

Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche

Übersicht über die Situation in der Schweiz



Schlussbericht

Expertise im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU)

Flaach, Mai 2020

Impressum

Auftraggeber	Bundesamt für Umwelt (BAFU), Sektion Industriechemikalien, CH-3003 Bern Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).
Auftragnehmer	Hauser + Walz GmbH, Beratende Ingenieure, Botzen 12c, 8416 Flaach ZH
Autoren	Herbert Hauser, Lukas Füglistner, Tobias Scheffelmaier
Begleitung BAFU	Josef Tremp, Urs von Arx, Andreas Buser
Hinweis	Dieser Bericht wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.
Zitiervorschlag	Hauser, H., Füglistner, L., Scheffelmaier, T., 2020. Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche. Expertise im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU. Hauser + Walz GmbH, Flaach ZH.
Bild Deckblatt	Fluortenside zur Sprühnebelunterdrückung in einem Verchromungsautomaten

Zusammenfassung

Die Hauser + Walz GmbH führte im Auftrag des Bundesamts für Umwelt eine Expertise zum Einsatz von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, inklusive ihrer Salze) und deren Ersatzstoffen in Galvanikbetrieben der Schweiz durch. Eine Umfrage bei den grössten Zulieferfirmen von Fluortensiden zeigt eine klar abnehmende Tendenz im Vertrieb PFOS-haltiger Produkte und einen Anstieg im Vertrieb der Ersatzprodukte, die alle auf 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS) basieren. Es gibt Hinweise, dass PFOS nicht nur in der Hartverchromung, dem einzigen galvanischen Prozess, in welchem nach geltendem Recht eine Verwendung noch erlaubt ist, sondern auch für Beizprozesse und zur Nickeldispersionsabscheidung (Chemisch-Nickel) eingesetzt wird. Es zeigte sich weiter, dass Hartverchromer mit grossen Elektrolytvolumen gänzlich auf den Einsatz von Fluortensiden als Sprühnebelunterdrücker verzichten und trotzdem die Anforderung an die zulässige Belastung der Luft am Arbeitsplatz mit dem kanzerogenen Chromtrioxid einhalten können. Ein genereller Verzicht auf Fluortenside ist somit grundsätzlich möglich, jedoch unter Umständen mit hohen Investitionen in die Produktions- und Abluftanlagen verbunden. Dies dürfte vor allem kleinere Betriebe, die Fluortenside einsetzen, vor einige Probleme stellen. Der Verbrauch von Chromtrioxid in Schweizer Hartverchromungsbetrieben scheint über die letzten Jahre konstant. Zwar werden alternative und schon lange bekannte Verfahren wie Chemisch-Nickel oder Flamspritzen eingesetzt, diese können jedoch das jetzige Verfahren der Hartverchromung aus diversen Gründen nicht ersetzen. Anhand der durchgeführten Analytik konnte gezeigt werden, dass der Grossteil der Fluortenside in der betrieblichen Abwasserbehandlung nicht zurückgehalten

wird und über die vorgereinigten Abwässer in kommunale Kläranlagen gelangt. Die Austragsraten in die Abluft sind gering. Beim Einsatz einer prozessintegrierten Reinigung des verbrauchten Chromelektrolyten konnten in einem untersuchten Betrieb bis zu 33 % der Fluortenside im Kreislauf geführt werden. Der Einsatz von Verfahren zur Chromsäure-Reinigung kann für mittlere bis grössere Betriebe betriebswirtschaftlich interessant sein. Neben Fluortensiden können auch teure Prozesschemikalien eingespart und es kann in kontinuierlich hoher Qualität produziert werden. Die Anlagenbetreiber sind sich häufig der Umweltrelevanz der volumenmässig in kleiner Menge eingesetzten persistenten Fluortenside nicht bewusst. Eine Messung der Oberflächenspannung als Mass für die Netzmittelkonzentration im Elektrolytbad wird in den wenigsten Betrieben angewendet. Die Autoren sehen vorrangig die Tensid-Lieferanten in der Pflicht, die Betriebe über Schulung und Einweisung zum korrekten Umgang mit diesen kritischen Stoffen auszubilden. Zur Entfernung von 6:2-FTS aus dem Abwasserstrom wurde im Rahmen der vorliegenden Expertise eine Testanlage erstellt und im Labor wie auch im Feld in einem Galvanikbetrieb im Tagesbetrieb getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Entfernung über Anionenaustauscher grundsätzlich möglich ist; weitere Abklärungen zur technischen Machbarkeit und zum Langzeitverhalten der Austauscherharze sind jedoch notwendig. Klar erscheint, dass die Betriebe entsprechende Investitionen in eine zusätzliche Stufe zur Entfernung von Fluortensiden erst tätigen, wenn diese seitens der Gesetzgebung notwendig werden. Die Autoren nehmen an, dass die Betriebe im Sinne des Verursacherprinzips in Zukunft mit weiteren Auflagen zu rechnen haben.

Résumé

Mandatée par l'Office fédéral de l'environnement, l'entreprise Hauser + Walz GmbH a réalisé une étude sur l'utilisation de l'acide perfluorooctanesulfonique (PFOS, y compris ses sels) et ses substances de substitution dans le secteur de la galvanoplastie en Suisse. Un sondage auprès des principaux fournisseurs de tensioactifs fluorés a montré une nette tendance en baisse dans la distribution de produits contenant des PFOS et une augmentation dans la mise sur le marché de produits de substitution, à base d'acide 6:2 fluorotélomère sulfonique (6:2 FTSA ; 6:2-FTS dans le texte allemand). Il existe toutefois des indications selon lesquelles les PFOS ne sont pas seulement utilisés dans le chromage dur, le seul procédé galvanique autorisé à y avoir recours selon le droit actuel, mais aussi dans les procédés de décapage et de dépôt chimique de nickel. De plus, il en ressort que les entreprises de chromage dur utilisant des bains de grands volumes renoncent entièrement aux tensioactifs fluorés en tant que supprimeurs de vapeur et parviennent malgré tout à satisfaire, sur le lieu de travail, aux exigences relatives à la valeur limite d'exposition au trioxyde de chrome, qui est cancérigène. Il serait donc possible, en principe, de se passer totalement des tensioactifs fluorés, bien que cela pourrait nécessiter des investissements considérables dans les installations de production et d'évacuation d'air. Les petites entreprises utilisant ces substances, notamment, pourraient se voir sous pression. La consommation de trioxyde de chrome dans les entreprises suisses de chromage dur semble être restée stable ces dernières années. D'autres procédés connus depuis longtemps tels que le nickelage chimique ou la projection thermique sont certes utilisés, mais ne peuvent pas remplacer le chromage dur pour diverses raisons. Les analyses effectuées ont montré que la plupart des tensioactifs fluorés ne sont pas retenus dans

les installations de traitement des eaux résiduaires et atteignent les stations d'épuration communales. Les taux de transfert vers l'air d'évacuation sont faibles. Les analyses menées au sein d'une entreprise équipée d'un dispositif intégré au procédé permettant de filtrer les électrolytes utilisés ont montré que celle-ci peut recycler jusqu'à 33 % des tensioactifs fluorés. Le recours à des procédés de recyclage de l'acide chromique peut se révéler judicieux du point de vue économique pour les moyennes et grandes entreprises. Il permet de réduire les quantités tant de tensioactifs fluorés que de produits chimiques onéreux nécessaires au procédé et assure une production de qualité. Les exploitants ne sont souvent pas conscients de l'incidence des tensioactifs fluorés, même utilisés en petites quantités, sur l'environnement. Peu d'exploitations utilisent la technique de mesure de la tension superficielle alors qu'elle est un bon moyen pour indiquer la concentration en tensioactifs du bain électrolytique. Selon les auteurs de l'étude, les fournisseurs de tensioactifs devraient former les entreprises à l'utilisation correcte de ces substances critiques. L'élimination de 6:2 FTSA présents dans les eaux usées a été testée en laboratoire ainsi qu'en conditions réelles au sein d'une entreprise de galvanoplastie. Les résultats montrent qu'elle peut être réalisée au moyen d'un échangeur d'ions, des examens plus détaillés sont cependant nécessaires quant à la faisabilité technique et au comportement à long terme des résines échangeuses d'ions. L'étude aboutit à la conclusion que les entreprises n'investiront dans une étape supplémentaire permettant d'éliminer les tensioactifs fluorés que lorsque la législation l'exigera. Les exploitants devront s'attendre à des charges supplémentaires visant à appliquer le principe du pollueur-payeur.

Summary

On behalf of the Federal Office for the Environment, Hauser + Walz GmbH compiled an expert report on the use of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS, including its salts) and its substitutes at electroplating plants in Switzerland. A survey of the largest suppliers of fluorosurfactants shows a clear downward trend in sales of products containing PFOS and an increase in sales of substitute products, all of which are based on 6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS). There is evidence that PFOS is not only being used in hard chrome plating – the only electroplating process in which its use is still legal – but also for pickling processes and for electroless nickel plating. It also emerged that hard chrome platers using large volumes of electrolyte are completely avoiding the use of fluorosurfactants as mist suppressants and yet are still able to comply with permitted levels of carcinogenic chromium trioxide in workplace air. It would therefore be possible, in principle, to dispense entirely with fluorosurfactants, although in some cases this would require substantial investments in production and exhaust air systems. This would likely present some problems, especially for smaller plants that use fluorosurfactants. Consumption of chromium trioxide at Swiss hard chrome plating plants appears to have remained constant over recent years. While alternative and long-known techniques, such as electroless nickel plating and flame spraying, are used, they cannot replace the current method of hard chrome plating for various reasons. The analysis carried out found that most fluorosurfactants are not retained in a plant's waste-water treatment system but are carried to

municipal sewage treatment plants via the pre-treated wastewater. The rates of discharge into exhaust air are low. At one of the plants examined, process-integrated purification of the spent chrome electrolyte resulted in up to 33% of the fluorosurfactants being recirculated. The use of chromic acid purification techniques may be commercially viable for medium-sized and larger plants. Such techniques can save on expensive process chemicals as well as fluorosurfactants, while enabling continuous high-quality production. Plant operators are often unaware of the environmental implications of using even small quantities of persistent fluorosurfactants. Very few plants use a surface tension measurement as a gauge for the concentration of wetting agent in the electrolyte bath. In the authors' view, the onus is primarily on surfactant suppliers to provide training and instruction for plants on the correct way to use these critical substances. As part of this expert report, a pilot plant for removing 6:2 FTS from the waste-water stream was installed and tested in the laboratory and in the field, at an electroplating plant in normal daily operation. The results show that removing 6:2 FTS via anion exchangers is possible in principle; however, further research is needed into the technical feasibility and the long-term behaviour of the exchange resins. It seems clear that plants will only invest in an additional fluorosurfactant removal stage if required to do so by law. The authors assume that plants will be subject to further requirements in the future, in line with the polluter pays principle.

Inhaltsverzeichnis

1	AUFGABENSTELLUNG	7
2	FLUORTENSIDE IN DER GALVANIK	8
2.1	EIGENSCHAFTEN	8
2.2	REGULIERUNG IM CHEMIKALIENRECHT	9
2.3	EINSATZ	10
2.3.1	EINGESETZTE PRODUKTE UND FUNKTION	10
2.3.2	DEKORATIV- UND HARTVERCHROMUNG	13
2.3.3	ÄTZEN	15
2.3.4	PFOS-FREIE HARTVERCHROMUNG	16
3	UMFRAGEERGEBNISSE	17
3.1	TENSIDLIEFERANTEN	17
3.2	VERCHROMUNGSBETRIEBE	18
3.3	CHROMBADENTSORGER	21
4	FALLBEISPIELE	22
4.1	AUFBAU EINER ANLAGE	22
4.2	CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN BETRIEBE	24
4.3	NACHDOSIERUNG DES FLUORTENSIDS	26
4.4	TENSID-AUSTRAG ÜBER DIE ABLUFT	28
4.5	TENSID-AUSTRAG ÜBER FILTERSCHLÄMME	29
4.6	TENSID-AUSTRAG ÜBER DAS ABWASSER	30
4.7	TENSID-BILANZEN	31
4.8	CHROM(VI) IN DER ABLUFT UND DER LUFT AM ARBEITSPLATZ	35
4.8.1	ABLUFT	35
4.8.2	LUFT AM ARBEITSPLATZ	37
5	GESCHLOSSENE KREISLÄUFE	38
5.1	ENTFERNUNG VON STÖRSTOFFEN	38
5.2	KREISLAUF OHNE SPÜLWASSER-VERDUNSTER	39
5.3	KREISLAUF MIT SPÜLWASSER-VERDUNSTER	40
5.4	WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG	41
6	ANLAGE ZUR ENTFERNUNG VON 6:2-FTS	44
6.1	ALLGEMEINER BESCHRIEB	44
6.2	ERGEBNISSE LABORVERSUCH	45
6.3	ERGEBNISSE FELDANLAGE	46
6.4	KOSTENBETRACHTUNG	47
7	DISKUSSION / FAZIT	49
8	DANKSAGUNG	52
9	LITERATURVERZEICHNIS	53
10	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	55
	ANHANG	57

1 Aufgabenstellung

Das Hauptziel der vorliegenden Expertise ist es, einen Überblick zur Verwendung von Fluortensiden in der Galvanikbranche der Schweiz zu liefern. Hierzu sollen die Austragspfade in die Umwelt quantifiziert, die relevanten Akteure in der Branche befragt, sowie Vorschläge zu einer optimierten Prozessführung aufgezeigt werden. Weiter wurden im Rahmen des Auftrages umfangreiche Messungen in ausgewählten Betrieben durchgeführt. Die Erkenntnisse dieser Messungen werden in diesem Bericht für Vollzugsbehörden, Anlagenbetreiber sowie Interessierte zur Verfügung gestellt.

Zur Zustandserhebung wurde in einem ersten Schritt eine breit angelegte Umfrage bei Betreibern von Galvaniken durchgeführt. Weiter wurden die bekannten Lieferfirmen von Netzmitteln wie auch die Entsorgungsunternehmen, welche im Auftrag der Galvanikbetriebe verbrauchte und mit Fremdmetallen angereicherte Chromelektrolytbäder entsorgen, befragt. Aus den Umfrageergebnissen konnten relevante Rückschlüsse zum aktuellen Stand in der Schweiz gezogen werden.

In einem weiteren Schritt wurden repräsentative Betriebe in der Branche angeschrieben und um Teilnahme an der Studie gebeten. Vier Betriebe wie auch ein Entsorger erklärten sich bereit, die Autoren in den diversen Verfahrensschritten Proben ziehen und im Labor analysieren zu lassen. Kenntnisse zu den genauen Prozessabläufen in den Betrieben und der Umgang mit den Netzmitteln wurden in qualitativen Interviews von den Betreibern eingeholt. Durch die Ergebnisse der Analytik und die gewonnenen Erkenntnisse konnten die internen Stoffflüsse der untersuchten Netzmittel aufgezeigt und quantifiziert werden.

Aufgrund der Ergebnisse konnten weitere Schritte zur optimierten Prozessführung aufgezeigt werden. Ein Verfahren zur Entfernung von fluorierten Netzmitteln aus Abwasserteilströmen wurde ausgearbeitet. Dieses Verfahren wurde vorerst im Labor getestet und konnte nach aussichtsreichen Ergebnissen erfolgreich in einem Galvanikbetrieb eingesetzt werden.

Die Ausarbeitung des vorliegenden Berichtes erfolgt unter Zusage von Anonymität an sämtliche Betriebe. Sämtlich Betriebe werden deswegen im Bericht nur in anonymisierter Form aufgeführt. Die Messergebnisse sowie der Methodenbeschrieb aus der Analytik sind dem Anhang F resp. dem Anhang G beigelegt. Das methodische Vorgehen kann der Abbildung 1 entnommen werden.

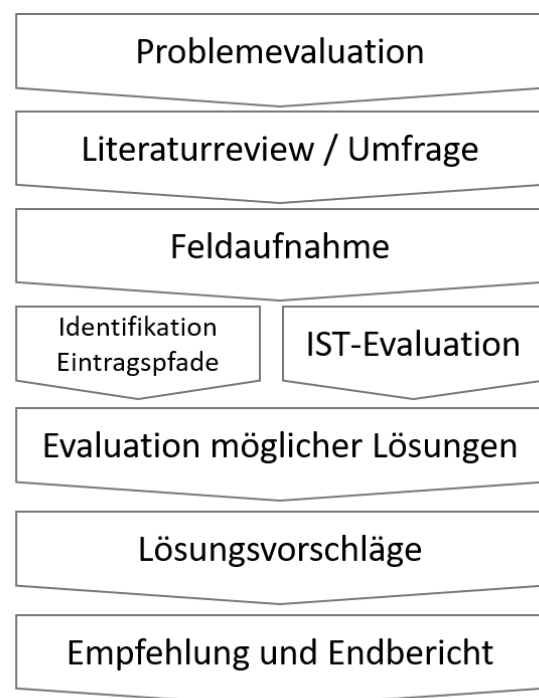


Abbildung 1: Methodisches Vorgehen vorliegender Expertise

2 Fluortenside in der Galvanik

2.1 Eigenschaften

Die Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) weist in der Umwelt und im menschlichen Körper eine ausgesprochen hohe Langlebigkeit (Persistenz) auf und reichert sich in Lebewesen an (Bioakkumulation). So wird die Halbwertszeit von PFOS im Blut des Menschen vom deutschen Bundesinstitut für Risikobewertung mit hohen 5,4 Jahren angegeben (BfR, 2019). Zudem kann PFOS in der Umwelt über weite Strecken transportiert werden und so beispielsweise die empfindlichen Ökosysteme der polaren Zone erreichen. PFOS hat ausserdem schädliche Auswirkungen auf Tiere und Menschen (z.B. krebserzeugend und fortpflanzungsschädigend). Das Ersatzprodukt für PFOS in galvanischen Prozessen, die 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS), ist in der Umwelt nicht gleich langlebig wie PFOS, wird aber in verschiedene in der Umwelt persistierende Perfluorcarbonsäuren, wie die Perfluorhexansäure, umgewandelt. Diese sind im menschlichen Blut weniger langlebig und weniger bioakkumulativ als PFOS.

PFOS und 6:2-FTS gehören beide zu den per- und polyfluorierten Alkylverbindungen (PFAS). Sie infiltrieren wegen ihrer hohen Mobilität auch in das Grundwasser, das eine potenzielle Trinkwasserressource darstellt. Aufgrund ihrer Humantoxizität wurde in der Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV; SR 817.022.11) für PFOS ein Höchstwert von 0,3 µg/l festgelegt.

Die in der Europäischen Union (EU) zum Schutz der menschlichen Gesundheit durch Fischverzehr durch die Richtlinie 2013/39/EU für PFOS festgelegte Umweltqualitätsnorm ist sogar noch deutlich tiefer, nämlich für Binnenoberflächengewässer 0,00065 µg/l im Jahresdurchschnitt. So reichen schon 2,5 kg PFOS aus, um diese Konzentration beispielsweise im gesamten Zürichsee (3,9 km³) zu erreichen. Wenn man einrechnet, dass rund 80 % der in Galvanikbetrieben eingesetzten Menge an Fluortensiden in das Abwasser gelangen (siehe Kapitel 5) und in den Abwasserreinigungsanlagen rund 30 % der PFOS-Menge an den Klärschlamm adsorbiert, ergibt sich eine Menge von 4,5 kg PFOS für eine Verschmutzung eines Wasservolumens in der Grösse des Zürichsees.

Für 6:2-FTS fehlt in der TBDV gegenwärtig ein Höchstwert und es wurden von Behörden und Institutionen im In- und Ausland noch keine Qualitätsnorm zum Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit festgelegt. In Deutschland legte das Bayerische Landesamt für Grundwasser als mögliche Trinkwasserquelle vorsorgeorientiert einen Schwellenwert von 0,1 µg/l fest (LfU, 2019).

An belasteten Standorten in der Schweiz wurden schon deutlich über diesem Vorsorgewert liegende Konzentrationen gefunden. Darüber hinaus fehlen Messungen in der Schweiz noch weitgehend.

2.2 Regulierung im Chemikalienrecht

Aufgrund ihrer Eigenschaften sowie ihres ubiquitären Vorkommens wurden PFOS, ihre Salze und Perfluorooctansulfonylfluorid im Jahr 2009 an der vierten Vertragsparteienkonferenz in die Anlage B des Stockholmer Übereinkommens aufgenommen. Laut Stockholmer Übereinkommen ist die Herstellung und die Verwendung von PFOS – abgesehen von bestimmten unbefristeten und befristeten Ausnahmen – in den Vertragsstaaten verboten.

An der neunten Vertragsparteienkonferenz im Mai 2019 wurden die bestehenden Ausnahmen überprüft und die Vertragsstaaten beschlossen, dass die Verwendung von PFOS in der Hartverchromung sobald wie möglich, spätestens aber innerhalb von fünf Jahren, eingestellt werden soll. Vertragsstaaten, welche von dieser Ausnahme Gebrauch machen wollen, müssen sich in ein Register eintragen.

In der Schweiz ist die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOS überdies in der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV; SR 814.81) im Anhang 1.16 «Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen» geregelt. Unternehmen, welche die geltende Ausnahme für die Verwendung von PFOS in der Hartverchromung gemäss folgendem Wortlaut beanspruchen, sind verpflichtet, dies dem BAFU jährlich zu melden:

(...) Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen, bei denen die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Minimum reduziert wird (...)

Damit die Schweiz ihren Verpflichtungen, die sie als Vertragspartei des Stockholmer Übereinkommens eingegangen ist, nachkommen kann, muss das geltende Recht über PFOS verschärft werden. Dazu wird unter

anderem die heute laut ChemRRV unbefristete Ausnahme für die Verwendung von PFOS zur Sprühnebelunterdrückung für das nicht-dekorative Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen neu in eine befristete Ausnahme überführt werden müssen.

Der Umgang mit 6:2-FTS unterliegt in der Schweiz gegenwärtig keiner Beschränkung. In der EU erfolgte diesbezüglich jüngst ein erster Schritt. Dort hat die deutsche Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) ein Dossier eingereicht, nach welchem die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von Perfluorhexansäure und ihren Vorläuferverbindungen, worunter auch 6:2-FTS fällt, in nichtessentiellen Verwendungen kurzfristig und in essentiellen Verwendungen mittelfristig verboten werden sollen. Es wird erwartet, dass eine Konsultation der betroffenen Kreise demnächst stattfinden wird.

2.3 Einsatz

2.3.1 Eingesetzte Produkte und Funktion

Fluortenside werden v.a. in der Verchromung zur Reduktion der Entstehung von humantoxischen Chromtrioxid-Emissionen eingesetzt. Eine Auflistung der angetroffenen Produkte kann der Tabelle 1 entnommen werden. Im normalen Anwendungsfall wird das Produkt in verdünnter Form von einem Zulieferer bezogen und in das Chrombad gegeben (Abbildung 2). Die Tenside bewirken eine Senkung der Oberflächenspannung, sodass die Bildung von Aerosolen durch Platzen von Gasblasen (H_2 und O_2) auf der Badoberfläche vermindert oder bereits bei der Entstehung unterdrückt wird. Die Hauptbegründung, welche einen Einsatz des problematischen PFOS (EFSA, 2018) in der Hartverchromung rechtfertigt, ist im Schutz der Arbeitnehmer zu sehen.

Bei der Thematik kommt verschärfend hinzu, dass der Grenzwert für die durchschnittliche Exposition der Arbeitnehmenden gemittelt über einen Arbeitstag (acht Stunden) von $5,0 \mu g Cr^{6+} \text{ pro } m^3$ auf $1,0 \mu g Cr^{6+} \text{ pro } m^3$ gesenkt wurde (Suva, 2019). Mit diesem Wert gilt das nach den Regeln der Technik umzusetzende Minimierungsgebot für Cr^{6+} -Verbindungen bei Verchromungsprozessen als erfüllt. Um diese gesetzte Expositionskonzentration einzuhalten, werden vor allem bei grossen Badoberflächen entweder Fluortenside eingesetzt, oder die Produktionsanlage (Chrombad) sowie die Abluftanlage (Quantität und Art der Reinigung) müssen auf dem neusten Stand der Technik sein oder gebracht werden. Tatsächlich gibt es in der Schweiz grosse Galvanikbetriebe, die auf den Einsatz von Fluortensiden verzichten und trotzdem sämtliche Anforderungen an den Arbeitnehmer- sowie Umweltschutz einhalten (siehe Kapitel 5.8).

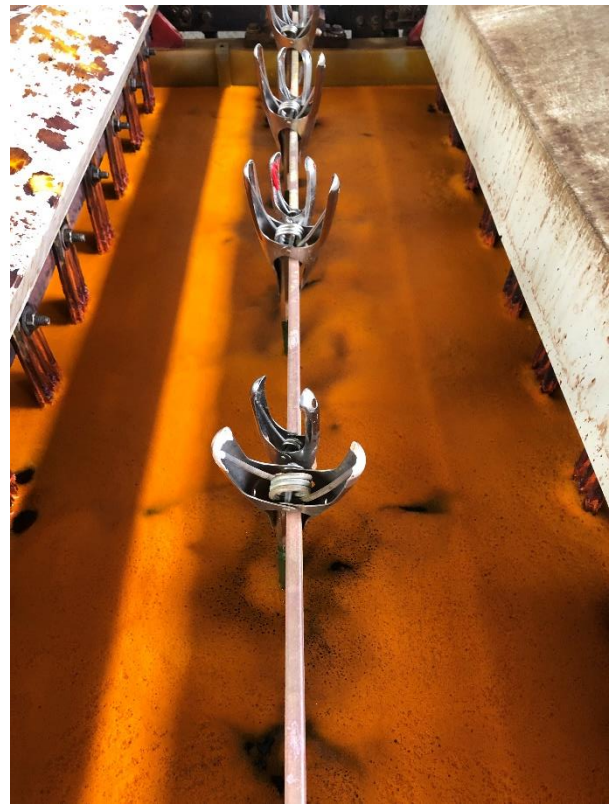


Abbildung 2: Chrombad der Hartverchromung mit geschlossener Schaumdecke unter Verwendung eines Fluortensids

Beim Verzicht auf einen Tensideinsatz und bei grossen Badoberflächen kann es notwendig sein, dass der Mitarbeiter vor Ort eine persönliche Schutzausrüstung tragen muss. Dies, wenn durch eine gezielte und effiziente Zuluft- und Abluftanlage der geforderte Expositionswert nicht erreicht werden kann. Der Einsatz von Schutzmasken ist jedoch nur angezeigt, wenn die Exposition nicht durch andere Massnahmen vermindert werden kann.

Weiter führt der Einsatz von Tensiden zu einer Reduktion der erforderlichen Absaugleistung und somit zu geringeren Investitionen und Energiekosten für die Abluftreinigung.

Zusammenfassend ist offensichtlich, dass bei einem Verzicht auf Tenside der Luftbelastung am Arbeitsplatz

sowie der Abluft mit Chromtrioxid erhöhte Beachtung geschenkt werden sollte. Nachfolgende Punkte bedürfen bei der Umsetzung genauerer Betrachtung:

1. Verbesserte Absauganlagen beim Chrombad
2. Abdeckung des Chrombades
3. Einsatz geschlossener Galvanikautomaten

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden nur Betriebe angetroffen, welche entweder auf den Einsatz von Fluortensiden verzichten oder Tenside auf Basis von 6:2-FTS oder PFOS einsetzen (Abbildung 3). Anlässlich eines Fachreferats von Roland Weber in Darmstadt listet er in einer Präsentation eine breite Palette von fluorfreien Stoffen auf, welche in Deutschland zum Einsatz kommen sollen (Weber, 2019). Eine entsprechende Auflistung kann dem beigegeführten Anhang B entnommen werden. Die Autoren weisen darauf hin, dass die fluorfreien Produkte häufig einen höheren technischen Aufwand erfordern. Der Einsatz muss häufig verdünnt und in kleineren Dosierungen verteilt über den Tag erfolgen. Der Einfluss der Abbauprodukte auf die Beschichtungsqualität in der Chromabscheidung ist momentan nicht bekannt. Nach vorläufigen Abklärungen sind die gelisteten Stoffe in der Schweiz nicht im Einsatz.

Im Informationsblatt 01/2019 der Arbeitsgruppe REACH der Schweizerischen Stiftung für Oberflächentechnik (SSO), wurden folgende Punkte aufgeführt, welche explizit den Einsatz von PFOS in der Hartverchromung notwendig machen (Arbeitsgruppe REACH, 2019):

1. Der Einsatz von PFOS hilft, die Grenzwerte am Arbeitsplatz einzuhalten.
2. Die Leistung der Abluftanlagen kann reduziert werden und somit Energie eingespart werden.
3. Die heute angebotenen Alternativen kommen in ihren Wirkungen nicht an die PFOS enthaltenden Produkte heran.

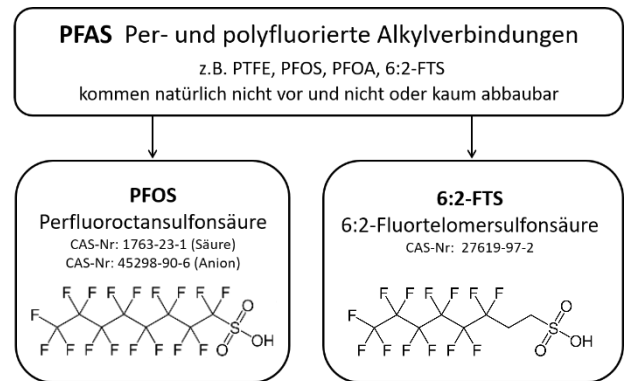


Abbildung 3: Begriffsklärung PFOS und 6:2-FTS

Zumindest den dritten aufgeführten Punkt konnten die Autoren anhand der Datenerfassung nicht bestätigen. Nur im Falle der Umstellung beim Beizen von ABS-Kunststoffen von PFOS zu 6:2-FTS gab es zunächst Probleme. Diese Anwendung ist jedoch gemäss geltendem Recht nicht erlaubt und wird nicht weiter behandelt. Zudem wird nach momentanem Wissensstand in Europa kein PFOS mehr hergestellt. Es ist jedoch festzuhalten, dass teilweise noch grosse Restbestände in den Betrieben vorhanden sind.

Nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Auflistung der Produkte mit fluorhaltigen Tensiden, die anhand eines Fragebogens an die Betreiber erfasst wurden (siehe Kapitel 4). Die genannten Gehalte an PFOS und 6:2-FTS in den Produkten wurden den Sicherheitsdatenblättern entnommen.

Tabelle 1: Auflistung der angetroffenen Fluortenside auf Basis von PFOS oder 6:2-FTS

Lieferant	Produkt	Tenside	Konzentration [%]
Erne Surface AG	Fumex 90	PFOS	2,5 – 10,0
MacDermid Enthone	MacuPlex L500	PFOS	0,1 – 1,0
Kiesow Dr. Brinkmann	Proquel OF	6:2-FTS	1,0 – 2,5
Riag Oberflächentechnik	Cr 320 Tenside	6:2-FTS	1,0 – 2,5
Atotech	Fumerol 21 LF2	6:2-FTS	2,5 – 3,0
Erne Surface AG	ANKOR PF1	6:2-FTS	3,0 – 5,0

2.3.2 Dekorativ- und Hartverchromung

Es gibt eine Vielzahl von sogenannten Verchromungsverfahren. Diese sind meist spezifisch auf bestimmte Anwendungszwecke ausgelegt. Eine grobe Übersicht zur differenzierten Betrachtung kann der Tabelle 2 entnommen werden. Eine Handanlage bezeichnet hierbei das manuelle Eintauchen von Bauteilen mit Kränen (meist in Kleinserien), wohingegen ein Automat den Vorgang des vollautomatisierten Verchromungsvorganges (meist Grossserien) bezeichnet. Der Fremdmetallanfall bezeichnet sämtliche im Verchromungsbad anfallenden Fremdmetalle, welche durch das Bauteil und Hilfseinrichtungen eingetragen werden und den Prozess stören können. Die Austragsrate bezeichnet wie gross der geschätzte Anteil der verschleppten Netzmittel (volumetrisch) aufgrund der Oberflächenbenetzung von Bauteil und Hilfsgestänge als Flüssigkeitsfilm in die nachfolgenden Spülwannen ist.

Die Übergänge zwischen dekorativem Verchromen und dem Hartverchromen aus technischen Gründen sind bei einigen Anwendungen fließend.

Hartchromschichten mit 1 bis 500 µm weisen einige technologisch hochwertige und schwer ersetzbare Eigenschaften auf (Abbildung 4):

- > hohe Härte der Beschichtung
- > hohe Haftfestigkeit
- > hohe Temperaturbeständigkeit
- > Korrosionsbeständigkeit
- > Abriebbeständigkeit
- > hervorragende Verschleissbeständigkeit
- > gute tribologische Eigenschaften
- > hohe chemische Resistenz
- > kleine Benetzung
- > die Bauteile werden nur sehr geringen Temperaturen ausgesetzt, so dass sich die Bauteile nicht verziehen

- > breites Schichtdickenminimum und -maximum
- > die Hartchromschicht kann meist problemlos wieder entfernt werden.



Abbildung 4: Hartverchromung einer Walze. Abbildung zvg.

Dekorative Chromschichten werden dagegen zumeist nach der Vernickelung als Anlaufschutz resp. Korrosionsschutz aufgebracht mit Schichtdicken von nur ca. 0,1 bis 0,5 µm.

PFOS wird in Verchromungselektrolyten normalerweise in einem Konzentrationsbereich von 30–80 mg/l eingesetzt (Blepp et al., 2016). Im normalen Anwendungsfall wird die Konzentration des Tensides nicht gemessen, sondern das Tensid zugegeben, bis die Oberflächenspannung unter einen definierten Wert (Bsp. < 30 mN/m für 6:2-FTS) zu liegen kommt.

Eine Substitution in der Hartverchromung von Chromtrioxid (Cr^{6+}) durch die wesentlich unbedenklicheren Cr^{3+} -Elektrolyte ist nach heutigem Stand nicht bekannt. Die alternativen und schon lange bekannten Verfahren wie Chemisch-Nickel oder Flamspritzen werden eingesetzt, können jedoch das jetzige Verfahren der Hartverchromung aus diversen Gründen nicht ersetzen.

Demgegenüber ist die Substitution in der dekorativen Verchromung durch Cr^{3+} -Elektrolyte Stand der Technik und umsetzbar. Bei diesem Verfahren werden keine fluorhaltigen Netzmittel benötigt. Das Problem hierbei ist jedoch, dass der Endabnehmer den leicht veränderten Farbton der abgeschiedenen Chromschicht aus Cr^{3+} -Elektrolyten (weniger bläulich-kalter Farbton) zum Teil nicht akzeptiert. Umgekehrt fordern manche Endabnehmer, z.B. Büromöbelhersteller, die Abscheidung aus Cr^{3+} -Elektrolyten und vermarkten dies

gezielt als ökologischen Mehrwert. Weiter ist es notwendig, spezielle Kationenaustauscher zur Entfernung von Fremdmetallen (insbesondere Eisen) einzusetzen, um konstante Qualität zu gewährleisten. Bereits geringe Eisenkonzentrationen führen zu einer verfärbten Abscheidung auf der Oberfläche. Diese Ionenaustauscher sind bei mindestens zwei Betrieben in der Schweiz im Einsatz. Die Ionenaustauscher werden intern im Betrieb oder extern als Dienstleistung mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert. Die Betriebskosten zur Abscheidung aus Cr^{3+} -Elektrolyten sind höher, was die Bereitschaft zur Umstellung hemmt.

Tabelle 2: Dekorativ- und Hartverchromung

	Dekorativ- verchromung	Dekorativ- verchromung	Hart- verchromung	Hart- verchromung
Anlagentechnik	Automaten	Handanlage	Automaten	Handanlage
Funktion	dekorativ, Anlaufschutz		funktionell, Verschleisschutz	
Fremdmetallanfall	hoch	gering	sehr hoch	sehr hoch
Austragsrate an Chromsäure und Fluortensiden zu eingesetzten Mengen	ca. 90 %	ca. 30 %	ca. 80 %	ca. 10 %
Schichtdicken	0,1 – 0,5 μm	0,1 – 0,5 μm	1 – 500 μm	1 – 500 μm
Umstellung auf $\text{Cr}(\text{III})$ -Elektrolyt möglich, somit frei von Fluortensiden	ja	ja	nein	nein

2.3.3 Ätzen

Nachfolgend werden mit der Kunststoffmetallisierung und dem Ätzen von metallischen Werkstoffen zwei weitere Verfahren aufgezeigt, bei welchen ein Einsatz fluorierter Netzmittel (zumindest in der Vergangenheit) bekannt ist.

> **Kunststoffmetallisierung**

Für das Ätzen von Kunststoffen, insbesondere von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) wird bisher Chromsäure sowie zusätzlich Schwefelsäure eingesetzt. Dabei wird das aufgepfropfte Butadien (teilweise) herausgelöst, sodass ein Kanal und eine Kalotte entsteht (Druckkopfeffekt). Weiter wird der Kunststoff benetzbar (hydrophil) für die nachfolgenden, wässrigen Prozesse. Dieser Schritt dient der Verankerung der nachfolgenden Metallisierung mit Aktivierung, aussenstromlosen Metallisierung und galvanischen Metallabscheidung (zumeist Dekorativverchromung) als Endsicht. Die Vorteile des Verfahrens gegenüber z.B. verchromten Kupferwerkstoffen sind niedrigere Herstellungskosten, geringes Gewicht und die Möglichkeit, durch Kunststoffspitzen sehr komplexe Geometrien herstellen zu können. Das Ätzen der Kunststoffe (ABS und ABS-PC) bedarf einer guten Benetzung der Oberfläche. Hier werden fluoridierte Tenside eingesetzt. Soll auf die Chromsäure und somit auch auf Fluortenside verzichtet werden, besteht die Möglichkeit der Substitution durch ein zweistufiges Verfahren mit Anquellen (z.B. mit Ethylen- und Butyldiglykol) und Oxidieren (z.B. mit Kaliumpermanganat) sowie ggf. einer dritten Stufe zur Neutralisation. Da die Kunststoffe zumeist in Galvanoautomaten metallisiert werden, sind erhebliche Investitionen für einen Umbau

(zusätzliche Prozess- und Spülwannen) oder Anlagenersatz notwendig. In der Praxis wurde festgestellt, dass die alternativen Verfahren – nicht wie bei Chromsäure – universell für eine Vielzahl von Kunststoffen und Teilen eingesetzt werden können.

> **Ätzen von metallischen Werkstoffen**

Das Ätzen von Metallen mit Chromsäure, z.B. von Kupferwerkstoffen wurde nach Wissenstand der Autoren bereits auf chromfreie Verfahren umgestellt. Die alternativen Verfahren sind z.B. Schwefelsäure in Verbindung mit Wasserstoffperoxid oder Methansulfonsäure (Beizprozess). Namhafte Schweizer Anbieter haben Chromsäure zum Beizen/Ätzen von Metallen oder auch zum Elektropolieren von Edelstahl nicht mehr im Angebot. Somit besteht hier keine Nachfrage mehr an Fluortensiden.

2.3.4 PFOS-freie Hartverchromung

Da ein Verzicht auf Fluortenside in den Galvanikbetrieben der Hartverchromung häufig mit zusätzlichen Investitionen in die Prozesstechnik (wie einer verbesserten Ablufttechnik) verbunden ist, ist die Umstellung auf eine Produktion ohne den Einsatz von Tensiden eher zurückhaltend. Aufgrund der langjährigen Erfahrung und dem einfachen Umgang wird häufig PFOS eingesetzt. Die entsprechenden Produkte weisen eine hohe chemische Beständigkeit auf und zeichnen sich durch eine gute und gleichmässige Benetzung der Oberfläche aus. Durch das schnellere Abtropfen wird die Verschleppung von Prozesslösung in die folgenden Spülwannen verringert.

Durch die geschlossene Schaumdecke ist über eine rein optische Prüfung eine simple Überwachung der Konzentration möglich. Unter den chemisch aggressiven bzw. oxidativen Bedingungen sowie dem hohen Spannungsabfall an Kathode und Anode in den Prozesswannen werden übliche Tenside schnell abgebaut und verlieren ihre Wirkung. Nach heutigem Wissensstand zersetzen sich einzig Fluortenside in diesem aggressiven Medium nicht.

Weiter ist von PFOS keine Schlammabbildung in den Bädern durch Abbauprodukte zu erwarten, welche ebenfalls zu einer Beeinträchtigung der Qualität der Werkstückoberflächen führen können. Von Zeit zu Zeit muss PFOS nachdosiert werden, da eine teilweise Verschleppung in die darauffolgenden galvanischen Spülwannen nicht verhindert werden kann.

Grundsätzlich muss festgehalten werden, dass bei Verzicht auf Tenside vermutlich:

- > die Dimensionierung der Abluftanlage deutlich gesteigert werden muss, und
- > die Verschleppungsverluste durch den Wegfall des Tensids zunehmen und damit auch der Verbrauch an Prozesschemikalien.

Die Anforderungen an Ersatzprodukte für PFOS sind sehr vielfältig und beinhalten unter anderem:

- > günstigeres öko- und humantoxikologisches Profil
- > keine Freisetzung von Fremdionen wie Fluorid oder Chlorid
- > keine Freisetzung von Abbauprodukten, welche die Abscheidung stören
- > gute Wasserlöslichkeit
- > gute Verteilung im Elektrolyten und keine Neigung zur Phasentrennung
- > keine die Chromabscheidung störende Filmbildung auf dem zu beschichtenden Teil
- > leichte Entweichung von Wasserstoff und Sauerstoff, die im Prozess entstehen, um keine Knallgasreaktion hervorzurufen
- > Herabsetzung der Oberflächenspannung des Elektrolyten

Für Betriebe, bei denen eine Umstellung auf eine Produktion ohne Einsatz von Fluortensiden aus ökonomischer oder anlagentechnischer Sicht nicht möglich ist, bietet die Industrie eine Alternative in Form von 6:2-FTS in verschiedenen Varianten und durch verschiedene Lieferanten an. Andere Produkte scheinen zurzeit in der Schweiz nicht im Einsatz zu sein.

In einem der untersuchten Betriebe kam es in der Vergangenheit beim «fliegenden Wechsel» (kein Badaustausch) auf 6:2-FTS anstelle von PFOS beim Ätzen/Beizen von Kunststoffen zu drei Tagen Produktionsunterbruch. Das 6:2-FTS bedarf einer anderen Art der Badüberwachung (Messung der Oberflächenspannung) als PFOS.

Weitere Rückmeldungen über Probleme bei der Umstellung von PFOS auf 6:2-FTS in der Dekorativ- und Hartverchromung sind den Autoren nicht bekannt.

3 Umfrageergebnisse

3.1 Tensidlieferanten

Eine Umfrage, welche bei sieben bekannten Lieferanten von Tensiden für die Galvanikindustrie durchgeführt wurde, zeigt eine Abnahme der PFOS-Importe (Abbildung 5). Von den Lieferanten wurde verschiedentlich erwähnt, dass sie einen Wechsel zum Ersatzprodukt 6:2-FTS sehen. Die vertriebene Menge an 6:2-FTS indes ist gering. Die Branche zeigt sich hier sehr verschlossen und valide Daten sind schwer zu erhalten. Weiter könnte ein wichtiger Lieferant nicht angefragt worden sein oder die Betriebe die Produkte im Direktimport beziehen. Andere fluorhaltige oder fluorfreie Produkte sind heute in der Schweiz nicht im Umlauf, demgegenüber sind in Deutschland auch fluorfreie Tenside im Angebot (siehe Anhang B).

Das Chemikalienrecht sieht vor, dass die Galvanikbetreiber in der Pflicht sind, Meldung über den Einsatz von PFOS in der Hartverchromung und die eingesetzte Menge zu erstatten. Diese Meldepflicht scheint bei den Betreibern grösstenteils unbekannt zu sein. Eine Meldepflicht für 6:2-FTS herrscht nicht.

Eine Auswertung der Importdaten von Chromtrioxid gemäss der Aussenhandelsstatistik der eidgenössischen Zollverwaltung (Swiss-Impex) seit 2011 weist die Verbrauchsmengen für Chromsäure (CrO_3) über die letzten Jahre konstant bei ca. 200 t/a aus (Anhang A). Die zwei grössten Hartverchromer der Schweiz dürften hierbei einen Anteil von rund 70 % der Importmenge ausmachen. Ausgehend von der Importmenge kommen die Autoren in einer überschlagsmässigen Berechnung zum Schluss, dass maximal 360 m³ (30 %) der Hartchromelektrolyte Fluortenside zugesetzt werden. Im Bereich der Glanzchromelektrolyte kann angenommen werden, dass ca. 30 % der Badvolumina auf die Chromabscheidung aus Cr(III)-Lösung umgestellt haben. Diese Bäder benötigen keine Beigabe von Fluortensiden.

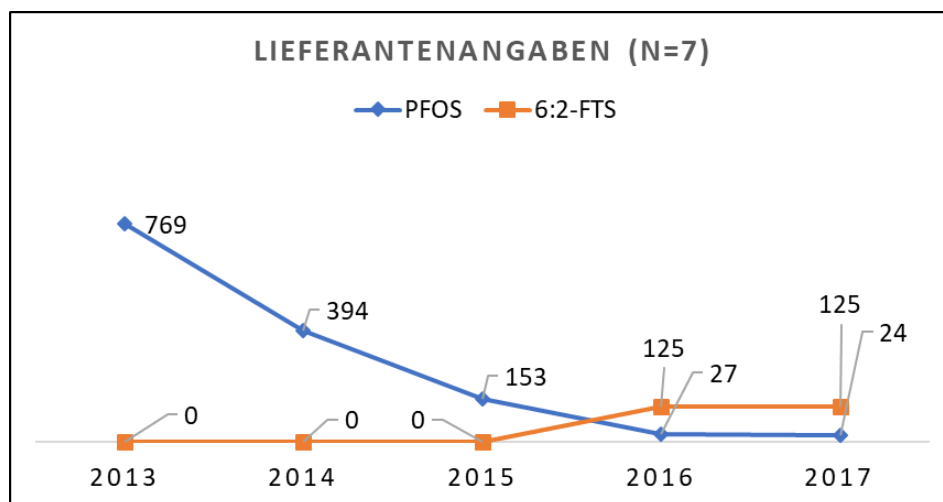


Abbildung 5: Vertriebene Mengen in kg an PFOS und 6:2-FTS gemäss Umfrage 2018.

3.2 Verchromungsbetriebe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 347 Galvanikbetriebe in der Schweiz angeschrieben und gebeten, an einer Umfrage teilzunehmen. Durch zwei Fachreferate und persönliche Kontaktaufnahmen durch die Firma Hauser + Walz GmbH wurde versucht, die Betriebe zur Teilnahme zu bewegen. Schliesslich haben 20 Betriebe an der Umfrage teilgenommen. Davon wurden Angaben von 12 Betrieben für die Studie ausgewertet. Diese Betriebe betreiben – gegebenenfalls neben anderen Prozessen – Hart- und/oder Glanzchrombäder.

Das Bewusstsein wie auch das Interesse an der Problematik in den Betrieben scheint gering zu sein. Viele Betreiber verstehen nicht, dass der Einsatz geringer Volumina an Tensiden grosse Auswirkungen auf die Umwelt und mittelbar über die Umwelt auf die Gesundheit des Menschen haben kann. Einige Ausnahmen sind davon ausgeschlossen.

Trotz der eingeschränkten Datengrundlage sind nützliche Aussagen möglich. Von den erfassten drei

ein Hartverchromer. Zwei Betriebe verwenden PFOS in anderen Bereichen als der Verchromung. Die Abklärungen zeigten, dass PFOS auch in Passivierungs- und Beizprozessen mit Chromsäure sowie zur Dispersionsabscheidung (z.B. Ni-PTFE) eingesetzt wird. Solche Verwendungen sind gesetzlich nicht erlaubt. Gemäss Abklärung beim Bundesamt für Umwelt ist auch eine befristete Anwendung unter kantonaler Ausnahmegewilligung vermutlich nicht mit dem geltendem Recht vereinbar. Diesen Betrieben wird dringend empfohlen, die Prozesse dahingehend zu optimieren, damit der Einsatz von PFOS nicht mehr notwendig ist.

Die Auswertung zeigt weiter, dass an der Umfrage überwiegend Lohn-Galvanobetriebe teilgenommen haben (Abbildung 6). Hier sind viele kleine und mittelständische Betriebe vertreten. Inhouse-Galvanikbetriebe stellen von der reinen Anzahl eine Minderheit dar, darunter sind jedoch sehr grosse Unternehmen mit vielen Beschäftigten.

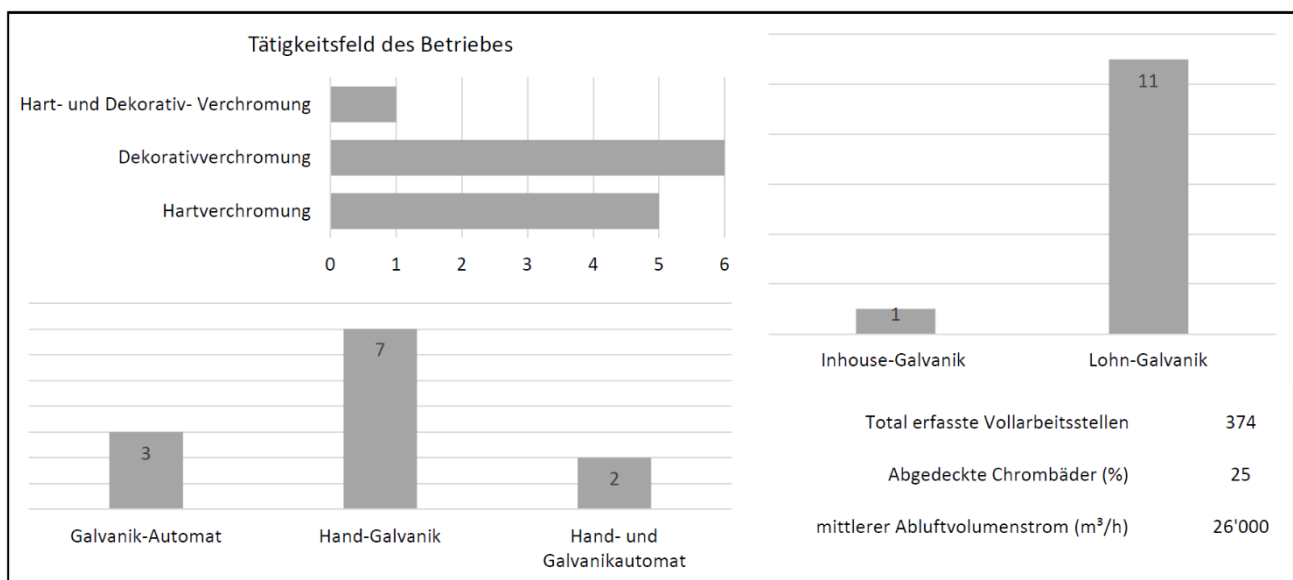


Abbildung 6: Kennzahlen aus der Auswertung der Betriebe gemäss Umfrage 2018
Betrieben, welche PFOS einsetzen, ist nur ein einziger

Ein Recycling resp. eine Rückgewinnung und Aufbereitung des Chromelektrolyten wird nur in einem der angetroffenen Betriebe eingesetzt. Möglichkeiten zur Aufbereitung des Chromelektrolyten und der Spülwasserverdunstung werden im Kapitel 6 abgehandelt.

Im Hinblick auf die Vermeidung von Emissionen des kanzerogenen Cr^{6+} interessierte, ob und gegebenenfalls wie die Betriebe die Abluft behandeln. Rund $\frac{2}{3}$ der Betriebe gaben an, die Abluft der Chrombäder über eine oder mehrere Stufen aufzubereiten, bevor diese in die Umwelt gelangt (Abbildung 7). Die übrigen Betriebe antworteten, dass die Abluft nicht nachbehandelt werde. Es handelt sich um durchgehend kleine Betriebe mit kleinen Wannenvolumen, bei welchen auch teilweise die Bäder nicht ganzjährig in Betrieb sind. Dies gilt vor allem für dekorative Verchromer in Lohngalvaniken. Die angetroffenen Verfahren zur Abluftreinigung werden nachfolgend kurz beschrieben. Ausführungen zum Einfluss von Fluortensiden auf den Cr^{6+} -Gehalt in der Abluft sowie in der Luft am Arbeitsplatz finden sich in Kapitel 5.8.

> **Tröpfchenabscheider für Aerosole über ca. 15 μm Durchmesser**

Wird die Luft über Chrombädern separat abgesaugt und periodisch mit vollentsalztem Wasser abgespült, kann das «Waschwasser» problemlos zur Ergänzung der Verdunstungsverluste in den Chrombädern eingesetzt werden. Das Absprühen sollte automatisch erfolgen. Die Menge an ausgetragenen Elektrolyten ist im Verhältnis zur Verschleppung in die Spülwässer zwar deutlich geringer, jedoch wird im Bereich der Abluft der Stoffkreislauf geschlossen.

> **Chemischer Abluftwäscher**

Die Abluft nach dem Tröpfchenabscheider (im Falle der separaten Absaugung von Chromelektrolyten) sowie die Abluft weiterer Prozesse, wie z.B.

Entfetten, Beizen etc., werden in einer zweiten Zone mit verdünnter Natronlauge gewaschen und die Aerosole mit einem nachfolgenden Demister entfernt. Die Dosierung von Natronlauge sollte mittels pH-Wert-Messung erfolgen, das periodische Entfernen der entstandenen Salze idealerweise durch Leitwertmessung. Abluftwäscher sind vor allem erforderlich, wenn keine Tenside (Netzmittel) eingesetzt werden, so dass die Belastung der Abluft mit Chromsäure-Sprühnebeln hoch ist.

Für eine jederzeit sichere Funktion der Reinigung der Abluft ist ein hoher Automatisierungsgrad und eine turnusmässige Inspektion der Abluft unumgänglich. Die Autoren empfehlen eine regelmässige Messung der Abluftgeschwindigkeit in den Rohren oder alternativ eine Unterdruckmessung. Zudem sollte im Ausgang der Abluftreinigung der Chromsäure-Gehalt mit Prüfröhrchen gemessen werden. Ein frühzeitiges Erkennen von verkrusteten Abluftrohren / Tröpfchenabscheidern / Sprühdüsen oder defekter Abluftklappen sowie zu geringer Pumpleistung für die Waschlösung sind dadurch möglich. Das Führen eines Betriebsjournals zur Aufzeichnung der erledigten Arbeiten und eine Anlagenwartung der Abluftanlage durch eine externe Fachfirma – analog zum Betrieb einer Abwasser-Voreinigungsanlage – wird empfohlen. In einigen Betrieben wird dies noch nicht konsequent umgesetzt.

> **Abluftreinigung und Spülwasserverdunstung**

In dieser Variante wird der Abluftwäscher mit Spülwasser (Zulauf der Spülen mit vollentsalztem Wasser) betrieben. Das Wasser nimmt Aerosole und somit Chromelektrolyte auf. Durch die gleichzeitige Verdunstung erfolgt eine Anreicherung mit Chromsäure. Die maximale Konzentration wird begrenzt durch die Abscheideleistung des nachfolgenden Demisters. Das konzentrierte Waschwasser des Abluftwäschers wird periodisch

dem Chrombad zugeführt. Durch die Kombination zweier Funktionen (Abluftreinigung und Verdunstung) muss ein Kompromiss hingenommen werden. Die Verdunstungsleistungen solcher Systeme sind zumeist gering, die Rate der maximalen Konzentration ebenfalls. Zudem können die verdünnten, kalten Waschwässer die Verchromung bei laufender Produktion negativ beeinflussen (Temperatur- und Konzentrationsänderung). Gegenüber Rieselturm-Verdunstern ($\times 1'000 \text{ m}^3/\text{h}$), die nur Raumluft einsetzen und nur der Spülwasserverdunstung dienen, haben die beschriebenen kombinierten Abluftwäscher sehr grosse Abluftleistungen ($\times 10'000 \text{ m}^3/\text{h}$).

identifiziert. Davon haben nur schon die beiden grössten Hartverchromer 840 m^3 Volumen. Hinzu kommen geschätzt ca. 20 weitere Schweizer Hartverchromer mit Bädern bis zu 16 m^3 Volumen pro Bad (die aufgeführten Volumina berücksichtigen auch die Ausgleichsbehälter zum Volumenausgleich beim Eintauchen der Werkstücke). Die Abschätzung der in der Schweiz mit Cr^{6+} -haltigen Elektrolyten betriebenen Glanzchrombäder ist um ein Vielfaches schwieriger, ihre Auslastung ist vermutlich schwankend.

Die Erhebung der Anzahl und Volumen in der Schweiz betriebener Hart- und Glanzchrombäder war nicht Gegenstand des Auftrags der vorliegenden Studie. Im Verlauf der Arbeit wurden sechs Hartverchromer mit einem Elektrolytvolumen von rund $1'200 \text{ m}^3$

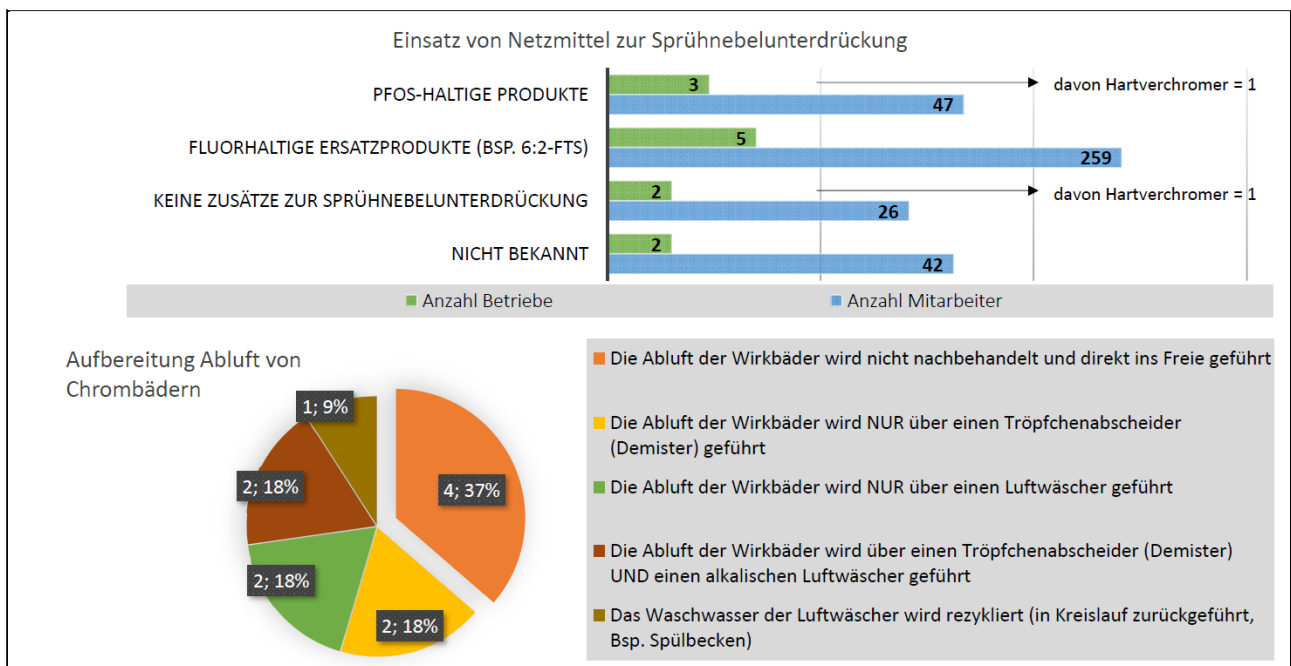


Abbildung 7: Kennzahlen aus der Auswertung der Betriebe gemäss Umfrage 2018

3.3 Chrombadentsorger

Entsorgungsunternehmen kommen dort zum Einsatz, wo Chrom-Elektrolyte ohne Kreislaufverfahren (Reinigung) im Einsatz sind oder Prozessbäder stillgelegt werden. Der eingesetzte Elektrolyt ist nach einer gewissen Durchlaufcharge zu stark mit Fremdmetallen verunreinigt und muss verworfen werden (Absaugung und Entsorgung durch Entsorgungsunternehmen). Die Elektrolyte enthalten ca. 300 g/l CrO_3 und zwischen 0 – 80 mg/l Fluortenside. Wenn dies auch meist wirtschaftlich wenig sinnvoll ist, kann trotzdem davon ausgegangen werden, dass noch viele Hartverchromer so verfahren.

Die durchschnittliche Entsorgungsmenge scheint über die letzten Jahre leicht abgenommen zu haben (Abbildung 8). Da jedoch die jährliche Importmenge von Chromtrioxid (gemäss Anhang A) konstant geblieben ist, wird dies wohl nicht auf eine Abnahme im Verbrauch hinweisen. So reinigt der grösste Schweizer Hartverchromer seine Elektrolyte mit einem Kationenaustauscher seit Mai 2015 komplett selbst, so dass dieser in der Regel keine Chromelektrolyte mehr entsorgen muss.

Eine externe Reinigung der Elektrolyte und ihr Wiedereinsatz geschah in der Vergangenheit im Ausland (Reinigung und Verdunstung). Eine Anlage zum externen Recycling von Chromsäure bei einem Entsorger ist technisch möglich und gemäss internen Berechnungen ab ca. 250 m³ oder 300 t pro Jahr verbrauchter Chromelektrolyt (Hart- und Dekorativchrom) wirtschaftlich. Zum Vergleich betrug die im Jahr 2013 entgegen genommene Badmenge zweier grosser Schweizer Entsorgungsunternehmen laut eigenen Angaben total 310 t (ca. 260 m³). Die Jahresmengen schwanken stark und enthalten auch verbrauchte

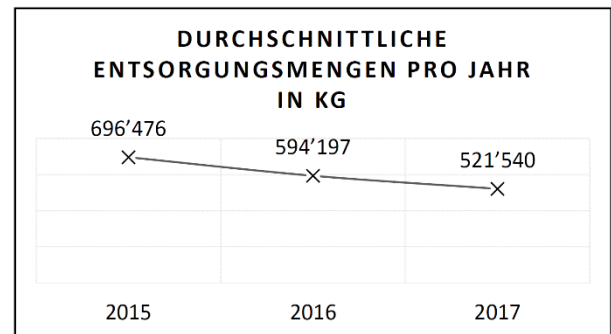


Abbildung 8: Entsorgungsmengen Chromelektrolyte gemäss Umfrage bei den Entsorgungsunternehmen, Umfrage 2018.

Chromatierungen, die nicht rezyklierbar sind. Bis zum Jahre 2018 hat die entsorgte Menge der zwei Unternehmen deutlich abgenommen.

Es ist somit festzuhalten, dass ein Recycling des Elektrolyten durch die Entsorger nur wirtschaftlich betrieben werden kann, wenn die Galvanobetriebe durch regulatorische Massnahmen verpflichtet werden, ein externes Recycling zu betreiben. Umgekehrt reduziert sich die angediente Chromsäure-Menge für die Entsorger, wenn regulatorisch ein Recycling durch die Betreiber gefordert würde. Bei Einsatz von PFOS ist ein geschlossener Stoffkreislauf bereits vorgeschrieben.

Geschlossene Stoffkreisläufe zur Rückgewinnung des Dekorativ- und Hartverchromungselektrolyten sind bei grossen Stoffumsätzen, anhand der Einsparung von Chromsäure und Katalysator (z.B. Methansulfonsäure), ökonomisch sinnvoll. Durch die simultane Rückgewinnung von Fluortensiden wird der Prozess ökologischer.

4 Fallbeispiele

4.1 Aufbau einer Anlage

Anlagen zur Abluft- und Abwasserbehandlung in Galvanikbetrieben sind grundsätzlich in ihren Anforderungen und Anwendungen sehr vielfältig. Lösungen sind oft in Rücksprache und nach Bedarf des entsprechenden Anwenders zu realisieren. Es kann jedoch festgehalten werden, dass es einige Grundbausteine gibt, auf welchen die Anlagentechnik aufbaut. Der grobe funktionelle Aufbau einer Beispielanlage für die Verchromung kann der **Abbildung 9** entnommen werden.

An erster Stelle steht der Galvanikbetrieb mit diversen Prozess- und Spülwannen, welche verunreinigte Abwässer und belastete Abluft erzeugen. Allfällige Tenside werden dem Chrombad beigelegt (**Kapitel 5.3**). Die Abluft der Anlage wird über eine Abluftreinigung ins Freie geführt. Dieser Austragspfad ist im **Kapitel 5.4** abgehandelt.

Der Zwischenschritt der Reinigung und Aufbereitung des Chromelektrolyten ist prozessabhängig und nicht in allen Betrieben vorhanden. Möglichkeiten sind im **Kapitel 6** aufgeführt.

Anlagen unterschiedlicher Komplexität zur Abwasseraufbereitung sind indes in allen Betrieben anzutreffen. Das behandelte Abwasser wird hier im Normalfall der öffentlichen Kanalisation zur Nachbehandlung übergeben (**Kapitel 5.6**). In diversen Prozessen der Abwasserreinigung, aber auch bei gewissen Stufen der Aufbereitung des Chromelektrolyten fallen Filterschlämme / Filterkuchen

aus Ausfällprozessen an. Diese sind im **Kapitel 5.5** abgehandelt.

Im nachfolgenden Kapitel werden die vier untersuchten Betriebe (B1–B4) sowie ein typischer Entsorger von Elektrolytbädern (E1) durch eine nähere Beschreibung charakterisiert. Eine Übersicht kann den **Tabellen 3 und 4** entnommen werden. Die Resultate aller durchgeführten chemischen Analysen zum Vorkommen von Fluortensiden an verschiedenen Messpunkten der Betriebe sind im **Anhang F** aufgeführt.

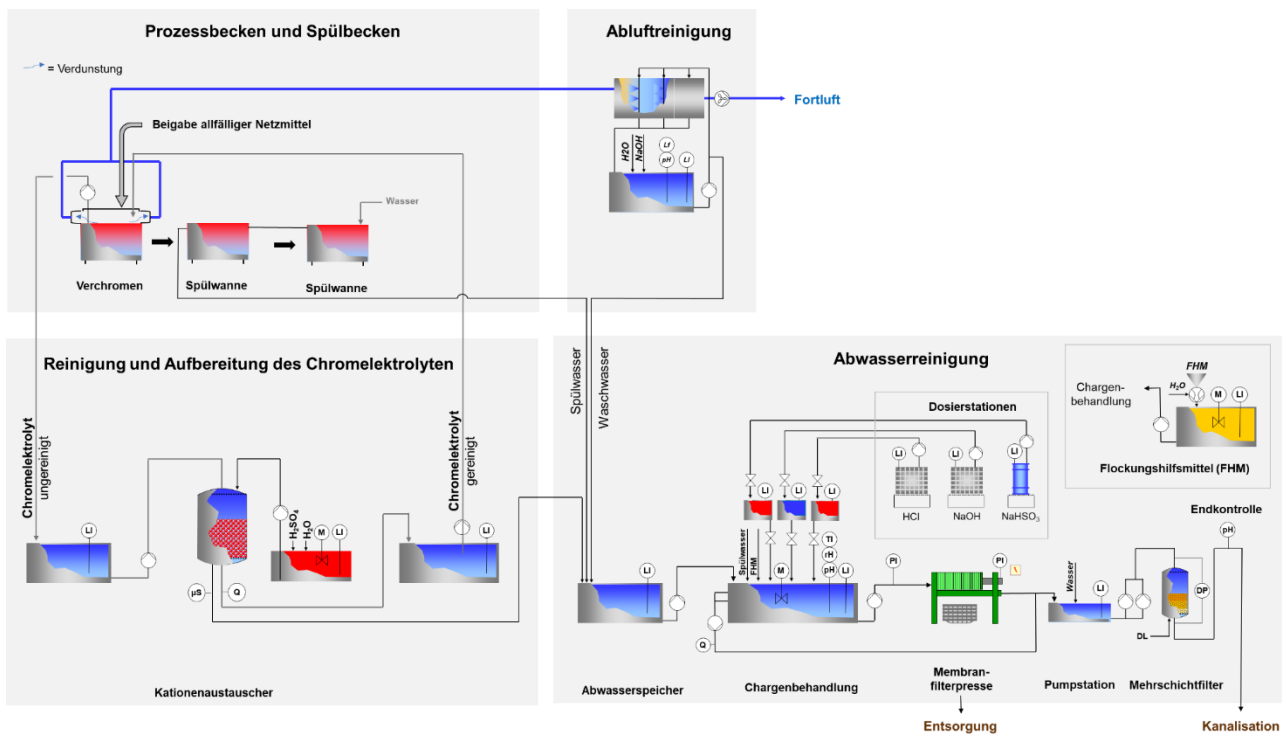


Abbildung 9: Vereinfachte Anlageübersicht eines Galvanikbetriebes.

4.2 Charakterisierung der untersuchten Betriebe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Untersuchung und zur Datenerhebung Betriebe aus der Branche gezielt angeschrieben und um ihre Zusammenarbeit gebeten. Es wurde versucht, möglichst unterschiedliche Betriebe unter Verwendung von verschiedenen Tensiden und Prozessen abzubilden. Es gilt festzuhalten, dass es einen «Normbetrieb» in dieser Form nicht gibt. Die Prozesse und Verfahren sind häufig hochgradig auf die Anwendung spezialisiert. Die individuelle Anlagentechnik ist immer eine massgeschneiderte Lösung, welche dem Verfahren am dienlichsten ist.

Der untersuchte Betrieb 1 ist ein reiner Hartverchromer, welcher momentan PFOS im Chromelektrolyten verwendet. Der Betrieb besitzt eine sehr moderne Anlagentechnik. Es ist sowohl ein Luftwäscher zur Abreinigung der Abluft im Einsatz sowie ein prozessintegriertes Recyclingverfahren zur Fremdmetallentfernung im Elektrolyten. Die Fremdmetallentfernung erfolgt hier über eine Chromsäure-Reinigung gemäss [Abbildung 9](#). Es sind hauptsächlich Handanlagen im Einsatz mit geringen Verschleppungsmengen in das Spülwasser.

Der Betrieb 2 ist ein Dekorativ-Verchromer, welcher in der Vergangenheit sowohl PFOS wie auch 6:2-FTS eingesetzt hat. Die Abluftreinigung erfolgt über einen Demister, es sind keine Luftwäscher installiert. Ein Recycling des Elektrolyten wird nicht vorgenommen. Es ist ein Galvanoautomat im Einsatz.

Im Betrieb 3 wird die dekorative Verchromung von Bauteilen unter Verwendung von 6:2-FTS angewendet. Zur Abreinigung der Abluft werden Spülwässer aus nicht chromhaltigen Prozessen verwendet. Aufgrund einer gemischten Abluftführung ist eine Rückführung (Recycling) der Spülwässer nicht möglich. Es handelt sich

um eine Lohngalvanik mit sehr vielen Verfahren, nicht nur Verchromen. Der Betrieb zeichnet sich durch relativ hohe Abwassermengen aus, was auf eine starke Verdünnung der eingesetzten Tenside schliessen lässt.

Aufgrund eines unvorhergesehenen längeren Produktionsausfalls im untersuchten Betrieb 2 wurde zu einem späteren Zeitpunkt des Projekts zusätzlich der Betrieb 4 untersucht. Bei diesem Betrieb handelt es sich um einen für Schweizer Verhältnisse grossen Hartverchromer, der auf den Einsatz von PFOS verzichtet und als Tensid 6:2-FTS einsetzt. Daneben sind im Betrieb weitere Verfahren im Einsatz wie Chemisch-Nickel oder Verzinken. Mehrere Abluftwäscher wie auch ein teilweises Chrom-Recycling in Form eines Verdunsters für chromsäurehaltige Spülwässer sind vorhanden und werden betrieben.

Abschliessend wurde ein typischer Entsorger von verbrauchten Chromelektrolyten untersucht. Dieser nimmt diverse verbrauchte Prozesslösungen und angereicherte Spülwässer der Oberflächenbranche, verbrauchte Hart- wie auch Dekorativ-Verchromungsbäder oder belastete Abwässer aus Havarien oder Löschwasser von Galvaniken entgegen. Die Abwässer werden chargenweise behandelt und können PFOS wie auch 6:2-FTS enthalten. Spezielle Verfahrensschritte zur Entfernung von Fluortensiden wurden beim Entsorger nicht angetroffen. Diese Feststellung gilt im Übrigen für alle Entsorgungsunternehmen solcher Abfälle in der Schweiz.

Eine Übersicht und Darstellung der Betriebe können den beigefügten [Tabellen 3 und 4](#) entnommen werden.

Tabelle 3: Charakterisierung der untersuchten Betriebe

	Einsatz von PFOS	Einsatz von 6:2- FTS	Hartverchromer	Dekorativ- verchromung	Weitere Prozesse
Betrieb 1	Ja	Nein	Ja	Nein	Nein
Betrieb 2	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja
Betrieb 3	Nein	Ja	Nein	Ja	Ja
Betrieb 4	Nein	Ja	Ja	Nein	Ja
Entsorger 1	Ja*	Ja*	Ja*	Ja*	Ja*

* Entsorger nimmt Abwässer aus verschiedenen Betrieben zur Aufbereitung an.

Tabelle 4: Charakterisierung der untersuchten Betriebe

	Abluftwäscher	Chrom-Recycling	Abwassermenge (m ³ /a)	Betriebsgrösse (Vollzeitstellen)
Betrieb 1	Ja	Ja	6'200	30
Betrieb 2	Nein	Nein	3'060	40
Betrieb 3	Nein	Nein	15'000	80
Betrieb 4	Ja	teilweise	8'800	80
Entsorger 1	Ja	Nein	10'000	30

4.3 Nachdosierung des Fluortensids

Durch unterschiedliche Austragsprozesse wie Verschleppung durch das zu veredelnde Bauteil, Reinigung des Chrombades, Austrag über die Abluft oder (möglicherweise) Abbau, werden die Fluortenside ausgetragen und müssen periodisch nachdosiert werden. Die Nachdosierung der Tenside erfolgt meist über ein oder mehrere Verfahren, welche in Tabelle 5 ausgewiesen sind. Je nach Methode sind auch vertiefte Kenntnisse notwendig.

Zur Dosierung der eingesetzten Tenside empfiehlt sich die regelmässige Überprüfung über ein direktes Messverfahren (Abbildung 10), da nur dieses eine genaue Dosierung der Tenside erlaubt, jedoch mit entsprechenden Investitionen verbunden ist. Die Messung soll periodisch durch den Anlagebetreiber, ein externes Labor oder auch durch den Lieferanten des Tensids erfolgen.

In Rücksprache mit einem namhaften Hersteller von Tensiden für die Galvanikbranche wurden nachfolgend aufgeführte Nachdosierungen für PFOS und 6:2-FTS in der Verwendung zur Hartverchromung erwähnt:

- PFOS 3,00 g / 10'000 Ah
- 6:2-FTS 0,80 g / 10'000 Ah

Äusserst interessant ist hierbei, dass die Nachdosierung im Falle von PFOS um einiges höher ist als für 6:2-FTS. Aufgrund der Tatsache, dass das polyfluorierte 6:2-FTS zumindest teilweise oxidierbar ist, würde man eher vermuten, dass es höher als PFOS zu dosieren wäre. Gemäss Rücksprache mit dem Hersteller sind die genannten Angaben jedoch korrekt. Es scheint, dass der Rückhalt von 6:2-FTS (zumindest nach dessen Aussage) in den Elektrolytwannen um ein Vielfaches besser ist als bei PFOS. Weiter bestätigte der Hersteller, dass nur ein unwesentlicher Abbau des 6:2-FTS feststellbar ist.

In der dekorativen Verchromung ist aufgrund der viel höheren Verschleppung des Elektrolyten der Verbrauch von 6:2-FTS gegenüber dem Verbrauch von PFOS höher. Gemäss Herstellerangabe ist die Nachdosierung in der dekorativen Verchromung wie folgt anzusetzen:

- PFOS 0,12 g / 10'000 Ah
- 6:2-FTS 0,20 g / 10'000 Ah

Da der Einsatz von PFOS für die dekorative Verchromung nicht erlaubt ist, erübrigt sich eine Diskussion.

Es kann somit festgehalten werden, dass für einen korrekten Einsatz der Tenside unter Berücksichtigung der umweltschädigenden Wirkung sowie der



Abbildung 10: Produktbeispiel Hand-Tensiometer
ökonomischen Kriterien wohl ein kombinierter Ansatz

zur Überwachung sinnvoll erscheint. Die Anschaffung von Blasendrucktensiometern zur direkten Messung kann höchstens für grosse Betriebe mit hohem Wannenvolumen und hohem Verbrauch an Chromelektrolyten interessant sein. Für mittlere bis kleine Betriebe scheint die Kombination von indirekten Messverfahren mit periodischer Prüfung der Konzentration durch ein externes Labor sinnvoller zu sein. Dies bedingt natürlich, dass Kennwerte zum Durchsatz erhoben werden und Amperestundenzähler auf der Anlage installiert sind.

Die reine Überwachung der Konzentration über die Schaumdecke stellt ein ungenügendes Verfahren dar:
6:2-FTS bildet im Gegensatz zu PFOS keine Schaumdecke

aus und erfüllt trotzdem seine Funktion. Es besteht die Gefahr einer massiven Überdosierung. Der korrekte Einsatz der Tenside ist in jedem Fall mit den Lieferanten abzusprechen. Die Autoren sehen hier klar auch die Lieferanten in der Verantwortung, die Betriebe, welche beliefert werden, über die korrekte Verwendung und Nachdosierung der Tenside zu informieren.

Generell liegt das Know-how im Umgang mit den Tensiden eher beim Lieferanten als beim Anwender. Die Lieferanten verfügen über ausgebildetes Personal und Labors und stellen ihre Dienstleistungen den Anwendern zur Verfügung.

Tabelle 5: Varianten zur Messung der Oberflächenspannung in Chrombädern

Beschreibung	Bemerkungen	Eignung
Indirekte Verfahren		
- keine Nachdosierung	Kleine Wannen / nur periodisch im Einsatz	✗
- keine Messung	Nachdosierung nach Zeit	✗
- Über Durchsatz	Nachdosierung nach Erreichen eines definierten Warendurchsatzes (m ²)	✓
- Über Amperestunden	Nachdosierung nach Erreichen definierter Amperestunden (Ah)	✓
- Über Schaumdecke	Nachdosierung nach Abfall der Schaumdecke in Elektrolytwannen (visuell)	✗
Direkte Messverfahren		
	Mobile Messgeräte zur einfachen Messung der Oberflächenspannung.	
- Blasendruck-Tensiometer	Produktbeispiel: SITA, Typ Dynotester, ab ca. 7'500 CHF Produktbeispiel: Krüss, BPT Mobile, ab ca. 9'500 CHF	✓✓
- Chromatographische Methode	Stationäre Bestimmung über LC-MS/MS-Verfahren in einem Labor Kosten Bachema AG ab ca. 260 CHF/Parameter	✓✓

4.4 Tensid-Austrag über die Abluft

Zur Aufbereitung der belasteten Abluft aus Galvanikanlagen stehen verschiedene Technologien zur Verfügung.

Technisch umgesetzt wird heute das Reinigen des Luftvolumenstromes über einen Luftwäscher, bei welchem eine Waschlösung (verdünnte NaOH) eingespritzt wird und die Schadstoffe somit ausgewaschen werden (Abbildung 11). Nach der Waschzone folgt in der Regel ein Demister (Tröpfchenabscheider) zur Entfernung der mitgerissenen Aerosole. Die beschriebene Abluftreinigung ist oft mit hohen Investitionen verbunden, da die Anlage aus korrosions- und chemikalienresistenten Materialien ausgeführt werden muss.

Als eine preisgünstigere Variante kann die teilweise Schadstoffentfernung rein über einen Tröpfchenabscheider (Demister) angesehen werden. Hier wird die angesaugte Abluft durch ein Profilgitter mehrfach umgelenkt (Abbildung 12). Aufgrund ihrer Trägheit prallen die mitgeführten Tropfen gegen die Profilwände, werden dort abgeschieden und können so aus dem System entfernt werden (bis ca. 15 µm Tröpfchendurchmesser). Die Tröpfchenabscheider müssen regelmässig abgewaschen werden.

Die untersuchten Betriebe besitzen alle eine der erwähnten Varianten zur Abluftreinigung. Der in Kapitel 5.8 ausgewiesene Austrag von Fluortensiden



Abbildung 11: Abluftwäscher in PVDF mit 4'000 m³/h Leistung (Fa. ProWaTech AG)

(PFOS und 6:2-FTS) über die Abluft errechnet sich näherungsweise aus dem Abluftvolumen, dem Cr⁶⁺-Gehalt in der gereinigten Abluft und dem Verhältnis der Tensid- und Cr⁶⁺-Gehalte im Elektrolyten. Die Berechnungen ergeben, dass sich der Austrag von Tensiden in einem Bereich von unter einem Prozent bewegt.

Ausführungen zum Einfluss von Fluortensiden auf die Cr⁶⁺-Gehalte in der Abluft sowie in der Luft am Arbeitsplatz finden sich in Kapitel 5.8



Abbildung 12: Tröpfchenabscheider mit Lamellen (Fa. ProWaTech AG)

4.5 Tensid-Austrag über Filterschlämme

In allen angetroffenen Betrieben wurden Filterpressen vorgefunden. Sie dienen der Filterung der in der Abwasserreinigung in basischem Milieu ausgefällten Metallhydroxidschlämme.

Es zeigt sich, dass die Konzentrationen von PFOS und 6:2-FTS im Filterschlamm sich zwischen den Betrieben deutlich unterscheiden und teilweise bei mehreren Messungen im selben Betrieb stark schwanken. Während im untersuchten Betrieb 1 die Konzentration bei über 100'000 µg/kg lag, konnte beim Betrieb 3 lediglich eine Konzentration kleiner 10 µg/kg festgestellt werden (Abbildung 13). Der Transfer der Tenside in die Filterkuchen ist mit bis zu 24 % nicht unerheblich (Kapitel 5.7).

Die Sulfatabstumpfung (Teil der Chromsäure-Reinigung), welche im untersuchten Betrieb 1 installiert

ist, zeigte im Hinblick auf die Entfernung von Fluortensiden praktisch keine Wirkung. Die Austragsrate liegt weit unter einem Prozent (Kapitel 5.8).

Die Filterkuchen werden durch ein externes Entsorgungsunternehmen abgeführt und in der Regel einer pyrometallurgischen Verwertung zugeführt. Dies trifft grundsätzlich für Entsorger zu, welche gemäss «Charta der SSO» (Anhang C) gelistet sind. Bei solcher Verwertung werden in der Regel Temperaturwerte von über 1100 °C erzielt. Bei stark mit Organik belasteten Filterkuchen erfolgt die Entsorgung als Sonderabfall im Hochtemperatur-Verbrennungsöfen. Bei beiden Entsorgungswegen darf von einer Mineralisierung der Tenside ausgegangen werden.

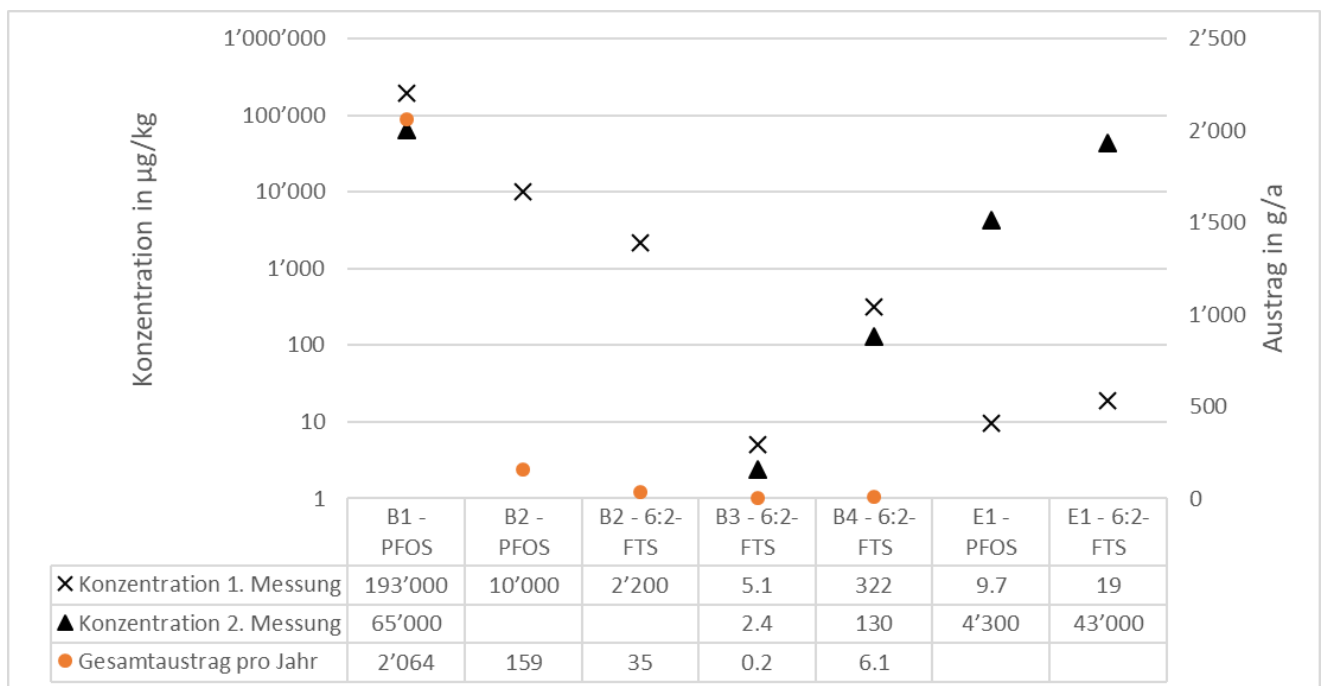


Abbildung 13: Fluortensid-Gehalte und -Frachten im Filterpressgut. Die X-Achse bezeichnet die Betriebe (B1–B4) sowie den Entsorger (E1) auf die Tenside PFOS oder 6:2-FTS. Die Y-Achse primär die Konzentration in µg/kg und Y-Achse sekundär den Austrag in g/a.

4.6 Tensid-Austrag über das Abwasser

Mit einer Austragsrate von bis zu 89 % der Fluortenside konnte das Abwasser als Hauptaustragspfad eruiert werden. Die momentanen Aufbereitungsschritte der internen Abwasserreinigung halten somit die Tenside nicht zurück.

Ähnlich den Filterschlämmen zeigt sich auch hier, dass die Konzentrationen im Abwasser sehr unterschiedlich sind. So konnte beim Entsorger (E1) in einem Fall eine Konzentration von 54'000 µg/l festgestellt werden (Wert in Abbildung 14 nicht dargestellt). Abklärungen ergaben, dass zum Zeitpunkt der Probenahme auch Löschwasser aus der Brandbekämpfung in einem Galvanikbetrieb aufbereitet wurde. Bei der zweiten Messung beim Entsorger lag der Gehalt an 6:2-FTS um zwei Grössenordnungen tiefer und im Bereich der Konzentrationen in den untersuchten Galvanikbetrieben, in welchen Werte von 10 – 1'000 µg/l gemessen wurden (Abbildung 14).

Die Tensidkonzentrationen im untersuchten Betrieb 3 lagen unter der Bestimmungsgrenze von 10 µg/l. In

diesem Betrieb werden aus Produktionsgründen die Spülwannen mit sehr viel Frischwasser geführt. Dies führt zu einer starken Verdünnung des Tensids im Abwasser. Im Betrieb werden maximal 160 g 6:2-FTS pro Jahr in die Umwelt ausgetragen, ohne dass im Abwasser ein analytischer Nachweis möglich wäre. Eine ausschliessliche Konzentrationslimite für Fluortenside im Abwasser für regulatorische Zwecke wäre in diesem Fall nicht zielführend.

Schliesslich ist festzuhalten, dass Fluortenside die starke Neigung haben, an diversen Oberflächen wie Behälter, Rohrleitungen, Filtermaterial, Schlämme oder Gestellen zu adsorbieren (Blepp et al., 2016). Auch nach einer Einstellung der Verwendung von PFOS und 6:2-FTS finden sich diese Stoffe aufgrund von Desorptionsprozessen noch viele Monate, wenn nicht gar Jahre, im betrieblichen Abwasser.

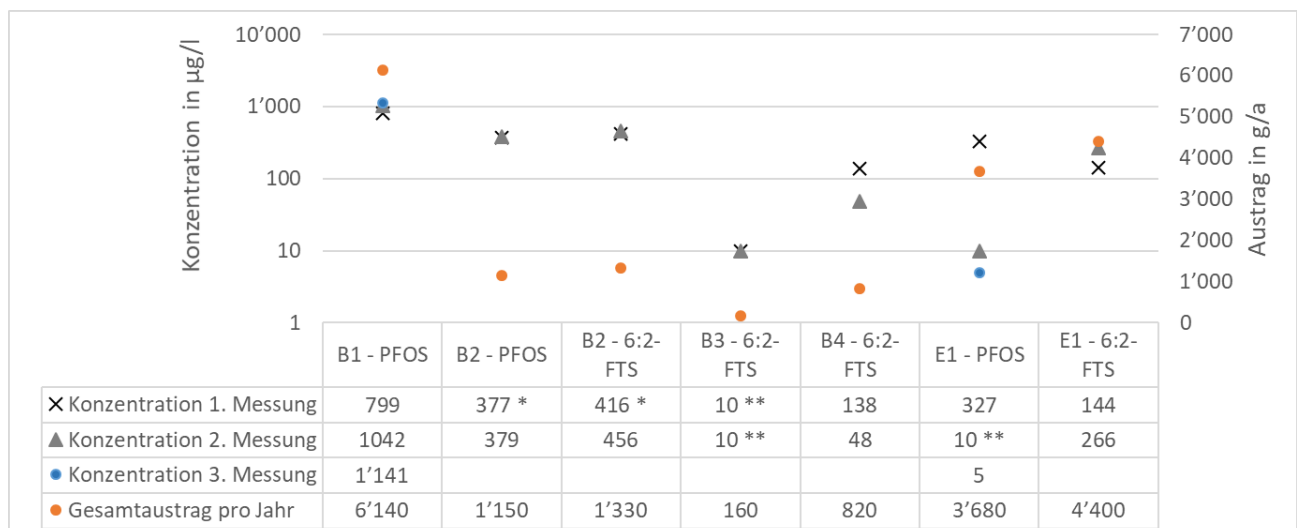


Abbildung 14: Fluortensid-Gehalte und -Frachten im Abwasser. Die X-Achse bezeichnet die Betriebe (B1–B4) sowie den Entsorger (E1) auf die Tenside PFOS oder 6:2-FTS. Die Y-Achse primär die Konzentration in µg/kg und Y-Achse sekundär den Austrag in g/a.

* = Momentanwert, nicht Wochenmischprobe / ** = Gehalt kleiner Nachweisgrenze

4.7 Tensid-Bilanzen

Betrieb 1

Der Betrieb 1 kann als typischer Hartverchromer betrachtet werden. Im Einsatz sind hauptsächlich Handanlagen. Die Anlagentechnik weist ein Chromrecycling und somit eine Kreislaufführung des Elektrolyten auf (Abbildung 15).

Die Analytik belegt, dass die Elektrolytreinigung bestehend aus der Entfernung von überschüssigem Sulfat durch Fällung mit Barium sowie die Entfernung der Fremdmetalle über Kationenaustauscher die PFOS-Menge im gereinigten Elektrolyten unwesentlich mindert. Dies führt zu einer Rückführung der Tenside in die Chrombäder und somit zu einer Reduktion der benötigten Menge an PFOS von 33 % im untersuchten Betrieb. Der Hauptaustragspfad der Tenside aus dem Prozess erfolgt in dieser Anlage über Verschleppungsverluste in die Spülwannen.

Da der Spülwasserkreislauf nicht geschlossen ist, gelangen 76 % der eingesetzten PFOS-Menge über das Abwasser in die kommunale Kläranlage. Der PFOS-Transfer in den Filterkuchen der internen Abwasseraufbereitung beträgt rund 24 %. Alle weiteren Prozesse sind zusammengefasst mit ca. 1 % der Austräge klein.

Die Bilanzierung ergibt, dass sich praktisch alles zudosierte PFOS im Rohabwasser wiederfindet. Eine oxidative Zersetzung von PFOS im Elektrolyten findet demnach nicht statt.

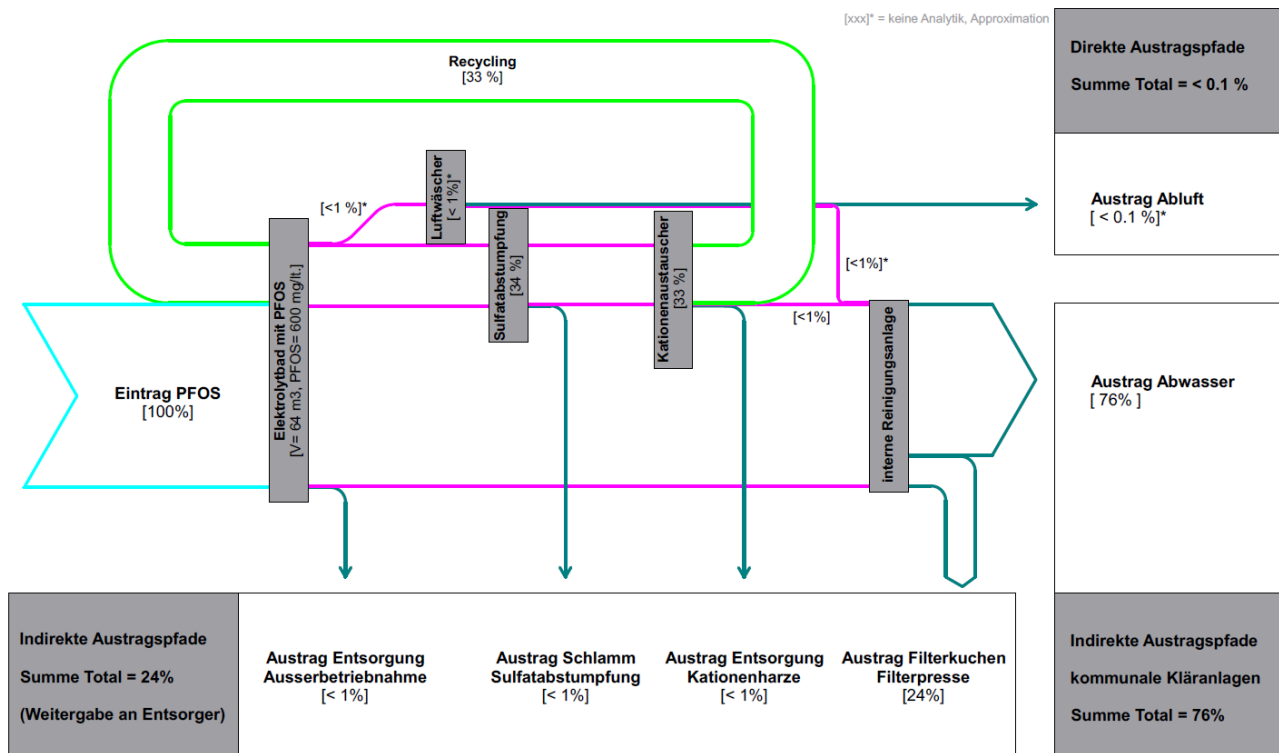


Abbildung 15: Stoffbilanz PFOS Betrieb 1

Betrieb 2

Im Betrieb 2 werden Werkstücke dekorativ im Galvanoautomat verchromt. Es wird kein Recycling des Chromelektrolyten betrieben und die Abluft wird über einen Tröpfchenabscheider behandelt. Es wird PFOS wie auch 6:2-FTS eingesetzt. Den Chrombädern werden im Durchschnitt 1,5 kg PFOS sowie 1,5 kg 6:2-FTS pro Jahr zugegeben (Abbildung 16).

Der Hauptaustragspfad mit vorliegend 75 % (PFOS) resp. 89 % (6:2-FTS) erfolgt über das Abwasser in die kommunale Kläranlage. In den Filterkuchen der betrieblichen Abwasseraufbereitung finden sich 10 % (PFOS) resp. 2 % (6:2-FTS) der eingesetzten Fluortenside wieder. Die Entsorgung nach Ausserbetriebnahme der Chrombäder sowie der Austrag über die Abluft sind klein und schlagen sich in der Bilanz nur unwesentlich nieder.

Von den zudosierten Tensidmengen finden sich rund 85 % (PFOS) bis 95 % (6:2-FTS) im Rohabwasser wieder. Es findet somit auch bei diesem Betrieb keine oxidative Zersetzung der Tenside in den Chrombädern statt.

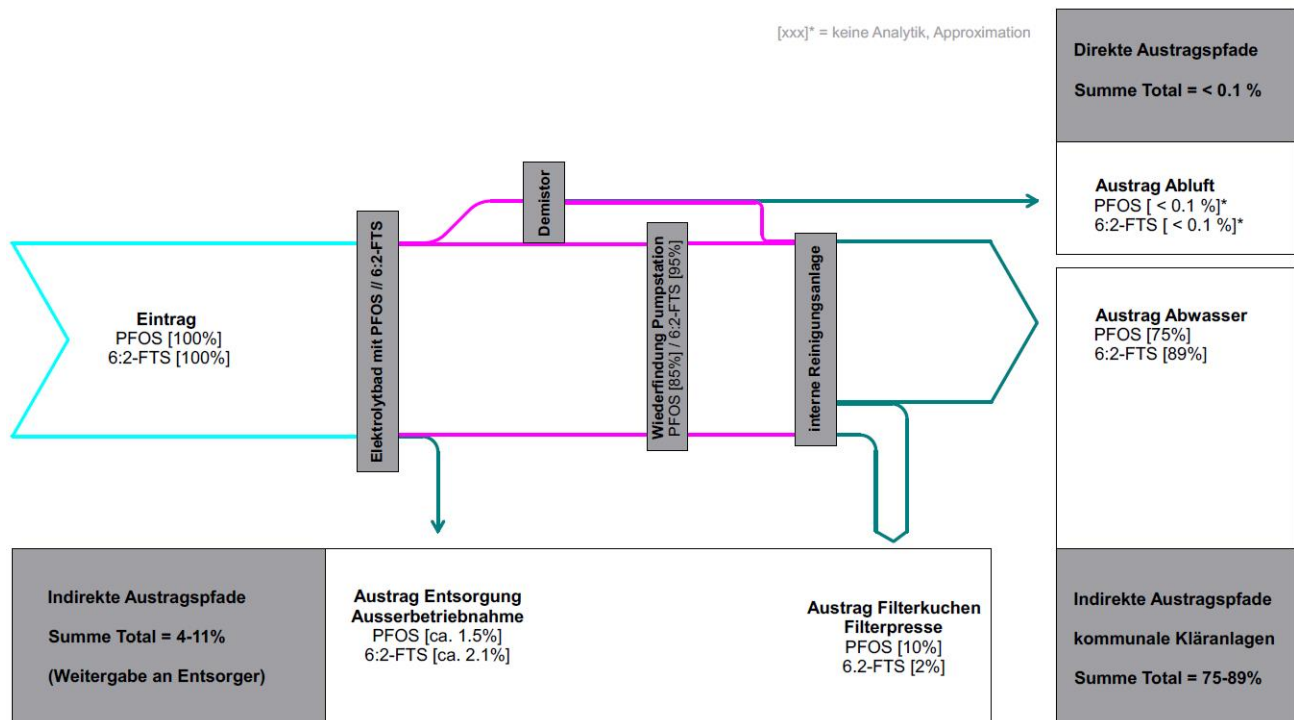


Abbildung 16: Stoffbilanz PFOS und 6:2-FTS Betrieb 2

Betrieb 3

Auch im Betrieb 3 werden Werkstücke dekorativ verchromt. Es wird kein Recycling des Chromelektrolyten betrieben. Zur Abreinigung der Abluft werden Spülwässer aus nicht chromhaltigen Prozessen verwendet. Es wird 6:2-FTS eingesetzt. Den Chrombädern werden im Mittel 440 g 6:2-FTS pro Jahr zugegeben.

Prozessbedingt fällt in diesem Betrieb eine sehr hohe Spülwassermenge an. Aufgrund des hohen Abwasseranfalls (15'000 m³/a) und der resultierenden Verdünnung konnten in keiner Probe 6:2-FTS-Gehalte über der analytischen Bestimmungsgrenze von 10 µg/l gemessen werden. Ohne Tensidabbau würde rechnerisch ein Wert um ca. 28 µg/l erwartet.

Anhand des Anfalls und der 6:2-FTS-Gehalte im Filterkuchen der Filterpressen lässt sich die 6:2-FTS-Menge auf kleiner 0,1 % der eingesetzten Menge errechnen (Abbildung 17).

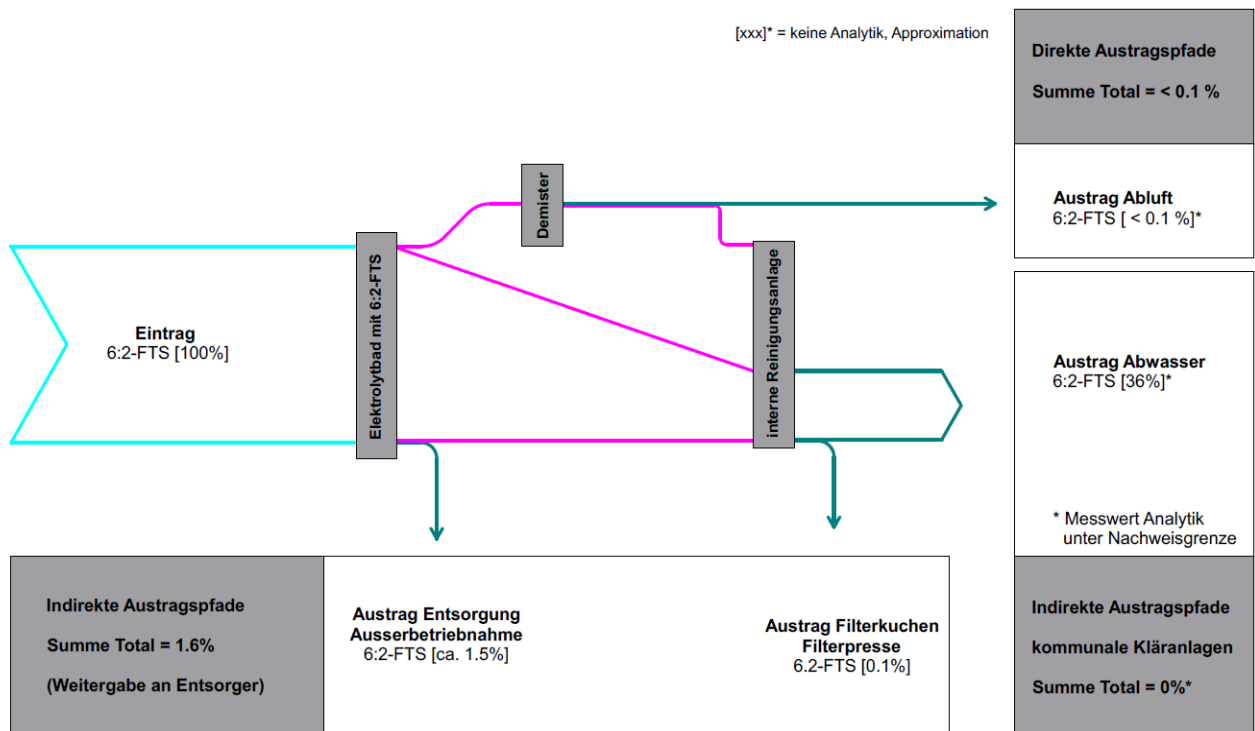


Abbildung 17: Messwerte untersuchter Betrieb 3 (*) Werte im Abwasser aufgrund starker Verdünnung nicht nachweisbar.

Betrieb 4

Der Betrieb 4 ist ein Hartverchromer, in welchem auch weitere Verfahren der Oberflächenbehandlung, jedoch kein dekoratives Verchromen, durchgeführt werden. Es wird kein Recycling des Chromelektrolyten betrieben. Zur Abreinigung der Abluft sind Luftwäscher im Einsatz. Im Betrieb wird 6:2-FTS eingesetzt. Den Chrombädern werden im Schnitt 1,6 kg 6:2-FTS pro Jahr zugegeben.

Der Betrieb wurde erst zu einem späten Zeitpunkt der Studie in das Messprogramm aufgenommen, sodass keine Kompletterhebung durchgeführt werden konnte. Untersucht wurden die Tensid-Gehalte im betrieblich gereinigten Abwasser sowie im Filterkuchen der Metallhydroxidfällung.

Vom eingesetzten Netzmittel konnte rund 50 % im Abwasser wiedergefunden werden. In den Filterschlamm wurde rund 1 % des Netzmittels transferiert. Der Verbleib der restlichen Netzmittelmenge ist nicht bekannt. Ein Teil der Abwässer wird extern entsorgt.

4.8 Chrom(VI) in der Abluft und der Luft am Arbeitsplatz

4.8.1 Abluft

Untersuchungen der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA (USEPA, 2012) haben gezeigt, dass die Chrom(VI)-Emissionen in der Abluft von Betriebsstätten 0.006 mg/m^3 nicht übersteigen, wenn in den Bädern beim Hart- und Glanzverchromen mit Hilfe von Netzmitteln die Oberflächenspannung bei einem Wert von 40 dyn/cm (40 mN/m) gemessen mit der Stalagmometer-Methode, bzw. von 33 dyn/cm (33 mN/m) gemessen mit Tensiometern gehalten wird. Entsprechend kann die Einhaltung der von der US EPA festgelegten Emissionsgrenzwerte von $0.006 - 0.011 \text{ mg Cr/m}^3$ für Hart- und Glanzverchromungsbetriebe alternativ auch durch die Messung der Oberflächenspannung der Verchromungsbäder erfolgen. In den USA ist seit dem Jahr 2015 die Verwendung von PFOS bei der Verchromung verboten. Laut US EPA ist eine wirksame Senkung der Oberflächenspannung der Elektrolyten und damit der Menge der gebildeten Chromsäureaerosole zumindest auch mit polyfluorierten Netzmitteln wie 6:2-FTS möglich. Eine in Dänemark durchgeführte Studie bestätigt dies: In einer jeweils über 14 Tage betriebenen Pilotanlage (110 l) wurden unter Verwendung von PFOS als Netzmittel Cr-Gehalte im Abluftstrom (24h-Mittel) von $0.011 - 0.300 \text{ mg/m}^3$ (Median: 0.046 mg/m^3 , $n = 5$) gemessen. Bei Verwendung von 6:2-FTS betrugen die Werte $0.013 - 0.089 \text{ mg/m}^3$ (Median: 0.016 mg/m^3 , $n = 5$). Gegenüber einem 12 Stunden dauernden Betrieb ohne Netzmittel konnten beim Einsatz der Netzmittel die Cr-Emissionen um durchschnittlich 99 % gesenkt werden (Cr-Gehalt in der Abluft ohne Netzmittel: 12 mg/m^3).

Für die Abluft von Chromsäureelektrolyten gibt es in der Schweiz keine numerische Anforderung an den zulässigen Gehalt an Cr^{6+} . Nach der Luftreinhalte-Verordnung gilt das Minimierungsgebot für krebserzeugende Stoffe: Danach sind die Emissionen unabhängig vom Risiko der durch sie verursachten krebserzeugenden Belastung so weit zu begrenzen, als dies technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist (LRV Ziffer 82 Absatz 1 Anhang 1). In Ansprache mit dem BAFU, Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien, ist bei einem Massenstrom von $0,5 \text{ g/h}$ oder mehr die Emissionskonzentration von Cr^{6+} mindestens auf einen Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ zu begrenzen. Dieser Wert gilt für krebserzeugende Stoffe der Klasse 1 gemäss LRV Ziffer 82 Absatz 2a Anhang 1.

In dieser Arbeit wurden in vier Betrieben (Tabelle 6) die Chromtrioxid-Gehalte in der Abluft jeweils vor und nach der Abluftbehandlung gemessen. Das verwendete Prüfgerät kann der Abbildung 18 entnommen werden.

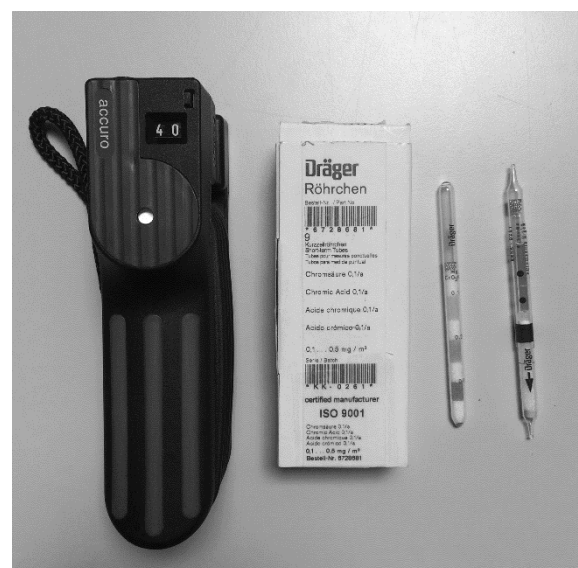


Abbildung 18: Messgerät und Prüfröhrchen zur Bestimmung der Chromtrioxid-Emissionen in der Abluft (Messung als CrO_3)

Es zeigte sich, dass das gesetzte Minimierungsgebot von Cr^{6+} in der Höhe von $0,1 \text{ mg/m}^3$ in allen untersuchten Betrieben eingehalten wurde. Im Betrieb ohne Einsatz von Netzmittel konnte vor der Abluftbehandlung ein leicht erhöhter Wert festgestellt werden.

Tabelle 6: Gegenüberstellung zur Messung der Konzentration an Chromtrioxid in den Betrieben.

	Betrieb 1	Betrieb 2	Betrieb 4	Betrieb 5*
Netzmittel	PFOS	PFOS & 6:2-FTS	6:2-FTS	Keine
Verchromer	Hartchrom	ABS-Beizen und Dekorativchrom	Hartchrom	Hartchrom
Lüftungsanlage	41'000 m^3/h	36'000 m^3/h	22'400 m^3/h	38'000 m^3/h
Reinigung	Abluftwäscher mit verdünnter NaOH	Demister	Demister	2 Demister mit Rückführung des Waschwassers in Verchromungsbad
Abluft vor Reinigung	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,25 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$
Abluft nach Reinigung	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$	$< 0,05 \text{ mg/m}^3 \text{ Cr}^{6+}$

*Im untersuchten Betrieb 3 waren keine Messungen möglich, anstelle wurde ein anderer Betrieb (Betrieb 5) untersucht.

4.8.2 Luft am Arbeitsplatz

Im Zuge der angestrebten Substitution der Verwendung von PFOS sind Cr(VI)-Messungen in der Luft nahe eines Hartverchromungsbads bemerkenswert, über die ein Netzmittelanbieter berichtet (Wiethölter, 2014). Hier resultierte in Badnähe bei ausgeschalteter Absaugung und bei Einstellung einer Oberflächenspannung im Elektrolyten von 45 mN/m mit einem fluorhaltigen Netzmittel (vermutlich) auf Basis von 6:2-FTS ein Cr-Gehalt in der Luft von 2.42 mg/m³. Durch Senkung der Oberflächenspannung auf 33 mN/m und weiter auf 30 mN/m konnten die Luftgehalte auf 0.28 und 0.13 mg/m³ gesenkt werden. Unter Einsatz der Absaugung bei einer Oberflächenspannung von 33 mN/m wurde ein Wert von 0.0017 mg/m³ erreicht. Die Autoren folgern, dass eine dauerhafte Cr(VI)-Exposition am Arbeitsplatz von unter 0.001 mg/m³ (1 µg/m³) durch Absenkung der Oberflächenspannung des Bades ermöglicht wird. Ein einfaches Management der Emissionen ist somit über die Messung der Oberflächenspannung möglich.

Zwei Schweizer Anlagebetreiber haben den Autoren Resultate von Messungen der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (SUVA) zum Vorkommen von Chrom(VI) am Arbeitsplatz mitgeteilt. Es handelt sich um ein Hartverchromungsunternehmen mit Bädern bis 16 m³ Volumen und dem Einsatz von PFOS sowie einen Betrieb mit Bädern bis 3 m³ Volumen ohne Einsatz von Fluortensiden. Beide Betriebe haben Verchromungs- und Abluftanlagen im Einsatz, die dem Stand der Technik entsprechen (< 10 Jahre alt). Es wurden maximale Werte von 0,3 µg Cr⁶⁺/m³ (Betrieb mit PFOS) resp. 0,25 µg Cr⁶⁺/m³ (Betrieb ohne Tensid) gemessen. Die Betriebe halten somit die Anforderungen an das gestellte Minimierungsgebot der SUVA von 1 µg Cr⁶⁺/m³ ein. Die Tabelle im Anhang H zeigt eine Übersicht über die Einhaltung der Anforderungen zum

Vorkommen von Chrom(VI) in der Luft am Arbeitsplatz in 18 Verchromungsbetrieben gemäss Untersuchungen der SUVA. Soweit dies möglich war, ist auch festgehalten, ob in den Betrieben Fluortenside zum Einsatz kamen.

5 Geschlossene Kreisläufe

5.1 Entfernung von Störstoffen

Beim Verchromen mit Chromsäureelektrolyten entstehen prozessbedingt Chrom(III)-Ionen und durch die behandelten Werkstoffe oder Gestelle bedingt Eisen-, Kupfer- oder Zink-Ionen, die sich im Elektrolyten anreichern und mit diesem durch die behandelten Werkstücke in das Spülwasser verschleppt werden. Beim Schliessen der Kreisläufe müssen diese «Störstoffe» aus dem System entfernt werden. Dazu eignen sich Kationaustauscher, die in der Praxis vollautomatisch betrieben werden. Da Chromsäure als anionischer Komplex vorliegt, passiert sie ungehindert die Austauscher.

Ein Austauscher nimmt ca. 1 Äquivalent Fremdmetalle pro Liter Harz auf, bis er regeneriert werden muss. Dies entspricht zum Beispiel ca. 19 g Eisen(III) oder ca. 17 g Chrom(III). In der Praxis wird mindestens 10 g Eisen pro Liter Harz bis zur Beladung entfernt, da immer mehrere Fremdmetalle gleichzeitig vorliegen, die zur Beladung führen. Die Wirksamkeit der Fremdmetallentfernung haben die Autoren durch ein RFA-Screening für zwei Elektrolyttypen, nämlich schwefelsauer und mischsauer (H_2SO_4 und MSA), vor und nach der Reinigung analytisch überprüfen lassen (Anhang D). Dabei wurde festgestellt, dass sämtliche den Verchromungsprozess störende Stoffe effektiv entfernt wurden.

Als Stand der Technik gilt ein Kationenaustauscher, der mittels eines Lichtsensors im Auslauf qualitativ überwacht wird und so automatisch den Beladungszustand des Austauschers ermittelt. Anhand der Prozentangabe des Sensors können – je nach Chromelektrolyttyp – die Restgehalte an Fremdmetallen vorausgesagt und die Regeneration des Harzes im Austauscher eingeleitet werden. Die Regeneration

erfolgt vollautomatisch mit verdünnter Schwefelsäure, das nachgeschaltete Auswaschen der Regenerierchemikalie qualitätsüberwacht. Die mit Fremdmetallen angereicherte Regeneriersäure kann zwischengelagert und zum Ansäuern der alkalischen, verbrauchten Entchromung verwendet werden. Eine weitere Variante ist die teilweise Wiederverwendung der verbrauchten Säure zur nächsten Regeneration. Dabei werden ca. 60 % verbrauchte Säure und ca. 40 % frische Schwefelsäure eingesetzt. Hintergrund ist der hohe «Überschuss» an Schwefelsäure zur Entfernung dreiwertiger Metalle wie Fe^{3+} oder Cr^{3+} . Dieser «Überschuss» kann für die nächste Regeneration aufgefangen und ein zweites Mal genutzt werden.

Ist die Chromsäure über den Kationenaustauscher gereinigt, kann sie in Pufferbehältern gespeichert werden, in welchen sie der Produktion zur Nachspeisung der Verdunstungsverluste in den jeweiligen Chrombädern zur Verfügung steht.

5.2 Kreislauf ohne Spülwasser-Verdunster

Bei der Hartverchromung in Handanlagen ist die Menge der Verdunstungsverluste aus dem bei ca. 50 °C betriebenen Elektrolyten aufgrund der langen Expositionszeiten der zu verchromenden Teile hoch. Dadurch sind die Elektrolyt-Verschleppungen in die Spülwannen gering und somit der notwendige Spülwasserbedarf zum Ausgleich klein. Die Rückgewinnung des verschleppten Chromelektrolyten aus dem Spülwasser durch eine zusätzliche Verdampfer- oder Verdunstungsanlage ist nicht ökonomisch und aus energetischer Sicht nicht angezeigt (Abbildung 19). Vor der Reinigung muss pro Kubikmeter Elektrolyt mit 250 g/l CrO_3 ca. 1,5 Kubikmeter vollentsalztes Wasser zur Verdünnung hinzugefügt werden. Dieses «Verdünnungswasser» dient (nach der Reinigung) der Ergänzung der natürlichen Verdunstung der warm betriebenen Elektrolyte.

Zur Verdünnung der Schwefelsäure und zur anschliessenden Spülung der Harze während der Regeneration wird ebenfalls vollentsalztes (demineralisiertes) Wasser benötigt.



Abbildung 19: Anlage zur Chromsäure-Reinigung ohne Spülwasser-Verdunster

Nachfolgend ein Rechenbeispiel zur Entfernung von Fremdmetallen aus Chromelektrolyten:

Verwurf von 1,0 m³ Elektrolyt mit z.B. 20 g/l Fremdmetallen (10 g/l Fe)

> Bedarf (Reinigung)

1,0 m³ Harz beladen, regeneriert mit 1,5 m³ H₂SO₄ (20 %) und 10 m³ Eluate 7,5 m³ vollentsalztes Wasser

> Rückgewinnung (Annahme 96 %)

bei z.B. 50 mg/l 6:2-FTS = 48 g 6:2-FTS

bei z.B. 250 g/l CrO_3 = 240 kg CrO_3

> Voraussetzung

1,5 m³ natürliche Badverdunstung pro 1 m³ Elektrolyt (250 g/l CrO_3), Ansonsten wäre ein atmosphärischer Verdunster erforderlich.

5.3 Kreislauf mit Spülwasser-Verdunster

Bei Verchromungsautomaten mit kurzen Expositionszeiten (geringe Schichtdicken) und hohen Warendurchsätzen sind die Verschleppungsmengen an Chromelektrolyten verhältnismässig hoch. Durch diese hohe Verschleppung ist zunächst eine Reinigung des Chrombades nicht notwendig, sondern die Rückgewinnung der verschleppten Chromsäure aus dem Spülwasser. Dazu notwendig sind nun eine Entfernung der Fremdmetalle via Kationaustauscher (siehe Kapitel 6.1), da ansonsten auch diese ins Bad zurückgeführt werden, und eine Verdunstung des überschüssigen Spülwassers. Dabei werden entweder atmosphärische Verdunster in PVDF oder Vakuumverdampfer in Titan eingesetzt. Die Investitionen für einen Verdunster in PVDF sind etwa halb so hoch wie für einen Verdampfer in Titan. Von Nachteil ist jedoch der höhere Energiebedarf für atmosphärische Verdunster. Aus diesem Grunde werden in der Praxis Verdunster nur bis ca. 100 l/h Verdunstungsleistung eingesetzt. Pro Liter verdunstetes Wasser wird eine Energiemenge von rund 0,9 kWh bei Verdunsten und rund 0,2 kWh bei Verdampfern benötigt. (Abbildung 20)

Nachfolgend ein Rechenbeispiel zur Entfernung von Fremdmetallen aus Chromelektrolyten und

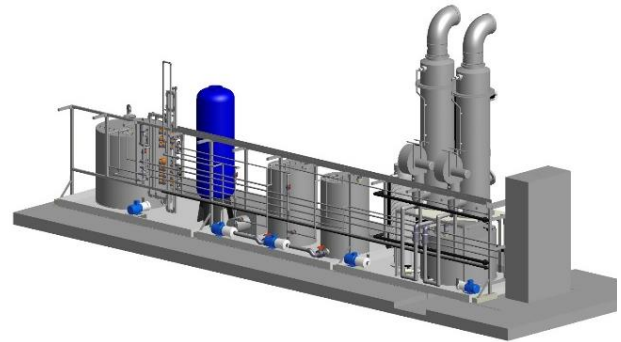


Abbildung 20: 3D-Visualisierung einer Anlage zum Recycling von Chromsäure. zvg. Prowatech AG.

Rückgewinnung der Verschleppungen
(Spülwasserverdunstung):

Verschleppung von 1,0 m³ Elektrolyt

Total mit z.B. 20 g/l Fremdmetallen (10 g/l Fe)

> Bedarf (Reinigung)

1,0 m³ Harz beladen, regeneriert mit 1,5 m³ H₂SO₄ (20 %) und 10 m³ Eluate 7,5 m³ vollentsalztes Wasser

> Bedarf (atmosphärische Verdunstung)

9'000 kWh (Strom oder Heizmedium) 10 m³ vollentsalztes Wasser

> Rückgewinnung (Annahme 96%)

bei z.B. 50 mg/l 6:2-FTS = 48 g 6:2-FTS

bei z.B. 250 g/l CrO₃ = 240 kg CrO₃

5.4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Nachfolgend werden typische Leistungen von Reinigungs- und Verdunstungsanlagen aufgezeigt sowie aktuelle Investitionskosten abgeschätzt (Tabellen 7 und 8).

Die Kapazität der Reinigung richtet sich nach der Harzmenge pro Austauscher. In der Praxis kann mit einer Aufnahme von ca. 10 g Eisen pro Liter Harz gerechnet werden, bis eine Regeneration mit verdünnter Schwefelsäure erforderlich ist. Die hydraulische Leistung der Reinigung ist nebensächlich, da die Gesamtleistung hauptsächlich von der natürlichen Verdunstung der Chrombäder und optional des Verdunsters begrenzt wird.

Die Aufkonzentrierung des Spülwassers mittels atmosphärischen Verdunsters (z.B. Rieselturm) ist begrenzt, da die spezifischen Energiekosten gegenüber einem Vakuumverdampfer erheblich höher sind (0,9 kWh/l zu 0,2 kWh/l). Trotzdem haben sich die Verdunster in der Praxis bewährt. Zum einen sieht die heutige Spültechnik eine Kaskadierung der Spülwannen vor, so dass nur kleine Spülwassermengen verdunstet werden müssen und zum anderen hat der atmosphärische Verdunster in den Materialien PVDF und PTFE eine lange Lebensdauer (mind. 25 Jahre) gegenüber z. B. beschichtetem Edelstahl bei Verdampfern.

In den nachstehend genannten Kosten sind Transport (innerhalb der Schweiz), Ortsmontage, Elektroinstallation und Inbetriebnahme enthalten. Alle Kosten enthalten keine Mehrwertsteuer.

Bei der Grobeinteilung in eine kleine, mittlere und grosse Produktionsrate und somit die Dimensionierung der Recyclinganlagen muss zwischen Dekorativ- und Hartverchromen unterschieden werden.

Expositionszeiten der Bauteile und somit der Spülwasserbedarf wie auch der Eintrag von Fremdmetallen sind in diesen Verfahren sehr unterschiedlich. Weiter sind die Beschaffungskosten für die Elektrolyte zur Dekorativverchromung höher.

Die Produktionsrate lässt sich am besten über den Einkauf an Chromsäure (CrO_3), entweder als Feststoff oder als Inhaltsmenge der wässrigen Lösung, definieren. Unter anderem zur Vermeidung der Staubeentwicklung im Umgang mit dem Feststoff werden vermehrt wässrige Lösungen beschafft.

In zwei realisierten Projekten (Praxisbeispiele) zur Schliessung der Stoffkreisläufe konnte eine Wirtschaftlichkeit nach jeweils unter 5 Jahren Betrieb der Recyclinganlagen ermittelt werden. Die detaillierte Berechnung kann dem Anhang E entnommen werden.

In beiden Praxisbeispielen kommt eine höhere Qualität der beschichteten Ware durch konstant niedrige Fremdmetallgehalte hinzu sowie ein geringerer Personalaufwand für Neueinkauf, Entsorgung und Produktionsunterbruch beim Badwechsel.

Eine Kostenbetrachtung für die Reinigung und Aufbereitung von Elektrolyten aus der Hart- und Dekorativverchromung kann der Abbildungen 21 und Abbildung 22 entnommen werden. Die Kosten für Anlagen mit kleiner Produktionsrate wurden nicht ausgewiesen, da hier teilweise andere Anlagentechniken zum Einsatz kommen.

Tabelle 7: Verbrauch von Chromsäure (CrO₃ in Tonnen pro Jahr) ohne Recyclingverfahren als Mass für die Produktionsrate

Verfahren	Produktionsrate		
	klein	mittel	gross
Dekorativchrom	0 – 1 t/a	1 – 5 t/a	> 5 t/a
Hartchrom	0 – 5 t/a	5 – 20 t/a	> 20 t/a

Tabelle 8: Approximative Investitionskosten in CHF (zzgl. MwSt.) verschiedener Recyclingverfahren.

	Produktionsrate		
	klein	mittel	gross
1. Chromsäure-Reinigung (in CHF)	60'000	160'000	210'000
Äquivalente pro Kationenaustauscher bis Beladung (Äquivalente)	50*	300	1000
2. Chromsäure-Reinigung und Rieselturm-Verdunster (in CHF)	145'000	260'000	310'000
Verdunstungsleistung, total (l/Tag)	500	1'000	2'500

* externe Regeneration

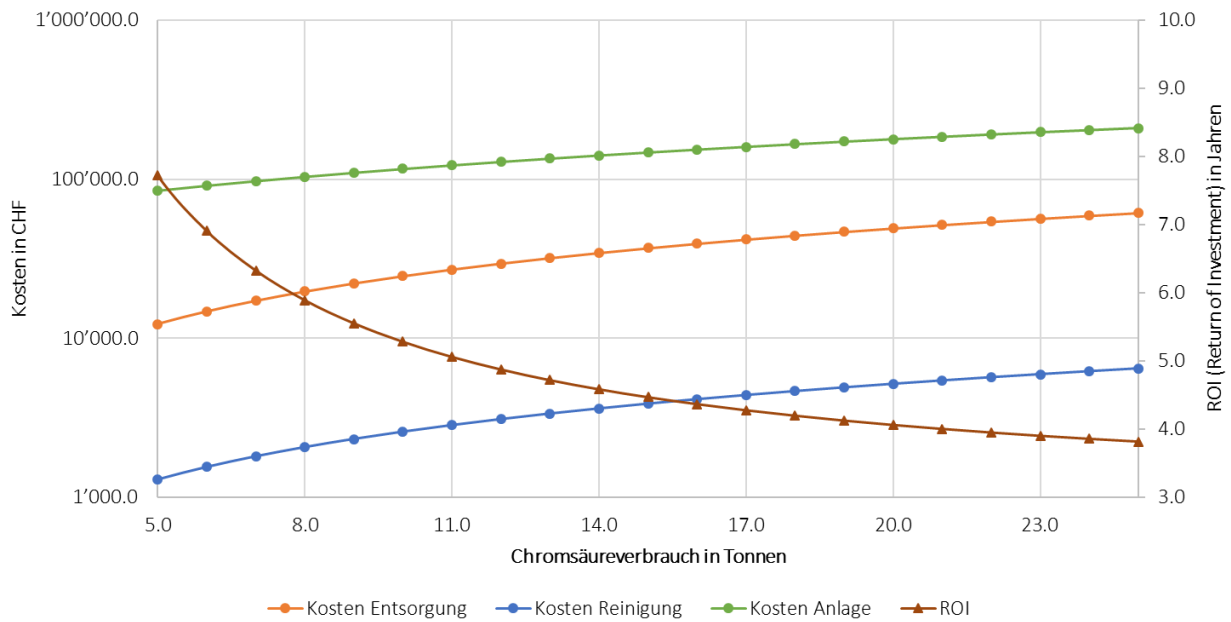


Abbildung 21: Kostenbetrachtung für eine Reinigung von Hartchrom-Elektrolyten über mehrere Kationentauscher ohne Spülwasser-Verdunstung. Für die ROI-Betrachtung wurde von einer momentanen externen Entsorgung (ohne Reinigung der Elektrolyte) ausgegangen. Eine Beispielrechnung zu den Kosten kann dem Anhang E, Beispiel 1 entnommen werden.

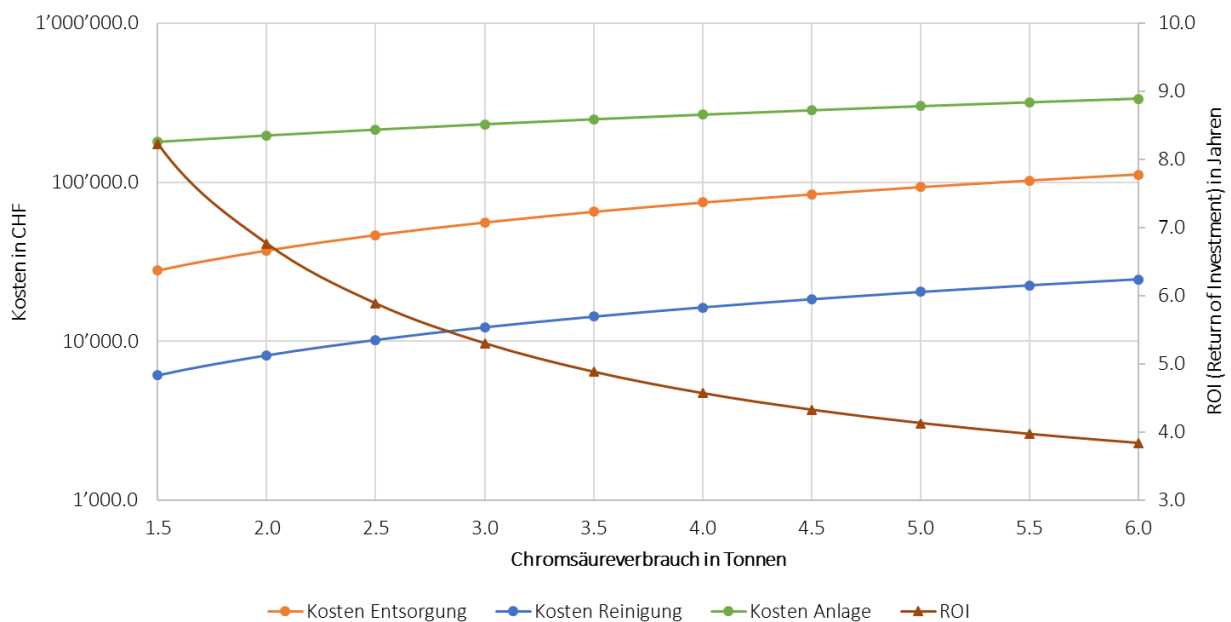


Abbildung 22: Kostenbetrachtung für eine Reinigung von Dekorativchrom-Elektrolyten über mehrere Kationentauscher sowie einer Spülwasser-Verdunstung (Rieselturm). Für die ROI-Betrachtung wurde von einer momentanen Verschleppung vom Elektrolyten ins Spülwasser ausgegangen. Eine Beispielrechnung zu den Kosten kann dem Anhang E, Beispiel 2 entnommen werden.

6 Anlage zur Entfernung von 6:2-FTS

6.1 Allgemeiner Beschrieb

Im Rahmen dieser Studie wurde weiter die Entfernung von 6:2-FTS unter Verwendung von zwei basischen Anionentauscherharzen getestet. Nach Expertengesprächen mit diversen Herstellern sowie in Aufbau an die Arbeit gemäss Wienand, 2015 ist eine Entfernung über eine Membranfiltration wie auch durch Adsorption an Aktivkohle möglich, jedoch konnten die besten Ergebnisse unter Verwendung von Ionenaustauschern erzielt werden.

Die gemäss Abbildung 23 aufgezeigte Anlage wurde unter Verwendung von zwei Anionentauscherharzen des Herstellers Lanxess Typ Lewatit® getestet.

Das Harz Typ MonoPlus M500 ist ein starkbasischer, gelförmiger Anionenaustauscher auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymers. Er zeichnet sich durch Perlen mit gleichem Durchmesser (monodisperse Kornverteilung) aus. Die monodispersen Perlen sind chemisch und osmotisch sehr stabil. Die besonders hohe Monodispersität (Uniformitätskoeffizient: max. 1,1) und der sehr niedrige Feinkornanteil von max. 0,1 % (<0,315 mm) führen zu sehr niedrigen Druckverlusten im Vergleich zu Standardharzen.

Das Harz Typ MonoPlus MP 68 ist ein schwachbasisches, makroporöses Anionentauscherharz mit einheitlicher Korngrössenverteilung auf der Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymers. Die monodispersen Perlen sind chemisch und mechanisch sehr stabil. Verglichen mit Harzen mit heterodisperser Korngrössenverteilung, führt die optimierte Kinetik zu einer höheren Arbeitskapazität.

Die Eignung der Austauscher wurde in einem ersten Schritt im Labor unter Verwendung von Leitungswasser und Konzentrationen von 0,1 bis 0,8 mg/l 6:2-FTS getestet. Neben der Tensid-Eliminierung wurde auch die Beladungsstärke des Anionentauschers über eine Variation des Durchflusses (Volumenstrom) getestet.

Nach erfolgreichem Laborversuch wurde die Testanlage unter Verwendung der definierten Harztypen in einer Galvanikanlage (Betrieb 4) im Teilstrom in die Abwasserreinigung eingebaut.

In beiden Versuchen konnte eine sehr hohe Entfernrungsrate der Fluortenside aus dem Abwasser erzielt werden.

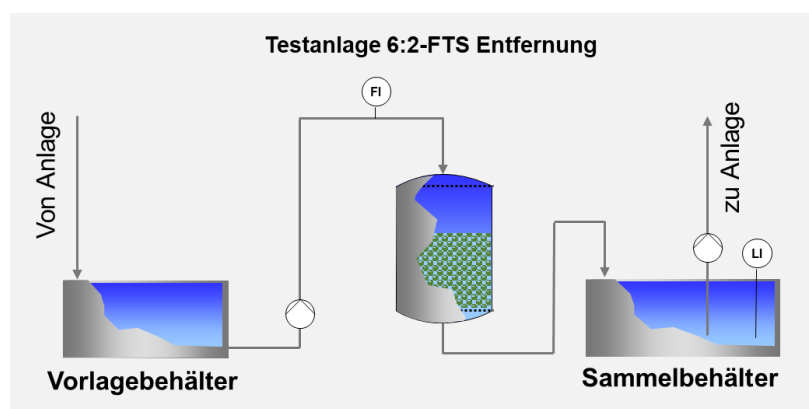


Abbildung 23: Anlagenschema der Testanlage zur 6:2-FTS-Entfernung.

6.2 Ergebnisse Laborversuch

Für den Laborversuch wurde eine Anlage mit einem 125 l Vorlagebehälter sowie einem 200 l Sammelbehälter für gereinigte Lösung realisiert. Der Anionentauscher wurde mit 12,5 l Harz Fabrikat Lanxess, Typ MP68 oder M500 befüllt. Die gesamte Anlage (mit Ausnahme der Tauscher) wurde vor Testbeginn mit dem eingesetzten Tensid auf Basis von 6:2-FTS («Cr 320 Tensid» der RIAG Oberflächentechnik AG) in verdünnter Form gespült, um Benetzungsverluste im Rohr oder den Vorlagebehältern durch Ablagerung auszuschliessen.

Danach wurde der Vorlagebehälter neu mit 125 l Leitungswasser unter Zugabe des Tensides gefüllt. Dies führte im ersten Durchgang gemäss Laboranalyse zu einer Anfangskonzentration an 6:2-FTS von 165 µg/l. Die Tauscher wurden nun mit 10 Bettvolumen und 125 l/h Durchfluss (10 Bettvolumen/h) belastet und danach eine Probe zur Analytik im Sammelbehälter gezogen. Im Sammelbehälter konnte noch eine 6:2-FTS-Konzentration von 0,2 µg/l nachgewiesen werden. Entsprechend konnten im Versuchsaufbau annähernd

100 % des Tensides entfernt bzw. im verwendeten Tauscherharz gebunden werden.

Im zweiten Versuchsdurchgang wurde eine höhere 6:2-FTS-Konzentration von 861 µg/l angesetzt und die Tauscher mit 10 und 100 Bettvolumen unter einem gesteigerten Durchfluss von 250 l/h (20 BV/h) belastet. Auch in diesem Versuch konnte das Tensid zu annähernd 100 % entfernt werden.

Zwischen den beiden verwendeten Harztypen zeigen sich zumindest im Laborversuch nur unwesentliche Unterschiede. Beide Harze scheinen hervorragend zu funktionieren und das Tensid zu binden (Tabelle 9). Frühere Untersuchungen mit PFOS-haltigem Abwasser haben ergeben, dass mit dem stark basischen Anionenaustauscher die besten Ergebnisse erzielt werden. In den durchgeführten Untersuchungen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Harztypen festgestellt werden.

Tabelle 9: Ergebnisse Laborversuch 6:2-FTS-Entfernung der beiden Harztypen M500 und MP68. (BV = Anzahl Bettvolumen; BV/h = Durchfluss in Bettvolumen/Stunde)

Harztyp	Anzahl Bettvolumen [BV]	Durchfluss [BV/h]	Messwert vor Behandlung [µg/l]	Messwert nach Behandlung [µg/l]
M500	10	10	165	4,00
M500	10	20	861	0,97
M500	100	20	861	0,20
MP68	10	10	172	2,00
MP68	10	20	678	1,58
MP68	100	20	678	0,10

6.3 Ergebnisse Feldanlage

Nach den erfolgreichen Versuchen im Labor stellte sich die Frage, ob auch in einer Galvanikanlage entsprechend gute Ergebnisse erzielt werden können. Im Unterschied zum Laborversuch werden die Ionenaustauscher hier mit neutralisiertem und filtriertem Galvanikabwasser, das einige Gramm pro Liter Neutralsalze (z.B. Natriumsulfat) und auch fluoridfreie Tenside enthält, beschickt. Dies könnte die Aufnahmekapazität von 6:2-FTS vermindern.

Die Anlage wurde im untersuchten Betrieb 4 getestet. Der Einbau der Testanlage erfolgte gemäss Abbildung 24.

Die Ergebnisse gemäss Tabelle 10 zeigen für beide Harztypen eine sehr hohe Entfernungsleistung der Fluortenside. Die Restkonzentrationen waren jeweils um 1 µg/l.

Eine Entfernung von 6:2-FTS aus dem Tensid führenden Teilstrom (Spülwasser) wäre mit einer Erhöhung der Kapazität des Ionenaustauschers bis zur Beladung und somit geringerem Verwurf des Harzes verbunden. Zudem dürfte die «end-of-pipe» gefürchtete Verblockung des Harzes durch Mikroorganismen im sauren Spülwasser deutlich geringer sein. In dieser Variante würden jedoch die Fluortensid-Belastungen

durch Abluftwäscher und Querverschmutzung in andere

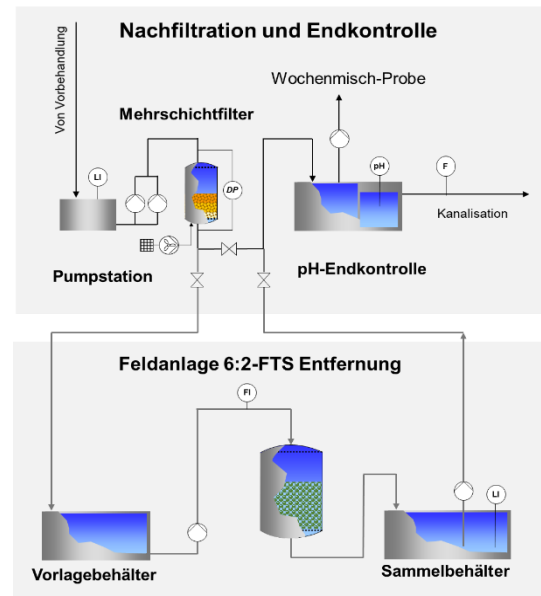


Abbildung 24: Schematische Einbindung der Testanlage vor der Endkontrolle im untersuchten Betrieb 4.

Prozessbäder (Entfettungen, Entmetallisieren, Warmspülen etc.) nicht entfernt. Dies könnte die strikte Einhaltung eines Grenzwertes erschweren. Es stellt sich somit die Frage, ob allfällige zusätzliche gesetzliche Anforderungen an die Einleitung von Galvanikabwasser in die Kanalisation an den Eliminierungsgrad (%) des Fluortensids zu knüpfen oder numerische Grenzwerte (µg/l) an den Fluortensid-Gehalt bei Einleitung zu stellen sind.

Tabelle 10: Ergebnisse Feldversuch 6:2-FTS Entfernung der beiden Harztypen M500 und MP68. (BV= Anzahl Bettvolumen; BV/h=Durchfluss in Bettvolumen/Stunde)

Harztyp	Anzahl Bettvolumen [BV]	Durchfluss [BV/h]	Messwert vor Behandlung [µg/l]	Messwert nach Behandlung [µg/l]
M500	10	20	106	1,00
M500	100	20	46	1,00
M500	10	20	47	2,70
MP68	10	20	20	0,19
MP68	100	20	2.9	0,20

6.4 Kostenbetrachtung

Die nachstehende Kostenbetrachtung zur Entfernung von Fluortensiden basiert auf folgenden Grundlagen: Die Entfernung von 6:2-FTS oder PFOS aus dem Abwasserstrom vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation geschieht mit Anionenaustauschern. Diese werden nach ggf. vorhandenen, mechanischen Nachfiltrationen und Selektiv-Ionenaustauschern sowie vor der pH-Endkontrolle eingesetzt. Mit dieser Anordnung können allfällige Anforderungen an Restgehalte von 6:2-FTS und PFOS vor der Einleitung in die Kanalisation eingehalten werden. Für einen störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb der Anionenaustauscher muss das Abwasser frei von Feststoffen sein. Bei vorhandenen Abwasseranlagen muss in der Regel das Klarwasser aus Chargenbehandlung und/oder Schlammeindicker mit einem Filter, zumeist rückspülbaren Mehrschichtfilter, filtriert werden. Das Filtrat der Filterpresse ist frei von Feststoffen und wird zumeist mit einer Trübungsmessung auf Schlammbruch überwacht. Somit kann von einem filtrierten Abwasser ausgegangen werden, so dass nur ein kleiner Feinfilter vor dem Anionenaustauscher erforderlich wird.

Bei der Abwasserbehandlung mit Chargenbehandlung liegt der pH-Wert zumeist bei ca. 8,5 (± 1.0). Vor einem Selektivaustauscher wird in der Regel der pH-Wert des Abwassers auf 7,0 (± 0.5) abgesenkt, damit das schwach

saure Kationenharz die Schwermetalle optimal binden kann. Der Einleit-pH-Wert gemäss GSchV, Anhang 3.2, Ziffer 2, Kolonne 2 beträgt $6.5 < \text{pH} < 9.0$.

Inwieweit der pH-Wert die Aufnahmekapazität der Anionenharze und Restgehalte an PFOS und 6:2-FTS im Auslauf der Harze beeinflusst, ist noch nicht bekannt. Daher wurde der Einsatz einer pH-Wert-Einstellung vor dem Anionenaustauscher nicht berücksichtigt. Dagegen ist eine Pumpstation vor der Entfernung vorgesehen. Sie ist bei einer vorhandenen Nachfiltration und ggf. Selektivionenaustauscher nicht erforderlich, soweit ein Restdruck im Ausgang vorhanden ist. Zur notwendigen analytischen Überwachung müssen mindestens zwei Anionenaustauscher in Reihe betrieben werden (Abbildung 25). Eine «Regeneration» der Anionenaustauscher nach Beladung mit Fluortensiden ist mit vorliegender Anlage nicht möglich. Die Tauscherharze müssen bei hohen Temperaturen ($1'100^\circ\text{C}$) verbrannt werden. Ist der vorgeschaltete Anionenaustauscher beladen, wird das Harz gewechselt und der nachgeschaltete und somit teilbeladene Tauscher vorgeschaltet. Der Beladungsgrad der Tauscher ist analytisch zu überwachen.

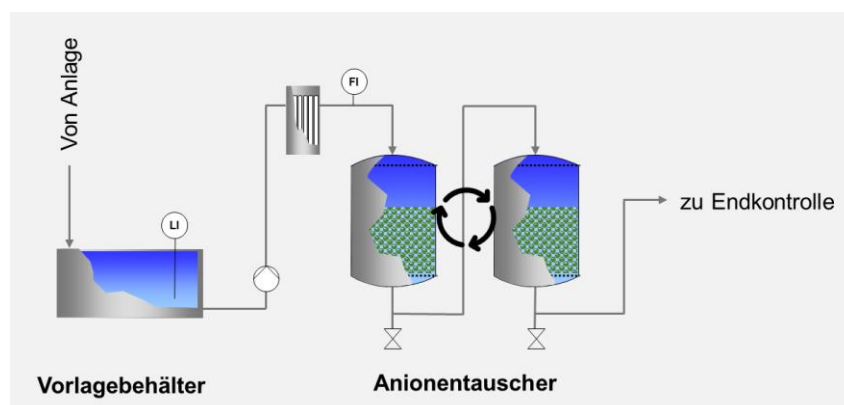


Abbildung 25: Schema einer Anlage zur Entfernung von Fluortensiden aus dem Abwasser

Nachfolgend eine Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten für 1, 5 und 10 m³/h hydraulischer Leistung bei 8 Stunden pro Tag Abwasseranfall und 200 µg/l 6:2-FTS (als Beispiel). Die Autoren rechnen mit Analysenkosten für 6:2-FTS in Höhe von CHF 200 pro Parameter. Empfohlen werden drei Messungen, mindestens einmal pro Monat, vor dem ersten Austauscher und nach dem ersten und zweiten Austauscher. Die Kosten belaufen sich auf ca. CHF 7'200 CHF pro Jahr.

Tabelle 11: Approximative Investitions- und Betriebskosten in CHF (zzgl. MwSt.) für Entfernung von 200 µg/l 6:2-FTS

	Hydraulische Leistung		
	1,0 m ³ /h	5,0 m ³ /h	10,0 m ³ /h
Investitionskosten (CHF)			
inkl. allen Dienstleistungen, wie Transport, Montage und Inbetriebnahme	35'000	45'000	55'000
Austauscher-Harzmenge (Liter)	2 × 50	2 × 250	2 × 500
Betriebskosten pro Jahr (CHF)			
mit Betreuung (1 h/Woche), Wartung (1 × /a), Analysen (3 × /Monat), Entsorgung und Neukauf der Harze (2 × /a)	14'000	23'000	34'000

7 Diskussion / Fazit

Vorläufige Abklärungen zeigen, dass sich nur Fluortelomersulfonsäure (6:2-FTS) als Substitut für PFOS in Chromtrioxid-Elektrolyten bei Hart- wie auch Dekorativverchromungsverfahren durchgesetzt hat. Fluorfreie Tenside werden bei der Abscheidung aus Chromtrioxid abgebaut. Es ist anzunehmen, dass dadurch Qualitätsprobleme bei der Beschichtung entstehen würden. 6:2-FTS wird – vor allem bei der dekorativen Verchromung – stärker verschleppt als das früher verwendete PFOS.

Rund 70 % der Hartchrombäder in der Schweiz sind generell fluortensidfrei und geschätzt 30 % der Dekorativchrombäder werden auf Basis von Cr(III)-Lösungen fluortensidfrei betrieben.

Das Know-how der Anwendung von Fluortensiden liegt vor allem bei den Lieferanten. Die Autoren sehen diese in der Pflicht, die Betreiber durch Schulung und Kontrolle über den korrekten Umgang mit diesen kritischen Stoffen zu instruieren.

Beim Verzicht auf Fluortenside müssen zur Einhaltung der Anforderungen des Arbeitnehmerschutzes (Exposition gegenüber Chromtrioxid) die Produktions- und Abluftanlagen auf dem Stand der Technik sein, bzw. müssen diese ggf. durch relativ hohe Investitionen nachgerüstet werden. Deutlich höhere Abluftmengen und ggf. eine Wärmerückgewinnung aus dem Abluftstrom werden beim Verzicht auf Netzmittel notwendig.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Umfrage lässt vermuten, dass PFOS bis jüngst nicht nur von Hartverchromern eingesetzt, sondern unerlaubterweise

auch zum Beizen, Passivieren und zur Dispersionsabscheidung verwendet wurde.

Geschlossene Stoffkreisläufe der Chromelektrolyten durch Badreinigung und (optional) Verdunstung der Spülwässer zur Rückführung setzen momentan sehr wenige Betriebe ein. Auch bei geschlossenen Stoffkreisläufen fallen zu behandelnde Abwässer und Abfälle an: So müssen insbesondere im Chrombad gebildete Störstoffe (Fremdmetalle) ausgeschleust werden. Zudem dürften im Falle der Fluortenside rund 10 % trotz prozessintegriertem Recycling durch Querverschmutzungen in andere Prozessbäder sowie durch Regenerationen der Ionenaustauscher in das Abwasser gelangen.

Der Austragspfad von Fluortensiden bei den ausgewählten Betrieben lag bei ca. 50 – 85 % im Abwasser, 0,1 – 24 % im Filterschlamm der internen Abwasseraufbereitung und kleiner 1 % in der Abluft.

Eine Kombination aus Abluftreinigung durch Tröpfchenabscheider und Absprühen mit vollentsalztem Wasser mit Rückführung dieser Spritzspülwässer in die Chrombäder ist sinnvoll. Bei der Abluftreinigung durch Tröpfchenabscheider und Absprühen durch eine verdünnte Natronlauge kann mit einer höheren Effizienz der Abluftreinigung gerechnet werden. Das anfallende Abwasser kann jedoch nicht mehr einem Recycling zum Ausgleich der Verdunstungsverluste zugeführt werden und ist der Abwasserreinigung zu übergeben.

Als 'best practice' betrachten die Autoren nachfolgend aufgelistete präventive Massnahmen:

- > Einsatz von Chrom(III)- statt Chrom(VI)-Elektrolyten bei Prozessen der Dekorativverchromung
- > Dokumentierte durchsatz- bzw. bedarfsbezogene Dosierung von PFOS und 6:2-FTS sowie eine optionale Messung der Oberflächenspannung
- > Rückführung der Chromelektrolyte aus Spülwassern und ggf. zusätzlich aus Tröpfchenabscheidern der Abluftreinigung durch Ergänzung der natürlichen Verdunstungsverluste
- > Ausreichende Abtropfzeiten (ca. 10 Sekunden) über den Chrombad
- > Abdecken der Bäder und optimierte Zu- und Abluftanlagen
- > Abspülen über dem Chrombad bei geringen Warendurchsätzen (Handanlagen)
- > Mindestens 3-stufiges Kaskadenspülsystem bei hohen Warendurchsätzen (Galvanoautomaten)

Geschlossener PFOS- sowie 6:2-FTS-Kreislauf bestehend aus:

- > Standzeitverlängerung der PFOS-/6:2-FTS-haltigen Chromelektrolyte durch Einsatz von Kationenaustauschern (oder ggf. anderer Verfahren), um generell eine externe Entsorgung wegen hohen Fremdmittelgehalten zu vermeiden
- > Einsatz eines atmosphärischen Verdunstlers oder Vakuumverdampfers zur Aufkonzentrierung und Rückführung von PFOS/6:2-FTS aus Spülwassern (verschleppter Elektrolyt) bei hohen Produktionsraten

Empfehlungen

Eine Meldepflicht für das Ersatzprodukt 6:2-FTS für Lieferanten / Importeure wird empfohlen.

Die Autoren empfehlen, die heute unbefristete Ausnahme des Einsatzes von PFOS in 5 Jahren im Einklang mit dem Beschluss der Vertragsparteienkonferenz des Stockholmer Übereinkommens ohne weitere Verlängerung auslaufen zu lassen.

Die Autoren empfehlen, ein prozessintegriertes Recycling (geschlossene Stoffkreisläufe) auch für die Anwender von 6:2-FTS zu fordern, die aus Cr(VI)-Salzen Hart- oder auch Dekorativverchromungen durchführen.

Ausblick

PFOS und 6:2-FTS lassen sich mit Anionenaustauschern aus dem Spül- oder Abwasserstrom entfernen. Jedoch sind diese noch nicht im Einsatz, so dass Praxiserfahrungen über die Betriebsweise und -kosten noch fehlen. Wenn erhöhte PFOS- und 6:2-FTS-Belastungen einer zentralen Abwasserreinigungsanlage einem Betrieb der Oberflächenbranche zugeordnet werden kann, rechnen die Autoren zukünftig mit Anforderungen zur Entfernung durch den Verursacher (Betrieb). In Nordrhein-Westfalen (DE) müssen Galvanikbetreiber mittels Anionenaustauschern Fluortenside entfernen, sobald in den kommunalen Kläranlagen erhöhte Konzentrationen aufgefunden werden.

Die Entsorgungsunternehmen für Chromtrioxid-Elektrolyte könnten allenfalls einen grösseren Einfluss auf den Umweltaustrag von PFAS haben, weitere Abklärungen wären sinnvoll.

Weiter gehen die Autoren davon aus, dass die Tenside PFOS und 6:2-FTS auch nach einem Verzicht des Einsatzes noch jahrelang aus Behältern, Rohrleitungen etc. der Galvanik- und Abwasseranlagen desorbiert werden und somit über die Abwassereinleitung in die öffentliche Kanalisation gelangen. Somit ist ein Vorsorgeprinzip angezeigt. Je früher die Quelle dieser persistenten, organischen Stoffe vermieden (Verzicht), vermindert (Stoffkreislauf) oder entfernt (Austauscher) wird, desto geringer sind die Konsequenzen für die Umwelt und somit die Kosten in der Zukunft.

8 Danksagung

Zahlreiche Kolleginnen und Kollegen haben zu der Entstehung dieses Werkes beigetragen, vielen Dank hierfür.

Grosser Dank gebührt den vier anonymisierten Galvanobetrieben sowie dem Entsorgungsunternehmen, die uns einen vertieften Einblick in Ihre Prozesse gewährten.

Insbesondere richtet sich unser Dank an die an der Umfrage beteiligten Galvanobetriebe und Lieferfirmen, welche diese Expertise erst ermöglicht haben.

Für die ergänzenden, mündlichen Informationen und die Bereitstellung von Mustern bedanken wir uns namentlich bei Herrn Theo Greiner, ERNE surface AG, Herrn Hansueli Blaser, Blaser AG Malters sowie Herrn Manfred Beck, RIAG Oberflächentechnik AG.

Vielen Dank für die geduldige Hilfe und kritischen Kommentare seitens der Herren Josef Tresp, Urs von Arx und Andreas Buser vom Bundesamt für Umwelt während der Umsetzung der Expertise.

9 Literaturverzeichnis

- Albers, M. (2011). *Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik*. Dissertation: Bergischen Universität Wuppertal.
- Arbeitsgruppe REACH - Schweizerische Stiftung der Oberflächentechnik SSO. (2019). *Informationsblatt 01/2019*. Gerafingen: Neosys AG.
- BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung. (21.08.2019). *Stellungnahme Nr. 032/2019 des BfR: Neue gesundheitsbezogene Richtwerte für die Industriechemikalien PFOS und PFOA*.
- Blepp, M., Willand, W., & Weber, R. (2016). *Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen*. Umweltbundesamt, Texte 63/2016.
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit. (06. 05. 2019). Weltweiter Bann für drei gefährliche Chemikalien. Pressemitteilung Nr. 060/19.
- Bresselschmid, B. (2009). *Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten*. Eugen G. Leuze Verlag: Galvanotechnik 09/2009.
- ChemRRV - Verordnung zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen, SR814.81. (09. 07. 2019).
- EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain). (2018). *cientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food*. FSA Journal 2018, 16(12):5194, 284 pp. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5194>.
- GschV - Gewässerschutzverordnung, SR 814.201. (01.06.2016).
- LfU - Bayerisches Landesamt für Umwelt. (2017). *Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden*. Augsburg.
- LRV - Luftreinhalteverordnung, SR 814.318.142.1. (16.04.2019).
- Markzinkowski, J., Hildebrand, J., & Türkis, D. (2011). *TP 1: Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwasser, Analytik Abbauverhalten nicht perfluorierter Tenside, Koordination*. KMU-innovativ – Verbundvorhaben GALVAREC: Bergische Universität Wuppertal.
- MUW - Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewissenschaften, Baden Württemberg. (2008). *Zwischenbericht Perfluorierte Tenside (PFT) in Baden Württemberg – Ergebnisse und Perspektiven*.
- Penz, O., Schaab, A., & Brunn, K. (2002). *Methoden zur Bestimmung nichtionischer Tenside*. SurTec.
- Poulsen et al., (2011). Substitution of PFOS for use in nondecorative hard chrome plating. Environmental Project No. 1371 2011, Danish Ministry of Environment.

- Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. ABl. L 226, S. 1. (24.8.2013).
- SUVA. (2019). *Grenzwerte am Arbeitsplatz: MAK-/BAT-Werte (Erläuterungen), physikalische Einwirkungen, physische Belastungen*. Luzern: Publikationsnummer 1903.D.
- TBDV - Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen, SR 817.022.11. (2016).
- UBA. (2009). *Per- und Polyfluorierte Chemikalien, Einträge vermeiden - Umwelt schützen*. Dessau-Rosslau: Umweltbundesamt.
- USEPA. (2012). Federal Register / Vol. 77, No. 182, September 19, 2012. 40 CFR Part 63 (National Emission Standards for Hazardous Air Pollutant Emissions: Hard and Decorative Chromium Electroplating and Chromium Anodizing Tanks; and Steel Pickling—HCl Process Facilities and Hydrochloric Acid Regeneration Plants; Final Rules).
- Weber, R.; POPs environmental Consulting. (2019). BVT PFOS Substitution in der Oberflächenbehandlung, Abschlussfachgespräch 11.10.2019., (S. 28). Darmstadt.
- Wienand, N., Marzinkowski, J., & Kling, H.-W. (2015). *Perfluortenside und Alternativen in der Galvanik - Fortschritte zur Kreislaufführung*. Modernisierungsreport 2014/2015: Bergische Universität Wuppertal.
- Wiethölter, D. (Enthone GmbH), (2014). Chrom(VI)-Emissionsmanagement mit PFOS- und schaumfreien Netzmitteln in Chromelektrolyten. WOMag. 10-2014.
- Willand, W. (2018). *PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken*. Fachvortrag Infoveranstaltung der SBB.
- zvo. (2016). *Leitfaden zur Auslegung von Absauganlagen an Galvanikanlagen*. Hilden: Zentralverband Oberflächentechnik e. V.

10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Methodisches Vorgehen vorliegender Expertise.

Abbildung 2: Chrombad der Hartverchromung mit geschlossener Schaumdecke unter Verwendung eines Fluortensids

Abbildung 3: Begriffsklärung PFOS und 6:2-FTS

Abbildung 4: Hartverchromung einer Walze. Abbildung zvg.

Abbildung 5: Vertriebene Mengen in kg an PFOS, 6:2-FTS und anderer fluorierter Produkte gemäss Umfrage 2018.

Abbildung 6: Kennzahlen aus der Auswertung der Betriebe gemäss Umfrage 2018

Abbildung 7: Kennzahlen aus der Auswertung der Betriebe gemäss Umfrage 2018

Abbildung 8: Entsorgungsmengen Chromelektrolyte gemäss Umfrage bei den Entsorgungsunternehmen, Umfrage 2018.

Abbildung 9: Vereinfachte Anlageübersicht eines Galvanikbetriebes.

Abbildung 10: Produktbeispiel Hand-Tensiometer

Abbildung 11: Abluftwäscher in PVDF mit 4'000 m³/h Leistung (Fa. ProWaTech AG)

Abbildung 12: Tröpfchenabscheider mit Lamellen (Fa. ProWaTech AG)

Abbildung 13: Fluortensid-Gehalte und -Frachten im Filterpressgut. Die X-Achse bezeichnet die Betriebe (B1–B4) sowie den Entsorger (E1) auf die Tenside PFOS oder 6:2-FTS. Die Y-Achse primär die Konzentration in µg/kg und Y-Achse sekundär den Austrag in g/a

Abbildung 14: Fluortensid-Gehalte und -Frachten im Abwasser. Die X-Achse bezeichnet die Betriebe (B1–B4) sowie den Entsorger (E1) auf die Tenside PFOS oder 6:2-FTS. Die Y-Achse primär die Konzentration in µg/kg und Y-Achse sekundär den Austrag in g/a.

Abbildung 15: Stoffbilanz PFOS Betrieb 1

Abbildung 16: Stoffbilanz PFOS und 6:2-FTS Betrieb 2

Abbildung 17: Messwerte untersuchter Betrieb 3 (*) Werte im Abwasser aufgrund starker Verdünnung nicht nachweisbar.

Abbildung 18: Messgerät und Prüfröhrchen zur Bestimmung der Chromtrioxid-Emissionen in der Abluft (Messung als CrO₃)

Abbildung 19: Anlage zur Chromsäure-Reinigung ohne Spülwasser-Verdunster

Abbildung 20: 3D-Visualisierung einer Anlage zum Recycling von Chromsäure. zvg. Prowatech AG.

Abbildung 21: Kostenbetrachtung für eine Reinigung von Hartchrom-Elektrolyten über mehrere Kationentauscher ohne Spülwasser-Verdunstung. Für die ROI-Betrachtung wurde von einer momentanen externen Entsorgung (ohne Reinigung der Elektrolyte) ausgegangen. Eine Beispielrechnung zu den Kosten kann dem Anhang E, Beispiel 1 entnommen werden.

Abbildung 22: Kostenbetrachtung für eine Reinigung von Dekorativchrom-Elektrolyten über mehrere Kationentauscher sowie einer Spülwasser-Verdunstung (Rieselturm). Für die ROI-Betrachtung wurde von einer momentanen Verschleppung vom Elektrolyten ins Spülwasser ausgegangen. Eine Beispielrechnung zu den Kosten kann dem Anhang E, Beispiel 2 entnommen werden.

Abbildung 23: Anlagenschema der Testanlage zur 6:2-FTS-Entfernung.

Abbildung 24: Schematische Einbindung der Testanlage vor der Endkontrolle im untersuchten Betrieb 4.

Abbildung 25: Schema einer Anlage zur Entfernung von Fluortensiden aus dem Abwasser

Tabelle 1: Auflistung der angetroffenen Fluortenside auf Basis von PFOS oder 6:2-FTS

Tabelle 2: Dekorativ- und Hartverchromung

Tabelle 3: Charakterisierung der untersuchten Betriebe

Tabelle 4: Charakterisierung der untersuchten Betriebe

Tabelle 5: Varianten zur Messung der Oberflächenspannung in Chrombädern

Tabelle 6: Gegenüberstellung zur Messung der Konzentration an Chromtrioxid in den Betrieben.

Tabelle 7: Verbrauch von Chromsäure (CrO_3 in Tonnen pro Jahr) ohne Recyclingverfahren als Mass für die Produktionsrate

Tabelle 8: Approximative Investitionskosten in CHF (zzgl. MwSt.) verschiedener Recyclingverfahren.

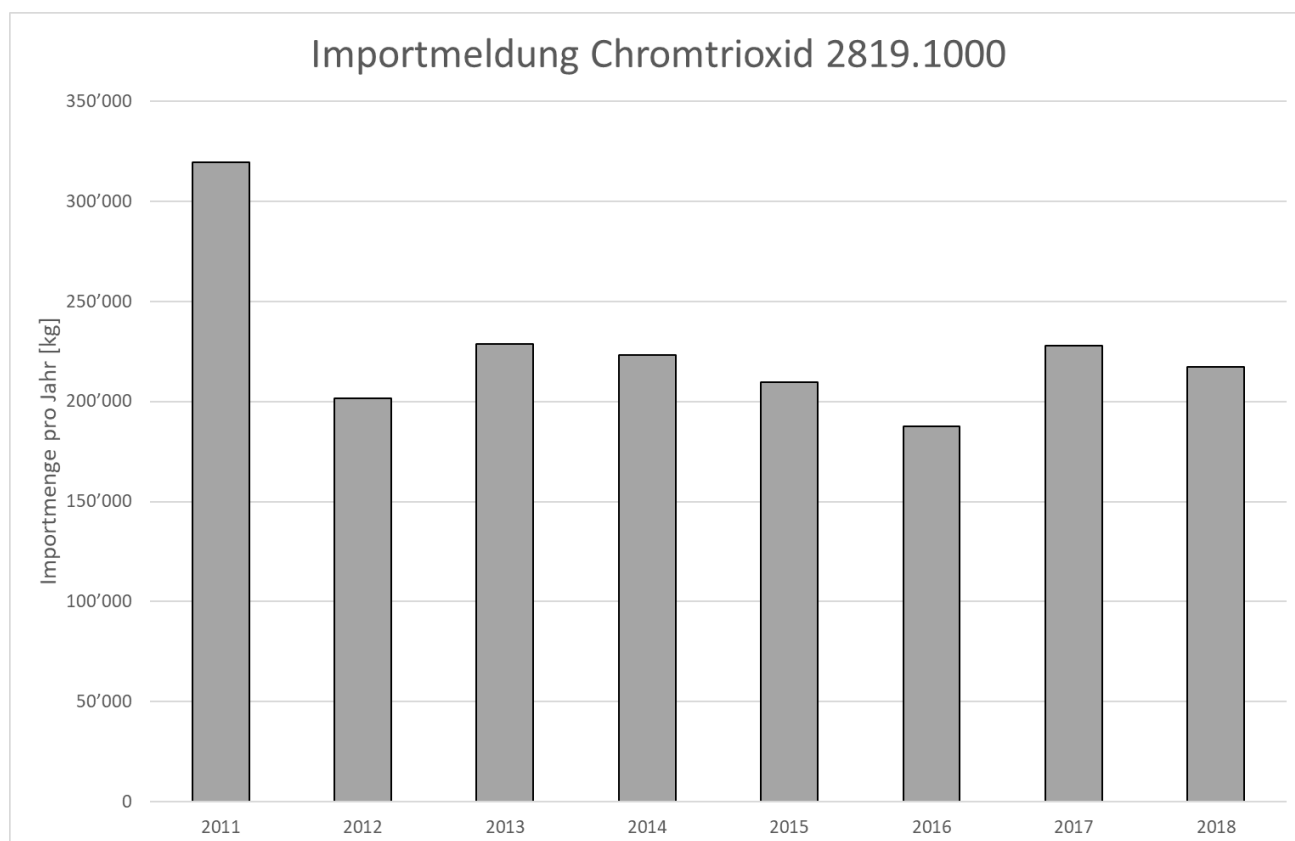
Tabelle 9: Ergebnisse Laborversuch 6:2-FTS-Entfernung der beiden Harztypen M500 und MP68 (BV = Anzahl Bettvolumen; BV/h = Durchfluss in Bettvolumen/Stunde).

Tabelle 10: Ergebnisse Feldversuch 6:2-FTS-Entfernung der beiden Harztypen M500 und MP68 (BV= Anzahl Bettvolumen; BV/h=Durchfluss in Bettvolumen/Stunde).

Tabelle 11: Approximative Investitions- und Betriebskosten in CHF (zzgl. MwSt.) für Entfernung von $200 \mu\text{g/l}$ 6:2-FTS

Anhang

- A. Importmengen Chromtrioxid gemäss eidgenössischer Zollverwaltung
- B. Auflistung von fluorfreien Tensiden gemäss Weber (2019)
- C. Charta der umweltbewusst entsorgenden Oberflächentechniker
- D. RFA-Screening, Möglichkeiten zur Entfernung von Fremdmetallen
- E. Detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnung von realisierten Chromsäure-Reinigungsanlagen
- F. Laborwerte Analytik der untersuchten Betriebe
- G. Analytik von fluorierten Netzmitteln
- H. Anhang H: SUVA-Messung, Tenside und Cr(VI) am Arbeitsplatz (MAK)

Anhang A: Importmengen Chromtrioxid gemäss eidgenössischer Zollverwaltung**Anhang B: Auflistung von fluorfreien Tensiden gemäss Weber (2019)**

deklarierte Stoffe	CAS Nummer	Produktname/n	Lieferant/en	Anwendungsbereich**	Netzmittelkonzentration
3-Dodecyl(dimethyl)-ammonio]propan-1-sulfonat + 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure + Dimethylkokosalkylamin	68201-55-8; 15909-83-8; 61788-90-7	Netzmittel H1	Formulierer H	Dekorative Verchromung	25-50%
(Z)-Octadec-9-enylamine, ethoxyliert	26635-93-8	Netzmittel E1	Formulierer E	Dekorative Verchromung; Kunststoffbeize	>10-25%
Oleylamiethoxylat + 1,2-propylenglycol	26635-93-8; 57-55-6	Netzmittel Aa1	Formulierer Aa	Hart- und dekorative Verchromung	10-<25%
Oleylaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol	26635-93-8; 111-77-3	Netzmittel D1	Formulierer D	Dekorative Verchromung	≥ 25 - < 50 %
Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	61791-14-8	Netzmittel J1	Formulierer J	Hart- und dekorative Verchromung	10-25%
Talgalkylamin ethoxylat + oleylaminethoxylat+ Kaliumdichromat	61791-26-2; 26635-93-8; 7778-50-9	Netzmittel K1	Formulierer K	Dekorative Verchromung	1-<3%
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	Netzmittel B2	Formulierer B	Metalloberflächenbehandlung	2,5-5%

Anhang C: Charta der umweltbewusst entsorgenden Oberflächentechniker (Stand November 2019)

SSO: Charta der umweltbewusst entsorgenden Oberflächentechniker

LISTE DER EMPFOHLENE ENTSORGER SSO

Stand November 2018

Firma	Adresse	Kontaktperson	Telefon	EMPFOHLEN SSO als								Gültigkeit der Empfehlung bis
Empfohlene Firmen Auditiert durch die PUK				Behandler								
				Sammler	Chemisch-physikalisch	Trocknung	Weiterleitung an Dritte	Monoschlamm-Anlage	Verwerter	Verfestiger	Deponierer	
Chiresa AG	Landstrasse 2 5300 Turgi Werk Full 5324 Full-Reuenthal	Frau U. Kaiser	056 201 70 80	X	X	0	0	X	0	0	0	7/2021
CRIDEC SA	Rte. de Dailens 1312 Eclépens	Monsieur Yvan Bühner	021 866 03 00	X	0	0	X	0	0	0	X	10/2021
Metallum Metallhandel AG	Althardstrasse 345 8105 Regensdorf	Herr M. Eckert	044 871 45 45	X	0	0	X	0	0	0	0	inaktiv
Azienda Cantonale dei Rifiuti - ACR	via industria 6934 Bioggio	Herr Paolo Arcioni	091 610 43 43	X	0	0	X	0	0	0	0	6/2020
ETA SA	Schild-Rust-Str. 17 2540 Grenchen	Herr Hans Marti	032 655 74 96	X	0	0	X	0	0	0	0	inaktiv
K+S Entsorgung (Schweiz) AG	Rue St. Henri 2 2800 Delémont	Herr P. Schmied	032 423 16 62	X	0	0	X	0	0	0	0	3/2021
Deponie Teuftal AG	Salzweid 3202 Frauenkappelen	Herr Dr. Beat Walker	031 754 10 54	0	0	0	0	0	0	0	X	9/2020
Thommen-Furler AG	Industriestrasse 10 3295 Rüti b. Büren	Herr Paul Werthmüller	032 352 08 00	X	X	0	X	0	0	0	0	11/2019
WRC World Resources Company GmbH	St. Jakobsstr. 222 4052 Basel	Herr Yves Meier	061 312 28 20	X	0	0	X	0	0	0	0	12/2018

Jede ausländische Entsorgungsfirma, zu welcher Metallhydroxidschlämme unter Einhaltung der Verordnung über den Verkehr mit Abfällen mittels einer gültigen Exportbewilligung des BAFU exportiert werden, gilt als empfohlen. Die Empfehlung verpflichtet nicht zur Nennung auf dieser Liste

Anhang D: RFA-Screening, Möglichkeiten zur Entfernung von Fremdmetallen

Anhang D1: Möglichkeiten zur Entfernung von Fremdmetallen, schwefelsauer (mittels RFA-Screening)

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

Anhang D2: Möglichkeiten zur Entfernung von Fremdmetallen, mischsauer (mittels RFA-Screening)

	vor Reinigung	nach Reinigung	nach Reinigung und Konzentration	Einheit
Aluminium	< 42	< 15		mg/l
Antimon	7.1	< 2.3		mg/l
Blei	4.0	1.2	3.7	mg/l
Calcium	5'650	< 27		mg/l
Chlor gesamt	278	20.3	64	mg/l
Chrom	157'500	49'970	157'500	mg/l
Eisen	6'650	88.5	278	mg/l
Kalium	< 24	< 13		mg/l
Kupfer	729	140	441	mg/l
Mangan	< 162	< 72		mg/l
Nickel	59	< 2.3		mg/l
Phosphor	< 5	< 3.1		mg/l
Schwefel	1'818	112	353	mg/l
Silizium	118	< 6.1		mg/l
Zink	150	36.3	115	mg/l

Anhang E: Detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnung von realisierten Chromsäure-Reinigungsanlagen

Beispiel 1: Externe Entsorgung verbrauchter Hartchromelektrolyte versus Chromsäure-Reinigung:

Betriebskosten für Neukauf von Chemikalien und externe Entsorgung verbrauchter Elektrolyt von 1'000 Liter (Handanlagen)

Neukauf Elektrolyt (CrO_3 und Katalysator) CHF 2'300.00

Externe Entsorgung CHF 700.00

Total CHF 3'000.00 / 1 m³ (ohne Recycling)

Betriebskosten für Reinigung von 1'000 Liter Hartchromelektrolyten mittels Kationenaustauscher

700 Liter Schwefelsäure (Regeneration) CHF 120.00

1'250 Liter VE Wasser (Spülen) CHF 15.00

1'100 Liter Stadtwasser (Spülen) CHF 5.00

Elektrischer Strom CHF 10.00

Amortisation Ionenaustauscherharz CHF 5.00

Wartung & Instandhaltung CHF 100.00

Arbeitszeit (ca. 30 min) CHF 60.00

Total CHF 315.00 / 1 m³ (mit Recycling)

Entsorgungsmenge: ca. 18 m³/anno (ohne Recycling)

Investitionen (Reinigungsanlage): CHF 180'000.00

Return of Investment: ca. 3.7 Jahre

Beispiel 2: Verschleppung von Dekorativverchromungselektrolyten ins Spül- und somit Abwasser versus Spülwasser-Verdunstung und Chromsäure-Reinigung:

Betriebskosten für Neukauf Chemikalien und interne Abwasserbehandlung (Galvanoautomaten)

Betriebskosten pro Jahr ohne Recycling

Neukauf Elektrolyt (3,8 t CrO_3) CHF 34'200.00

Neukauf Elektrolyt (300 l Katalysator) CHF 12'000.00

Chromatreduktion (16,4 t NaHSO_3 40 %) CHF 9'020.00

Entsorgung (17,5 t Filterkuchen) CHF 8'400.00

Arbeitszeit CHF 7'400.00

Total CHF 71'020.00 / anno (ohne Recycling)

Betriebskosten pro Jahr mit Recycling (Kationenaustauscher und atmosphärischen Verdunster)

Neukauf Elektrolyt (CrO_3) CHF 2'700.00

Neukauf Elektrolyt (Katalysator) CHF 1'000.00

Regeneriersäure CHF 1'400.00

1'250 Liter VE Wasser (Spülen) CHF 180.00

1'100 Liter Stadtwasser (Spülen) CHF 60.00

Heisswasser (Verdunstung) CHF 7'920.00

Amortisation Ionenaustauscherharz CHF 60.00

Wartung & Instandhaltung CHF 1'500.00

Arbeitszeit CHF 700.00

Total CHF 15'520.00 / anno (mit Recycling)

Investitionen (Verdunstungs- und Reinigungsanlage): CHF 260'000.00

Return of Investment: ca. 4.7 Jahre

Bei Einsatz elektrischer Beheizung statt Heizmedium und Wärmeaustauscher zur Spülwasserverdunstung erhöhen sich Betriebskosten.

Da die Verdunsteranlagen in PVDF und die Reinigungsanlage in PVC-C hergestellt werden, ist mit einer langen Lebensdauer zu rechnen. Nicht berücksichtigt sind die Verzinsung von notwendigem Kapital (Beschaffung), Gebäudeunterhalt sowie umgekehrt die Einsparung an Fluortensiden (in diesen beiden Projekten nicht im Einsatz).

Anhang F: Laborwerte Analytik der untersuchten Betriebe

Betrieb	Messpunkt	Probenahme	Parameter	Einheit	Prüf-Ergebnis	Anmerkungen
Betrieb 1	P1	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	37300	Original vor Abstumpfung
Betrieb 1	P1	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1970	Original vor Abstumpfung
Betrieb 1	P2	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	5.8	Entchromung
Betrieb 1	P3	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1442	Luftwäscher Entchromung
Betrieb 1	P3	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	27200	Luftwäscher Entchromung
Betrieb 1	P4	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	7284	Luftwäscher Abstumpfungsraum
Betrieb 1	P4	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	5450	Luftwäscher Abstumpfungsraum
Betrieb 1	P5.1	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	3170	Nach Abstumpfung
Betrieb 1	P5.1	08.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	41910	Original vor Abstumpfung
Betrieb 1	P5.2	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	7168	Nach Abstumpfung
Betrieb 1	P5.2	08.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	65890	Abstumpfung
Betrieb 1	P6	08.05.2019	PFOS - fest	µg/l	54900	Schlamm Sulfatabstumpfung
Betrieb 1	P7	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	4586	Nach Kationenaustauscher
Betrieb 1	P7	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1050	Nach Kationenaustauscher
Betrieb 1	P7	08.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	24110	Nach Kationenaustauscher
Betrieb 1	P8	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	590	Eluat Kationentauscher
Betrieb 1	P8	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	27	Eluat Kationentauscher
Betrieb 1	P8	08.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1508	Eluat Kationentauscher
Betrieb 1	P9	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1122	Vor Filterpresse
Betrieb 1	P10	23.01.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1488	Nach Filterpresse
Betrieb 1	P11	12.03.2019	PFOS - fest	mg/kg	193	Schlammprobe
Betrieb 1	P11	08.05.2019	PFOS - fest	mg/kg	65	Schlammprobe
Betrieb 1	P12	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	799	pH-Endkontrolle, Tag
Betrieb 1	P12	25.04.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1042	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 1	P12	08.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	1141	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 2	P2	25.01.2019	PFOS	µg/l	5160	ABS-Beize
Betrieb 2	P2	25.01.2019	PFOS	µg/l	6323	ABS-Beize
Betrieb 2	P3	25.01.2019	PFOS	µg/l	535	Sparspüle ABS-Beize
Betrieb 2	P4	20.02.2019	6:2-FTS	µg/l	11185000	Netzmittel
Betrieb 2	P5	25.01.2019	6:2-FTS	µg/l	3500	Chrombad
Betrieb 2	P6a	25.01.2019	PFOS	µg/l	<2.0	Entmetallisierung
Betrieb 2	P6b	25.01.2019	6:2-FTS	µg/l	<2.0	Entmetallisierung
Betrieb 2	P7	25.01.2019	PFOS	µg/l	<1.0	Heisswasser nach...
Betrieb 2	P7	25.01.2019	6:2-FTS	µg/l	<1.0	...Entmetallisierung
Betrieb 2	P8	25.01.2019	PFOS	µg/l	235	Chargenbehandlung
Betrieb 2	P8	25.01.2019	6:2-FTS	µg/l	76	Chargenbehandlung
Betrieb 2	P9-01	25.01.2019	PFOS	µg/l	206	Filtrat Filterpresse
Betrieb 2	P9-01	25.01.2019	6:2-FTS	µg/l	77	Filtrat Filterpresse
Betrieb 2	P9-02	20.02.2019	PFOS	µg/l	465	Filtrat Filterpresse
Betrieb 2	P9-02	20.02.2019	6:2-FTS	µg/l	494	Filtrat Filterpresse

Betrieb	Messpunkt	Probenahme	Parameter	Einheit	Prüf-Ergebnis	Anmerkungen
Betrieb 2	P10	20.02.2019	PFOS	µg/kg	10000	Filterkuchen Filterpresse
Betrieb 2	P10	20.02.2019	6:2-FTS	µg/kg	2200	Filterkuchen Filterpresse
Betrieb 2	P11	20.02.2019	PFOS	µg/l	377	pH-Endkontrolle, momentan
Betrieb 2	P11	20.02.2019	6:2-FTS	µg/l	416	pH-Endkontrolle, momentan
Betrieb 2	P12	20.-27.02.2019	PFOS	µg/l	379	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 2	P12	20.-27.02.2019	6:2-FTS	µg/l	456	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 3	P1	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	14560000	Netzmittel
Betrieb 3	P2	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	23075	Original Chrombad
Betrieb 3	P3	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	3980	Standspüle Chrombad
Betrieb 3	P4	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	591	Na Hydrogensulfit
Betrieb 3	P5	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	37780	Standspüle zu Na Hydrogensulfit
Betrieb 3	P8	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<10	Abwasser sauer
Betrieb 3	P9	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<10	Abwasser cyanidisch
Betrieb 3	P10	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	14	Charge
Betrieb 3	P11	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<10	DLN
Betrieb 3	P12	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/kg	5.1	Schlamm
Betrieb 3	P12	10.05.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/kg	2.4	Schlamm
Betrieb 3	P13	13.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<10	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 3	P13	10.05.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<10	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 4	P1	16.07.2019	6:2-FTS - fest	µg/kg	322	Filterkuchen der Presse
Betrieb 4	P1	04.10.2019	6:2-FTS - fest	µg/kg	130	Filterkuchen der Presse
Betrieb 4	P2	10.-16.07.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	138	pH-Endkontrolle, Woche
Betrieb 4	P2	07.-13.08.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	48	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P1	03.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	<1000	Mischprobe aus Havarie
Entsorger 1	P1	03.05.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	53410	Mischprobe aus Havarie
Entsorger 1	P1	28.08.2019	PFOS - flüssig	µg/l	27	Spülbäder aus Havarie
Entsorger 1	P1	28.08.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	<2	Spülbäder aus Havarie
Entsorger 1	P3	03.05.2019	PFOS - fest	µg/kg	9.7	Schlamm Filterpresse
Entsorger 1	P3	03.05.2019	6:2-FTS - fest	µg/kg	19	Schlamm Filterpresse
Entsorger 1	P3	KW34	PFOS - fest	µg/kg	4300	Schlamm Filterpresse
Entsorger 1	P3	KW34	6:2-FTS - fest	µg/kg	43000	Schlamm Filterpresse
Entsorger 1	P5	12.03.2019	PFOS - flüssig	µg/l	327	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P5	12.03.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	54180	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P5	03.05.2019	PFOS - flüssig	µg/l	<10	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P5	03.05.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	144	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P5	28.08.2019	PFOS - flüssig	µg/l	5	pH-Endkontrolle, Woche
Entsorger 1	P5	28.08.2019	6:2-FTS - flüssig	µg/l	266	pH-Endkontrolle, Woche

Anhang G: Analytik von fluorierten Netzmitteln

Nachfolgende kurze Umschreibung der Analytik wird mit freundlicher Genehmigung der Bachema AG, Schlieren, welche einen Grossteil der Analytik durchgeführt hat, abgegeben.

Zur Methode:

Wir messen 6:2-FTS mittels LC-MS/MS-Analytik. Dazu füllen wir die Samples in Kunststoffvials ab, versetzen sie mit isotoopenmarkierten Standards und injizieren die Probe ohne weitere Aufarbeitung direkt auf eine chromatographische C18-Säule (LC). Bei starker Matrixbelastung und/oder erwarteten hohen Konzentrationen verdünnen wir die Proben vorgängig.

Die massenspektrometrische Analytik basiert auf einer Ionisierung im negativen Modus, dann Selektion der Hauptmasse, gefolgt von einer Fragmentierung durch ein Kollisionsgas und Messung von 3 Fragmentmassen (MS/MS). Die Kalibrierung erfolgt über einen internen Standard und mit jeder Messsequenz wird eine eigene Kalibration mitgeführt.

Kenndaten:

Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei 0.02µg/L und wir kalibrieren jeweils einen Konzentrationsbereich von 0.02 – 1.0µg/l. Die Entwicklung ist abgeschlossen und wir sind bereit für Routinemessungen.

Sicherung:

Mit jeder Messsequenz werden Blanks zur Blindwertüberwachung mitgeführt. Jede Messung wird mit isotoopenmarkierten Standards versetzt, um die korrekte Injektion und eine allfällige Matrixbelastung zu überwachen. Mit jeder Sequenz werden Positivkontrollen mitgeführt, d.h. in diesem Falle Standardlösungen, die von einer Zweitperson angesetzt wurden, um Verdünnungsfehler in der Standardherstellung zu erkennen. Es werden zudem Aufstockungen in den Proben mitgeführt, um das Verhalten des Analyten in der jeweiligen Matrix zu überwachen.

Einschränkungen:

Analog der PFC-Analytik erfassen wir mit diesem Verfahren einfach den gelösten Anteil an 6:2-FTS in der Probe. D.h. Analyt, der an allfällige Partikel gebunden hat, wird nicht miterfasst.

Die Methode ist wie im Vorfeld kommuniziert nicht ISO17025 akkreditiert. D.h. es handelt sich zwar um eine validierte Methode, wir haben aber nicht den kompletten Formalismus gemäss ISO durchgeführt. Das ist unser übliches Vorgehen für kürzere Methodenentwicklungen.

Ich hoffe, diese Erläuterungen helfen Ihnen bei der Interpretation der Ergebnisse. Sollten Sie weitere Fragen haben, stehe ich gerne per Mail oder Telefon zur Verfügung.

BACHEMA AG
Analytische Laboratorien
Rütistrasse 22, Postfach
CH-8952 Schlieren
Tel. +41 44 738 39 00
Fax +41 44 738 39 90
info@bachema.ch

Nina Bendixen, MSc in Chemistry for the Life Sciences

Anhang H: SUVA-Messung, Tenside und Cr(VI) am Arbeitsplatz (MAK)

Betrieb	Stationäre Messung Cr(VI) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Personenbezogene Messung Cr(VI) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Verwendung Fluortenside [PFOS oder 6:2-FTS]
1.	< 0.1 bis 14,5	> MAK	<0.2	Ja
2.	< 1.0	< MAK	<1.0 ¹	n.a.
3.	3.7 bis 8.9	> MAK	1.1 bis 1.3	Ja
4.	< 0.1	< MAK	<1.0 ¹	n.a.
5.	< 0.2 bis 0.9	< MAK	<0.3 bis 0.7	n.a.
6.	< 0.1	< MAK	<1.0 ¹	Nein
7.	0.1 bis 0.8	< MAK	0.3 bis 0.8	Ja
8.	< 0.1 bis 0.5	< MAK	<1.0	Ja
9.	0.6 bis 7.4 ²	> MAK	- ³	n.a.
10.	0.1 bis 1.6	< MAK	- ³	n.a.
11.	< 0.3	< MAK	<0.3 bis 0.7	n.a.
12.	< 0.1 bis 1.5	< MAK	<0.1	n.a.
13.	< 0.1 bis 3		0.3 bis 6.6 ⁴	> MAK
14.	< 1.0	< MAK	<1.0	n.a.
15.	< 0.2 bis 4.4	< MAK	- ⁵	Nein
16.	< 0.1 bis 0.2	< MAK	<1.0 ¹	Ja
17.	< 0.3 bis 4.3	< MAK	0.4 bis 0.7	n.a.
18.	< 0.1 bis 0.6	< MAK	<0.1 bis 0.6	Ja

MAK-Wert Chrom(VI)-Verbindungen: 0.005 mg/m³ (einatembare Fraktion)

¹ Rückschluss aufgrund der stationären Messung, keine Personenbezogene Messung durchgeführt.

² Messung wird wiederholt. Messwert nicht plausibel.

³ keine personenbezogenen Messungen.

⁴ Massnahmen zur Reduktion «ongoing».

⁵ Messungen ausstehend.

Bei allen Messwerten handelt es sich um eine Momentaufnahme. Die Messungen wurden nicht nach SN EN 689 durchgeführt.