittel beschränken sich fast ausschließlich auf Laborversuche mit PFOS und PFOA. Einige der Sorbentien scheinen recht gute Eigenschaften aufzuweisen, so dass weitere Untersuchungen wünschenswert sind. Wie bei den meisten Verfahren fehlen Untersuchungen zur Entfernung kurzkettiger PFAS, verschiedener Precursor und zur Wirksamkeit bei realen kontaminierten Grundwässern. Auch die Umweltverträglichkeit der Produkte muss dabei mitgeprüft werden. So ist beispielsweise β-Cyclodextrin selbst eine organische Fluorverbindung und dessen Entsorgung könnte problematisch sein. Der Entwicklungsstand der alternativen Sorbentien ist noch so gering, dass derzeit nicht beurteilt werden kann, ob das ein oder andere Produkt Marktreife erlangen wird.

<sup>18</sup> Cyclodextrine sind Verbindungen, die zu den cyclischen Oligosacchariden gehören. Sie stellen ringförmige Abbauprodukte von Stärke dar. Sie bestehen aus verknüpften Glucosemolekülen.

### Sorption an Polymere oder andere Stoffe (Zusammenfassung)

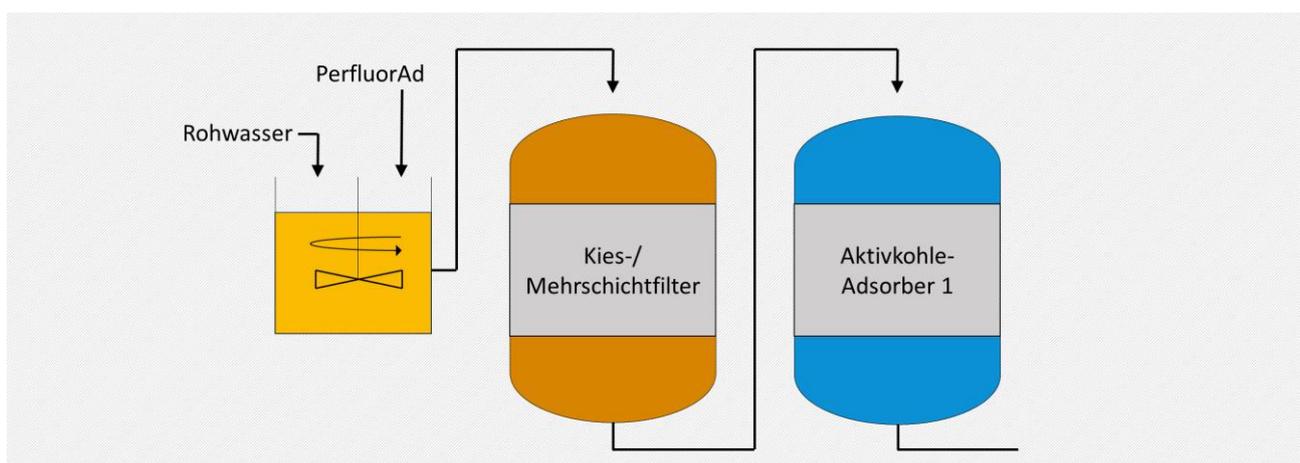
Es wurden in der Vergangenheit zahlreiche Materialien auf ihre Fähigkeit, PFAS zu sorbieren, untersucht und identifiziert. Ziel ist dabei, Materialien zu finden, die hohe Beladungskapazitäten aufweisen, kurze Kontaktzeiten benötigen und regenerierbar sind. Die Untersuchungen sind jedoch fast alle noch auf dem Stand Labormaßstab, d.h. sie finden unter einfachen definierten Bedingungen statt. Folglich fehlen Aussagen zur Dekontaminierbarkeit realer Grundwasser, vor allem solcher, die auch kurzkettige PFAS, Precursor und Störstoffe aufweisen. Die Sorbentien selbst dürfen keine Schadstoffe darstellen, was nicht immer gegeben ist. Ferner kann noch keine Aussage getroffen werden, ob die Verwendung solcher Materialien gegenüber dem klassischen Verfahren, der Sorption an Aktivkohle, wirtschaftlicher sein wird.

Gegenwärtig ist demnach noch keine Einsetzbarkeit im technischen Maßstab in Sicht. Dennoch ist die Entwicklung solcher kostengünstiger Sorptionsmaterialien wünschenswert.

#### 2.2.2 PerfluorAd

**Verfahren.** Das PerfluorAd®-Verfahren ist ein Fällungsverfahren. Dem zu behandelnden Grundwasser wird in einem Rührkessel kontinuierlich das biologisch abbaubare Reagenz PerfluorAd®, ein flüssiges kationisches Polymer zudosiert (Abbildung 13). Bisherige Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Polymer-Dosierung von 5 – 50 g/m<sup>3</sup> ausreichend ist (Cornelsen, 2015). Die Zugabe als Flüssigprodukt in den fließenden Wasserstrom erlaubt eine hohe Kontakthäufigkeit zwischen dem Reagenz und dem Schadstoff und dadurch eine rasche Reaktion. PerfluorAd® geht mit anionischen PFAS eine schwache ionische Bindung ein. Kationische oder zwitterionische PFAS sind vermutlich nicht fällbar. Durch die Bindung entsteht ein Makromolekül (Abbildung 14), dessen Löslichkeit geringer ist als die des Ausgangsproduktes und das Addukt flokkt innerhalb von ca. 10 – 30 Minuten aus. Bei Bedarf wird zusätzlich Pulveraktivkohle zugesetzt.

Abbildung 13 PerfluorAd®-Verfahrensschema

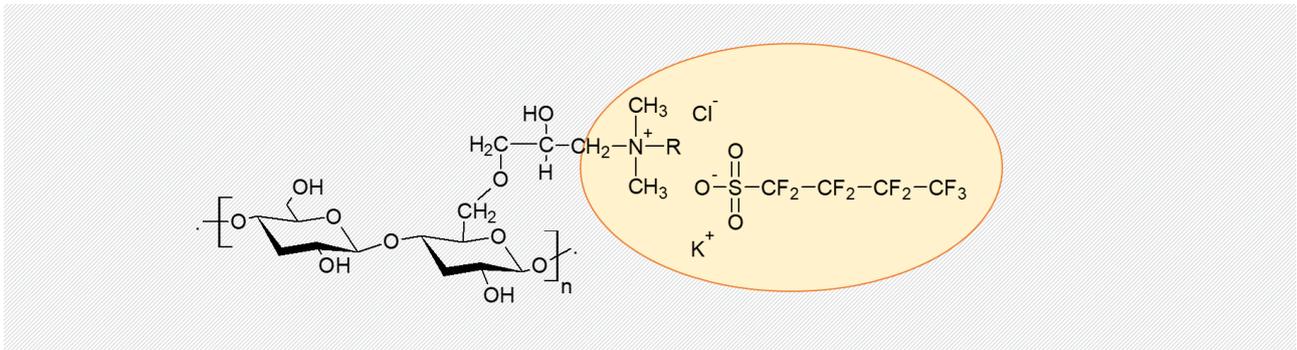


Quelle: Cornelsen, 2015

Je nach Qualität des zu behandelnden Grundwassers kann es erforderlich werden, weitere Flockungshilfsmittel zuzugeben. Diese dienen der verbesserten Flockenbildung und bestehen aus linearen, wasserlöslichen Polymeren. Nach der Flockung erfolgt die Abtrennung der festen Phase durch Sedimentation und/oder Filtration über einen Sandfilter. Der Austrag aus dem Sandfilter erfolgt über Rückspülung. Der Trockensubstanzgehalt des entstandenen Dünnschlammes (ca. 3 – 4 %) lässt sich mit Hilfe einer Kammerfilterpresse auf ca. 30 – 40 % Feststoffgehalt im Filterkuchen entwässern.

Das anfallende Wasser wird in den Prozess zurückgeführt. Die PFAS-haltigen Rückstände aus der Flockung müssen in einer geeigneten Hochtemperaturverbrennung entsorgt werden.

Abbildung 14 PerfluorAd®-PFAS-Bindung



Quelle: Somborn-Schulz et al., 2012

Das Verfahren ist vor allem für höhere PFAS-Konzentrationen geeignet, bei geringeren Konzentrationen (im µg/L-Bereich) ist es weniger geeignet. Ferner werden kurzkettige PFAS weniger effektiv gefällt (beispielsweise PFBA: 6 – 30 %). Allerdings können sehr hohe Konzentrationen des Polymers (2 kg/m<sup>3</sup>) die Fällung deutlich verbessern (auf ca. 77 %). Um die in der Regel sehr niedrigen PFAS-Konzentrationen im Ablauf einzuhalten wird in der Regel der PerfluorAd®-Fällung ein- oder zweistufiger Aktivkohlesorber nachgeschaltet.

Bei komplexen Grundwässern mit zahlreichen Störstoffen kann das Verfahren komplizierter werden. Die Flockung wird zwar durch andere organische Wasserinhaltsstoffe kaum beeinflusst, dies ist jedoch bei der nachgeschalteten Aktivkohlesorption zu berücksichtigen. Ein mehrstufiger Prozess ist dann unerlässlich (Kapitel 2.2.1.2). Andere Wasserinhaltsstoffe wie Eisen, Mangan oder Schwermetalle können ohne größeren anlagentechnischen Zusatzaufwand in dem Rührreaktor simultan mitgefällt werden. Es sind lediglich zusätzliche Dosierstationen erforderlich (Cornelsen et al., 2018).

Bei komplex gelagerten PFAS-Schadensfällen ist es empfehlenswert, in vorlaufenden Pilotversuchen die optimale Dosierung und Verfahrenskombination sowie den Bedarf gegebenenfalls zusätzlich erforderlicher Reagenzien zu ermitteln. Damit kann eine zuverlässige Betriebskostenprognose erstellt werden. Grundvoraussetzung ist eine umfassende chemisch-analytische Charakterisierung des zu reinigenden Grundwassers.

Untersuchungen im Rahmen eines Forschungsvorhabens mit einem sehr komplexen Grundwasserchemismus (hohe DOC- und Fe-Gehalte (ca. 20 mg/L DOC, 3 mg/L Fe), Nachweis von Precursor über AOF-Analysen) zeigten, dass insbesondere länger-kettige Sulfonsäuren (beispielsweise PFHxS, PFHpS und PFOS) mit PerfluorAd® weitgehend entfernt werden, während die Konzentrationen der kurzkettigen Sulfonsäuren (beispielsweise PFBS) sowie der Carbonsäuren (beispielsweise PFBA) nahezu unverändert blieben. Auch hinsichtlich des Summenparameters AOF war nur eine geringe Elimination festzustellen. Nach ca. 6 Monaten Betriebszeit des Pilotversuches zeigte die PerfluorAd®-Stufe nahezu keine Wirksamkeit mehr, was auf die niedrigen Temperaturen (Winter) und die sich dadurch bedingte Verringerung der Dosiermenge des Polymers aufgrund erhöhender Viskosität zurückgeführt wurde.

Für das Gesamtsystem PerfluorAd®/Aktivkohle ergaben sich (je nach verwendeter Aktivkohle) Betriebskosten in Höhe von  $< 0,055 - 0,68 \text{ €/m}^3$  behandeltes Wasser<sup>19</sup>, wovon ca.  $0,04 \text{ €/m}^3$  auf den Bedarf an PerfluorAd® entfallen.

Für diesen speziellen Fall wurde eine Kostenersparnis gegenüber reiner Aktivkohlesorption von  $0,04 \text{ €/m}^3$  für den Einsatz des Fällungsmittels berechnet (Haist-Gulde et al., 2017).

**Ausblick.** Das PerfluorAd®-Verfahren kann als weitgehend ausgereift bezeichnet werden. Hauptziel des Einsatzes des PerfluorAd®s ist die Einsparung von Kosten gegenüber einer reinen Sorption auf Aktivkohle. Dabei gilt, dass bei geringen PFAS-Ausgangskonzentrationen, die bei einem Einsatz von PerfluorAd® zu erwartenden Betriebskostenvorteile eher geringer und bei hohen PFAS-Konzentrationen eher höher ausfallen können. Wegen der Komplexität der üblicherweise aufzubereitenden Grundwässer ist eine pauschale Angabe der Einsparmöglichkeiten nicht möglich. In der Regel ist ein Pilotversuch erforderlich, der die Daten für eine weitergehende Kostenkalkulation liefert.

### PerfluorAd® (Zusammenfassung)

Mit dem Einsatz von PerfluorAd® soll vor einer Behandlung mit Aktivkohle schon so viel wie möglich an PFAS aus dem Wasser entfernt werden, um die Beladungskapazität der Aktivkohle nicht einzuschränken. PerfluorAd® ist ein flüssiges Substrat, das nach Zugabe zu PFAS-belastetem Grundwasser zu einer Ausfällung der PFAS führt. Das Fällungsprodukt wird dann abgetrennt, eingedickt und entsorgt. Das Verfahren ist etabliert und zumindest im Pilotmaßstab schon mehrfach eingesetzt. Es ist relativ unempfindlich gegen Störstoffe. In den meisten Fällen muss es jedoch mit einer Aktivkohle-Sorptionsstufe kombiniert werden, um die in der Regel niedrigen Ablaufwerte zu erreichen. Insbesondere kurzkettige PFAS werden durch PerfluorAd® nur schlecht entfernt. Die Verwendung von PerfluorAd®/Aktivkohle ist nicht in jedem Fall günstiger als Aktivkohle allein. Daher ist fast immer ein Pilotversuch erforderlich, um die Wirtschaftlichkeit des PerfluorAd®-Einsatzes zu ermitteln. Ferner fehlen noch Erfahrungsberichte zum Einsatz im technischen Maßstab.

## 2.2.3 Membranfiltration

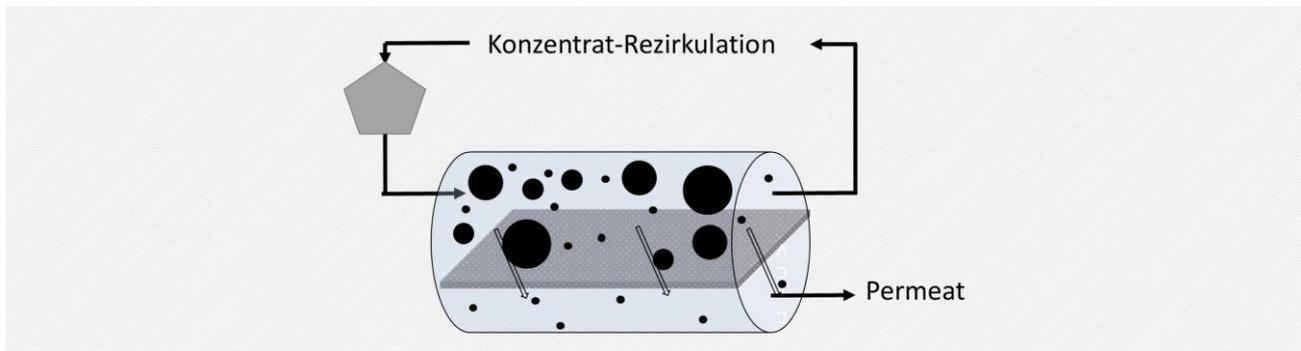
### 2.2.3.1 Übersicht

**Verfahren.** Die Membranfiltration ist ein druckgetriebenes Verfahren<sup>20</sup>, das gelöste Moleküle einer bestimmten Größe (Trenngrenze) auf der einen Seite der Membran zurückhält und dort aufkonzentriert (Retentat oder Konzentrat). Wasser und kleinere Moleküle können die Membran passieren (Abbildung 15). Bei der Passage von geladenen Molekülen spielt nicht nur die Trenngröße der Membranen als wahrscheinlich wichtigster Faktor eine Rolle, sondern auch die elektrostatische Abstoßung der abzutrennenden Stoffe von der Oberfläche der Membranen (d.h. Ionenladung der abzutrennenden Stoffe) sowie die Ausbildung von Deckschichten. Auf der anderen Seite der Membran sammelt sich das dekontaminierte Wasser (Permeat). Die Membranfiltration bezieht sich auf eine Vielzahl von Trenntechnologien, der wesentliche Unterschied ist dabei die Nenngröße der Membranporen. Zu den für die Reinigung von PFAS-haltigem Wasser geeigneten Membranarten gehören Umkehrosmose (RO) und Nanofiltration (NF) (Rahman et al. 2014a). Damit wird auch die kurzkettige PFBA mit einem Molekulargewicht von  $214,04 \text{ g/mol}$  entfernt.

<sup>19</sup> Vermutlich ohne Energiekosten.

<sup>20</sup> Der angelegte Druck muss so groß sein, dass der osmotische Gegendruck überwunden wird.

Abbildung 15 Prinzip der Membranfiltration



Quelle: Rahman et al. 2014a

Vor allem die Ausbildung von Deckschichten auf den Membranen kann die Leistungsfähigkeit der Trennverfahren beeinflussen. Ursachen für Deckschichten sind Biofouling (bei hohen Gehalten an organischen Wasserinhaltsstoffen), kolloidales Fouling oder Scaling. Beim Biofouling wächst ein Biofilm auf der Membranoberfläche, beim kolloidalen Fouling lagern sich dort kolloidal gelöste Stoffe ab. Anorganische Ausfällungen auf der Membran aufgrund von Löslichkeitsüberschreitungen bezeichnet man als Scaling. Deckschichten vermindern den Permeatfluss. Die Entstehung von Deckschichten kann vermindert werden durch (i) Vorbehandlung des Rohwassers, (ii) Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit, (iii) Membran- und Moduleigenschaften und (iv) Reinigung der Membranen.

Tabelle 3 Kenngrößen Nanofiltration und Umkehrosiose (Edel et al., 2018)

Parameter	Nanofiltration	Umkehrosiose
Betriebsdruck	2 – 40 bar	5 – 70 bar
Trenngrenze (gelöste Stoffe)	≥ 200 – 300 g/mol	< 200 g/mol

Beim Einsatz von Membranverfahren wird eine hohe Ausbeute angestrebt, damit das Konzentrat möglichst klein wird. Um die Bildung von Deckschichten auf der Membranoberfläche durch Scaling zu verhindern, ist allerdings eine hohe Überströmungsgeschwindigkeit erforderlich, die mit einer Verringerung der Membranpenetration einhergeht. Deshalb liegen die Ausbeuten der Umkehrosiose und Nanofiltration nur im Bereich von 75 – 85 %. Das bedeutet, dass 15 – 25 % des behandelten Rohwassers als Retentat anfallen, das aufbereitet oder entsorgt werden muss (Edel et al., 2018).

Mitunter sind Membranfiltrationsverfahren nicht in der Lage, das in der Regel geforderte geringe Aufbereitungsziel für kurz- und langkettige PFAS zu erreichen. Das behandelte Grundwasser muss dann mittels einer Aktivkohlesorption nachbereitet werden (Rahman et al., 2014a).

Wie bei allen Aufbereitungsverfahren sind auch bei den Membranverfahren Tests im Labormaßstab und im Pilotmaßstab erforderlich, um die Anwendbarkeit des Verfahrens zu überprüfen und um detaillierte Auslegungskriterien und die Kostenwirksamkeit zu ermitteln.

Erste vergleichende Versuche ergaben für die Umkehrosiose einen Reinigungsgrad von 99 % (4,5 µg/L PFAS im Permeat) während die Nanofiltration nur zu einem Reinigungsgrad von 87 – 95 % (84 µg/L PFAS im Retentat) führte (LfU Bayern, 2014).

**Ausblick.** Generell scheint die Umkehrosmose besser als die Nanofiltration geeignet zu sein. Bei den Membranverfahren bleiben hohe Mengen an Retentat zurück, deren weitere Behandlung meist hohe Kosten verursacht. Zur Behandlung des Retentats werden Verfahren wie Aktivkohlesorption und Ionenaustausch genannt (LfU Bayern, 2014). Es stellt sich dann aber die Frage, welchen wirtschaftlichen Vorteil die Membranfiltration gegenüber einer reinen Sorption auf Aktivkohle bringt.

Auch wenn die Membranverfahren seit langer Zeit etablierte Verfahren zur Reinigung von Wässern sind, sind sie zur Dekontaminierung PFAS-haltiger Grundwässer in der Regel nicht wirtschaftlich. Nur wenn beispielsweise in Trinkwassergewinnungsanlagen ohnehin schon Membranverfahren etabliert sind, können diese beim späteren Auftreten von PFAS-Kontaminationen auch dafür genutzt werden.

### Membranfiltration (Zusammenfassung)

Membranverfahren (Nanofiltration und Umkehrosmose) sind etablierte Verfahren und generell zur Entfernung von PFAS geeignet. Meist sind die erreichbaren Reinigungsgrade nicht ausreichend, so dass sie mit Aktivkohlesorbentien kombiniert werden müssen. Es entsteht eine große Menge an Retentat, dessen Behandlung zusätzliche Kosten verursacht. Membranverfahren sind teurer als Standardverfahren (wie Sorption an Aktivkohle) und kommen daher nur in Spezialfällen zum Einsatz.

#### 2.2.3.2 Umkehrosmose

**Verfahren.** Die Umkehrosmose wurde in Labor- und Pilotanlagen hinsichtlich der Eliminierung von PFAS aus Abwasser und Trinkwasser untersucht. Umkehrosmose-Membranen sind sehr anfällig für Fouling, eine Vorbehandlung des Rohwassers ist daher unerlässlich.

Eine Eliminierung von PFOS gelingt bei Rohwasserkonzentrationen von 0,5 – 1500 mg/L mit einem Wirkungsgrad von > 99 %. Die PFOS-Reinigung war für dichtere Membranen besser, wurde jedoch nicht durch die Oberflächenladung der Membran beeinflusst. Die Permeatmenge nahm mit zunehmender PFOS-Konzentration ab. Bei einer sehr hohen PFOS-Konzentration im Rohwasser (> 500 mg/L) zeigten alle Membranen identische Permeatmengen (Tang et al. 2006).

In einer weiteren Studie (Rohwasser: 10 mg/L PFOS) wurde mit einer längeren Filtrationszeit und etwas geringeren Flussraten eine Verbesserung der PFOS-Abtrennung beobachtet. Es wird vermutet, dass ein Teil der PFOS-Moleküle in der Polyamidschicht der Verbundmembranen festgehalten wurde, was den weiteren Durchgang von Wasser und PFOS-Molekülen verminderte (Tang et al. 2007).

Bei einer Umkehrosmoseanlage im technischen Maßstab waren PFOS, PFHxS, PFHxA und PFOA die dominierenden PFAS im Rohwasser. Alle vorhandenen PFAS wurden bis auf Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenzen (0,4 - 1,5 ng/L) entfernt (Thompson et al. 2011).

Die Behandlung von AFFF-hochbelasteten Wässern stellt eine besondere Herausforderung dar. Mit Hilfe einer Elektrokoagulation und Filtration wurde das Wasser soweit vorbereitet, dass es mit Hilfe der Umkehrosmose (Reinigungsgrad ca. 99,9 %) behandelt werden konnte. Die PFAS-Konzentrationen im Permeat betrugen 10 – 16 µg/L. Es erfolgte eine Verminderung der erzielbaren Durchflussrate mit der Zeit (Baudequin et al., 2011).

**Ausblick.** Die Umkehrosmose kann die PFAS zu einem hohen Grad abtrennen. Das gilt selbst für kurz-kettige PFAS wie PFBA. Andererseits ist das Verfahren empfindlich (Fouling, Verminderung der Permeatbildungsrate). Die nicht vermeidbare Entfernung von Mineralien aus dem behandelten Wasser kann seine Korrosivität erhöhen, was in den meisten Fällen eine Nachbehandlung des gereinigten Wassers zur Verminderung dessen korrosiver Eigenschaften erforderlich macht.

Zudem erfordert das Verfahren hohe Energiemengen (Hochdruckpumpen). Für die Behandlung des Retentats empfehlen sich am ehesten destruktive Verfahren (beispielsweise Sonolyse).

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen der Nanofiltration (Kapitel 2.2.3.3) lässt sich schließen, dass die Abscheidung der PFAS an der Membran neben der Ausbildung der Deckschichten von mehreren weiteren Faktoren in außerordentlich komplexen Prozessen beeinflusst wird. Dies gilt auch für die Umkehrosmose. Wesentlich ist die Oberflächenladung der Membran im Verhältnis zur Ladung der PFAS unter den gegebenen Bedingungen im realen Grundwasser. Dies kann entweder zu einer elektrostatischen Abstoßung der PFAS führen oder, im anderen Fall, zu einer Akkumulation auf der Membranoberfläche, was die Permeabilität der Membran beeinflusst.

#### Umkehrosmose (Zusammenfassung)

Die Umkehrosmose kann zu einem vergleichsweise hohen Reinigungsgrad führen, auch für kurzkettenige PFAS wie PFBA. Das Verfahren erfordert allerdings hohe Energiemengen und ist recht empfindlich. Häufig entstehen Verblockungen der Membranen, die durch zusätzliche Verfahrensstufen nur bedingt vermieden werden können. Die Einsetzbarkeit der Umkehrosmose muss mit realen Standortwässern überprüft werden. In der Regel ist das Verfahren teurer als beispielsweise die Sorption an Aktivkohle, es kommt daher nur in Spezialfällen zum Einsatz.

#### 2.2.3.3 Nanofiltration

**Verfahren.** Obwohl sich die Nanofiltration (NF) als weniger effektiv erwiesen hat als die Umkehrosmose, gibt es doch einige Untersuchungen zur Wirksamkeit der NF zur PFAS-Eliminierung. Diese beschränken sich jedoch durchgehend auf Laborversuche. Daher liegen keine Daten zu Leistungsschwankungen aufgrund von Fouling oder Fluss- bzw. Konzentrationsschwankungen unter realen Bedingungen vor.

Die ermittelten Reinigungsgrade betragen meist > 95 % für PFAS mit Molekulargewichten von 214 – 713 g/mol (Appleman et al., 2013). Die Untersuchung der Abscheidung von 15 PFAS (5 PFSA, 9 PFCA und FOSA) ergab Abscheideraten von > 95 % für Verbindungen mit einem Molekulargewicht (MW) > 300 g/mol. FOSA (MW: 499 g/mol), das bei dem pH-Wert von entionisiertem Wasser (pH 5,6) ungeladen ist, wurde nur zu 42 % zurückgehalten. Kürzerkettige PFAS (beispielsweise PFBS und PFHxA) wurden mit deutlich geringerer Rate eliminiert (Steinle-Darling und Reinhard, 2008).

Auch der Vergleich der Abscheidung von PFOS und PFBS ergab, dass PFBS nur zu < 69 %, PFOS aber zu > 88 % abgetrennt wurde. Die Autoren führten dies vor allem auf die größere Hydrophobizität von PFOS zurück (Wang et al., 2018).

Darüber hinaus beeinflusst das Fouling die Abscheideraten, die berichteten Ergebnisse sind allerdings widersprüchlich. Steinle-Darling u. Reinhard (2008) zeigten jedoch, dass eine Fouling-Schicht den Abscheidegrad verminderte.

Bei den verwendeten Membranen kam es zu einer raschen Sorption der geladenen PFAS an die Membranoberfläche, wohingegen das ungeladene FOSA in der Membranmatrix in einem viel langsameren Prozess absorbiert (Steinle-Darling und Reinhard, 2008). In einem anderen Versuch lag die Abscheidungsrate bei konstant gehaltenem Permeatfluss ( $17 - 75 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) unabhängig vom Verschmutzungsgrad der Membran durch Huminsäure bei > 93 % für alle PFAA unter allen getesteten Bedingungen (PFAS gelöst in deionisiertem Wasser oder künstlichem Grundwasser; Appleman et al., 2013). Wang et al. (2018) zeigten, dass vor dem Eintritt des Foulings die Sorption von PFOS an die Membran die Abscheidung dominierte, nach Ausbildung der Foulingschicht führte ein verbesserter Größenausschluss zur PFOS-Abscheidung (Wang et al., 2018).

Auch die Konzentration bivalenter Ionen hat einen Einfluss auf den Abscheidegrad. So verbesserte eine Erhöhung der  $\text{Ca}_2\text{Cl}$ -Konzentration von 0,1 auf 1,0 mM  $\text{Ca}^{2+}$  die PFOS-Abscheiderate von 94,0 % auf 99,3 %, was darauf zurückgeführt wurde, dass das Calcium zwei PFAS-Moleküle über elektrostatische Bindungen verbindet (Calciumbrücken). Dies führt einerseits zwar zu größeren Molekülen, kann andererseits aber auch die Poren blockieren. Ferner führt die Calciumzugabe zu einem vermehrten Niederschlag und einer höheren Oberflächenrauhigkeit sowie einer PFOS-Akkumulation auf der Membran mit der Folge einer Verringerung des Permeatflusses (Zhao et al., 2013). Dies wurde in einem anderen Experiment für PFOS bestätigt. Der Abscheidegrad für PFBS verringerte sich jedoch von 48,9 % auf 20,5 % bei einer Erhöhung der Konzentrationen an gelösten ionischen Stoffen von 0 auf 100 mM (Wang et al., 2018).

Der pH-Wert hatte eine signifikante Wirkung auf den PFOS-Abscheidegrad. Mit einem Anstieg des pH von 3 auf 9 erhöhte sich die Abscheidung von 86 % auf 95 % (0,1 mM  $\text{Ca}^{2+}$ ; Zhao et al., 2013).

Der Versuch, den Permeatfluss und die Salz-Transmission durch die Verwendung von Membranen mit einem großen Porendurchmesser (Trenngröße: 27.000 Da) zu erhöhen, ergab, dass PFHxA (100 – 300 ng/L) in reinem Wasser noch zu 95 % abgetrennt werden konnten. Dies zeigt an, dass die PFHxA-Abtrennung weniger von der Trenngröße der Membran als vielmehr von ihrer negativen Oberflächenladung (Zetapotential) und der damit verursachten elektrostatischen Abstoßung der PFAS abhängt. Membranen mit einer stärker negativen Oberflächenladung zeigen tendenziell eine höhere Abscheiderate für PFHxA (Zeng et al., 2017).

Die Nanofiltration kann auch in *Treatment Trains* eingesetzt werden. So wurde PFHxA (60 – 20 mg/L) bei hohen Drücken (20 bar) zu 96 – 99 % eliminiert. Das Retentat (20 % des Zustroms) wurde mittels Elektrooxidation gereinigt (98 % Abbau). Der Energiebedarf für die Elektrooxidation lag im Laborversuch bei 15,2 kWh/m<sup>3</sup> behandeltem Konzentrat (Soriano et al., 2017).

Wie bei anderen Membranverfahren ist auch hier eine Vorbehandlung des Rohwassers zur Vermeidung von Fouling erforderlich.

**Ausblick.** Aktuell liegen vor allem Grundlagenuntersuchungen zur Anwendbarkeit der Nanofiltration vor. Reale Wässer sind jedoch nicht in dem Maße wie in den Laborversuchen veränderbar, ohne dass es zu deutlich erhöhten Verfahrenskosten oder unerwünschten Nebeneffekten (Aufsaltung des behandelten Wassers) kommt. Aufgrund der deutlich geringeren Wirksamkeit der Nanofiltration gegenüber der Umkehrosmose und der Tatsache, dass diese Systeme teuer sind, werden der Nanofiltration nur geringe Marktchancen eingeräumt. Andererseits können die Ergebnisse der Grundlagenforschung auch zur Bewertung der Wirksamkeit der Umkehrosmose herangezogen werden.

### Nanofiltration (Zusammenfassung)

Aufgrund der im Vergleich zur Umkehrosmose schlechteren Reinigungseigenschaften spielt die Nanofiltration bei der Reinigung von PFAS-haltigen Wässern keine Rolle.

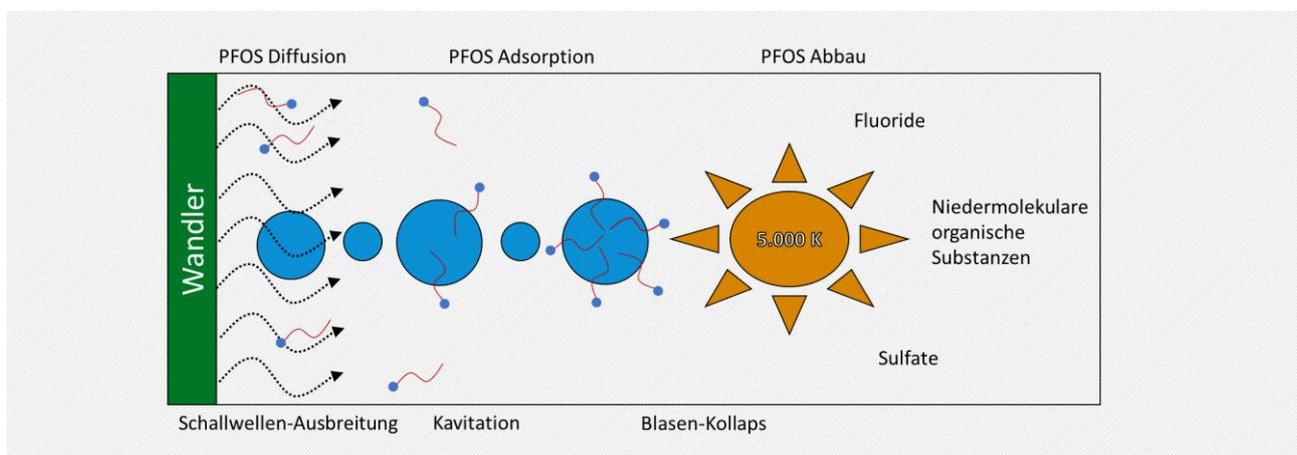
Dennoch gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Abtrennung von PFAS durch Nanofiltration. Untersucht wurden vor allem Grundwassereigenschaften (u.a. pH-Wert, Salzgehalt, Konzentration zweiwertiger Ionen). Die Ergebnisse helfen, den Einfluss der Grundwassereigenschaften auf die Reinigungsleistung aller Membranverfahren besser verstehen und einschätzen zu können.

## 2.2.4 Ultraschall-Behandlung (Sonolyse)

**Verfahren.** Die Ultraschall-Behandlung ist ein im technischen Maßstab etabliertes Verfahren und wird für viele Anwendungen (u. a. Aufschluss von Bioschlämmen zur Erhöhung der Biogasproduktion) eingesetzt (Cheng et al., 2012). Der Schall wird erzeugt und über einen Wandler auf die Wasserphase übertragen. Über die Art des Wandlers lassen sich Faktoren beeinflussen wie Energieintensität und Frequenz. Die Anzahl von Wandlern, die in einem Behälter benötigt wird, hängt von der Reaktionskinetik, der zu behandelnden Strömungsrate und dem für eine gleichförmige Kavitation zu erreichenden Schallfeld ab.

Bei der Sonolyse werden Schallwellen mit Frequenzen im Allgemeinen zwischen 20 und 1.100 Kilohertz (kHz) verwendet. Wenn sich Schallwellen durch das Wasser bewegen, kommt es zu oszillierenden Zyklen von Verdünnung und Kompression, die eine Kavitation (Kavitation ist die Bildung und Auflösung von dampfgefüllten Hohlräumen in Flüssigkeiten) im Wasser erzeugen. Durch die Schallwellen beginnen bei Umgebungstemperaturen und Drücken bereits vorhandene Blasen zu wachsen und kollabieren schließlich. Der Kollaps von Kavitationsblasen ist quasi-adiabatisch<sup>21</sup> und heizt die Dampfphase innerhalb des Hohlraums auf Temperaturen von 4.000 – 5.000 °C auf (Campbell et al., 2009) und ergibt einen Druck in der Größenordnung von 1.000 bar. Die Temperaturen der Blasen-Wasser-Grenzfläche werden auf 800 - 1.200 °C geschätzt (Gole et al., 2018). Als direkte Konsequenz dieser vorübergehenden, örtlich begrenzten, hohen Temperaturen und Drücke werden gelöste Stoffe, die in der Dampfphase oder an der Blasen-Wasser-Grenzfläche verteilt sind, pyrolytisch zersetzt. Der Wasserdampf innerhalb des kollabierenden Hohlraums wird homolytisch gespalten, wobei Hydroxylradikale sowie Sauerstoff- und Wasserstoffatome erzeugt werden. Die Radikale können organische Stoffe im Blasendampf, an der Blasen-Wasser-Grenzfläche und sogar in der wässrigen Lösung abbauen (Abbildung 16).

Abbildung 16 Prinzip der Sonolyse von PFOS



Quelle: Rodriguez-Freire et al., 2015

PFAS sind sonolytisch recht gut abbaubar, die Anwendung der Sonolyse auf PFAS ist patentiert (Mader et al., 2010). Wissenschaftliche Untersuchungen konzentrierten sich auf die Optimierung der Bedingungen (u. a. Schallfeldverteilung, pH-Wert, Druck) und der Bestimmung des Einflusses von Störstoffen (Cheng et al., 2010; Fernandez et al., 2016).

<sup>21</sup> Eine adiabatische Zustandsänderung ist ein thermodynamischer Vorgang, bei dem ein System von einem Zustand in einen anderen überführt wird, ohne Wärme mit seiner Umgebung auszutauschen.

*PFAS-Abbau.* Der Abbau der PFAS erfolgt wahrscheinlich über einen Blasen-Wasser-Grenzflächen-Pyrolyse-Mechanismus. Ein Schlüsselfaktor bei der sonolytischen Behandlung von PFAS ist somit die Sorption an der Oberfläche dieser Mikrobläschen, da der dominierende Prozess die thermische Zersetzung an der Blasenoberfläche oder in der Blase selbst ist. Der hydrophobe Teil der PFAS wird (molekülabhängig unterschiedlich stark) vorzugsweise von der Gasphase angezogen und die hydrophile funktionelle Gruppe (z. B. Carboxylat- oder Sulfonatgruppe) bleibt vorzugsweise in der flüssigen Phase gelöst. Daher ist die Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche einer Blase ideal für die Agglomeration von PFAS.

Die Sonolyse scheint eine breite Palette von PFAS-Verbindungen, sowohl langkettig als auch kurzketzig, zu zerstören. Der Abbau erfolgt nach einer Kinetik pseudo-1. Ordnung und ist schneller bei perfluorierten als bei polyfluorierten Verbindungen. PFOS ist 2,3-fach schneller abbaubar als die polyfluorierte Verbindung gleicher Kettenlänge 6:2-Fluortelomer-Sulfonat (Fernandez et al., 2016, Rodriguez-Freire et al., 2016). Bei Perfluoralkylsulfonaten wurde gezeigt, dass die Abbauraten mit abnehmender Kettenlänge ebenfalls sinken. So wurde PFBS etwa 1,9-fach langsamer abgebaut als PFOS. Ein ähnlicher Trend gilt für die Sonolyse der Perfluoralkylcarboxylate: PFBA wurde etwa 2,3-fach langsamer abgebaut als PFOA (Fernandez et al., 2016).

PFOS, PFOA, PFBA, PFBS konnten in einem Laborversuch in 180 min vollständig zu Fluorid abgebaut werden, PFOA wird etwas schneller abgebaut als PFOS.

Die Intensität der Kavitationsaktivität hängt von der PFAS-Anfangskonzentration der Lösung ab, so dass die Auswahl der optimalen Konzentration eines Schadstoffs hoch signifikant ist. Der schnellste Abbau wurde bei 2,6 mM PFOS (1.300 mg/L) festgestellt (Cole et al., 2018). Die Sonolyse kann aber auch effektiv für umweltrelevante Konzentrationen und Matrices verwendet werden (Cheng et al., 2008, Vecitis et al., 2008a, Vecitis et al., 2010).

Rodriguez-Freire et al. (2015) fanden mit steigenden PFOS-Konzentrationen auch steigende Abbauraten und erklären dies durch eine höhere Verfügbarkeit von sorbierten PFOS-Molekülen an der Blasen-Wasser-Grenzfläche. Dadurch nimmt auch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Blasen zu und ein Zusammenwachsen der Blasen wird verhindert.

Zu Beginn wird die C-C- oder C-S-Bindung zwischen der letzten  $\text{CF}_2$ -Gruppe und der Carboxylat- oder Sulfonatgruppe gespalten, was zur Bildung eines Zwischenprodukts (1H-Fluoralkan) mit hoher Flüchtigkeit führt. Dieses wandert für weitere thermische und radikalische Zersetzung zum Blasen Kern. Die fluorchemischen Intermediate durchlaufen eine Reihe von pyrolytischen Reaktionen in dem Blasen-dampf, der zu  $\text{C}_1$ -Fluorradikalen führt. Sekundäre bimolekulare Dampfphasenreaktionen, gekoppelt mit gleichzeitiger Hydrolyse, wandeln die  $\text{C}_1$ -Fluorradikale zu Endprodukten um. Die PFAS werden somit während der Ultraschallbehandlung vollständig zu ihren anorganischen Bestandteilen ( $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ) mineralisiert (Campbell et al., 2009, Vecitis et al., 2008b).

*pH-Wert.* Basierend auf Laboruntersuchungen wurde der schnellste Abbau bei pH 4,0 erreicht. Bei diesem niedrigeren pH-Wert wird die Ladung der Blasen-Wasser-Grenzfläche positiver, die negativ geladenen hydrophoben PFAS werden daher von der Blasenoberfläche besser angezogen, was letztlich die Abbaugeschwindigkeit unter sauren Bedingungen erhöht. Daneben wird die Blasenkoaleszenz verringert und die Häufigkeit des Blasenkollapses erhöht (Cheng et al., 2010).

Andererseits liegt bei pH 4 Fluorid bereits zu einem großen Teil als Flusssäure (HF) vor ( $\text{pK}_a = 3,2$ ). Möglicherweise ist eine Behandlung bei neutralem pH-Wert, bei dem HF weitgehend dissoziiert ist, vorteilhafter.

*Frequenz.* Die Schallfrequenz spielt eine wichtige Rolle für das Ausmaß und die Geschwindigkeit des PFAS-Abbaus. Für die Zerstörung von PFAS wurde beobachtet, dass Ultraschall mit höherer Frequenz besser ist. Campbell et al. (2009) fanden für PFHpA und PFHpS den schnellsten Abbau bei einer Frequenz von 358 kHz, ähnlich wie bei PFOS. Der Abbau von PFBA/PFBS erfolgte dagegen bei 610 kHz am besten.

Niedrigere Frequenzen erzeugen größere Blasen mit höherer Energiebildung und höhere Frequenzen erzeugen kleinere Blasen mit insgesamt größerer Oberfläche, aber geringerer Energiebildung (Drees, 2005). Der Abbau der PFAS erfordert im Vergleich zu anderen Schadstoffen einen höheren Frequenzbereich (> 200 kHz; Fernandez et al., 2016; Rodriguez-Freire et al., 2016). Da der PFAS-Abbau vor allem von der Sorption an die Blasen-Wasser-Grenzfläche abhängt, ist es offensichtlich, dass eine höherfrequente Sonolyse vorteilhafter ist. Mader et al. (2010) gaben als Frequenz mit der besten Abbaurate 400 kHz an.

Generell steigt die Abbaurate linear mit steigender Ultraschall-Energiedichte (W/L; Mader et al., 2010).

*Organische und anorganische Begleitstoffe.* Hohe Konzentrationen organischer Begleitstoffe (typisch für AFFF-belastete Wässer oder Deponieeluate; Vecitis et al., 2010) vermindern die PFAS-Abbauraten aufgrund von Konkurrenzreaktionen um Bindestellen an der Blasen-Wasser-Grenzfläche oder durch Absenken der durchschnittlichen Grenzflächentemperaturen während des Blasenkollapses. Die Wirkung einzelner organischer Verbindungen hängt von deren Sorptionskonstante, dem Henry-Koeffizienten und der spezifischen Wärmekapazität ab. Vor allem flüchtige organische Verbindungen tragen zur Verminderung des PFAS-Abbaus bei, die Wirkung von gelöstem natürlichem organischem Material ist dagegen nicht signifikant (Cheng et al., 2010). Mader et al. (2010) fanden daher für Grundwasser die gleichen Abbauraten wie bei in destilliertem Wasser gelösten PFAS.

Unter Umständen kann dieser Effekt durch eine Vorbehandlung des Wassers (beispielsweise mittels chemischer Oxidation) vor der Sonolyse eliminiert werden. Es muss noch geprüft werden, ob sich die entstehenden Produkte der Oxidation auf die Wirksamkeit der Sonolyse auswirken.

Die Verminderung der Abbauraten wird vor allem durch Bicarbonat verursacht. Es wird vermutet, dass die beobachteten anorganischen Effekte auf die Aufteilung der Ionen und Wechselwirkungen mit der Blasen-Wasser-Grenzfläche (Radikalscavenging) zurückzuführen sind (Cheng et al., 2010). Verfahrenstechnisch lässt sich Bicarbonat aus dem Rohwasser leicht entfernen.

*Energie.* Die Angaben zum Energiebedarf für die Sonolyse liegen im Bereich von 1,32 kWh/m<sup>3</sup> bis 3 kWh/m<sup>3</sup> (zum DOC-Abbau).

**Ausblick.** Die Sonolyse wurde im Labormaßstab für PFAS nachgewiesen, jedoch nicht im technischen Maßstab eingesetzt. Das Scale-up ist wahrscheinlich noch mit konstruktiven Herausforderungen verbunden (Gole et al., 2018).

Von bedeutendem Vorteil ist, dass der Abbau der PFAS mittels Ultraschall keine unerwünschten Nebenstoffe produziert.

Wegen der erforderlichen Behandlungsdauer von mehreren Stunden ist auch die Sonolyse kein Verfahren, das zur kontinuierlichen Reinigung geförderten Grundwassers geeignet ist. Die meisten Studien wurden zudem mit sehr hohen PFAS-Konzentrationen durchgeführt. Die Frage ist, ob mit der Sonolyse so geringe PFAS-Endkonzentrationen erreicht werden können, dass das behandelte Wasser in die Kanalisation abgegeben werden kann. Da der Abbau einer pseudo 1. Ordnung-Reaktion folgt, ist es vermutlich nicht wirtschaftlich, die PFAS vollständig abzubauen. Die Reste der PFAS sollten mittels Aktivkohle entfernt werden.

Mögliche Anwendungen der Sonolyse sind:

- ▶ Behandlung von Deponieeluat (gegebenenfalls nach Vorbehandlung)
- ▶ Behandlung von Konzentraten aus der Bodenwäsche
- ▶ Behandlung von Konzentraten aus der Ozofractionation
- ▶ Behandlung von mit AFFF hoch belasteten Wässern.

In der Regel sind dies komplexe Matrices und es sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die Sonolyse dafür zu optimieren. Schlussendlich wird der Sonolyse ein hoher Stellenwert im PFAS-Management eingeräumt. Weitere Untersuchungen sind daher empfehlenswert.

Auch wurde die Frage diskutiert, ob die Sonolyse auf Aktivkohle sorbierte PFAS zerstören kann (Lim und Okada, 2005). Dies ist jedoch zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht geprüft. Die Behandlung großer Stoffströme mit geringen PFAS-Konzentrationen ist nicht kosteneffizient.

### Sonolyse (Zusammenfassung)

Bei der Sonolyse werden mittels Ultraschall Gasblasen gebildet, bei deren Kollabierung (Kavitation) lokal hohe Temperaturen (bis zu 5.000 °C) und Drücke erzeugt werden und die PFAS pyrolytisch zerstören. Daneben entstehen bei der Kavitation auch Radikale (vor allem Hydroxyradikale), die zum PFAS-Abbau zusätzlich beitragen. Die Behandlungsdauer ist umso länger, je kürzer die PFAS-Kette ist. Aufgrund der generell erforderlichen Behandlungsdauer von mehreren Stunden ist die Sonolyse schon allein aus technischen Gründen kein Verfahren, das zur kontinuierlichen Reinigung geförderten Grundwassers geeignet ist, sondern nur zur Behandlung von wässrigen PFAS-Konzentraten. Die Behandlung großer Ströme mit geringen PFAS-Konzentrationen ist nicht kosteneffizient. Ob mit dem Verfahren PFAS-Endkonzentrationen im Bereich der Ableitwerte erreicht werden können, ist noch ungeklärt.

Von bedeutendem Vorteil ist, dass beim Abbau der PFAS mittels Ultraschalls keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Das Verfahren ist empfindlich gegenüber erhöhten Bicarbonatkonzentrationen und erhöhten Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Verbindungen.

Insgesamt ist die Sonolyse ein zur technischen Reife entwickeltes Verfahren. Im Hinblick auf die Behandlung PFAS-haltiger Wässer ist es jedoch noch erforderlich, die verfahrenstechnischen Parameter anzupassen und zu optimieren. Auch wenn die Sonolyse zur PFAS-Zerstörung noch nicht eingesetzt wird, hat das Verfahren ein hohes Entwicklungspotential, vor allem, weil es PFAS ohne unerwünschte Nebenprodukte vollständig zerstören kann.

### 2.2.5 Advanced Oxidation/Reduction

**Verfahren.** Ziel der Advanced Oxidation/Reduction ist es, Schadstoffe mittels chemischer Oxidation oder Reduktion in ungefährliche Endprodukte umzuwandeln. Die chemische Oxidation von PFOS und PFOA ist aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome und der vollständigen Substitution der Kohlenstoffatome durch Fluor nur sehr langsam. Das perfluorierte Rückgrat verringert auch die Oxidierbarkeit der funktionellen Gruppe ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{CO}_2^-$ ). Sind neben PFAS andere organische Verbindungen vorhanden, so werden diese durch die Oxidationsmittel bevorzugt abgebaut und hinsichtlich der PFAS kommt es zusätzlich zu einer kompetitiven Hemmung der Oxidation.

Mehrere Laborstudien belegen die generelle Machbarkeit der chemischen Oxidation von PFOA und teilweise PFOS (Tabelle 4). Fortschrittliche oxidative Prozesse (sogenannte *Advanced Oxidative Processes*, AOP; Merino et al. (2016)) haben sich als wirksam für den Abbau der PFAA erwiesen. Das gilt teilweise auch für reduktive Prozesse, vor allem solche, bei denen solvatisierte Elektronen gebildet werden. Allerdings werden solvatisierte Elektronen schnell durch Sauerstoff und Anionen neutralisiert. Verschiedene Oxidationsprozesse unter Verwendung von Persulfat zeigen vielversprechende Ergebnisse für den Abbau von PFOA (Tabelle 5). Persulfat kann Hydroxyl- ( $\text{OH}^\bullet$ ) und freie Sulfatradikale ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) generieren. PFOA wurde auch effektiv durch eine UV-aktivierte Fenton-Oxidation zerstört (Tang et al., 2012).

Tabelle 4 Ergebnisse von PFAS-Abbauversuchen mit aktiviertem Persulfat im Batch-Versuch (Crimi et al., 2017)

Schadstoff	Aktivierung	Konzentrationen	Ergebnisse
PFOA und kurzkettige PFASA	Thermisch (80 °C)	PFOA (0,9 µg/L) Persulfat (50 mM)	Vollständiger Abbau mit 77 – 88 % Fluor-Freisetzung
PFOA	Thermisch (20 - 80 °C)	PFOA (0,58 µg/L) Persulfat (20 – 200 mM)	Vollständiger Abbau nach 72 h bei 40 °C (67 % F-Freisetzung), nach 215 h bei 30 °C 69 % F-Freisetzung
PFOA	Thermisch (85 °C), gepuffert auf pH 7,1	PFOA (1 ng/L) Persulfat (10 mM)	93,5 % Abbau mit 43,6 F-Freisetzung in 30 h
PFOA	Thermisch (60 °C)	PFOA (68 ng/L) PFOS (2 ng/L) Persulfat (24 – 84 mM)	Vollständiger Abbau von PFOA trotz Anwesenheit von BTEX, Kein Abbau von PFOS
PFOS	UV-Licht bei 20 °C	PFOS (372 ng/L) Persulfat (18,5 mM)	Ca. 65 – 85 % Defluorierung

Tabelle 5 Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für den chemischen Abbau von PFOA und PFOS mit ausgewählten Radikalen und hydratisierten Elektronen (Trojanowicz et al., 2018)

Schadstoff	Form des Schadstoffs	Radikal	Ratenkonstante [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
PFOA	Ammoniumsalz	•OH	≤ 3·10 <sup>7</sup>
	Ammoniumsalz	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	1,3·10 <sup>7</sup> – 5,1·10 <sup>7</sup>
	Natiumsalz	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	1,7·10 <sup>7</sup>
	Säure	•H	9,0·10 <sup>7</sup>
	-	SO <sub>4</sub> •	2,6·10 <sup>7</sup> , ≤ 5,0·10 <sup>4</sup>
	-	NO <sub>3</sub> •	≤ 5,0·10 <sup>4</sup>
PFOS	Ammoniumsalz	•OH	≤ 3·10 <sup>7</sup>
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -Salz	•OH	Keine Reaktion
	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> -Salz	e <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	7,3·10 <sup>7</sup>

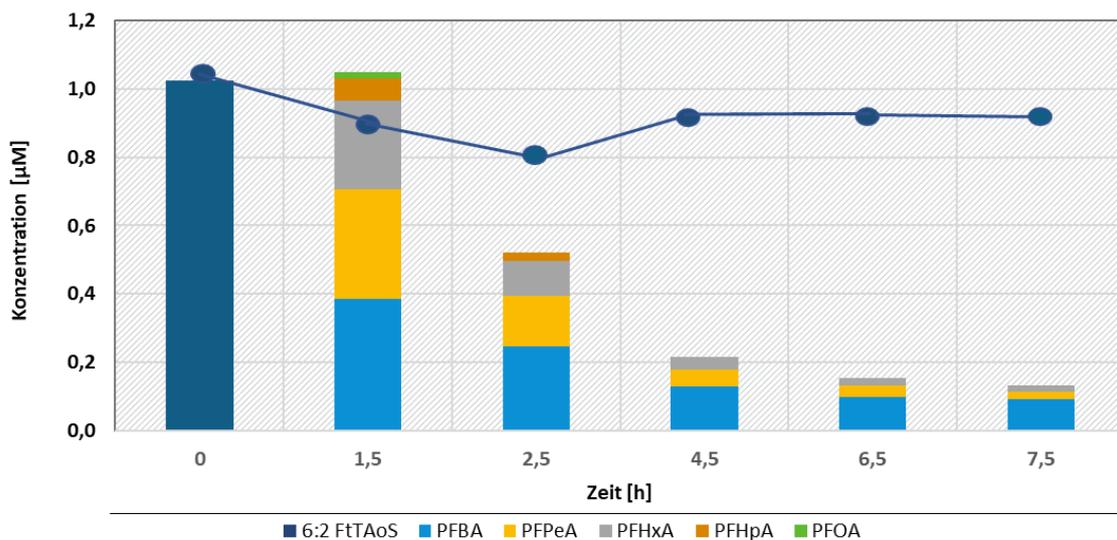
Obwohl das Hydroxylradikal selbst PFOA nicht abbaut, entstehen in solchen Oxidationssystemen weitere, gegenüber PFOA aktive, Radikalspezies. In einem Abbauversuch unter Verwendung von 1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und 0,5 mM Eisen (III) wurde PFOA innerhalb von 150 Minuten um 89 % abgebaut. Hydroxylradikale reagieren zwar nicht mit PFOA, aber Systeme, die nur Superoxid produzieren, erlaubten einen 68 %igen PFOA-Abbau. Hydroperoxid verursacht einen Abbau von 80 %, jeweils in der gleichen Zeit. Das Fehlen von nachweisbaren Abbauprodukten und die Bildung nahezu stöchiometrischer Äquivalente an Fluorid legen nahe, dass PFOA vollständig mineralisiert wurde (Mitchell et al., 2014).

Das Oxidationsmittel Persulfat (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) selbst hat nur eine schwache Wirkung auf die Defluorierung von PFOS, die mit Aktivatoren gebildeten Sulfatradikale sind jedoch recht reaktiv. Die Aktivierung führte in der Reihenfolge thermisch > UV-Licht > Fe<sup>2+</sup> zu unterschiedlich guten Ergebnissen. Eine Erhöhung der Persulfatkonzentration hatte nur bis zu einem bestimmten Punkt einen positiven Effekt auf die Defluorierung von PFOS, danach kam es vermutlich zu einem autokatalytischen Persulfatabbau. Vermutlich wird PFOS durch Abspaltung eines Elektrons zu einem Sulfatradikal, das dann weiter zu einem C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>-Radikal desulfoniert wird.

Während der Abbaureaktion werden langkettige PFAS schrittweise zersetzt, sodass als Zwischenprodukte des PFOS-Abbaus sämtliche kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren in geringeren Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. Daraus wurde geschlossen, dass generell auch eine Mineralisierung von PFOS möglich sei (Yang et al., 2013). Ein niedrigerer pH-Wert erzeugte höhere Abbauraten als ein höherer pH-Wert.

Persulfat wird für den PFAS-Abbau in recht hohen Konzentrationen eingesetzt. Hori et al. (2008) berichten von der Nutzung von 12 g/L zum Abbau von < 56 mg/L PFOA. Um 155 mg/L PFOA abzubauen bedurfte es 6 h bei anhaltender thermischer Aktivierung (80 °C). Fluor wurde zu 77,5 % der stöchiometrisch möglichen Konzentration gebildet. Im Allgemeinen erfordert der PFAS-Abbau extreme chemische Bedingungen (Milieu, Dosierungen) und PFOS wird oft nur unvollständig abgebaut (Kingshott, 2008). Die Untersuchung des Abbaus von Precursoren (FTOH, PFSA-basierte Verbindungen in AFFF-belasteten Wässern) mit hitzeaktiviertem Persulfat ergaben eine Umwandlung in Perfluorcarbonsäuren, die dann weiter abgebaut wurden (Abbildung 17). Die Anwesenheit von Böden verringerte die Effizienz des Sanierungsprozesses, veränderte jedoch nicht die Transformationswege. Bei hohen Schadstoff-Konzentrationen hemmte die Anwesenheit von nicht-fluorierten organischen Verbindungen, wie sie in AFFF-Formulierungen vorhanden sind, den Abbau von beispielsweise PFOA. PFOS und PFHxS konnten unter keinen Bedingungen abgebaut werden (Bruton u. Sedlak, 2017).

Abbildung 17 Abbau eines definierten AFFF-Produktes, gelöst in Wasser



Initiale Persulfatkonzentration = 50 mM,  $pH_0 = 3,5$ ,  $T = 85\text{ °C}$ . Balken repräsentieren den Mittelwert von Dreifachmessungen. Die durchgezogene Linie mit Kreisen repräsentiert 6:2 FtTAoS in einer Persulfat-freien Kontrolle. Quelle: Rodriguez-Freire et al., 2015.

Es sind nur wenige Feldversuche zur ISCO (*in-situ chemical oxidation*) von PFAS dokumentiert. In einem der Versuche sollten PFAA mit Peroxon-aktiviertem ( $O_3/H_2O_2$ ) Persulfat abgebaut werden. In analysierten Boden- und Grundwasserproben wurden Abnahmen der PFAA-Konzentrationen beobachtet, im Ergebnis lagen die Endkonzentrationen jedoch noch weit oberhalb jeglicher Zielwerte. Im Grundwasser kam es zu keiner Konzentrationszunahme, woraus geschlossen wurde, dass es durch die Oxidation nicht zu einer Mobilisierung der PFAA kam. Ob an diesem Standort Precursor vorlagen, die hätten freigesetzt werden können, wurde nicht untersucht. Tests im Labormaßstab zeigen mit diesem Verfahren bis zu 99,9 % PFAS-Abbau und bis zu 86 % Fluoridfreisetzung (Eberle et al., 2017).

Da die Fluoratome sehr elektronegativ sind, wurde untersucht, ob möglicherweise reduktive Prozesse für den Abbau von PFAA genutzt werden können. Versuche, PFOS und PFOA mit Vitamin  $B_{12}$  (260 µM) als Katalysator in einem durch Ti(III)-Citrat (36 mM) erzeugten reduzierenden Milieu bei 70 °C und pH 9 zu defluorieren, ergaben nur eine mäßige Fluorfreisetzung.

Verzweigte PFAS waren leichter abbaubar als lineare Moleküle (Ochoa-Herrera et al., 2008). Das hydratisierte Elektron agiert als Reduktionsmittel und erlaubt den Angriff auf die C-F-Bindungen ( $\alpha$ -Position) anstelle der C-C-Bindungen und leitet so einen Defluorierungsprozess ein (Qu et al., 2010b, Song et al., 2013). Hydratisierte Elektronen sind nichtselektive und starke Reduktionsmittel und werden in vielen anderen, nachfolgend beschriebenen Prozessen genutzt. Wegen deren Sauerstoffempfindlichkeit sind anaerobe Behandlungsprozesse vorteilhafter. Nullwertiges Eisen eignet sich nicht für den PFAS-Abbau (Blotevogel et al., 2018).

**Ausblick.** Die Studien zur chemischen Oxidation konzentrieren sich hauptsächlich auf die Behandlung von PFOA und untergeordnet PFOS. Es liegen zudem Studien vor, die für PFOS keinen Abbau zeigen (Dombrowski et al., 2018). Insgesamt scheint der Abbau der Perfluoralkylsulfonate deutlich schwieriger zu sein als der der Perfluoralkylcarboxylate. Vor allem der Abbau der kurzkettigen PFAS ist nicht oder nur unzureichend validiert. Wesentliche Bedenken bestehen hinsichtlich der Bildung signifikanter Konzentrationen mehr mobiler kurzkettiger PFAS.

Insbesondere die komplexen Zusammensetzungen kontaminierter Medien (Boden, Wasser) können eine große Herausforderung darstellen. Erste Ergebnisse zeigen, dass die im Labor funktionierenden Abbausysteme kaum auf reale Umweltbedingungen umsetzbar sind (Dombrowski et al., 2018). Der zusätzliche Oxidationsmittelbedarf zur Oxidation natürlicher organischer Verbindungen und die Inaktivierung durch im Grundwasser vorhandene Radikalfänger (Bruton u. Sedlak, 2017) unterscheiden sich nicht von der Sanierung konventioneller Schadstoffe. Vor allem AFFF-belastete Grundwässer dürften einen sehr hohen DOC und damit einen ungewöhnlich hohen Oxidationsmittelbedarf aufweisen. Aufgrunddessen sind Feldversuche unerlässlich (Crimi et al., 2017).

Prinzipiell können Oxidationsverfahren auch dazu führen, dass bei Anwesenheit von Precursoren vor allem diese abgebaut werden und dadurch die Konzentrationen der PFCA im Grundwasser signifikant ansteigen (Houtz und Sedlak 2012). Mit dieser partiellen Transformation geht eine Veränderung der physikalischen, chemischen und toxikologischen Eigenschaften von PFAS einher. Zur Bewertung dieser Veränderungen fehlen derzeit jedoch noch Grundlagendaten.

Gegenwärtig kann die chemische Oxidation für den Feldmaßstab als noch nicht ausreichend entwickelt eingeordnet werden. Es fehlen grundlegende Untersuchungen, warum im Labor weitgehend funktionierende Verfahren nicht auf den Feldmaßstab übertragen werden können. Es stellt sich aber auch die Frage, ob die Verfahren angesichts der erforderlichen hohen Konzentrationen an teuren Oxidationsmitteln noch konkurrenzfähig wären und ob die entstehenden hohen Konzentrationen an Endprodukten (beispielsweise Sulfat bei der Verwendung von Persulfat) im Einzelfall akzeptiert werden können. Sulfat ist durch die Trinkwasserverordnung auf maximale Konzentrationen von 250 mg/L begrenzt. Die ISCO-Verfahren würden ein Vielfaches davon generieren. Die chemische Reduktion erfordert extreme Reaktionsbedingungen, daher gibt es bislang keine praxisnahe Anwendung.

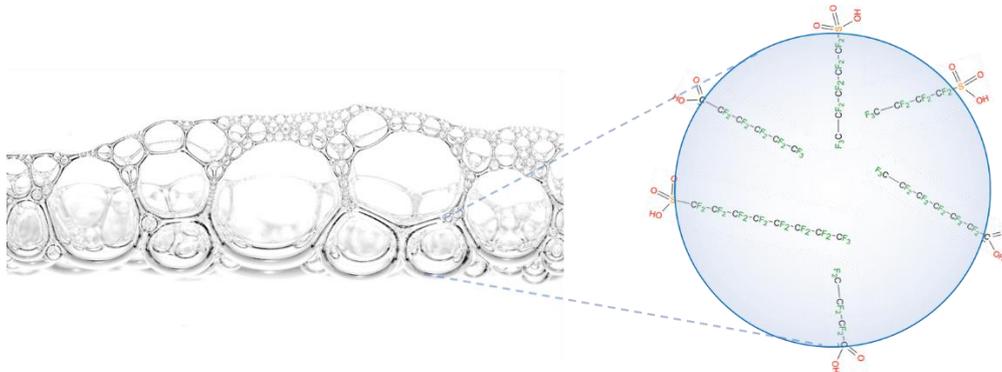
### Chemische Oxidation/Reduktion (Zusammenfassung)

Die chemische Oxidation der PFCA wurde in Laborversuchen nachgewiesen. Für die PFSA sind die Ergebnisse jedoch widersprüchlich. Es zeichnet sich ab, dass diese (vor allem PFOS) sehr viel schlechter bis gar nicht durch das Verfahren abbaubar sind. Reduktive Verfahren haben sich als weitgehend nicht geeignet erwiesen. Die chemische Oxidation erfordert sehr hohe Konzentrationen an Oxidationsmitteln und rigide Reaktionsbedingungen und ist sehr empfindlich gegen Störstoffe im Grundwasserleiter (u.a. erhöhte DOC-Konzentrationen oder erhöhte Konzentrationen an Radikalfängern wie Bicarbonat oder Chlorid). Das Verfahren wird bisher nicht im technischen Maßstab zur Sanierung von Grundwasserleitern eingesetzt. Es erscheint fraglich, ob die noch anstehenden Probleme technisch gelöst werden können. Es gibt aber Sonderfälle, in denen die chemische Oxidation erfolversprechend erscheint. Hier stehen jedoch noch weitere Entwicklungen aus.

## 2.2.6 Ozofractionation

**Verfahren.** Das Verfahren kombiniert die Eigenschaft der PFAS, sich an Gas-Wasser-Grenzflächen anzureichern (Abbildung 18) mit der Eigenschaft von Ozon, besonders kleine Gasblasen zu bilden und zu einer chemischen Transformation der Precursor zu den Perfluoralkansäuren zu führen.

Abbildung 18 Konzept der Schaumfraktionierung



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

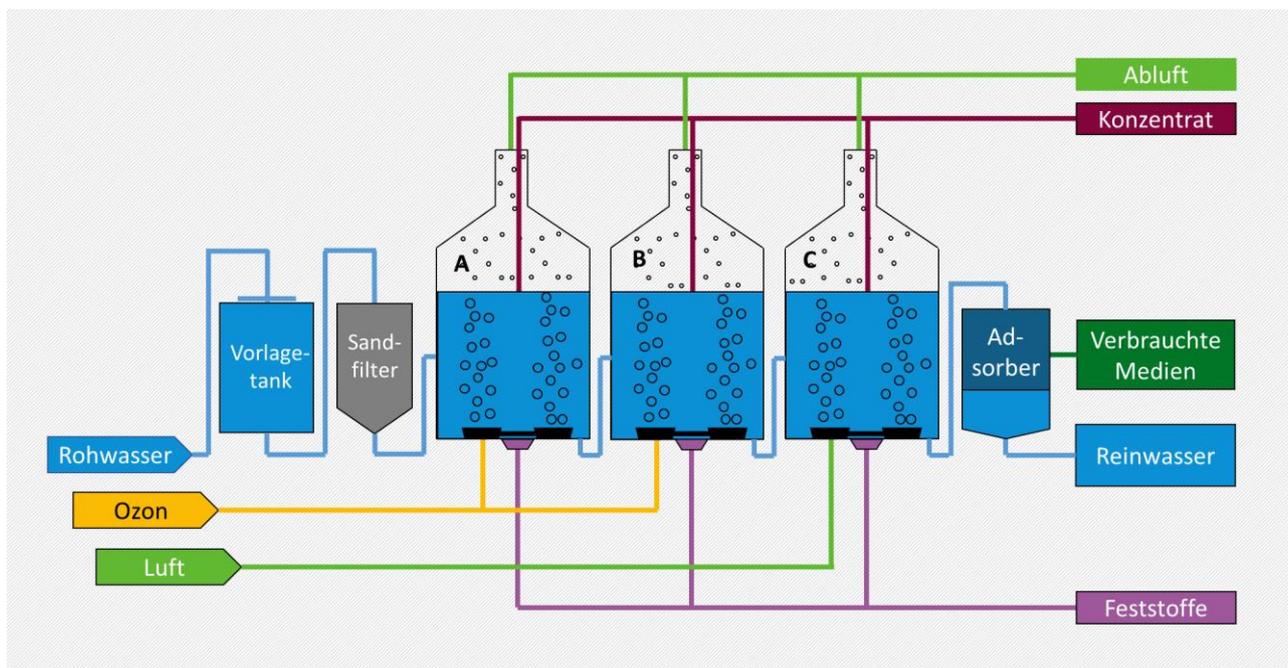
Ozon-Blasen sind nicht nur klein, sondern bleiben auch stabil in dem zu behandelnden Grundwasser sowie an der Oberfläche innerhalb des Behandlungsreaktors. Ozon ist besser löslich im Wasser als Sauerstoff, zerfällt dort aber rasch. Es kann in der Wasserphase die Schadstoffe direkt oxidieren, was aber langsam und schadstoffspezifisch erfolgt. Effektiv ist der autokatalytische Zerfall unter Bildung von Hydroxylradikalen ( $\text{OH}\cdot$ ), welche eine sehr schnelle und nicht-selektive Oxidation der Precursor bewirken. Die Transformation der Precursor zu Perfluoralkansäuren verbessert den Austrag, da die Perfluoralkansäuren einen höheren tensidischen Charakter haben und sich daher besser an der Gas-Wasser-Grenzfläche anreichern. Das Massenverhältnis von Ozon zu Wasser sollte 13 % (v/v) nicht überschreiten, da sich sonst die Ozon-Blasen zu größeren Blasen verbinden und der Prozess weniger effektiv wird (Dickson, 2014).

Verfahrenstechnisch wird die Ozofractionation auch als *Ozofractionative Catalysed Reagent Addition* Prozess (OCRA) bezeichnet. Da nur die Precursor zu den Perfluoralkansäuren oxidiert werden, verbleiben diese im System, werden aber in den Gasblasen aufkonzentriert und ausgetragen. Ozon kann auch den Abbau von organischen Begleitschadstoffen fördern. Wegen der geringen Größe der Gasblasen (Durchmesser  $< 200 \mu\text{m}$ ) hat die Gesamtmasse der Ozonblasen eine große Gas-Wasser-Grenzfläche. An der Oberfläche der Wasserphase im Reaktor werden die PFAS daher in einem kleinen, abtrennbaren Volumen konzentriert.

Im technischen Maßstab (Abbildung 19) besteht die Ozofractionation aus mehreren hintereinander geschalteten kontinuierlich durchflossenen Reaktoren, in die Ozon als Blasen eingeleitet wird. Die PFAS konzentrieren sich als hochbelasteter Schaum an der Flüssigkeitsoberfläche in jedem Reaktor. Dort werden sie abgezogen (Vakuumentextraktion), weiter aufkonzentriert und können einer weiteren destruktiven Behandlung (wie beispielsweise Sonolyse: Kapitel 0 oder Thermik) zugeführt werden.

Die Gasphase wird über einen Aktivkohlesorber in die Atmosphäre abgegeben. In der Regel findet sich als letzte Verfahrensstufe der Wasserphase ein Wasser-Aktivkohlesorber, mit dem die Reste der noch nicht entfernten PFAS zurückgehalten werden können, um die erforderlichen Ableitwerte zu erreichen. Beim Vorkommen von Störstoffen kann der Prozess bei Bedarf um weitere Verfahrensstufen erweitert werden.

Abbildung 19 Ozofractionation-Verfahrenskonzept



A – C: „Ozofractionator“-Stufen. Quelle: Evocra, 2016, verändert

Das Verfahren ist nicht nur zur Behandlung von Grundwasser, sondern auch für Schlämme bis zu 20 % Feststoffanteil geeignet. Die Fraktionierungsreaktoren trennen dabei die Flüssig- von der Festphase. Kleinstpartikel gelangen in das Schaumkonzentrat und werden mit diesem entfernt. Grobkorn sedimentiert an der Basis der Reaktoren und wird dort abgezogen.

Ein ähnliches Verfahren wurde in Deutschland im Labormaßstab untersucht. Dabei wurden die Gasblasen elektrolytisch erzeugt. An der Oberfläche der zu behandelnden Wasserphase kollabieren die Blasen und es entsteht ein stark mit PFAS angereichertes Aerosol. Versuche mit 6:2 FTSA ergaben einen Reinigungsgrad von 99,8 % (Wiederfindung im Aerosol, 60 Minuten Behandlungsdauer). Ähnlich hohe Reinigungsgrade wurden für PFOA und PFOS festgestellt. Der Reinigungsgrad ist signifikant von der Salinität der zu behandelnden Flüssigkeit abhängig. Bei der Verwendung von Reinwasser war die Effizienz deutlich geringer. Möglicherweise wird durch die Salinität die Löslichkeit der PFAS vermindert, so dass sie eine höhere Affinität für die Gas-Wasser-Grenzfläche bekommen<sup>22</sup>. Die Abtrennung von kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren verlief deutlich schlechter (PFBA: ca. 10 %, PFPeS: ca. 20 %, PFHxA: ca. 45 %; Gasflächenstrom: 5 ml/(min·cm<sup>2</sup>); Ebersbach et al., 2016).

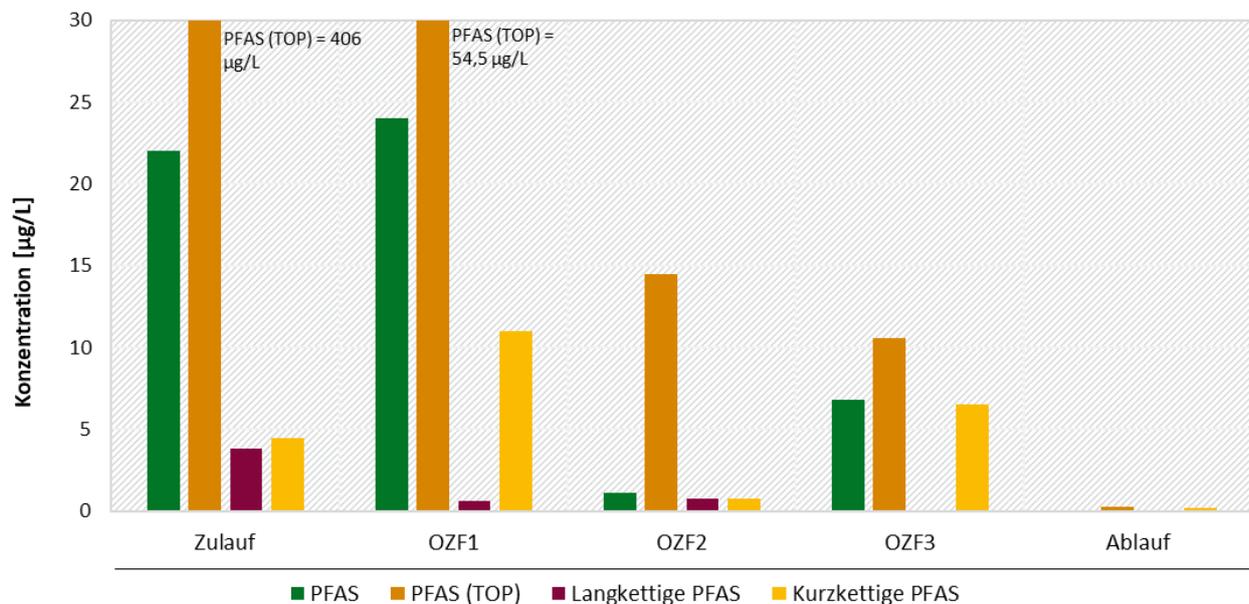
Das Ozofractionation-Verfahren wurde in Australien bereits im technischen Maßstab erprobt. Für langkettige PFAS wie PFOS and PFOA wurde ein Reinigungsgrad von 99,9 % erzielt (Evocra, 2017). Für die Ozofractionation-Stufen allein konnte stets ein Reinigungsgrad von > 98,7 % erreicht werden. Die kurzkettigen PFAS können dabei unter Verwendung von Ozon besser entfernt werden als mit Luft (Ross et al., 2017).

Bei der Anwendung des Verfahrens auf Wässer mit hoher organischer Fracht und hohen Gehalten an Precursor konnte bei  $\leq C_6$ -PFCA ein deutlich geringerer Reinigungsgrad (ca. 66 %) festgestellt werden. Es wurde daher der Verdacht geäußert, dass dies auf eine Bildung aus den Precursoren während der Ozonbehandlung zurückzuführen ist.

<sup>22</sup> Die Löslichkeit von PFOS nimmt von 570 mg/L in Reinwasser auf 25 mg/L in Meerwasser ab (3M Company, 2000).

Dies kann mit der in Abbildung 20 gezeigten Stoffbilanz begründet werden. Im Zulauf lag eine erhebliche Konzentration an Precursoren vor (nachgewiesen mit dem TOP-Assay). Bereits nach der ersten Oxidationsstufe war die Precursor-Konzentration deutlich vermindert, ebenfalls die Konzentration der langkettigen PFAS. Die Konzentration der kurzkettigen PFAS hatte aber zugenommen, was auf eine Freisetzung aus den Precursoren hindeutet.

Abbildung 20 Ozofractionation: Ergebnisse im technischen Maßstab



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Insgesamt wurden > 97 % PFAS bei schwankenden Rohwasserkonzentrationen zwischen 100 und 5.400 µg/L (PFAS<sub>ges</sub>) entfernt (28 Verbindungen nach TOP-Oxidation; Ross et al., 2017).

Der Abbau einer organischen Begleitkontamination beeinflusst, anders als bei vielen anderen Verfahren, den PFAS-Reinigungsgrad nicht wesentlich. Nachteilig ist, dass ein Abfall (PFAS-Schaum-Konzentrat) entsteht, der separat entsorgt werden muss. Das Volumen des Konzentrates liegt bei 0,5 – 2 % des Zustromvolumens. Mit dem Ozofractionation-Prozess allein sind die geforderten Konzentrationen im Auslauf nicht zu erreichen, eine ergänzende Verfahrensstufe ist daher erforderlich (*Treatment Train*). Das Verfahren benötigt einen höheren Aufwand beim Betrieb als einfachere Verfahren wie beispielsweise die alleinige Sorption an Aktivkohle, was aber meist über Fernüberwachung bewerkstelligt werden kann. (Dickson, 2013, Dickson, 2014).

**Ausblick.** Das Verfahren scheint entsprechend den vorliegenden Dokumentationen marktreif zu sein. Wie bei den meisten neueren Verfahren fehlen jedoch anbieterunabhängige Studien zur Überprüfung der Wirksamkeit. Auch ist es ein relativ komplexes Verfahren, dessen Betriebskosten deutlich höher sind als bei alternativen marktreifen Verfahren. Daten, um dies zu beurteilen, liegen jedoch nicht vor. Das Konkurrenzverfahren zum Ozofractionation-Verfahren dürfte vermutlich die Fällung mit PerfluorAd® sein. Beide Verfahren haben vermutlich am ehesten bei sehr hohen PFAS-Konzentrationen ihre wirtschaftlichen Vorteile.

### Ozofractionation (Zusammenfassung)

Das Ozofractionation-Verfahren wurde in Australien bereits im technischen Maßstab erfolgreich eingesetzt. Allerdings fehlen Daten, um dessen Einsetzbarkeit in Abhängigkeit der Rohwasserqualität generell beurteilen zu können.

Bei diesem Verfahren werden Ozon-Blasen in einen Reaktor eingeleitet. Die PFAS-Abtrennung beruht auf der Akkumulierung der PFAS an der Gas-Wasser-Oberfläche. Mit den Gasblasen gelangen die PFAS in den Kopfraum des Reaktors, wo sie als Konzentrat abgezogen werden. Das Konzentrat wird entsprechend weiterbehandelt. Ozon führt zu einer Zerstörung organischer Begleitstoffe, was sich wenig störend auf den Prozess auswirkt und auch zum Abbau der Precursor zu PFAA beiträgt. Diese weisen einen stärkeren tensidischen Charakter auf und sind mit dem Verfahren dadurch besser abtrennbar. Weniger effektiv zeigt sich das Verfahren bei kurzkettingen PFAS (noch nicht abschließend geklärt) und bei Wässern mit geringem Salzgehalt. Das Verfahren muss mit einer Aktivkohle-Sorberstufe kombiniert werden, zum Erreichen der meist geringen Ableitwerte.

Ozofractionation ist bei moderat belasteten Grundwässern deutlich teurer als das Standardverfahren (Sorption an Aktivkohle). Nur bei sehr hoch belasteten Wässern kann es sich als wirtschaftlich erweisen. Allerdings fehlen unabhängige Verfahrensberichte um die Einsetzbarkeit und Marktchancen dieses Verfahrens abschließend beurteilen zu können.

## 2.2.7 Elektrochemische Verfahren

### 2.2.7.1 Elektrochemische Oxidation

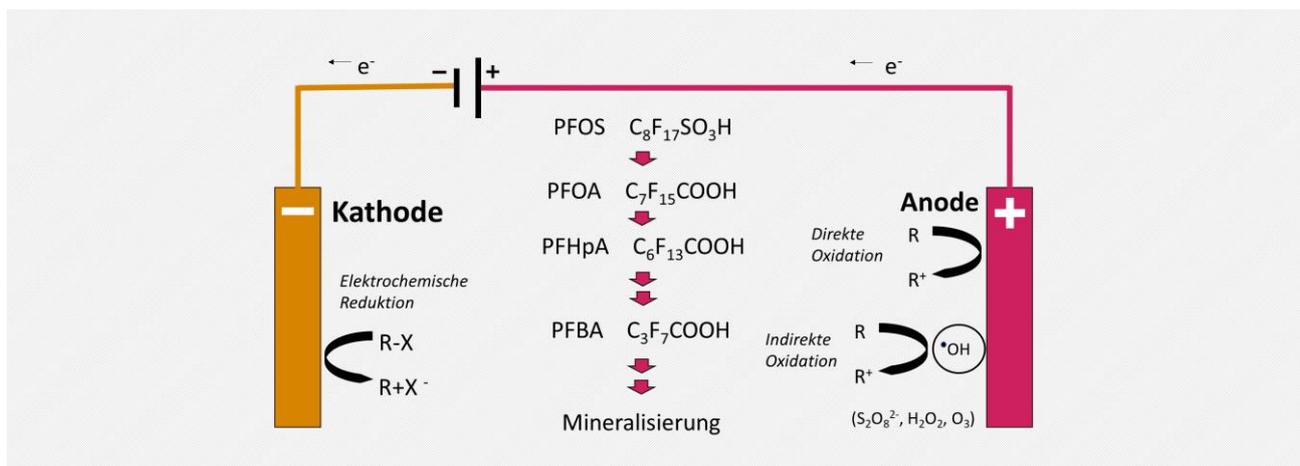
Der Abbau mittels elektrochemischer Oxidation erfolgt durch direkten Elektronentransfer auf der Oberfläche der Anode (Zhuo et al., 2011; Abbildung 21). Dies erfolgt über zwei verschiedene Wege:

- ▶ Indirekte elektrochemische Oxidation, bei der starke Oxidantien (Hydroxylradikal) auf der Anode erzeugt werden, die dann die chemische Oxidation auslösen.
- ▶ Direkte elektrochemische Oxidation, wobei die Elektrooxidation direkt an der Anode durch die Erzeugung von physikalisch sorbiertem "aktivem Sauerstoff" (sorbierte Hydroxylradikale,  $\text{OH}^\bullet$ ) stattfindet.

Es wird angenommen, dass der PFAS-Abbau hauptsächlich über Decarboxylierungen verläuft (Niu et al., 2013), wobei Fluorid und vorlaufend Sulfat freigesetzt werden und PFAS mit kürzeren Ketten entstehen (Zhuo et al., 2012). Die Sulfonsäuren werden dabei in, um ein perfluoriertes Kohlenstoffatom verkürzte, Carbonsäuren umgewandelt und dann weiter abgebaut. Stoffbilanzen zeigen, dass neben den kurzkettingen PFAS auch weitere Metabolite entstehen müssen, da sich nicht alle abgebauten Moleküle als Fluorid wiederfinden. Bei längerer Behandlungsdauer werden auch die Metabolite abgebaut (Gomez-Ruiz et al., 2017). Über die Analyse des AOF konnte gezeigt werden, dass auch Precursor zum überwiegenden Anteil abgebaut werden (Trautmann et al., 2015). Dies trifft auch auf den natürlichen DOC zu.

Laborversuche mit erhöhten Konzentrationen der Hydroxylradikalfänger Chlorid und tert-Butylalkohol (TBA) zeigten, dass diese im Bereich der verwendeten Stromdichten (3 - 50 mA/cm<sup>2</sup>) und Schadstoffkonzentrationen (niedrig/hoch) nur minimale Auswirkungen auf den PFOA/PFOS-Abbau hatten (Verringerung der Raten um < 20 %). Daraus folgt, dass der Abbau bevorzugt über die direkte Oxidation an der Elektrodenoberfläche anstatt über erzeugte Hydroxylradikale erfolgt (Schaefer et al., 2015). Andererseits zeigten Urriaga et al. (2015), dass mit höherer Stromdichte mehr Hydroxylradikale gebildet wurden, die mit einem rascheren PFOA-Abbau einhergingen. Letztlich ist damit der vorherrschende Abbaumechanismus noch nicht abschließend bestimmt.

Abbildung 21 Prinzip der elektrochemischen Oxidation



Quelle: Zhuo et al., 2012

Wegen ihrer hohen chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität sowie ihrer hohen Abbaueffizienz aufgrund der großen Überspannung für die Sauerstoff-Entwicklung werden in der Regel Bor-dotierte Diamant-Elektroden verwendet. In Laborversuchen wurden vergleichsweise gute Abbauleistungen erzielt:

- ▶ Verschiedene Grundwässer aus einem ehemaligen Feuerübungsplatz sowie mit PFOS, PFHxS und PFBS aufdotierte Konzentrate aus den Membranfiltrations-Versuchen wurden einem elektrochemischen Abbau unterzogen. In allen verwendeten Grundwasserproben konnten in Abhängigkeit vom Energieeintrag (Stromstärke und Versuchsdauer; hier: ca. 42 h) bis zu 97 % der Summe der PFAS abgebaut werden. Für länger-kettige PFAS war das Ausmaß des Abbaus höher als für kürzer-kettige. Die DOC-Konzentration betrug 13 mg/L (Trautmann et al., 2015).
- ▶ Mit einer ultrananokristallinen Bor-dotierten leitfähigen Diamantelektrode wurde eine noch größere Mineralisierung von PFOA erhalten (Urutiaga et al., 2015).
- ▶ PFOS ist deutlich schlechter abbaubar als PFOA (Schaefer et al., 2015).
- ▶ Abbau von PFOA, PFBA, PFHxA, PFDA, PFBS, PFHxS und PFOS unter optimierten Bedingungen; die PFOA-Konzentration wurde innerhalb von zwei Stunden um 97 % mit 60 % Fluoridausbeute vermindert (Zhuo et al., 2012).
- ▶ Die elektrochemische Behandlung des Abflusses einer industriellen Abwasserkläranlage (8 PFAS-Verbindungen, max. 1652 µg/L, vorrangig Fluortelomer-Sulfonamidalkylbetain, 6:2-FTAB und Fluortelomer-Sulfonat, 6:2-FTSA) führte zu 99,7 % PFAS-Entfernung (50 mA/cm<sup>2</sup>, 10 h). Der Energieeintrag von 0,15 kWh/L führte zu einem Abbau von 98 %, bei 0,26 kWh/L waren es 99,7 %. Bei geringen Stromdichten (< 50 mA/cm<sup>2</sup>) scheinen kurz-kettige PFAS persistent zu sein (Gomez-Ruiz et al., 2017).
- ▶ Die Anwendung einer Titan-Suboxid-(Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)-Elektrode baut sowohl PFOS als auch PFOA (Huang, 2017) zu CO<sub>2</sub> und F<sup>-</sup> ab, wobei nur Spuren von intermediären Organofluorverbindungen gebildet wurden. Die Zerstörung von sowohl PFOS als auch PFOA durch elektrochemische Oxidation unter Verwendung dieser Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Elektrode klingt sehr vielversprechend, da die herkömmliche elektrochemische Oxidation mit Perfluoralkylsulfonaten zu kämpfen hat. Dies wurde bestätigt durch Liang et al. (2018): Mit einer Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Elektrode wurden in 3 h 96,0 % PFOA und 98,9 % PFOS (Startkonz. jeweils 10 mg/L) abgebaut. Der Abbau folgte einer Reaktion pseudo 1. Ordnung. In der Mischung wurde PFOA schneller abgebaut als PFOS. Offensichtlich inhibiert PFOA den PFOS-Abbau.

- Schaefer et al. (2015) zeigten, dass der elektrochemische Abbau auch in mit AFFF-Schäumen kontaminierten Grundwasser funktioniert.

In einigen weniger erfolgreichen Studien dauerte der PFOA-Abbau wesentlich länger (Carter und Farrell, 2008). Kurzkettige PFAS werden nur mit geringerer Wirksamkeit abgebaut (Merino et al., 2016).

Als unerwünschte toxische Nebenprodukte entstehen, je nach Zusammensetzung des Grundwassers und des Gehalts an Co-Kontaminanten, beispielsweise Fluorwasserstoff, Chlorgas, sowie die starken Oxidationsmittel Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ), Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) und durch Halogenierung des natürlichen DOC sorbierbare organische Halogenide (AOX). In einem Versuch wurden bis zu 5,3 mg/L AOX gemessen. Die Menge des gebildeten AOX korreliert dabei nicht mit den DOC-Startkonzentrationen (Trautmann et al., 2015, Gomez-Ruiz et al., 2017).

**Ausblick.** Das Verfahren ist sehr energieintensiv. Zu einem Abbau von 99,7 % PFAS ist ein Energiebedarf von  $260 \text{ kWh/m}^3$  erforderlich (s. o.). Dies verursacht allein für die Energie Kosten<sup>23</sup> von  $52 \text{ €/m}^3$ . Damit ist das Verfahren allenfalls zur Behandlung hochbelasteter Konzentrate wirtschaftlich einsetzbar, wobei noch ungeklärt ist, ob die erforderlichen niedrigen Grenzwerte mit diesem Verfahren allein erreicht werden können. Vermutlich ist eine Nachbehandlung, z. B. mit Aktivkohle, erforderlich. Durch die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte kann aber eine praktische Umsetzung dieser Technik derzeit noch nicht erfolgen, da weitere noch zu entwickelnde Aufbereitungsschritte zur Entfernung von Transformationsprodukten notwendig sind. Ob das Verfahren dann noch wirtschaftlich ist, bleibt fraglich.

Derzeit gibt es sogar Überlegungen, das Elektrooxidations-Verfahren *in-situ* als Barriereverfahren beispielsweise in einer Kontrollebene einer PFAS-Fahne einzusetzen. Allerdings wird dies solange nicht realisierbar sein, wie das Problem der Bildung unerwünschter Nebenprodukte nicht gelöst ist.

### Elektrochemische Oxidation (Zusammenfassung)

Bei der elektrochemischen Oxidation wird an das zu behandelnde PFAS-belastete Grundwasser in einem Reaktor Strom angelegt. Der PFAS-Abbau erfolgt entweder über indirekte Oxidation (Erzeugung von Radikalen an der Anode, die die chemische Oxidation der PFAS auslösen) oder durch direkte elektrochemische Oxidation, wobei die Elektrooxidation direkt an der Anode stattfindet. Der Abbau funktioniert vergleichsweise gut. Der Prozess benötigt jedoch soviel Zeit, dass er nur als Batch-Prozess einsetzbar ist. Zudem ist das Verfahren sehr energieaufwändig, so dass sich eine kontinuierliche Behandlung abgepumpten Grundwassers schon aus wirtschaftlichen Gründen verbietet.

Da zahlreiche unerwünschte Nebenprodukte entstehen, kann die elektrochemische Oxidation derzeit noch nicht eingesetzt werden. Es ist fraglich, ob weitere Entwicklungen zu einem technisch funktionierenden und wirtschaftlichen Verfahren führen werden.

<sup>23</sup> Annahme: Stromkosten von  $0,20 \text{ €/kWh}$ .

### 2.2.7.2 Elektrokoagulation

**Verfahren.** Eines der propagierten Verfahren ist die sogenannte Elektrokoagulation. Durch das Anlegen eines Stroms wird die Ladung der suspendierten Teilchen verändert, wodurch diese eine Agglomeration<sup>24</sup> bilden können, die abgetrennt werden kann. Die Koagulation ist eine der wichtigsten physikalisch-chemischen Reaktionen in der Wasseraufbereitung. Ionen und Kolloide werden meist durch elektrische Ladungen in Lösung gehalten. Die Zugabe von Ionen mit entgegengesetzten Ladungen destabilisiert die Kolloide, wodurch diese koagulieren können. Koagulation kann durch ein chemisches Koagulans oder durch elektrische Verfahren erreicht werden.

Auch PFAS können auf diesem Wege aus der Lösung entfernt werden. Durch die Zugabe von Zink (< 150 mg/L) und nach Anlegen eines Stroms (Energieverbrauch < 0,18 kWh/m<sup>3</sup>) entstehen Zinkhydroxyd-flocken, die PFAA über hydrophobe Kräfte sorbieren (Lin et al., 2015).

Ergänzende Studien zeigten, dass PFOA und PFOS im µg/L- bis mg/L-Bereich effektiv aus der wässrigen Lösung abgetrennt werden können (> 95 % Entfernung, 20 Minuten). Die Sorptionskapazität von PFOA/PFOS an den Zinkhydroxyd-flocken betrug > 2 g/g Zn. Die elektrokinetisch erzeugten Zinkhydroxyd-flocken haben eine viel höhere Sorptionskapazität und eine schnellere Sorptionsrate als andere bisher untersuchte Sorptionsmittel wie extern zugesetztes Zinkhydroxid.

Im Gegensatz zu den anderen Sorbentien können Zinkhydroxyd-flocken durch eine einfache pH-Wert-Einstellung leicht in saurer Lösung gelöst werden, so dass die sorbierten PFAA wieder aufkonzentriert in Lösung freigesetzt werden, wo sie für andere destruktive Verfahren zugänglich sind. Die gelösten Zinkionen können durch Zugabe von beispielsweise PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ausgefällt und so von PFAA getrennt werden.

Versuche zur Optimierung des Elektrokoagulationsprozesses unter Verwendung der Fe-Elektrode ergaben folgende optimale Betriebsparameter:

- ▶ Stromdichte: 25 mA/cm<sup>2</sup>
- ▶ Rührgeschwindigkeit: 180 U/min
- ▶ Leitelektrolyt: 2 g/L NaCl
- ▶ Damit konnten > 99 % der PFOS (125 mg/L Ausgangskonzentration) nach 50-minütiger Behandlung entfernt werden (Yang et al., 2016).

Basierend auf den beschriebenen Studien wurde eine dreistufige Behandlung (*Treatment Train*) konzipiert, um PFAA aus dem Wasser zu entfernen und abzubauen: (i) Elektrokoagulation zur Abtrennung von PFAA aus gefördertem Grundwasser und Voranreicherung auf Zinkhydroxyd-flocken, (ii) Trennung der PFAA von den Flocken über eine pH-Einstellung und Aufkonzentrierung der PFAA in einem kleinen Wasservolumen und (iii) Zerstörung von PFAA über elektrochemische Oxidation. Das im Elektrokoagulationsprozess erzeugte Koagulans ist stark hydrophob und hochporös und somit nicht nur zur Sorption der PFAA, sondern auch für viele andere organische Verunreinigungen geeignet. Diese organischen Verunreinigungen können ebenfalls durch elektrochemische Oxidation effektiv abgebaut werden (Chiang, 2018).

<sup>24</sup> Es wird allgemein angenommen, dass die Koagulation in erster Linie durch die Verringerung der Nettooberflächenladung bis zu einem Punkt bewirkt wird, an dem die kolloidalen Partikel, die vorher durch elektrostatische Abstoßung stabilisiert wurden, nahe genug an die Van-der-Waals-Kräfte heranreichen können, was eine Aggregation erlaubt. Die Verringerung der Oberflächenladung ist eine Folge der Abnahme des Abstoßungspotentials der elektrischen Schicht durch die Anwesenheit eines Elektrolyten mit entgegengesetzter Ladung. Bei dem Elektrokoagulations-Verfahren wird das Koagulans durch elektrolytische Oxidation eines geeigneten Anodenmaterials erzeugt. Bei diesem Verfahren werden geladene ionische Spezies (PFAS) aus dem Abwasser entfernt, indem man sie mit Metallhydroxyd-flocken mit einer entgegengesetzten Ladung reagieren lässt.

**Ausblick.** Gegenwärtig liegen noch zu wenige Ergebnisse vor, um das Verfahren abschließend beurteilen zu können. Die wichtigste Frage wird sein, wie effektiv das Verfahren kurzkettenige PFAS entfernt. Nachteilig ist, dass die Lösung nach der Behandlung einen hohen Salzgehalt aufweist, so dass das gereinigte Wasser nicht ohne weiteres in den Grundwasserleiter reinfiltiert werden kann. Insgesamt erscheint das Verfahren (insbesondere als *Treatment Train*) wenig kosteneffizient zu sein. Dies muss durch weitere Studien noch evaluiert werden.

### Elektrokoagulation (Zusammenfassung)

Die Elektrokoagulation wurde bisher nur im Labor untersucht. Gegenwärtig liegen noch zu wenige Ergebnisse vor, um das Verfahren abschließend beurteilen zu können. Es wird nicht mit einem substanziellen Fortschritt in den nächsten Jahren gerechnet.

## 2.3 *In-situ*-Verfahren: Aktivkohleinjektion in den Aquifer

**Verfahren.** Das grundlegende Konzept dieses Sicherungsverfahrens besteht darin, dass „flüssige“ Aktivkohle<sup>25</sup> in den Grundwasserleiter mit geringem Druck (< 2 bar) beispielsweise mittels Direct-Push injiziert wird (Fan et al., 2017). Die injizierte kolloidale Aktivkohle soll sich im Grundwasserleiter gleichmäßig verteilen (Regenesis, 2017). Das Produkt besteht aus sehr feinen Aktivkohlepartikeln (1 – 2 µm), die in Wasser dispergiert und oberflächenbeschichtet sind, um sie mobiler zu machen und eine Verklumpung der Suspension zu verhindern. Im Untergrund soll das Produkt an die Aquifermatrix binden und somit eine Sorptionsbarriere für gelöste Schadstoffe darstellen. Die sorbierten Aktivkohlemengen lassen sich mit Hilfe von Bodenanalysen (TOC/TIC vor und nach der Injektion) bestimmen<sup>26</sup>. Nach Angaben der Hersteller konnte damit eine PFOA/PFOS-Fahne substanziell abgeschnitten werden.

Das Produkt kann entweder als Einfach- oder Mehrfach-Barriere eingebracht werden, welche das sie durchströmende Grundwasser dekontaminiert. Auch die Funktion als Schutzschirm um einzelne Grundwasserentnahmepunkte ist möglich, wenn die PFAS-Fahne so ausgedehnt ist, dass eine Barriere zu teuer wäre.

Modellierungen (dreidimensionale reaktive Transportmodelle) zeigten, dass die Bindung der PFAS über Jahrzehnte effektiv ist. Die Modellierung beruhte hauptsächlich auf der Verwendung von Sorptionskoeffizienten und berücksichtigte eine Verdrängung durch DOC nicht (Carey et al., 2019).

In einer Feldanwendung (allerdings mit einem sehr gering mächtigen anaeroben Grundwasserleiter) wurde ein Einflussradius von etwa 5 m erzielt. In den Grundwasserleiter (780 m<sup>2</sup> Fläche, 0,8 m mächtig) wurden 290 kg kolloidale Aktivkohle über 20 temporäre Direct-Push-Sondierungen mit einem Druck < 21,4 bar injiziert. Die Konzentrationen von PFOA (max. 3,2 µg/L) und PFOS (max. 1,45 µg/L) wurden auf in Summe < 0,03 µg/L (BG) vermindert, diese blieben über die gesamte Nachüberwachungsdauer (18 Monate) konstant (McGregor, 2018).

Der Versuch im Labor, mit Hilfe einer Bodensäule eine beladene granuläre Aktivkohle *in-situ* durch chemische Oxidation mit wärmeaktiviertem Persulfat zu „regenerieren“, schlug fehl. In dem Versuch zeigte PFOS selbst bei erhöhter aktivierter Persulfatoxidationsmitteldosis keine Transformation. Gelöstes PFOA unterlag zwar einem Abbau, jedoch nur zu kürzerkettigen Verbindungen.

<sup>25</sup> Beispielsweise PlumeStop® Liquid Activated Carbon™ oder BOS 100. Dabei handelt es sich um eine kolloidale Suspension.

<sup>26</sup> In einem Feldbeispiel wurde eine Kohleanreicherung von etwa 0,13 g/kg Boden erzielt (gemessen unmittelbar nach der Injektion) (McGregor, 2018).

Sorbiertes PFOA war gegenüber dem oxidativen Angriff stabil. Die Persulfatbehandlung veränderte die Oberflächenpolarität der Aktivkohle mit dem Ergebnis einer verbesserten Sorption, wodurch die PFAS für einen oxidativen Abbau noch weniger verfügbar waren (Crimi et al., 2017).

In anderen Untersuchungen (Sun et al., 2016) wurde bei einem thermisch aktivierten PFAS-Abbau mit Persulfat bei Anwesenheit pulverförmiger Aktivkohle (PAC)<sup>27</sup> unter umweltneutralen pH-Bedingungen ein neuer Weg für die Entfernung von PFOA beobachtet. Unter diesen Bedingungen war die Entfernung von PFOA der Chemisorption zuzuschreiben, einem Prozess, bei dem PAC die Persulfat-Zersetzung katalysierte und mit den Transformationsprodukten unter Bildung von kovalent gebundenem PFOA reagierte. Bei PAC-Konzentrationen zwischen 200 und 1.000 mg/L und einer anfänglichen PFOA-Konzentration von 0,5 µM führte die kovalente Bindung zur Entfernung von 10 -40 % des PFOA.

**Ausblick.** Da die PFAS keinem biologischen Abbau unterliegen, findet keine „Regeneration“ des Sorptionsmediums statt. Dies bedeutet, dass, sobald die Gesamtmasse Aktivkohle bis zum Gleichgewicht beladen ist, die Schadstoffe durchbrechen und im Abstrom der Barriere wieder unvermindert nachweisbar sind. Dies hat zur Folge, dass so viel Aktivkohle in den Aquifer eingebracht werden muss, dass die an einer Barriere erwartete zeitintegrierte Gesamtmasse vollständig sorbiert werden kann. Eine wiederholte Dosierung der kolloidalen Aktivkohle ist möglicherweise nicht mehr wirksam, da dann eine Verblockung des Grundwasserleiters immer wahrscheinlicher wird mit dem Ergebnis, dass das PFAS-belastete Grundwasser den Sorptionsbereich umfließt. Dies muss dann im Einzelfall geprüft werden. Alternativ besteht die Möglichkeit, die Aktivkohle im weiteren Abstrom zu injizieren, um damit die Sorptionsbarriere zu vergrößern.

Auch die Frage, ob bei der ersten Injektion mit höheren Konzentrationen an kolloidaler Aktivkohle in der Injektionsflüssigkeit höhere bodengebundene AktivkohleKonzentrationen erreicht werden können oder ob der „Überschuss“ mit dem natürlichen Grundwasserstrom ausgewaschen wird, bleibt noch zu prüfen. Geeignet dafür sind Grundwasserproben. Wird die kolloidale Aktivkohle verfrachtet, sollte sie in der Grundwasserprobe nachweisbar sein. Dies sollte in regelmäßigen Zeitabständen, beginnend mit der ersten Injektion überprüft werden.

Ein möglicher Durchbruch trifft vergleichsweise rasch auf die kurzkettigen PFAS zu. Diese werden zunächst an die Aktivkohle gebunden und später dann durch die besser bindenden längerkettigen PFAS vermutlich in höheren Konzentrationen als im Zulauf zur Barriere aus ihrer Bindung verdrängt. Zudem werden wie bei herkömmlicher Aktivkohle neben den kürzerkettigen PFAS wahrscheinlich auch Precursor weniger wirksam zurückgehalten (Xiao et al., 2017). Aber auch andere Bestandteile des Grundwassers, vor allem der natürliche DOC, sorbieren auf der Aktivkohle und vermindern deren Sorptionskapazität für PFAS zunehmend über die Zeit. Im „worst case“ sorbiert der natürliche DOC andauernd auf der Aktivkohle (die für immer im Grundwasserleiter verbleibt) und führt zu einer vollständigen Desorption der PFAS.

Letzendlich ist die Bindefähigkeit der kolloidalen Aktivkohle auch stark vom  $f_{OC}$ -Gehalt des Sediments des Grundwasserleiters abhängig. Mit zunehmendem  $f_{OC}$  nimmt die Sorption der PFAS auf die Aktivkohle ab.

Darüber hinaus findet, sobald im Zustrom die Schadstoffkonzentrationen (aufgrund einer Quellensanierung oder der Tatsache, dass die Quelle natürlicherweise vollständig eluiert ist) wieder abnehmen, eine Desorption der Aktivkohle statt. Aufgrund der hohen Sorptionskraft liegt das Verteilungsgleichgewicht stark auf Seiten der Aktivkohle, so dass in der Wasserphase vermutlich nur geringe PFAS-Konzentrationen (gegebenenfalls sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze) zu messen sein werden.

---

<sup>27</sup> PAC = Powder Activated Carbon

In der Folge eluiert die Aktivkohle somit die PFAS über sehr lange Zeiträume und in geringen Konzentrationen. Zum Nachweis, dass die PFAS-Konzentrationen unterhalb der Beurteilungswerte bleiben, ist daher ein sehr lang andauerndes Grundwasser-Monitoring erforderlich.

Da die Schadstoffe nicht aus dem Untergrund entfernt werden, weist das Verfahren nur eine geringe Nachhaltigkeit auf.

Die Wirksamkeit des Verfahrens ist auch stark von der Gleichverteilung des kolloidalen Produktes im regelmäßig heterogenen Untergrund abhängig (als Voraussetzung für eine vollständige Sorption der PFAS im Grundwasser) und vor allem von dem Rückhalt des Produktes im Untergrund. Es ist nicht immer sicher, dass der Grundwasserleiter vollräumlich mit kolloidaler Aktivkohle beaufschlagt werden kann. Es gibt auch Berichte zu Anwendungen, bei denen die Injektion in einen Sand/Kies-Aquifer gescheitert ist (Broholm et al., 2019).

Nach der Injektion müssen die injizierten Partikel einerseits eine ausreichende Mobilität aufweisen, um ausreichend weit von der Injektionsstelle zu migrieren, andererseits darf die Mobilität nicht so hoch sein, dass die Partikel mit dem natürlichen Grundwasserstrom wieder ausgewaschen werden. Das soll dadurch geregelt werden, dass die Partikel nach der Injektion an die Bodenmatrix binden.

Um eine ungewollte Desorption zu vermeiden, wurden verschiedene Ansätze diskutiert (NGWA, 2017):

- ▶ Ausgraben der beladenen Aktivkohle.
- ▶ Injektion stark desorbierender Reagenzien (z. B. Methanol) und Abpumpen der hochkonzentrierten Lösung.
- ▶ Erneute Aktivkohleinjektion abstromig der bestehenden Barriere.

Ob solche Lösungen vorteilhaft sind, muss in standortspezifischen Kosten-Nutzen-Analysen ermittelt werden. Zusammenfassend ist ein wesentlich besseres Verständnis der Verteilung und Wirksamkeit von injizierbarer partikulärer Aktivkohle zum Rückhalt von PFAS erforderlich. Dies schließt herstellerunabhängige Machbarkeitsstudien ein, die derzeit noch fehlen und daher dringend angeraten werden. Der Forschungsbedarf ist in Anhang E vertieft.

#### Aktivkohleinjektion in den Aquifer (Zusammenfassung)

Die Injektion von kolloidaler Aktivkohle in den Aquifer mit nachfolgender Sorption der PFAS an der Kohle ist ein vergleichsweise einfaches Verfahren. Die Produkte sind am Markt kommerziell verfügbar und werden bereits im technischen Maßstab meist außerhalb Deutschlands eingesetzt.

Neben einigen positiven Erfahrungsberichten gibt es jedoch eine Reihe offener Fragen (vor allem nach der vollräumlichen Versorgung des Grundwasserleiters mit ausreichender Menge an kolloidaler Aktivkohle und nach dem zeitabhängigen Verhalten der sorbierten PFAS), die beantwortet werden müssten, um die Genehmigungsfähigkeit des Verfahrens zu erhöhen und um es als nachhaltige Lösung einsetzen zu können.

## 2.4 Weitere Verfahren

### 2.4.1 Übersicht

Über die in den vorstehenden Kapiteln diskutierten Verfahren hinaus gibt es eine Reihe von mehr oder weniger intensiv untersuchten Verfahren zur Dekontamination der Wasserphase, die jedoch überwiegend am Anfang der Entwicklung stehen. Ausschließlich das Verfahren der Schaumfraktionierung lässt sich *in-situ* anwenden:

- ▶ Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen
- ▶ Photolyse
- ▶ Plasmabestrahlung
- ▶ Elektronenstrahlverfahren (eBeam)
- ▶ *In-situ*-Schaumfraktionierung

Diese Verfahren werden der Vollständigkeit halber im Folgenden kurz beschrieben.

### 2.4.2 Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen

**Verfahren.** Die Überlegungen basieren darauf, dass Pilze unter aeroben Bedingungen lignolytische (holzzersetzende) Enzyme bilden, die den Abbau von Stoffen über die Bildung unspezifischer Radikale initiieren und somit in der Lage sein sollten, perfluorierte Verbindungen abzubauen. Daher wurden entsprechende Pilze auf ihr PFAS-Abbaupotential untersucht (Wang et al., 2014, Tseng, 2014). Es konnte gezeigt werden, dass PFOA durch Pilze umgesetzt wird. Die Behandlung mit dem Enzym Meerrettich-Peroxidase zeigte eine 30-%ige Verminderung der PFOA-Konzentrationen mit einem phenolischen Cosubstrat. Als Produkte entstanden kürzerkettige Verbindungen (Colosi et al., 2009).

Das Oxidationsenzym Laccase transformierte mit 1-Hydroxybenzotriazol als Primärsubstrat unter idealisierten Laborbedingungen PFOA in 157 Tagen zu teilweise fluorierten kürzerkettigen Alkoholen und Aldehyden (Reaktion 1. Ordnung). Kürzerkettige PFAS waren nicht nachweisbar. Rund 28 % des Fluorids wurde freigesetzt, dies entspricht einer Mineralisationsrate in der gleichen Höhe (Luo et al., 2015).

Die Biotransformation von 6:2-FTOH über 28 Tage durch einen Weißfäulepilz (*Phanerochaete chrysosporium*) führte zu einem Gemisch aus 5:3-Fluortelomersäure, PFPeA und PFHxA als Haupttransformationsprodukte (Tseng et al., 2014). 6:2-FTOH wurde in diesem Zeitraum nur zu etwa 50 % transformiert, eine weitere Umsetzung scheint nicht zu erfolgen. Ein Abbau von PFSA wie PFOS wurde bisher nicht beobachtet.

Da derartige Pilze im Grundwasserleiter nicht vorkommen, wurde versucht, die Abbauenzyme mit genetisch veränderten Zelllinien herzustellen und anschließend in organische Protein-Kapseln in einer Größe von ca. 100 nm einzuschließen. Diese Kapseln gewährleisteten den Schutz der Enzyme vor raschem Abbau und machen sie damit langlebiger. Es wurde jedoch noch kein erfolgreicher PFAS-Abbau erreicht (Mahendra et al., 2016).

**Ausblick.** Für eine technische Anwendung ist das Verfahren des Abbaus mit Hilfe von Enzymen für *Ex-situ*-Verfahren nicht geeignet, die erzielbaren Abbauraten sind viel zu gering. Für eine *in-situ*-Anwendung wäre die Zugabe von Cosubstraten erforderlich. Hierfür wird üblicherweise Holz verwendet (lösliche chemische Analoga stellen selbst Schadstoffe dar), das allenfalls in obere Bodenbereiche eingearbeitet werden kann. Es entstehen dann in den langen Zeiträumen des Abbaus kürzerkettige PFAS, die mobiler sind und leichter in das Grundwasser ausgewaschen werden können. Eine vollständige Mineralisierung der gesamten Schadstoffmasse wurde nicht nachgewiesen.

Darüber hinaus ist ein Abbau von PFSA nicht möglich. Auch der Versuch, die Abbauenzyme in Hüllen einzubinden und damit zu schützen, war nicht erfolgreich.

Dennoch werden Weißfäulepilze auch weiterhin intensiv hinsichtlich ihrer Dekontaminationsleistungen untersucht (Gao et al., 2010). Es scheint prinzipiell ein Potenzial zu geben, die PFAS-spezifischen Herausforderungen überwinden zu können. Allerdings ist in überschaubarer Zeit nicht mit der Entwicklung einer raschen, praktikablen, kosteneffektiven Pilzbehandlungstechnologie für kommerzielle PFAS-Sanierungsprojekte zu rechnen.

#### Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen (Zusammenfassung)

Der PFAS-Abbau mit Hilfe von Pilzenzymen ist unvollständig und zu langsam. Das Verfahren ist daher gegenwärtig nicht zur Sanierung von PFAS-Kontaminationen geeignet.

### 2.4.3 Photolyse

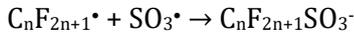
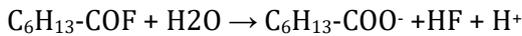
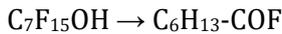
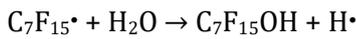
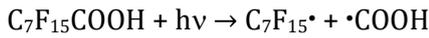
**Verfahren.** Bei der Photolyse wird das Grundwasser mit hochenergetischem Licht (UV) bestrahlt. In der Regel sind Mediatoren erforderlich, mit deren Hilfe hydratisierte Elektronen ( $e_{aq}^-$ ) (Qu et al., 2010b) oder Radikale gebildet werden können. Die hochreaktiven Elektronen führen zu einer Oxidation der PFAS und im optimalen Fall zu einer Mineralisierung zu  $CO_2$  und Freisetzung von  $F^-$ .

Die Photolyse wurde bisher vermutlich ausschließlich im Labor untersucht. So wurde nachgewiesen, dass PFOA mit Jodid als Mediator abgebaut werden kann. Kurzkettige Verbindungen wie PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA sowie Pentafluorpropionsäure und Trifluoressigsäure wurden als intermediäre Produkte nachgewiesen. Mit Erhöhung der Temperatur von 20 °C auf 40 °C in der Reaktionslösung stieg auch der Abbau von PFOA (von 48 % auf 81 %, jeweils nach 6 h; Zhang et al., 2016). Als Endprodukte wurden  $CO_2$  und  $F^-$  nachgewiesen. Die Verwendung von  $H_2O_2$  als Mediator erwies sich als wenig effektiv (Hori et al., 2004). In einer anderen Studie wurden  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  und  $TiO_2$  als Mediatoren verwendet. Am besten wurde PFOA (100 %) mit  $In_2O_3$  abgebaut ( $t_{1/2} = 0,16$  Min). Natürliches organisches Material vermindert die Wirksamkeit der Photolyse (Xu et al., 2017). Andererseits bestehen auch Hinweise darauf, dass die Photolyse von Humin- und Fulvinsäuren in natürlichen Wässern zur Bildung hydratisierter Elektronen führt, was den PFAS-Abbau fördern sollte.

Da die vorstehend diskutierten Methoden stets sehr rigide Reaktionsmilieus erfordern, wurde geprüft, ob die Photolyse auch mit milderem Mitteln und bei geringen PFOA-Konzentrationen (wie sie an kontaminierten Standorten vorkommen) möglich ist. Nach Bestrahlung mit zwei Wellenlängen (185 nm und 254 nm) wurde PFOA in 4 h nahezu vollständig abgebaut. Da der Abbau nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft, sind die Abbauraten bei kleinen PFOA-Konzentrationen auch geringer. Als Produkte wurden Ameisen- und Essigsäure nachgewiesen (Giri et al., 2011).

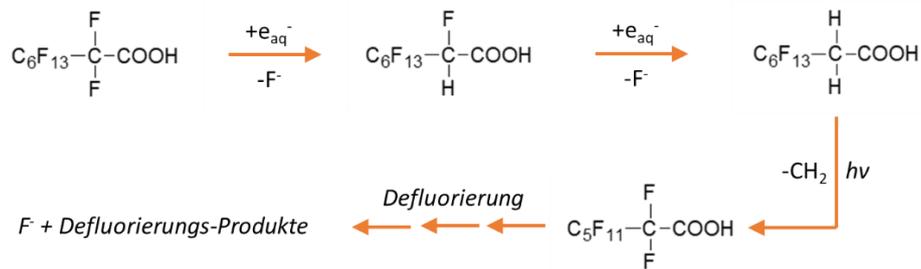
Darüber hinaus können als Metabolite kürzerkettige Perfluorcarbonsäuren bis zu  $C_1$ -Säuren auftreten. Weitere Metabolite waren  $CF_3H$  und  $C_2F_6$  in geringer Konzentration. Es wurde in einem anaeroben System (UV- $SO_3^{2-}$ - $N_2$ ) der in Abbildung 22 gezeigte Abbaumechanismus postuliert.

Die Bildung hydratisierter Elektronen spielt dabei die zentrale Rolle:  $SO_3^{2-} + h\nu \rightarrow SO_3^{\bullet-} + e_{aq}^-$  (Songa et al., 2013). Dabei kommt es zu einer direkten Spaltung der C-F-Bindung nach Angriff durch das nukleophile hydratisierte Elektron mit anschließender  $CH_2$ -Eliminierung. Als Nebenprodukte können in diesem Reaktionssystem auch perfluorierte Sulfonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge gebildet werden, die jedoch im weiteren Verlauf wieder abgebaut werden können:



Da daneben  $C_8HF_{17}$  und  $C_8F_{17}OH$  Verbindungen, die um eine  $CF_2$ -Gruppe kürzer sind, nachgewiesen wurden, wurde vermutet, dass eine schrittweise  $CF_2$ -Abspaltung möglich ist (Yamato et al., 2007).

Abbildung 22 Postulierter PFAS-Abbaumechanismus (Photolyse)



Quelle: Songa et al., 2013

In einer umfassenden Studie mit 34 PFAS-Verbindungen und UV-erzeugten hydratisierten Elektronen wurden PFCA mit Kettenlängen von 2 bis 10 mit einer ähnlichen Rate abgebaut. Der Abbau von FTOH und PFSA zeigte eine Abhängigkeit von der Länge der Fluoralkylkette (Bentel et al., 2019). Dies wurde von Taniyasu et al. (2013) bestätigt. Demnach gilt, dass kürzerkettige Verbindungen mittels Photolyse deutlich schlechter abbaubar sind als langkettige, und perfluorierte Sulfonsäuren schlechter als perfluorierte Alkansäuren. Precursor sind ebenfalls abbaubar.

PFCA können bei der Reaktion mit  $e_{aq}^-$  auf zwei Wege abgebaut werden. Neben dem oben beschriebenen Weg der Verkürzung der PFAS-Kette kann ein wiederholter  $F \rightarrow H$ -Austausch an der  $\alpha$ -Position zu der schlecht abbaubaren Verbindung  $C_{n-1}F_{2n-1}CH_2COO^-$  führen. Wenn die perfluorierte Kohlenstoffkette ausreichend lang ist, können auch zusätzliche F-Atome an mittleren  $CF_2$ -Gruppen abgespalten werden (Bentel et al., 2019).

In dem anaeroben System ( $UV-SO_3^{2-}-N_2$ ) war der Abbau von PFOA innerhalb von einer Stunde vollständig, aber erst nach 24 h waren 88,5 % des Fluorids freigesetzt.

Wie alle radikalisch wirkenden Reaktionen ist die Photolyse stark empfindlich gegen erhöhte Konzentrationen an Radikalfängern wie beispielsweise Bicarbonat.

**Ausblick.** Die Untersuchung der Photolyse konzentrierte sich bisher überwiegend auf Laborversuche. Die Behandlungsdauer für eine vollständige Mineralisation mit Freisetzung des gesamten organisch gebundenen Fluorids liegt im Bereich von mehreren Stunden. Hierfür sind ein hoher Energiebedarf und rigide Reaktionsbedingungen erforderlich. Dies bedeutet, dass das Verfahren allenfalls auf wässrige PFAS-Konzentrate anwendbar ist. Aber auch nach Entfernung der PFAS kann die Wasserphase nicht ohne weitere Aufbereitungsschritte entsorgt werden. In der Summe könnte die Photolyse insgesamt teurer sein als die thermische Entsorgung von Konzentraten. In diesem Fall wäre das Verfahren unwirtschaftlich.

Die Photolyse wurde in der Vergangenheit schon mehrfach für andere Verbindungen im Pilotmaßstab und im technischen Maßstab untersucht.

### Photolyse (Zusammenfassung)

Die Photolyse wurde in der Vergangenheit bereits für andere, zum Teil schwer abbaubare Schadstoffe untersucht. Bislang hat sie sich nicht durchgesetzt, vor allem wegen verfahrenstechnischer Probleme (Verschmutzung der UV-Lampen) und der Unvollständigkeit der Reaktionen, was eine Nachbehandlung mit Aktivkohle erforderlich machte. Bei den PFAS spielt vor allem die lange Behandlungszeit von mehreren Stunden eine wesentliche Rolle. Damit kann das Verfahren nicht zur kontinuierlichen Reinigung von beim P&T geförderten Wasserströmen eingesetzt werden. Für den Batch-Ansatz sind andere Verfahren erfolgreicher. Es ist zu Vermuten, dass die Photolyse von PFAS keine Marktreife erlangen wird.

#### 2.4.4 Plasmabestrahlung

**Verfahren.** Der Abbau von PFAS (insbesondere PFOA und PFOS) bei geringen Ausgangskonzentrationen im Wasser ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ) gelingt mit Hilfe der Bestrahlung mit einem nicht-thermischen atmosphärischen Plasma (NTAP)<sup>28</sup>. Hierzu wird das Plasma aus Luft generiert. Laborversuche haben gezeigt, dass eine 3-5-minütige Behandlung der Wasserproben zu einer Abnahme der PFOA/PFOS-Konzentration von maximal 90 % führte. Es wird angenommen, dass hauptsächlich die im Plasma gebildeten hydratisierten Elektronen für den PFAS-Abbau verantwortlich sind. Die Effizienz des Verfahrens ist sehr stark von der gewählten Reaktor-Düsen-Geometrie (Größen der Plasmadüse im Verhältnis zur Reaktorgröße) abhängig. Während der Behandlungszeit sinkt der pH von neutralen Werten rasch auf Endwerte von pH 2,3 – 2,6. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dies der Grund, warum der PFAS-Abbau nach kurzer Zeit im Reaktor zum Erliegen kommt und unvollständig bleibt (Jovicic et al., 2018).

**Ausblick.** Prinzipiell sollte es möglich sein, den pH-Wert-Effekt durch eine pH-Wert-Regulierung im Reaktor zu neutralisieren. Wegen der Schnelligkeit der Reaktion dürfte die pH-Wert-Regulierung verfahrenstechnisch anspruchsvoll sein. Gegenwärtig liegen zu wenige Ergebnisse vor, um beurteilen zu können, ob das Verfahren letztlich ökonomisch konkurrenzfähig ist. Wenn eine vollständige Zerstörung der PFAS nachgewiesen werden kann (was derzeit noch nicht der Fall ist), könnte das Verfahren aber zumindest nachhaltig sein und die Schadstoffe dauerhaft aus der Umwelt entfernen.

### Plasmabestrahlung (Zusammenfassung)

Die Plasmabestrahlung ist nur wenig und zudem nur im Labormaßstab untersucht. Der PFAS-Abbau bleibt unvollständig. Es ist anzunehmen, dass dieses Verfahren zumindest mittelfristig keine Marktreife erlangen wird.

#### 2.4.5 Elektronenstrahl-Behandlung

**Verfahren.** Die Bestrahlung von synthetischem Abwasser mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl<sup>29</sup> (generiert durch einen Linearbeschleuniger<sup>30</sup>) in einem Laborversuch unter sauerstofffreien Bedingungen (eBeam) führte zu einem Abbau von PFOA. Der Prozess kann schnell hohe Temperaturen ( $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erzeugen und zur Bildung von drei primären reaktiven Spezies führen: Hydratisierte Elektronen, stark reduzierende Wasserstoffradikale und stark oxidierende Hydroxylradikale.

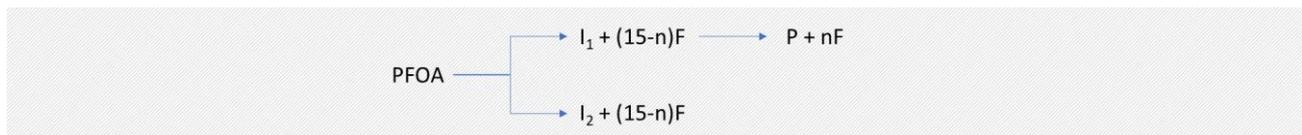
<sup>28</sup> Ein Plasma ist ein vollständig oder teilweise ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen, freien Radikalen und neutralen Spezies besteht.

<sup>29</sup> Nicht-radioaktiv

<sup>30</sup> 10 MeV, 18 kW Elektronenstrahl-Linearbeschleuniger (LINAC).

Dies führt zu einem kombinierten Reduktions- und Oxidationsprozess ohne Zusatz von Chemikalien, die an der Zerstörung von PFOA beteiligt sind. Die absolute Konzentration von Radikalen, die während der Bestrahlung gebildet werden, hängt von der Dosis und der Wasserqualität ab. Je höher die absorbierte Dosis<sup>31</sup> (Dosisrate) ist, desto höher sind die Abbauraten, der Gesamtabbau und die Konzentration freien Fluorids. Aus den Versuchsdaten wurde ein Modell mit einer postulierten Bildung partiell defluorierter Intermediate entwickelt. Danach erfolgt der Abbau von PFOA in einem zweistufigen Mechanismus (Abbildung 23). In einem ersten Schritt ist die Bildung von zwei verschiedenen Intermediaten ( $I_1$ ,  $I_2$ ) in unterschiedlichen Fraktionen möglich. Während  $I_2$  als stabiles Endprodukt agiert, wird  $I_1$  vollständig entfluoriert.

Abbildung 23: PFOA-Abbaumodell



Quelle: Wang et al., 2016

Der PFOA-Abbau ist wahrscheinlich das Ergebnis einer Reaktion mit durch eBeam-Bestrahlung erzeugte reduzierende Radikale wie z. B. hydrierte Elektronen ( $e_{aq}^-$ ) und  $H\cdot$ . Mit steigenden Nitratkonzentrationen steigt auch der Abbau von PFOA. Vermutlich liegt das daran, dass Nitrat als  $e_{aq}^-$ -Scavenger fungiert und zur Bildung des Nitratradikals ( $NO_3^{2\cdot-}$ ) führt, welches effektiv PFOA abbaut.

Auch eine höhere Alkalinität erhöht den PFOA-Abbau. Dies geht vermutlich einher mit der Bildung des Carbonatradikals ( $CO_3^{\cdot-}$ ). Dieses ist ein Oxidationsmittel und könnte mit dem PFOA-Anion reagieren. Obwohl Bicarbonat/Carbonat auch mit  $e_{aq}^-$  reagieren kann, ist die Reaktion viel langsamer als mit  $OH\cdot$ . In Gegenwart von Sauerstoff wurde PFOA weniger effizient abgebaut und zeigte komplexere Abbau-muster, was vermutlich am Scavenging der für die Reaktion erforderlichen Radikale  $e_{aq}^-$  und  $H\cdot$  liegt. Einen ähnlichen Scavenging-Effekt verursacht vermutlich auch der natürliche DOC (Fulvinsäuren). Eine Vorbehandlung zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wäre wahrscheinlich erforderlich, um eBeam in der Praxis für den Abbau von PFOA und anderen PFAS einzusetzen (Wang et al., 2016).

**Ausblick.** Die Technologie ist im Prinzip ausgereift und wird weltweit u. a. für das Pasteurisieren von Lebensmitteln, das Sterilisieren von medizinischen Geräten oder die Sanierung von organischen Verbindungen im Wasser (EPA, 1997) eingesetzt. Die Kenntnisse beim PFAS-Abbau sind derzeit jedoch noch sehr limitiert. Der Abbau wurde in einem synthetischen behandelten Abwasser untersucht. Es stellt sich die Frage, inwieweit andere Wasserinhaltsstoffe die Reaktion beeinflussen. Ferner ist die Wirksamkeit für andere Verbindungen, insbesondere Perfluorsulfonsäuren und kurzkettige Verbindungen noch ungeklärt.

### Elektronenstrahlbehandlung (Zusammenfassung)

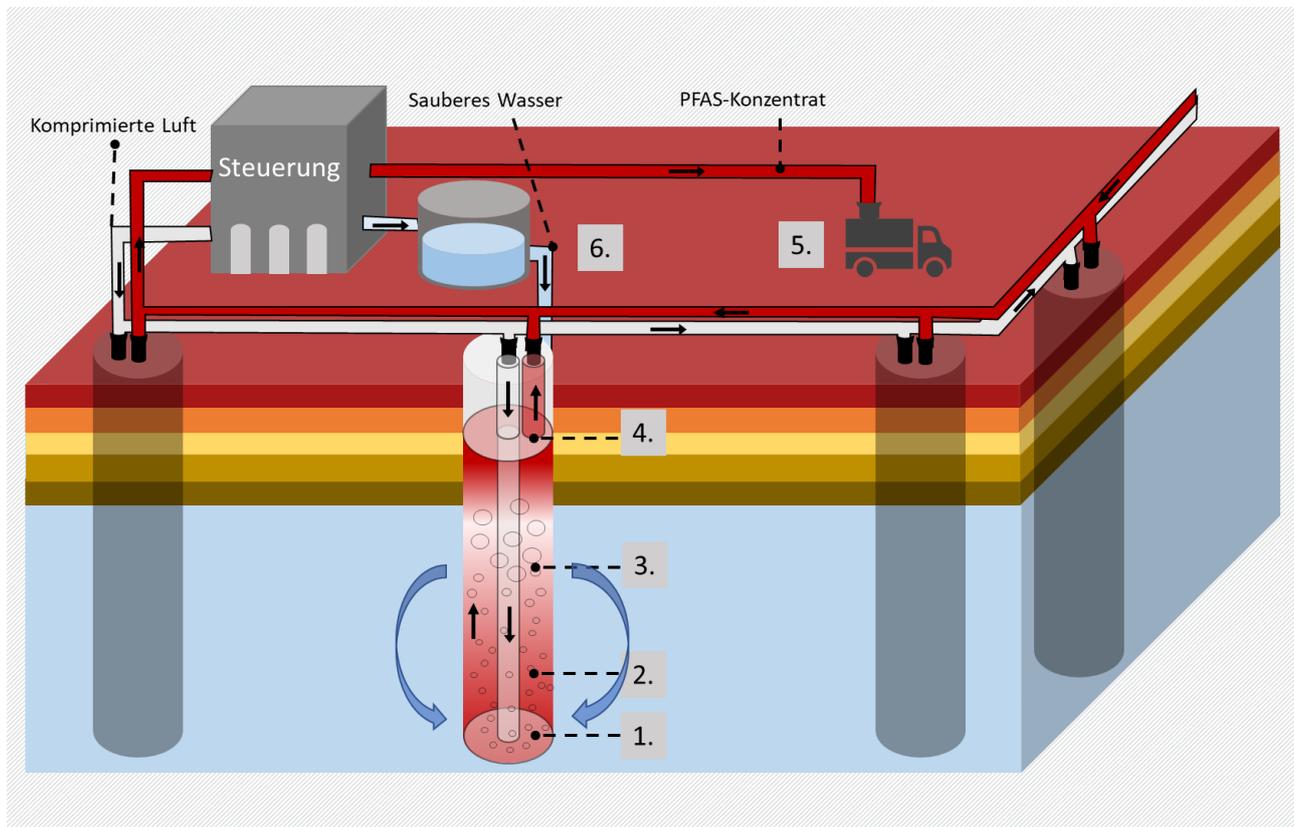
Obwohl das Verfahren in anderen Bereichen bereits im technischen Maßstab eingesetzt wird, ist die Datenlage zum PFAS-Abbau für eine Bewertung, ob dieses Verfahren zu einer marktreifen Technologie entwickelt werden kann, zu gering.

<sup>31</sup> Die Energiemenge von eBeam, die von einem bestrahlten Material pro Masseneinheit absorbiert wird, wird als Dosis bezeichnet.

## 2.4.6 In Situ-Schaumfraktionierung

Mit dem sogenannten *Downhole Foam Fractionation System* sollen die PFAS durch Ausschäumen in eigens dafür vorgesehenen Grundwasserbrunnen entfernt werden. Die Brunnen können beispielsweise an strategischen Punkten des kontaminierten Aquifers positioniert werden.

Abbildung 24: Prinzip des In Situ-Schaum-Fraktionierungs-Verfahrens



1: Komprimierte Luft wird an der Basis des Brunnenes eingetragen. 2: PFAS schäumt aus dem Grundwasser aus, 3: Luftblasen tragen den Schaum zur Oberfläche. 4: Schaum wird mittels einer speziellen Vorrichtung abgezogen und zur Anlage gepumpt, in der eine weitere Aufkonzentrierung stattfindet. 5: Konzentrierte PFAS-Lösung wird zum vollständigen externen Abbau abtransportiert, 6: Anfallendes gereinigtes Wasser wird in Aquifer zurückgepumpt. Quelle: OPEC-Systems, 2018a

Viele tensidische PFAS-Verbindungen haben eine natürliche Veranlagung zum Schäumen bzw. sich an der Grenzfläche Gas-Wasser zu akkumulieren. Das Verfahrenskonzept nutzt diese Eigenschaft der schnellen Schaumerzeugung aus. Druckluft wird durch einen Diffusor am Boden des Brunnenes eingeleitet. Die aufsteigende Blasensäule erzeugt als *Mammutpumpe* einen Grundwasser-Aufwärtsstrom. Dadurch wird Grundwasser an der Basis in den Brunnen gezogen, welches an der Oberkante wieder ausströmt. Im Grundwasserleiter entsteht nach dem Prinzip der Grundwasserzirkulationsbrunnen eine radial zirkulierende Grundwasserströmung. Der Diffusor zur Luftinjektion ist so gewählt, dass er optimal dimensionierte Blasen erzeugt, die durch die Wassersäule im Brunnen aufsteigen. Die dichte Blasensäule und die große Oberfläche der Blasengrenzflächen erzeugen eine Bewegung im Brunnen und stellen eine starke Anziehungsfläche für PFAS in der Lösung dar. Sie werden damit rasch aus dem Grundwasser entfernt und in den oberen Bereich der Wassersäule verfrachtet. Der Schaum, der sich dort bildet, ist hoch angereichert mit PFAS und Co-Kontaminanten und kann, bevor er wieder kollabiert, durch Verwendung eines speziell konstruierten patentierten Extraktionskopfes optimal gefasst, abgesaugt und in einen zentralisierten Sammelbehälter abgeführt werden. Der Schaumextraktionskopf ist der Höhe nach variabel und passt sich automatisch den Anforderungen an (Abbildung 24). Der PFAS-Schaum wird in weiteren Verfahrensstufen aufkonzentriert bis nur noch ein PFAS-Hyperkonzentrat

zur Entsorgung übrigbleibt (OPEC-Systems, 2018a,b). Bislang handelt es sich bei diesem Verfahren lediglich um ein Konzept, es wurde nach gegenwärtiger Kenntnislage im Feld noch nicht erprobt.

Die Wirksamkeit dieses Verfahrens hängt von der hydraulischen Durchlässigkeit des Aquifers, der Größe der induzierten Wasser/Schaum-Grenzfläche oberhalb des statischen Grundwasserspiegels und der Effektivität der Grundwasserzirkulationswalze ab. Das Konzept ähnelt der Ozofraktionierung (Kapitel 2.2.6), wird jedoch *in-situ* durchgeführt.

In einem Laborversuch konnte die prinzipielle Machbarkeit des PFAS-Austrags in der Wassersäule (des späteren Brunnens) nachgewiesen werden. Es wurde eine breite Palette von PFAS-Verbindungen (einschließlich PFOS, PFOA, PFHxS und 6:2FTS) in hoher Konzentration (> 400 µg/L) in wenigen Minuten nahezu vollständig aus dem Wasser in der Säule entfernt.

**Ausblick.** Das Verfahren wird bereits angeboten (OPEC-Systems, Australien), es fehlt jedoch eine Verifizierung des Verfahrenskonzeptes und eine unabhängige Überprüfung. Wesentliche Einschränkungen könnten in der Effektivität der Grundwasserzirkulationswalze und dem erreichbaren Einflussradius liegen. Grundlage des Verfahrens ist, dass das gereinigte und am Brunnenkopf in den Aquifer wieder-eingeleitete Grundwasser sich durch Nachlösungsprozesse erneut mit Schadstoffen belädt und im unteren Bereich wieder in den Brunnen gelangt. Kurzschlussströmungen und zu geringe Einflussradien würde das Verfahren der Grundwasserzirkulation stark begrenzen (Allmon, 1999).

Ferner ist die Effektivität des Schaumextraktionskopfes von ausschlaggebender Bedeutung. Wäre die Schaumextraktion am Brunnenkopf unvollständig, würde der PFAS-Schaum an der Grundwasser Oberfläche radial um den Brunnen verteilt werden.

Durch die Verwendung von Druckluft kann es zu einer raschen Biomassebildung im Brunnen selbst kommen, sofern aerob abbaubare Verbindungen, wie beispielsweise nicht-fluorierte Tenside aus Feuerlöschschäumen, vorliegen. Wenn im Aquifer reduzierende Fe/Mn-Verbindungen vorliegen, werden diese im Brunnen ebenfalls unter aeroben Bedingungen ausgefällt. Solche Verblockungsreaktionen haben das Potential, die Grundwasserzirkulation in wenigen Tagen/Wochen zum Erliegen zu bringen. Eine Option bestünde darin, den Brunnen gegenüber der Atmosphäre zu verschließen und die Schaumbildung mit inerten Gasen (z. B. Stickstoff) zu initiieren. Der Stickstoff könnte in einem geschlossenen System im Kreislauf geführt werden. Ein gewisser Anteil des Gases löst sich jedoch im Grundwasser, so dass dieser kontinuierlich nachdosiert werden muss. Generell scheint das Verfahren nach entsprechenden Anpassungen ein gewisses Potential zu haben. Es fehlen jedoch noch eine Reihe unabhängiger Prüfungen.

### In-situ-Schaumfraktionierung (Zusammenfassung)

Das Verfahren der In-situ-Schaumfraktionierung beruht auf dem Prinzip der Grundwasserzirkulationsbrunnen wobei die Grundwasserzirkulation durch eine Mamutpumpe (Injektion von Luftblasen an der Basis der Brunnen) in Gang gehalten wird. Aus dem diesen Brunnen zuströmenden Grundwasser werden die PFAS durch Schaumbildung und die Tatsache, dass sie sich an Gas-Wasser-Grenzflächen anreichern, ausgetragen und am Brunnenkopf akkumuliert. Dort wird der Schaum abgezogen, eingedickt und weiter behandelt. Auch wenn der Austrag der PFAS aus der Wassersäule funktioniert, ist der In-situ-Ansatz derzeit lediglich ein Konzept.

Bei diesem Verfahren sind noch zahlreiche Fragen offen, vor allem hinsichtlich der Wirksamkeit der Grundwasserzirkulation. Es ist daher nicht damit zu rechnen, dass dieses Verfahren in Kürze marktreif sein wird.

## 3 Bodensanierungsverfahren

### 3.1 Aushub und Deponierung

**Verfahren.** Alle nachfolgend diskutierten Verfahren der Bodenbehandlung beruhen darauf, dass der Boden zunächst ausgehoben und *ex-situ* „behandelt“ wird. Die Verfahren zum Bodenaushub unterscheiden sich nicht vom Aushub klassischer Schadstoffe, daher wird an dieser Stelle auf den Aushub nicht weiter eingegangen.

Die einfachste Form der „Behandlung“ ist die Deponierung. Vermutlich wird es künftig keine bundesweit einheitlichen Vorgaben (PFAS-Konzentrationswerte) für die Deponierung geben. Dies bedeutet, dass im Rahmen von Einzelfallentscheidungen zu prüfen ist, ob und bis zu welchem Belastungsgrad die Deponien PFAS-belasteten Boden annehmen. Weitere Details finden sich im Hauptteil der vorliegenden Handlungsempfehlung.

#### Deponierung (Zusammenfassung)

Der Aushub PFAS-belasteten Bodens und die nachfolgende Deponierung ist ein Standardverfahren in der Altlastensanierung bzw. bei lokalen Kontaminationen. Problematisch ist, dass viele Deponien über keine ausreichende Sickerwasseraufbereitung verfügen und den belasteten Boden daher nicht annehmen.

### 3.2 Verfahren zur Behandlung des ausgehobenen Bodens

#### 3.2.1 Hochtemperaturverbrennung

**Verfahren.** Die Hochtemperaturverbrennung erfolgt in der Regel in einem Reaktor. Die PFAS werden dabei vom Boden in die Gasphase überführt und bei ausreichend hoher Temperatur direkt im Reaktor zerstört. Alternativ können die bei etwa 600 °C in die Gasphase überführten PFAS abgeführt und in einem Abgasreaktor bei deutlich höherer Temperatur zerstört werden (Kapitel 3.2.2).

Zur Hochtemperaturverbrennung sind Temperaturen > 1.100 °C und 2 Sekunden Kontaktzeit erforderlich. Unter diesen Bedingungen werden PFAS offensichtlich vollständig zerstört (Thermolyse; Yamada et al., 2005). Es konnte gezeigt werden, dass die Thermolyse (hier von PFOA) in Abhängigkeit von der Schadstoff-Konzentration und der physikalischen und chemischen Umgebung mit stark unterschiedlichen Raten verläuft. Die Thermolyse beginnt wahrscheinlich mit folgender Reaktion (Krusic et al., 2005):



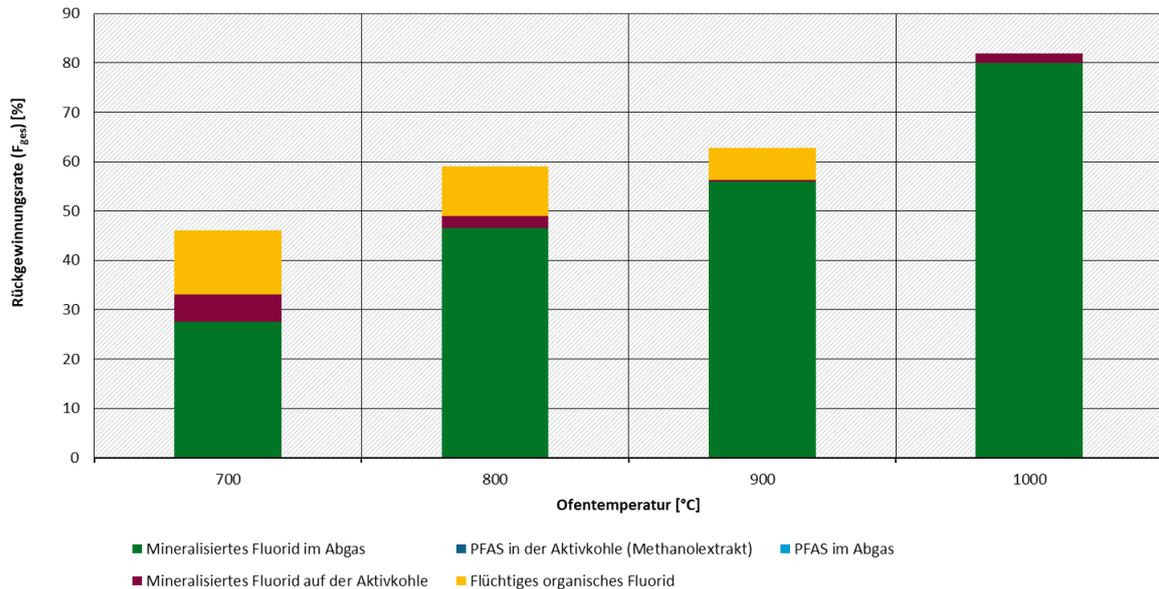
Die Sulfonsäuregruppe wird überwiegend als SO<sub>2</sub> emittiert. Bei niedrigeren Temperaturen findet eine Freisetzung von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Fluoroalkanen (CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>) und Difluorethen statt. Höhermolekulare fluorierte PAK wurden nicht gebildet (Yamada u. Taylor, 2003).

Die Untersuchung der thermischen Regenerierung von Aktivkohle, beladen mit PFOA, PFHxA und PFOS, zeigte, dass bei einer Temperatur von 700 °C noch 13,2 % des PFOA als flüchtiges organisches Fluor (volatile organic fluorine; VOF) nachweisbar waren, für PFHxA waren es 4,8 % VOF und für PFOS 5,9 % VOF. Stieg die Temperatur im Abgas auf 1.000 °C, verminderte sich der VOF auf 0,1 %. Die Aktivkohle war ab 700 °C PFAS-frei. Im Temperaturbereich 800 - 900 °C wurden im Abgaswaschwasser kurzkettige PFAS in geringen Konzentrationen nachgewiesen.

Die Stoffbilanz (Abbildung 25) ergab für PFOA bei einer Ofentemperatur von 1.000 °C eine nahezu vollständige Umwandlung in Fluorid. Bei PFHxA und PFOS war der Umwandlungsgrad noch höher, auch bei niedrigeren Temperaturen.

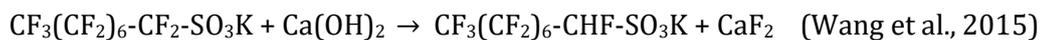
Oxidative thermische Prozesse unter Sauerstoffzufuhr haben eine höhere Mineralisierungskapazität als der untersuchte anaerobe Prozess (Watanabe et al., 2016). Dioxine und Furan entstehen bei so hohen Temperaturen auch nicht.

Abbildung 25: Stoffbilanz bei der thermischen Behandlung von PFOA in einem N<sub>2</sub>-Strom



Quelle: Watanabe et al., 2016

Die Zugabe von kostengünstigen Calciumverbindungen (beispielsweise Ca(OH)<sub>2</sub>) zum Boden führt bereits bei niedrigeren Temperaturen zu einer thermischen Reaktion zwischen PFOS und Ca(OH)<sub>2</sub> und damit zu einer Mineralisierung der PFAS zu CaF<sub>2</sub> was die Bildung von gasförmigen PFAS reduziert:



**Ausblick.** Mit den verfügbaren Untersuchungen ist gezeigt, dass die Desorption der PFAS von Aktivkohle bei Temperaturen von 700 °C vollständig ist und auch eine vollständige Mineralisierung bei den üblicherweise zur thermischen Behandlung von Böden eingesetzten Temperatur von 1.100 °C gelingt. Schädliche Nebenprodukte werden dabei nicht gebildet. Somit ist das Verfahren gut einsetzbar, hat jedoch einen hohen Energiebedarf, ist teuer und daher nur für relativ kleine Mengen an Boden geeignet. Es ist davon auszugehen, wenn auch nicht explizit untersucht, dass PFAS-Precursor und Non-Precursor auf die gleiche Weise vollständig zerstört werden. Der behandelte Boden liegt dann als Schlacke vor und hat keine Bodenfunktionen mehr.

### Hochtemperaturverbrennung (Zusammenfassung)

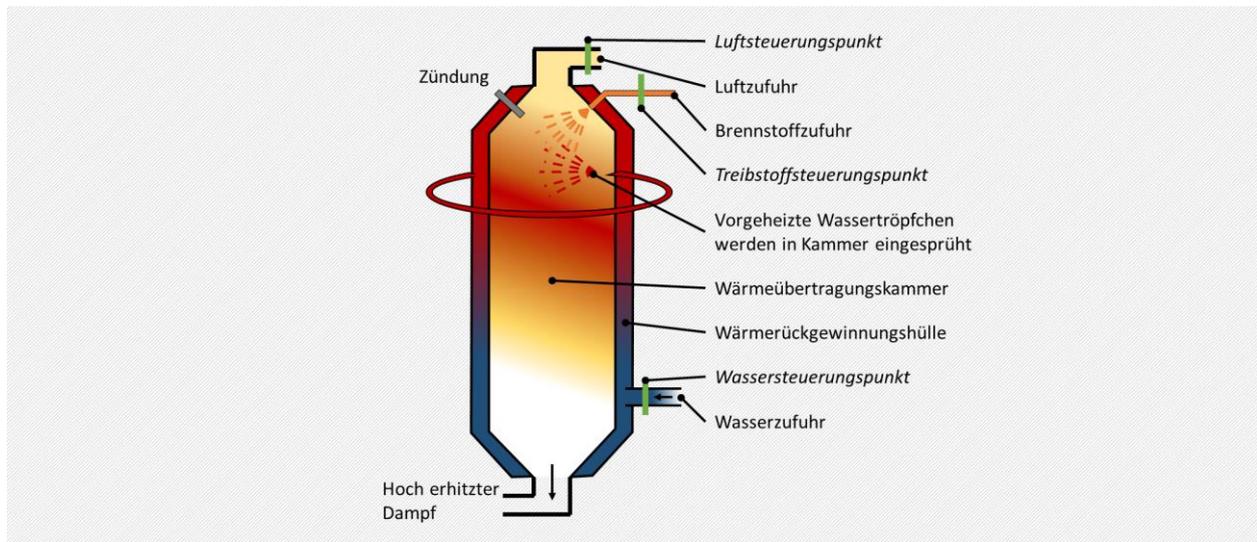
Die ex-situ Hochtemperaturverbrennung wird seit langer Zeit auch für klassische Schadstoffe im technischen Maßstab eingesetzt und auch für PFAS-belastete Böden verwendbar. Sie ist Stand der Technik. Aufgrund der hohen Kosten für das Verfahren wird es nur auf sehr hoch belastete Böden angewendet. Entsprechend gibt es relativ wenige Anbieter.

### 3.2.2 Thermische Desorption (TD)

**Verfahren.** Im Gegensatz zur Hochtemperaturverbrennung zielt das Verfahren der thermischen Desorption darauf ab, die PFAS bei geringerer Temperatur im Drehrohröfen zu desorbieren und das entstehende PFAS-belastete Abgas bei einer hohen Temperatur zur Pyrolyse der PFAS zu behandeln (Endpoint Consulting 2016, Enviropacific 2017, Nolan et al., 2015). Der Vorteil gegenüber der Hochtemperaturverbrennung ist, dass keine Schlacke, sondern verwertbarer gereinigter Boden entsteht.

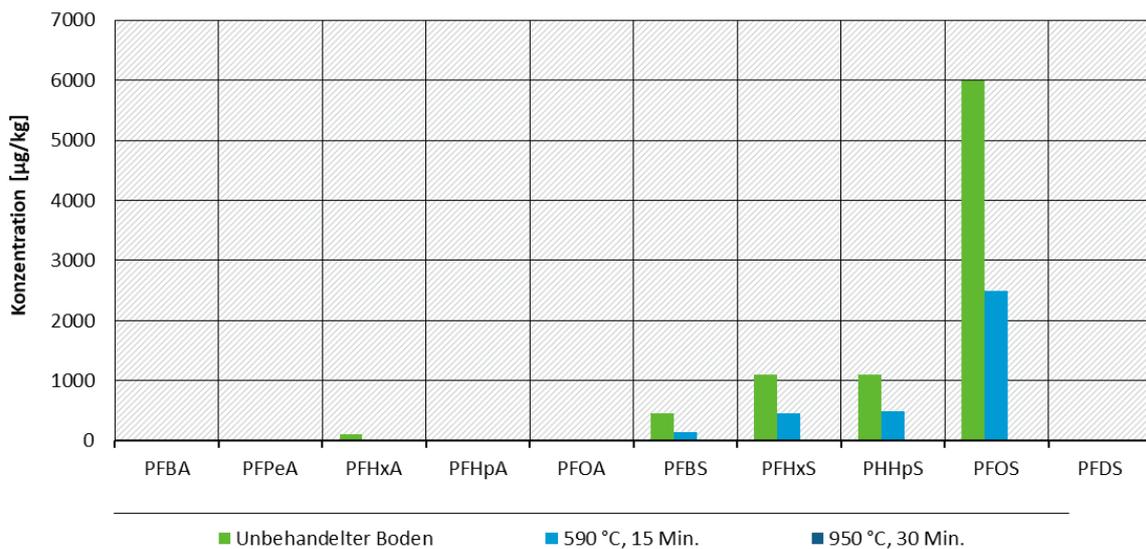
Bei der thermischen Desorption wird der ausgehobene Boden in großen *ex-situ*-Behandlungsanlagen durch Einleiten von Wasserdampf auf etwa 500 – 600 °C erhitzt. Es ist eine maximale Temperatur von 950 °C möglich. Die desorbierten PFAS werden durch katalytische Oxidation im Nachbrenner dann bei > 1.000 °C zerstört.

Abbildung 26: Aufbau des patentierten „VEG Vapor Generator“



Quelle: Endpoint Consulting, 2016

Abbildung 27: Ergebnis der thermischen Desorption bei 590 °C und 950 °C



Quelle: Endpoint Consulting, 2016

Bei Versuchen im Labormaßstab wurden drei Ansätze bei verschiedenen Temperaturen (480 °C, 15 Min, 590 °C, 15 Min und 950 °C, 30 Min) gefahren. Bei der mittleren Temperatur wurden etwa 60 % der PFAS desorbiert, bei der höheren dagegen > 99 %. Vermutlich liegt die optimale Temperatur bei > 600 °C und die Behandlungszeit bei > 15 Minuten (Abbildung 27).

Bei einem Pilotversuch wurden neun PFAS-Verbindungen innerhalb von 30 Minuten vollständig entfernt. Hierzu waren jedoch relativ hohe Temperaturen (> 954 °C) erforderlich (Endpoint Consulting, 2016).

In einem anderen Pilotprojekt wurden die Konzentrationen von 20 PFAS -Verbindungen im Boden auf weniger < BG vermindert, dies entspricht 99,9 % Abbau (Enviropacific 2017). Es ist nicht bekannt, ob der Pilotversuch zu einer vollständigen Zerstörung der PFAS führte, er wurde bei relativ niedrigeren Temperaturen (ca. 450 °C) durchgeführt. Die Frage, ob mit dem Verfahren die PFAS nur mobilisiert oder zerstört werden, muss noch mit Stoffbilanzen untermauert werden. Typische Durchsatzraten liegen bei 200 m<sup>3</sup>/d (je nach bodenspezifisch erforderlicher Aufenthaltszeit).

Neuerdings ist ein weiteres Verfahren auf dem Markt, mit dem PFAS bei höheren Temperaturen im Vakuum entfernt werden sollen (VacuDry®) (Econindustries, 2018).

**Ausblick.** Zu diesem Verfahren sind noch eine Reihe von Fragen offen, wie beispielsweise das Verhalten kurzketziger PFAS oder Precursor im Sanierungsprozess. Es kann jedoch vermutet werden, dass es diesbezüglich keine Einschränkungen der Machbarkeit des Verfahrens geben wird. Ferner fehlen Daten um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (auch bei unterschiedlichen kontaminierten Bodenarten) bewerten zu können. Seitens der Genehmigungsfähigkeit dürften für dieses Verfahren keine Einschränkungen bestehen. Schlussendlich werden die Verfahrenskosten jedoch vermutlich deutlich über den Kosten für eine Deponierung liegen. Erst dann, wenn keine Deponieräume mehr verfügbar sind, steigt vermutlich die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens. Vorteile dürften bei der Behandlung höher kontaminierter Böden liegen, die nicht mehr auf vergleichsweise einfache Weise deponiert werden können. Der Vorteil, dass bei diesem Verfahren Boden und keine Schlacke übrigbleibt, wird vermutlich nur dann akzeptiert werden, wenn das Verfahren im Verhältnis zur konventionellen thermischen Hochtemperaturbehandlung kostengünstiger oder allenfalls gleichpreisig ist.

#### Thermische Desorption (Zusammenfassung)

Bei der thermischen Desorption werden die PFAS bei moderat hoher Temperatur in die Gasphase überführt. Diese wird abgezogen und weiter erhitzt zur vollständigen thermischen Zerstörung der PFAS. Der Vorteil gegenüber der Hochtemperaturverbrennung ist, dass am Ende Boden und keine Schlacke übrigbleibt. Das Verfahren wird bereits im technischen Maßstab angeboten. Es sind jedoch keine Daten zur Bewertung der Machbarkeit und zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verfügbar. Wegen der deutlich höheren Behandlungsdauer gegenüber der Hochtemperaturverbrennung kann vermutet werden, dass es teurer als dieses Konkurrenzverfahren ist.

### 3.2.3 Bodenwäsche

**Verfahren.** Die Bodenwäsche dient der Entfernung der PFAS bzw. der hochbelasteten Feinkornfraktion aus Lockergesteinen. Wegen der im Verhältnis zum Volumen sehr großen Oberflächen der Feinbestandteile im Boden besteht die wesentliche Reinigungsleistung in der Trennung möglichst großer, schwach belasteter Bodenanteile von einer deutlich kleineren, hochbelasteten Feinkornfraktion (Korngrößenklassierung). Ein zusätzlicher Reinigungseffekt wird durch die Übertragung der Schadstoffe in das Prozesswasser erzielt, aus denen sie mit nachgeschalteter Aufbereitungstechnik entfernt werden.

Bei der Bodenreinigung mit dem Spülmedium Wasser kommen in erster Linie physikalische und nur untergeordnet chemische Vorgänge zur Wirkung. Bei dem Trennprozess entsteht dann der gereinigte Boden und der Reststoff mit den aufkonzentrierten Schadstoffen. Während für den gereinigten Boden eine Verwertung als Verfüllmaterial angestrebt wird, muss die Schadstofffraktion kostenintensiv als Sonderabfall entsorgt werden. Sie kann entweder deponiert oder thermisch weiterbehandelt werden. Ohne ein geschlossenes Konzept für die Reststoffbehandlung bzw. Reststoffentsorgung/-verwertung sind Bodenwaschverfahren nicht sinnvoll einsetzbar (LfU, 1993).

Der kontaminierte Boden wird zunächst ausgehoben und zwischengelagert. Danach erfolgt eine Vorbehandlung z. B. in Form von Zerkleinerung oder Abscheidung von Fremdstoffen (z. B. Eisen, Kunststoff). Anschließend wird der Boden mit Wasser aufgeschlämmt. Das Wasser kann gegebenenfalls mit Zusätzen wie Tensiden versetzt werden. Dies erschwert jedoch die Aufbereitung des Prozesswassers. Es ist auch zu beachten, dass manche Tenside die gegenteilige Wirkung haben und die Sorption der PFAS verstärken, indem sie selbst an die Bodenmatrix binden und so den  $f_{oc}$  erhöhen (Pan et al., 2009). Der Auswahl des geeigneten Tensids kommt daher eine hohe Bedeutung bei.

Um die Schadstoffe von den Bodenpartikeln abzulösen, wird dem System Energie zugeführt. Durch die entstehende Beschleunigung, Scherung und Reibung gehen die Schadstoffe verstärkt in das Waschmedium über, möglicherweise kommt es auch zu einer Umlagerung der Schadstoffe vom Grob- auf das Feinkorn. Denkbar ist auch die Zugabe spezieller Chemikalien, die die Desorption der PFAS von der Bodenmatrix forcieren.

So erhöhte beispielsweise die Zugabe von Oxalat die PFOS-Desorption um das 1,4- bis 17-fache und erhöhte auch signifikant die Freisetzung von gelöstem organischem Kohlenstoff und anorganischen Ionen aus den untersuchten Böden. Die Wirkungen von Wurzelexudaten waren denen von Oxalat ähnlich. Die Zugabe von gelöstem organischem Kohlenstoff mit niedrigem Molekulargewicht bewirkte eine teilweise Auflösung der Bodenstruktur (z. B. durch Bildung von Organomineralkomplexen), was zur Freisetzung von organischem Kohlenstoff und Metallionen führte und anschließend die PFOS-Desorption verstärkte. Die Auswirkungen von Oxalat auf die PFOS-Desorption wurden durch den Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff und die Bildung von Calciumoxalat beeinflusst (Tang et al., 2017). Oxalat kann sich jedoch negativ auf die PFAS-Sorption an Aktivkohle auswirken und muss letztlich auch aus der Wasserlösung wieder entfernt werden (beispielsweise durch mikrobiellen Abbau).

Im nächsten Schritt der Bodenwäsche erfolgt eine Trennung in die Chargen (i) Grobkorn, (ii) Feinkorn und (iii) Prozesswasser. Beide Bodenchargen werden entwässert. Der gereinigte Grobboden wird durch Siebung abgetrennt. Ferner folgt dann eine Abtrennung der partikulären Schadstoffe aus dem Waschwasser z. B. durch Siebung, Dichtentrennung oder Flotation. Das Waschwasser wird i. d. R. über Aktivkohle gereinigt und dem Kreislauf wieder zugeführt. Optional wäre denkbar, das Waschwasser beispielsweise mit PerfluorAd® vorzureinigen. Die abgetrennten partikulären Schadstoffe sowie die hochbelastete Feinfraktion werden verfestigt. Abschließend wird der gereinigte Boden wieder eingebaut oder anderweitig verwertet.

Mobile Anlagen der Anbieter des Sanierungsverfahrens<sup>32</sup> im technischen Maßstab weisen einen Durchsatz von 20 - 50 t/h auf (Stromanschluss: 400 KVA). Das Prozesswasser wird im Kreislauf geführt. Als Reststoffkonzentrat entsteht ein Tonfilterkuchen. Eine alternative Anlage hat einen Durchsatz von 20 - 40 t/h (240 kW). Wird die Anlage durchgängig bei voller Leistung betrieben, verbraucht die Wäsche von 1 t Boden 6 - 12 kWh. Dies entspricht einer CO<sub>2</sub>-Emission 1,2 - 2,4 kg CO<sub>2</sub>/t. Die Energiekosten sind entsprechend hoch. Im Jahr 2018 wurde in Süddeutschland die erste Bodenwäsche im technischen Maßstab mit einer mobilen Anlage durchgeführt (Durchsatz ca. 180 t Boden/h). Der Wasserdurchsatz beträgt 350 m<sup>3</sup>/h, wobei das Wasser im Kreislauf geführt wird.

<sup>32</sup> Alle Angaben sind Firmenangaben.

Die Wasseraufbereitung enthält die Schritte: Flockung, Sedimentation, Filtration, Aktivkohle, Schlammaufbereitung, Kammerfilterpresse (Edel et al., 2018). Betriebsdaten liegen noch nicht vor.

**Ausblick.** Frühe Versuche mit der Bodenwäsche im Labor-/Technikumsmaßstab waren bereits recht erfolgreich (Arcadis, 2018). Es ist jedoch noch offen, wie sich die Bodenwäsche auf kationische und zwitterionische Precursor auswirkt. Für die Planung einer Bodenwäsche ist auf jeden Fall die Durchführung von Vorversuchen (Testwaschungen) erforderlich, bei denen alle offenen Fragen abgeprüft werden können.

Das Verfahren ist prinzipiell wirtschaftlich, wenn Böden mit einem geringen Feinkornanteil (< 20 % der Fraktion < 0.063 mm) und geringem TOC-Gehalt behandelt werden. Da der Boden während der Waschbehandlung Wasser aufnimmt, ist die Masse des zu entsorgenden Feinkornanteils etwa doppelt so hoch wie der im Ausgangsboden bestimmte Feinkornanteil. Die Menge des zu entsorgenden hochkontaminierten Feinkornanteils geht entscheidend in die Gesamtkosten für die eigentliche Bodenwäsche ein. Die Entsorgungskosten bestimmen wesentlich darüber, bis zu welchem Feinkornanteil des kontaminierten Bodens die Bodenwäsche wirtschaftlich ist.

Bei einem hohen  $C_{org}$ -Gehalt sind die PFAS schwieriger zu eluieren. Dies gilt auch für Böden, die überwiegend mit längererkettigen, schlechter eluierbaren PFAS belastet sind.

Die Bodenwäsche kann *off-site* (sinnvoll für kleine Bodenchargen) oder *on-site* mit einer mobilen Anlage erfolgen. Aufgrund der vergleichsweise hohen Kosten für die Mobilisierung/Demobilisierung der Bodenwaschreinigungs- und Wasserbehandlungsanlage ist ein *on-site*-Verfahren nur bei der Behandlung entsprechend großer Bodenmassen kosteneffizient.

Die Bodenwäsche ist nur dann sinnvoll, wenn der gereinigte Boden so geringe Restbelastungen aufweist, dass er ohne Zusatzkosten verwertet werden kann. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn die dekontaminierten Böden maximal eine Restbelastung entsprechend den jeweiligen Zuordnungswerten (Z-Werte; Anhang B) aufweisen. Dann könnte der gewaschene Boden einer Verwertung zugeführt werden. Wenn der gewaschene Boden deponiert werden müsste, wäre das Verfahren kostenineffizient.

Die geschätzten Kosten für die Bodenwäsche liegen im Bereich der Kosten für eine Deponierung und damit in einem Bereich, der das Bodenwaschverfahren konkurrenzfähig werden lässt. Erst wenn belastbare Betriebsdaten, einschließlich eines entsprechenden Sanierungserfolges aus dem technischen Maßstab vorliegen, kann die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens beurteilt werden. Es wird erwartet, dass die Wirtschaftlichkeit für definierte Schadensfälle durchaus erreicht werden kann.

### Bodenwäsche (Zusammenfassung)

Die Bodenwäsche ist ein Verfahren, das bereits im technischen Maßstab am Markt verfügbar ist. Der Erfolg und die Wirtschaftlichkeit der Bodenwäsche sind abhängig vom  $C_{org}$ -Gehalt und Feinkornanteil des zu waschenden Bodens. Nur wenn die Bedingungen günstig sind und der gewaschene Boden einer kostenfreien Wiedernutzung zugeführt werden kann, ist die Bodenwäsche bei lokalen Kontaminationen konkurrenzfähig. Ein Einsatz bei flächenhaften Belastungen stellt aus ökonomischen und ökologischen Gründen bis dato keine Perspektive dar. Künftige Bestrebungen konzentrieren sich auf die Verbesserung der Einsetzbarkeit des Verfahrens bei höherem  $C_{org}$ -Gehalt und Feinkornanteil.

### 3.3 *In-situ*-Verfahren zur Bodenbehandlung

#### 3.3.1 Stabilisierung/Immobilisierung

**Verfahren.** Das S/I-Verfahren (im Englischen S/S = *solidification/stabilization*) beinhaltet das Mischen von zementartigem Bindemittel und/oder Additiven in die kontaminierte Matrix. Dies erfolgt entweder *in-situ* oder *ex-situ*, und zielt darauf ab, Elution der Schadstoffe aus dem Boden zu verringern durch

- ▶ physikalischen Schutz (Verfestigung der Matrix, wodurch die hydraulische Leitfähigkeit herabgesetzt und die Exposition der Kontaminanten gegenüber Auswaschung verringert wird)
- ▶ chemischen Schutz (Stabilisierung der Schadstoffe durch Verringerung der Wasserlöslichkeit: Ausfällung, Änderung des Oxidationszustands oder Sorption).

Die Immobilisierung bei PFAS bezeichnet das Einmischen von Reagenzien in den ungesättigten Boden mit dem Ziel, die Mobilität der PFAS soweit zu verringern, dass der Wirkungspfad Boden → Grundwasser nicht mehr von Belang ist (ITRC, 2011). Die Verfahren der Immobilisierung sind in der Regel Sorptionsverfahren. Zu den immobilisierenden Reagenzien gehören:

- ▶ Aktivkohle (granulär oder pulverisiert) mit amorphem AlOH und Kaolinit (beispielsweise Rembind-Plus) oder ähnliche Produkte
- ▶ Modifizierte organische Tone (beispielsweise MattCARE, CETCO)
- ▶ Kohlenstoff-Nanotubes<sup>33</sup> (Kwadijk et al., 2013, Bei et al., 2014).
- ▶ Ionentauscher
- ▶ Mineralien

Daneben besteht die Möglichkeit, den kontaminierten Boden durch Zugabe von Reagenzien zu gering permeablen Monolithen zu verfestigen, bei denen nur die Oberfläche dem versickernden Niederschlagswasser ausgesetzt ist. Dies vermindert die Schadstoffauslaugung signifikant. Bei dem Verfestigungsverfahren wird ein Reagenz benötigt, das es erlaubt, eine geotechnische Stabilität zu erreichen. Dennoch sind Zusätze erforderlich, um die Schadstoffbindung zu bewerkstelligen. Erste Versuche haben gezeigt, dass eine Verfestigung allein mit Zement (5 %) zu einer vollständigen Verminderung der Eluierbarkeit führen kann (Arcadis, 2018).

Bei den meisten Produkten finden beide Prozesse (Sorption und Immobilisierung) gemeinsam statt.

Das Feld der Stabilisierung/Immobilisierung ist zur Zeit der Erstellung dieser Handlungsempfehlung hochdynamisch. Regelmäßig kommen neue Produkte auf den Markt. Die Ausführungen im Folgenden können daher nur einen kleinen Ausschnitt der Vielzahl der Produkte beleuchten.

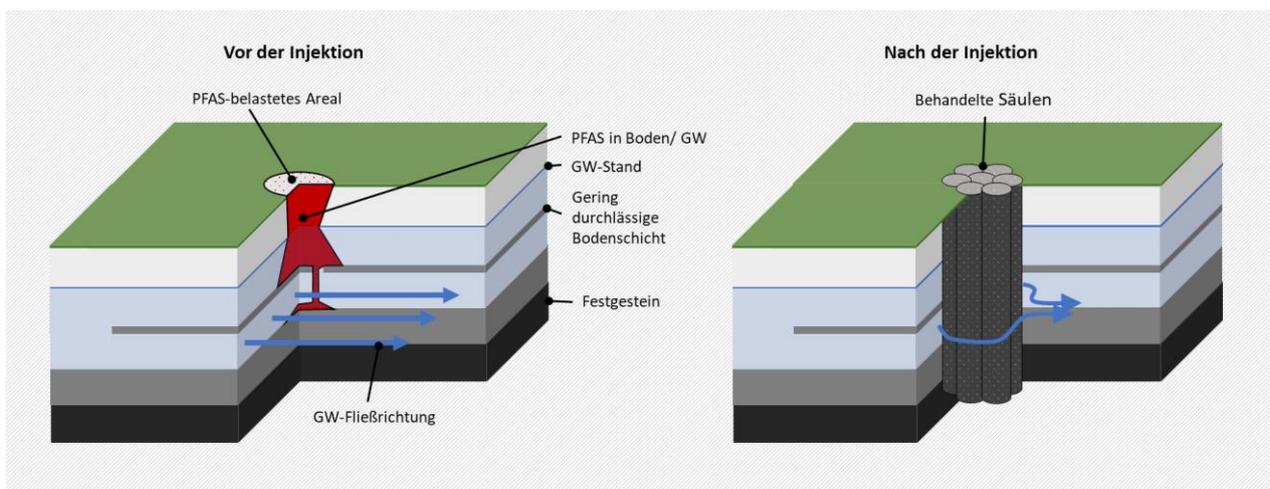
Die Applikation der Produkte zur Immobilisierung erfolgt durch oberflächennahes Einmischen mit bautechnischen Fräsen oder landwirtschaftlichen Maschinen. Bei tieferreichenden Schadensherden ist auch das sogenannte *In-Situ-Soil-Mixing*-Verfahren anwendbar (Abbildung 28). Das ISM-Verfahren hat den Vorteil, dass damit geologische Heterogenitäten homogenisiert werden und dass es auch im Grundwasser angewendet werden kann.

<sup>33</sup> Kohlenstoffnanoröhren, auch CNT (englisch carbon nanotubes), sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde (molekulare Nanoröhren) aus Kohlenstoff. Ihre Wände bestehen nur aus Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome eine wabenartige Struktur mit Sechsecken und jeweils drei Bindungspartnern einnehmen. Der Durchmesser der Röhren liegt meist im Bereich von 1 bis 50 nm.

Die generelle Machbarkeit des Verfahrens (hier Sorption der PFAS) wurde nachgewiesen. In der Regel sind diese Verfahren günstiger und rascher als Aushub und Entsorgung und haben eine bessere CO<sub>2</sub>-Bilanz. Dem steht die Nichtnutzbarkeit der behandelten Böden gegenüber, solange nicht zuverlässig geklärt ist, dass die PFAS dauerhaft und hinreichend den relevanten Wirkungspfaden entzogen sind. An dieser Stelle sind auch noch rechtliche Fragen offen (vgl. Anhang E).

Sorbierende Materialien, die in den Boden eingemischt werden (Ruffing et al., 2013), können die Verfügbarkeit der PFAS für eine Verfrachtung in das Grundwasser deutlich vermindern (Du et al., 2014). Ihre Wirksamkeit wird jedoch in Gegenwart von organischen Co-Kontaminanten reduziert (NGWA, 2017) und hängt auch von der PFAS-Kettenlänge sowie der funktionellen Gruppe der Verbindung ab (Xiao et al., 2017). Daher ist es in der Regel erforderlich, zunächst Labortests unter Verwendung von standortspezifischen Böden und dem vorgesehenen Stabilisierungsmittel durchzuführen.

Abbildung 28: Prinzip des *In-Situ-Soil-Mixing*-Verfahren



Quelle: Olsen et al., 2018

**Aktivkohle-basierte Produkte.** Pulverförmige Produkte auf Basis von Aktivkohle sind bereits mehrere am Markt. Eines der patentierten Produkte enthält neben Aktivkohle auch amorphes Aluminiumhydroxid, Kaolinton und andere geschützte Substanzen, wodurch eine große Oberfläche mit unterschiedlichen Ladungen entstehen soll. Dem Aluminiumhydroxid in einer amorphen Form fehlt eine kristalline Struktur. Dies führt zu einer unregelmäßigen, geladenen und relativ großen inneren Oberfläche, die es geeignet macht, eine Reihe von geladenen Verbindungen elektrostatisch zu binden.

Bei einer Zumischung des Produktes zum Boden (25 Gew.-%) wurde eine fast vollständige Sorption (99,9 %) erreicht. Die Konzentration von PFOS im Eluat betrug < 0,5 µg/L. Die Effektivität war für länger-kettige PFAS höher als für kürzer-kettige. Darüber hinaus wurde die Bioakkumulation der fixierten PFAS in Pflanzen (Weizengras) und Tieren (Würmer) untersucht. Durch das Produkt wurde eine Verminderung der Akkumulation für Würmer im Bereich 0 – 98 % und für Weizengras im Bereich 94 – 97 % für PFOS und 30 – 60 % für PFBA festgestellt. Generell wurde bestätigt, was für die Bioakkumulation bereits bekannt ist: Es gibt in den Pflanzen eine höhere Akkumulation der kürzer-kettigen PFAA und eine höhere Akkumulation der Carboxylsäuren im Vergleich zu den Sulfonsäuren (Bräunig et al., 2017).

Bereits die Zugabe von ausschließlich Aktivkohle (3 %) verminderte die Elution um 94 - 99,9 %. Kompost allein zeigte zwar auch einen Effekt, dieser war aber deutlich geringer ausgeprägt (Hale et al., 2017).

Nach Herstellerangaben wird das Substrat in einer Konzentration von 5 – 20 Gew.-% dem Boden (Feuchte ca. 30 %) zugesetzt. Die Bindung soll nach Vermischung des Bodens innerhalb von 48 h erfolgen. In Auslaugungsversuchen wurden zwei Böden untersucht. Diese verhielten sich sehr unterschiedlich. Bei einem Boden (5 Gew.-% Substrat) lag die PFOS-Konzentration im Eluat (pH 7) bei 0,05 µg/L, bei den anderen Böden konnte selbst bei 30 Gew.-% Substrat nur eine PFOS-Konzentration in Eluat von 0,74 µg/L erzielt werden. In der Tendenz ist die Eluierbarkeit für PFPS bei pH 5 etwas geringer als bei pH 7 (Steward et al., 2018).

**Harze.** Das Produkt Osorb (Edmiston, 2010) ist ein Polysilsesquioxan, d. h. ein organisch/anorganisches Hybridmaterial (Silikonharz) mit einem Si-O-Si-Rückgrat und organischen Seitenketten. Vermutlich findet die Sorption über eine hydrophobe Bindung an die Seitenkette statt. Es sind zu Osorb kaum Informationen verfügbar.

**Mineralien-basierte Produkte.** Sorptionsverfahren, die auf der Verwendung von Stoffen wie Eisenoxidmineralien, organisch modifizierten Tonenmineralen (beispielsweise Montmorillonit) oder Mineralien wie beispielsweise einem zweischichtigen Hydroxid (Hydrotalcit;  $Mg_6Al_2[(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$ ) und Palygorskit;  $(Mg,Al)_4[OH](Si,Al)_4O_{10}]_2 \cdot (4+4)H_2O$ ); Kambala u. Maidu, 2013) beruhen, sind vielversprechend. Es wurden jedoch nur begrenzte Untersuchungen mit PFAS durchgeführt. Mineralien wie Tonminerale, Kieselsäure, Eisenoxide und Zeolithe wurden als Sorbentien zur Entfernung von Verunreinigungen aus Grundwasser und Boden verwendet (Zhu et al., 2016; Zhou et al., 2013). Die Oberfläche von organischen Tonen kann auch für eine verbesserte PFOS- und PFOA-Sorption modifiziert werden (Zhu et al. 2016). Organische Tone werden verwendet, weil sie umweltfreundlich sind, eine hohe Sorptionskapazität haben und leicht modifiziert werden können, um ihre Sorptionskapazität zu verbessern. Deren Oberfläche ist hydrophil und daher für die Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen wie langkettigen PFAS zunächst unwirksam, erst eine Modifizierung mit Kationen (beispielsweise Natrium) verändert jedoch die Oberfläche hin zu einer lipophilen Eigenschaft.

MatCare, ein weiterer modifizierter Ton, weist ebenfalls gute Sorptionseigenschaften auf (Naidu, 2015). Zur Sorption kürzerkettiger Verbindungen liegen keine Daten vor. Darüber hinaus sind weitere organische Tone (CETCO, Organoclay SS-199) als Sorptionsmaterialien auf dem Markt, es liegen hierzu jedoch nahezu keine Informationen vor.

In einem vergleichenden Versuch wurden die Substrate Pulveraktivkohle, kommerzielles Produkt auf Aktivkohlebasis, pulverisierte Zeolite, Chitosan, Hydrotalcit, Bentonit und Calciumchlorid untersucht (jeweils Zugabe in 2 Gew.-%), wobei sich aktivkohlebasierte Substrate als am besten geeignet erwiesen (Söregård et al., 2019). Der Effekt war abhängig von der Länge der PFAS-Verbindungen und der Art der funktionellen Gruppe. So stieg die Sorption um durchschnittlich 11 – 15 % je  $CF_2$ -Einheit und war bei den PFSA durchschnittlich 49 % höher als bei den PFCA.

Weitere Versuche mit verschiedenen Produkten (AlOH/Aktivkohle, 15 Gew.-%, pyrolisierte Cellulose, 25 Gew.-% und modifizierter Ton, 10 Gew.-%) ergaben, dass der Ton die höchste Sorptionskapazität zeigte (38 µg/g). Bei kurzen Kettenlängen erwies sich AlOH/Aktivkohle als besser. Auslaugversuche ergaben beim Ton eine Freisetzung von < 1 % der sorbierten Masse (Arcadis, 2018).

Die Immobilisierung unterscheidet sich in ihrer Wirksamkeit zudem nach den Standortbedingungen. Hohe Konzentrationen an organischen Verbindungen im Boden konkurrieren mit den verfügbaren Bindungsplätzen auf den Substraten.

**Zement.** Inwieweit PFAS durch Verfestigung mit Zement immobilisiert werden können, ist derzeit noch nicht abschließend geklärt. Erste Versuche (s.o.) waren recht erfolgreich. Wenn der produzierte Beton wasserundurchlässig ist, findet keine Elution der PFAS statt. Voraussetzung ist aber, dass die Nicht-Eluierbarkeit der PFAS in einem Laborversuch an einem Prüfkörper (s. u.) nachgewiesen werden kann. Wird der Beton für Bauwerke verwendet, könnte dieser bei einem späteren Rückbau und Brechen des Betons nicht uneingeschränkt entsorgt werden.

Wahrscheinlich sind dann zusätzliche Entsorgungskosten, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht prognostizierbar sind, einzukalkulieren. Herkömmlicher Beton scheint jedoch die erforderlichen Kriterien zur Immobilisierung nicht zu erfüllen.

**Ausblick.** Auf den ersten Blick erscheint das Verfahren der Stabilisierung/Immobilisierung als einfach und im Vergleich zum Bodenaustausch kostengünstiger. Angesichts des postulierten finanziellen Vorteils des Verfahrens könnte eine Anwendung für flächig ausgedehnte Belastungen in Betracht gezogen werden. Erste Anwendungen im technischen Maßstab gibt es bereits. Aufgrund der vielfältigen standortspezifischen Einflüsse auf die Bindekapazität empfiehlt es sich jedoch, verschiedene Produkte in verschiedenen Zuschlagsmengen (beispielsweise 1 – 15 Gew-%) in Laborversuchen zu testen. Dies gilt auch für den Fall, dass dem Boden Zement beigemischt wird, um den Boden zu verfestigen und die Immobilisierung der PFAS zu erhöhen. Hier ist insbesondere der Einfluss des hohen pH-Wertes auf die Sorption sowie eine möglicherweise unerwünscht erhöhte Al-Freisetzung bei aluminiumhaltigen Produkten zu prüfen. Es ist im Rahmen der analytischen Versuchsbegleitung stets auch das Verhalten der Precursor mit Hilfe der entsprechenden Analytik zu prüfen. Mit den Ergebnissen der Laborversuche kann dann eine Überprüfung vorgenommen werden, ob das Verfahren bei der ermittelten erforderlichen Produkt-Zuschlagsmenge tatsächlich noch kostengünstiger ist.

Die bisher verfügbaren Informationen lassen noch zahlreiche Fragen offen. Wesentlich ist, dass derzeit noch unabhängige Studien zur Wirksamkeit der verschiedenen Produkte fehlen. Fast alle Untersuchungen wurden von Herstellern initiiert. Aufgrund der Zusammensetzung der Produkte ist davon auszugehen, dass keine chemisch stabile Bindung der PFAS erfolgt. Auch wenn die prinzipiell reversible Bindung der Schadstoffe zunächst sehr stark ist, findet (vermutlich über große Zeiträume) wieder eine Desorption der PFAS statt. Möglicherweise ist diese so gering, dass die Konzentrationen der PFAS im Eluat unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze bleiben (vgl. umfassende Darstellung in Kapitel 2.2.7). Wegen dieses Risikos werden die Immobilisierungsprodukte von den Behörden kritisch bewertet und es ist unklar, ob die zeitverzögerte Auslaugung genehmigungsfähig sein wird.

Da die PFAS bei diesem Verfahren nicht zerstört werden, sondern vor Ort bleiben, ist die Langzeitstabilität der immobilisierten PFAS von hoher Bedeutung. Der Erfolg der Immobilisierung wird oft in den Untersuchungen der Hersteller mit einem kommerziell verfügbaren Auslaugtest (Toxicity Characteristic Leaching-Verfahren (EPA, 2015)) belegt. Gemäß diesem Verfahren werden nichtflüchtige Verbindungen (hier: PFAS) unter sauren Bedingungen ( $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$ ) ausgelaugt.

Unter diesen sauren Bedingungen werden jedoch die elektrostatischen Ladungen auf dem Sorbent verändert und die Sorption von anionischen PFAA unterstützt, wodurch die Ergebnisse des Auslaugtestes künstlich verbessert werden. Alternativ könnten Versuche zur Untersuchung von Beton, die jedoch recht zeitintensiv sind, verwendet werden. Hierzu wären folgende Schritte nötig:

- 1 Herstellung eines Prüfkörpers mit einer PFAS-belasteten Probe des Standortes und des zur Anwendung vorgesehenen Sorbents (DIN EN 13892, 2003)
- 2 Zur Alterung der Prüfkörper gibt es nach bestem Wissen kein normiertes Verfahren. Daher soll auf das Verfahren von Wägener (1997) zurückgegriffen werden. Dabei handelt es sich um eine künstliche Alterung des Prüfkörpers unter verschiedenen Bedingungen über maximal 120 Tage.
- 3 Zur Prüfung der Schadstoff-Elution an einem Monolithen liegt das Diffusionstest-Verfahren NEN 7345 (1995) vor. Die Eluierbarkeit organischer Schadstoffe kann in Anlehnung an diese Norm geprüft werden. Die Elutionsdauer beträgt 64 Tage.

Bei den Versuchen ist darauf zu achten, dass der natürliche pH-Wert nicht versuchsbedingt (außer durch die Zugabe der erforderlichen Produkte) verändert wird.

Ferner basieren die Wirksamkeitsnachweise der Anbieter meist auf Laborarbeiten und unterliegen daher nicht den Einflüssen der nicht-idealen Einmischung der Substrate im Feld oder der Verwitterung in der natürlichen Umgebung. Feldversuche sind daher unerlässlich. Folglich wurde 2018 eine vierjährige Auslaugstudie in Feldversuchen bei einem natürlichen neutralen pH-Wert des Bodens begonnen. Die Überwachung beinhaltet vor allem auch TOP-Assay-Analysen, um das Verhalten der Precursor mitzuprüfen (Arcadis, 2018). Weitere offene Fragen sind in Anhang E thematisiert.

### Stabilisierung/Immobilisierung (Zusammenfassung)

Die Immobilisierung der PFAS durch Einmischung von Substraten in den Boden ist ein Verfahren, das heute bereits am Markt verfügbar ist. Es werden eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate angeboten. Es fehlen noch Erfahrungen mit der Anwendung im technischen Maßstab. Offen sind auch Fragen hinsichtlich des Langzeitverhaltens der sorbierten PFAS sowie möglicher Sekundäreffekte. Es wird jedoch erwartet, dass die Fragen zeitnah beantwortet werden. Voraussichtlich wird die Immobilisierung der PFAS in Zukunft verstärkt eingesetzt werden.

### 3.1.2 *In-situ*-Spülung

**Verfahren.** Vor dem Hintergrund der teilweise sehr flächigen PFAS-Belastungen, für die eine vollständige Dekontamination mit den herkömmlichen Methoden zu unverhältnismäßig hohen Kosten führen würde, sind Low-Cost-Sanierungsverfahren erforderlich, mit denen zumindest bereichsweise eine Dekontamination des Schadensherdes erzielt werden kann. An den meisten Standorten ist bereits ein *Pump-and-Treat*-System zur hydraulischen Sicherung etabliert. Das Konzept der ergänzenden *In-situ*-Spülung besteht darin, den Boden im Schadensherd von der Oberfläche her aktiv und intensiv zu bewässern, so dass die natürliche Elution über Niederschläge um ein Vielfaches verstärkt und die PFAS möglichst schnell in den Grundwasserbereich ausgewaschen werden. Dort werden die PFAS durch das installierte *Pump-and-Treat*-Verfahren gefasst und gereinigt. Ein Teil dieses Wassers wird für die Versickerung über die Sprinkler verwendet, ein anderer Teil muss nach Reinigung zur Erhaltung der Wasserbilanz im Grundwasserleiter abgeleitet werden. Der Wassergehalt in der ungesättigten Bodenzone kann in Ausnahmefällen bis auf 100 % gesteigert werden. Der Niederschlag von Jahrzehnten könnte theoretisch innerhalb von Monaten aufgebracht werden. Der Einfluss der Heterogenität der ungesättigten Bodenzone wird dadurch substanziell verringert. Nichtsdestotrotz können sich die Heterogenität und die bevorzugten Fließwege stark verlängernd auf die Sanierungsdauer auswirken.

Oberflächennah vorhandene schluffige Schichten oder Böden mit einem hohen Anteil an organischem Material (und damit einer hohen Sorptionskapazität), wie zum Beispiel Oberböden oder schwere Ackerböden müssen vorher entfernt werden. Für durchlässige sandige Böden kann die *In-situ*-Spülung geeignet sein. Die Effizienz des Verfahrens kann erheblich gesteigert werden, wenn es gelingt, die Desorption zu beschleunigen. Es ist bekannt, dass pH-Änderungen (Absättigung der Bodenladungen), Wasserstoffperoxid (zur Verstärkung des DOC-Abbaus unter Vergrößerung der Polarität des DOC und damit Verminderung der Sorptionsfähigkeit am Boden) oder Tenside zu einer bevorzugten Desorption führen können. Eine Erhöhung des pH-Wertes kann sich aber negativ auf die Elution der kationischen und zwitterionischen PFAS auswirken. Diese sind besser bei niedrigem pH-Wert eluierbar, bei dem dann aber anionische Perfluoralkansäuren besser an den Boden binden. Eine Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes steht noch aus.

Da es in tieferen Bodenschichten der ungesättigten Zone zunächst wieder zu einer weitgehend reversiblen Sorption kommt, bevor die Schadstoffe endgültig in das Grundwasser verfrachtet werden, bietet sich die *In-situ*-Spülung besonders für Standorte mit vergleichsweise geringmächtiger ungesättigter Zone an (beispielsweise 3 – 5 m).

Die verstärkte Beregnung führt dazu, dass durch das P&T auch höhere Mengen an Grundwasser entnommen werden müssen, um ein laterales Abströmen der mobilisierten PFAS im Grundwasser zu vermeiden. Zudem darf, um eine Wasserzirkulationswalze zu erzielen, nicht das gesamte abgepumpte und gereinigte Wasser wieder re-infiltriert werden. Ein Teil muss abgeleitet oder im Abstrom oder Seitenstrom infiltriert werden. Unter Umständen kann die Umspundung des gesättigten Bereichs die umzupumpenden Wassermengen vermindern. Zur Optimierung des Wasserhaushaltes ist eine Modellierung erforderlich. In jedem Fall aber ist der kostenmäßige Einfluss der Wasserhaltung und Wasserreinigung auf das Gesamtverfahren zu bewerten.

**Ausblick.** Zur Erstprüfung des Verfahrens können einfache Modellrechnungen (1D-Modelle unter Verwendung veröffentlichter  $K_D$ -Werte) und Säulen-Desorptionsversuche durchgeführt werden. Die in der ungesättigten Bodenzone vorhandene PFAS-Masse (einschl. Precursor) spielt für die Sanierungsdauer eine wesentliche Rolle. Die Voruntersuchungen weisen insbesondere im Bereich geringer Konzentrationen (am Ende des Verfahrens nach einer anfänglich raschen exponentiellen Abnahme der PFAS-Konzentrationen) erhöhte Unsicherheiten auf.

Das Verfahren ist dann wirtschaftlich, wenn es gelingt, in einer überschaubaren Zeit den Boden soweit zu dekontaminieren, dass keine signifikanten Mengen an PFAS mehr in das Grundwasser eingetragen werden. Dies gilt für alle unterschiedlich geladenen PFAS (Precursor). Auch diese müssen in gleicher Weise hinreichend weit ausgewaschen werden. Bislang (Stand: 2019) gibt es keine Untersuchungen zu der *In-situ*-Spülung, so dass dieses Verfahren nicht weiter bewertet werden kann.

### ***In-situ*-Spülung (Zusammenfassung)**

Das Verfahren der *In-situ*-Spülung beruht auf einer forcierten Auswaschung der PFAS in das Grundwasser. Dort werden sie durch eine (in den meisten Fällen ohnehin notwendige) hydraulische Sicherung gefasst und aus dem Untergrund entfernt. Das Grundwasser kann nach Reinigung zur Spülung (via Beregnung der Oberfläche) verwendet werden (Kreislaufführung). Der Erfolg des Verfahrens hängt im Wesentlichen von dem  $C_{org}$ -Gehalt des ungesättigten Bodens und der Art der Kontamination ab. Handelt es sich bei der Kontamination um vorrangig länger-kettige PFAS, dürfte die Auswaschung weniger effizient sein. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist somit auf eine limitierte Anzahl von Standorten begrenzt.

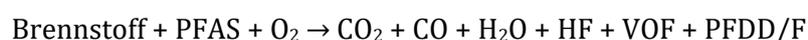
Dieses Konzept wird bereits bei vielen Sanierungsfällen diskutiert, es ist jedoch noch an keinem Standort im technischen Maßstab angewandt worden. Insofern fehlen Daten um das Verfahren abschließend beurteilen zu können. Es wird jedoch damit gerechnet, dass *In-situ*-Spülung, vor allem wegen den geringen Kosten für die Spülung selbst, in Zukunft vermehrt zum Einsatz kommen wird.

## **3.4 Weitere Verfahren**

### **3.4.1 Verschmelzung (Smoldering)**

**Verfahren.** Bei der Verschmelzung werden die PFAS direkt im Boden unter limitierter Sauerstoffzufuhr thermisch zerstört (verschwelt). Dazu ist die Zugabe eines Brennstoffs sowie die Injektion von Sauerstoff erforderlich.

Aufgrund der thermischen Stabilität der PFAS sind für einen pyrolytischen Abbau dieser Verbindungen Temperaturen von mindestens 1.000 °C erforderlich, um zusätzlich auch die Produktion von kurz-kettigen flüchtigen organischen Fluorverbindungen (VOF) und möglicherweise fluorierten Dioxinen und Furanen (PFDD/F) zu minimieren. Die Verschmelzung erfolgt gemäß folgender Gleichung:



Mit zunehmender Vollständigkeit der PFAS-Verbrennung werden VOF und PFDD/F in nur sehr geringerer Konzentration erzeugt und vor allem Flusssäure (HF) als PFAS-Abbauendprodukt gebildet.

Der ideale Brennstoff ist entweder ein Abfallprodukt, das selbst einer Entsorgung bedarf (beispielsweise PFAS-belastete Aktivkohle), oder ein leicht verfügbares, kostengünstiges Substrat (beispielsweise Kohle). Mit zunehmendem Brennwert des Brennstoffs kann pro Zeiteinheit mehr Energie freigesetzt werden sofern ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies führt zu höheren durchschnittlichen Spitzentemperaturen.

Das sich selbst erhaltende Schwelen macht das Verfahren sehr energieeffizient und damit kostengünstig. Externe Energie wird nur zu Beginn der Sanierung zum Zündvorgang benötigt. Dies steht im Gegensatz zu den Hochtemperaturverbrennungsverfahren (Kapitel 3.2), die einen kontinuierlichen Energieeinsatz erfordern. Beim Verschweilen entsteht eine heiße, sich selbst erhaltende, schwelende Front, die sich vom Zündpunkt aus durch die kontaminierte Matrix in Richtung des Luftstroms ausbreitet. Die Reaktionsfront ist in Migrationsrichtung relativ dünn (wenige Millimeter bis zu Zentimeter). Darin finden komplexe Reaktionen wie Pyrolyse (d.h. endotherme, thermische Zersetzung) und Oxidation (exotherme Umwandlung von Kohlenstoffverbindungen in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) statt. Der Schwelprozess ist steuerbar und kann jederzeit durch Unterbrechen des Luftstroms beendet werden. Obwohl der größte Teil des Brennstoffs für oxidative Reaktionen verbraucht wird, kann ein Teil der Schadstoffe während der Pyrolysereaktionen und durch die entstehende Hitze, die vor der Schwelfront eintrifft, verflüchtigt werden. Dies bedeutet, dass dem Pyrolysereaktor stets eine Stufe zur Behandlung des Abgases nachgeschaltet sein muss. Die emittierten PFAS könnten an Aktivkohle sorbiert und die beladene Aktivkohle wieder als Brennstoff eingesetzt werden. Die Zugabe von Kalkstein zum zu verschwelenden Boden kann die HF-Emission vermindern.

Prinzipiell sollte das Verfahren auch zur *In-situ*-Sanierung einsetzbar sein. Dazu müsste der Brennstoff via *In-Situ*-Soil-Mixing-Verfahren (Kapitel 3.3) in den Untergrund eingebracht werden.

Getestet wurde das Verfahren bisher nur im Labormaßstab (Säulenversuch) (Major, 2019). Dazu wurde Sand mit granulärer Aktivkohle (40 g/kg Sand) gemischt. Die Aktivkohle wurde punktuell mit einem Piezoelement gezündet. Die Schwelfront migrierte mit einer Geschwindigkeit von 0,7 cm/min. Es wurde eine maximale Temperatur von 900 °C erreicht. Nach der Verschwelung lagen die Konzentrationen aller PFAS-Verbindungen (PFOA, PFOS, PFHxS, in Summe etwa 1 mg/kg) unterhalb der Nachweisgrenze (0,4 µg/kg). Das Abbauendprodukt HF wurde in der gasförmigen Säulenemission nachgewiesen, mindestens 82 % des verfügbaren Fluors wurde als HF wiedergewonnen. In dem Abgas wurden auch PFAS (C<sub>4</sub> – C<sub>12</sub>, hauptsächlich PFCA) in geringer Menge nachgewiesen. Bei einem Anteil von 50 g Aktivkohle je kg Boden konnte die Zieltemperatur von > 1000 °C erreicht werden.

**Ausblick.** Das Verfahren der Verschwelung wurde zur Sanierung von Mineralölphasen entwickelt, aber auch dort gibt es bislang nur wenig realisierte Projekte. Als *Ex-situ*-Verfahren ist es recht aufwendig, es braucht große Mengen an Brennstoff und eine aufwändige Reinigung des Abgases. Zudem ist die Verfahrenführung, um die Bildung von fluorierten Dioxinen und Furanen zu vermeiden, kompliziert. Es liegen noch keine Daten vor, um zu beurteilen, ob die Verschwelung gegenüber der Hochtemperaturverbrennung günstiger ist. Der Einsatz *in-situ* wurde bislang noch nicht getestet (Stand: 2019). Es ist daher noch unklar, ob das Konzept funktioniert.

### Verschwelung (Zusammenfassung)

Die Verschwelung ist ein zumindest zur Sanierung von Mineralölphasen eingeführtes und im technischen Maßstab angewandtes Verfahren, auch wenn nur relativ wenige Anwendungen dokumentiert sind. Als *Ex-situ*-Verfahren steht es kommerziell auch zur Sanierung von PFAS-belasteten Böden zur Verfügung. Es ist jedoch nur im Labor- und nicht im technischen Maßstab erprobt.

Wegen den hohen verfahrenstechnischen Aufwendungen (Abgasreinigung) ist es zur Hochtemperaturverbrennung vermutlich nur dann konkurrenzfähig, wenn der erforderliche Brennstoff als ohnehin zu entsorgendem Abfall zur Verfügung steht. Die Anwendung dieses Verfahrens wird vermutlich auf Ausnahmefälle beschränkt bleiben.

Die Anwendung dieses Verfahrens zur *In-situ*-Sanierung ist noch im konzeptionellen Stadium. Vermutlich wird es, eine Funktionalität vorausgesetzt, aber nicht kostengünstiger werden als Konkurrenzverfahren.

### 3.4.2 Kugelmühlverfahren

**Verfahren.** Im Rahmen der Forschung wurde entdeckt, dass durch einen Bodenaufschluss in einer Kugelmühle (mit Edelstahlkugeln von 5 - 10 mm Durchmesser, wie sie in herkömmlichen Planetenkugelmühlen verwendet werden) ein PFAS-Abbau erzielt wird. In der Kugelmühle bei hoher Drehzahl treten viele Kollisionen der nicht verformbaren Stahlkugeln mit dem zu behandelnden verformbaren Feststoff auf. Die Verformung der Festphase führt zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Temperatur oder zur Erzeugung von Triboplasmen (d. h. hochionisiertem Neutralgas; Heinicke, 1984) an der Oberfläche der Festphase.

Bei einigen Kugelmahlvorgängen können Hilfsmittel wie Kaliumhydroxid (KOH), Kalk (CaO), Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und Natriumhydroxid (NaOH) zugesetzt werden, um die Erzeugung des Hydroxylradikals (OH•) und damit eine gleichzeitige chemische Zerstörung der PFAS zu ermöglichen. Zhang et al. (2013) verwendeten die Zugabe von KOH und konnten die Zerstörung von PFOA und PFOS erzielen. Es konnte eine Abnahme der PFOA- und PFOS-Konzentrationen von ≥ 90 Prozent in etwa 6 Stunden mit einer Fluorid- und Sulfatfreisetzung von ≥ 95 Prozent nachgewiesen werden. Obwohl Hilfsmittel zugesetzt wurden, gibt es Hinweise, dass der dominierende Mechanismus eine thermische und keine chemische Zerstörung war.

**Ausblick.** Das Verfahren wurde auf die Anwendbarkeit auf kurzkettenige Verbindungen und Precursor nicht untersucht. Wenn aber die thermische Zerstörung der Hauptmechanismus ist, sollte das Verfahren diesbezüglich keine Einschränkungen aufweisen, sofern die PFAS-spezifischen thermischen Zerstörungstemperaturen erreicht werden.

Ob eine Mobilisierung von ausreichend großen Planetenkugelmühlen zu Standorten mit hohen PFAS-Belastungen (in Abhängigkeit der Menge des zu behandelnden Bodens) mit anderen Verfahren (z. B. *Off-site*-Verbrennung) wirtschaftlich ist, lässt sich zurzeit nicht beurteilen. Es stehen keine Planetenkugelmühlen in einer angemessenen Dimension für einen vernünftigen Bodendurchsatz zur Verfügung. Ein Up-Scaling erfordert weitere Forschungen, zudem müssen die praktischen Aspekte seiner Implementierung im größeren Maßstab noch im Detail untersucht werden.

#### Kugelmühlverfahren (Zusammenfassung)

Bei der Behandlung von Böden in Kugelmühlen entstehen vermutlich lokal so hohe Temperaturen, die eine pyrolytische Zerstörung der PFAS in vergleichsweise langen Behandlungsdauern herbeiführen können. Es wird nicht erwartet, dass dies zu einem marktreifen Verfahren entwickelt werden kann.

### 3.4.3 Phytosanierung

**Verfahren.** Phytosanierung bezeichnet die Dekontaminierung von Böden oder Grundwässern mit Hilfe von Pflanzen. Phytosanierung ist dabei der Überbegriff für zahlreiche Einzelprozesse: (i) Phytoextraktion, (ii) Phytodegradation oder (iii) Phytovolatilisation. Hinsichtlich der Eigenschaften der PFAS kommt nur die Phytoextraktion in Frage. Dabei werden Pflanzen eingesetzt, die Schadstoffe aus dem Boden verstärkt aufnehmen und in ihrer Biomasse in hohen Konzentrationen anreichern (sogenannte Hyperakkumulatoren). Die Schadstoffe können dabei sowohl in den Wurzeln als auch in der oberirdischen Biomasse gespeichert werden. Diese Pflanzenteile werden dann nach der Vegetationsperiode entfernt (Ernte) und je nach Belastung einer geeigneten Entsorgung (z. B. Verbrennung) zugeführt.

Die Kenntnisse zur Anreicherung der PFAS in Kulturpflanzen (kurzkettige PFAS akkumulieren vor allem in Früchten, langkettige in Wurzeln und dem Trieb) lassen sich für die Phytosanierung nur bedingt nutzen. Gezielte Untersuchungen zur Phytosanierung bei PFAS-Belastungen sind dagegen relativ spärlich. Generell stellt die Phytosanierung an die verwendeten Pflanzen folgende Anforderung:

- ▶ Schnelles Wachstum und hohe PFAS-Anreicherungsrate.
- ▶ Geringe Empfindlichkeit gegenüber höheren Schadstoffkonzentrationen (oft verursachen hohe Konzentrationen Vergiftungserscheinungen wie Nekrosen, was die Effizienz der Phytosanierung deutlich einschränkt).
- ▶ Geringe Ansprüche an Bodeneigenschaften wie pH-Wert, Art der Düngung und Mikroklima-Verhältnisse, welche nur in begrenztem Umfang beeinflussbar sind.

In einer Untersuchung an einem Feuerlösch-Übungsplatz (PFAS max. 160 µg/kg Boden) wurde die Fähigkeit mehrerer Pflanzen, PFAS (26 Einzelverbindungen) zu akkumulieren, getestet. Es wurden eine Vielzahl von Baumarten und lokalen Pflanzen einschließlich Silberbirke (*Betula pendula*), Fichte (*Picea abies*), Vogelkirsche (*Prunus padus*), Eberesche (*Sorbus aucuparia*), Giersch (*Aegopodium podagraria*), Langbuchen (*Phegopteris connectilis*) und Walderdbeere (*Fragaria vesca*) untersucht (Gobelius et al., 2017). Die Biokonzentrationsfaktoren (BKF; Verhältnis Pflanzen/Boden) waren am höchsten im Blattwerk. Sie betragen für PFOS maximal 906 (Buchen) und für PFOA 41 (Fichte). Die gesamte Baumbelastung von Σ<sub>26</sub>PFAS pro Baum betrug nur bis zu 11 mg für Birke und 1,8 mg für Fichte. Diese Studie zeigt, dass PFAS in Baumarten nicht in Konzentrationen akkumuliert werden, wie sie für Metalle bekannt sind (beispielsweise max. 26 % Nickel (Bezug: TS), Jaffré, 1979; Gobelius et al., 2017).

Bei einem Wald mit Mischbeständen aus Silberbirke und Fichte in Kombination mit einer regelmäßigen Ernte von Blättern und Birkensaft und einer Unterholzschicht ist es möglich, 1,4 g/(a·ha) zu entfernen. Ein alternativer Ansatz ist die Ernte von Birken in Kombination mit einer Unterholzschicht, was voraussichtlich 0,65 g/(a·ha) PFAS entfernt, während eine einfache Wiese mit Giersch 0,55 g/(a·ha) PFAS entfernen kann.

**Ausblick.** Die Phytosanierung wird voraussichtlich bei der Sanierung von PFAS-belasteten Böden keine große Rolle spielen. Die Akkumulationsraten sind zu gering, so dass das Verfahren viele Jahre benötigt. Während dieser Zeit werden die PFAS mit den Niederschlägen anhaltend in die tieferen Bodenschichten und in das Grundwasser verfrachtet, so dass durch die Phytoextraktion kein substanzieller Vorteil gegeben ist. Allerdings ist das Thema nicht abschließend bearbeitet. Bäume sind, da sie PFAS-belastete Blätter oder Nadeln abwerfen und wegen ihres langsamen Wachstums sicherlich nicht die geeignetsten Pflanzen. Sie können aber theoretisch zum Abfangen von PFAS-Grundwasserfahnen nutzbar sein, vorausgesetzt, die Wasseraufnahmerate ist ausreichend hoch und die Mächtigkeit des Grundwasserleiters sowie die Wasserfacht ausreichend gering.

Es stellt sich zudem die Frage der thermischen Verwertung von PFAS-anreichernden Pflanzen. Hier wäre noch zu klären, ob die Pflanzen in technische, energieliefernde Prozesse eingespeist werden können, die bei so hohen Temperaturen ablaufen, dass die PFAS zerstört werden. Bei den meisten Prozessen ist dies nicht der Fall.

#### Phytosanierung (Zusammenfassung)

Die Phytosanierung (Aufnahme der PFAS in Pflanzen mit anschließender thermischer Entsorgung der Pflanzen) ist kein ausreichend effektives Verfahren. Die Aufnahmeraten in Pflanzen sind zu gering. Der Prozess kann daher nicht zur Bodensanierung genutzt werden.

### 3.4.4 PFAS-belasteter Boden als Zuschlagstoff bei der Zementherstellung

**Verfahren.** Prinzipiell ist es denkbar, mineralische Rohstoffe (PFAS-belasteter Boden) unmittelbar als Zuschlagstoff für Zementherstellung zu verwenden. PFAS werden bei Produktionstemperaturen von über 1.250 °C zerstört.

**Ausblick.** Derzeit scheint das Interesse der Zementindustrie eher verhalten zu sein. Zudem bestehen verfahrenstechnische Probleme, den PFAS-belasteten Boden dem Prozess ohne Ausgasungsverluste zuzugeben. Es sind, zumindest in Deutschland, keine entsprechenden Versuche bekannt.

#### PFAS als Zuschlagstoff bei der Zementherstellung (Zusammenfassung)

Die Zugabe von PFAS-kontaminiertem Boden in den Zement-Herstellungsprozess könnte prinzipiell zu einer thermischen Zerstörung der PFAS führen. Derzeit gibt es in Deutschland jedoch keine Bemühungen, diesen Weg zu untersuchen.

### 3.4.5 Ex-situ-Bodenelution

**Verfahren.** Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Boden auszuheben, in einer speziellen Anlage großflächig auszulegen und die Elution der PFAS dem natürlichen Niederschlag zu überlassen. Die Anlage stellt ein zur Seite und nach unten abgedichtetes Bauwerk dar, wobei das Sickerwasser gefasst und gereinigt wird, bevor es abgeleitet werden kann (Yao et al., 2015).

**Ausblick.** Diese Vorgehensweise scheint in Anbetracht der großen Mengen an zu entsorgenden PFAS-kontaminierten Böden durchaus als eine attraktive Variante. Nachteilig ist, dass dafür ausgedehnte Flächen benötigt werden und der Turnover je Anlage im Bereich mehrerer Jahre (bis Jahrzehnte) liegt. Ob das Verfahren wirtschaftlich (hohe Investitionskosten, dauernde Betriebskosten über lange Zeiträume) ist, müssen erst noch zu erstellende Vergleichsrechnungen ergeben. Eine Alternative wäre, das Bauwerk am Ort der Belastung zu errichten. Hier sind noch die rechtlichen Rahmenbedingungen zu klären (Sicherung oder Sanierung nach BBodSchG, Notwendigkeit zur Genehmigung nach BImSchG).

#### Ex-situ-Bodenelution (Zusammenfassung)

Die Ex-situ-Bodenelution bezeichnet ein Bauwerk (*on-site* oder *off-site*), in dem der Boden über lange Zeit natürlichen Niederschlägen ausgesetzt ist und die PFAS dadurch eluiert werden. Das Eluat wird aufgefangen und gereinigt. Wegen der langen Behandlungszeiten, über die große Flächen nicht andersweitig nutzbar sind, der hohen Kosten und der unklaren rechtlichen Situation wurde dieses Verfahren in der Vergangenheit kaum diskutiert. Die technische Umsetzung ist dagegen vergleichsweise einfach.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Überblick

Die in den vorstehenden Kapiteln dargestellte Übersicht betrachtet etablierte und neuartige Verfahren zur Sanierung von PFAS in Boden und Grundwasser, wobei sich die neuen alternativen Verfahren von vielen konventionellen Ansätzen unterscheiden.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Verfahrensbewertung für Grundwasser

Verfahren	Stand Alone <sup>(1)</sup> ?		Schädliche Nebenprodukte?	Entstehung Konzentrat	In-situ anwendbar?
	Ablaufwert/ SZW <sup>(2)</sup>	Behandlungsdauer			
Sorption Aktivkohle	Ja	Ja	Nein	Nein	Ja (Aktivkohleinjektion in den Aquifer)
Sorption an Ionentauscher	(Ja)	Ja	Nein	(Ja)	Nein
Sorption an Polymere	?	(Ja)	Nein	(Ja)	Nein
PerfluorAd®	Nein	Ja	Nein	Ja (Filterkuchen)	Nein
Umkehrosiose	Nein	Ja	Nein	Ja	Nein
Nanofiltration	Nein	ja	Nein	Ja	Nein
Ozofractionation	Nein	Ja	?	Ja	Ja (In-situ Schaumfraktionierung)
Sonolyse	(Ja)	Nein	Nein	Nein	Nein
Advanced Oxidation/Reduction	(Nein)	(Nein)	(Ja)	Nein	(Ja)
Elektrochemische Oxidation	(Ja)	(Nein)	Ja	Nein	(Ja)
Mikrobieller Abbau mit Pilzenzymen	Nein	Nein	?	Nein	(Ja)
Photolyse	(Ja)	Nein	Nein	Nein	Nein
Plasmabestrahlung	(Ja)	(Nein)	Nein	Nein	Nein
Elektronenstrahl-Behandlung	(Ja)	(Nein)	Nein	Nein	Nein
In-Situ-Schaumfraktionierung	(Nein)	Ja	Nein	Ja	Ja

(Ja) bedeutet „vermutlich ja“, (Nein) bedeutet „vermutlich nicht“, ? = keine Informationen verfügbar.

<sup>(1)</sup> Stand-Alone-Verfahren sind solche, die in kontinuierlichen Prozessen (wie beispielsweise Pump-and-Treat) keine zusätzlichen Verfahren (wie beispielsweise vorherige Aufkonzentrierung) benötigen.

<sup>(2)</sup> An dieser Stelle steht „Ja“ wenn mit diesem Verfahren die behördlich üblicherweise vorgegebenen Ablaufwerte von Grundwasserbehandlungsanlagen (vgl. Anhang B) oder die Sanierungszielwerte (SZW) mit einer moderaten Behandlungsdauer eingehalten werden können.

Einige Verfahren fokussieren sich auf eine Trennung der PFAS vom Umweltkompartiment, andere auf eine Immobilisierung oder gar auf eine Zerstörung der Schadstoffe. Während hier bereits aus einer praktischen Perspektive zahlreiche Verfahren diskutiert wurden, wird die Liste der PFAS-Sanierungstechnologien immer größer und umfasst viele neue Technologien, die derzeit noch ausschließlich im Labor-Maßstab untersucht werden. Diese Zusammenstellung kann daher keine erschöpfende Liste aller sich in Entwicklung befindlicher Verfahren sein.

In Tabelle 6 wurden die Ergebnisse der vorstehenden Verfahrensbeschreibungen zur Reinigung von Grundwasser zusammengefasst.

Für alle Verfahren wurden, soweit bekannt, die Verfahrensstörfstoffe, (unerwünschte) Nebenprodukte und Endprodukte benannt. Die Wirksamkeit der Verfahren auf die Eliminierung von Precursoren, Non-Precursoren und kurzkettigen PFAS lässt sich durchgängig nicht beantworten. Hierzu fehlen fast immer die entsprechenden Daten. Das trifft auch auf eine Reihe weiterer Verfahrenskenngrößen zu wie u. a.:

- ▶ Wirtschaftliche Machbarkeit (Abschätzung spezifischer Verfahrenskosten),
- ▶ Geschätzte Gesamt-Verfahrenskosten und
- ▶ Nachhaltigkeit (Sanierungsdauer, Energiebedarf, CO<sub>2</sub>-Emission).

Viele Verfahren verbieten sich bereits nach theoretischen Überlegungen aus Kostengründen, oder sie sind sehr energieintensiv oder produzieren toxische Nebenprodukte.

Auch die Genehmigungsfähigkeit dürfte bei einigen Verfahren sehr fraglich sein wie beispielsweise der chemischen Oxidation, da dabei sehr hohe Konzentrationen an Reaktionsendprodukten (meist Sulfat) in den Grundwasserleiter abgegeben werden. Es ist auch nicht für alle Verfahren untersucht, ob dabei schädliche Nebenprodukte entstehen. Letztlich ist auch noch zu entscheiden, ob eine vorübergehende Sorption mit nachfolgender sehr langsamer Desorption genehmigungsfähig ist, auch wenn damit die Grenzwerte unterschritten bleiben.

## 4.2 Grundwasser

Derzeit identifizierte Sanierungsoptionen für Grundwasser sind hinsichtlich Machbarkeit und Entwicklungsstand nach Einschätzung der Autoren in Abbildung 29 zusammengestellt. Auch wenn einzelne Verfahren bis zur Marktreife entwickelt wurden, ist dies keine Garantie dafür, dass sie sich am Markt etablieren werden.

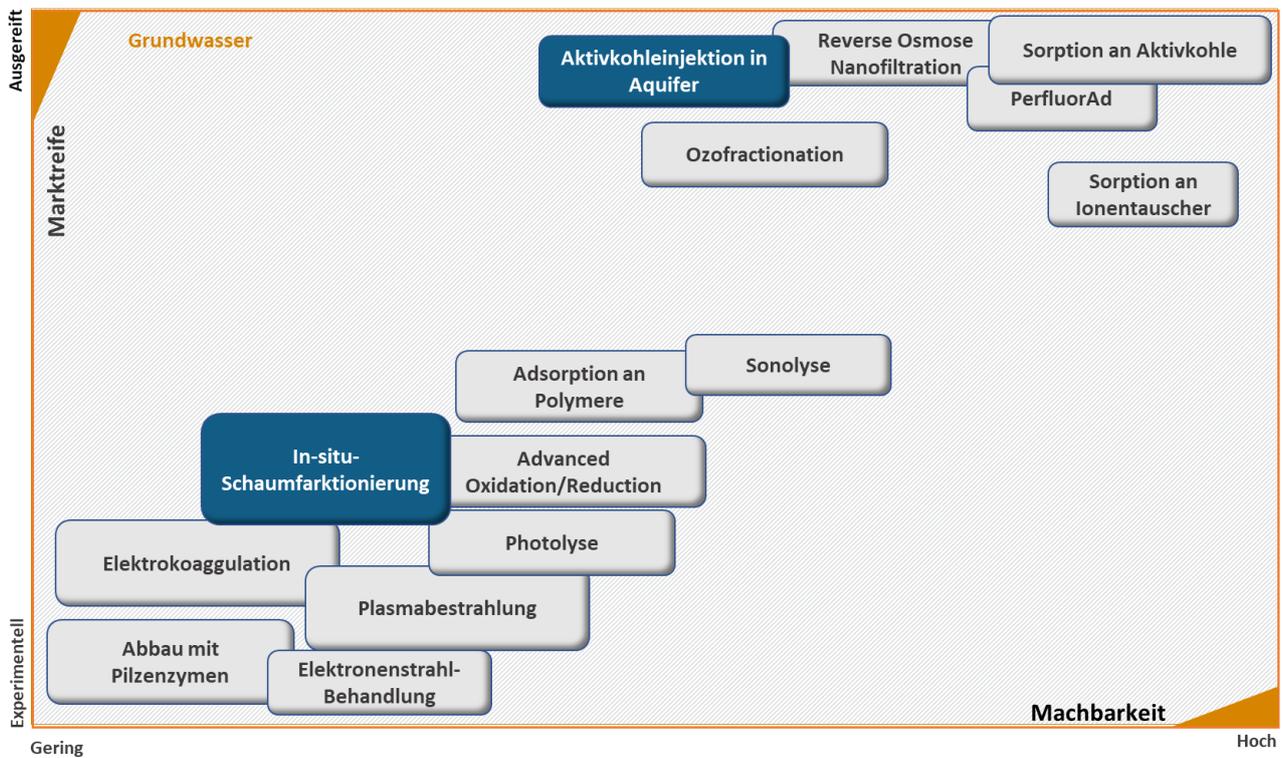
Die *In-situ*-Schaumfraktionierung ist das einzige Dekontaminations-Verfahren, das zur *In-situ*-Anwendung konzipiert ist. Aber auch dieses ist zur flächendeckenden Sanierung der meist ausgedehnten PFAS-Fahnen aus Kostengründen kaum geeignet, denkbar ist aber eine Anwendung (die Funktionalität des Verfahrens vorausgesetzt) als Barriereverfahren. Die elektrochemische Oxidation wurde ebenfalls als Barriereverfahren in Betracht gezogen. Aufgrund der Bildung schädlicher Nebenprodukte wird dies jedoch voraussichtlich in absehbarer Zeit nicht umgesetzt werden.

Zur *In-situ*-Anwendung dient auch die Injektion von Aktivkohle in den Aquifer, dabei handelt es sich jedoch um ein weitgehend reversibles Sorptionsverfahren im Sinne einer vorübergehenden Sicherung.

Alle anderen Verfahren basieren auf der Extraktion von Grundwasser mit nachfolgender Behandlung des PFAS-kontaminierten Grundwassers. Als „Stand Alone“ wird ein Verfahren dann bezeichnet, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten so hoch sind, dass es im Rahmen der *Pump-and-Treat*-Maßnahmen (Kapitel 2.1) zur kontinuierlichen Reinigung eingesetzt werden kann. Es muss dann unterschieden werden, ob der „Ablaufwert“ erreichbar ist. Dieser kann in den meisten Fällen erreicht werden, der Aufwand hierfür ist jedoch unterschiedlich groß. So werden beispielsweise bei den Ionentauschern mehrere Verfahrensstufen benötigt. Bei anderen destruktiven Verfahren muss die Behandlungszeit entsprechend verlängert werden, um den Ablaufwert zu erreichen.

Die Behandlungsdauer wird dann meist aber so lange, dass die Verfahren nicht zur kontinuierlichen Behandlung von abgepumptem Grundwasser eingesetzt werden können. Stattdessen sind sie eher verwendbar zur Behandlung von PFAS-Konzentraten, welche vor allem bei den Sorptionsverfahren oder anderen Trennverfahren (beispielsweise *In-situ*-Schaumfraktionierung) entstehen. Für *In-situ*-Verfahren gilt stattdessen der Sanierungszielwert für das Grundwasser.

Abbildung 29 Mögliche Sanierungsverfahren für Grundwasser (blau: *In-situ*-Anwendung)



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Schädliche Nebenprodukte (nicht gemeint sind in diesem Fall kürzerkettige PFAS-Verbindungen) entstehen ausschließlich bei dem elektrochemischen Verfahren.

Ausschlaggebend für die Anwendbarkeit der Verfahren dürften die Erfahrungen sein, die mit deren Anwendung im technischen Maßstab noch zu sammeln sind, und vor allem deren Kosten im Verhältnis zu herkömmlichen Sanierungsverfahren.

Nicht in jedem Fall sind die Verfahren wahlweise einsetzbar. Während einige sich vor allem zur Behandlung gering belasteter Wässer ohne hohe Konzentrationen an Störstoffen eignen, gibt es andere (beispielsweise Fällungsverfahren), die sich eignen, um höhere Konzentrationen von PFAS vor der Verwendung von anderen Sorptionsmitteln mit dem Ziel zu entfernen, die Lebensdauer des nachreinigenden Sorptionsmittels zu verlängern. Sie erzeugen jedoch einen Abfallschlamm aus der Fällung sowie das Erfordernis zur Entwässerung.

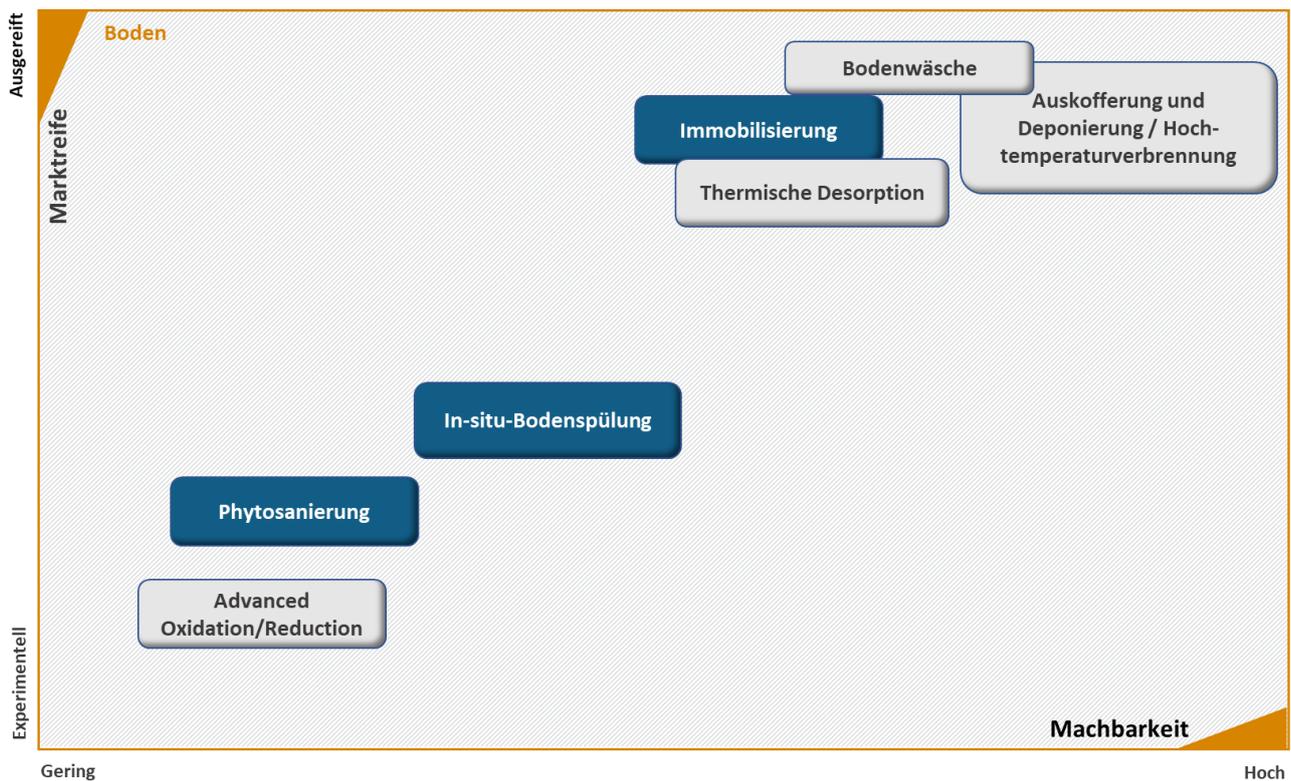
Neue Sorbentien entstehen entweder durch eine Anpassung verfügbarer Materialien auf die Entfernung der PFAS oder durch universitäre Entwicklung vollkommen neuer Materialien. Keines der Sorbentien zerstört jedoch die Schadstoffe, sondern führt lediglich zu einer Umlagerung von einer Matrix auf eine andere. Daher werden vermehrt Verfahren beleuchtet, die für sich in Anspruch nehmen, PFAS zerstören zu können, möglicherweise auch nur in Kombination mit anderen Verfahren (*Treatment Train*).

Die individuellen Standortfaktoren eines jeden Sanierungsfalls müssen jeweils für sich betrachtet werden. So sind die Behandlungskosten vor allem stark abhängig vom Spektrum der PFAS-Einzelverbindungen, möglicher Konkurrenzadsorption, eventuell vorhandenen Störstoffen sowie den behördlich festgelegten Reinigungszielwerten.

### 4.3 Boden

Abbildung 30 zeigt eine Einschätzung der Marktreife und des Entwicklungsstandes für Boden-Sanierungsverfahren.

Abbildung 30 Mögliche Sanierungsverfahren für Boden (blau: *In-situ*-Anwendung)



Quelle: Arcadis Germany GmbH, 2019

Neben der Bodenauskoffnung haben sich zwischenzeitlich einige andere Verfahren etabliert. Aber auch hier gilt, dass Erfahrungswerte (technisch-organisatorische Umsetzung, Konzentrationsober- und -untergrenzen, Wirkungs- und Sanierungsdauer, einzelfallübergreifende Anwendbarkeit) und Kostendaten für eine Anwendung im technischen Maßstab weitgehend fehlen.

## 5 Quellenverzeichnis

- 3M Company, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects. <http://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos.fr.final.docket.0005.pdf> (08.08.2018).
- Allmon, W. E., Everett, L. G., Lightner, A. T., Alleman, B., Boyd, T., & Spargo, B.J. (1999). Groundwater Circulation Well Technology Assessment. (NRL/PU/6115-99-384). Washington, DC: Naval Research Laboratory.
- Appleman, T., Higgins, C. P., Quinones, O., Vanderford, B., Klstad, C., Ziegler-Holady, J., Dickenson, E. (2014): Treatment of poly and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research* 51, 246-255.
- Appleman, T.D., Dickenson, E., Bellona, C., Higgins, C.P. (2013): Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *Journal of Hazardous Materials* 260, 740-746.
- Arcadis Germany GmbH (2018): Firmeninterne Daten / eigne Abbildungen.
- Arvaniti, O. S., Hwang, Y., Andersen, H. R., Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Aloupi, M. (2015): Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. *Chem. Eng. J.* 262 133-139.
- Baudequin C., Couallier, E., Rakib, M., Deguerry, I., Severac, R., Pabon, M. (2011): Purification of fire-fighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation–filtration. *Separation and Purification Technology* 76, 275-82.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014): Kurzfassung der Abschlussberichte. Entwicklung von Auf-bereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Kurztitel: Löschschaum
- Bei, Y. Deng, S., Du, Z., Wang, B., Huang, H., Yu, G. (2014): Sorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions. *Water Science & Technology* 69.7, 1489- 1495.
- Bentel, M.J., Yu, Y., Xu, L., Li, Z., Wong, B.M., Men, Y., Liu, J. (2019): Defluorination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: structural dependence and implications to PFAS remediation and management. *Environ. Sci. Technol.* 53, 3718-3728.
- Blotevogel, J., Giraud, R.J., Borch, T (2018): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by zero-valent iron and zinc: A DFT-based kinetic model. *Chemical Engineering Journal* 335, 248–254.
- Bräunig, J., Baduel, C., Mueller, J. (2017): Queensland Alliance for Environmental Health Sciences, The University of Queensland, Australia Influence of a commercial sorbent on the leaching behaviour and bioavailability of selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) from soil impacted by AFFF. Dioxin 2017. Vortrag
- Brewer, J. (Calgon Corporation). 2017. "Granular Activated Carbon: A Proven Solution for PFAS," presentation at the Cleanup Conference, September. <https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/PFC-Webinar-Presentation-1-30-17.pdf>. (25.10.2018).
- Broholm, M.M., Ottosen, C.B., Sammal, E.; Skou, M.L.A., Harrekilde, D., Bennedsen, L., Birnstingl, J., Sidelmann, A., Tuxen, N., Bjerg, P. L., Ponsin, V., Hunkeler, D. (2019): Performance assessment of liquid activated carbon enhanced bioremediation of a TCE plume by use of isotopic and molecular biology techniques. Abstract from REMTEC Summit 2019, Denver, Co, United States. [https://orbit.dtu.dk/ws/files/170736623/REMTEC\\_Summit\\_abstract\\_MMBR.pdf](https://orbit.dtu.dk/ws/files/170736623/REMTEC_Summit_abstract_MMBR.pdf) (08.08.2019).
- Carter, K. E., Farrell, J. (2010): Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon sorption and ion exchange. *Separation Science and Technology* 45, 762-767.
- Campbell, T.Y., Vecitis, C.D., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2009): Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *Journal of Physical Chemistry A* 113(36), 9834-9842.
- Carey, G.R., McGregor, R., Le-Tuan Pham, A., Sleep, B., Gilak Hakimabadi, S. (2019): Evaluating the longevity of a PFAS in situ colloidal activated carbon remedy. *Remediation* 29 (2), 17-31.
- Carter, K.E., Farrell, J. (2008): Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6111-6115.
- Chen, D., Sharma, S.K. Mudhoo, A. (Hrsg.) (2012): Handbook on Applications of Ultrasound. Sono-chemistry for Sustainability. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Chen, X., Xia, X., Wang, X., Qiao, J., & Chen, H. (2011). A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere*, 83(10), 1313-1319.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2008). Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 8057-8063.

- Cheng, J., Vecitis, C.D., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 445–450.
- Chiang, D. (2018): An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to degrade perfluoroalkyl substances and other persistent organic contaminants in ground water. <https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Environmental-Restoration/Contaminated-Groundwater/Persistent-Contamination/ER18-1278> (23.07.2018).
- Colosi, L. M., Pinto, R. A., Huang, Q., & Weber, W. J., Jr. (2009). Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(2), 264-271. doi:10.1897/08-282.1
- Cornelsen, M. (2015) Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern, *gwf-Wasser, Abwasser* 156, 918–925.
- Cornelsen, M., Stenert, V., Zeilinger, S (2018): Behandlung PFAS (PFC)-verunreinigter Wässer unter Anwendung funktioneller Fällmittel nach dem PerfluorAd-Verfahren. *Korrespondenz Abwasser -Abfall* 65 (7 | 18), 612ff.
- Crimi, M., Holsen, T., Bellona C., Divine, C., Dickenson E. (2017): In situ treatment train for remediation of perfluoroalkyl contaminated groundwater: In situ chemical oxidation of sorbed contaminants (ISCO-SC). SERDP Project ER-2423.
- Crittenden, J.C., Reddy, P.S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D.W., Perram, D.L. Summers, R.S. (1991): Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal American Water Works Association* 83 (1), 77-87.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Colin, A., Hemard, J., Rosin, C., & Munoz, J.-F. (2017a). Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Science of the Total Environment* 576, 549-558.
- Dauchy, X., Boiteux, V., Bach, C., Rosin, C., & Munoz, J. F. (2017b). Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams. *Chemosphere*, 183, 53-61.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G. (2010): Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Research* 44, 5188-5195.
- Deng, S., Zheng, Y.Q., Xu, F.J., Wanga, B., Huang, j. Yu, G. (2012): Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization. *The Chemical Engineering Journal* s 193–194, 154–160
- Dickson, M. D. (2013). Method for treating industrial waste. <https://pericles.ipaustralia.gov.au/ols/auspat/applicationDetails.do?applicationNo=2012289835> (08.08.2018).
- Dickson, M. D. (2014). United States US 2014O190896A1 Patent Application. Pub. Date: Jul. 10, 2014. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a4/4f/92/6864036f22203d/US20140190896A1.pdf> (08.08.2018).
- DIN EN 13892 (2002): Prüfverfahren für Estrichmörtel und Estrichmassen, Teil 1: Probenahme, Herstellung und Lagerung der Prüfkörper; Ausgabe: 2003-02.
- Dombrowski, P.M., Kakarla, P., Caldicott, W., Chin, Y., Sadeghi, V., Bogdan, D., Barajas-Rodriguez, F., Chiang, S.-Y. (2018): Technology review and evaluation of different chemical oxidation conditions on treatability of PFAS. *Remediation* 28, 135-150.
- Dow Liquid Separations (2000): DOWEX Ion Exchange Resins. *Fundamentals of Ion Exchange*. [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0032/0901b803800326ca.pdf](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf) (31.08.2018).
- Drees, C.W. (2005) Sonochemical Degradation of PFOS. Master of Science, The Ohio State University, Ohio.
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G. (2014): Sorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various sorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* 274, 443–454.
- Dudley, L.-A.M.B. (2012) Removal of perfluorinated compounds by powdered activated carbon, super-fine powdered activated carbon, and anion exchange resins, Master of Science Thesis, North Carolina State University. <https://repository.lib.ncsu.edu/bitstream/handle/1840.16/7654/etd.pdf?sequence=1&isAllowed=y> (01.09.2018)
- Dyson, S.M. (2018): Removal of perfluorinated compounds from post-emergency waterwater by oxidation process and granular activated carbon sorption. Thesis, Department of the Airforce, Air University, Air Force Institute of Technology. [https://pdfs.semanticscholar.org/19cb/5a14bdf8f1e8d719632445f355b953b3c688.pdf?\\_ga=2.261133133.1137245271.1565189086-141173346.1565189086](https://pdfs.semanticscholar.org/19cb/5a14bdf8f1e8d719632445f355b953b3c688.pdf?_ga=2.261133133.1137245271.1565189086-141173346.1565189086).
- Eberle, D., Ball, R., Boving, T.B. (2017): Impact of ISCO treatment on PFAA co-contaminants at a former fire training area. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5127–5136

- Ebersbach, I., Ludwig, S.M., Constapel, M. Kling, H.W. (2016): An alternative treatment method for fluorosurfactant-containing wastewater by aerosol-mediated separation. *Water Research* 101, 333-340.
- Econindustries (2018): New Research into PFAs treatment. <https://www.econindustries.com/site-remediation/new-research-pfas-treatment> (03.08.2018).
- Edel, H.-G., Klopp, D., Drubel, J., Korte, D., Kellner, C., Rehnig, U. (2018): PFC-Grundwassersanierungen: Stand der Technik und Kostenvergleich. In: Franzius, V., Altenbockum, M., Gerhold, T. (Hrsg.): *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement (HdA)*. 83. Aktualisierung, 3. Aufl., März 2018, 5904.
- Edel, H.-G., Korte, D., Kellner, C., Schwerte, C., Rehnig, U. (2015): PFC-Grundwassersanierungen - Technologie und Kosten aus über fünf Jahren Praxiserfahrung. *Korrespondenz Wasserwirtschaft* 8 (9), 550-554.
- Edmiston, P.L. (2010): Osorb Patent US20130012379. <https://patents.google.com/patent/US20130012379A1/en>
- Endpoint Consulting (2016): Bench-scale VEG research & development study: implementation memorandum for ex-situ thermal desorption of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in soils. <http://www.endpoint-inc.com/wp-content/uploads/2016/05/VEG-Bench-Scale-PFCs-Soil.pdf> (01.08.2018).
- Enviropacific (2017): Treatment of PFAS in soils, sediments and Water. [http://www.enviropacific.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Enviropacific\\_Treatment-of---PFAS.pdf](http://www.enviropacific.com.au/wp-content/uploads/2016/09/Enviropacific_Treatment-of---PFAS.pdf) (01.08.2018).
- EPA (1997): High voltage environmental applications, Inc.: Electron beam technology. Innovative technology evaluation report. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/540/R-96/504. Cincinnati, OH <https://clu-in.org/download/toolkit/540r96504.pdf>
- EPA (2015): Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/1311.pdf>
- Eschauzier, C. Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., De Voogt, P. (2012): Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1708-1715.
- Evocra (2016): OCRA process overview. <https://evocra.com.au/about-us/our-story> (08.08.2018).
- Fan, D., Gilbert, E.J., Fox, T. (2017): Current state of in situ subsurface remediation by activated carbon-based amendments. *Journal of Environmental Management* 204, 793-803.
- Fernandez, N.A., Rodriguez-Freire, L., Keswani, M., Sierra-Alvarez, R. (2016): Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *The Royal Society of Chemistry Environmental Science: Water Research and Technology*.
- Gao, D., Du, L., Yang, J., Wu, W.-M., Liang, H. (2010): A critical review of the application of white rot fungus to environmental pollution control. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30, 70-77.
- Giri, R.R., Ozaki, H., Morigaki, T., Taniguchi, S., Takanami, R. (2011): UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. *Water Science & Technology* 63.2, 276-282.
- Gobelius, L., Lewis, J., Ahrens, L. (2017): Plant Uptake of Per- and Polyfluoroalkyl Substances at a Contaminated Fire Training Facility to Evaluate the Phytoremediation Potential of Various Plant Species. *Environ Sci Technol.* 21, 12602-12610.
- Gole, V.L., Fishgold, A., Sierra-Alvarez, R., Deymier, P., Keswani, M. (2018): Treatment of (per) fluorooctanesulfonic acid (PFOS) using a large-scale sonochemical reactor. *Separation and Purification Technology*. *Separation and Purification Technology* 194, 104-110.
- Gomez-Ruiz, B., Gómez-Lavín, S., Diban, N., Boiteux, V., Colin, A., Dauchy, X., & Urriaga, A. (2017). Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant. *Chemical Engineering Journal*, 322, 196-204. doi:10.1016/j.cej.2017.04.040
- Haist-Gulde, B., Schmidt, K., Sauter, M., Sacher, F., Tiehm, A. (2017): Modellvorhaben Herbertingen – Entfernung von perfluorierten Verbindungen in Aktivkohlefiltern mit und ohne Vorbehandlung mit PerfluorAd. DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe (unveröffentlicht).
- Hale, S.E., Arp, H.P.H., Slinde, G.A., Wade, E.J., Bjørseth, K., Breedveld, G.D., Straith, B.F., Moe, K.G., Jartun, M., Høisæter, Å. (2017): Sorbent amendment as a remediation strategy to reduce PFAS mobility and leaching in a contaminated sandy soil from a Norwegian firefighting training facility. *Chemosphere* 171, 9-18.
- Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, Berlin.

- Hopkins, Z.R., Sun, M., Dewitt, J.C., Knappe, D.R.U. (2018): Recently detected drinking water contaminants: GenX and other per- and polyfluoroalkyl ether acids. *Journal AWWA* 110:7, 13-28.
- Hori, H., Hayakawa, E., Einaga, H., Kutsuna, S., Koike, K., Ibusuki, T., Kiatagawa, H., Arakawa, R. (2004): Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6118-6124.
- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M., Kutsuna, S. (2008): Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environmental Science & Technology* 42: 7438-7443.
- Houtz, E. F., & Sedlak, D. L. (2012). Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9342-9349. doi:10.1021/es302274g
- Huang Q. (2017). Electrochemical degradation of perfluoroalkyl acids by macroporous titanium suboxide anode. SERDP ESTCP Symposium Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) - Treatments To Replacements, November 28, 2017, Washington, DC.
- ITRC (2011): Development of performance specifications for solidification/stabilization. Interstate Technology Regulatory Council. [https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification\\_stabilization/ss-1.pdf](https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/solidification_stabilization/ss-1.pdf) (31.07.2018).
- Jaffré, T., Kersten, W.J., Brooks, R.R., Reeves, R.D. (1979): Nickel uptake by the Flacourtiaceae of New Caledonia. *Proceedings of the Royal Society London*, 205 (Series B), 1160, 385-394.
- Janda, J., Lange, T., Riegel, M. (2017): Weitergehende Erfassung von PFC-Quellen im Einzugsbereich von Wasserwerken und Entfernung von kurzkettingen, persistenten PFC. Hrsg.: DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Bonn.
- Jin, L., and Pengyi Zhang. (2015). Photochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in an anoxic alkaline solution by 185 nm vacuum ultraviolet. *Chemical Engineering Journal*, 280, 241-247.
- Jovicic, V., Khan, M.J., Zbogar-Rasic, A., Fedorova, N., Poser, A., Swoboda, P., Delgado, A. (2018): Degradation of low concentrated perfluorinated compounds (PFCs) from water samples using non-thermal atmospheric plasma (NTAP). *Energies* 11, 1290, 1-14.
- Kambala, V.S.R., and R. Maidu. 2013. Amine modified clay sorbents and methods for their use. U.S. Patent No. 0023408 A1, January 24, 2013. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Keldenich, U., Röden, O., Schmidt, C. (2012): Differenzierte Eignungsprüfung von Aktivkohlen auf Kokosnuss- und Steinkohlebasis zur Entfernung von polyfluorierten Chemikalien (PFC) aus einem Grundwasserschaden mit Feuerlöschmitteln. *Proceedings „Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft*, 14.-16. Mai 2012, Neu-Ulm, 318-322.
- Kingshott, L. (2008): Remedial approaches for perfluorooctane sulfonate. MSc thesis, Imperial College London, Centre for Environmental Policy, London, UK.
- Krusic, P.J., Marchione, A.A., Roe, D.C. (2005): Gas-phase NMR studies of the thermolysis of perfluorooctanoic acid. *Journal of Fluorine Chemistry* 126, 1510–1516.
- Kwadijk, C. J., Velzeboer, A. F., Koelmans, A.A (2013): Sorption of perfluorooctane sulfonate to carbon nanotubes in aquatic sediments. *Chemosphere* 90, 1631-1636.
- Lampert, D., Frisch, M., Speitel, G. (2007): Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*. January 60-68.
- LfU (1993): *Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle – Handbuch Bodenwäsche*. Hgb.: Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg. [https://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16805/handbuch\\_bodenwaesche.pdf?command=downloadContent&filename=handbuch\\_bodenwaesche.pdf](https://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/16805/handbuch_bodenwaesche.pdf?command=downloadContent&filename=handbuch_bodenwaesche.pdf) (26.03.2018)
- LfU Bayern (2014): Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Kurztitel: Löschaum. Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Liang, S., Pierce Jr., R., Lin, H., Chiang, S.-Y., Huang, Q. (2018): Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in concentrated waste streams. *Remediation*. 28, 127–134.
- Lim, J.L. Okada, M. (2005) Regeneration of granular activated carbon using ultrasound. *Ultrason Sono-chem* 12(4), 277-282.
- Lin, H., Wang, Y., Niu, J., Yue, Z., Huang, Q. (2015): Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.* 49, 10562–10569.
- Luo, Q., Lu, J., Zhang, H., Wang, Z., Feng, M., Chiang, S.-Y., D., Woodward, D., Huang, Q. (2015): Laccase-catalyzed degradation of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2 (7), 198–203.
- Luo, Q., Zhao, C., Liu, G., Ren, H. (2016): A porous aromatic framework constructed from benzene rings has a high sorption capacity for perfluorooctane sulfonate. *Scientific Reports* 6:20311, 1-9.

- Mader, B.T., Vecitis, C.D., Hoffmann, M.R. (2010): Ultrasonically induced cavitation of Fluorochemicals. Patent. US 2010/0089841 A1, Released: Apr. 15, 2010.
- Mahendra S., R. L. H., Kickhoefer, V. A., Wang M. (2016). Bioaugmentation with vaults: Novel in situ remediation strategy for transformation of perfluoroalkyl compounds. SERDP Project ER-242. <https://www.serdp-estcp.org/content/download/40730/389681/file/ER-2422%20Final%20Report.pdf> (09.08.2019).
- Major, D. (2019): Demonstration of smoldering combustion treatment of PFAS-impacted investigation-derived waste. SERDP Project ER18-1593. <https://www.serdp-estcp.org/Program-Areas/Environmental-Restoration/ER18-1593> (09.08.2019).
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., Ahrens, L. (2017): Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research* 120, 77-87.
- McGregor, R. (2018): In situ treatment of PFAS-impacted groundwater using colloidal activated carbon. *Remediation* 28, 33–41.
- McGuire, M. E., Schaefer, C., Richards, T., Backe, W. J., Field, J. A., Houtz, E., . . . Higgins, C. P. (2014). Evidence of remediation-induced alteration of subsurface poly- and perfluoroalkyl substance distribution at a former firefighter training area. *Environmental Science & Technology*, 48(12), 6644-6652. doi:10.1021/es5006187
- McKenzie, E.R., Siegrist, R.L., McCray, J.E., Higgins, C.P. (2015): Effects of chemical oxidants on perfluoroalkyl acid transport in one-dimensional porous media columns. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1681–1689.
- Meng, P., Fang, X., Maimaiti, A., Yu, G., Deng, S. (2019): Efficient removal of perfluorinated compounds from water using a regenerable magnetic activated carbon. *Chemosphere* 224, 187-194.
- Merino, N., Qu, Y., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Hoffmann, M.R., Mahendra, S. (2016): Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environm. Engin. Sci.* 33 (9), 1-35.
- Mitchell, S.M., Ahmad, M., Teel, A.L., Watts, R.J. (2014): Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagation reactions. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 1, 117–121.
- Naidu, R. (2015): AFFF contaminated soil and water: risks, remedial options. Vortrag. [https://www.parliament.vic.gov.au/images/stories/committees/enrc/Fiskville\\_training\\_college/transcripts/Presentations/Ravi\\_Naidu\\_Presentation.pdf](https://www.parliament.vic.gov.au/images/stories/committees/enrc/Fiskville_training_college/transcripts/Presentations/Ravi_Naidu_Presentation.pdf) (31.07.2018)
- NEN 7345 (1995) - Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from buildings and monolithic waste materials with the diffusion test. Nederlands Normalisatie Instituut, s.a. CEN/TS 15863 (Ref. 15), Comité Européen de Normalisation (CEN).
- NGWA (National Ground Water Association) (2017): Groundwater and PFAS: State of Knowledge and Practice <https://www.ngwa.org/what-is-groundwater/groundwater-issues/Groundwater-and-PFAS>. (5.4.2018)
- Niu, J. Lin, H., Gong, C., Sun, X. (2013): Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14341–14349
- Nolan, A., Anderson, P, McKay, D., Cartwright, L., and McLean, C. (2015). Treatment of PFCs in Soils, Sediments and Water. CRC Care 6th International Contaminated Site. Remediation Conference, Melbourne, Australia, September 13-16, 2015.
- Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, n.E., Wysocki, V.H., Field, J.A. (2008): Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3260–3264.
- Olson, M., Sale, T., Kluger, M. (2018): In situ source zone remediation via ZVI-Clay soil mixing. Vortrag. <http://projects-web.engr.colostate.edu/CCH/files/ZVI-Clay%20Soil%20Mixing%201-25-08%20-%202-13-08.pdf> (25.10.2018).
- OPEC-Systems (2018a): OPEC Downhole Foam Fractionation (DFF). [https://opecsystems.com/files/OPEC\\_Systems\\_PFAS\\_Solutions.pdf](https://opecsystems.com/files/OPEC_Systems_PFAS_Solutions.pdf)
- OPEC-Systems (2018b): [https://opecsystems.com/files/SAFF\\_brochure.pdf](https://opecsystems.com/files/SAFF_brochure.pdf)
- Pan, G., Jia, C., Zhao, d., You, C., Chen, h., Jiang, G. (2009): Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution* 157, 325–330.
- Poddar, M., Nair, A.N.B., Mahindrakar, A.B. (2013): A review on the use of rapid small-scale column test (RSSCT) on predicting sorption of various contaminants. *IOSR Journal Of Environmental Science, Toxicology And Food Technology (IOSR-JESTFT)* 3 (1); 77-85.
- Qi Luo, Lu, J., Zhang, H., Wang, Z., Feng, M., Chiang, S.-Y.D., Woodward, D., Huang, Q (2015): Laccase-catalyzed degradation of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2, 198–203.

- Qu, B., Zhao, H., Zhou, J. (2010a): Toxic effects of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on wheat (*triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere* 79(5): 555–560.
- Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q. (2010b): Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Research* 44, 2939 – 2947.
- Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B. (2014a): Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Res.* 50, 318-340.
- Rahman, S.M., Eckelman, M.J., Onnis-Hayden, A., Gu, A. Z. (2014b): Environmental sustainability assessment of technologies for removal of contaminants of emerging concern. *Proceedings of the Water Environment Federation* 16, 6455-6469.
- Rattanaoudom, R., Visvanathan, C., Boontanon, S. K. (2012): Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *Journal of Water Sustainability* 2, 245–258.
- Regenesis. (2017). PlumeStop® Liquid Activated Carbon™. <https://regenesis.com/eur/remediation-products/plumestop-liquid-activated-carbon/>
- Rodriguez-Freire, L., Abad-Fernandez, N., Sierra-Alvarez, R., Hoppe-Jones, C., Peng, H., Giesy, J.P., Snyder, S., Keswani, M. (2016): Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams. *Journal of Hazardous Materials* 317, 275-283.
- Rodriguez-Freire, L., Balachandran, R., Sierra-Alvarez, R., Keswani, M. (2015) Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Journal of Hazardous Materials* 300, 662-669.
- Ross, I., J. Hurst, J. Miles, E. Houtz, J. McDonough and J. Burdick. (2017). Remediation of poly- and perfluoro alkyl substances: Developing remediation technologies for emerging challenges. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies*, Battelle, Miami. May 22-25, 2017.
- Ruffing, D. Ryan, C. Wagner, M. Kuhn, J. (2013): In-situ remediation using soil mixing. *Geo-Strata - Geo Institute of ASCE*, Vol. 17, No.4, 46-52.
- Schaefer, C.E., Andaya, C., Urriaga, A. McKenzie, E.R., Higgins, C.P. (2015): Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs). *Journal of Hazardous Materials* 295, 170–175.
- Schuricht, F., Reschetilowski, W., Reich, A., Giebler, E., (2014): Elimination of perfluorinated surfactants – sorbent evaluation applying surface tension measurements. *Chem. Eng. Technol.* 37, 1121–1126.
- Senevirathna, S.T., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivatoki, B.R., Okamoto, R. (2010): A comparative study of sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and nonion-exchange polymers. *Chemosphere* 80, 647-651.
- Siriwardena, D.P., Crimi, M., Holsen, T.M., Bellona, C., Divine, C., Dickenson, E. (2019): Influence of groundwater conditions and co-contaminants on sorption of perfluoroalkyl compounds on granular activated carbon. *Remediation Journal* 29(3), 5-15.
- Stewart, R., Clark, C., Kirk, J., Elsworth, J., Lawrence, C. (2018): Immobilization of AFFF-contaminated soil using activated carbon and aluminium hydroxide. Poster. [https://www.aquablok.com/clientuploads/library/PFAS\\_AquaGateRembind/Poster%20Presentations/Z096-01\\_-\\_RemBind\\_-\\_Poster\\_-\\_FLUOROS\\_2015.pdf](https://www.aquablok.com/clientuploads/library/PFAS_AquaGateRembind/Poster%20Presentations/Z096-01_-_RemBind_-_Poster_-_FLUOROS_2015.pdf)
- Somborn-Schulz, A. Bruzzano, S., Fastabend, A., Moehle, E. (2012) Perfluor-ad: new biosorbents for the purification of an aqueous media contaminated with PFC. Fraunhofer Umsicht, Oberhausen. Poster <https://www.umsicht.fraunhofer.de/content/dam/umsicht/de/dokumente/pressemitteilungen/2012/120110-poster-pften.pdf> (08.08.2018).
- Song, Z., Tang, H. Wang, N., Zhu, L. (2013): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials* 262, 332-338.
- Songa, Z., Tanga, H., Wang, N., Zhuba, L. (2013): Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *Journal of Hazardous Materials* 262, 332– 338.
- Söregård, M., Kleja, D.B., Ahrens, L. (2019): Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs). *Journal of Hazardous Materials* 367, 639–646.
- Soriano, A., Gorri, D. Urriaga, A. (2017): Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. *Water Research* 112, 147-156.

- Steinle-Darling, E. Reinhard, M. (2008): Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5292-5297.
- Sun, B., Ma, J., Sedlak, D.L. (2016): Chemisorption of perfluorooctanoic acid on powdered activated carbon initiated by persulfate in aqueous solution. *Environ Sci Technol.* 50, 7618-7624.
- Szabo, J., Hall, J., Hall, J., Magnuson, M., Panguluri, S., Meiners, G. (2017): Treatment of perfluorinated alkyl substances in wash water using granular activated carbon and mixed media. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-17/175.
- Tang, C.Y., Fu, Q.S., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2007): Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2008–2014.
- Tang, C.Y., Fu, Q.S., Robertson, A.P., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2006): Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7343-7349.
- Tang, H., Xiang, Q., Lei, M., Yan, J., Zhu, L., Zou, J. (2012): Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV–Fenton process. *Chemical Engineering Journal* 184: 156-162.
- Tang, J., Zhang, Y, Zha, Y., Li, X., Fan, S. (2017): Oxalate enhances desorption of perfluorooctane sulfonate from soils and sediments. *Water Air Soil Pollut*, 228-462.
- Taniyasu, S. Yamashita, N., Yamazaki, E., Petrick, G., Kannan, K. (2013): The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals. *Chemosphere* 90, 1686–1692.
- Thompson J., Eaglesham, G., Reungoat, J., Poussade, Y., Bartkow, M., Lawrence, M., Mueller, J.F. (2011): Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere* 82, 9-17.
- Trautmann, A., Schell, H. Schmidt, K. Mangold, K., Tiehm, A. (2015): Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Water Science and Technology* 71, 1569-1575.
- Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K. (2018): Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal* 336, 170-199
- Tseng, N., Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012–4020.
- Urriaga, A., Fernández-González, C., Gómez-Lavín, S. Ortiz, I. (2015): Kinetics of the electrochemical mineralization of perfluorooctanoic acid on ultrananocrystalline boron doped conductive diamond electrodes. *Chemosphere* 129, 20–26.
- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2008b): Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. *J Phys Chem A* 112(18), 4261-4270.
- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2008a) Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(43), 16850-16857.
- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2009) Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3(2), 129-151.
- Vecitis, C.D., Wang, Y., Cheng, J., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R. (2010): Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams. *Environ Sci Technol* 44(1), 432-438.
- Wägener, P. (1997): Rückstände aus der thermischen Abfallbehandlung – Grundlagen für eine Beurteilung ihrer Verwertbarkeit aus ökologischer Sicht, EMPA; Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt. Bericht 238.
- Wang, F., Lu, X., Li, X-y., Shih, K. (2015): Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment. *Environ. Sci. Technol.* 49, 5672–5680
- Wang, L., Batchelor, B., Pillai, S.D., Botlaguduru, V.S.V. (2016): Electron beam treatment for potable water reuse: Removal of bromate and perfluorooctanoic acid. *Chemical Engineering Journal* 302, 58–68.
- Wang, N., Szostek, B., Mahendra, S. (2014): Biotransformation of 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environ. Sci. Technol.* 48, 4012-4020.
- Wang, Y., Wang, L., Xu, C., Zhi, R., Miao, R., Liang, T., Yue, X., Lv, Y., Liu, T. (2018): Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: The roles of solute concentration, ionic strength, and macromolecular organic foulants. *Chemical Engineering Journal* 332, 787–797.

- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto K., Haga Y., Takata M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS sorbed onto granular activated carbon (GAC). *J Mater Cycles Waste Manag*, 18, 625–630.
- Woodard, S., Berry, J., Newman, B. (2017): Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC. *Remediation Journal* 27, 19-27.
- Woodward, D., Chiang, D., Casson, R. (2015): Lessons learned from characterizing several dozen sites impacted by perfluorinated compounds. In: Darlington, R., Barton, A. C. (Eds.): *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, 2015, Proceedings of the Third International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies, Miami, FL, May 2015; Battelle Memorial Institute: Columbus, OH, 2015; B-057.*
- Xiao, L., Ling, Y., Alsaiee, A., Li, C., Helbling, D.E., Dichtel, W.R. (2017):  $\beta$ -Cyclodextrin polymer network sequesters perfluorooctanoic acid at environmentally relevant concentrations. *J. Am. Chem. Soc.* 139, 7689–7692.
- Xiao, X., Ulrich, B. A., Chen, B., & Higgins, C. P. (2017): Sorption of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) relevant to aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted groundwater by biochars and activated carbon. *Environm. Sci. Technol.*, 51, 6342-6351.
- Xu, B., Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Altaee, A., Wu, M., Xu, G. (2017): Photocatalytic removal of perfluoroalkyl substances from water and wastewater: Mechanism, kinetics and controlling factors. *Chemosphere* 189, 717-729.
- Yamada, T., Taylor, P. (2003): Laboratory scale thermal degradation of PFOS and related pre-cursor. University of Dayton Research Institute. Final Report
- Yamada, T., Taylor, P. Buck, R. Kaiser, M. Giraud, R. (2005): Thermal Degradation of Fluorotelemer Treated Articles and Related Materials. *Chemosphere* 61, 974-984.
- Yamato, T., Noma, Y, Sakai, S.-I., Shibata, Y. (2007): Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5660-5665.
- Yang, B., Han, Y. Yu, G., Zhuo, Q., Deng, S., Wud, J., Zhang, P. (2016): Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode. *Chemical Engineering Journal* 303, 384–390.
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y., Liang, X. (2013): Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation. *PLOS ONE* 8(10), e74877.
- Yao, Y., Sack, T.U., Volchek, K, Brown, C.E. (2015) PFC-contaminated soil and its remediation strategies: A review. *Proceedings of the 38th AMOP Technical Seminar. Environment Canada, Ottawa, ON, 314-339.*
- Yu, Q., Deng, S., Yu, G. (2008): Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer sorbents. *Water Research* 42, 3089-3097.
- Yu, Q., Zhangk, S., Deng, J., Huang, G., Yu, G. (2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluoroctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study." *Water Resources* 43: 1150-1158.
- Zaggia, A., Conte, L., Falletti, L. Fant, M., Chiorboli, A. (2016): Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. *Water Research* 91, 137.146.
- Zeng, C., Tanaka, S., Suzuki, Y., Yukioka, S. Fujii, S. (2017): Rejection of trace level perfluorohexanoic acid (PFHxA) in pure water by loose nanofiltration membrane. *Journal of Water and Environment Technology* 15, 120–127.
- Zhang, C., Qu, Y., Zhao, X., Zhou, Q. (2015): Photoinduced reductive decomposition of perfluorooctanoic acid in water: Effect of temperature and ionic strength. *Clean – Soil, Air, Water* 43, 223–228.
- Zhang, K., Huang, J., Yu, G., Zhang, Q., Deng, S., & Wang, B. (2013). Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environmental Science & Technology*, 47(12), 6471-6477.
- Zhang, T., Pan, G., Zhou, Q. (2016): Temperature effect on photolysis decomposing of perfluorooctanoic acid. *J. Environ. Sci.* 42, 126-133.
- Zhao, C., Zhang, J., He., G., Wang, T., Hou, D., Luan, Z. (2013): Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane the role of calcium ions. *Chemical Engineering Journal* 233, 224–232.
- Zhi, Y. (2017): Sorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by natural and anthropogenic carbonaceous sorbents. McGill University, Department of Civil Engineering and Applied Mechanics, Montreal, Quebec, Canada, PhD-Thesis.
- Zhi, Y., Liu, J. (2015): Sorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous sorbents: Effect of carbon surface chemistry. *Environ Pollut.* 202, 168-176.
- Zhi, Y., Liu, J. (2016): Surface modification of activated carbon for enhanced sorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions. *Chemosphere* 144, 1224-1232.

Zhou, Q., Pan, G., Shen, W. (2013): Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo montmorillonite: influence of solution pH and uptake mechanism. *Sorption* 19, 709–715.

Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, j., He, H. (2016): Sorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* 123, 239-258.

Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, J., & Yu, G. (2011). Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Bi anode. *Environm. Sci. Technol.* 45, 2973-2979.

Zhuo, Q., Deng, S., Yang, B., Huang, j., Wang, B., Zhang, t., Yu, G. (2012): Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 77, 17-22.