

06.20

Lizenziert für Herrn Dr. Julian Bosch.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

29. Jahrgang
Dezember 2020
Seiten 221 – 264

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENDigital.de



Organ des ITVA

Precursor!

Th. Held

Kolloidale Aktivkohle für die In-situ-Sanierung ...

A. Georgi, J. Bosch, J. Bruns, K. Mackenzie,
N. Saeidi, F.-D. Kopinke

Lindert die Immobilisierung ... das Entsorgungsdilemma?

J. Buhl, M. Cornelsen

Ausbreitung von PFAS durch den Einsatz von AFFF-Schaumlöschmitteln

H. Bethke, J. Budde

Flächenhafte PFAS- Verunreinigungen in Mittelbaden

Ch. Krakau, K. Stolzenberg-Hepp,
G. Striegel, R.-K. Teichmann, D. Noyes,
A. Schmid, M. Reinhard, Ch. Schenkel



ESV ERICH
SCHMIDT
VERLAG



© Intrapore GmbH

Kolloidale Aktivkohle für die In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern

Anett Georgi, Julian Bosch, Johannes Bruns, Katrin Mackenzie, Navid Saeidi, Frank-Dieter Kopinke

1. Problemstellung und Ansatz

Die oberflächenaktiven, öl- und wasserabstoßenden Eigenschaften der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS) sowie ihre hohe chemische Stabilität sorgen für eine weitreichende Verwendung in vielen Gütern des alltäglichen und industriellen Bedarfs. Der Einsatz in Feuerlöschmitteln ist dabei von besonderer Umweltrelevanz. Durch die umfangreiche Anwendung der als krebserregend geltenden Stoffgruppe kam es weit verbreitet zu sanierungsbedürftigen Grundwasserkontaminationen. PFAS kommen in der Natur nicht vor und werden auch mikrobiologisch nicht abgebaut. Sie sind zudem im Boden und Grundwasser äußerst mobil.

Haben sich die PFAS über die ungesättigte Bodenzone ins Grundwasser verlagert, dann gibt es derzeit kaum Möglichkeiten, die Ausbreitung dieser Kontamination nachhaltig zu begrenzen. Ein Ziel des BMBF-geförderten Verbundvorhabens CONTASORB war vor diesem Hintergrund die Entwicklung und Felderprobung neuartiger Materialien zur In-situ-Behandlung PFAS-kontaminierter Grundwasserbereiche. CONTASORB setzt bei der Materialentwicklung auf in situ anwendbare, injizierbare mikropartikuläre Materialien für 1) die Immobilisierung von PFAS durch In-situ-Sorptionsbarrieren sowie 2) die Kopplung von sorptiver Anreicherung der Schadstoffe und der anschließenden oxidativ-katalytischen Zerstörung der Substanzen im sorbierten Zustand. In einer groß angelegten Feldanwendung wurden die neu entwickelten Materialien auf einem PFAS-kontaminierten Standort erstmalig eingesetzt und umfassend erprobt. In diesem Artikel soll vorrangig auf die Materialentwicklung und Erprobung von injizierbarer kolloidaler Aktivkohle für In-situ-Sorptionsbarrieren eingegangen werden.

2. Laborstudien zur Optimierung von Aktivkohle zur PFAS-Adsorption

Optimierung von Aktivkohle für die Adsorption von PFAS

Die Adsorption an Aktivkohle ist derzeit das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Entfernung von

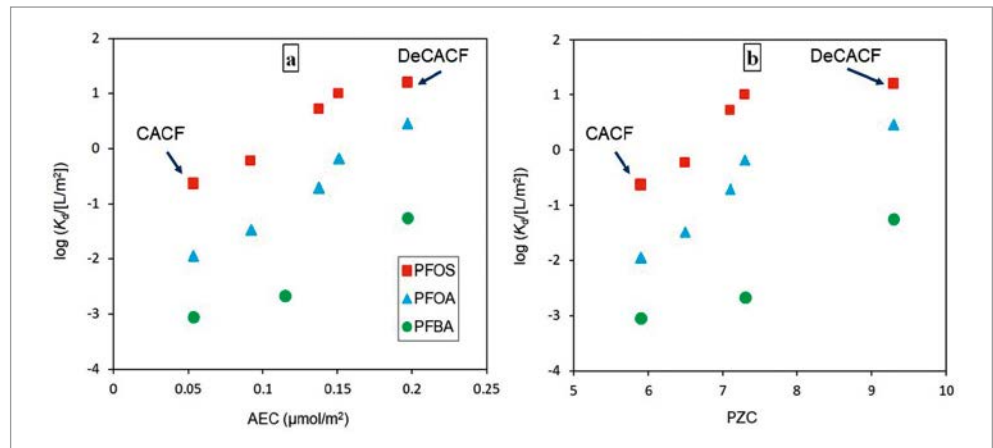
PFAS aus Wasser. Aus der Sanierungspraxis sowie aus wissenschaftlichen Studien ist bekannt, dass es eine große Bandbreite im Adsorptionsvermögen verschiedener Aktivkohleprodukte gegenüber PFAS gibt (Saeidi et al. 2020a, Söregård et al. 2020), was deren Auswahl erschwert. Gleichzeitig stellen insbesondere kurzketige Perfluoralkansäuren aufgrund ihrer geringeren Adsorptionsneigung eine Herausforderung für Aktivkohleadsorber dar (McCleaf et al. 2017). Am UFZ wurden daher mechanistische Untersuchungen zur Auswahl und Optimierung von Aktivkohleadsorbentien durchgeführt. Perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren liegen als sehr starke Säuren unter umweltrelevanten Bedingungen als Anionen vor. Anders als für neutrale hydrophobe Kontaminanten spielen daher neben den physikalischen Eigenschaften der Aktivkohle (z. B. spezifische Oberfläche und Porengröße) deren chemische Oberflächeneigenschaften eine entscheidende Rolle. Je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsprozess besitzen Aktivkohlen saure und basische funktionelle Gruppen auf ihrer Oberfläche.

In vergleichenden Untersuchungen mit Aktivkohlevliesen, die sehr ähnliche physikalische Eigenschaften aber eine unterschiedliche Oberflächenchemie aufweisen, konnte gezeigt werden, dass sich die Sorptionskoeffizienten für Perfluoralkansäuren um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Als Kenngrößen für die Charakterisierung der Aktivkohle dienten der Gehalt an sauren Gruppen, der Sauerstoffgehalt, die Anionen- und Kationenaustauschkapazität sowie der Ladungsnullpunkt (*Point of zero charge*, PZC) (Saeidi et al. 2020a und 2020b).

Die Sorptionsfähigkeit der Aktivkohlen zeigt eine positive (ansteigende) Korrelation mit sinkenden Werten für 1) Sauerstoffgehalt, 2) Gehalt an sauren Gruppen, sowie 3) der Kationenaustauschkapazität als Maßzahlen für die Polarität und Dichte an negativen Ladungen. Gleichzeitig steigen die Sorptionskoeffizienten mit steigenden Werten für PZC und Anionenaustauschkapazität als Maßzahlen für eine wachsende Dichte an positiv geladenen Oberflächencentren an (Abbildung 1). Eine thermische Behandlung von Aktivkohle in reduzierender Atmosphäre entfernt saure

In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern

Abbildung 1: Korrelation von Sorptionskoeffizienten ($\log K_d$, normiert auf die Aktivkohleoberfläche) mit Anionenaustauschkapazität (AEC) sowie Ladungsnullpunkt (PZC) von 5 Aktivkohlevliesen: K_d -Werte bei $c_{w,i} = 8-30 \mu\text{g/l}$ für Perfluorooctansäure (PFOA), Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) bzw. Perfluorbutansäure (PFBA), pH 7. Das Aktivkohlevlies DeCACF wurde durch thermische Behandlung von CACF in reduzierender Atmosphäre erhalten.



und schafft basische Oberflächenzentren und erhöht damit die Sorptionsfähigkeit für die anionischen PFAS drastisch, während Phenanthren als neutrale Verbindung nicht beeinflusst wird (Saeidi et al. 2020b). Der Einfluss von gelösten Huminstoffen (dissolved organic matter, DOM) auf die PFAS-Adsorption an dieser Aktivkohle erwies sich als sehr gering (Saeidi et al. 2020b). Basierend auf diesen mechanistischen Erkenntnissen erfolgte die Materialauswahl und Optimierung der kolloidalen Aktivkohle Intraplex® B für die In-situ-Anwendung in CONTASORB. Diese Aktivkohle weist eine Partikelgröße im Bereich um $1 \mu\text{m}$ auf und kann als kolloidal stabile Suspension in den Aquifer injiziert werden. Während der Injektion wird das Aquifersediment mit dem Material irreversibel beschichtet, und die Aktivkohlepartikel entfernen die im Grundwasser transportierten PFAS durch Adsorption.

Abschätzung des Rückhalts von PFAS in In-situ-Barrieren

Für eine näherungsweise Abschätzung der Rückhaltezeit von Sorptionsbarrieren kann der Retardierungsfaktor herangezogen werden. Dieser wird in der Hydrogeologie verwendet, um die Transportgeschwindigkeit eines sorbierenden Kontaminanten relativ zur Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (GW) auszudrücken. Dabei wird angenommen, dass die Retardierung der PFAS im Wesentlichen durch das eingebrachte Adsorbens erfolgt, während das Sediment keinen wesentlichen Beitrag leistet:

$$R_i = \frac{u_i}{u} = 1 + \frac{\rho}{\epsilon} f_{AK} \times K_{d,i} \quad \text{Gl. 1}$$

- R_i Retardierungsfaktor der Komponente i [-]
- u Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers [m/d]
- u_i Transportgeschwindigkeit der Komponente i [m/d]
- ρ effektive Dichte des Aquifersediments (oder Reindichte $\times (1-\epsilon)$) [l/kg]
- ϵ Porosität des Aquifersediments [-]
- f_{AK} Massenanteil des Adsorbens (z.B. Aktivkohle) im Sediment [-]
- $K_{d,i}$ Sorptionskoeffizient von i am Adsorbens (Aktivkohle) [l/kg]

Die Durchbruchzeit des Kontaminanten i , d.h. die Zeitdauer, nach der der Kontaminant die In-situ-Sorptionsbarriere passiert, ergibt sich damit aus Gl. 2 (Annahmen: $R_i \gg 1$ und $K_{d,i}$ gilt für die Anstromkonzentration $c_{i,Anstrom}$ des Kontaminanten).

$$t_{\text{Durchbruch},i} = \frac{l_{\text{Barriere}}}{u} \times R_i = l_{\text{Barriere}} \times f_{AK} \times \frac{\rho}{\epsilon \times u} \times K_{d,i} \quad \text{Gl. 2}$$

Da das Produkt aus Ausdehnung der Barriere in GW-Fließrichtung (l_{Barriere}) und Masseanteil des Adsorbens ($l_{\text{Barriere}} \times f_{AK}$) aus der Adsorbensmenge (m_{AK} [kg]), die über einen bestimmten Anstrom-Querschnitt ($A_{\text{Barriere}} = \text{Breite} \times \text{Tiefe}$, [m²]) injiziert wird, und der effektiven Dichte des Aquifersediments berechnet werden kann (Gl. 3), lässt sich Gl. 2 vereinfachen zu Gl. 4:

$$l_{\text{Barriere}} \times f_{AK} = \frac{m_{AK}}{A_{\text{Barriere}} \times \rho} \quad \text{Gl. 3}$$

$$t_{\text{Durchbruch},i} = \frac{m_{AK}}{A_{\text{Barriere}}} \times \frac{1}{\epsilon \times u} \times K_{d,i} \quad \text{Gl. 4}$$

Das heißt, die Standzeit der Barriere bezüglich der Komponente i kann aus der pro GW-Anstromfläche injizierten Adsorbensmenge, der Porosität des Aquifers, der GW-Abstandsgeschwindigkeit sowie dem Sorptionskoeffizient von i am Adsorbens abgeschätzt werden.

Diese Abschätzung soll eine Orientierung für die Wirkung einer Sorptionsbarriere ermöglichen. Mögliche hydraulisch wirksame Anisotropien des betrachteten Aquiferbereichs werden hier nicht berücksichtigt. Die Abschätzung beruht auf einem vereinfachten Vorgehen, insbesondere der Annahme eines rechteckförmigen Durchbruchs der Kontaminanten. Das heißt, die vollständige Einstellung von Sorptionsgleichgewichten wird angenommen. Dies ist bei niedrigen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Kontaminanten in der Barriere im Bereich von Monaten bis Jahren gegeben. Die Dispersion im Aquifer kann zu einer ‚verschmierten‘ Durchbruchkurve führen, das heißt, es könnten bereits zu einem früheren Zeitpunkt niedrige Konzentrationen der Schadstoffe im Abstrom der Barriere auftreten. Indem als Sorptionskoeffizient der $K_{d,i}$ -Wert bei

In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern

der Zustromkonzentration des Kontaminanten angenommen wird, wird eine konservative Abschätzung getroffen. Die Nichtlinearität der Sorptionsisothermen wirkt der ‚Verschmierung‘ der Front durch Dispersion entgegen. Zur Erläuterung: Im Allgemeinen sind die Adsorptionsisothermen organischer Verbindungen an Aktivkohle konkav gekrümmt. Das heißt, der Sorptionskoeffizient sinkt mit zunehmender Beladung. Eine detaillierte standortbezogene Prognose der Retardierungswirkung von In-situ-Sorptionsbarrieren erfordert die Weiterentwicklung und Anwendung von 3-D-numerischen Modellen zum reaktiven Transport (Carey et al. 2019).

Säulenversuche

Um die Sorptionswirkung der Aktivkohle zu untersuchen, wurden sowohl Batchversuche unter Gleichgewichtsbedingungen zur Ermittlung von Sorptionsisothermen, als auch Säulenversuche mit Sediment vom Pilotstandort durchgeführt. Konkurrenzeffekte zwischen verschiedenen, im Gemisch vorliegenden PFAS sind im Bereich sehr geringer PFAS-Konzentrationen ($< 10 \mu\text{g/l}$) als gering einzuschätzen, gewinnen jedoch bei steigenden Konzentrationen an Bedeutung. Für eine konservative Abschätzung wurden daher Gemisch-Isothermen der PFAS bestimmt. Als Modellgrundwasser diente synthetisches weiches Wasser (EPA 2002), in Anlehnung an Standortgrundwasser, dem ein Mix verschiedener PFAS-Vertreter in einer Konzentration von jeweils $60 \mu\text{g/l}$ zugesetzt wurde: PFBA, Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), PFOA sowie PFOS.

Um das Durchbruchverhalten aller Zielsubstanzen in einem angemessenen zeitlichen Rahmen erfassen zu können, wurden zwei unterschiedlich dimensionierte

Tabelle 1: Eigenschaften der Säulen 1 und 2.

Eigenschaften	Säule 1	Säule 2
Zielsubstanzen zur Beobachtung	PFHxA, PFHxS, PFOA, PFOS	PFBA, PFPA
Größe (Länge x Durchmesser)	(10 x 1,6) cm	(17,5 x 3,5) cm
ϵ_{eff}	0,36	0,36
V_{pore}	7,2 ml	61,1 ml
m(Sediment)	36 g	279 g
Angestrebte Beladung mit AK-Partikeln	0,05 Ma.-%	0,2 Ma.-%
Fließgeschwindigkeit	10 m/d	5 m/d

Tabelle 2: Vergleich der berechneten und beobachteten Retardierungsfaktoren in Säulenversuchen (siehe Tabelle 1) nach Beladung von Aquifersediment mit unterschiedlichen Masseanteilen an Intraplex® B Aktivkohle. Erläuterung: R (beobachtet) = Anzahl ausgetauschter Porenvolumina bei $c_{\text{Ablauf}}/c_{\text{Zulauf}} = 0,5$, R (berechnet) nach Gl. 2, n.b. ¹⁾ nicht bestimmt, da $R < 50$, n.b. ²⁾ nicht bestimmt, da $R > 3000$, K_d = Sorptionskoeffizient aus Gemisch-Isothermen bei $c_{w,i} = 60 \mu\text{g/l}$

PFAS	$\log(K_d/(l/kg))$ bei $c_{w,i} = 60 \mu\text{g/l}$	R (Säule 1, 0,05 Ma.-% AK)		R (Säule 2, 0,2 Ma.-% AK)	
		beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
PFBA	4,3	n.b. ¹⁾	n.b. ¹⁾	120	170
PFPA	4,7	n.b. ¹⁾	n.b. ¹⁾	380	470
PFHxA	5,0	120	220	1700	900
PFHxS	5,5	700	700	n.b. ²⁾	n.b. ²⁾
PFOA	5,5	700	700	n.b. ²⁾	n.b. ²⁾
PFOS	6,0	4300	2900	n.b. ²⁾	n.b. ²⁾

In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern

Säulen installiert, welche sich ebenso in ihrer Aktivkohlebeladung unterschieden. Für die stärker retardierenden Substanzen wurde eine kürzere Säule mit geringerer Aktivkohle-Beladung gewählt, um die Durchbruchzeiten auf ca. 3 Monate zu begrenzen (Säule 1, Tabelle 1). Für die schneller eluierenden Substanzen wurde die Säule größer dimensioniert und diese mit höherer Aktivkohle-Beladung des Sediments betrieben (Säule 2, Tabelle 1).

In den Säulen wurde originales Sediment vom Standort des CONTASORB-Pilotversuchs verwendet. Dieses wurde vor Verwendung gesiebt (Korngröße ~ 2 mm) und der Feinkornanteil mit Leitungswasser herausgewaschen. In die Säulen wurde eine stabilisierte Suspen-

gen näherungsweise anhand von Batchversuchen unter Gleichgewichtsbedingungen abgeschätzt werden kann. Hierfür wurden Sorptionsisothermen der PFAS unter Verwendung des oben beschriebenen PFAS-Mix aufgenommen. Dabei ergeben sich nichtlineare Isothermen, wobei der Sorptionskoeffizient ($K_d = q_i/c_{w,i}$) als Quotient von Beladung der Aktivkohle mit der Substanz i (q_i) und deren Wasserphasenkonzentration ($c_{w,i}$) mit abnehmendem $c_{w,i}$ ansteigt. Für die Abschätzung der Retardierungsfaktoren nach Gl. 2 wurde aus den Isothermen der K_d -Wert bei der Zustromkonzentration der PFAS im Säulenversuch von $60 \mu\text{g/l}$ bestimmt.

Tabelle 2 zeigt, dass die Retardierungsfaktoren im Säulenversuch gut durch die unter Gleichgewichtsbe-



Abbildung 2: Fotos der Laborsäulen vor und nach der Einspülung von kolloidaler Aktivkohle

sion der Aktivkohle ($c_{AK} = 1 \text{ g/l}$ bzw. 5 g/l für Säule 1 bzw. 2) mit einer Abstandsgeschwindigkeit von $v = 15 \text{ m/d}$ im Kreislaufbetrieb unter Verwendung eines Vorratsgefäßes injiziert. Die Abnahme der Aktivkohle-Konzentration im Vorratsgefäß diente zur Bilanzierung der Ablagerung auf dem Sediment. Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Abbildung 2 zeigt die Säulen vor und nach der Beladung mit Aktivkohle und Tabelle 2 die ermittelten Retardierungsfaktoren für den Durchbruch der PFAS.

Bei einer Beladung des Sediments mit $0,2 \text{ Ma.-%}$ Aktivkohle (Säule 2) wird ein deutlicher Rückhalt aller PFAS inklusive der kurzkettigen Vertreter erzielt. Als erstes bricht PFBA nach ca. 100 ausgetauschten Porenvolumina durch, d. h. die Substanz wird mit 100-fach geringerer Geschwindigkeit als das durchströmende Wasser transportiert. Der Rückhalt der Substanzen steigt mit zunehmender Kettenlänge infolge zunehmender Hydrophobizität ($\text{PFBA} < \text{PFPA} < \text{PFHxA} < \text{PFHxS} < \text{PFOA} < \text{PFOS}$). Dabei ist zu beachten, dass PFHxS und PFOS jeweils ein C-Atom mehr in der Kette aufweisen als PFHxA bzw. PFOA. PFOS als am stärksten retardierte Substanz wird ca. um den Faktor 4000 verlangsamt.

Im nächsten Schritt wurde überprüft, ob das Retardierungsvermögen der immobilisierten Aktivkohle im Säulenversuch, d. h. unter Durchflussbedingun-

dingungen bestimmten Sorptionskoeffizienten abgeschätzt werden können. Insgesamt erfolgt der Durchbruch der früh eluierenden Substanzen etwas früher als erwartet, während die später eluierenden Verbindungen stärker retardiert werden. Die Abschätzung basierend auf den Gemisch-Isothermen kann die Konkurrenzeffekte unter den PFAS nur annähernd beschreiben. Die Abweichungen in den Retardierungsfaktoren sind dennoch geringer als Faktor 2. Das heißt, die immobilisierte Aktivkohle bleibt stabil auf dem Sediment über die gesamte Betriebszeit von ca. 3 Monaten und kann ihr Sorptionsvermögen auch unter Durchflussbedingungen optimal nutzen.

3. Pilotversuch

Standortcharakterisierung

Auf einem ehemaligen NATO-Flughafen in NRW wurden im Bereich eines Feuerlöschübungsbeckens (FÜB) jahrzehntelang Löschübungen mit PFAS-haltigen Schäumen durchgeführt. Die Schadstoffe gelangten so in das Grundwasser, was zur Ausbildung einer PFAS-Fahne führte.

Der Untergrund am Standort besteht im oberen Bereich bis etwa 20 m u. GOK aus einer Verzahnung gemischtkörniger Sande mit örtlich eingelagerten

In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern

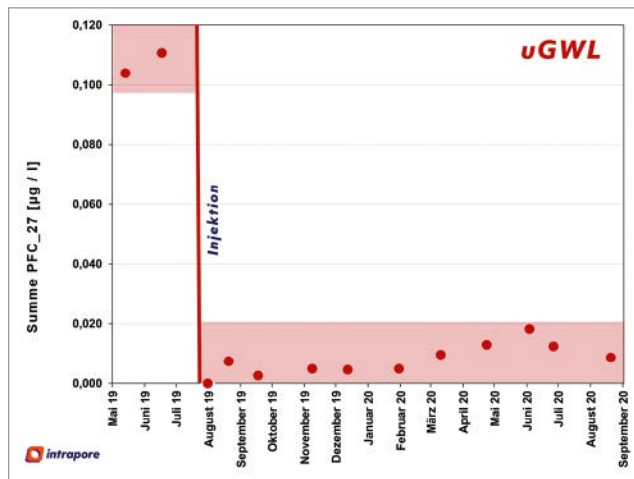


Abbildung 3. Rückgang der PFAS-Konzentrationen (27 Einzelkomponenten) im Abstrom der Intraplex® B Adsorptionsbarriere

Schluff- und Kieshorizonten. Darunter ist bereichsweise eine ca. 2 m mächtige Tonschicht ausgebildet. Unterhalb des Tons folgen hochverdichtete, schluffige Feinsande. Der Tonhorizont untergliedert den Grundwasserleiter (GWL) in einen oberen und unteren Bereich (oGWL: 17–20 m u. GOK; uGWL: ab 22 m u. GOK). Die Sedimentabfolge wurde regional-tektonisch durch Abschiebungen überprägt, so dass am Standort eine komplexe Hydraulik und Hydrodynamik vorliegt.

Ziel der Einbringung der in CONTASORB neu entwickelten Aktivkohle sollte die In-situ-Behandlung der Schadstofffahne im uGWL sein. Vor dem Hintergrund der komplexen geologischen und hydrogeologischen Standortsituation wurde zunächst eine umfassende zweijährige Intrasense® Messkampagne zur hydraulischen und chemischen Charakterisierung beider Aquiferbereiche durchgeführt. Im Ergebnis konnten das

Untersuchungsgebiet und sein regionales Umfeld hydraulisch und hydrodynamisch eindeutig beschrieben werden. Die In-situ-Untersuchung der Fließrichtungen und -geschwindigkeiten zeigte dabei eine deutliche, kleinräumige Differenzierung des Strömungsregimes. Die PFAS-Belastung wurde im unmittelbaren Abstrom des FÜB im oGWL mit 1.100 ng/l und im uGWL mit 100 ng/l bestimmt (Summe aus 27 Komponenten). Als Schadstoffinventar wurden vor allem H4PFOS und PFOA in Herdnähe, sowie PFHxS im Abstrom identifiziert. Carbonsäuren und Sulfonsäuren lagen in ähnlichen Gesamtkonzentrationen vor.

Materialanwendung

Die Übertragung der Ergebnisse der Intrasense®-Messkampagne in ein konzeptionelles Modell des Standortes führte zur Identifizierung der optimalen Anwendungsbereiche für die neu entwickelten Materialien. In enger Abstimmung mit den lokalen Behörden wurde die Injektion der Materialien festgelegt und wasserrechtlich genehmigt.

Über eine Direct-Push Injektion der kolloidalen Spezialaktivkohle Intraplex® B in den uGWL wurde dann eine In-situ-Adsorptionsbarriere im Aquifer eingerichtet. Dazu wurden unterhalb des Tons ca. 180 kg der kolloidalen Aktivkohle Intraplex® B auf einer Trasse senkrecht zum Schadstoffabstrom eingebracht.

Die bislang vorliegenden Monitoringergebnisse zeigen, dass das Aktivkohlematerial innerhalb weniger Wochen eine vollständige Rückhaltung der Schadstofffracht im Bereich der Adsorptionszone bewirkte, so dass die PFAS-Konzentrationen im Abstrom auf Werte im Bereich der Bestimmungsgrenze gefallen sind. Eine hydraulisch wirksame Veränderung des Aquifers durch die Einbringung der Materialien hat nicht stattgefunden, wie durch Grundwasser-Fließ-

richtungsmessungen in umliegenden GWM festgestellt werden konnte.

Die PFAS-Konzentrationen im unteren Aquifer konnten seit nunmehr 15 Monaten stabil im Bereich nahe 0–20 ng/l gehalten werden (Abbildung 3).

Auf Basis von Gl. 5 wurde eine Abschätzung der Standzeit der Barriere vorgenommen. Bei den vorliegenden, sehr niedrigen PFAS-Konzentrationen von $\sim 1 \mu\text{g/l}$ liegen die K_d -Werte für die Sorption um ca. 1 Größenordnung höher als die in Tabelle 2 dargestellten Werte (für $c_{w,i} = 60 \mu\text{g/l}$), d. h. zwischen $\log(K_d/(l/\text{kg})) = 5,3$ (PFBA) bis 7,0 (PFOS).

Bei einer eingebrachten Aktivkohlemenge von $3,7 \text{ kg/m}^2$ Anstromfläche sowie einer Abstandsgeschwindigkeit von $0,16 \text{ m/d}$ ergibt sich eine theoretische Standzeit bzw. Gesamtkapazität der Barriere von rund 50 Jahren. Auf dieser Basis ergeben sich Behandlungskosten von ca. $0,05 \text{ €/m}^3$ gereinigtem Grundwasser.

4. Fazit

Intraplex® B hat sich in der ersten Pilotanwendung als kostengünstiges und hochwirksames Mittel bewährt, mobile PFAS-Fahnen im Grundwasser rasch und effektiv einzudämmen. Hinsichtlich der In-situ-Sanierung von PFAS-kontaminierten Grundwasserleitern ist die Errichtung von In-situ-Sorptionsbarrieren auf Basis injizierbarer Aktivkohle derzeit die einzige Methode, die den Weg in die Praxis genommen hat. Abschätzungen ergeben, dass In-situ-Sorptionsbarrieren auf Basis kolloidaler Aktivkohle insbesondere für Kontaminationen mit langkettigen PFAS ($> 6 \text{ C-Atome}$) und im Bereich niedriger Konzentrationen ($< 10 \mu\text{g/l}$) einen langfristigen Rückhalt in der Größenordnung von vielen Jahrzehnten bis zu einigen hundert Jahren erzielen können. Damit lassen sich insbesondere PFAS-Fahnen von hoher Mobilität bzw. Verlagerungsdynamik rasch und zuverlässig eindämmen, was den beteiligten Akteuren in kritischen Fällen wertvolle Zeit verschaffen kann.

Forschungsbedarf besteht hinsichtlich der Anwendung und Weiterentwicklung von Modellen zur besseren Vorhersage der Standzeiten von In-situ-Sorptionsbarrieren unter komplexen Bedingungen (multiple Kontaminationen, heterogener Untergrund). Gleichzeitig müssen Konzepte zum langfristigen Umgang mit derartigen In-situ-Barrieren erarbeitet werden, sowohl hinsichtlich regulatorischer Aspekte als auch der Weiterentwicklung von Forschungsansätzen zur Zerstörung oder Entfernung der angereicherten PFAS.

Literatur

Saeidi, N., Kopinke, F.-D., Georgi, A. (2020a): Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances. Chem. Eng. J. 381, art. 122689. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122689>.

Söregård, M., Östblom, E., Köhler, S., Ahrens, L. (2020): Adsorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) to 44 inorganic and organic sorbents and use of dyes as proxies for PFAS sorption. J. Environ. Chem. Engin. 8, art. 103744. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103744>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>.

Saeidi, N., Kopinke, F.-D., Georgi, A. (2020b): What is specific in adsorption of perfluoroalkyl acids on carbon materials? Chemosphere, art. 128520 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128520>.

Grant R. Carey, G.R., McGregor, R., Pham, A. L.-T., Sleep, B., Hakimabadi, S. G., Gilak, S. (2019): Evaluating the longevity of a PFAS in situ colloidal activated carbon remedy. Remediation 2, 17–31, <https://doi.org/10.1002/rem.21593>.

EPA, U. (2002). Method 1003.0 in Short-term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms. US EPA, Washington DC.

Autorenschaft

Dr. Anett Georgi

Dr. Katrin Mackenzie

Navid Saeidi

Prof. Frank-Dieter Kopinke

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ

Department für Technische Umweltchemie

Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

E-Mail: anett.georgi@ufz.de

Dr. Julian Bosch

Dr. Johannes Bruns

Intrapore GmbH

Katernberger Str. 107, 45327 Essen

E-Mail: julian.bosch@intrapore.com

English Summary

Within the BMBF-funded project CONTASORB novel materials for in situ remediation of PFAS were developed and tested in laboratory to pilot field scale. In-situ sorption barriers based on injectable colloidal activated carbon can stop fast advancing PFAS plumes in an effective and sustained manner. Here, tailoring carbon surface chemistry provides an optimized and highly efficient adsorbent for PFAS anions. A method for estimating the longevity of in-situ sorption barriers based on retardation factors for individual PFAS is presented. In the field test, the injection of 180 kg Intraplex® activated carbon strongly reduced PFAS sum concentrations in groundwater over the whole monitoring period.