

**STAND DES UMWELT- UND  
ARBEITSSCHUTZES BEI DER  
VERCHROMUNG VON METALL  
UND KUNSTSTOFF**

**30. November 2016**

**Kolloquium zum integrierten  
industriellen Umwelt- und  
Arbeitsschutz**



FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSINSTITUT FÜR  
INDUSTRIE- UND SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT SOWIE  
ABFALLWIRTSCHAFT E.V. (FEI)

**Stand des Umwelt- und  
Arbeitsschutzes bei der  
Verchromung von Metall  
und Kunststoff**

Kolloquium zum integrierten industriellen

Umwelt- und Arbeitsschutz

am 30. November 2016

**Wissenschaftliche Leitung:**

Dr. Harald Schönberger

## **IMPRESSUM**

### **Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet die Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar

### **Stand des Umwelt- und Arbeitsschutzes bei der Verchromung von Metall und Kunststoff**

Kolloquium zum integrierten industriellen Umwelt- und Arbeitsschutz

Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. Stuttgart (FEI).

München: DIV Deutscher Industrieverlag GmbH, 2016  
(Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, **Bd. 231**)

Wissenschaftliche Leitung: Dr. Harald Schönberger

**ISBN-Nr. 978-3-8356-7341-0**

Institut für Siedlungswasserbau,  
Wassergüte- und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart (Büsnau)  
Redaktion, Satz und Gestaltung: Gerda Stahl

### **Druck:**

e.kurz + co. druck und medientechnik gmbh  
Kernerstrasse 5  
70182 Stuttgart

©2016 Alle Rechte vorbehalten  
Printed in Germany

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>Umweltrelevanz und Arbeitsschutz bei der Verchromung von Metall und Kunststoff – ein Überblick</b> A. Killer, G. Kästner	<b>7</b>
<b>Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe beim Verchromen</b> H. Hauser	<b>33</b>
<b>Behandlung von Abwasser aus der Verchromung</b> C. Thönes	<b>47</b>
<b>Das Risikokonzept für krebserzeugende Stoffe in der Gefahrstoffverordnung: Allgemeine Prinzipien, Umsetzung bei Metallen und Bezug zum Zulassungsverfahren unter REACH</b> M. Wieske	<b>61</b>
<b>Stand der Technik bei der Behandlung von Abgas aus der Verchromung</b> P. Hering, S. Hering	<b>73</b>
<b>Untersuchung und Modellierung von Wasserkreisläufen</b> J. M. Marzinkowski	<b>87</b>
<b>Praxisbeispiel zum Arbeits- und Umweltschutz in einer Lohngalvanik</b> C. Röhrig	<b>103</b>
<b>Stand der Technik zum Einsatz von per- und polyfluorierten Netzmitteln</b> W. Willand, S. Leuthold	<b>115</b>
<b>Anhang</b> Schriftenreihe „Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft“	<b>127</b>



# Umweltrelevanz und Arbeitsschutz bei der Verchromung von Metall und Kunststoff – ein Überblick

Andreas Killer, Gero Kästner

Regierungspräsidium Freiburg

## Kurzfassung

Der Beitrag gibt einen Überblick über die technischen Anforderungen zum Betrieb von Verchromungsanlagen und die Anforderungen an Kapselung, Absaugung, Abwasservermeidung, Abgasreinigung, Explosions- und Arbeitsschutz einschließlich sicherer wasserrechtlicher Handhabung. Speziell für Verchromungsanlagen ergeben sich besondere und effiziente Anlagenkonzepte um den Anforderungen einschließlich der Autorisation nach REACH gerecht zu werden.

## 1 Der Anforderungsdschungel

Nur wenige der in Abbildung 1 genannten relevanten Gesetze und Verordnungen (grau) stehen nicht in direktem Zusammenhang mit dem Betrieb einer Verchromung:

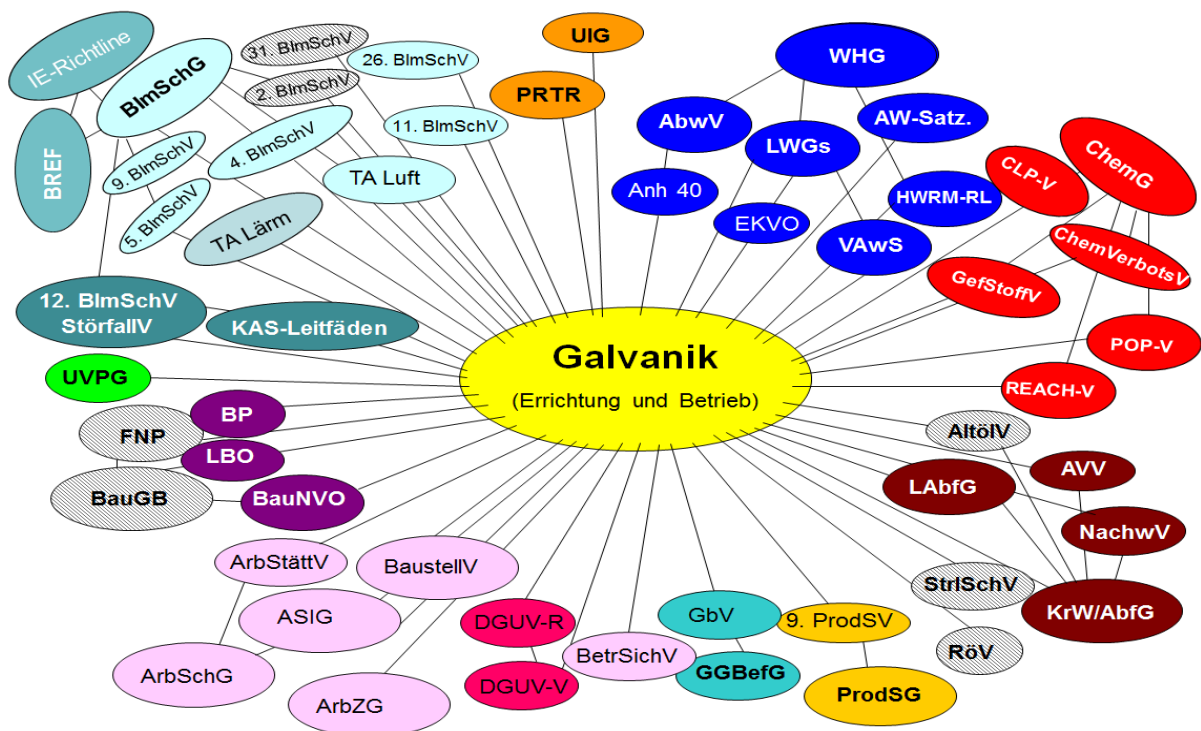


Abb. 1: Deutsches Regelungsdickicht im industriellen Umweltschutz

Der Beitrag soll helfen die wesentlichen Anforderungen zu konkretisieren und Lösungswege aufzeigen.

## 2 Anforderungen nach WHG / VAwS

Die Anforderungen nach Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und Anlagenverordnung wassergefährdende Stoffe (VAwS) sind seit langem Standard.

Zu berücksichtigen ist:

- WHG zugelassene Auffangwanne
- Behälterböden aufgeständert / einsehbar (Abbildung 2)
- Trennung saurer und alkalischer Bereiche
- Pumpensümpfe doppelwandig überwachbar
- Löschwasserrückhaltung
- zugehörige Einrichtungen zur Galvanikanlage:
- Chemikalienlager
- Gebindeumschlag- oder Abfüllplatz



Abb.2: Beispiel: Behälter aufgeständert einsehbar



Eine Bemessung der Löschwasserrückhaltung nach der LÖRÜRL, BW 1993 ist ungenügend und ergibt, auch wenn die eigentliche Galvanik als HBV Bereich mit einbezogen sein sollte, um ca. Faktor 10 zu geringe Löschwassermengen.

Reale Löschwassermengen ergeben sich durch eine Bemessung nach der VdS-Richtlinie (Gesamtverband der deutschen Versicherungswirtschaft e.V.), VdS 2557 "Planung und Einbau von Löschwasser-Rückhalteeinrichtungen", März 2013 (Abbildungen 3 und 4).

Die Berechnung ist einfach, in Abhängigkeit von Brandlasten und Flächenausdehnung ergeben sich üblicherweise Löschwassereinstauhöhen von ca. 30 cm.

Für BImSchG- und Störfallanlagen kann eine reale Löschwasserberechnung als Stand der Technik (SdT) gefordert werden.



**Berechnungsblatt Löschwasser-Rückhaltevolumen (Vds 2557a)**

Anlage zu den Leitlinien zur Schadenverhütung der deutschen Versicherer  
 „Planung und Einbau von Löschwasser-Rückhalteinrichtungen“ (Vds 2557)

alle Werte zurücksetzen

Datum  
 Objekt  
 Firma

Straße PLZ Ort

Bezeichnung des Berechnungsbereiches

Brandabschnittsbezeichnung

Gebäude/Nutzung

Bauliche Randbedingungen

Brandabschnittsgrundfläche  $A_B$

Anzahl Geschosse

tatsächliche Brandabschnittsfläche  $A_{Br}$

Brandbelastung (eine Option wählen)

ermittelte Brandbelastung

Ermittlung der Brandbelastung

Raumausnutzungsfaktor (RAF)

Anteil brennbarer Stoffe (ABS)

errechnete Brandbelastung

pauschaler Brandlastansatz

Menge flüssiger Stoffe mit und ohne Wassergefährdungspotenzial

Menge flüssiger Stoffe M

Brandschutz

Brandschutzkonzept

Kontaminiertes Löschwasser-Rückhaltevolumen V

$$V = \left( (A_{Br} \times SWL \times BAF \times BBF) + M \right) / BSF$$

1.000,0 0,24 1,00 0,97 230,0 0,93

$$V = 498,79 \text{ m}^3$$

Legende

V [m<sup>3</sup>] berechnetes kontaminiertes Löschwasser-Rückhaltevolumen  
 $A_{Br}$  [m<sup>2</sup>] tatsächliche Brandabschnittsfläche  
 SWL [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>] spezifische Wasserleistung  
 BAF Brandabschnittsflächenfaktor (dimensionslos)  
 BBF Brandbelastungsfaktor (dimensionslos)  
 M [m<sup>3</sup>] Menge aller flüssigen Produktions-, Betriebs- und Lagerstoffe mit und ohne WGK-Klasse im jeweils betrachteten Brandabschnitt  
 BSF Brandschutzfaktor (dimensionslos)

Leitlinien zur Schadenverhütung der deutschen Versicherer

**Planung und Einbau von Löschwasser-Rückhalteinrichtungen**



Abb 3 und 4: Vds 2557 mit Berechnungsformular 2557a

Bei Neubauten empfiehlt es sich, die ganze Galvanik als VAWS- und Löschwasserrückhaltewanne auszuführen (Abbildung 5).

Bei entsprechender Ausführung kann „die Möglichkeit der Verschmutzung des Bodens über die gesamte Betriebsdauer der Anlage“ ausgeschlossen werden. Für diesen Bereich ist dann kein Ausgangszustandsbericht erforderlich, der bei BImSchG-Anlagen bei Änderungen (einmalig) erforderlich ist.

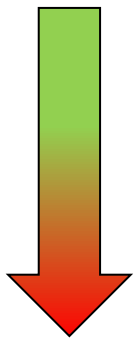
Tropfbleche zwischen den Bädern und Spülen sind essentiell für die Reinhaltung der Anlage und der Auffangwanne.



*Abb.5: Beispiel: Löschwasserrückhaltung und WHG Auffangwanne im Bau  
Trennung sauer/ alkalisch*

### 3 Arbeitsschutz / Gefahrstoffverordnung

Die Rangfolge der Schutzmaßnahmen nach Gefahrstoffverordnung ist wesentlich:



**Substitution**

**emissionsarme (geschlossene) Verfahren**

**Be- und Entlüftung, Organisatorische Maßnahmen**

**Persönliche Schutzausrüstung PSA**

Emissionsarme (geschlossene) Verfahren sind essentiell und allen anderen Maßnahmen vorzuziehen.

Sowohl im Hartchrombereich als auch im Dekorativchrombereich sind gekapselte Verchromungsbäder Stand der Technik, z.B. pneumatische Klappdeckel (Beispiele in Abbildungen 6-8). Auch die Einhausung und Absaugung der Transportwagen bei Automaten ist möglich. Die Flüssigdosierung der Chromsäure ist auch Stand der Technik (Abbildung 9).

Im Hartchrombereich sind über das Prinzip Medium zur Ware weitergehend auch vollständig geschlossene Verfahren mit integrierten Spülen verbreitet.

Absaugungen, auch in effektiverer Ausführung (Push- und Pullsystem) ersetzen keine Kapselung und sind immer zusätzlich erforderlich.

Der Arbeitsplatzgrenzwert ist die Erfolgskontrolle, nicht der primäre Maßstab!

Als Arbeitsplatzgrenzwert ist seit Februar 2014  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  toxikologisch vom Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) begründet und veröffentlicht (siehe Manuskript von Herrn Dr. Wiese „Das Risikokzept für krebserzeugende Stoffe in der Gefahrstoffverordnung: Allgemeine Prinzipien, Umsetzung bei Metallen und Bezug zum Zulassungsverfahren unter REACH“)

## Meister im Verchromen

Einfach weltklasse! Die Topocrom GmbH in Stockach versieht Metalloberflächen mit ganz besonderen Eigenschaften

Der Beschichtungsprozess läuft in einem geschlossenen Reaktor ab und wird von Computern gesteuert.

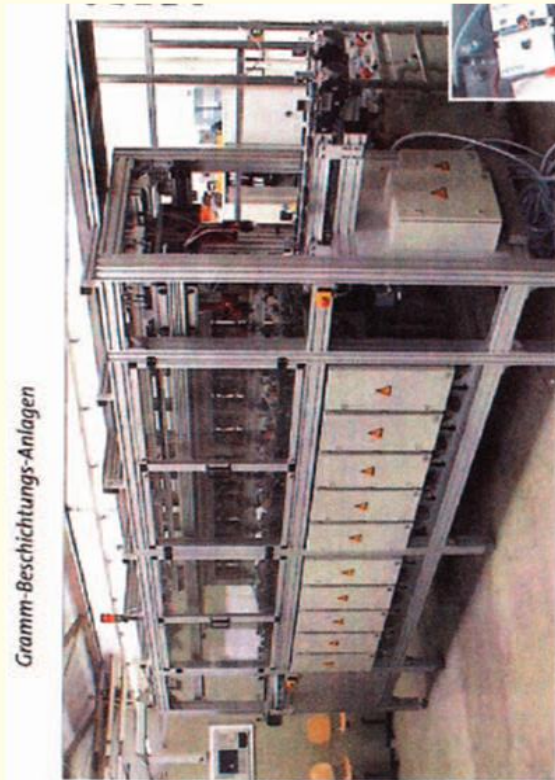
Südkurier 13.06.2012



Abb.6: Vollständig geschlossenes Verfahren

**enthone®**

- Geschlossene Verchromungsanlagen für Hartchrom
  - o **ANKOR® GAMMAT**: geschlossenes System für Hartchrombeschichtungen auf Kolbenstangen und anderen Bauteilen, welches nachweislich **NULL EXPOSITION** zu Cr(VI) Aerosolen sicherstellt. Basierend auf der GST® Technik (Gramm Selective Technology)



Enthone Kundeninformation 13.08.2015

Abb.7: Vollständig geschlossenes Verfahren, automatisiert

## Horizontal, geschlossenes Verfahren:

Elektrolyt während  
des Prozesses  
von unterer  
Kammer  
hochgepumpt  
automatischer  
Volumenausgleich  
Spülen über dem  
Bad mit Sprühleiste  
Kran entnimmt  
gespülte Ware



Abb.8: Vollständig geschlossenes Verfahren, automatisiert



Abb.9: Flüssigdosierung, geschlossenes Verfahren



## 4 Explosionsschutz (Exschutz)

Das Konzept, durch hohe Absaugvolumenströme in der Absaugung  $< 25\%$  UEG  $H_2$  zu gewährleisten führt zu keiner Exzonenausweisung im Absaugstrang. Üblicherweise sind damit die Ventilatoren nicht für Zone 2 ausgelegt (Abbildung 10).

Ventilatorversagen (Riemen, Lüfterschaukelbruch) oder Stellklappenfehler mit der Folge reduzierter Absaugvolumenströme ist technisch möglich und anzunehmen (siehe TRGS 725).

Je nach Kapselungsgrad der Verchromungsanlage tritt bei defekter oder ausgefallener Absaugung kegelförmig über dem Bad kurzzeitig eine explosionsfähige Atmosphäre, also Zone 2 auf.

Es sind Sicherheitseinrichtungen erforderlich, die bei Unterschreiten des Mindestabsaugvolumens zuverlässig und direkt den Gleichrichter abschalten und somit die  $H_2$ -Entwicklung stoppen. Gleichzeitig müssen alle elektrischen Einrichtungen im Bereich der Zone 2, soweit diese nicht entsprechend Zone 2 explosionsgeschützt ausgeführt sind, mit abgeschaltet werden (Abbildung 11).

Ein Einschalten der Verchromungsanlage darf nur bei ausreichendem Absaugvolumenstrom möglich sein.

Indirekte Führungsgrößen wie Ventilatordrehzahl sind zu unsicher und als Volumenstromüberwachung nicht geeignet. Differenzdruckmessungen reagieren unmittelbar auf den Volumenstrom und sind geeignet.

Die Reduzierung der Explosionsgefahr über dem Bad mittels Absaugung stellt eine Exschutzmaßnahme dar und ist in einem Explosionsschutzdokument nach Gefährdungsbeurteilung abzuhandeln. Die Prüfvorgaben nach Betriebs-sicherheitsverordnung (Maximalfristen: 1-jährige Prüfung der Lüftungsanlage, 3-jährige Prüfung der Geräte und Schaltfunktionen, 6-jährige Prüfung der kompletten Anlage inkl. Exschutzkonzept) sind zu berücksichtigen.

Verchromen ~ 20% Stromausbeute → 80% H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> + Wärme

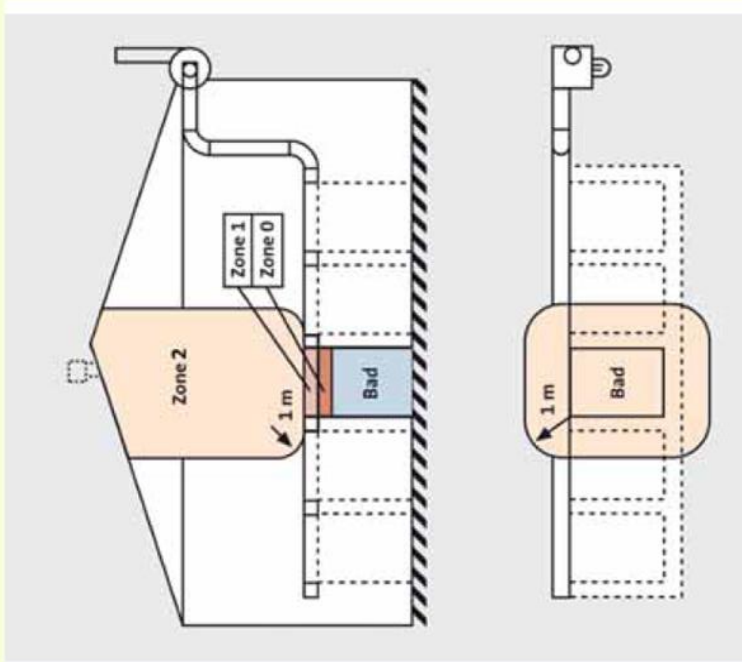


Abb. 2: Exzonenplan

Gefahrstoffe in der Galvanik, Handlungshilfe BG ETEM, 08/2011  
 Leitfaden zur Auslegung von Absauganlagen ... ZVO, 02/2016

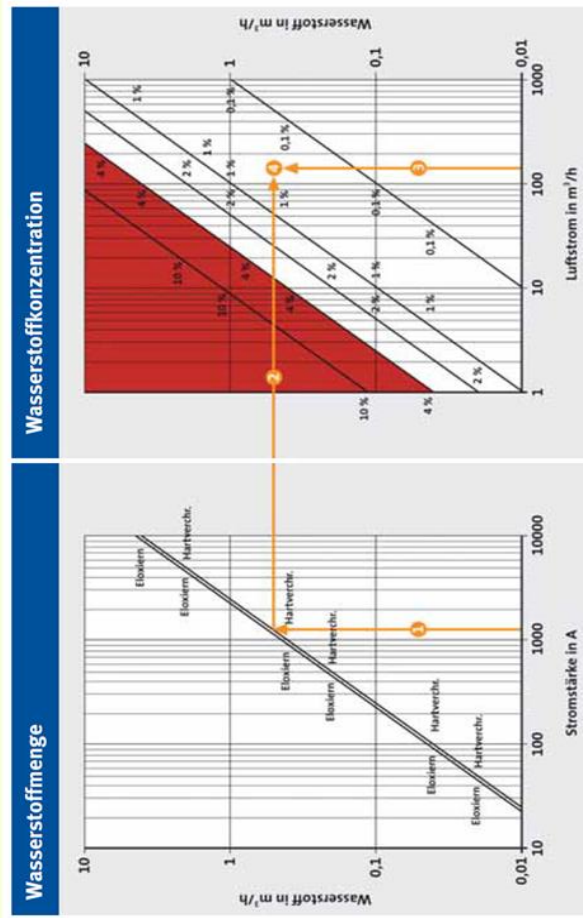


Abb. 1: Diagramm zur Abschätzung der Wasserstoffkonzentration

4% - 76 % H<sub>2</sub> Exbereich  
 Betrieb bei < 25% UEG => Absaugvolumen

Abb.10: Zoneneinteilung, Wasserstoffentstehung, Absaugmengen

**Absaugung kein sicherer Ex-Schutz:**  
Ventilatorausfall ist anzunehmen, sichere Überwachung erforderlich !

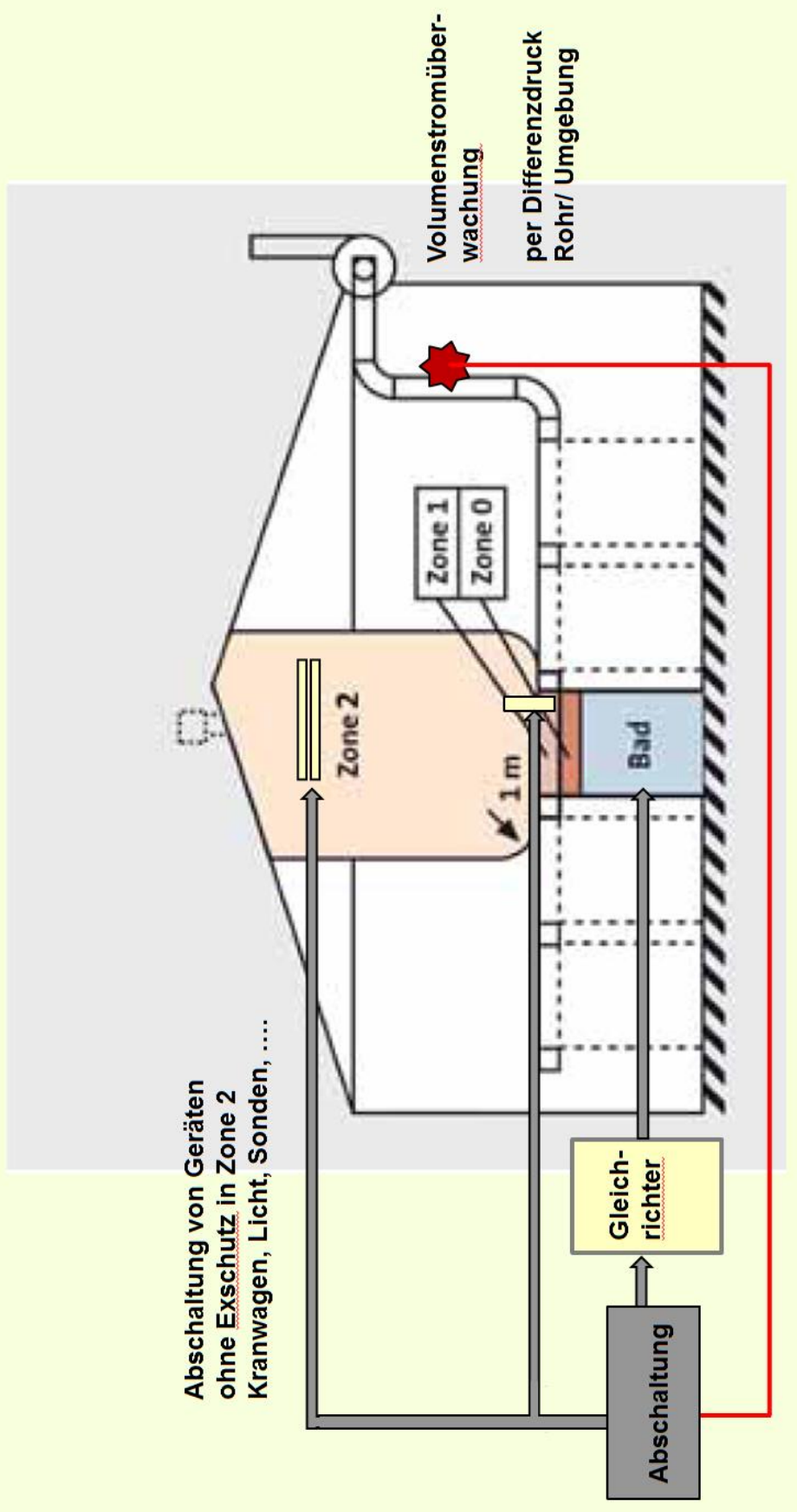


Abb.11: Volumenstromüberwachung, Schaltfunktionen

## 5 Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)

Verchromungsanlagen sind abluftrelevant. Nach der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) ist für Cr VI ein Grenzwert von 0,050 mg/m<sup>3</sup> einzuhalten.

Das Rohgas (Abgas vor der emissionsmindernden Anlage) wird überwiegend in Abluftwäschern und Aerosolfiltermattensystemen gereinigt. Die Rohgaswerte hängen stark von den Einsatzbedingungen (Stromstärke, Badtiefe, Netzmittel) ab. Der Einsatz von Netzmitteln kann die Rohgaswerte durch Reduzierung des Sprühnebels stark reduzieren. Abluftanlagen haben Wirkungsgrade von ca. 90 % und können die Grenzwerte der TAG Luft für Cr VI problemlos einhalten. Die Werte, die sich ohne und mit Netzmittel ergeben, sind nachfolgend zusammengestellt.

Rohgas:	0,010 mg/m <sup>3</sup>	-	0,250 mg/ m <sup>3</sup>
	mit Netzmittel	-	ohne Netzmittel
Abgasreinigung:	spez. Aerosolfiltermatten, Wäscher, Prallplattenabscheider <sup>1</sup>		
Wirkungsgrade:	∩ ca. 90%	-	∩ ca. 50%
Reingas:	0,001 mg/m <sup>3</sup>	-	0,050 mg/m <sup>3</sup>

In Abbildung 12 sind im Jahre 2012 erklärte Emissionen (Chrom-Verbindungen) dargestellt.

---

<sup>1</sup> mit einem Wirkungsgrad von 50 % bei BImSchG-Anlagen nicht Stand der Technik

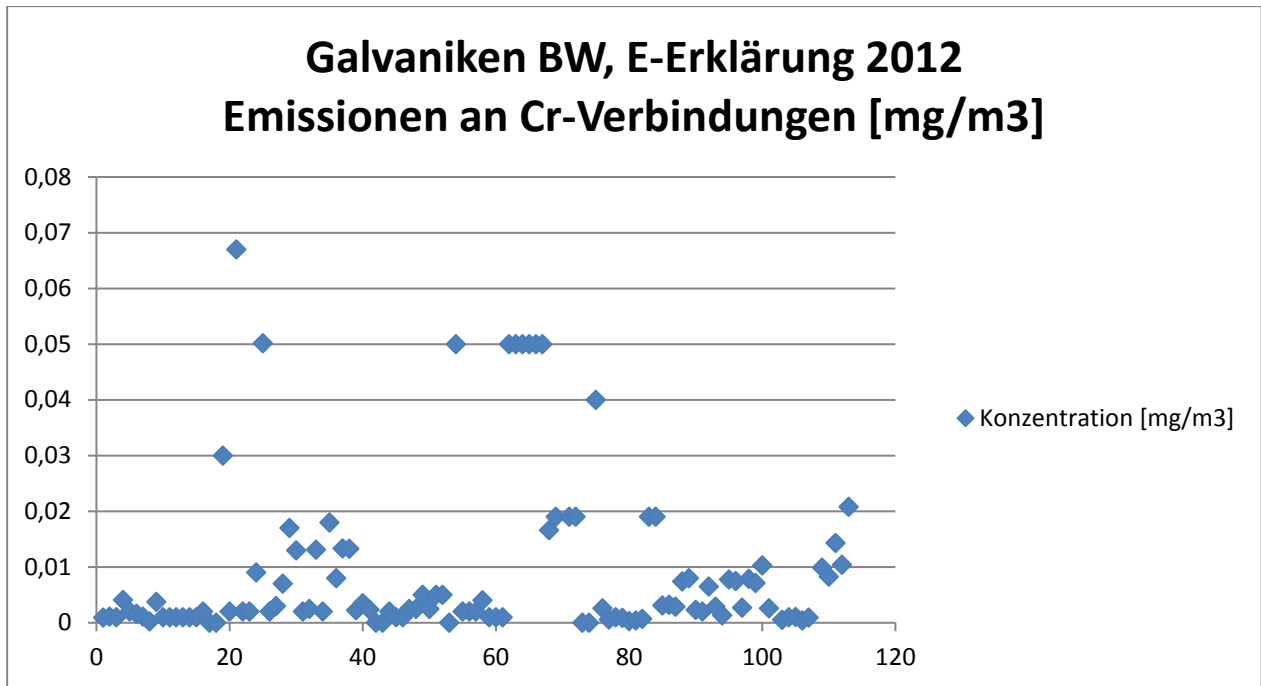


Abb.12: Erklärte Emissionen an Cr-Verbindungen, Galvaniken, BW

### Grenzwerte nach TA Luft:

Die Grenzwerte für Chrom VI nach TA Luft sind: 0,05 mg/m<sup>3</sup> oder 0,15 g/h

Da die für den Betreiber günstigere Festlegung auszuwählen ist, ist für Anlagen:

bis 3.000 m<sup>3</sup>/h der Massenstrom von 0,15 g/h

über 3.000 m<sup>3</sup>/h die Konzentration von 0,05 mg/m<sup>3</sup>

festzulegen.

Achtung: Als Maßstab ist die „BlmSchG-Anlage“ heranzuziehen, nicht einzelne Abluftströme oder einzelne Galvanikstraßen. Überschreitet die Summe aller chromathaltigen, maximalen Abluftvolumenströme der BlmSchG-Anlage 3.000 m<sup>3</sup>/h, ist durch die Behörde in der BlmSchG-Genehmigung der Konzentrationsgrenzwert festzulegen.

### Überwachung nach TA Luft:

In der Regel wird die Behörde eine „normale“ 3-jährige Emissionsüberwachung fordern. Liegt die Summe aller chromathaltigen, maximalen Volumenströme der

gesamten „BlmSchG-Anlage“ über 15.000 m<sup>3</sup>/h ist weitergehend eine Kontinuummessung erforderlich:

TA Luft, 5.3.3.2, Massenstromschwellen für die kontinuierliche Überwachung  
 .... Stoffen der Nummer 5.2.2 Klasse I und II oder Stoffen der Nummer 5.2.7 mit  
**kontinuierlichen Messeinrichtungen**, ... wenn der Massenstrom **das 5fache**  
 .... überschreitet und geeignete Messeinrichtungen zur Verfügung stehen.

**Fazit: ab 5 mal 3.000 m<sup>3</sup>/h = 15.000 m<sup>3</sup>/h ist prinzipiell eine kontinuierliche Überwachung erforderlich.** Das Fehlen einer geeigneten, zugelassenen kontinuierlichen Messeinrichtung sollte nicht zum Verzicht auf die vertiefte BlmSchG-Überwachung führen. Sowohl die Verchromung (Rohgasbelastung) als auch die Abluftreinigung sind konstante Prozesse, deren einwandfreie Funktion mit wenig Aufwand überwacht werden kann.

Beispiel für Maßnahmen zur Gewährleistung der Funktion der Abgasreinigung:

- die ersten zwei Betriebsjahre je eine „normale“ TA-Luft Messung von Roh- und Reingas und
- dauerhafte Funktionskontrolle der Abgasreinigung über andere Parameter wie in Tabelle 1 dargestellt:

<b>Überwachung der Chromnebelabscheidung:</b>	
Die kontinuierliche Funktion der Chromnebelabscheidung ist durch folgende Maßnahmen zu überprüfen:	
Parameter	Häufigkeit
- Mindestvolumenstromüberwachung	kontinuierlich
- Druckdifferenz der Abgasreinigung	täglich
- VE-Wasserverbrauch Abgasreinigung	täglich
- pH oder Leitfähigkeit (Säure) des Rücklaufs	6 Monate wöchentlich, dann monatlich

Tab. 1: Überwachung der Chromnebelabscheidung

Bei einem Abgaswäscher wäre als wichtigster Parameter auch die Waschwasserumwälzung täglich zu prüfen. Die Prüfungen müssen dokumentiert werden.

Als Alternative zu einer höheren Überwachungsichte kann der Betreiber auch niedrigere Grenzwerte beantragen, so dass der Massenstrom nicht mehr als 5-fach überschritten wird (z.B.  $0,025 \text{ mg/m}^3$  Cr VI bei einem Volumenstrom von  $30.000 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

In der BImSchG-Genehmigung wird dann sowohl der TA-Luft Grenzwert ( $0,05 \text{ mg/m}^3$ ) als auch der beantragte, niedrigere Wert in der Form eines „Kontrollwerts“ festgeschrieben. Die Festlegung eines niedrigeren Kontrollwertes entsprechend der Leistungsfähigkeit der Anlage und Abluftreinigung ist möglich (vgl. Rechtsprechung „Zementwerkurteil des BVerwG vom 21.06.2001,7 C 21.00“). Eine Überschreitung des Kontrollwertes hat nicht den Rechtscharakter einer TA-Luft Grenzwertüberschreitung, erfordert aber eine Optimierung der Abgasreinigung auf die reale, technische Leistungsfähigkeit.

Das Abgas wurde abgereinigt, begrenzt, überwacht und dann wird es über Dach aus den Augen verloren : .....



Abb.13 „Kamin“ auf einem Flachdach

### Ableitbedingungen (Kamin) nach TA Luft:

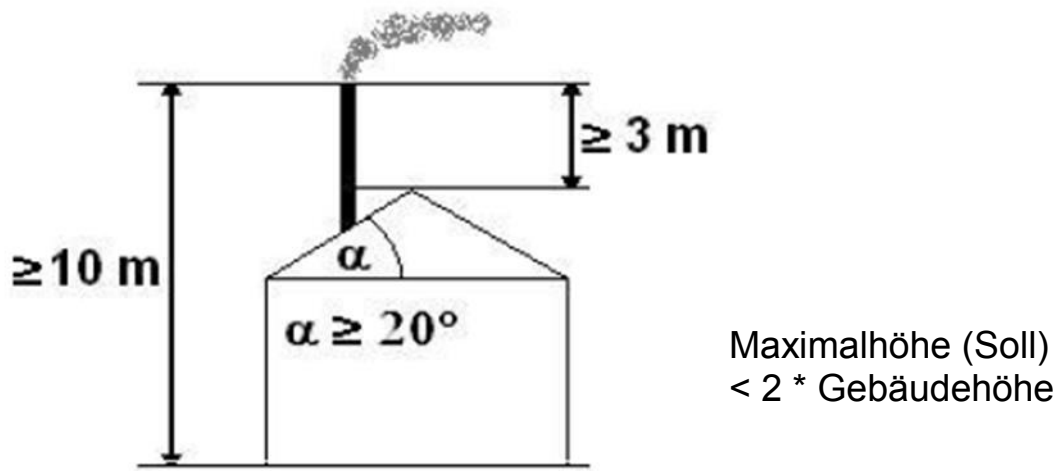


Abb.14: Schema Ableitbedingungen nach TA Luft

- mind. 3 Meter über realem First,
- bei Flachdächern wird ein theoretischer  $20^\circ$  First angenommenen
- Abgasaustrittsgeschwindigkeit  $> 7 \text{ m/s}$

Anmerkung: „Geringe Emissionsmassenströme“ und eine Ausführung der Ableitbedingungen nach VDI 3781 oder 2280 können bei Cr VI i.d.R. nicht angewandt werden (Q/S nicht klein).

Auch bei Anlagen, die nicht dem BImSchG unterliegen, können Ableitbedingungen analog TA Luft erforderlich werden, falls am Dach Luftansaugöffnungen vorhanden sind oder eine Ableitung der Abgase Richtung benachbarter Gebäude vermieden werden muss.

## 6 Abwasser

Die Chargenbehandlung von Cr VI-haltigen Abwässern ist etablierte Technik. Die geforderten Grenzwerte nach Anhang 40 der Abwasserverordnung können mit chemisch-reduktiver Vorbehandlung und anschließender Fällung/Flockung eingehalten werden.



Durch die hohen Badtemperaturen (Verdunstung) und die Robustheit der Elektrolyte ist es beim Verchromen möglich, Verschleppungsverluste und Spülwasser ins Gleichgewicht zu bringen und abwasserfrei zu arbeiten.

Bei der Hartverchromung ist es Stand der Technik, bei der Dekorativverchromung technisch möglich, abwasserfrei in einem geschlossenen Kreislauf zu arbeiten.

Die Prozesse unterscheiden sich wie folgt:

Bei der Hartverchromung stehen hohe Verdunstungsraten (lange Verchromungszeiten) den Spülwassermengen gegenüber. Bereits durch viele Kaskadenspülstufen kann ein abwasserfreier Betrieb erzielt werden. Bei der dekorativen Verchromung (Metall oder Kunststoff) stehen kurze Taktzeiten mit entsprechend viel Verschleppung den Verdunstungsraten des Bades gegenüber. Eine dekorative Verchromung kann mit zusätzlichen Verdunster-/ Verdampferstufen abwasserfrei betrieben werden.

Grundprinzip der Spülkaskaden und Abwasseranfall (Abbildung 15):

Jede weitere Spülkaskade reduziert die notwendige Abwassermenge um Faktor 3-10 - bei gleichbleibender Spülqualität. Die verschleppte Elektrolytmenge (Chromsäure) geht weiterhin vollständig über die Abwasserbehandlung in den Abfall (Filterkuchen).

Je mehr Spülkaskaden betrieben werden, desto geringer und gleichzeitig konzentrierter ist das Abwasser.

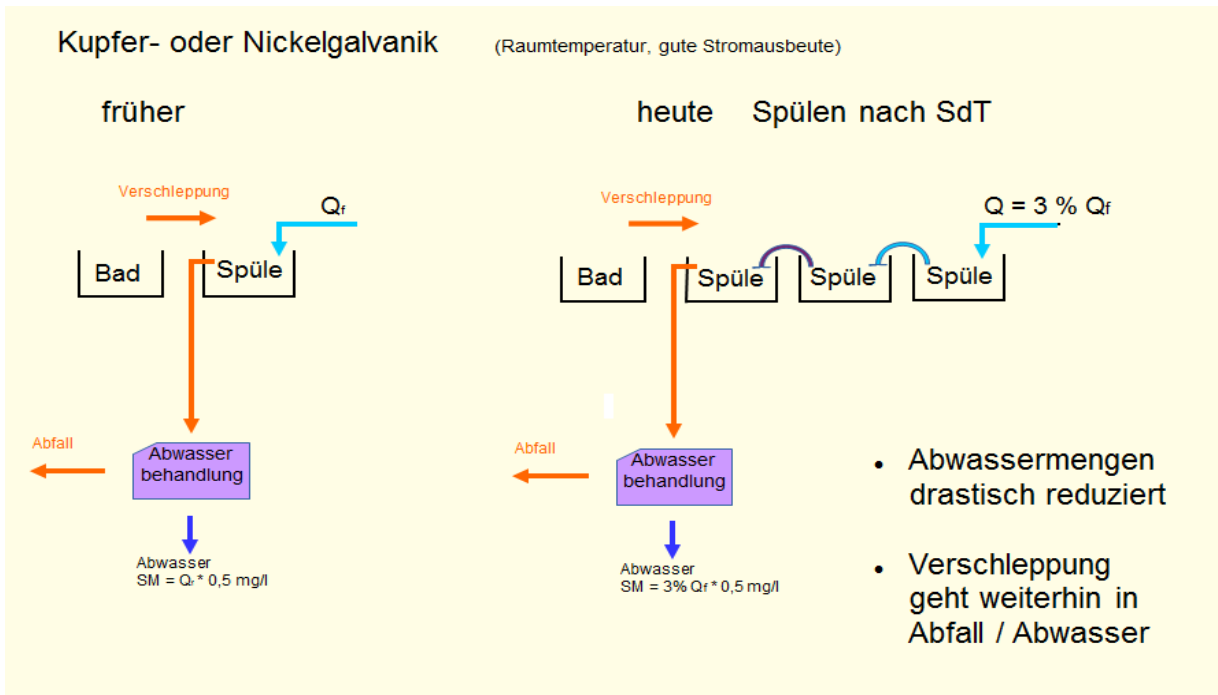


Abb.15: Spültechnik nach Anhang 40, Abwasserverordnung

Bei der Verchromung gibt es einen weiterführenden, entscheidenden Unterschied: Durch die hohe Verdunstungsrate im warmen Verchromungsbad kann Spülwasser der 1. Spüle in das Bad zurückgeführt werden. Werden so viele Spülkaskaden betrieben, dass die Spülwassermenge der Verdunstungsmenge entspricht, wird die Verchromungsstufe zur abwasserfreien Anlage (Abbildung 16).

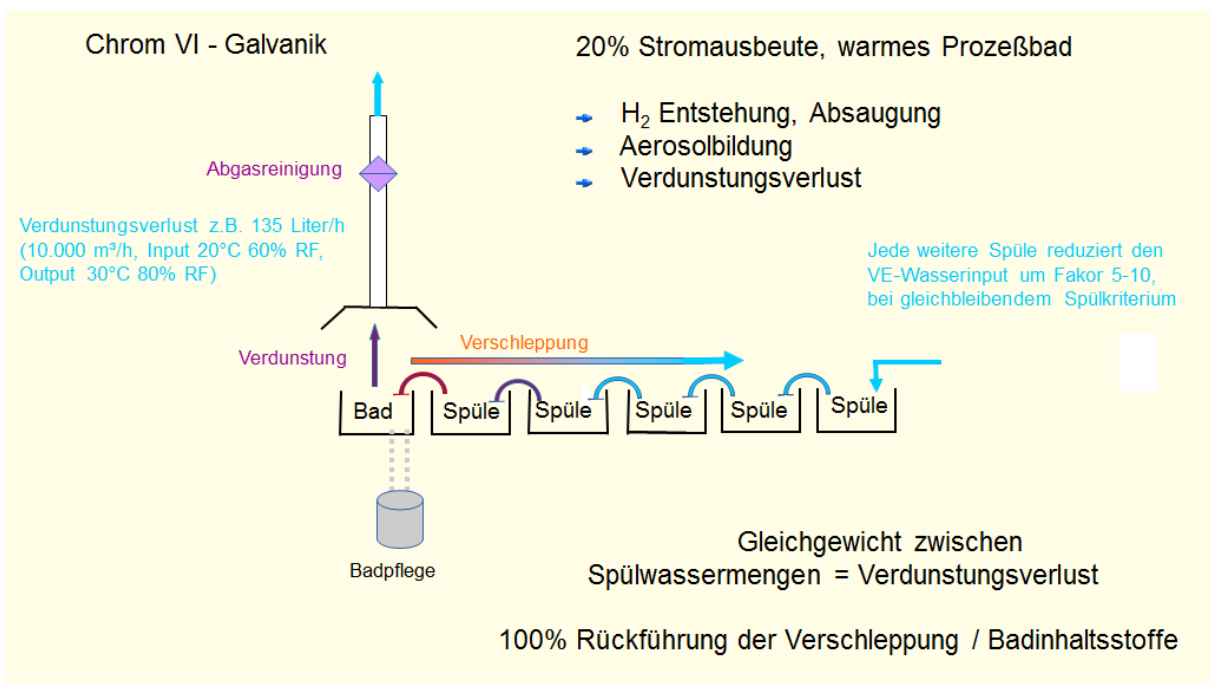


Abb.16: Prinzip der abwasserfreien Verchromung

Dieses (abwasserfreie) Verfahren setzt eine gute Vorreinigung der Bauteile und einen Betrieb der Spülen mit VE-Wasser voraus. Je nach Prozess kann eine Pflege des Verchromungsbads zur Entfernung von Fremdmetallen (Eisen, Sulfat) erforderlich werden.

Auch die Abluftreinigung sollte mit VE-Wasser und mit Rückführung in den Chromkreislauf (Spülen) betrieben werden. Voraussetzung ist eine sortenreine Abgasreinigung für die chromsauren Bereiche (ohne Abgas aus der Entfettung). Die Verwendung von Aerosolfiltermatten erlaubt es, die Abwassermengen zu minimieren.

Der abwasserfreie Betrieb der Verchromung hat entscheidende Vorteile: Neben dem Verzicht auf eine Abwasserbehandlung wird die Chromsäure im Prozess gehalten. Selbst bei einer gering konzentrierten Spüle mit nur 3 % Chromsäure rechnet es sich, diese elektrisch zu verdunsten und das Konzentrat wieder einzusetzen. Wird die überschüssige Prozesswärme des Verchromungsbads in einem im Abluftsystem integrierten Verdunster genutzt, sind die Verhältnisse günstiger.

Mit dem abwasserfreien Ansatz wird neben der Wiederverwendung von Chromsäure und dem Verzicht auf eine Abwasserbehandlung auch ein eventuell eingesetztes Netzmittel im Kreislauf gehalten.

Auch der Zentralverband der Oberflächentechnik (ZVO) nimmt 2003 in einem Positionspapier zum Thema „Dekorative Glanzverchromung und Funktionelle Chromüberzüge“ zur Rückführung der Spülwässer in die Verchromung Stellung:

„Für die funktionelle Hartverchromung ist in den meisten Fällen eine vollständige Rückführung möglich“.

„Die dekorative Verchromung erlaubt bei Einsatz von Konzentratoren, wie z.B. Verdampfer oder Verdunster auch eine vollständige Rückführung.“

Auch Anlagen, die derartig abwasserfrei und „geschlossen“ betrieben werden, weisen einen Verbrauch an Netzmittel auf, jedoch deutlich geringer als bei Anlagen mit Spülwasseranfall.

Gesamtökologisch zufriedenstellende Abwasserbehandlungsmethoden zur PFT-Eliminierung fehlen bisher noch.

Bei abwasserfreien Anlagen muss das Netzmittel eine hohe oxidative Beständigkeit aufweisen, da es nicht ausgeschlept wird und dadurch bis zu seinem Abbau im Elektrolyt verbleibt. Zudem würde ein oxidativer Abbau des Netzmittels im Elektrolyt zu Cr III Bildung führen.

Die Verchromung kann somit in folgende zwei Varianten unterschieden werden:

Abwasserfreie Verchromung mit geschlossenem Stoffkreislauf (Hartverchromung und ggfls. Dekorative Verchromung)

- Kapselung der Anlage
- Verzicht auf Netzmittel oder oxidativ beständige Netzmittel (Fluortenside)

Anlage mit Abwasseranfall

- Kapselung der Anlage
- bei Bedarf Einsatz fluorfreier Netzmittel

In der Praxis hat sich gezeigt, dass bei gut gekapselten Anlagen auf Netzmittel zur Sprühnebelunterdrückung verzichtet werden kann.

## **7 Abwasser Per- und Polyfluorierte Tenside**

Fluorierte Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, bei denen die Wasserstoffatome entlang der Alkylkette entweder vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluor substituiert wurden. Sie bestehen aus einer polaren und einer unpolaren Gruppe (Abbildung 17).

Derzeit werden vorwiegend polyfluorierte Verbindungen, wie z. B. H<sub>4</sub>PFOS (6:2 Fluortelomersulfonat – FTS) als Netzmittel zur Sprühnebelunterdrückung bzw. für die Prozessstabilität und Produktqualität eingesetzt. In geringem Umfang werden noch perfluorierte Verbindungen wie PFOS für die Hartverchromung (nicht dekoratives Verchromen) im geschlossenen System verwendet.

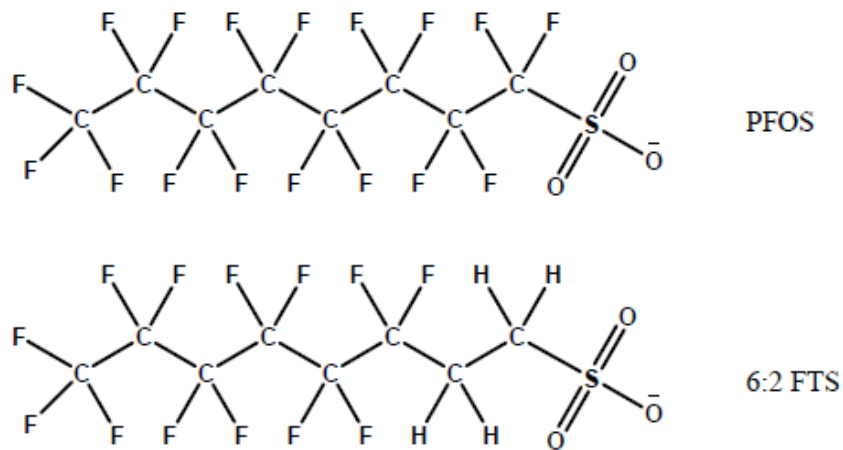


Abb.17: Strukturformel PFOS und H<sub>4</sub>PFOS (Albers, M., 2011)

Die Fluortenside sind für den Umweltschutz von besonderer Bedeutung. Das Herstellen, Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS ist nach der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe (POP-Verordnung) grundsätzlich verboten. Einzige Ausnahme im Galvanikbereich für das Verwendungsverbot ist der Einsatz von PFOS als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für **nicht** dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen.

Wer vorsätzlich oder fahrlässig entgegen Artikel 3 Absatz 1 der Verordnung einen dort genannten Stoff (hier: PFOS) herstellt, in Verkehr bringt oder verwendet, begeht eine Straftat gemäß §1 der Chemikalien-Sanktionsverordnung (ChemSanktionsV). Aus diesem Grund kommt mit Blick auf die Überwachungsbehörden der Definition eines geschlossenen Kreislaufsystems für nicht dekoratives Hartverchromen eine besondere Bedeutung zu.

Kennzeichen eines geschlossenen Stoffkreislaufsystems sind:

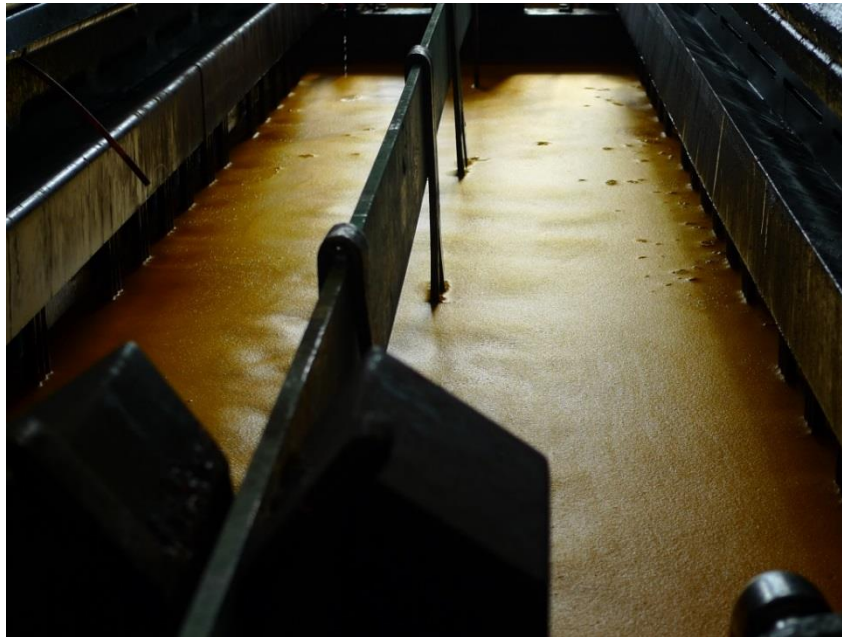
- Überwachbare Dosierung der fluorhaltigen Netzmittel
- Gekapselte und abgesaugte Anlage um Sprühnebel auch ohne Netzmittel wirkungsvoll zu minimieren

- Kaskadenspültechnik mit vollständiger Rückführung in den Elektrolyten
- Abluftwäscher mit vollständiger Rückführung der Waschlösung (Betrieb mit deionisiertem Wasser; Abluft trennen)
- Sprühleisten über Chrombad ,um Verschleppungen zu minimieren
- Falls erforderlich Einsatz eines Verdunsters für abwasserfreien Betrieb
- Optimierte Badpflege zur Standzeitverlängerung
- Teilstrombehandlung der verbleibenden Restabwässer, z. B. mit Ionenaustauschertechnik

Durch das Verbot von PFOS wurde in Baden-Württemberg in den Galvanikbetrieben bereits fast flächendeckend auf das nicht geregelte Ersatzprodukt H<sub>4</sub>PFOS umgestellt. Auch polyfluorierte Verbindungen und deren Abbauprodukte können eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen. Bisher fehlen ökotoxikologische Untersuchungen sowie weitere Informationen zu möglichen Abbauprodukten der Ersatzstoffe. Von einem Abbau zu perfluorierten Verbindungen ist auszugehen. Generell kann gesagt werden, dass ein Umstieg auf polyfluorierte Tenside bei Verchromungsverfahren mit Abwasseranfall keine zukunftsfähige Alternative zu PFOS darstellt.

Mittlerweile werden auch fluorfreie Alternativen auf dem Markt angeboten. Die Sprühnebelunterdrückung erfolgt durch eine geschlossene Schaumdecke (Abbau kinetischer Energie der aufsteigenden Gasblasen – siehe Abbildung 18). Die chemisch weniger stabilen fluorfreien Tenside werden im Chromelektrolyten unter Bildung von Cr III abgebaut und müssen aus diesem Grund gleichmäßig und kontinuierlich dosiert werden. (Abbildung 19). Das Einstellen eines Gleichgewichts zwischen Tensid-Nachdosierung und Ausschleppung von Cr III ist für einen stabilen Prozess von großer Bedeutung. Vor allem in bestehenden Galvanik-Anlagen mit Anfall von Spülwasser ist der Einsatz von fluorfreien Netzmitteln eine einfache Lösung, die PFT Emissionen schnell zu minimieren. Es hat sich gezeigt, dass noch Jahre nach der Umstellung auf fluorfreie Tenside diese im Abwasser zu finden sind. Die wahrscheinlich an Oberflächen anhaftenden Tenside werden bei Revisionen der

Anlage/Abluft/Rohrleitungen oder der Verwendung von alten Gestellen etc. wieder ins System eingeschleppt.



*Abb.18: Geschlossene Schaumdecke eines fluorfreien Netzmittels*



*Abb.19: Dosierstation eines fluorfreien Netzmittels*

## Literatur

- Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V., VdS Schadenverhütung GmbH, VdS 2557 (2013): Planung und Einbau von Löschwasser-Rückhalteeinrichtungen.
- Böckler, M. et al. (2010): Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM), Gefahrstoffe in der Oberflächenveredelung.
- Zentralverband für Oberflächentechnik e.V., (2011): Leitfaden zur Auslegung von Abluftanlagen an Galvanikanlagen.
- Albers, M., Bergische Universität Wuppertal (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik.

### Anschrift der Verfasser:

Andreas Killer  
Gero Kästner  
Regierungspräsidium Freiburg  
Schwendistr.12  
79102 Freiburg  
andreas.killer@rpf.bwl.de  
gero.kaestner@rpf.bwl.de



# **Möglichkeiten und Grenzen geschlossener Stoffkreisläufe beim Verchromen**

Herbert Hauser

Hauser + Walz GmbH, Flaach / Schweiz

## **Kurzfassung**

Die verschärften Einschränkungen für den Einsatz von Chromsäure und perfluorierten Netzmitteln durch Europäische Verordnungen und Richtlinien zwingen zu einem Umdenken in der Galvanik. Ein möglicher Lösungsweg ist das prozessintegrierte Recycling der Chromelektrolyte durch die Reinigung und somit Standzeitverlängerung sowie Verdunstung der Spülwässer und somit Rückführung der Elektrolytverschleppungen.

Gegenüber einer chemischen und physikalischen Behandlung von chromathaltigen Abwässern oder einer externen Entsorgung führen geschlossene Stoffkreisläufe zu Betriebskosteneinsparungen und werden dem Anspruch in Sachen Umweltschutz gerecht.

Durch konstant niedrige Fremdmittelgehalte - wie Eisen oder dreiwertiges Chrom - in den Verchromungselektrolyten wird eine deutliche Steigerung der Qualität der abgeschiedenen Chromschichten erzielt.

Geschlossene Stoffkreisläufe kommen seit Jahrzehnten zum Einsatz. Jede Verchromungsanlage muss neu betrachtet werden um eine optimale Verzahnung mit dem Recyclingverfahren zu gewährleisten. Entscheidend dabei sind unter anderem die Prozesswasserversorgung, Verschleppungsmenge, Chromsäurebedarf, Art und Menge der Verunreinigung und die Energiezuführung zur Verdunstung.

Der Einsatz von qualitativ hochwertigem Spülwasser und hohen Quantitäten zur Erzielung höchster Beschichtungsqualitäten steht konträr zum steigenden Kostendruck. Dazu kommen gesetzliche Anforderungen an umweltschonende und somit abwasserarme Prozesse. Hohe Spülwassermengen müssen bei einem Recyclingverfahren mittels Verdunster oder Verdampfer kostenintensiv aufkonzentriert werden. Die Reinigung der Elektrolyte erfolgt indirekt, indem verschleppter Elektrolyt durch den Spülprozess auf mindestens 100 g/l CrO<sub>3</sub>

verdünnt wird, bevor mittels Kationenaustauscher die Fremdmetalle effizient entfernt werden können. Wie die Spülwassermenge berechnet wird, der Spüleffekt verstärkt wird und das Spülwasser unterteilt wird, soll dieses Referat beantworten.

Der Vortrag zeigt, wie man erforderliche Betriebsdaten erfasst und berechnet, die als Grundlage für einen geplanten, geschlossenen Kreislauf dienen. Es werden typische Kennwerte und Anwendungsgrenzen aus der Praxis vorgestellt. Anhand von realisierten Projekten werden Erfahrungen vorgestellt und auf die spezifische Bedienung, Instandhaltung, aber auch Risiken solcher Recyclingsysteme eingegangen.

Ein weiterer Lösungsweg ist eine Substitution des sechswertigen durch einen dreiwertigen Chromelektrolyten. Diese Chrom(III)elektrolyte sind besonders empfindlich auf Fremdmetalle, so dass bei diesem Abscheideverfahren eine kontinuierliche Reinigung mit einem Spezialharz erforderlich ist, vor allem bei Hohlware mit hohem Eiseneintrag. Die Harze werden ebenfalls mit Schwefelsäure regeneriert. Langzeiterfahrungen zur Lebensdauer und Effizienz der Harze sowie Probleme liegen noch nicht vor, da die ersten Reinigungsanlagen für dreiwertige Chromabscheideelektrolyte erst in Betrieb gegangen sind.

## **1 Erfassen von Betriebsdaten und Kennzahlen**

Grundvoraussetzung für eine optimale, verfahrenstechnische Auslegung von geschlossenen Stoffkreisläufen ist eine genaue Aufnahme der Betriebsdaten inkl. der weiteren Entwicklung. Im Wesentlichen werden folgende Daten erfasst:

Betriebsdaten, allgemein

- Produktionsrate
- Arbeitszeiten
- Elektrolyten
- Grundmaterial
- Fremdmetalle
- Heizung und Kühlung

Spültechnik

- Arbeitsfolge
- Spültechnik
- Spülkriterium

Kosten

- Stoffbilanzen
- Betriebskosten

Wichtig ist ein Vergleich der erfassten und berechneten Daten zur Absicherung. So sollte als Beispiel der Einkauf an Chromsäure mit der abgeschiedenen Chrommenge auf der Ware (Flächendurchsatz) sowie Bedarf an Reduktionsmittel in der Abwasseranlage (stöchiometrische Berechnung) verglichen werden. Dadurch wird ermittelt, ob die Bilanz aus eingesetzter Chromsäure zur Abscheidung und Verschleppung ins Abwasser und Abluft korrekt ist oder sich ggf. widersprechen. Die Hauser + Walz GmbH hat Formblätter mit Fragebogen und Badlisten entwickelt, die per E-Mail: [info@hauserwalz.ch](mailto:info@hauserwalz.ch) angefordert werden können.

Zu einer Beurteilung der Möglichkeiten eines geschlossenen Stoffkreislaufes gehört auch die Klärung, welche Ziele erreicht werden sollen. Steht die Qualitätssteigerung und Kostensenkung im Vordergrund, so liegt der Schwerpunkt in der Reinigung des Chromelektrolyten. Soll die Abwasseranlage hydraulisch entlastet werden, so steht eine Spülwasser-Rückgewinnung im Fokus. Müssen gesetzliche Auflagen und Richtlinien, wie z.B. 2006/122/EG (PFOS), REACH, B1SchG/TA Luft, GefStoffV, TRGS, AbwV etc. eingehalten werden, so kommen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz.

Die Elektrolytverschleppung ist eine sehr wichtige Kenngröße und kann analytisch ermittelt werden, indem der Konzentrationsanstieg in der Standspüle gemessen wird und deren Stoffmenge in Relation zur Wirkbadkonzentration gestellt wird.

*Tab. 1: Beispiel der erfassten Verschleppung anhand Konzentrationsanstiegs in der ersten Standspüle*

<b>Anlage</b>	<b>Spüle (l)</b>	<b>Konzentration (g/l CrO<sub>3</sub>)</b>	<b>Verschleppung (l/Woche)</b>
Kleinteile	3500	1,02	14,3
Großteile	3500	0,56	7,8
Handanlage	5000	2,11	42,2
<b>Total (2014)</b>			<b>64,3</b>

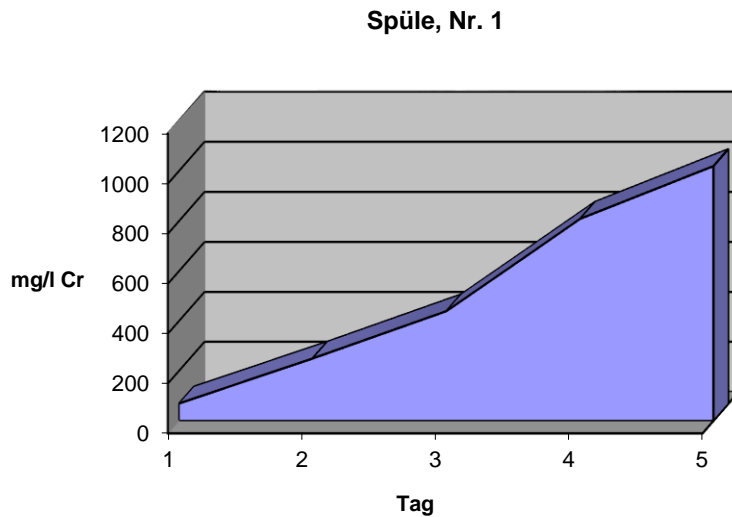


Abb. 1: Konzentrationsanstieg in Spüle über eine Woche (in mg/l  $\text{CrO}_3$ )

Tab. 2: Typische Spülkriterien (Verdünnungsgrad)

Prozess	Spülkriterium
Vorbehandlung	500 - 2.000
Abscheidebäder	2.000 - 5.000
Abscheidebäder	2.000 - 5.000
Medizintechnik, Mikroelektronik, Uhrenindustrie	20.000 - 2.000.000

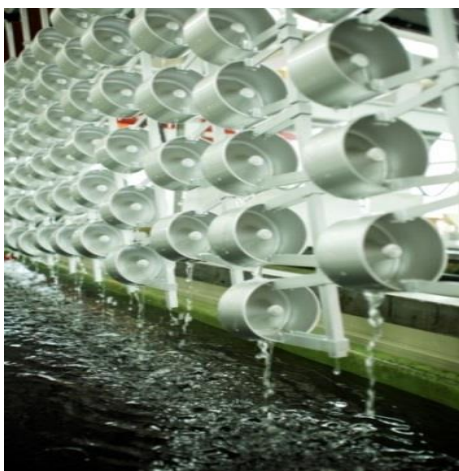


Abb. 2: Gestellteile beim Spülvorgang im Galvanoautomaten

## **2 Erhöhen des Spüleffektes**

An der Phasengrenze Festkörper-Flüssigkeit ist eine Grenzschicht vorhanden. Es herrscht eine laminare Strömung, die an der Feststoffoberfläche auf 0 m/sec. absinkt. Die Nernst'sche Grenzschicht wiederum beschreibt die Diffusionsvorgänge. Bei beiden Grenzschichten kann diese (recht preiswert) reduziert werden durch höhere Anströmung, z.B. Zirkulation des Spülwassers. Im Falle der Spülung der Ware nach der Verchromung ist diese Erkenntnis sehr wichtig. Die Durchmischung des ausgeschleppten Flüssigkeitsfilms mit dem Spülwasser in der Spülwanne wird durch folgende Verfahren beschleunigt:

- ✓ Lufteinblasung
- ✓ Badumwälzung
- ✓ Warenbewegung
- ✓ Schwalldüsen
- ✓ Ein- und Ausfahren der Ware
- ✓ Ultraschall
- ✓ Hydroson

Die Oberflächenrauheit, die Spülzeiten, Konzentrationsunterschied und vor allem Temperatur spielen eine weitere Rolle bei der Reduktion der Grenzschicht, der aber zumeist nicht beeinflusst werden kann oder wie im Falle der höheren Temperaturen hohe Betriebskosten generiert.

## **3 Spülwasserqualitäten**

Die Qualitätsanforderungen an das Prozesswasser zur Spülung sind in der Oberflächentechnik und somit Verchromung nicht bestimmt. Höhere Spülwasserqualitäten und -quantitäten zur Erhöhung der Beschichtungsqualität stehen konträr zum steigenden Kostendruck und Anforderungen zum Umweltschutz. Die Hauser + Walz GmbH hat intern die geforderten Prozesswasserqualitäten festgelegt, siehe nachfolgende Tabelle.

Tab. 3: Anforderungen an Prozesswasser zur Spülung

Bereich	Leitwert ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Keimzahl (KBE/ml)	Organika (TOC, mg/l)
Kreislaufwasser	< 15,0	< 3'000	0,1 - 3,0
Reinwasser	< 15,0	< 300	0,1 - 2,0
Reinstwasser	< 2,0	< 100	< 0,5

#### 4 Aufbereitung zu Prozesswasser

Zur Aufbereitung des Stadtwassers kommen entweder Ionenaustauscher-Vollentsalzungsanlagen zur Einsatz oder alternativ Umkehrosmoseanlagen. Die Umkehrosmoseanlagen halten Partikel und Mikroorganismen besser zurück als Ionenaustauscher, dafür ist die Rückhaltung von Ionen geringer. Daher kommen in der Praxis auch eine Kombination aus Enthärtung, Umkehrosmose und Ionenaustausch zum Einsatz, siehe nachfolgendes Verfahrensschema.

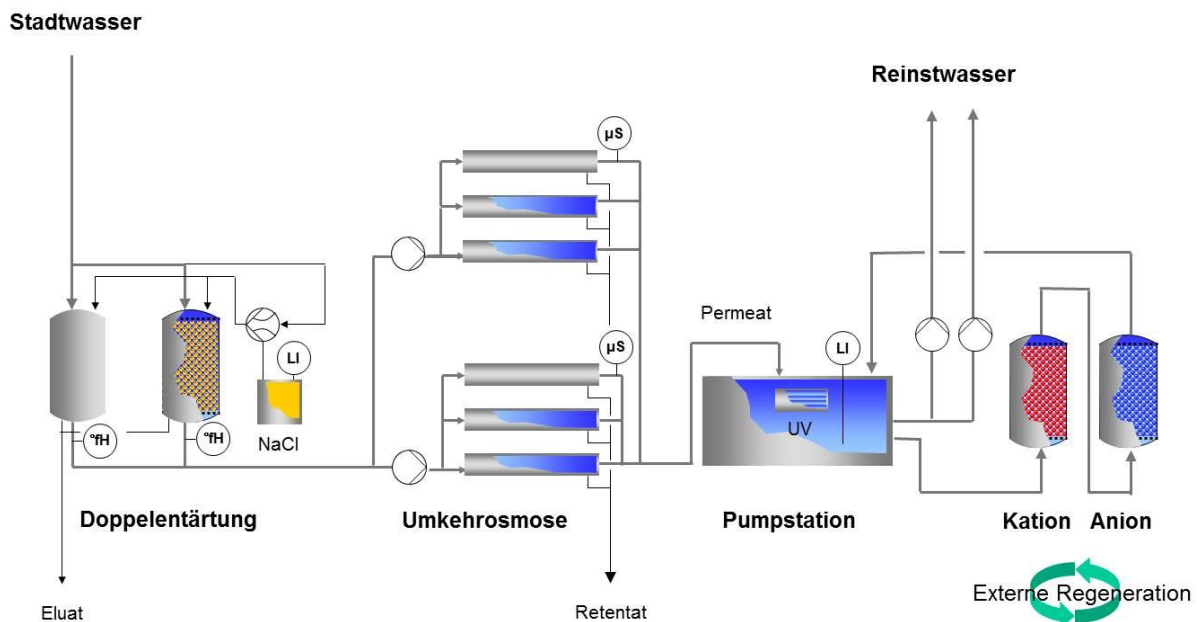


Abb. 3: Verfahrensschema einer Prozesswasser-Aufbereitung

## 5 Praxisbeispiele für geschlossene Kreisläufe

Ein prozessintegriertes Recycling besteht im Wesentlichen aus einer Kombination von Entfernung von Fremdstoffen aus der Prozesslösung (Reinigung) und Rückgewinnung der Verschleppungen (Konzentration).

### 5.1 Eisenentfernung, Beispiel 1

Das erste Praxisbeispiel besteht aus einer Eisenentfernung ohne Konzentration der Spülwässer, da diese Hartverchromung lange Expositionszeiten hat und über dem Verchromungsbad die Ware (Zylinder) absprüht wird. Es ist so viel Freivolumen vorhanden, dass trotz Verdünnung vor der Reinigung, sämtliche gereinigte Lösung zur Ergänzung der natürlichen Badverdunstung zurückgeführt werden kann. In Abwägung von Kosten und Nutzen entschied man sich für eine chargenweise Reinigung der jeweiligen Elektrolyttypen mittels eines Ionenaustauschers. Da eine Vermischung der Elektrolyten strikt zu vermeiden ist, erfolgt nach der Behandlung einer Charge jeweils ein Spülen und Regenerieren des Ionenaustauschers. Um die Betriebskosten möglichst gering zu halten, entschied man sich für eine vollautomatisierte Anlage, welche ein Minimum an Personalaufwand voraussetzt. Der Betrieb verfügt unter anderem über zwei Chrombäder (schwefelsauer und mischsauer) mit je ca. 50'000 Liter Cr-Elektrolyt. Von diesen werden jeweils 1000 Liter Elektrolyt entnommen, aufbereitet und wieder zugeführt. Nachfolgend das Verfahrensschema zur Eisenentfernung.

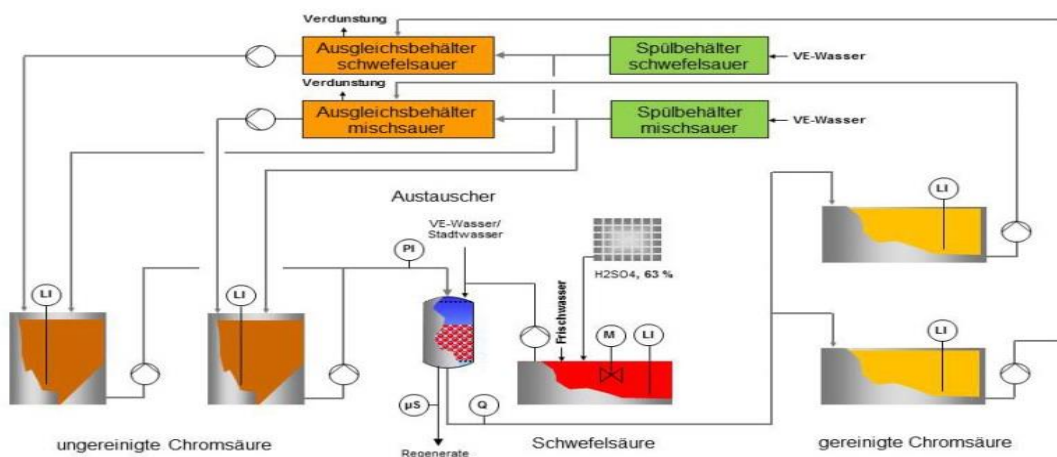


Abb. 4: Verfahrensschema der Eisenentfernung, Beispiel Nr. 1

Wie vorgängig erwähnt, werden 1000 Liter Cr-Elektrolyt aus dem jeweiligen Bad entnommen und in einem 3000 Liter Rundtank verdünnt, um die Konzentration der Chromsäure von 300 g CrO<sub>3</sub> pro Liter auf 100 g/Liter zu senken. Die Verdünnung erfolgt mit chromhaltigem Spülwasser, welches ebenfalls der Produktionsanlage entnommen wird. Anschließend wird die verdünnte Chromsäure durch den Ionenaustauscher gepumpt, wobei Fremdmetalle und Abbauprodukte, welche kationisch vorliegen (u.a. Eisen, Kupfer, Zink, Cr<sup>3+</sup>) zuverlässig entfernt werden, wohingegen die Chromsäure, welche anionisch vorliegt, ungehindert den Ionenaustauscher passiert. Der gereinigte Elektrolyt gelangt dann in einen weiteren Speicherbehälter, aus welchem er wieder dem Produktionsbad zugegeben werden kann.

Es wurde eine elektronische Überwachung des Beladungszustandes des Austauschers implementiert. Die Messung gibt Hinweise darauf, ob der Ionenaustauscher noch Aufnahmekapazität hat oder bereits beladen ist.

Ist der Austauscher beladen oder wird ein Wechsel der Mediumsart vorgenommen, erfolgt eine automatische Regeneration des Ionenaustauscherharzes mittels verdünnter Schwefelsäure. Eine komplexe Programmsequenz mit mehreren Spül- und Abpressschritten, ermöglicht eine vollständige Regeneration des Ionenaustauscherharzes, bei gleichzeitiger Prozesssicherheit und Minium an Chemikalienbedarf und Abwasseranfall gegenüber konventioneller Technik. Die bei der Regeneration verwendete Schwefelsäure wird im Anschluss zum Ansäuern des Abwassers in der betriebseigenen Abwasserreinigungsanlage verwendet. Dadurch werden sowohl Betriebskosten gesenkt, aber auch die entstehenden Abfallprodukte auf ein Minimum reduziert.

Die laufenden Analysen mittels ICP zeigen, dass bei der Aufbereitung die Fremdmetalle effektiv und zuverlässig entfernt werden auf unter 7 g/l Eisen. Eine bisher kostenintensive externe Entsorgung der Hartchromelektrolyte alle zwei Jahre erübrigt sich somit.



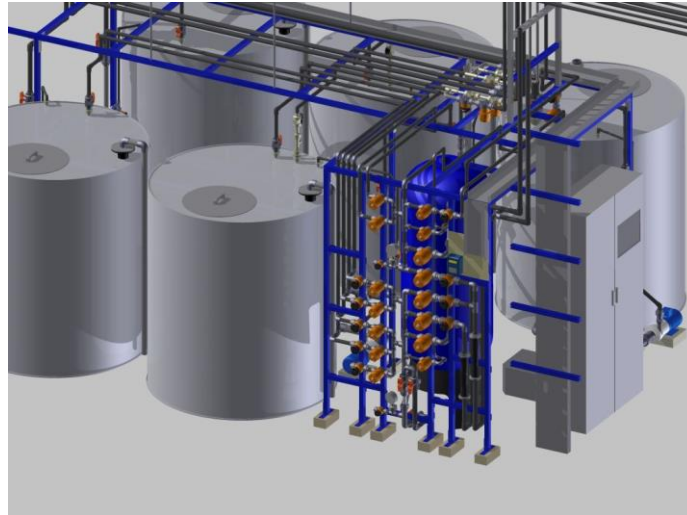


Abb. 5: 3-D Darstellung der Chromsäure-Reinigungsanlage, Beispiel 1

Die Aufbereitungskosten der Reinigungsanlage in der Schweiz betragen insgesamt CHF 0.24/l Elektrolyt für sämtliche Medien, Verschleiß, Wartung und Personal. Für den Neukauf von Hartchromelektrolyten (Chromsäure und Katalysator) rechnen wir aktuell mit ca. CHF 2.30/l sowie ca. CHF 0.70/l für die externe Entsorgung, gleich rund Kosten in Höhe von CHF 3.00/l (ca. CHF 2.50/kg) verbrauchter Elektrolyt. Der Neuansatz Cr-Elektrolyt mit 300 g/l  $\text{CrO}_3$  inkl. der externen Entsorgung ist ungefähr fünfmal teurer als eine Reinigung mittels Ionenaustauscher. Eine rasche Amortisation der Gesamtinvestitionen in Höhe von rund CHF 200'000.00 wird dadurch gewährleistet.

Nebst der Kosteneinsparung sind die Steigerung der Qualität (konstant niedrige Fremdmittelgehalte, kleiner 7 g/l Fe) sowie die „abfallfreie“ Produktion weitere Faktoren, welche die Investition in eine Chromsäureaufbereitung attraktiv machen.

## 5.2 Eisen- und Sulfatentfernung, Beispiel 2

Im zweiten Beispiel betreibt die Hartverchromung seit 30 Jahren ein Recyclingsystem zur Entfernung von Fremdmitteln, insbesondere Eisen. Die Anlage wurde im Jahre 2011 ersetzt und modernisiert. Es wird eine Vielzahl von Chrombädern sequenziell gereinigt und steht dann als gereinigte und verdünnte Lösung (100 g/l  $\text{CrO}_3$ ) wieder zur Verfügung. Durch die zeitliche Entkoppelung besteht die Gefahr der Anreicherung von Sulfaten im Elektrolyten, die als Katalysatoren dienen und nicht abgeschieden resp. verbraucht werden. Daher erfolgt vor der Eisenentfernung ein Abstumpfen des Sulfates. Der warme Chromelektrolyt wird aus der Produktion in den

Behandlungsbehälter für die Abstumpfung gepumpt. Dort erfolgt die im Vorfeld berechnete Zugabe von Bariumcarbonat zur Ausfällung des Sulfats. Das Barium bildet mit dem im Elektrolyten vorliegenden Sulfat das unlösliche Bariumsulfat, das als Schlamm am Boden des konischen Behälters sedimentiert. Mittels Druckluft-Membranpumpe wird der Schlamm in den für die jeweilige Chromlösung konzipierten Schlammeindicker gepumpt. Ein weiterer Sedimentationsprozess kann dort in aller Ruhe stattfinden. Der Überstand an Chromelektrolyt lässt sich zu einem späteren Zeitpunkt in den Recyclingprozess zurückführen. Der eingedickte Bariumsulfat-Schlamm wird in mobile Container gepumpt und zur externen Entsorgung gegeben. Die Abfallmenge ist in diesem Fall sehr klein; es werden pro Jahr nur rund 300 kg als Sonderabfall entsorgt.

Der abgestumpfte Chromelektrolyt wird mittels Mengenerfassung sowie über einen Feinfilter in den jeweiligen Vorlagebehälter für CR- oder D36-Elektrolyten zugeführt. Da der Chromelektrolyt wegen seiner hohen Konzentration nicht direkt mit dem organischen Kationenaustauscherharz gereinigt werden kann, wird der Elektrolyt mit Reinwasser auf 100 g/l  $\text{CrO}_3$  verdünnt. Die jeweils automatisch berechnete Menge Verdünnungswasser wird außerdem genutzt, um den Abstumpfbehälter sowie die Rohrleitungen und Pumpen zu spülen. Damit erfolgt eine höchstmögliche Materialschonung, und eine Vermischung durch verdünnte Lösungen wird so weitestgehend vermieden.

Die Anreicherung an Fremdmetallen im Chromelektrolyten, die kationisch vorliegen, wie Eisen, Kupfer und Zink und ebenso der Überschuss an Chrom(III)-Ionen, der durch den Verchromungsprozess entsteht, werden durch einen stationären und vollautomatischen Kationenaustauscher entfernt. Dieser ist sehr ähnlich wie unter Beispiel 1 beschreiben.

Die Amortisation der Investitionen ist für diese Reinigungsanlage deutlich höher wie im ersten Fall beschrieben. In diesem Falle hat die Einhaltung der höchsten qualitativen Anforderungen seitens der Kunden die höchste Priorität. Die automatische Chromsäure-Reinigungsanlage ermöglicht es, anhand der analytischen Überwachung der Elektrolyte, bereits frühzeitig eine Badreinigung durchzuführen. Fehlstellen der Beschichtung durch eine allfällig unzureichende Chromelektrolytqualität sind in diesem Fall kein Thema. Ohne das

Reinigungsverfahren müssten prozessbedingte Anreicherungen an Fremdmetallen und Chrom(III) bis zu einem gesetzten Grenzwert in Kauf genommen werden.



Abb. 6: Bildausschnitt des Kationenaustauschers mit Rohrbatterie, Beispiel 2

Tab. 4: Analysen zur Fremdmetallentfernung, Beispiel 2

	vor Reinigung	nach Reinigung	nach Reinigung und Konzentration	Einheit
Aluminium	< 33	< 14	0	mg/l
Antimon	3.7	< 1.9	0	mg/l
Blei	11	6.3	16	mg/l
Calcium	1'716	< 25	0	mg/l
Chrom	114'550	44'400	114'550	mg/l
Eisen	5'050	< 5.1	0	mg/l
Kalium	< 23	< 12	0	mg/l
Kupfer	1'740	< 1.9	0	mg/l
Mangan	< 120	< 66	0	mg/l
Nickel	86	< 2.5	0	mg/l
Phosphor	< 5	< 2.8	0	mg/l
Schwefel	165	22.0	57	mg/l
Silizium	150	< 6.1	0	mg/l
Zink	381	3.2	8	mg/l



Abb. 7: Chromsäure, vor und nach der Reinigung, Beispiel 2

### 5.3 Eisenentfernung und Spülwasserverdunstung, Beispiel 3

In diesem Beispiel handelt es sich um einen Verchromungsautomaten mit entsprechend hohen Warendurchsätzen und Spülwasserbedarf. Die natürliche Badverdunstung wird durch Einsatz zweier atmosphärischer Verdunster ergänzt, so dass sämtliches Spülwasser aufkonzentriert und in die Chrombäder zurückgeführt wird.

Nach der Fremdmallentfernung mittels Kationenaustauscher wird das gereinigte Spülwasser in den Vorlagebehälter des Verdunsters gepumpt. Das Wasser wird auf 65 °C erwärmt und zum Kopf der beiden Rieseltürme gepumpt. Das Spülwasser rieselt über Füllkörper zurück in den Vorlagebehälter. Im Gegenstrom wird Umluft mittels Gebläse durch die Rieseltürme geblasen. Die Luft reichert sich mit Wasser an, wird über einen Demister sowie Abluftwäscher geführt und gelangt ins Freie. Die Lösung konzentriert sich auf und wird automatisch in das Aktivbad gepumpt. Dadurch wird der Originalelektrolyt zurück gewonnen. Die gute Löslichkeit von Chromsäure vermeidet Unterbrüche durch Verkrustungen. Sämtliche Vorgänge werden vollautomatisch mittels frei programmierbarer Steuerung geregelt und mittels Visualisierung bedient. Die beiden Rieselturmanlagen haben insgesamt eine Verdunstungsleistung von 84 l/h oder 2'000 l/Tag Wasser. Atmosphärische Verdunster haben den Nachteil des hohen Energiebedarfes (ca. 0,8 kWh/l), aber den

Vorteil der völligen, chemischen Beständigkeit (Material PVDF, PTFE, FPM) sowie niedrigerer Investitionen gegenüber ebenfalls chemisch beständigen Vakuumverdampfern in Titan.

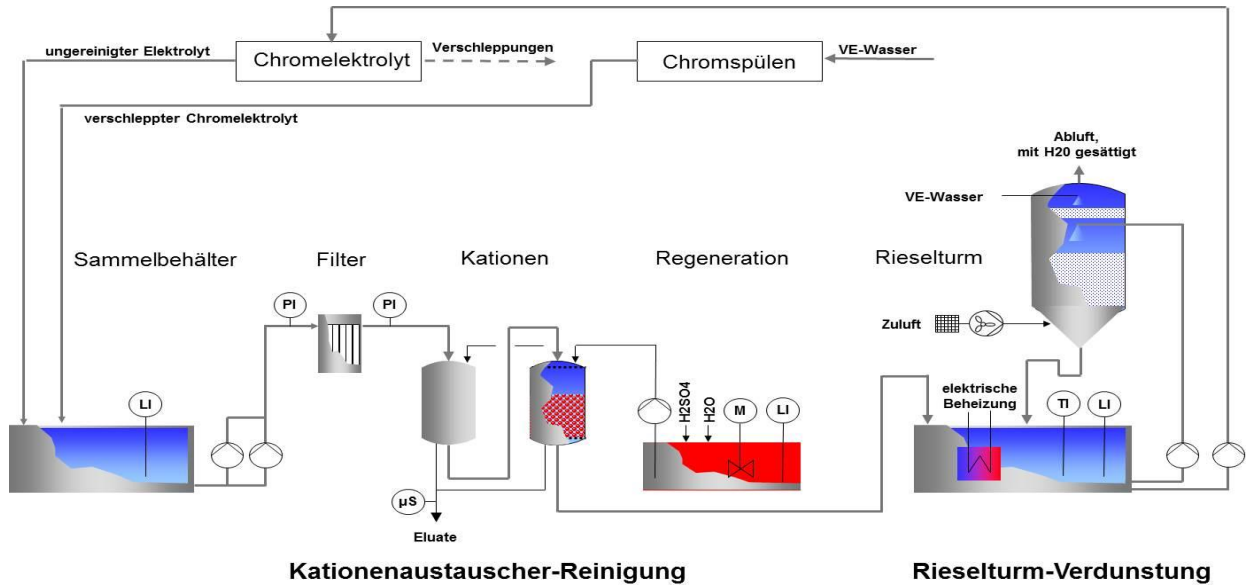


Abb. 8: Verfahrensschema, Beispiel Nr.3

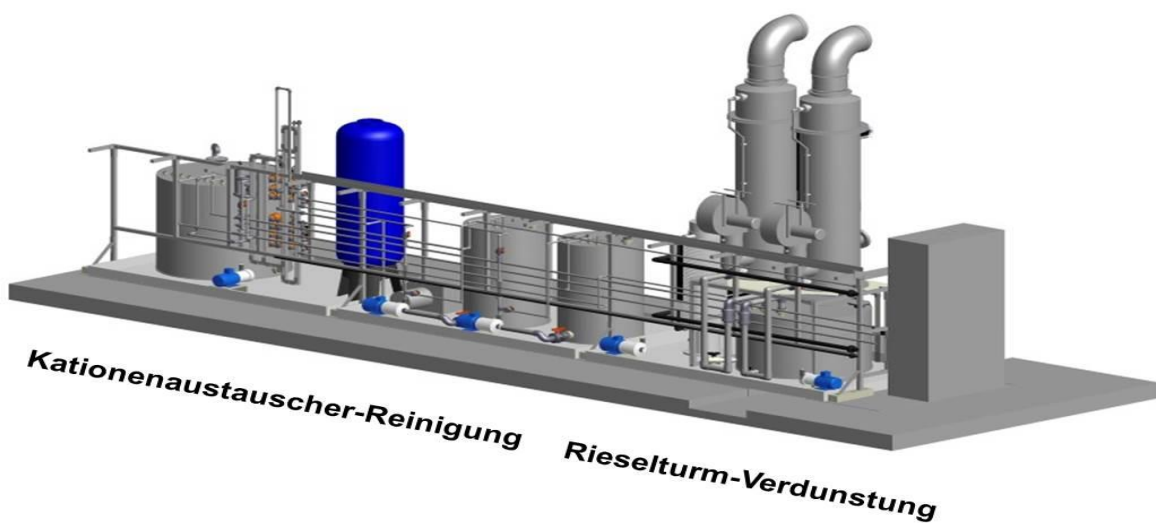


Abb. 9: 3-D Darstellung der Reinigungs- und Verdunstungsanlage, Beispiel Nr.3

## 6 Einsatzgrenzen

Nicht beschrieben ist eine weitere Variante der Kombination der Verdunstung mit der Abluftreinigung der abgesaugten Verchromungsbäder. Die Kombination aus hoher, erforderlicher Abluftmenge und atmosphärischer Verdunstung (ohne alkalisches Auswaschen) ist nur bei kleinen Produktionsstätten sinnvoll.

Die beschriebenen Recyclingverfahren haben sich in der Praxis bewährt. Die frühere Problematik der fehlenden Spülwannen bei Hartverchromungen als Basis für das Verdünnungswasser des Kationenaustauschers wird nicht mehr angetroffen in Mitteleuropa. Ein abfallfreies System ist nicht möglich, da die eingetragenen Fremdmetalle sowie die Reduktion von sechswertigem zu dreiwertigem Chrom aus dem Kreislauf ausgeschleust werden muss.

Die erforderlichen Materialien für die Beständigkeit der Anlagen sowie der Automatisierungs- und Überwachungsgrad für eine hohe Prozesssicherheit treiben die Investitionen in die Höhe. Die Investitionen sind erst ab bestimmten Chromsäureverbräuchen (ohne Recycling betrachtet) wirtschaftlich, ca. 500 kg/Jahr  $\text{CrO}_3$  für den Bereich Glanzverchromen und ca. 1.500 kg/Jahr  $\text{CrO}_3$  für Hartverchromen.

## Literatur

- Hauser, H. (2010): Prozessintegriertes Recycling am Beispiel Verchromen. Oberfläche/Polysurface, 1: 18-20
- Hauser, H., Erlacher N. (2011): Optimieren des Spülergebnisses, Teil 1. Metalloberfläche 65: 11-12
- Hauser, H., Erlacher N. (2012): Optimieren des Spülergebnisses, Teil 2. Metalloberfläche 66: 28-29
- Hauser, H. (ProWaTech AG), Blaser, Hansueli (Blaser Malters AG) (2012): Eine Antwort auf zukünftige Restriktionen für Chromsäure: Wandlung vom Problem zum Wertstoff. Galvanotechnik 10: 2212-2216
- Hauser, H. (ProWaTech AG), Fiechter, B. (Eltromatic AG) (2013): Parametrieren statt Programmieren. Galvanotechnik 12: 2413-2415
- Hauser, H. (ProWaTech AG), Nuber R. (Hartchrom AG) (2014): Eisen entfernen statt Chromsäure entsorgen. Galvanobrief 12: 62-64

### Anschrift des Verfassers:

Diplom Ingenieur (FH) Herbert Hauser  
Hauser + Walz GmbH  
Botzen 12c  
CH-8416 Flaach ZH  
Herbert.hauser@hauserwalz.ch

## **Behandlung von Abwasser aus der Verchromung**

Christoph Thönes

Bezirksregierung Düsseldorf

### **Kurzfassung**

Die Behandlung von Abwasser aus der Verchromung stellte bislang keine wirkliche Schwierigkeit dar. Mit den bekannten Chemikalien wird im sauren Milieu das Chrom-VI mittels Natriumhydrogensulfit zu Chrom-III reduziert und anschließend in den alkalischen Bereich gebracht, wo es als Chromhydroxid gefällt werden kann. Alternativ ist für den sauren und alkalischen Bereich eine Reduktion des Chrom-VI mit Natriumdithionit möglich. Seit den PFC-Funden in Flüssen und auf Ackerland 2006 in Nordrhein-Westfalen, ist die Behandlung von Abwässern aus der Verchromung allerdings eine Herausforderung geworden. PFOS ist mittlerweile wegen seines PBT-Verhaltens (persistenter, bioakkumulierender und toxischer Stoff) als prioritärer Stoff eingestuft und ab 26.08.2015 in Galvaniken mit Ausnahme als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung bei der nicht dekorativen Verchromung im Kreislaufsystem verboten (POP Verordnung 757-2010 EU).

In NRW wurde 2007 aufgrund der o.g. PFT-Problematik ein Arbeitskreis bestehend aus MKULNV, LANUV, Bez.-Reg., Vertretern aus Industrien und Forschungsinstituten gebildet und Maßnahmen besprochen.

Auf freiwilliger Basis wurden in den betreffenden Betrieben Verminderungsmaßnahmen des PFOS durchgeführt. Diverse Förderungen zur Ermittlung von Sachständen und Forschungen wurden erteilt. Es lagen keine Analyseverfahren für PFC vor und mussten erst entwickelt werden.

In den Betrieben wurden Dosierungen angepasst (Zugabe nur nach Analyse der Oberflächenspannung), wenn möglich wurden Stoffe substituiert und Abwasserbehandlungsanlagen wurden angepasst. Beste Ergebnisse in der Abwasserbehandlung konnten durch Aktivkohle und Ionenaustauscheranlagen erzielt werden. Wobei man für die PFOS Eliminierung aus dem Abwasser mittlerweile einen Weg gefunden hat, sind nun die polyfluorierten Ersatzstoffe diejenigen, welche Probleme bei der Eliminierung machen.

Aufgrund eines Beschlusses zu TOP 35 der 74. Umweltministerkonferenz vom 11.06.2010 wird geprüft inwieweit die Einführung von Grenzwerten in spezifischen Anhängen der Abwasserverordnung sinnvoll ist. Der Entwurf zur Änderung des Anhang 40 der AbwV von 04/2016 sieht unter E „Anforderungen an das Abwasser für den Ort des Anfalls“ folgendes vor:

Sofern PFC in Galvanotechniksystemen verwendet wird, ist der PFC-Gehalt im Abwasser auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

## **1 Bezirksregierung Düsseldorf**

Zuständigkeit BR Düsseldorf

- Anzahl Firmen: ca. 980 inkl. Wasserwerke
- Anzahl Galvaniken: ca. 65
- Anzahl Verchromer: z.Zt. 20

Zu den 60 Galvaniken mit Zuständigkeit der Bezirksregierung Düsseldorf zählen Verchromer, Verzinker, Vercadmer, Versilberer, Eloxierer usw. Unter den 20 Verchromern sind 3 Kunststoffverchromer, 11 Glanzverchromer und 6 Hartverchromer.

In Bezug auf Netzmittel wird bei 3 Betreibern nach wie vor PFOS eingesetzt. 4 Betreiber konnten auf F-freie Netzmittel umsteigen. Die restlichen Betriebe setzten das polyfluorierte Netzmittel H<sub>4</sub>PFOS ein bzw. können auf Netzmittel grundsätzlich verzichten (2 Hartverchromer). Zur Elimination der PFOS-Netzmittel sind bei den Betreibern Anionenaustauscher im Einsatz.



## 2 Chrombad



Abb. 1: Hartchrombad mit 250 g/l Chromsäure + einem F-haltigen Netzmittel

## 3 Behandlung Chromabwasser

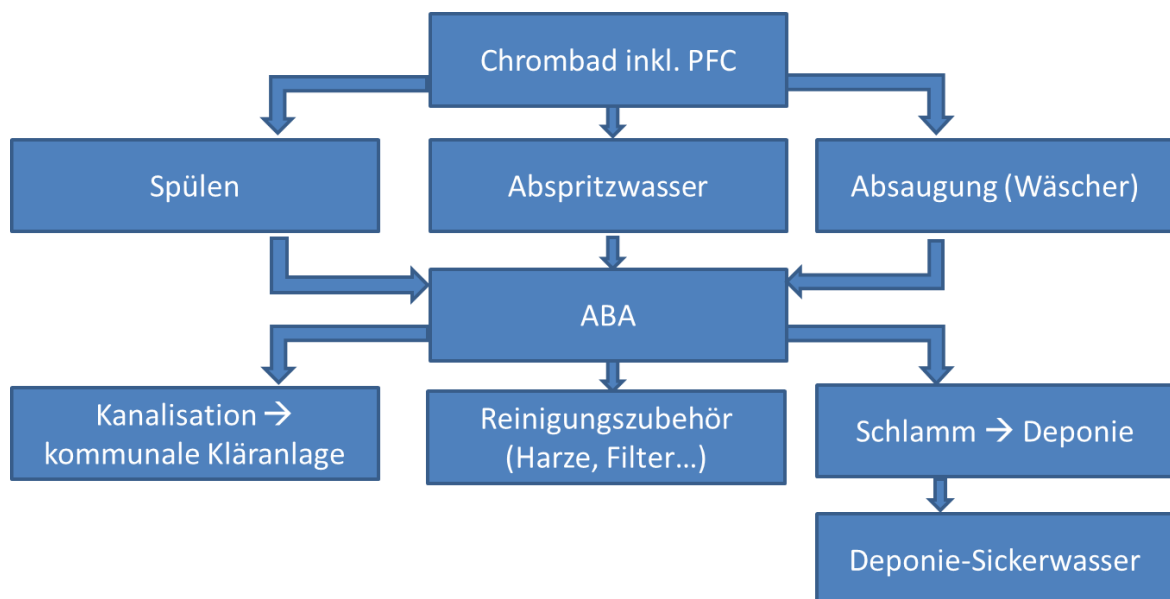


Abb. 2: Schema Chromabwasser

Es gibt verschiedene Verfahren eine Verchromungslinie abwassertechnisch zu führen.

1. Spülwasserrückführung in das Chrombad. Die Spülen sind als Kaskade geschaltet. Die Verschleppungs- und Verdampfungsverluste des Chrombades werden mit dem Spülwasser der ersten Spüle aufgefüllt. Die letzte Spüle wird mit Frischwasser aufgefüllt (meist bei Hartverchromern).

2. Bei der Verchromung fällt in den Bereichen Kaskadenspülen, „Abspritzwasser“ und Wäschern Abwasser an. Dieses wird in die Abwasserbehandlungsanlage geführt. Jetzt gibt es verschiedene Behandlungsmethoden:

Sammlung aller Abwässer (Chrom, Nickel, Kupfer...) und gemeinsame Behandlung oder eine separate Behandlung des Chromabwassers (Chrombad, Chrom-/Schwefelsäurebeize).

3. Verdampfertechnik (wird weiter unten erläutert).

Das gereinigte Abwasser kann nach Überprüfung der geforderten Grenzwerte in die städtische Kanalisation eingeleitet werden. Der Schlamm aus der Kammerfilterpresse wird ggfls. noch aufbereitet, oder deponiert. Bei Deponien ist das austretende Sickerwasser zu begutachten (Schwermetalle, PFC).

Verbrauchte Harze der Ionenaustauscheranlagen werden, wenn möglich regeneriert oder bei hohen Temperaturen verbrannt (z.B. Harze mit PFOS).

## 4 **Behandlungsverfahren Chromat**

Chromatreduktion mittels:

- Natriumhydrogensulfit (Natriumbisulfit) (pH-Bereich 1,8-2,2)
- Natriumdithionit (pH-Bereich alkalisch + sauer)
- Eisen-II-sulfat

Die Chromatreduktion läuft klassisch im sauren Milieu mit Natriumbisulfit ab. Teilweise wird auch mit Natriumdithionit reduziert. Hier kann im alkalischen Milieu gearbeitet werden. Eisen-II-sulfat wird weniger angewendet (Zementindustrie).

### 4.1 **Grenzwerte Chrom**

- Chromat                    0,1 mg/l
- Chrom gesamt            0,5 mg/l

Regelung in der Abwasserverordnung

Anhang 40 Metallbe- und -verarbeitende Betriebe

Die Grenzwerte für Chrom bzw. Chromat sind bundesweit einheitlich im Anhang 40 der Abwasserverordnung geregelt. Die Behandlung findet immer chargenweise statt. Die Behandlung läuft bei Einhaltung der Parameter reibungslos ab (meist mit einer automatischen Steuerung). Evtl. Grenzwertüberschreitungen von Chromat sind nur bei unvollständiger Reaktion bzw. Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III zu erwarten. Eine Überprüfung der vollständigen Reduktion sollte mit Diphenylcarbazid durchgeführt werden. Mögliche Grenzwertüberschreitungen von Chrom<sub>gesamt</sub> sind wegen unzureichender Separation von Chromhydroxidschlamm in der Kammerfilterpresse möglich. Die Nachschaltung von Kies-, Beutel- oder Bandfilter sind unbedingt nötig.

## **5 Behandlungsmöglichkeiten PFC**

- Membranverfahren wie Umkehrosmose
- Elektrochemische Verfahren
- Oxidationsverfahren
- Verdampfertechnik
- Aktivkohle
- Ionenaustausch (Anionenaustauscher)

PFOS-haltiges Abwasser ist einer Behandlung zu unterziehen. Polyfluorierte Tenside sind im Fokus. Die einzelnen möglichen Verfahren werden kurz vorgestellt.

Weitere Behandlungsmöglichkeiten sind in der Forschung/ Entwicklung, wie z.B. die Rückgewinnung von PFC, Chromat und die Regenerierung von Harzen.

### **5.1 Membran- und elektrochemische Verfahren**

Membranverfahren

- Umkehrosmose
- Aufwändig, unwirtschaftlich

Elektrochemische Verfahren

- Nicht weiter verfolgt worden
- Nebenreaktionen

Das Membranverfahren (Umkehrosmose) könnte für schwachbelastete Teilströme eingesetzt werden. Für Konzentrate ist es ungeeignet und unwirtschaftlich.

Bei elektrochemischen Verfahren ist mit ungewollten Nebenreaktionen zu rechnen.

Diese Verfahren wurden nicht weiter erforscht. Es gibt keine mir bekannte Anwendung für die PFC Elimination.

## **5.2 Oxidationsverfahren, Verdampfertechnik**

Oxidationsverfahren

- Großtechnisch nicht erfolgversprechend

Verdampfertechnik

- Vakuumverdampfer
- Abfall → Schlämme
- Konzentratrückführung

Das Oxidationsverfahren ist nicht weiter erforscht worden. Mir ist keine Anwendung bekannt!

Vakuumverdampfer werden zunehmend angewendet. Bei der „gesamt Abwasser Verdampfung“ kann das Destillat für die Produktion wiederverwendet werden. Der anfallende feuchte Schlamm muss einer geeigneten Entsorgung zugeführt werden.

Bei der gezielten Verdampfung von „Sortenreinem Abwasser“ kann das Konzentrat und Destillat wiederverwendet werden (z. B. Aufkonzentrierung von Chromspülen).

Die Anreicherung von Störstoffen, kann durch Nachschaltung eines Ionenaustauschers eliminiert werden.

Eine direkte Überführung der Chromspülen in das Verchromungsbecken ist meist nicht durchführbar, da die Bäder überlaufen würden.

## **5.3 Aktivkohle**

- Geeignete Kohlen (Art, aktive Oberfläche)
- Medium (Spülwasser, Chrombad...)
- Position in der Abwasserbehandlung
- Anwendbar für welche PFC
- PFOA und PFOS → anwendbar
- PFBS → bedingt anwendbar

Aktivkohle ist für die PFC-Eliminierung grundlegend geeignet. Allerdings ist hier die Wahl der „richtigen“ Aktivkohle zu beachten. PFBS benötigt frische Aktivkohle um adsorbiert zu werden. Ebenfalls ist die Position des Adsorbers im Betrieb entscheidend. PFOS ist ebenfalls mittels Aktivkohle zu eliminieren.

Aktivkohle ist in Galvaniken im Zuständigkeitsbereich der Bez.-Reg. D weniger bis gar nicht im Einsatz.

### 5.3.1 Aktivkohlefilter(Batterie)



Abb. 3: Testanlage Aktivkohlebatterie am Flughafen Düsseldorf

### 5.4 Anionenaustauscher

- Verschiedene Harze
- Anwendbarkeit für PFC
- Positionierung vor oder nach Chromatbehandlung
- Standzeiten bis Durchbruch
- Entsorgung → Verbrennung
- Wiederverwendbarkeit

Ionenaustauscher werden am häufigsten für die Behandlung von PFC in der Galvanik eingesetzt.

Für die Eliminierung der PFC müssen geeignete Harze eingesetzt werden, welche eine entsprechende Beladbarkeit und Standzeit besitzen. Der geeignete Platz für die Ionenaustauscheranlage kann Anlagenspezifisch variieren. Jede Anlage ist ein Einzelfall. Es kann sinnvoll sein die Eliminationseinheit für PFC ans Ende der Abwasserbehandlungsanlage zu setzen oder aber auch direkt eine Behandlung an den Chromspülen durchzuführen.

Die Standzeiten bis zum Durchbruch eines Ionenaustauschers variieren und sind durch Analysen zu beobachten. Normale Standzeiten bei entsprechender Dimensionierung liegen bei ca. 3 Monaten bis 1 Jahr. Die Aufnahme liegt bei ca. 50-60 g PFT/ Liter Harz, je nach anwesenden Störionen wie Erdalkali- und Alkalisalzkonzentrationen. Die Entsorgung läuft meist über den Anlagenbauer. Die Wiederverwendbarkeit muss erforscht werden. Jetziger Stand ist die Verbrennung der Harze und Zerstörung der PFT bei Temperaturen über 1000°C.

#### **5.4.1 Verbreitete Austauscherharze**

Lewatit MP 62

Schwachbasisches makroporöses Anionenaustauscherharz

Lewatit MP 68

schwachbasisches makroporöses Anionenaustauscherharz

Folgende Harztypen werden in Galvaniken der Bez.-Reg. D meistens mit gutem Erfolg eingesetzt.

Das Lewatit MP 62 hält neben PFOS ebenfalls H<sub>4</sub>PFOS zurück. Die Zeitzyklen bei H<sub>4</sub>PFOS bis zum Durchbruch sind allerdings noch recht kurz. Hier ist weiterer Forschungsbedarf (evtl. Regenerierung der Harze; andere Harze?).

Das Lewatit MP 68 ist sehr gut für PFOS-haltige Abwässer geeignet.

## 5.4.2 Anionenaustauscher



*Abb. 4: Anionenaustauscher Firma MTV in Solingen*

Die gezeigte Ionenaustauscheranlage setzt das Harz Lewatit MP 68 ein. In der Produktion wird weiterhin PFOS eingesetzt. Im Ablauf der Ionenaustauscheranlage werden Konzentrationen von PFOS in Höhe von 0,23-0,7 µg/l und von PFBS von 4,2-13 µg/l gemessen. Die vor der Umstellung auf Ionenaustauscher analysierten Werte für PFOS lagen zwischen 120 und 1300 µg/l. Die beiden Ionenaustauscher werden regelmäßig zurückgespült. Ein Wechsel des ersten Ionenaustauschers wird durchgeführt, wenn der Druck ansteigt bzw. Verblockungen sich bemerkbar machen. Der verbleibende Ionenaustauscher wird dann als erstes geschaltet und der frische Ionenaustauscher wird dahinter geschaltet. Das Abwasser wird regelmäßig, alle drei Monate, überwacht.

Die Ionenaustauscheranlage ist am Ende der Abwasseranlage vor der Endkontrolle positioniert. Die Verrohrung sowie die Endkontrolle wurden erneuert, so konnten

Anhaftungen von PFOS an Rohrleitungen und Behältern ausgeschlossen werden (Nachbluten).

### **5.5 Störstoffe bei der PFC-Reinigung**

- Sulfat (Schwefelsäure in der Kunststoffbeize)?
- Erdalkali- und Alkalisalze
- Hohe Chromat-Konzentrationen → Positionierung der Eliminationseinheit
- Nebenstoffe welche zur Verbesserung der Produktion zugesetzt werden.

Es gibt Stoffe, welche die PFC-Eliminierung stören. So können Erdalkali- und Alkalisalze die Aufnahme von PFC auf den Harzen minimieren. Ebenfalls beeinträchtigt Sulfat die Harze für die Aufnahme der PFC. Evtl. machen hohe Chromatgehalte die Eliminationseinheit zu schaffen. Hier muss auf die richtige Positionierung geachtet werden. Den Verchromungsbädern werden oftmals Zusatzstoffe zugesetzt, um eine verbesserte Schichtbildung zu erreichen. Hier muss die Verträglichkeit mit den Eliminationseinheiten überprüft werden.

### **5.6 Wichtige Parameter für eine gute Abwasserbehandlung**

- Spültechnik, Abtropfzeiten
- Gleichbleibende Konzentration → regelmäßige Analysen
- Kein Überdosieren
- Wenn möglich F-freie Produkte
- Produktionsanpassungen wie Entfettung vorschalten (Kunststoffbeize)

Um die Abwasserbehandlung zu schonen ist es wichtig so wenig wie möglich Abwasser zu erzeugen. Hierzu kann die Spültechnik angepasst werden. Kaskadenspülen sind Stand der Technik. Ein Spritzkranz auf der letzten Spüle mit Frischwasser ist vorteilhaft. Wenn regelmäßig Badanalysen durchgeführt werden kann eine gleichbleibende Konzentration im Bad gehalten werden, ohne das ein Überdosieren stattfindet und somit wieder höhere Gehalte an Wirkbad ins Abwasser fließen. Bei der Kunststoffbehandlung kann vor die Kunststoffbeize eine Entfettung geschaltet werden. Somit kann die Konzentration von Netzmittel in der Beize gesenkt werden. Im Glanzchrom kann sogar auf fluorfreie Netzmittel zurückgegriffen werden.



## 5.7 Orientierungswerte PFC

- Bislang keine Grenzwerte in Anhang 40 AbwV.

- Indirekteinleiter (NRW-Lösung)

$\Sigma$  PFOA/ PFOS 10  $\mu\text{g/l}^*$

$\Sigma$  10 PFT 30  $\mu\text{g/l}^*$  \*ggfls. Anpassung

- Orientierungswert Kläranlagen (Direkteinleiter):

$\Sigma$  PFOA/PFOS  $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$  od. 10 g/d

$\Sigma$  13 PFC+H<sub>4</sub>PFOS  $\leq 1 \mu\text{g/l}$  od. 35 g/d

- Umweltqualitätsnorm von 0,65 ng/l

- Biota 9,1  $\mu\text{g/kg}$  Fisch

Es steht eine Novellierung des Anhangs 40 bevor. Der Entwurf sieht keine Grenzwerte für PFC vor. „Für alle Per- und Polyfluorierten Verbindungen herrscht hinsichtlich eines potenziellen Eintrages in die Umwelt ein starkes Minderungs- und Vermeidungsverbot.“

In der NRW-Lösung für Galvaniken wurden die Orientierungswerte auf 10  $\mu\text{g/l}$   $\Sigma$  PFOS/PFOA und 30  $\mu\text{g/l}$   $\Sigma$  10 PFT für Indirekteinleiter festgesetzt. Zusätzlich sind die anschließenden Kläranlagen bzw. die Einleitwerte in die Vorfluter zu berücksichtigen. Ggfls. müssen die Werte nach unten korrigiert werden. Die Leitwerte für den Ablauf der Kläranlagen sind auf  $\leq 0,3 \mu\text{g/l}$   $\Sigma$  PFOA/ PFOS und  $\leq 1 \mu\text{g/l}$   $\Sigma$  aller gemessener PFC (13 + H<sub>4</sub>PFOS) festgelegt. Entsprechendes gilt für die Tageseinleitmengen  $\Sigma$  PFOA/PFOS 10 g bzw. alle PFC 35 g.

Bei Überschreitung dieser Werte ist eine Ursachenermittlung durchzuführen und Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Als langfristiges Mindestqualitätsziel ist als Zielwert  $\leq 0,1 \mu\text{g/l}$  PFOA, PFOS und evtl. weitere PFC angestrebt.

PFOS ist ein PBT Stoff (persistent, bioakkumulativ, toxisch), Die Halbwertszeit liegt im Hinblick auf den abiotischen Abbau durch Hydrolyse bei 25°C bei >41 Jahren. (Stoffdatenblatt Fraunhofer ISI, 06/2014)

Die EU hat am 12.08.2013 die Richtlinie 2013/39/EU zur Überarbeitung der Liste der prioritären Stoffe der WRRL verabschiedet. Für PFOS ist eine Umweltqualitätsnorm (Jahresdurchschnittswert) von 0,65 ng/l festgelegt worden. Wird dieser Wert überschritten ist ein guter chemischer Zustand nicht erreicht. Dieser Wert ist in die

Oberflächengewässerverordnung übernommen worden. Ihre Einhaltung ist ab 2027 erforderlich. Da mit derzeitigen analytischen Mitteln dieser niedrige Wert nicht ermittelt werden kann, wird ein Biota-Monitoring durchgeführt. Die JD-UQN für Biota beträgt 9,1 µg/kg Fisch.


### 5.8 Forschungsbedarf

- PFOS im Griff?
- H4PFOS, neue Herausforderung?
- F-freie Netzmittel

In diesem Beitrag werden Erfahrungen mit der Abwasserbehandlung aus der Verchromung beschrieben. Leider können keine perfekten Lösungen geliefert werden. Jede Galvanik ist anders und Einzelfalllösungen müssen gefunden werden. PFOS ist mittlerweile mit erforschten Verfahren aus dem Abwasser zu entfernen. Der Umgang mit H4PFOS in der Abwasserbehandlung ist allerdings noch relativ fremd. Wirtschaftliche Behandlungsmöglichkeiten für H4PFOS müssen noch erforscht werden.

Die Suche geht ebenfalls nach geeigneten F-freien Netzmitteln weiter.

### 5.9 Netzmittelanwendung



**Deckschicht „Chromprotekt“**  
Wirkungsweise und Zweck:

Der freigeordnete Wasserstoff und Sauerstoff perlen durch die wasserhelle Deckschicht, ohne auch nur Spuren der gefährlichen Nebel mitzuführen.

**Beachtenswerte Vorteile:**

- »Chromprotekt«, wasserhell und dünnflüssig, in 10-20 mm Schicht auf dem Chrombad schwimmend, läßt keinerlei schädliche Chromdampfnebel zur Entwicklung kommen und schützt daher Leben und Gesundheit der mit der Verchromung betrauten Arbeiter in der vollkommensten Weise. Gewerbeinspektionen u. Berufsgenossenschaften im In- und Auslande haben »Chromprotekt« anerkannt. Geräte von dieser Seite hat »Chromprotekt« manches Lob erhalten.

- »Chromprotekt« verhält sich der Badflüssigkeit gegenüber neutral und haftet nicht an der Ware.
- »Chromprotekt« verbürgt sparsamen Verbrauch an Zusatzsalzen durch die Verhinderung der Verdunstung und Nebelbildung.
- »Chromprotekt« konserviert die Badwärme bei Tag und Nacht, infolgedessen Ersparnis an Heizungskosten. Die damit verbundene gleichmäßige Wärmeverteilung im Bade ermöglicht ein kontinuierliches Arbeiten.
- »Chromprotekt« spart **separate Räume**, beispielsweise durch Aufstellung der Anlage in den Verdickungsraum, und verhindert Oxidation der im Arbeitsraum lagernden Waren.
- »Chromprotekt« ermöglicht Vollfüllung der Wanne und nasses Einhängen der Ware, daher bequemes Arbeiten.
- »Chromprotekt« ist nicht feuergefährlich, im Gegensatz zu minderwertigen Nachahmungen.
- Bei Verwendung von »Chromprotekt« ist die Anschaffung einer Exhaustoranlage nicht erforderlich.**

FBM-Verchromung ist fleckenfrei und hochglänzend.

**Gutachten von:** Staatl. Material-Prüfamt Berlin-Dahlem, Staatl. Material-Prüfamt Zürich und der Privat-Industrie.

Verwendung bei mehr als 1000 Chrom-Anlagen.

Deckschicht »Chromprotekt« je Ltr. RM 2.50 bei Abschluß Sonderpreis.

**Versuchsergebnisse**

	Stromverhältnisse	Versuchsdauer	Dicke der Deckschicht	Chromnebel in der abgesaugten Luft
Versuch I a)	150 Amp. 4 Volt	30 Min.	18 mm	nicht nachweisbar
	170 Amp. 4,5 Volt	30 Min.	18 mm	..
Versuch II	150 Amp. 4 Volt	30 Min.	10 mm	..
	150 Amp. 4 Volt	15 Min.	5 mm	deutlich zu beobachten

**Gutachten**

Bei einer Verchromungsanlage, wie sie die Firma Blasberg in Solingen-Metzfeld in den Handel bringt, wird durch die als »Chromprotekt« bezeichnete Schicht, mit welcher das Chromsäurebad abgedeckt ist, eine Vernebelung des Elektrolyten völlig verhindert, sofern dafür Sorge getragen ist, daß die Deckschicht mindestens eine Höhe von 18 mm behält. Eine Gelähmung der mit der Verchromung betrauten Arbeiter durch solche Chromdampfnebel ist somit unter dieser Voraussetzung ausgeschlossen.

Berlin, den 23. Januar 1936.

Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Stellvertretender Amtsdirektor      Abteilung für Anorganisch-chemische Untersuchung  
gez. O. Bauer      gez. Deiß

*Rungelert*  
Ramslektreter

Abb. 1: Chromprotekt, Werbung 1936

Abb. 5: Werbung Chromprotekt aus der WOMag 10/2014 Fachzeitschrift

Es wird vermutet, dass in den 50iger Jahren zur Verringerung der Blasenbildung Absaugvorrichtungen oder Abdeckmittel eingesetzt wurden und ein breiter Einsatz von PFC's Mitte der 70iger Jahre begann.

Ein Werbeprospekt zeigt, dass bereits 1936 ein Mittel zur Badabdeckung auf dem Markt war (PFOS?).

## Literatur

- Marzinkowski, J.M., Hildenbrand, J., Türkis, D., Schmitz, O.J., Gäb, S., Constapel, M., Albers, M., Wienand, N. (2011): Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwasser, Analytik und Abbauverhalten nicht perfluorierter Tenside, Koordination, Schlussbericht der Bergischen Universität Wuppertal zu einem Verbundprojekt, finanziert durch den Projektträger Jülich (PTJ), Forschungszentrum Jülich GmbH
- Wienand; N., Marzinkowski, J.M., Kling, H.-W. (2005): Perfluortenside und Alternativen in der Galvanik – Fortschritte zur Kreislaufführung, Modernisierungsreport 2014/2015, 43-37 [http://www.wwt-online.de/sites/default/files/fachartikel/wwt-modrep-201415-43-47-wienand.indd\\_.pdf](http://www.wwt-online.de/sites/default/files/fachartikel/wwt-modrep-201415-43-47-wienand.indd_.pdf), wwt-online.de
- Anonym (2016): Wassergesetz für das Land Nordrhein-Westfalen (Landeswassergesetz -LWG), Stand 5.11.2016
- Anonym (2016): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 1. Juni 2016 (BGBl. I S. 1290) geändert worden ist
- Europäische Union (2010): Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III, Amtsblatt der Europäischen Union vom 5.8.2010, L 223/29
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt, Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen, LANUV-Fachbericht 34, [https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx\\_commercedownloads/30034.pdf](https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_commercedownloads/30034.pdf)
- Wiethölter, D. (2014): Chrom(VI) – Emissionsmanagement mit PFOS- und schaumfreien Netzmitteln in Chromelektrolyten, Kompetenz in Werkstoff und funktioneller Oberfläche, Band 3, 28-29, [http://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2014/10/womag\\_1014\\_frei.pdf](http://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2014/10/womag_1014_frei.pdf)

### Anschrift des Verfassers:

Christoph Thönes  
Bezirksregierung Düsseldorf  
Cecilienallee 2  
40474 Düsseldorf  
[christoph.thoenes@brd.nrw.de](mailto:christoph.thoenes@brd.nrw.de)



# **Das Risikokonzept für krebserzeugende Stoffe in der Gefahrstoffverordnung: Allgemeine Prinzipien, Umsetzung bei Metallen und Bezug zum Zulassungsverfahren unter REACH**

Martin Wieske

Wirtschaftsvereinigung Metalle, Berlin

## **Kurzfassung**

Das risikobasierte Konzept für potenziell krebserregende Stoffe am Arbeitsplatz befindet sich in Deutschland noch immer in der Bewährungsphase. Weitgehend unbeachtet von der Öffentlichkeit aber intensiv verfolgt in den Fachgremien des deutschen Ausschusses für Gefahrstoffe erfolgt aktuell die Nagelprobe für das neue Konzept im Rahmen der Erarbeitung einer neuen Technischen Regel (TRGS) für die krebserregenden Metalle und Metallverbindungen. Die Arbeiten an diesem expositionsbezogenen Maßnahmenkatalog sind inzwischen weit fortgeschritten und haben die Vielschichtigkeit und die prinzipiellen Probleme bei der Umsetzung des Risikokonzepts deutlich gemacht. Gleichzeitig wurde der Anspruch an die neue TRGS „Metalle“ zusätzlich gesteigert durch die begleitende Erarbeitung von Branchenregeln oder Schriften der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (DGUV), denn angelegt ist das Projekt im Kontext des sogenannten Kombinationsmodells auf der Grundlage des Leitlinienpapiers der Gemeinsamen Deutschen Arbeitsschutzstrategie (GDA). In der Gesamtschau soll so ein kohärentes und in sich stimmiges Regelwerk für das Management krebserregender Metalle am Arbeitsplatz entstehen. Vor dem Hintergrund der parallel laufenden europäischen Zulassungsentscheidungen unter REACH müssen außerdem Schnittmengen betrachtet werden, die bislang weitgehend unbeachtet blieben. Das ist aktuell insbesondere für die Verwendung sechswertiger Chromverbindungen von existentieller Bedeutung.

## **1 Einleitung**

Die Umstellung in der deutschen Gefahrstoffverordnung vom Dezember 2004 hinsichtlich der Einführung von ausschließlich gesundheitsbasierten Grenzwerten für die Luft am Arbeitsplatz hatte umfangreiche Folgen insbesondere für die Expositionsbewertung krebserzeugender Stoffe: alle bis dato gültigen Technischen Richtkonzentrationen (TRK) mussten zurückgezogen werden. Da für diese Stoffe in den meisten Fällen keine Wirkschwellen ableitbar sind, wurden neue Bewertungsmaßstäbe benötigt. Nach umfangreichen Diskussionen in einer gesonderten Projektgruppe des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) ist dann im Juni 2008 die Bekanntmachung für Gefahrstoffe 910 (BekGS 910) veröffentlicht worden. Darin wurde erstmals das risikobasierte Konzept für potenziell krebserregende Stoffe veröffentlicht, das außerdem eng mit einem expositionsbezogenen Maßnahmenkatalog verknüpft ist. Nach einigen Jahren der Erprobung und weiteren Arbeiten an der Verfeinerung des Konzepts (z.B. zur Bewertung von Hintergrundkonzentrationen und dem Umgang mit messtechnischen Herausforderungen) wurde die Bekanntmachung 910 Anfang 2014 in die Technische Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 910 „Risikobezogenes Maßnahmenkonzept für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen“ überführt. Spätestens zu diesem Zeitpunkt sollte eigentlich in der Praxis die Bedeutung des neuen Systems angekommen sein. Das dem nicht unbedingt so ist, zeigt der ungebrochen hohe Informationsbedarf in den Unternehmen zu dem Konzept, insbesondere aber zu den Werten für die Metalle.

## **2 Metalle stehen besonders im Fokus**

Die Brisanz des Risikokonzepts für die Metallindustrie zeigt sich an den vielen Ableitungen von Arbeitsplatzwerten für Metalle und deren Verbindungen: für Arsenverbindungen, Beryllium und seinen Verbindungen, Cadmium und seinen Verbindungen, Chrom VI, Cobalt und seinen Verbindungen sowie Nickel und seine Verbindungen sind die entsprechenden wissenschaftlichen Betrachtungen schon erfolgt. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des Risikokonzepts als TRGS 910 waren für diese Metalle allerdings noch keine Werte enthalten und die neuen Werte sind oft dramatisch niedriger als die noch in den Köpfen vieler Praktiker verankerten TRKs.

Das kommt für die betroffene Industrie zwar nicht komplett überraschend, allerdings wird durch die Etablierung des neuen Risikokonzepts und der hohen Betroffenheit der Metallindustrie die Dringlichkeit für die Suche nach Lösungen deutlich. Die neuen Beurteilungsmaßstäbe und Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB) sowie die entsprechenden Forderungen nach Schutzmaßnahmen sind schon für sich genommen schwer zu handhaben und würden in der Summe zu einer untragbaren Belastung werden, wenn nicht durch die Erarbeitung einer Rahmen-TRGS für krebserzeugende Metalle ein entlastendes Element entstünde, das – hoffentlich – zu einer Ausbalancierung zwischen notwendigem Schutz und machbarer Umsetzung führt. Wenn die neue Metall-TRGS diesem Anspruch genügen kann und im AGS akzeptiert wird, hat das Risikokonzept praktisch die Feuerprobe bestanden.

### **3 Alle Beurteilungsmaßstäbe sind relevant**

Basis des Risikokonzeptes des AGS sind die Exposition-Risiko-Beziehungen (ERB) für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen, die auf wissenschaftlicher Basis in den Gremien des AGS abgeleitet und nach Verabschiedung im AGS samt Begründung veröffentlicht werden. Auf der Grundlage der ERB lassen sich risikobasierte Beurteilungsmaßstäbe für potenziell krebsauslösende Stoffe ableiten. Sie sind in der TRGS 910 als Risikogrenzen für die Beurteilung der Exposition am Arbeitsplatz konkretisiert. Dabei entspricht das „Toleranzrisiko“ der Wahrscheinlichkeit von 4 potentiellen Krebserkrankungen bei 1000 Exponierten und das „Akzeptanzrisiko“ 4 potentiellen Erkrankungen bei 10.000 Exponierten. Zielsetzung bis 2018 ist außerdem das Akzeptanzrisiko auf 4 : 100.000 abzusenken. Eine ERB-Ableitung erfolgt nur, wenn ein Stoff gemäß der CLP-VO 1272/2008/EG oder in der TRGS 905 als krebserzeugend 1A oder 1B eingestuft ist. Bei einer fehlenden Einstufung ist also entweder eine Aufnahme in die nationale Einstufungsliste (eben der TRGS 905) vorzunehmen oder der Anwendungsbereich der ERB entsprechend anzupassen. Dies ist bei den Metallen Arsen, Cobalt und Nickel von Bedeutung. Bei diesen Metallen sind viele Verbindungen als krebserzeugend eingestuft, die jeweilige metallische (elementare) Form aber nicht. Bei Arsen und Nickel ist entsprechend der Anwendungsbereich der ERB auf die eingestuft anorganische Verbindungen beschränkt. Bei Cobalt hat sich der AGS

Unterausschuss für die Gefahrstoffbewertung (UA III) für eine Aufnahme des Metalls in die TRGS 905 ausgesprochen. Dort lautet die Empfehlung für die ERB daher „Cobalt und seine anorganischen Verbindungen“. Bei dem als Kategorie 1B krebserzeugend eingestuften Beryllium hat der AGS im Mai 2015 Arbeitsplatzgrenzwerte für die A-Fraktion und die E-Fraktion verabschiedet, denn es ist im Rahmen der Vorgaben der GefStoffV durchaus möglich (und inzwischen auch mehrfach geübte Praxis) gesundheitsbasierte Grenzwerte für krebserzeugende Stoffe abzuleiten. Bei Nickel gilt die ERB für die als krebserzeugend eingestuften anorganischen Verbindungen. Für Nickelmetall wurde ein AGW in der Höhe der Toleranzkonzentration etabliert, da es lediglich ein krebverdächtiger Stoff ist (EU Einstufung als Carc Cat 2). Wer Nickel-Expositionen unterhalb von  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erreicht, hat damit sowohl den AGW als auch gleichzeitig die Toleranzkonzentration unterschritten. Doch damit ist es bei den Metallen hinsichtlich der Komplexität der Beurteilungsmaßstäbe noch nicht genug. Für Chrom(VI)-Verbindungen gibt es inzwischen einen Eintrag in der TRGS 910, allerdings ohne Angabe eines Wertes. Erst wer die Begründung liest, wird fündig. Dort wird  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  als risikobasierter Beurteilungsmaßstab für die E-Fraktion genannt, verknüpft mit einem Risiko „in der Größenordnung von ca. 4:1000“. Laut Begründungspapier kann ein erhöhtes Krebsrisiko bei niedrigeren Expositionen zwar nicht ausgeschlossen werden, kann aber durch die epidemiologische Daten auch nicht belegt werden. Daher ist eine weitere Extrapolation und eine nähere Charakterisierung noch geringerer Risiken nicht möglich. Das Beispiel Chromat zeigt, dass durch den AGS auch Beurteilungsmaßstäbe festgelegt werden, die nicht die Kriterien der BekGS 901 (AGW) oder der TRGS 910 (ERB) erfüllen. Sie sollen dann jeweils gesondert in stoffspezifischen TRGS erläutert und mit Schutzmaßnahmen unterlegt werden.

#### **4 Eine neue Technische Regel zu krebserzeugenden Metallen**

Spätestens nach der Veröffentlichung der BekGS 910 und dem Beginn der Ableitungen von ERB für die Metalle wurde deutlich, dass die Metall-erzeugende und Metall-verarbeitende Industrie immense Umsetzungsprobleme mit diesen toxikologisch begründeten Entscheidungen bekommen wird. Cadmium gehörte zu den ersten Stoffen, bei denen eine Absenkung gegenüber den alten TRK-Werten um



den Faktor 10 bis 200 absehbar wurde. Insbesondere die Akzeptanzwerte wurden und werden in den Unternehmen als unerfüllbar wahrgenommen. Aber auch die Toleranzwerte können in vielen Branchen nicht eingehalten werden. Vor diesem Hintergrund und nach intensiven Diskussionen sowohl mit Behörden als auch Unfallversicherungsträgern wurde die Idee einer Rahmen TRGS für die Metalle geboren. Von Beginn an stand dabei die Vorstellung im Raum, diese neue TRGS im Kontext des Kombinationsmodells aufzusetzen, also ergänzend berufsgenossenschaftliche Branchenregeln unter enger Einbeziehung der betroffenen Branchen zu erarbeiten. Sie sollen als unmittelbar an die TRGS gekoppelte Hilfestellung die Schutzmaßnahmen konkretisieren und damit die Verbesserung von Sicherheit und Gesundheit der Beschäftigten gewährleisten. Die Projektskizze zur Erstellung der entsprechenden TRGS „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“ im Rahmen des Kombinationsmodells wurde schließlich vom AGS im November 2012 verabschiedet und damit der Weg für diese neue Technische Regel frei gemacht.

Im Dezember 2012 hat sich der im Unterausschuss II (Schutzmaßnahmen) angesiedelte Arbeitskreis der Mammutaufgabe der Entwicklung dieser gänzlich neuen TRGS gestellt. Ziel der Arbeitsgruppe sollte es nach dem Willen des AGS sein, innerhalb von ca. 3 Jahren eine beschlussreife Rahmen-TRGS zu erarbeiten. Vor dem Hintergrund der parallelen Weiterentwicklung des Risikokonzeptes (inzwischen ist aus der BekGS 910 ja eine TRGS 910 geworden) eine anspruchsvolle Aufgabe, schließlich standen zu Beginn der Arbeiten weder die Beurteilungsmaßstäbe für die Metalle endgültig fest noch waren wesentliche praktische Aspekte zum Risikokonzept fixiert. Mit der Erhebung in den Rang einer TRGS wurde das Risikokonzept zu einer verbindlichen Vorgabe mit Vermutungswirkung auch für die Arbeiten an der TRGS zu den krebserzeugenden Metallen. Nicht zu vergessen ist in diesem Zusammenhang auch, dass das Risikokonzept zurzeit noch nicht vollständig in der Gefahrstoffverordnung abgebildet ist. Dort sind derzeit nur allgemeine Hinweise auf ein „geeignetes, risikobezogenes Maßnahmenkonzept“ enthalten. Konkrete Begriffsbestimmungen sowie Erweiterungen bei den besonderen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Stoffen wurden in einem Beraterkreis des Bundesarbeitsministeriums zur Gefahrstoffverordnung aber bereits intensiv

vorbereitet und sind weiterhin im Rahmen einer Novellierung der GefStoffV angedacht. Diese grundlegende Überarbeitung wird aber nach der aktuell vorgezogenen Anpassung an die europäische CLP-Verordnung wohl noch etwas auf sich warten lassen und ist erst nach der Bundestagswahl im Herbst 2017 zu erwarten. Dennoch hat die bereits angedachte Forderung nach einem geschlossenen System bei Tätigkeiten im Bereich oberhalb der Toleranzkonzentration sicher die Arbeiten an der auf die Metallindustrie zugeschnittenen TRGS vorangetrieben. Sie nimmt diese Entwicklung vorweg und sichert insofern proaktiv eine Compliance für die Unternehmen hinsichtlich kommender Anforderungen der GefStoffV.

Tab. 1: Überblick über die im AGS bereits verabschiedeten oder zur Kenntnis genommenen Beurteilungsmaßstäbe für krebserzeugende Metalle und Metallverbindungen

Stoff	Beurteilungsmaßstab, Gewichts- Konzentration	Ehemalige TRK- Werte	Quelle (aktuell bzw. geplant)
Arsenverbindungen, als C1A, C1B eingestuft	TK 8,3 µg/m <sup>3</sup> (E) AK 0,83 µg/m <sup>3</sup> (E)	100 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 910
Beryllium und Beryllium- verbindungen	AGW 0,14 µg/m <sup>3</sup> (E) AGW 0,06 µg/m <sup>3</sup> (A)	5 µg/m <sup>3</sup> bzw. 2 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 900*
Cadmium und anorganische Cadmium- verbindungen als C1A, C1B eingestuft	TK 1,0 µg/m <sup>3</sup> (E) AK 0,16 µg/m <sup>3</sup> (A)	30 µg/m <sup>3</sup> bzw. 15 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 910
Chrom (VI)- Verbindungen	BM 1,0 µg/m <sup>3</sup> (E)	100 µg/m <sup>3</sup> bzw. 50 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 561*
Cobalt und anorganische Cobaltverbindungen	TK 5,0 µg/m <sup>3</sup> (A) AK 0,5 µg/m <sup>3</sup> (A)	500 µg/m <sup>3</sup> bzw. 100 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 910*
Nickel Metall	AGW 6,0 µg/m <sup>3</sup> (A)	500 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 900
Nickelverbindungen als C1A, C1B eingestuft	TK/AK 6,0 µg/m <sup>3</sup> (A)	500 µg/m <sup>3</sup> (E)	TRGS 910*

Erläuterungen:

TK Toleranzkonzentration

AK Akzeptanzkonzentration

AGW Arbeitsplatzgrenzwert

BM Beurteilungsmaßstab, risikobasiert

A A-Fraktion

E E-Fraktion

\* Einträge sind in der entsprechenden TRGS noch nicht veröffentlicht

Die Übersicht veranschaulicht die verschiedenen Dimensionen der neuen Werte:

- Die Werte sind deutlich niedriger als die ehemaligen TRKs
- Die Qualität der Werte reicht von AGW über ERB bis hin zu Beurteilungsmaßstäben, in einem Fall gibt es unterschiedliche Ableitungen für das Metall und den Verbindungen
- Für einige Stoffe sind sowohl für die A-Fraktion als auch die E-Fraktion Beurteilungsmaßstäbe abgeleitet worden, für die meisten gibt es nur eine Bezugsgröße
- Die Bezugsgröße der Werte ist in vielen Fällen die in der Praxis bislang kaum ermittelte A-Staubfraktion
- In einem Fall ändert sich die Bezugsgröße zwischen Toleranzkonzentration und Akzeptanzkonzentration
- Zwischen Toleranzkonzentration und Akzeptanzkonzentration besteht nicht immer ein linearer Zusammenhang
- Die Werte sind bzw. werden je nach Qualität in verschiedenen Technischen Regeln hinterlegt

## **5 Lösungsansätze sind vorhanden**

Die „Metall-TRGS“ wird mit Spannung erwartet, da für verschiedene als krebserzeugend eingestufte Metalle und Metallverbindungen nunmehr die Bewertungsmaßstäbe vorliegen. Die unterschiedlichen Aspekte, die die Werte mit sich bringen, sind in Tabelle 1 ablesbar und oben bereits skizziert worden. Vor diesem Hintergrund zeichnen sich für die Arbeit an der TRGS einige wichtige Fragestellungen ab.

Die erste Diskussion betrifft den Anwendungsbereich, denn die Beispiele zeigen deutlich, dass dieser für die TRGS über die Metalle und Metallverbindungen mit ERB hinaus gehen muss. Nur so können in der Praxis die komplexen und unterschiedlichen Werte erläutert und umgesetzt werden. Im Falle von Chrom(VI)-Verbindungen hat der AGS die Konkretisierung der Bedeutung des risikobasierten Beurteilungsmaßstabes von  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gänzlich an die TRGS Metalle übertragen. Zu Recht soll die entstehende TRGS 561 daher auch den Titel „Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“ tragen. Allen, die nun generelle

Aussagen zu *allen* Metallen erwarten, muss an dieser Stelle aber auch die Limitierung der neuen TRGS aufgezeigt werden. Im Scope bleiben die entsprechend eingestufteten Metalle und Metallverbindungen, denn nur für diese gelten die besonderen Maßnahmen der GefStoffV und der TRGS 910.

Besonders wichtig ist die Betonung des vorrangigen Ziels der TRGS: Erreicht werden sollen Expositionen unterhalb der Toleranzkonzentration, unterhalb des AGW und unterhalb des risikobasierten Beurteilungsmaßstabes! Dementsprechend klar liegt die Zielsetzung bei den in der TRGS festzulegenden Maßnahmen diese Marken zu unterschreiten. Darunter verbleiben Risiken, die in einem zeitlich und technisch-organisatorisch gestaffelten Prozess minimiert werden sollen. Die anzustrebende Zielmarke im Bereich der Akzeptanzkonzentration bleibt in vielen Bereichen eine Zukunftsvision, insbesondere vor dem Hintergrund, dass die Akzeptanzkonzentrationen bis 2018 auch noch um den Faktor 10 abgesenkt werden soll. Die Anforderung für die Luft am Arbeitsplatz läge dann im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration.

Die Etablierung einer Schutzmaßnahmen-TRGS für die Branchen, in denen hohe Expositionen gegenüber krebserzeugenden Metallen und Metallverbindungen zu erwarten sind, ist also der Hauptzweck. Neben einem übergeordneten Teil mit allgemeinen Schutzmaßnahmen und einem Fokus auf Staubminimierung wird daher das Herzstück der neuen TRGS 561 ein Abschnitt mit den Schutzmaßnahmen für spezielle Bereiche sein. In Arbeit sind hier z.B. detailliertere Ausführungen zur NE-Metallerzeugung, zur Hartmetallproduktion und –verwendung, zur Roheisen- und Stahlerzeugung, zur galvanotechnischen und chemischen Oberflächenbehandlung, zur Herstellung und Verwendung chromathaltiger Beschichtungsstoffe oder zur Batterieherstellung. Sie werden ergänzt durch entsprechende Bezüge auf Branchenregeln oder Schriften der gesetzlichen Unfallversicherungsträger (DGUV), von denen die meisten zurzeit ebenfalls erarbeitet werden. Erst so wird die Umsetzung des Kombinationsmodells auf der Grundlage des Leitlinienpapiers der Gemeinsamen Deutschen Arbeitsschutzstrategie (GDA) vollzogen: *„Branchenregeln stellen keine Doppelregelungen zum staatlichen Regelwerk dar. Staatliche Regeln mit Vermutungswirkung und Branchenregeln der Unfallversicherungsträger ohne*

*Vermutungswirkung korrespondieren miteinander, jede in ihrer spezifischen Funktion.“*

*Tab. 2: Überblick über geplante Abschnitte in der TRGS 561 zu Maßnahmen für spezielle Bereiche und Verweis auf Branchenregel oder DGUV-Schriften*

<b>Branche/ Bereich</b>	<b>Relevante Branchenregel oder DGUV-Schrift</b>
NE-Metallerzeugung und Verarbeitung	DGUV Regel in Bearbeitung
Hartmetallproduktion und -verwendung	DGUV Information 790-024 "Hartmetallarbeitsplätze Empfehlungen Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (EGU) nach der Gefahrstoffverordnung"
Roheisen- und Stahlerzeugung	DGUV Regel in Bearbeitung
Galvanotechnische und chem. Oberflächenbehandlung	DGUV Regel in Bearbeitung
Batterieherstellung	DGUV Information 203-082 „Herstellung von Batterien – Handlungshilfe für Tätigkeiten mit krebserzeugenden Metallen und ihren Verbindungen“
Recycling von Elektronikschrott, PVC-Profilen, Batterien und Solarmodulen	BGIA-Empfehlung „Manuelle Zerlegung von Bildschirm- und anderen Elektrogeräten“
Dentaltechnik	Expositionsbeschreibung „Verarbeitung von Nichtelegmetall-Legierungen in Dentallaboratorien“ der BG ETEM

## 6 Bezüge zum Zulassungssystem unter REACH

Bei allem Fokus auf die Umsetzung des Risikokonzepts in Deutschland darf natürlich die Schnittmenge zu den europäischen Diskussionen im Rahmen der REACH-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 nicht vergessen werden. Die Verwendungsbeschränkungen für Metalle sind in Anhang XVII in den Nummern 19, 23 und 27 und die zulassungspflichtigen Stoffe in Anhang XIV gelistet. Die Verwendung verschiedener Chromate z.B. ist demnach in Europa ab September 2017 verboten, es sei denn eine spezifische Zulassung wurde für einen befristeten Zeitraum gewährt. Diese Zulassung gilt dann für eine individuelle Anwendung im Kontext der spezifischen Lieferkette. Die entsprechenden Anträge auf Zulassung mussten bis zum 21. März 2016 bei der europäischen Chemikalienbehörde (ECHA) eingereicht werden. In diesem Zusammenhang kommt der Ableitung von Maßstäben für die Bewertung der Expositionssituation an Arbeitsplätzen natürlich eine besondere Bedeutung zu. Interessanterweise hat das Europäische Risk Assessment Committee (RAC) für sechswertiges Chrom eine Dosis-Wirkungsbeziehung abgeleitet, die bei einer Exposition von  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ebenfalls zu einem Krebsrisiko in Höhe des nationalen Toleranzrisikos von 4:1000 kommt. Im Rahmen der Diskussion um eine eventuelle Zulassungserteilung ist daher zu erwarten, dass dieser Maßstab starke Beachtung erfährt. Die in der TRGS für die krebserregenden Metalle erarbeiteten Schutzmaßnahmen sind bereits auf diesen Maßstab ausgerichtet. Es ist daher eine spannende Frage, ob die nachweisliche Einhaltung des Beurteilungsmaßstabes durch die Anwendung der in der TRGS beschriebenen Maßnahmen auch eine Signalwirkung für eventuelle Zulassungsdiskussionen haben wird. Spätestens wenn sich unterschiedliche Maßstäbe für die Erteilung einer Zulassung unter REACH und bei den Vorgaben zu den Schutzmaßnahmen in der zukünftigen TRGS für die krebserzeugenden Metalle in Deutschland ergeben, wird man sich der Schnittmenge zwischen dem Chemikalienrecht und dem Arbeitsschutzrecht sicher wesentlich intensiver zuwenden müssen, als das bisher der Fall ist.

## **Fazit**

Aus Sicht der Industrie wird mit der TGRS für die Metalle der richtige Weg zur Umsetzung des Risikokonzepts beschritten und darüber hinaus durch die Anwendung des Kombinationsmodells der Grundstein für ein modernes Compliance-Management im Gefahrstoffbereich gelegt. Natürlich ist noch nicht alles im sprichwörtlichen wie auch im Sinne des Risikokonzeptes „grünen Bereich“, aber realistisch betrachtet ist eine Minimierung „bis Null“ nicht möglich und auch nicht das vorrangige Ziel des neuen Konzepts. Wenn wir die negativen Eigenschaften kontrollieren, können wir auch die positiven Eigenschaften krebserzeugender Stoffe nutzen. Dieser Prämisse folgend sind alle im AGS vertretenen Kräfte aufgefordert, durch Ihre Unterstützung und Offenheit für praxisrelevante Aspekte die neue „TRGS Metalle“ zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen. Das gilt umso mehr, als auf europäischer Ebene Musterlösungen für die sich abzeichnenden Probleme im Überlappungsbereich zwischen Arbeitsschutz und Chemikalienrecht dringend gebraucht werden.

### Anschrift des Verfassers:

Dr. Martin Wieske  
Arbeits- und Gesundheitsschutz  
Wirtschaftsvereinigung Metalle  
Wallstraße 58/59  
D - 10179 Berlin  
wieske@wvmetalle.de



# **Stand der Technik bei der Behandlung von Abgas aus der Verchromung**

Patric Hering, Sascha Hering

Airtec Mueku GmbH, Elsoff

## **1 Luftemissionen aus galvanischen Prozessen bei der Verchromung von Metall und Kunststoff**

Schadstoffe in Bezug auf Emission in die Luft, aus galvanischen Prozessen zur Oberflächenveredelung von Metallen und Kunststoffen, sind entweder gasförmig<sup>1</sup> oder bilden ein Aerosol<sup>2</sup>. Bei der Verchromung von Metallen und Kunststoffen handelt es sich um aerosolhaltige Emissionen von Cr (III) und Cr (VI). Bei der elektrolytischen Metallabscheidung von Chrom wird Wasserstoff frei, der aus dem Bad aufsteigt und kleine Tropfen des Chromelektrolyten mitreißt. Meistens werden diese Chrombäder, zum Beispiel beim Hartchromprozess, sehr warm betrieben, größer 50-60°C, wodurch auch das verdampfende Wasser zusätzlich Chrombestandteile mitreißen kann. Auch in Prozessbädern ohne elektrolytische Abscheidung, zum Beispiel Beizen, können durch gewisse Situationen während des Prozesses Chromtropfen mitgerissen und ein Aerosol gebildet werden, z.B. durch das Ausheben der Warenträger, hohe Temperaturen oder die Umwälzung und Belüftung der Bäder. Das Tropfenspektrum eines Aerosols liegt zwischen 0,5-15 µm. Die Zusammensetzung und Verteilung des Tropfenspektrums hängt vom Prozess, Temperatur, Badzusammensetzung und Gleichrichterleistung ab. Je mehr Kenntnisse über das Tropfenspektrum vorliegen, je besser kann auch die Abluftanlage darauf ausgelegt werden.

---

<sup>1</sup> z.B. NO<sub>x</sub>

<sup>2</sup> Z.B. Cr(VI)

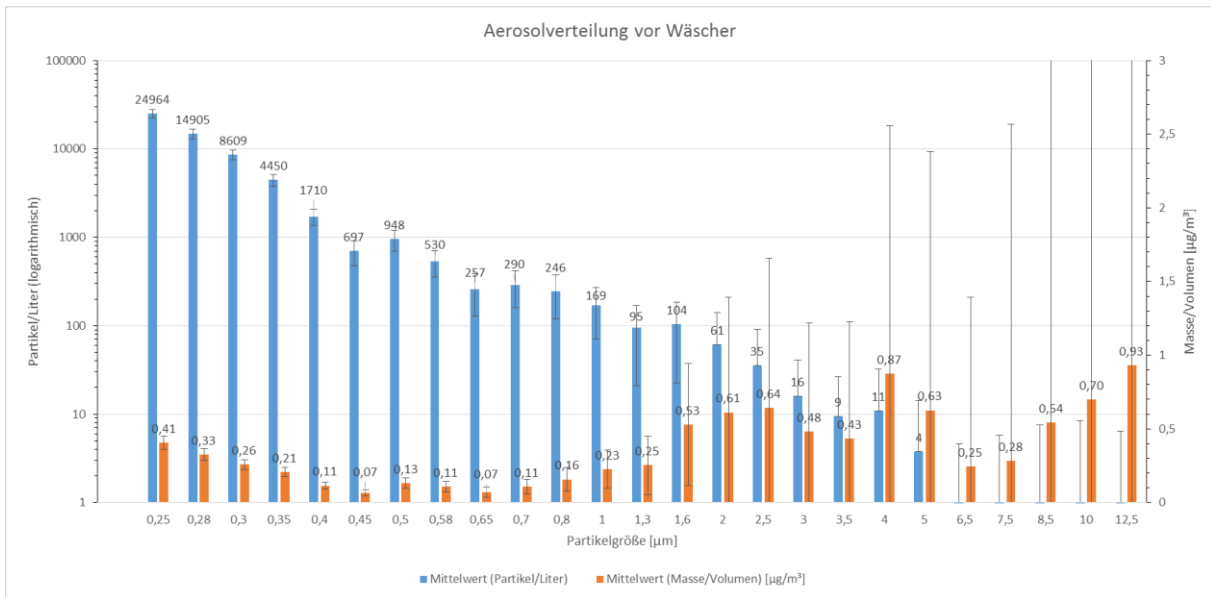


Abb. 1: Tropfengrößenverteilung eines Hartchrombades mit 298 g/L CrO<sub>3</sub>, 7,5V mit 5.000 A, Badtemperatur 50°C

Die Badabsaugung saugt die entstandenen Aerosole oberhalb der Badoberfläche ab und führt diese der Abluftbehandlung zu. Die richtige Auslegung der Badabsaugung ist wichtig und bildet die Grundlage einer gut geplanten Abluftanlage, nicht nur im Hinblick auf die Erfassung der aufsteigenden Aerosole, sondern auch im Hinblick auf die Einhaltung der Arbeitsplatzgrenzwerte, gerade bei krebserregenden Schadstoffen wie Chrom. Bei der Abreinigung von aerosolbildenden Schadstoffen wie Chrom besteht die Aufgabe maßgeblich darin, die Tropfen aus der Luft wieder abzuscheiden. Hier kommt es nun auf die Auslegung und den Aufbau des Abscheiders an. Jeder Abscheider besitzt, aufgrund seiner Geometrie und seines Aufbaus, einen definierten Grenztropfen. Alle Tropfen größer dem Grenztropfen werden zu 99% erfasst und abgeschieden, wobei die Tropfen kleiner dem Grenztropfen den Abscheider durchströmen und nicht abgeschieden werden können. Diese nicht abgeschiedenen Tropfen bilden dann den Restgehalt des Schadstoffes auf der Reingasseite der Abluftanlage. In Summe muss dieser Restgehalt kleiner sein als der zulässige Grenzwert.

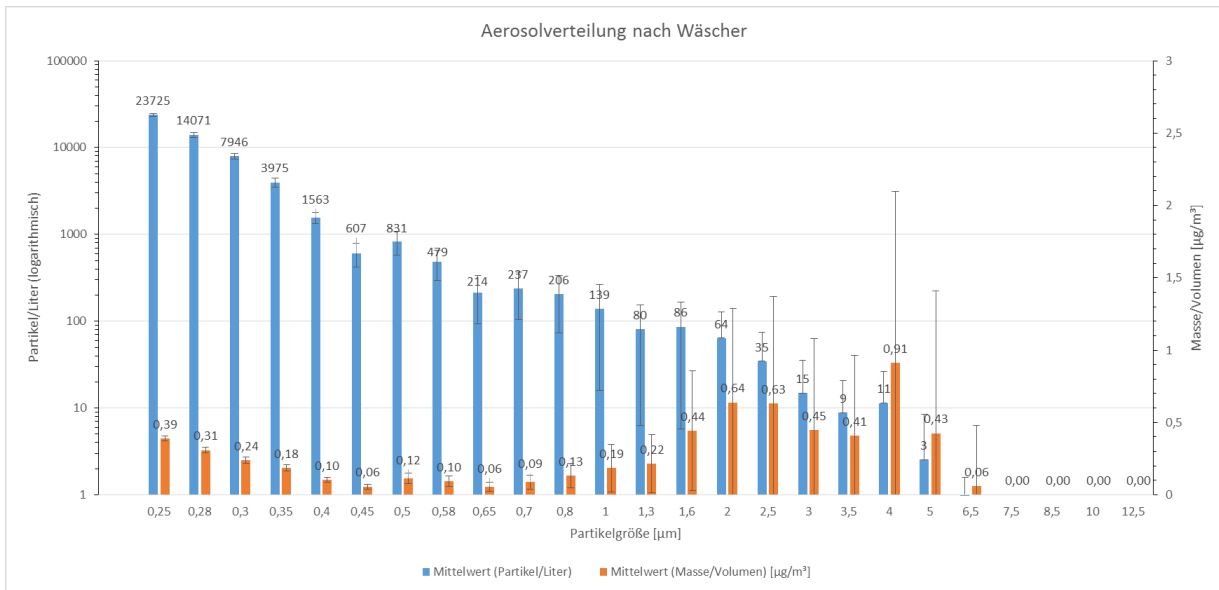


Abb. 2: Tropfengrößenverteilung des Chrombades aus Abb. 1 nach der Abluftreinigung

Kleinere Tropfen als der Grenztropfen sollten somit vor der Abscheiderstufe zu größeren Tropfen agglomeriert, um dann abgeschieden werden zu können.

### 1.1 Emissionstechnische Anforderung an die Abluftanlage

Gemäß TA-Luft, in der aktuellsten Fassung aus 10/2002, liegt der Emissionsgrenzwert für Cr(VI), TA-Luft Kapitel 5.2.7.1.1 Klasse I, bei 0,05 mg/m<sup>3</sup> Massenkonzentration oder 0,15 g/h Massenstrom und für Cr(III), TA-Luft Kapitel 5.2.2 Klasse III, bei 1 mg/m<sup>3</sup> Massenkonzentration oder 5 g/h Massenstrom. Einer der beiden Grenzwerte muss mindestens eingehalten werden. Allerdings spielt, bei Einhaltung der Massenkonzentration, der auf den Volumenstrom umgerechnete Massenstrom bei der Kaminhöhenberechnung eine wichtige Rolle. Generell sollte die Luftmenge so groß wie nötig, aber so klein wie möglich ausgelegt werden, um dann bei der Kaminhöhenbestimmung keine unnötigen Probleme zu erzeugen. Eine fundierte Volumenstromberechnung der abzusaugenden Bäder ist äußerst wichtig. Volumenstrom sparende Maßnahmen wie Deckelung und TW-Absaugung sind zu empfehlen. Da es sich bei der TA-Luft um eine technische Anleitung und somit um eine Empfehlung handelt, kann ein abweichender und meistens kleinerer Grenzwert von dem zuständigen Regierungspräsidium vorgeschrieben werden. Gerade wenn ein Standort mehrere Emissionsquellen besitzt, kann die begrenzte Gesamtemission dieses Standortes viel kleinere Grenzwerte für die einzelnen Emissionsquellen

ergeben als laut TA-Luft zulässig. Dieser Grenzwert wird im Genehmigungsverfahren nach dem BImSchG ermittelt. Neben der TA-Luft und den Vorgaben der Behörde ist jeder Betreiber nach dem BImSchG, in der aktuellsten Fassung aus 05/2013, dazu verpflichtet die bestverfügbare Technik einzusetzen um Mensch und Umwelt zu schützen. Die Pflicht des Betreibers liegt darin Emissionen so gering wie technisch möglich und wirtschaftlich umsetzbar zu halten. Hierzu werden entsprechende BVT Merkblätter verfasst und veröffentlicht. Aktuell geben die BVT Merkblätter Galvanik allerdings nicht viel her und stellen keine besonderen Forderungen dar.

## **2 Bisher angewandte Ablufttechnik zur Reinigung chromhaltiger Abluftströme und Kühlung von Chrombädern**

Bisher wurden zur Reinigung von chromhaltigen Abluftströmen in der Regel Nasswäscher oder sogar nur Tropfenabscheider eingesetzt. Nasswäscher in horizontaler oder vertikaler Bauweise besitzen eine Sprühzone mit einem nachgeschalteten Tropfenabscheider. Das chromhaltige Gas wird in der Sprühzone über Düsen mit Wasser besprüht und anschließend werden die Tropfen im Abscheider wieder abgeschieden. Hierbei soll der Chromtropfen von der Luft im Wasser gebunden werden und kleinere Tropfen zu größeren Tropfen agglomeriert werden. Je nach Anwendungsfall kann der Nasswäscher noch mit Zudosierungseinrichtungen ausgestattet sein, z.B. bei Cr (III). Das begrenzende Aggregat, im Hinblick auf den Emissions-Grenzwert, ist der Tropfenabscheider. Hier haben sich zwei Arten durchgesetzt, zum einen der Demister, welcher aus einem chaotischen Drahtgestrick besteht, und der Lamellenabscheider. Beides sind Prallflächenabscheider mit unterschiedlichen Grenztropfengrößen. Wobei der Demister-Abscheider in fast jeder Lage eingesetzt werden kann, muss der Lamellenabscheider horizontal durchströmt werden. Der Lamellenabscheider besitzt einen Grenztropfen zwischen 10-12 µm und das Demisterkissen von 13-20 µm.

## Klassischer Tropfenabscheider

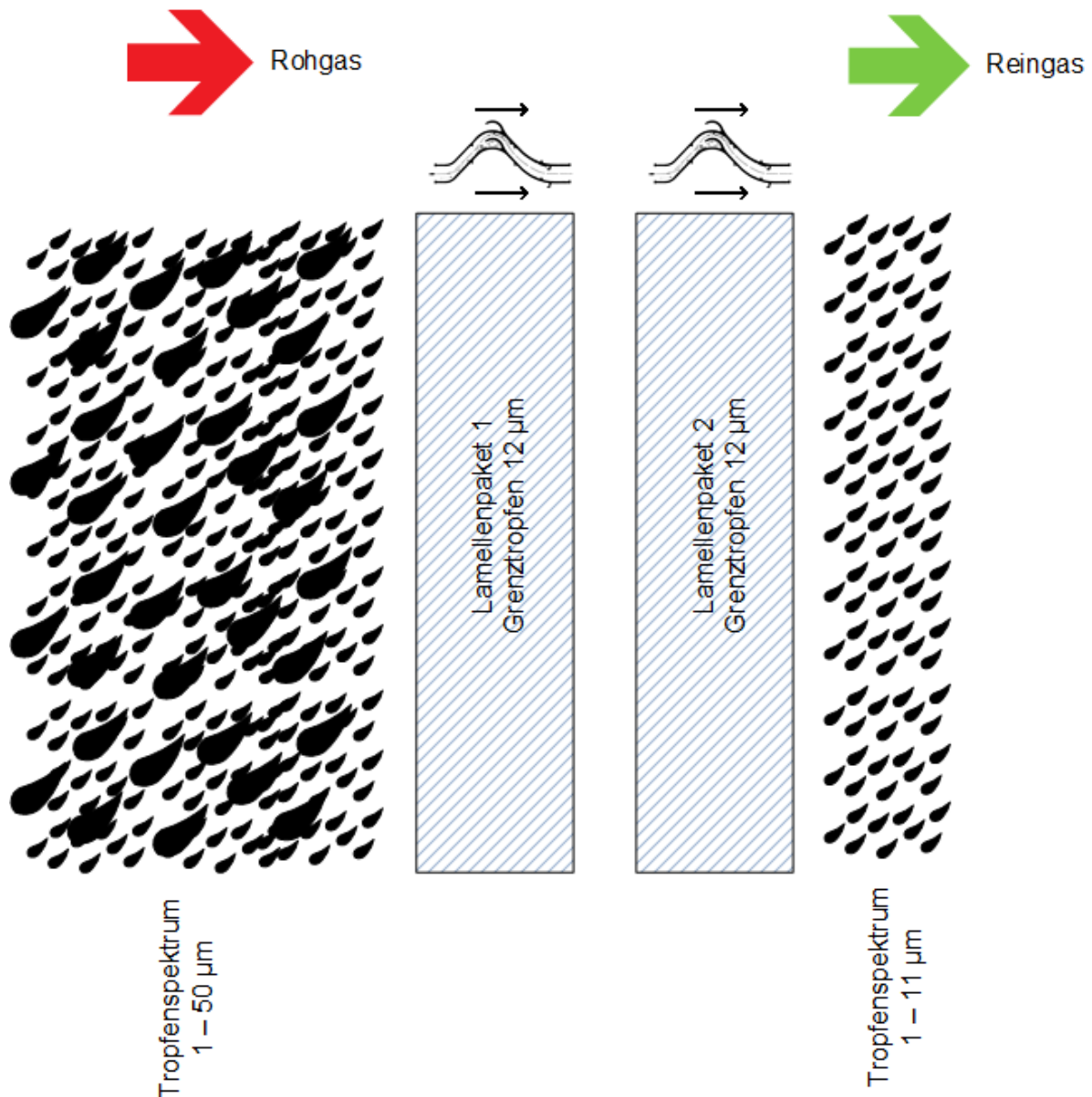


Abb. 3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines klassischen Lamellenabscheiders

Alle Tropfen, die kleiner sind strömen ungehindert durch den Abscheider und finden sich im Reingas hinter der Abluftreinigung wieder. Neben diesem Problem hat der Nasswäscher noch ein weiteres Problem, im Hinblick auf kleine Emissionsgrenzwerte.

Durch die Bedüsung in der Sprühzone werden an der Düse, unter bestimmten Voraussetzungen, neue kleinste Aerosoltropfen gebildet, die eine Gefahr darstellen können und kontraproduktiv sind. Das Wasser der Sprühzone wird in einem Kreislauf geführt und muss bei Sättigung in bestimmten Intervallen ausgetauscht werden. Das bedeutet, je nach Rohgasgehalt und Wechselintervall, ein hohes Abwasseraufkommen. Elektrolytische Chrombäder müssen gekühlt werden um den Prozess der Chromabscheidung in einem optimalen Temperaturbereich zu halten. Der elektrolytische Prozess heizt das Bad auf. In der Regel wird die Kühlung mit einem Kühlkreislauf über Badwärmetauscher mittels Kühlmaschine realisiert.

### **3 Stand der Technik einer modernen Chromabluftanlage**

Bei der Absaugung und Behandlung von chromhaltigen Prozessen, sollten die Chrom-Aerosole bereits an der Entstehungsstelle weitestgehend abgeschieden werden. Das hat den Vorteil, dass die weiter führende Rohrleitung nicht unnötig hoch mit der aggressiven Chromsäure belastet und der Hauptabscheider dadurch entlastet wird. Die Kondensatbildung und Leckage Gefahr innerhalb der zuführenden Sammelrohrleitung kann dadurch minimiert werden. Mittels Vorabscheidermodulen, die zusätzlich auch intervallmäßig besprüht sein können, welche direkt auf dem Abluftstutzen der Absaugstege montiert sind, wird ein Großteil der Chromaerosole abgeschieden und dem Bad direkt wieder zugeführt. Bei der Abscheidung im nachgeschalteten Hauptabscheider handelt es sich um eine Trockenabscheidung der Rest-Aerosole. Dies ist durch eine neuartige und sehr effiziente Abscheidertechnologie möglich. Der Abscheider wird nicht wie bisher dauerhaft, sondern nur intervallmäßig zu Reinigungszwecken besprüht. Dieser Typ Abscheider, folgend CNA (Chromnebelabscheider) genannt, kann abwasserfrei betrieben werden, da die, im Vergleich, geringen anfallenden Prozesswassermengen dem Chromprozess wieder zugeführt werden können.



*Abb. 4: Chromnebelabscheider eines Hartchromprozesses, Abluftleistung 28.000 m<sup>3</sup>/h*

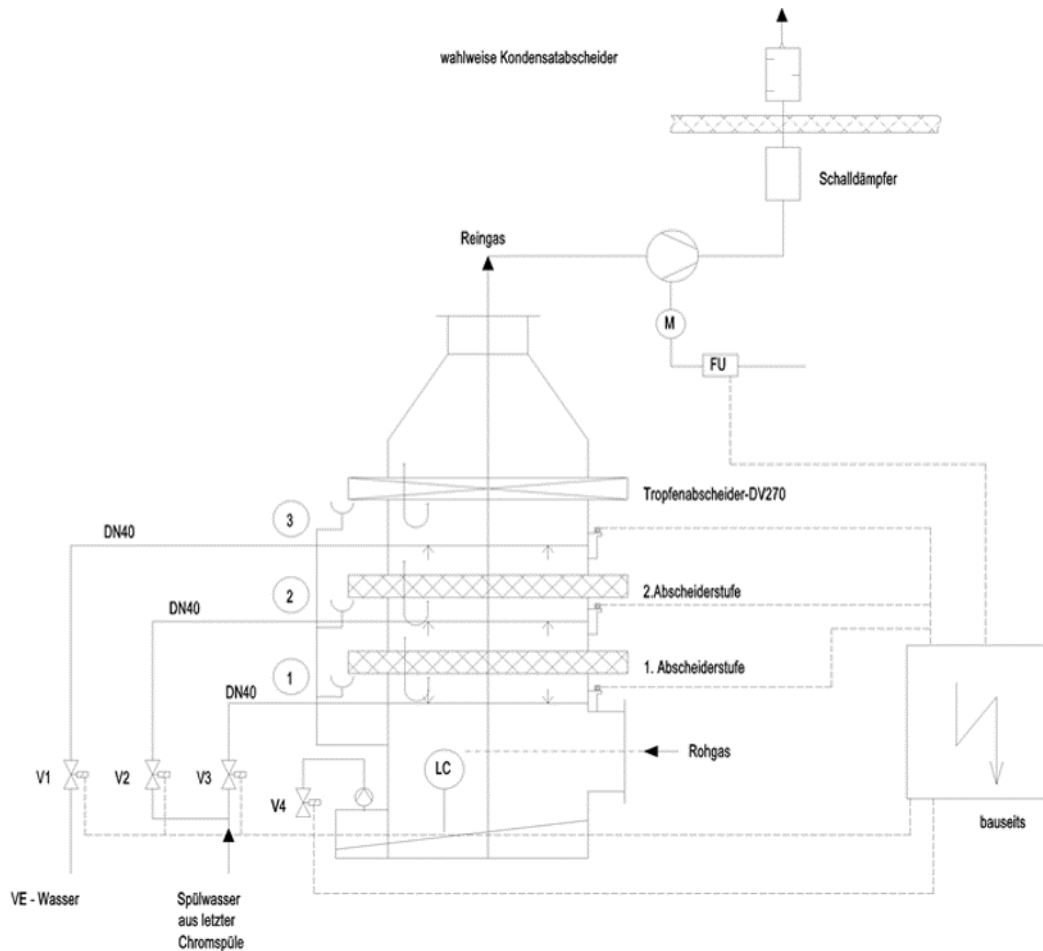


Abb. 5: Einfaches Fließschema eines Chromnebelabscheiders

Mit diesem chromhaltigen Wasser können zum Beispiel die Verdunstungsverluste des Chrombades aufgefüllt werden. Es ist somit möglich einen geschlossenen Kreislauf zwischen Chrombädern und der Abluftanlage zu bilden. Dadurch wird die Ressourceneffizienz gesteigert und der Elektrolytverlust aus dem Prozess minimiert. Zur trockenen Abscheidung der Chromaerosole werden neuartige Monofilament-Kissen eingesetzt.



## Chromnebelabscheider mit Monofilamentabscheidern

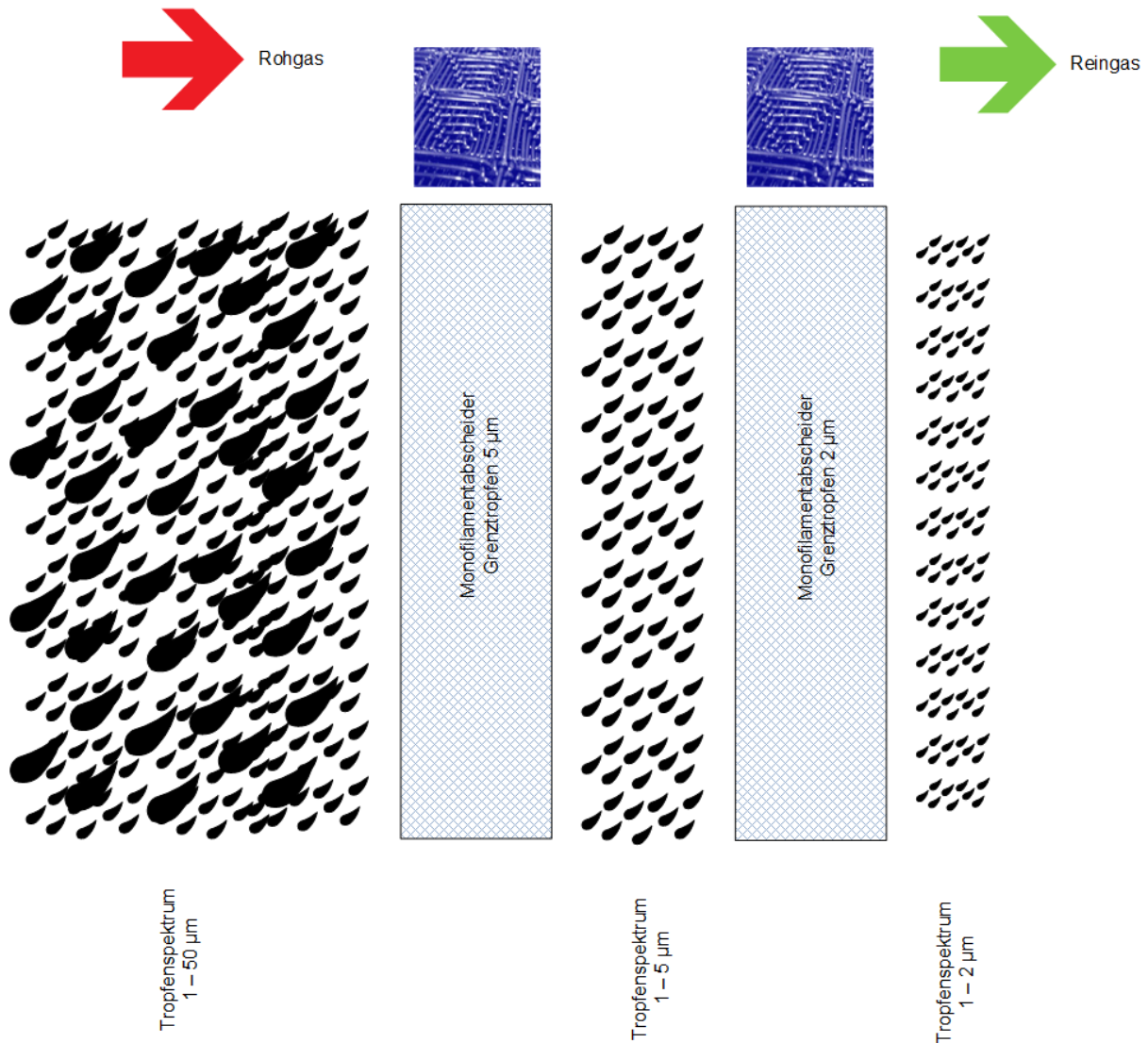


Abb. 6: Schematischer Aufbau und Funktionsweise der Abscheidung mit Monofilament-Kissen

Da die Chromsäure sich in den Abscheiderkissen anreichert, müssen diese Kissen in definierten Intervallen entweder mit VE-Wasser oder Spülwasser, aus der schmutzigsten Stufe, besprüht werden, um eine Sättigung der Kissen zu vermeiden. Der Kissenbau besteht aus mehreren Lagen und ist vom jeweiligen Prozess und den behördlichen Forderungen abhängig. Schon der Standardaufbau besitzt einen Grenztropfen  $< 5 \mu\text{m}$  und unterschreitet den TA-Luft Grenzwert um das 4-fache auf  $0,0125 \text{ mg/m}^3$  Chrom hinter dem CNA. Durch den modularen Kissenbau sind noch kleinere Grenztropfen,  $1-2 \mu\text{m}$ , und somit noch kleinere Grenzwerte im Reingas

möglich. Auch eine spätere Nachrüstung oder Ergänzung im Kissenaufbau stellt kein Problem dar und gibt dem Endkunden eine langjährige Sicherheit auch die zukünftigen Chromgrenzwerte einhalten zu können. Es muss dann nicht mehr die gesamte Anlage ausgetauscht, sondern eventuell nur der Kissenaufbau angepasst werden. Auch Altanlagen können über einen nachgeschalteten Abscheider nachgerüstet werden. Durch Integration eines atmosphärischen Verdunstungskühlers kann die Abwassermenge weiter reduziert, die Spülen sauberer gehalten, die Verdünnung des Chromelektrolyten vermieden und zusätzlich die Elektrolytkühlung realisiert werden. Die Investition einer Kühlmaschine für die Chromelektrolytkühlung kann eingespart werden. Besonders im Hinblick auf die laufenden Betriebskosten hat der Verdunstungskühler große Vorteile im Vergleich zur Kühlmaschine. Bei einer Kühlmaschine werden circa 30% der notwendigen Kühlleistung als elektrische Aufnahmeleistung benötigt. Bei einer beispielhaften Kühlleistung von 300 kW im Chromprozess, würde das einer elektrischen Aufnahme von ca. 90 kW entsprechen. Die gleiche Kühlleistung kann in einem atmosphärischen Verdunstungskühler mit zwei Tauchpumpen á 3 kW elektrischer Leistung erreicht werden. Dies entspricht einem Zehntel der Betriebskosten der Kühlmaschine.



*Abb. 7: Atmosphärischer Verdunstungskühler zur Chrombadkühlung, 5.000 m<sup>3</sup>/h, 260 kW Kühlleistung*

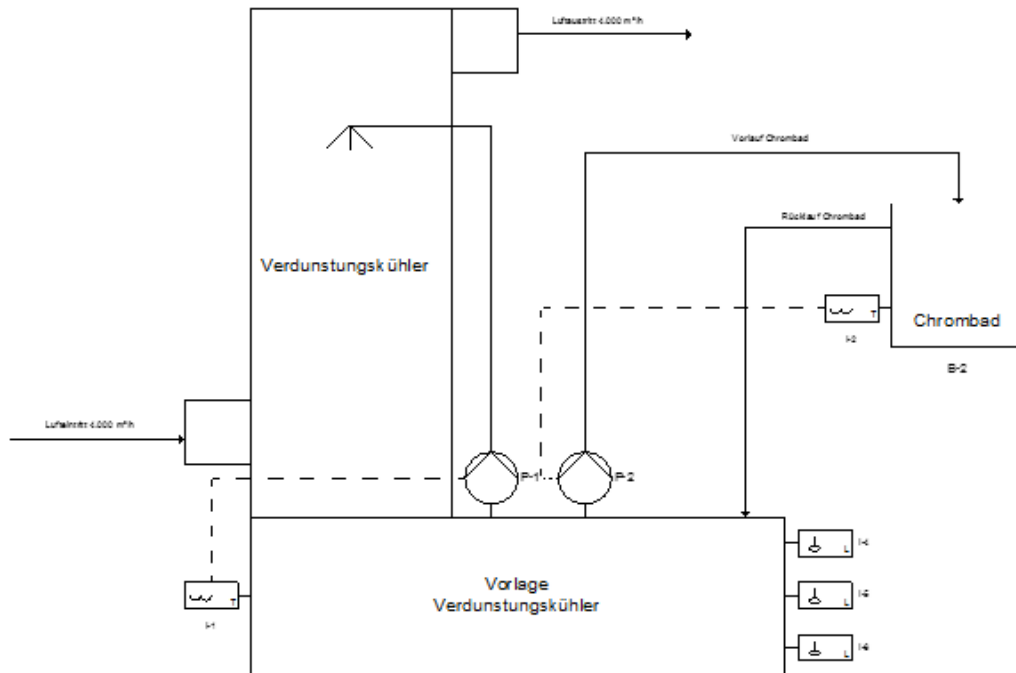


Abb. 8: Einfaches Fließschema eines atmosphärischen Verdunstungskühlers

Im Falle der Elektrolytkühlung wird die warme Chromsäure direkt im Gegenstrom in den Abluftstrom eingedüst. Durch Wasserverdunstung aus dem Elektrolyt wird dieser gekühlt und verschleppte Spülwässer der Chromsäure entzogen. Da der Verdunster zum einen zur Abwasserverdunstung und zur Kühlung eingesetzt werden kann, ist die führende Größe bei der Auslegung sehr wichtig. Wenn der Verdunster auf Kühlung des Elektrolyten eingesetzt wird, ist die führende Größe die Elektrolyttemperatur und die dazugehörige Wasserverdunstung ein positiver Nebeneffekt. Bei der Auslegung eines geschlossenen Kreislaufes mit integriertem Verdunster muss dies beachtet werden. Generell kann ein Verdunster in fast jeder Abluftanlage zur Abwasserreduzierung eingesetzt werden. Beide Aggregate, sowohl der atmosphärische Verdunstungskühler als auch der Chromnebelabscheider, können konstruktiv in einem gemeinsamen Gehäuse integriert werden und somit sehr platzsparend aufgebaut werden. Im Hinblick auf die immer schärferen Emissionsgrenzwerte empfiehlt es sich im Kamin einen zusätzlichen Polzeifilter zu integrieren. Diese letzte Abscheidereinheit im oder auf dem Kamin fungiert zusätzlich als Kondensatabscheider für die sehr feuchte und im Kamin auskondensierende

Prozessluft. Auskondensierte und mitgerissene Tropfen im Kamin werden dadurch nochmals abgeschieden. Je nach Anwendungsfall kann dieser Kondensatabscheider / Polzeifilter mit Demistern oder ebenfalls mit Monofilament-Kissen ausgestattet werden. Alle oben beschriebenen Techniken sind auch bei Altanlagen nachrüstbar. Auch Altanlagen können somit auf bessere Grenzwerte  $< 0,05 \text{ mg/m}^3$  nachgerüstet werden. Die Machbarkeit und nachträgliche Umsetzung eines geschlossenen Kreislaufes bei Altanlagen muss individuell geprüft und betrachtet werden. Der Vollständigkeit halber, in Bezug auf den Stand der Technik, soll hier auf die Möglichkeit einer Wärmerückgewinnung hingewiesen werden. Diese ist in verschiedenen Varianten möglich und muss von Fall zu Fall ausführlich geprüft und betrachtet werden. Sowohl die Wärmerückgewinnung aus Abluft als auch aus Flüssigkeiten ist technisch machbar.

#### **4 Ausblick in die Zukunft, Forschung und Entwicklung**

Es ist abzusehen, dass die Emissionsgrenzwerte für Chrom zukünftig weiter gesenkt und verschärft werden. Die noch aktuelle Fassung der TA-Luft aus 10/2002 wird in absehbarer Zeit überarbeitet werden. Im Hinblick auf die Sicherung des Standorts Deutschland ist es wichtig entsprechende Techniken zur Hand zu haben um die kommenden Grenzwerte einhalten zu können und gleichzeitig Betriebskosten zu sparen. Auch der abwasserfreie Chromprozess wird immer häufiger von den Behörden ins Gespräch gebracht und teilweise schon gefordert. Es gibt bereits heute Anlagen, die die Abwasserfreiheit erreichen. Bei fundierter Planung und frühzeitiger Beratung stellt die Abwasserfreiheit, bezogen auf den Chromprozess, schon heute kein Problem mehr dar. Im Hinblick auf schärfer werdende Grenzwerte und die zukünftige Gesetzgebung muss bei Neuentwicklungen die „Null-Emission“ für krebserregende Luftschadstoffe im Vordergrund stehen. Aktuelle, interne und geförderte Entwicklungsprojekte haben dies schon heute zum Ziel.

#### **Literatur**

- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2002): Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft
- Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz (2013): Bundes-Immissionsschutzgesetz BImSchG
- Umweltbundesamt (2005): Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

Anschrift der Verfasser:

Dipl.-Ing. Patric Hering  
Sascha Hering  
Airtec Mueku GmbH  
Im Ganzacker 1  
56479 Elsoff-Mittelhofen  
info@airtec-mueku.de



# Untersuchung und Modellierung von Wasserkreisläufen

Joachim M. Marzinkowski

Düsseldorf

## Kurzfassung

Auf der Basis der Ergebnisse wissenschaftlicher Projekte und durch Praxisuntersuchungen zur Elimination von Fluortensiden aus dem Wasser der Kaskadenspülung nach der Chrombeize und dem Chromelektrolyten wurde ein Konzept zur verbesserten Wasserkreislaufführung erarbeitet. Über die Möglichkeiten der Rückgewinnung des Fluortensids und Grenzen der Verfahrenstechnik wird berichtet. Eine wichtige Voraussetzung besteht im Einsatz des Netzmittels 6:2 FTS ohne Zusatz von PFBS. Die Verfahrensstufen Vorfiltration, Kation- und Anionentauscher, Umkehrosmose und Aktivkohlefilter werden zu ihrer Funktion im Kreislaufkonzept und zu den Randbedingungen vorgestellt. Eine großtechnische Umsetzung der im kleintechnischen Maßstab erprobten Reinigungsstufen konnte bisher nicht verwirklicht werden.

## 1 Wasserkreisläufe in der jüngeren Entwicklung

Die Kreislaufführung von Spülwasser ist in der Galvanotechnik in erster Linie aus Gründen der Wassereinsparung und der Verringerung des Aufwandes bei der Abwasserbehandlung seit vielen Jahren weit verbreitet [Hartinger<sup>1</sup>]. Kreislaufspülen bestehen typischerweise aus der eigentlichen Fließspülkaskade, die im Gegenstrom zum Materialfluss mit Spülwasser beschickt wird und der eine oder mehrere Standspülen vorgeschaltet sind, sowie aus zwei in Reihe geschalteten Ionentauschern als Festbettfilter zur Reinigung des im Kreis geführten Spülwassers (siehe nachfolgende Abbildung 1). Oft sind Wasserkreisläufe anzutreffen, die saure bzw. basische Spülwässer aus verschiedenen Prozessstufen zusammenfassend behandeln. Das ist nicht unproblematisch, da dadurch Fremdionen, die nach dem Ionentauscher noch in geringer Konzentration vorhanden sind, über alle

---

<sup>1</sup> Siehe Seite 362 ff

Kreislaufspülen verteilt werden, die an die Ionentauscher angeschlossen sind. Die gesetzliche Entwicklung der vergangenen Jahre, die zu einer Aufnahme von Perfluoroktansulfonsäure und deren Derivate (PFOS) in die Liste prioritärer Stoffe geführt hat [EU-Richtlinie 2013], verlangt auch eine Überarbeitung der bestehenden Wasserkreislaufkonzepte in der Galvanik.

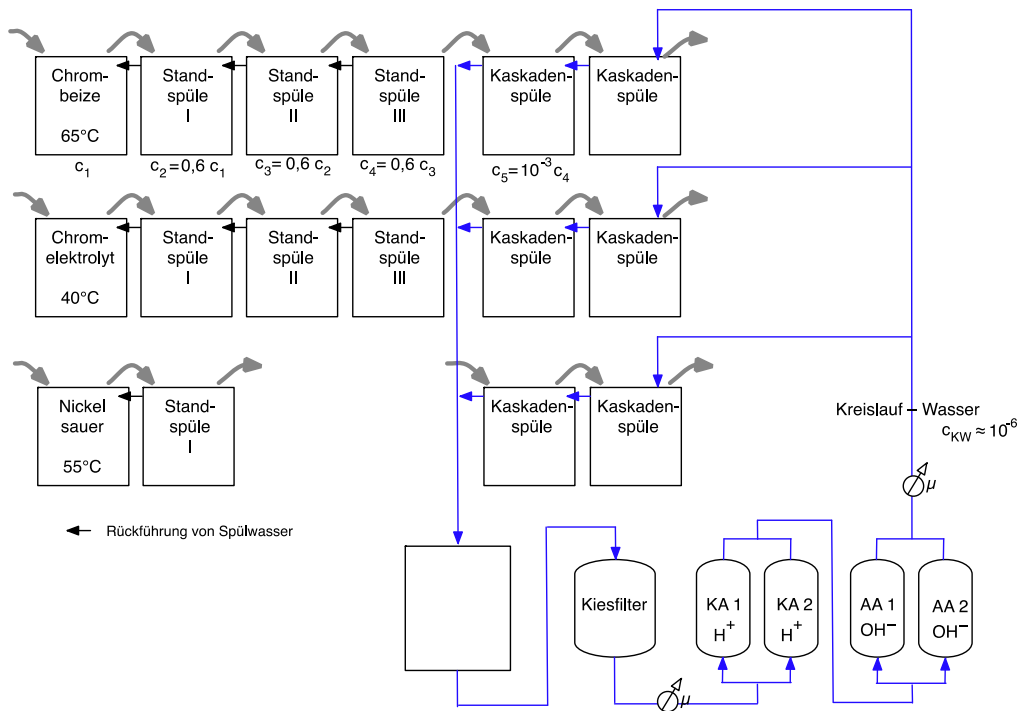


Abb. 1: Gängiges, stark vereinfachtes Schema zum Anschluss mehrerer Kaskadenspülen an einen Wasserkreislauf. Der Konzentrationsverlauf ist für den Verfahrensschritt der Chrombeize dargestellt. Die Ionenkonzentration im Kreislaufwasser nach den Ionentauschern (KA und AA) ist bezogen auf alle Ionenarten im Zulauf zur Kreislaufanlage. Zur Kontrolle der Ionentauscherkapazität sind je eine Leitfähigkeitssonde vor und nach der Kreislaufanlage eingerichtet.

Langfristige Lösungen für die Verchromung von Kunststoffen sollten davon ausgehen, dass einerseits die Konzentration von Fluortensiden an der Übergabestelle in die Kanalisation auf ein umweltverträgliches Minimum begrenzt, andererseits aber ein Optimum für Arbeitsschutz und Qualität geleistet wird. Dass die Verfahren wirtschaftlich durchführbar sein müssen, versteht sich im Hinblick auf die



Standortsicherung der Betriebe in Deutschland von selbst. Im Rahmen eines Forschungsvorhabens [GALVAREC 2011] und nachfolgender, bisher nicht veröffentlichter Untersuchungen der Bergischen Universität wurde das Ziel einer verbesserten Wasserkreislaufführung mit gleichzeitiger Rückgewinnung von Wertstoffen angegangen. Im Blickwinkel war auch der Umstand, dass der mit Fluortensiden beladene Adsorber am Ende zu verbrennen ist. Um den damit verbundenen hohen Wertstoffverlust und auch den Umstand nicht genau geklärter Verbrennungsstoffe der Fluortenside zu vermeiden, ist eine möglichst lange Standzeit der Adsorber erwünscht.

## **2. Untersuchungen zur Ad- und Desorption der Fluortenside PFBS, PFOS und 6:2 FTS**

Zu Beginn der experimentellen Arbeiten war der Wechsel von PFOS als Sprühnebelverhinderer und Netzmittel auf ein Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) im untersuchten Betrieb einer Kunststoffgalvanik schon erfolgt. Dennoch wurde auch PFOS in die Untersuchungen einbezogen, da es deutliche Vorteile gegenüber den seit wenigen Jahren alternativ eingesetzten polyfluorierten Mitteln bietet. Die Netzwirkung ist bei niedriger Einsatzkonzentration lang andauernd und gewährleistet gleichzeitig einen bestmöglichen Arbeitsschutz sowie hohe Produktqualität. Für die Versuche stand eine ca. 50 %ige, wässrige PFOS-Lösung zur Verfügung. Diese enthielt aus Gründen der Fließfähigkeit und leichteren Anwendung im Galvanobetrieb einen Anteil von 10 % an PFBS (Perfluorbutansulfonat). Auch das in der Praxis der Kunststoffgalvanik eingeführte Fluortelomersulfonat enthielt PFBS als Lösevermittler. Beim vormaligen Einsatz im Chromat-Elektrolyten betrug die Konzentration von PFOS max. 80 mg/L; im Vergleich dazu wird das alternativ eingesetzte 6:2 FTS mit einer Konzentration im Chromelektrolyten bis 1 g/L zudosiert, ohne die mit PFOS eingehaltene niedrige Oberflächenspannung zu erreichen<sup>2</sup>. In der Zwischenzeit hat

---

<sup>2</sup> In VE-Wasser weist 1 mmol/L PFOS einen Oberflächenspannungswert von 22,5 mN/m auf (Ringabreißmethode). Den gleichen Oberflächenspannungswert erreicht man unter vergleichbaren Bedingungen erst bei einer 6:2-FTS-Konzentration von 3 mmol/L. In den konzentrierten Chromat-Bädern der Beize und des Chromelektrolyten stellt der hohe Salzgehalt einen limitierenden Faktor dar, weswegen die Oberflächenspannungswerte deutlich höher ausfallen: PFOS: 35 bis 40 mN/m; 6:2 FTS: 42 bis 45 mN/m [Galvarec 2011].

die geänderte gesetzliche Situation zu einem Verwendungsverbot für PFOS wegen seiner Persistenz und des Verdachts der krebserregenden Wirkung geführt. Weitergehende Entwicklungen zur Wasserkreislaufführung und Rückhaltung von Fluortensiden müssen, wenn sie direkt an der Kaskade ansetzen, sich daher auf die derzeit im Einsatz befindlichen Tenside beschränken, in diesem Fall auf das 6:2 FTS.

Die Eignung von basischen Ionenaustauschern und auch der Aktivkohle hinsichtlich der Adsorption von Fluortensiden und Chromat hängt bei einem länger andauernden Einsatz insbesondere von der oxidativen Beständigkeit ab. Schon in geringer Konzentration des starken Oxidationsmittels ( $< 1$  g/L Chromsäure) kam es bei einer Beladung ohne Regeneration zu der erwarteten Oxidation und Schädigung aller Adsorptionsmaterialien, die im stark sauren pH-Milieu höher war als im neutralen pH-Milieu. Für eine Kreislaufführung des Spülwassers ist daher eine möglichst geringe Konzentration an Chromat und ein möglichst neutraler pH anzustreben. Drei Standspülen nach der Chrombeize bzw. dem Chromelektrolyten mit einer entsprechend abnehmenden Chromat-Konzentration und Badpflege, eine jeweils ausreichend lange Abtropfzeit und die Vermeidung von Verschleppungen, z. B. durch schöpfende Teile, sind erfahrungsgemäß brauchbare Maßnahmen. Ungünstig verhalten sich Tenside, die stabile Schäume bilden. Schaumhöhe und Schaumzerfallzeit von 6:2 FTS sind bei der entsprechenden Anwendungskonzentration ungünstiger als die von PFOS. Der an den Gestellen und der Oberfläche der Teile anhaftende Schaum ist ein Hinweis auf eine überhöhte Tensidkonzentration im Prozessbad und eine der Ursachen für eine stärkere Verschleppung von Chromat und Fluortensid bis in die Kaskadenspüle. Eine an den Umsatz angepasste Zudosierung des Fluortensids ist mindestens zu empfehlen.

Für die Ermittlung der Adsorptionskapazität von Tensid und Chromat wurden zuerst Versuche nur im Labormaßstab durchgeführt. Eingesetzt wurden jeweils 200 mL einer verdünnten Lösung (1:200), die der ersten Standspüle nach dem Chromelektrolyt entnommen waren und die im Experiment während 24 h über jeweils 10 g unterschiedlich basischer Anionenaustauscher im Vergleich zu Aktivkohle geführt wurden. Hierbei zeigte sich bei allen eingesetzten Ionenaustauschern zunächst eine Senkung der Konzentration an Fluortensiden. Nach mehreren, schnell hintereinander folgenden Zugaben wurden bei den Ionenaustauschern eines Lieferanten

eine vorzeitige, unerwartete Desorption von 6:2 FTS festgestellt, die auf eine zu geringe Beständigkeit des Ionenauschers gegenüber Chromat zurückgeführt wurde. Die Ionenaustauscher eines anderen Herstellers hielten 6:2 Fluortelomersulfonat bis zum Erreichen der Beladungsgrenze zurück. Diese makroporösen Ionenaustauscher mit tertiären Aminen bzw. tertiären/quaternären Aminen als funktionellen Gruppen (min. 2,7 bzw. 2 mmol/g) und auch die Aktivkohle zeigen eine einheitliche Adsorption der drei Fluortenside. [Albers 2011].

Die Effektivität der Adsorption, ausgedrückt durch die Koeffizienten  $K_{ads}$  bzw.  $k_{ads}$ , korreliert mit der Oberflächenaktivität der Tenside und der Oberfläche der Materialien. So steigt die Effizienz der Adsorption in der Regel in der Reihe PFBS < 6:2 FTS < PFOS. Eine identische Affinitätsreihenfolge konnte auch in der HPLC-Trennung der Tenside beobachtet werden. Den Ergebnissen zufolge ermöglicht Aktivkohle die schnellste Badreinigung, was auf die wesentlich größere Adsorptionsoberfläche (unpolare Wechselwirkungen) zurückgeführt wird. Bei einer Mehrfachbeladung der Adsorber bis zur Beladungsgrenze zeigt sich jedoch, dass die Adsorptionskapazität und Affinität der Aktivkohle gegenüber Fluortensiden insgesamt geringer ist als die einer vergleichbaren Grammmenge der Ionenaustauscher.

Bei einer Regenerierung der Ionenaustauscher zur Rückgewinnung von Chromsäure wird das PFBS fast vollständig desorbiert. Wenn daher nicht nur ein Wasserkreislauf, sondern auch ein Recycling der Fluortenside und auch der Chromsäure erwünscht ist, sollte nur ein „reines“ Fluortensid, also ohne Lösevermittler PFBS, eingesetzt werden [Albers 2011].

Tab. 1: Werte von  $k_{ads}$  und  $K_{ads}$  für PFBS, 6:2 FTS und PFOS in Vorlage I bei der Adsorption auf verschiedenen Adsorbentmaterialien. Ebenfalls angegeben ist der Korrelationskoeffizient  $r^2$  aus der Auftragung von  $\log(c_i/c_0)$  gegen  $m$  [Albers 2011]

	Acticarbon			AT (tert. Amin)			AT (tert./quat. Amin)		
	PFBS	6:2FTS	PFOS	PFBS	6:2FTS	PFOS	PFBS	6:2FTS	PFOS
$k_{ads}$ [1/h]	1,65	1,71	1,72	0,63	0,71	1,05	1,03	1,19	0,97
$K_{ads}$	0,99	1,02	1,03	0,45	0,51	0,75	0,73	0,84	0,69
$r^2$	0,99	1,00	0,98	0,97	0,98	0,99	0,94	0,93	0,92

Zusammenfassend kann aus den Untersuchungen im Labor- und dann auch im kleintechnischen Maßstab zur Adsorption der Fluortenside aus chromathaltigen Lösungen folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

- Von den drei Fluortensiden wird PFBS mit zunehmender Beladung der Adsorber in geringerem Maße sowohl durch Anionentauscher als auch durch Aktivkohle zurückgehalten. Die Adsorptionsrate für PFBS betrug bei einem schwach basischen Ionentauscher 25 % und für eine Granulat-Aktivkohle < 10 % [Albers 2011].
- Auf unterschiedlich basischen, makroporösen Anionentauschern besteht kein signifikanter Unterschied in der Adsorption von PFOS und 6:2 FTS (Gleichgewichtskonzentration 4 g/L  $\text{CrO}_3$ , Langmuir-Koeffizient  $N_s$  als Ausdruck für die maximale Oberflächenkonzentration bei ca. 2 mmol/g). Deutliche Abweichungen waren zum Korrelationskoeffizienten  $r^2$  zu beobachten; das Langmuir-Modell geht von einer einheitlichen Struktur des Adsorbentmaterials aus, das bei makroporösen Materialien jedoch nicht gegeben ist [Albers 2011].

- Chromsäure wird bevorzugt adsorbiert. Nimmt die Chromsäurekonzentration ab, wird PFOS bevorzugt adsorbiert. Die Adsorption von PFOS und auch von 6:2 FTS reagiert demnach auf Schwankungen des Chromsäuregehalts und sicherlich auch des Sulfatgehalts des Wassers. Eine nahezu vollständige Adsorption von PFOS mit einem Anionentauscher ist über einen längeren Zeitraum möglich. 6:2 FTS hat jedoch eine geringere Affinität zu schwach basischen Anionentauschern als PFOS [Galvarec].
- Desorption der Fluortenside von Aktivkohle:  
Schon mit Wasser können ca. 10 % des auf der Aktivkohle adsorbierten PFOS eluiert werden, ca. 50 % mit einer ammonalkalischen Methanollösung.  
Für das auf der Aktivkohle adsorbierte 6:2 FTS wird eine ammonalkalische Methanollösung benötigt, dann werden ca. 70 % eluiert [Albers 2011].
- Aktivkohle ist kein geeignetes Mittel, um Fluortenside in einem längerfristigen Prozess aus Spülbädern der Galvanik zu entfernen. Die Bindung von PFOS und auch 6:2 FTS auf Aktivkohle wird durch anwesendes Chromat beeinflusst [Albers 2011].
- Die Regeneration von Ionentauschern erfolgt in der Regel mit zwei Bettvolumen Natronlauge. Dabei werden auf schwach basischen Anionentauschern die tertiären Amine deprotoniert und die adsorbierten Anionen von dem Adsorber gelöst. Auf quarternären Aminen erfolgt eine Verdrängung durch den Überschuss an Hydroxyd-Ionen. Dass eine solche Regeneration im Fall von PFOS nicht gelingt, wird auf die Fällung des weniger löslichen PFOS-Natriumsalzes zurückgeführt, das an der Adsorberphase verbleibt. Eine ammonalkalische Methanollösung führt hingegen zur weitgehenden Desorption von PFOS [Albers].

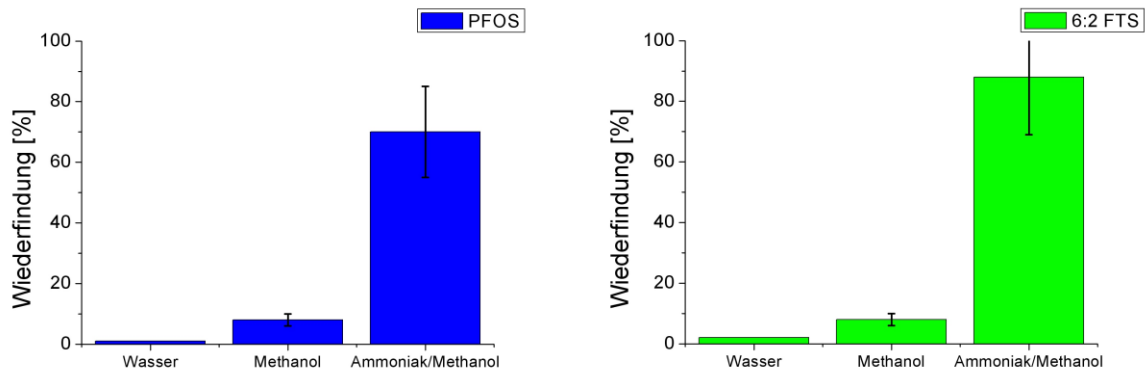


Abb. 2: Vergleich der Eluitionsraten von PFOS (Adsorptionsrate: 0,16 mmol/g) und 6:2 FTS (0,18 mmol/g) nach Eluation von MP62 mit Wasser, Methanol und ammoniakalischem Methanol [Albers 2011]

Schwach basische Ionentauscher sind gut geeignet für die Adsorption von Fluortensiden. Solange freie Kapazität der Ionentauscher vorhanden ist, wird es zur Adsorption der Tenside neben Chromat- und Sulfationen kommen. Die Konzentration der Chromat- und der Sulfationen ist um den Faktor ca. 1.000 größer als die des 6:2 FTS.

Bei der Regeneration des Ionentauschers mit Natronlauge zeigt sich, dass nicht nur das Chromat, sondern auch das derzeit in der Galvanik als Alternativnetzmittel eingesetzte Fluortelomersulfonat desorbiert wird. Im Vergleich zu PFOS ist daher eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich. Der Ionentauscher ist nach vollständiger Beladung nicht weiter verwendbar und muss entsorgt oder (extern) in zwei Stufen mit zunächst ammonalkalischer Methanollösung und dann Natronlauge regeneriert werden. Die Eluation mit ammonalkalischer Methanollösung setzt explosions- und brandgeschützte Einrichtungen voraus. Sie ist aber offensichtlich die einzige Methode zur getrennten Rückgewinnung von 6:2 FTS und Chromat.

- Ein teilweise oxidativer Abbau des 6:2 FTS durch Einwirkung der Chromsäure kann nicht ausgeschlossen werden. Oxidationsprodukte sind perfluorierte Carbonsäuren der Kettenlänge C4 bis C7. PFOS ist unter den Bedingungen der Chrombeize und des Chromelektrolyten stabil. Unterschiedliche Säurestärke und Kettenlänge der Perfluorcarbonsäuren gehen mit einer unterschiedlichen Affinität bzw. Adsorption insbesondere bei den Anionentauschern einher [Albers 2011].
- In Bezug auf die Eliminierung aus dem Teilstrom der Verchromung kann das 6:2 FTS nicht als Alternative zum PFOS angesehen werden.

### **3 Konzeptionierung eines Wasserkreislaufsystems mit Rückhalt bzw. Rückgewinnung von Einsatzstoffen**

Um eine Vorstellung zu erhalten, welche Bedingungen für eine Wasserkreislaufführung mit Rückgewinnung von Einsatzstoffen zu beachten sind, wurde eine vereinfachte Prozessbilanz (Beispiel Chrombeize) erstellt. Die Basis bildeten mehrfach wiederholte, zu unterschiedlichen Zuständen der Prozess- und Spülbäder durchgeführte chemische Analysen. In der Bilanz sind für Prozessbad und die drei Standspülen die Durchschnittswerte eingesetzt. Für die Kaskadenspüle wurde eine Zielkonzentration für Chromat, Sulfat und Fluortensid eingesetzt. Der gezeigte Ausschnitt zur galvanischen Kunststoffbeschichtung entspricht dem Stand der Technik. Das Ziel bestand in der Rückgewinnung von Chromsäure und Fluortensid, indem das Kreislaufwasser der Kaskadenspülen durch eine geeignete Kombination von Ionentauschern und weiteren Reinigungsschritten vollständig entionisiert wird. Bei der Regeneration des Anionentauschers war eine Rückgewinnung der Chromsäure und des Fluortensides erwünscht.

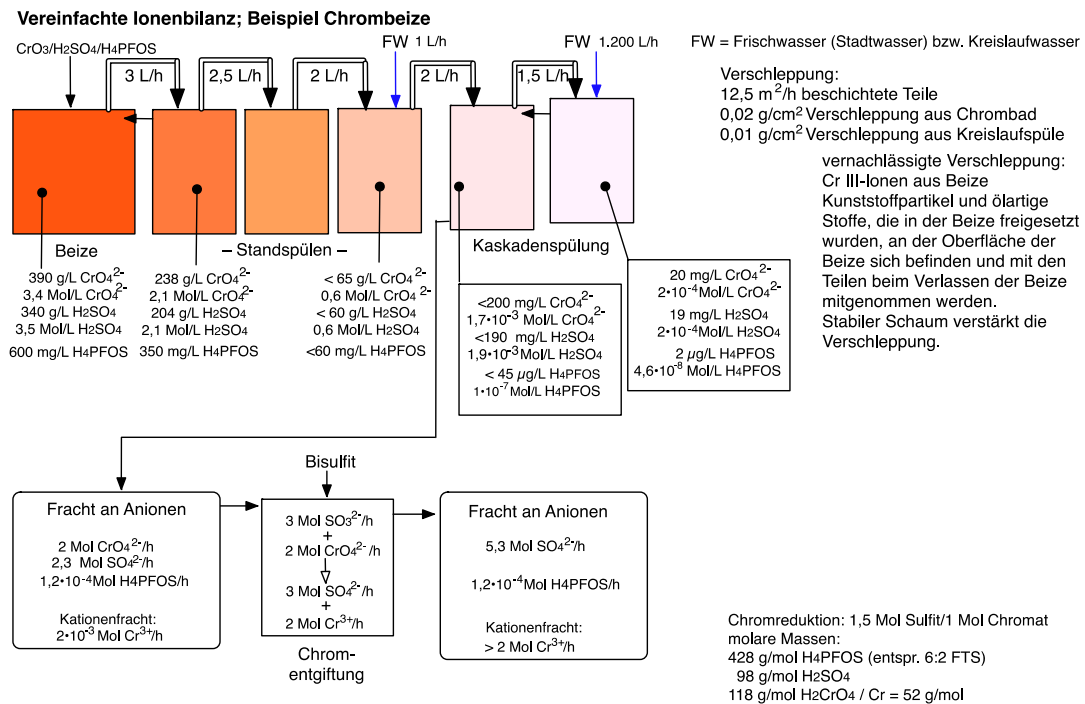


Abb. 3: Vereinfachte Bilanzierung der Ionenkonzentrationen und -frachten am Beispiel der Chrombeize

Vom Prozessbad ausgehend nimmt die Konzentration der Chromsäure und der Schwefelsäure größenordnungsmäßig um den Faktor 0,6 ab. Durch die hohe Verdünnung mit Kreislaufwasser der ersten Spüle der zweistufigen Kaskade stellt sich bezogen auf die Ionen Chromat und Sulfat im optimierten Spülbetrieb eine Konzentration von  $1,7 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $1,9 \cdot 10^{-3}$  Mol/L ein. Für das Fluortensid 6:2 FTS wurde eine durchschnittliche Konzentration von  $10^{-7}$  Mol/L ermittelt (im „Normalbetrieb“ gemessene Konzentration 1.200 bis 3.600 µg/L 6:2 FTS entspr.  $2,8 \cdot 10^{-6}$  bis  $8,5 \cdot 10^{-6}$  Mol/L). Unter den angestrebten Bedingungen führt dies zu einer Frachtbilanz von 2 Mol/h Chromat, 2,3 Mol/h Sulfat und  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/h 6:2 FTS.

Um die Kapazität des Ionentauschers möglichst weitgehend für das Fluortensid zu erhalten, muss wegen der hohen Frachten an Chromat und Sulfat eine regelmäßige Regenerierung erfolgen. Fraglich ist, ob der Anionentauscher deshalb vor oder nach der Chromentgiftung eingerichtet werden soll. Vor der Entgiftung kann das gereinigte Wasser im Kreislauf zurück in die Kaskadenspüle geführt werden. Die bisherige



Reihenfolge von Kationen- und Anionentauscher muss dabei beibehalten werden, um eine Ausfällung des Chrom(III)-hydroxids zu vermeiden. Chrom(III)-Ionen liegen in geringer Konzentration im Spülwasser vor. In halbtechnischen Versuchen konnte eine Reduktion des Fluortensidgehalts durch den Anionentauscher um 99 % erzielt werden. Aber um das Kreislaufwasser als reines, „entionisiertes“ Wasser für die abschließende Sprühspülung verwenden zu können, ist eine weitergehende Reinigung erforderlich.

Nach der Entgiftung und vor der Zusammenführung mit anderen Abwasserströmen sowie der dann folgenden physikalisch-chemischen Behandlung des Abwassers würde sich der Einsatz eines Anionentauschers nur dann anbieten, wenn die Verunreinigung des wiederum vorgeschalteten Kationentauschers durch Fluortensid auf ein sehr geringes Maß beschränkt werden kann. Das ist jedoch fraglich. Bei der Regenerierung des Kationentauschers würde dann eine geringe Menge des Fluortensids, das im Kationentauscher angelagert wurde, bei der Behandlung mit Salzsäure in die Abwasserbehandlung gelangen und dort mit anderen Kat- und Anionen vermischt werden.

Ein Einsatz eines stark basischen Anionentauschers zur PFT-Eliminierung am Ende der betrieblichen Abwasserbehandlung vor der betrieblichen Übergabestelle (Endkontrolle) ist vereinzelt eingeführt worden. Die gedachte Standzeit des Ionentauschers, gemessen an der zu adsorbierenden PFT-Fracht, ist jedoch kaum zu erreichen. So wurde in einem Fall schon nach wenigen Wochen Betrieb ein Anstieg der PFT-Konzentration von anfangs  $< 50$  ng/L auf Werte  $> 10.000$  ng/L (PFBS) festgestellt, obwohl die Harzmenge auf eine Dauer von mindestens 2 Jahren kalkuliert war. Das Ionentauscherharz wies bei einer Sichtung zur Ursachenermittlung starke Ablagerungen an der Oberfläche auf. Einer Analyse zufolge handelt es sich bei den weißen Ablagerungen um Gips ( $\text{CaSO}_4$ ). Die schwarze Verfärbung der Harzoberfläche weist auf einen Biofilm hin. Nachdem die Durchlaufleistung abnahm, musste die Ionentauscheranlage stillgelegt werden. Eine Reinigung erbrachte nur einen mäßigen Erfolg. Hohe Sulfatfrachten, die Verwendung von Kalkmilch zur Fällung/Flockung der Abwasserbehandlung und eine überstöchiometrische Dosierung von anionischem Flockungspolymer sowie eine nicht vollständige Beseitigung von organischen Anionen, die als Galvanohilfsmittel

eingesetzt wurden, führen zu Scaling (Ablagerungen von meist anorganischen, in Wasser unlöslichen Teilchen) und Fouling auf der Oberfläche der Anionentauscherharze, die nicht mehr reversibel sind. Das Wasser enthält noch unterschiedliche gelöste Stoffe und muss für eine Wasserkreislaufführung weiter gereinigt werden. Dieser Ort scheidet daher für eine PFT-Eliminierung mittels Anionentauscher aus.

Als einzig geeigneter Ort für eine PFT-Eliminierung und Rückgewinnung von Einsatzstoffen wird daher der Teilstrom des Ablaufs der Kaskadenspülung ausgewählt. Als Kontrolle für den Durchbruch des mit Chromat und Fluortensid verunreinigten Wassers kann am Ende der Beladung des Ionentauschers über eine photometrische Bestimmung des Absorptionskoeffizienten ein Bezug zur Stoffmengenkonzentration für das in Wasser gelöste Chromat und damit auch verhältnismäßig für das 6:2 FTS hergestellt werden. Das Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max}$  ist 540 nm. Zu beachten ist jedoch, dass es durchaus zu Verdrängungsprozessen des auf dem Anionentauscher adsorbierten 6:2 FTS durch Chromat kommen kann. Eine über mehrere Wochen beobachtete Reinigung des Wassers aus dem Ablauf der Kaskadenspüle, das nach dem Selektivtauscher im Wasserkreislaufsystem über einen zusätzlichen schwach basischen Ionentauscher zur PFT-Elimination geführt wurde, zeigte anfangs eine 6:2 FTS-Konzentration nach dem Selektivtauscher und vor dem schwach basischen Anionentauscher zwischen 1 mg/L und 4 mg/L. Nach 72 Tagen täglich beobachtetem Betrieb stieg die 6:2 FTS-Konzentration plötzlich auf einen ca. dreifachen Wert an, um dann wieder abzuflachen. Dies ist nicht ungewöhnlich und kann als Hinweis auf einen Verdrängungseffekt des 6:2 FTS durch Chromsäure auf dem Selektivtauscher aufgefasst werden, der schubweise auftritt. Bei dieser Anordnung betrug die 6:2 FTS-Konzentration hinter dem schwach basischen Ionentauscher weniger als 100 µg/L, entsprechend einer Abnahme > 90 %. Es sollte daher eine zusätzliche Kontrolle über die Bestimmung der Leitfähigkeit vor und nach dem Ionentauscher und am Ende der Spülwasserbehandlung zur Kontrolle der Reinheit des Kreislaufwassers erfolgen.

Um Partikel und andere feste Verunreinigungen, die aus der Chrombeize an der Oberfläche der Teile bis in die Spüle verschleppt werden, daran zu hindern, sich auf

den Ionentauscherharzen abzusetzen, ist eine Vorfiltrierung des Wassers vor dem Kationentauscher sinnvoll.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das von der Kaskadenspüle ablaufende, gering konzentrierte Wasser über eine Umkehrosmoseanlage filtriert, die bei niedrigem Differenzdruck zur Wasserentsalzung eingesetzt wird. Dabei wurde das dabei entstehende „Konzentrat“ in die dritte Standspüle zurückgeführt und das Permeat der Kaskadenspüle 2 als Frischwasser zugeführt. Die Versuche wurden batchweise ausgeführt. Von 261,3 L Wasser von der Kaskadenspüle 1 wurden 251,5 L Permeat mit einer Chromkonzentration von  $2,3 \cdot 10^{-3}$  g/L und 9,8 L Konzentrat mit einer Chrom-Konzentration von 0,464 g/L erhalten. Die im Permeat enthaltene Chrom-Konzentration entsprach 6,7 % der Ausgangskonzentration. Ca. 3.5 g (ca. 40 %) Chrom aus der Ausgangslösung wurden nicht wiedergefunden. Diese Menge könnte durch Anhaftungen an den Membranen im System der Umkehrosmose verblieben sein. Auch eine Abweichung durch ungenaue Messung der Volumina von Konzentrat und Permeat kann eine Ursache sein. Dem Einsatz der Umkehrosmose vor den Ionentauschern steht die als UO-Modul verwendete Polyamidmembran und ihre Empfindlichkeit gegenüber stark oxidativen Medien entgegen. Außerdem bildet sich an der Membranoberfläche mit zunehmender Konzentration des Fluortensids eine gelartige Schicht. Diese lässt sich nur mit großem Verdünnungsaufwand wieder entfernen. Die Aufkonzentrierung des PFT-haltigen Wassers ist daher begrenzt. Das Verfahren bietet sich eher nach den Ionentauschern für eine Nachreinigung und Entsalzung des dann neutralisierten Kreislaufwassers an. Zur Sicherheit kann ein Aktivkohlefilter nachgeschaltet werden (Polizeifilter).

#### **4 Vorschlag eines Konzeptes zur Wasserkreislaufführung und Rückgewinnung der Einsatzstoffe**

Die Untersuchungen und die im halbtechnischen Maßstab durchgeführten Versuche führen zu folgendem Vorschlag eines Konzeptes zur optimierten Wasserkreislaufführung, die Voraussetzung für eine Rückgewinnung von Einsatzstoffen ist.

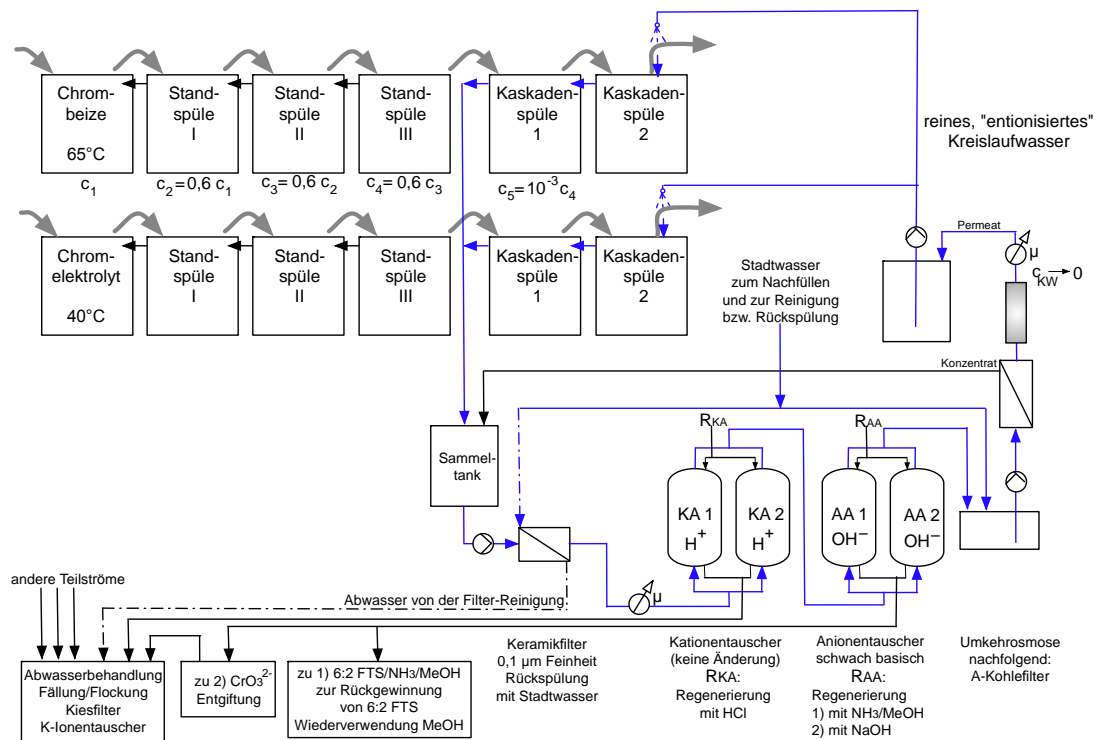


Abb. 4: Konzeptskizze zu einem optimierten Wasserkreislaufsystem mit den Stufen Partikelfilter, Kationen- und Anionentauscher, Umkehrosmose und Aktivkohlefilter

In einer ersten Stufe erfolgt die Abtrennung von Partikeln aus dem Spülwasser, um die nachfolgenden Ionentauscher vor Ablagerungen zu schützen. Der Partikelfilter ist kleinvolumig ausgelegt, um mit einer möglichst kleinen Menge Stadtwasser eine Reinigung (Rückspülung) vornehmen zu können. Der nachfolgende Kationentauscher als zweite Stufe der Kreislaufwasseranlage ist unverändert. Die dritte Stufe besteht in einem Anionentauscher, der jetzt als schwach basischer Ionentauscher mit hoher Adsorptionsrate für 6:2 FTS vorgesehen ist. Voraussetzung ist, dass das als Netzmittel eingesetzte 6:2 FTS kein PFBS enthält. Die Regenerierung erfolgt in zwei Schritten. Zuerst erfolgt eine Desorption des 6:2 FTS mit ammonalkalischer Methanollösung. Diese wird zur Rückgewinnung von 6:2 FTS und Methanol destilliert. Der zweite Schritt sieht eine Regenerierung des Anionentauschers mit NaOH mit nachfolgender Reduktion des Chromates zu Chrom(III) vor. An die Ionentauscher schließt sich als vierte Stufe eine Umkehrosmose an, die zur weitgehenden Entsalzung dienen soll. Der Aktivkohlefilter

(fünfte Stufe) ist als Nachreinigung und Polzeifilter vorgesehen. Das System konnte bisher nur in Teilen und nur im kleineren technischen Maßstab erprobt werden.

Mit diesem Kreislaufwasserkonzept ist alleine mit der Rückgewinnung von Wasser keine Wirtschaftlichkeit gegeben. Die Rückgewinnung von Fluortensid verbessert die Wirtschaftlichkeit auch nur in geringer Weise. Durch die wesentlich verbesserte Sprühspülung mit sehr reinem Wasser am Ende der Kaskade kann die Qualität der galvanischen Beschichtung verbessert werden. Wenn eine Reduzierung der Verluste an fertigen Teilen, die fehlerhaft sind, durch ein verbessertes Spülen gelingt, können sich die Investitionen in neue Filter- und Membrantechnik als rentabel erweisen. Gleichzeitig wird die Kläranlage und das nachfolgende Gewässer erheblich durch wesentlich reduzierte Fluortensidemissionen entlastet.

## Literatur

- Albers, M. (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik. Dissertation Bergische Universität Wuppertal.
- Hartinger, B. (1991): Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik – für die metallverarbeitende Industrie. Carl Hanser Verlag, München (1991); ISBN 978-3-445-15615-9
- Galvarec: Marzinkowski, J. M., Hildenbrand, J., Türkis, D., Schmitz, O., Gäb, S., Constapel, M., Albers, M., Wienand, N.: Verbundvorhaben GALVAREC, Teilprojekt 1: Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwasser, Analytik, Abbauverhalten nicht perfluorierter Tenside. Bergische Universität (2011) FKZ 0330860 A (PTJ)
- Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2010/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Union 24.8.2013 (DE) L 226/1-17

### Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski  
Grimlinghauser Straße 36  
40221 Düsseldorf  
[marzinkowski@t-online.de](mailto:marzinkowski@t-online.de)



# **Praxisbeispiel zum Arbeits- und Umweltschutz in einer Lohngalvanik**

Christian Röhrig

Galvano Röhrig GmbH, Solingen

## **Kurzfassung**

Aufgrund von PFOS-Analysen im Abwasser im Jahr 2007 hat die Fa. Galvano Röhrig GmbH schon 2008 PFOS durch ein fluorfreies Produkt substituiert und setzt es bis heute erfolgreich ein. Das fluorfreie Netzmittel ist deutlich weniger oxidationsstabil. Die entstehenden Abbauprodukte stören aber den Prozess und die Qualität der Werkstücke nicht. Die anfangs festgestellte Korrosion der Bleianoden hat sich in den Folgejahren nicht bestätigt. Der Einsatz des Alternativproduktes ist wirtschaftlich darstellbar.

## **1 Einleitung**

Die Galvano Röhrig GmbH betreibt eine Lohngalvanik für Werkstücke aus Metall und hat früh (2008) die mittlerweile für das dekorative Verchromen verbotene Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) freiwillig substituiert. Dabei ist sie nicht wie viele andere Verchromer auf polyfluorierte Stoffe (in vielen Fällen auf den 6:2 Telomeralkohol, auch H4PFOS genannt, der auch als problematisch zu bewerten ist) umgestiegen, sondern ist proaktiv konsequent den Weg fluorfreier Netzmittel gegangen. Diese „Pionierleistung“ wird in dieser Abhandlung nachgezeichnet.

## **2 Allgemeine Informationen zur Fa. Galvano Röhrig, Solingen**

Die Galvano Röhrig GmbH besteht seit ca. 15 Jahren und betreibt in Solingen mit 50 Beschäftigten eine Lohngalvanik. Diese besteht aus einem Gestellautomaten (Galvanoautomat) und einer Handgalvanik. Der Gestellautomat mit 75 Positionen ist eine Anlage, die doppelreihig aufgestellt ist, d.h. er besteht aus zwei parallel aufgebauten Straßen, die kopfseitig über Umsetzer verbunden sind. Insgesamt sind 63 Behälter installiert. Zum Transport der zu galvanisierenden Artikel sind sieben

Fahrwagen im Einsatz. Hier wird nur Gestellware aus Metall (Zinkdruckguss, Messing, Eisen) veredelt, d.h. keine Trommelware und keine Teile aus Kunststoff. Jährlich werden ca. 22 Millionen Teile galvanisiert (Röhrig, 2009).

Abbildung 1 zeigt das Produktions- und Verwaltungsgebäude der Firma.



*Abb. 1: Produktions- und Verwaltungsgebäude der Fa. Galvano Röhrig GmbH in Solingen*

Die wesentlichen Prozesse für das Galvanisieren sind folgende:

- Zur Vorreinigung steht der Galvano Röhrig GmbH eine Lösungsmittelreinigungsanlage zur Verfügung, das benutzte Medium ist Perchlorethylen.
- Reinigen der Teile von Schmutz, fettigen und öligen Rückständen (chemische oder elektrochemische Reinigung) und von Bestandteilen der mechanischen Bearbeitung, Entfernung von Korrosionsprodukten (Beizen) sowie die Aktivierung der Werkstückoberflächen (Dekapieren).
- Bei der galvanischen Beschichtung werden einzelne Metalle aus den Elektrolyten abgeschieden (cyanidisches und saures Verkupfern, Glanzvernickeln, Perlglanz-Vernickeln, Verchromen, Vergolden, Vermessingen, mit den dazu gehörigen Spülschritten), wobei diese Prozesse zum Abscheiden von funktionellen Schichten mit dekorativem Charakter genutzt werden.



- Nach der Bearbeitung werden die Kontakte der Galvanogestelle entmetallisiert.
- Teilweise ist auch eine Nacharbeit von bereits galvanisierten Teilen möglich.

Das sog. Wirkbadvolumen beträgt 31,3 m<sup>3</sup>. Damit ist die Anlage im immissionsschutzrechtlichen Sinne eine sog. IE-Anlage.

Die Abgasanlage ist in sieben Abgas-Teilströme aufgeteilt und nimmt die Emissionen der einzelnen Elektrolyte auf. Die abgesaugte Luft über den Elektrolyten wird über Tropfenabscheider, teilweise auch Wäschern, von Aerosolen befreit und anschließend emittiert.

Die wesentlichen Abfälle sind die entwässerten Schlämme aus der Abwasserbehandlung, verbrauchte Chemikalienlösungen, hausmüllähnlicher Gewerbeabfall und Verpackungen. Verbrauchte Elektrolyte werden nach Möglichkeit an den Vorlieferanten zurückgegeben oder, falls das nicht bewerkstelligt werden kann, extern entsorgt.

Die verschiedenen Elektrolyte werden nach Plan regelmäßig analysiert und gepflegt. Das arbeitstäglich in einer Menge von 35 – 40 m<sup>3</sup> anfallende Abwasser wird in einer Chargenanlage behandelt und jede abgeleitete Charge mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) auf die Schwermetalle Kupfer, Nickel, Cobalt, Chrom, Zink und Eisen untersucht.

### **3 Beschreibung des Produktionsprozesses zum Verchromen von Metall**

Abbildung 2 zeigt einen Teil einer der beiden Straßen des Galvanoautomaten, der die Verchromung enthält, bestehend aus Chrombad, Standspüle und Fließspüle.



Abb. 2: Teil einer Straße des Galvanoautomaten, der die Verchromung enthält

Abbildung 3 zeigt nur den Verchromungsteil der Straße. Bei dieser Aufnahme sind das abgedeckte Chrombad sowie die Standspüle und die Fließspüle, jeweils mit Spritzleiste, dargestellt. Der Spritzleiste der Standspüle wird deionisiertes Frischwasser und der Spritzleiste der Standspüle das Wasser der Fließspüle zugeführt.

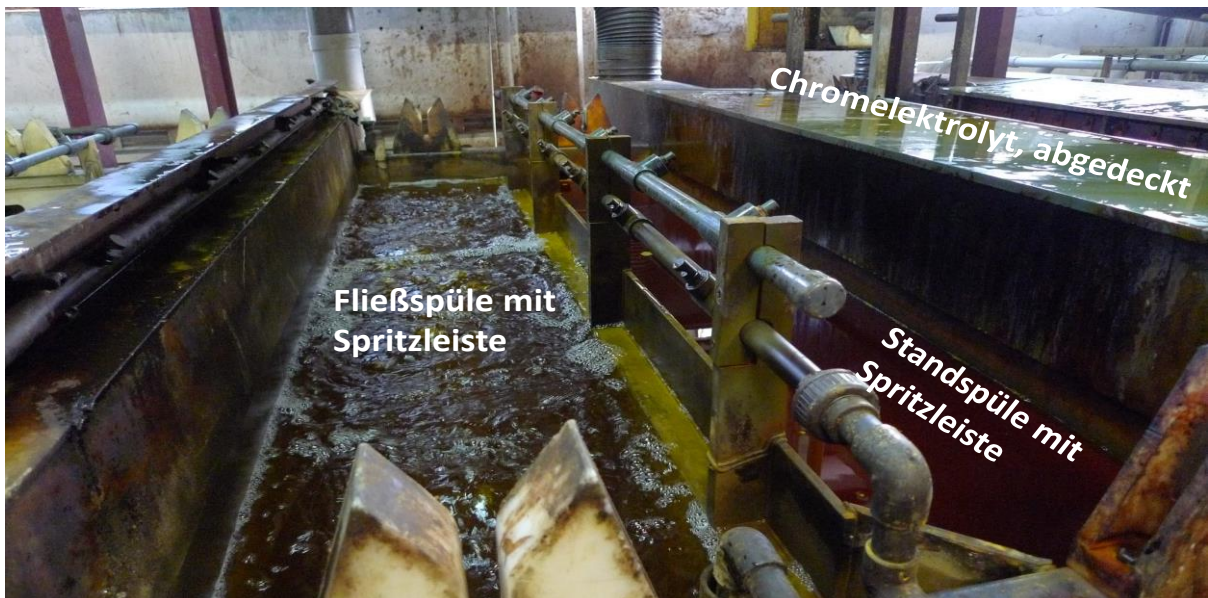


Abb. 3: Verchromungsteil der Straße

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung des Chrombads sowie die Temperatur, die Abscheidegeschwindigkeiten und die üblichen Chrom-Schichtdicken angegeben. Das genannte Netzmittel ist fluorfrei und stellt das Ersatzprodukt für das früher verwendete PFOS dar. Darauf wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Tab. 1: Zusammensetzung des Chrombads und Angaben zur Arbeitsweise

	Sollwert/Bereich
<b>Chromtrioxid</b>	<b>410-430 g/l</b>
<b>Chrom III</b>	<b>3-5 g/l</b>
<b>Borsäure</b>	<b>ca. 10 g/l</b>
<b>Sulfat (%)</b>	<b>0,65 %</b>
<b>Netzmittel Antifog CR</b>	<b>ca. 10ml/l</b>
<b>Katalysator MG</b>	<b>8-10 ml/l</b>
<b>Temperatur</b>	<b>ca. 40°C</b>
<b>Schichtdicken</b>	<b>0,3-0,5 µm</b>
<b>Abscheidegeschwindigkeit</b>	<b>0,1 µm/min</b>

#### 4 Anlass der Umstellung auf fluorfreie Netzmittel

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens (Marzinkowski et al, 2011) wurden im Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage im Januar 2007 27 µg/l PFOS und im November 2007 31 µg/l PFOS bestimmt. Da PFOS als höchst problematisch bewertet wurde, entschieden sich die Firmeninhaber PFOS nach Möglichkeit zu ersetzen. Mit dem Produkt „Antifog CR“ von der Fa. Chemisol wurde ein Alternativprodukt gefunden, das nicht nur PFOS-frei, sondern gänzlich fluorfrei ist (Röhrig, 2009).

#### 5 Umstellungsphase und Betriebserfahrungen

Im Februar 2008 wurde die Handgalvanik und im April 2008 der Galvanoautomat auf dieses Produkt umgestellt. Dabei wurden die Chromelektrolyten nicht ersetzt, sondern ein fließender Übergang gewählt, d.h. der PFOS-Gehalt wurde belassen und damit begonnen, das neue Netzmittel zu dosieren. So nahm die PFOS-Konzentration nicht abrupt, sondern nur allmählich ab. Anfang 2009 wurden noch um 7 µg/l bestimmt (Röhrig, 2009). Seither werden jährlich mehrere Proben auf PFOS untersucht, das immer noch nachweisbar ist. Zum Teil treten sogar noch 2015 Spitzen auf, die auf Reste in Ablagerungen im System (Chrombad, Leitungen auch Verschleppungen

durch die Galvanogestelle) zurückgeführt werden (Abbildung 4). Weitere poly- und perfluorierte Stoffe wurden gleichzeitig untersucht, waren aber nicht oder nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar.

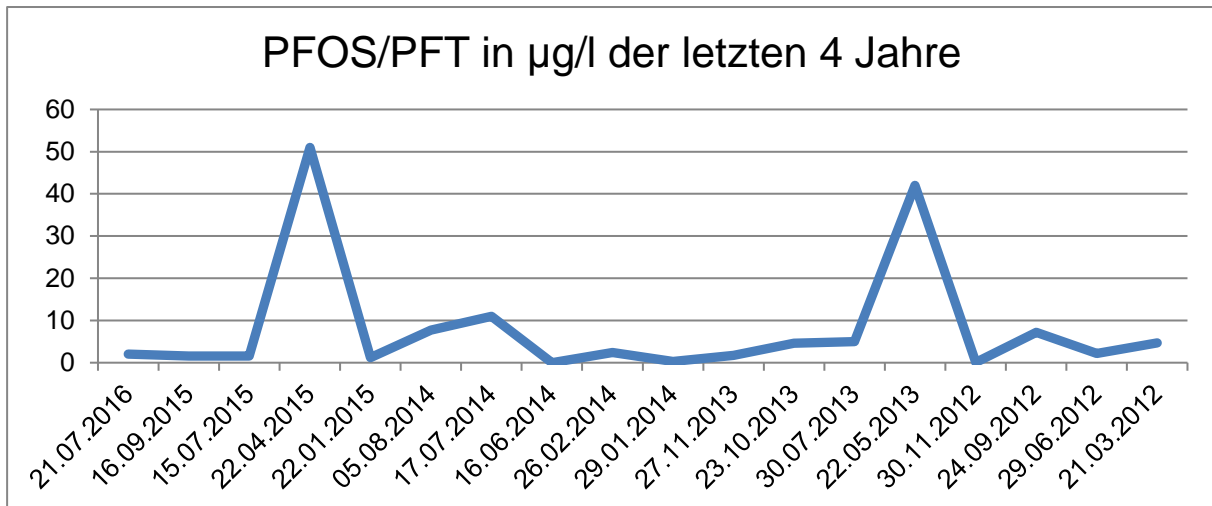


Abb. 4: PFOS-Konzentrationen im Abwasser im Zeitraum 2012 – 2016

Das Alternativprodukt ist bei weitem nicht so oxidationsstabil wie PFOS und wird stetig abgebaut. Darauf wird noch näher eingegangen. Deshalb ist es unerlässlich, dieses Netzmittel kontinuierlich zu dosieren. Zu diesem Zweck wurde eine Dosierpumpe installiert, die das fluorfreie Netzmittel kontinuierlich an zwei Stellen (links und rechts) zugibt (Abbildung 5).



*Abb.5: Chrombad mit stabiler Schaumschicht mit Andeutung der beiden Zugabestellen des fluorfreien Netzmittels*

Da die Zugabe des konzentrierten Produkts zu öligen Filmen und damit zur Fleckenbildung führte wird es mittlerweile als 1:5 verdünnte Lösung zudosiert. Die Zugabe erfolgt nach Amperestunden (1,5 – 2,0 Liter pro 10.000 Ah).

Bei dem Alternativprodukt handelt es sich um ein Tensidgemisch. Es ist ein technisches Produkt, das komplex zusammengesetzt ist und eine ganz Reihe von Aminethoxylaten enthält (Marzinkowski et al., 2011). Wie bereits angedeutet ist es deutlich weniger oxidationsstabil als PFOS. Dies wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens näher untersucht. Dabei wurde eine Reihe von Abbauprodukten identifiziert (Abbildung 6).

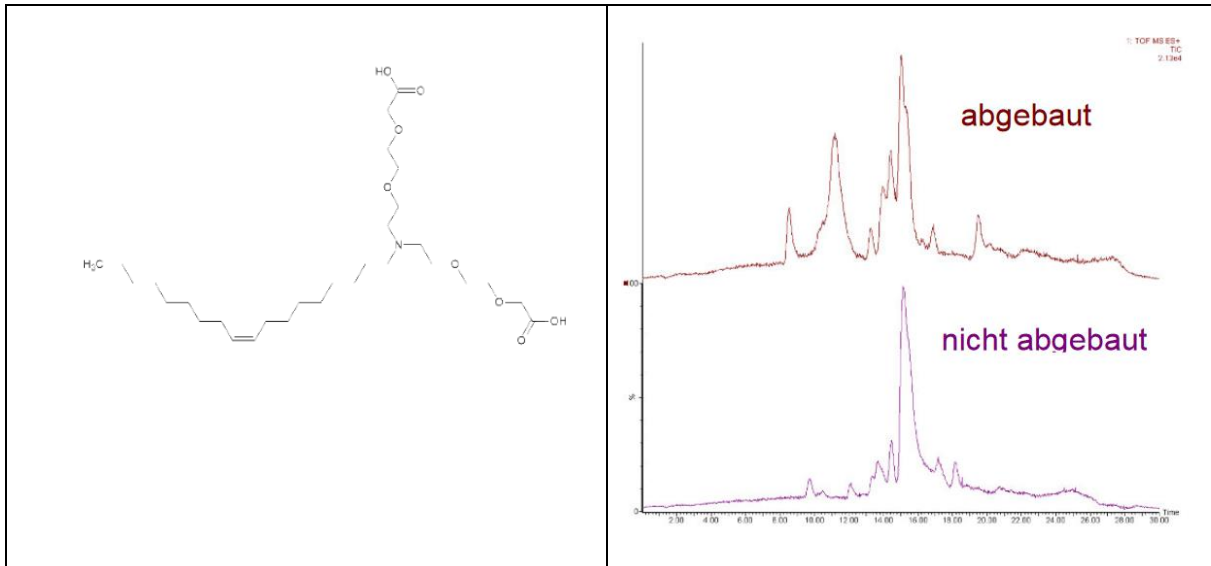


Abb. 6: Abbauprodukte des N,N-Di(trioxyethylen)alkenylamin, vor allem Dicarbonsäuren, in der linken Abbildung und eine LC-ESI-MS-Aufnahme (TIC) im Positiv-Modus des Produktes vor und nach dem oxidativen Abbau (Marzinkowski et al., 2011)

Zunächst schien es, dass das Alternativprodukt die Bleianoden angreift. Abbildung 7 zeigt korrodierte Bleianoden nach mehrmonatigem Einsatz des Alternativprodukts.



Abb. 7: Korrodierte Bleianoden nach mehrmonatigem Einsatz des Aminethoxylats (Marzinkowski et al., 2011, Wienand et al, 2015)

Allerdings konnte im Weiteren diese Korrosion nicht mehr festgestellt werden. Eine eindeutige Erklärung des 2009 festgestellten Phänomens konnte nicht gefunden werden. Fest steht aber, dass das Alternativprodukt bis heute erfolgreich im Einsatz ist. Es ist keine Fleckenbildung feststellbar und die Produktqualität genügt hohen Ansprüchen, auch denen der Automobilindustrie, für die Galvano Röhrig auch produziert. Auch ist keine Abhängigkeit von der Geometrie der Teile zu beobachten. Der CrIII-Gehalt kann üblicherweise im akzeptablen Bereich von 3 – 10 g/l gehalten werden. Wird eine Kathode kleiner als die Anode gehalten, kann CrIII zu CrVI oxidiert werden.

Der Schaum ist stabil und setzt sich auch auf die Werkstücke ab, wodurch die Verschleppung von Chromsäure in die Spülbäder erhöht ist.

Nach den vorliegenden Erfahrungen ist die Aerosolunterdrückung beim Chrombad effizient. Dies bestätigt eine Arbeitsplatzmessung, dessen ChromVI-Werte mehr als eine Zehnerpotenz unter dem Grenzwert liegen. Dies steht im Widerspruch zur Aussage, dass die Aerosolunterdrückung von fluorfreien Produkten unzureichend sei (Marzinkowski et al, 2011).

Für die Sicherung der Produktqualität ist die ständige Überwachung des Chromelektrolyten erforderlich. Diese erfolgt zum einen mittels einer Hull-Zelle zur Ermittlung der Arbeitsweise des Elektrolyten und zum anderen wird die Oberflächenspannung mittels eines Ring-Tensiometers bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Oberflächenspannung keinen direkten Zusammenhang mit der Funktionsweise der Verchromung liefert und nicht den hohen Stellenwert hat, den ihr mitunter Fachfirmen beimessen.

## **6 Vor- und Nachteile sowie Kostenbehandlung zum Einsatz des fluorfreien Tensids**

Der Nachteil der geringen Oxidationsbeständigkeit des Alternativproduktes hat keine Auswirkung auf die Produktqualität und Prozessstabilität. Die anodischen und kathodischen Stromdichten bleiben ebenso unverändert wie der Wirkungsgrad, der bei max. 25 % liegt.

Im Vergleich zu PFOS ist für das Alternativprodukt eine kontinuierliche Dosierung erforderlich. Aber auch dieser Aufwand hält sich in leicht beherrschbaren Grenzen.

Durch den stabilen Schaum setzt sich dieser auf den Werkstücken verstärkt ab, wodurch mehr Chromsäure in die Spülstufen verschleppt wird und letztlich ins Abwasser gelangt, wo es mittels Fällung eliminiert wird und letztlich mit dem Schlamm aus dem System ausgetragen wird.

Im Jahr werden etwa 2 Tonnen des Produkts Antifog eingesetzt, wofür ca. 11.000 EURO aufzuwenden sind. Dies ist wirtschaftlich darstellbar. Die im Vergleich zu PFOS deutlich höhere Einsatzmenge wird durch die deutlich höhere Umweltverträglichkeit mehr als kompensiert.

## **7 Schlussfolgerungen**

Die Erfahrungen mit dem fluorfreien Netzmittel zeigen, dass es für das dekorative Verchromen eine echte Alternative zum poly- und perfluorierten Netzmittel darstellt. Dies belegen die über sieben Jahre langen Erfahrungen. Die Ergebnisse können mit hoher Sicherheit auf Betriebe übertragen werden, die auch dekorativ verchromen. Die kontinuierliche Dosierung des Alternativprodukts und die ständige Überwachung des Chromelektrolyten (Chrombad) sind für eine konstant erfolgreiche Prozessführung erforderlich.

## **8 Schlussbemerkung**

Sofern PFOS zuverlässig im geschlossenen System gehalten werden könnte und dies auch genehmigungsrechtlich akzeptiert würde, könnte ich mir gut vorstellen, auch wieder PFOS einzusetzen. Das Alternativprodukt ist wirksam und funktioniert, aber die Applikation von PFOS wäre einfacher und die benötigte Menge geringer. Aber vor dem Hintergrund der derzeitigen Entwicklung sieht es nicht so aus, dass es für das dekorative Verchromen einen Weg zurück zu PFOS im geschlossenen System geben kann.

## **Literatur**

Marzinkowski, J.M., Hildenbrand, J., Türkis, D., Schmitz, O.J., Gäb, S., Constapel, M., Albers, M., Wienand, N. (2011): Teilstrombehandlung chromhaltiger Spülwasser, Analytik und Abauverhalten nicht perfluorierter Tenside, Koordination, Schlussbericht der Bergischen Universität Wuppertal zu einem Verbundprojekt, finanziert durch den Projektträger Jülich (PTJ), Forschungszentrum Jülich GmbH



Röhrig, C. (2009), Substitution von PFOS bei der Glanzverchromung, Präsentation anlässlich der DGO-Bezirksgruppen-Sitzung am 29.09.2009, [http://www.chemisol.de/docs/pfos\\_ersatz.pdf](http://www.chemisol.de/docs/pfos_ersatz.pdf)

Wienand; N., Marzinkowski, J.M., Kling, H.-W. (2005): Perfluortenside und Alternativen in der Galvanik – Fortschritte zur Kreislaufführung, Modernisierungsreport 2014/2015, 43-37 [http://www.wwt-online.de/sites/default/files/fachartikel/wwt-modrep-201415-43-47-wienand.indd\\_.pdf](http://www.wwt-online.de/sites/default/files/fachartikel/wwt-modrep-201415-43-47-wienand.indd_.pdf), [wwt-online.de](http://www.wwt-online.de)

Anschrift des Verfassers:

Christian Röhrig  
Galvano Röhrig GmbH  
Weidenstraße 28  
42655 Solingen  
[info@galvano-roehrig.de](mailto:info@galvano-roehrig.de)



# Stand der Technik zum Einsatz von per- und polyfluorierten Netzmitteln

Sandra Leuthold<sup>1)</sup>, Wolfram Willand<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

<sup>2)</sup> Regierungspräsidium Freiburg

## Kurzfassung

Beim Einsatz von Chrom(VI) in der Galvanotechnik wurden und werden in vielen Fällen poly- und perfluorierte Netzmittel (PFAS) eingesetzt. In Deutschland wurde PFOS in vielen Fällen durch polyfluorierte PFAS, insbesondere 6:2 Fluortelomer (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat) ersetzt. Diese Stoffe haben bekannter Weise negative Umweltauswirkungen wie Langlebigkeit, Bioakkumulation und Toxizität. Die beste Lösung wäre daher die Wahl eines Oberflächenbehandlungsverfahrens, bei dem ganz auf den Einsatz von PFOS und PFAS verzichtet werden kann, was im Bereich des dekorativen Verchromens grundsätzlich möglich ist.. Ist dies nicht möglich, ist deren Einsatzmenge auf Grund von messtechnisch erfassten Daten zu minimieren, der Kreislauf weitestgehend zu schließen und das verbleibende PFOS-belastete Abwasser durch die Anwendung von Adsorptionstechniken zu behandeln. Der Verzicht auf fluorierte Netzmittel (PFAS) erscheint der einzig langfristig gangbare Weg zur Verringerung der Gewässerbelastung mit PFAS zu sein.

## 1 Begriffsdefinitionen

### 1.1 Per- und Polyfluorierte Verbindungen

Zur Gruppe der per- und polyfluorierten Verbindungen gehört eine große Vielzahl an Stoffen, was häufig zu Problemen mit der Systematik und der richtigen Bezeichnung führt. Daher soll hier zu Beginn ein kurzer Überblick über die Gruppe der per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (engl.: Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances – PFAS) gegeben werden (siehe Abbildung 1).

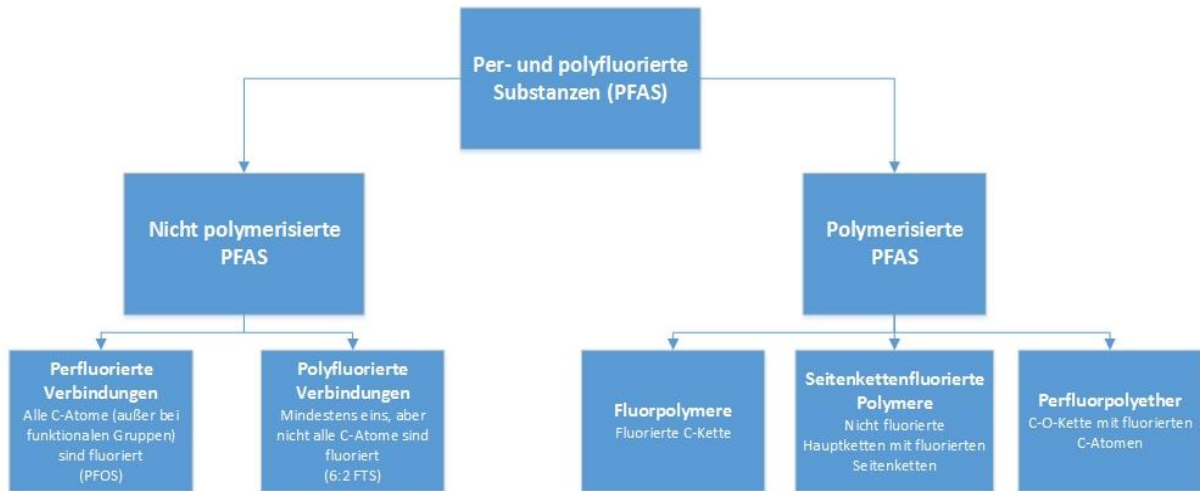


Abb. 1: Systematik der PFAS (Buck, Franklin et al. 2011)

Oft wird PFAS synonym mit der Abkürzung PFC für poly- und perfluorierte Chemikalien verwendet, international hat sich jedoch PFAS durchgesetzt.

Über die oben gezeigte Systematik hinaus wird noch zwischen lang- und kurzkettigen PFAS unterschieden. Langkettige PFAS haben mehr als neun C-Atome, während kurzkettige acht und weniger C-Atome haben. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass mit der Kettenlänge auch die Persistenz steigt, was jedoch nicht bedeutet, dass kurzkettige PFAS ohne negative Eigenschaften sind, denn auch diese sind persistent, bioakkumuliert und toxisch (PBT).

## 1.2 Hartverchromen und dekoratives Verchromen

Für den Einsatz von PFOS in der Galvanotechnik ist eine Unterscheidung von Hartverchromen und dekorativem Verchromen sehr wichtig. Jedoch bieten weder die POP-Verordnung noch das Stockholmer Übereinkommen eine Definition an. Eine Einordnung kann jedoch gemäß folgender Tabelle vorgenommen werden, die mit einigen Ergänzungen vor einer Aufnahme in das BAT/BEP-Guidance Dokument on PFOS (UNEP, 2016) steht.

Tab. 1: Eigenschaften von hart- und dekorativ verchromten Schichten

Parameter/Eigenschaften	Hartverchromen	Dekoratives Verchromen
Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )	10 - 5000	0,1 - 2
Härte der Schicht ( $\mu\text{Vickers}$ )	> 850	600 - 700
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	50 - 75	30 - 50
Stromdichte ( $\text{A}/\text{m}^2$ )	~ 5400	~2000 - ~3000
Beschichtungszeit	5 min - 24h	$\leq$ 5min

## 2 Rechtliche Ausgangssituation

Das Stockholmer Übereinkommen zu Persistenten Organischen Stoffen (Persistent Organic Pollutants – POPs) wurde im Mai 2001 abgeschlossen und trat am 17. Mai 2004 in Kraft. Es handelt sich dabei um ein globales Abkommen zur Beendigung oder Einschränkung der Produktion, Verwendung und Freisetzung von POPs. Seit 2009 ist PFOS in Anhang B (Liste der zu beschränkenden POPs) des Übereinkommens mit Ausnahmen für die Verwendung aufgelistet (UNEP 2009). Umgesetzt wird das Übereinkommen auf EU-Ebene durch die sogenannte POP-Verordnung (Richtlinie 850/2004 EG) (Europäische Union 2004). Mit der Verordnung 757/2010/EG (Europäische Union 2010) wurde auch PFOS in Anhang 1 der Regulation mit Ausnahmen für die Verwendung als Zwischenprodukt oder andere Spezifikation aufgenommen. Dazu zählen folgende Ausnahmen:

„Sofern die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Mindestmaß reduziert wird, sind die Herstellung und das Inverkehrbringen für die nachstehenden besonderen Verwendungszwecke zulässig, vorausgesetzt die Mitgliedstaaten erstatten der Kommission alle vier Jahre über die Fortschritte bei der Eliminierung von PFOS Bericht:

- a) bis 26. August 2015: Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme; [...]
- d) Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen; [...]“

Soweit vorhanden, müssen die Besten Verfügbaren Techniken gemäß Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen bei der Herstellung und Verwendung von PFOS zur Emissionsminderung bei Anlagen, die unter die IE-Richtlinie fallen, eingesetzt werden. Zudem überprüft die Kommission regelmäßig, ob durch

alternative Techniken und/oder unbedenklichere Stoffe die PFOS-Verwendung eingestellt werden kann.

Seit dem 26. August 2015 ist der Einsatz von PFOS in der Galvanotechnik damit ausschließlich für das „nicht dekorative Hartverchromen“ erlaubt. Alle anderen Anwendungen von PFOS, z.B. im dekorativen Verchromen oder in der Kunststoffbeize werden seither auch gemäß der Chemikaliensanktionsverordnung vom 10. Mai 2016 sanktioniert. Wer vorsätzlich oder fahrlässig PFOS herstellt, in Verkehr bringt oder verwendet – außer als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen - muss demnach mit strafrechtlichen Konsequenzen rechnen.

### **3 Stand der Technik beim Einsatz PFOS in der Galvanotechnik**

#### **3.1 Vermeidung von PFOS durch Verfahrensänderungen**

Bei der Ableitung des Standes der Technik für PFOS bei der Hartverchromung (funktionales Verchromen) stellt sich zunächst die Frage, inwieweit auf den Einsatz von PFOS durch ein geändertes Produktionsverfahren ganz verzichtet werden kann. In einzelnen Anwendungsfällen kann das funktionale Verchromen mit Chrom(VI) durch ein Verfahren mit Chrom(III) oder andere Verfahren wie das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF-Verfahren) ersetzt werden.

#### **3.2 Verminderung durch optimierten Einsatz von PFOS**

Gibt es keine alternativen Verfahren, sollte der Einsatz von PFOS und anderen PFAS minimiert werden. Dazu bieten sich folgende Optionen:

„Die Dosierung von PFOS muss [...] in Abhängigkeit von

- 1) der gemessenen Oberflächenspannung (z.B. Ring- oder besser Blasentensiometer) oder
- 2) der Amperestundenrate nach Ermittlung von reproduzierbaren Erfahrungswerten oder
- 3) des bestimmten und dokumentierten Oberflächendurchsatzes oder
- 4) der in der HULL-Zelle bestimmten Schaumstabilität

erfolgen.“ (Blepp, Willand et al. 2015)

### 3.3 Verminderung von PFOS-Emissionen durch weitgehende Kreislaufschließung

PFOS darf gemäß POP-Verordnung nur für das Hartverchromen und nur in geschlossenen Kreislaufsystemen eingesetzt werden. Die Definition eines geschlossenen Kreislaufsystems ist bislang nicht rechtlich verbindlich erfolgt und im Einzelfall nicht immer einfach. In Abbildung 2 wird ein Beispiel eines Kreislaufsystems dargestellt, das als geschlossen gelten kann.

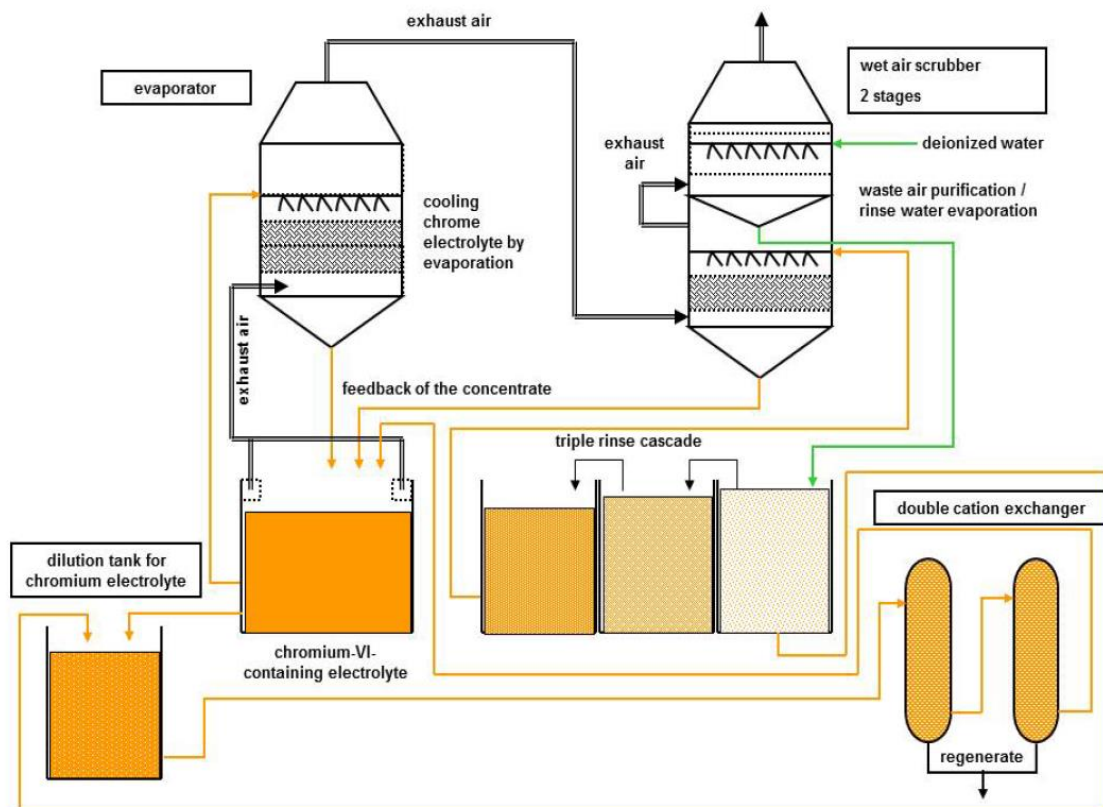


Abb. 2: Verfahrensfliessbild Mehrfachspültechnik mit Verdunstertechnik, Abluftwäscher und Ionenaustausch zur Elektrolytreinigung (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015)

„Folgt man dem Weg der PFOS-haltigen Chromsäureaerosole, so werden diese von der Elektrolytoberfläche abgesaugt, mit der Abluft mitgerissen und zunächst in einem Verdunster mit dem Chromelektrolyten selbst ausgewaschen und abgeschieden. In zwei weiteren Abluftreinigungsschritten werden die verbliebenen Aerosole in einem 2-stufigen Abluftwäscher zunächst mit dem relativ hochkonzentrierten Spülwasser aus der ersten Kaskadenspüle und zuletzt mit reinem deionisiertem Wasser

ausgewaschen. Die Abluft wird also im Gegenstrom drei Mal gewaschen und hält danach die Vorgaben der TA-Luft sicher ein. Auf ihrem Weg durch die verschiedenen Reinigungsstufen entzieht die Abluft gleichzeitig dem Chromsäuresystem Wasser und beseitigt so den o.g. Spülwasserüberhang. Zudem wird dem Chromelektrolyt, der sich durch den schlechten elektrischen Wirkungsgrad des Verfahrens aufwärmt, im Verdunster Wärme entzogen, was zusätzlich den Energiebedarf für das Kühlen des Elektrolyten verringert.

Folgt man dem Weg des Wassers, so wird dem System deionisiertes Wasser im Prinzip nur über die letzte Stufe des Abluftwäschers zugeführt (grüner Pfeil). Das Wasser wird zunächst zur Abschlussreinigung der Abluft eingesetzt und danach in einer 3-fach-Kaskade im Gegenstrom den zu reinigenden Werkteilen entgegen geführt, wobei es sich immer mehr mit dem ausgeschleppten Chromelektrolyt, und damit mit PFOS, anreichert. Zuletzt wird das Spülwasser über die erste Stufe des Abluftwäschers noch weiter aufkonzentriert und dem Elektrolyt zugeführt. Dadurch entsteht ein weitgehend geschlossener Kreislauf für PFOS und Chrom(VI). Der Rückgewinnungsgrad für Chromsäure erreicht hierbei bis zu 98%.

Erfahrungsgemäß kann kein Kreislauf auf Dauer zu 100% geschlossen betrieben werden. Fremd- und Störstoffe reichern sich an und müssen dem Kreislaufsystem entzogen werden. Im Falle der Verchromung reichern sich Fremdmetalle wie Eisen, Kupfer, Zink, Nickel, Aluminium und Chrom(III)-Ionen im Chromelektrolyten an und stören die Abscheidung. Die Fremdmetalle stammen von den zu veredelnden Metalloberflächen, die zunächst in der Chromsäure etwas angelöst werden, bevor die elektrolytisch abgeschiedene Chromschicht einen weiteren Beizangriff verhindert. Auch die zur Stromversorgung genutzten Kupferschienen und die Kontaktstellen der Gestelle tragen zu Fremdmetallverunreinigung des Elektrolyten bei. Diese Verunreinigungen machen in regelmäßigen Zeitabständen die Teilentsorgung des Elektrolyten und damit die unerwünschte Öffnung des PFOS- bzw. Chromsäurekreislaufes notwendig, was zu erheblichen Kosten führt. Die Standzeit der Chromelektrolyten kann durch das Entziehen der Fremdmetallionen erheblich verlängert werden. Das Ionenaustauscherverfahren zur Standzeitverlängerung amortisiert sich, je nach Anwendungsfall, nach 1-7 Jahren (Moosbach 2015).

Bevor der Chromelektrolyt über Kationenaustauscher von Chrom(III)-Ionen und Fremdmetallionen gereinigt werden kann, muss er auf ca. 100 g/l  $\text{CrO}_3$  verdünnt



werden, da die Chromsäure in höheren Konzentrationen die organischen Kationenaustauscherharze zu sehr angreift. Die Regeneration der Harze erfolgt mit ca. 20%iger Schwefelsäure, da der Gesamtprozess schwefelsauer geführt wird. Die zur Regeneration verwendete Schwefelsäure ist nach Gebrauch i.d.R. stark eisenhaltig und kann in der Abwasserbehandlung der Galvanik als Flockungsmittel verwertet werden.

**Grenzen des Verfahrens:**

Wichtig für die Anwendung des Verdunster- und /oder Abluftwaschwasserkreislaufes ist, dass an demselben Abluftstrang keine fremden Prozessbäder, wie beispielsweise Entfettungen mit angeschlossen werden, da die Aerosole dieser Prozesslösungen die Chromsäure verunreinigen und deren Wiederverwertung unmöglich machen. Auch beim Einsatz von verschiedenartigen Chromelektrolyten kann es notwendig sein, getrennte Abluftwäscher- oder Verdunstersysteme einzusetzen, etwa um die Vermischung von sogenannten mischsauren und schwefelsauren Hartchromelektrolyten zu vermeiden.“ (Blepp, Willand et al. 2015)

Das oben beschriebene Verfahren wird seit Jahrzehnten erfolgreich bei der dekorativen Verchromung eingesetzt. Der Spülwasserüberhang kann beim funktionellen Verchromen in analoger Weise verringert werden.

Daher fordert das Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen bereits 2005 in Kapitel 5.1.6.3 (Stoffrückgewinnung und Kreislaufschließung):

„Es ist BVT, den Stoffkreislauf der folgenden Verfahrensstufen zu schließen:

- Sechswertiges Hartverchromen [...]

Der Stoffkreislauf lässt sich für Prozesschemikalien schließen, wenn eine passende Kombination von Techniken, wie etwa Gegenstromspülen, Ionenaustausch, Membrantechniken und Verdunstung, eingesetzt werden [...]. Geschlossener Kreislauf bedeutet nicht Abwasserfreiheit, weil geringe Mengen Abwasser bei der Behandlung der Prozesslösung und dem Spülwasserkreislauf anfallen (wie etwa bei der Regeneration der Ionenaustauscher).“ (Blepp, Willand et al. 2015)

Die o.g. Technologien können auch zur Minderung anderer PFC eingesetzt werden.

### **3.4 Verminderung von PFOS-Emissionen durch Behandlung anfallender Restabwässer**

Da kein Kreislauf auf Dauer zu 100% geschlossen gehalten werden kann, wird immer Chrom(VI)- und PFOS-haltiges Abwasser anfallen (u.a. durch Tropfverluste, Ionenaustauscherregenerate, Abluftwaschwasser und Bodenabwasser). Daher muss das anfallende PFAS-haltige Abwasser vor Vermischung mit anderen Abwasserteilströmen z.B. durch Adsorption behandelt und der PFAS-Gehalt soweit wie möglich abgesenkt werden. In Nordrhein-Westfalen wurden in der Vergangenheit üblicherweise folgende Überwachungswerte festgelegt: für die Summe aus PFOS und PFOA bei 10 µg/l und die Summe von 10 PFT (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS) bei 30 µg/l.

Die oben genannten Behandlungstechniken eignen sich grundsätzlich auch zur Vermeidung und Verminderung von PFAS-Emissionen, insbesondere beim Einsatz von 6:2 Fluortelomersulfonat (sog. H4PFOS).

### **3.5 Hartverchromen – funktionales Verchromen**

Im Vergleich zum dekorativen Verchromen ist die Verweildauer der Werkteile beim funktionalen Verchromen im Prozessbad deutlich länger und der Chromelektrolyt wird i.d.R. bei höheren Temperaturen betrieben. Daraus ergibt sich eine geringere Verschleppung und eine höhere Rückführungsrate der Spülwässer zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten. Deshalb kann in Einzelfällen der Kreislauf schon durch den Einsatz einer sehr wassersparenden Spültechnik (z.B. einer 7-8-fachen Kaskadenspültechnik) geschlossen werden. Die Entfernung von störenden Begleitstoffen durch Ionenaustauschertechnik erhöht auch hier die Standzeit des Kreislaufes.

### **3.6 Allgemeine Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufes mit PFOS als Netzmittel**

Folgende Kriterien sollten bei einer Prüfung auf ein geschlossenes Kreislaufsystem zu Grunde gelegt werden:

„1. Prozesswannen mit effizienter Absaugung zur Minimierung der Belastung der Umgebung mit Chromsäureaerosolen; ggf. gekapselte und abgesaugte Transportwagen

2. sortenreiner Abluftwäscher mit Rückführung der Waschlösung in die Prozesslösung
  3. ausschließlich dokumentierte durchsatz- bzw. bedarfsbezogene Dosierung von PFOS
  4. Rückführung des PFOS-haltigen Chromelektrolyten durch Abspülen der Werkteile direkt über dem Prozessbad
  5. mehrstufiges Kaskadenspülsystem zur weitgehenden Rückführung des ausgeschleppten PFOS zur Erzielung eines hohen Spülkriteriums ohne großen Wasserüberhang
  6. Einsatz eines Verdunsters zur Aufkonzentrierung von Spülwasser und Rückgewinnung der ausgeschleppten Prozesslösung bei gleichzeitiger Nutzung der Überschusswärme - bedingt durch die schlechte Stromausbeute des Verchromungsprozesses
  7. Rückführung von aufkonzentrierten Spülwasserkonzentraten zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten des Elektrolyten
  8. Standzeitverlängerung der PFOS-haltigen Chromelektrolyte durch Einsatz der Kationenaustauschertechnik zur Abtrennung von Fremdmetallen und Chrom(III) aus Spülwasserkonzentraten; Regenerierung der Kationenaustauscherharze mit Schwefelsäure und deren Verwertung im Abwasserbehandlungsprozess
  9. Behandlung von PFOS-haltigen Abwasserteilströmen mittels PFOS-spezifischen Ionenaustauschern“ (Blepp, Willand et al. 2015)
- Die Punkte 2, 6 und 8 müssen nicht in jedem Anwendungsfall erfüllt sein.

#### **4 Polyfluorierte Netzmittel**

Die Erfahrungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass es in Deutschland eine weitgehende Substitution von PFOS durch polyfluorierte Verbindungen in den Anwendungsbereichen funktionales und dekoratives Verchromen sowie in der Kunststoffbeize gegeben hat. Überwiegend wird hierbei PFOS durch 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS; 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonate) ersetzt. Um vergleichbare Effekte in der Produktion zu erzielen muss hierbei erfahrungsgemäß die zwei- bis zehnfache Menge an 6:2 FTS gegenüber dem ursprünglichen PFOS-Verbrauch eingesetzt werden (Blepp, Willand et al. 2015). Es liegen erste Erfahrungen vor, wonach sich 6:2 FTS um Größenordnungen schlechter an den

Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen adsorbiert als PFOS. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die ins Gewässer emittierten Mengen an 6:2 FTS aus den o.g. Anwendungen deutlich höher liegen. Die ökotoxikologischen Daten für 6:2 FTS sind weitgehend unbekannt, wissenschaftliche Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass Eigenschaften wie Persistenz, Umweltmobilität und Bioakkumulation sehr wahrscheinlich gegeben und mit PFOS in etwa vergleichbar sind. Bei allen bekannten polyfluorierten Ersatzstoffen muss davon ausgegangen werden, dass bei deren partiellem Abbau in der Umwelt langlebige und unerwünschte perfluorierte Substanzen entstehen.

## **5 Fazit:**

Die beste Lösung ist die Wahl eines Verfahrens, bei dem ganz auf den Einsatz von PFOS und PFAS verzichtet werden kann, was im Bereich des Glanzverchromens heute in vielen Fällen bereits möglich ist. Ist der Ersatz von PFOS und PFAS nicht möglich, ist deren Einsatzmenge messtechnisch zu minimieren, der Kreislauf weitestgehend zu schließen und das verbleibende PFOS/PFAS-belastete Abwasser durch die Anwendung von Adsorptionstechniken zu behandeln.

Der Einsatz von PFOS in der Galvanotechnik ist in der EU seit dem 26. August 2015 ausschließlich für das „nicht dekorative Hartverchromen“ erlaubt. Alle anderen Anwendungen von PFOS, z.B. im dekorativen Verchromen oder in der Kunststoffbeize, sind seither untersagt.

Der Verzicht auf fluorierte Netzmittel (PFAS) erscheint der einzig langfristig gangbare Weg zur Verringerung der Gewässerbelastung mit PFAS zu sein. Schon jetzt ist in den Flüssen Baden-Württembergs die in der Oberflächengewässerverordnung festgeschriebene Umweltqualitätsnorm (UQN) für PFOS von 0,65 ng/l nahezu flächendeckend überschritten. Der Einsatz fluorfreier Netzmittel bei der Verchromung erscheint hier ein geeigneter Lösungsansatz.

## **Literatur**

- Blepp, M., W. Willand and R. Weber (2015). Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen. Freiburg i.Br. [u.a.]: 58.
- Buck, R. C., J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. D. Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury and S. P. J. van Leeuwen (2011). "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology,

- classification, and origins." Integrated Environmental Assessment and Management 7(4): 513-541.
- Europäische Union (2004). Verordnung Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG, Europäische Union.
- Europäische Union (2010). Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III. Europäische Union.
- Moosbach, E. (2015). Grundkurs Hartchrom: Prozessbetrachtung und Eigenschaften. Galvanotechnik Z. f. O. S. Gmünd. Schwäbisch Gmünd.
- UNEP (2009). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009.
- UNEP/POPS/COP.7/INF/21 (2015). Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants - revised draft, UNEP.

Anschrift der Verfasser:

Sandra Leuthold  
Umweltbundesamt  
Fachgebiet III 2.2 – Ressourcenschonung,  
Stoffkreisläufe, Mineral und Metallindustrie  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
sandra.leuthold@uba.de

Wolfram Willand  
Regierungspräsidium Freiburg  
Referat 54.3  
Aussenstelle Donaueschingen  
Irmastrasse 11  
78166 Donaueschingen  
Wolfram.Willand@rpf.bwl.de



**Verzeichnis der in der Schriftenreihe  
„Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft“  
seit 2008 erschienenen Veröffentlichungen**

<b>Band 192</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Zukunftsfähige Wasserversorgung – Von der lokalen zur globalen Herausforderung 22. Trinkwasserkolloquium am 14.02.2008 (2008) 116 S., 29 Abb., 4 Tab. (34,80 €)
<b>Band 193</b>	Hassan H. Shawly	Urban Water – Integrated Resource Planning to Meet Future Demand in Jeddah – Saudi Arabia (2008) 182 S., 38 Abb., 30 Tab. (34,80 €)
<b>Band 194</b>	Holger Kauffmann	Arsenelimination aus Grundwasser (2008) 151 S., 55 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
<b>Band 195</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Betrieb und Sanierung von Entwässerungssystemen 83. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2008 (2008) 160 S., 45 Abb. 7 Tab. (34,80 €)
<b>Band 196</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Von der Ressource bis zum Lebensmittel höchster Qualität 23. Trinkwasserkolloquium am 12.02.2009 (2009) 151 S., 59 Abb., 17 Tab. (34,80 €)
<b>Band 197</b>	Khaja Zillur Rahman	Treatment of arsenic containing artificial wastewater in different laboratory-scale constructed wetlands (2009) 184 S., 36 Abb., 10 Tab. (34,80 €)
<b>Band 198</b>	Juliane Gasse	Quantifizierung der Emissionen aus Abwasseranlagen und deren Auswirkungen auf die hygienische Qualität von Fließgewässern (2009) 220 S., 66 Abb., 77 Tab. (34,80 €)
<b>Band 199</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Abwasserbewirtschaftung im Spannungsfeld politischer, klimatischer und technischer Entwicklungen 84. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 08.10.2009 (2009) 213 S., 56 Abb., 24 Tab. (34,80 €)
<b>Band 200</b>	Darla Nickel	Erfassung und Bewertung des Einflusses von gebietsstrukturellen Eigenschaften auf Trinkwasserpreise (2009) 174 S., 27 Abb., 43 Tab. (34,80 €)

<b>Band 201</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Grundwasser und Grundwasserleiter – Nutzungskonflikte und Lösungsansätze 24. Trinkwasserkolloquium am 25.02.2010 (2010) 168 S., 81 Abb., 12 Tab. (34,80 €)
<b>Band 202</b>	Alexander Weideler	Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) (2010) 165 S., 69 Abb., 15 Tab. (34,80 €)
<b>Band 203</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 1. Stuttgarter Runde am 15.04.2010 (2010) 70 S., 26 Abb., 16 Tab. (24,80 €)
<b>Band 204</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Regenwasserbehandlung in Abwasseranlagen – Prozesse und Lösungsansätze 85. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 14.10.2010 (2010) 213 S., 73 Abb., 11 Tab. (34,80 €)
<b>Band 205</b>	Fabio Chui Pressinotti	Anpassung der Tropfkörpertechnologie an heiße Klimazonen (2010) 196 S., 82 Abb., 22 Tab. (34,80 €)
<b>Band 206</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Herausforderungen und Lösungen für die Wasserversorgung - Wettbewerb, Versorgungssicherheit, Innovation, Effizienzsteigerung 25. Trinkwasserkolloquium am 24.02.2011 (2011) 160 S., 47 Abb., 1 Tab. (34,80 €)
<b>Band 207</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung 2. Stuttgarter Runde am 14.04.2011 (2011) 80 S., 27 Abb., 1 Tab. (24,80 €)
<b>Band 208</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Neue Verfahren und Betriebsstrategien in der Abwasserbehandlung 86. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2011 (2011) 172 S., 71 Abb., 25 Tab. (34,80 €)
<b>Band 209</b>	Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart	Wasserversorgung und Energie – Nutzungskonflikte; Management und Technik zur Optimierung der Energieeffizienz 26. Trinkwasserkolloquium am 16.02.2012 (2012) 156 S., 81 Abb., 15 Tab. (34,80 €)



- Band 210** Geremew Sahilu Gebrie  
Integrated Decision Support Tools for Rural Water Supply based on Ethiopian Case-Studies  
(2012) 310 S., 101 Abb., 110 Tab.  
(34,80 €)
- Band 211** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Mikroschadstoffe und Nährstoffrückgewinnung – Praxiserfahrungen und Umsetzungspotenzial in der Abwasserreinigung  
87. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 11.10.2012  
(2012) 102 S., 44 Abb., 19 Tab.  
(34,80 €)
- Band 212** Christian Johannes Locher  
Anaerobe Behandlung von Abwasserkonzentraten aus der Halbstoffherzeugung von Papierfabriken  
(2012), 206 S., 67 Abb., 40 Tab.  
(34,80 €)
- Band 213** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Trinkwasserqualität und Gewässerschutz – Trinkwasserverordnung, Gewässerschutzkonzepte, Spurenstoffe  
27. Trinkwasserkolloquium am 21.02.2013  
(2013) 134 S., 77 Abb., 10 Tab.  
(34,80 €)
- Band 214** Olaf Jerzy Kujawski  
Entwicklung eines anlagenweiten Steuerungs- und Regelungskonzeptes für Biogasanlagen  
(2013) 238 S., 78 Abb., 35 Tab.  
(34,80 €)
- Band 215** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung  
3. Stuttgarter Runde am 18.04.2013  
(2013) 84 S., 109 Abb., 2 Tab.  
(24,80 €)
- Band 216** Iosif Mariakakis  
A two stage process for hydrogen and methane production by the fermentation of molasses  
(2013) 202S., 33 Abb., 34 Tab.  
(34,80 €)
- Band 217** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Management des urbanen Wasserhaushalts – mehr als nur Kanalnetzplanung  
88. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 10.10.2013  
(2013) 178 S., 74 Abb., 18 Tab.  
(34,80 €)
- Band 218** Özgül Demet Antakyali  
An Evaluation of Integrated Wastewater and Solid Waste Management in Large Tourist Resorts  
(2013) 185 S., 71 Abb., 59 Tab.  
(34,80 €)
- Band 219** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Zukünftige Herausforderungen für die Wasserversorgung – Vom Klimawandel über die Demografie bis hin zur Organisation  
28. Trinkwasserkolloquium am 13.02.2014  
(2014) 150 S., 45 Abb., 7 Tab.  
(34,80 €)

- Band 220** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Kanalsanierung – Werterhalt durch Wissensvorsprung / Grundlagen, Konzepte und Innovation  
4. Stuttgarter Runde am 10.04.2014  
(2014) 108 S., 90 Abb.  
(24,80 €)
- Band 221** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Energiepotenziale kommunaler Kläranlagen erkennen, nutzen und kritisch bewerten  
89. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 09.10.2014  
(2014) 146 S. 58 Abb., 11 Tab.  
(34,80 €)
- Band 222** Kristy Peña Muñoz  
Integrated sludge management concepts for green energy production in wastewater treatment plants in Heujotzingo City, Mexico  
(2014) 268 S., 34 Abb., 79 Tab.  
(34,80 €)
- Band 223** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Zukunftsfähigkeit und Sicherheit der Wasserversorgung – Ressourcen / Tarife / Neue Technologien  
29. Trinkwasserkolloquium am 26.02.2015  
(2015) 132 S., 76 Abb., 32 Tab.  
(34,80 €)
- Band 224** Timo Pittmann  
Herstellung von Biokunststoffen aus Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage  
(2015) 244 S., 54 Abb., 53 Tab.  
(34,80 €)
- Band 225** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Wasser Schutz Mensch  
5. Aqua Urbanica und 90. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 07. und 08.10.2015  
(2015) 338 S., 147 Abb., 28 Tab.  
(34,80 €)
- Band 226** Sebastian Tews  
Aerob-biologische und oxidative Verfahren zur Behandlung von Membrankonzentraten aus der Holzstoff- und Altpapieraufbereitung  
(2015) 245 S., 62 Abb., 31 Tab.  
(34,80 €)
- Band 227** Peace Korshiwor Amoatey  
Leakage Management in the Urban Water Supply System of Ghana: Estimation and Detection Modeling  
(2015) 245 S., 67 Abb., 62 Tab.  
(34,80 €)
- Band 228** Sebastian Platz  
Charakterisierung, Abtrennung und Nachweis von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung  
(2015) 256 S., 74 Abb., 51 Tab.  
(34,80 €)
- Band 229** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
3 Jahrzehnte Trinkwasserkolloquium  
3 Jahrzehnte Entwicklung in Wasserversorgung und Gewässerschutz  
30. Trinkwasserkolloquium am 18.02.2016  
(2016) 160 S., 78 Abb., 3 Tab.  
(34,80 €)

- Band 230** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen im Spannungsfeld von Gewässerschutz, Energieeffizienzsteigerung und Industrieinleitungen  
91. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium am 13.10.2016  
(2016) 132 S., 38 Abb., 15 Tab.  
(34,80 €)
- Band 231** Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium an der Universität Stuttgart  
Stand des Umwelt- und Arbeitsschutzes bei der Verchromung von Metall und Kunststoff  
Kolloquium zum integrierten industriellen Umwelt- und Arbeitsschutz am 30.11.2016  
(2016) 126 S., 54 Abb., 9 Tab.  
(34,80 €)
- Band 232** Mehari Goitom Haile  
Accounting for Uncertainties in the Modelling of Emissions from Combined Sewer Overflow Structures  
(2016) in Vorbereitung

Erhältlich beim  
DIV Deutscher Industrieverlag GmbH  
Arnulfstr. 124  
D-80636 München

[www.di-verlag.de](http://www.di-verlag.de)



**ISBN 978-3-8356-7341-0**