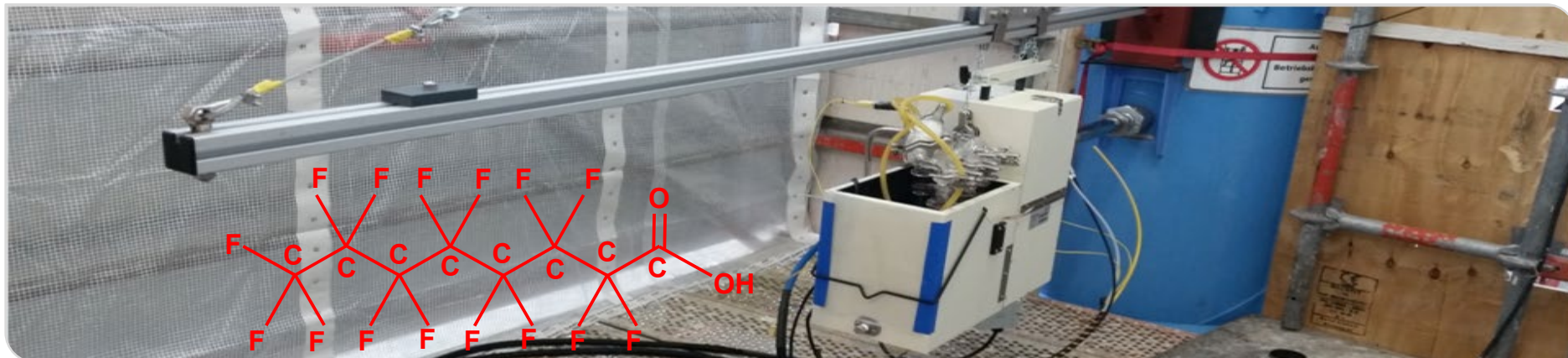


Verbrennung von PTFE zur Bewertung der Freisetzung polyfluorierter organischer Substanzen

Hans-Joachim Gehrman¹, Manuela Hauser¹, Hartmut Mätzing¹, Krasimir Aleksandrov¹, Dieter Stapf¹, Manuela Wexler¹, Daniel Pigeon²

¹Institut für Technische Chemie (ITC); ²W.L. Gore & Associates, Inc., Elkton, MD 21901, USA

Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen in Bamberg 2022



Startseite » Chemie » PFAS: Umweltgifte für die Ewigkeit

PFAS

Wissen
20.04.2020
Lesedauer ca. 7
Minuten
Drucken
Teilen

Umweltgifte für die Ewigkeit

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen sind praktisch unzerstörbar. Dadurch werden sie zu einem immer größeren Problem. Auch in Deutschland.

von Patricia Klatt



© PATRICIA KLATT (AUSSCHEIT)

Im Dezember 2019 mussten die Stadtwerke des kleinen Rastatter Ortsteils Förch Trinkwasser in Flaschen zu ihren Kunden bringen. Das Leitungswasser war bei Teilen der Bevölkerung unbenutzbar – belastet mit per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS). Ebenfalls im Dezember 2019 wurde in Brüssel von

<https://www.spektrum.de/wissen/pfas-umweltgifte-fuer-die-ewigkeit/1724648>, download 10.03.2022

Ein Artikel von Michael Welland | 06.02.2017

Greenpeace-Erfolg: Größter Ausrüster von Outdoor-Kleidung wird Branche verändern

GESCHAFFT!

Mit gutem Beispiel voran: Outdoor-Ausrüster Gore Fabrics verzichtet künftig in der Herstellung auf gefährliche PFC. Greenpeace leistete jahrelang Überzeugungsarbeit.



© Fei Zhang / Greenpeace

1 / 4 Erfolg für den Umweltschutz

<https://www.greenpeace.de/themen/endlager-umwelt/textilindustrie/geschafft/>

Liste der untersuchten PFAS*

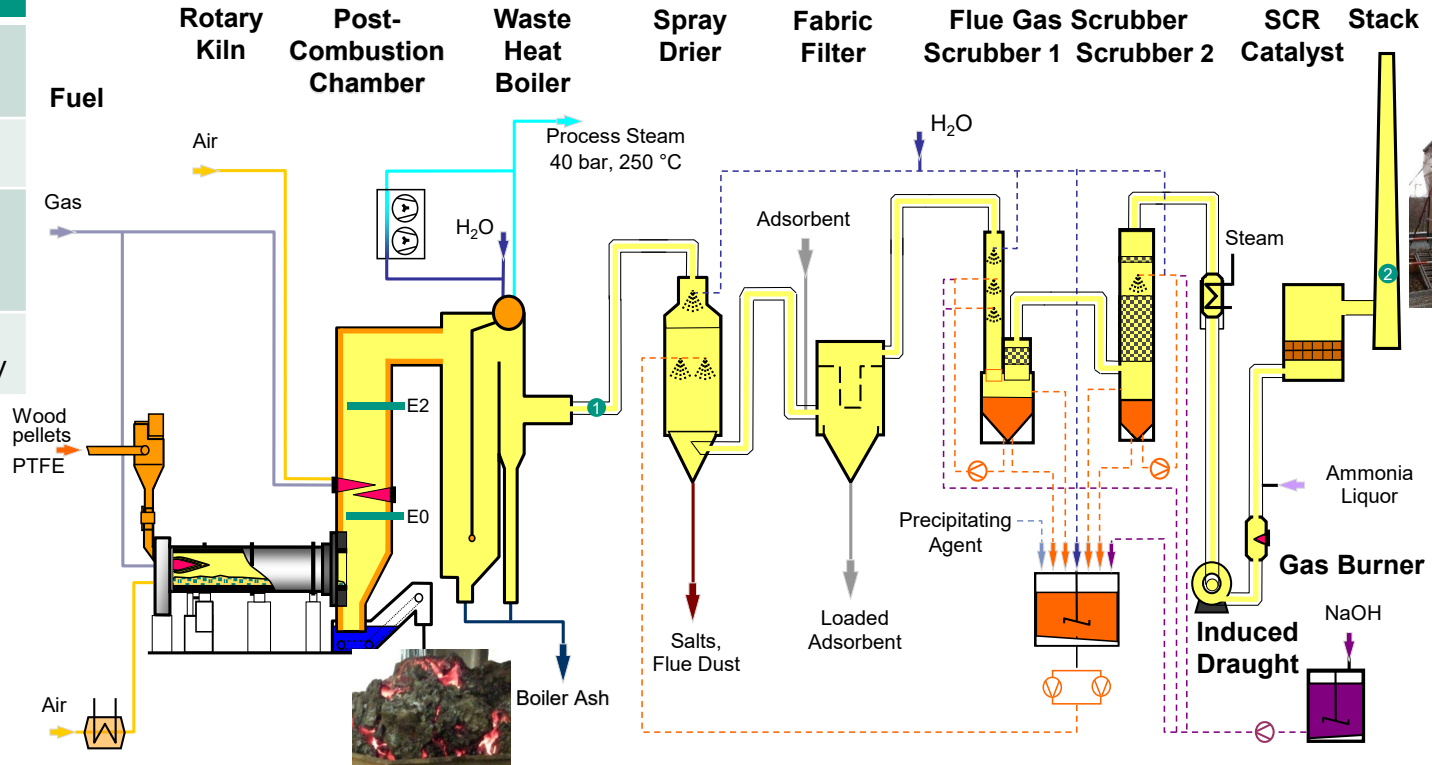
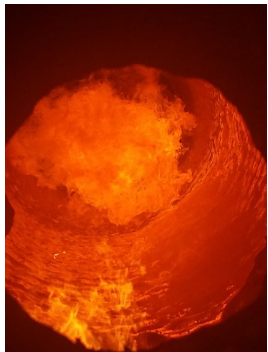
Compound	CAS Number	Abbreviation	Quantitation limit [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Perfluorobutanoic acid	375-22-4	PFBA [PFC C4]	6
Perfluoropentanoic acid	2706-90-3	PFPeA [PFC C5]	0.3
Perfluorohexanoic acid	307-24-4	PFHxA [PFC C6]	0.3
Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	PFHpA [PFC C7]	0.3
Perfluorooctanoic acid	335-67-1	PFOA [PFC C8]	0.3
Perfluorononanoic acid	375-95-1	PFNA [PFC C9]	0.3
Perfluorodecanoic acid	335-76-2	PFDA [PFC C10]	0.3
Perfluoroundecanoic acid	2058-94-8	PFUdA [PFC C11]	0.3
Perfluorododecanoic acid	307-55-1	PFDoA [PFC C12]	0.3
Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	PFTrDA [PFC C13]	0.3
Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	PFTeDA [PFC C14]	0.3
Perfluorobutanesulfonic acid	375-73-5	PFBS [PFS C4]	0.3
Perfluorohexanesulfonic acid	355-46-4	PFHxS [PFS C6]	0.3
Perfluoroheptanesulfonic acid	375-92-8	PFHpS [PFS C7]	0.3
Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	PFOS [PFS C8]	0.3
Perfluorodecanesulfonic acid	335-77-3	PFDS [PFS C10]	0.3
Perfluorooctanesulfonamide	754-91-6	PFOSA	0.3
N-Methyl- Perfluorooctanesulfonamide	31506-32-8	N-Me-FOSA	0.3
N-Ethyl- Perfluorooctanesulfonamide	4151-50-2	N-Et-FOSA	0.3
N-Methyl-Perfluorooctane- sulfon amidoethanol	24448-09-7	N-Me-FOSE alcohol	0.3
N-Ethyl-Perfluorooctane- sulfonamidoethanol	1691-99-2	N-Et-FOSE alcohol	0.3
1H,1H,2H,2H-Perfluoro- octanesulphonic acid	27619-97-2	1H, 1H, 2H, 2H- PFOS	0.3
2H,2H,3H,3H-Perfluoro- undecanoic acid	34598-33-9	4HPFUnA	0.3
Perfluoro-3-7-dimethyl octane carboxylate	-	PF-3,7-DMOA	0.3
7H-Dodecafluoro heptane carboxylate	-	HPFHpA	6
2H,2H-Perfluoro decan carboxylate	-	H2PFDA	0.3
1H,1H,2H,2H-Perfluorohexan-1-ol	2043-47-2	4:2 FTOH	24
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan-1-ol	647-42-7	6:2 FTOH	24
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecan-1-ol	678-39-7	8:2 FTOH	24
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecan-1-ol	865-86-1	10:2 FTOH	24
Trifluoroacetic acid	76-05-1	TFA	0.4

*Per- und
Polyfluorierte
Alkylsubstanzen

Versuchsanlage

Kenndaten

Gesamtleistung	2,5 MW
Drehrohr	1,5 MW
Nachbrennkammer	1 MW
Abgasreinigung	17. BImSchV



② Sample locations for HF and PFOAs as well as flue gas composition and flow measurement



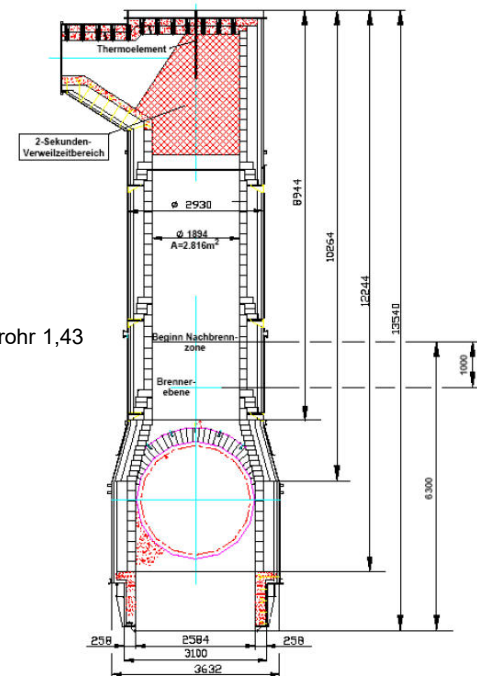
Versuchsprogramm

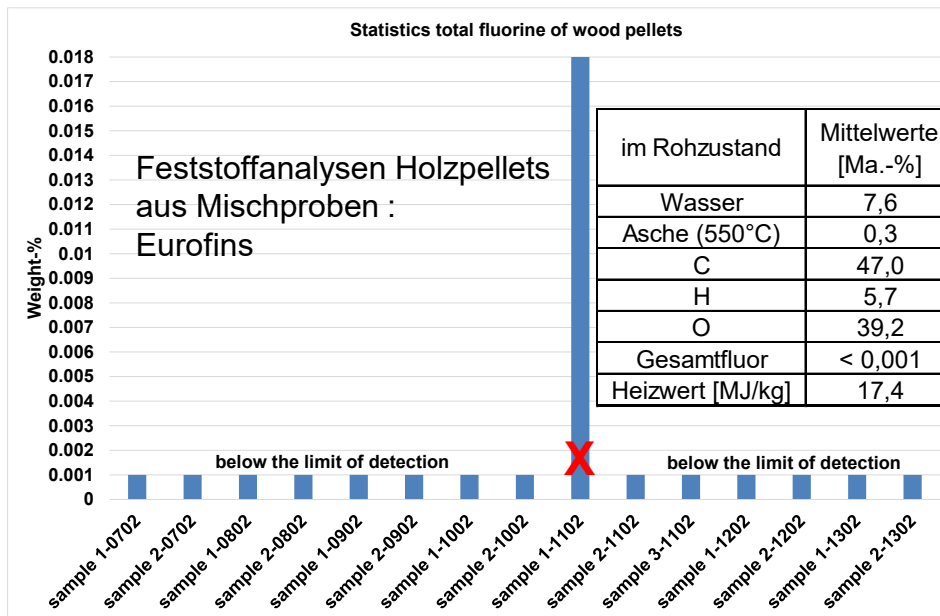
- Optimale Betriebseinstellung Drehrohr
- Immer paarweise Versuche bei „setting 1“ und „setting 2“
- Setting 1: 870°C bei 4 sec
Setting 2: 1020°C bei 2,7 sec
- Mindestens 5 Wiederholungen je Einstellung (Control und mit PTFE)
- Über Nacht Langzeitprobenahme (8 bis 10 Stunden) für Flugstaubbeprobung und HF-Abscheidung

		unit	setting S1	setting S2
Rotary kiln	mass flow wood pellets	kg/h	100	
	main air	m ³ _N /h	800	
	volume flow natural gas to burner D12	m ³ _N /h	50	
	volume flow combustion air to burner D12	m ³ _N /h	340	
	volume flow cooling air	m ³ _N /h	790	
	inclination	°	2	
	rotation speed	rev p.m.	0,6	
	temperature flue gas outlet	°C	800 - 850	
	thermal power	MW	1	

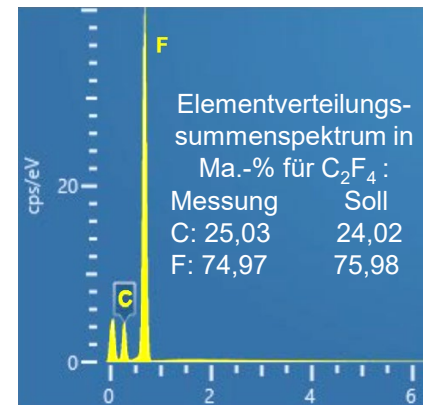
Vergasung Erdgas: λ 0,7; Verbrennung Pellets: λ 2,5; Gesamtstöchiometrie Drehrohr 1,43

combustion chamber	volume flow natural gas to burner D4.1	m ³ _N /h	25	50
	sum of volume flow combustion air to burner D4.1	m ³ _N /h	800	1250
	volume flow natural gas to burner D4.2	m ³ _N /h	25	50
	sum of volume flow combustion air to burner D4.2	m ³ _N /h	800	1250
	residence time	s	4,0	2,7
	temperature flue gas post-combustion chamber outlet (with control)	°C	870	1020
	thermal power	MW	0,5	1

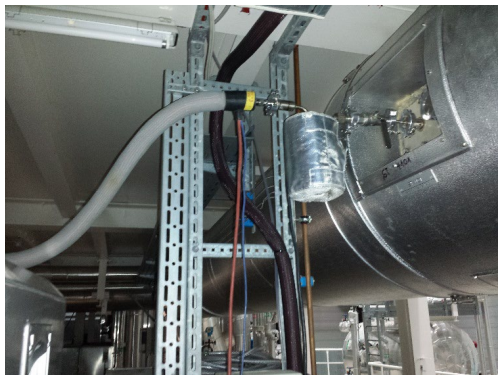




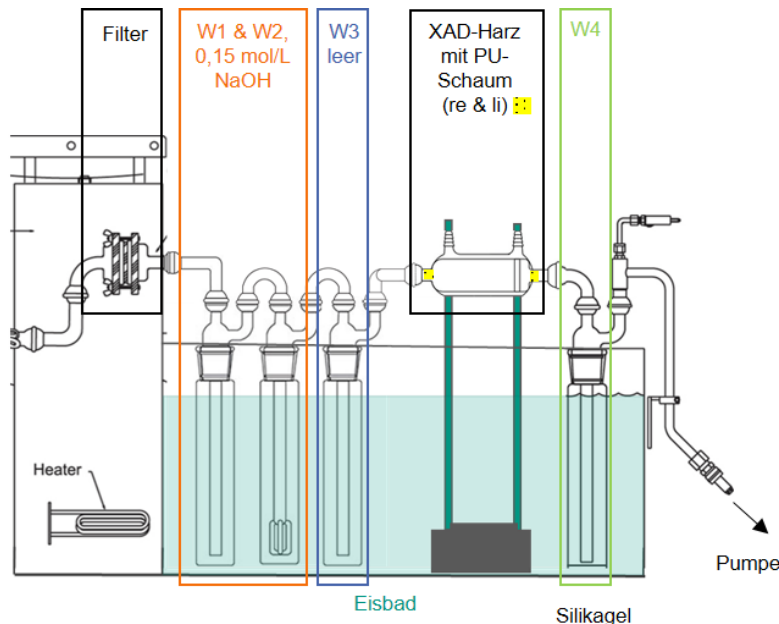
PTFE-Analyse



REM-EDX
Weber & Leucht GmbH



Beprobung isokinetisch und über dem Rohrquerschnitt minutenweise versetzt, Dauer 60 Minuten.



- Austausch von PTFE-haltigen Dichtungen, Schläuche durch Gummi und PE, PA
- Drei Kampagnen zur Validierung der eingesetzten Messtechnik in 2017 und 2018 mit ausgewählten Spezies unterschiedlicher Konzentrationen:
Wiederfindungsrate für C8 am KIT zwischen 62 und 80 %
- Spike-Versuche im Analytiklabor:
Wiederfindungsrate **für C8** zwischen **70 und 110 %**

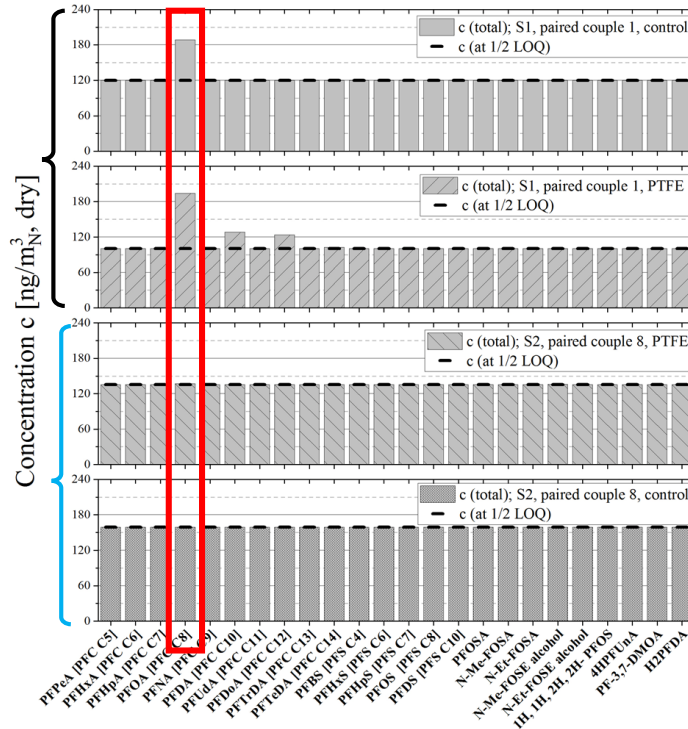
PFAS nach EPA Methode 5
Flugstaubbeprobung nach VDI 2470

- LC-MS/MS, Intertek und SGS Fresenius;
- Fluorbestimmung aus Filterproben mittels Hochfrequenz-Pyrohydrolyse und Ionenchromatographie, H.C. Starck
- Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) aus Filterproben: Landesamt für Umweltschutz Karlsruhe
- HF aus Kondensaten: Ionenchromatografie, Labor am KIT

Ergebnisse - Auswertung

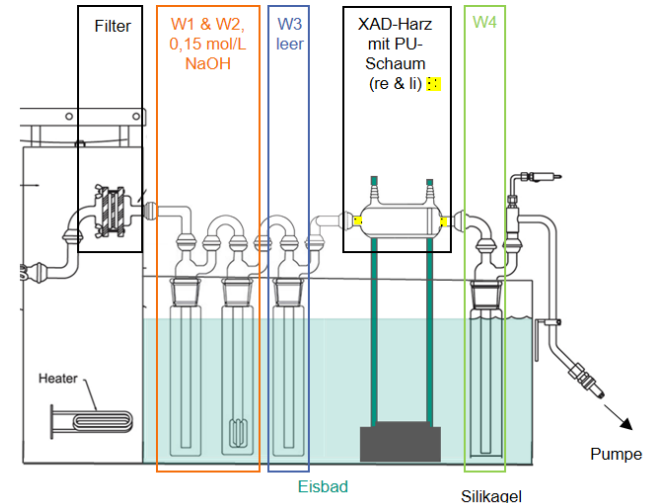
Paired Couple 1
(Setting 1)
Run 1: Control
Run 2: with PTFE

Paired Couple 8
(Setting 2)
Run 1: with PTFE
Run 2: Control



Gesamtkonzentrationen aus:

- + Quarzfilter
- + NaOH
- + MeOH Reinigungslösung
- + XAD-Harz



Ergebnisse (für PFC-C8)

Ist $p > 0,05$, dann trifft die **Hypothese** zu, dass die **Differenzen zwischen Versuchen ohne und mit PTFE voneinander unabhängig** sind.

Setting	Paired Couple	Type	Concentration [ng/m ³ _N , dry]	Difference (PTFE-Control) [ng/m ³ _N , dry]	t-value	p-value
S1 4 sec 870°C	1	Control	189	5	-0.624	0.564
		PTFE	194			
	2	PTFE	179	10		
		Control	169			
	3	PTFE	302	70		
		Control	232			
	4	Control	270	84		
		PTFE	354			
	5	Control	723	-539		
		PTFE	184			
S2 2.7 sec 1020°C	6	Control	258	-70	-0.905	0.407
		PTFE	189			
	7	PTFE	644	487		
		Control	157			
	8	PTFE	137	-22		
		Control	159			
	9	Control	2743	-2600		
		PTFE	143			
	10	PTFE	175	32		
		Control	143			
	11	Control	413	-272		
PTFE		141				

Mittelwert der Differenzen:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum x_i$$

Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

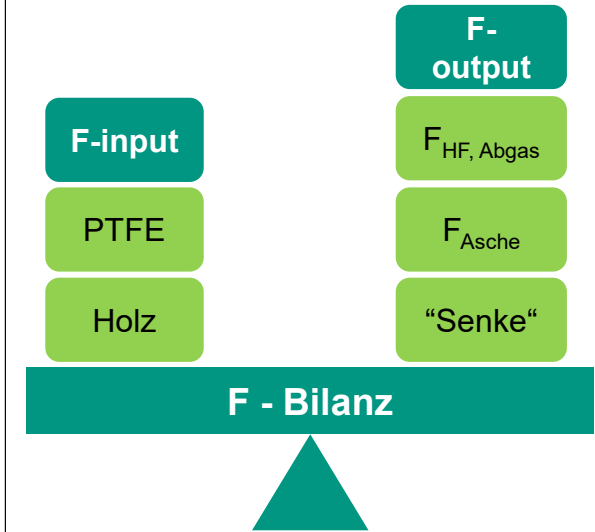
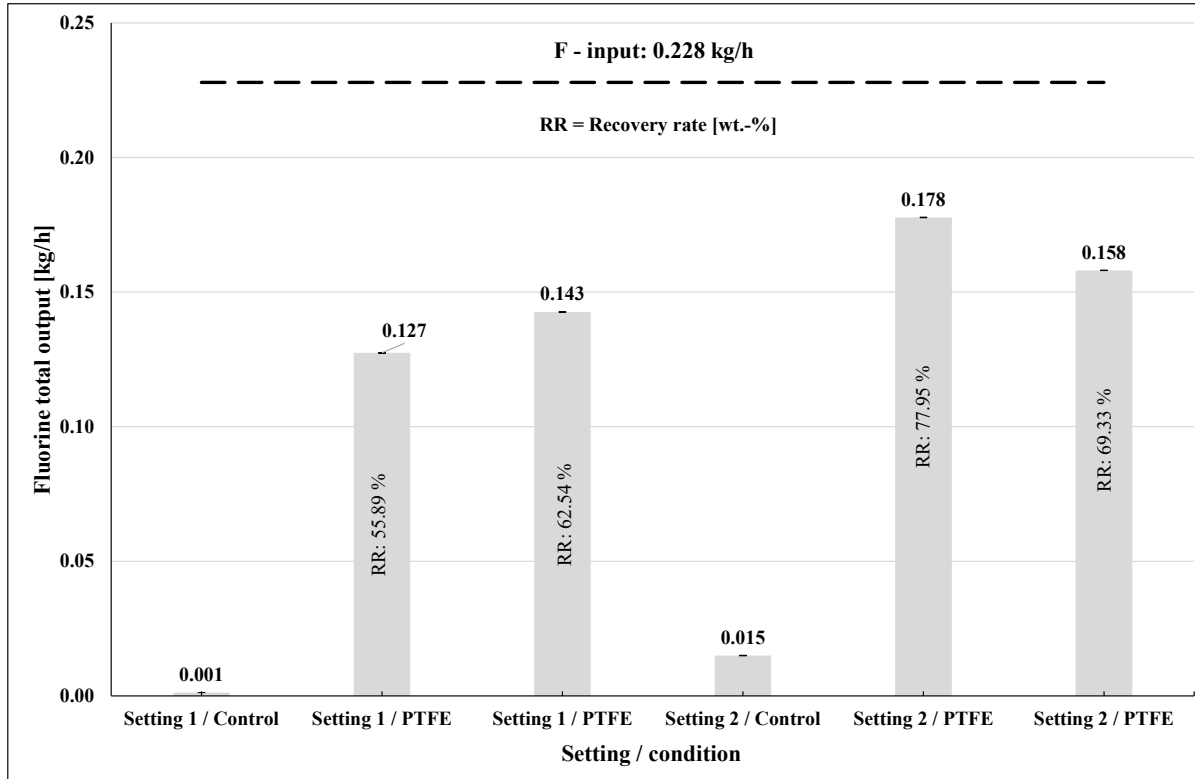
t-Wert:

$$t = \sqrt{n} \cdot \frac{\bar{x}}{s}$$

Aus dem t-Wert wird der p-Wert mit Hilfe einer statistischen Verteilung ermittelt.

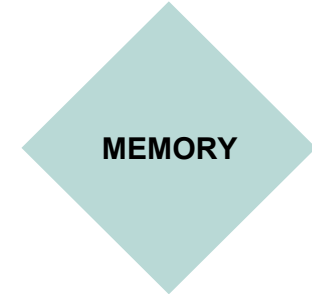
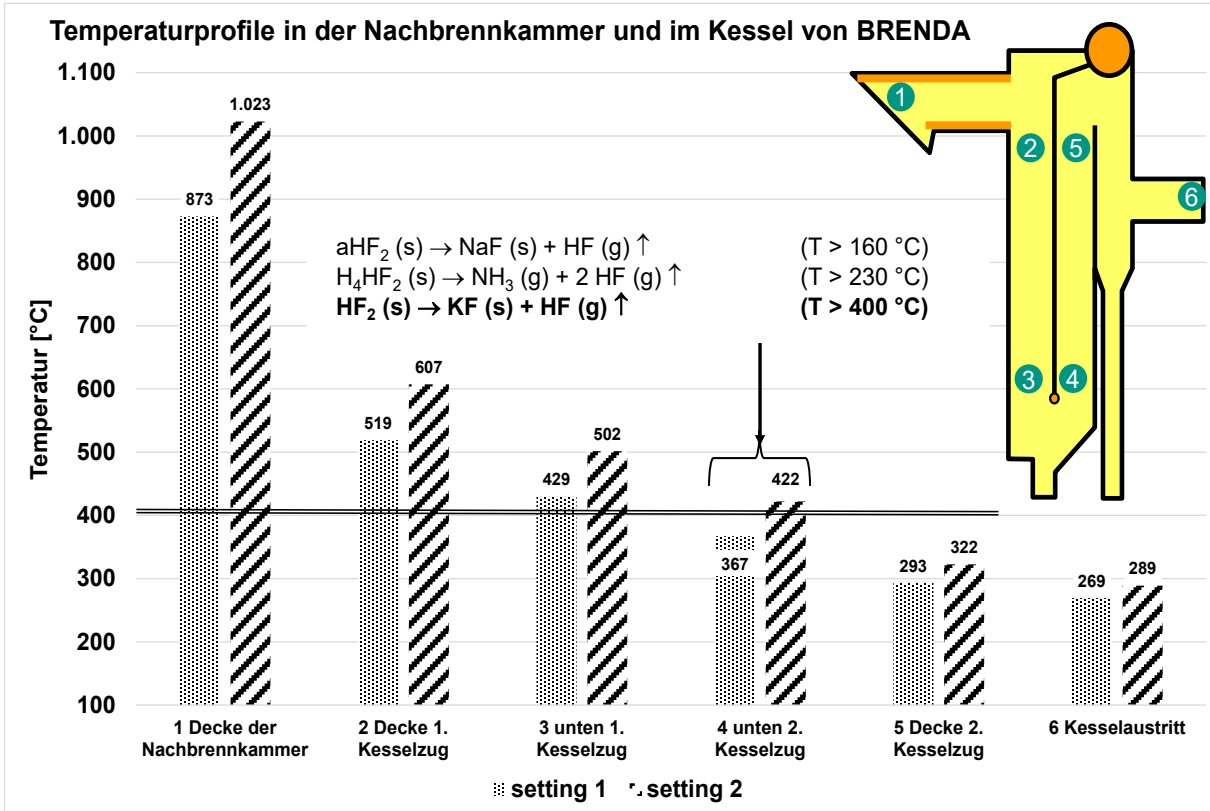


Ergebnisse (Fluorbilanz)



zeitlicher Versuchsablauf

Ergebnisse (Fluorbilanz)



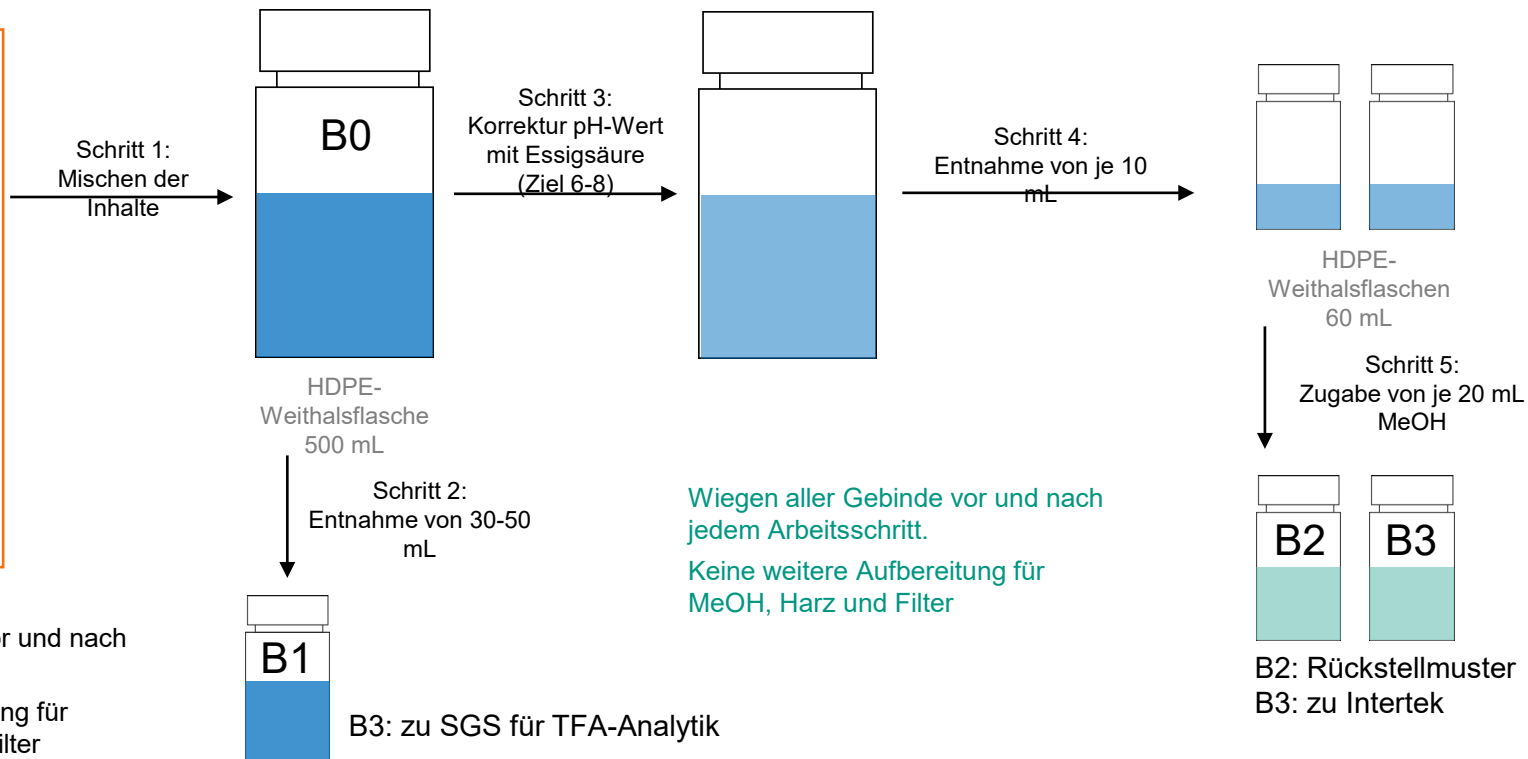
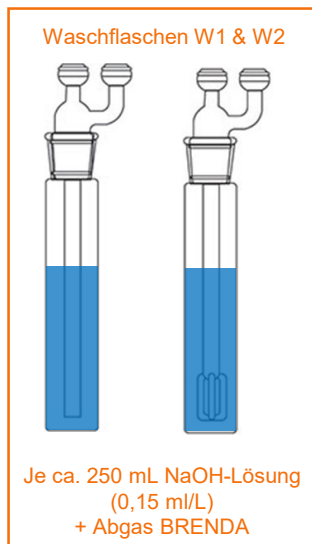
Zusammenfassung / Ausblick

Bei der Verbrennung **von PTFE** unter Betriebsbedingungen gemäß 17. BImSchV wurde das Rohgas nach Kessel auf 31 PFAS analysiert:

- Dabei konnten nur **11 PFAS** quantifiziert werden.
- Für **keine** dieser 11 PFAS sind **statistisch signifikante Konzentrationsunterschiede** für den Fall **mit und ohne PTFE**-Dosierung ermittelbar.
- **Deshalb** ist davon auszugehen, dass die **Abfallverbrennung keine Quelle für PFAS** ist.
- In Vorbereitung: Entwicklung einer Probenahme für volatile PFAS aus Rauchgasen zusammen mit der Bundesanstalt für Materialprüfung BAM (Projekt des UBA, Start: Sommer 2022)

Quellen: Gore-Homepage: <https://www.gore-tex.com/technology/responsibility/pfc-goal>
Paper in Chemosphere: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653519306435>
Making of: <https://www.youtube.com/watch?v=2u1pgUzCN9Q&feature=youtu.be>

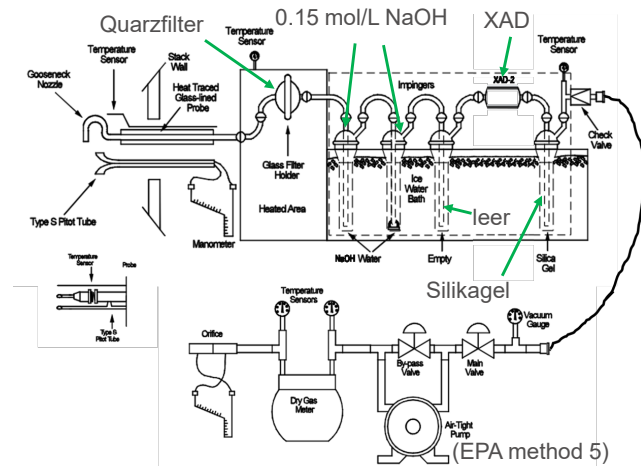
Probennachbereitung im Labor



Nachweisgrenzen

- Die NWG für die PFAS mit $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sei sehr hoch, mittlerweile gibt es Verfahren, die bei $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen – Tabelle zeigt NWG des beauftragten Labors – Umrechnung auf m^3 Abgas durch ITC

Nachweisgrenzen INTERTEK - BRENDA Kampagne				
Limit of Quantification	Filter	Aqueous Sample	MeOH Sample	XAD-resin
	[ng/Filter]	[$\mu\text{g}/\text{L}$]	[$\mu\text{g}/\text{L}$]	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
All Substances	1	0.2	0.2	1.0
Exceptions:				
PFBA	15	5	5	30
HPFHpA	10	5	5	1
4:2 FTOH	100	20	20	50
6:2 FTOH	100	20	20	50
8:2 FTOH	100	20	20	50
10:2 FTOH	100	20	20	50



- Ist eine Verlängerung der Probenahmezeit von 30 min, z.B. auf Stunden möglich?
Die Proben wurden in 1 Stunde gezogen. Eine weitere Erhöhung der Probenahmezeit ist denkbar.

Spike-Versuche am XAD-Harz

- Wie hoch waren die Konzentrationen im XAD-Harz?
Im XAD-Harz wurde bei keiner Probe für keine Substanz während der Kampagne ein Wert oberhalb des LOQ festgestellt.

Ergebnisse der Spike-Versuche am ITC / KIT

und im externen Labor:

Ergebnisse der täglichen (außer 3. Tag) Spikes des XAD-Harzes des KIT													
Substanz	Spike µg	Wiederfindung										Ø %	STABW.N
		16-Z3-D		26-Z3-D		46-Z3-D		56-Z3-D		66-Z3-D			
		µg	%	µg	%	µg	%	µg	%	µg	%		
C4	10,864	6,918	63,7	6,051	55,7	6,443	59,3	8,085	74,4	6,233	57,4	62,1	6,7
C6	10,197	5,967	58,5	6,715	65,8	5,962	58,5	7,191	70,5	6,267	61,5	63,0	4,6
C8	10,197	5,320	52,2	5,530	54,2	6,551	64,2	5,752	56,4	5,773	56,6	56,7	4,1
C10	10,398	4,237	40,7	4,366	42,0	5,014	48,2	3,570	34,3	3,059	29,4	38,9	6,5
C12	10,155	1,684	16,6	1,865	18,4	2,180	21,5	5,374	52,9	0,780	7,7	23,4	15,5
C14	10,578	0,399	3,8	0,357	3,4	0,269	2,5	0,139	1,3	0,261	2,5	2,7	0,8

Ergebnisse der Spikes des XAD-Harzes bei INTERTEK		
Substanz	Wiederfindung	
	Blank + Spike %	15-Y3-D + Spike %
C4	0,0	0,0
C6	91,0	77,0
C8	89,0	73,8
C10	84,4	61,2
C12	62,4	25,0
C14	51,6	26,8

Unterschiede KIT / Intertek: möglicherweise durch Lagerung / Transport von Proben vom KIT zum Labor

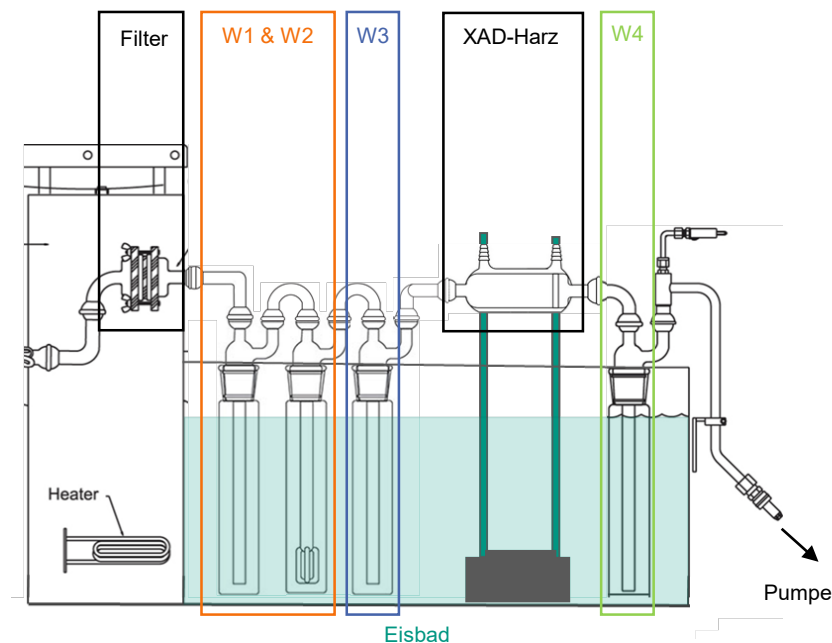
BRENDA - Kampagne

Memory-Effekte?

Können durch Waschen mit MeOH alle PFAS von Glaswänden entfernt werden?

Es wurden für die spikes immer die gleichen Glasgeräte genutzt, "Hochlaufeffekte (Memory)" sind nicht eindeutig erkennbar (Beispiele für Filterproben C4, C6 Tag 1 bis Tag 6)

Zusammenfassung Wiederfindung gesamt [%]							
	Tag 1	Tag 2	Tag 4	Tag 5	Tag 6	Mittelwert	Stabw.n
C4	30,59	30,08	29,02	36,14	27,63	30,7	2,9
C6	78,85	77,07	73,59	84,52	74,69	77,7	3,9
C8	62,09	71,71	80,48	73,75	68,87	71,4	6,0
C10	44,38	62,93	74,65	62,51	66,71	62,2	9,9
C12	23,69	43,26	63,48	63,34	49,87	48,7	14,8
C14	13,58	20,87	46,23	27,68	23,53	26,4	10,9



BRENDA - Kampagne

Ergebnisse – Spike Versuche

Substanz	Spike		Wiederfindungsrate [%]		
	Konzentration [µg/L]	Anzahl [-]	Filter	Flüssigkeiten	XAD-Harz
PFBA [PFC C4]	10,864	5	58,5 ± 11,2	0,0 ± 0,0	62,1 ± 6,7
PFHxA [PFC C6]	10,197	5	61,1 ± 7,4	92,9 ± 4,9	63,0 ± 4,6
PFOA [PFC C8]	10,197	5	56,9 ± 7,5	86,0 ± 9,3	56,7 ± 4,1
PFDA [PFC C10]	10,398	5	42,5 ± 5,0	84,8 ± 19,4	38,9 ± 6,5
PFDoA [PFC C12]	10,155	5	36,2 ± 9,3	71,5 ± 24,3	23,4 ± 15,5
PFTeDA [PFC C14]	10,578	5	0,0 ± 0,0	50,6 ± 22,2	2,7 ± 0,8
TFA	5,849	5	-	96,3 ± 4,7	-

Veröffentlicht im Anhang 1 des Papers – Tabelle 12

+ - Standardabweichung aus 5 Proben; 0 bei Flüssigkeiten; Grund nicht bekannt (Intertek?)

Rauchgasanalyse nach Kessel

	unit	setting S1	setting S2
volume flow flue gas wet	m ³ _N /h	3900	5000
CO ₂	Vol.-%, dry	6.5	7.0
O ₂		11.3	10.3
H ₂ O (IR)	Vol.-%, wet	12.0	11.0
H ₂ O (psychimetric)		9.0	8.2
temperature flue gas	°C	270	290

setting	longterm measurement after boiler	concentration dust	total fluoride in the dust	total carbon (TC)	HF in the flue gas
		[mg/m ³ _N dry]	[wt.-%]	[wt.-%]	[mg/m ³ _N dry]
S1	Control	10,6	0,06	not measured*	0,39
S1	PTFE	9,8	6,55		39,55
S1	PTFE	8,4	not measured*	0,25	45,02
S2	Control	5,6	0,13	not measured*	3,59
S2	PTFE	7,3	3,29		44,30
S2	PTFE	5,8	4,07		37,62

* not enough material for TC and F analysis

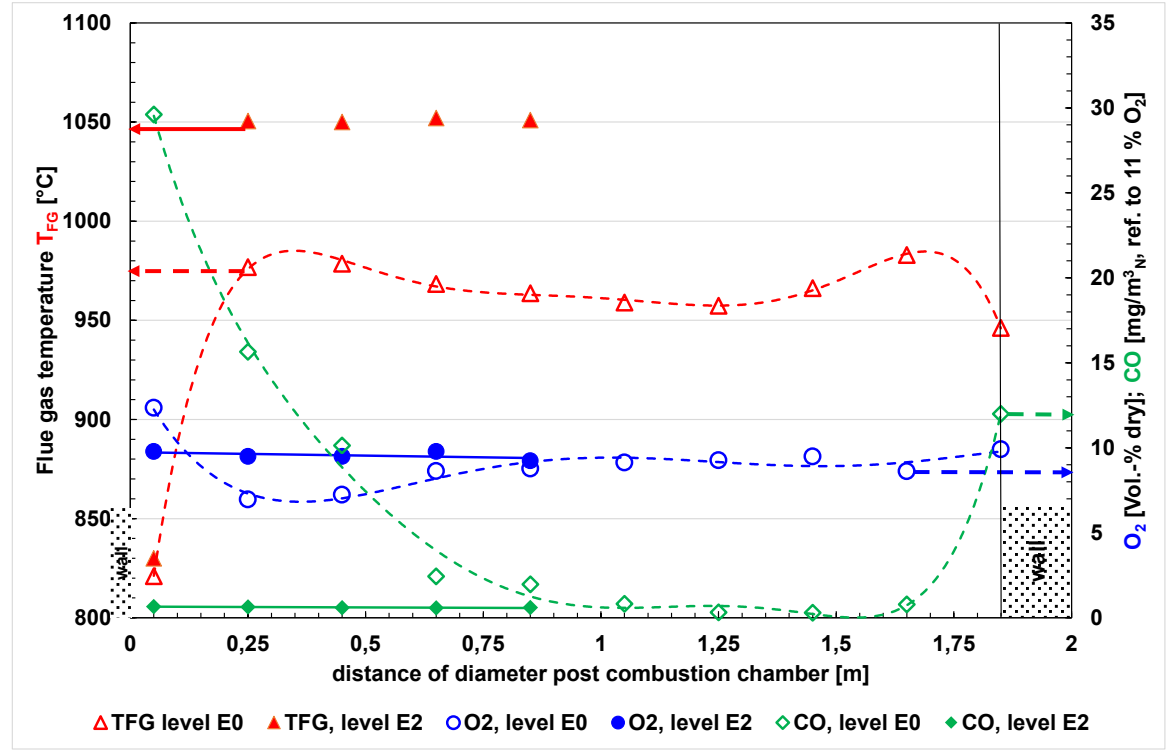
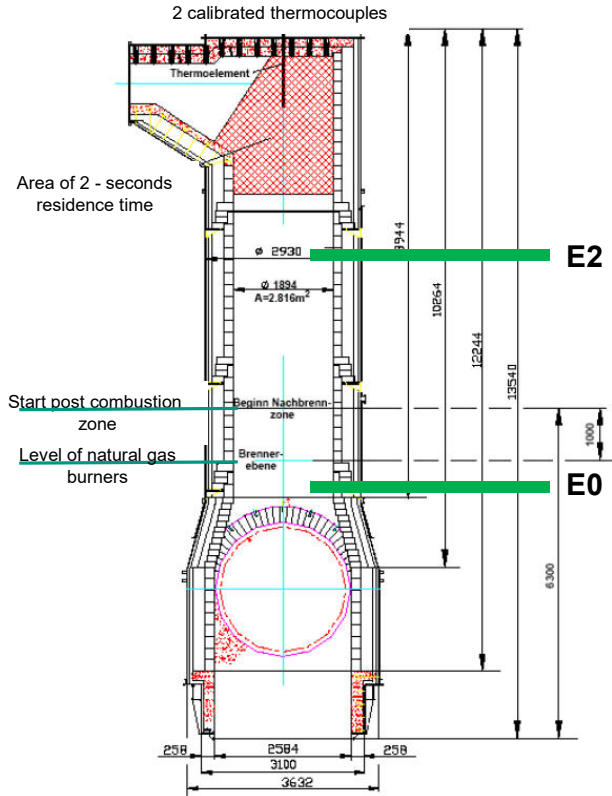
Wasserdampfgehalt im Abgas

gewählt

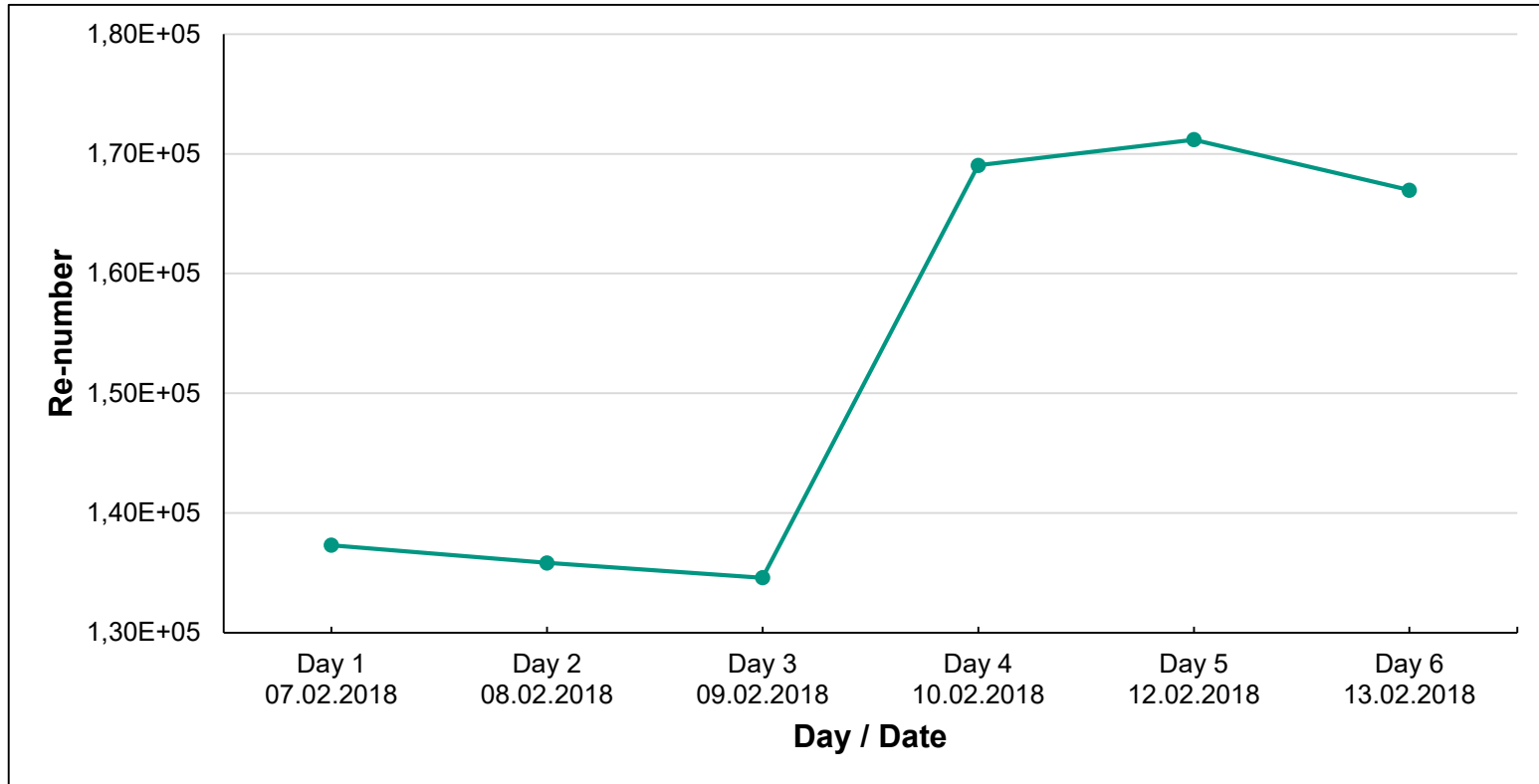
Setting	Type	water vapour				Psychometric technique
		combustion calculation	long-term sampling	short-term sampling (averaged values per day)	IR technique	
		[Vol.-% wet]				
S1	Control	7.1	14.1	11.3	11.7	-
S1	PTFE	7.2	13.4	11.7	11.3	-
S1	PTFE	7.1	14.3	11.8	11.4	8.8
S2	Control	7.8	12.4	12.3	11.2	10.0
S2	PTFE	7.6	14.6	12.4	10.6	8.8
S2	PTFE	7.7	12	12.3	11.0	8.2

Differenz zwischen Wasserdampfgehalt aus Verbrennungsrechnung zu Messung:
Wasser, verdampft aus Nassentschlacker

Rauchgasanalyse



Re- Zahl, Abgasrohr nach Kessel



Versuchseinstellung Drehrohr

