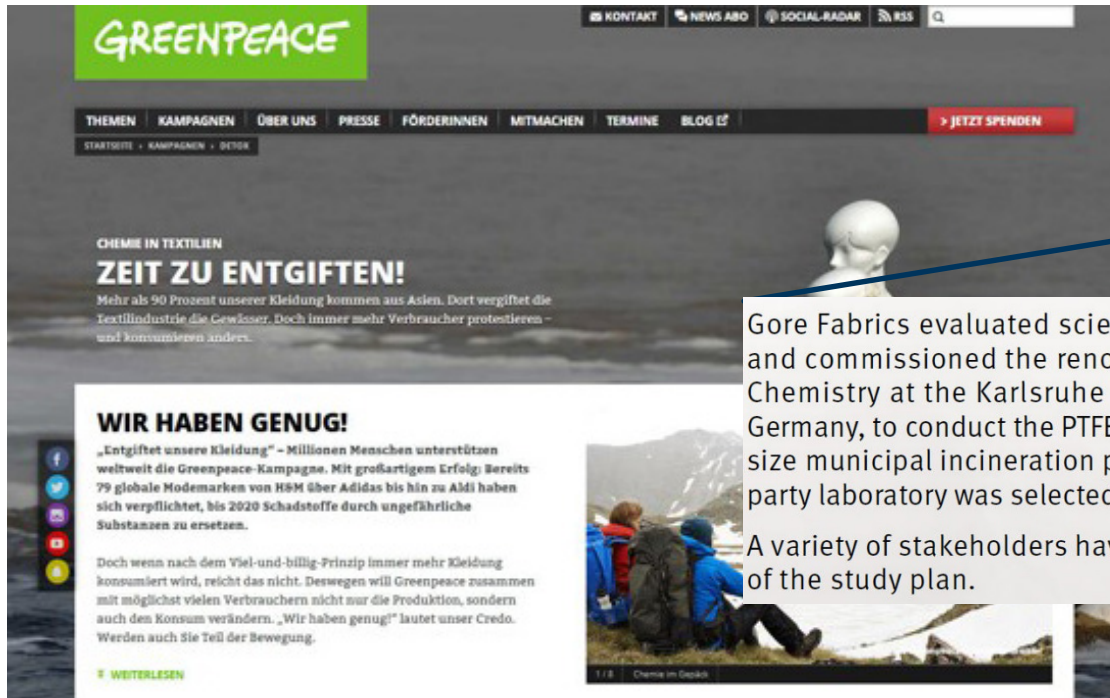




AUSGANGSLAGE



Gore Fabrics evaluated scientific resources worldwide and commissioned the renowned Institute of Technical Chemistry at the Karlsruhe Institute of Technology, Germany, to conduct the PTFE incineration study in its pilot size municipal incineration plant. An independent third party laboratory was selected to perform sample analyses. A variety of stakeholders have provided input on the draft of the study plan.

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.



Quelle: <https://www.greenpeace.de/kampagnen/detox>

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

Einbindung externer Expertise in einem Beirat von Interessensvertretern

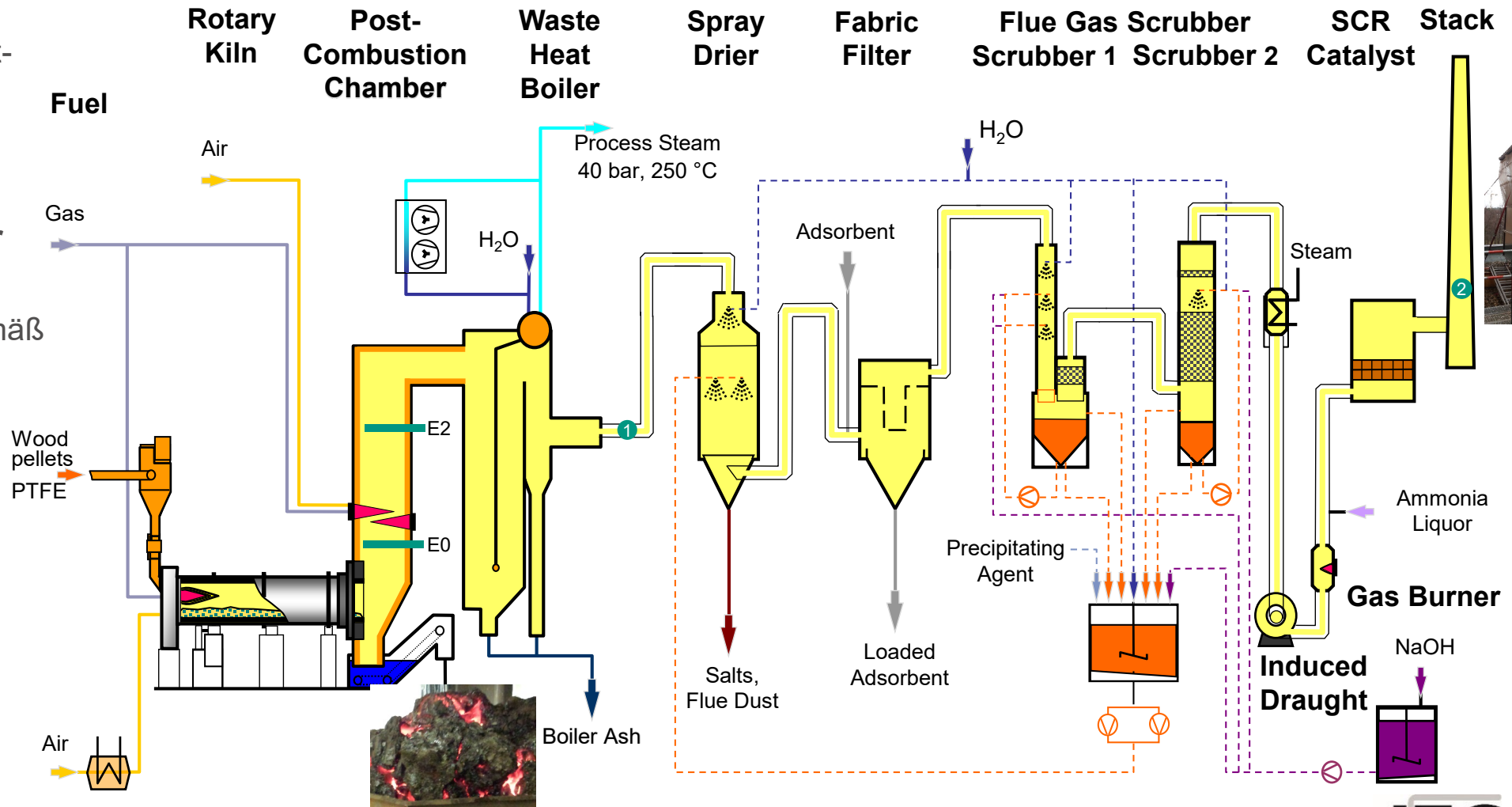
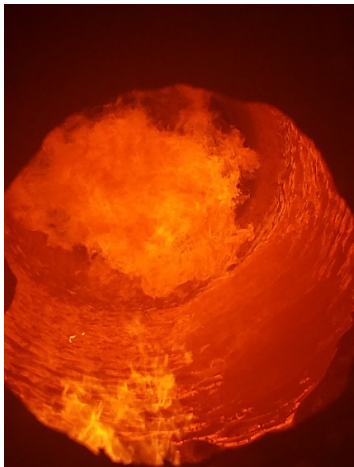
LISTE DER UNTERSUCHTEN PFAS*

Compound	CAS Number	Abbreviation	Quantitation limit [µg/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	PFTTrDA [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

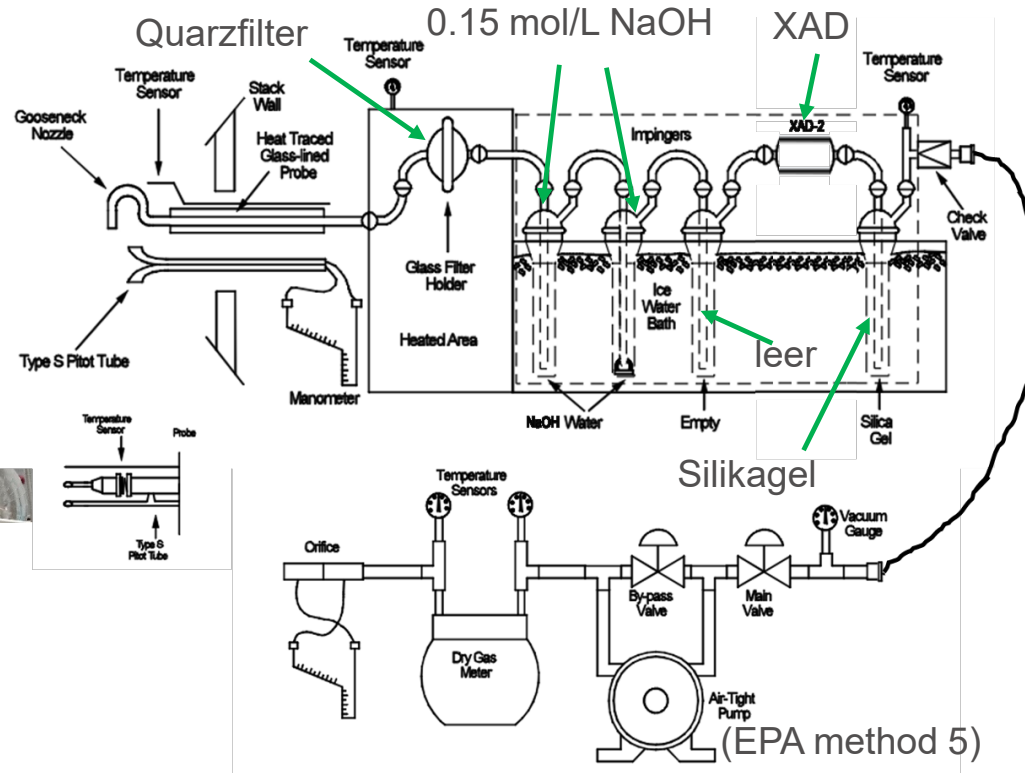
VERSUCHSANLAGE

Thermische Gesamtleistung: **2,5 MW**,
 verteilt auf **Drehrohr**
 mit **1,5 MW** und
Nachbrennkammer
 mit **1,0 MW**
 Abgasreinigung gemäß
17. BImSchV



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

MESSTECHNIK



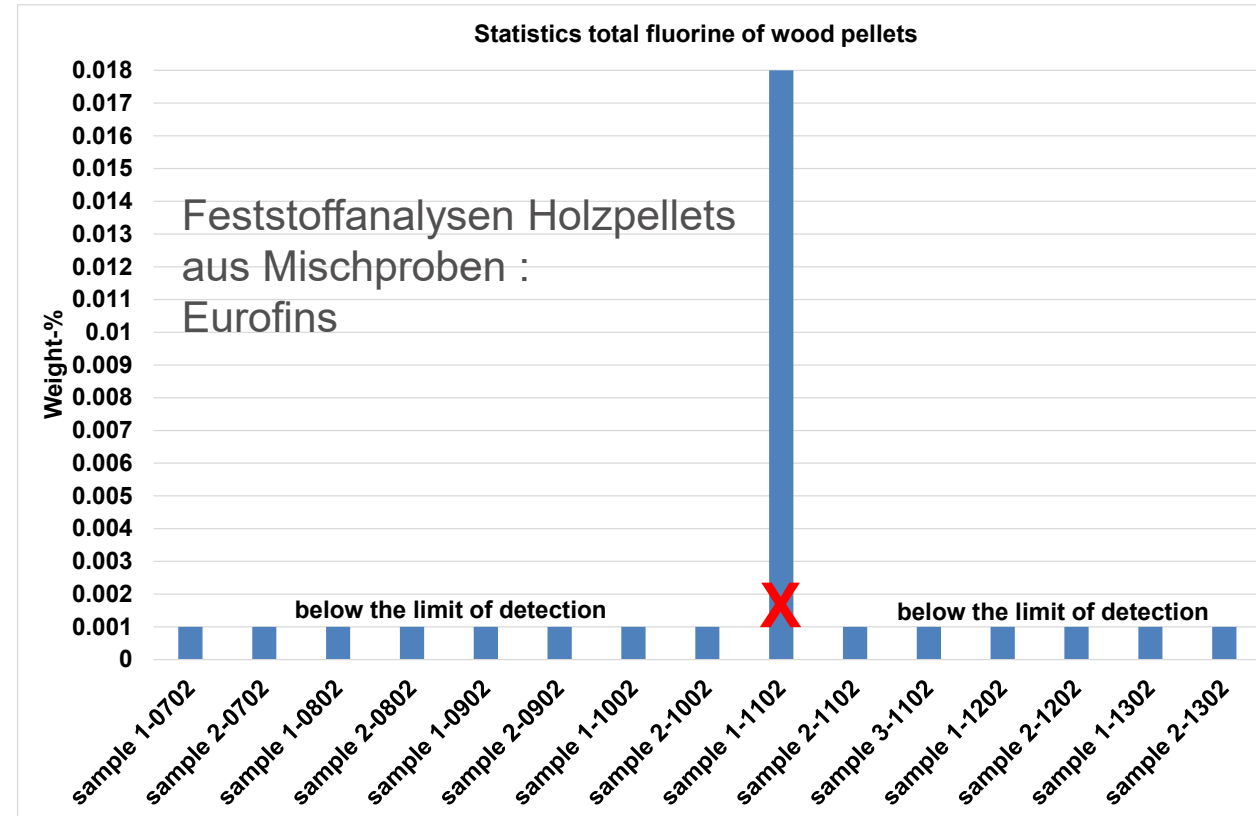
- Drei Kampagnen zur Validierung der eingesetzten Messtechnik in 2017 und 2018 mit ausgewählten Spezies unterschiedlicher Konzentrationen
- Spike-Versuche im Analytiklabor – Wiederfindungsrate für C8 zwischen 70 und 110 %
- Beprobung isokinetisch und über dem Rohrquerschnitt minutenweise versetzt

Austausch von PTFE-haltigen Dichtungen, Schläuche durch Gummi und PE, PA

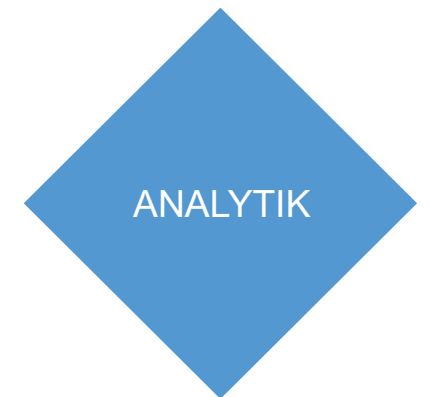
PFAS: LC-MS/MS, Intertek, SGS Fresenius; Flugstaubbeprobung nach VDI 2470
 HF aus Kondensaten: Ionenchromatografie, Labor FM, KIT

Aufbau / Umbau von drei Laboren im ITC -Technikum, die im „Einbahnstraßenprinzip“ durchlaufen wurden; Personalaufwand im Labor: 9 Personen

FESTSTOFFANALYTIK



PTFE-Analyse:
REM-EDX, FT-IR:
Weber & Leucht GmbH



Fluorbestimmung aus Filterproben: Ionenchromatographie nach Hochfrequenz-Pyrohydrolyse: H.C. Starck
Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) aus Filterproben: Landesamt für Umweltschutz Karlsruhe

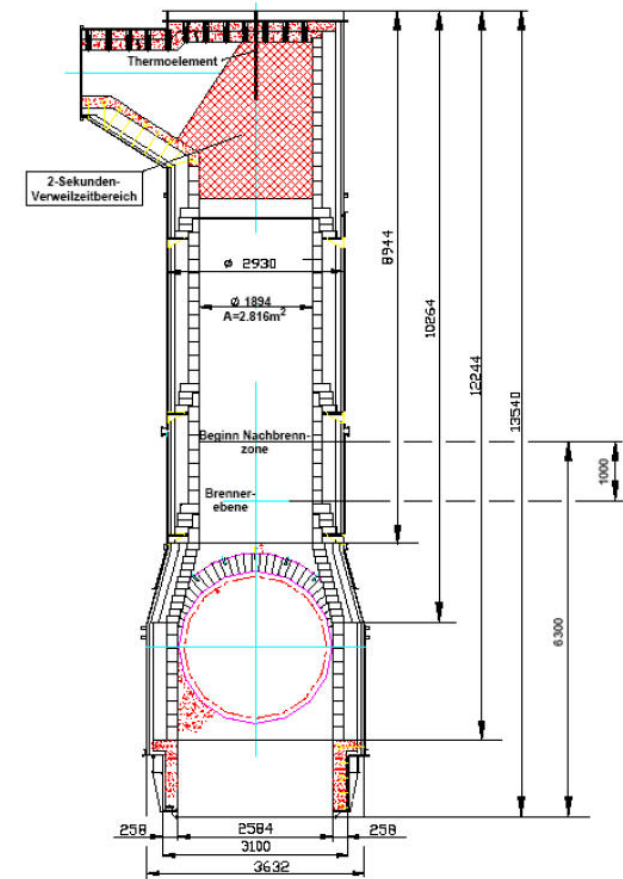
VERSUCHSPROGRAMM

- Optimale Betriebseinstellung Drehrohr
- Immer paarweise Versuche bei „setting 1“ und „setting 2“ (Summe 6 Versuchstage)
 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 für Flugstaubbeprobung und HF

		unit	setting S1	setting S2
Rotary kiln	mass flow wood pellets	kg/h	100	
	main air	Nm ³ /h	800	
	volume flow natural gas to burner D12	Nm ³ /h	50	
	volume flow combustion air to burner D12	Nm ³ /h	340	
	volume flow cooling air	Nm ³ /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

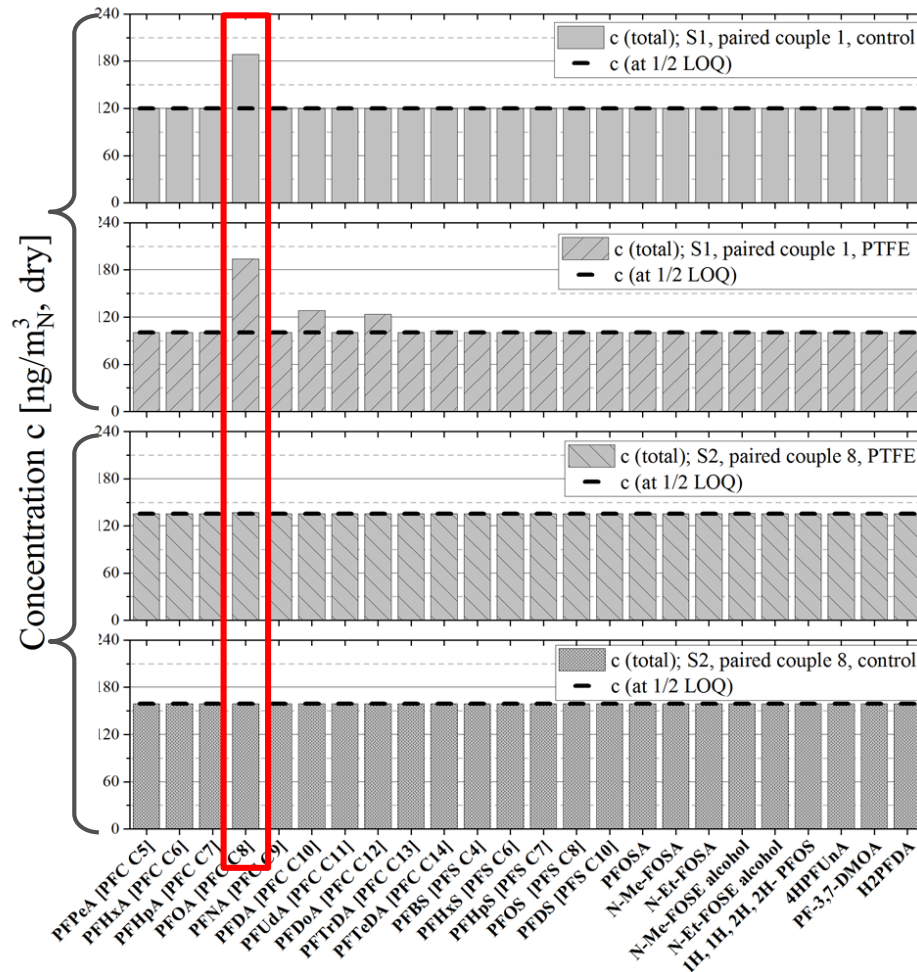
combustion chamber	volume flow natural gas to burner D4.1	Nm ³ /h	25	50
	sum of volume flow combustion air to burner D4.1	Nm ³ /h	800	1250
	volume flow natural gas to burner D4.2	Nm ³ /h	25	50
	sum of volume flow combustion air to burner D4.2	Nm ³ /h	800	1250
	residence time	s	4.0	2.7
	temperature flue gas post-combustion chamber outlet (with control)	°C	870	1020
	thermal power	MW	0.5	1



ERGEBNISSE - AUSWERTUNG

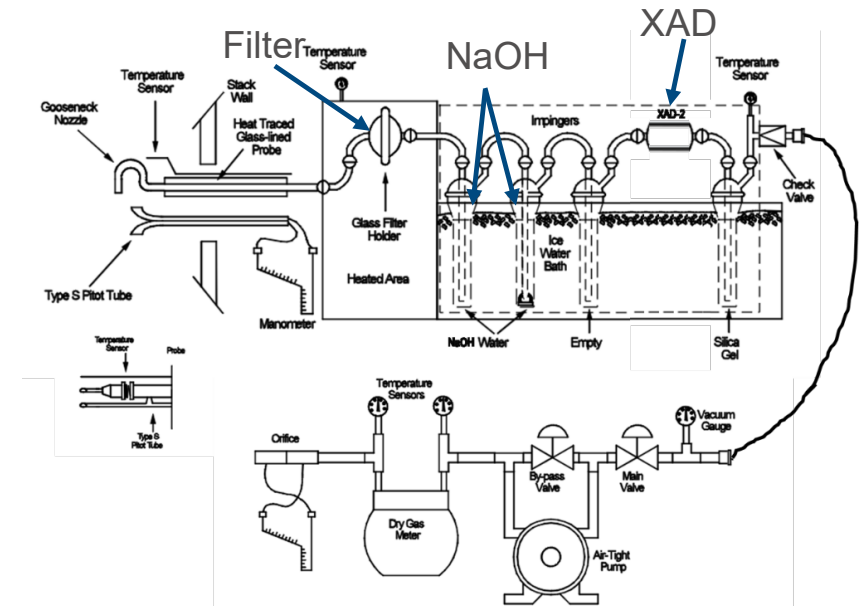
Paired Couple 1
(Setting 1)
Run 1: Control
Run 2: with PTFE

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/Nm ³ , dry]	Difference (PTFE-Control) [ng/Nm ³ , 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:

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

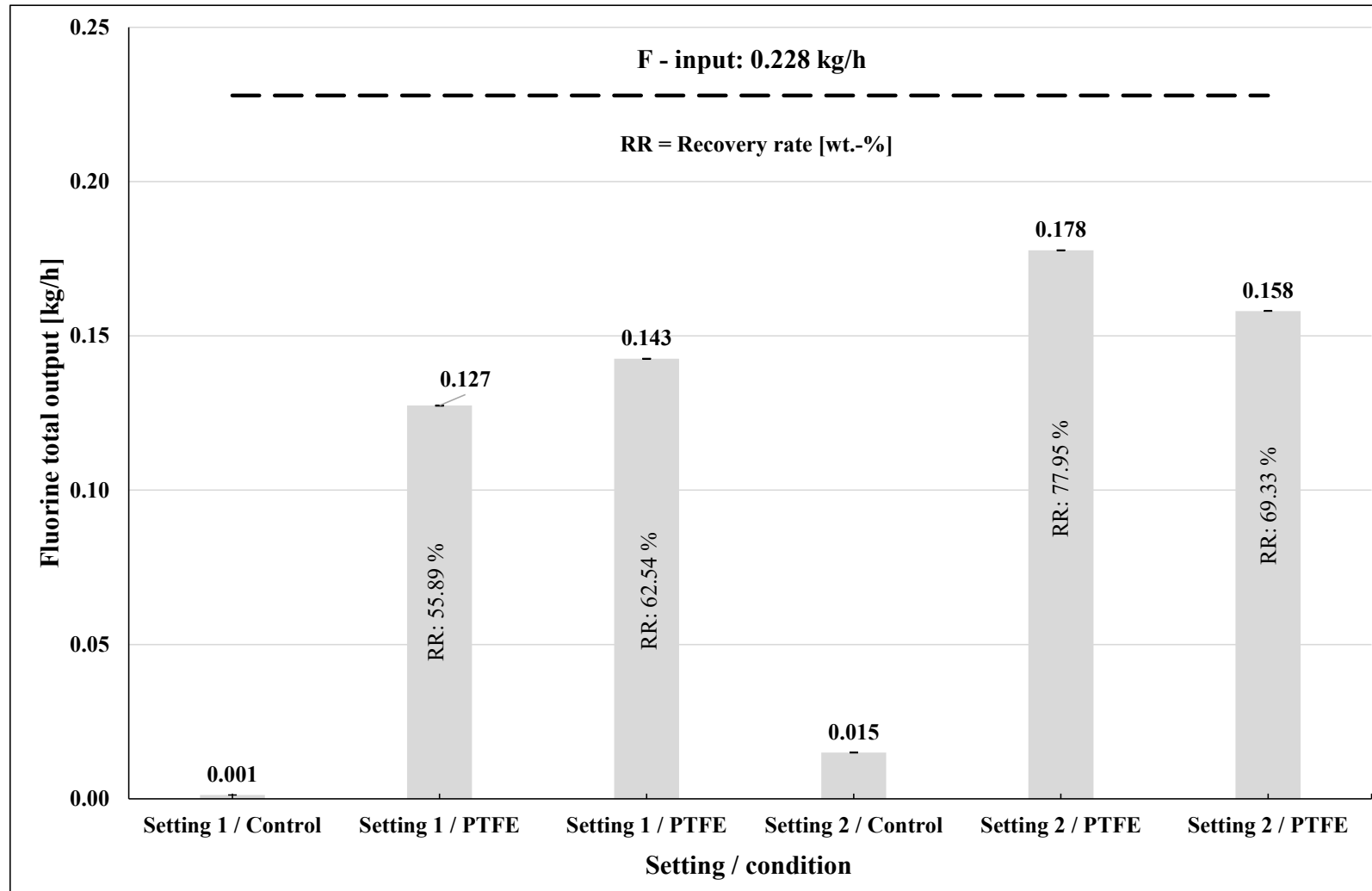
t-Wert:

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

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



ERGEBNISSE (FLUORBILANZ)



F- Input =

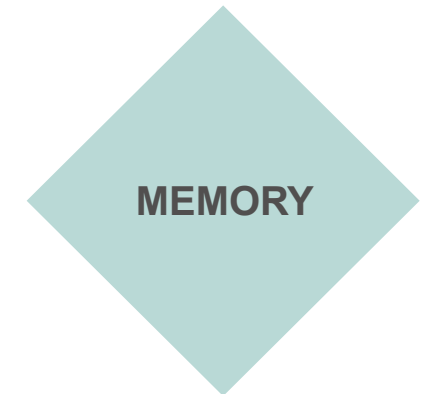
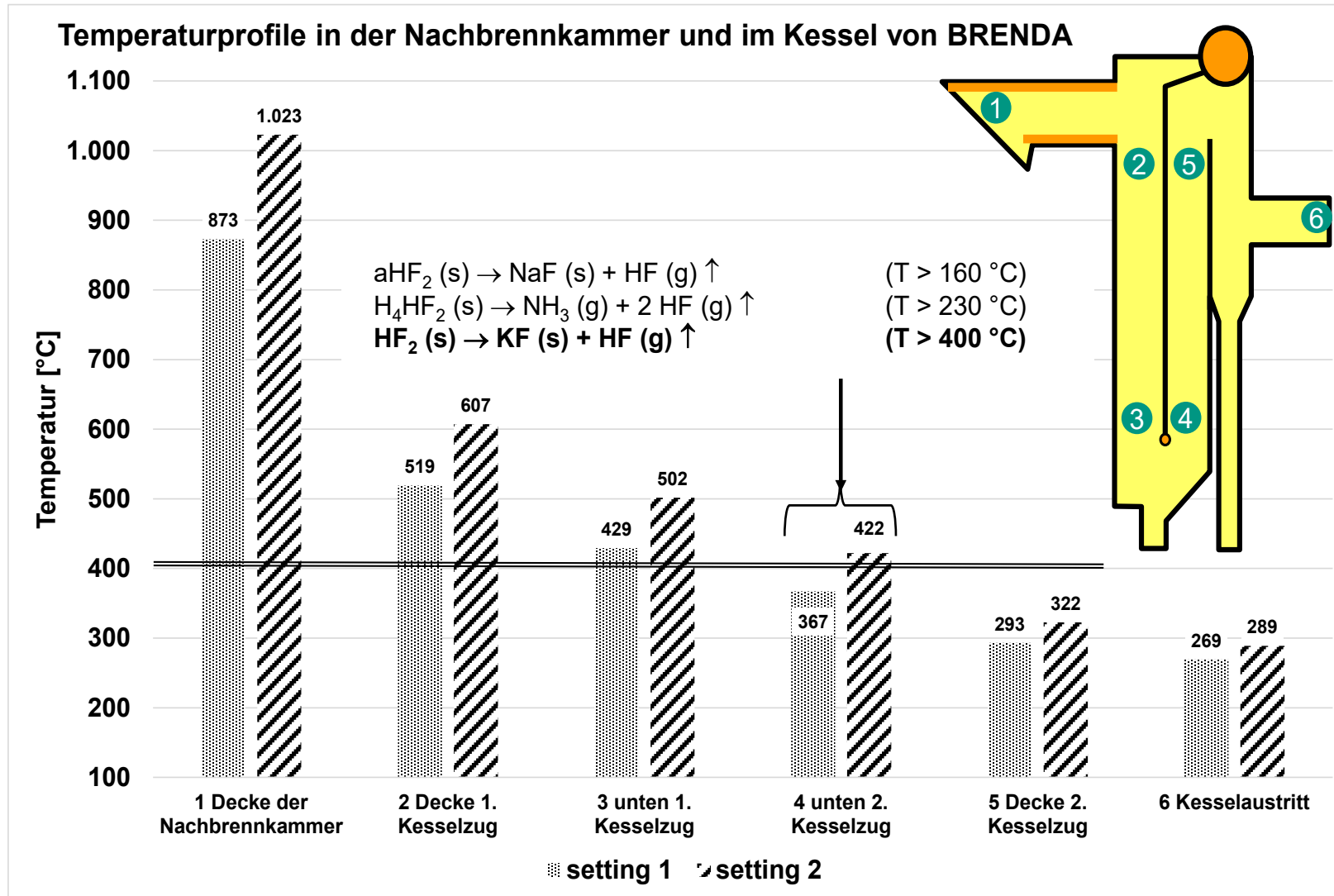
PTFE + Holz =

F- Output =

$F_{HF,Abgas} + F_{Asche} + \text{„Senke“}$



ERGEBNISSE (FLUORBILANZ)



ZUSAMMENFASSUNG

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.

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>

DANKESCHÖN

The authors would like to thank **Lothar Sinn, Werner Baumann, Sonja Mülhopt, Sonja Oberacker, Timo Back, Christian Jünger, Kai Mannweiler, Helmut Reis, Alexander Neumaier,** and **Marvin Trauth** from KIT and

Fred Carter and **Kenny Raughley** of W.L. Gore & Associates for help with experimental work;

Bernd Zimmerlin and his **team from BRENDA** for operating 24 hours a day;

Siegfried Kreis, for his support regarding the chemistry of fluorides;

Catherine Parmeter, Markus Weiser, Rainer Kasemann, Sebastian Bauer of W.L. Gore & Associates for technical assistance;

Jochen Hirschfeld for photography.

The authors would also like to thank the many **academic and industry experts** who provided guidance in the development of the study plan.