Karlsruher Institut für Technologie

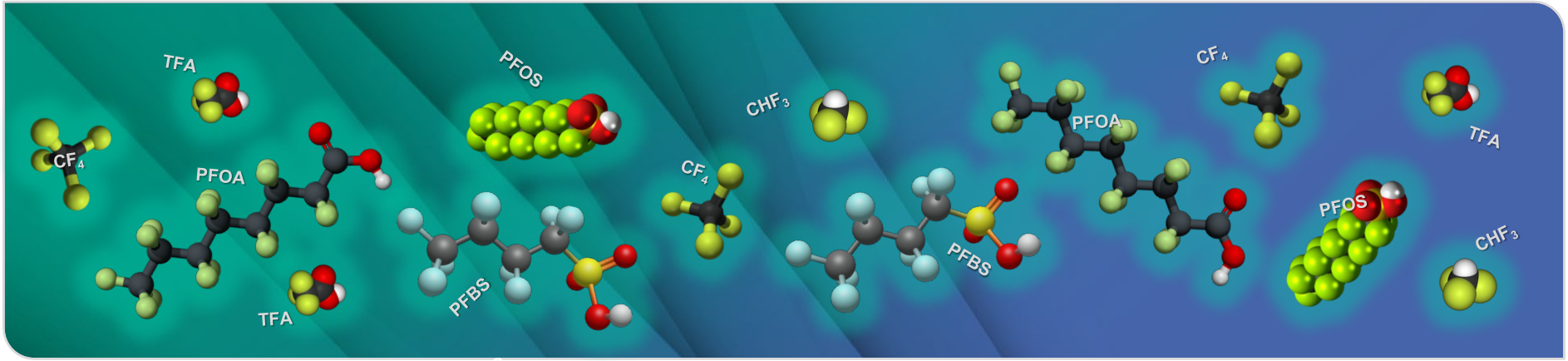
TEER | RWTH AACHEN UNIVERSITY

ITC Institut für Technische Chemie

Stand der Forschungsarbeiten zu Per- und Polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS) aus Feuerungen

Hans-Joachim Gehrmann[1], *Daniel Wohter*[2], Krasimir Aleksandrov[1], Andrei Bologa[1], Philipp Bergdolt[1], Vanessa Nuredin[1], Manuela Wexler[1], Manuela Hauser[1], Peter Quicker[2], Dieter Stapf[1], Ragnar Warnecke[3]

[1]Institut für Technische Chemie; [2]TEER, RWTH Aachen, [3]Gemeinschaftskraftwerke Schweinfurt



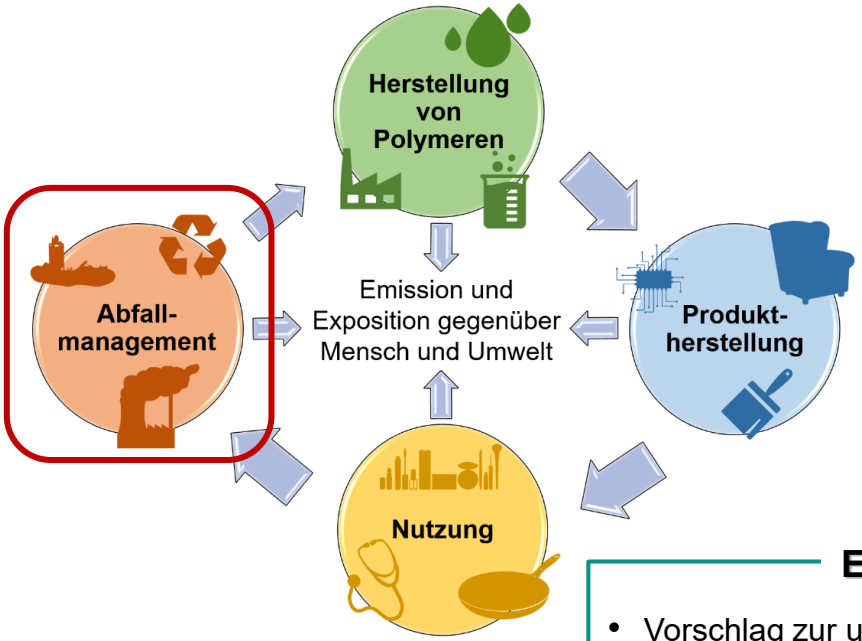
Was sind PFAS?

PFAS

- 1938: Entdeckung des PTFE
- Mittlerweilse > 13.000 Substanzen
- chemisch und thermisch sehr stabil
- Öl- und Wasser- abweisend

Beispiele

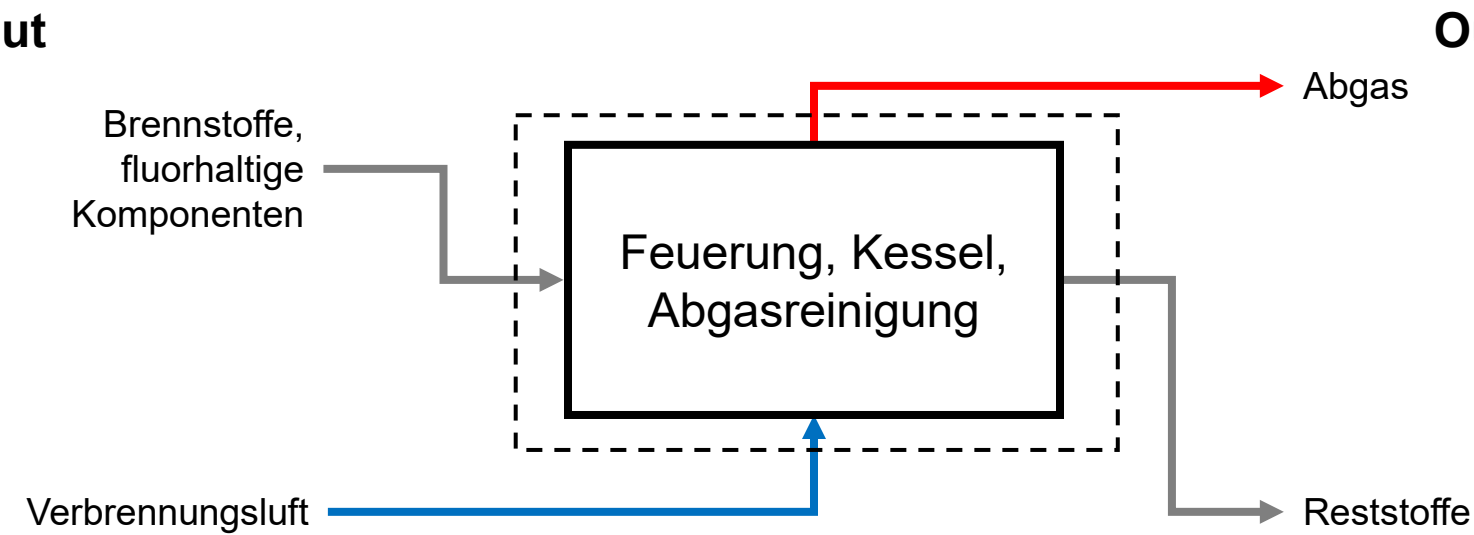
- **Carbonsäuren** → - COOH
  - ✓ PFOA, TFA
- **Sulfonsäuren** → - SO3
  - ✓ PFOS, TFSA
- **Fluortelomere**
  - ✓ FTOH, FTCA, FTSA
- **Polymere** → $[C_lF_m]_n$
  - ✓ PTFE, PFA



ECHA

- Vorschlag zur umfassenden PFAS-Beschränkung in 09/2023
- Innerhalb von 6 Monaten: > 5000 Kommentare

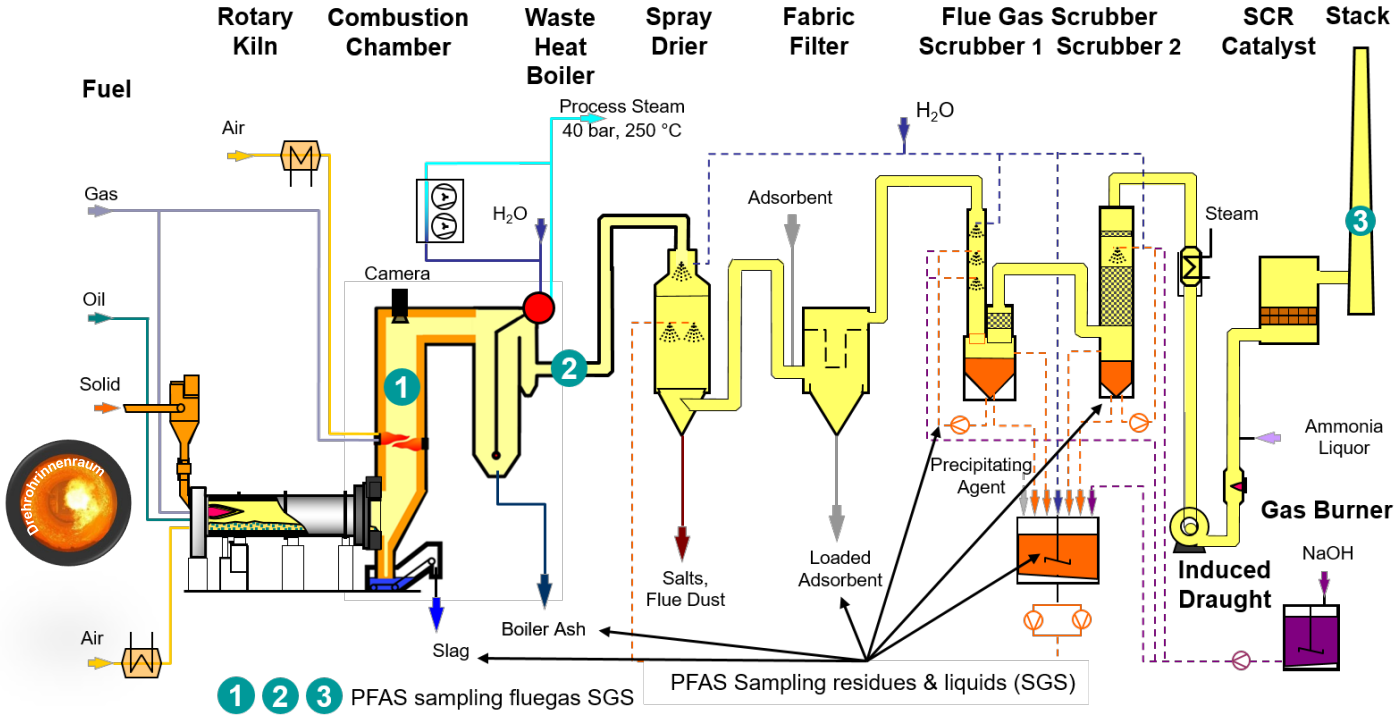
Kennzahl zur Freisetzung PFAS aus Feuerungen



$$fluorbezogener\ Abbaugrad: \boldsymbol{A_F = 1 - \frac{\sum F_{PFAS,aus}}{\sum F_{ein}}}$$

KIT / GFL Study PFAS

Projekte am ITC: Industrievorhaben zur Bewertung der Abbaueffizienz von PFAS



Thermische Leistung (MW): ≈ 1; 0,5 bis 0,7

Rauchgasreinigung nach 17. BImSchV

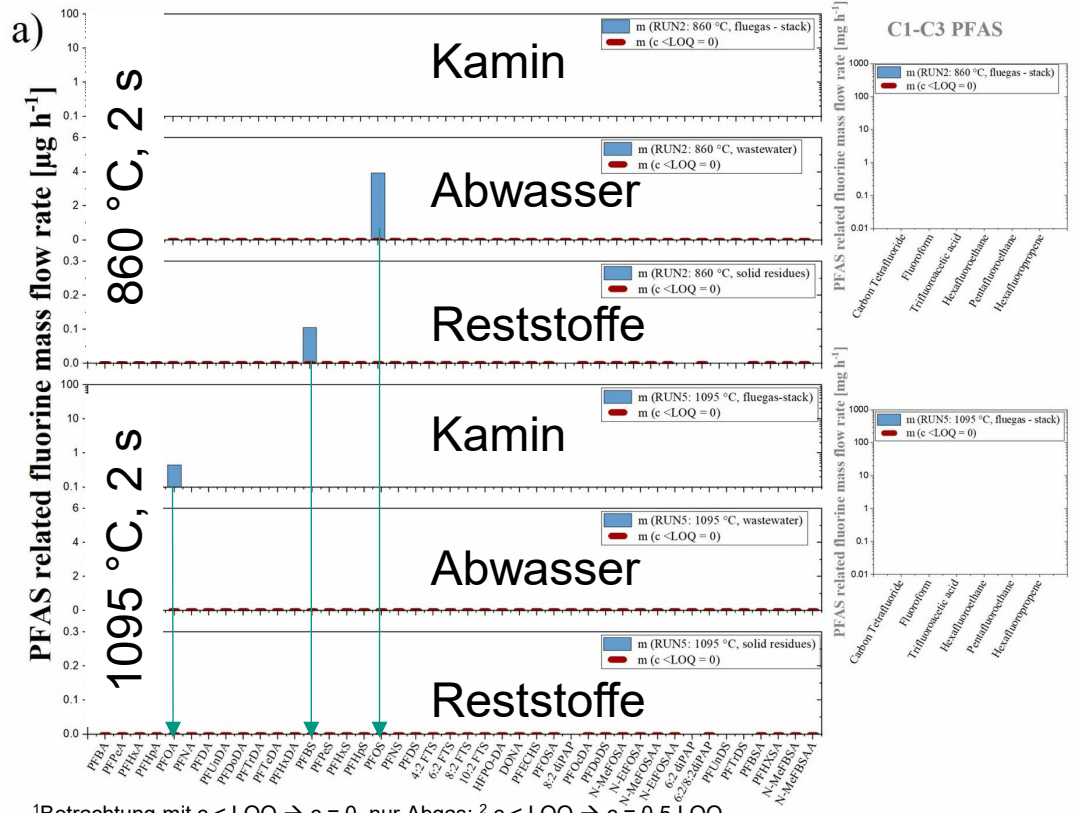
Fluorbezogene Abbaugrade*:

S1: 860 °C, 2 sec
> 99,99 %

S2: 1095 °C, 2 sec
> 99,99 %

* nur die ersten beiden Nachkomma-stellen sind signifikant, Werte berechnet für Abgas, Reststoffe und Abwässer; je 3 Messwerte aus Gas über Median statistisch bewertet, für < LOQ = 0

Frachten der gemessenen PFAS



[1]Betrachtung mit c < LOQ → c = 0, nur Abgas; [2] c < LOQ → c = 0,5 LOQ

Frachten als PFOA-Äquivalent:

$\xi_{PFOA\text{-}eq}$: 0,26 ng/m$^3_{N,tr.}$

Für 59 Mio t Hausmüll in der EU (2022)*: ca. 63 g p.a.[1] (2230 g) [2]

- Aussagekraft hängt stark von der Mess- und Auswertemethodik ab

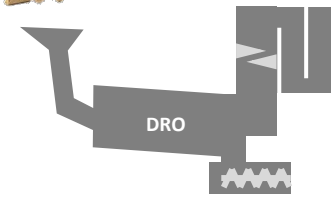
→ „Round Robin-Test“ am GKS

*https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:T2Municipal_waste_landfilled,_incinerated,_recycled_and_composted.png
Spezifische Rauchgasmenge: 4060 m$^3_{N,tr.}$ / t Abfall (nach VDI-RL 3925)

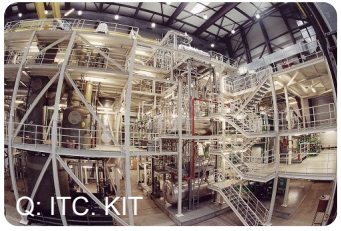
Untersuchungen im Industriemaßstab

Praxis

Technikum

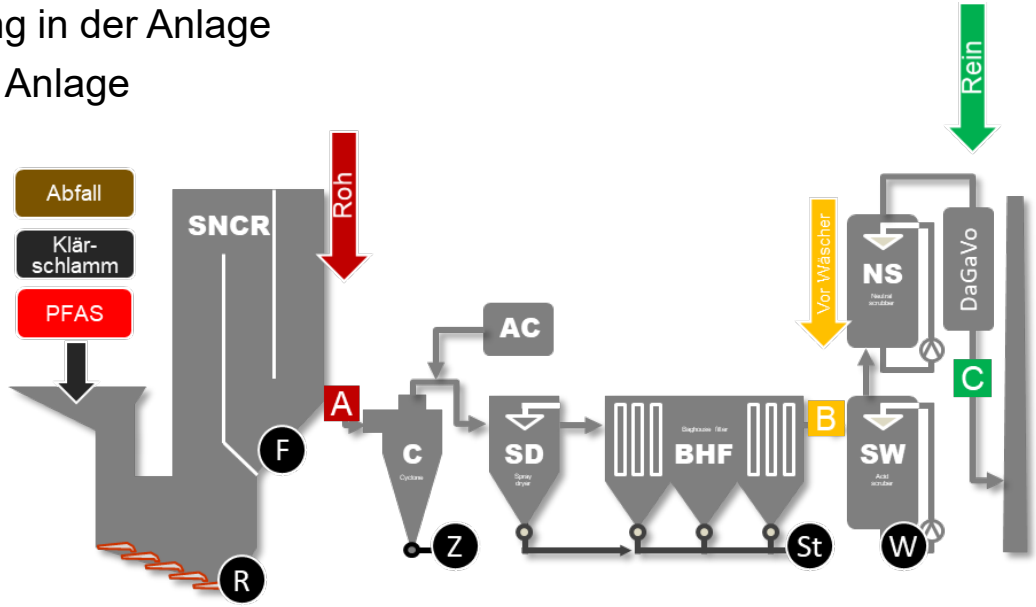


Großtechnik=?



Vorstellung GKS-Projekt

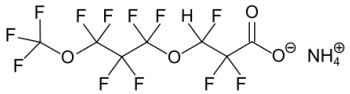
- Untersuchungen zum Verhalten von PFAS in der MVA (Großanlage, Rostfeuerung)
- 2 Wochen Versuchsprogramm
  - Bestimmung der PFAS-Grundbelastung in der Anlage
  - Gezielte Einbringung von PFAS in die Anlage
    - Belasteter Klärschlamm (ca. 12 Ma-%)
    - PFAS-Einzelsubstanzen (ca. 0,2 Ma-%)
- PFAS-Abgasmessungen
  - Rohgas/Reingas (A/C)
  - vor Wäscher (B)
- Probenahme aller Input- und Outputströme
- Flankierende toxikologische Tests



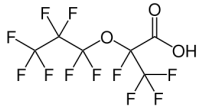
Einbringung von PFAS
Auswahl PFAS-Einzelsubstanzen

Tenside/Emulgatoren für Herstellung von Polymeren
Perfluorethersäuren (PFEA)

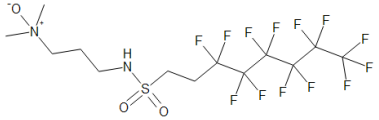
ADONA



HFPO-DA/GenX

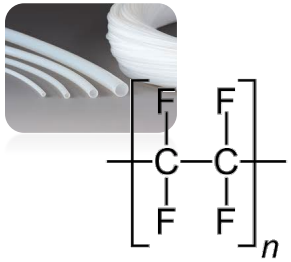


Allgemine Beschichtungssubstanzen
Capstone A/ B

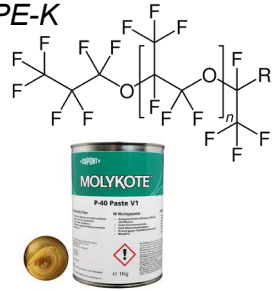


PFAS aus Konsumgütern und Industrieprozessen
Polymere und Perfluorpolyether (PFPE)

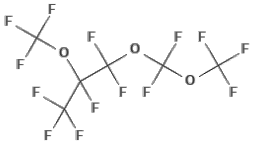
Dichtungen, Schläuche
PTFE



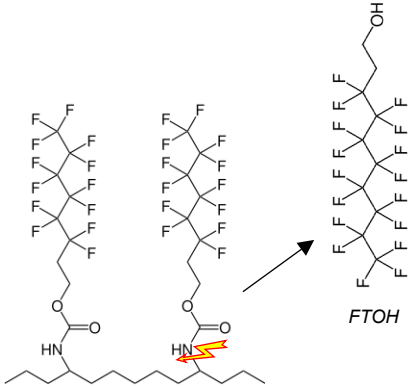
Schmierfette
PFPE-K



Kosmetikprodukte
Polyperfluormethylisopropylether

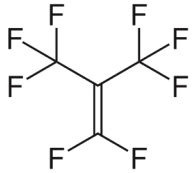


Polymere mit Seitenketten für Textilbeschichtungen
Fluortelomer Acrylate oder Urethan

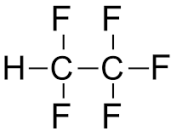


Abgasmessungen
Methoden

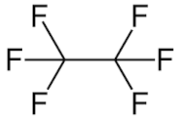
- Polare, semi-volatile PFAS mit C > 4
  - Diskontinuierliche, sorptive Gasprobenahme + LC/MS Analytik (bis 40 Einzelsubstanzen)
    - Kurzzeit (**Einzelanalytik + Summenparameter**): **Vergleich von 6 unterschiedlichen Verfahren**
    - Langzeitmessung: System der Fa. Envea
- Nicht polare, volatile PFAS mit C = 1-8 (auch Bruchstücke und PICs*)
  - Diskontinuierliche Probenahme in Kanistern + GC Analytik (OTM 50)
  - FTIR Messungen
- HF
  - Laser-Dioden Messung + FTIR
- Anorganisches Fluor (Fluoride)
  - Grav. Partikelprobenahme + Pyrohydrolyse/CIC**



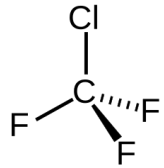
Perfluorisobuten (PFIB)



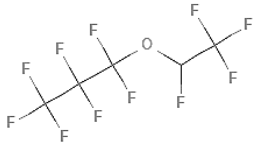
Pentafluorethan



Hexafluorethan



Chlortrifluormethan

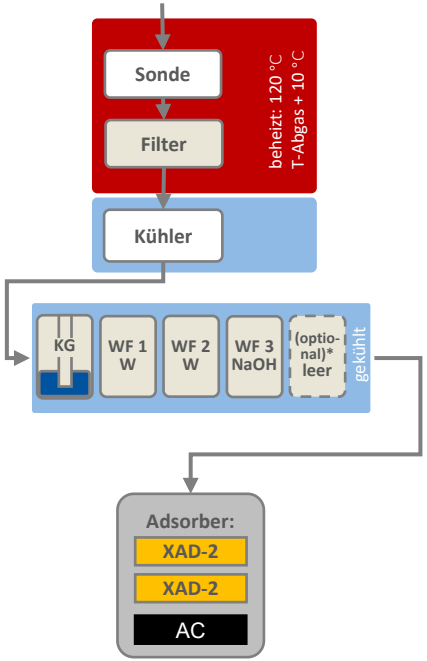


Heptafluoropropyl 1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether

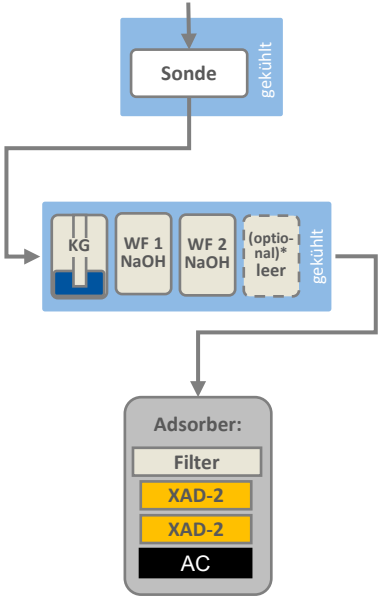
*PIC = products of incomplete combustion
**CIC = combustion ion chromatografy

Messmethodenvergleich

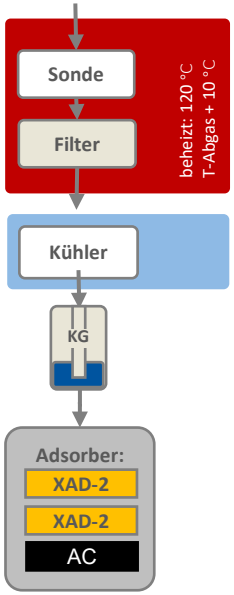
I: Beheizte Sonde/Filter
(angepasste OTM 45)



II: gekühlt Sonde,
kein Filter (eingangsseitig)



III: Beheizte Sonde/Filter
Keine Waschflaschen



Zusätzliche Variationen

- Vergleich XAD und Anionenaustauscher
- Vergleich zwischen NaOH und Wasser in Waschflaschen

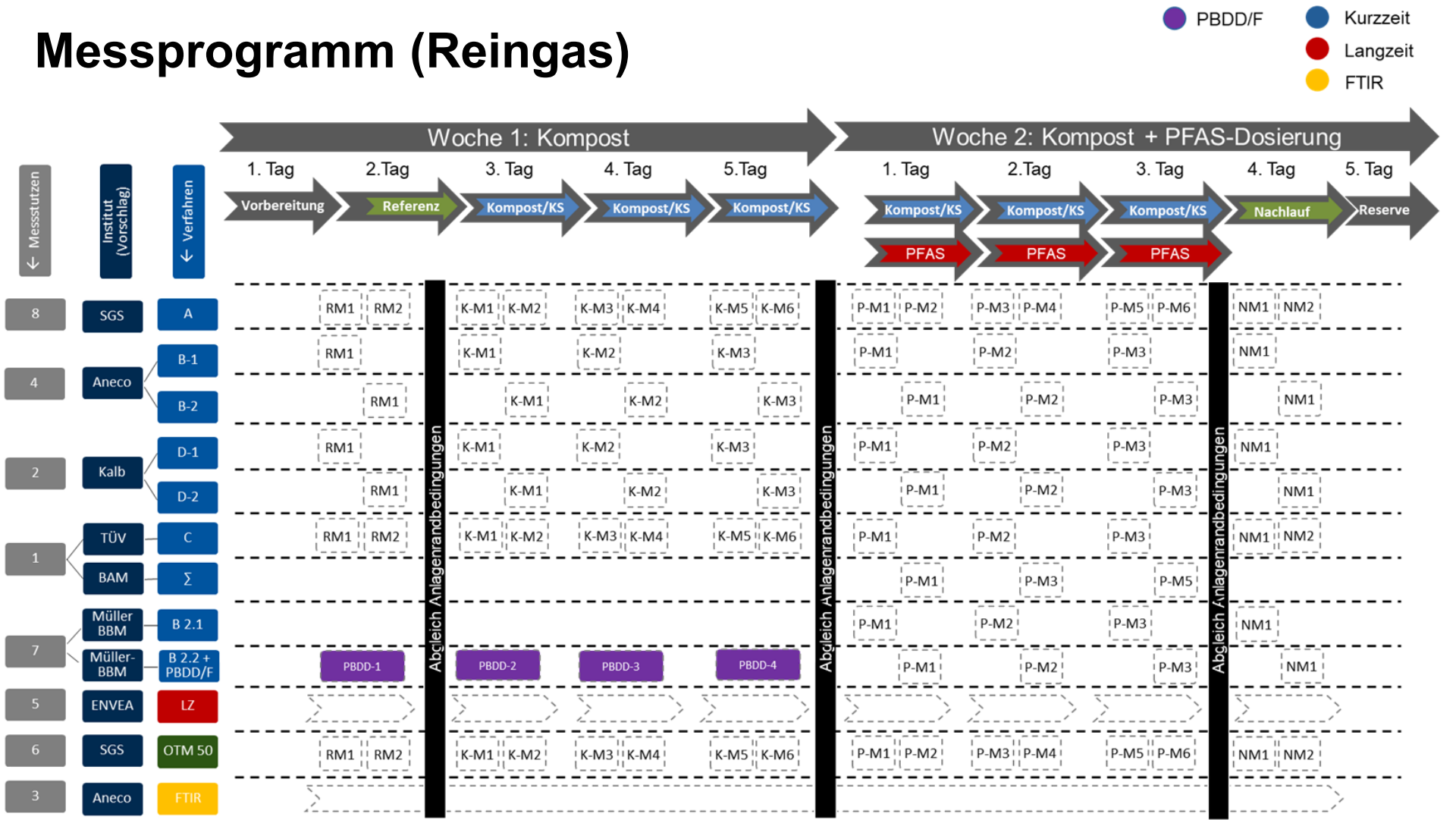
AT = Anionentauscher
GW = Glaswolle
KG = Kondensatgefäß mit Tauchrohr
W = Wasser
WF = Waschflasche

Fazit und Ausblick

- Stand des Wissens zu PFAS in der TAB
  - Hoher (fluorbezogener) Abbaugrad im Technikum demonstriert
  - Untersuchungen für MVA (heterogener Abfallmix, Rost, 850 °C) in Bearbeitung
- Harmonisierte Mess- und Analysemethoden sind Grundlage für …
  - Anerkennung der Ergebnisse
  - Vergleich mit alternativen Prozessen (Deponierung)
- Weitere europäische Vernetzung der Branche nötig
  - Erarbeitung/Abstimmung von Messmethoden
  - Definition von Begriffen und Zielgrößen

Backup

Messprogramm (Reingas)



Beteiligte Stellen

- Kampagne ist Teil des ReFoPlan „Ausschleusung von Schadstoffen aus Stoffkreisläufen mittels thermischer Verfahren“: KIT, RWTH Aachen, GKS
- Zusammenarbeit mit dem VDI/KRdL Normungsausschuss 134-04-02-13 UA „Messen von Dioxinen, PCB, PBF und POPs (E&I)“
- ATAB, InTA, ITAD, ESWET
- PFAS-Hersteller
- Behörden/Ministerien: LfU, StMUV und UBA
- Messinstitute, Analyselabore und -Gerätehersteller
- Weitere Forschung: BAM, GU Frankfurt