

Deponie-Sickerwasserreinigung im Zeichen neuer Herausforderungen durch PFC

Dr. Alexander Thrun

TDL Energie GmbH, Emil-Dittmer-Straße 4, 24539 Neumünster

1. Einleitung

Die Stoffgruppe der „auftauchenden Schadstoffe“ (emerging contaminants) ist ein Sammelbegriff für Substanzen, deren Verbreitung und Akkumulation in der Umwelt erst in den 1990er Jahren entdeckt wurden. Das Vorkommen und die Verbreitung dieser Verbindungen wird seit Jahren ausführlich untersucht und zeigt eine immer stärkere Verbreitung emerging contaminants in der Natur. Darüber hinaus werden immer wieder zusätzliche Verbreitungspfade entdeckt, z. B. durch Aerosolbildung aus Verbrennungsanlagen für belastete Böden und Schlämme, oder neue ökotoxologische Effekte treten ans Licht.

Eine Gruppe dieser Substanzen sind die sogenannten poly- und perfluorierten Verbindungen (poly- and perfluorinated compounds), PFC, zu denen vor allem bekannte Vertreter wie die Perfluorooctansäure (PFOA) (s. Abbildung 1) oder das Perfluorooctansulfonat (PFOS) gehören. Auch wenn der Einsatz dieser Substanzen seit 2020 durch die EU [1] stark eingeschränkt wurde, wurden sie bis zu diesem Zeitpunkt in einer großen Bandbreite bei der Herstellung von Industrie- und Konsumgütern eingesetzt. Sie dienen als oberflächenaktive Materialien, z. B. bei der Beschichtung von Outdoorbekleidung als Imprägniermittel, werden in Feuerlöschschäumen eingesetzt oder in der Galvanikindustrie während der Hartverchromung. Aufgrund ihrer weiten Verbreitung können sie nicht nur in der Nähe von Produktionsstätten, welche PFC einsetzen, nachgewiesen werden, sondern vermehrt auch in abgelegenen Regionen ohne direkten anthropogenen Einfluss. Daher fallen Verbindungen wie PFOS oder PFOA auch in die Gruppe der PBT-Stoffe (persistent, bioaccumulative, and toxic) und erfüllen die Kriterien der POP-Verordnung (persistent organic pollutants).

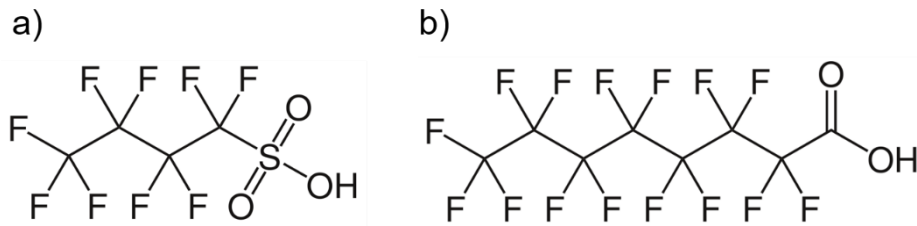


Abbildung 1: Strukturformeln von a) PFBS und b) PFOA.

Die Verbreitungspfade für PFC in der Umwelt sind vielfältig und teilweise kaum untersucht. Zurzeit gibt es drei Möglichkeiten, mit PFC belasteten Abfällen umzugehen:

1. Deponierung oder Entsorgung von belasteten Böden, da sie dem Abfallrecht unterliegen.[2]
2. Behandlung von Grund-, Oberflächen und Sickerwasser.
3. Verbrennen der Abfälle.

Jeder Entsorgungsansatz kann dazu führen, dass PFC oder deren Abbauprodukte wieder zurück in die Umwelt gelangen, sodass davon auszugehen ist, dass es sich hier um ein zyklisches Problem handelt (s. Abbildung 2). Deponierung und Abwasserbehandlung verschieben lediglich die PFC von einem Ort zum anderen, da kein Abbau stattfindet. Biologische Abwasseraufbereitungen wie Membranbioreaktoren (MBR) eliminieren PFC vor allem aufgrund der Adsorption an den Schlamm,[3][4][5] welcher anschließend in Kläranlagen gebracht wird und sich dort akkumuliert. Würde dieser Schlamm auf Feldern ausgebracht werden, gelangen die PFC so wieder in die Böden, ins Grundwasser oder werden von Pflanzen aufgenommen und der Kreislauf beginnt von vorne.[6] Ein weiteres Problem stellt die große Bandbreite an chemischen Verbindungen dieser Substanzklasse da, sodass die Zusammensetzung der PFC-Verunreinigungen selten homogen ist. Sickerwässer von Deponien, auf denen hauptsächlich Bauschutt abgelagert wird, komplett andere Charakteristika zeigen als Hausmülldeponien.[7]

Da PFC aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften und thermischen Stabilität seit 50 Jahren erfolgreich in der Industrie eingesetzt werden, besteht ein ständiges Interesse daran, Ersatzverbindungen für bereits eingeschränkte oder gar verbotene Stoffgruppen zu finden.[5]

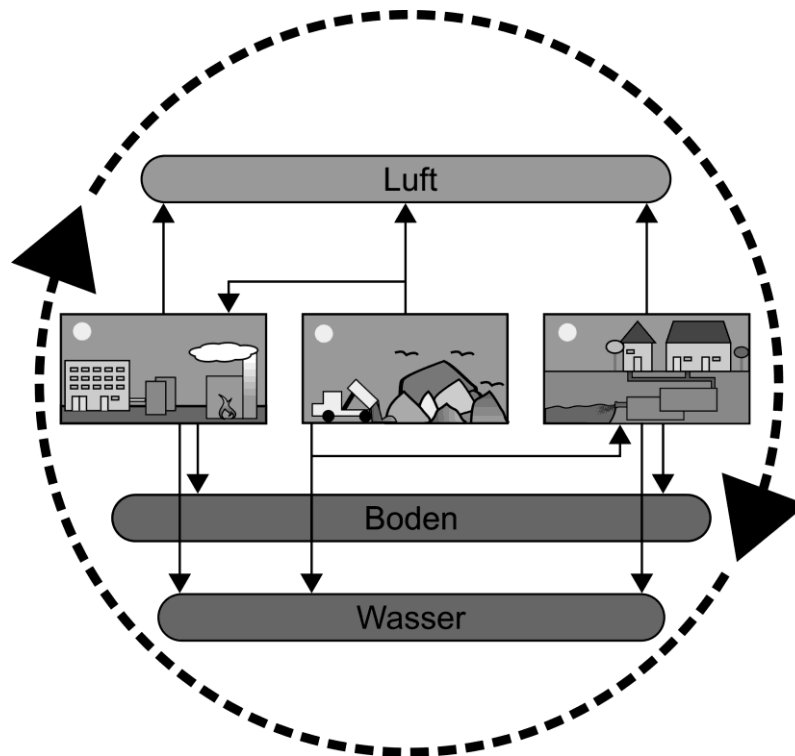


Abbildung 2: Schematische Darstellung der möglichen Verbreitungswege von PFC in der Umwelt.

Aufgrund des Verzichts von PFOS wurde vor allem für diese Verbindung nach Alternativen gesucht. Hier erwies sich die kurzkettige Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) (s. Abbildung 1) als geeignete Substanzklasse, da sie neben ihren ähnlichen chemischen Eigenschaften zudem eine geringere Adsorptionsfähigkeit und daher geringere Halbwertszeit im Menschen aufweist und weniger toxisch zu sein schien.

Aktuellen Studien zufolge beeinflussen allerdings auch mehrere kurzkettige PFC wie PFBS, PFBA, PFHxS und PFHxA die Stammzellenerneuerung und -entwicklung, [8] 2019 wurde die Substanzklasse der PFBS von der europäischen Chemikalienagentur ECHA[9] als SVHC (substance of very high concern) klassifiziert. Denn einer der größten Vorteile von PFBS erweist sich immer mehr als Nachteil: Aufgrund der kurzen Kette ist PFBS sehr gut wasserlöslich und adsorbiert nur schwer an Feststoffen, wie z. B. Böden, Sedimenten, sodass sich der Stoff immer stärker im Wasser anreichert. Aufgrund seiner schlechten Adsorptionsfähigkeit lässt sich PFBS nur ungenügend über Aktivkohle herausfiltern. Während beispielsweise in einer zweistufigen Aktivkohle-Anlage mehr als 99 % der PFOS-Bestandteile eliminiert werden konnten, gelang dies für PFBS nur zu 87 %.[10] Eine einheitliche Regelung, wie mit diesem zyklischen Problem umzugehen ist, gibt es bis

heute nicht und auch Grenzwertdefinitionen im Wasser sind uneinheitlich oder gar nicht vorhanden.[2] In einigen wenigen Bereichen gibt es jedoch bereits Forderungen, sich diesem Problem anzunehmen.

So wurde beispielweise vom baden-württembergischen Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft 2016 gefordert, „dass entweder eine Sickerwasserbehandlung in einer kommunalen Kläranlage mit vierter Reinigungsstufe und mit thermischer Klärschlammbehandlung oder einer Sickerwasserbehandlung auf der Deponie erfolgt, mit der die PFC (PFAS) aus dem Stoffkreislauf nachhaltig ausgeschleust werden“[11]. Dies hat zur Folge, dass aufgrund der bereits erwähnten physikochemischen Eigenschaften der PFC einige Methoden zur Behandlung des Deponiesickerwassers ausscheiden, sollten PFC signifikant im Sickerwasser vorhanden zu sein. Vor allem Aktivkohleadsorption und Membrantechnik, insbesondere die Umkehrosmose, haben sich in den letzten Jahren durchgesetzt, nicht zuletzt auch wegen ihrer einfachen Handhabung.[12]

2. Das Umkehrosmose-Verfahren

Die TDL Energie GmbH baut und betreibt erfolgreich seit mehreren Jahren Umkehrosmoseanlagen zur Behandlung und Aufbereitung von Deponiesickerwasser für Standorte in Deutschland, Europa, Afrika und Südamerika, wie z. B. Brasilien. Die Umkehrosmoseanlagen von TDL Energie zeichnen sich durch eine hohe Verfügbarkeit, Bedienerfreundlichkeit und einen ausgeprägten Automatisierungsgrad aus. Die Anlagen werden im eigenen Werk in Deutschland gefertigt und durch ein erfahrenes Ingenieurteam konzipiert, gebaut und anschließend vor Ort errichtet sowie in Betrieb genommen. Die Umkehrosmoseanlagen können als modular aufgebaute Containereinheiten (s. Abbildung 3) oder fest installierte Skid-Anlage geliefert werden. Die Standardgröße einer modularen containerisierten UO-Anlage beträgt zwischen 30 m³/d und 300 m³/d Zulaufmenge. Aufgrund der flexiblen Größen und Ausstattungen der UO-Anlagencontainer können die Anlagen einem sinkenden oder steigenden Sickerwasseranfall kostengünstig und zügig angepasst werden.

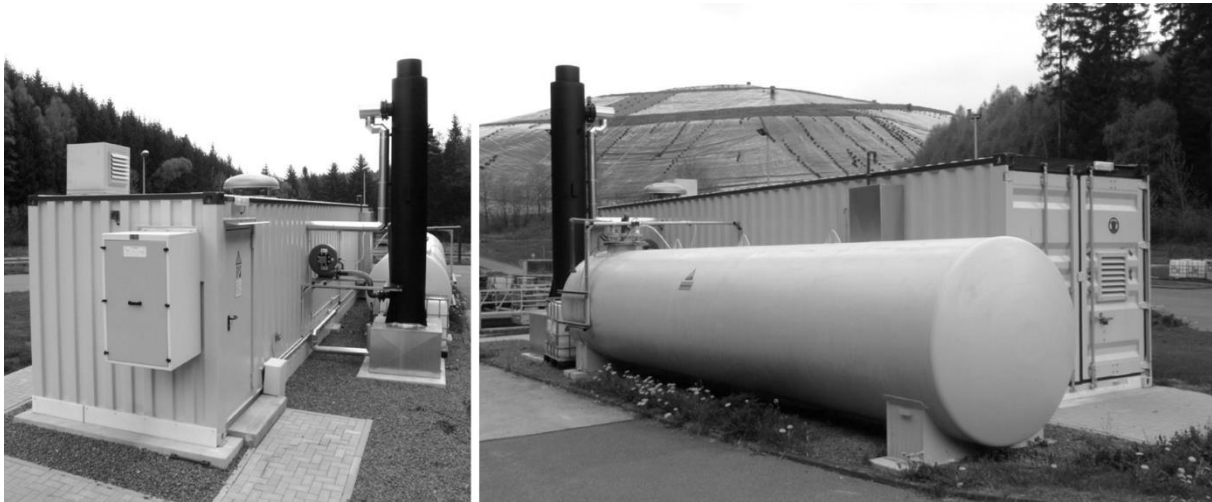


Abbildung 3: Zweistufige Umkehrosmoseanlage (max.160 m³/d) auf einer deutschen DKII-Deponie inkl. Strip-Turm und Säurespeicher-Tank.

2.1 Osmose und Umkehrosmose

Die Umkehrosmose bedient sich der physikalischen Trennwirkung einer semipermeablen (halbdurchlässigen) Membran, welche zwei (wässrige) Phasen mit gelösten Stoffen voneinander trennt.

Wird auf die höher konzentrierte Phase ein äußerer Druck angelegt, welcher den osmotischen Druck der Lösung übersteigt, lässt sich der bekannte Vorgang der Osmose umkehren. Das Wasser dringt durch die Membran und wird als Permeat bezeichnet, zurück bleibt eine Lösung mit hoher Konzentration und geringem Volumen, das sogenannte Konzentrat (s. Abb. 4 rechts).

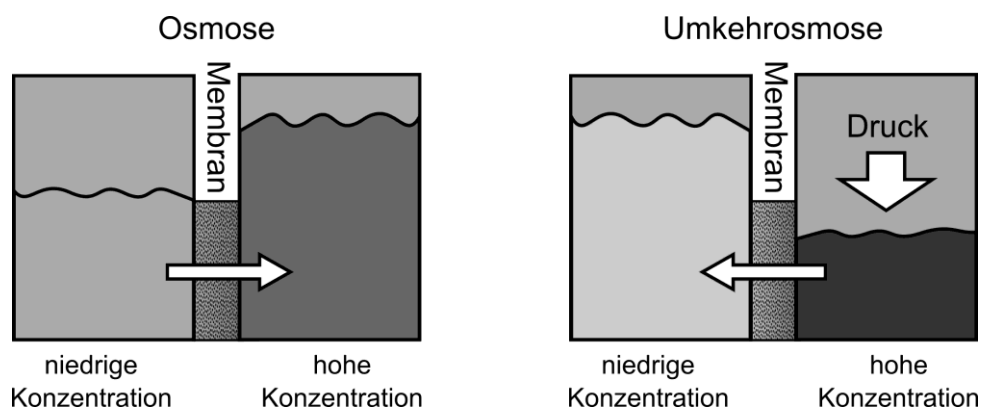


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Osmose (links), welche ohne einen äußeren Druck abläuft, und Umkehrosmose (rechts), welche einen Druck benötigt, der höher als der osmotische Druck sein muss.

Eine Umkehrosmoseanlage besteht im Wesentlichen aus einer Hochdruckpumpe, der Membran und einem Druckregelventil. Der Betriebsdruck erreicht bei einer Umkehrosmose bis zu 100 bar, je nach Zusammensetzung des Sickerwassers. Die Strömungsgeschwindigkeit tangential zur Membran ist so hoch gewählt, dass sich eine turbulente Strömung ausbildet, welche die sich im Laufe der Zeit ausbildende Schicht an Konzentrat auf der Membranoberfläche (Konzentrationspolarisation) wieder ablöst. Dieser Vorgang sorgt dafür, dass die Deckschicht im Laufe der Zeit nicht zunimmt und somit die Anlagenleistung nicht beeinträchtigt wird.

2.2 Konzepte der Behandlung von Sickerwasser mit Umkehrosmose

Die Umkehrosmoseanlage besteht, je nach Anforderungen an das gereinigte Abwasser, aus mehreren Stufen, die permeatseitig in Serie geschaltet sind (s. Abb. 5). Aus dem anlageninternen Vorlagebehälter fließt das Sickerwasser nach Vorfiltration zur Entfernung der festen Bestandteile und pH-Wert-Einstellung über die Hochdruckpumpe mit einem Normaldruck von bis zu 80 bar in die erste Stufe gepumpt. Hier wird das Sickerwasser mit dem Kreislauffluss vermischt und wird durch die Rezirkulationspumpe den Membranelementen in den parallelen Druckrohren zugeführt. In diesen Membranen wird das Wasser separiert, es entstehen zwei Stoffströme: das gereinigte und schadstofffreie Wasser, auch Permeat genannt, und der Rest, welcher als Konzentrat bezeichnet wird und die Schadstoffe enthält.

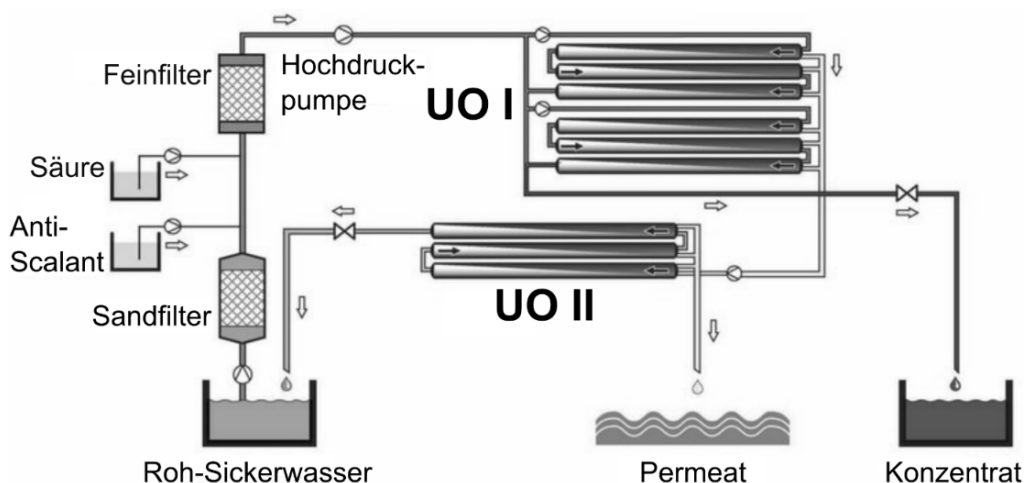


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Deponiesickerwasserbehandlung mit einer zweistufigen Umkehrosmoseanlage und Kreislaufführung des Konzentrats aus der zweiten Stufe.

Der hohe Anlagendruck ergibt sich daraus, dass sowohl viele Teilchen im Wasser gelöst sind, also der osmotische Druck sehr hoch ist, als auch eine Erhöhung des Anlagendrucks die Ausbeute an Permeat erhöht. Dadurch wird die zu entsorgende Konzentratmenge minimiert. Um einen möglichst hohen Wasserflux zu erreichen, wird eine große Membranfläche benötigt. Dies wird durch den Einsatz von sogenannten Wickelmodulmembranen gewährleistet (s. Abb. 6).

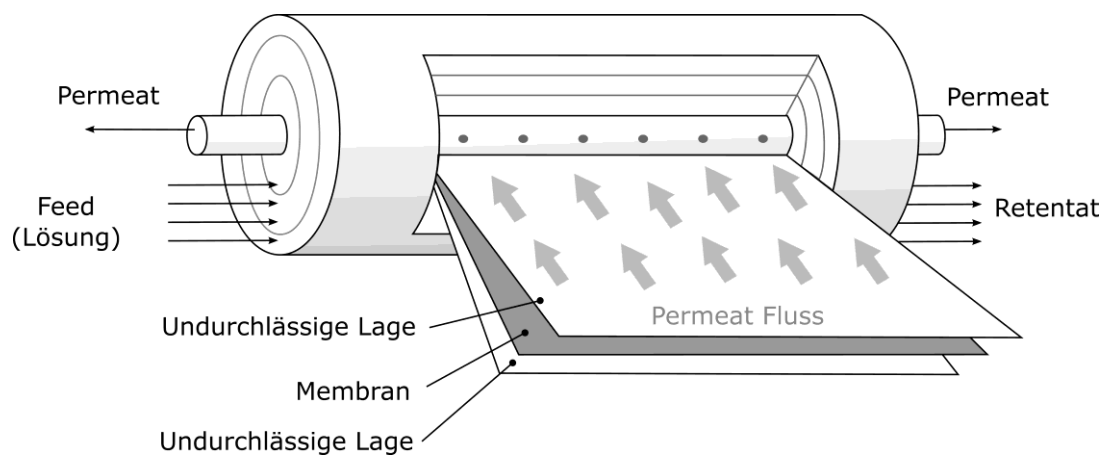


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines in der Umkehrosmoseanlage eingesetzten Spiralwickelmoduls.[13]

Das Permeat wird anschließend gesammelt und der identisch arbeitenden Stufe 2 zugeführt. Hier beträgt der Anlagendruck jedoch nur noch maximal 30 bar, da sich der größte Teil der gelösten Teilchen bereits im Konzentrat befindet. Mehrstufige, permeatgestufte Anlagen werden eingesetzt, um das Permeat weiter aufzureinigen und die Einleitkriterien einzuhalten. Dies gilt insbesondere für Verunreinigungen wie Ammonium-Stickstoff. Ein Teil des Konzentrates dient zur Vermischung mit dem Einlauf und wird in den Kreislauf zurückgeführt, ähnlich einem feed-and-bleed-System, der restliche Teil wird mit dem Konzentrat aus der ersten Stufe entsorgt.

Je nach Zusammensetzung des Sickerwassers und der Anzahl der benötigten Stufen lassen können mehr als 99 % der CSB-Konzentration des Ammonium-Stickstoffs (NH₄-N) zurückgehalten werden, sodass die Werte im Ablauf weit unterhalb der geforderten

Einleitbedingungen liegen (s. Tab.1). Aufgrund des hohen Drucks in der ersten und zweiten Stufe lässt sich ein hoher Konzentrierungsfaktor erreichen und damit eine geringe Menge an Konzentrat. Die Kombination mehrerer Stufen zusammen mit dem hohen Druck in der ersten und zweiten Stufe stellt somit die optimale Betriebsweise der Umkehrosmose in Hinblick auf Entsorgungskosten und Einleitkriterien dar.

Tabelle 1: Zulauf- und Ablaufwerte bezogen auf das Permeat einer zweistufigen UO-Anlage am Beispiel einer DK II-Deponie.

	Zulauf	Ablauf	Reduktion
Wassermenge	150 m ³ /d	120 m ³ /d (Permeat)	80%
CSB	4.280 mg/L	15 mg/L	>99%
NH ₄ -N	1.500 mg/L	17 mg/L	>98%
Leitfähigkeit	16.000 µS/cm	196 µS/cm	>95%

Die containerisierte Umkehrosmoseanlage zeichnet sich durch eine hohe zeitliche Verfügbarkeit, geringe Investitionskosten und einen hohen Automatisierungsgrad aus. Der Personalbedarf für den Betrieb vor Ort ist gering, durch eine Fernüberwachung ist ein Fahren der Anlagen möglich, ohne dass jederzeit Personal vor Ort sein muss. Der Energiebedarf für eine UO-Anlage liegt, abhängig von der Anzahl der Stufen, Verunreinigungsgrad des Wassers und der Durchsatzmenge bei ca. 6 – 7 kWh/m³ Sickerwasser. Damit ergibt sich ein Behandlungspreis von ca. 3 €/m³ Sickerwasser.

3. Aufbereitung von PFC-verunreinigtem Deponiesickerwasser: Fallbeispiele

Im Folgenden werden zwei Fallbeispiele von DK II-Deponien vorgestellt, auf denen Anlagen der TDL Energie betrieben werden. Beide Deponien sind mit einer zweistufigen, containerisierten Umkehrosmoseanlage ausgerüstet, die das Sickerwasser nach einer Vorfiltration über Grob- und Feinfilter direkt aufbereiten. Das Permeat der jeweiligen Anlagen könnte aufgrund seiner hohen Reinheit direkt in einen Vorfluter eingeleitet werden, wird auf den Deponien jedoch Kläranlagen zugeführt. Die Konzentrate werden entweder extern entsorgt oder der Deponiebetreiber eigenen Verbrennung zugeführt.

Tabelle 2: Analysiertes PFC-Spektrum, eingeteilt nach der Länge der Perfluorierten Kette und Einordnung in die jeweilige PFC-Gruppe.

Substanz	Akronym	Kettenlänge	Gruppe
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS	4	Kurzketting
Perfluorbutansäure	PFBA	4	
Perfluorpentansäure	PFPeA	5	
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS	6	
Perfluorhexansäure	PFHxA	6	Langkettig
Perfluorheptansäure	PFHpA	7	
Perfluoroctansulfonsäure	PFOA	8	
Perfluoroctansäure	PFOS	8	
6:2-Fluortelomersulfonsäure	H4PFOS	8	
Perfluornonansäure	PFNA	9	
Perfluordecansäure	PFDeA	10	

Aufgrund der angenommenen Abfallarten sind beide Deponien mit einer zusätzlichen Verunreinigung des Sickerwassers durch PFC konfrontiert. Ein großer Fokus liegt somit auf der Art und Leistung der Sickerwasseraufbereitung, da sich aufgrund der hohen CSB-Konzentrationen an den beiden Standorten der Einsatz einer Aktivkohleanlage als einzige Reinigungsstufe schwierig gestaltet.

Der zeitliche Verlauf der PFC-Gesamtkonzentration im Sickerwasser sowie die Zusammensetzung der jeweiligen Wasserprobe für Deponie 1 ist in Abbildung 7 gezeigt. Hier wurden Sickerwasserproben quartalsweise gezogen und neben den

Standardparametern (CSB, BSB5, NH4-N, etc.) auch auf ihre PFC-Gehalte untersucht (s. Tabelle 2).

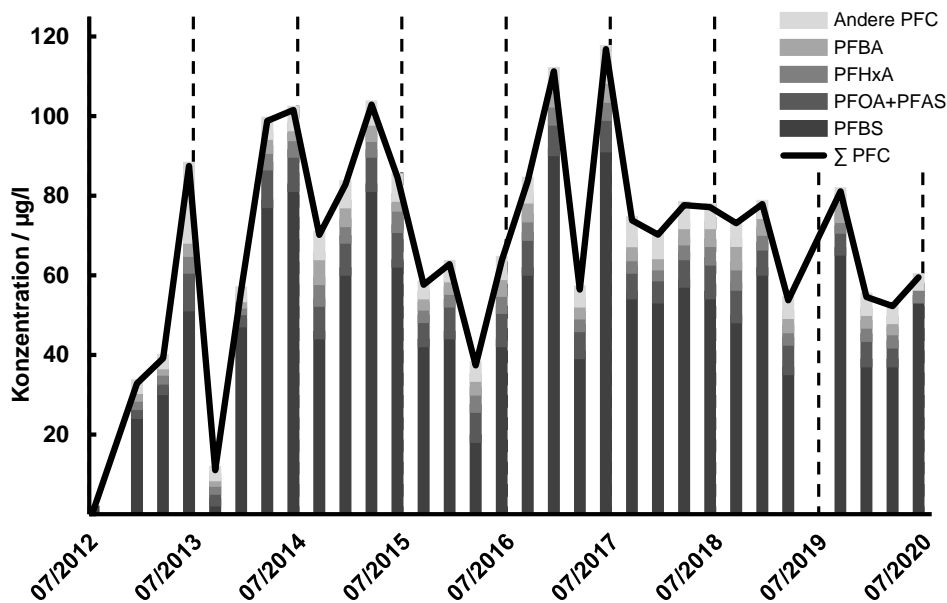


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der gemessenen PFC-Konzentration im Sickerwasser von Deponie 1 über einen Zeitraum von 8 Jahren. Hauptbestandteil der PFC ist mit durchschnittlichen 72 % das kurzkettige PFBS.

Zu erkennen ist, dass die Zusammensetzung des Summenparameters PFC seit 2012 recht konstant geblieben ist. Die PFC-Hauptkomponente ist bei jeder Analyse das kurzkettige PFBS, welches zwischen 60 % und 90 % der Gesamtsumme beträgt. Im Durchschnitt der letzten 8 Jahre liegt dieser Wert bei 72 % und damit deutlich über den in der Literatur berichteten Durchschnittswerten.[14] Zusammen mit den anderen kurzkettigen Komponenten PFBA, PFPeA, PFHxS und PFHxA (C4 – C6) liegt dieser Anteil sogar bei 85 %, PFOS als zweithäufigste Einzelkomponente und PFOA spielen hier nur eine untergeordnete Rolle (s. Abbildung 8). Die Sickerwasserbehandlungsanlage für diesen Standort muss also so ausgelegt sein, dass vor allem die kurzkettigen Komponenten abgetrennt werden können. Dafür ist eine Anlage mit Umkehrosmosetechnik besonders geeignet.

Ein Vergleich mit einer weiteren Deponie bestätigt das vorherrschende Bild (s. Abbildung 8). Die Hauptbestandteile des Sickerwassers von Deponie 2 sind ebenfalls die kurzkettigen PFC-Verbindungen, welche ca. 70 % der gesamten PFC-Konzentration

darstellen. Auffällig ist, dass sich diese Substanzklasse überwiegend aus PFBS und PFBA zusammensetzt.

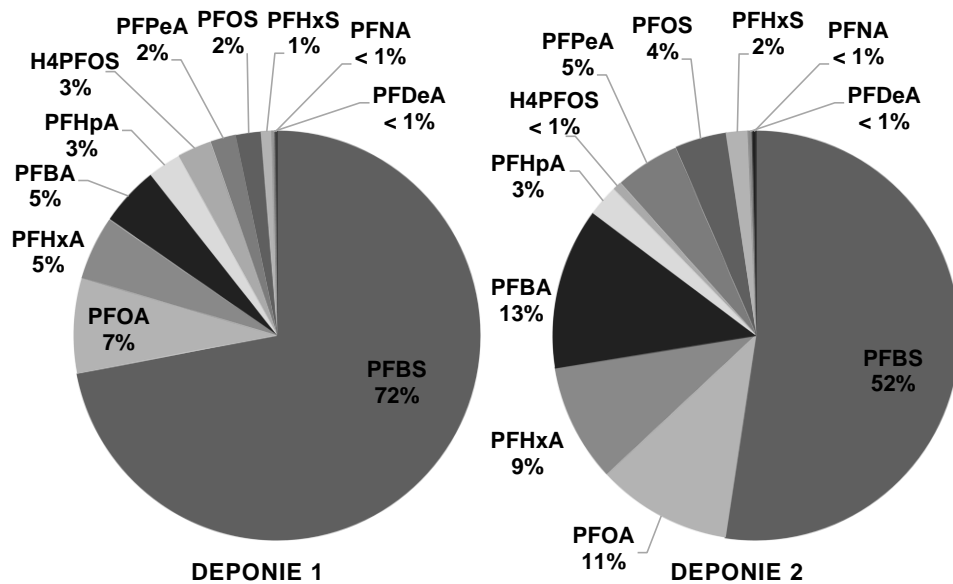


Abbildung 8: Mittlerer Anteil verschiedener PFC-Komponenten an der PFC-Gesamtkonzentration im jeweiligen Sickerwasser für zwei Deponien.

Im Gegensatz zur konstanten Zusammensetzung ist die Schwankungsbreite der Summenparameter PFC (Σ PFC) auf Deponie 1 hingegen so groß, dass kein eindeutiger Trend daraus hervorgeht. Wurden beispielsweise im September 2013 noch Gesamtkonzentrationen von nur 11 $\mu\text{g/L}$ Σ PFC gemessen, so wurde dieser Wert im Juni 2017 um das zehnfache überschritten. Die Analysenwerte von Standard-Parametern, wie z. B. CSB und $\text{NH}_4\text{-N}$, sind in diesen Zeiträumen hingegen vergleichbar (CSB 5.200 mg/L bzw. 4.500 mg/L, $\text{NH}_4\text{-N}$ jeweils 1.600 mg/L). Die Konzentrationsverläufe unterliegen ansonsten nur den jahreszeitlichen Schwankungen der Sickerwassermenge und den damit einhergehenden Konzentrationseffekten (s. Abbildung 9). Aufgrund der geringen Sickerwassermengen in den Sommermonaten sind hier eher die Maximalkonzentrationen zu finden, wohingegen in den Wintermonaten eine Verdünnung stattfindet. Dieser Trend ist zwar teilweise auch für den Summenparameter PFC zu erkennen, ein stringentes Bild ergibt sich jedoch nicht. Die eindeutige Vorhersage der zu erwartenden PFC-Konzentration ist somit nicht immer möglich. Aufgrund der aufwändigen PFC-Analytik und den damit verbundenen hohen Kosten ist die Bestimmung der aktuellen Konzentration über einfache Schnelltests nicht darstellbar, im Gegensatz zu beispielsweise CSB oder

NH₄-N. Dies könnte über ein aufwändiges und kostenintensives Monitoring der angelieferten Abfälle erfolgen, wodurch allerdings die Last auf mehrere Schultern verteilt werden kann.

Hier zeigt sich auch ein großer Nachteil der sonst üblichen Abwasseraufbereitung über Membranbiologie und Aktivkohle. Kurzkettige PFC wie PFBS und PFBA werden kaum vom Schlamm der biologischen Stufe adsorbiert. Aufgrund der kurzen Kettenlänge kann diese Stoffgruppe auch nicht von der anschließenden Ultrafiltration abgetrennt werden, sodass sich der überwiegende Teil der PFC im Permeat der Ultrafiltration befindet. Für den Rückhalt der PFC steht daher nur die abschließende Aktivkohle-Stufe, bei der meist zwei oder drei Behälter in Reihe geschaltet, zur Verfügung.

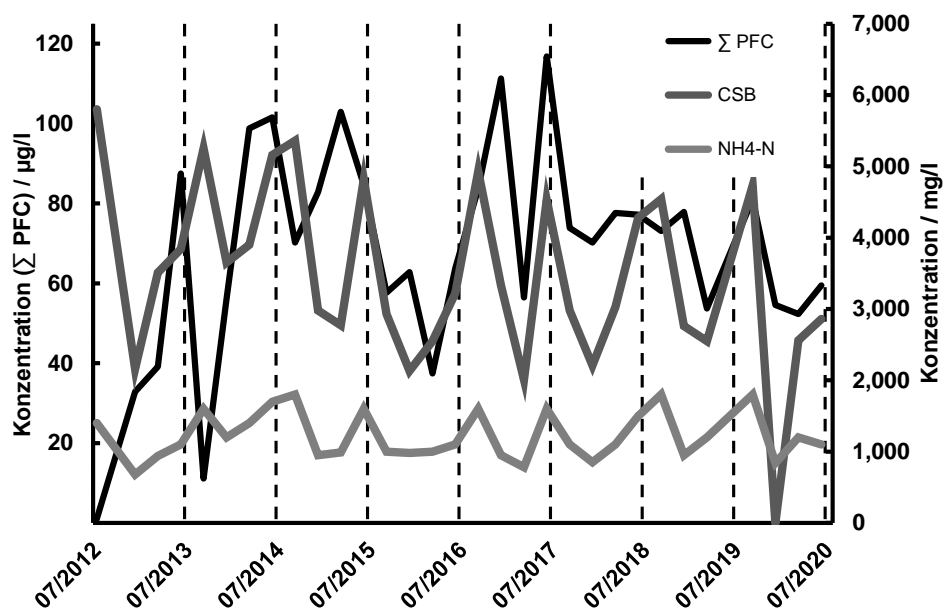


Abbildung 9: Mittlerer Anteil verschiedener PFC-Komponenten an der PFC-Gesamtkonzentration im jeweiligen Sickerwasser für zwei Deponien.

Um eine optimale Aktivkohlenutzung zu gewährleisten, wird der Ablauf vor Ort über Schnelltests, zum Beispiel für CSB, analysiert. Erst wenn die Beladung der Kohle sich dem Maximum oder einem bestimmten Grenzwert nähert, muss entweder die Kohle ausgetauscht oder die Reihenfolge der Behälter geändert werden, um den am wenigsten beladenen Behälter an die letzte Position zu schalten. Für PFC ist diese Art der Analyse nicht möglich und die Aktivkohle muss mit einem hohen Sicherheitspuffer gefahren werden, um einen Durchbruch der Kohle, d. h. Desorption der Stoffe, zu verhindern. Dieser Puffer sollte so hoch gewählt werden, dass auch die Zusammensetzung der PFC

berücksichtigt wird, da kurzkettige PFC schlechter adsorbieren als Langkettige und ein Durchbruch der Kohle somit schneller für kurzkettige PFC zu erwarten ist.[15]

Im Gegensatz dazu ist beim Einsatz von Membrantechnik wie Nanofiltration oder Umkehrosmose diese aufwändige Art der Vor-Ort-Analytik weniger ausgeprägt. Insbesondere für PFC reicht meist eine stichprobenartige Überprüfung des Permeats, wie die Analysewerte in Abbildung 10 eindrucksvoll zeigen. Dort sind vier Analysen vom Sickerwasserzulauf, dem Konzentrat und dem Permeat nach Behandlung mit einer zweistufigen Umkehrosmose-Anlage in einem Zeitraum von einem Jahr dargestellt.

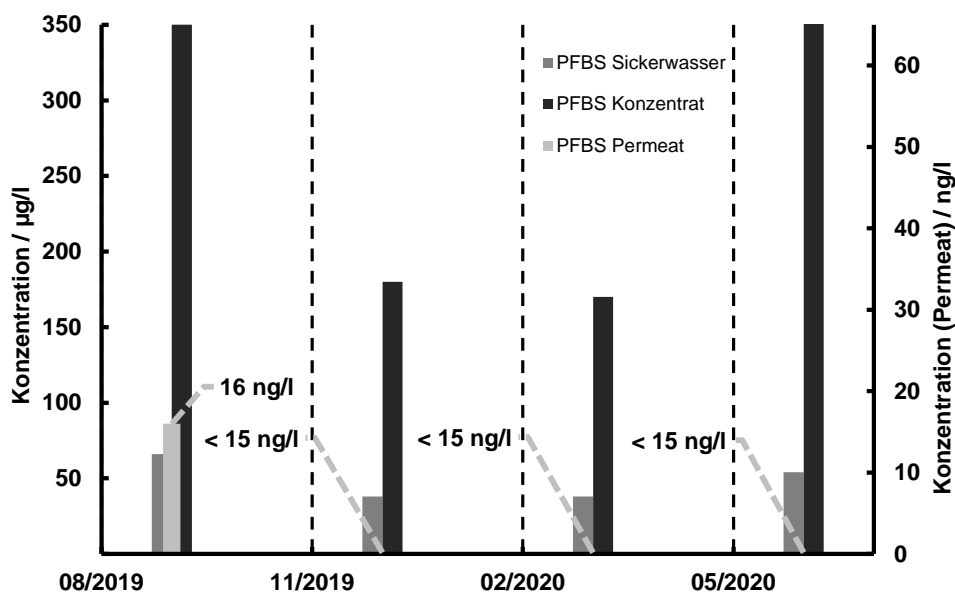


Abbildung 10: PFBS-Konzentrationen im Sickerwasser, Konzentrat und Permeat nach Behandlung mit einer mehrstufigen Umkehrosmose-Anlage auf Deponie 1.

Trotz der starken Verunreinigung des Sickerwassers mit einer großen Bandbreite von Schadstoffen erreichen die eingebauten Umkehrosmosemembranen einen Rückhalt für PFBS von mehr als 99,95 %. Der Rückhalt ist dabei unabhängig von der PFBS-Konzentration und den sonstigen Verunreinigungen des Sickerwassers. In den meisten Proben lag der Wert für PFBS unterhalb der Bestimmungsgrenze von 15 ng/L, nur einmal konnte eine Konzentration von 16 ng/L im Permeat gemessen werden. Aufgrund der mehrstufigen Fahrweise der Umkehrosmose konnte die Konzentration der PFC im Konzentrat um ein Vielfaches der Zulaufkonzentration gesteigert werden, die Konzentrationsfaktoren CF lagen zwischen 5 und 8. Auch für die andere Komponenten, wie PFHxA oder das langkettige PFOA, liegen die Werte in der gleichen Größenordnung.

Dies gilt sowohl für die Konzentration im Permeat als auch für den Konzentrationsfaktor CF. Mit den Konzentrationen im Permeat ist sichergestellt, dass eine Einleitung des Wassers in Vorfluter oder direkt in die Kläranlage ausreicht, um den Wert der Umweltqualitätsnorm UQN für PFOS von 0,65 ng/L einzuhalten.

Aufgrund der hohen Konzentrationen der PFC im Konzentrat ist dessen Entsorgung dennoch nicht trivial: Eine Entsorgung durch große biologische Anlagen, z. B. Kläranlagen, sollte nur erfolgen, wenn eine ausreichend dimensionierte vierte Reinigungsstufe (Dosierung von Pulveraktivkohle oder stationäre granuliert Aktivkohle) vorhanden ist. Dies gilt auch für klassische C+P-Anlagen. Angesichts der Stabilität der Fluor-Kohlenstoff-Bindung liegt die Eliminationsleistung für PFOS und PFOA in der biologischen Stufe bei deutlich weniger als 10 %.[3]

Der sicherste und nachhaltigste Entsorgungsweg für stark PFC-belastete Konzentrate ist heutzutage immer noch die thermische Verwertung durch Hochtemperaturverbrennung bei mehr als 1.000 °C. Nur so ist sichergestellt, dass die PFC vollständig umgesetzt und damit dem Stoffkreislauf entzogen werden. Verbrennungstemperaturen von unterhalb 900 °C können dazu führen, dass in der Verbrennungssache PFC oder deren Abbauprodukte nachgewiesen werden können, welche anschließend durch Deponierung der Asche wieder auf die Deponien zurück gelangen.[6]

Die thermische Verwertung setzt allerdings voraus, dass ausreichend Kapazitäten zur thermischen Behandlung vorhanden sind, um logistische Engpässe zu vermeiden und die Kosten für die Konzentratentsorgung auf einem akzeptablen Niveau zu halten.

Die aktuellen Entsorgungskosten für PFC belastetes Deponiesickerwasser liegen im Bereich von ca. 100 €/m³ Konzentrat.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund ihrer weiten Verbreitung stellen PFC-Verbindungen im Deponiesickerwasser immer größere Herausforderungen an die Aufbereitungstechnik. Dies liegt nicht nur an der sehr heterogenen Zusammensetzung der PFC-Verunreinigungen in den jeweiligen Abfallsorten und damit auch im Deponiesickerwasser, sondern vor allen an den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe. Sie sind nahezu nicht biologisch abbaubar. Im Vergleich zu anderen Abwasserbestandteilen sind PFC schwer zu

adsorbieren und analytisch nur mit großem finanziellem und zeitlichem Aufwand nachzuweisen. Um einen Eintrag der PFC in die Umwelt zu vermeiden, muss daher sichergestellt werden, dass die Abwasseraufbereitung des jeweiligen Deponiestandorts speziell auf die PFC-Verunreinigung zugeschnitten ist, oder eine umfassende Abtrennung der aller Substanzen durchgeführt wird, bevor das Wasser ins Klärwerk eingeleitet werden kann. Zwar machen die PFC-Verunreinigungen nur einen geringen Teil der Menge in Kläranlagen aus, aber aufgrund der schwankenden Konzentrationen je nach Standort und der schwankenden Zusammensetzung spielen Deponien lokal eine wichtige Rolle beim Eintrag von PFC in die Umwelt.[16][14] Durch eine vollständige Abtrennung der PFC und anschließende thermische Entsorgung kann verhindert werden, dass die PFC in die Umwelt zurück gelangen und somit ein zyklisches Problem vermieden wird.

Anhand von zwei Beispiel-Deponien konnte gezeigt werden, ein Rückhalt der PFC von mehr als 99,9 % mithilfe einer zweistufigen Umkehrosmose jederzeit möglich ist, vor allem für die über Aktivkohle nur schwer zu eliminierenden kurzkettigen PFC wie PFBS und PFBA. Das Rückhaltevermögen ist dabei unabhängig von der Zusammensetzung des Sickerwassers und unabhängig von der Konzentration der PFC. Die Rückstände von PFC im Permeat liegen dabei meist unterhalb von 15 ng/L, sodass sichergestellt wird, dass keine Akkumulation und Verteilung der PFC im Klärwerk stattfinden kann.

Zwar sind mehrstufige Aktivkohle-Adsorptionsanlagen auch in der Lage, PFC-Verunreinigungen zu beseitigen, allerdings muss hier darauf geachtet werden, dass die Aktivkohle genügend Sicherheitspuffer aufweist, um einen Durchbruch für kurzkettige PFC zu verhindern. Dies führt allerdings dazu, dass die Beladung der Aktivkohle weit unterhalb der für CSB möglichen Werte betrieben wird, was sich negativ auf die Betriebskosten dieser Methode auswirkt. Darüber hinaus muss die Aktivkohle nach Benutzung entweder aufwändig regeneriert oder entsorgt werden, was oft bei der ökologischen und ökonomischen Betrachtung außer Acht gelassen wird. Aufgrund der in den Fallbeispielen gezeigten schwankenden PFC-Konzentrationen und aufwändigen Analytik ist aus Betreibersicht die Umkehrosmose die aktuell sicherste Technik, um verlässlich PFC aus dem Sickerwasser abzutrennen, sowie den von der baden-württembergischen Regierung geforderten Ansatz für die Reinigung von Deponiesickerwasser zu erfüllen:

„Es ist sicherzustellen, dass eine spezifisch auf die Elimination von PFC ausgerichtete Sickerwasserbehandlung erfolgt, mit der die PFC nachhaltig aus dem Stoffkreislauf ausgeschleust werden können“.[11]

Am Ende bleibt dennoch die Frage offen, was der ökologisch und ökonomisch sinnvollste Weg ist, das hochbelastete Konzentrat zu entsorgen. Aufgrund der limitierten Kapazität von Verbrennungsanlagen steht diese Option nicht immer zur Verfügung. Kläranlagen können PFC nicht abbauen und auch die Regeneration beladener Aktivkohle ist ein (energie-)kostenintensiver Vorgang. Zudem besitzt nicht jede Deponie eine nahegelegene Entsorgungsstätte, sodass auch der Transport des Konzentrats bei der Betrachtung berücksichtigt werden sollte.

Eine Möglichkeit für die Entsorgung von PFC-belastetem Konzentrat, vor allem von älteren Deponien oder Bauschuttdeponien, wäre die Reinfiltration in den Deponiekörper. Zwar würde dadurch in den nächsten Jahren zunächst die Schadstoffkonzentration im Sickerwasser ansteigen, nach einer gewissen Zeit würden allerdings viele Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen biologisch im Deponiekörper abgebaut werden, sodass am Ende ein überwiegend biologisch inerte Schadstoffcocktail übrig bliebe. Da auch die Sickerwassermenge im mit zunehmenden Deponiealter abnimmt, könnten dadurch sowohl die Konzentratmenge als auch die Zusammensetzung so angepasst werden, dass die Konzentratentsorgungswege optimiert werden. Eine der Schlüsseltechnologien, welche für schwankende Sickerwassermengen und -zusammensetzungen geeignet ist, ist vor allem die Umkehrosmose.

5. Literatur

[1] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/eu-verbietet-pfoa>

[2] T. Egloffstein, G. Burkhardt, K. Schumacher, „Erdaushub verunreinigt durch per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)“, altlasten spektrum 2019, 5, 176 – 184.

[3] J. Yu, C. He, X. Liu, J. Wo, Y. Hu, Y. Zhang, „Removal of perfluorinated compounds by membrane bioreactor with powdered activated carbon (PAC): Adsorption onto sludge and PAC“, Desalination 2014, 334, 23 – 28.

[4] O. S. Arvaniti, H. R. Andersen, N. S. Thomaidis, A. S. Stasinakis, “Sorption of perfluorinated compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment” , Chemosphere 2014, 11, 405 – 411.

- [5] O. S. Arvaniti, A. S. Stasinakis, "Review on the occurrence, fate, and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment", *Sci. Total Environ.* 2015, 525-525, 81-92.
- [6] T. Stoiber, S. Evans, O. V. Naidenko, "Disposal of products and materials containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A cyclical problem", *Chemosphere* 2020, 260, 127659.
- [7] H. M. Solo-Gabriele, A. S. Jones, A. B. Lindstrom, J. R. Lang, „Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachate", *Waste Manag.* 2020, 107, 191 – 200.
- [8] S. Liu, R. Yang, N. Yin, F. Faiola, "The short-chain perfluorinated compounds PFBS, PFHxS, PFBA and PFHxA, disrupt human mesenchymal stem cell self-renewal and adipogenic differentiation", *J. Environ. Sci.* 2020, 88, 187 – 199.
- [9] <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substanceinfo/100.006.176>
- [10] R. Schwarz, A. Schiffer, K. Fischwasser, „Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredelung“, *Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende*, München 2011.
- [11] Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg (2016): Entsorgung von Bodenmaterial aus PFC (PFAS)-belasteten Flächen. Erlass vom 29.01.2016, Stuttgart.
- [12] Z. Wei, T. Xu, D. Zhao, „Treatment of per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: Status, chemistry and prospects", *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2019, 5, 1814 – 1835.
- [13] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Spiral_flow_membrane_module-de.svg
- [14] J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus, „Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachate“, *Environ. Pollut.* 2010, 158, 1467 – 1471.
- [15] H. Ulrich, K. R. Schmidt, P. Lipp, M. Gierig, A. Tiehm, „PFC-haltiges Grundwasser – Entwicklung von Aufbereitungsverfahren für PFC-haltiges Grundwasser“, *altlasten spektrum* 2016, 5, 187 – 194.
- [16] T. Eggen, M. Moeder, A. Arukwe, „Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants", *Sci. Total. Environ.* 2010, 408, 5147 – 5157.