Fachgespräch des MUNLV und UBA zu
-Polyluorierten organischen Verbindungen (PFC)-

F&E Vorhaben der Firma Hansgrohe AG zur Reduzierung der PFC-Emissionen

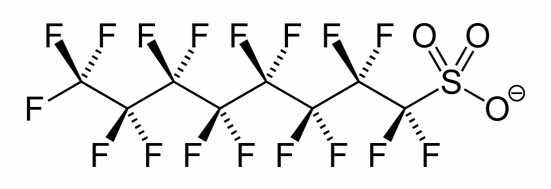
(BUT 015, 01/08 – 12/08)

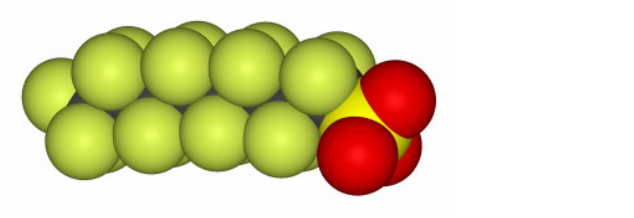
Dr. Andreas Fath/Hansgrohe AG

19. 06. 2009

Was ist PFT?

Wichtige Vertreter aus der Gruppe der Perfluortenside: PFOS; PFOA





Perfluortenside:

• sind synthetisch hergestellte oberflächenaktive Substanzen

• haben gleichzeitig hydrophile, hydrophobe und lipophobe Eigenschaften

Anwendungsbereiche z. B.

• fett-,öl und wasserabweisende Ausrüstung von Materialien wie Textilien, Teppichen, Papier und Kartonagen;In der Metallverarbeitung beim Verchromen und Verzinken; In der Fotoindustrie; In Schaummittel für Feuerlöschzwecke

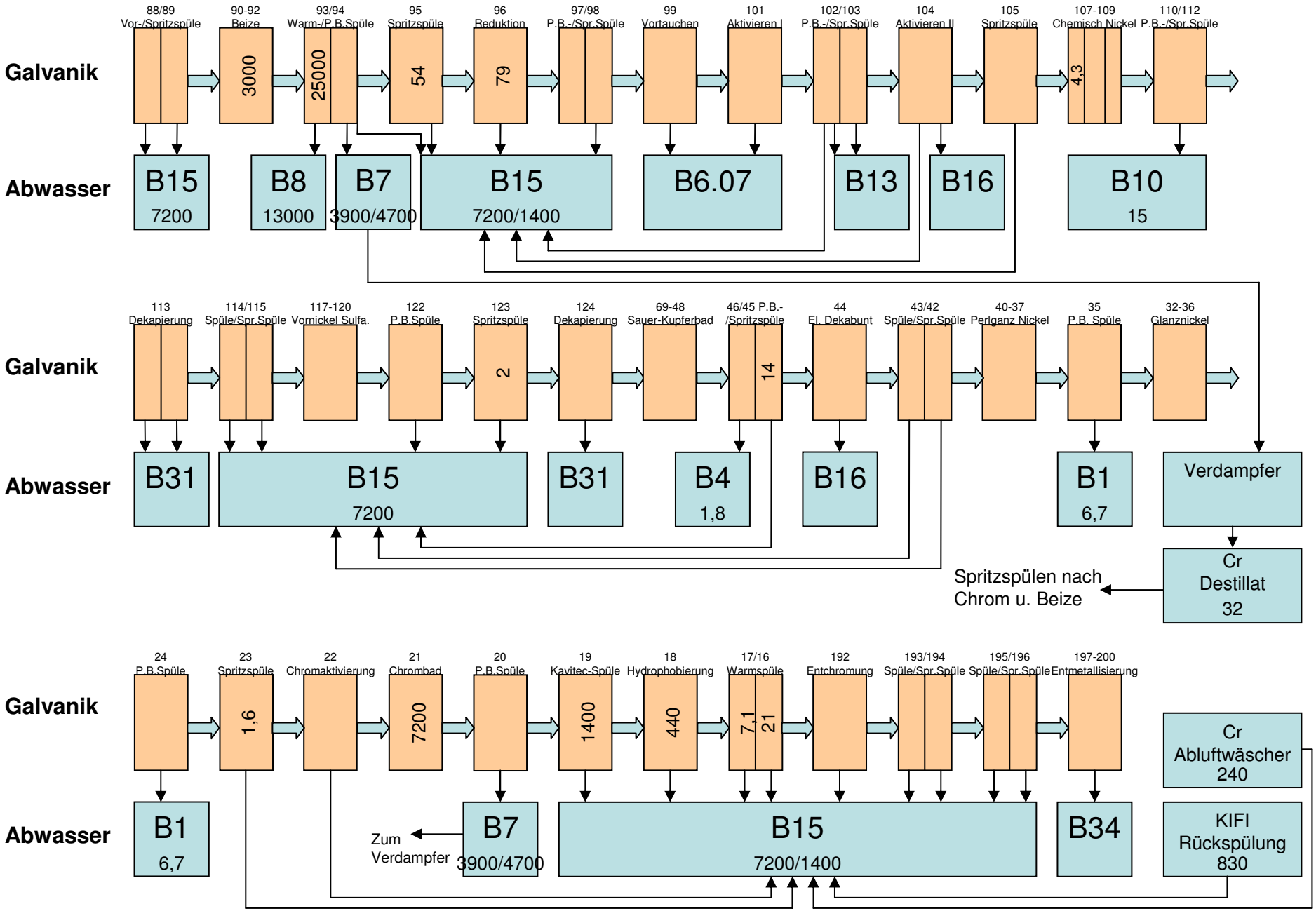
• sind schwer abbaubar (persistent)

• mittlerweile ubiquitär in der Umwelt nachweisbar

• können bioakkumulierbar und/oder toxisch sein (z.B. PFOS)

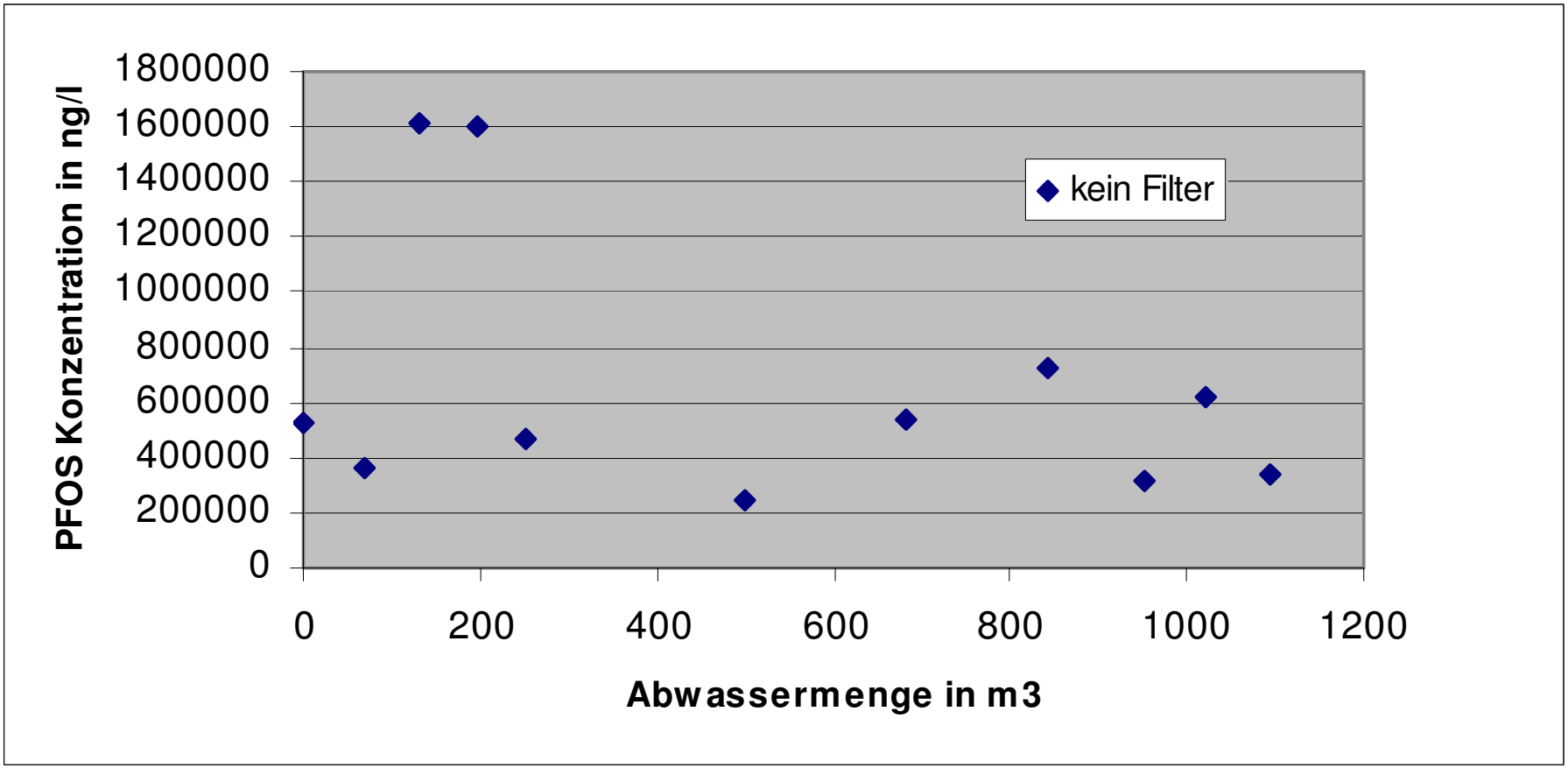
• Verbot der Verwendung und des Inverkehrbringens für PFOS seit dem 27. Juni 2008 mit Ausnahmen für bestimmte Anwendungsbereiche

Stoffstromanalyse KS WSW, PFOS in µg/l



Galvanikanlage

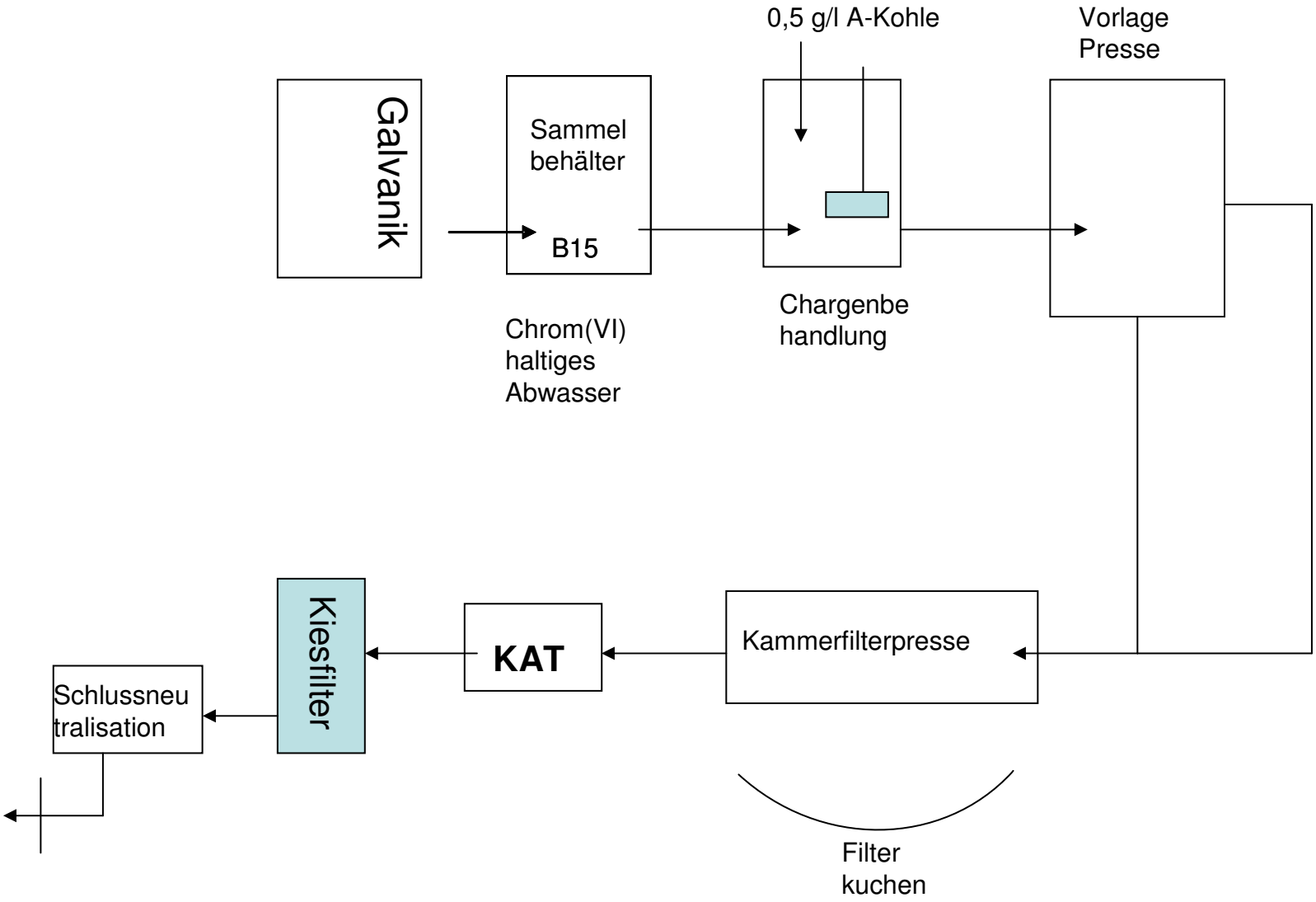
PFOS Konzentrationen im Abwasser der KS Galvanik WSW



Technologien zur PFT Verminderung

Methode	PFT Reduktion	Rückstand	Anschaffungs-Kosten	Betriebs-Kosten	Handhabbar keit	Ökologie-aspekt
Einsatz alternative Netzmittel	+	/	+	+	+	-
Vakuum-Eindampfanlage	+	-	-	+	o	-
Verdunster-Technologie	o	+	-	+	+	-
Aktivkohle-behandlung	o	-	+	+	+	-
Aktivkohlefiltration Gesamtabwasser	+	+	-	-	-	+
Aktivkohlefiltration Teilstrom	+	+	-	-	-	+
Elektrochemische Behandlung	+	+	-	+	(+)	+

A-Kohle Behandlung



Wirkungsgrad A-Kohle Behandlung

Versuchs Nr.	Behandlungsdauer [h]	$c_{PFOS,Anfang}$ [µg/l]	$c_{PFOS,Ende}$ [µg/l]	Wirkungsgrad ε_{PFOS} [%]
1	0,5	320	7,71	97,6
2	2,0	320	4,69	98,5
3	0,5	300	2,61	99,1
4	2,0	300	2,89	99,0
5	0,5	270	1,48	99,5
6	2,0	270	2,45	99,1

Alternativnetzmittel PFT frei

Laborversuch

1l Chrombad: 350 g/l CrO_3

1,8 g/l H_2SO_4

0,7 g/l F

3 ml/l Proquell OF = 1,4 g/l H_4PFOS

Anode: Blei

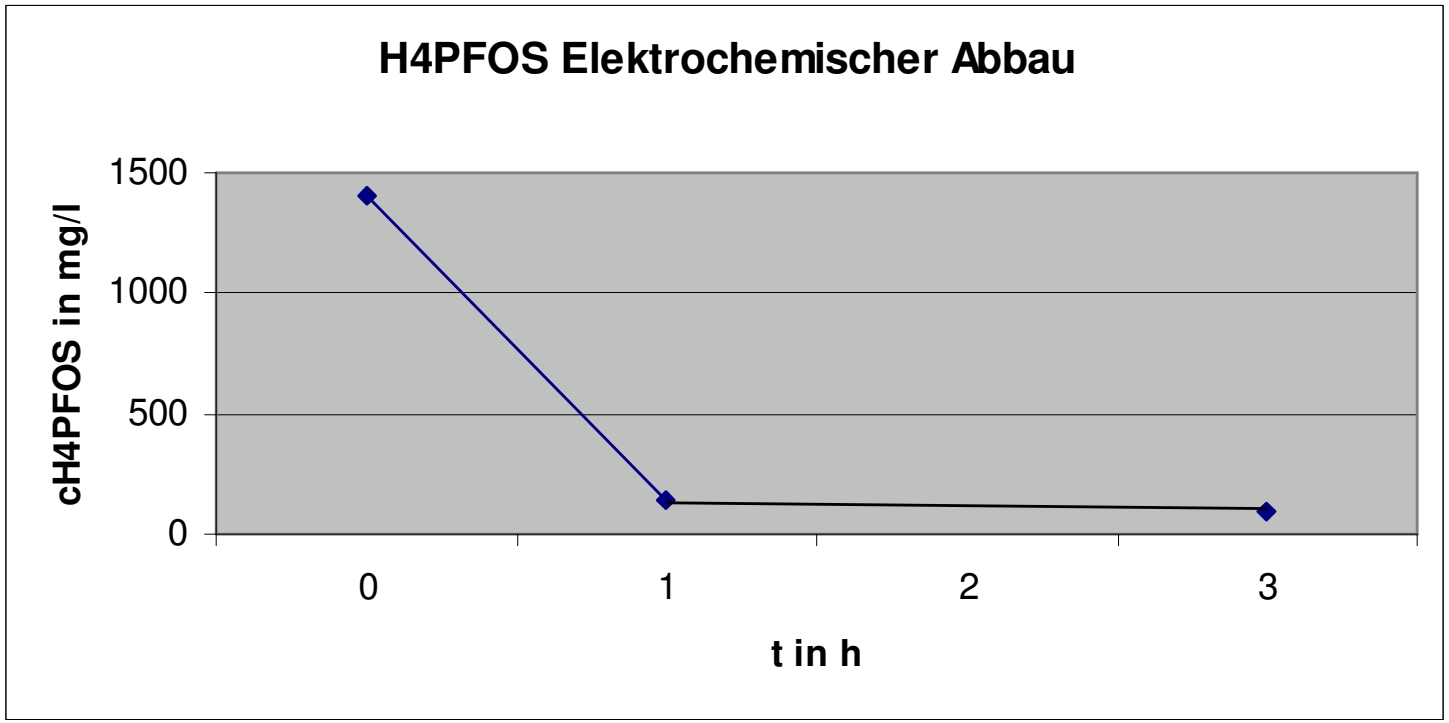
Katode: vernickeltes Messingblech 1 dm2

Stromdichte: 10-20 A/dm2

Dauer: 3 h

Verhalten H4PFOS im Chrombad

Analysenergebnisse

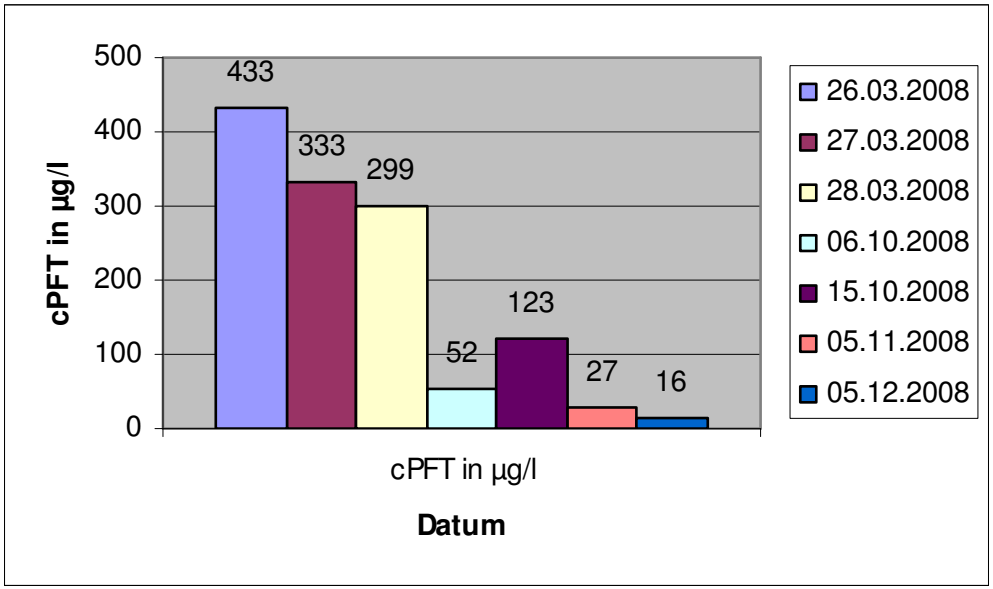


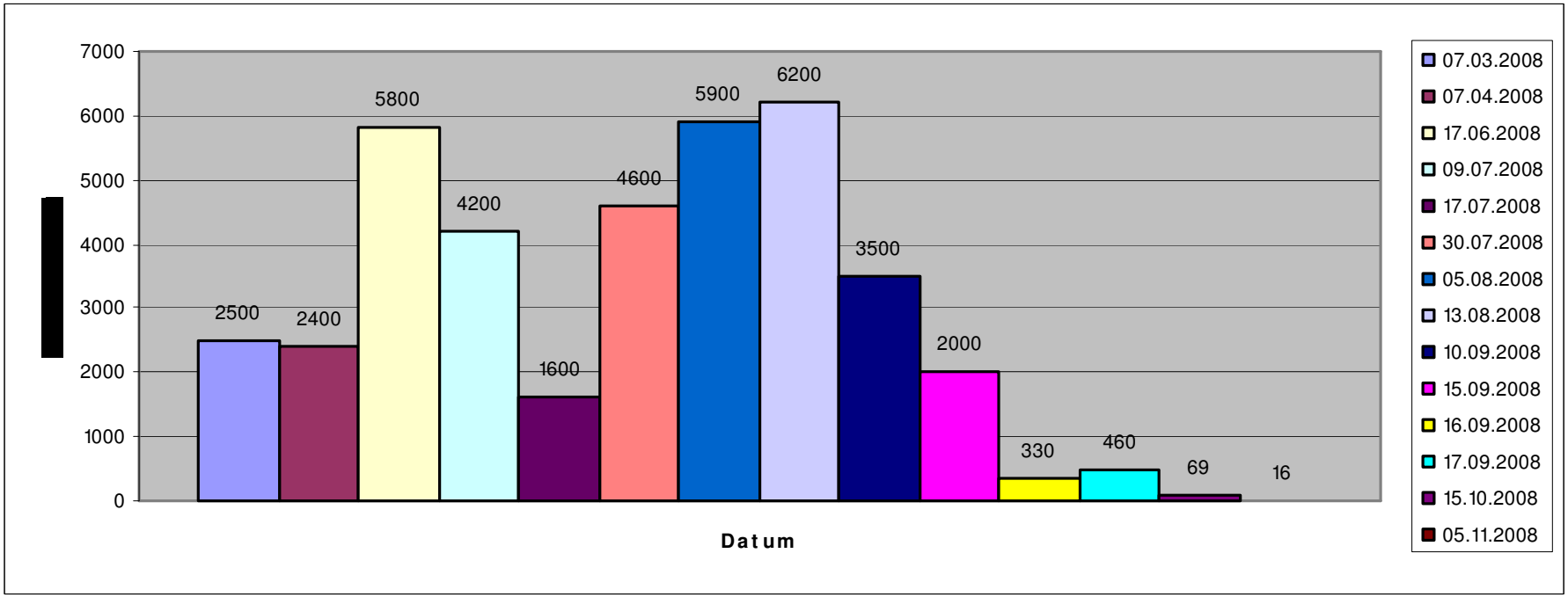
Verhalten H4PFOS im Chrombad

Analysenergebnisse

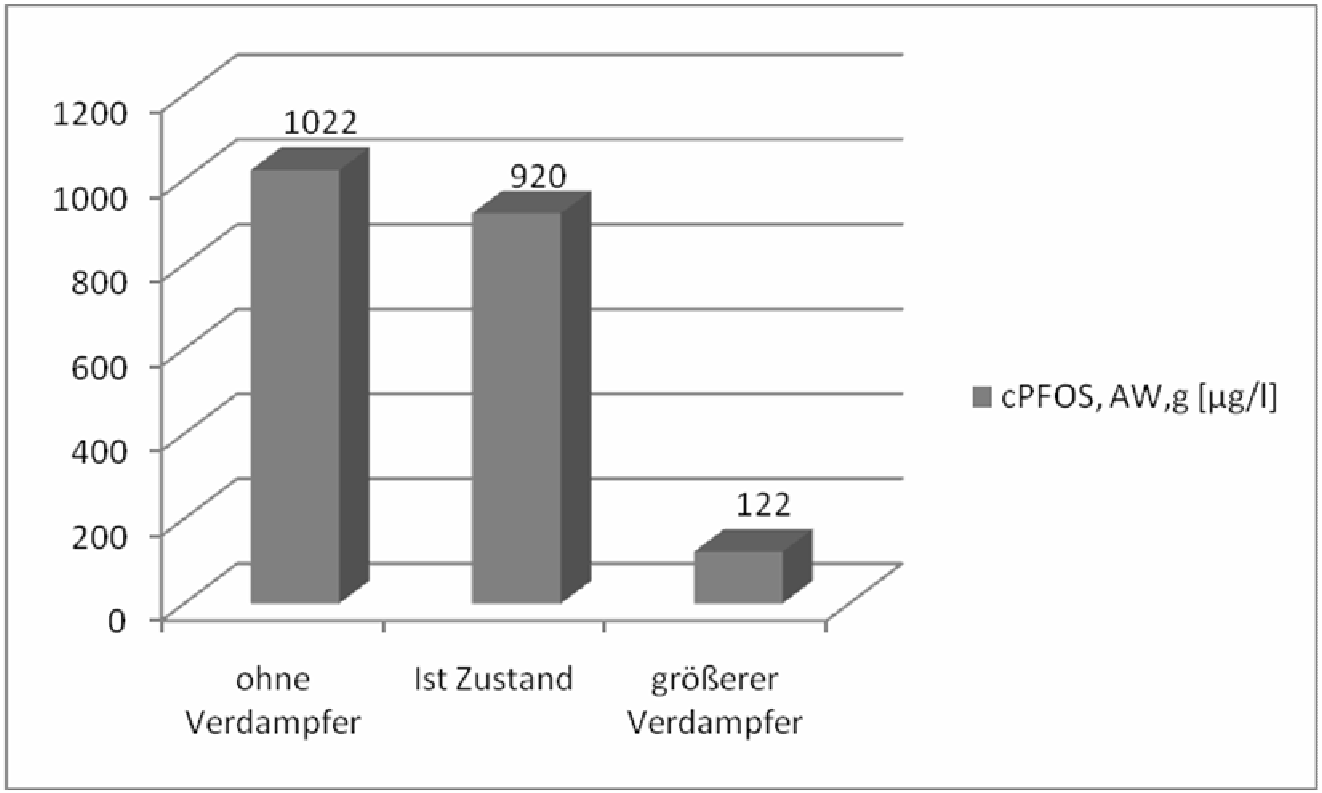
Messstelle		Ref Chrombad	1h Chrombad	3h Chrombad
Probe-Nr		2008010070	2008010071	2008010072
Datum		28.08.2008	28.08.2008	29.08.2008
Perfluorbutanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorpentanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorhexanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorheptanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluoroctanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluornonanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluordecanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorundecanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluordodecanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorbutansulfonat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluorhexansulfonat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluoroctansulfonat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluordecansulfonat	ng/L	< BG	< BG	< BG
Perfluoroctansulfonsäureamid	ng/L	< BG	< BG	< BG
7H-Dodecafluorheptanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
2H,2H-Perfluordecanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat	ng/L	< BG	< BG	< BG
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat	ng/L	1400000000	140000000	96000000
Fluorid	mg/L	500	470	470

PFT freies Alternativnetzmittel





Verdampfertechnologie



Stoffstromanalyse Verdampfer Kunststoffgalvanik

3900 µg/l

B7

Kompressorluft → PFT Analyse in Gasphase nicht möglich!

Destillat → 32 µg/l

Rückstand → 240000 µg/l

Verdunstertechnologie

Bezeichnung	c_{PFOS} [µg/l]	Volumenstrom [l/h]
Abwasser MS WSW	12,725	1458
Verdunster Konzentrat	600	100

$$c_{PFOS} = \frac{\dot{V}_{VD} \cdot c_{PFOS,VK} + \dot{V}_{AW,g} \cdot c_{PFOS,AW,g}}{\dot{V}_{VD} + \dot{V}_{AW,g}}$$

c_{PFOS} = PFOS-Konzentration ohne Verdunster [µg/l]

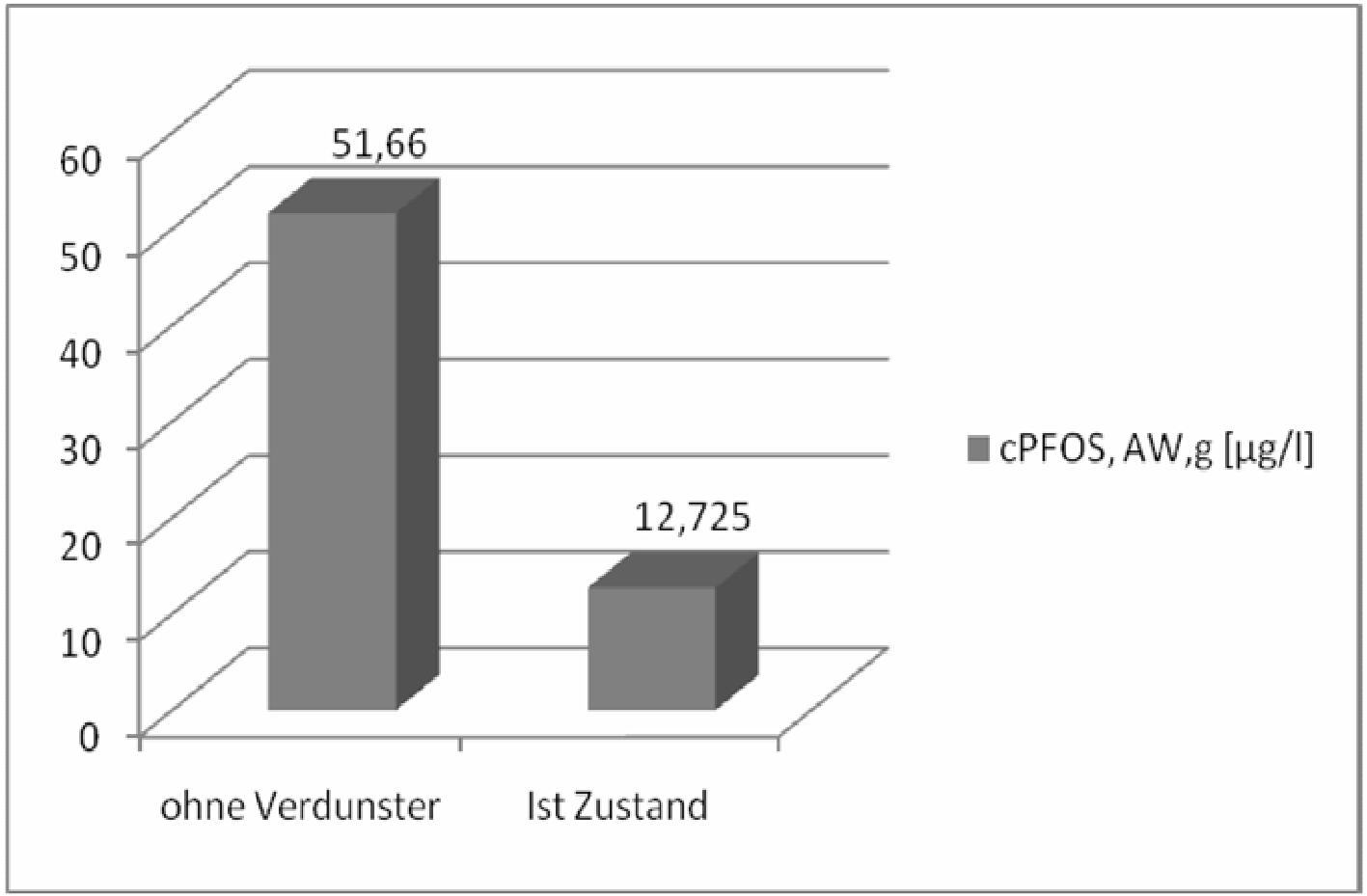
$\dot{V}_{VD}$ = über den Verdunster geführter Volumenstrom [l/h]

$c_{PFOS,VK}$ = PFOS-Konzentration Verdunster Konzentrat [µg/l]

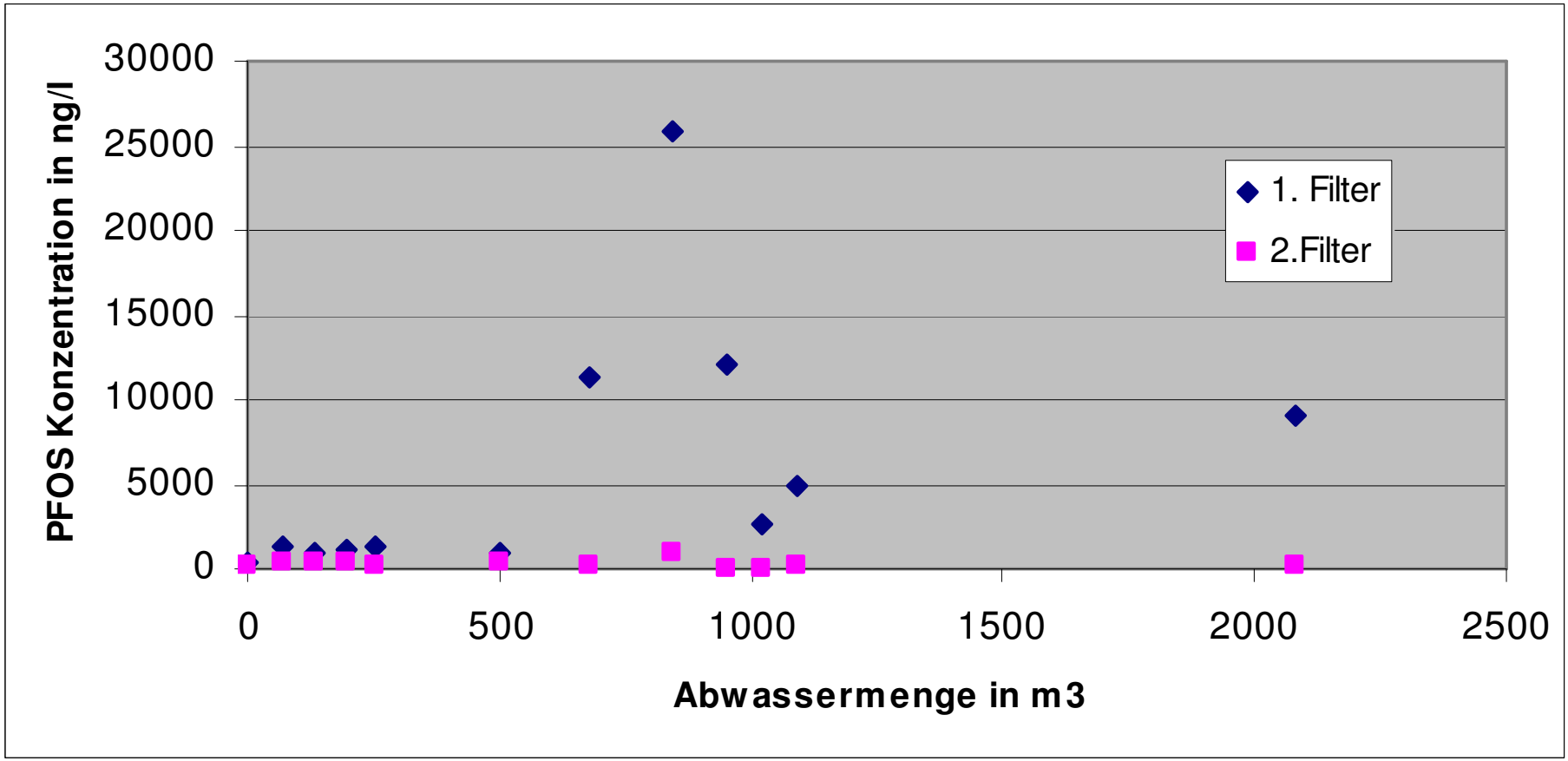
$\dot{V}_{AW,g}$ = gesamt Abwasser MS, WSW [l/h]

$c_{PFOS,AW,g}$ = PFOS-Konzentration gesamt Abwasser MS, WSW [µg/l]

Verdunsterpotential



PFOS Konzentrationen im Abwasser der KS Galvanik WSW nach A-Kohle Filtration



Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

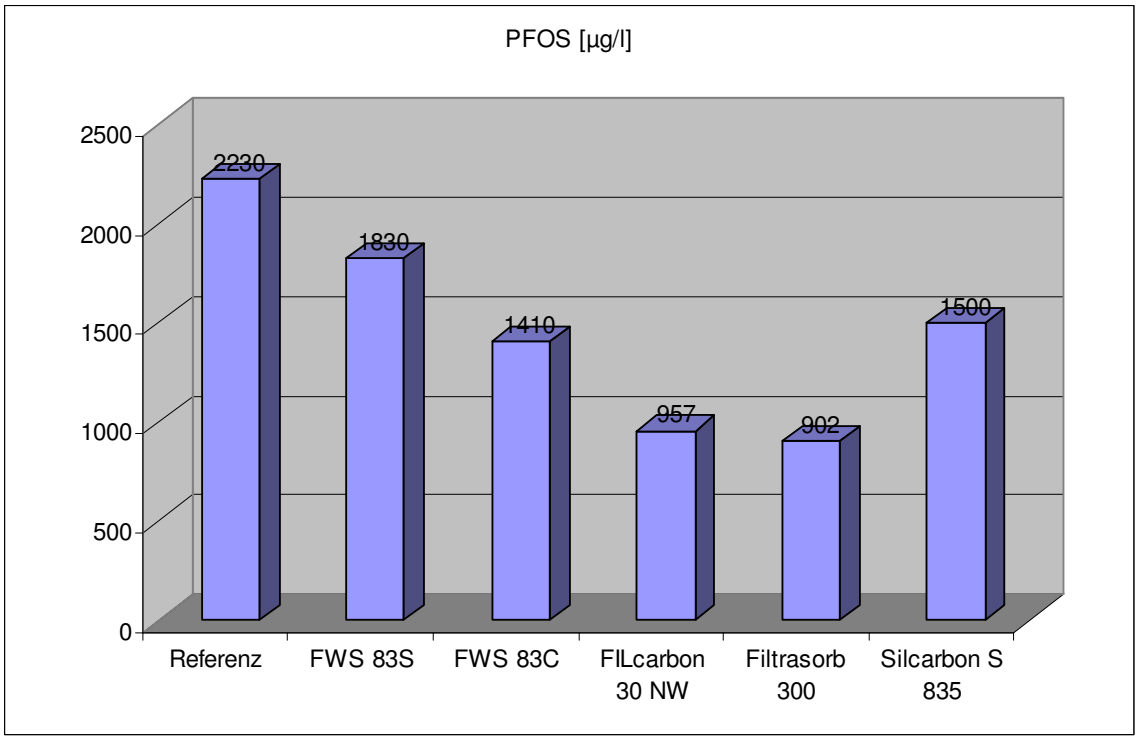
Laborversuche

- 10g A-Kohle
- spülen mit 200 ml VE Wasser
- 300 ml B10 (cPFOS: 2230 µg/l)
- Fritte mit Salpetersäure reinigen

Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

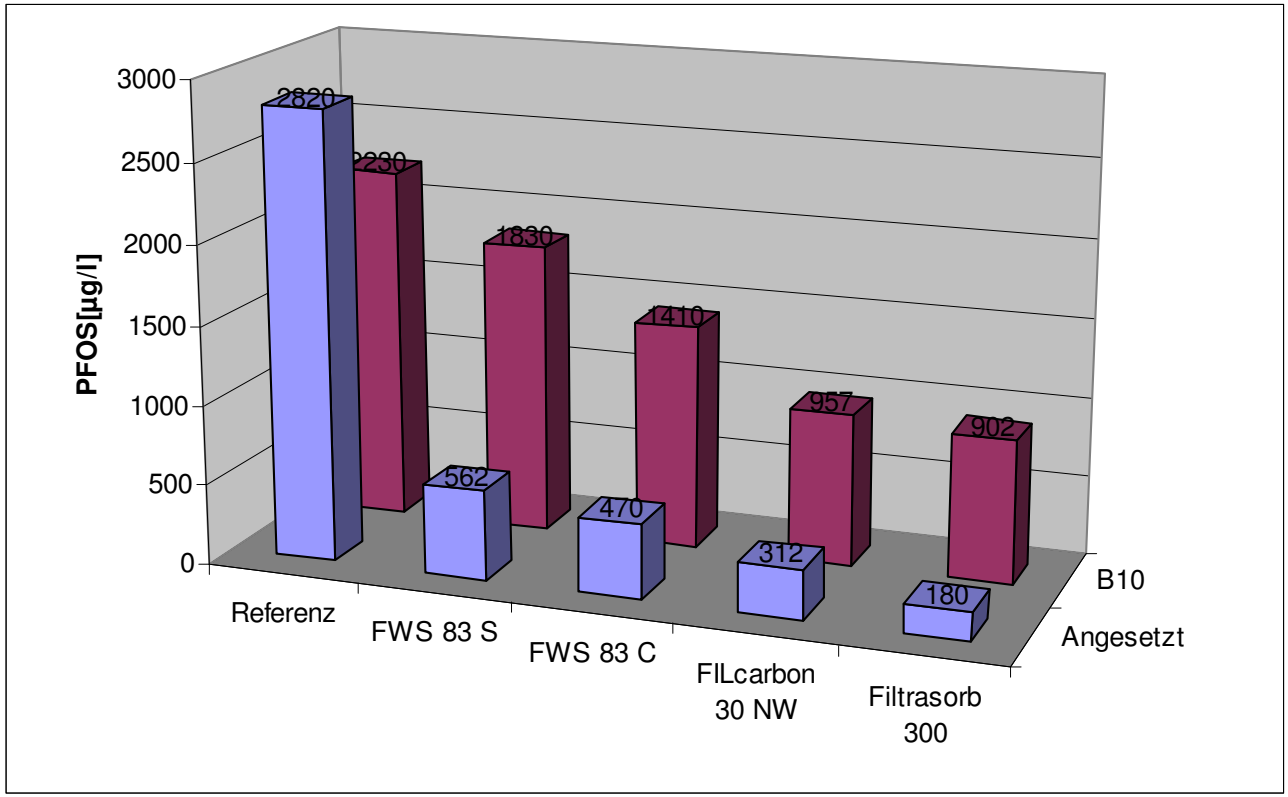
Ergebnisse

A. Kohle	Durchlaufzeit [min]	PFOS [µg/l]	PFOS Reduktion [%]
Referenz WOG B10	-	2230	-
FWS 83 S	04:09	1830	17,94
FWS 83 C	05:04	1410	36,77
FILcarbon 30 NW	11:45	957	57,09
Filtrasorb 300	08:08	902	59,55
Silcarbon S 835	05:36	1500	32,74



Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

Vergleich: B10 / VE Wasser + PFOS



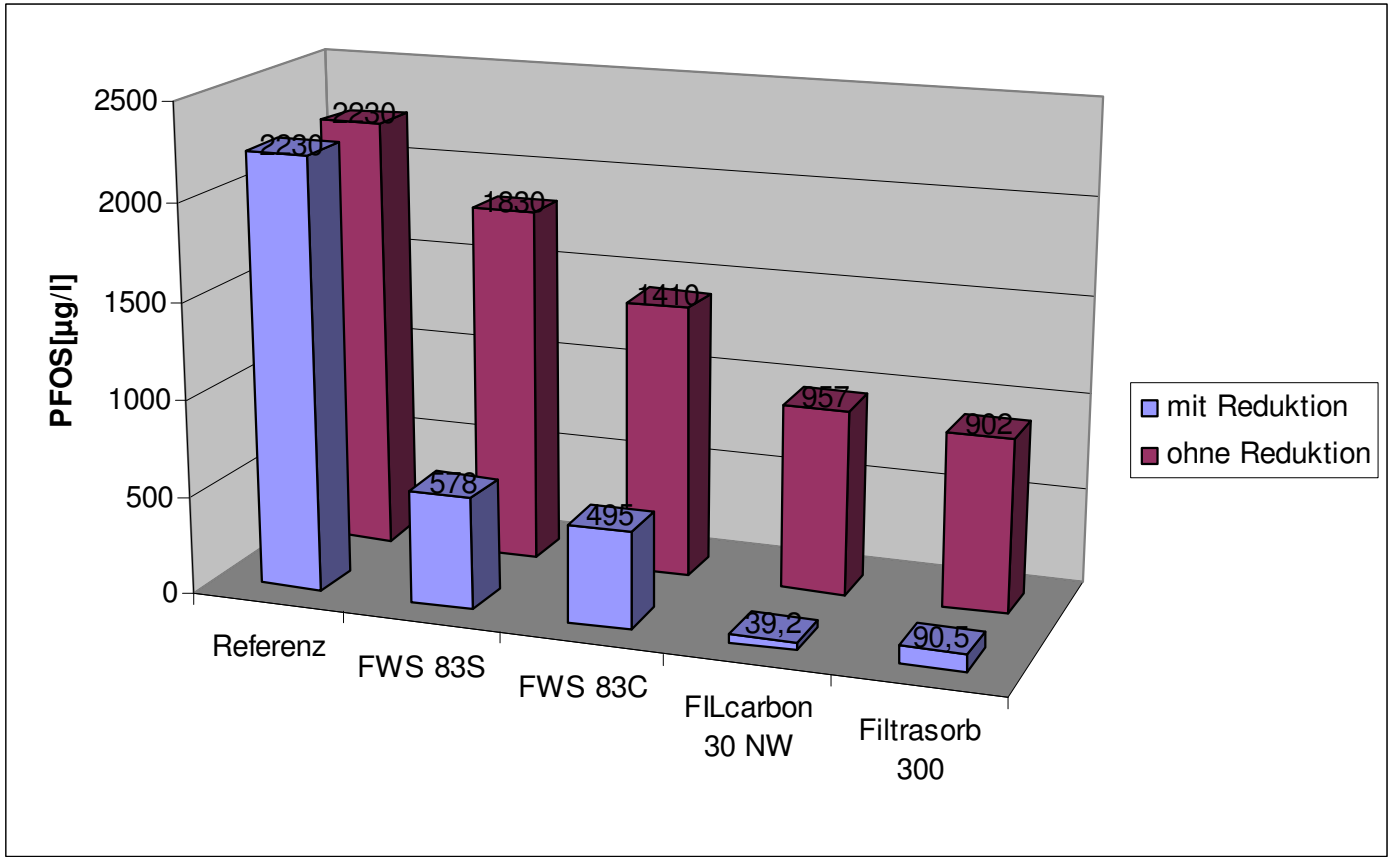
Frage: Welcher Parameter verhindert eine bessere Filterleistung?

Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

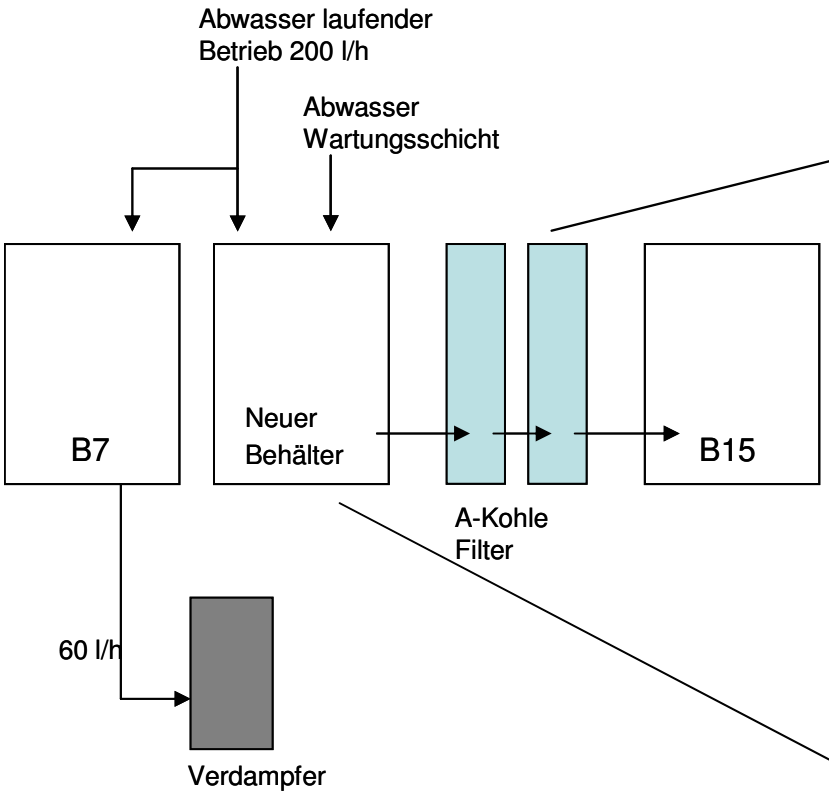
Cr_6 Reduktion mittels Bisulfit (30ml)

$$2\ CrO_4^{2-} + 3\ HSO_3^{1-} + 7\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 5\ H_2O$$

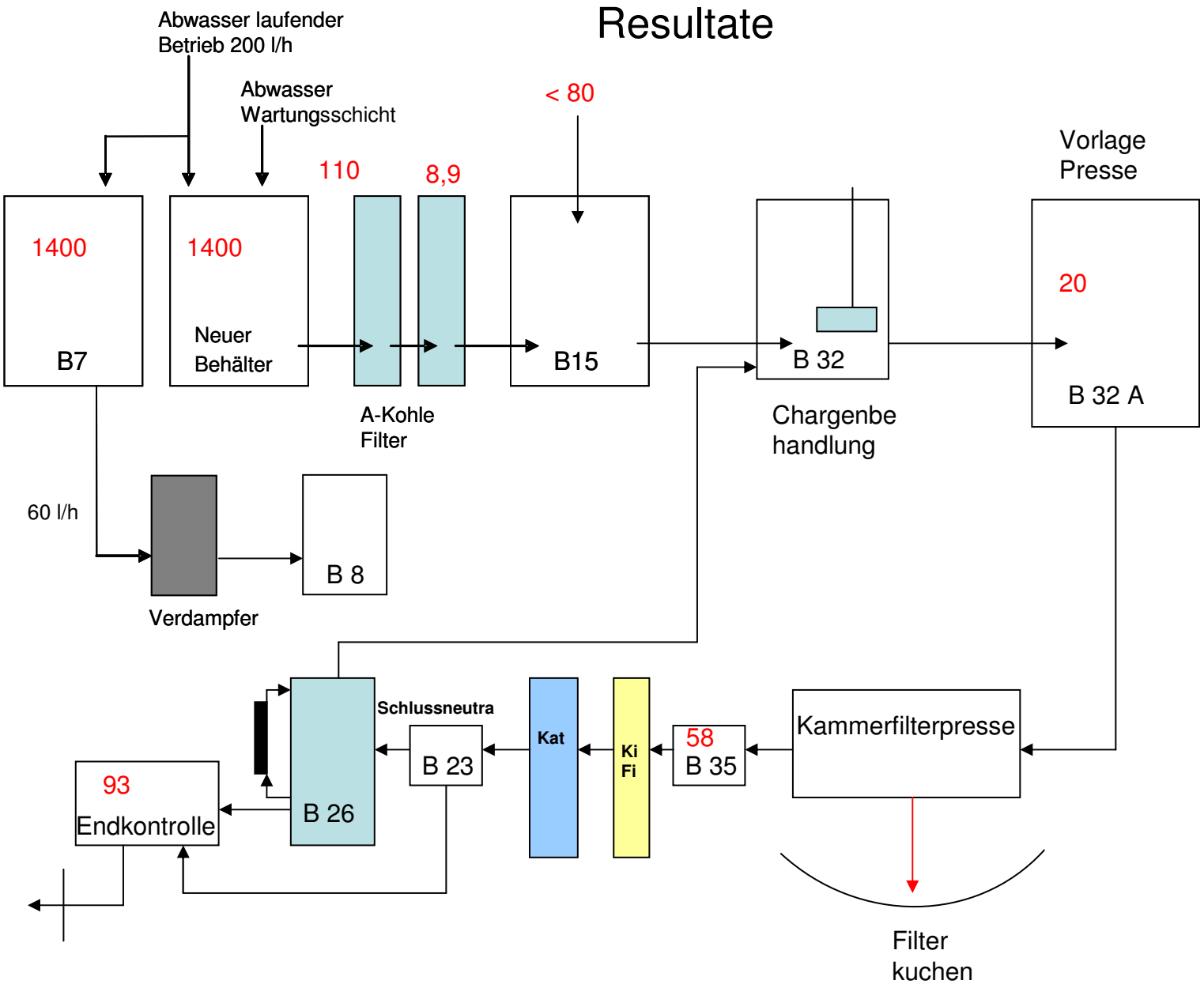
c_{Cr6}: 1,84 g/l → 11 mg/l



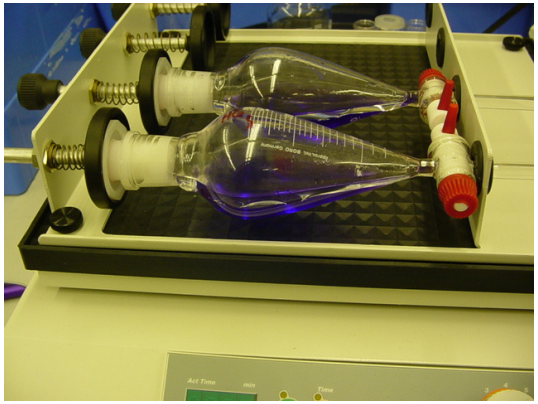
PFOS A-Kohle Anlage seit 21.11.2008 in Schiltach in Betrieb



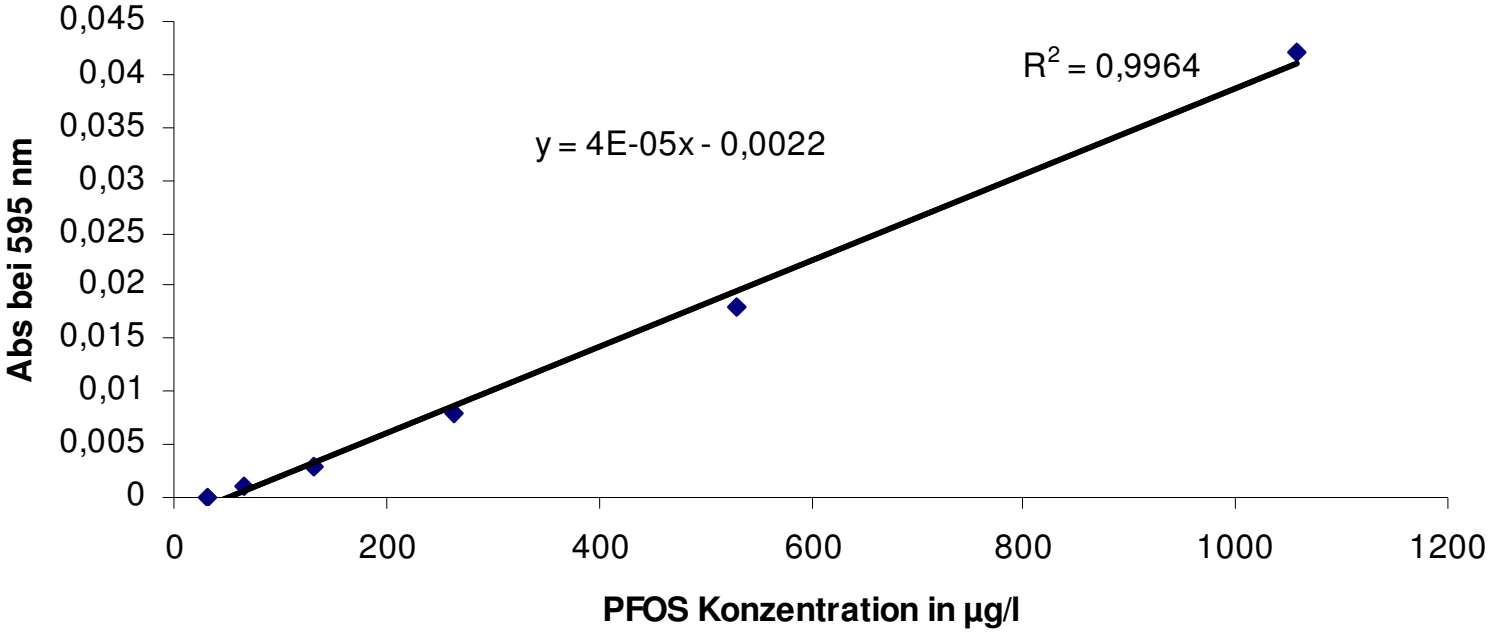
Resultate


Abwasser laufender Betrieb 200 l/h
Abwasser Wartungsschicht
< 80
110
8,9
Vorlage Presse
1400
B7
1400
Neuer Behälter
B15
B 32
20
B 32 A
A-Kohle Filter
Chargenbe handlung
60 l/h
B 8
Verdampfer
Schlussneutra
B 26
B 23
Kat
Ki Fi
58
B 35
Kammerfilterpresse
93
Endkontrolle
Filter kuchen

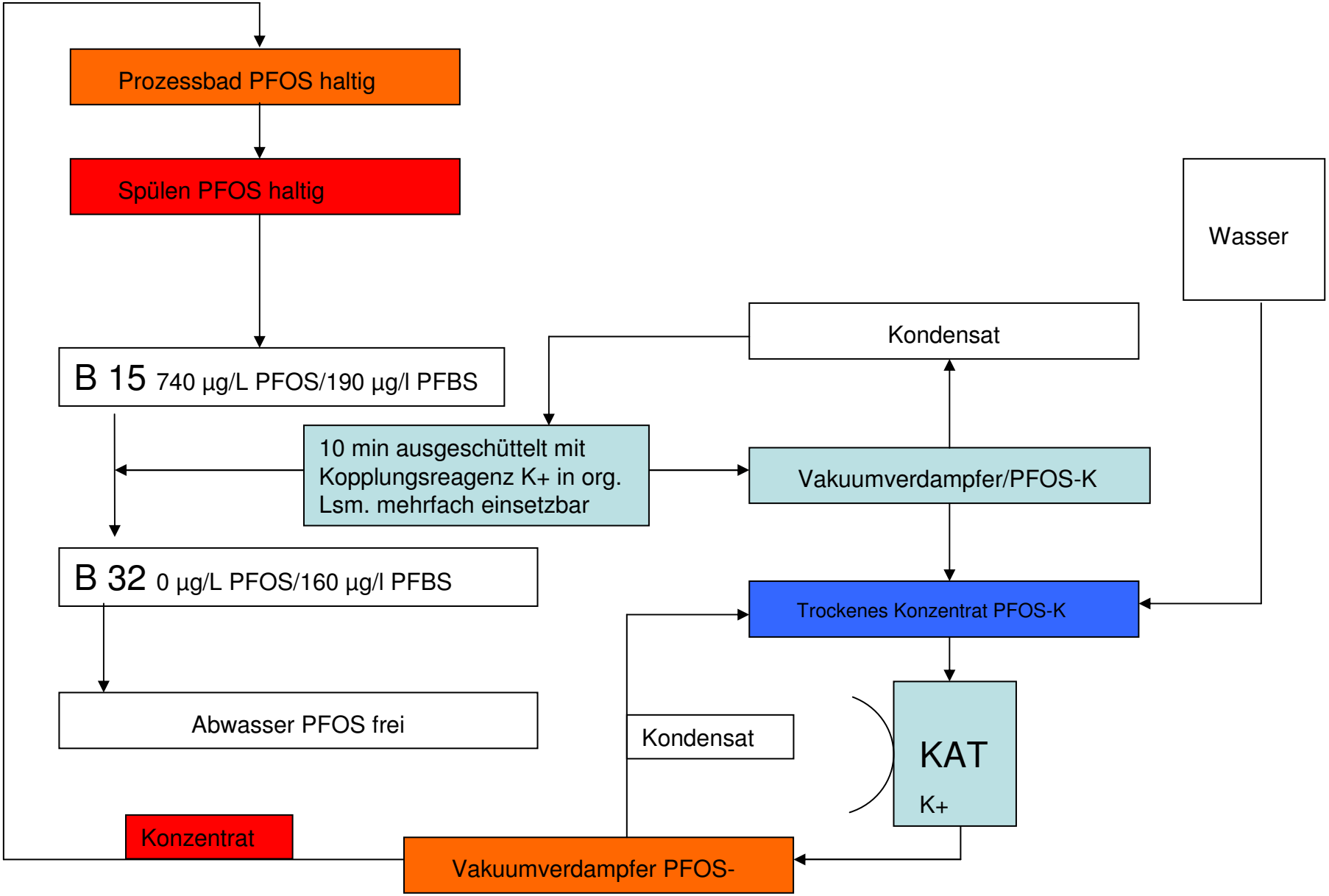
Photometer Schnelltest



Die Bestimmungsmethode zeigt in einem Bereich von 50 – 1000 µg PFOS/L Linearität.



Potentielle PFOS Recyclinganlage



Fragen ?

Vielen Dank