

Charakterisierung des Verbrennungsverhaltens fluorhaltiger Abfälle in einem Festbettreaktor

Abstract: Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) finden sich aufgrund ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Fähigkeiten in vielerlei Branchen und auch in vielen Konsumprodukten wieder. Beschichtete Pfannen, Textilien oder Einwegverpackungen gelangen am Ende ihres Lebenszyklus über den Hausmüll oftmals in die thermische Abfallbehandlung einer Müllverbrennungsanlage. Dort werden sie nach den Vorgaben der 17. BImSchV bei mind. 850 °C für 2 s verbrannt. Beim vollständigen Umsatz setzen sich die perfluorierten Substanzen in Fluorwasserstoff (HF) und Kohlenstoffdioxid um. Diverse (kurzkettige) PFAS können vor allem als Produkte des unvollständigen Abbaus freigesetzt werden. In dieser Arbeit soll am Festbettreaktor KLEAA des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) bei eben genannten Bedingungen das Verbrennungsverhalten von fluorhaltigen (Modell-) Brennstoffen untersucht und charakterisiert werden. Hierfür werden neben Fluorwasserstoff auch die Konzentration an extrahierbaren organischen Fluor (EOF), die einen Rückschluss auf freigesetzte PFAS geben, ermittelt.

1 Einleitung

Seit der Entdeckung des Polytetrafluorethylens (PTFE), welches unter dem Markennamen Teflon® bekannt ist, sind polymere und nichtpolymere PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) sowohl aus dem Alltag als auch aus der Industrie und Technik nicht mehr wegzudenken. PFAS finden aufgrund ihrer chemischen und thermischen Stabilität oftmals in der Halbleitertechnik, Medizintechnik aber auch in der Luft- und Raumfahrt Anwendung. Gleichzeitig werden sie wegen ihrer hohen Wasser-, Fett- und Schmutzabweisung oft in Konsumgütern wie Kochgeschirr, Textilien, To-Go-Verpackungen und Kosmetika verwendet. Am Ende der Lebenszeit solcher Produkte steht aufgrund nicht ausgeschöpfter Möglichkeiten des Recyclings die thermische Verwertung, z.B. im Hausmüll. Dieser wird in den Müllverbrennungsanlagen in Europa nach geltendem Recht bei mindestens 850 °C und 2 s Verweilzeit verbrannt. Dabei besteht die Fragestellung, ob sich PFAS durch die thermische Behandlung vollständig abbauen lassen.

Das Institut für Technische Chemie (ITC) des KIT beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der thermischen Behandlung von Abfällen. Seit einigen Jahren zählt dazu auch der thermische Abbau fluorhaltiger Abfälle. An der Pilotanlage BRENDA (Brennkammer mit Dampfkessel) wurden zu diesem Thema bereits zwei Studien zur Verbrennung von Fluoropolymeren von Aleksandrov et al., 2019 und Gehrman et al., 2024 veröffentlicht. Die Karlsruher Laboranlage zur Ermittlung des Abbrandverhaltens von Abfällen (KLEAA) des

ITC ist ein Festbettreaktor mit 40 kW thermischer Leistung. Dieser Reaktor ermöglicht Untersuchungen des thermischen Abbaus von PFAS im Labormaßstab.

In einem vom Umweltbundesamt (UBA) geförderten Projekt sollen in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Grundlagenuntersuchungen zum thermischen Abbau von PFAS den Sachverhalt zum thermischen Abbau von fluorhaltigen Modellbrennstoffen sowie auch von kommunalem Klärschlamm genauer untersuchen. Entscheidend ist dabei der Einsatz einer geeigneten Probenahmemethodik, die eine Analyse von PFAS sowohl als Einzelsubstanzen (target) als auch als Summenparameter für organisches Fluor (EOF) erlaubt.

Deshalb werden in diesem Beitrag eine Reihe von unterschiedlichen fluorhaltigen Brennstoffen bzw. Brennstoffmischungen auf ihr Verbrennungsverhalten und den thermischen Abbau untersucht. Fluorwasserstoff (HF) als Hauptkomponente der Umsetzung fluorhaltiger Brennstoffe wird dabei sowohl mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskops (FTIR) als auch durch Ionenchromatographie (IC) vergleichend analysiert. Ein weiteres zentrales Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der EOF-Konzentration an verschiedenen Stellen der Anlage, um eine Aussage über Veränderungen in den PFAS-Konzentrationen entlang des Abgasweges treffen zu können.

2 Methodik

Um den Einfluss unterschiedlicher fluorhaltiger Stoffe mit verschiedenen Fluorgehalten hinsichtlich des Freisetzungs- und Abbrandverhaltens miteinander vergleichen zu können, werden die Versuche mit Holzhackschnitzeln als Trägermaterial durchgeführt. In das Trägermaterial wird je einmal ein Fluorpolymer (PTFE) und einmal eine bekannte PFAS, die Perfluorooctansäure (PFOA), zudosiert. Zusätzlich wird ein getrockneter kommunaler Klärschlamm zur Verbrennung eingesetzt.

2.1 Versuchsanlage: Festbettreaktor KLEAA

Der Festbettreaktor KLEAA ist ähnlich einer Hausmüllverbrennungsanlage aufgebaut. Der elektrisch beheizten Brennkammer mit dem Brennstofftopf folgt die Nachbrennkammer zur Nachverbrennung der Abgase. Im Anschluss an die Verbrennung findet die Abgasreinigung durch einen Gewebefilter statt. Nach dem Aktivkohleabsorber kann das gereinigte Abgas über den Kamin in die Umwelt entlassen werden.

Die eingesetzten Brennstoffe (Holz und kommunaler Klärschlamm) sind durch Elementar- und Immediatanalysen sowie die bekannte Reinheit der Fluoradditive (PFOA und PTFE) jeweils ausreichend charakterisiert.

Für die Durchführung der Versuche wird die Primär- und Sekundärluftzufuhr, die Temperatur in der Nachbrennkammer (NBK) und die Verweilzeit nahezu konstant gehalten. Dabei liegt die Luftzufuhr bei $11 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ primär und $13 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ sekundär. Die Temperatur der Nachbrennkammer beträgt mind. $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Verweilzeit rund 2 s.

An der KLEAA sind für die Charakterisierung der Abgaszusammensetzung entlang des Rauchgasweges vier Probenahmestellen installiert worden. Die Positionen sind in Abbildung 1 gezeigt. Dabei entspricht die erste Probenahme einem Waschflaschenaufbau zur Analyse des EOF im Rohgas. Die Probenahmestelle zwei ist die Position, an der das FTIR mit und ohne Einheit zur Auskondensation angeschlossen wird. Die dritte Stelle zur Probenahme liegt der Probenahmestelle zwei gegenüber, dort ist ein Aufbau nach der „Other Test Method 45“ (OTM 45) angeschlossen (Merrill et al., 2021). Diese Proben dienen zum einen der Analyse des EOF in der Nachbrennkammer und zum anderen der Analyse auf HF mittels IC. An den Stel-

len zwei und drei sind die Bedingungen der 850 °C und 2 s Verweilzeit erfüllt. Die letzte Probenahmestelle befindet sich im Anschluss an die Reingasanalytik und beinhaltet ebenfalls einen Waschflaschenaufbau, mit dem nochmals das Abgas auf organisches Fluor analysiert wird.

Als Probenahmezeitraum wird die Dauer des quasistationären Abbrands definiert. Dieser beschreibt die Verbrennung ab Zeitpunkt der Zündung bis zum Beginn des Koksabbrands. Die verbrennungstechnischen Kennzahlen, die zum Vergleich der Verbrennung verschiedener Brennstoffe dienen, werden auf den gesamten Versuchszeitraum bezogen (Kolb et al., 2008). Sie beschreiben die Zündung sowie den Massenumsatz.

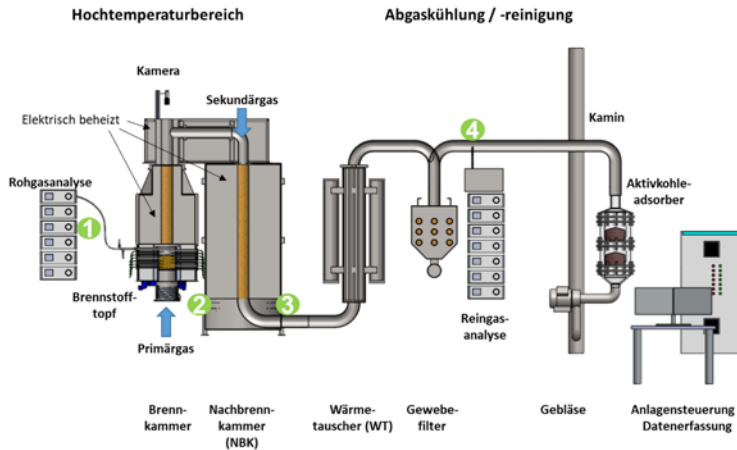


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der KLEAA mit eingezeichneten Probenahmeorten

2.2 Messung mittels FTIR

Die Messungen mittels FTIR finden nach ausgewählten Infrarotspektren einiger kurzkettiger PFAS statt. Nur kurzkettige PFAS lassen sich durch die IR-Spektroskopie nachweisen, da die langkettigen Verbindungen kein Dipolmoment besitzen. Eine Induktion des Dipolmoments ist bei langkettigen PFAS ebenso nicht möglich. Tabelle 1 zeigt die Liste der Namen und Summenformeln von den untersuchten Substanzen. Zusätzlich wird mit dem FTIR Fluorwasserstoff (HF) untersucht.

Tabelle 1: Liste der im FTIR gemessenen PFAS

PFAS	Summenformel	Andere Bezeichnungen
Tetrafluormethan	CF_4	Freon 14
Hexafluorethan	C_2F_6	Freon 116
Octafluorpropan	C_3F_8	Freon 218
Octafluorocyclobutan	C_4F_8	Freon 318
Trifluormethan	CHF_3	Fluoroform, Freon F-23
Fluormethan	CH_3F	Freon 41

2.3 Messung mittels Hochauflösender GF-AAS

Die Messungen durch die Hochauflösende Continuum-Source Graphitrohr MolekülabSORptionsspektroskopie (HS-CS-GF-MAS) werden für ausgewählte Proben von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt. Die hier verwendete Methode bestimmt den Gehalt des extrahierbaren organischen Fluors (EOF). Das EOF ist den PFAS nahezu gleichzusetzen, da in der Natur meist keine organischen fluorhaltigen Verbindungen vorkommen. In der Umwelt liegt Fluor natürlich gebunden in Salzen wie z.B. Flussspat (CaF_2) vor. Demnach kann der EOF auch als PFAS-Summenparameter genutzt und bezeichnet werden (Metzger et al., 2019).

Die Messung des EOF mittels HS-CS-GF-MAS ist eine empfindliche und präzise Methode zur Bestimmung des organischen Fluorgehalts in wässrigen Proben (nach geeigneter Probenvorbereitung). Es können Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von wenigen $\mu\text{g/L}$ erreicht werden. Die Analyse der Proben erfolgt bei dieser Methode schneller als bei anderen gängigen Methoden wie z.B. der Combustion-IC (AOF). Dadurch kann eine Vielzahl an Ergebnissen in kurzer Zeit generiert werden. Die Ergebnisse sind dennoch mit anderen Methoden vergleichbar (Gehrenkemper et al., 2021).

Danksagung

Das Projekt „Grundlagenuntersuchungen zum thermochemischen Abbau von PFAS in Labor- und Technikumsanlagen zur Ermittlung optimaler Verbrennungsbedingungen bei der thermischen Behandlung von PFAS-haltigen Abfallstoffen“ wird vom Umweltbundesamt gefördert unter dem Kennzeichen 3722 36 302 2.

Literatur

- K. Aleksandrov u. a., „Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas“, *Chemosphere*, Nr. 226, S. 898–906, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.191.
- L. Gehrenkemper u. a., „Determination of organically bound fluorine sum parameters in river water samples—comparison of combustion ion chromatography (CIC) and high resolution-continuum source-graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CS-GFMAS)“, *Anal. Bioanal. Chem.*, Bd. 413, Nr. 1, S. 103–115, Jan. 2021, doi: 10.1007/s00216-020-03010-y.
- H.-J. Gehrman u. a., „Mineralization of fluoropolymers from combustion in a pilot plant under representative european municipal and hazardous waste combustor conditions“, *Chemosphere*, Bd. 365, S. 143403, Okt. 2024, doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.143403
- T. Kolb u. a., „Characterisation of combustion behaviour of refuse derived fuel“, *J. Energy Inst.*, Bd. 81, Nr. 1, S. 1–6, März 2008, doi: 10.1179/174602208X269526.
- R. Merrill u. a., „Other Test Method 45 (OTM-45): Measurement of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances from Stationary Sources“, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Jan. 2021. [Online]. Verfügbar unter: https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/otm_45_semi-volatile_pfas_1-13-21.pdf
- M. Metzger u. a., Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution-continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry

(HR-CS GF MAS)[®], Anal. Bioanal. Chem., Bd. 411, Nr. 19, S. 4647–4660, Jan. 2019, doi: 10.1007/s00216-019-01698-1.

Kontakt

Vanessa Nuredin, wissenschaftliche Mitarbeiterin

Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Technische Chemie

Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Telefon: +49 721 608 28944

E-Mail: vanessa.nuredin@kit.edu

Homepage: itc.kit.edu