PFAS – geschaffen, um zu bleiben!

Probleme und Lösungsansätze

UMTEC

Prof. Martin Däscher

OST
Ostschweizer
Fachhochschule

PFAS in Boden und Reyclingmaterial

Geschaffen, um zu bleiben.

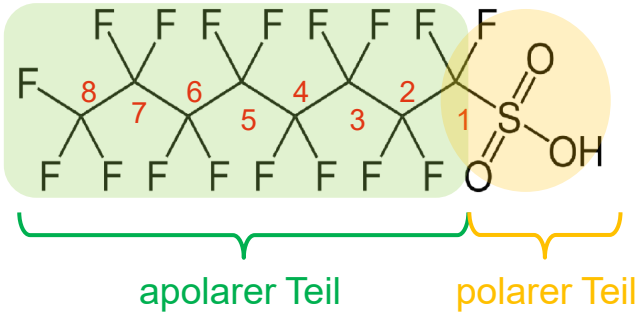
…und das tun sie verdammt gut.

Inhaltsübersicht

1. **PFAS: worum geht's?**
2. **PFAS in Boden und Aushub**
3. **PFAS in Recyclingmaterial**
4. **Zerstörung von PFAS**
5. **Take-Home Message**

1. PFAS: worum geht's?

z.B. Perfluor-octan-sulfonsäure (PFOS)



PFAS = Per- und Poly-Fluorierte-Alkyl-Substanzen

➔ ausschliesslich industriell hergestellt

1.1. Verwendungszwecke

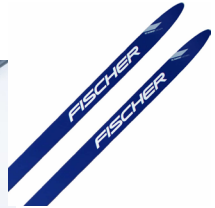
Seit:	den 1930er Jahren (*Du Pont, 3M*):	FCKWs (Kühlmittel) - und dann vieles mehr…
	(bis) heute ein Allerweltsprodukt:	von CF_4 bis zum Polymer (PTFE), > 10'000 Varianten
Weshalb:	einzigartige Werkstoffeigenschaften!	
	physikalische Beständigkeit:	Hitze, UV, mechanisch
	Chemikalienbeständigkeit:	Säuren, Laugen, Oxidationsmittel, Lösungsmittel,…
	abweisend:	fett- und wasserabweisend, schmutzabweisend
	biologisch nicht abbaubar:	stabil (= persistent…)

1. PFAS: worum geht's?

1.1. Verwendungszwecke

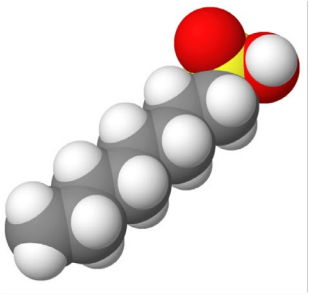
Beispiele:

Beschichtungen:	Textilien, Teppiche, Outdoor-Bekleidungen, Take-away Papier Backtrennfolie, Fertig- und Tiefkühlprodukte, Fotos, Filme, Skiwachs, Korrosionsschutz (Lacke, Farben), Kosmetika
Effizienzerhöhung:	Reinigungsmittel, Körperpflegemittel
Kühlmittel:	Ersatz der schädlichen CKW…
Industrie:	Elektronik, Hydrauliköle, Batterien, Dichtungen,…
Brandbekämpfung:	Feuerlöschschäume, feuerfeste Kleidung

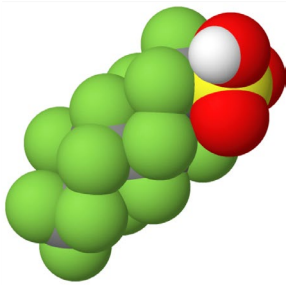


1. PFAS: worum geht's?

Octansulfonsäure



Perfluor-octansulfonsäure



1.2. Eigenschaften von PFAS

- C-F Bindung ist sehr stark
- extreme chemische, biologische und thermische Stabilität
- Fluor ist gross: Molekül vor Angriffen räumlich geschützt ➔ «Ewigkeitschemikalie»

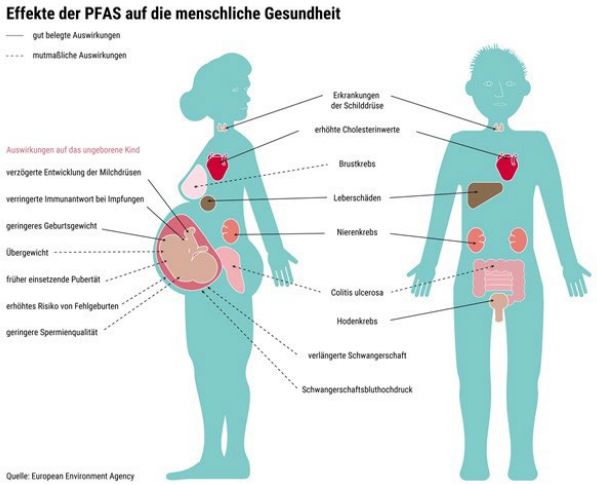
- <u>Poly</u>fluorierte PFAS (teilweise-fluorierte) bauen sich eher ab ➔ zu kleineren <u>Per</u>-Abbauprodukten

- werden mittlerweile weltweit überall gefunden

- CH: auch in <u>allen</u> Blutproben einer BAG-Messkampagne (jedoch in CH: abnehmend!)

1. PFAS: worum geht's?

1.2. Eigenschaften von PFAS



Sehr stark unterschiedliche Toxizität

- Polymer PTFE: - ist ungiftig (Implantate): Verbot sinnvoll?
- langkettige PFAS: - sehr grosse Toxizitäts-Spannweite
  - reichern sich im Fettgewebe an
  - **Krebsrisiko, Entwicklungsstörungen, Immuntoxisch, Hormonstörungen,…**
- kurzkettige PFAS: - ebenfalls z.T. stark gesundheitsgefährdend
  - besser wasserlöslich ➔ mobiler ➔ kürzere Aufenthaltszeiten im Körper

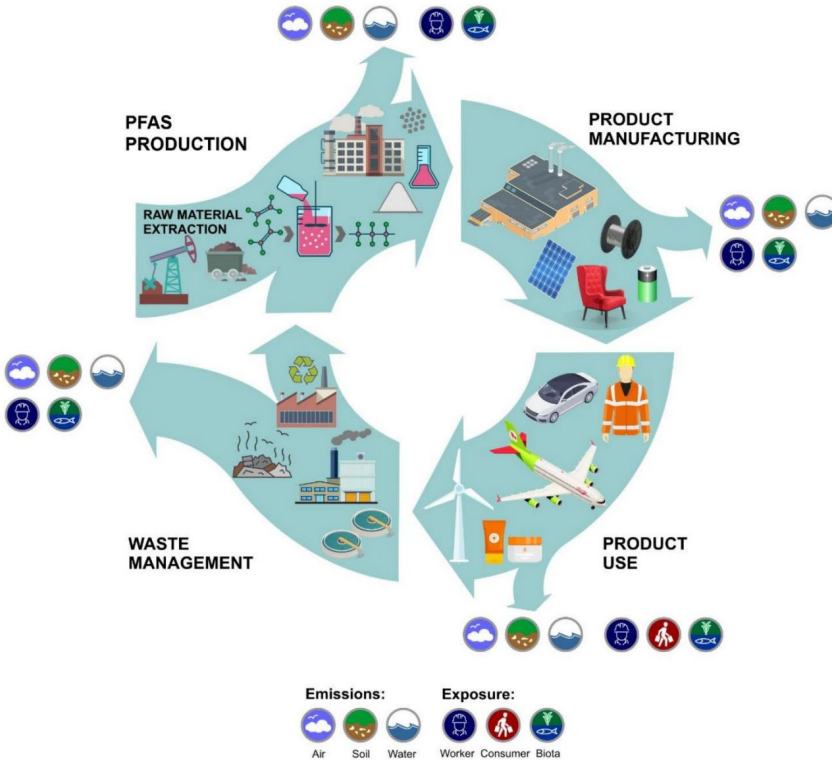
Vieles ist noch unklar und neu: Toxizitätsbeurteilungen, Analysemethoden, Substanzen, Abbau, Pfade,…

Bsp. TWI für PFOA:	EFSA 2008 (EU)	10'500	ng/kg/Woche
	EFSA 2020 (EU)	4.4	ng/kg/Woche
	EPA 2022 (USA)	0.01	ng/kg/Woche

Faktor 1 Mio in 14 Jahren!
…fast täglich tiefere Grenzwerte
Grenzwert PFOA in Trinkwasser USA: 0.004 ng/L

1. PFAS: worum geht's?

1.3. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?



© Europäische Kommission 2020

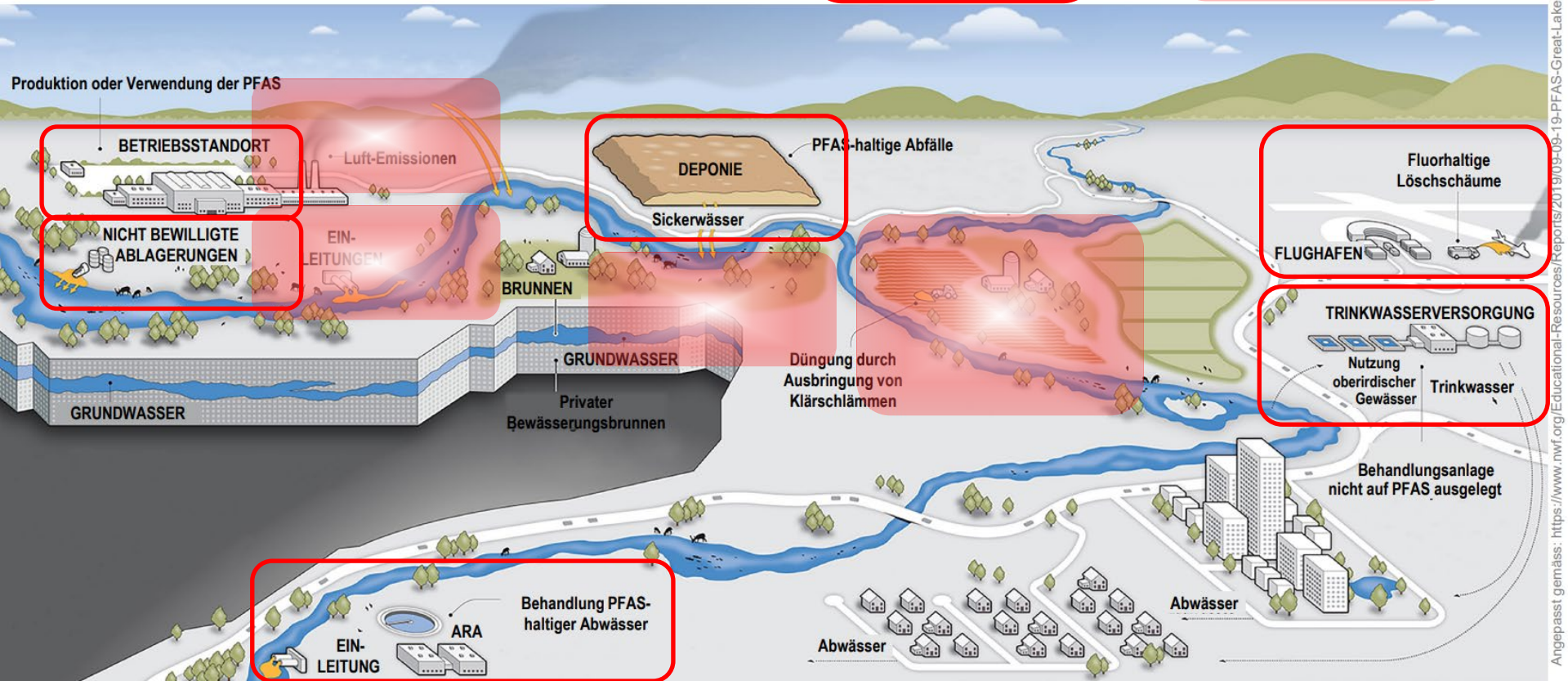
1. PFAS: worum geht's?

1.3. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?

Lokale Belastungen
- Produktionsstandorte
- Galvanik
- Brandlöschplätze (Flughäfen, Raffinerien, Übungsplätze,…)
- Ablagerungsstandorte…

Grossfläche Belastungen
- Klärschlammdüngung
- Papierschlamm
- ubiquitäre Belastung

…



Angepasst gemäss: https://www.nwf.org/Educational-Resources/Reports/2019/09-09-19-PFAS-Great-Lakes

1. PFAS: worum geht's?

1.3. Wo finden sich PFAS in d nwelt?

BaZ

Chemikalien in Fischen aus der Region Basel festgestellt

In Baselbieter und Basler Gewässern war jeder achte untersuchte Fisch zu hoch mit sogenannten PFAS-Chemikalien belastet. Kantone geben eine Empfehlung an Hobbyangler raus.

Greenpeace-Aktivisten protestieren gegen die Verschmutzung des bayrischen Flusses Alz mit PFAS. © Greenpeace

St.Galler Nachrichten

Erhöhte PFAS-Werte wurden in der Region um die Gemeinden Eggersriet, Mörschwil, Untereggen, Goldach, Altenrhein und St.Margerethen festgestellt.

04.09.2024 17:00

Kanton zieht PFAS-belastetes Fleisch aus dem Verkauf

Betroffene Landwirtschaftsbetriebe erhalten Unterstützung vom Kanton

Drei Jahre ist es her seit in der Eggersrieter Höhe eine aussergewöhnlich starke Chemikalienbelastung im Boden festgestellt wurde. Seither hat der Kanton seine Untersuchungen ausgeweitet und weitere belastete Gebiete identifiziert. Um die Lebensmittel- und Trinkwassersicherheit zu gewährleisten, ergreift der Kanton nun gezielte Massnahmen.

OST

4

4

1. PFAS: worum geht's?

1.4. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?

In Deponien

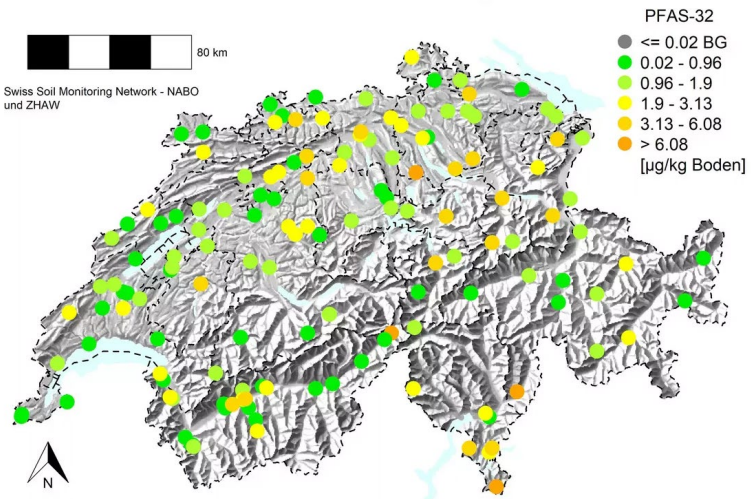
Eluat (Freisetzungsverhalten):

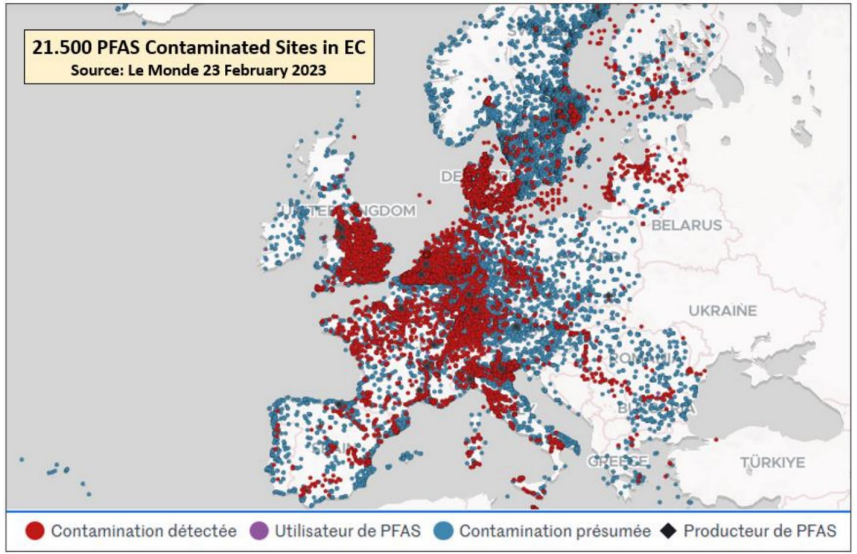
- Der direkte Vergleich der Feststoff- und Eluatanalysen der frischen Verbrennungsrückstände zeigen, dass ein erhebliches Mobilisierungspotential der diversen PFAS auf den Typ D-Deponien zu erwarten ist.
- Es bestehen grosse Diskrepanzen zwischen PFAS-Feststoffuntersuchungen an Verbrennungsrückständen dieser Studie und PFAS-Konzentrationen in heutigen Sickerwässern von Typ D-Deponien.
- Für die meisten untersuchten Typ-D-Deponien dürfte eine Sickerwasservorbehandlung für die Einleitung in einen Vorfluter nötig sein.
- Gründe für die hohen PFAS-Konzentrationen im Sickerwasser von Typ D-Deponien, verglichen zu den abgelagerten Verbrennungsrückständen, können hohe Feststoffkonzentrationen von alten Verbrennungsrückständen sein, Neubildungen der PFAS unter den gegebenen Bedingungen in der Deponie oder auch Aufkonzentrierungseffekte im Kompartiment.

…aber auch in Oberboden, Rückbaumaterial (Mischabbruch),...

1. PFAS: worum geht's?

1.4. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?



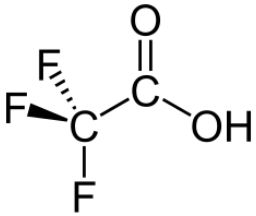


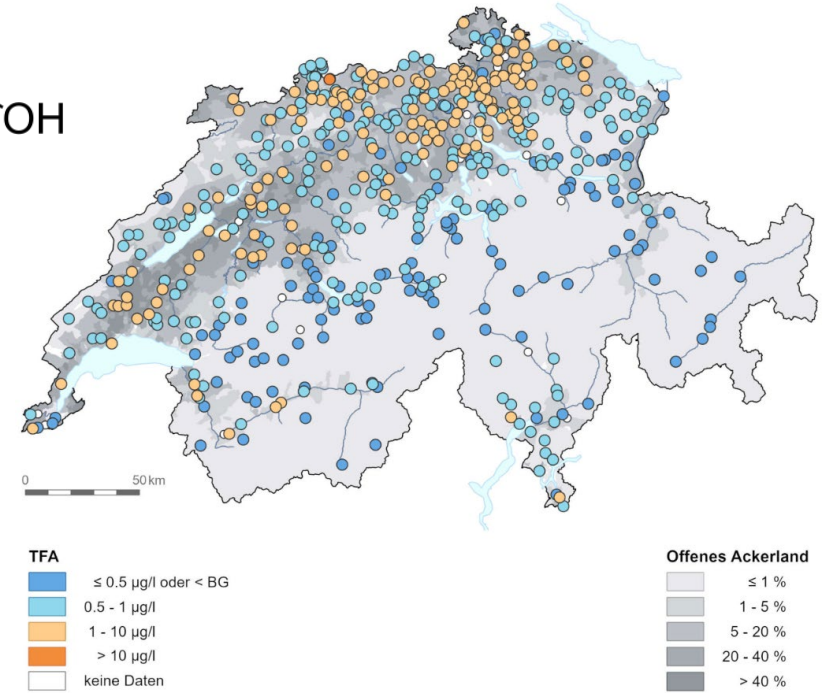
PFAS sind überall messbar - und wirksam.

Viele Stoffe sind bereits verboten/eingeschränk: z.B. Feuerlöschschäume. Weitere (generelles?) Verbote folgen.

1. PFAS: worum geht's?

1.4. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?

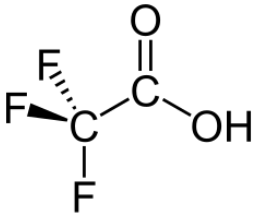




Quelle:
Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA, BAFU (2024)

- **Trifluoressigsäure** (TFA): der mobilste und wasserlöslichste PFAS-Vertreter
- keine Adsorption an Böden (Humus, Ton, Mineralien)
- Abbauprodukt vieler Pflanzenschutzmittel (z.B. *Flufenacet, Fluazinam,…*)
- Grund für R-CF_3: chemische und biologische Stabilität, hohe biologische Wirksamkeit
- tritt flächendeckend im Grundwasser auf, unter Ackerland in signifikant erhöhten Konzentrationen
- Halbwertszeit > 100 Jahre
- aus dem Wasser kaum mehr abtrennbar…
- akut toxikologische (Einzel-)Wirkung wahrscheinlich erst in hohen Konzentrationen
- Algen, Daphnien, Wasserorganismen zeigen bereits bei niedrigen mg/L-Bereichen erste Effekte.

1. PFAS: worum geht's?

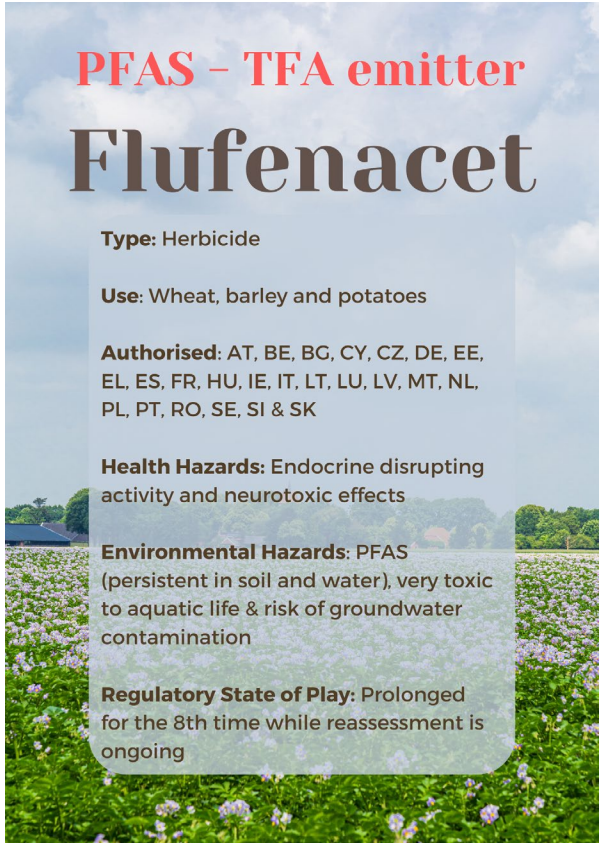


1.4. Wo finden sich PFAS in der Umwelt?

- **Trifluoressigsäure** (TFA)
- Konzentrationen etwa 100 bis 1'000fach höher als übrige PFAS im Grundwasser
- belastet das Grundwasser landesweit und ist nach aktuellem Kenntnisstand die mit Abstand am weitesten verbreitete künstliche Chemikalie im Grundwasser.

Bsp. *Flufenacid* in CH:

- noch immer zugelassen
- Austrag von bis zu 10 t/Jahr
- Ausverkaufsfrist bis 1.1.2026; Aufbrauchfrist bis 1.1.2027



2. PFAS in Boden und Aushub

2.1. Zielsetzung

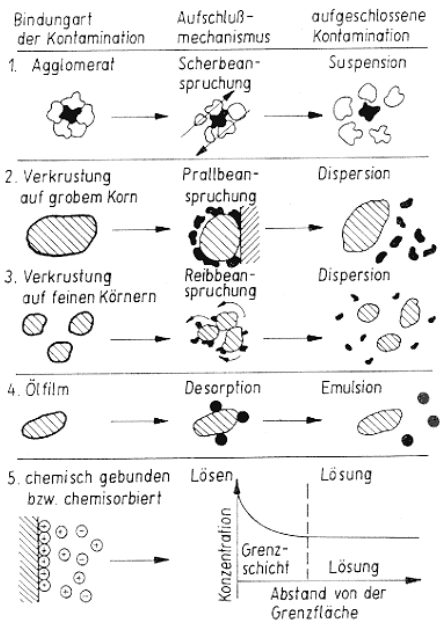
- Bodenwäsche hat sich bewährt, um sehr grosse PFAS-Verschmutzungen zu behandeln (stationär/mobil):

Materialien:	- Aushub, Boden, Mischabbruch, Deponiematerial,…
Mengen:	- bis 500’000 t pro Standort - bis >> 1’000 t/Tag
Schadstoffe:	- bis 300 (150) µg/kg PFAS im Ausgangsmaterial - Wiederverwertungsquote: > 90% möglich (in Beton, Deponiebau,…) - Schadstoffreduktion: > 98% möglich

- PFAS-Verschmutzungen werden aufkonzentriert
  - ➔ deutlich geringere Menge thermisch behandeln
  - ➔ deutlich reduzierte Umweltbelastung (und Kosten)
- PFAS werden in der Bodenwäsche nicht zerstört
  - ➔ thermische Desorption mit Nachverbrennung
  - ➔ CH: Zementwerk (beschränkte Mengen)

2. PFAS in Boden und Aushub

2.2. Wie liegen die PFAS-Belastungen vor?



Material-vorbereitung → Kies-reinigung → Sand-reinigung → Schlamm-behandlung

Material-vorbereitung	Kies-reinigung	Sand-reinigung	Schlamm-behandlung
Aufgabebunker	Schwertwäsche	Attrition	Flockung
Magnetscheider	Setzmaschine	Wendelscheider	Klärsystem
Sternsieb	Siebmaschine	Flotation	Filtration
Prallbrecher		Aufstromsortierer	
Vorsieb		Entwässerung	

Schadstoffe im FK
Zementwerk,
Ziegelwerk,
Deponiebau

Schadstoffe im Wasser
bzw. an Adsorbens adsorbiert, ausgefällt, ausgeschäumt,…

2. PFAS in Boden und Aushub

2.5. Vergleich zu anderen Sanierungs-Verfahren

Pump & Treat:	- Verhinderung der Ausbreitung lokaler Kontaminationen - kein Quellenstopp - keine vollständige Material-Behandlung
In-situ Oxidation:	- Abbauprodukte. Im Feld noch nicht etabliert
Immobilisierung:	- nur Verringerung der Mobilität, kein Abbau der Schadstoffe (Aktivkohle, Fluoro-sorb, etc.)
Biologische:	- Phytoextraktion und mikrobieller/enzymatischer Abbau - geringe Wirkung, Abbauprodukte, Labormassstab
Thermische:	- Sonderabfallverbrennungsanlagen, thermische Desorption: Kapazitäten, Bewilligungen - Zementwerke: Kapazitäten, Bewilligungen, Überwachung
Deponierung:	- PFAS sind zu toxisch: Ablagerung ohne vorgängige Behandlung nicht erlaubt. (gilt oft sogar für «unbelasteten»Oberboden…)

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.1. Materialströme Schweiz

Grösste PFAS-relevante Massesträme ins Recycling:

- (Bauabfälle: Aushub- und Rückbaumaterial, Altholz)
- Papier/Karton
- Kunststoffe (Verpackungen, industrielle/gewerbliche Kunststoffe, Konsumgüter)
- Batterien
- Kompost
- Textilien
- Farben/Lacke, Beschichtungen
- Öle, Trockenschmierstoffe

- ohne Zerstörung/Ausschleusung verbleiben die PFAS «ewig» im Kreislauf.
- Abschätzung der PFAS-Frachten aufgrund schwacher Datenlage nicht möglich.

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.2. Papier und Karton

Hauptsächlich durch

- wasser- und fettabweisende Lebensmittelkontaktpapiere:

  - Backpapier, Papier(tüten) von Bäckern und Metzgern, Pappteller, Pizzaboxen, Tiefkühlware, To-go Kaffeebecher, etc.
  - in EU: ca. 47’000 t/J beschichtete Papiermaterialien

- Druckertinten

In CH: keine Angaben über PFAS-Belastungen in Altpapier.

In DE (2020): ca. 3’000 t PFAS pro Jahr via Altpapier ins Recycling.

- Wieviel bleibt im Kreislauf, wieviel wird verbrannt?
- Wieviel gelangt via Klärschlamm/Asche in die Umwelt?

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.3. Kunststoffe

- Einsatz von PFAS bei Extrusion um Materialfluss zu verbessern (Vermeidung von Schmelzbruch)
- PFAS als Coatings, Additive oder Hilfsmittel für Funktionssteigerungen (z.B. Kanister: Pestizide, Reiniger)
- in/auf synthetischen Textilien
- unbeabsichtigte Zugabe (via Recyclingmaterial, Hilfschemikalien, Waschwasser, etc.)

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.3. Kunststoffe

Mit zunehmendem Einsatz von Rezyklat steigt die Möglichkeit von unerwünschten Kontaminationen.

- eine saubere Separatsammlung ist die Grundlage für hochwertiges und sicheres Recycling (PET, PE/PP, PS,…)
- «Gelber Sack»: gemischtes Sammelgut inkl. beschichtete Folien, Kosmetikverpackungen, Hartplastik.…
- PFAS überstehen Reinigungsprozesse, Sortierprozesse und die thermischen Verarbeitungsprozesse

- PFAS in Kunststoff-Sammelgut/Recyclat: noch keine offiziellen Daten verfügbar in CH/DE.

… das wird sich aber ändern!

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.3. Kunststoffe

CH-Regulierungen:

- Bundesrat hat Ende 2024 weitere PFAS-Verbote vorgeschlagen
- Ab 1. November 2026 sollen bestimmte PFAS in Produkten (insb. für Lebensmittel) verboten sein, *wenn sie technisch leicht ersetzbar sind*
- Verbot wird in der ChemRRV verankert
- Unternehmen wird eine Übergangsfrist eingeräumt, ihre Prozesse umzustellen

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.4. Batterien

- PFAS vor allem in Lithium-Ionen-Batterien als
  - Bindemittel im aktiven Material
  - in festen Elektrolyten
  - in Gel-Polymerelektrolyten
- EU (2020): ca. 150’000 t neue Lithium-Ionen-Batterien im Umlauf. Herkunft: fast komplett aus Asien
- in Zukunft: Millionen von Tonnen durch Elektrofahrzeuge

➢ bei sachgerechtem Recycling reiner Fraktionen:
- kaum Emissionen bei Hochtemperatur-Pyrometallurgie (1’600°C)
- zunehmend möglich bei Niedrigtemperatur-Pyrolyse (<600°C)
- bei Shreddern unter Wasser ➔ im Abwasser (AK-Filter)

➢ noch keine offiziellen Daten zu PFAS in Batterierecycling verfügbar.

… auch das wird sich aber ändern!

3. PFAS in Recyclingmaterial

3.5. Kompost

- BAFU-Studie (2006): - >80 Kompost- und Gärresteproben in 39 kommerziellen Kompostier- und Vergärungsanlagen
  - Konzentrationen von 3.4 – 35.2 µg/kg (Median 6.3 µg/kg; Summe 21 PFAS)
  - CH-Böden: 1.2 µg/kg (Summe 8 PFAS)
- Studien aus USA und Australien berichten übereinstimmend über Eintrag von PFAS durch Lebensmittelverpackungen
- auch hier ist eine gute Vorsortierung ist entscheidend!
- bisher keine Grenzwerte festgelegt.
- aus diesem Aspekt besser: Vergärung mit Biogasherstellung, anstelle Kompost
- aber: es werden sogar signifikante Mengen langkettiger PFAS in Biogas gefunden…

4. Zerstörung von PFAS

Quelle: BAFU 2023

Zerstörung: thermisch

Ausschluss:
- mittels waschen/sortieren/klassieren
- aufkonzentrieren

4. Zerstörung von PFAS

Komplett und sicher: eigentlich nur thermisch

- Zerstörung der funktionellen Gruppe geschieht rasch: nicht mehr toxisch
- > 850°C, 2 Sekunden ➔ 99.99% Zerstörung der PFAS
  ➔ Bildung von nicht-funktionellen FK(W) ➔ evtl. erneute Oxidation
- > 1’400°C ➔ für Zerstörung von CF_4 (ungiftig, aber THP: 7’349 x CO_2)

Thermische Zersetzung von Fluorpolymeren:

>1’400°C	vollständige Zersetzung	➔ CO_2 und HF
>850°C	zunehmend vollständige Zersetzung	➔ CO_2,HF, evtl. Spuren von $C_xF_y(H_z)$
500 - 850°C	unvollständige Oxidation	➔ CO, CO_2, HF, CF_4, $C_xF_y(H_z)$
400 - 500°C	Beginn Zersetzung (Cracken, Fu-Gruppe)	
< 400°C	stabil	

4. Zerstörung von PFAS

Thermisch: KVA

- Werden Hauptsenke bleiben für Haushaltsmüll, Gewerbe und Industrieabfall (inkl. PFAS).
- Alternativlos, weil die Gore-Tex Jacke, die Teflonpfanne und das Sofa kaum ins Zementwerk oder eine Sondermüllverbrennungsanlage «passen».
- Bisherige PFAS-Emissions-Messungen an KVA nicht alarmierend – ganz im Gegenteil. Jedoch noch eher dünne Datenbasis.
- Vertiefter Kenntnisstand über Zerstörung/Emissionen in Abhängigkeit Prozessschritte und Verfahrensbedingungen notwendig.

4. Zerstörung von PFAS

HOLCIM

Thermisch: Zementwerke

- Bei korrekter Dosierung kann von einer vollständigen Zerstörung der PFAS ausgegangen werden: ca. 8 s bei > 1’100°C bei Dosierung über Hauptbrenner.
- Für mineralische und brennbare (verarbeitbare) Materialien. Positiver Einfluss von Calcium auf die PFAS-Zerstörung.
- Kaum behördliche Bewilligungen für die geordnete Verbrennung von PFAS
- In CH:
  - erste Anlage mit behördlicher Bewilligung. Weitere folgen
  - Aushub: bis 2.5 µg/kg Rohmaterialverwertung via Rohmühle; aktuell bis 100’000 t/J
  - Filterkuchen: bis 500 µg/kg direkt in die heisse Zone; Kapazität aktuell bis 10’000 t/J (Ziel: > 30’000 t/J)
  - Emissionskontrolle erfolgt mittels OTM45

➔ Grössere Entsorgungsmöglichkeiten zeichnen sich noch kaum ab (länderspezifisch).

➔ Dringende Notwendigkeit: Behörden und Betreiber sind gefordert!

➔ Alternative thermische Entsorgung:
- thermische Desorptionsanlagen, Sondermüllverbrennungsanlagen
- stark beschränkter Durchsatz, hohe Behandlungskosten

BOWA RECYCLING AG

ARE Deutzen GmbH

OST

4. Zerstörung von PFAS

Kalte Verfahren

Durchsatz, Abbauprodukte…?

- HALT (Hydrothermal Alkaline Treatment)
- kalte Zerstörung:
  - Elektro-Oxidation
  - chemische Oxidation: mit Cl_2, $KMnO_4$,…
  - Ozonierung
  - radikalischer Abbau
  - Photolyse
  - Sonolyse
  - Plasma
  - etc.
- Zukunftshoffnung: AI-Enzym-Design, weitere?

4. Take-Home Message

- PFAS-Thematik wird uns in den nächsten Jahren auf unterschiedlichen Ebenen **beschäftigen**
- PFAS-Grenzwerte und Toxizitätsbewertungen existieren bislang nur Ansatzweise
- Probenahme und Analyseverfahren sind erst teilweise etabliert
- PFAS werden im Recycling **nicht zerstört:** sie müssen ausgeschleust und **thermisch** zerstört werden
- PFAS sollten gar nicht erst in den Stoff-Kreislauf gelangen (Haftungsansprüche)
- Kontrollen sind aufwändig und erfordern Know-How, Haftungsansprüche sind komplex
- die Auswirkungen sind eher chronisch, als akut: Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung bleibt oft verborgen – und oft unklar.

…in den Medien ist das Thema aber akut. Und Grenzwerte werden zunehmend eingeführt werden.

Wir arbeiten an Lösungen – nachhaltig, praxisnah, innovativ.

OST

Fragen?

…wir sind für Sie da!

martin.daescher@ost.ch