



Bericht zum F&E-Vorhaben *GALVAREC* *„zum Einsatz von PFT in Galvaniken“*

Joachim M. Marzinkowski¹⁾, Jutta Hildenbrand¹⁾, Daniel Türkis¹⁾
Matthias Albers²⁾, Marc Constapel²⁾, Siegmар Gäb²⁾, 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 chromathaltiger Spülwässer

Kooperationspartner:

Fa. Detlef Bingen GmbH, Langenfeld

Fa. Chemisches Laboratorium Dr. R. Fülling, Remscheid

Fa. Galvano Röhrig 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



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 Spülbäder 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.



Das Projekt setzt an den Spülbädern 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.



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

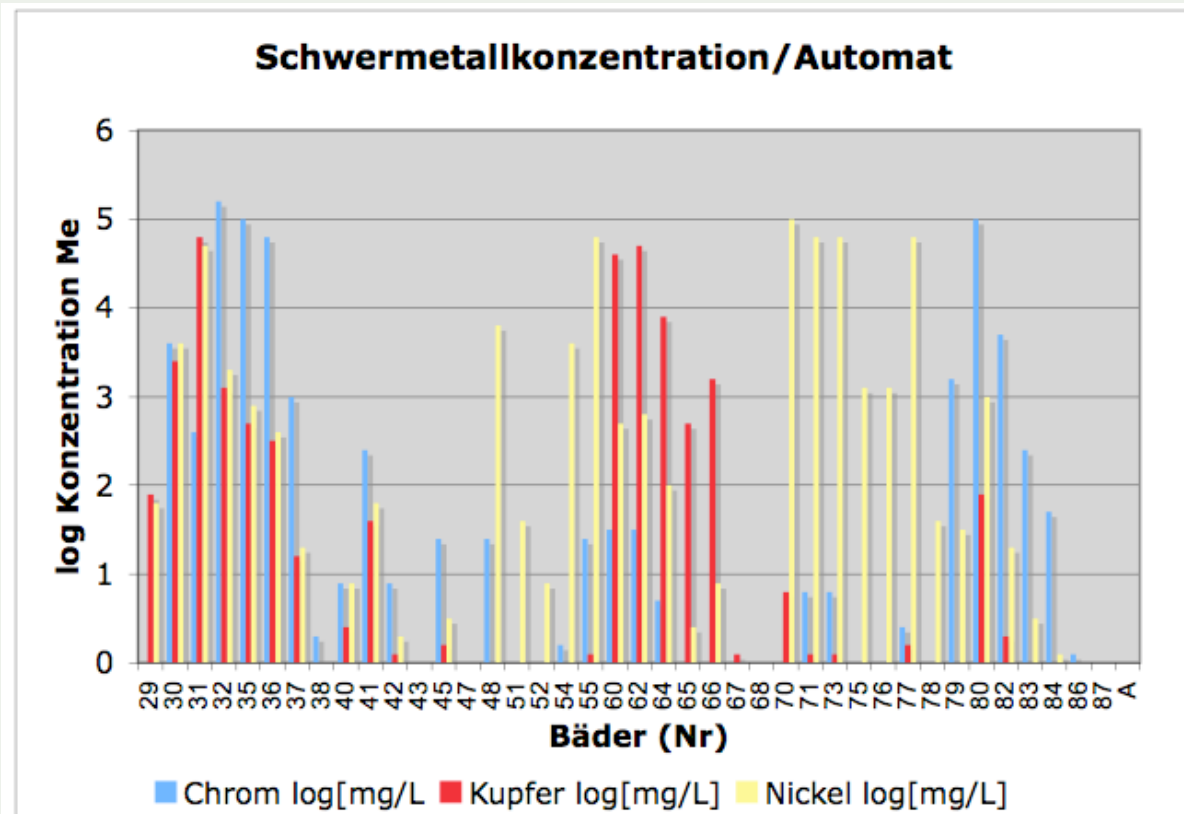


Abbildung:

Logarithmische Werte der Konzentration ausgewählter Schwermetalle, gemessen in den Bädern des Automaten [log c = 0: Werte waren ≤ 1 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)



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

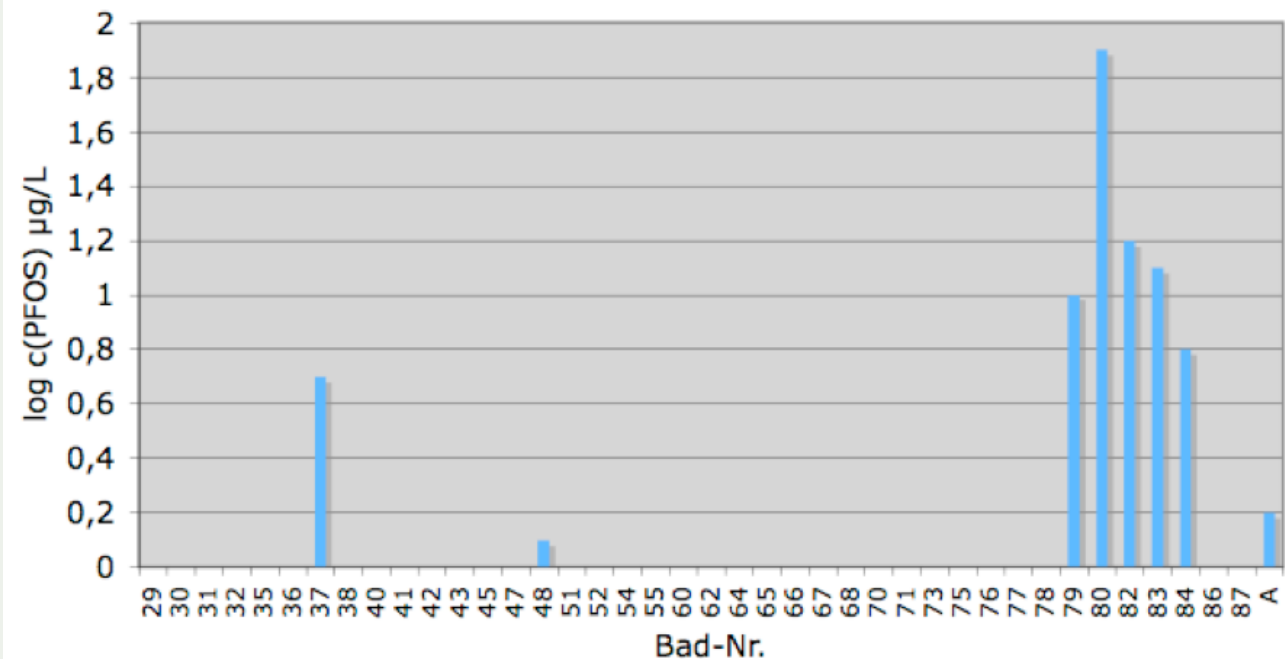
79-84 Chrombad

85 VE-Spüle A

87 VE-Spüle C

A Abwasserablauf

Übergabestelle



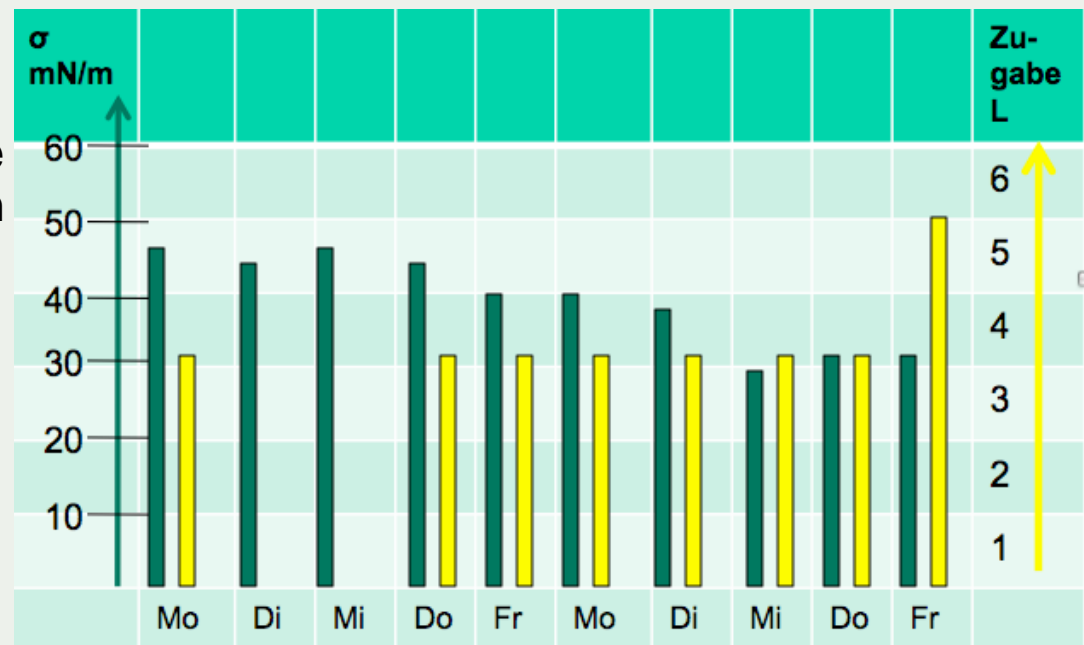
Die Firma hat ein Jahr vor diesen Untersuchungen umgestellt von PFOS auf ein polyfluoriertes Netzmittel!

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.

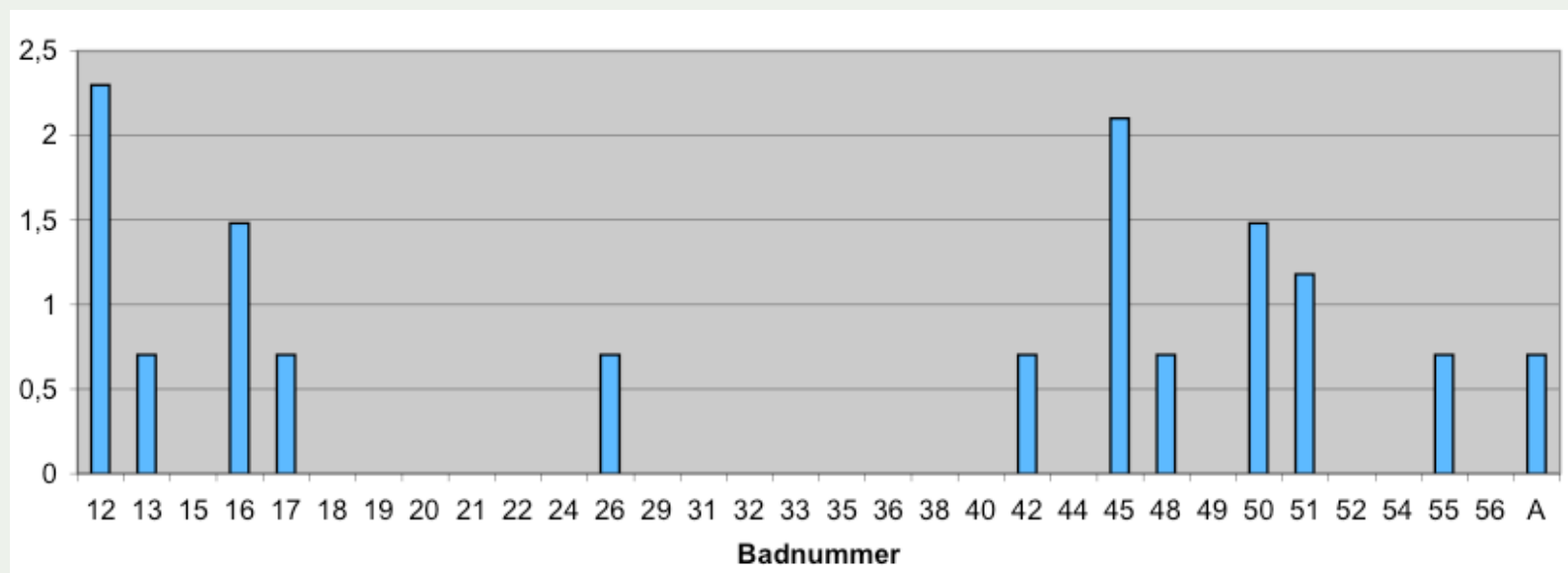
Hinweis z. B. über die Messung der Oberflächenspannung über eine längere Verweildauer der Tenside in der Chrombeize:

Die Zudosierung 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

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



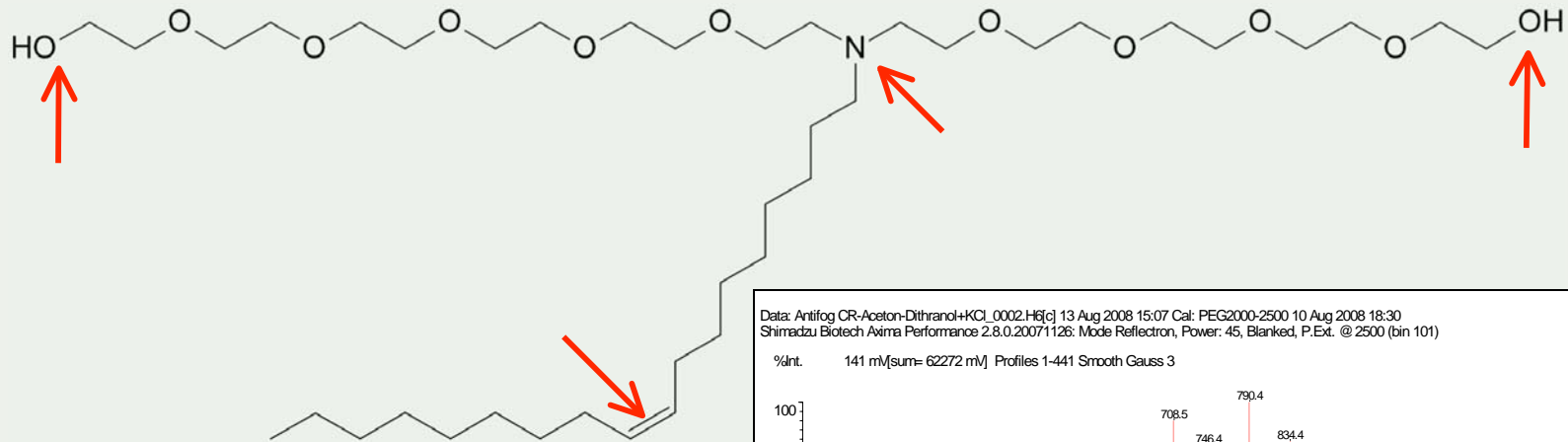
Einsatz eines Fettaminethers im Glanzchrombad bei der Kunststoffgalvanik führte schon nach wenigen Tagen zu Ablagerungen und einer Fleckenbildung auf der Beschichtung. Abbauprodukte des Tensides bilden auf der Oberfläche des Prozessbades ölige Schlieren, die vermutlich beim Eintauchen des Gestelles in 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.

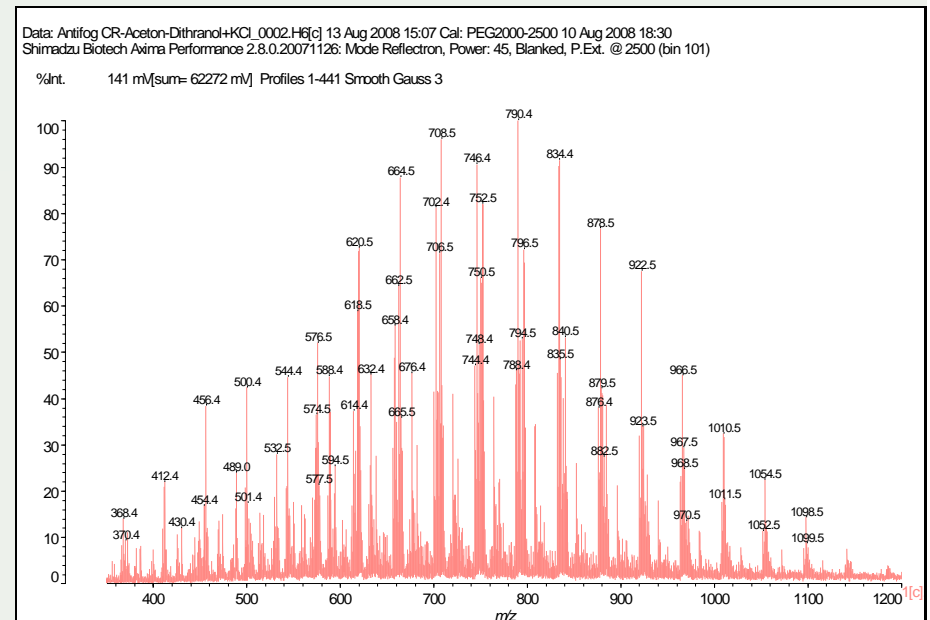
Die Ursachen der Flecken sind nicht untersucht. Es ist daher nicht bekannt, ob das Netzmittel/Schäumer selbst oder Abbauprodukte zu dieser Erscheinung geführt haben.

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“.

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.





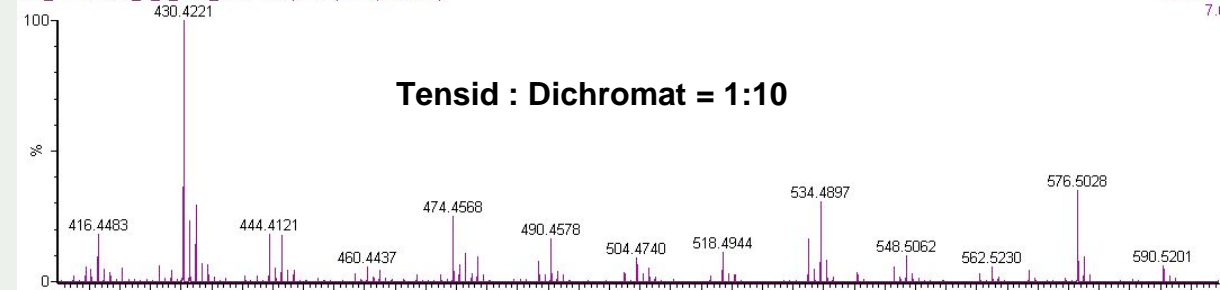
3. Folgen des Austausches

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.

in MeOH:H₂O 4:1, verd: 1zu100!!! EPW ToF10,15 MCP2100 CV2.0 RF150 5uL/min

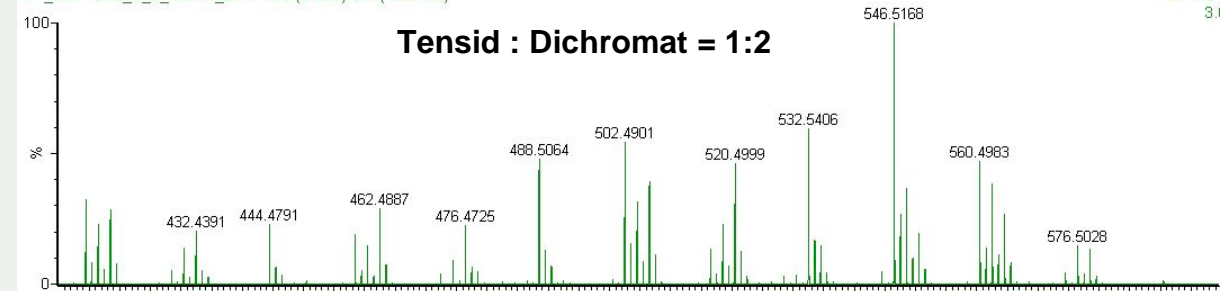
NW_046-1ZU10_S_8_PUR_EPW 119 (2.303) Cm (118:136)

TOF MS ES+
7.66e3



NW_046-1ZU2_S_6_1ZU10_EPW 186 (3.558) Cm (180:198)

TOF MS ES+
3.08e3



NW_046-NUL-KALT_S_2_1ZU100_EPW 235 (4.496) Cm (226:244)

TOF MS ES+
1.54e4





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.

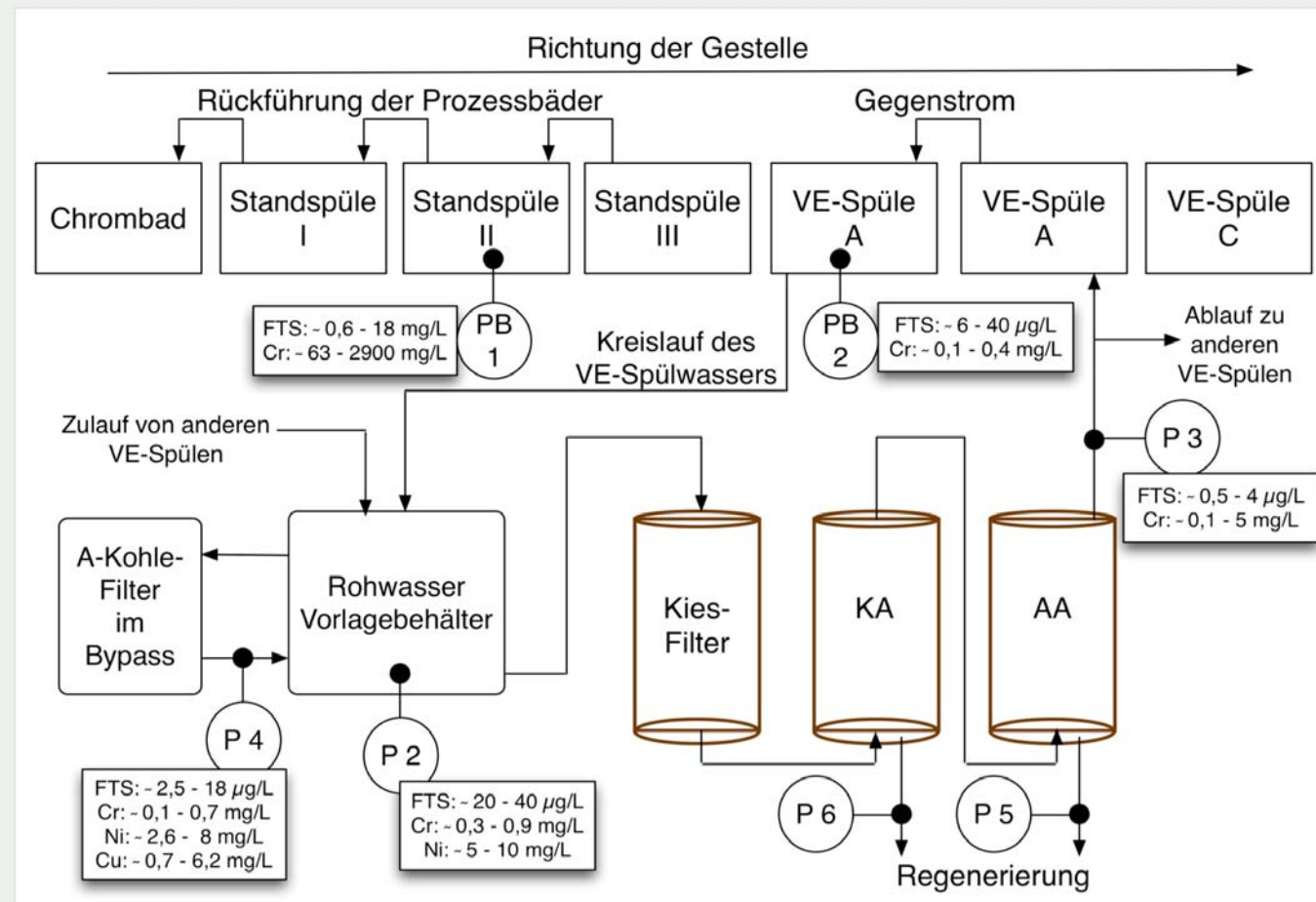
Die in der Praxis eingesetzten Ionentauscher sind vermutlich so stark beladen, dass neu eingetragene Tenside nicht mehr adsorbiert werden. Im Laufe der Zeit werden die Tenside langsam abgegeben (denkbar: Austauschprozess aufgrund von Konzentrationsunterschieden).

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.

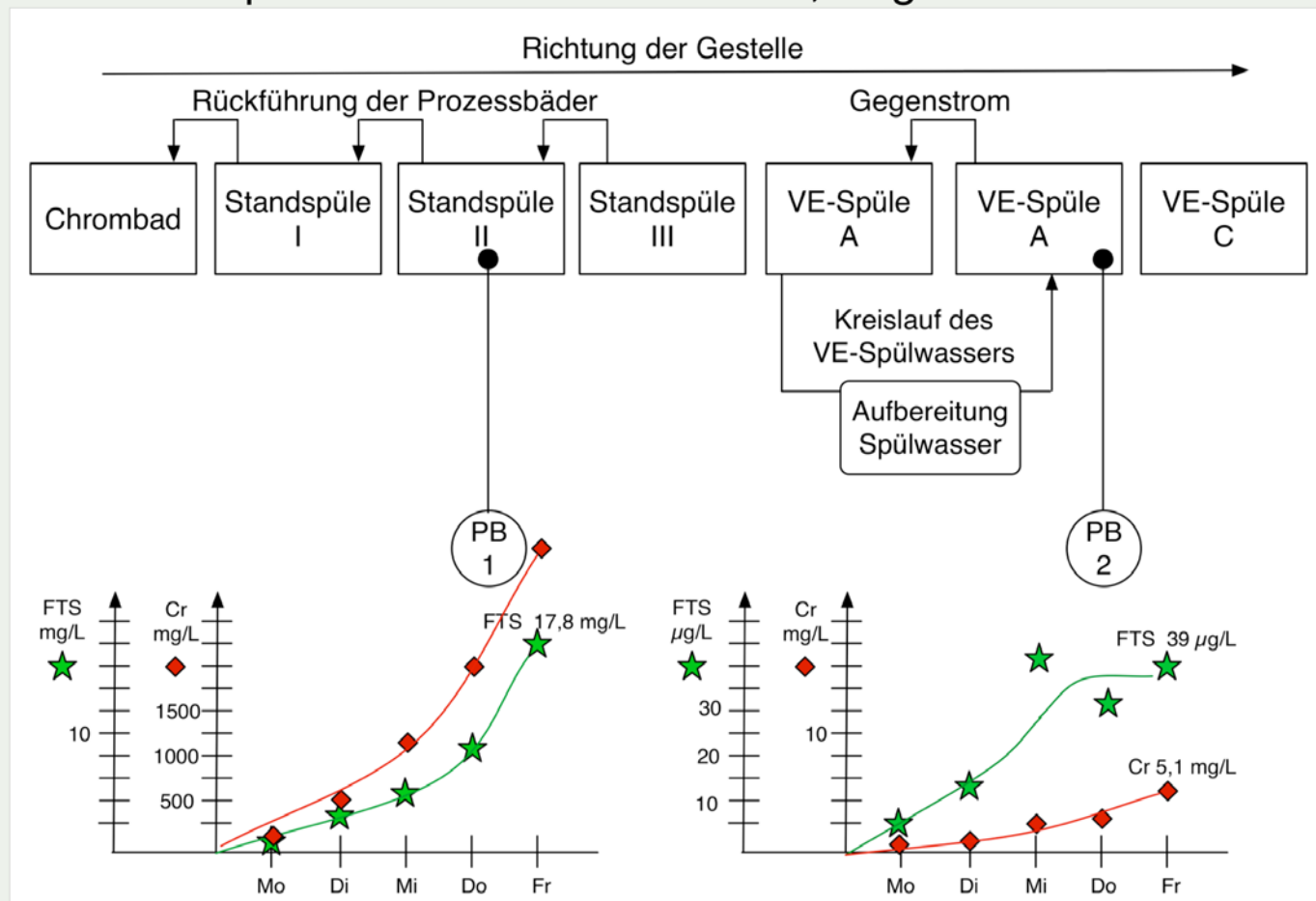
Die zweite Standspüle nach dem Chrombad wird daher für das Ionentauscher-Konzept als besser geeignet angesehen und im Rahmen des GALVAREC-Projektes in weiteren Praxistests untersucht.

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

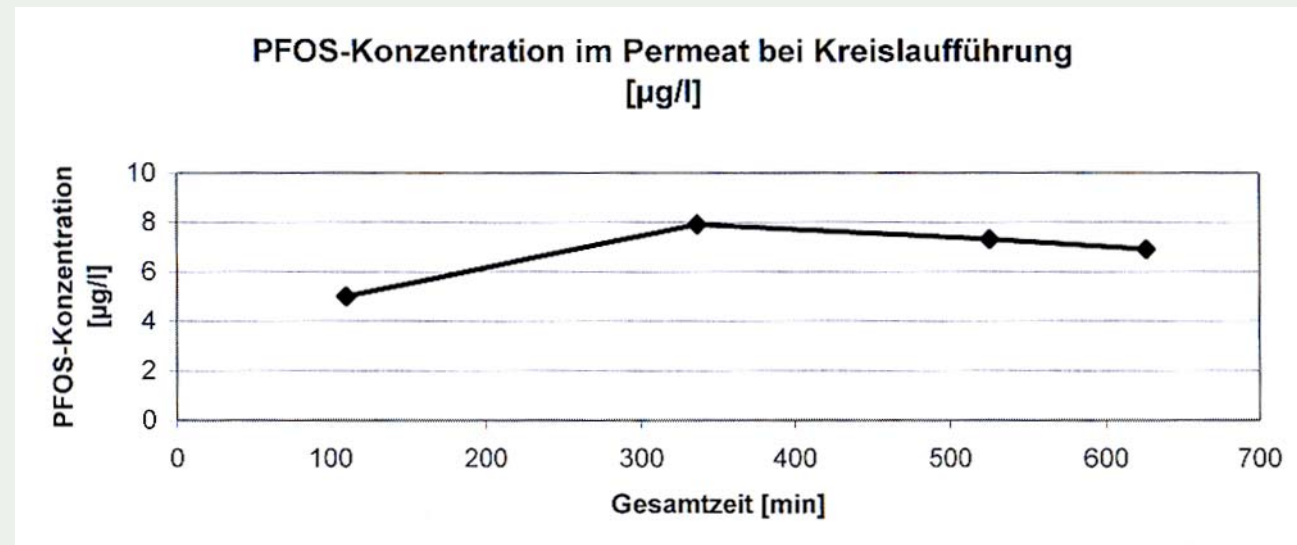
Entwicklung der Metall- und PFT-Konzentration im Wasserkreislaufsystem der VE-Spüle A



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



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 Arbeitsschutzsicht
effizientestes Hilfsmittel für die Verchromung
ist nicht in jedem Fall zu ersetzen!**