



Bericht zum F&E-Vorhaben **GALVAREC**

„zum Einsatz von PFT in Galvaniken“

Joachim M. Marzinkowski¹⁾, Jutta Hildenbrand¹⁾, Daniel Türkis¹⁾
Matthias Albers²⁾, Marc Constapel²⁾, Siegmar Gäß²⁾, Nils Wienand²⁾

Bergische Universität Wuppertal

Fachbereich D - Sicherheitstechnik/Umweltchemie

Fachbereich C – Analytische Chemie

Fachgespräch des MUNLV und UBA zu
polyfluorierten organischen Verbindungen (PFC)
am 19. Juni 2009 in der Landesvertretung NRW, Berlin



Inhalt:

- 1.: Idee und Konzept des Projektes GALVAREC
- 2.: Ergebnisse der Teilstromanalyse
- 3.: Folgen eines Austausches der PFT durch nicht-fluorhaltige Tenside
- 4.: Ionentauscher als Adsorber für PFT
- 5.: Umkehrosmose zur Rückhaltung und Aufkonzentration von PFT
- 6.: Ausblick

GALVAREC

Materialeffizienz durch Teilstrombehandlung chromataltiger Spülwässer

Kooperationspartner:

Fa. Detlef Bingen GmbH, Langenfeld

Fa. Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling, Remscheid

Fa. Galvano Röhrg GmbH, Solingen

Fa. Herbert Schmidt Oberflächentechnik GmbH & Co. KG (HSO), Solingen

Bergische Universität Wuppertal - Sicherheitstechnik/Umweltchemie
- Analytische Chemie

Beratende Institutionen:

Fachverband Oberflächentechnik, Lenkungsgruppe Umwelt und Chemie, Hilden

Stadt Solingen, Stadtdienst Natur und Umwelt

Kreisverwaltung Mettmann, Umweltamt



1. Idee und Konzept des Projektes GALVAREC

Das Bundesforschungsministerium fördert ein Vorhaben von Unternehmen und der Universität des Bergischen Landes, das sich zum Ziel gesetzt hat, die beim Galvanisieren von Metall- und Kunststoffoberflächen in das Abwasser abgespülten Schwermetalle und perfluorierten Tenside (PFT) durch produktionsintegrierte Maßnahmen zurückzuhalten und einem Recycling zuzuführen.

Bei galvanischen Prozessen lässt es sich nicht vermeiden, dass der Elektrolyt mit den behandelten Teilen in nachfolgende Spüläder und damit zum Teil in das Abwasser verschleppt wird.

Die als Netz- und Schäummittel in den Chromsäureelektrolyten verwendeten Perfluortenside (PFT) lassen sich mit den betrieblich vorhandenen Abwasserbehandlungsverfahren nur eingeschränkt zurückhalten.



1. Idee und Konzept des Projektes GALVAREC

Das Projekt setzt an den Spülböden mit so genannten Teilstrommaßnahmen an. Durch Anion- und Kationaustauscher sowie durch eine Membranfiltration soll das Spülwasser soweit gereinigt werden, dass eine längere Standzeit resultiert und nachfolgende Behandlungsbäder geringer belastet werden.

Durch die Rückgewinnung von Metallionen und anderen Prozesschemikalien werden nicht nur Materialeinsparungen von erheblichem Wert erzielt. Auch die betriebliche Abwasserreinigung wird entlastet und **es soll das bisher durch die betriebliche Abwasserreinigung nicht zurückgehaltene Perfluortensid dem Abwasser ferngehalten** werden.

Netzmittel, die frei von PFT sind, sollen hinsichtlich ihrer Eignung für die Verchromung, zu ihrer Beständigkeit und Wirksamkeit, zu Neben- und Reaktionsprodukten, die während der galvanischen Prozesse entstehen, zu deren Auswirkungen auf die Chromschichtbildung und zu anderen Effekten in Langzeitversuchen untersucht werden.

Dieser Weg des „Integrierten Umweltschutzes“ soll unter Praxisbedingungen in den beiden am Projekt teilnehmenden Galvanobetrieben verfolgt werden.

2. Ergebnisse der Teilstromuntersuchungen

Ergebnisse der Teilstromuntersuchungen:

- 29-31 Entmineralisierung
- 32-34 Chrombeize
- 35-37 Spülen
- 38 VE-Spüle A
- 40-42 Aktivator
- 43 VE-Spüle A
- 45 Beschleuniger
- 47 VE-Spüle B
- 48-51 chem. Nickel
- 52 VE-Spüle A
- 54-55 Nickel
- 60-66 Kupfer
- 67-68 VE-Spüle B
- 69-77 Nickel
- 78 VE-Spüle A
- 79-84 Chrombad
- 85 VE-Spüle A
- 87 VE-Spüle C
- A Abwasserablauf
Übergabestelle

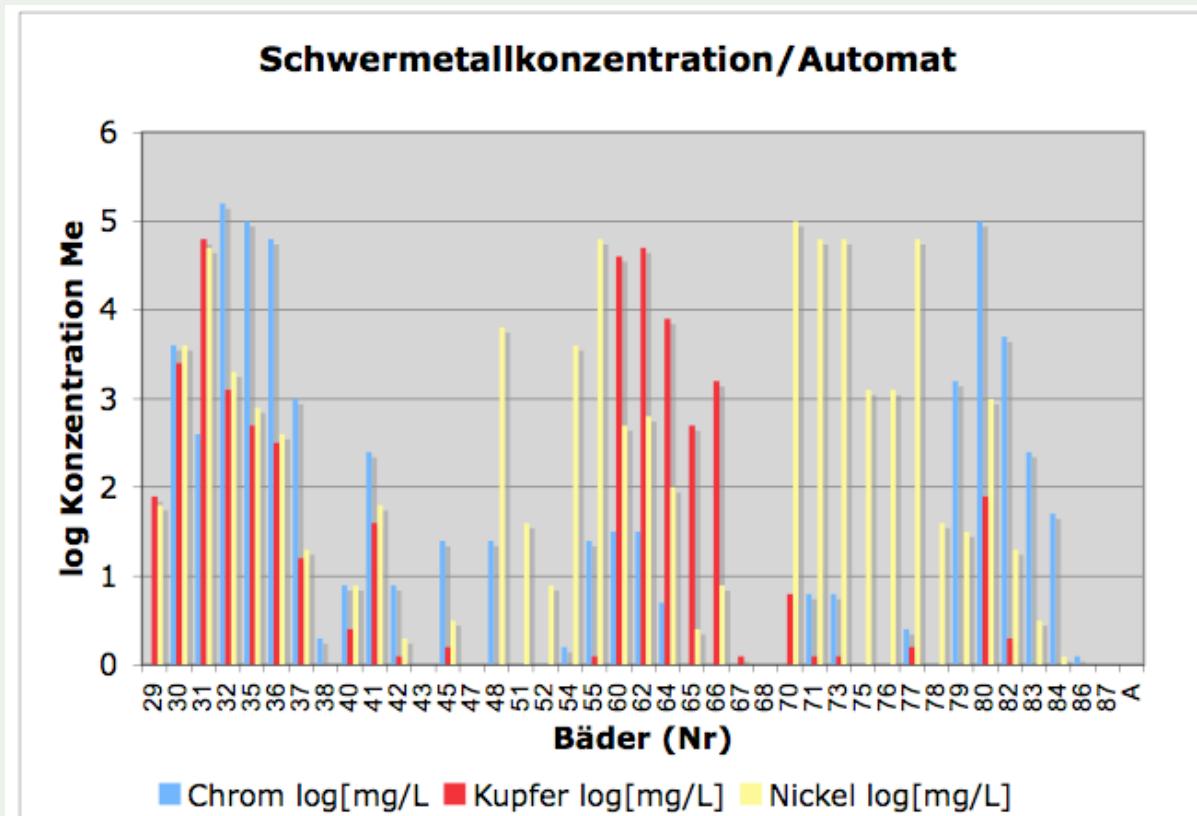
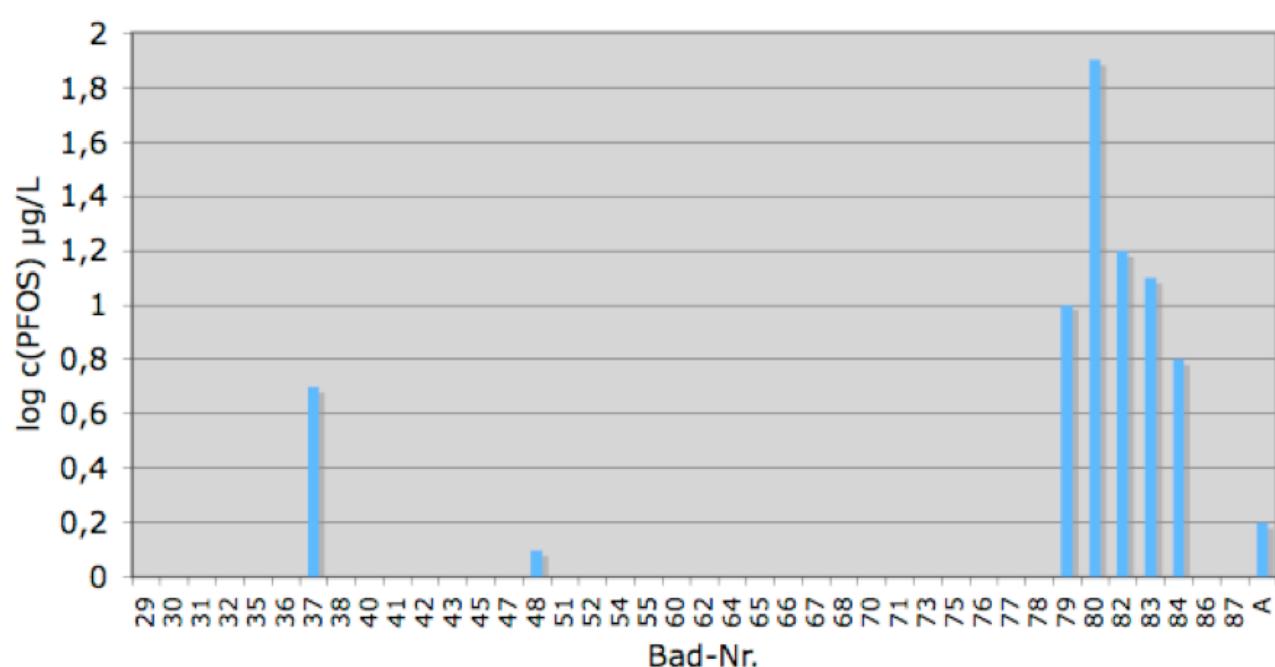


Abbildung: Logarithmische Werte der Konzentration ausgewählter Schwermetalle, gemessen in den Bädern des Automaten [$\log c = 0$: Werte waren $< 1 \text{ mg/L}$]
Spülbäder mit hohen Konzentrationen nur eines Schwermetalles: 65 (Standspüle Dekapierung Kupfer), 75 (Standspüle Glanz-Nickel), 76 (Standspüle Halb-Glanz-Nickel) 78 (VE-Spüle A)

2. Ergebnisse der Teilstromuntersuchungen

Ergebnisse der Teilstromuntersuchungen:

- 29-31 Entmineralisierung
- 32-34 Chrombeize
- 35-37 Spülen
- 38 VE-Spüle A
- 40-42 Aktivator
- 43 VE-Spüle A
- 45 Beschleuniger
- 47 VE-Spüle B
- 48-51 chem. Nickel
- 52 VE-Spüle A
- 54-55 Nickel
- 60-66 Kupfer
- 67-68 VE-Spüle B
- 69-77 Nickel
- 78 VE-Spüle A
- 79-84 Chrombad
- 85 VE-Spüle A
- 87 VE-Spüle C
- A Abwasserablauf
Übergabestelle



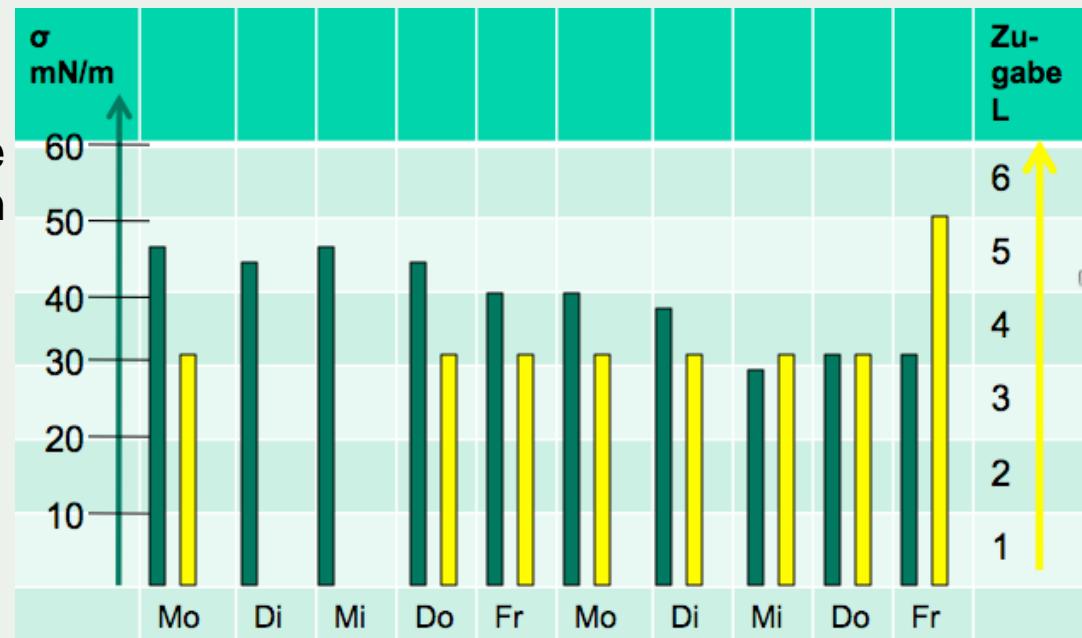
Die Firma hat ein Jahr vor diesen Untersuchungen umgestellt von PFOS auf ein polyfluoriertes Netzmittel!

Einsatz teilfluorierter bzw. polyfluorierter Netzmittel

Erste Versuche deuten darauf hin, dass die polyfluorierten Tenside hinsichtlich der chemischen Beständigkeit ein ähnliches Verhalten wie die Perfluortenside aufweisen.

Hinweis z. B. über die Messung der Oberflächenspannung über eine längere Verweildauer der Tenside in der Chrombeize:

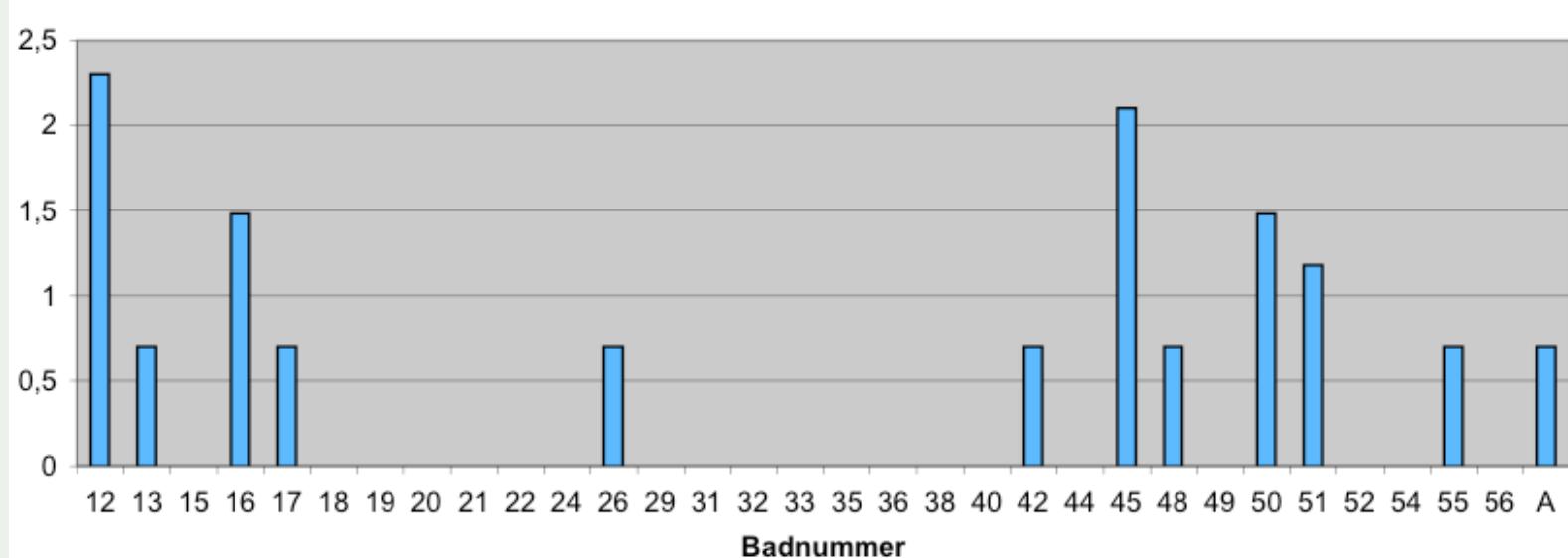
Die Zugdosierung an frischer Tensidlösung entspricht dem Verlust durch Verschleppung.
Das polyfluorierte Tensid wird nicht/wenig abgebaut.



Oberflächenspannung (grüne Balken) und Zugabemenge an Polyfluortensid (gelbe Balken) über 2 Wochen in die Beize

3. Folgen des Austausches

Im anderen Galvanikunternehmen wird seit ca. 18 Monaten ein nichtfluoriertes Tensid als Schaummittel im Chrombad eingesetzt. Bisher ohne Probleme! Es werden nur Metallteile beschichtet. PFOS ist aber immer noch aus den Bädern der Galvanik und im gereinigten Abwasser nachweisbar.



Logarithmus der PFOS-Konzentration (µg/L) der einzelnen Bäder der Galvanik
ein halbes Jahr nach Umstellung von PFOS auf einen Fettaminether
48: Aktivierung, 49: Chrombad, 50/51: Spülen, A: Abwasserablauf an der Übergabestelle



3. Folgen des Austausches

Einsatz eines Fettaminethers im Glanzchrombad bei der Kunststoffgalvanik führte schon nach wenigen Tagen zu Ablagerungen und einer Fleckenbildung auf der Beschichtung. Abbauprodukte des Tensides bilden auf der Oberfläche des Prozessbades ölige Schlieren, die vermutlich beim Eintauchen des Gestelles in das Prozessbad auf die zu beschichtenden Oberflächen gelangen. Die Chromschicht „schließt“ diese öligen Ablagerungen ein. Auch ein hoher Aufwand zur Nachreinigung durch Polieren hatte daher wenig Erfolg. Die Flecken ließen sich nicht mehr entfernen.

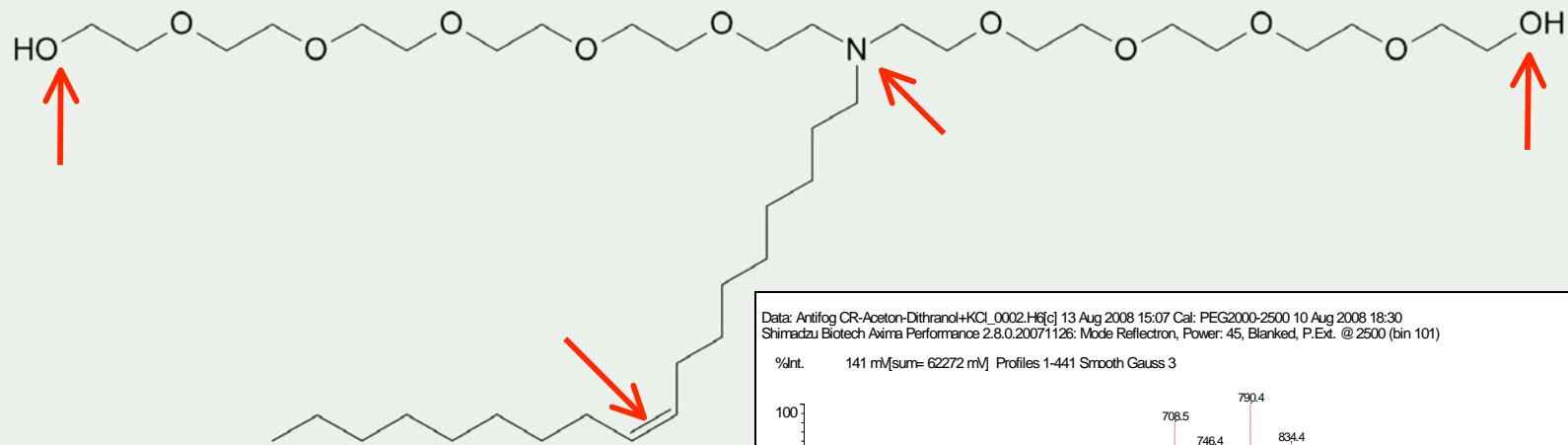
Die Einsatzmenge des Nicht-Fluor-Tensides liegt mehrfach höher (bis 10-fach) als die des bis dahin verwendeten Poly-Fluor-Produktes.

Die Ursachen der Flecken sind nicht untersucht. Es ist daher nicht bekannt, ob das Netzmittel/Schäumer selbst oder Abbauprodukte zu dieser Erscheinung geführt haben.

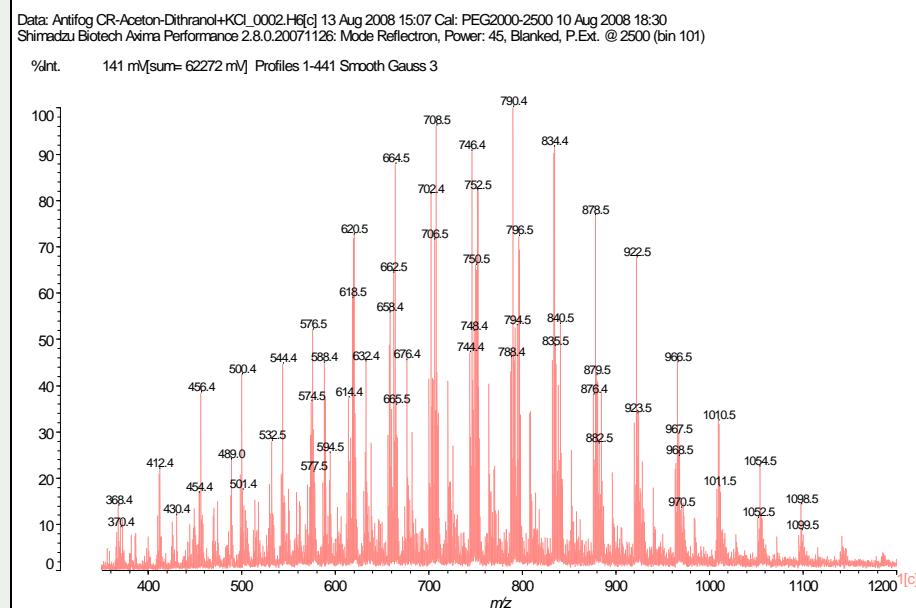
Die hohe Tensidkonzentration im Chrombad und die andersartige und stabilere Schaumstruktur führen zu einem höheren Badaustrag an Tensid bzw. dessen Abbauprodukten. Die biologische Abbaubarkeit der nicht-ionogenen Fettaminprodukte ist nicht unbedingt „gut“.

3. Folgen des Austausches

Einsatz eines Fettaminethers (Strukturformel-Vorschlag) im Glanzchrombad (rote Pfeile zeigen die möglichen Stellen für einen oxidativen Angriff!)



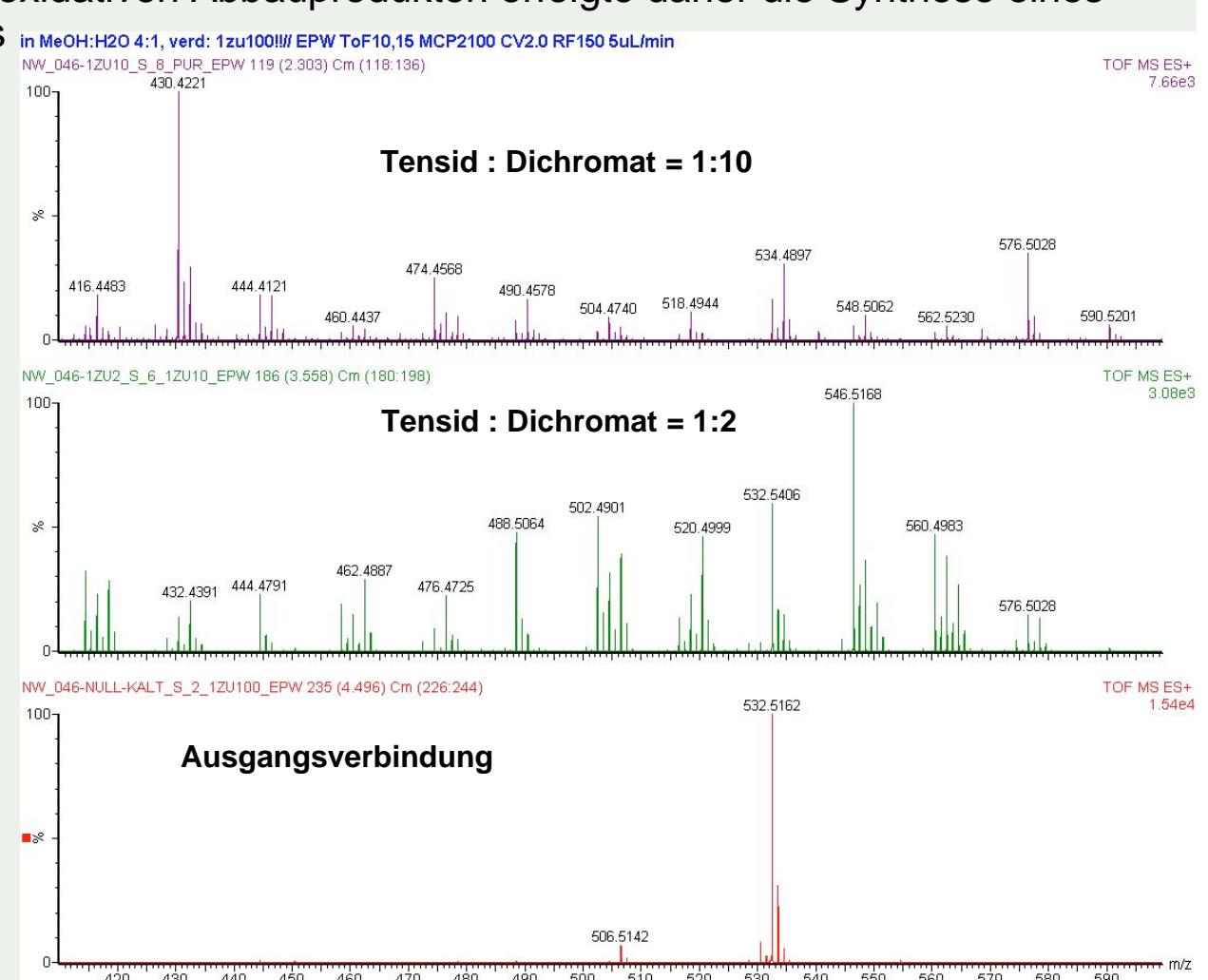
Rechtes Bild (MALDI-Aufnahme) zeigt die Verteilung der Massen der unterschiedlichen, herkunft- und herstellbedingten, ähnlich aufgebauten Komponenten, die im Handelsprodukt enthalten sind.



Umweltchemie

Zur Untersuchung von oxidativen Abbauprodukten erfolgte daher die Synthese eines analytischen Standards (Masse 532,5 D) im Labor, der zu unterschiedlichen Bedingungen einer Oxidation mit Dichromat unterworfen wurde.

3. Folgen des Austausches





4. Ionentauscher als Adsorber für PFT

Zwischenergebnisse der Laborversuche zu den Ionentauschern zeigen, dass Tenside darauf adsorbiert werden. Auf unbelasteten Ionentauscher-Harzen erfolgt die Adsorption quantitativ. Bei der Regeneration erfolgt keine Rückgewinnung der Tenside.

Die in der Praxis eingesetzten Ionentauscher sind vermutlich so stark beladen, dass neu eingetragene Tenside nicht mehr adsorbiert werden. Im Laufe der Zeit werden die Tenside langsam abgegeben (denkbar: Austauschprozess aufgrund von Konzentrationsunterschieden).

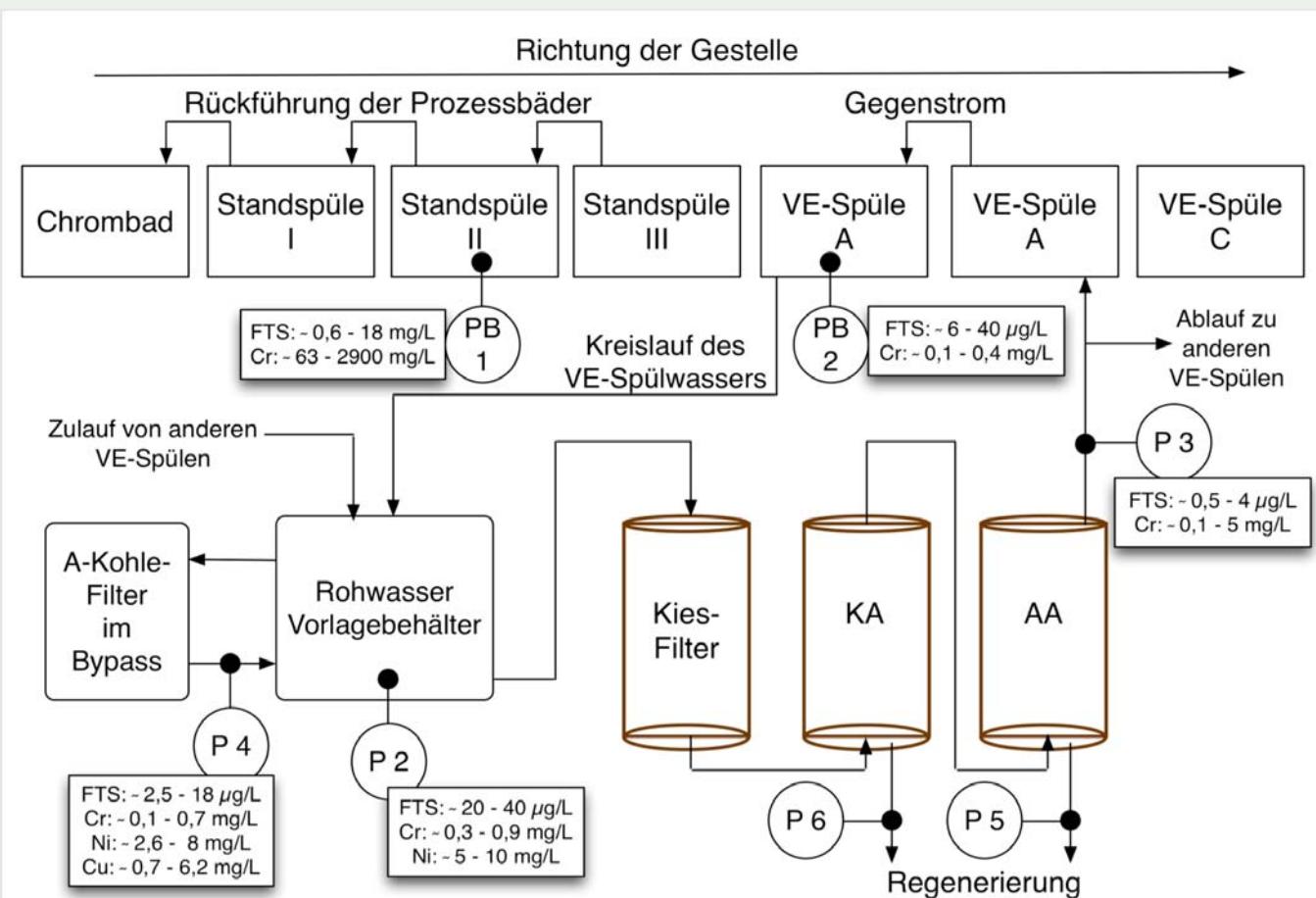
Mit der in der Literatur berichteten Beobachtung [Schwarz et al.] übereinstimmend: Rückgewinnung von Kupfer, Nickel und Zink sowie Chromat ist über Kation-/Aniontauscher-Kombination möglich. In der ersten Standspüle ist der Regenerationsaufwand sehr hoch und zur Zeit wenig wirtschaftlich.

Die zweite Standspüle nach dem Chrombad wird daher für das Ionentauscher-Konzept als besser geeignet angesehen und im Rahmen des GALVAREC-Projektes in weiteren Praxistests untersucht.

[Schwarz, R., Fischwasser, K., Schiffer, A.: Umweltschutz durch Minimierung der Stoffverluste. Preprints Colloquium Production Integrated Water/Wastewater Technology. Bremen (2008)]

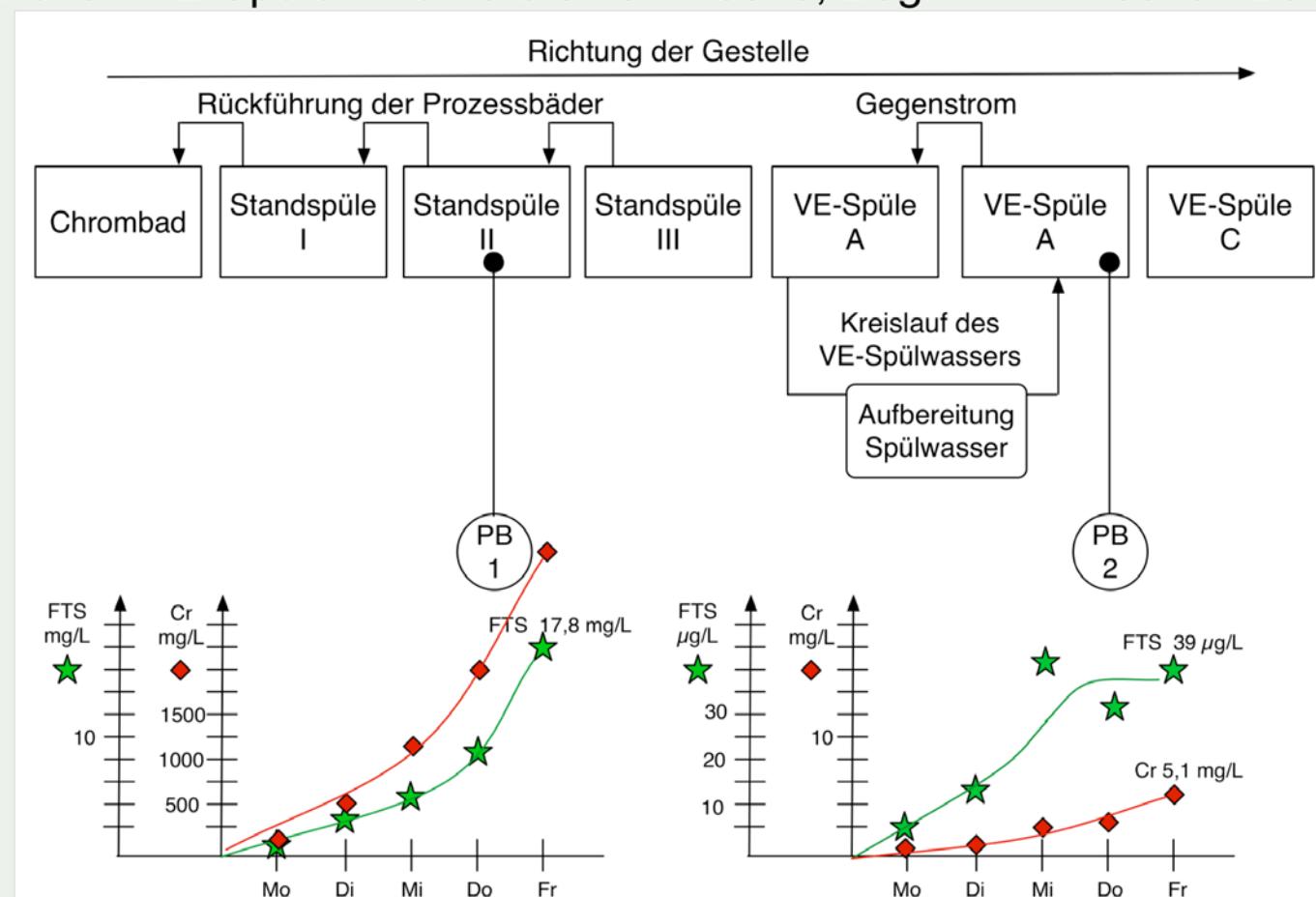
4. Ionentauscher als Adsorber für PFT

Entwicklung der Metall- und PFT-Konzentration im Wasserkreislaufsystem der VE-Spüle A



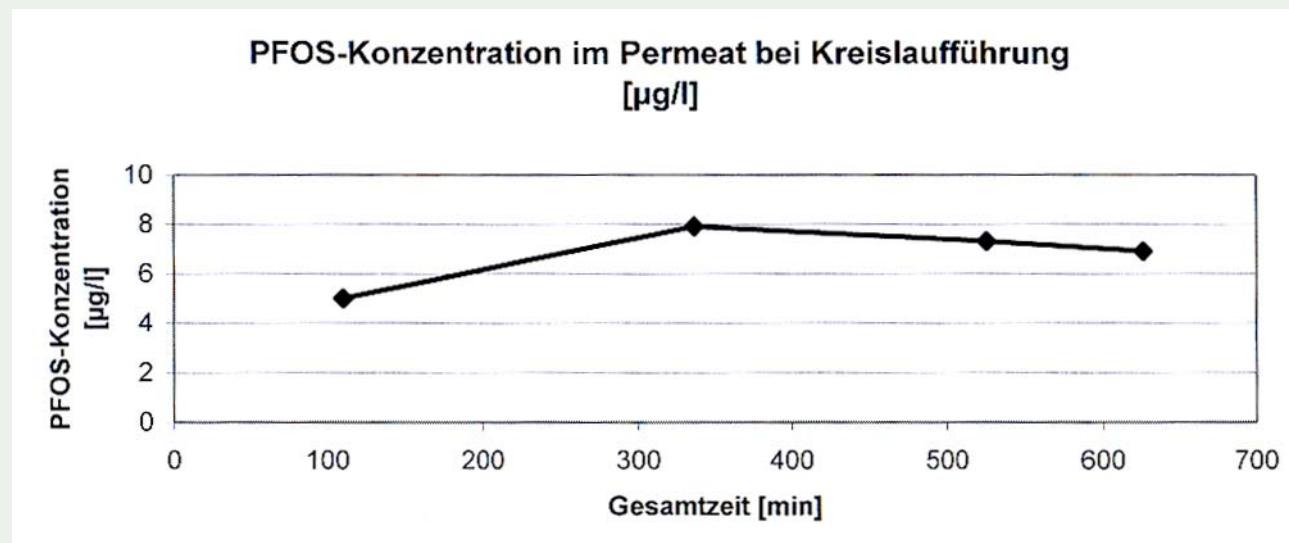
4. Ionentauscher als Adsorber für PFT

Entwicklung der Metall- und H4PFOS-Konzentration in Standspüle II und in der zweiten VE-Spüle innerhalb einer Woche, Beginn mit frischen Bädern



5. Einsatz der Umkehrosmose

Dauerversuch zur Ermittlung der Rückhaltequote an PFT durch Umkehrosmose.



Konzentration PFOS in der Vorlage: 1 mg/L

Betriebsdruck fällt von 10 auf 9 bar

Permeatfluss steigt von 150 l/h auf 165 l/h

(Konzentrat und Permeat werden während der gesamten Dauer des Versuches kontinuierlich in die Vorlage zurückgeführt und vermischt.)

Rückhaltung: > 99%!

Das Konzentrat wird mit der Zeit trübe (Vermutung: PVC-Weichmacher)



Weitere Untersuchungen in Labor und Praxis:

Einsatz von Ionentauschern zur Rückhaltung von PFOS im Prozess
Kontinuierliche Reinigung von Spülwasser und Halten der PFOS-Konzentration auf niedrigem Niveau und damit Reduzierung der Verschleppung

Voraussetzung: Regeneration der Ionentauscher und PFOS-Rückgewinnung

Einsatz der Umkehrosmose am gereinigten Abwasser zur Rückgewinnung der Nicht-Fluor-Tenside und Rückführung des Permeates in Spülprozesse

PFOS als qualitativ und aus Arbeitsschichtzicht effizientestes Hilfsmittel für die Verchromung ist nicht in jedem Fall zu ersetzen!