

## Versuchsanlage zur Reinigung von mit PFC belastetem Sickerwasser

Durchführung eines Versuchsbetriebs zur Reinigung von PFC belastetem  
Sickerwasser aus der Deponie Hintere Dollert auf der Gemarkung Gag-  
genau Oberweier

- Abschlussbericht -

Gefördert durch:



**Baden-Württemberg**

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

<b>Projekttitle</b>	Versuchsanlage zur Abreinigung von PFC belastetem Sickerwasser
<b>Projektnummer Land BaWü</b>	Kap 1006 Tit. 88384 RJ 2020 Aktenzeichen 23-223/41
<b>Antragsteller</b>	Abfallwirtschaftsbetrieb des Landkreises Rastatt
<b>Projektkoordinator</b>	Ingenieurbüro Roth & Partner GmbH, Karlsruhe
<b>Projektpartner</b>	WEHRLE Umwelt GmbH, Emmendingen TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
<b>Projektstandort</b>	Deponie Hintere Dollert, Oberweier (Gaggenau)
<b>Geplante Laufzeit</b>	8 Monate, 01.07.2020 – 30.02.2021
<b>Tatsächliche Laufzeit</b>	9,5 Monate, 18.06.2020 – 31.03.2021
<b>Zuschuss Land BaWü</b>	97.758,50 EUR



## INHALTSVERZEICHNIS

1	Kurzbeschreibung des Vorhabens .....	- 6 -
2	Fördermittelbereitstellung.....	- 6 -
3	Ausgangslage.....	- 7 -
3.1	Deponie Hintere Dollert .....	- 7 -
3.2	Deponiesickerwasserbehandlung.....	- 7 -
3.3	Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC).....	- 7 -
4	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens .....	- 8 -
5	Beteiligte am Vorhaben.....	- 8 -
6	Arbeitspakete .....	- 9 -
7	Planung und Ablauf des Projektes .....	- 10 -
7.1	Zeitplanung .....	- 10 -
8	Detaillierte Projektbeschreibung .....	- 11 -
8.1	Voruntersuchung und Untersuchungskonzept .....	- 11 -
8.2	Planung der Versuchsanlage .....	- 12 -
8.2.1	BIOMEMBRAT®-Membranbioreaktor.....	- 16 -
8.2.2	Nanofiltration .....	- 17 -
8.2.3	Aktivkohlebehandlung .....	- 18 -
8.3	Versuchsbetrieb .....	- 19 -
8.4	Aufgetretene Probleme.....	- 21 -
8.5	Ergebnisse.....	- 23 -
8.5.1	PFC-Reinigungsleistung der Versuchsanlage .....	- 23 -
8.5.2	Leistungsfähigkeit der Aktivkohle.....	- 25 -
8.5.3	PFC-Rückhalteleistung der einzelnen Behandlungsstufen.....	- 26 -
8.5.4	Abreinigung der Sickerwasserparameter .....	- 28 -
8.5.5	Optimierung der Anlagenstufen .....	- 30 -
8.5.6	Ermittlung Investitions- und Betriebskosten.....	- 31 -
8.5.7	Adaption der Ergebnisse auf PFC-Monodeponie .....	- 31 -
8.6	Ausblick .....	- 32 -
9	Bilanzierung des Vorhabens .....	- 33 -



## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Übersicht Fördermittelbereitstellung .....	- 6 -
Tabelle 2: Projektbeteiligte .....	- 8 -
Tabelle 3: Zeitplanung .....	- 10 -
Tabelle 4: Analyseumfang zur Bestimmung der relevanten PFC-Verbindungen.....	- 11 -
Tabelle 5: Grenzwerte und Geringfügigkeitsschwellen für die Versuchsanlage .....	- 12 -
Tabelle 6: verwendete Aktivkohlen und Membranen im Betriebszeitraum .....	- 20 -
Tabelle 7: Vergleich der mittleren PFC-Adsorption aus dem NF-Konzentrat auf Basis der gemessenen Konzentrationen an den Messstellen 4 und 5.....	- 25 -
Tabelle 8: Rückhaltung der PFC-Verbindungen.....	- 26 -
Tabelle 9: Sickerwasserkonzentrationen im Rohsickerwasser und Reinwasser gemäß externer Analytik .....	- 28 -
Tabelle 10: Vergleich der Messergebnisse mit den Direkteinleitergrenzwerten .....	- 29 -
Tabelle 11: Gegenüberstellung Vorhabensziele/Ergebnisse .....	- 33 -

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Fließschema der Versuchsanlage mit Lage der Messstellen.....	- 13 -
Abbildung 2: BIOMEMBRAT® Membranbioreaktor .....	- 16 -
Abbildung 3: Nanofiltrationsanlage .....	- 17 -
Abbildung 4: Aktivkohleadsorptionsanlage .....	- 18 -
Abbildung 5: PFC-Restkonzentrationen in den Proben.....	- 19 -
Abbildung 6: Zulaufkonzentrationen (exemplarisch) CSB, Chlorid und Ammoniumstickstoff aus der Eigenanalytik .....	- 21 -
Abbildung 7: PFC-Reinigungsleistung ausgewählter PFC Einzelverbindungen auf Basis der gemessenen Konzentrationen.....	- 23 -
Abbildung 8: PFC-Konzentrationen im Roh- und Reinwasser (Messstellen 1 und 6)..	- 24 -
Abbildung 9: CSB- und Ammoniumstickstoffkonzentrationen im Roh- und Reinwasser	- 30 -
-	-

## ANLAGENVERZEICHNIS

### Anlage 1 PFC-Untersuchungskonzept



## Abkürzungsverzeichnis

<b>AbwV</b>	Abwasserverordnung
<b>AK</b>	Aktivkohle (Adsorptionsmittel aus porösem, feinkörnigem Kohlenstoff)
<b>AOX</b>	adsorbierbare organische Halogenverbindungen (Summenparameter; Summe aller adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene einer Substanz)
<b>BSB<sub>5</sub></b>	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (biochemischer Sauerstoffbedarf zum Abbau aller im Abwasser befindlichen biologisch abbaubaren Schadstoffe innerhalb von 5 Tagen bei 20°C)
<b>CSB</b>	chemischer Sauerstoffbedarf (Summenparameter; Menge an Sauerstoff, welche zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht wird)
<b>DK</b>	Deponieklasse (zur Einteilung der Deponien nach den zulässigen Schadstoffgehalten der Abfälle, die abgelagert werden dürfen; DK 0 bis IV)
<b>DOC</b>	gelöster organisch gebundener Kohlenstoff (Summenparameter; Menge der im Wasser gelösten organischen Substanz)
<b>GFS</b>	Geringfügigkeitsschwellenwert
<b>NF</b>	Nanofiltration (Membranfiltrationsverfahren; Porengröße höchstens 2 nm)
<b>PFC</b>	Per- und polyfluorierte Chemikalien
<b>UF</b>	Ultrafiltration (Membranfiltrationsverfahren; Porengröße zwischen 2 und 100 nm)



## 1 Kurzbeschreibung des Vorhabens

Auf der Deponie Hintere Dollert wird das gefasste Sickerwasser derzeit in einer Umkehrosmosenanlage mit 2 Reinigungsstufen behandelt. Das entstehende Konzentrat wird über Druckleitungen in die Deponie zurückgeführt. Aufgrund des fortgeschrittenen Standes der Abdichtung des Deponiekörpers und auch um zukünftig eine vollständige Ausschleusung der gefassten Schadstoffe zu erreichen, ist in der neuen Sickerwasseranlage durch die Auswahl anderer Behandlungsverfahren keine Konzentratrückführung mehr vorgesehen.

Das Deponiesickerwasser soll zukünftig in einer neuen Behandlungsanlage mit einem anderen Verfahren gereinigt werden, bei dem kein überschüssiges Konzentrat im Anlagenablauf entsteht. Im Sickerwasser sind neben den allgemein aus Deponiesickerwässern bekannten Inhaltsstoffen auch per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) in wesentlichen Konzentrationen enthalten. Die Herkunft dieser Inhaltsstoffe kann für eine ehemalige Deponie der Klasse DK II als deponietypisch angenommen werden. Als eine Eintragsquelle wird die in der Vergangenheit stattgefundenen Deponierung von signifikanten Mengen an Reststoffen aus der Papierindustrie vermutet.

Um das Abwasser nach der Behandlung in den öffentlichen Kanal einleiten zu können, muss das neue Reinigungsverfahren insbesondere auf die Rückhaltung und Abtrennung der PFC-Verbindungen ausgelegt werden.

Ziel des Vorhabens war die Erprobung eines nachhaltigen Verfahrens zur Reinigung des Sickerwassers der Deponie Hintere Dollert mittels einer Versuchsanlage im Pilotmaßstab. Die Versuchsanlage musste neben den typischen Verunreinigungen eines Sickerwassers aus einer Hausmülldeponie auch PFC abreinigen, wobei die PFC dabei durch eine nachhaltige Schadstoffadsorption in der Abreinigung entnommen werden können.

Das untersuchte Reinigungsverfahren bestand aus einer biologischen Behandlungsstufe (Denitrifikation, Nitrifikation) mit Ultrafiltration, einer Nanofiltration zur Rückhaltung der PFC-Verbindungen und einer Aktivkohlestufe.

Da die Deponie Hintere Dollert PFC-Verbindungen im Sickerwasser aufweist, diente der Versuch idealerweise auch der Gewinnung von Kenntnissen zur Behandlung von Sickerwasser aus mit PFC verunreinigten Böden.

## 2 Fördermittelbereitstellung

Die Kostengruppen des Projekts wurden wie folgt bezuschusst:

**Tabelle 1: Übersicht Fördermittelbereitstellung**

POS	Leistung	Kosten netto	Kosten Brutto	Zuschuss Land BaWü
1	Anlagenkosten*	111.300,00 EUR	132.447,00 EUR	66.223,50 EUR
2	Personalkosten	53.000,00 EUR	63.070,00 EUR	31.535,00 EUR
<b>Gesamt</b>		<b>164.300,00 EUR</b>	<b>195.517,00 EUR</b>	<b>97.758,50 EUR</b>

\* Planungs-, Installations- und Betriebskosten



### 3 Ausgangslage

#### 3.1 Deponie Hintere Dollert

Der Abfallwirtschaftsbetrieb des Landkreises Rastatt betreibt nördlich der Ortschaft Oberweier (Gemarkung Gaggenau) die Hausmülldeponie Hintere Dollert.

Die Deponie besteht gemäß der Planfeststellung von 1978 als Zentraldeponie mit 2 angrenzenden Übergangsdeponien (Ost und West). Die beiden Übergangsdeponien sind der eigentlichen Zentraldeponie vorgelagert, besitzen keine qualifizierte Basis – oder Oberflächenabdichtung und wurden 1985 rekultiviert. Die Zentraldeponie ist zum größten Teil mit einer qualifizierten Oberflächenabdichtung versehen. Es befindet sich aber noch eine Restfläche in der Verfüllung.

In der Vergangenheit wurden neben dem Hausmüll auch signifikante Mengen an Reststoffen aus der Papierindustrie aus der Region auf der Deponie abgelagert.

#### 3.2 Deponiesickerwasserbehandlung

Das Deponiesickerwasser wird im bestehenden Entwässerungssystem gefasst und in unterirdischen Speicherbecken gesammelt. Derzeit fallen im Mittel ca. 20.350 m<sup>3</sup>/a Deponiesickerwasser an.

Das Sickerwasser wird aus den Speicherbecken entnommen und in einer Sickerwasserbehandlungsanlage gereinigt. Die Behandlungsanlage wurde 1986 in Betrieb genommen und setzt das Verfahren der Umkehrosmose ein. Dabei wird durch einen hohen Druck der natürliche Osmoseprozess an einer Membran umgedreht. Das saubere Wasser gelangt ins Permeat der Membran, während die Schadstoffe im Konzentrat verbleiben.

In späteren Betriebsjahren wurde die Umkehrosmose durch eine zweite Stufe ergänzt.

Auf der Deponie Hintere Dollert wird das Konzentrat aus der Umkehrosmose über mehrere Schluckbrunnen in die Deponie rückgeführt. Das Permeat wird dem öffentlichen Kanal (Indirekteinleitung) zugeführt.

Das Rohsickerwasser enthält neben CSB-, AOX- und Stickstoffverbindungen auch erhöhte Konzentrationen von PFC. Durch die konstante Rückführung sind die Konzentrationen im Sickerwasser relativ hoch. Im Jahr 2018 wurde bei einer Analyse eine Summenkonzentration von 8,75 µg/l PFC im Rohsickerwasser gemessen.

Aufgrund des hohen Alters der Anlage ist die Ersatzteilbeschaffung der Anlage auf absehbare Zeit nicht mehr gesichert. So werden z.B. die Membranen der Umkehrosmose bereits kaum mehr hergestellt.

#### 3.3 Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) sind auch als PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) und PFT (perfluorierte Tenside) bekannt. Die Stoffgruppe umfasst mehr als 4.000 verschiedene Stoffe, die nicht natürlich vorkommen.

PFC-Verbindungen sind organische Verbindungen aus Kohlenstoffketten verschiedener Längen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind. Sie werden aufgrund unterschiedlicher chemischer Eigenschaften in langkettige und kurzkettige PFC unterteilt.

Da PFC-Verbindungen wasser-, fett- und schmutzabweisend sind und dabei noch chemisch und thermisch stabil, wurden sie lange Zeit in verschiedenen Anwendungen (z.B.



Papierindustrie) eingesetzt. Die meisten PFC-Verbindungen sind nur sehr gering wasserlöslich.

PFC-Verbindungen zählen aufgrund ihrer hohen Stabilität zu den persistenten Stoffen in der Umwelt. Sie werden weder biotisch noch abiotisch unter natürlichen Umweltbedingungen abgebaut. Dies führt zu einer Akkumulation der Verbindungen in der Umwelt, weshalb die EU im Jahr 2020 die Herstellung, die Verwendung, das Inverkehrbringen und den Import der Perfluoroktansäure (PFOA) verboten hat.

#### 4 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

Die Ziele des Vorhabens waren:

- Die Erprobung einer spezifischen Abwasserbehandlungstechnik (Versuchsanlage) zur wirksamen und nachhaltigen Abreinigung von PFC in Deponiesickerwässern
- die Ermittlung der Leistungsfähigkeit der Aktivkohlestufe in Kombination mit der biologischen Stufe und der nachgeschalteten Nanofiltration
- die Ermittlung der Rückhalteleistungen der einzelnen Stufen in ihrem Zusammenwirken
- die Optimierung der Anlagenstufen
- die Ermittlung der Kosten für Invest und Betrieb einer solche Reinigungsanlage
- die mögliche Adaption der Ergebnisse auf ein Sickerwasser aus einer reinen PFC-Monodeponie

#### 5 Beteiligte am Vorhaben

Das Vorhaben wurde durch den Abfallwirtschaftsbetrieb des Landkreises Rastatt (AWB) mit den folgenden Projektbeteiligten im Unterauftrag der AWB durchgeführt:

**Tabelle 2:** Projektbeteiligte

Projektbeteiligter	Aufgabe
Ingenieurbüro Roth & Partner GmbH (IRP)	Koordination, Kommunikation, Auswertung Betriebsdaten und Analysen
WEHRLE Umwelt GmbH	Anlagenplanung, Installation und Betrieb der Versuchsanlage, Probenahmen, Auswertung Betriebsdaten, Sickerwasseranalytik
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser	PFC-Analytik, Aktivkohle Batch-Versuche
Elektrodienst Neudörfer	Herstellung Stromanschluss
LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg	fachliche Bewertung
RPK: Regierungspräsidium Karlsruhe	zuständige Vollzugs- und Genehmigungsbehörde





## 6 Arbeitspakete

Im Folgenden werden die Arbeitspakete im Rahmen des Vorhabens beschrieben.

### **AP 1: Planung, Vergabe Versuchsanlage (verantwortlich: IRP, WEHRLE)**

Das Arbeitspaket 1 beinhaltet die Durchführung und Auswertung einer Probenahme im Sickerwasserzulauf zur Bestimmung des analytischen Umfangs, die Vorplanung der Anlage (Anforderungen, Schnittstellen) und die anschließende Vergabe der folgenden Leistungen:

- Anlagenplanung /-auslegung
- Anlageninstallation
- Anlagenbetrieb
- Durchführung der Analytik

Weiterhin war die Planung / Auslegung aller Reinigungsstufen durch den Auftragnehmer Teil des Arbeitspakets.

### **AP 2: Installation und Inbetriebnahme der Anlage (verantwortlich: WEHRLE)**

Das Arbeitspaket 2 beinhaltet die Installation sämtlicher Anlagenkomponenten und Anschlüsse vor Ort und eine 4-wöchige Inbetriebnahme zur Erreichung eines möglichst stationären Anlagenbetriebs.

### **AP 3: Versuchsbetrieb der Anlage (verantwortlich: WEHRLE)**

Das Arbeitspaket 3 beinhaltet den Versuchsbetrieb der Anlage über einen Zeitraum von mindestens 3 Monaten. Dabei werden wöchentliche Messungen der Sickerwasserkonzentrationen an allen Teilströmen durchgeführt. Die PFC-Konzentrationen werden gemäß des Untersuchungskonzepts analysiert. Die Messungen werden ausgewertet und der Anlagenbetrieb ggf. angepasst / optimiert.

Zum Ende des Versuchszeitraums wird die Anlage rückgebaut.

### **AP 4: Auswertung der Ergebnisse und Abschlussbericht (verantwortlich: IRP, WEHRLE)**

Das Arbeitspaket 4 beinhaltet die Auswertung aller während des Versuchsbetriebs gewonnenen Daten. Alle Ergebnisse werden in einem Abschlussbericht zusammengefasst.

### **AP 5: Projektkoordination (verantwortlich: IRP)**

Das Arbeitspaket 5 umfasst die Koordination des Projekts zwischen den beteiligten Partnern.



## 7 Planung und Ablauf des Projektes

Der Bewilligungszeitraum lief vom 09.06.2020 bis zum 30.05.2021.

### 7.1 Zeitplanung

**Tabelle 3:** Zeitplanung

Arbeitspaket	Beschreibung	Zeitraum Antrag	Zeitraum geändert
AP 1	Planung, Vergabe Versuchsanlage	1 Monat	18.06.2020 - 07.08.2020
AP 2	Installation und Inbetriebnahme der Anlage	1 Monat	10.08.2020 - 11.09.2020
AP 3	Versuchsbetrieb der Anlage	4 Monate	14.09.2020 - 11.12.2020
AP 4	Auswertung der Ergebnisse und Abschlussbericht	2 Monate	14.12.2020 - heute
AP 5	Projektkoordination	-	bis heute



## 8 Detaillierte Projektbeschreibung

### 8.1 Voruntersuchung und Untersuchungskonzept

Bereits im Vorfeld zum Projekt wurde eine Analyse des Rohsickerwassers zur Bestimmung des PFC-Gehalts durchgeführt. Bei dieser Analyse wurden 22 PFC-Verbindungen analysiert. Die Analyse vom 13.06.2018 ergab eine Summe an PFC-Verbindungen von 8,75 µg/l. Dabei handelte es sich zum Großteil (6,94 µg/l) um kurzkettige PFC-Verbindungen. Die höchsten Konzentrationen wurden in der Form von PFBA und PFBS mit über 2 µg/l gemessen. Auf Basis dieser Daten wurden mehrere Reinigungsverfahren theoretisch betrachtet. Es wurde in Abstimmung mit dem Regierungspräsidium Karlsruhe (RP KA) und der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) ein Förderprojekt zur Erprobung einer Verfahrenskombination von biologischer Stufe, Aktivkohle und Nanofiltration beantragt.

Zur Bestimmung des Untersuchungsumfangs wurde zu Beginn des Projekts eine umfangreiche PFC-Analyse des Sickerwassers durchgeführt. Die Konzentrationen an allgemein bekannten Deponiesickerwasserparametern (CSB, AOX etc.) waren aufgrund des Betriebs der bestehenden Behandlungsanlage auf der Deponie Hintere Dollert bereits umfangreich bekannt.

Die Rohsickerwasserprobe vom 28.07.2020 wurde auf 27 PFC-Verbindungen, 4 Vorläuferverbindungen und einen Summenparameter hin analysiert. Weiterhin wurde eine zweite Messmethode (TOP-Assay) durchgeführt.

Die Stoffgruppe der Fluortelomeralkohole (FTOH) wurde nicht untersucht, da es sich um sehr flüchtige Substanzen handelt, welche eine spezielle Probenahme erfordert. Weiterhin ist die Bedeutung der Gruppe auf Grundlage des bisherigen Kenntnisstands als eher gering einzuschätzen.

Es wurden 17 PFC-Verbindungen im Deponiesickerwasser vorgefunden. Die ausgewählten Vorläuferverbindungen waren nicht im Sickerwasser vorhanden. Die Summe der Einzelverbindungen ergab eine PFC-Summenkonzentration von 22,6 µg/l. Der Wert für den AOF, welcher die organischen Fluorverbindungen nahezu vollständig bestimmen kann, lag bei 14 µg/l.

Die Ergebnisse der TOP-Assay-Analyse stimmte mit den Analysen der Einzelverbindungen größtenteils überein.

**Tabelle 4:** Analyseumfang zur Bestimmung der relevanten PFC-Verbindungen

Einzelverbindungen	
Perfluorbutanoat (PFBA)	kurzkettig
Perfluorpentanoat (PFPA)	kurzkettig
Perfluorhexanoat (PFHxA)	kurzkettig
Perfluorheptanoat (PFHpA)	kurzkettig
Perfluoroctanoat (PFOA)	langkettig
Perfluorononanoat (PFNA)	langkettig
Perfluordecanoat (PFDA)	langkettig
Perfluorundecanoat (PFUnA)	langkettig
Perfluordodecanoat (PFDoA)	langkettig
Perfluortridecanoat (PFTrA)	langkettig
Perfluortetradecanoat (PFTeA)	langkettig



Einzelverbindungen	
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	kurzkettig
Perfluorpentansulfonat (PFPeS)	kurzkettig
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	kurzkettig
Perfluorheptansulfonat (PFHpS)	langkettig
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	langkettig
Perfluorononansulfonat (PFNS)	langkettig
Perfluordecansulfonat (PFDS)	langkettig
Perfluoroctansulfonamidessigsäure (FOSAA)	langkettig
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)	langkettig
7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA)	langkettig
2H,2H-Perfluordecanoat (H <sub>2</sub> PFDA)	langkettig
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H <sub>4</sub> PFUnA)	langkettig
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H <sub>4</sub> PFOS)	langkettig
1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonat (H <sub>4</sub> PFDS)	langkettig
1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonat (H <sub>4</sub> PFHxS)	langkettig
Perfluor(2-methyl-3-oxahexanoat) (GenX)	langkettig
Vorläuferverbindungen	
6:2 diPAP	
8:2 diPAP	
SAmPAP	
diSAmPAP	
Summenparameter	
AOF	

## 8.2 Planung der Versuchsanlage

Für die Auslegung der Versuchsanlage wurden u.a. die Grenzwerte des Anhang 51 der Abwasserverordnung herangezogen. Da es für die PFC-Verbindungen im Bereich Abwasser noch keine verbindlichen Grenzwerte gibt, wurden die Geringfügigkeitsschwellen (GFS) und vorläufigen GFS-Werte gemäß des Erlasses „Anwendung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Werte) für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) zur Beurteilung nachteiliger Veränderungen der Beschaffenheit des Grund- und Sickerwassers aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“ des Umweltministeriums Baden-Württemberg vom 21.08.2018 (AZ.: 5-8932.52/4) als Grenzwert bzw. Zielstellung für die Reinigungsleistung verwendet.

**Tabelle 5:** Grenzwerte und Geringfügigkeitsschwellen für die Versuchsanlage

Parameter	Grenzwerte für gereinigtes Abwasser
<b>Anhang 51 der Abwasserverordnung (Indirekteinleitung)</b>	
CSB	400 mg/l
AOX	0,5 mg/l
Cadmium	0,1 mg/l
Chrom gesamt	0,5 mg/l
Chrom VI	0,1 mg/l



Parameter	Grenzwerte für gereinigtes Abwasser
Nickel	0,5 mg/l
Blei	0,5 mg/l
Zink	2,0 mg/l
Arsen	0,1 mg/l
Sulfid, leicht freisetzbar	1,0 mg/l
abfiltrierbare Stoffe	20,0 mg/l
Giftigkeit gegenüber Fischeiern	G <sub>F</sub> 2
Genehmigung der bestehenden Sickerwasseranlage	
Ammoniumstickstoff	50 mg/l
pH-Wert	6,0 – 9,5
GFS-Werte gemäß Erlass des Umweltministeriums BW vom 21.08.2018	
PFBA	10,0 µg/l
PFPeA	3,0 µg/l
PFHxA	6,0 µg/l
PFHpA	0,3 µg/l
PFOA	0,1 µg/l
PFNA	0,06 µg/l
PFDA	0,1 µg/l
PFBS	6,0 µg/l
PFHxS	0,1 µg/l
PFHpS	0,3 µg/l
PFOS	0,1 µg/l
H <sub>4</sub> PFOS	0,1 µg/l
PFOSA	0,1 µg/l

Nach der Ausschreibung der notwendigen Leistungen wurde die WEHRLE Umwelt GmbH mit der Aufstellung und dem Betrieb der Versuchsanlage sowie der Durchführung der erforderlichen Eigenkontrollen beauftragt.

Das Fließschema der Anlage ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

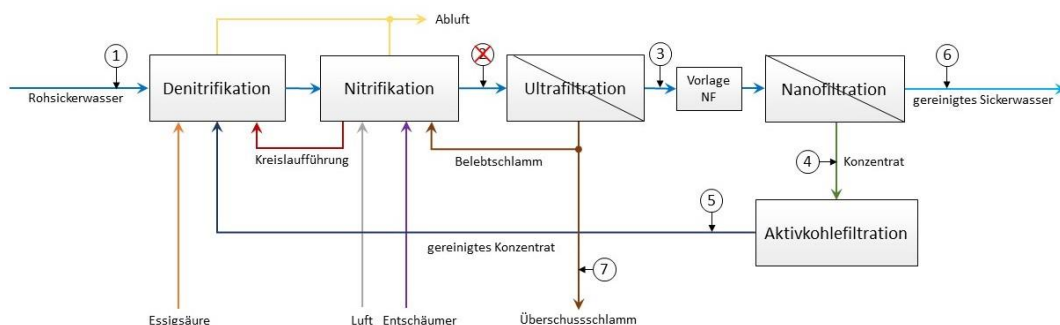


Abbildung 1: Fließschema der Versuchsanlage mit Lage der Messstellen



Anhand der Analyseergebnisse der Voruntersuchungen wurde ein Untersuchungskonzept für den Versuchszeitraum aufgestellt. Das Untersuchungskonzept wurde im Rahmen des Versuchsbetriebs mehrmals in fachlicher Abstimmung mit der LUBW angepasst. Die letzte Version des Konzepts liegt dem Abschlussbericht in Anlage 1 bei.

Die Einzelanalysen der PFC-Verbindungen wurden in zwei Gruppen (PFC-Analyse 1 und 2) eingeteilt. Insgesamt wurden 28 PFC-Verbindungen (zusätzlich H<sub>4</sub>PFDA) in diesen beiden Gruppen berücksichtigt. Die Gruppen wurden bei jeder Messung an jeder Probenahme-/ Messstelle der Versuchsanlage untersucht.

Die Vorläufersubstanzen wurden aufgrund der negativen Ergebnisse in der vorhergehenden Analytik im Untersuchungskonzept nicht weiter berücksichtigt.

Der Summenparameter AOF wurde als Kontrollanalyse insbesondere im Ablauf der Anlage analysiert.

Die Untersuchung der PFC-Verbindungen wurde zu Beginn und Ende des Versuchszeitraums wöchentlich durchgeführt. Im restlichen Versuchszeitraum wurden Untersuchungen je nach Betriebszustand durchgeführt. So wurden nach Möglichkeit immer zu Beginn und Ende eines neuen Betriebszustands (z.B. gewechselte Aktivkohle) Analysen durchgeführt. Die Zeiträume der Betriebszustände sind im Untersuchungskonzept farblich gekennzeichnet.

Die PFC-Analytik wurde um eine DOC-Analyse vor und nach der Aktivkohlestufe der Anlage ergänzt, da auch in der Literatur eine gewisse Konkurrenz bei der Adsorption von PFC-Verbindungen und den Verbindungen, die mit dem DOC abgebildet werden, bekannt ist.

Die Auswahl der Analysen der allgemeinen Sickerwasserparameter erfolgte nach Anhang 51 der Abwasserverordnung und anlagentechnischen Gesichtspunkten (z.B. Stickstoffparameter vor und nach der biologischen Reinigungsstufe). Die Parameter Blei, Cadmium und Chrom VI wurden nicht gemessen, da die Rohsickerwassermessungen der Vergangenheit gezeigt haben, dass diese Parameter schon im Rohsickerwasser weit unterhalb der Grenzwerte nach Anhang 51 AbwV liegen. Alle anderen Parameter, für die Grenzwerte festgelegt sind, wurden mindestens im Rohsickerwasser und im Reinwasser der Anlage analysiert. Die Analyse der allgemeinen Sickerwasserparameter erfolgte im Versuchszeitraum wöchentlich. Die Analysen wurden durch die Eigenanalytik der Fa. WEHRLE, welche mindestens 2-mal pro Woche durchgeführt wurden, ergänzt.

Es war geplant insgesamt 7 Messstellen während des Versuchsbetriebes zu beproben. Diese waren wie folgt auf die Anlage verteilt:

1. Rohsickerwasser
2. Ablauf biologische Behandlungsstufe
3. Ablauf Ultrafiltration / Zulauf Nanofiltration
4. Konzentrat Nanofiltration / Zulauf Aktivkohlefiltration
5. Ablauf Aktivkohlefiltration
6. Reinwasser
7. Überschussschlamm

Durch diese Verteilung der Messstellen war es möglich alle Behandlungsstufen hinsichtlich ihres Anteils an der PFC-Behandlung und -rückhaltung zu untersuchen sowie den Ein- und Austrag der betrachteten PFC- und Vorläufersubstanzen über die Anlage und die internen Kreisläufe so weit wie möglich zu bilanzieren.



Die Messstelle 2 entfiel in der Anlagenplanung, da hier aufwändigere Proben des biologischen Schlammes hätten entnommen werden müssen und diese Probenahmestelle nur wenig zusätzliche Informationen im Vergleich mit der Probenahmestelle 3 geliefert hätte.

Die Untersuchung des Überschussschlamm (Probenahmestelle 7) erfolgte pro entnommener Charge und mindestens 3-mal im Versuchszeitraum (monatlich). Der Überschussschlamm wurde während des Versuchszeitraums ordnungsgemäß entsorgt.

Das Deponiesickerwasser für die Versuchsanlage wurde aus dem bestehenden Sickerwasserspeicherbecken, aus welchem auch die bestehende Umkehrosmoseanlage gespeist wird, entnommen. Im Versuchszeitraum wurde im Durchschnitt eine Sickerwassermenge von 25-30 l/h gereinigt

Der Aufbereitungsprozess setzte sich aus einem Membranbioreaktor mit Ultrafiltration und anschließender Nanofiltrationsanlage zusammen. Das anfallende NF-Konzentrat wurde über eine Aktivkohlestufe geführt, über die die biologisch nicht abbaubaren Verbindungen, und insbesondere auch die PFC-Verbindungen entnommen wurden. Der Ablauf aus der Aktivkohle wurde in die Zulaufvorlage zurückgeführt, so dass keine extern zu entsorgenden Konzentrate anfielen. Die beladene Aktivkohle wurde durch den Aktivkohlenlieferanten abgeholt und regeneriert. Bei der Regeneration werden die oberen Schichten der Aktivkohle bei hohen Temperaturen verbrannt. Dadurch werden die PFC-Anhaftungen eliminiert.

Nach der Behandlung wurde das Reinwasser dem Sickerwasserspeicherbecken zugeführt, damit bei einer Überschreitung der Grenzwerte die Wässer nicht in den öffentlichen Kanal gelangen konnten, sondern noch durch die bestehenden Umkehrosmoseanlage gereinigt wurden.

Die WEHRLE Umwelt GmbH hat die Prozesskombination aus MBR (Membranbioreaktor) + Nanofiltration mit Aktivkohlestufe für die NF-Konzentratbehandlung mitentwickelt, und vertreibt dieses reststoffarme Verfahren unter dem registrierten Namen BIOMEMBRAT® plus-Verfahren.

Dieses biologische Abwasserreinigungsverfahren eignet sich in besonderer Weise zur Behandlung hochbelasteter organischer Abwässer.

Die einzelnen Behandlungsstufen werden im Folgenden näher beschrieben.



### 8.2.1 BIOMEMBRAT®-Membranbioreaktor

Die Pilotanlage wurde über eine Zulaufpumpe beschickt. Das Sickerwasser wurde zunächst über einen Beutelfilter geführt, um die im Sickerwasser enthaltenen Grob- bzw. Störstoffe zu entnehmen. Anschließend gelangte das Sickerwasser in den Bioreaktor. Die Biologie bestand aus zwei abgetrennten Reaktionszonen, einer vorgeschalteten Denitrifikation und einem Nitrifikationsbereich. In der mittels Rührwerk durchmischten Denitrifikation wurde das über eine Kreislauführung zurückgebrachte Nitrat unter Rückgewinnung des Sauerstoffs in molekularen Stickstoff überführt. Dem Zulaufvolumenstrom wurde Essigsäure als externe Kohlenstoff-Quelle zur Nitratreduktion zugesetzt. In dem nachfolgenden Nitrifikationsbehälter wurden die organischen Inhaltsstoffe, und die nicht in oxidativer Form vorliegenden Stickstoffverbindungen des Abwassers unter Zugabe von Luftsauerstoff mikrobiell umgesetzt bzw. abgebaut. Die biologischen Reinigungsstufen waren vollständig abgedeckt, und in einem beheizbaren Container untergebracht, um die Reaktionstemperatur in der Biologie auch im Winter auf  $> 20^{\circ}\text{C}$  zu halten. Zur optimalen Sauerstoffversorgung wurde eine Ejektorbelüftung an der Anlage installiert. Dieses Belüftungssystem zeichnet sich durch einen besonders guten Sauerstoffeintrag aus. Das beim biologischen Abbau entstehende  $\text{CO}_2$  und der Lufteintrag kann Schaumbildung verursachen. Daher wurde eine Dosiereinrichtung für einen chemischen Entschäumer installiert. Der Entschäumer wurde zusammen mit Schlamm aus dem Bioreaktor auf der Nitrifikationszone versprüht. Im Gegensatz zu konventionellen biologischen Abwasserreinigungsverfahren findet die Abtrennung der Bakterienmasse von dem gereinigten Sickerwasser im BIOMEMBRAT®-Verfahren durch Membranfiltration in einer Ultrafiltration statt. Hiermit wird ein vollständiger Biomassenrückhalt und damit eine weitestgehende Entnahme ungelöster Verunreinigungen bis zur Partikelgröße kleiner  $0,02 \mu\text{m}$  erreicht. Die Mikroorganismen und die am Belebtschlamm adsorbierten Schadstoffe werden im System sicher zurückgehalten. Die Beschickung der Ultrafiltration erfolgte mit Hilfe der UF- Einspeisepumpe. Die Ultrafiltrationsanlage bestand aus 2 getrennten Straßen mit jeweils  $1,6 \text{ m}^2$  Filterfläche. Das Ultrafiltrationspermeat gelangte in den UF- Permeatbehälter, welcher auch als Vorlage für die nachfolgende Nanofiltration diente.



Abbildung 2: BIOMEMBRAT® Membranbioreaktor





### 8.2.2 Nanofiltration

Mit Hilfe der Nanofiltration sollte eine weitere Senkung der Schadstoffe vorgenommen werden. Die Nanofiltration kann Moleküle mit einem Gewicht von mehr als 300 – 500 Dalton, sowie mehrwertige Ionen zurückhalten. Der Rückhalt von gelösten Salzen ist typischerweise 50 – 90 %. Einwertige Ionen können zu einem kleineren Teil zurückgehalten werden. Da Moleküle mit dem oben genannten Molekulargewicht zurückgehalten werden, wird die CSB- und AOX-Konzentration in der Nanofiltration weiter reduziert. Des Weiteren sollten mit der Nanofiltration auch die PFC-Verbindungen aus dem Sickerwasser weitestgehend eliminiert werden. Die Anlagenkonfiguration der Nanofiltration war nach dem Feed&Bleed-System mit Spiralwickелеlementen aufgebaut. Das Filtrationsmodul bestand aus einem 1 Meter langen Membranelement, das in einem Druckrohr eingebaut war, und hatte eine Filterfläche von 7,60 m<sup>2</sup>. Eine Pumpe förderte das biologisch vorbehandelte UF-Permeat zunächst durch einen Vorfilter, über den eventuell vorhandene ungelöste Feststoffe zurückgehalten wurden. Danach wurde das druckbeaufschlagte Wasser dem Filtrationsmodul zugeführt, und strömte durch die Feed-Kanäle des Membranelements. Der maximale Filtrationsdruck liegt in einer solchen Anlage bei 20 bar. Um eine konstante Überströmgeschwindigkeit über der Membran zu erzeugen, und den Ausgleich des Druckverlustes sicherzustellen, wurde eine Rezirkulationspumpe an der Anlage eingesetzt. Über die Länge des Membranelementes wird der Zustrom aufkonzentriert und verlässt das Druckrohr als Konzentrat. Der Anteil des Zulaufs, der zu Permeat bzw. Konzentrat wird, wurde durch ein Druckregelventil, dem Konzentratregelventil, eingestellt. Das aufbereitete NF-Permeat konnte dann abgeleitet werden, wobei das Konzentrat einer weiteren Reinigungsstufe mittels Aktivkohle zugeführt wurde.



Abbildung 3: Nanofiltrationsanlage



### 8.2.3 Aktivkohlebehandlung

Die Behandlung des mit CSB und PFC hoch belasteten NF- Konzentrats erfolgte mittels Aktivkohle-Adsorption. Der mengenmäßig kleine Anteil des NF- Konzentrats wurde nach der Aktivkohle-Adsorptionsstufe wieder in die Zulaufvorlage zurückgeführt. Durch die Aktivkohle wurden insbesondere biologisch resistenter CSB, adsorbierbare halogenierte Kohlenwasserstoffe (AOX) und die schwer abbaubaren PFC-Verbindungen adsorbiert, und dem Konzentrat entnommen. Die Reinigung basiert auf dem physikalischen Prozess der Adsorption an der Aktivkohleoberfläche. Durch die nanoporöse Struktur entsteht eine besonders große Oberfläche, an der die zu entfernenden Moleküle adsorbieren können (Oberfläche: 300-2000 m<sup>2</sup>/g). Die treibende Kraft der Adsorption ist ein Konzentrationsgefälle des zu adsorbierenden Stoffes. Die Anlage bestand aus 4 in Reihe geschalteten Aktivkohleadsorbern mit einem Fassungsvermögen von jeweils 20 Litern. Dabei erfolgte die Beschickung der Aktivkohle von oben nach unten mittels einer Membrandosierpumpe.



Abbildung 4: Aktivkohleadsorptionsanlage



### 8.3 Versuchsbetrieb

Für den Versuchsbetrieb war ein Zeitraum von 12 Wochen angesetzt. Der Betrieb wurde auf Basis der gewonnenen Daten um eine weitere Woche verlängert.

Im Versuchszeitraum sollten verschiedene Aktivkohlen eingesetzt und auf ihre Eignung zur PFC-Adsorption getestet werden.

Um die Auswahl an erhältlichen Aktivkohlen einzugrenzen, wurden zu Beginn des Versuchsbetriebes vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe Batch-Adsorptionsversuche im Labor durchgeführt. Es wurden dabei insgesamt 6 verschiedene Kornaktivkohlen verwendet. Bei den Aktivkohlen handelte es sich um sogenannte Poolkohlen. Dies sind reaktivierte Aktivkohlen verschiedener Aktivkohleprodukte, welche nach Einsatz und Reaktivierung einem Pool zugeführt werden. Diese sind deutlich kostengünstiger als Frischkohlen, welche z.B. in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Poolkohlen werden daher oft in Wasserreinigungen z.B. auf Deponien eingesetzt.

Betrachtet wurde die Poolkohle Cyclocarb (Basis: Steinkohle) der Fa. Chemviron mit unterschiedlichen Aktivierungsgraden (Cyclocarb 201, Cyclocarb 301, Cyclocarb 401 und Cyclocarb 501), die direktaktivierte Aktivkohle Hydraffin 30 N (Basis: Steinkohle) der Fa. Donau-Carbon und die von der Fa. WEHRLE ausgewählte Aktivkohle der Fa. Donau-Carbon (Bezeichnung: AK-VA Rastatt).

Für die Untersuchung wurde Rohsickerwasser vor Ort entnommen und im Labor mit einem Glasfilter vorfiltriert. Dem Sickerwasser wurden dann jeweils 250 mg/l der granulierten Aktivkohle zugegeben. Nach einer Kontaktzeit von 48 Stunden wurden die Restkonzentrationen an PFC in den Proben gemessen. Da in einer solchen Batch-Untersuchung die Adsorptionskinetik und nicht das Adsorptionsgleichgewicht der entscheidende Faktor ist, wurde eine vergleichsweise kurze Kontaktzeit gewählt. Die Ergebnisse lassen sich daher nicht mit Daten zum Gleichgewichtszustand vergleichen.

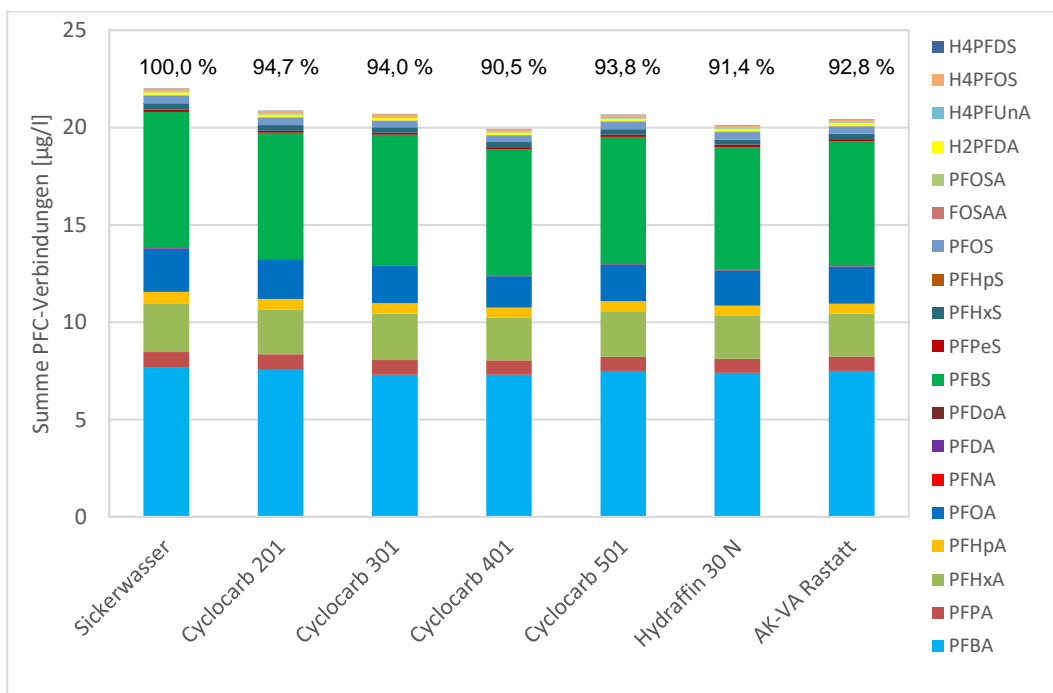


Abbildung 5: PFC-Restkonzentrationen in den Proben



Die Messungen haben gezeigt, dass die Aktivkohlen Cyclocarb 401 und Hydraffin 30 N die höchste Elimination in den Batch-Versuchen aufweisen. Die Aktivkohle Cyclocarb 401 konnte die meisten langkettigen PFC-Verbindungen (12,4 % mehr als Hydraffin 30 N) adsorbieren. Beim Vergleich der kurzkettingen Verbindungen war die Aktivkohle Hydraffin 30 N dagegen um 0,3 % besser. Alle anderen Aktivkohlen hatten eine etwas schlechtere PFC-Elimination (siehe Abbildung 5). Die Unterschiede zwischen diesen Aktivkohlen sind aber gering.

Vor Beginn des Betriebes wurde die Standzeit der Aktivkohle mit 3 Wochen angenommen. Es zeigte sich bereits zur Inbetriebnahme, dass die Standzeit bei der gewählten Anlagenkonfiguration 4 Wochen beträgt. Im Versuchszeitraum von 12 Wochen konnte daher maximal 3 verschiedene Aktivkohlen verwendet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Kosten für die Aktivkohlen und die Notwendigkeit zur Untersuchung anderer Verfahrensoptimierungen im gesamten Versuchszeitraum, wurde entschieden insgesamt 2 Aktivkohlen in der Versuchsanlage zu testen. Es wurde die Aktivkohle mit der besten Adsorption im Batch-Verfahren (Cyclocarb 401) und die bereits vom Anlagenbetreiber vorgesehene Aktivkohle (AK-VA Rastatt), die auch in der Inbetriebnahme eingesetzt wurde, ausgewählt.

Zur weiteren Optimierung des Anlagenbetriebs wurden im Versuchszeitraum neben den Aktivkohlen auch 2 Nanofiltrationsmembranen getestet. Die Membran NF-90 zeichnete sich dabei durch eine im Gegensatz zur Membran NF-270 geringere Porengröße aus, weshalb eine höhere Permeatqualität erreicht werden kann.

Die Verwendung der einzelnen Membranen und Aktivkohlen ist in der folgenden Tabelle nochmal als Übersicht dargestellt. Die einzelnen Betriebszustände sind farblich gekennzeichnet

**Tabelle 6:** verwendete Aktivkohlen und Membranen im Betriebszeitraum

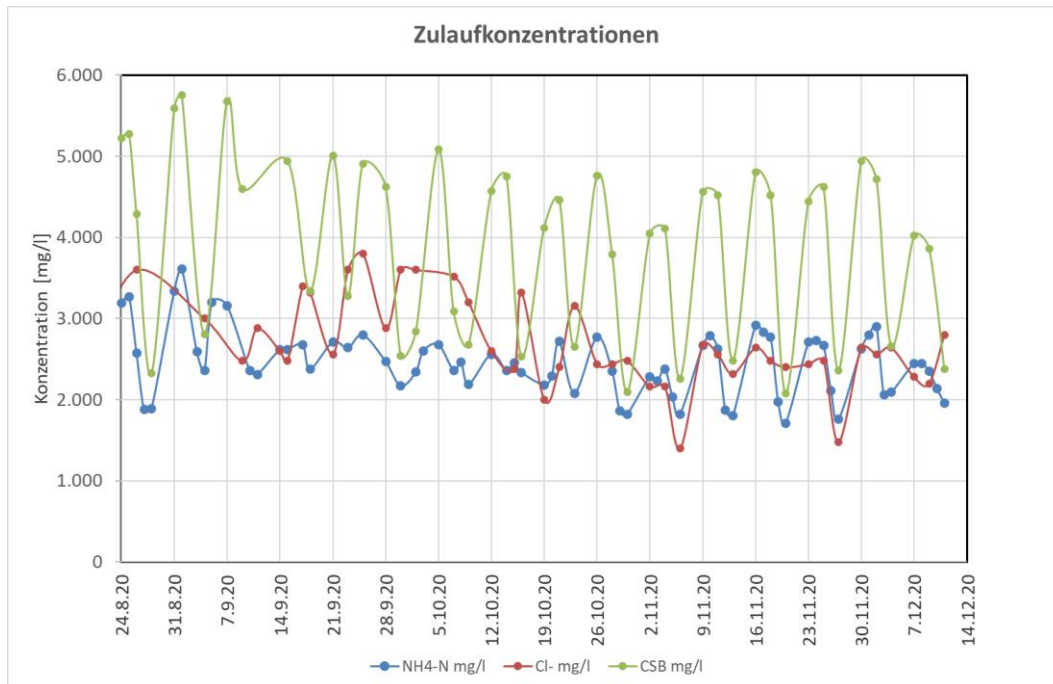
Kalenderwoche	Aktivkohle	Nanofiltrationsmembran
<b>Inbetriebnahme</b>		
34	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr.1	NF-270
35	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr.1	NF-270
36	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr.1	NF-270
37	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr.1	NF-270
<b>Versuchszeitraum</b>		
38	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 1	NF-270
39	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 1	NF-270
40	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 1	NF-270
41	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 1	NF-270
42	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 1	NF-270
43	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 2	NF-270 / ab 23.10.2020 NF-90
44	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 2	NF-90
45	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 2	NF-90
46	AK-VA Rastatt (Donau Carbon) Nr. 2	NF-90 / ab 12.11.2020 NF-270
47	Cyclocarb 401 (Chemviron)	NF-270
48	Cyclocarb 401 (Chemviron)	NF-270
49	Cyclocarb 401 (Chemviron)	NF-270
50	Cyclocarb 401 (Chemviron)	NF-270



## 8.4 Aufgetretene Probleme

### Zulaufschwankungen

Im Betrieb der Anlage kam es in den Zulaufkonzentrationen zu starken Schwankungen innerhalb kurzer Betriebszeiträume. Innerhalb einer Woche kam es teilweise zu einer Verdopplung von Zulaufkonzentrationen. Die Schwankungen waren je nach Parameter unterschiedlich stark (siehe Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Zulaufkonzentrationen (exemplarisch) CSB, Chlorid und Ammoniumstickstoff aus der Eigenanalytik

Die Schwankungen sind nur in den Messungen der Eigenanalytik (Sickerwasserparameter, mind. 2-mal pro Woche, im Zulauf pH, Leitfähigkeit, CSB, NH<sub>4</sub>-N, Cl, Säurekapazität) sichtbar, da die Schwankungen meist in einem wöchentlichen Zyklus auftraten und die externe Analytik nur einmal pro Woche am selben Wochentag durchgeführt wurde. Die Schwankungen wurden aber bei allen Parametern der Eigenanalytik festgestellt.

Ursache für die Schwankungen ist wahrscheinlich der periodische Betrieb der bestehenden Reinigungsanlage. Die Umkehrosmoseanlage wird jede Woche nur von Montag bis Freitag betrieben. Über das Wochenende sind die Sickerwasserspeicher zur Zwischenspeicherung des anfallenden Deponiesickerwassers ausreichend. Da die Rückinfiltration des Konzentrats somit auch nur Werktags erfolgt, bilden sich "Konzentrationsstöße" im Rohsickerwasser der Deponie. Aufgrund des Deponiekörpers und der benötigten Zeit zur Durchdringung bis hin zum Entwässerungssystem verschieben sich die Kurven um entsprechend viele Tage. Die Abrundung der Kurven entsteht durch das Fließverhalten des Wassers im Deponiekörper ähnlich wie bei der Säulenchromatographie.

Es ist anzunehmen, dass die Messwerte der externen Analytik durch die Zulaufschwankungen beeinflusst werden. Da die Messungen aber immer am selben Wochentag stattgefunden haben und die Schwankungen aufgrund ihrer Ursache meist in einem wöchentlichen Rhythmus auftreten, ist anzunehmen, dass der Einfluss geringer ist als bei der Eigenanalytik.



Die Schwankungen führten u.a. dazu, dass für einen stabilen Betrieb der Biologie eine vollständige Denitrifikation angestrebt werden musste. Hierfür wurden deutlich höhere Mengen Essigsäure zudosiert. Eine unvollständige Denitrifikation führte zur Bildung einer großen Menge Nitrit und damit zur Überlastung der Nitrifikation und extremen pH-Schwankungen in der Biologie.

### **Aufsalzung der Anlage**

Beim Einsatz der NF-90 Membran ab dem 23.10.2020 kam es über die Betriebszeit zu einer starken Aufsalzung innerhalb der Anlage, da die Membran auch viele Salzmoleküle zurückhielt. Der Austrag von Salzen über das NF-Permeat und den Überschussschlamm war nicht ausreichend. Da der Betrieb der Biologie durch die Aufsalzung gefährdet war und die Aufsalzung zu einem erhöhten osmotischen Druck in der Nanofiltration führte (höherer Betriebsdruck nötig), wurde die NF-90 Membran bereits wieder am 12.11.2020 gegen eine NF-270 Membran ausgetauscht. Zum selben Zeitpunkt wurde auch die Aktivkohle gewechselt.

Die Analysen kurz nach dem Austausch der Membran und der Aktivkohle zeigten erhöhte PFC-Konzentrationen im Anlagenablauf. Es ist anzunehmen, dass die Aktivkohle vor dem Austausch fast vollständig beladen war, da weder DOC noch kurzkettige PFC-Verbindungen mehr entnommen wurden. Die PFC-Verbindungen sammelten sich daher in der Anlage an. Im Anschluss gelangten mit der Installation der offeneren NF-270 Membran die angesammelten kurzkettigen PFC-Verbindungen in einem höheren Maße in den Ablauf der Anlage. Bereits eine Woche später hatten sich wieder plausible Ablaufwerte eingestellt. Bei der Auswertung der Daten führte diese Situation insbesondere bei den kurzkettigen PFC-Verbindungen zu erhöhten Mittelwerten.

### **Zeitbedarf Analytik**

Die aufwändigere PFC-Analytik benötigte von der Probenahme bis zur Vorlage von Ergebnissen einen Zeitraum von ca. 2 Wochen. Durch diesen Zeitraum war es nur bedingt möglich Änderungen an der Betriebsweise durchzuführen, da die Ergebnisse sämtlicher Änderungen erst verzögert ausgewertet werden konnten und der Versuchszeitraum insgesamt begrenzt war.

Der Zeitbedarf wurde auch vor Beginn des Versuchsbetriebs bereits angesprochen. Eine Reduzierung war laut der TZW aber nur bedingt möglich.

### **Stabilisierung Biologie**

Zeitweise war die Phosphatkonzentration im UF-Permeat auf 0 mg/l abgesunken. Dies konnte bedeuten, dass den Bakterien nicht genügend biologisch verfügbarer Phosphor zur Verfügung stand. Da Mineralstoffmangel zu verminderten Abbauleistungen führt, wurde in diesen Fällen Phosphorsäure in die Biologie eindosiert. Es wurden über den Versuchszeitraum insgesamt 1,1 Liter 75 %-ige Phosphorsäure zugegeben.

### **Stabilisierung pH-Wert**

Nicht immer war die Säurekapazität im Zulauf ausreichend, um die pH-Wertabsenkung durch die Nitrifikation abzpuffern. In den Kalenderwochen 41 und 42 wurde etwas Natronlauge zur Stützung des pH-Wertes in der Biologie benötigt. Dies war jedoch nicht alleine der teilweise zu geringen Säurekapazität im Sickerwasser geschuldet, sondern auch Betriebsstörungen mit zu geringer Denitrifikation und/oder Anreicherung von Essigsäure trugen zum Absinken des pH-Wertes bei. Insgesamt wurden 3,5 Liter 30 %-iger Natronlauge zugegeben.



## 8.5 Ergebnisse

### 8.5.1 PFC-Reinigungsleistung der Versuchsanlage

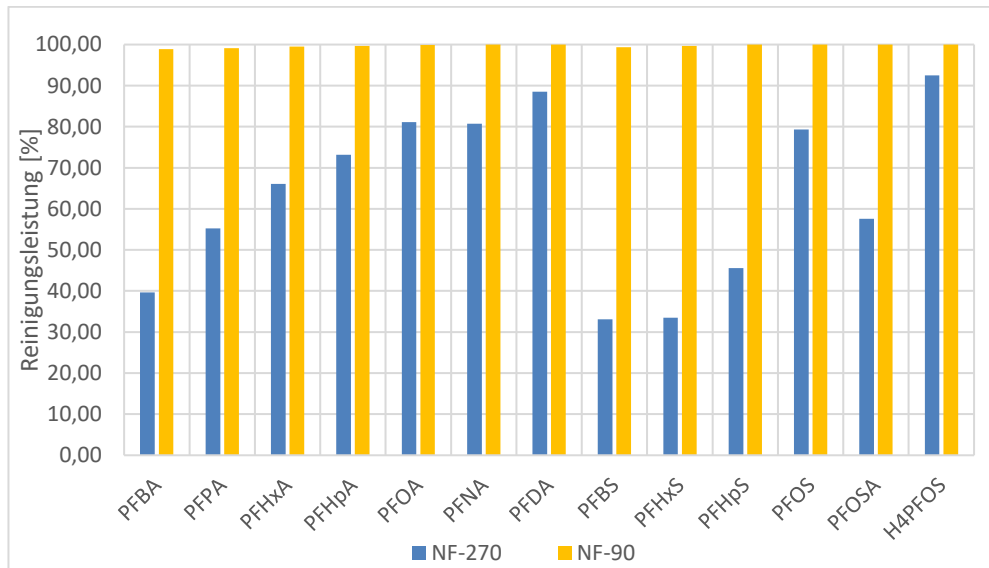
Beim Einsatz der NF-270 Membran wurden durch die Versuchsanlage im Mittel 44,6 % der PFC-Verbindungen (Mittelwert der Entnahme auf Basis der Zu- und Ablaufkonzentrationen) entnommen. Bei den noch im Reinwasser vorgefundenen PFC-Verbindungen handelte es sich zum Großteil um die kurzkettingen Verbindungen PFBA, PFPA, PFHxA, PFOA, PFBS und PFHxS. Wird die KW47 aufgrund der Betriebsstörung (Aufkonzentration in KW46 und Wechsel auf NF-270) aus den Ergebnissen herausgerechnet, ergibt sich eine Reinigungsleistung von 48,9 %.

Bei der Verwendung der NF-90 Membran wurden 99,3 % der PFC-Verbindungen entnommen bzw. zurückgehalten. Nur die kleinsten PFC-Verbindungen (PFBA, PFBS) waren in vergleichsweise sehr niedrigen Konzentrationen im Permeat vorhanden.

Werden die einzelnen Betriebsphasen (Kapitel 8.3, Tabelle 6) separat und ohne die Betriebsstörung in KW47 betrachtet, ergeben sich die folgenden Reinigungsleistungen bezogen auf die PFC-Gesamtkonzentration.

- Betriebsphase 1 (1. AK Donau Carbon, NF-270): 48,8 %
- Betriebsphase 2 (2. AK Donau Carbon, NF-270): 46,9 %
- Betriebsphase 3 (2. AK Donau Carbon, NF-90): 99,3 %
- Betriebsphase 4 (3. AK Chemviron, NF-270): 51,0 %

Die Reinigungsleistung bzgl. der einzelnen PFC-Verbindungen beim Einsatz der beiden Nanofiltrationsmembranen ist in der folgenden Abbildung einmal genau dargestellt.



**Abbildung 7:** PFC-Reinigungsleistung ausgewählter PFC Einzelverbindungen auf Basis der gemessenen Konzentrationen

Es zeigt sich bei beiden Membranen, dass die kurzkettingen PFC-Verbindungen weniger stark entnommen werden. Je kleiner die Verbindung, umso geringer war fast immer die jeweilige Adsorption bzw. Rückhaltung. Das Perfluoroktansulfonamid (PFOSA) zeigt als einzige Verbindung eine Abweichung von diesem Effekt. Im Vergleich mit ähnlich langen



PFC-Verbindungen (z.B. PFOS) fand bei PFOSA eine geringere Entnahme statt. Dies könnte auf den Einfluss der funktionellen Gruppe der PFOSA zurückzuführen sein.

Aus der Abbildung ist weiterhin ersichtlich, dass bei der NF-270 Membran die Carbonsäuren etwas besser entnommen bzw. rückgehalten werden als die Sulfonsäuren. Bei der NF-90 Membran zeigte sich dagegen ein umgedrehter Effekt. Hier wurden bei genauer Betrachtung der Messwerte die Carbonsäuren etwas schlechter entnommen bzw. rückgehalten. Der unterschiedliche Einfluss der funktionellen Gruppe der Carbon- und Sulfonsäuren (Einfluss auf z.B. Adsorption) steht wahrscheinlich der leicht unterschiedlichen Molekülgröße gegenüber.

Die langkettigen PFC-Verbindungen haben den größten Einfluss auf die Umwelt und die Gesundheit. Die niedrigeren Schwellenwerte im GFS-Werte-Erlass spiegeln dies wider. Die erhöhte Adsorption und Rückhaltung der langkettigen PFC-Verbindungen durch die Versuchsanlage sind daher positiv zu bewerten.

Die Konzentrationsverläufe im Roh- und Reinwasser sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Es werden die 5 PFC-Verbindungen mit den höchsten Konzentrationen im Rohwasser gezeigt. Diese Verbindungen machten über 90 % der PFC-Konzentration im Deponiesickerwasser aus. Die Farben im Hintergrund entsprechen den Betriebszuständen nach Tabelle 6.

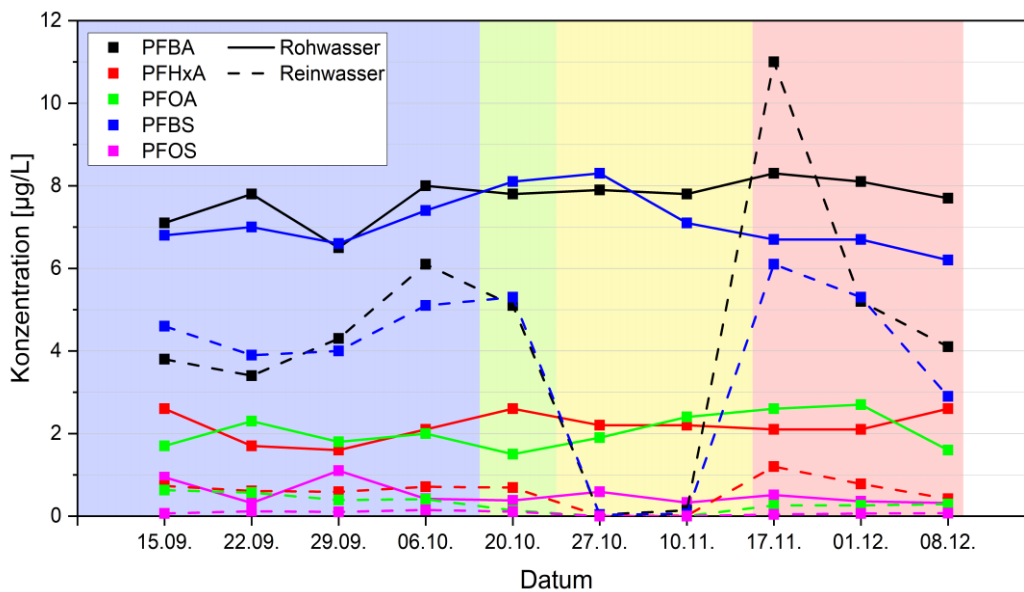


Abbildung 8: PFC-Konzentrationen im Roh- und Reinwasser (Messstellen 1 und 6)

In der Darstellung zeigt sich deutlich die erhöhte Rückhaltung durch die NF-90 Membran am 27.10. und 10.11.2020 und die Erhöhung der Reinwasserkonzentrationen am 17.11. durch die Aufkonzentration in der Betriebsphase 3. Insbesondere die kürzeren PFC-Verbindungen PFBA und PFBS zeigen hier einen starken Anstieg. Die Akkumulation von PFBA in der Anlage war so groß, dass am 17.11., trotz einer Rückhaltung von 67 % die gemessene Reinwasserkonzentration über der Rohwasserkonzentration lag. Langkettigere Verbindungen (PFOA, PFOS) wiesen eine geringere Erhöhung auf, da diese zum Großteil weiterhin an die Aktivkohle adsorbierten. Am 01.12. hatten sich die Reinwasserkonzentrationen bereits wieder normalisiert.





Die Betriebsphasen 1, 2 und 4 unterschieden sich in den Reinwasserkonzentrationen bei leicht schwankenden Zulaufkonzentrationen nur gering. Die niedrigsten Konzentrationen im Reinwasser (ohne Betrachtung der Betriebsphase 3 mit der Membran NF-90) wurden in diesen Zeiträumen am 22.09. und am 08.12.2020 gemessen. Dies ist auf 2 Effekte zurückzuführen. Zum einen war die Aktivkohle nur gering beladen und konnte daher auch noch viele kurzkettenige PFC-Verbindungen adsorbieren und zum anderen zeigte sich mit zunehmender Betriebsdauer der Membranen eine leichte Abnahme der Reinwasserkonzentrationen. Diese Abnahme liegt vermutlich an einer zunehmenden Ablagerung von Molekülen an der Nanofiltrationsmembran und würde in einer großtechnischen Anlage je nach Spülungs- und Reinigungsintervallen periodisch auftreten. Es ist auch nicht auszuschließen, dass die Einstellung eines stabilen Anlagenbetriebs hier einen Einfluss hatte.

### 8.5.2 Leistungsfähigkeit der Aktivkohle

Die Entnahme der rückgehaltenen PFC-Verbindungen erfolgte hauptsächlich über die Aktivkohlefiltration. Die beiden verwendeten Aktivkohlen sind mit ihren Entnahmeeleistungen aus dem NF-Konzentrat in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 7:** Vergleich der mittleren PFC-Adsorption aus dem NF-Konzentrat auf Basis der gemessenen Konzentrationen an den Messstellen 4 und 5

Parameter	PFC-Adsorption [%]	
	AK-VA Rastatt (Donau Carbon)	Cyclocarb 401 (Chemviron)
PFBA	48,22	52,03
PFPA	67,97	88,28
PFHxA	81,76	99,20
PFHpA	90,02	98,94
PFOA	96,18	99,44
PFNA	97,85	89,36
PFDA	98,97	87,23
PFBS	89,21	99,84
PFHxS	97,74	100
PFHpS	99,50	100
PFOS	99,68	100
PFOSA	100	100
H <sub>4</sub> PFOS	98,31	100
<b>Summe PFC</b>	<b>70,24</b>	<b>75,52</b>

Die Aktivkohle der Cyclocarb 401 der Fa. Chemviron adsorbierte die PFC-Verbindungen sehr gut und lag mit ihrer Reinigungsleistung noch etwas über der Aktivkohle der Fa. Donau Carbon. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis aus dem Batch-Adsorptionsversuch (siehe Kapitel 8.3).

Die Reinigungsleistungen in Bezug auf die Einzelverbindungen lagen bei Cyclocarb fast überall über denen von AK-VA Rastatt. Ausnahmen bilden die beiden langkettigen Verbindungen PFNA und PFDA, welche beide um ca. 10 % weniger an Cyclocarb 401 adsorbieren. Die geringste Reinigungsleistung wiesen beide Aktivkohlen für die kürzeste PFC-Verbindung PFBA auf.



Da PFBA fast die Hälfte aller PFC-Verbindungen im Konzentrat der Nanofiltration ausmachte, ist die Gesamtadsorption der Aktivkohlen (Summe PFC) wesentlich geringer als die Adsorption der meisten Einzelverbindungen.

Im Versuchszeitraum hat sich weiterhin gezeigt, dass auch bei hohen Beladungen der Aktivkohle (0,313 kg<sub>CSB</sub>/kg<sub>Aktivkohle</sub>) die PFC-Konzentrationen im Ablauf der Aktivkohle noch unter den Schwellenwerten lagen.

Für die Berechnung der Beladung wird bei der Behandlung von Deponiesickerwässern meist der CSB als Bezugsparameter verwendet. Dies liegt daran, dass der CSB als Summenparameter ein Maß für die organische Belastung des Sickerwassers ist, welche hauptsächlich durch die Adsorption an Aktivkohle aus dem Sickerwasser entfernt wird. Zudem gibt es in der Abwasserverordnung (AbwV, Anhang 51) einen klaren Grenzwert für diesen Summenparameter.

Im Mittel wurden bei direkter Betrachtung der Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Aktivkohlestufe 73 % der PFC-Verbindungen entnommen. Dies entspricht in der Gesamtbilanz einer Entnahme von 49 % der PFC-Verbindungen

### 8.5.3 PFC-Rückhalteleistung der einzelnen Behandlungsstufen

Die Mittelwerte der PFC-Konzentrationen im Rohwasser sowie nach den Behandlungsstufen Biologie/Ultrafiltration und Nanofiltration sind in der Tabelle 8 dargestellt. Es werden nur die PFC-Verbindungen, denen im GFS-Werte-Erlass eine explizite Geringfügigkeitschwelle zugeordnet ist, aufgeführt. Alle anderen analysierten PFC-Verbindungen lagen im Ablauf der Anlage (NF-Permeat) teilweise weit unter 0,1 µg/l und waren somit nicht relevant.

**Tabelle 8:** Rückhaltung der PFC-Verbindungen

Parameter	GFS-Wert [µg/l]	Rohsickerwasser [µg/l]	UF-Permeat [µg/l]	NF-270		NF-90	
				NF-Permeat [µg/l]	Rückhaltung*	NF-Permeat [µg/l]	Rückhaltung*
PFBA	10,0	7,7	9,07	5,38	30,2 %	0,09	98,9 %
PFPA	3,0	0,7	0,77	0,37	47,5 %	0,01	99,1 %
PFHxA	6,0	2,18	1,7	0,72	67,1 %	0,01	99,5 %
PFHpA	0,3	0,58	0,42	0,16	73,3 %	0,002	99,7 %
PFOA	0,1	2,05	0,91	0,37	82,0 %	0,003	99,9 %
PFNA	0,06	0,02	0,01	0,00	80,2 %	0,00	100 %
PFDA	0,1	0,03	0,00	0,00	88,2 %	0,00	100 %
PFBS	6,0	7,09	6,37	4,65	34,4 %	0,05	99,4 %
PFHxS	0,1	0,32	0,34	0,23	28,4 %	0,001	99,7 %
PFHpS	0,3	0,01	0,01	0,01	36,1 %	0,00	100 %
PFOS	0,1	0,53	0,13	0,09	83,0 %	0,00	100 %
PFOSA	0,1	0,03	0,02	0,02	32,8 %	0,00	100 %
H <sub>4</sub> PFOS	0,1	0,17	0,04	0,01	92,6 %	0,00	100 %
Summe PFC	-	21,81	19,90	12,08	44,6 %	0,16	99,3 %

\* bezogen auf die mittleren Konzentrationen im Rohsickerwasser



Wie in Tabelle 8 dargestellt, lagen im Rohsickerwasser die Konzentrationen bei insgesamt 6 PFC-Verbindungen über den GFS-Werten.

Die Konzentrationen im Permeat der Ultrafiltration waren gegenüber dem Rohsickerwasser für die meisten Verbindungen etwas geringer. Dies liegt hauptsächlich daran, dass der Ablauf der Aktivkohle, welcher meist kaum noch PFC-Verbindungen aufwies, ebenfalls in die Biologie geführt wurde. Durch die zusätzlichen Wassermengen wurden die Konzentrationen im Schnitt geringer.

Eine weitere Reduzierung der PFC-Konzentrationen trat durch die Entnahme von Überschussschlamm auf, da sich an den Schlamm in geringem Umfang PFC-Verbindungen anlagerten und mit dem Schlamm teilweise auch schadstoffhaltiges Wasser entnommen wurde. Über den Überschussschlamm wurden ca. 12 % der PFC-Verbindungen entnommen. Die PFC-Gehalte im Schlamm lagen insgesamt bei ca. 500 µg/l, wobei aber nicht bekannt ist, welche Anteile davon in der wässrigen Phase des Schlammes vorlagen. Da die kurzkettigen PFC-Verbindungen PFBA, PFBS, PFOA und PFOS bereits 400 µg/l der PFC-Konzentration im Schlamm ausmachten und in der Literatur nur geringe Anlagerungen von kurzkettigen PFC-Verbindungen an den Schlamm der Biologie bekannt sind, ist zu vermuten, dass sich ein Großteil der Konzentration in der wässrigen Phase befunden hat. Die PFC-Konzentrationen im entwässerten Schlamm wären dann geringer.

Eine Verbringung des Schlammes in die Faultürme der Kläranlage ist aufgrund der hohen Konzentrationen nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass die PFC-Verbindungen bei der Entwässerung im Anschluss an die Faulung über die wässrige Phase in die Kläranlage gelangen würden. Eine Entsorgung des Schlammes ist daher nur über die Verbrennung möglich, wobei vorher eine Entwässerung des Schlammes in Betracht gezogen werden sollte.

Abfallrechtlich wäre der Dünnschlamm je nach PFC-Gehalt unter der AVV-Nummer 19 07 02\* oder 19 07 03 einzustufen. Nach einer Entwässerung wäre ggf. auch eine Entsorgung unter der 19 08 11\* oder 19 08 12 denkbar.

Bei den Verbindungen PFBA, PFPA und PFHxS lagen die mittleren Konzentrationen im UF-Permeat höher als im Zulauf. Dies liegt daran, dass diese kurzkettigen Verbindungen zusammen mit z.B. PFOA immer als erstes bei einem Durchbruch der eingesetzten Aktivkohle messbar waren. Weil die Aktivkohle aber nicht direkt nach dem Auftauchen der ersten Verbindungen im Ablauf getauscht wurde, gelangten diese Verbindungen teilweise auch wieder zurück in die biologische Behandlungsstufe und damit in das UF-Permeat.

Im Permeat der Nanofiltration überschritten bei Einsatz der NF-270 Membran nur PFOA und PFHxS die Schwellenwerte der GFS-Verordnung. Die Permeatausbeute der NF-270 Membran lag bei 80 % und der NF-90 Membran bei 74 %.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Rückhaltung von PFC-Verbindungen durch eine Nanofiltration möglich ist. Die Schwellenwerte des GFS-Werte-Erlasses konnten mit der Anlage unter Verwendung der NF-90 Membran zuverlässig eingehalten werden. Da es aber beim Einsatz dieser Membran zu einer problematischen Aufsatzung in der Anlage kommt, ist die Verwendung einer NF-90 Membran in einer großtechnischen Anlage allein keine Lösung. Da die Nanofiltration in großtechnischen Anlagen aus mehreren parallel geschalteten Rohrmodulen besteht, ist es möglich eine Kombination unterschiedlicher Membranen in einer Anlage einzusetzen. Je nach Anwendungsfall werden entsprechend viele Rohrmodule der zu kombinierenden Membranen eingebaut. Die Fa. WEHRLE hat in der Vergangenheit schon in mehreren Projekten Anlagen mit einer Kombination von Membranen installiert und betrieben. Auf Basis dieser Erfahrungen ist es möglich die Schwellenwerte durch eine Kombination der beiden getesteten Membranen einzuhalten und gleichzeitig eine Aufsatzung in der Anlage zu verhindern.



Eine Alternative wäre die Entwicklung einer speziell auf die benötigte Anwendung ausgelegten Membran hinsichtlich der Porengröße. Dies ist allerdings keine kurzfristige Lösung und wäre für die Hersteller dieser Membranen wahrscheinlich erst attraktiv, wenn es genug potenzielle Anwendungen gibt.

#### 8.5.4 Abreinigung der Sickerwasserparameter

Neben der Rückhaltung und Adsorption der PFC-Verbindungen, sollte die Versuchsanlage auch die allgemeinen Sickerwasserparameter so weit abreinigen, dass die Grenzwerte eingehalten werden.

Die in der externen Laboranalytik gemessenen Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Anlage sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

**Tabelle 9:** Sickerwasserkonzentrationen im Rohsickerwasser und Reinwasser gemäß externer Analytik

Parameter	Einheit	Grenzwert	Rohsickerwasser		Reinwasser	
			Mittel	Range	Mittel	Range
pH-Wert	-	6,0 – 9,5	8,0	5,8 – 8,4	6,1	5,4 – 6,8
CSB	mg/l	400	4.239	3.800 – 4.800	122,6	15 – 240
AOX	mg/l	0,5	1,7	0,7 – 2,6	0,1	0,05 – 0,23
Ammoniumstickstoff	mg/l	50	2.506	980 – 2.900	4,0	0,07 – 10,0
Chrom gesamt	mg/l	0,5	0,4	0,46 – 0,72	0,01	0,005 – 0,012
Nickel	mg/l	0,5	0,2	0,25 – 0,35	0,02	0,007 – 0,019
Zink	mg/l	2,0	0,1	0,04 – 0,16	0,1	0,015 – 0,62
Arsen	mg/l	0,1	0,1	0,01 – 0,26	0,1	0,005 – 0,05
Sulfid, l.f.	mg/l	1,0	< 0,4	< 0,4	< 0,04	< 0,04
abfiltrierbare Stoffe	mg/l	20,0	23,2	13,0 – 92,0	< 5	< 5
Giftigkeit gegenüber Fischeiern	-	2	88,6	64 - 96	1,5	1 – 3

Wie bereits in Kapitel 8.1 beschrieben, wurden die Parameter Blei, Cadmium und Chrom VI nicht gemessen, da diese bereits in vorherigen Sickerwasseruntersuchungen weit unterhalb des jeweiligen Grenzwertes lagen.

Im Mittel wurden durch die Versuchsanlage alle Sickerwassergrenzwerte eingehalten.

Im Versuchsbetrieb gab es eine Überschreitung des Sickerwassergrenzwertes beim Fischeitest. In der KW47 wurde beim Fischeitest der Faktor 3 ermittelt. Dies war direkt nach dem Rückbau der NF von dem Membrantyp NF-90 auf NF-270. Durch die offenere Membran können nach dem Umbau und in den ersten Tagen vermehrt die Stoffe passieren, die zuvor durch die NF-90 aufkonzentriert wurden. Dies hatte kurzfristig zu einer verminderten Permeatqualität geführt, die sich im Fischeitest zeigte.

Weiterhin wurde der pH-Wert im Reinwasser 4-mal unterschritten. Dies liegt an unzureichender Regelung der Säuredosierung in der Versuchsanlage. Durch die Einstellung der Dosierung per Hand konnte nicht ausreichend schnell auf veränderte



Betriebsbedingungen reagiert werden. In einer großtechnischen Anlage würde diese Dosierung automatisiert und damit genauer stattfinden.

Durch die Anlage wurden im Mittel ca. 97,1 % des CSB, 94,1 % des AOX und 99,8 % des Ammoniumstickstoffs abgebaut bzw. entnommen.

Wenn aus der Gesamtzulaufkraft die CSB-Fracht aus dem Ablauf der Aktivkohle herausgerechnet wird, kann festgestellt werden, dass ca. 64 % des CSB in der biologischen Behandlungsstufe abgebaut wurden. Die restliche Entnahme erfolgte dann über die Aktivkohlestufe (20 %) und zu einem geringen Teil über den Überschussschlamm (7 %).

Der Abbau des AOX ließ sich aufgrund der größeren Schwankungen in den Messergebnissen nicht genau bilanzieren. Die Schwankungen resultieren u.a. aus den unterschiedlichen Beladungszuständen der Aktivkohle im Versuchszeitraum. Bei der reinen Betrachtung der Aktivkohlestufe kann festgestellt werden, dass im Mittel 54 % des AOX aus dem NF-Konzentrat entnommen wurde.

Der Stickstoff, welcher im Sickerwasser hauptsächlich als Ammoniumstickstoff vorlag, wurde zu 98 % biologisch abgebaut. Lediglich 1,7 % des Zulaufstickstoff wurden nach der biologischen Reinigungsstufe erfasst. Dieser Reststickstoff lag vorzugsweise als Nitrat vor.

Ein Vergleich der Messwerte mit den Grenzwerten zur Direkteinleitung gemäß Anhang 51 AbwV ist in der folgenden Tabelle zu sehen.

**Tabelle 10:** Vergleich der Messergebnisse mit den Direkteinleitergrenzwerten

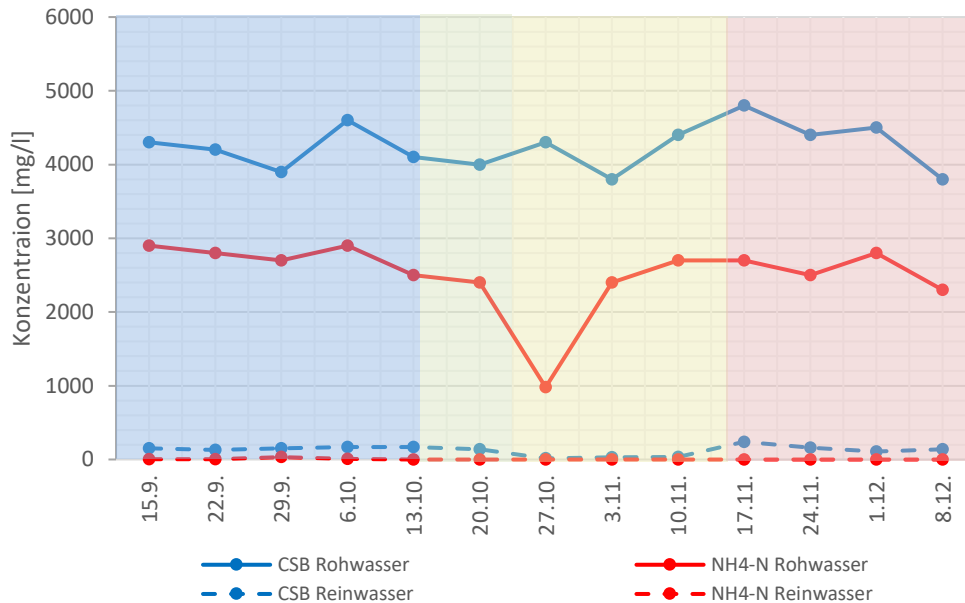
Parameter	Einheit	Grenzwert (Direkteinleitung)	Reinwasser	
			Mittel	Range
CSB	mg/l	400	122,6	15 – 240
BSB <sub>5</sub>	mg/l	20	2,2	3 – 28
Stickstoff gesamt	mg/l	70	41,3	7,8 – 180
Phosphor	mg/l	3	1,6	0,07 – 6,3
Kohlenwasserstoffe gesamt	mg/l	10	< 0,1	< 0,1
Nitritstickstoff	mg/l	2	1,9	0,33 – 5,6
Giftigkeit gegenüber Fischeiern	-	2	1,5	1 – 3

Der Vergleich zeigt, dass die Grenzwerte zwar im Mittel eingehalten werden, aber es aufgrund der Schwankungen der Parameter zu Überschreitungen kommen kann. Insgesamt hätte es 10 Überschreitungen (1 x CSB, 1 x BSB<sub>5</sub>, 1x Stickstoff, 2 x Phosphor, 4 x Nitritstickstoff und 1x Fischeitest) gegenüber den Direkteinleitergrenzwerten gegeben.

In einer großtechnischen Anlage würden die Schwankungen voraussichtlich geringer ausfallen, da eine genauere Steuerung des Anlagenbetriebs möglich ist. Weiterhin ist davon auszugehen, dass sich die Konzentrationsschwankungen im Rohsickerwasser bei einer neuen Behandlungsanlage reduzieren. Ob dadurch eine konstante Einhaltung dieser Grenzwerte möglich ist, lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten aber nicht abschließend sagen.



Die Konzentrationen über den Versuchszeitraum sind der der folgenden Abbildung dargestellt.



**Abbildung 9:** CSB- und Ammoniumstickstoffkonzentrationen im Roh- und Reinwasser

In der Darstellung ist ersichtlich, dass der Einsatz der Membran NF-90 durch die geringere Porengröße auch zu einer Verringerung von CSB und Ammoniumstickstoff im Reinwasser führt. Nach dem Umbau auf die Membran NF-270 zeigt sich ein CSB-Anstieg im Reinwasser aufgrund der Aufkonzentrierung in der Anlage.

Große Unterschiede zwischen den eingesetzten Aktivkohlen sind nicht erkennbar. Auch in Bezug auf die Adsorption von CSB sind die Aktivkohlen demnach sehr ähnlich.

Es ist festzustellen, dass das getestete Verfahren neben den PFC-Verbindungen auch die typischen Verunreinigungen einer Hausmülldeponie abreinigen kann. Aufgrund der Konkurrenz zwischen den PFC-Verbindungen und dem DOC bei der Aktivkohleadsorption wäre die Reinigung eines Sickerwassers mit geringem DOC-Gehalt effizienter.

### 8.5.5 Optimierung der Anlagenstufen

Die Optimierung der Anlagenstufen erfolgte je nach Reinigungsstufe unterschiedlich.

Die Optimierung der biologischen Reinigungsstufe kann über die Zugabe von Hilfsstoffen oder durch eine andere Betriebsweise erfolgen. Im Versuchszeitraum hat sich gezeigt, dass die Anlage mit einer vollständigen Denitrifikation mittels einer vermehrten Zugabe von Essigsäure betrieben werden muss. Dies lag allerdings nur an den Schwankungen der Zulaufkonzentrationen und nicht am Behandlungsverfahren oder der Anlagentechnik. Für einen möglichst variablen Anlagenbetrieb wäre es weiterhin möglich die Anlage mit einer Natronlaugedosierung auszurüsten. Dadurch kann der pH-Wert der Biologie gestützt werden und es können auch höhere Nitratstickstoffkonzentrationen abgeleitet werden.

Für die Optimierung der Aktivkohlefiltration wurden 6 Kornaktivkohlen in einem Batch-Adsorptionsversuch untersucht (siehe Kapitel 8.3). Zwei ausgewählte Aktivkohlen wurden



dann im Betrieb der Versuchsanlage eingesetzt (siehe Kapitel 8.5.1). Durch den Vergleich der Aktivkohlen konnte eine Kohle mit leicht besserer PFC-Adsorption gefunden werden. Für die Optimierung der Nanofiltration wurden zwei Nanofiltrationsmembranen getestet (siehe Kapitel 8.5.2). Es zeigte sich, dass durch die Auswahl einer passenden Membran die gesetzten Grenz- / Geringfügigkeitsschwellenwerte im Anlagenablauf erreicht werden können. Um eine Übersalzung beim Einsatz einer engen Membran zu verhindern, wäre es in einer großtechnischen Anlage zudem möglich eine abgestimmte Kombination von Filtermembranen zu verwenden, da die Nanofiltration einer solchen Anlage aus mehreren Druckrohren besteht.

### 8.5.6 Ermittlung Investitions- und Betriebskosten

Anhand der Betriebsdaten aus dem Versuchszeitraum können Kosten für die Umsetzung des Reinigungsverfahrens in einer großtechnischen Anlage auf der Deponie Hintere Dollert abgeschätzt werden.

Eine Anlage zur Reinigung des vor Ort anfallenden Deponiesickerwassers mit den Reinigungsstufen (Biologie, UF, NF, mind. 2-stufige Aktivkohle) hätte Investitionskosten von ca. 1.550.000,00 €.

Die Betriebskosten für Wartung, Instandhaltung, Ersatz der Membranen, Energie, Chemikalien und Aktivkohle lägen bei ca. 7 – 8 €/m<sup>3</sup> Sickerwasser.

### 8.5.7 Adaption der Ergebnisse auf PFC-Monodeponie

Im Versuchsbetrieb hat sich gezeigt, dass das Adsorptionsverhalten der kurzkettigen PFC-Verbindungen stark mit dem DOC korreliert. Die Verbindungen, welche mit dem DOC gemessen werden, stehen bzgl. der Adsorption an die Aktivkohle in Konkurrenz mit den kurzkettigen PFC-Verbindungen. Langkettige PFC-Verbindungen sind von dieser Konkurrenz weniger betroffen und adsorbieren auch bei höheren Aktivkohlebeladung noch in gewissen Mengen an die Aktivkohle.

Es ist anzunehmen, dass das Sickerwasser einer PFC-Monodeponie wesentlich geringere DOC-Werte aufweist als das Sickerwasser der Deponie Hintere Dollert, da es sich hier um eine Hausmülldeponie handelt. Im Betrieb einer Sickerwasserreinigungsanlage auf einer PFC-Monodeponie wäre daher eine höhere Beladung der Aktivkohle mit PFC-Verbindungen möglich. Die PFC-Adsorption ist damit effektiver, wodurch die Betriebskosten der Behandlungsstufe geringer werden.

Auf den Betrieb der Nanofiltration bei einer PFC-Monodeponie gäbe es gegenüber der betrachteten Versuchsanlage zwei Einflussfaktoren.

Veränderte PFC-Konzentrationen im Rohwasser würden direkt zu einer anderen Konzentration im Zulauf der Nanofiltration führen. Der dann an der Nanofiltration anliegende osmotische Druck muss mit entsprechendem Energieaufwand überwunden werden. Dadurch ändern sich die Betriebskosten. Weiterhin müssen die Membranen so gewählt werden, dass trotz der veränderten Zulaufkonzentrationen die Grenz- / Schwellenwerte eingehalten werden. Dafür ist die Kombination der Membranen entsprechend auf den Einsatzfall abzustimmen. Beim Einsatz von vielen Membranen mit geringem Porendurchmesser würde der Energiebedarf der Nanofiltration steigen. Außerdem wäre dann eine geringere Permeatausbeute zu erwarten. Beim Betrieb von engeren Nanofiltrationsmembranen kann es zudem noch zu einer Aufsatzung des Gesamtsystems kommen. Da für eine PFC-Monodeponie aber eventuell keine biologische Abbaustufe notwendig ist, müssen die Salze erst entfernt werden, wenn sie die Funktionsfähigkeit der Nanofiltration behindern.

Zur Entfernung der Salze müsste dann eine Reinigungsstufe (z.B. Ionentauscher) ergänzt werden.



## 8.6 Ausblick

Beim Einsatz des Reinigungsverfahrens in einer großtechnischen Anlage auf der Deponie Hintere Dollert würden gegenüber der Versuchsanlage mehrere Anpassungen erfolgen.

- Alternativer Betrieb der biologischen Stufe mit einer Natronlaugedosierung
- Verwendung von 2 oder mehr seriell geschalteten Aktivkohleabsorbern
- Verwendung von auf das Sickerwasser angepassten Membranen oder eine Kombination verschiedener Membranen

Es kann bei einer solchen großtechnischen Anlage damit gerechnet werden, dass die Aktivkohleadsorption aufgrund von optimierten hydraulischen Verhältnissen gesteigert wird. Weiterhin wäre der Anlagenbetrieb konstanter als bei der Versuchsanlage, da keine so großen Schwankungen der Zulaufkonzentrationen durch die Rückinfiltration in den Deponiekörper mehr auftreten würden.

Beim Ersatz der bestehenden Umkehrosmoseanlage und dem Stopp der Rückinfiltration werden die PFC-Verbindungen in Zukunft langsam aus dem Deponiekörper entnommen werden. Es ist damit zu rechnen, dass zuerst die Konzentrationen der kurzkettigen PFC-Verbindungen im Rohsickerwasser abnehmen, da sich auch in anderen Untersuchungen gezeigt hat, dass diese wesentlich mobiler sind als die langkettigen PFC-Verbindungen.

Im Hinblick auf den Einsatz einer großtechnischen Anlage muss beachtet werden, dass die Messung der PFC-Verbindungen im Anlagenbetrieb wesentlich mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Eigenanalytik von typischen Sickerwasserparametern, da es keine zuverlässigen Schnelltest o.ä. gibt. Beim Einsatz z.B. einer reinen Aktivkohleanlage wäre ein erheblicher Aufwand für Kontrollmessungen notwendig, da sich, wie auch in der Literatur bekannt, gezeigt hat, dass die kurzkettigen PFC-Verbindungen relativ schnell bei einer eingesetzten Aktivkohle durchbrechen können. Beim Einsatz einer Nanofiltration ist dagegen von einer erhöhten Sicherheit auszugehen.

Für das Förderprojekt wurden die Schwellenwerte der GFS-Verordnung als Grenzwerte für die PFC-Verbindungen angenommen. Bei der Festlegung von allgemein bzw. bundesweit einheitlich verbindlichen Grenzwerten im Bereich Abwasser müsste die Konfiguration der Nanofiltration noch einmal betrachtet und ggf. angepasst werden.

Im nächsten Schritt des Projekts hin zu einer neuen Reinigungsanlage auf der Deponie Hintere Dollert müssen die Kosten der Anlage noch mit anderen etablierten Reinigungsverfahren verglichen und die Wirtschaftlichkeit der Sickerwasserbehandlungen betrachtet werden. Im Anschluss erfolgt dann die weitere Planung in Abstimmung mit dem Abfallwirtschaftsbetrieb des Landkreises Rastatt und den Genehmigungsbehörden. Nach der Genehmigung des Vorhabens wird die Maßnahme ausgeschrieben und eine geeignete Firma mit der Realisierung und dem Betrieb der Anlage beauftragt.





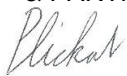
## 9 Bilanzierung des Vorhabens

Tabelle 11: Gegenüberstellung Vorhabensziele/Ergebnisse

Vorhabensziele	Ergebnisse
Ermittlung der Leistungsfähigkeit der Aktivkohlestufe in Kombination mit der biologischen Stufe und der nachgeschalteten Nanofiltration	<ul style="list-style-type: none"> <li>73 % der PFC-Verbindungen im Mittel über die gesamte Versuchsdauer mit den Aktivkohlefiltern AK-VA Rastatt und Cyclocarb 401 aus dem NF-Konzentrat adsorbiert</li> <li>gute Beladung der Aktivkohle von ca. 31 % erreicht</li> <li>Abbau/Entnahme von 97,1 % CSB, 94,1 % AOX und 99,8 % NH<sub>4</sub>-N</li> <li>Grenzwerte (Indirekteinleitung) des Anhang 51 AbwV können eingehalten werden</li> </ul>
Ermittlung der Rückhalteleistungen der einzelnen Stufen in ihrem Zusammenwirken	<ul style="list-style-type: none"> <li>PFC-Entnahme über den Überschussschlamm der Biologie: 12 %</li> <li>PFC-Adsorption an Aktivkohle: 49 %</li> <li>Einsatz von NF-270 Membran: Rückhaltung von 44,6 % der PFC-Verbindungen, 80 % Permeatausbeute</li> <li>Einsatz von NF-90 Membran: Rückhaltung von 99,3 % der PFC-Verbindungen, 74 % Permeatausbeute</li> </ul>
Optimierung der Anlagenstufen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Stabilisierung der Biologie durch Dosierung von Natronlauge möglich</li> <li>Für die PFC-Adsorption spezialisierte Aktivkohlen weisen nur geringe Unterschiede in der Adsorptionskinetik auf → nur wenig Optimierungspotential</li> <li>durch Auswahl geeigneter Membran oder Kombination mehrerer Membranen ist Einhaltung der Geringfügigkeitsschwellenwerte möglich</li> </ul>
Ermittlung der Kosten für Invest und Betrieb einer solchen Anlage	<ul style="list-style-type: none"> <li>Investitionskosten ca. 1.550.000,00 €</li> <li>Betriebskosten ca. 7 – 8 €/m<sup>3</sup> gereinigtes Sickerwasser (Wartung, Instandhaltung, Membranersatz, Energie, Chemikalien, Aktivkohle)</li> </ul>
mögliche Adaption der Ergebnisse auf ein Sickerwasser aus einer reinen PFC-Monodeponie	<ul style="list-style-type: none"> <li>höhere Adsorption mittels Aktivkohle bei PFC-Monodeponie aufgrund geringerer Konkurrenz mit anderen Verbindungen (DOC)</li> <li>anderer Energiebedarf der Nanofiltration zu erwarten</li> <li>je nach abgelagertem Material keine biologische Reinigungsstufe notwendig</li> </ul>

Karlsruhe, den 26.04.2021

INGENIEURBÜRO ROTH  
& PARTNER GMBH



i.A. M.Sc. Warren Lee Plickat

19R467\_Abschlussbericht

- 33 -

Gefördert durch:



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT