



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

GEOlogik

Wilbers & Oeder GmbH

Umwelt-, Ingenieur- und Hydrogeologie
Planung □ Beratung □ Gutachten



**Freiherr-vom-Stein
Berufskolleg Werne**

Technische Schule des Kreises Unna



Schule ohne Rassismus
Schule mit Courage

Projektarbeit

Fachrichtung Umweltschutztechnik

Zusammenfassung

- Thema:** Technikumsversuche zur Sanierung PFAS-verunreinigter Böden durch On-Site-Bodenelution
- Betreuung:** Frau Debora Reinke, M.Sc. Geow.
- Bearbeiter:** Leonardo Luther
- Abgabedatum:** 14.04.2023

Zusammenfassung der Projektarbeit

Die synthetische Stoffgruppe der per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) findet seit Ihrer Entwicklung in den 1950er Jahren u.a. aufgrund ihrer öl- und wasserabstoßenden Eigenschaften eine weltweite Anwendung und umfasst mittlerweile mehr als 4.700 verschiedene Stoffe. Ein Merkmal dieser Stoffe ist die starke Bindung zwischen Kohlenstoff- und Fluoratom. Nach aktuellem Stand der Forschung werden perfluorierte Alkylsubstanzen weder durch Bakterien, noch Wasser, Luft, oder Licht transformiert, sie sind in der Umwelt nicht abbaubar (Ross et al. 2018) und reichern sich über die Nahrungsaufnahme in Mensch und Tier an (bioakkumulierend). Der Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt ist durch eine Vielzahl an Pfaden gegeben, so gelangen sie z.B. durch Verwendung in Feuerlöschmitteln und deren großflächigem Einsatz zur Brandbekämpfung oder durch das Aufbringen von PFAS-belasteten Papierschlämmen als Bodenverbesserer in der Landwirtschaft, in Böden und Gewässer. Ein Beispiel für das potentielle Risiko für Mensch und Umwelt durch PFAS ist die in den Jahren 2006 bis 2008 im Landkreis Rastatt verursachte flächenhafte Verunreinigung von etwa 1.188 Hektar Ackerland (Klatt 2021) durch die Ausbringung von PFAS-belasteten Papierschlämmen zur Bodenverbesserung. Vorfälle dieser Größenordnung rücken die Schadstoffgruppe der PFAS im Bereich der Umwelt- und Altlastensanierung immer deutlicher in den Fokus.

Der aktuelle Stand der Technik zur Behandlung von Schadensfällen ist weitestgehend auf Pump-and-Treat-Maßnahmen im Grundwasser bzw. Bodenaustausch mit Deponierung oder Hochtemperaturverbrennung beschränkt. Aufgrund der Ermangelung eines kosteneffizienten Sanierungsansatzes zur Reinigung PFAS-haltiger Grundwässer und Böden, forschte im Rahmen des BMBF-Förderprogrammes „KMU-innovativ“ das Verbundprojekt *BioKon: Biogene Polymerkondensate für den Einsatz in der Grundwassersanierung und im Trinkwasserschutz* bereits 2016 bis 2020 mit den projektbeteiligten Kooperationspartnern Sensatec GmbH, GEOlogik Wilbers & Oeder GmbH, der Technischen Universität Berlin, sowie der Biosid Deutschland GmbH gemeinsam an der Entwicklung und Optimierung biogener Polymerkondensate, insbesondere zur Desorption von PFAS aus bindigen Böden, deren verfahrenstechnischer Aufbereitung und Monitoringstrategien für den Einsatz in der Grundwassersanierung und im Trinkwasserschutz. Das im Rahmen des Verbundprojekts BioKon entwickelte Sanierungsverfahren wurde in einem Pilotversuch an einem durch die PFC-Geschäftsstelle des Landratsamtes Rastatt zur Auswahl gestellten Standort in Hügelsheim überprüft.

Durch das entwickelte In-Situ-Verfahren werden PFAS aus der ungesättigten Bodenzone durch Einbringung einer vollständig biologisch abbaubaren Polymerlösung eluiert und in die gesättigte Zone verlagert, wo sie abstromig der Sanierungsfläche gefasst und gefördert werden. In einem zweiten Schritt wird das PFAS-haltige Förderwasser innerhalb einer speziell konzipierten Sanierungsanlage mittels Flotation und Abskimmen des belasteten Schaums aufgereinigt (vgl. Abbildung 1). Im Rahmen der Pilotanwendung konnte bereits nach 20 Tagen eine 80%ige Entfernung der perfluorierten PFAS aus dem Bodenmaterial nachgewiesen werden. Im Labor konnten bis zu 99% der perfluorierten PFAS abgereinigt werden.

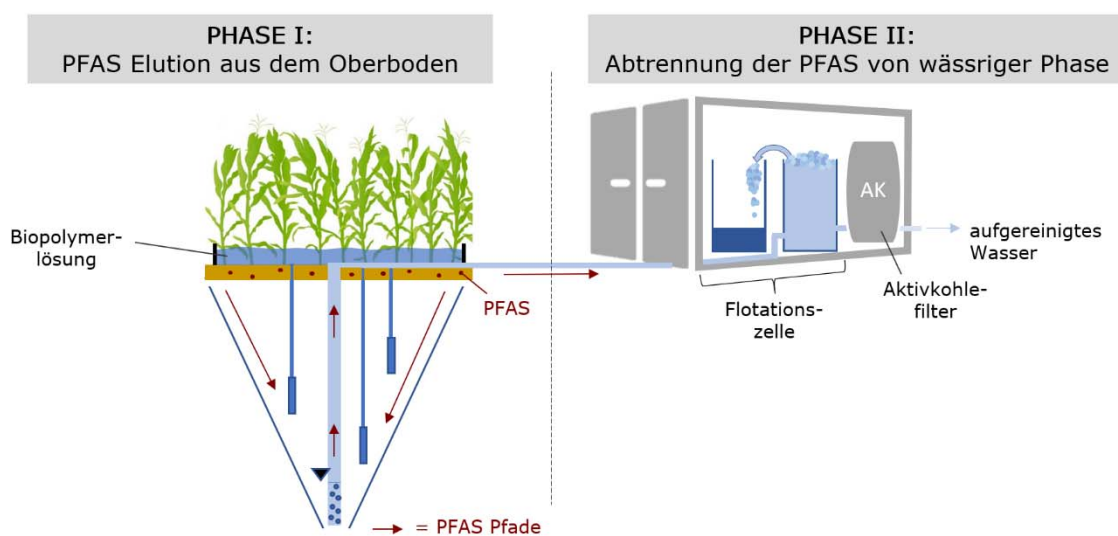


Abbildung 1: Verfahrensschema der In-Situ-Methode im Forschungsvorhaben BioKon

Die Ergebnisse des Projektes BioKon hinsichtlich der Elution von PFAS aus der Bodenmatrix sowie der Aufreinigung von PFAS-kontaminierten Wässern durch die Verwendung von biogenen Polymerkondensaten bilden die Grundlage für das weiterführende Forschungsvorhaben *FABEKO: Grundwasserschutz durch flächenhafte Aufbereitung PFAS-verunreinigter Böden durch On-Site-Bodenelution und Wasseraufbereitung durch Elektrostimierte Aktivkohle*. Das Forschungsvorhaben FABEKO hat, aufbauend auf den Vorergebnissen aus BioKon, das Ziel ein automatisiertes On-Site-Bodenwaschverfahren zu entwickeln, das in der Lage ist, große Bodenmassen (>10.000 t) unter Aufbringung möglichst geringer Energiezufuhr und durch den Eintrag niedrig konzentrierter biopolymerbasierter Kondensate von PFAS zu befreien. Das im Bodenspülverfahren gewonnene PFAS-beladene Waschwasser wird über speziell für PFAS-Adsorption entwickelte Aktivkohlelviese abgereinigt und danach durch Wasserkreislaufführung ressourcenschonend wieder in das Waschverfahren integriert (vgl. Abbildung 2).

Durch diesen Forschungsansatz können die abgereinigten Böden anschließend einer Nachnutzung zugeführt werden bzw. gefahrlos am Ort des Aushubs wieder eingebaut werden.

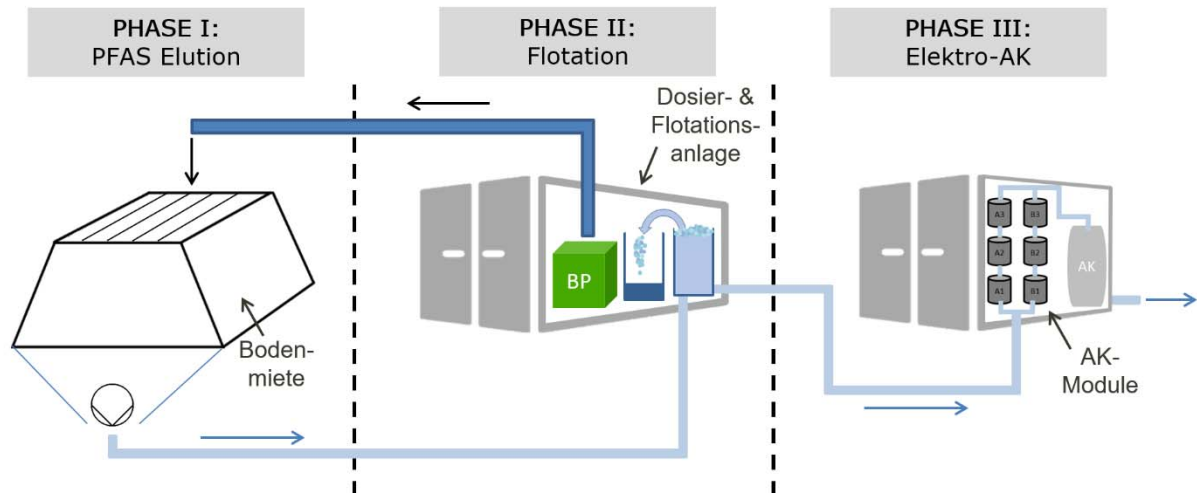


Abbildung 2: Verfahrensschema der On-Site-Methode im Forschungsvorhaben FABEKO

Im Rahmen der vorliegenden Projektarbeit wurden anhand von Technikumsversuchen im Kleinmaßstab die erforderlichen bodenmechanischen und chemischen Kenndaten eines kontaminierten Standortbodens ermittelt und anhand dieser ein Bodenspülverfahren für die großmaßstäbliche Durchführung eines Pilotversuchs zur flächenhaften Aufbereitung PFAS-kontaminierter Böden am Standort Rastatt / Hügelsheim konzipiert. Die Projektarbeit stellt zunächst grundlegende Kenntnisse über PFAS sowie den bisherigen Stand der Technik zur PFAS-Sanierung von Böden und Grundwässern vor. Im Kern dieser Arbeit stehen die bodenphysikalischen Versuche im Rahmen der Verfahrensentwicklung, die u.a. mit belastetem Standortmaterial durchgeführt wurden und anhand derer wichtige physikalische Voraussetzungen wie Versickerungsraten, PFAS-Austragemengen und Berechnungstechniken ermittelt wurden, die als Grundlage für einen geplanten großskalierten Pilotversuch am Standort Hügelsheim für das neuartige On-Site-Verfahren dienen. Eine kurze exemplarische Darstellung der im Rahmen der Projektarbeit durchgeführten Untersuchungen ist dem Folgenden zu entnehmen.

Bodenauswahl

Im Arbeitspaket P 1.1 – Bodenauswahl wurde zunächst eine Bodenauswahl für die für den weiteren Verlauf geplanten Untersuchungen durchgeführt. Die Musterböden wurden so gewählt, dass unterschiedliche Bodenverhältnisse untersucht werden konnten (sandige und

schluffige Oberböden, Verwitterungslehm, Talsande, glazifluviale Sande und rezente Dünen- und Strandsande, Flussschotter, Mittel- und Niederterrassensedimente).

Beschickungsversuche an Kleinmieten im Technikumsmaßstab

Zur Ermittlung der optimalen Beschickungsvarianten des Pilot-Haufwerkes wurde der Versuchsaufbau des geplanten Feldversuches als nächstes in kleinen Technikumsmaßstäben simuliert. Hierzu wurde eine Basisabdichtung aus Teichfolie in einen Holzrahmen gespannt. Auf die Teichfolie wurde eine Drainmatte zur besseren Abflussregulierung platziert. Der Rahmen wurde mit einem leichten Gefälle in Richtung eines Abflusses positioniert. Im Anschluss wurden auf diesen Basisaufbau kleine Haufwerke für Beschickungsversuche aufgebaut. Anhand dieser Kleinmieten wurde das Fließverhalten der Böden unter Zugabe von Wasser bis zur Sättigung bzw. Übersättigung mittels verschiedener Beschickungsvarianten unter Aufzeichnung punktueller Feuchtigkeitsmessungen dokumentiert (s. Abbildung 3).

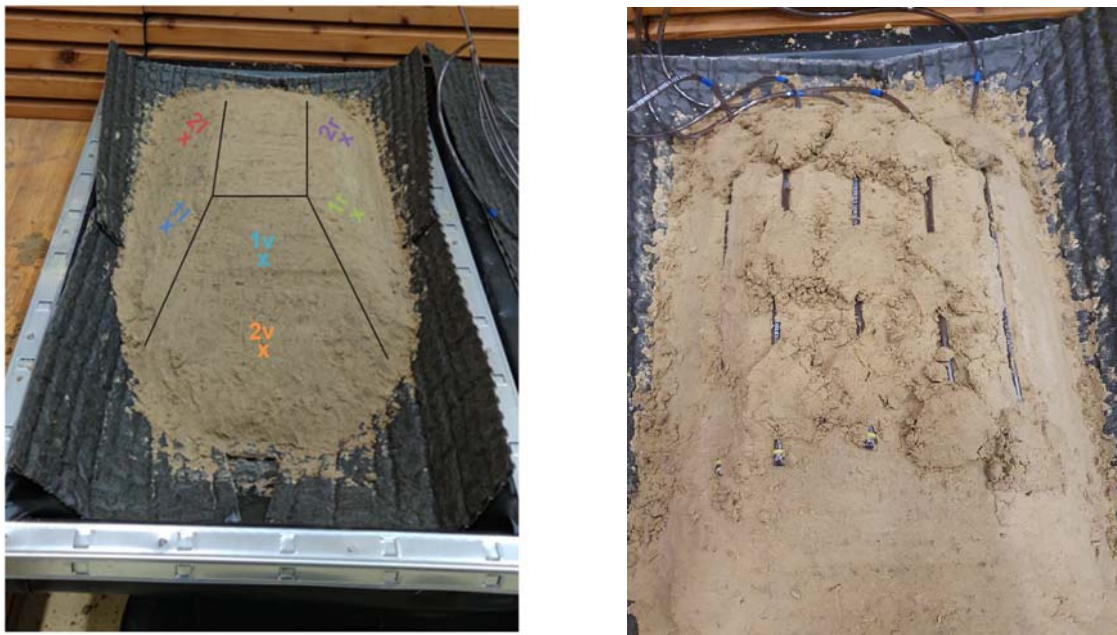


Abbildung 3: Haufwerke mit Fixpunkten zur Feuchtigkeitsmessung (l.) und Schlauchbau (r.)

Porenvolumenaustausch mit Biopolymer

Nach Ermittlung der optimalen Beschickungsvariante (Anzahl notwendiger Tropfer, Durchflussmenge, Positionierung der Einzeltropfer etc.) durch die Vorversuche wurde ein neuer Beschickungsversuch mit kontaminiertem Standortboden aus Hügelsheim (Hüg 1) aufgebaut. Dieser Versuch hatte primär zum Ziel den PFAS-Austrag mittels der entwickelten

Beschickungsstrategie und dem bereits im Rahmen des Forschungsvorhabens BioKon eingesetzten Biopolymers (BP) zu quantifizieren.

Ergebnisse

Im Rahmen des Abreinigungsversuchs im Technikumsmaßstab wurden vor und nach der Durchführung Feststoffproben sowie nach jedem PVA Perkolatproben entnommen und der chemischen Analytik zugeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen vorgestellt.

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der aus den Mischproben gebildeten Feststoffanalytik vor (MP vor) und nach (MP nach) der Beschickung. Dargestellt sind die jeweils im 2:1 Schüttel-Eluat im Labor eluierten PFAS-Einzelsubstanzen PFOS, PFHxS, PFBS, PFDA, PFNA, PFOA, PFHpA, PFHx, PFPeA und PFBA (vgl. Abkürzungsverzeichnis). In Summe wurden in der Probe „MP vor“ 149,06 µg/l der PFAS-Verbindungen gemessen, nach den 25 PVA wurden lediglich noch 24,93 µg/l nachgewiesen.

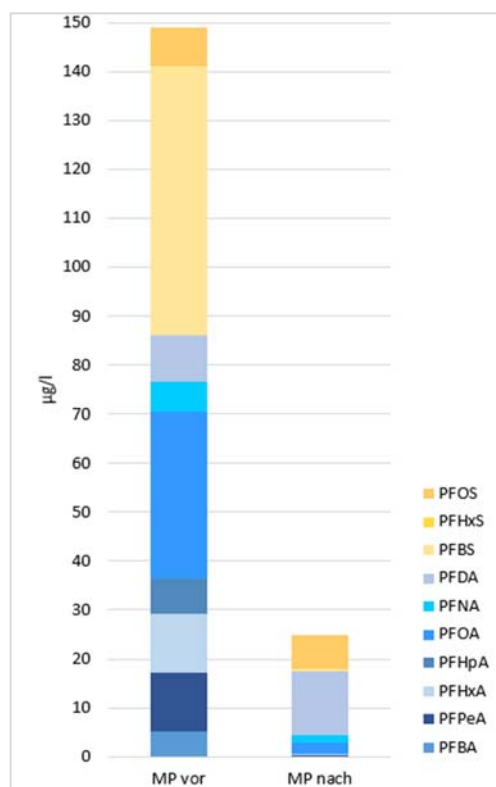


Abbildung 4: Ergebnisse der chemischen PFAS-Analytik
MP vor und MP nach im 2:1 Schüttel-Eluat

Dies entspricht einem Austrag im 2:1 – Eluat von 124,14 µg/l bzw. 83,28%. Den Hauptanteil der PFAS-Einzelsubstanzen in der „MP vor“ bildeten die Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) mit 55 µg/l und die Perfluoroctansäure (PFOA) mit 34 µg/l.

Zusammenfassung der Projektarbeit

Nach der Beschickung konnte PFBS nur noch mit 0,57 µg/l und PFOA mit 2,3 µg/l festgestellt werden. Dies entspricht einem Austrag von 98,69% PFBS und 93,24% PFOA. Eine Ausnahme bildet die Einzelsubstanz Perfluordecansäure (PFDA), für die in der Analytik eine Zunahme von eingangs 9,5 µg/l auf eine Konzentration von 13 µg/l nachgewiesen wurde. Ursächlich hierfür ist die Hydrolyse von PAP (Precursorsubstanzen der Papierindustrie, vgl. Kap. 2.2), die hauptverantwortlich für die Verunreinigung des Bodens am Standort sind.

Neben der bei der Eurofins West GmbH durchgeführten Feststoffanalytik wurden insgesamt 25 Perkolate (nach jedem PVA) im Labor des Helmholtz - Zentrum für Umweltforschung GmbH (UFZ) analysiert. Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der 25 Eluat-Analysen in Form eines Säulendiagramms. Hierbei stellt Jede Säule die Summe der nachgewiesenen PFAS-Einzelsubstanzen (analog zu Abbildung) innerhalb der jeweiligen PVA (PVA 1 – PVA 25) dar. Zur Verdeutlichung sind Wasserspülzyklen mit einem „W“, BP-Spülzyklen mit einem „P“ gekennzeichnet. Eine größere Darstellung der Abbildung liegt in Form der Anlage 5.1 bei.

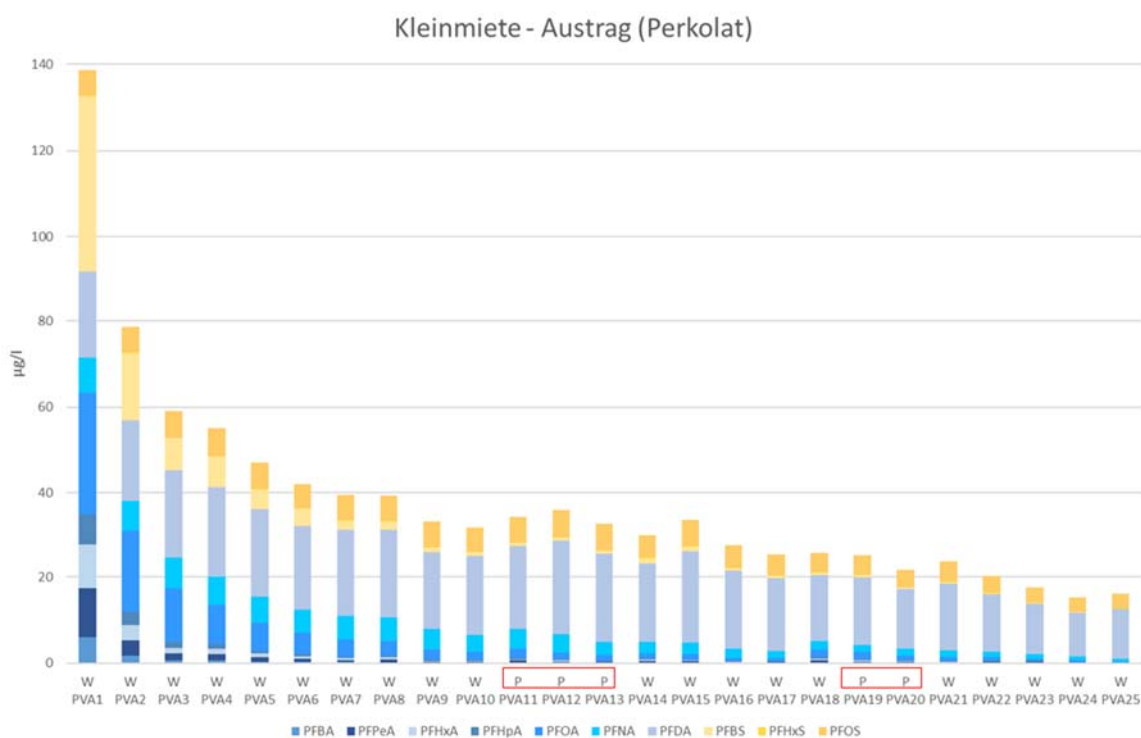


Abbildung 5: Grafische Darstellung der Ergebnisse der chemischen Analytik nach jedem PVA

In der Wasserprobe PVA 1 konnte eingangs eine PFAS-Summenkonzentration der Einzelsubstanzen i.H.v. 138,68 µg/l nachgewiesen werden, die letzte Analytik der Probe PVA 25 wies noch eine Summenkonzentration der PFAS-Einzelsubstanzen von 16,18 µg/l

auf. Die Ergebnisse liegen somit in vergleichbarer Größenordnung zu der analog durch die Eurofins West GmbH durchgeführten Untersuchung vor.

Auch in den 25 durch das UFZ analysierten Proben konnte eine Anreicherung der Substanzen PFDA und PFOS festgestellt werden, die anteilig mit 11,48 µg/l PFDA und 3,45 µg/l PFOS noch 14,93 µg/l (entspricht 92,27%) der insgesamt festgestellten Gesamtsumme der Einzelsubstanzen von 16,18 µg/l ausmachten. Darüber hinaus ist festzustellen, dass bereits die ersten beiden PVA eine Reduktion der PFAS-Gehalte in Summe von 138,68 µg/l auf 78,67 µg/l (-44,3%) bewirkten, obwohl diese nur mit Wasser erfolgten. Anhand der grafischen Darstellung ist ebenfalls zu erkennen, dass unmittelbar nach den BP-Spülzyklen (PVA 11 – PVA 13; PVA 19 – PVA 20) ein vermehrter PFAS-Austrag stattgefunden hat.

Fazit

Durch die Technikumsversuche der GEOlogik GmbH wurde festgestellt, mit welcher Beschickungsstrategie eine effiziente Aufsättigung und Durchspülung des im Haufwerk vorhandenen Porenvolumens stattfinden kann. Mittels eines Langzeitversuches mit kontaminiertem Standortboden aus Hügelsheim konnte bereits eine vielversprechende Abreinigungsleistung der im Boden enthaltenen PFAS-Verbindungen von rd. 83% (im Eluat) im Technikumsmaßstab nachgewiesen werden. Insgesamt kann festgehalten werden, dass die effizienteste Durchspülung bei Böden mit wenig Feinkornanteil erreicht werden konnte. Die Validierung der bisherigen Untersuchungsergebnisse wird im Rahmen eines größer skalierten Feldversuches am Kontaminationsstandort Hügelsheim stattfinden. Weiterer Forschungsbedarf besteht noch hinsichtlich der Langzeitauswirkungen der Tensidspülungen auf die Beschaffenheit der Böden. Darüber hinaus ist noch relativ wenig bekannt über das Nachlieferpotential der sich im Boden befindlichen Precursor, die mit der aktuellen Verfahrensvariante noch nicht aus dem Boden ausgelöst werden können. Ob die im Rahmen des Forschungsprojektes FABEKO entwickelte Sanierungsvariante eine marktaugliche und vor allem auch kosteneffiziente alternative Sanierungsmethode darstellt, muss sich in den weiteren Untersuchungen herausstellen. Aktuell ist weder nach dem Stand der Technik noch nach aktuellem Forschungsstand ein geeignetes On-Site-Verfahren für PFAS-kontaminierte Böden bekannt. Die Entwicklung solch innovativer Sanierungsverfahren ist daher von großer Bedeutung.

Literaturverzeichnis

Klatt, Patricia (2021): Das PFAS Dilemma. Per- und polyfluorierte Chemikalien: Fluch und Segen der modernen Zeit. Online verfügbar unter <https://pfas-dilemma.info/images/PFAS-Broschuere.pdf>, zuletzt geprüft am 01.12.2022.

Ross, Ian; McDonough, Jeffrey; Miles, Jonathan; Storch, Peter; Thelakkat Kochunarayanan, Parvathy; Kalve, Erica et al. (2018): A review of emerging technologies for remediation of PFASs. In: *Remediation* 28 (2), S. 101–126. DOI: 10.1002/rem.21553.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe, die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Einer Veröffentlichung dieser Arbeit auf den einschlägigen Internetseiten des BVT und BAK FST stimme ich mit meiner Unterschrift zu.

Münster, d. 13.04.2023

Ort, Datum



L. Luther