

Schutz der Umwelt und Gesundheit

POP-konforme Handhabung von PFAS-beladener Aktivkohle



Keywords

- Aktivkohlefilter
- Aufbereitung
- Analyse

Aufgrund ihrer extremen Langlebigkeit und den damit verbundenen Gesundheitsrisiken, wie Krebs und Nierenerkrankungen, hat die EU u.a. die POP-Verordnung verschärft. Diese setzt bspw. strenge Grenzwerte für PFAS und fördert die Entwicklung umweltfreundlicher Alternativen. Solange diese Substanzen allerdings in Verwendung bzw. in der Umwelt zu finden sind, müssen sie reduziert werden. So können richtig ausgelegte Aktivkohlefilter PFAS adsorbieren und unter bestimmten Bedingungen kann die Aktivkohle wieder aufbereitet werden. Um die Einhaltung der Rechtsvorschriften zu gewährleisten, hat Desotec dazu ein dreistufiges Projekt durchgeführt.

Abb. 1: Mobile Filterlösungen von Desotec



PFAS (per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) sind Chemikalien, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften vielfältige, stoffliche Eigenschaften ermöglichen wie bspw. wasser- sowie fett- und schmutzabweisend zu sein. Daher finden sie breite Anwendung in vielen Produkten wie Kochgeschirr, Textilien, Verpackungen und Feuerlöschschäumen verwendet werden. Aufgrund ihrer extremen Langlebigkeit werden PFAS oft als „ewige Chemikalien“ bezeichnet und sind in der Umwelt und im menschlichen

Körper weit verbreitet. Sie stehen im Verdacht, Gesundheitsprobleme wie Krebs, Leber- und Nierenerkrankungen zu verursachen. Daher wird die Verwendung von PFAS zunehmend eingeschränkt, während gleichzeitig umweltfreundlichere Alternativen entwickelt werden.

Die EU-POP-Verordnung, die auf dem internationalen Stockholmer Übereinkommen basiert, zielt darauf ab, die Herstellung, Verwendung und Freisetzung von persistenten organischen Schadstoffen (POP) zu minimieren und

letztendlich zu unterbinden. Perfluorooctansulfonat (PFOS) war das erste PFAS, das reguliert wurde (2009), gefolgt von Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorohexansulfonsäure (PFHxS). Langkettige (C9-C21) perfluorierte Alkylsäuren stehen derzeit auf der Beobachtungsliste.

Verordnung und Grenzwerte

Die POP-Verordnung legt Grenzwerte für den Gehalt an POP in festen Stoffen und somit auch in festen Abfallströmen fest. Wenn die Konzen-



Abb. 2: Schema der Filtration von PFAS-belasteten Abwässern und Abgasen sowie nachgelagerter Reaktivierung unter technisch vollständiger Zerstörung der adsorbierten PFAS.

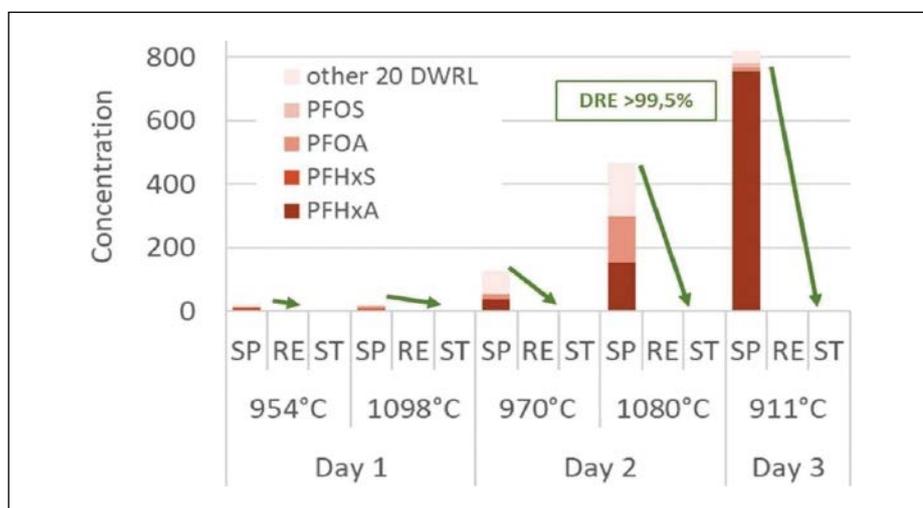


Abb. 3: Exemplarische Messwerte der PFAS-Konzentration der gesättigten Aktivkohle (SP in µg/kg), der reaktivierten Aktivkohle (RE in µg/kg) und des Reingases (Stack, ST in µg/m³)

trationen diese Grenzwerte überschreiten, sind bestimmte Abfallbehandlungsmethoden wie „R7 – Rückgewinnung von Bestandteilen, die zur Bekämpfung der Verschmutzung verwendet werden“, nicht zulässig. Die Regeneration oder Reaktivierung von verbrauchter Aktivkohle kann unter diese Definition fallen und ist daher nicht zulässig, wenn die Konzentrationen die folgenden Grenzwerte überschreiten:

- PFOS (höchstens 50 mg/kg)
- PFOA (höchstens 1 mg/kg)
- PFHxS (höchstens 1 mg/kg)

Wenn die Aktivkohle mit PFAS belastet ist, wird sie zu Abfall und ihr Hersteller ist verpflichtet, sie gemäß der nationalen oder europäischen Vorschriften (Abfallrahmenrichtlinie) zu klassifizieren. Liegt die PFAS-Konzentration unter den genannten Grenzwerten und gilt keine andere Einstufung, z.B. in Bezug auf die Gefährlichkeit, handelt es sich um einen normalen Abfallstrom.

Eine weitere relevante Regulierung von PFAS ist in der Neufassung der Bundes-Bodenschutz-

verordnung (BBodSchV) zu finden. In dieser werden Prüfwerte für sieben PFAS-Moleküle festgelegt (Anhang 2, Wirkungspfad Boden-Grundwasser): Perfluorbutansäure (PFBA) 10 µg/L, Perfluorhexansäure (PFHxA) 6 µg/L, Perfluoroktansäure (PFOA) 0,1 µg/L, Perfluorononansäure (PFNA) 0,06 µg/L, Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) 6 µg/L, Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS) 0,1 µg/L, Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) 0,1 µg/L. Wenn diese Werte an einem bestimmten Standort im Sickerwasser überschritten werden, betrachtet die zuständige Behörde diesen als kontaminiert und kann Schutzmaßnahmen/Sanierung anordnen.

Umgang mit PFAS-belasteter Aktivkohle

Die Aktivkohlefiltration ist eine der besten verfügbaren Technologien zur Entfernung von PFAS aus kontaminierten Abwässern. Allerdings wird die verbrauchte Aktivkohle, sobald sie mit diesen Verbindungen beladen ist, zu festem Abfall und ihre Entsorgung unterliegt

der POP-Verordnung. Wenn ein oder mehrere Schwellenwerte (siehe o.g. Punkte) überschritten werden, würde die Reaktivierung der Aktivkohle nicht der POP-Verordnung entsprechen. In diesem Fall muss die Aktivkohle gemäß den örtlichen Vorschriften anderweitig entsorgt werden, z.B. durch Hochtemperaturverbrennung.

Liegt der gemessene PFAS-Gehalt hingegen unter dem relevanten Grenzwert, ist eine Reaktivierung möglich, sofern keine weiteren Auflagen der örtlichen Behörden vorliegen. Derzeit gibt es keinen europaweiten Referenzstandard für die Messung der PFAS-Konzentration auf Aktivkohle. Daher sollte eine Einzelfallprüfung mit der zuständigen Behörde durchgeführt werden, bspw. wie Desotec das im Folgenden berichtet.

Prozess der Einhaltung der Vorschriften

Um die Einhaltung der Rechtsvorschriften zu gewährleisten, hat Desotec ein dreistufiges Projekt durchgeführt.

- Die Filtrationsexperten entwickelten eine eigene Methode (DSTM37) zur Quantifizierung der Aktivkohlebelastung für 24 PFAS-Vertreter. Diese Methode wurde auf der Grundlage des vom regierungsnahen, flämischen Instituts für technologische Forschung (VITO) festgelegten Standards CMA/3/D1 entwickelt. Diese weiterentwickelte Methode, die einen, im Vergleich zur Anwendung für Böden, modifizierte Extraktionsschritte beinhaltet, wurde von der zuständigen Behörde akzeptiert und in den Entwurf des maßgeblichen BVT-Blatts (Best Verfügbare Technologien) CMA/3/D1 aufgenommen.
- Signifikante Investition in Laborinfrastruktur und Methodenentwicklung, um umfangreiche Messungen durchführen zu können.
- Das Schicksal von 24 PFAS-Substanzen während der thermischen Reaktivierung reell belasteter Aktivkohlen wurde in mehreren Kampagnen mit variierenden

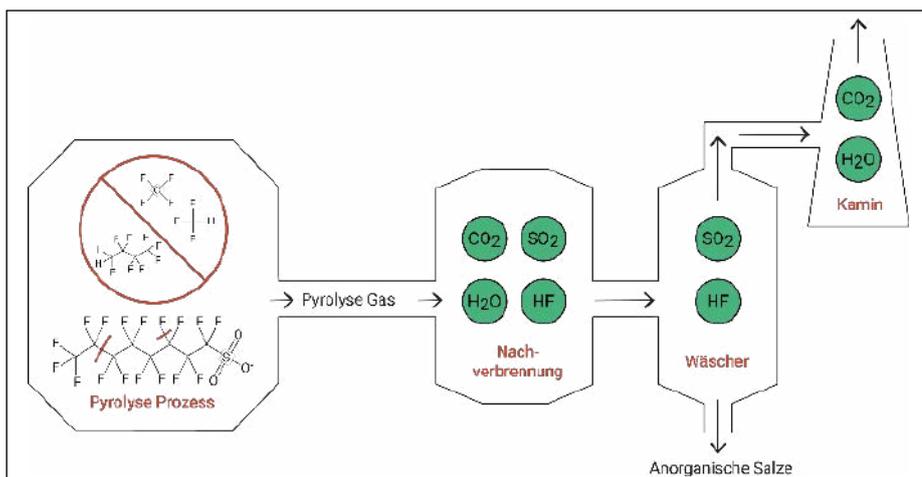


Abb. 4: Unter Desotec-Standardbetriebsbedingungen kann unabhängig von der PFAS-Belastung ein PFAS-DRE von mindestens 99,5 % erreicht werden.

Prozessparametern und unter Standardbetriebsbedingungen untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die Rauchgasreinigung eine Nachverbrennung und mehrere Wäscher-schritte beinhaltet. Um die Zerstörungs- und Entfernungseffizienz (...) zu bestimmen, wurden jeweils die PFAS-Konzentrationen auf der Aktivkohle (SP in Abb. 3), auf der reaktivierten (Produkt-)Kohle (RE) und im Abgas (ST) gemessen. DRE ist dann definiert als Verhältnis des PFAS-Massenstroms in Produkt und Abgas gegenüber des eingehenden PFAS-Massenstroms mit der beladenen Aktivkohle.

Messung der Zerstörungseffizienz von PFAS

Drei PFAS-beladene Aktivkohlen aus industrieller Anwendung unterschiedlicher Konzentrationen wurden untersucht. Während des Prozesses schwankte die Temperatur in der Nachverbrennungskammer zwischen 900 und 1.100 °C.

Die PFAS-Konzentration von beladener und reaktiverter Aktivkohle (SP bzw. RE in Abb. 3) wurde mit der oben genannten Methode gemessen. Die PFAS-Emissionen im Reingas („ST“ in Abb. 3) wurden mit der Methode LUC/VI/0032^[1] gemessen, die auf der Methode OTM-45^[3] der Environmental Protection Agency (EPA) basiert. Zusätzlich wurde die Emission von Tetrafluormethan (CF₄), einem Produkt der unvollständigen Verbrennung von PFAS, mit einer Methode gemäß ISO 202644 bestimmt. Beide Gasanalysen wurden von Eurofins Environment Testing Belgium durchgeführt. Bei allen Messungen wurde CF₄ nicht oberhalb der Detektionsgrenze gemessen.

Wie in Abb. 3 dargestellt, wurden PFAS weder auf der reaktivierten Aktivkohle noch im Reingas oberhalb des Detektionslimits nachgewiesen.

Da in den Wäscherproben der Rauchgasnachbehandlung in allen fünf Messperioden erhöhte Fluorid-Konzentrationen nachgewiesen wurde, kann der Schluss gezogen werden, dass die PFAS-Verbindungen effektiv eliminiert wurden. Dies gilt unabhängig von der Art der

Aktivkohle, der auf der beladenen Aktivkohle vorhandenen PFAS-Konzentration oder dem Temperaturbereich nach der Nachverbrennung.

Schlussfolgerungen

Aufgrund der analytischen Nachweisgrenze kann der DRE zwar nicht auf vier Dezimalstellen genau bestimmt werden. Es kann aber festgestellt werden, dass unter Desotec-Standardbetriebsbedingungen unabhängig von der PFAS-Belastung ein DRE von mindestens 99,5 % erreicht wurde. Da die 24 PFAS-Substanzen weder in der Gasphase noch auf der Produktkohle, sowie CF₄ (in der Gasphase) oberhalb der jeweiligen Detektionsgrenzen bestimmt werden konnten, kann eine technisch vollständige PFAS-Zerstörung schlussgefolgert werden. Darüber hinaus wurden im Wäscher und in den Abgassalzen erhöhte Fluorkonzentrationen festgestellt, was auf eine Mineralisierung des Fluoranteils der PFAS-Moleküle hinweist (s. Abb. 4).

Um einen Aktivkohlefilter für die Adsorption von PFAS auszulegen, müssen zunächst der kontaminierte Massenstrom (m³/h) und idealerweise die Schadstoffkonzentrationen bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch andere organische Stoffe adsorbieren, die oftmals im Summenparameter Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zusammengefasst werden. Dies sollte bei der Auslegung der Standzeit und der Filtergeometrie berücksichtigt werden. Dies kann anhand der Massentransferzone (MTZ) abgeschätzt werden.

Desotec mit Sitz in Roeselare, Belgien, hat umfangreiche Erfahrung in vielerlei PFAS-Applikationen wie bspw. Prozess-, Sicker- und Abwasserreinigung, Grundwassersanierung und Bodenreinigung und ist dadurch der ideale Ansprechpartner für den Umgang mit PFAS-beladener Aktivkohle. In einigen Fällen übersteigt die mögliche PFAS-Belastung der Aktivkohle (Sättigungslast) die von der POP-Verordnung erlaubten Grenzwerte. In diesem Zusammenhang sind zwei Betriebsarten denkbar:

- Adsorption bis zur Sättigungsgrenze und kostenintensive Entsorgung, oder
- Adsorption bis zur POP-Grenze und Reaktivierung (d.h. Rückgewinnung des Adsorptionsmittels) sowie vollständige Zerstörung der PFAS.

Da es sich bei der PFAS-beladenen Aktivkohle um Abfall handelt, muss sie korrekt kategorisiert werden. Idealerweise geschieht dies durch eine Analyse der beladenen Aktivkohle, wie es Desotec als Standardmessung eingeführt hat und auch im Vorfeld eines Projekts anbieten kann.

Literatur

- [1] Compendium voor monstername en analyses van afvalstoffen en bodem (CMA), <https://emis.vito.be/>
- [2] Compendium voor de monstername, meting en analyse van lucht (LUC), <https://emis.vito.be/>
- [3] EPA (2021, Januar 13). Other Test Method 45 (OTM-45) Measurement of selected per- and poly-fluorinated alkyl substances from stationary sources.
- [4] Internationale Organisation für Normung (2019). Bestimmung der Massenkonzentration einzelner flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in unverbrannten Abgasen.



Frank Gänshirt,
Regional Business Director,
Desotec Deutschland

Wiley Online Library



DESOTEC, Roeselare, Belgium

Tel.: +32 51 246 - 057

info@desotec.com · www.desotec.com/de