



Beitrag zur Fachtagung „Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse“ am 24./25.05.2011 beim LfU in München

Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredlung

Dr. Reinhard Schwarz Blasberg Werra Chemie GmbH, Zella-Mehlis
Alexander Schiffer Galvanotechnik Breitungen GmbH & Co KG, Breitungen
Prof. Dr. Klaus Fischwasser Dresden (Koordinator AIF-Verbundvorhaben)

Perfluorooctansulfonat (PFOS), eine wichtige Substanz aus der Stoffgruppe der perfluorierten Tenside (PFT), darf im Zuge einer Ausnahmeregelung in der Oberflächenveredlung noch in überwachten galvanotechnischen Anlagen eingesetzt werden, sofern die Emissionen durch den Einsatz der einschlägigen bestverfügbaren Technologien auf ein Mindestmaß reduziert werden [1]. Diese Ausnahmeregelung kann natürlich nicht darüber hinwegtäuschen, daß letztlich auch für die Branchen der Oberflächenveredlung eine nachhaltige Lösung der PFOS-Problematik erwartet wird. Daher wird in zahlreichen Projekten nach Möglichkeiten der PFOS-Eliminierung aus Abwasserteilströmen gesucht, wobei die Verminderung von Stoffverlusten durch prozeßintegrierte Maßnahmen als Basis für Zusatztechnologien zur Senkung oder Vermeidung von PFT-Emissionen zu betrachten ist.

Am Beispiel der galvanischen Beschichtung von ABS-Kunststoffen bei Galvanotechnik Breitungen soll gezeigt werden, wie durch Kopplung einer bereits praxiserprobten stoffverlustminimierten Prozeßtechnik mit einer zusätzlichen Adsorptionsstufe auf Basis von Aktivkohle die PFOS-Emissionen bereits deutlich vermindert wurden. Zur Steigerung der Effizienz der PFT-Eliminierung und zur Minimierung der Kosten sind noch Zusatzaufwendungen erforderlich, die derzeit in einem AIF-Verbundvorhaben (Start: März 2010) untersucht werden, wobei derzeit noch nicht abgeschätzt werden kann, welche PFT-Konzentrationen nach einer optimierten PFT-Abtrennung erreichbar sind.

Die Abkürzung „**PFT**“ wird im allgemeinen Sprachgebrauch für die Stoffgruppe der per- oder polyfluorierten Tenside genutzt. In Fachgremien wird jetzt für diese Stoffgruppe zunehmend der Begriff „polyfluorierte Chemikalien“ (**PFC**) genutzt. PFC im Sinne von „polyfluorierte Chemikalien“ schließt neben den perfluorierten Verbindungen Perfluorbutansulfonat (PFBS) und Perfluorooctansulfonat (PFOS) auch 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat (H₄PFOS) als polyfluorierte Verbindung ein. Weitere gebräuchliche Synonyme dieser teilweise fluorierten Chemikalie sind 6:2-Fluortelomersulfonat (6:2-FTS) oder 1H,1H,2H,2H-Tetrahydroperfluorooctansulfonat (THPFOS).

Blasberg
Werra Chemie GmbH
Meininger Str. 51
98544 Zella Mehlis

Telefon: ++49 (0) 3682 / 460 55 – 0
Telefax: ++49 (0) 3682 / 460 55 – 18
www.blasberg-werra-chemie.de
support @ blasberg-werra-chemie.de

Geschäftsführerin:
Sybille Schiffer
Amtsgericht Jena
HRB 304179

1. PFOS – für verschiedene Oberflächenbehandlungsverfahren ohne wirkliche Alternative

PFOS ist wegen seiner Eigenschaften (z.B. große chemische Beständigkeit, hohe Grenzflächenaktivität) hinsichtlich Prozeßsicherheit und Arbeitsschutz für verschiedene naß-chemische Prozesse der Oberflächenveredlung unverzichtbar. Beispiele sind die Chromabscheidung (Glanz-Chrom, Hart-Chrom) aus Prozeßlösungen auf der Basis von CrO_3 , wobei durch die zugesetzten Tenside prozeßbedingte Sprühnebel vermieden werden, sowie bei der Chromschwefelsäurebeize zum oxidativen Anbeizen von ABS-Kunststoffen, um eine vollständige Benetzung der zu beschichtenden Oberflächen zu erreichen.

Perfluorierte Tenside sind in aggressiven Prozeßlösungen weitgehend stabil, während nicht fluorierte oder nur teilweise fluorierte aliphatische Netzmittel sehr schnell oxidativ zerstört werden, wodurch in die Prozeßlösung der Eintrag von Abbauprodukten erfolgt. Zudem besitzt ein Tensid mit einer perfluorierten Kohlenstoffkette eine bessere Grenzflächenaktivität als ein Tensid mit einer entsprechenden nicht oder nur teilweise fluorierten Kohlenwasserstoffkette. Betrachtet man die kritische Micellbildungskonzentration (CMC) als Maß für die Grenzflächenaktivität, dann entspricht die Wirkung perfluorierter Tenside der Wirkung herkömmlicher aliphatischer Tenside, die die doppelte Kohlenstoffanzahl in der Alkylkette enthalten [2]. Zudem kann PFOS die Grenzflächenspannung in Bereiche bis 20mN/m herabzusetzen, während mit nicht fluorierten Tensiden dieser Wert auch nicht annähernd erreichbar ist. Vielmehr ist die Frage zu beantworten, ob diese Tenside unter den entsprechenden Milieubedingungen ($\text{pH} < 1$) überhaupt noch ausreichend löslich sind.

Bereits diese wenigen, allgemein bekannten Fakten verdeutlichen, daß sich PFOS bei den genannten Oberflächenveredlungsprozessen bewährt hat und es derzeit zum PFOS-Einsatz keine vernünftige Alternative gibt.

2. PFT-Ersatzstoffe – Beispiel einer nichtvertretbaren Problemverlagerung

Die sogenannten PFT-Ersatzstoffe, d.h. nicht bzw. teilfluorierte aliphatische Tenside, weisen im Vergleich mit perfluorierten Tensiden – wie bereits erwähnt – eine deutlich geringe Grenzflächenaktivität und eine schlechtere chemische Oxidationsbeständigkeit auf. Um vergleichbare Wirkungen zu erreichen, sind deutlich höhere Tensidkonzentrationen in der Prozeßlösung erforderlich [3], wodurch aber die oxidative Zersetzung noch begünstigt wird. Die Aussage in einer Patentschrift, wonach nicht fluorierte Tenside als „stabil“ zu bezeichnen wären, sobald sie in der Prozeßlösung zur Chromabscheidung mehr als acht Stunden „überleben“ [4], ist daher sehr kritisch zu bewerten. Die Halbwertszeit von PFOS dürfte hingegen unter den gleichen Prozeßbedingungen mehrere Jahre betragen. Zur Aufrechterhaltung der Tensidwirkung muß bei nicht fluorierten Tensiden ständig nachdosiert werden, wobei ein Vielfaches der Menge benötigt wird, die beim Einsatz von PFOS erforderlich wäre [5]. Selbstverständlich ist es möglich, die infolge oxidativer Zersetzung nicht fluoriertes Tenside entstehenden Cr(III)-Verbindungen durch Regenerierung der Prozeßlösung – z. B. durch Reoxidation zu CrO_3 – wieder zu entfernen, um Prozeßstörungen zu vermeiden. Das ist jedoch mit zusätzlichen Aufwendungen (Ausrüstungen, Energie), aber auch mit nicht unerheblichen Prozeßrisiken verbunden, denn einige Tenside bilden zudem noch ölige Zersetzungsprodukte, die irreversibel auf beschichteten Oberflächen haften können [6]. Erschwerend kommt hinzu, daß die toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften sowie das Umweltverhalten der PFT-Ersatzstoffe noch nicht ausreichend untersucht worden sind und somit bei steigendem Einsatz ernstzunehmende Folgeprobleme auftreten können [7].

Auch der Einsatz von Chrom(III)-Verfahren für die galvanische Abscheidung von Chrom stellt nach dem derzeitigen Verfahrensstand kein geeignetes Ersatzverfahren dar, sondern ist le-

diglich als Alternative für Einzelfälle zu betrachten. Vorteilhaft ist natürlich, daß kein PFOS verwendet werden muß. Aber Chromschichten, die mit Chrom(III)-Verfahren bzw. mit klassischen Chrom(VI)-Verfahren abgeschieden werden, weisen unterschiedliche (nicht kompatible) Färbungen auf. Die Korrosionsbeständigkeit der mit Chrom(III)-Verfahren erzeugten Chromschichten ist schlechter als bei denen, die mit klassischen Chrom(VI)-Verfahren abgeschieden wurden. Nachdem Fremdmetalle (Cu, Ni, Fe) einen sehr viel stärkeren störenden Einfluß besitzen (c_{\max} ca. 100 mg/l) als beim Chrom(VI)-Verfahren (c_{\max} ca. 7 g/l), ist die Prozeßführung beim Chrom(III)-Verfahren noch schwieriger als beim Chrom(VI)-Verfahren. Zudem sind beim Einsatz von Cr(III)-Verfahren Schwierigkeiten bei Spülwasserkreisläufen über Ionenaustauscheranlagen zu erwarten, da sich Cr(III) nur sehr schwer von starksauren Kationenaustauscherharzen entfernen läßt. Insgesamt werden beim Einsatz des Chrom(III)-Verfahrens auch höhere Gesamtkosten verursacht als beim Einsatz des klassischen Chrom(VI)-Verfahrens.

3. Stoffverlustminimierung – Ausgangspunkt für ein Vermeidungskonzept

Eine stoffverlustminimierte Prozeßtechnik ist als Ergebnis einer Systemoptimierung zwischen internen Maßnahmen zur Vermeidung von Stoffverlusten und umweltgerechter Entsorgung des nicht vermeidbaren Stoffüberhangs (Restabwasser, Abfall) zu verstehen und zählt in zahlreichen Branchen der Oberflächenveredlung zum Stand der Technik. Ausgangspunkt sind immer einzelne Prozeßeinheiten, wobei bei der Optimierung auch Wechselwirkungen mit anderen Prozeßeinheiten sowie mit der prozeßübergreifenden Peripherie (z.B. zentrale Anlagen zur Prozeßwasseraufbereitung und Abwasserendbehandlung) einbezogen werden müssen [8-11].

Die Fa. Galvanotechnik Breitung beschichtet als Lohnveredeler vor allem ABS-Kunststoffe mit der Schichtfolge Kupfer/ Nickel/ Chrom. Nach einer entsprechenden Vorbehandlung (Beizschritt, Aktivierung der Oberfläche, chemisch-reduktive Metallabscheidung) werden die mit einer Leitschicht versehenen Kunststoffteile dann galvanisch mit der Schichtfolge Kupfer/ Nickel/ Chrom beschichtet. Am Anfang sowie am Ende des Behandlungsprozesses befinden sich mit den Prozeßlösungen „Chromschwefelsäurebeize“ und „Glanz Chrom“ zwei Prozeßlösungen, in denen perfluorierte Netzmittel eingesetzt werden. Die eingesetzten Netzmittel enthalten neben der Wirkkomponente PFOS auch Perfluorbutansulfonat (PFBS), das von Hersteller als Formulierungshilfsmittel zugesetzt wird.

Im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes „Umstellung bestehender galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozeßtechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“ wurde im Teilvorhaben der Fa. Galvanotechnik Breitung für die Prozeßstufen „Chromschwefelsäurebeize“ und „Glanz Chrom“ der Kunststoffgalvanik eine Systemlösung der Stoffverlustminimierung entwickelt, unter Produktionsbedingungen erprobt und optimiert. Die Systemlösung wird seit über sieben Jahre erfolgreich im Praxiseinsatz betrieben, wobei für die Spülwasserinhaltsstoffe (Chromtrioxid, Schwefelsäure, Tensid) ohne Beeinträchtigung der Prozeßsicherheit ein Rückführgrad von ca. 85 % erreicht wird [11]. Zur Eliminierung von Fremdstoffen kommen verschiedene Regeneratoren (Diaphragmaelektrolyse, Filter, Kationenaustauscher) zum Einsatz, damit die Fremdstoffkonzentration sicher unter der Störgrenze gehalten werden kann.

Über eine Zusatztechnologie, die einen extrem hohen Eliminierungsgrad für das Tensid Perfluorooctansulfonat (PFOS) aufweisen muß, soll zur Lösung der PFT-Problematik die bestehende stoffverlustminimierte Prozeßtechnik zu einer Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen weiterentwickelt werden. Hierfür sind folgende Maßnahmen erforderlich:

- Separierung von PFOS-haltigen und PFOS-freien Abwasserteilströmen
- Zusammenführung der nicht vermeidbaren PFOS-haltigen Restabwasservolumenströme an einer Stelle der stoffverlustminimierten Prozeßtechnik
- Integrierung einer effizienten Zusatztechnologie, um aus dem nicht vermeidbaren Restabwasservolumenstrom eine nahezu vollständige PFOS-Eliminierung zu realisieren
- Optimierung der erweiterten Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen unter besonderer Berücksichtigung, daß die Zusatztechnologie zur PFOS-Eliminierung, z. B. die Adsorptionsstufe, durchaus kostenintensiv sein kann.

Beim Übergang von einer stoffverlustminimierten Prozeßtechnik zu einem, bezogen auf PFOS, (quasi-)geschlossenen System ist es erforderlich, im Rahmen einer erneuten Systemoptimierung den erreichten Rückführgrad kritisch zu überprüfen und möglicherweise sogar zu erhöhen, um dadurch die PFT-Zulaufbelastung für die Adsorptionsstufe und damit die Kosten für die Zusatztechnologie zur Vermeidung von PFT-Emissionen zu senken. Durch diese Anpassung des Rückführgrades sollen kostenerhöhende und kostensenkende Teilmaßnahmen so abgeglichen werden, daß insgesamt für die Prozeßtechnik zur Vermeidung von PFT-Emissionen ein akzeptables Gesamtkostenbild erreicht werden kann.

4. Übergangslösung mit einer A-Kohle-Adsorberanlage bei Galvanotechnik Breitionen

Nachdem durch die internen Stoff- und Wasserkreisläufe bereits eine Verminderung des PFOS-Outputs um ca. 85 % erreicht wurde, soll im Rahmen eines Fördervorhabens des Landes Thüringen [12] durch die Integration einer Adsorberstufe auf Basis von Aktivkohle in die Systemlösung eine weitere Verminderung des PFOS-Austrags erreicht werden. Die Zielsetzung dieser Zwischenlösung war die kurzfristige Entlastung der Umwelt, wobei die fehlende Regenerierbarkeit der Aktivkohle in Kauf genommen wurde, da erprobte regenerierbare Adsorbentien nicht zur Verfügung standen.

4.1 Konzeption der Systemlösung zur Verminderung des PFT-Outputs

Mit Hilfe einer Adsorptionsstufe auf der Basis von Aktivkohle als Zusatztechnologie soll im entgifteten Abwasserteilstrom „Cr(VI)“, also dort, wo alle PFT-haltigen Teilströme zusammengeführt werden, bezüglich PFOS ein sehr hoher Reinigungseffekt erreicht werden, um eine weitere Verminderung des PFT-Outputs zu erreichen. In Abb. 1 ist diese Systemlösung schematisch dargestellt. Sie kann zu einer Systemlösung zur Vermeidung von PFT-Emissionen ausgebaut werden, sofern Technologien und Ausrüstungen zur PFT-Eliminierung mit sehr hoher Effizienz zur Verfügung stehen (siehe Abschnitt 5).

Für die Abtrennung von PFOS aus einem Abwasserteilstrom mittels Adsorption steht keine erprobte Prozeß- und Anlagentechnik zur Verfügung, obwohl die Adsorption ein übliches Standardverfahren zur Stoffabtrennung aus Fluiden darstellt. Daher müssen die prozeß- und systemspezifischen Bemessungsgrundlagen zur Umsetzung der erforderlichen Prozeß- und Anlagentechnik unter Berücksichtigung der hohen Qualitätsanforderungen erarbeitet und im Zuge einer Erprobung unter Betriebsbedingungen überprüft und die Prozeß- und Anlagentechnik bei Bedarf an die Erfordernisse angepaßt werden. Als Zielsetzung für den Anlagenablauf wurde **intern** ein Wert $< 10 \mu\text{g/l}$ PFOS definiert. Mit Hilfe von orientierenden Voruntersuchungen im Labormaßstab wurde nachgewiesen, daß dieser Zielwert mit bestimmten Aktivkohlen unter Beachtung relevanter Betriebsparameter erreicht werden kann [13]. Diese Untersuchungen zeigten aber auch, daß die Aufgabegeschwindigkeit einen entscheidenden

Einfluß auf die resultierende PFOS-Konzentration im Säulenablauf ausübt und daher niedrige Aufgabegeschwindigkeiten ($< 5 \text{ m/h}$) anzustreben sind.

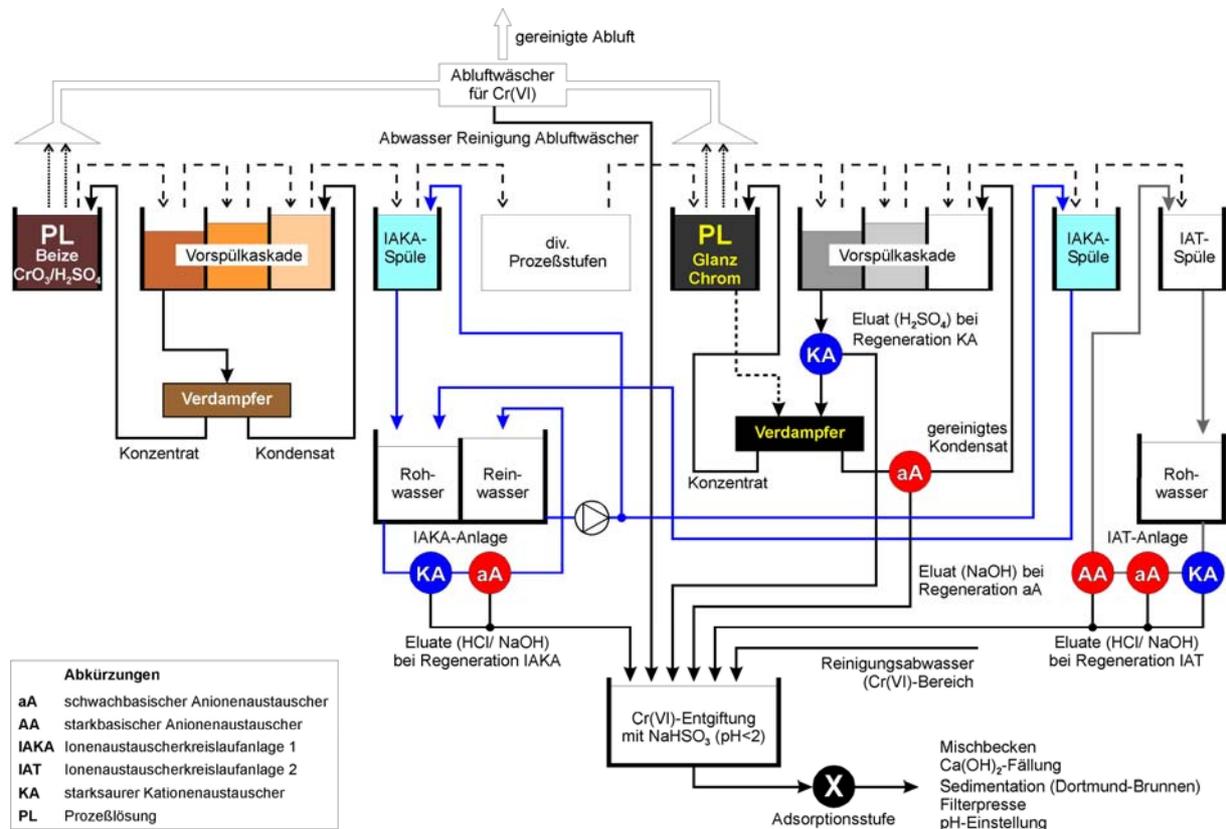


Abb. 1 Schematische Darstellung der Systemlösung zur Verminderung/ Vermeidung von PFOS-Emissionen

Zur Minimierung des Aufgabevolumenstroms auf die Adsorptionsstufe ist es daher zielführend, PFOS-haltige und PFOS-freie Teilströme von einander zu trennen. Voraussetzung hierfür ist die separate Führung des Abwasserteilstroms „Cr(VI)“ sowie zur Vermeidung einer Querkontamination ein hohes Spülkriterium nach Prozeßstufen mit PFOS-Einsatz, sofern sich noch Prozeßschritte anschließen, in denen kein PFOS enthalten ist.

Im Falle einer Metallgalvanik, bei der die Chrom-Abscheidung als letzter Behandlungsschritt erfolgt, ist diese Stoffstromtrennung in PFOS-haltige und PFOS-freie Teilströme vergleichsweise einfach zu realisieren, wobei auch die Ionenaustauscherkreislaufanlage zur Spülwasserkreislaufführung (IACA-Anlage) und deren Regenerate zu berücksichtigen sind. Bei einer Kunststoffgalvanik ist die Stoffstromtrennung in PFOS-haltige und PFOS-freie Teilströme ohne Querkontamination schon deutlich schwieriger zu realisieren, da sich Prozeßstufen mit PFT-Einsatz am Anfang und am Ende der Oberflächenbehandlung befinden. Daher muß nach der Prozeßstufe „Chromschwefelsäurebeize“ ein sehr hohes Spülkriterium erreicht werden, damit keine Einschleppung von PFOS in die nachfolgenden Prozeßstufen erfolgt. Erreichbar ist dies nur durch den Einsatz einer Ionenaustauscherkreislaufanlage zur Spülwasserkreislaufführung (IACA-Anlage), wobei die Spülstufe ggf. als 2-stufige Kaskade auszuführen ist.

Abb. 2 zeigt die umgesetzte Führung der Abwasserteilströme, wobei aus Gründen der Prozeßsicherheit die Prozeßstufe „Entgiften“, die der Prozeßstufe „Chromschwefelsäurebeize“ nachgeschaltet ist, in den PFOS-haltigen Abwasserteilstrom „Cr(VI)“ einbezogen wurde. Prozeßstufen, bei denen PFT zum Einsatz kommen, wurden blau gekennzeichnet. Prozeß-

stufen und periphere Teilanlagen, die über Einschleppungen bzw. andere Vorgänge mit PFT kontaminiert werden, sind hellblau gekennzeichnet.

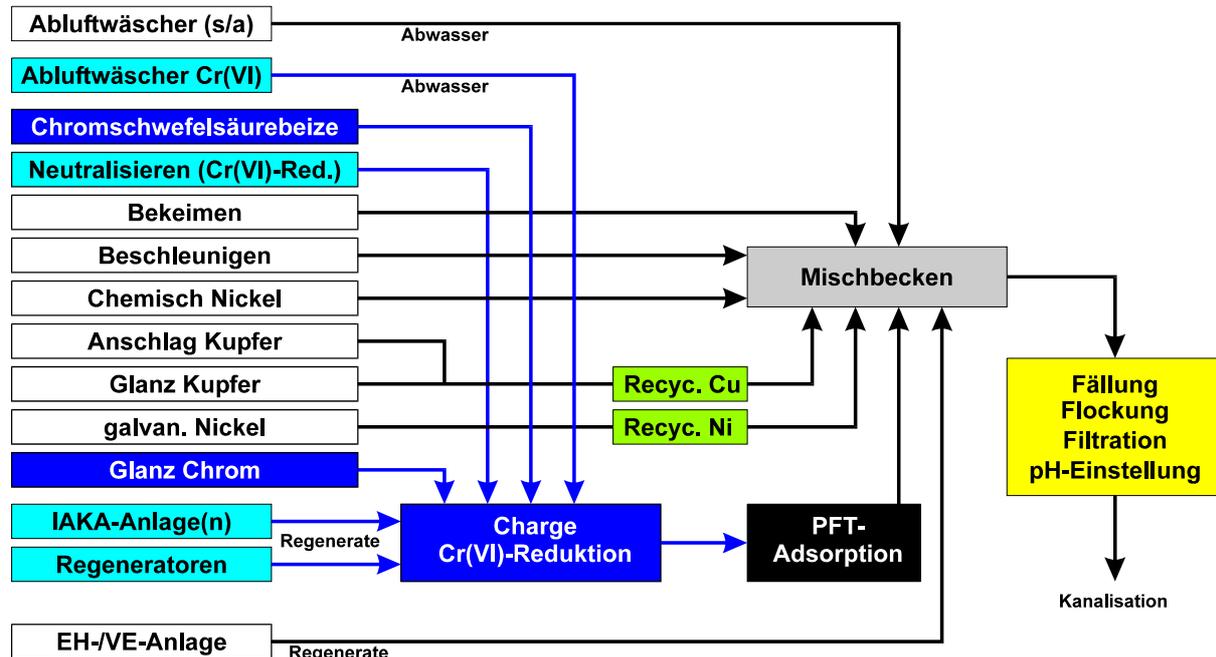


Abb. 2 Schematische Darstellung der Führung der Abwasserteilströme zur Unterteilung der Stoffströme in PFT-haltige und PFT-freie Teilströme.

Mit Hilfe der analytischen Bestimmung der PFT-Konzentrationen im Mischbecken sowie im behandelten Gesamtabwasser, das der Kanalisation zugeführt wird, wurde die Wirksamkeit der Stoffstromtrennung überprüft, und noch vorhandene Defizite wurden beseitigt (siehe Abschnitt 4.3).

4.2 Anlagentechnische Umsetzung und Betrieb der Anlage

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Laboruntersuchungen wurde eine 2-Säulenanlage in Reihen-/Wechselschaltung als Abstromanlage konzipiert. Beim Schaltungswechsel wird die Umstellung der Ventile vom Bedienpersonal von Hand vorgenommen. Die Bemessung der Filtersäulen erfolgte anhand der angestrebten Filtergeschwindigkeit (sog. hydraulische Auslegung), wobei als Adsorbens eine granuliert Aktivkohle verwendet wird, die anhand von Laboruntersuchungen ausgewählt wurde. Jede Filtersäule wurde mit 450 kg Aktivkohle befüllt. Zur Entfernung von Calciumverbindungen (aus dem Herstellungsprozess der Aktivkohle) wurde die Aktivkohle mit verdünnter Salzsäure behandelt und über einen Rückspülvorgang wurde vor der Inbetriebnahme der Anlage eine Klassierung des Filterbettes vorgenommen. Abb. 3 zeigt schematisch das Prinzip der Adsorptionsanlage sowie die bei Galvanotechnik Breitionen umgesetzten Anlage.

Nach der Chromat-Reduktion mit NaHSO_3 bei $\text{pH} < 2$ wird der Inhalt der Chargenbehandlung in die Pufferbehälter abgelassen. Von dort erfolgt mittels einer Pumpe die Aufgabe der Lösung auf die Filtersäulen mit konstanter Geschwindigkeit. Der Ablauf der Adsorptionsanlage gelangt in zusammen mit den anderen Abwasserteilströmen in das Mischbecken, aus dem die abschließende abwassertechnische Behandlung (Fällung mit Kalkmilch, Flockung, Sedimentation, Druckfiltration) beschickt wird. Das gereinigte Abwasser wird in die öffentliche Kanalisation abgeleitet.

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme der Anlagentechnik wurde diese unter Betriebsbedingungen erprobt. Zur Prüfung der Reinigungsleistung der Adsorberanlage wurden Proben der Aufgabelösung sowie der Abläufe beider Säulen gezogen und die Gehalte an PFOS und PFBS bestimmt. Die analytische Untersuchung von Monatsmischproben mußte extern beim TWZ in Karlsruhe durchgeführt werden, denn zur Überwachung der Ablaufwerte im relevanten Konzentrationsbereich ($< 10 \mu\text{g/l}$ PFOS) kann nur die Analysenmethode HPLC/MS/MS eingesetzt werden [14].

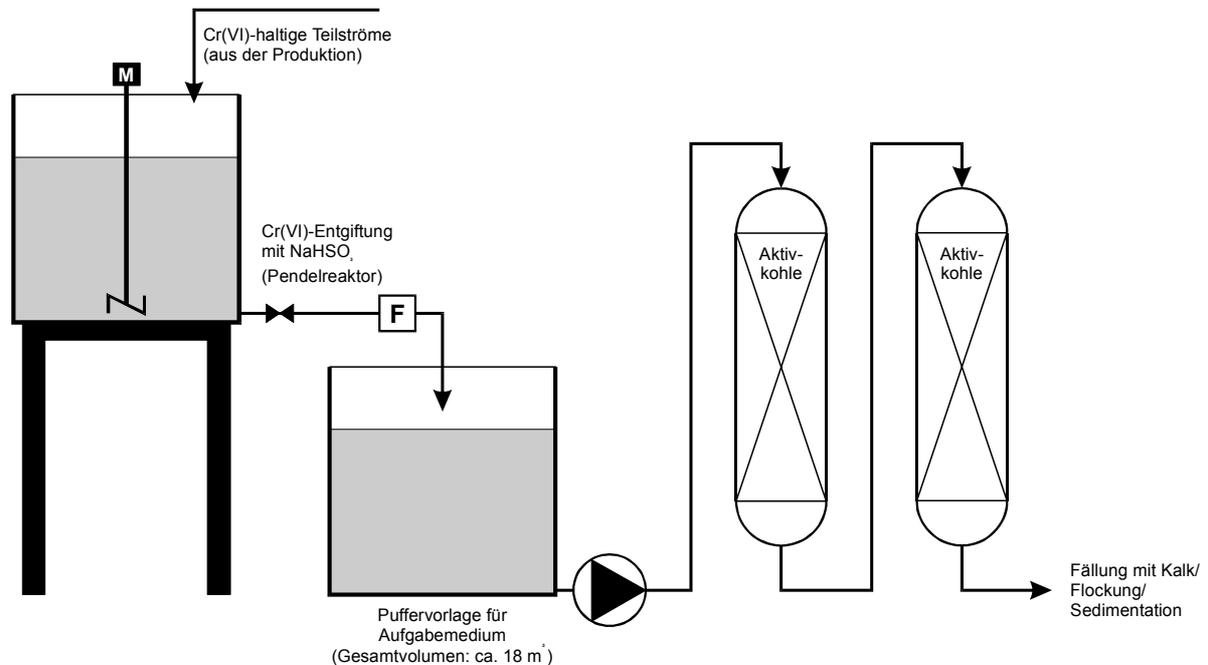


Abb. 3 Schematische Darstellung der Anlagentechnik und Photo der bei Galvanotechnik Breitionen umgesetzten Anlage zur adsorptiven PFT-Abtrennung mittels Aktivkohle

4.3 Ergebnisse der Dauererprobung

Durch die adsorptive Reinigung des Ablaufes der Chromat-Reduktion mit Aktivkohle mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Anlage konnte im Ablauf der zweiten Filtersäule (Monatsmischprobe) in der Regel die selbstgesetzte Vorgabe von $c < 10 \mu\text{g/l}$ PFOS eingehalten werden. Allerdings wurden auch Ausreißer beobachtet, da in zwei Monatsmischproben der PFOS-Gehalt mit $20 \mu\text{g/l}$ resp. $82 \mu\text{g/l}$ deutlich oberhalb des selbst gesetzten Zielwertes von $10 \mu\text{g/l}$ PFOS lag. Die Ursachen für diese Abweichungen konnten im bisherigen Verlauf des Vorhabens noch nicht ermittelt werden, da die Aufgabelösung ein komplexes Stoffsystem mit stark schwankenden Zulaufkonzentrationen darstellt [12].

In der Tabelle 1 werden die Ergebnisse von ca. 12 Monaten Dauererprobung zusammengefaßt wiedergegeben. Dabei war die Reinigungsleistung hinsichtlich PFBS deutlich schlechter als für PFOS, wobei dies Ergebnis anhand der physikalisch-chemisch Eigenschaften der Stoffe zu erwarten war.

Tab. 1 Ergebnisse der Dauererprobung der Systemlösung (Zeitraum: 12 Monate)

Aufgabevolumen: 4.840 m^3 Durchschnittskonzentrationen: $55 \mu\text{g/l}$ PFBS
 $486 \mu\text{g/l}$ PFOS

		gesamte Anlage		Säule 1	
Aufgabe	PFBS	268,5 g			
	PFOS	2.351,5 g			
Abtrennung	PFBS	237,9 g	88,6 %	180 g	67,0 %
	PFOS	2.346,3 g	99,7 %	2.285 g	97,2 %

Kapazitätsnutzung der Aktivkohle: 5.078 mg/kg PFOS
 400 mg/kg PFBS

Mit einer Säulenfüllung konnte die Adsorptionsanlage über einen Zeitraum von ca. 12 Monaten betrieben werden. Danach wurde die beladene Aktivkohle aus der ersten Säule Anlage herausgespült, durch frische Aktivkohle ersetzt und die Schaltung der Säulen verändert, wobei die frisch befüllte Säule nun als Schlußsäule verwendet wird. In den drei Monaten vor dem Wechsel der Aktivkohle wurden mit der Adsorptionsanlage die in Tabelle 2 angegebenen Werte (Werte von Monatsmischproben) erreicht, wobei zusätzlich die erreichte Kapazitätsnutzung der eingesetzten Aktivkohle (bezogen auf PFOS) angegeben ist.

Tab. 2 Aufgabe- und Ablaufwerte (Monatsmischproben) in den Monaten vor dem Wechsel der Aktivkohle in Säule 1

	Kapazitäts- nutzung (PFOS)	Input		Ablauf Säule 1		Ablauf Säule 2	
		PFBS	PFOS	PFBS	PFOS	PFBS	PFOS
10	4.425 mg/kg	$93 \mu\text{g/l}$	$1360 \mu\text{g/l}$	$23 \mu\text{g/l}$	$4,6 \mu\text{g/l}$	$1,5 \mu\text{g/l}$	$2,0 \mu\text{g/l}$
11	4.659 mg/kg	$103 \mu\text{g/l}$	$496 \mu\text{g/l}$	$34 \mu\text{g/l}$	$57 \mu\text{g/l}$	$9,1 \mu\text{g/l}$	$5,8 \mu\text{g/l}$
12	5.078 mg/kg	$167 \mu\text{g/l}$	$867 \mu\text{g/l}$	$119 \mu\text{g/l}$	$26 \mu\text{g/l}$	$97 \mu\text{g/l}$	$2,2 \mu\text{g/l}$

Zum Zeitpunkt der Dauererprobung waren für die eingesetzte Aktivkohle noch keine Werte für die zulässige Kapazitätsnutzung verfügbar. Die Festlegung des richtigen Wechseltermins gestaltete sich aber schwierig, da zur Überwachung der Ablaufwerte im relevanten Konzentrationsbereich ($< 10 \mu\text{g/l}$ PFOS) die Proben an ein externes Untersuchungslabor eingeschickt werden müssen und somit die Untersuchungsergebnisse erst mit einer ge-

wissen Verzögerung (Probenahmezeitraum: ca. 4 Wochen plus ca. 1 Woche Bearbeitungszeit beim Untersuchungslabor) zur Verfügung stehen.

Angesichts der Planungen im Vorhaben und dem Auftreten relativ hoher Ablaufwerte in der Monatsmischprobe 11, bei der Eliminierungsgrade für PFOS (88,5 % für Säule 1 und 98,8 % für die Gesamtanlage) erreicht wurden, wurde der Wechselzeitpunkt für die Aktivkohle festgelegt. Dadurch sollte verhindert werden, daß die Ablaufwerte infolge eines Durchbruchs weiter ansteigen. Allerdings wurden in der Monatsmischprobe direkt vor dem Aktivkohlewechsel (Monatsmischprobe 12) wieder bessere Werte erzielt. Die Reinigungsleistung der ersten Säule betrug 30 % (PFBS) und 97 % (PFOS); bezogen auf die Gesamtanlage wurden Eliminierungsgrade von 42,6 % (PFBS) und 99,7 % (PFOS) erreicht. Anhand der Reinigungsleistung der Aktivkohle darf davon ausgegangen werden, daß die Aktivkohle in Säule 1 zum Zeitpunkt des Wechsels noch nicht erschöpft war.

Die Unterteilung der Stoffströme in PFOS-haltige und PFOS-freie Teilströme (siehe Abb. 2) erlaubt eine Minimierung des Aufgabevolumenstroms auf die Adsorptionsstufe, wodurch sich die Investitionskosten für die PFT-Abtrennung begrenzen lassen. Zur Prüfung der Wirksamkeit des konzeptionellen Ansatzes zur Unterteilung der Stoffströme in PFOS-haltig und PFOS-frei sowie zur Ermittlung des Ausmaßes der Querverschmutzung (Eintrag von PFOS in den als PFOS-frei bezeichneten Abwasserteilstrom) wurden Monatsmischproben der Teilströme

- Chromatentgiftung nach Cr(VI)-Reduktion (Aufgabe Adsorber)
- Ablauf PFT-Adsorption
- Mischbecken (gesamtes Abwasser vor Behandlung)
- behandeltes Abwasser

auf PFOS und PFBS analytisch untersucht. Dafür wurden Monatsmischproben von zwei verschiedenen Monaten verwendet. Die Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Zum Vergleich wurden auch die Werte einer Monatsmischprobe vor Inbetriebnahme der PFT-Adsorberanlage angegeben.

Tab. 3 Stoffstromuntersuchungen zur Bestimmung der PFT-Verteilung in verschiedenen Abwasserteilströmen (siehe Abb. 2) – Werte von Monatsmischproben

• vor Inbetriebnahme Adsorption	PFBS	PFOS
Abwasserteilstrom „Cr(VI)“	28 µg/l	496 µg/l
Ablauf behandeltes Gesamtabwasser (Ableitung Kanal)	24,2 µg/l	50,1 µg/l
• Kapazitätsnutzung der Aktivkohle: 1.988 mg/kg PFOS		
Abwasserteilstrom „Cr(VI)“ (Zulauf PFT-Adsorption)	nicht bestimmt	260 µg/l
Ablauf PFT-Adsorption	< 1 µg/l	< 1 µg/l
Mischbecken (vor Ca(OH) ₂ -Fällung)	1,0 µg/l	1,3 µg/l
Ablauf behandeltes Gesamtabwasser (Ableitung Kanal)	0,99 µg/l	1,9 µg/l
• Kapazitätsnutzung der Aktivkohle: 4.659 mg/kg PFOS		
Abwasserteilstrom „Cr(VI)“ (Zulauf PFT-Adsorption)	103 µg/l	496 µg/l
Ablauf PFT-Adsorption	9,1 µg/l	5,8 µg/l
Mischbecken (vor Ca(OH) ₂ -Fällung)	6,9 µg/l	7,6 µg/l
Ablauf behandeltes Gesamtabwasser (Ableitung Kanal)	10,5 µg/l	4,2 µg/l

Die Werte in Tabelle 3 offenbaren den qualitätsbestimmenden Einfluß der Ablaufwerte der PFT-Adsorberanlage auf den PFT-Gehalt in allen untersuchten Teilströmen. Sie zeigen aber auch, daß mit der bei Galvanotechnik Breitenungen installierten Prozeß- und Anlagentechnik

die PFT-Abtrennung auf den Abwasserteilstrom „Cr(VI)“ beschränkt werden kann, da über eine geeignete Spültechnik unter Einbeziehung einer IAKA-Anlage¹ nach der Prozeßstufe „Chromschwefelsäurebeize“ ein sehr hohes Spülkriterium erreicht wird. Die Integration der Prozeßstufe „Neutralisation“ (Reduktionsstufe für Cr(VI), die der Prozeßstufe „Chromschwefelsäurebeize“ nachgeschaltet ist) in den Abwasserteilstrom „Cr(VI)“ sorgt dabei für zusätzliche Prozeßsicherheit, um die Einschleppung von PFT in den als PFT-frei bezeichneten Teilstrom auf ein vertretbares Maß zu minimieren.

Der Anstieg der PFT-Werte im Mischbecken zeigte aber auch noch bestehende Defizite in der Prozeß- und Anlagentechnik der PFT-Adsorberanlage, die durch eine Veränderung der Abwasserführung beim Rückspülen der Filtersäule behoben werden konnte.

Weiterhin zeigen die Werte aber auch, daß die Komponente PFBS (Formulierungshilfsstoff) deutlich schlechter als die Wirkkomponente PFOS aus dem Abwasser entfernt werden kann und daher zu einem Problem werden wird, sobald Grenzwerte auf Basis von Summenparametern definiert werden, die PFBS einschließen.

Aus dem analytischen Bereich ergibt sich ein weiteres Problem, denn zur Überwachung der Ablaufwerte im relevanten Konzentrationsbereich ($< 10 \mu\text{g/l}$ PFOS) steht mit der Analyse-methode HPLC/MS/MS nur eine kostenaufwendige Analyse-methode zur Verfügung, deren Anwendung einem Betriebslabor in einer Lohngalvanik nicht möglich ist und daher in einem entsprechend ausgerüsteten externen Untersuchungslabor durchgeführt werden muß. Der Galvanikbetrieb hat damit im relevanten Konzentrationsbereich keine Möglichkeit einer zeitnahen Eigenkontrolle von PFOS-Konzentrationen im Abwasser. Daher muß mit geeigneten Maßnahmen (ausreichende Bemessung der Anlage, Einsatz einer Zusatzsäule als Polzeifilter, Überwachung PFT-Einsatz in der Fertigung, Kontrolle der Aufgabekonzentration auf die Adsorptionsstufe etc.) dafür Sorge getragen werden, daß trotz der verlängerten Zeitspanne bis zum Vorliegen eines Analysenwertes der Ablaufprobe, kein PFT-Durchbruch erfolgt. Die Erprobungsergebnisse der Adsorptionsstufe bei Galvanotechnik Breitungen haben gezeigt, daß dies unter praktischen Bedingungen möglich ist.

5. Übergang zur Vermeidung von PFOS-Emissionen

Die Praxisergebnisse zeigen, daß es mit der als Übergangslösung konzipierten Aktivkohle-adsorberanlage möglich ist, PFOS-Restkonzentrationen von $< 10 \mu\text{g/l}$ zuverlässig einzuhalten. Bezogen auf eine durchschnittliche Zulaufkonzentration von $500 \mu\text{g/l}$ im PFOS-haltigen Abwasserteilstrom wird somit eine Eliminierungsleistung von ca. 98% erreicht. Dieses positive Ergebnis wird auch dadurch nicht geschmälert, daß in Ausnahmefällen noch nicht erklärbare Konzentrationsausreißer nach oben aufgetreten sind. Schließlich konnten über längere Betriebsphasen auch PFOS-Konzentrationen deutlich unter $10 \mu\text{g/l}$ bis hin zur analytischen Bestimmungsgrenze ($1 \mu\text{g/l}$) festgestellt werden.

Betrachtet man die Systemlösung aus Stoffverlustminimierung (Rückführgrad: ca. 85%) und PFOS-Abwasserteilstromnachreinigung über Aktivkohle (Eliminierungsgrad: ca. 98%), wird bereits gegenwärtig für die Kunststoffgalvanik von Galvanotechnik Breitungen ein PFOS-Rückhaltegrad von über 99% im Praxisbetrieb bestätigt.

Eine weitere Zielsetzung besteht nun darin, diese Systemlösung durch Integrierung einer hocheffizienten Zusatztechnologie „Adsorption/Desorption“ weiterzuentwickeln und als neue Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen über den Abwasser-, Abfall- und Abluftpfad modellhaft in die Praxis einzuführen. Durch adsorptive Nachreinigung soll PFOS

¹ Bei Einhaltung der erforderlichen Rahmenparameter erfolgt durch die Anionenaustauscher der IAKA-Anlage eine weitgehende Abtrennung von PFT aus dem im Kreis geführten Spülwasser.

nahezu vollständig aus dem bereits über Aktivkohle vorgereinigten Abwasserteilstrom eliminiert werden. „Nahezu vollständig“ bedeutet dabei, daß die PFOS-Eliminierung bis in den Spurenkonzentrationsbereich erfolgen muß, um von einer Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen ([Quasi-]geschlossenes System) sprechen zu können.

Über die Größenordnung und Erreichbarkeit eines bestimmten Spurenkonzentrationsbereiches ist zu gegebener Zeit zu diskutieren, aber deutlich unter 1 µg/l sollte dieser schon liegen. Konkreter kann und soll derzeit noch nicht auf den angestrebten Spurenkonzentrationsbereich eingegangen werden, um die FuE-Arbeiten nicht zu stören und zu helfen, voreilige Grenzwertfestlegungen zu vermeiden.

Untrennbar verbunden mit der adsorptiven PFOS-Eliminierung ist die thermische Entsorgung und/oder Aufarbeitung der PFOS-beladenen Adsorbentien durch Regenerierung und in diesem Zusammenhang die Realisierung eines umweltverträglichen Entsorgungskonzeptes. Die FuE-Arbeiten werden im Rahmen eines AiF-Verbundprojektes durchgeführt, an dem drei wissenschaftliche Einrichtungen sowie vier KMU beteiligt sind, und das im Zeitraum von 3/2010 bis 3/2013 läuft. Die bisherigen Experimente zur Adsorption im Labormaßstab, die mit verschiedenen Aktivkohlen, schwach und stark basischen Anionenaustauscherpolymeren sowie mit nichtfunktionalisierten Adsorberpolymeren durchgeführt worden sind, haben gezeigt, daß eine PFOS-Eliminierung bis weit unter 1 µg/l möglich sein sollte. Allerdings gestalteten sich bislang die Aufbereitungsversuche mit Modell- und Realabwässern schwieriger als ursprünglich angenommen. Das zeigt sich insbesondere in teilweise widersprüchlichen Aufbereitungsergebnissen (PFOS-Schlupfkonzentrationen, PFOS-Kapazitäten), so daß noch kein Ranking für die untersuchten Adsorbentien möglich ist und auch noch keine konkreten Vorgaben für eventuell notwendige Polymermodifizierungen (funktionelle Gruppen, Matrixstruktur, Porosität, Korngrößen u. a.) sowie hinsichtlich Anpassungen in der Verfahrens-, Apparate- und Anlagentechnik erstellt werden können.

Als Ursache für diese Situation kristallisiert sich immer deutlicher heraus, daß offensichtlich eine Vielzahl komplexer Wechselwirkungen innerhalb eines relativ komplizierten heterogenen Stoffsystems (Lösung/Polymer) bedeutsam sind, die aber bisher im Detail noch nicht experimentell untersucht worden sind. Es werden deshalb im Rahmen der weiteren Experimentalarbeiten verstärkt solche Fragestellungen wie zum Beispiel

- Welche Wirksamkeit geht bei der Adsorption/Desorption von den funktionellen Gruppen der Adsorbentien aus?
- Welchen Einfluß haben sich eventuell bildende PFOS-Molekül ASSOZIATE als Festphasen auf die Gleichgewichtslage und Stofftransportkinetik?
- Ist neben der Stofftransportkinetik auch die Reaktionskinetik zu berücksichtigen?
- Kann die Stofftransportkinetik durch Verkürzung der Diffusionsstrecken verbessert werden?
- Wie sieht das Selektivitätsverhalten der Adsorbentien gegenüber dem Stoffsystem Sulfat/ PFOS/ PFBS/ Chromat aus?
- Welcher Adsorptionsmechanismus gilt für PFOS in Gegenwart von Cr(III) und anderen Inhaltsstoffen der realen Abwässer und welche Schlußfolgerungen ergeben sich daraus für die Desorption des PFOS?

zu beantworten sein, um die Technologieentwicklung zielführend vorantreiben zu können.

Die derzeitigen Schwierigkeiten im Experimentalbereich zeigen sich auch darin, daß zum Beispiel unerwünschte Adsorptionseffekte an Probengefäßwandungen teilweise zu extremen PFOS-Minderbefunden beim analytischen Nachweis geführt haben und somit das Analytikprogramm stören. In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich auch die Frage, wie derartige Schwierigkeiten in anderen PFT-Projekten bewältigt worden sind bzw. bewältigt wer-

den, denn bei den bisherigen Veranstaltungen zum projektübergreifenden Erfahrungsaustausch zur Lösung der PFT-Problematik in der Galvanikbranche kam dieser Aspekt nicht zur Sprache.

Da ab 10/2011 die Pilotanlagenphase zur adsorptiven PFOS-Eliminierung unter Praxisbedingungen im Teilprojekt Galvanotechnik Breitungen beginnen soll, werden gegenwärtig alle Experimentalprogramme kritisch hinterfragt und gegebenenfalls an notwendige vertiefende Untersuchungen zur Problematik Struktur-/Wirkungsbeziehungen angepaßt.

Allerdings wird dabei zu beachten sein, daß das derzeit laufende AiF-Verbundprojekt in erster Linie ein Technologieinnovationsprojekt mit dem Schwerpunkt Praxisumsetzung ist, aber kein Grundlagenforschungsprojekt darstellt. Demzufolge werden hohe Anforderungen an die Auswahl zu vertiefender Experimente gestellt, denn ein „Zuviel“ würde den Projektrahmen sprengen und ein „Zuwenig“ gegebenenfalls die Erreichung des Projektziels gefährden.

6. Fazit

Abschließend kann festgestellt werden, daß mit der erweiterten Systemlösung „Stoffverlustminimierung/ adsorptive PFOS-Eliminierung über Aktivkohle (PFOS-Rückhaltegrad: über 99%)“ in der Kunststoffgalvanik Breitungen bereits jetzt ein hoher Umwelteffekt praxiswirksam geworden ist. Der Übergang zu einer Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen über den Abwasser-, Abfall- und Abluftpfad kann selbstverständlich keine wesentliche Verbesserung des prozentualen PFOS-Rückhaltegrades mehr bringen, sondern soll in erster Linie einen Beitrag leisten, der Diskussion über ein mögliches PFOS-Einsatzverbot die Basis zu entziehen, da es sich letztlich, bezogen auf PFOS, um ein (quasi-) geschlossenes System handeln würde.

Die Erreichung dieses Projektzieles ist eng verbunden damit, daß über detaillierte Stoffstrombilanzen zweifelsfrei nachgewiesen wird, daß PFOS-Emissionen tatsächlich vermieden werden können.

In Anbetracht der in Abschnitt 5 kurz dargestellten Schwierigkeiten bei der adsorptiven PFOS-Eliminierung aus Abwasserteilströmen bis in den extrem niedrigen Spurenbereich, ist es erforderlich, zwischenzeitlich erstellte Technologieentwürfe mit Hilfe flankierender Kostenrechnungen hinsichtlich der zu erwartenden Akzeptanz in der Branche zu überprüfen. In diese flankierenden Kostenrechnungen werden auch mögliche Alternativen zur adsorptiven PFOS-Eliminierung, zum Beispiel die Abwassereindampfung mit umweltverträglicher PFOS-Rückstandsentsorgung, einbezogen.

An dieser Stelle soll auch noch einmal ein Appell an die Lieferfirmen für das technische perfluorierte Tensid (Gemisch PFOS/PFBS) gerichtet werden, doch möglichst auf die Komponente PFBS bei den Formulierungen zu verzichten, da PFBS offensichtlich auch als umweltrelevant einzustufen ist und sich bei der adsorptiven PFOS-Eliminierung als störend bemerkbar macht.

7. Quellenangaben

- [1] EU-Richtlinie 2006/122/EG zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate) vom 12.12.2006; Amtsblatt der EU vom 27.12.2006; Seiten L372/32-L372/34
- [2] Kosswig, K.: „Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Tensiden“; in Kosswig, K.; Stache, H. (Hrg): „Die Tenside“; Carl Hanser Verlag, München (1993); S. 167 - 168
- [3] Albers, M.: „Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozeßwässern der Galvanik“; Dissertation an der Bergischen Universität Wuppertal; Wuppertal (2011); S. 48 - 49

- [4] Offenlegungsschrift WO 2008/ 028932 A1: „Additiv für Chromsäureanwendungen“; Anmelder: Goldschmidt TIB GmbH, 68219 Mannheim; Erfinder: Läser, L.; Weiß, M.; Honselmann, F.; Anmeldetag: 05.09.2007
- [5] Dams, S., Szameitat, K.: „Vermeidung von Chrom(VI)- und PFT-Emissionen beim galvanischen Verchromen“; *Galvanotechnik* **107** (2009) 10, S. 2218 – 2224
- [6] Marzinkowski, J.M., Hildenbrand, J., Türkis, D., Albers, M., Constapel, M., Gäb, S., Wienand, S.: „Bericht zum F&E-Vorhaben GALVAREC zum Einsatz von PFT in Galvaniken“; Vortrag auf dem Fachgespräch des MUNLV und UBA zu polyfluorierten organischen Verbindungen (PFC) am 19. Juni 2009 in der Landesvertretung NRW, Berlin
- [7] Schwarz, R., Schiffer, A, Fischwasser, K., Lange, F.T., Süß, M.: „Perfluorierte Tenside in der Oberflächenveredlung – Vermeidung von Emissionen oder Substitution?“, *Galvanotechnik* **108** (2010) 1, S. 194 - 199
- [8] Fischwasser, K., Blittersdorf, R., Schwarz, R.: „Stoffverlustminimierte Prozeßtechnik - Eine Systemlösung in der Galvanotechnik und Metallchemie“, *Metalloberfläche* **51** (1997) 5, 338 – 342
- [9] Fischwasser, K.: Abschlußbericht zum BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung bestehender galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozeßtechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“; Teilvorhaben: 3: Verbundkoordination und wissenschaftlich-technische Betreuung der Teilvorhaben; durchführende Stelle: upt GmbH, Saarbrücken; Saarbrücken (2003); FKZ: 01 RK 9912 und 01 RK 0301
- [10] Fischwasser, K., Schwarz, R., Süß, M.: „Stoffverlustminimierte Prozeßtechnik – Wann lohnen sich Regeneratoren und Konzentratoren?“, *Chemie Ingenieur Technik* **75**(6), 781 – 786 (2003)
- [11] Schiffer, A.; Schwarz, R.: Abschlußbericht zum BMBF-Verbundvorhaben „Umstellung bestehender galvanotechnischer Anlagen auf eine stoffverlustminimierte Prozeßtechnik bei gleichzeitiger Kostensenkung“; Teilvorhaben 9: Galvanotechnik Breitungen; durchführende Stelle: Galvanotechnik Breitungen GmbH & Co KG; Breitungen (2003); FKZ: 01 RK 9720/0
- [12] Fördervorhaben „Errichtung einer Pilotanlage zur PFT-Abtrennung“; Förderkennzeichen der TAB: 2009 AU 0006; durchführende Stelle: Galvanotechnik Breitungen GmbH & Co KG; Breitungen
- [13] Fischwasser, K.; Schiffer, A.; Schwarz, R.: „Stoffverlustminimierung und Vermeidung von PFT-Emissionen als Systemlösung in der Oberflächenveredlung“; Jahrbuch Oberflächentechnik 2010; Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau (Württ.)
- [14] Zwischenergebnisse aus dem AIF-Verbundvorhaben „Entwicklung und Erprobung einer Technologie zur Vermeidung von PFT-Emissionen über den Abwasser-, Abfall- und Abluftpfad in Produktionsstätten am Beispiel der Oberflächenveredlung“ – TP 2; durchführende Stelle: TZW Karlsruhe; AIF-Vorhaben-Nr: VP2265703RH9

8. Danksagung

Die Errichtung und Erprobung der Adsorberstufe zur PFOS-Abtrennung (Pilot-Anlage) wurde durch das Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Forsten, Umwelt und Naturschutz aus dem Aufkommen Abwasserabgabe anteilig gefördert (2009 AU 0006).

Die Arbeiten zur Steigerung der Effizienz der PFT-Abtrennung werden im Rahmen des AIF-Verbundvorhaben „Entwicklung und Erprobung einer Technologie zur Vermeidung von PFT-Emissionen über den Abwasser-, Abfall- und Abluftpfad in Produktionsstätten am Beispiel der Oberflächenveredlung“ durchgeführt.

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle für die finanzielle Förderung der Arbeiten bedanken.