

Sonderdruck aus
Handbuch Altlastensanierung
und Flächenmanagement (HdA)

**PFC-Grundwassersanierungen:
Stand der Technik und Kostenvergleich**

von

Dr. Hans-Georg Edel
Dipl.-Ing. Daniel Klopp
B. Eng. Jan Drubel
B. Eng. Dominik Korte
Dipl.-Ing. Clarissa Kellner
Dipl.-Ing. Udo Rehnig

ZÜBLIN
TEAMS WORK.

:: rehm

PFC-Grundwassersanierungen: Stand der Technik und Kostenvergleich

Dr. Hans-Georg Edel, Stuttgart, Dipl.-Ing. Daniel Klopp, Seevetal, B. Eng. Jan Drubel, B. Eng. Dominik Korte, Dipl.-Ing. Clarissa Kellner, Schwaig, Dipl.-Ing. Udo Rehnig, Holzwickede

Inhaltübersicht

	Rdnr.
1. Zusammenfassung	1 – 8
2. Einführung	9 – 12
3. PFC und Precursor	13 – 18
4. Reinigungsverfahren	19 – 81
4.1 Aktivkohleadsorption	22 – 34
4.2 Ionenaustausch	35 – 55
4.3 Flockung	56 – 61
4.4 Membranverfahren	62 – 75
4.5 Vorreinigung	76 – 81
5. Kostenvergleich	82 – 92
6. Praktische Erfahrungen	93 – 99
7. F+E-Vorhaben der Züblin Umwelttechnik GmbH	100 – 113
8. Verfahrensvergleich	114 – 122
9. Ausblick und Empfehlungen	123, 124
10. Literaturverzeichnis	

Schlagwortübersicht nach Rdnr.

- Adsorptionsisotherme 27, 106
 AFFF 2, 14
 Aktivkohle, -typ 5, 23 – 28, 30, 33,
 79 – 81, 83 – 85, 97, 99, 107
 Aktivkohleadsorption 4 f., 11, 20 – 22,
 48, 51, 58, 75, 82 f., 89 – 91, 106,
 114 – 121, 123
 Aktivkohlefilter, -adsorber 30 f., 50, 61,
 103 f., 108, 111
 Anionenaustauscher, -harz 37 – 39, 47,
 110, 112
 AOF 16
 Behandlungskosten 88
 Betriebskosten, -anteil 8, 91
 DOC 6 f., 25, 76, 79, 82, 96 f., 101, 103 f.,
 106, 111 – 113, 116 f., 124
 Entsorgung 5 f., 89, 97, 115
 Entsorgungskosten 78
 F+E Vorhaben 7, 99
 Fe²⁺ 6, 76, 82, 97, 101, 116 f.
 Feinpartikel 76, 97, 117
 Flockung, -sverfahren 4, 20, 56, 60, 79,
 82, 89 – 92, 114 – 117, 119, 121
 Gesamtkosten, spezifische 5, 87,
 89 – 92, 123
 Grundwasser 4 – 6, 11 f., 19 – 21, 24 f.,
 39, 46, 59, 76 – 79, 82, 87 f., 94, 96, 104,
 107 – 109, 112, 114, 117
 Grundwasserreinigung 8, 103
 Grundwassersanierung 8, 25, 29 f., 93,
 96, 116, 124
 Grundwasserschaden 1 f., 8, 10 – 12,
 19, 48, 96, 123 f.
 Hochtemperaturverbrennung,
 -bereich 54, 60, 115
 Ionenaustausch, Ionenaustauscher 4,
 20, 36, 39, 42, 44 – 49, 52 – 55, 75, 82,
 84, 103 – 106, 114 – 116, 119, 121
 Kornaktivkohle, -typen 26, 29, 60, 106
 Kosten, spezifische 12, 87
 Kostensteigerung 85, 91
 Kostenvorteil 120
 Labor, Laborversuch 19, 27
 Membranverfahren 4, 20, 63, 75, 82,
 89 – 92, 114 – 116
 Mn²⁺ 6, 76, 82, 96 f., 101, 116
 Nachreinigung, Nachbehandlung 60,
 86, 114, 116 f.
 Nanofiltration 63, 66, 68 f., 71, 75
 PBT 1, 9
 PFAS 1, 9
 PFC 1 – 6, 8 – 21, 23, 25 f., 28, 37, 39, 48,
 50, 54, 57, 59 – 61, 63, 75, 78 f., 81 – 83,
 85 f., 88 – 117, 119, 121 – 124
 Pilotversuch 8, 19, 27, 100, 107, 112
 Precursor, -verbindungen 3, 13 f., 17 f.,
 23, 39
 Pulveraktivkohle 29, 60
 Pump-and-treat 4, 11, 19, 82
 Reaktivierung 5, 28, 97, 99
 Regenerat, Regeneration 47, 53 f.,
 115 f., 122
 Retentat 62, 71, 82, 102, 108
 Richtkosten 88
 Rückstand 60
 Stand der Technik 4, 12, 82, 114
 Störstoffe 6, 27, 76, 96 f., 116 f., 124
 TOP 17
 Trinkwasser 4, 10, 19, 30, 62, 78, 122 f.
 UEE 6, 77 f.
 Umkehrosmose, -anlagen 63, 65 f., 68,
 71, 75, 121 f.
 Vorbehandlung 6, 74, 116 f.
 Wasserhärte 6, 76, 82, 96 f., 117

1. Zusammenfassung

Per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) oder genauer per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) sind in unserer Umwelt ubiquitär vorhanden und haben weltweit Grundwasserschäden verursacht. Diese Stoffklasse wird bis heute ausschließlich synthetisch hergestellt. Einige PFC-Verbindungen gehören zu den PBT-Stoffen, die als persistent, bioakkumulativ und toxisch eingestuft werden. 1

PFC-Grundwasserschäden wurden meistens durch AFFF-Löschschäume und illegale Ablagerungen PFC-haltiger Abfälle, in einigen Fällen im Zusammenhang mit der Verwendung von PFC in der Textil-, Papier-, Foto- und Galvanischen Industrie verursacht. 2

Von den aktuell rund 3.000 Verbindungen aus der Gruppe der PFC werden bei der Sanierungserkundung meist nur 10–20 Einzelverbindungen analytisch erfasst. Um das Schadstoffpotenzial eines kontaminierten Standorts nicht zu unterschätzen, sollte auch auf die Precursor untersucht werden, die potenziell zu Perfluoralkancarbon- und Perfluoralkansulfonsäure abgebaut werden können. 3

Aufgrund ihrer Struktur sind PFC-Verbindungen sehr stabil und können mit In-situ-Sanierungsverfahren weder biologisch noch chemisch oder thermisch eliminiert werden. Deshalb werden PFC-Schäden im Grundwasser und Trinkwasser mit Hilfe des Pump-and-treat-Verfahrens saniert. Die Reinigungsverfahren Aktivkohleadsorption, Ionenaustausch, Flockung und Membranverfahren gelten aktuell als Stand der Technik. 4

In den meisten Fällen stellt sich die Aktivkohleadsorption als effizienteste und auch als kostengünstigste Methode zur Entfernung von PFC aus Grundwasser dar. Damit lassen sich Gehalte von $< 10 \text{ ng/L}$ auch für kurz-kettige PFC erzielen. Bei einer Durchflussrate von $25 \text{ m}^3/\text{h}$ liegen die spezifischen Gesamtkosten dieser Technik für den praxisrelevanten PFC-Konzentrationsbereich von $1\text{--}100 \text{ }\mu\text{g/L}$ bei ca. $0,45\text{--}0,89 \text{ €/m}^3$ gereinigtes Grundwasser. PFC-beladene Aktivkohle kann nach erfolgter Reaktivierung wieder eingesetzt werden, so dass kein Abfall zur Entsorgung entsteht. 5

Enthält das Grundwasser nicht nur PFC, sondern auch weitere Schadstoffe sowie Fe^{2+} , Mn^{2+} , DOC und Wasserhärte als Störstoffe, so ist eine Vorbehandlung erforderlich, um eine wirksame und wirtschaftliche Entfernung der PFC zu gewährleisten. Die Unterirdische Enteisenung/Entmanganung (UEE) kann dabei einen wesentlichen Beitrag leisten, da dieses umweltfreundliche Verfahren technisch einfach zu realisieren ist und keine PFC-haltigen Eisen-/Manganschlämme zur Entsorgung anfallen. 6

- 7 Im Rahmen eines internen F+E-Vorhabens der Züblin Umwelttechnik GmbH am Standort eines nordbayerischen Flughafens konnte gezeigt werden, dass die Standzeit des am besten geeigneten Aktivkohletyps GAC3 mit Hilfe eines vorgeschalteten DOC-Adsorbers um fast 50% erhöht werden konnte.
- 8 Aufgrund der seit einigen Jahren vorliegenden Erfahrungen können Reinigungsanlagen für PFC-Grundwasserschäden mit einfachem Wasserchemismus ohne vorherige Tests zum fest vereinbarten Preis inklusive Betriebskosten angeboten werden. Bei komplexen PFC-Grundwassersanierungen dagegen empfiehlt es sich, Pilotversuche vor Ort durchzuführen, um die technisch und wirtschaftlich optimale Lösung zur Grundwasserreinigung zu finden.

2. Einführung

- 9 Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) oder genauer per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) umfassen eine große Gruppe von mehr als 3.000 Einzelverbindungen. Diese werden seit den 1950er Jahren bis heute ausschließlich synthetisch hergestellt und dienen als Tenside und Oberflächenschutz für bestimmte Industrie- und Verbraucheranwendungen. Die PFC gehören einer neuen Schadstoffklasse an und zählen damit zu den „Emerging Contaminants“. Die PFC sind wasserlöslich, haben teilweise einen amphiphilen Charakter und einige davon wie beispielsweise PFOS gehören zu den PBT-Stoffen. Das heißt, dass diese persistent, bioakkumulativ und toxisch sind. PFC sind ubiquitär vorhanden und in der Umwelt, im Menschen, in Tieren und Pflanzen sowie in Nahrungsmitteln nachweisbar. Die daraus resultierende Problematik wird weltweit bearbeitet, vor allem in Europa und Nordamerika [1].
- 10 Im Jahr 2006 entdeckten Wissenschaftler des Hygieneinstituts der Universität Bonn hohe Konzentrationen an Perfluorooctansäure (PFOA) in der Ruhr, die auf die Ausbringung eines PFC-haltigen Abfallgemischs als vermeintlicher Bodenverbesserer auf Ackerflächen zurückgeführt werden konnten. Nach der Aufdeckung dieses Umweltskandals in Nordrhein-Westfalen, hat man in Deutschland rasch erkannt, dass PFC eine ernsthafte Gefahr für die Trinkwasserversorgung darstellen [2]. Seither wurden mit Hilfe systematischer Untersuchungen zahlreiche weitere PFC-Grundwasserschäden entdeckt, die in einigen Fällen im Zusammenhang mit der Verwendung von PFC in der Textil-, Papier-, Foto- und Galvanischen Industrie stehen, aber meistens durch Löschmittelschäume oder illegale Ablagerungen von PFC-haltigen Abfällen verursacht wurden [3]. Der flächenmäßig größte Schaden Deutschlands befindet sich derzeit in Mittelbaden, wo PFC-haltiger Kom-

post ausgebracht wurde und rund 400 Hektar Ackerland sowie das angrenzende Trinkwasser mit dieser Schadstoffklasse belastet sind [4, 5, 6].

Seit etwa zehn Jahren werden PFC-Grundwasserschäden mit Hilfe des Pump-and-treat-Verfahrens saniert. In den meisten Fällen erfolgt die Entfernung von PFC aus Grundwasser durch Aktivkohleadsorption, es haben sich aber auch andere Reinigungsverfahren als geeignet erwiesen. 11

Der vorliegende Beitrag beschreibt den Stand der Technik [7] für die Reinigung PFC-haltiger Grundwässer, geht auf die spezifischen Kosten der relevanten Reinigungsverfahren ein und leitet daraus Empfehlungen für die Sanierung von PFC-Grundwasserschäden ab. 12

3. PFC und Precursor

Perfluoralkancarbon- und -sulfonsäuren sind sehr stabile Verbindungen, die mikrobiologisch nicht abbaubar sind. Es gibt allerdings zahlreiche, komplexer aufgebaute PFC, die das Potenzial haben, sich zu eben diesen Perfluoralkancarbon- und -sulfonsäuren abbauen lassen. Derartige Verbindungen nennt man Precursor. 13

Einen hohen Anteil an Precursorverbindungen findet man in den Löschschäumen des Typs AFFF (Aqueous Foam Forming Fluids) [3, 8], die für die Sanierung von PFC-Altlasten eine besondere Relevanz besitzen. Da Precursor besser an der Bodenmatrix sorbieren als Perfluoralkansäuren, ist mit einer zeitlich verzögerten Freisetzung von Perfluoralkansäuren zu rechnen [8]. 14

Von den geschätzt rund 3.000 PFC-Einzelverbindungen wird nur ein Bruchteil durch die Routineanalytik erfasst. Die in Deutschland gültigen DIN-Normen zur Analyse von PFC im Boden (DIN 38414-14) und im Wasser (38407-42) umfassen gerade einmal zehn perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren. Es ist allerdings möglich, auf weitere Einzelsubstanzen untersuchen zu lassen. Kommerzielle Analytiklabors bieten derzeit rund 20 PFC-Verbindungen an, wobei die Bestimmungsgrenze aktuell bis 1 ng/L reicht. 15

Da die Einzelstoffanalytik teuer und nur sehr bedingt zur systematischen Untersuchung und Bewertung einer PFC-Kontamination geeignet ist, wurde der Summenparameter AOF (adsorbierbare organische Fluorverbindungen) entwickelt, der sich derzeit in der Normung befindet [3]. Damit können PFC-Konzentrationen bis zu 1 µg/L Fluor bestimmt werden, was umgerechnet 1,54 µg/L PFOS oder 1,60 µg/L PFBA entspricht. 16

Die allermeisten Precursor lassen sich mit Hilfe der standardmäßigen Einzelstoffanalytik nicht nachweisen. Beim TOP-Verfahren (Total Oxidizable 17

Precursor) werden die Proben einmal vor und nach Oxidation auf ihre PFC-Einzelsubstanzen untersucht. Aus der Differenz kann der Anteil an Precursor in der Probe berechnet werden [8].

- 18 Die Untersuchung kontaminierter Standorte sollte neben den PFC auch die Precursor enthalten, um das Schadstoffpotenzial im Hinblick auf eine Bewertung und Sanierung des Standorts nicht zu unterschätzen.

4. Reinigungsverfahren

- 19 Aufgrund ihrer Struktur sind Perfluoralkancarbon- und -sulfonsäuren sehr stabil und können mit Hilfe von In-situ-Sanierungstechnologien nicht eliminiert werden, weder biologisch noch chemisch oder thermisch. PFC-Grundwasserschäden werden deshalb mit Hilfe des Pump-and-treat-Verfahrens saniert. Diese Technologie wird seit etwa zehn Jahren, kurze Zeit nachdem die ersten PFC-Schäden in Trinkwasservorkommen bekannt geworden waren, eingesetzt [2]. Inzwischen liegen neben zahlreichen Labor- und Pilotversuchen auch umfassende, mehrjährige Erfahrungen mit verschiedenen Reinigungsverfahren im Full-scale-Maßstab vor [9, 10, 11, 12].
- 20 In der Sanierungspraxis haben sich folgende Verfahren zur Reinigung von PFC-haltigem Grundwasser als geeignet erwiesen:
- Aktivkohleadsorption
 - Ionenaustausch
 - Flockung
 - Membranverfahren
- 21 Dabei zeichnet sich ein klarer Trend zur Aktivkohleadsorption ab, die sich bislang als effizienteste Methode zur Entfernung von PFC aus Grundwasser darstellt. Für bestimmte Fälle existieren aber auch Alternativen.

4.1 Aktivkohleadsorption

- 22 Unter Adsorption versteht man die Anreicherung von Molekülen an der Grenzfläche zwischen fester und fluider Phase. Dieses Verfahren wird auch als Physisorption bezeichnet. Die Aktivkohleadsorption stellt ein sehr wirksames Verfahren der Trink- und Grundwasseraufbereitung dar [13], das im Wasser gelöste organische Verbindungen bis unter die Nachweisgrenze zu entfernen vermag.
- 23 Die Anreicherung des Adsorbats auf dem Adsorbens beruht auf Van-der-Waals-Kräften. Je unpolarer die Stoffe sind, umso besser lassen sie sich an Aktivkohle adsorbieren. Daraus folgt, dass komplexer aufgebaute PFC-Pre-

cursor besser adsorbierbar sind als Perfluoralkansäuren. Die Adsorbierbarkeit von Perfluoralkansäuren sinkt mit abnehmender C-Kettenlänge und die Sulfonsäuren der Perfluoralkane sind besser adsorbierbar als die entsprechenden Carbonsäuren.

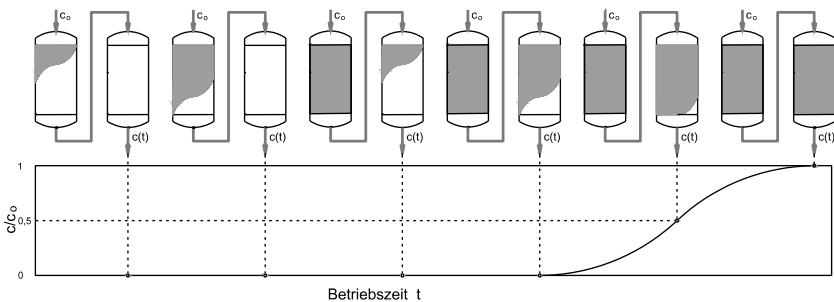
Grundwasser enthält immer ein Gemisch organischer Stoffe, die um die vorhandenen Adsorptionsplätze der Aktivkohle konkurrieren. Da die Bindung des Adsorbats an das Adsorbens reversibel ist, können geringer adsorbierbare durch besser adsorbierbare Verbindungen wieder vom Adsorbens desorbiert werden. Ist die Beladungskapazität der Aktivkohle erschöpft, so brechen zuerst die Verbindungen mit geringer Molekülmasse und hoher Polarität durch. Dieser sogenannte Chromatographie-Effekt führt dazu, dass sich im Aktivkohlebett eine Schichtung gemäß der Adsorbierbarkeit der Verbindungen einstellt. 24

Es ist zu beachten, dass belastetes Grundwasser nicht nur Schadstoffe, sondern auch eine Vielzahl unbekannter natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe enthält. Über den Summenparameter DOC (Dissolved Organic Carbon) lässt sich der Gesamtgehalt an löslichen organischen Kohlenstoffverbindungen bestimmen. Insbesondere bei PFC-Grundwassersanierungen liegen die Konzentrationen der zu entfernenden Schadstoffe und der natürlichen organischen Hintergrundbelastung häufig um mehrere Zehnerpotenzen auseinander. Während die PFC in der Regel im Bereich von 1–100 ppb vorliegen, findet man im Grundwasser häufig DOC-Gehalte von 1–25 ppm. Durch diese Konzentrationsunterschiede erfolgt eine Vorbelastung der Aktivkohle mit DOC, die zu einer reduzierten Beladungskapazität der Aktivkohle für die PFC führt. 25

Die Qualität der Aktivkohle ist entscheidend für die Stoffmenge, die adsorbiert werden kann. Ein wesentliches Kriterium stellt dabei die innere Oberfläche dar, die nach der BET-Methode (DIN 66131) bestimmt wird. Die Sanierungspraxis hat gezeigt, dass hoch aktivierte, agglomerierte Kornaktivkohlen mit einer BET-Oberfläche $> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ die beste Beladungskapazität für PFC aufweisen [11]. 26

Mit Hilfe von Adsorptionsisothermen lässt sich die Adsorptionskapazität einer Aktivkohle für einen bestimmten Stoff im Labor bestimmen. Dafür sollte aufzubereitendes Rohwasser verwendet werden, damit der Einfluss eventuell vorhandener organischer Störstoffe auf die Adsorption erfasst wird. Die Aussagekraft mehrwöchiger Pilotversuche vor Ort mit unterschiedlichen Aktivkohletypen in parallel betriebenen Filtern ist allerdings deutlich höher als die von Laborversuchen. 27

- 28 Ist die Aktivkohle beladen, so wird diese thermisch reaktiviert und kann dann erneut zur Wasserreinigung eingesetzt werden. Die Reaktivierung erfolgt üblicherweise off-site beim Hersteller oder Lieferanten der Aktivkohle in behördlich zugelassenen und überwachten Anlagen. Die beladene Aktivkohle wird in speziellen Öfen stufenweise auf über 600 °C erhitzt, das Abgas bei über 1400 °C durch Thermische Nachverbrennung gereinigt. Unter diesen Bedingungen werden auch die thermisch überaus stabilen PFC vollständig zerstört und zu HF umgesetzt, das durch alkalische Wäsche aus dem Abgas entfernt wird. Bei der Reaktivierung entstehen etwa zehn Prozent Kohleverluste durch Abbrand, die durch Frischkohle ersetzt werden.
- 29 In der Grundwassersanierung wird fast ausschließlich Kornaktivkohle in Druckfiltern eingesetzt, weil die erforderliche Anlagentechnik für die Wasseraufbereitung mit Pulveraktivkohle aufwändiger ist und beladene Pulveraktivkohle nicht reaktiviert werden kann.
- 30 Für die Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle existieren technische Regeln, die sinngemäß auch für die Grundwassersanierung gelten [14]. Aktivkohlefilter weisen meist eine Schütthöhe von 1,5–6,0 m auf und werden mit einer Filtergeschwindigkeit von 5–20 m/h betrieben. Die Verweilzeiten liegen in der Regel bei 10–30 Minuten, im Falle schwer adsorbierbarer Stoffe bei 30–60 Minuten.
- 31 Die Filtratqualität eines Aktivkohlefilters ändert sich nicht schlagartig, sondern entsprechend seiner Beladung über einen gewissen Zeitraum (Abb. 1). Der Durchbruch eines Filters ist deshalb nicht plötzlich zu erwarten, sondern kündigt sich vorzeitig an.



- 32 **Abb. 1:** Beladung einer zweistufigen Aktivkohlefilteranlage in Abhängigkeit von der Zeit, schematisch (verändert nach [13])

Aktivkohleanlagen werden in der Regel zweistufig betrieben, wobei ein Kiesfilter zur Abtrennung von Feststoffen vorgeschaltet sein kann (Abb. 2). Der erste Filter dient als Last- oder Arbeitsfilter, der zweite als Polzeifilter. Erst wenn die Beladungskapazität des ersten Filters erschöpft ist, wird die Aktivkohle ausgetauscht und der Filter mit der neuen Aktivkohle rückt an die zweite Position. Dadurch wird sichergestellt, dass die Beladungskapazität der Aktivkohle optimal genutzt und die Ablaufwerte sicher unterschritten werden.

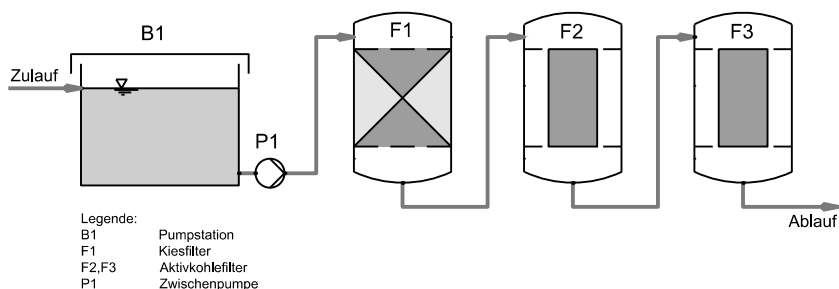


Abb. 2: Zweistufige Aktivkohlefilteranlage mit vorgeschaltetem Kiesfilter, Verfahrensschema

4.2 Ionenaustausch

Ionenaustauscher sind feste Stoffe, die aus einem immobilen Grundgerüst mit ladungstragenden funktionellen Gruppen, dem Polyion sowie frei beweglichen Gegenionen bestehen. Sie sind in der Lage, gelöste Ionen gegen die freien Ionen aus der Ionenaustauschermatrix reversibel auszutauschen.

Viele in der Natur vorkommende Stoffe wie anorganische Zeolithe oder organischer Humus sind zum Ionenaustausch befähigt, wobei erstere auch technisch bedeutsam sind. 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 [15].

Man unterscheidet Kationen- und Anionenaustauscher, für die Entfernung von PFC-Verbindungen sind jedoch nur die nachfolgend näher erläuterten Anionenaustauscher relevant. Diese tragen positiv geladene funktionelle Gruppen, die mit Anionen in Wechselwirkung treten. Je nach Aufbau der funktionellen Gruppe unterscheidet man schwach und stark basische Anionenaustauscher (Tab. 1).

Tab. 1: Anionenaustauschertypen auf Polymerbasis: funktionelle Gruppen und effektiver pH-Einsatzbereich, verändert nach [15]

Austauschertyp	Funktionelle Gruppe	pH-Bereich
schwach basisch	$-N-R_2 \cdot H_2O$	0–7
stark basisch, Typ 1	$-N^+(CH_3)_3$	1–12
stark basisch, Typ 2	$-N^+(CH_3)_2C_2H_4-OH$	1–12

- 39 Perfluoralkancarbonsäure- und -sulfonsäuren liegen im Grundwasser dissoziiert als Anion und H_3O^+ vor und können durch elektrostatische Wechselwirkung an die positiv geladene funktionelle Gruppe des Anionenaustauschers binden. Neben dieser elektrostatischen Bindung des Perfluoralkansäureanions an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers bindet der unpolare Alkanrest der PFC über van der Waals-Kräfte zusätzlich an dessen Polymergerüst. Längerkettige Perfluoralkansäuren binden daher stärker an Anionenaustauschern als kurzkettige. Precursorverbindungen, die keine Ladung tragen, können sich dagegen nur über van der Waals-Kräfte an das Polymergerüst anlagern.
- 40 Die elektrostatische Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe ist reversibel, so dass ein gebundenes Ion durch ein im Wasser gelöstes Ion verdrängt beziehungsweise ausgetauscht werden kann.
- 41 Je nach Art der 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.
- 42 Die Bindung an den Ionenaustauscher ist umso stärker [15], je
- höher die Ladung des Ions
 - kleiner das Ion im hydratisierten Zustand
 - stärker polarisierbar das Ion
 - spezifischere Wechselwirkungen das Ion mit den Polyionen der Matrix eingeht
 - geringer die Komplexbildung des Ions zu den Komponenten der Lösung
- 43 Dementsprechend gelten folgende Selektivitätsreihen für
- stark basische Austauscher: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > OH^-$
 - schwach basische Austauscher: $OH^- \gg SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$

Der Austausch eines Anions A^- gegen das freie OH^- -Ion für stark bzw. schwach basische Ionenaustauscher erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen (Gleichung 1, 2): 44

- stark basischer Ionenaustauscher (quartäres Ammoniumhydroxid $-N(CH_3)_3OH$)

$$R-N-(CH_3)_3^+ OH^- + A^- \leftrightarrow R-N-(CH_3)_3^+ A^- + OH^- \quad (\text{Gleichung 1})$$
- schwach basischer Ionenaustauscher (tertiäres Amin $-NH(CH_3)_2OH$)

$$R-N-(CH_3)_2^+ OH^- + H^+ + A^- \leftrightarrow R-N-(CH_3)_2^+ A^- + H_2O \quad (\text{Gleichung 2})$$

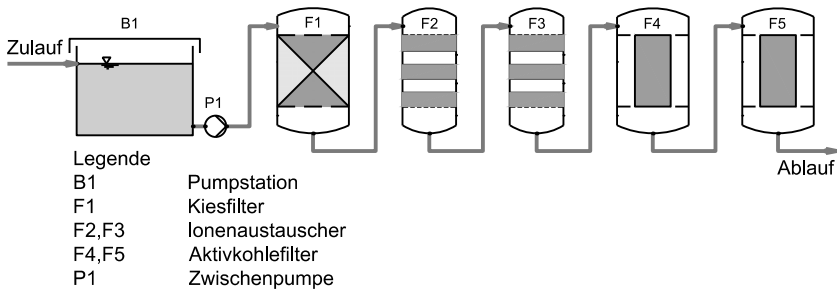
Die Bindung eines Ions an die funktionelle Gruppe des Ionenaustauschers hängt nicht nur von der Selektivität des Ions, sondern auch von der Konzentration der anderen Ionenarten gleichen Ladungsvorzeichens ab. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt, dass auch schwächer bindende Ionenspezies in höheren Konzentrationen stärker bindende Ionen verdrängen können. 45

Grundwasser enthält in der Regel neben Kationen auch Anionen wie Sulfat-, Chlorid- oder Hydrogencarbonat, teilweise auch Humin- und Fulvinsäuren im höheren ppm-Bereich. Diese konkurrieren mit den Perfluoralkansäureanionen, die nur im ppb-Bereich vorliegen, um die Austauscherplätze. Dementsprechend ist die Aufnahmekapazität von Ionenaustauschern für Perfluoralkansäuren in Grundwässern gegenüber entionisierten Prozesswässern deutlich reduziert. 46

Das Prinzip des Massenwirkungsgesetz wird auch bei der Regeneration beladener Ionenaustauscher genutzt, indem das Gleichgewicht der Gleichungen 1, 2 von der rechten auf die linke Seite verschoben wird. Mit Hilfe von NaOH-Lösung lassen sich beladene, schwach oder stark basische Anionenaustauscher regenerieren. Das anfallende Regenerat enthält die eliminierten Ionen in erhöhter Konzentration und muss weiter aufbereitet oder entsorgt werden. 47

Ionenaustauschverfahren sind vor allem zur Behandlung verdünnter Lösungen geeignet. Die Konzentration der zu entfernenden Ionen sollte 300 ppm nicht überschreiten [16]. Mehrstufige Ionenaustauscheranlagen erreichen je nach Grundwasserqualität Reinigungsleistungen von 20–100 ppb im Ablauf. Diese Werte sind im Hinblick auf die zu erreichenden Zielwerte für PFC-Verbindungen, die im Bereich von 1–10 ppt liegen, um mehrere Zehnerpotenzen zu hoch. Da Ionenaustauscher damit nicht als alleiniges Reinigungsverfahren für PFC-Grundwasserschadensfälle in Frage kommen, müssen sie zur Feinreinigung mit einer Aktivkohleadsorption kombiniert werden. Im Vergleich zur Aktivkohleadsorption benötigen Ionenaustauscher eine kürzere Kontaktzeit [17]. 48

- 49 Ionenaustauscher werden in der Regel im Festbettverfahren als zwei- oder mehrstufige druckfeste Behälter betrieben. Diese werden nur etwa bis zur Hälfte mit kugelförmigem Ionenaustauscherharz gefüllt, da sich das Bettvolumen beim Beladen und Regenerieren ändert. Beim Rückspülen werden Schmutz- und zerbrochene Harzpartikel ausgeschwemmt und das Harzbett homogenisiert. Feine Schlitz- oder Siebe im Behälter sorgen dafür, dass die Ionenaustauscherperlen nicht ausgespült und die Behälter gleichförmig durchströmt werden.
- 50 Werden Ionenaustauscheranlagen zur Reinigung PFC-haltigem Grundwasser eingesetzt, so sind diese mit einem vorgeschalteten Kiesfilter und zwei nachgeschalteten Aktivkohlefiltern ausgestattet (Abb. 3), um Feststoffe abzutrennen und niedrige PFC-Ablaufkonzentrationen zu gewährleisten.



- 51 **Abb. 3:** Ionenaustauscheranlage mit nachgeschalteter Aktivkohleadsorption, Verfahrensschema
- 52 Die Durchflussrate von Ionenaustauschern ausgedrückt in Bettvolumen (BV) und die lineare Strömungsgeschwindigkeit in m/h sind abhängig vom verwendeten Austauscherharz und werden in der Regel vom Hersteller in einem Anwendungsdatenblatt vorgegeben.
- 53 Die Regeneration von Ionenaustauschern, die zur Grundwasseraufbereitung eingesetzt werden, erfolgt in der Regel nicht vor Ort, sondern zusammen mit der Aufbereitung des anfallenden Regenerats off site durch spezialisierte Firmen. Der regenerierte Ionenaustauscher steht dann zur erneuten Beladung bereit.
- 54 PFC-beladene Ionenaustauscher lassen sich mit NaCl- oder NaOH-Lösungen nur unvollständig regenerieren, weil die Alkanreste der PFC ans Polymergerüst binden [17, 18]. Mit Methanol ist zwar eine weitgehende Regeneration möglich, allerdings ist diese Methode weder umweltfreundlich noch

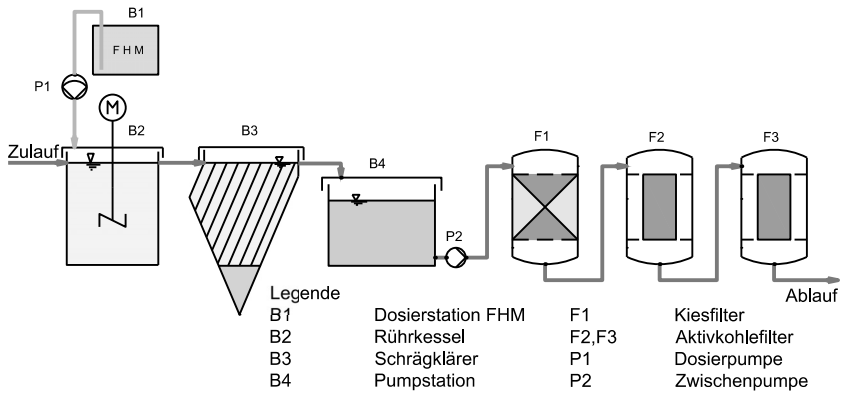
wirtschaftlich, so dass PFC-beladene Ionenaustauscher letztlich entsorgt oder im Hochtemperaturbereich verbrannt werden müssen.

Bei Planung und Betrieb von Ionenaustauschern für Grundwassersanierungen sind einige Punkte zu beachten, um Schäden zu vermeiden. 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 [16]. Frost führt zu einer irreversiblen Schädigung des Ionenaustauscherharzes. 55

4.3 Flockung

Die Flockung wird in der Wasseraufbereitung vor allem zur Entfernung kolloidaler und suspendierter Feststoffe eingesetzt, wobei sich aber auch gleichzeitig gelöste organische Verbindungen entfernen lassen. Die Abtrennung gelöster Stoffe kann sogar die Hauptaufgabe einer Flockung darstellen [19, 20]. Flockungshilfsmittel dienen der verbesserten Flockenbildung und bestehen aus linearen, wasserlöslichen Polymeren. Je nach Ladung unterscheidet man kationische, anionische und nichtionische Polymere. Technisch erfolgt die Umsetzung als Flockung und Sedimentation mit nachgeschalteter Filterstufe. 56

Kationische Polymere sind in der Lage, mit negativ geladenen Perfluoralkylsäuren Addukte zu bilden und als Flocken auszufällen. Diese lassen sich mit Hilfe konventioneller Wasseraufbereitungstechniken (Abb. 4) von der wässrigen Phase abtrennen. Die nachgeschaltete zweistufige Aktivkohleanlage ist erforderlich, um die sehr niedrigen PFC-Konzentrationen im Ablauf einzuhalten. 57



58 **Abb. 4:** Flockungsanlage mit nachgeschalteter Aktivkohleadsorption, Verfahrensschema

- 59 Auf diesem Prinzip basiert auch das sogenannte PerfluorAd-Fällungsverfahren, das zur Entfernung von PFC eingesetzt wird [21]. Das als PerfluorAd bezeichnete flüssige Polymer wird dem zu behandelnden Grundwasser in einem Rührkessel kontinuierlich zudosiert und flockt innerhalb von ca. 10–30 Minuten aus. Danach erfolgt die Abtrennung der festen Phase durch Sedimentation und/oder Filtration. Der Trockensubstanzgehalt des entstandenen Dünnschlammes lässt sich durch Sedimentation von ca. 1–2% auf 4–6% erhöhen. Mit Hilfe einer Kammerfilterpresse können die sedimentierten Feststoffe weiter entwässert werden, sodass ein Filterkuchen mit rund 30–40% Feststoffgehalt entsteht.
- 60 Bei Bedarf wird zusätzlich Pulveraktivkohle zugesetzt oder eine Nachbehandlung mit Kornaktivkohle durchgeführt. Die anfallenden PFC-haltigen Rückstände aus der Flockung müssen in einer geeigneten Hochtemperaturverbrennung entsorgt werden.
- 61 Bisherige Erfahrungen [22] haben gezeigt, dass eine Polymer-Dosierung von 5–10 g/m³ ausreichend ist. Gegebenenfalls sind zusätzliche Flockungshilfsmittel erforderlich [17]. Das Verfahren ist vor allem für höhere PFC-Konzentrationen geeignet, kurzkettinge PFC werden weniger effektiv gefällt. Für geringe PFC-Gehalte < 20 µg/L ist es weniger effizient [17], so dass ein nachgeschalteter Aktivkohleadsorber erforderlich ist, um die Reinigungszielwerte zu erreichen.

4.4 Membranverfahren

Die Membrantechnik ist ein physikalisches Verfahren zur mechanischen Trennung von Stoffgemischen, das ursprünglich zur Entsalzung von Meer- und Brackwasser eingesetzt wurde. Heute findet die Membrantechnik weltweit ein immer breiteres Anwendungsfeld. Neben der Reinigung hochbelasteter Industrieabwässer hat sie sich auch für gering belastete und große Volumenströme in der Trinkwasser- und kommunalen Abwasserreinigung etabliert. 62

Die Membranverfahren werden je nach Teilchengröße oder Molekulargewicht der zu trennenden Stoffe unterteilt. Nachfolgend wird nur auf die Nanofiltration und die Umkehrosmose eingegangen, da prinzipiell nur diese beiden Membranverfahren für die Reinigung von PFC-haltigem Grundwasser in Betracht kommen (Tab. 2). Sie allein sind in der Lage, gelöste Stoffe bis zu einem Molekulargewicht von 200 g/mol aus der wässrigen Phase abzutrennen [23]. Somit wird auch die kurzkettige Perfluorbutansäure (PFBA), die ein Molekulargewicht von 214,04 g/mol aufweist, entfernt. 63

Das Funktionsprinzip einer Membran beruht darauf, dass sie für Teilchen einer bestimmten Größe selektiv durchlässig ist. Dadurch kann das Stoffgemisch des Rohwassers (Feed) entsprechend in Filtrat (Permeat) und Konzentrat (Retentat) aufgetrennt werden. 64

Die treibende Kraft für diesen Trennprozess ist die Druckdifferenz der Membran zwischen Feed- und Permeatseite, die bei ca. 2–40 bar für die Nanofiltration und 5–70 bar für die Umkehrosmose liegt [23]. 65

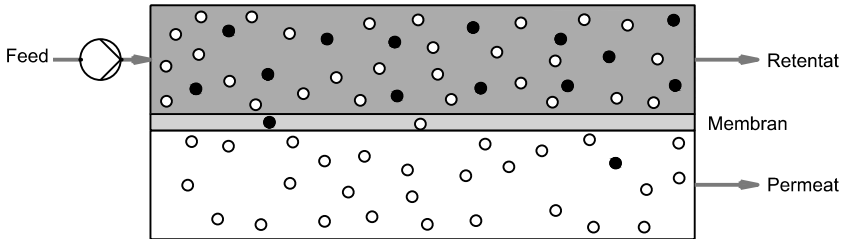
Tab. 2: Kenngrößen Nanofiltration und Umkehrosmose, verändert nach [23, 24]

Parameter	Nanofiltration	Umkehrosmose
Betriebsdruck	2–40 bar	5–70 bar
Betriebsart	Crossflow	Crossflow
Trenngrenze Feststoffe	> 1 nm	–
Trenngrenze gelöste Stoffe, MW	> 200–300 g/mol	< 200 g/mol

Die Selektivität und der Permeatfluss einer Membran sind die wesentlichen Faktoren für die Wirtschaftlichkeit eines Membranprozesses [24]. 67

Für die Nanofiltration und die Umkehrosmose, deren Prinzip in Abbildung 5 dargestellt ist, werden reine Lösungs-Diffusions-Membranen einge- 68

setzt. Der Stofftransport in diesem Membrantyp erfolgt allein durch Diffusion, wobei das elektrochemische Potenzial über die Membran die Triebkraft für die permeierende Komponente darstellt [25]. Die Selektivität dieser Membranen beruht auf unterschiedlicher Löslichkeit und Diffusivität.



69 **Abb. 5:** Prinzip der Stofftrennung durch Nanofiltration/Ultrafiltration mit dichten Lösungs-Diffusions-Membranen, verändert nach [24]

70 In der Abwasserreinigung werden ausschließlich synthetisch hergestellte Membranen verwendet. Asymmetrische Lösungs-Diffusions-Membranen können wesentlich höhere Permeatflüsse erreichen als symmetrische. Die aktive Schicht auf der Feedseite bestimmt das Trennverhalten und soll möglichst dünn sein, um den Filterwiderstand gering zu halten. Die darunter liegende poröse Stützschiicht dient als Träger und sorgt für mechanische Stabilität.

71 Nanofiltration und Umkehrosmose erfolgen als Querstromfiltration (Cross-flow), so dass der Feedstrom die Membran kontinuierlich parallel überströmt. Die dabei wirkenden Scherkräfte minimieren die Bildung von Deckschichten. Diese Deckschichten beruhen auf einer Aufkonzentrierung des Feedstroms infolge der selektiven Trennwirkung der Membran.

72 Die Ausbildung von Deckschichten kann verschiedene Ursachen haben:

- Biofouling
- kolloidales Fouling
- Scaling

73 Beim Biofouling wächst ein Biofilm auf der Membranoberfläche, beim kolloidalen Fouling lagern sich dort kolloidal gelöste Stoffe ab. Anorganische Ausfällungen auf der Membran bezeichnet man als Scaling. Diese sind auf Konzentrationsüberhöhungen zurückzuführen.

74 Deckschichten vermindern den Permeatfluss. Die Entstehung von Deckschichten kann vermindert werden durch:

- Vorbehandlung des Rohwassers
- Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit
- Membran- und Moduleigenschaften
- Reinigung der Membranen

Beim Einsatz von Membranverfahren wird eine hohe Ausbeute angestrebt, damit der Konzentratstrom möglichst klein wird. Um die Bildung von Deckschichten auf der Membranoberfläche durch Scaling zu verhindern, ist allerdings eine Erhöhung der Überströmungsgeschwindigkeit erforderlich, die mit einer Verringerung des Wasserflusses einhergeht. Deshalb liegen die Ausbeuten der Umkehrosmose und Nanofiltration im Bereich von 75–85% [26]. Das bedeutet, dass 15–25% des behandelten Rohwassers als Retentat anfallen, das aufbereitet oder entsorgt werden muss. Um PFC-Verbindungen aus dem Retentat zu entfernen, bieten sich rein technisch die Verfahren Aktivkohleadsorption und Ionenaustausch an. 75

4.5 Vorreinigung

Belastetes Grundwasser enthält nicht nur Schadstoffe, sondern in der Regel auch anorganische und organische Wasserinhaltsstoffe, die den Aufbereitungsprozess empfindlich stören können. Zu diesen Störstoffen zählen insbesondere Fe^{2+} und Mn^{2+} , DOC, Wasserhärte sowie Feinpartikel, die vor der eigentlichen Schadstoffreinigung entfernt oder minimiert werden müssen. 76

Enthält das Grundwasser erhöhte Eisen- und Mangankonzentrationen, so ist eine Enteisung/Entmanganung vorzusehen, die entweder on-site als konventionelle Filteranlage oder in-situ als unterirdische Enteisung/Entmanganung (UEE) gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 223-3 technisch realisiert wird [27, 28, 29]. 77

Das UEE-Verfahren ist seit über 100 Jahren bekannt und wird in Deutschland seit mehreren Jahrzehnten zur Aufbereitung von Trinkwasser und Grundwasser erfolgreich eingesetzt. Ein besonderer Vorteil der UEE besteht darin, dass keine PFC-haltigen Eisen-Manganschlämme anfallen, die hohe Entsorgungskosten verursachen [11]. 78

Ein erhöhter DOC-Gehalt vermindert die PFC-Beladung von Aktivkohle und Ionenaustauscherharzen. Im Einzelfall muss geprüft werden, ob eine gesonderte Aufbereitungsstufe zur Abscheidung des DOC notwendig und wirtschaftlich durchführbar ist. Erhöhte DOC-Gehalte im Grundwasser lassen sich durch biologischen Abbau, durch Sorption oder durch Flockung reduzieren. 79

- 80 Bei hartem Wasser sind gegebenenfalls Gegenmaßnahmen erforderlich, um Kalkablagerungen in der Reinigungsanlage zu verhindern, die nicht nur zu Störungen des Anlagenbetriebs führen, sondern auch einen frühzeitigen Wechsel von Aktivkohle, Ionenaustauscherharz oder Membranen erforderlich machen.
- 81 Um eine optimale Beladung von Sorbentien mit PFC zu erreichen, müssen zunächst alle anderen Schadstoffe wie z. B. LCKW, BTEX, PAK oder MKW entfernt werden, die eine höhere Affinität zur Aktivkohle haben als die PFC.

5. Kostenvergleich

- 82 Nach dem derzeitigen Stand der Technik eignen sich nur die vier Verfahren Aktivkohleadsorption, Ionenaustausch, Flockung und Membranverfahren zur Reinigung von PFC-belastetem Grundwasser. Die Kosten dieser maßgeblichen Technologien werden als Pump-and-treat-Maßnahme für einen theoretischen Sanierungsfall gegenübergestellt. Die Reinigung des PFC-haltigen Grundwassers erfolgt in einer zentralen Aufbereitungsanlage mit einer durchschnittlichen Wasserförderung von 25 m³/h und unterschiedlichen PFC-Summenkonzentrationen im Zulauf. In den beiden Tabellen 3, 4 sind die Kosten für PFC-Gehalte im Zustrom von 10 µg/L und 50 µg/L in Abbildung 6 zusätzlich für Σ PFC 1 µg/L und 100 µg/L dargestellt. Etwaige störende Wasserinhaltsstoffe wie z. B. DOC, Fe²⁺, Mn²⁺ oder Wasserhärte bleiben unberücksichtigt, soweit diese das Reinigungsverfahren nicht unmittelbar beeinflussen.
- 83 Die Aktivkohleadsorptionsanlage besteht aus zwei in Reihe geschalteten Wasseraktivkohlefiltern, die mit 25 m³ einer speziellen, zur PFC-Adsorption geeigneten Aktivkohle [11] gefüllt sind.
- 84 Die Ionenaustauscher-Anlage beinhaltet einen Kiesfilter zur Vorfiltration, zwei Behälter mit insgesamt 10 m³ Ionenaustauscherharz zur Hauptreinigung sowie zwei Druckfiltern mit 15 m³ Aktivkohle zur Feinreinigung.
- 85 Die Flockungsanlage setzt sich aus den Komponenten Flockungsreaktor und den erforderlichen Dosierstationen zusammen. Die Abtrennung der ausgeflockten PFC-Verbindungen erfolgt durch eine Sedimentations- und eine Filtrationsstufe mit entsprechender Rückspülung und Schlammstapelung. Das Flockungsmittel wird in einer Konzentration 10-15 g/m³ dosiert, für die Feinreinigung sind ebenfalls zwei Filter mit 15 m³ Aktivkohle nachgeschaltet.
- 86 Membrananlagen sind technisch hochwertig aufgebaut und erfordern eine aufwändige Vor- und Nachbehandlung des zu reinigenden Grundwassers.

Das anfallende PFC-haltige Retentat hat einen Anteil von 15-20% am Wasserdurchsatz und wird über zwei Wasseraktivkohlefilter mit einem Aktivkohlevolumen von 5 m³ gereinigt.

Die Modellrechnung unterscheidet bei allen Verfahren zwischen Einmalkosten sowie spezifischen Kosten pro behandeltem Kubikmeter Grundwasser für reine Betriebsmittel und für Gesamtkosten. Die Einmalkosten beinhalten die Brunnenausrüstung, die Montage und die Inbetriebnahme der Reinigungsanlage. Die spezifischen Kosten für reine Betriebsmittel umfassen je nach Anlage den Verbrauch an Wasseraktivkohle, Ionenaustauscherharz, Flockungshilfsmitteln und Chemikalien. In den Gesamtkosten sind neben den reinen Betriebsmitteln zusätzlich auch die Kosten für Vorhaltung, Wartung, Reparaturen und Instandhaltung sowie für Überwachung, elektrische Energie und/oder Entsorgungsleistungen der Reinigungsanlage enthalten.

Alle nachfolgenden Angaben verstehen sich als Richtkosten ohne Mehrwertsteuer basierend auf den umfassenden Erfahrungen der Züblin Umwelttechnik GmbH [11, 18, 29, 32], entsprechenden Quellen [17, 21, 22] und gängigen Annahmen als Kalkulationsgrundlage für die Sanierung von Grundwasserverunreinigungen. An dieser Stelle muss betont werden, dass eine universelle Berücksichtigung aller kostenrelevanten Einflussgrößen nicht möglich ist. Die individuellen Standortfaktoren eines jeden Sanierungsfalls müssen jeweils für sich betrachtet werden. So sind die Behandlungskosten vor allem stark abhängig vom Spektrum der PFC-Einzelverbindungen, möglicher Konkurrenzadsorption, eventuell vorhandenen Störstoffen sowie den behördlich festgelegten Reinigungszielwerten.

Tab. 3: Kostenvergleich (ohne MwSt.) von PFC-Reinigungsverfahren für eine Durchflussrate von 25 m³/h bei einer Konzentration von Σ PFC = 10 µg/L im Zulauf

Reinigungs- verfahren	Aktivkohle- adsorption	Ionen- austausch	Flockung	Membran- verfahren
Einmalkosten	24.000 €	28.000 €	33.000 €	47.000 €
Betriebsmittel	0,07 €/m ³	0,17 €/m ³	0,15 €/m ³	0,63 €/m ³
Gesamtkosten	0,50 €/m ³	0,79 €/m ³	0,82 €/m ³	1,87 €/m ³

Tab. 4: Kostenvergleich (ohne MwSt.) von PFC-Reinigungsverfahren für eine Durchflussrate von 25 m³/h bei einer Konzentration von Σ PFC = 50 µg/L im Zulauf

Reinigungsverfahren	Aktivkohle-adsorption	Ionen-austausch	Flockung	Membran-verfahren
Einmalkosten	24.000 €	28.000 €	33.000 €	47.000 €
Betriebsmittel	0,28 €/m ³	0,71 €/m ³	0,32 €/m ³	0,80 €/m ³
Gesamtkosten	0,72 €/m ³	1,34 €/m ³	1,04 €/m ³	2,09 €/m ³

- 91 Eine Änderung der spezifischen Gesamtkosten in Abhängigkeit der PFC-Konzentrationen im Zulauf fällt bei den vier Reinigungsverfahren unterschiedlich aus. In der Abbildung 6 sind die spezifischen Gesamtkosten für PFC-Zulaufkonzentrationen von 1 µg/L, 10 µg/L, 50 µg/L und 100 µg/L, die in der Sanierungspraxis relevant sind, dargestellt. Die geringste Kostensteigerung bzw. -änderung ist beim Membranverfahren festzustellen, welches durch den hohen PFC-unabhängigen Anlagen- und Betriebskostenanteil hervorgerufen wird. Die prozentual größte Veränderung ist beim Ionenaustauschverfahren festzustellen. Bei den Konzentrationen 50 und 100 µg/L ist das Ionenaustauschverfahren sogar wirtschaftlich gesehen teurer als das Flockungsverfahren, während es bei den Konzentrationen 1 µg/L bzw. 10 µg/L genau umgekehrt ist. Eine reine Aktivkohleadsorption ist bei allen vier betrachteten PFC-Zulaufkonzentrationen am wirtschaftlichsten. Auch hier muss anführt werden, dass aufgrund des modellhaften Charakters nur individuelle Aussagen möglich sind.

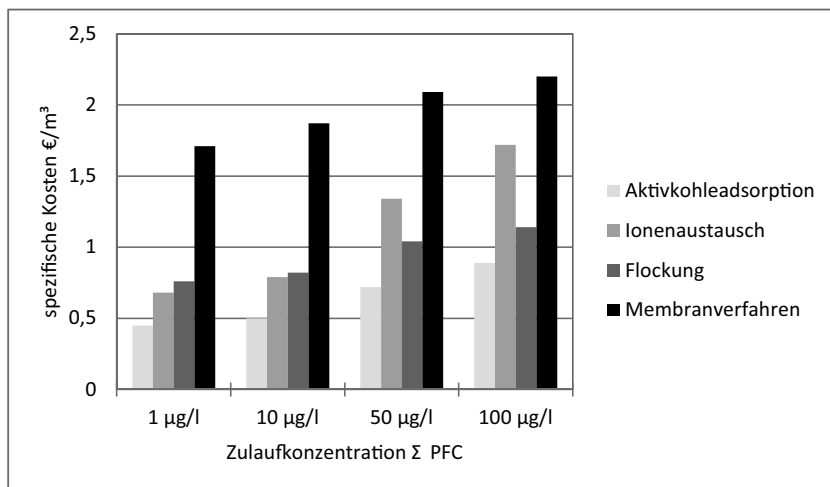


Abb. 6: Spezifische Gesamtkosten in €/m³ von vier Reinigungsverfahren in Abhängigkeit von der Σ PFC-Konzentration im Zulauf 92

6. Praktische Erfahrungen

Die Züblin Umwelttechnik GmbH kann inzwischen auf fast zehn Jahre Betriebserfahrung mit PFC-Grundwassersanierungen [11, 30] zurückblicken und hat im Zeitraum von 2009 bis 2018 rund 25 Wasserreinigungsanlagen für PFC-haltiges Wasser mit Durchflussraten zwischen 1 und 360 m³/h konzipiert und gebaut (Tab. 5). 93

Abbildung 7 zeigt eine mobile Anlage zur Reinigung von PFC-haltigem Grundwasser auf einem Flughafenstandort in Bayern. 94



- 95 **Abb. 7:** Mobile Reinigungsanlage für PFC-haltiges Grundwasser, Durchflussrate 10-30 m³/h
- 96 Die bisher bearbeiteten PFC-Grundwasserschäden liegen vor allem auf Standorten der Chemie- und der Mineralölindustrie, auf Flughäfen und Flugplätzen sowie auf landwirtschaftlich genutzten Flächen vor. Die PFC-Konzentrationen im Zulauf betragen 1–400 µg/L und setzen sich aus per- und polyfluorierten Alkylcarbon- und Alkylsulfonsäuren mit einer Kettenlänge von vier bis zehn C-Atomen zusammen. Neben reinen PFC-Monochäden werden auch Mischkontaminationen saniert, die neben PFC noch weitere Schadstoffe wie BTEX, MTBE, KW, PAK und CKW enthalten. Unter den Referenzprojekten befinden sich mehrere PFC-Schadensfälle, deren Grundwasser außerdem Störstoffe wie DOC, Fe²⁺, Mn²⁺, suspendierte Feststoffe oder eine hohe Wasserhärte aufweisen.

Tab. 5: *Kenndaten von PFC-Grundwassersanierungen der Züblin Umwelttechnik, Zusammenfassung*

Projekte 2009-2018	ca. 25 PFC-Wasserreinigungsanlagen	97
Standorte	Chemische Industrie, Mineralölindustrie, Flughäfen/-plätze, Landwirtschaftliche Flächen, u. a.	
Durchflussraten	1–360 m ³ /h	
Schadensart	PFC-Monoschäden, PFC-Mischkontaminationen	
PFC-Spezies	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNoA, PFDeA, PFBS, PFPeS, PFHxs, PFHps, PFOS, PFDeS, 6:2 FTS (H4PFOS), 8:2 FTS, u. a.	
Störstoffe	DOC, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Wasserhärte, Feinpartikel	
Zulaufkonzentrationen	1–400 µg/L PFC	
Zielwerte/ Ablaufkonzentrationen	Σ PFOS + PFOA < 0,3 µg/L Quotientensumme (13 Verbindungen) < 1,0 Einzelsubstanz < 10 ng/L (!)	
Adsorbentien	Aktivkohle, Ionenaustauscherharze	
Aktivkohle Standzeiten/ Reaktivierung	Spezielle Aktivkohlen für PFC (div. Typen) mind. 12 Monate/keine Entsorgung, sondern Reaktivierung	

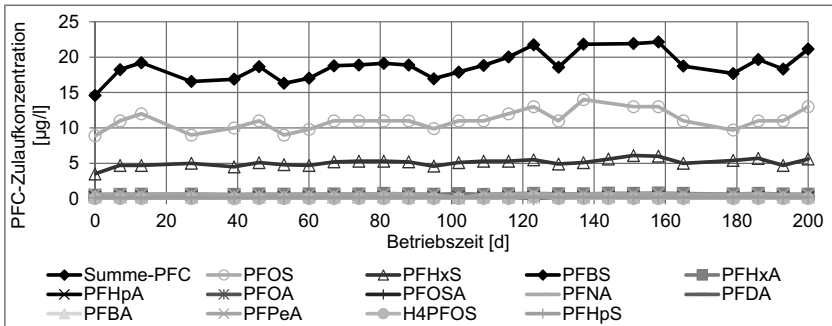
Die Reinigungszielwerte, die zunächst auf < 0,3 µg/L für die Summe von PFOS und PFOA festgelegt worden waren, wurden inzwischen drastisch herabgesetzt. Je nach Bundesland gelten heute verschärfte Reinigungszielwerte wie beispielsweise die Quotientensumme von 1,0 für 13 Einzelsubstanzen [31] oder Konzentrationen von < 0,01 µg/L für PFC-Einzelsubstanzen. Die jeweils behördlich festgelegten Zielwerte werden in allen Fällen erreicht. Auch für kurzkettige Verbindungen wie PFBA wird der extrem niedrige Grenzwert von < 0,01 µg/L eingehalten.

Zur Entfernung der PFC werden vor allem spezielle Aktivkohlen eingesetzt, als alleiniges Adsorbens oder in Kombination mit Ionenaustauscherharzen. Hervorzuheben ist, dass die Standzeit der Aktivkohle in allen 25 Anlagen mindestens 12 Monate betrug. Die PFC-beladene Aktivkohle wird nach der

Reaktivierung wieder zur PFC-Reinigung eingesetzt, so dass ein geschlossener Stoffkreislauf besteht und keine Entsorgung erforderlich ist.

7. F+E-Vorhaben der Züblin Umwelttechnik GmbH

- 100 Im Rahmen eines internen F+E-Vorhabens hat die Züblin Umwelttechnik GmbH am Standort eines nordbayerischen Flughafens von Mai bis Dezember 2017 Pilotversuche zur Reinigung PFC-haltigen Grundwassers durchgeführt [18, 32].
- 101 Langjährige Übungen mit Feuerlöschschaum sind die Ursache für diesen Schadensfall, der zu einer Belastung des Grundwassers mit einer PFC-Gesamtkonzentration im Bereich von 15–22 µg/L geführt hat, wovon ca. 60% auf PFOS und ca. 25% auf PFHxS entfallen (Abb. 8). Der Rest verteilt sich auf weitere 11 von insgesamt 13 PFC-Verbindungen, die gemäß den Leitlinien des Landesamts für Umwelt (LfU) Bayern untersucht wurden [33]. Das Wasser weist einen pH-Wert von 6,5 sowie Konzentrationen von 0,5–1,5 mg/L an Fe²⁺ und 0,1–0,3 mg/L an Mn²⁺ auf. Der DOC-Gehalt liegt bei 13–16 mg/L.



102 **Abb. 8:** PFC-Zulauf der Versuchsanlage mit PFOS (ca. 60%) und PFHxS (ca. 25%) als Hauptkomponenten von insgesamt 13 untersuchten PFC-Verbindungen [33]

- 103 Die Grundwasserreinigung erfolgte mit einer Versuchsanlage in Containerbauweise, die im Wesentlichen aus einem rückspülbaren Kiesfilter, einem DOC-Adsorber, zwei Aktivkohlefiltern und zwei Ionenaustauschern mit jeweils 100 L Nutzvolumen sowie einem Polzeifilter und einer Anlagensteuerung bestand. Abbildung 9 zeigt das Verfahrensschema der Versuchsanlage in vereinfachter Darstellung.

Das PFC-haltige Grundwasser wurde mit einer Durchflussrate von $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ aus einer Grundwassermessstelle gefördert und über die Anlage geleitet. Nach der Kiesfiltration und DOC-Adsorption erfolgte die PFC-Reinigung in zwei parallelen Straßen über jeweils einen Aktivkohlefilter und einen Ionenaustauscher. Abschließend wurden die beiden Wasserströme über einen gemeinsamen Polzeifilter gepumpt, bevor die Einleitung des gereinigten Grundwassers in den nahe gelegenen Vorfluter erfolgte. Das Umweltamt Nürnberg als zuständige Genehmigungsbehörde hatte Grenzwerte von $< 0,02 \text{ } \mu\text{g/L}$ für PFOS und $< 0,2 \text{ } \mu\text{g/L}$ für Summe PFC für den Ablauf der Versuchsanlage festgelegt.

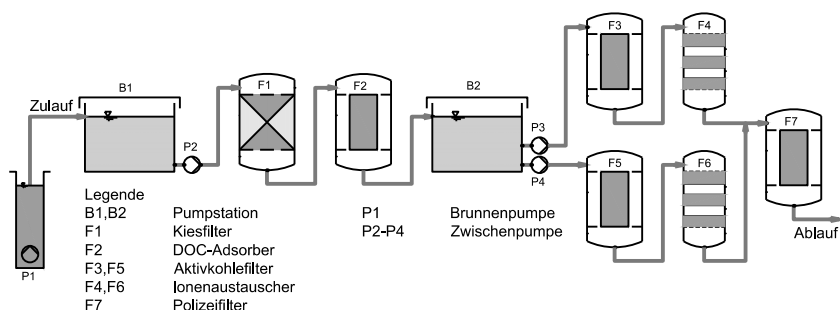
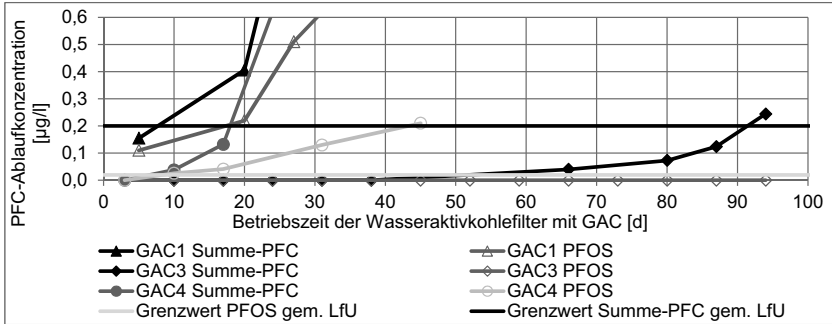


Abb. 9: Versuchsanlage, vereinfachtes Verfahrensschema

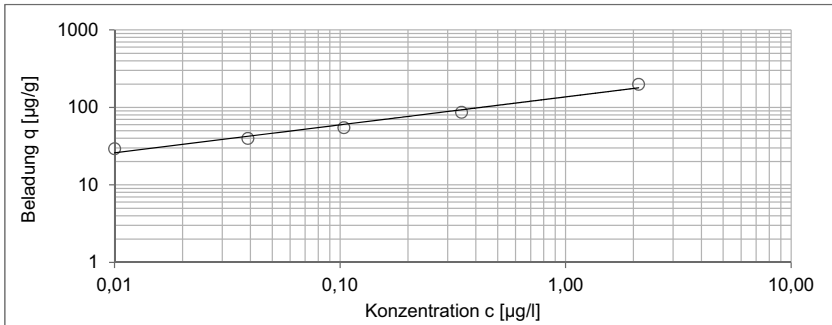
Das vorrangige Ziel der Untersuchungen bestand darin, die PFC-Gehalte in Gegenwart des Störstoffs DOC möglichst effizient zu entfernen. Als Reinigungsstufen waren Aktivkohleadsorption und Ionenaustausch vorgesehen, die als Einzelverfahren getestet oder in unterschiedlichen Varianten miteinander kombiniert wurden. Dazu wurden Versuchsreihen mit fünf unterschiedlichen Kornaktivkohletypen und mit einem Ionenaustauscher gefahren. Außerdem wurden verschiedene Adsorbentien zur Entfernung des DOC erprobt.

Die Beladung der untersuchten Aktivkohletypen zeigt beträchtliche Unterschiede. In Abbildung 10 ist das Durchbruchverhalten der drei Aktivkohletypen GAC1, 3 und 4 dargestellt. Im Ablauf des Filters mit der Aktivkohle GAC1 konnten die Grenzwerte für PFOS von Beginn an nicht eingehalten werden und für die Summe PFC wurden diese nur wenige Tage unterschritten. Der Aktivkohletyp GAC4 konnte die Grenzwerte für Summe-PFC sowie die PFOS nur wenige Tage einhalten. Die besten Ergebnisse konnten mit dem Aktivkohletyp GAC3 erzielt werden, der den Grenzwert für die Summe PFC erst nach über 90 Betriebstagen überschritt und für PFOS immer

noch unterhalb des Grenzwerts liegt. Abbildung 11 zeigt die Adsorptionsisotherme des Aktivkohletyps GAC3 mit Grundwasser aus dem Pilotversuch.



108 **Abb. 10:** Durchbruchverhalten der Aktivkohletypen GAC1, GAC3 und GAC4. Summe-PFC und PFOS im Ablauf des Aktivkohlefilters in Abhängigkeit von der Betriebszeit



109 **Abb. 11:** Adsorptionsisotherme des Aktivkohletyps GAC3 für PFC mit Grundwasser vom Standort Flughaf, Nordbayern

110 Mit dem eingesetzten Anionenaustauscherharz als alleinige Reinigungsstufe war es nicht möglich, die Grenzwerte für Summe PFC und PFOS einzuhalten. In Kombination mit Aktivkohle wird der Grenzwert für Summe-PFC für einige Wochen unterschritten, während PFOS bereits nach einigen Tagen oberhalb des Grenzwerts liegt.

111 Die hohen DOC-Gehalte im ppm-Bereich wirken sich negativ auf die Beladungskapazität der Aktivkohle für PFC aus. Deshalb wurde ein Adsorber

zur Minimierung des DOC-Gehalts in die Pilotversuchsanlage integriert. Durch diese Maßnahme können die Adsorptionskapazitäten der Aktivkohle sowie die Standzeit der Aktivkohlefilter für PFC deutlich erhöht werden (Abb. 12).

Die Ergebnisse der Pilotversuche am vorliegenden Standort zeigen, dass sich die PFC mittels geeigneter Aktivkohle auch bei hohen DOC-Gehalten effektiv aus dem Grundwasser entfernen lassen. Das eingesetzte Anionenaustauscherharz erwies sich als ungeeignet. Die Standzeit der effizientesten Aktivkohle GAC3 konnte durch den Einsatz eines zusätzlichen DOC-Adsorbers noch deutlich gesteigert werden. 112

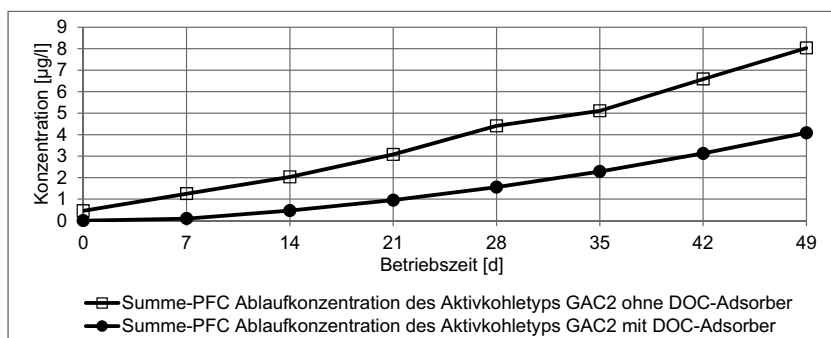


Abb. 12: Summe-PFC-Ablaufkonzentration des Aktivkohletyps GAC2 ohne/mit vorgeschaltetem DOC-Adsorber in Abhängigkeit der Betriebszeit 113

8. Verfahrensvergleich

Nach dem heutigen Stand der Technik sind die Verfahren Aktivkohlead-sorption, Ionenaustausch, Flockung und Membranverfahren zur Reinigung von PFC-haltigem Grundwasser geeignet. In Tabelle 6 werden diese Reinigungsverfahren hinsichtlich technisch-wirtschaftlicher Aspekte verglichen. Es zeigt sich, dass nur zwei Verfahren, nämlich die Aktivkohlead-sorption und das Membranverfahren in der Lage sind, auch kurzkettenige PFC auf Konzentrationen von < 10 ng/L abzusenken. Sowohl der Ionenaustausch als auch das Fällungsverfahren benötigen eine zusätzliche Aktivkohlestufe zur Nachreinigung, um diese niedrigen PFC-Konzentrationen einzuhalten. 114

Ein weiterer, wesentlicher Vorteil der Aktivkohlead-sorption besteht darin, dass die PFC-beladene Aktivkohle reaktiviert und anschließend wieder eingesetzt werden kann. Dadurch entsteht kein Abfall zur Entsorgung, der Kreislauf des Betriebsmittels Aktivkohle ist geschlossen. Beim Membranver- 115

fahren fallen etwa 15–20% des behandelten Volumenstroms als aufkonzentriertes Retentat an, das separat aufbereitet werden muss. PFC-haltiges Retentat kann mit Hilfe von Aktivkohle gereinigt werden [34]. Bei der Flockung entsteht PFC-haltiger Schlamm, der in einer Hochtemperaturverbrennung als Sonderabfall entsorgt werden muss. Ionenaustauscher lassen sich mit NaCl- oder NaOH-Lösungen nur unvollständig regenerieren. Das anfallende Regenerat muss einer weiteren Reinigung, in der Regel einer Aktivkohleadsorption unterzogen werden. Im Laufe des Betriebs nimmt die Aufnahmekapazität des Ionenaustauscherharzes ab, so dass es schließlich ebenfalls in einer Hochtemperaturverbrennung entsorgt werden muss.

Tab. 6: Vergleich praxisrelevanter Verfahren zur PFC-Grundwassersanierung

Reinigungs- verfahren	Aktivkohle- adsorption	Ionen- austausch	Flockung	Membran- verfahren
erzielbare Ablaufwerte: PFC < 10 ng/L	ja	nein (Nach- reinigung erforderlich)	nein (Nach- reinigung erforder- lich)	ja
Nachreinigung	keine	Aktivkohle- adsorption	Aktivkohle- adsorption	Aktivkohle- adsorption für Retentat
Abfall/Schlamm	kein	Regenerat, IAT-Harz	Schlamm	Retentat
Wieder- verwertung	ja (Reakti- vat)	nein	nein	–
Störstoffe: DOC, Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , u. a.	mit Vorbe- handlung	mit Vorbe- handlung	ohne Vorbe- handlung	mit Vorbe- handlung
Betriebssicherheit	sehr hoch	hoch	hoch	hoch
spezifische Kos- ten*	0,45- 0,89 [€/m ³]	0,68- 1,72 [€/m ³]	0,76- 1,14 [€/m ³]	1,71- 2,20 [€/m ³]

* Σ PFC 1-100 µg/L, ohne Vorbehandlung für Störstoffe

- 117 Enthält das Grundwasser nicht nur PFC, sondern auch Fe²⁺, Mn²⁺, DOC, eine hohe Wasserhärte oder Feinpartikel, so ist eine Vorbehandlung erforderlich, um diese Störstoffe zu entfernen und eine effiziente Entfernung der PFC zu gewährleisten. Für das Verfahren Flockung genügt gegebenenfalls

eine Anpassung der Anlagentechnik und des Betriebs an die vorhandenen Störstoffe. Erfolgt die Vorbehandlung bei der Aktivkohleadsorption durch eine Flockung, so entspricht dies prinzipiell dem Flockungsverfahren mit einer Aktivkohlestufe als Nachbehandlung.

Alle aufgeführten Reinigungsverfahren weisen eine hohe Betriebssicherheit auf. Diese kann für die Aktivkohleadsorption aufgrund ihrer einfachen, aber robusten Technik und des geringen Personaleinsatzes sogar als sehr hoch eingestuft werden kann. **118**

Bei einer mittleren Durchflussrate von 25 m³/h und einer PFC-Konzentration im Bereich von 1-100 µg/L weist die Aktivkohleadsorption mit 0,45–0,89 €/m³ die geringsten spezifischen Reinigungskosten auf. Es folgen der Ionenaustausch und die Fällung-Flockung, die beide eine Aktivkohleadsorption benötigen, um niedrige Grenzwerte für PFC einzuhalten mit 0,68–1,72 €/m³ bzw. 0,76–1,14 €/m³. Die höchsten spezifischen Reinigungskosten weisen die Membranverfahren auf. Diese betragen 1,71–2,20 €/m³ gereinigten Grundwassers. **119**

Liegen die Durchflussraten über 25 m³/h, so verbessert sich der Kostenvorteil für die Aktivkohleadsorption, da die Anlagentechnik und der Betrieb im Vergleich zu den übrigen Verfahren einfacher und kostengünstiger sind. **120**

Je niedriger die PFC-Frachten im zu reinigenden Grundwasser sind, umso geringer stellen sich die Kosten der Aktivkohleadsorption gegenüber den konkurrierenden Verfahren Ionenaustausch, Flockung und Umkehrosiose dar. **121**

Der Hauptzweck von Umkehrosioseanlagen dient der Enthärtung oder Entsalzung von Trinkwasser. Enthält das Grundwasser auch PFC, so werden diese Schadstoffe ebenfalls entfernt. Die Kosten für die Nachbehandlung des Retentats mit Hilfe von Aktivkohle sind dann der PFC-Eliminierung zuzurechnen. Aufgrund der hohen Kosten sind Umkehrosioseanlagen zur alleinigen Reinigung von PFC-haltigem Grundwasser unwirtschaftlich. **122**

9. Ausblick und Empfehlungen

Aufgrund der langjährigen, breiten Anwendung per- und polyfluorierter Chemikalien und deren hohen Persistenz ist damit zu rechnen, dass im Rahmen systematischer Untersuchungen weitere sanierungsbedürftige PFC-Belastungen in Trinkwasserschutzzonen und im Grundwasser entdeckt werden. Bereits heute existieren verschiedene, technisch geeignete Reinigungsverfahren, die ständig weiter entwickelt werden. Angesichts der effizienten **123**

Reinigung durch Aktivkohleadsorption und den vergleichsweise überschaubaren spezifischen Gesamtkosten von etwa 0,45–0,89 €/m³, ist in absehbarer Zeit allerdings kaum damit zu rechnen, dass sich neuartige Technologien zur Sanierung von PFC-Grundwasserschäden etablieren können.

- 124 Liegen PFC-Grundwasserschäden mit einfachem Wasserchemismus ohne nennenswerte Gehalte an Störstoffen vor, so lassen sich die erforderlichen Reinigungsanlagen auf Basis gängiger Grundwasseranalysen zum fest vereinbarten Preis inklusive Betriebskosten anbieten. Bei komplexen PFC-Grundwassersanierungen mit längerem Zeithorizont und relevanten Konzentrationen an DOC oder weiteren Störstoffen hingegen empfiehlt es sich, Pilotversuche vor Ort durchzuführen, um die technisch und wirtschaftlich optimale Lösung zu finden.

10. Literaturverzeichnis

- [1] OECD 2013), OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.
- [2] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2011) Verbreitung von PFT in der Umwelt. Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34
- [3] LABO (2016) Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen. Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1), Hrsg. Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall, Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.14/00_PFC_Handbuch_Final.pdf
- [4] Söhlmann R (2016) PFC-Belastung von Boden- und Grundwasser im Raum Rastatt/Baden-Baden, af-Fachveranstaltung Aktuelles zu per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC), 6. Okt. 2016 in Baden-Baden, Vortrag
- [5] Reinhard M (2017) Sanierungsbetrachtungen zu großflächigen PFC-Verunreinigungen im Boden und Grundwasser, Seminar Altlasten 2017, Aus Altlasten lernen – von der Altlastensanierung zum vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutz 21./22.2017 in Karlsruhe, Vortrag

- [6] Klatt P und Frey A (2016) Umweltskandal: Woher kam das Zeug bloß? <http://www.faz.net/aktuell/wissen/medizin-ernaehrung/umweltskandal-woher-kam-das-zeug-bloss-14418841.html>
- [7] Seibel M (2013) Abgrenzung der „anerkannten Regeln der Technik“ (www.dhtg.de/resouces/Definition-Stand-der-Technik.pdf) NJW 2013, 3000
- [8] Held T und Reinhard M (2016) Analysierte PFC – die Spitze des Eisbergs? *altlasten spektrum* 5/2016, 173–186, Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [9] Ulrich H, Gierig M, Schmidt K, Tiehm A und Lipp P (2015) Vergleich unterschiedlicher Sanierungsverfahren für PFC-belastetes Grundwasser, in: *Handbuch der Altlastensanierung und Flächenmanagement*, Hrsg. Franzius, V., Altenbockum, M., Gerhold, T. Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm
- [10] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2014) Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltige Grundwässer am Beispiel des Flughafens Nürnberg. Kurztitel: Löschschaum, Abschlussbericht
- [11] Edel H-G, Korte D, Kellner C, Schwerte C, Rehnig U (2015) PFC-Grundwassersanierungen – Technologie und Kosten aus über fünf Jahren Praxiserfahrung, *KW Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 550–554, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA)
- [12] Water Research Foundation (2016) *Treatment Mitigation Strategies for Poly- and Perfluoroalkyl Substances*, ISBN 978–1-60573–234–3
- [13] Hobby R und Gimbel R (2004) Adsorption, in: *Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6, Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren*, Hrsg. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., ISBN 3–486–26365-X, 274–314, Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- [14] DVWG-Arbeitsblatt W 239 (2011) Entfernung organischer Inhaltsstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung durch Adsorption an Aktivkohle
- [15] Höll WH (2004) Ionenaustausch, in: *Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6, Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren*, Hrsg. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., ISBN 3–486–26365-X, 239–273, Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- [16] Neuman S (2009) Reinhaltung von Abwasser mittels Lewatit®-Ionenaustauschern und Adsorberharzen, Firmenschrift LANXESS AG
- [17] Held T (2016) Gibt es neue Verfahren am Horizont? PFC – Per- und polyfluorierte Chemikalien, Kundenveranstaltung Arcadis, in Stuttgart

- [18] Fuchs B (2017) Untersuchung von Verfahren zur Reinigung von mit perfluorierten Tensiden (PFT) belastetem Grundwasser, Bachelorthesis an der Technischen Hochschule Nürnberg
- [19] Baldauf G (2004) Entfernung organischer Stoffe – Praxis Teil I, in: Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6, Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Hrsg. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., ISBN 3-486-26365-X, 588–615, Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- [20] Jekel M (2004) Flockung, Sedimentation und Flotation, in: Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6, Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Hrsg. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., ISBN 3-486-26365-X, 63–114, Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- [21] Cornelsen M (2015) Neues Verfahren zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien aus komplex belasteten Wässern, gwf-Wasser | Abwasser 156, 918–925
- [22] Eichelmann C (2017) Modellvorhaben Herbertingen – Ergebnisse der Eignungsprüfung von Reinigungsverfahren für PFC-verunreinigtes Grundwasser, in: Altlasten 2017, Aus Altlasten lernen – von der Altlastensanierung zum vorsorgenden Boden- und Grundwasserschutz, Tagungsband, Hrsg. Eggloffstein, T., Burkhardt, G., 35 – 46, ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt, Karlsruhe
- [23] Membrantechnik für die Abwasserreinigung, 2. aktualisierte Auflage, Hrsg. Pinnekamp J, Friedrich H, RWTH Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft in Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen; Band 1, ISBN 3939377007, 9783939377009, FiW-Verl. , Aachen; 2006
- [24] Melin Th und Rautenbach R (2007) Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. ISBN 978-3-540-34327-1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [25] Rautenbach R (1997) Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. ISBN 3-540-61573-3, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [26] Hagemeyer G (2004) Membranverfahren, in: Lehr- und Handbuch der Wasserversorgung Bd. 6, Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Hrsg. DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V., ISBN 3-486-26365-X, 193–238, Oldenbourg Industrieverlag München Wien
- [27] Rott U, Friedle M (2000) 25 Jahre unterirdische Wasseraufbereitung in Deutschland – Rückblick und Perspektiven, gwf Wasser-Abwasser 13/2000, 141. Jahrgang, S. 99–107

- [28] DVWG-Arbeitsblatt W 223–3 (2005b) Enteisung und Entmanganung; Teil 3: Planung und Betrieb von Anlagen zur unterirdischen Aufbereitung
- [29] Kellner C, Edel H-G, Meyer C (2016) Unterirdische Enteisung und Entmanganung – wirtschaftliche Kühlung und Klimatisierung von Gebäuden, bbr 03/2016, 75–81, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- [30] Kellner C, Edel H-G, Korte D und Rehnig U (2016) PFC-Grundwassersanierungen – Aktuelle Praxiserfahrungen und konkrete Beispiele aus Bayern und NRW, in: Altlastensymposium 2016, Tagungsband, Hrsg. Gesellschaft zur Altlastensanierung in Bayern (GAB), 126–132
- [31] Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Baden-Württemberg (2015) Vorläufige GfS-Werte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten (Erlass, 17.06.2015)
- [32] Bergner C T (2018) Untersuchungen von verschiedenen Methoden zur Abreinigung von PFCs im Grundwasser. Bachelorthesis, Ostbayerische Technische Hochschule Amberg-Weiden (im Druck)
- [33] Landesamt für Umwelt (LfU) Bayern (2017) Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden (Stand April 2017)
- [34] Stauder S, Haist-Gulde B und Sauter M (2016) Sorptive Behandlung von UO-Retentat zur Entfernung von per- und polyfluorierten Chemikalien; Untersuchungsbericht, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe