

28. Dreiländertreffen 13-15. Oktober 2024 in Neuchâtel

Analytik von PFAS im Abgas der KVA Linth

Stefan Ringmann, KVA Linth
Simon Burgener, Airmes AG

kva linth
energie + recycling

airmes



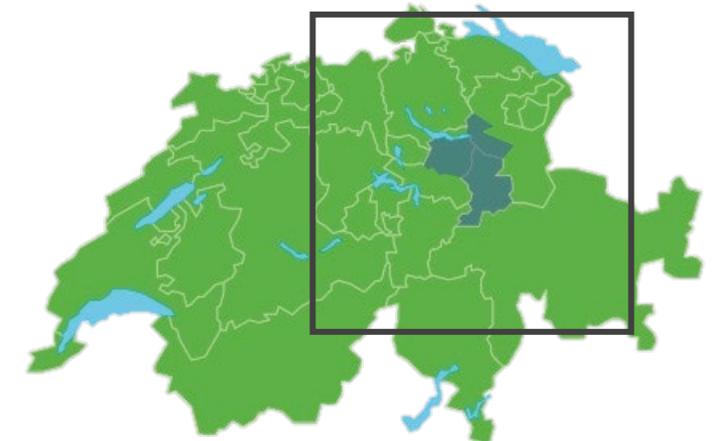
Teil 1 - KVA Linth

- Informationen zur KVA Linth
- Motivation zur Durchführung der Untersuchungen
- Fluor- und PFAS-Stoffflüsse: Ergänzende Daten
- Anlagenkonfiguration und Betriebsparameter zum Zeitpunkt der Messkampagne



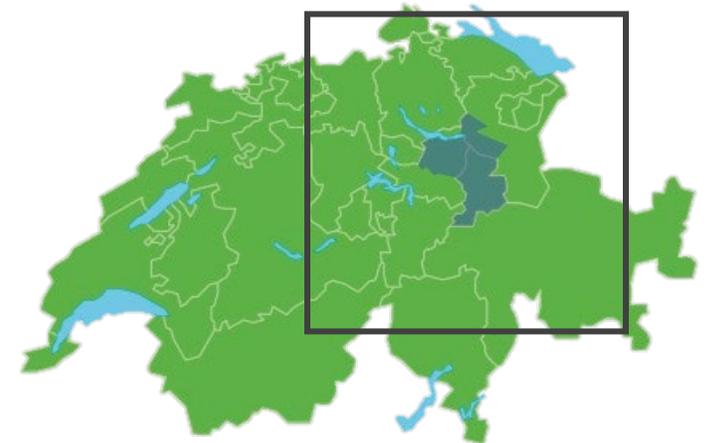
Teil 2 - Airmes

- Kurzpräsentation Airmes AG
- Messkonzept
- Analytik und Resultate
- Ausblick

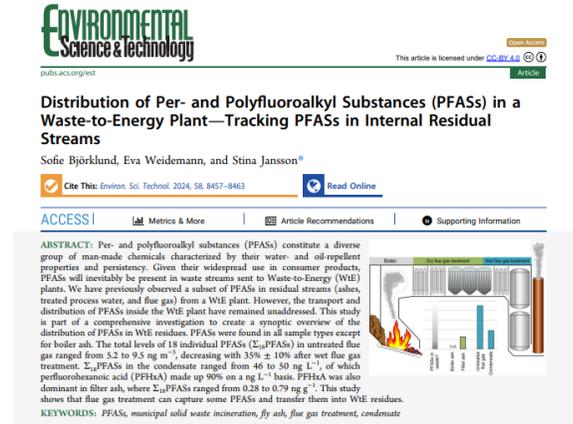
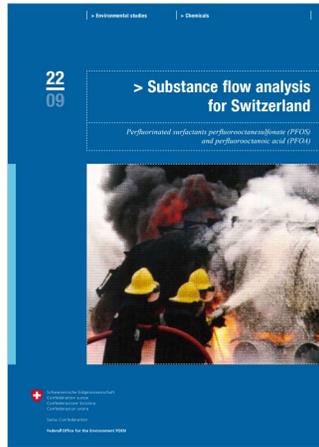


KVA Linth

- 112'000 t/a thermisch verwerteter Abfall im Jahr 2023
- Abfallverwertung für 180'000 Einwohner aus den Kantonen Glarus, Schwyz und St. Gallen
- 60 Mitarbeitende
- Laufendes Erneuerungsprojekt KVA Linth 2025, u.a. mit Ersatz einer Ofenlinie und Ersatz beider Abgasreinigungsanlagen
- Zuständige Behörde: Departement Bau und Umwelt des Kantons Glarus
- ZAR CO₂-Kompetenzzentrum



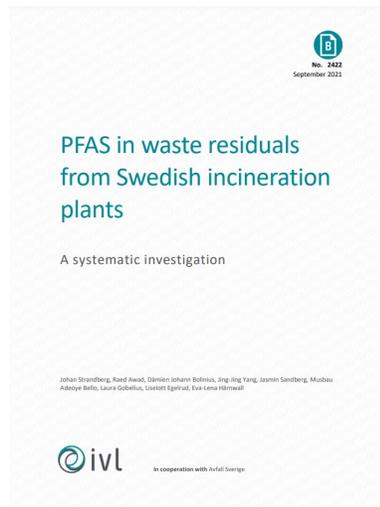
Viele Daten in der Fachliteratur – aber wie hoch sind unsere tatsächlichen Emissionen?



Per- and polyfluoroalkyl substances fate and transport at a wastewater treatment plant with a collocated sewage sludge incinerator

Brannon A. Seay*, Kavitha Dasu, Ian C. MacGregor¹, Matthew P. Austin, Robert T. Krile, Aaron J. Frank, George A. Fenton, Derik R. Heiss, Rhett J. Williamson, Stephanie Buehler¹

Battelle Memorial Institute, 505 King Ave, Columbus, OH 43201, United States



Mineralization of fluoropolymers from combustion in a pilot plant under representative european municipal and hazardous waste combustor conditions

Hans-Joachim Gehrman^a, Philipp Taylor^b, Krasimir Aleksandrov^a, Philipp Bergdolt^a, Andrei Bolaga^a, David Blye^c, Priyank Dalal^d, Priyanga Gunasekar^d, Sven Herremanns^e, Deepak Kapoor^d, Meg Michell^c, Vanessa Nuredin^a, Michael Schlipf^f, Dieter Stapf^a

Ausgangslage:

- Hohe umweltpolitische Relevanz der PFAS, auch in der Schweiz
- Intensive Forschungsaktivitäten im benachbarten Ausland und in den nordischen Ländern (Schweden, Dänemark, Norwegen)

Offene Fragen für die KVA -Betreiber:

- Welche Mengen an PFAS verlassen auf welchen Wegen die KVA?
- Welchen Beitrag leistet die Abgasreinigung (AGR) zur Emissionsminderung?
- Welche Fachfirmen bieten die Messung von PFAS im Abgas an?

22.3929 MOTION

Festlegung von PFAS-spezifischen Werten in Verordnungen

Eingereicht von:



MARET MARIANNE

Die Mitte-Fraktion. Die Mitte. EVP.
Die Mitte

Berichterstattung:

BULLIARD-MARBACH CHRISTINE, MUNZ MARTINA

Einreichungsdatum:

15.09.2022

Eingereicht im:

Ständerat

Stand der Beratungen:

Überwiesen an den Bundesrat

Der Bundesrat wird beauftragt, in den entsprechenden Verordnungen die folgenden PFAS spezifischen Werte festzulegen:

- Grenzwerte und Bedingungen für die Entsorgung von Materialien (Abfallverordnung)
- Konzentrationswerte zur Evaluierung der Belastungen des Bodens und der Untergründe (Altlasten-Verordnung und Verordnung über Belastungen des Bodens)
- Grenzwerte für die Einleitung in Gewässer

Damit auf die Anliegen der Kantone und der beteiligten Akteure, wie beispielsweise der Deponiebetreiber, eingegangen werden kann, fordern wir vom Bundesrat, beziehungsweise vom Bundesamt für Umwelt, dass der rechtliche Rahmen für die Bewältigung dieser realen Umweltherausforderung rasch festgelegt wird.

**Annahme der Motion durch Ständerat (12.12.23) und Bundesrat 6.6.24
-> UVEK und BAFU haben die Arbeiten aufgenommen!**

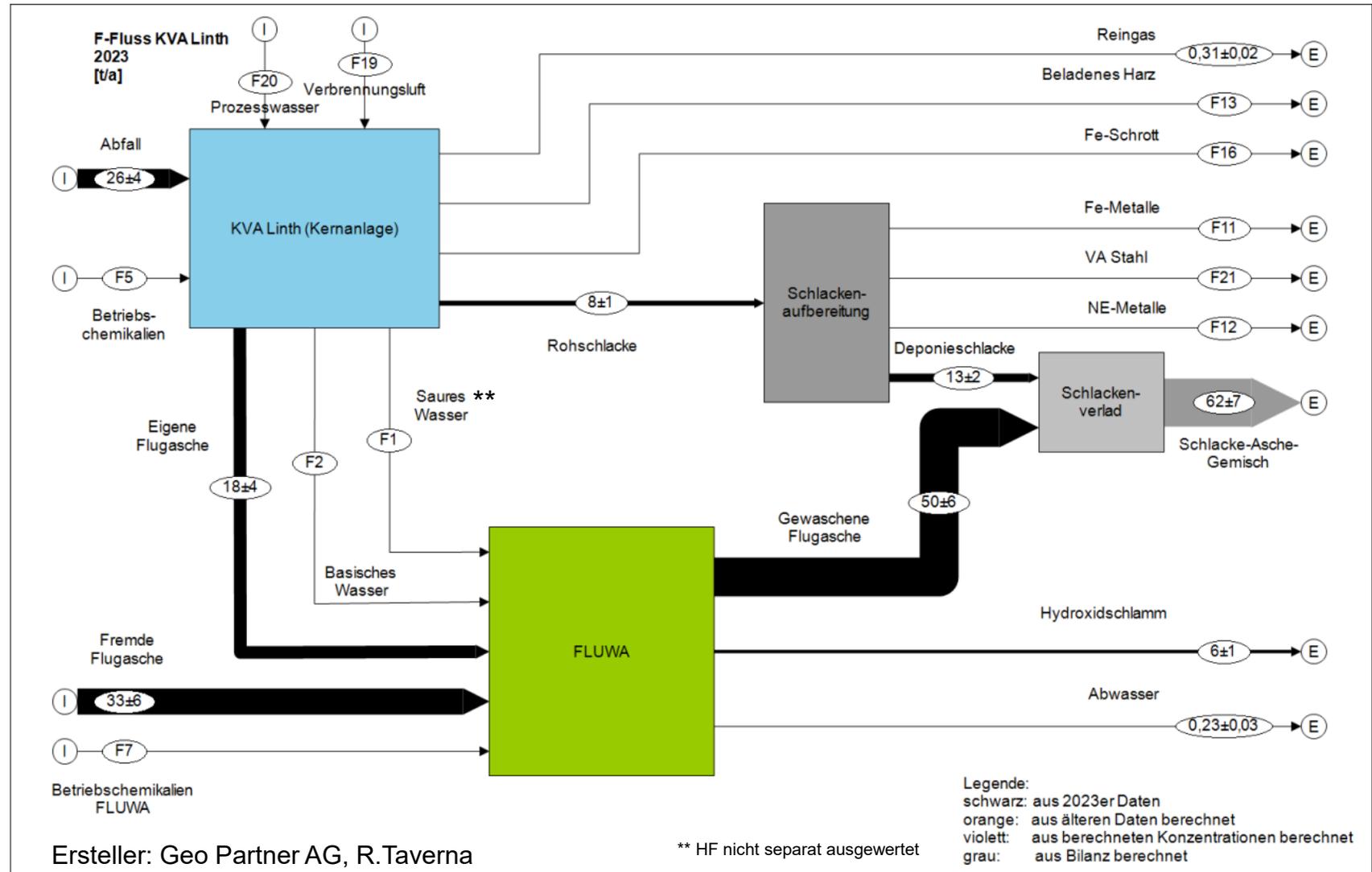
- Verbesserter Kenntnisstand zu den PFAS-Stoffströme
- Einschätzung der aktuell installierten Abgasreinigung (Wäscher und Reingas-SCR) hinsichtlich der Abtrennung bzw. Zerstörung von PFAS
- Berücksichtigung notwendiger Zusatzmassnahmen in der Planungsphase der neuen Abgasreinigungsanlagen (AGR)

- Bereitstellung von Ergebnissen der Messungen als Beitrag zur datenbasierten Diskussion (Verband, Behörden, Politik, Gesellschaft)
- Einbezug der Umweltbehörden (u.a. Departement Energie und Umwelt Glarus, BAFU)
- Erkenntnisse zu verfügbarer Messtechnik inkl. Bestimmungsgrenzen, Auswertung sowie Interpretation der Daten
- KVA als «Reallabor» für Entwickler und Anbieter relevanter Analyseverfahren
- Rückblickende Abschätzung des Eintrags von PFAS in die Umwelt über die Kehrichtverbrennung am Standort Niederurnen

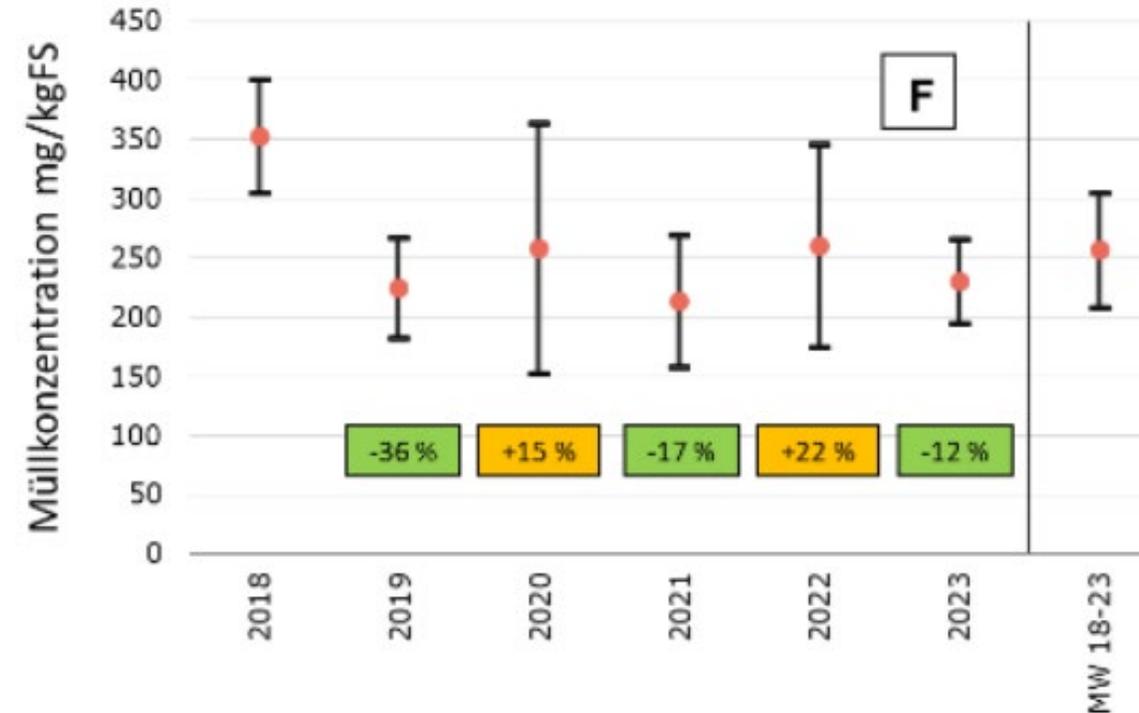


Stoffflussanalyse für Fluor (2023)

- Stoffflussanalyse für Fluor als Anhaltspunkt für den Anteil fluorierter Verbindungen im Abfall
- Input ca. 26 ± 4 t/a Fluor auf Basis der Output-Mengen
- Fluor-Fracht am Kamin ca. 310 kg/a
- Auswertung von Quartals-Stichproben (Abwasser) und Halbjahresmischproben (Schlacke, gewaschene Flugasche, Hydroxidschlamm)
- Abgaswerte aus Protokoll der periodischen LRV-Messung 2023 (Airmes AG)



- Von 2019 bis 2023 relativ stabile Inputmengen von 200-250 g Fluor pro Tonne Abfall
- Aktive Beschränkung der Annahme von «Rein-Fractionen» fluorhaltiger Abfälle (z.B. PTFE, PFA, PVDF sowie Spezialöle, Fette und Wachse) bereits seit 2010



Flugasche: 9 PFAS gemessen

Alle gemessenen Konzentrationen < BG

PF-Carbonsäuren C₄–C₉: < 0.1 µg/kg TS

PF-Sulfonsäuren C₄, C₆, C₈: < 0.1 µg/kg TS

Deponieschlacke: 9 PFAS gemessen

PFHxA: 0.1 µg/kg TS

PFBS: 0.6 µg/kg TS

Konzentrationen der restlichen PFAS < BG

PF-Carbonsäuren C₄, C₅, C₇–C₉: < 0.1 µg/kg TS

PF-Sulfonsäuren C₆, C₈: < 0.1 µg/kg TS

Hydroxidschlamm: 9 PFAS gemessen

Alle gemessenen Konzentrationen < BG

PF-Carbonsäuren C₄–C₉: < 0.1 µg/kg TS

PF-Sulfonsäuren C₄, C₆, C₈: < 0.1 µg/kg TS

Luft?

Abwasser: 35 PFAS gemessen

Alle gemessenen Konzentrationen < BG

PFBA < 0.01 µg/l

PFPeA < 0.005 µg/l

PF-Carbonsäuren C₆ bis C₁₄: < 0.002 µg/l

PF-Sulfonsäuren C₄ bis C₁₃: < 0.002 µg/l

Weitere PFAS (14 Verbindungen)

BG im Bereich < 0.02 bzw. < 0.002 µg/l

Analytik: Bachema AG, Schlieren

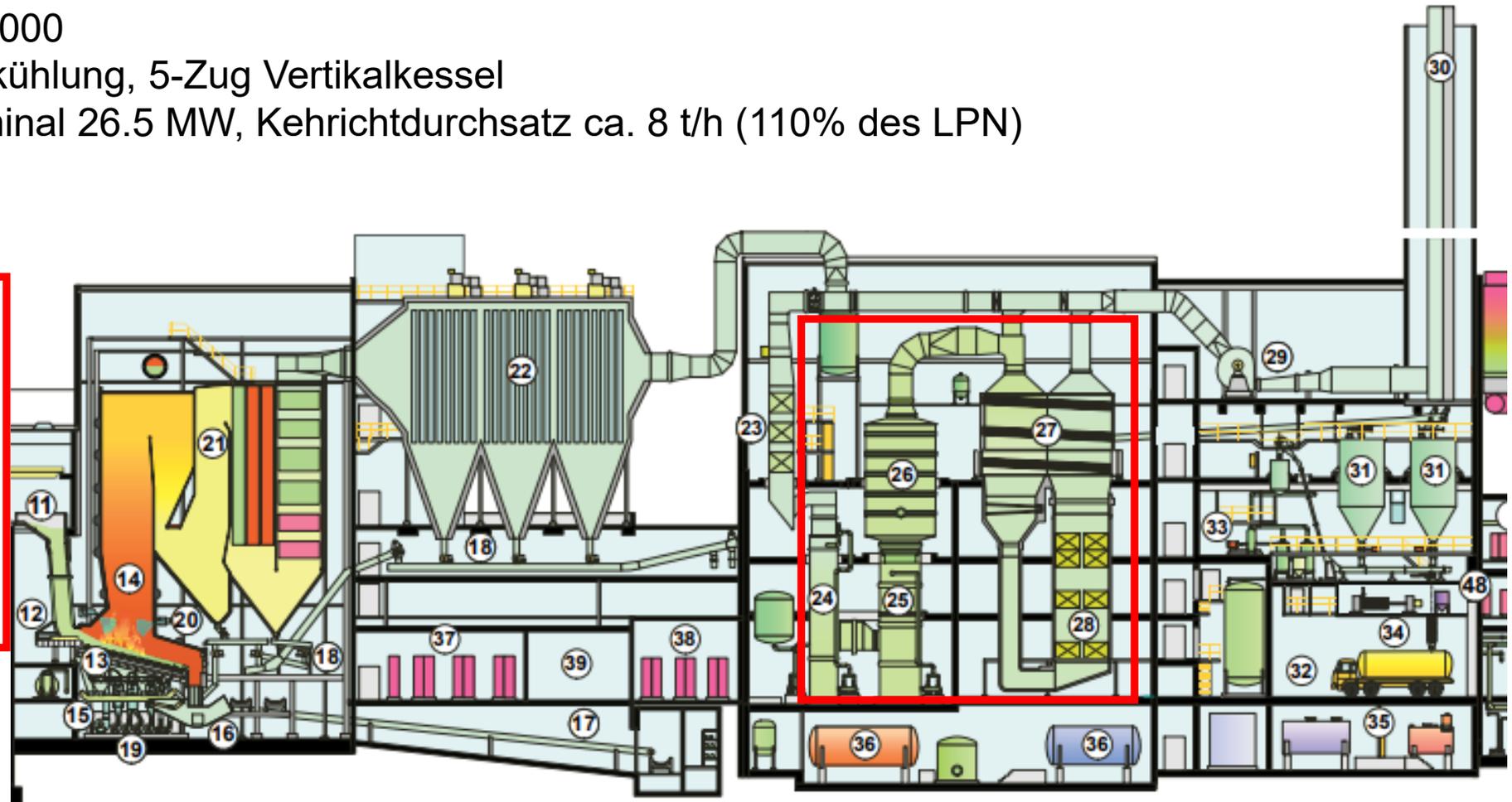
Inbetriebnahme im Jahr 2000

Vorschubrost mit Wasserkühlung, 5-Zug Vertikalkessel

Thermische Leistung nominal 26.5 MW, Kehrichtdurchsatz ca. 8 t/h (110% des LPN)

Nasse Abgasreinigung

- Quench / saure Stufe (24)
- Tropfenabscheider
- Basische Stufe (25)
- Nass-E-Filter (26)
- ND- und HD-DaGaVo
- Reingas-SCR (28)



Probenahme 1

Saure Stufe: 35 PFAS gemessen

Alle gemessenen Konzentrationen < BG

PF-Carbonsäuren C₄ bis C₁₄ < 0.1 µg/l

PF-Sulfonsäuren C₄ bis C₁₃ < 0.1 µg/l

Weitere PFAS (14 Verbindungen)

BG im Bereich < 0.1 bzw. < 1 µg/l

Probenahme 2

Basische Stufe: 35 PFAS gemessen

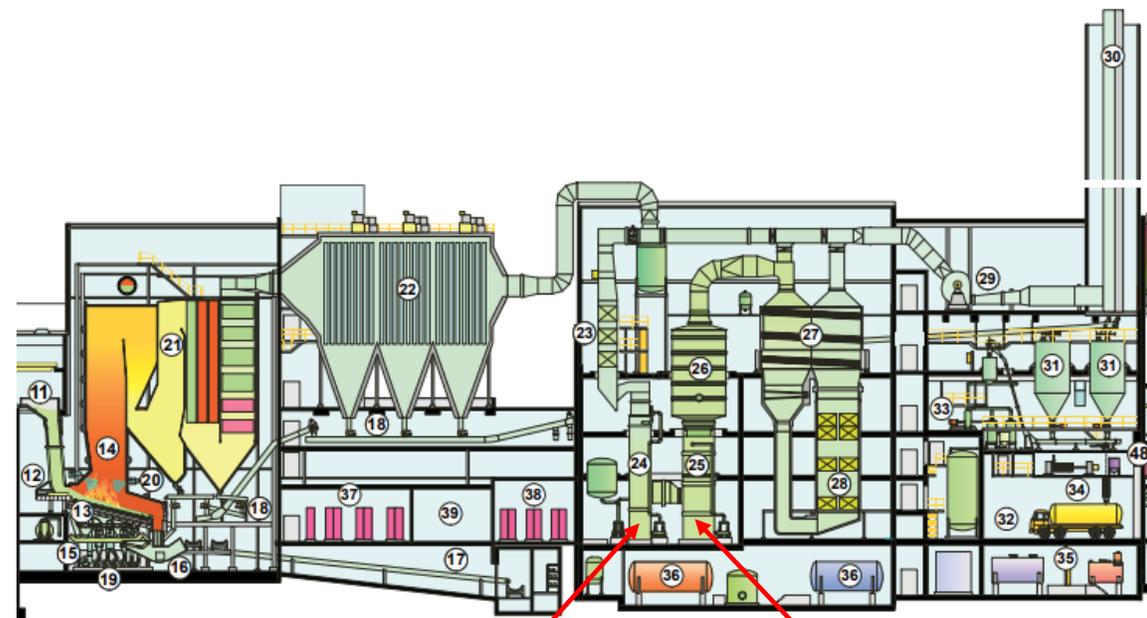
Alle gemessenen Konzentrationen < BG

PF-Carbonsäuren C₄ bis C₁₄ < 0.01 µg/l

PF-Sulfonsäuren C₄ bis C₁₃ < 0.01 µg/l

Weitere PFAS (14 Verbindungen)

BG im Bereich < 0.01 bzw. < 0.1 µg/l



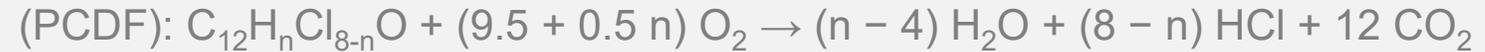
P 1

P 2

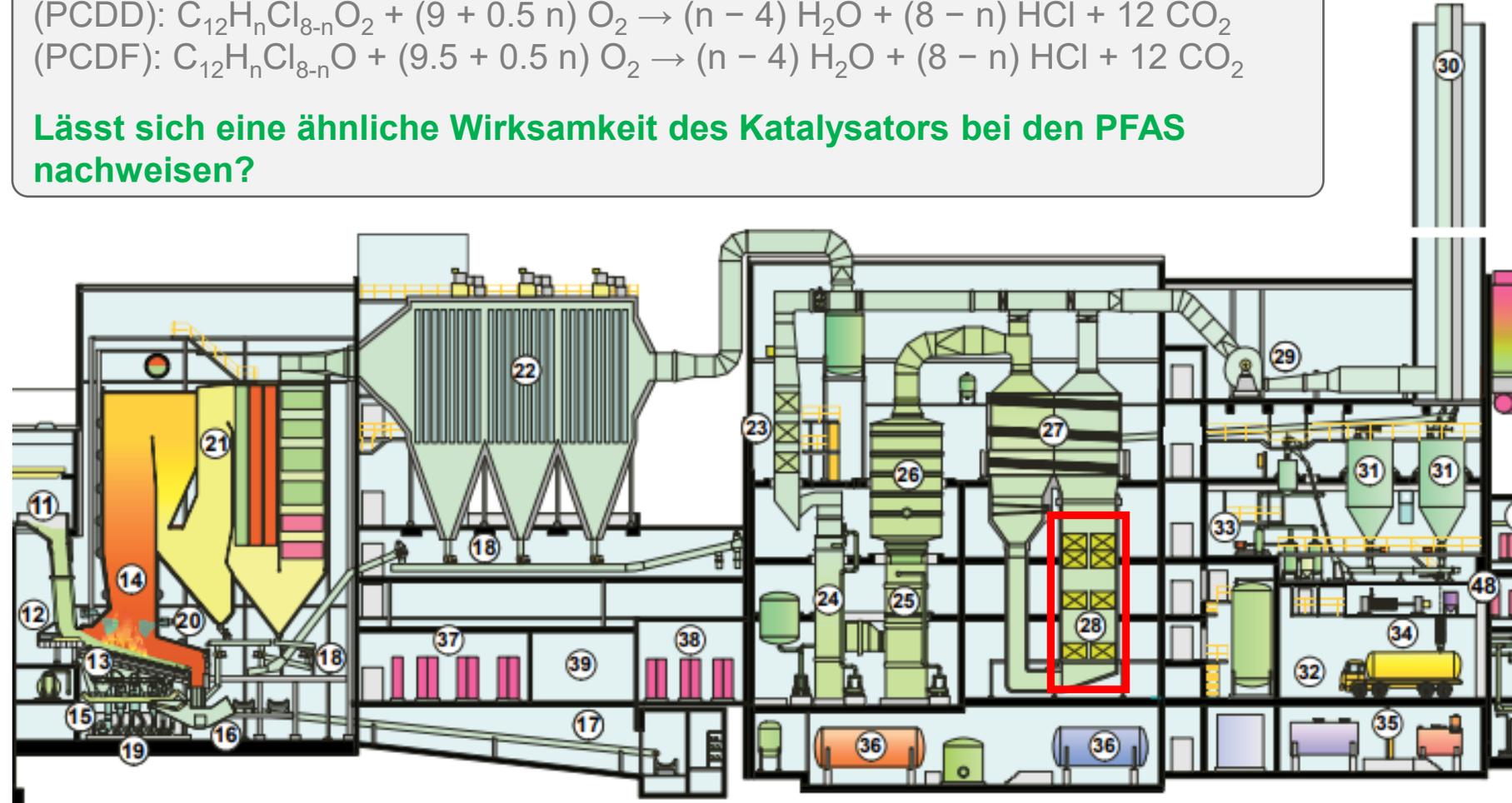
Beprobung der Wäscherkreisläufe während Durchführung der Abgasmessungen. Analytik: Bachema AG, Schlieren

Kein Nachweis von PFAS in den Washwasser-Kreisläufen der nassen Abgasreinigung

Katalytische oxidative Zerstörung bei PCDD/F nachgewiesen:



Lässt sich eine ähnliche Wirksamkeit des Katalysators bei den PFAS nachweisen?



Wabenkatalysator, Typ $\text{TiO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{WO}_3$

Inbetriebnahme im Jahr 2000

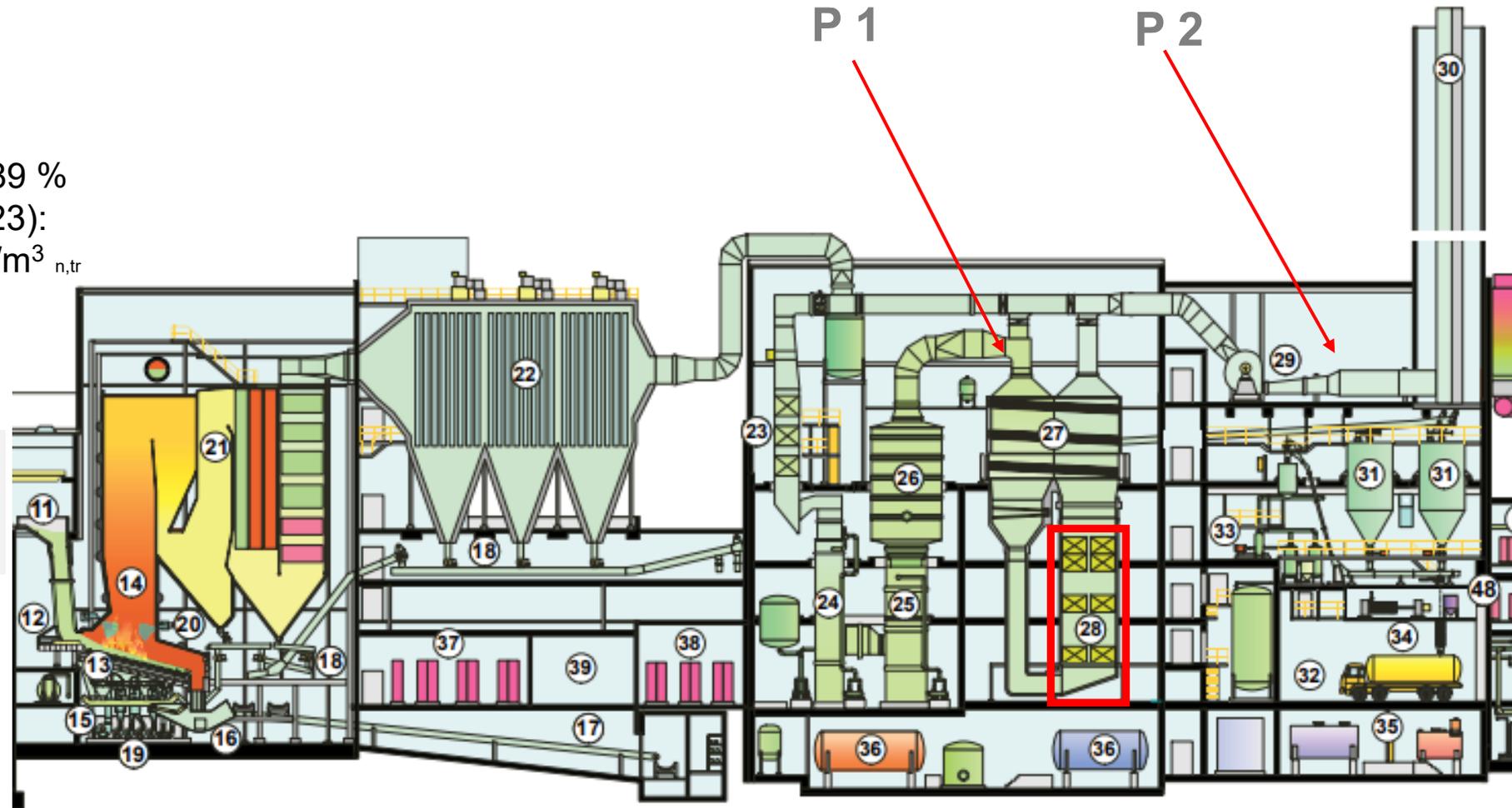
- 3 Ebenen
- Betriebstemperatur 248°C
- Restaktivität im Jahr 2016: 89 %
- [c] PCDD/F im Reingas (2023):
 $0.0029 \pm 0.0019 \text{ ng I-TEQ/m}^3_{n,tr}$

Probenahme 1

- Nach ND-DaGaVo /
vor SCR
- Abgastemperatur 112°C

Probenahme 2

- Nach SCR /
Saugzugventilator
- Abgastemperatur 150°C



Betriebsparameter während der Messkampagne

Erstelldatum: 13.09.2024												
Datum	Di 10. Sep 2024			Mi 11. Sep 2024			Do 12. Sep 2024					
	OL1	OL2	Total	OL1	OL2	Total	OL1	OL2	Total			
Verbrennungslinie												
Verbrannte Abfallmenge (Kran)	[t]	192.3	163.6	356.0	194.1	162.0	356.1	191.2	154.9	346.1		
Produktionszeit Ofenlinie	[h]	24.0	24.0		24.0	24.0		24.0	24.0			
Mittlere Dampfmenge	[t/h]	29.7	25.3	55.0	29.6	25.0	54.6	29.4	25.3	54.7		
Heizwert Hu	[MWh/t]	3.8	3.2	3.5	3.8	3.1	3.5	3.9	3.2	3.5		
Thermische Energie												
Betriebszeit Turbinen	[h]	24.0	24.0		24.0	24.0		24.0	24.0			
Generatorstillstände Anzahl	[-]											
Fernwärme	[MWh]			32.7			36.5			52.4		
Elektrische Energie												
		Geno1	Geno2	Total	Geno1	Geno2	Total	Geno1	Geno2	Total		
El. Energie Produktion	[MWh]	164.8	78.2	243.0	163.5	75.8	239.3	163.9	74.4	238.3		
El. Energie Abgabe	[MWh]			181.0			177.6			178.3		
El. Energie Eigenbedarf	[MWh]			62.0			61.8			60.5		
El. Energie Bezug	[MWh]			0.0			0.0			0.0		
Rauchgasmessung (Tagesmittelwert)												
		OL1	OL2		OL1	OL2		OL1	OL2			
CO	[mg/Nm3]	9.9	18.8		10.8	15.2		11.2	34.7			
NO	[mg/Nm3]	237.3	209.3		244.2	194.2		238.3	198.9			
Staub	[mg/Nm3]	1.0	0.9		1.3	1.0		0.9	0.7			
O2	[Vol%]	8.7	8.9		8.8	9.0		8.7	8.9			
Emissionen Reingas (Tagesmittelwerte)												
		OL1	OL2	TU OL1 OL2	OL1	OL2	TU OL1 OL2	OL1	OL2	TU OL1 OL2		
CO Grenzwert: 50	[mg/Nm3]	11.8	7.8	0 3	11.9	9.1	0 0	12.6	8.7	2 0		
NOx Grenzwert: 80	[mg/Nm3]	30.5	32.2	0 0	30.3	33.5	0 0	30.9	32.8	0 0		
NH3 Grenzwert: 5	[mg/Nm3]	0.1	1.2	0 0	0.1	0.9	0 0	0.1	1.0	0 0		
CO2	[vol%]	9.4	8.6		9.4	8.6		9.5	8.6			
O2	[Vol%]	10.4	10.6		10.5	10.6		10.4	10.6			
H2O	[Vol%]	18.4	16.6		17.9	16.2		18.3	16.4			

KVA Linth Linie1

	Erstelldatum: 13.09.2024			
Datum	Di 10 Sep. 24	Mi 11 Sep. 24	Do 12 Sep. 24	
Verbrennungsluftsystem L1 [DISP104]				
Korrektur Beschickung Fb	[%]	32.7	35.9	37.2
Korrektur Rost Fr	[%]	3.9	3.4	4.6
Luftverteilung Primärluft Istwert	[Nm3/h]	25'977.9	26'083.7	26'242.2
Luftverteilung Sekundärluft Istwert	[Nm3/h]	15'153.6	15'175.7	15'024.8
Gesamtluft Istwert	[Nm3/h]	41'129.2	41'258.1	41'267.1
Luftmenge LuVo	[Nm3/h]	25'977.9	26'083.7	26'242.2
Lufttemperatur vor LuVo	[°C]	20.1	18.9	15.5
Lufttemperatur nach LuVo	[°C]	38.2	38.4	35.5
Frischdampfmenge	[t/h]	29.7	29.6	29.4
Frischdampfdruck	[bar]	38.9	38.9	38.9
Frischdampftemperatur	[°C]	395.0	395.0	394.9
Mittelwert Feuertemperatur	[°C]	878.9	868.9	863.1
		1'016.5	1'011.4	992.0
Feuerraum Druckdifferenz	[mbar]	-0.2	-0.2	-0.3
Kohlenmonoxid im Rohgas	[mg/Nm3]	12.2	13.2	13.7
Sauerstoff im Rohgas	[Vol%]	8.7	8.8	8.8
Stickoxid im Rohgas	[mg/Nm3]	292.0	298.4	291.3

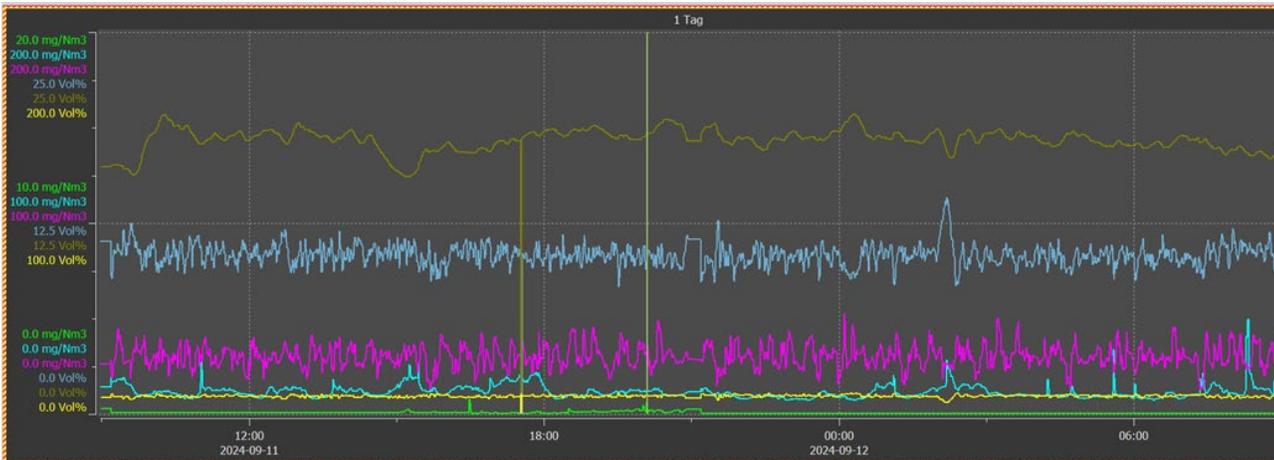


ABB System 800xA mit Datenspeicher PGIM
Siloveda® Messdaten-Management, Girsberger Informatik AG

Regulärer Anlagenbetrieb während der Durchführung der PFAS-Messungen an Ofenlinie 1 am 11.09.2024

Teil 1 - KVA Linth

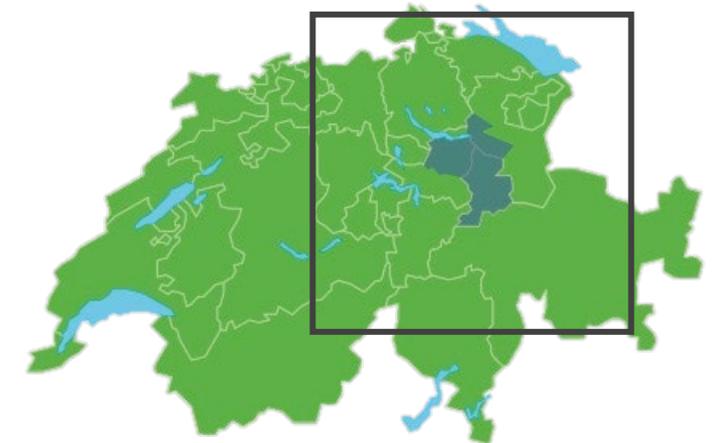
- Allgemeine Informationen zur KVA Linth
- Motivation zur Durchführung der Untersuchungen
- Fluor- und PFAS-Stoffflüsse: Bisherige Daten
- Anlagenkonfiguration und Betriebsparameter zum Zeitpunkt der Messkampagne



Teil 2 - Airmes

- Kurzpräsentation Airmes AG
- Messkonzept
- Analytik und Resultate

- Ausblick





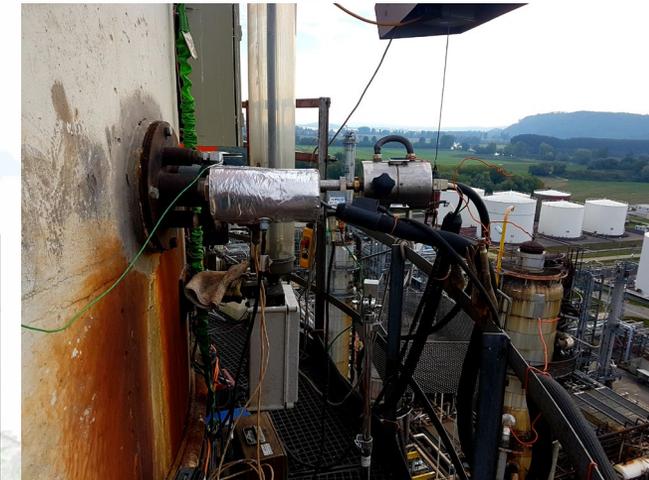
40 Jahre Messerfahrung (Dr. Graf AG/Neosys AG)
Firmengründung im Jahr 2002

4 Naturwissenschaftler
3 Messtechniker
1 Sekretärin

ca. 140 Kampagnen/Jahr in der ganzen Schweiz

Emissions- / Gasmessungen an div. Anlagen:

- Kehrlichtverbrennungsanlagen
- Zementwerke
- Chemische Produktion
- Stahlindustrie
- Heizzentralen (> 1 MW)
- Spezialmessungen



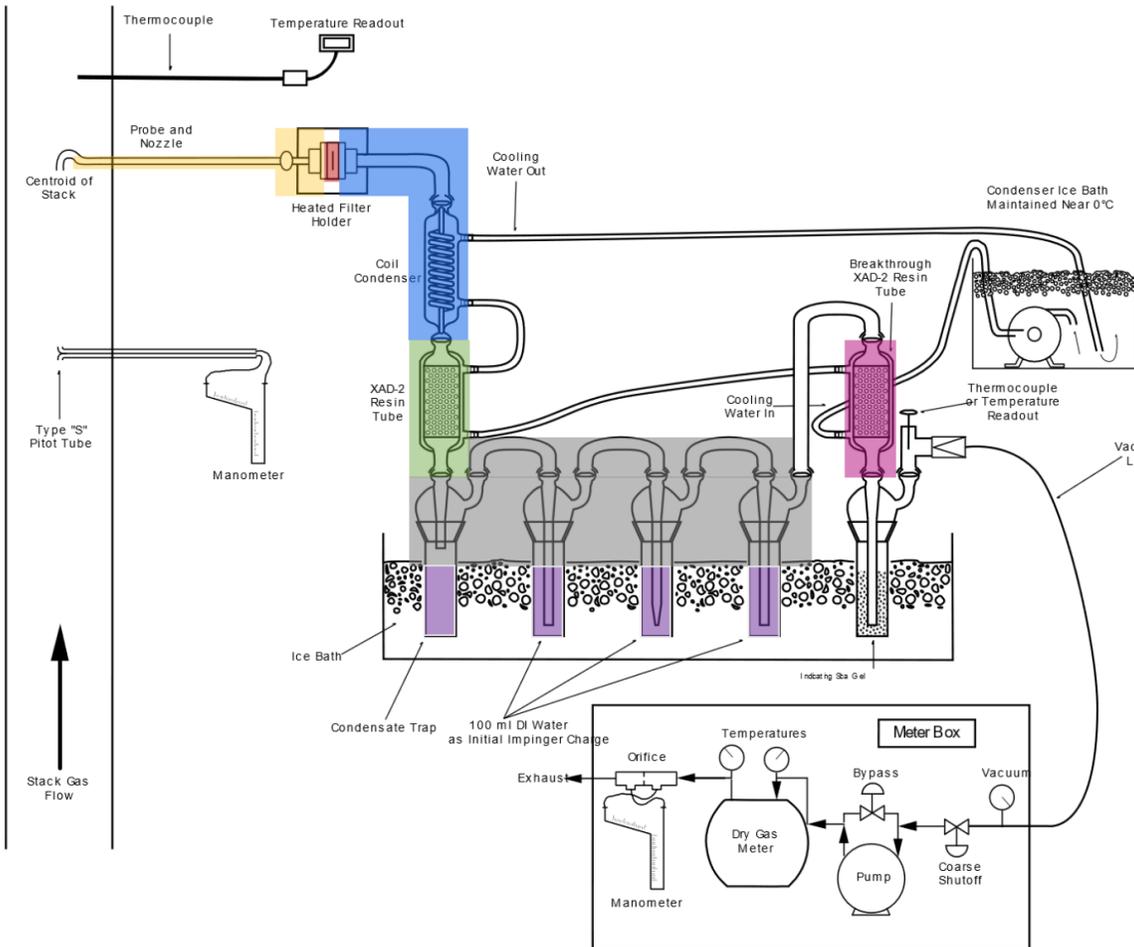


Figure OTM-45-1. Sampling Train

OTM 45 Visual Container Guide

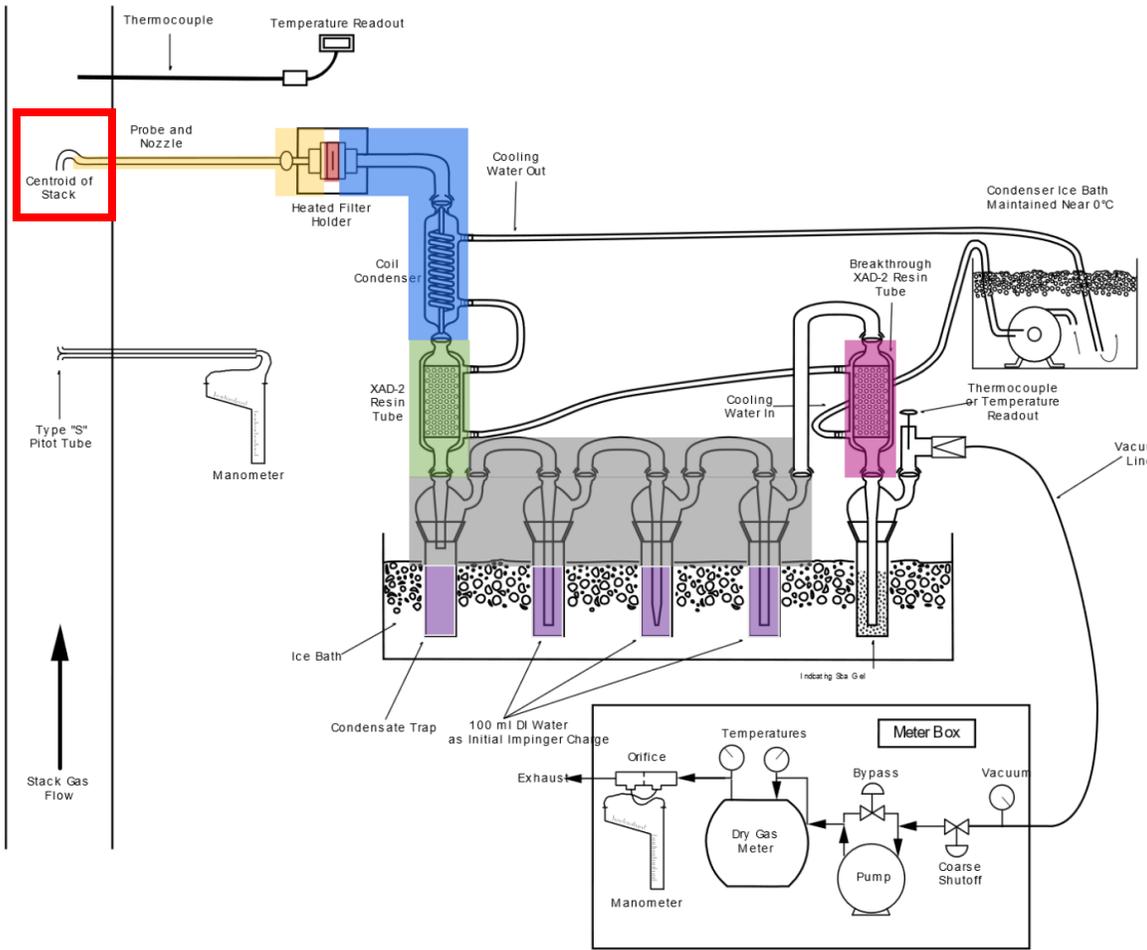
- #1 Filter
- #2 Front Half Rinse
- #3 XAD-2
- #4 Back half Rinse
- #5 Condensate and Impinger Water
- #6 Impinger Rinse
- #7 Breakthrough XAD-2

- Basierend auf OTM-45 (2021)
U.S. Environmental Protection Agency



- Einflüsse von EN-Richtlinie 1948-1





OTM 45 Visual Container Guide

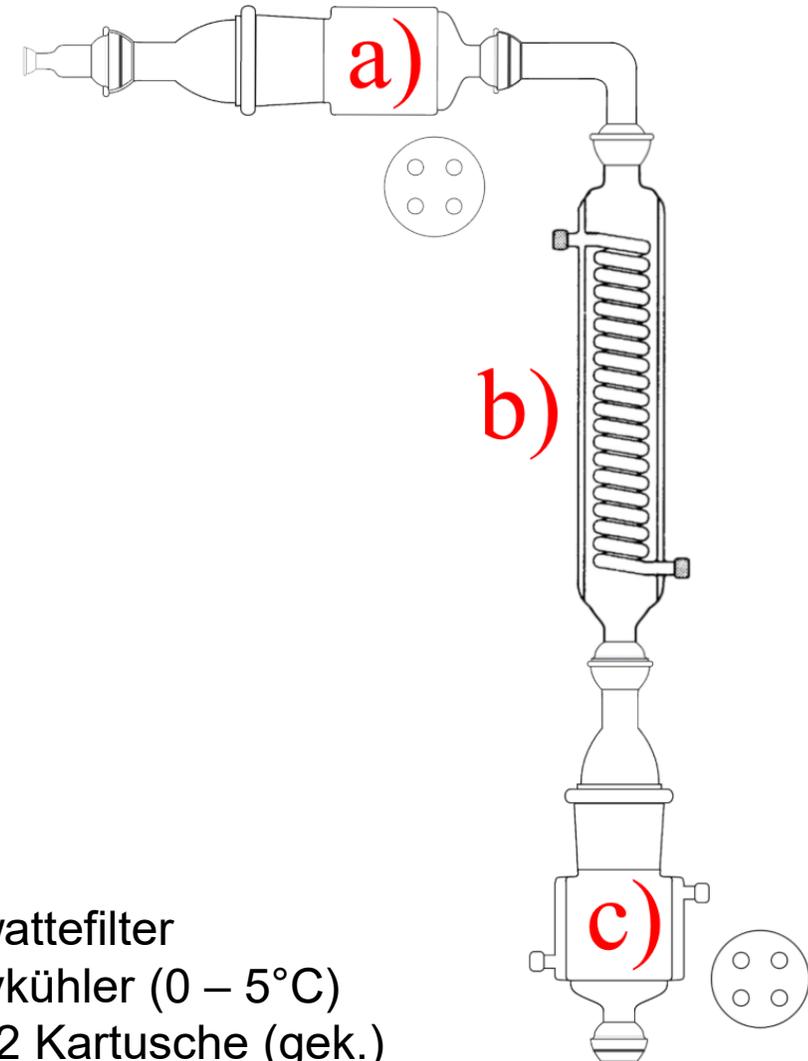
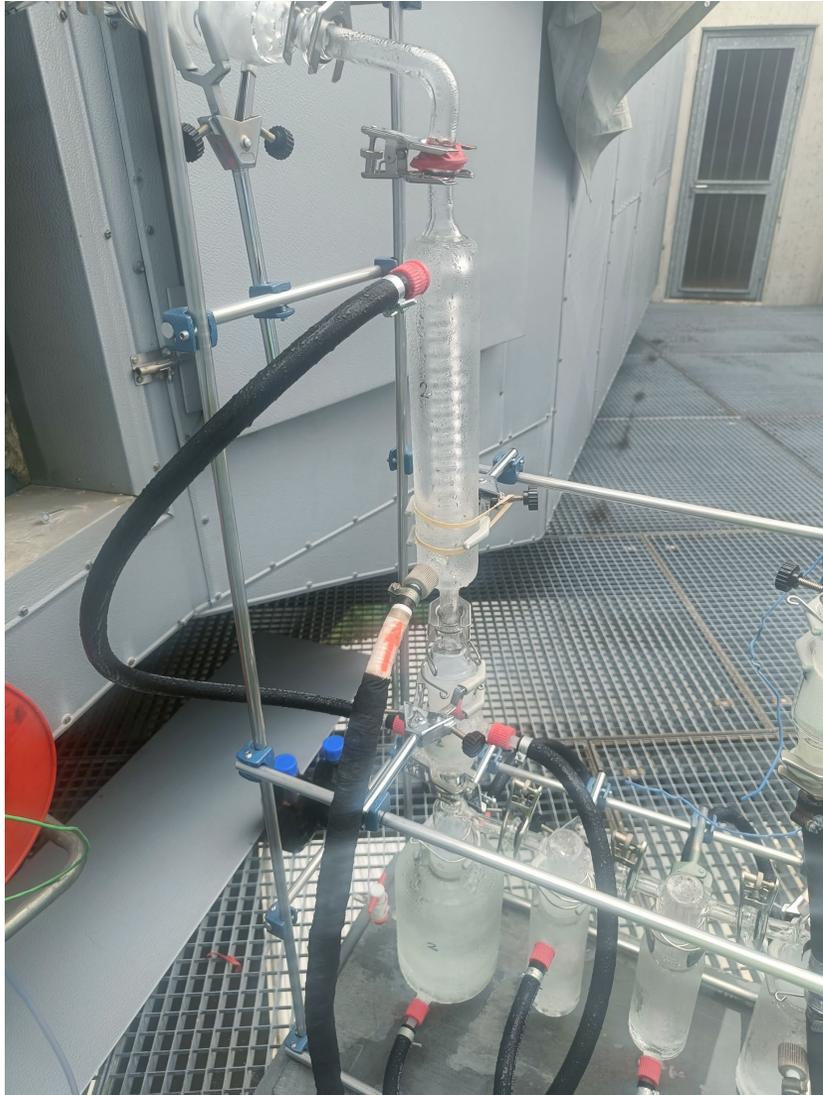
- #1 Filter
- #2 Front Half Rinse
- #3 XAD-2
- #4 Back half Rinse
- #5 Condensate and Impinger Water
- #6 Impinger Rinse
- #7 Breakthrough XAD-2

- Isokinetische Probenahme
 - Tropfen / Aerosol
 - staubgebunden

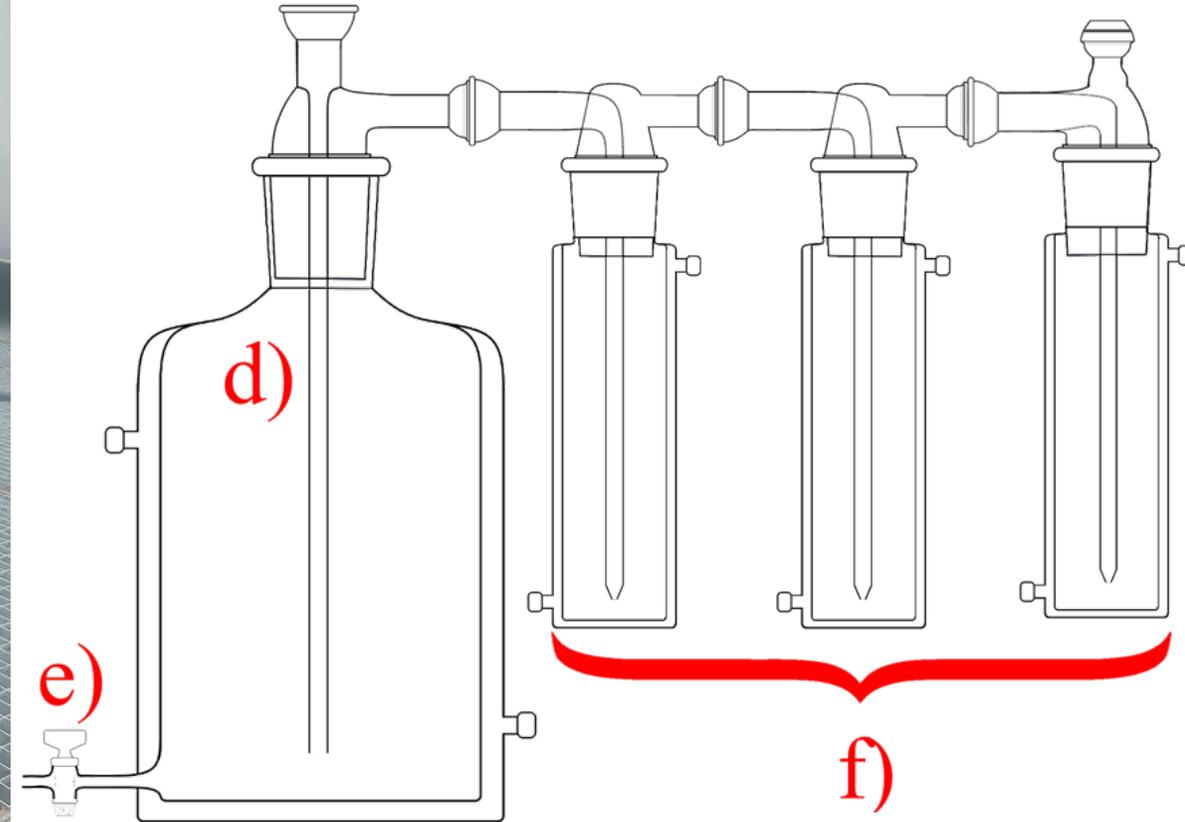
- Abstimmung Düsendurchmesser (mm) und Absaugrate (L/min)

- 20 – 25 L/min während 10 Stunden
 >> Absaugvolumen: ca. 12 – 15 m³_b

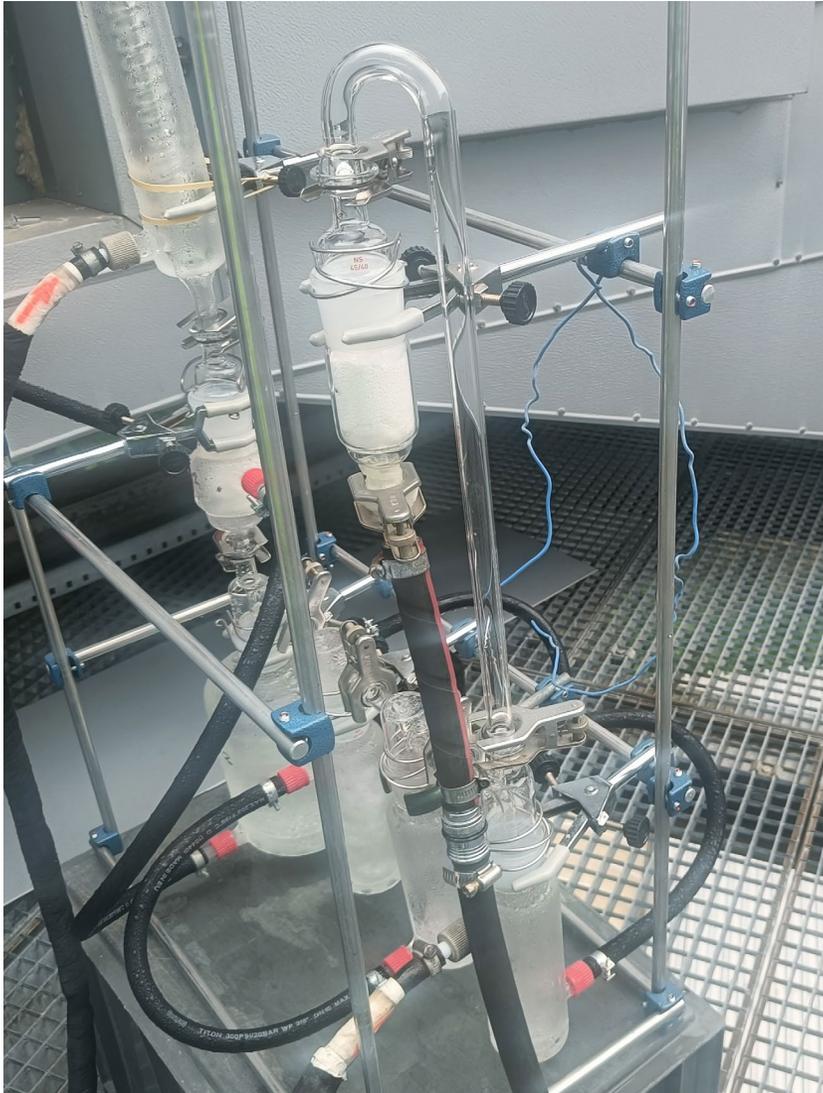
Figure OTM-45-1. Sampling Train



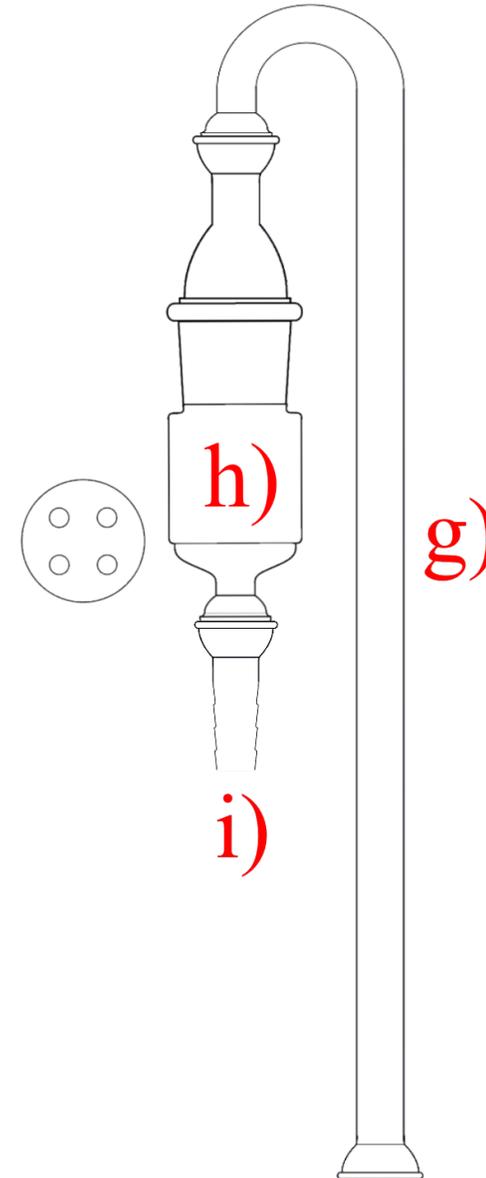
- a) Quarzwattefilter
- b) Intensivkühler (0 – 5°C)
- c) 1.XAD-2 Kartusche (gek.)



- d) Kondensatflasche
- e) Ablasshahn
- f) Impinger



- g) Steigrohr
- h) 2. XAD-2-Kartusche
- i) Verbindung zu Absaugung

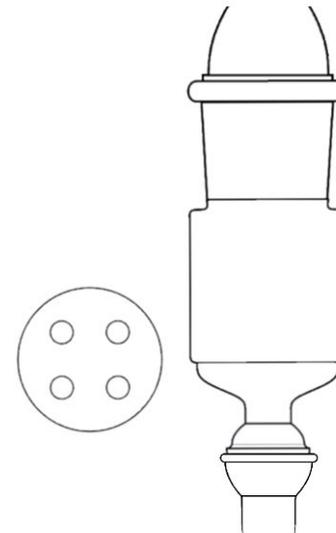
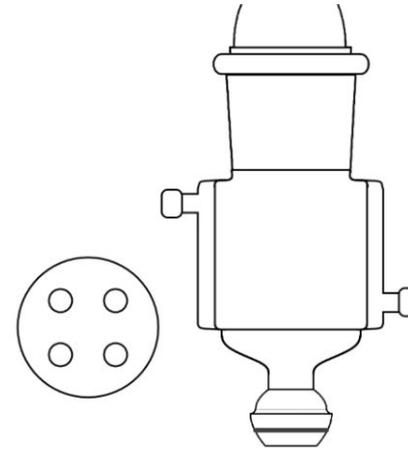


- Durchgeführt von Wessling in Lyss

WESSLING
part of **ALS Limited**



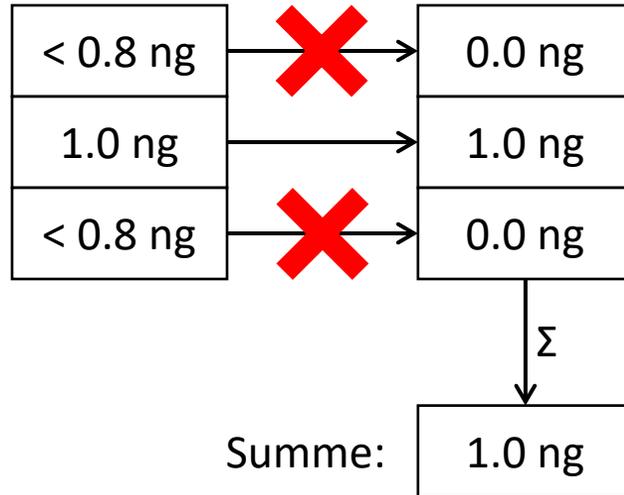
- Analyse in 3 Fraktionen
 - I. Sonde, Filter, Apparatur und Kondensat
 - II. 1. XAD-Kartusche
 - III. 2. XAD-Kartusche (Kontrolle)
- PFAS-freie Lösungsmittel



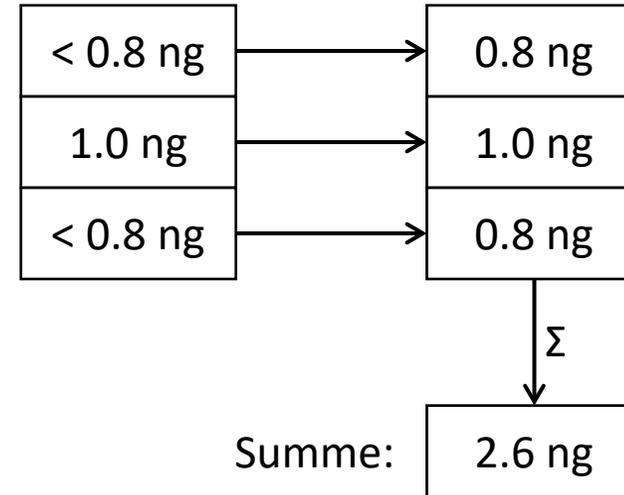
	Rohgas Verbindung	App. [ng]	1. XAD [ng]	2. XAD [ng]
Carbonsäure	PFBA	< 4.7	< 8.0	< 8.0
	PFPeA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHxA	< 0.5	1.0	< 0.8
	PFHpA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFOA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFNA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFUnA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDoA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFTTrDA	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFTeDA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
Sulfonsäuren	PFBS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFPeS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHxS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHpS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFOS	< 0.5	0.95	< 0.8
	PFNS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFUnDS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDoS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFTTrDS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFOSA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
6:2FTS	< 2.4	< 0.8	< 0.8	

	Reingas Verbindung	App. [ng]	1. XAD [ng]	2. XAD [ng]
Carbonsäure	PFBA	< 4.7	< 8.0	< 8.0
	PFPeA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHxA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHpA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFOA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFNA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFUnA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDoA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFTTrDA	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFTeDA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
Sulfonsäuren	PFBS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFPeS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHxS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFHpS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFOS	< 0.5	0.84	< 0.8
	PFNS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFUnDS	< 0.5	< 0.8	< 0.8
	PFDoS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFTTrDS	< 2.4	< 4.0	< 4.0
	PFOSA	< 0.5	< 0.8	< 0.8
6:2FTS	< 2.4	< 0.8	< 0.8	

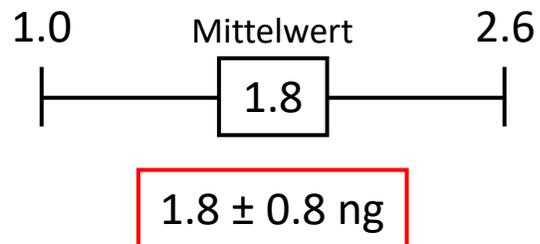
- Minimalmenge



- Maximalmenge



- Resultatangabe V1



- Resultatangabe V2

$$\max. \left\{ \begin{array}{l} BG/NWG \cdot Bz. F \\ \sqrt{(Max - MW)^2 + (MW \cdot \sqrt{rel. F^2 + Bz. F.^2})^2} \end{array} \right.$$

1.8 ± 0.8(4) ng

- Konzentrationswerte (unbezogen)

Linie 1, vor Kat					
Messzeit		V	m [ng]		c_n
von	bis	$m^3_{n,tr}$	Min	Max	$ng/m^3_{n,tr}$
07:45	17:45	12.296	2.0	64.0	2.7 ± 2.6

Linie 1, Reingas					
Messzeit		V	m [ng]		c_n
von	bis	$m^3_{n,tr}$	Min	Max	$ng/m^3_{n,tr}$
07:00	17:00	13.050	0.8	63.0	2.4 ± 2.4

- Konzentrationswerte (auf 11-Vol.-% O₂ bezogen)

Messzeit		V m ³ _{n,tr}	m [ng]		c _n * ng/m ³ _{n,tr}
von	bis		Min	Max	
07:45	17:45	12.296	1.0	64.0	2.3 ± 2.4

Messzeit		V m ³ _{n,tr}	m [ng]		c _n * ng/m ³ _{n,tr}
von	bis		Min	Max	
07:00	17:00	13.050	0.8	63.0	2.2 ± 2.2

* auf einen Sauerstoffwert von 11% bezogen

- Sauerstoffmessung nach Absaugeinheit (Pumpe/Gasuhr)
 - Vergleich mit kontinuierlicher Messung im Kamin

➔ Rauchgas geht effektiv durch Apparatur

- Spike auf 1.XAD-Kartusche
 - ^{13}C -PFOA und ^{13}C -PFOS
 - Wiederfindung in Fraktion: 95 – 104% bei Analyse
 - Wiederfindung in anderen Fraktionen: < BG

➔ Analyt bleibt in Apparatur

Ein signifikanter Einfluss der Abgasreinigung auf die PFAS-Konzentration im Reingas lässt sich mit den vorgestellten Daten nicht nachweisen

PFAS-Konzentrationen in den Wäscherkreisläufen liegen unterhalb der Bestimmungsgrenzen der verwendeten Analyseverfahren

Die Reingas-SCR hat keinen signifikanten Einfluss auf die PFAS-Emissionen



Zukünftige / laufende Aktivitäten

KVA Linth

- Online-Messungen von PFAS im Abgas mittels Flugzeit-MS
- Informations-/Erfahrungsaustausch mit dem METAS (Eidgenössisches Institut für Metrologie)
- Wiederholung der PFAS-Emissionsmessung an neuer OL2 im Jahr 2028

Airmes

- Probenahme anpassen (grösseres Volumen) und ggf. vergleichen mit anderen Methodiken
- Resultatangabe vereinheitlichen (Grenzwerte / Summenbildung / toxikologische Gewichtungen)

Weitere Informationen:

www.kva-linth.ch



Vielen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit

Weitere Informationen:

www.airmes.ch

Stefan Ringmann

Leiter Verfahren & Technik
KVA Linth

Im Fennen 1a
CH-8867 Niederurnen

+41 55 617 27 40

info@kva-linth.ch



Simon Burgener

Projektleiter / Messtechniker
Airmes AG

Industrie Neuhof 31
CH-3422 Kirchberg BE

+41 32 666 30 10

info@airmes.ch

