

TEXTE

63/2016

# **Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen**

**Langfassung**



TEXTE 63/2016

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Umweltbundesamt

Projektnummer 55 567

## **Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen**

von

Markus Blepp  
Öko-Institut e.V.; Postfach 17 71; D-79017 Freiburg

Wolfram Willand  
IUW-Integrierte Umweltberatung; Hochfirstweg 12 79853 Lenzkirch

Dr. Roland Weber  
POPs Environmental Consulting; Lindenfirststraße 23; 73527 Schwäbisch Gmünd

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

November 2015

## **Impressum**

### **Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
[info@umweltbundesamt.de](mailto:info@umweltbundesamt.de)  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

 [/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)  
 [/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

### **Durchführung der Studie:**

Markus Blepp  
Öko-Institut e.V.; Postfach 17 71; D-79017 Freiburg  
Wolfram Willand  
IUW-Integrierte Umweltberatung; Hochfirstweg 12 79853 Lenzkirch  
Dr. Roland Weber  
POPs Environmental Consulting; Lindenfirststraße 23; 73527 Schwäbisch Gmünd

### **Abschlussdatum:**

November 2015

### **Redaktion:**

Fachgebiet IV 1.1  
Caren Rauert

### **Publikationen als pdf:**

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, August 2016

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Projektnummer 55 567 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## Kurzbeschreibung

Dieses Gutachten hat das Öko-Institut e.V. in Zusammenarbeit mit IUW-Integrierte Umweltberatung und POPs Environmental Consulting im Auftrag des Umweltbundesamts durchgeführt. Ziel war es noch fehlende Informationen zur Verwendung von PFOS (Perfluorooctansulfonsäure) in der Galvanik zu erheben und für die Berichterstattung an die Europäische Kommission nach Artikel 12 der EU-POP-Verordnung zusammenzustellen. Die Verwendung von PFOS in der Galvanik wird in der EU für „nicht dekoratives Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen“ erlaubt.

In dem vorliegenden Gutachten wird anhand von fünf real existierender Galvanik-Anlagen aufgezeigt, welche Kennzeichen ein geschlossenes Kreislaufsystem aufweist und welche Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung einsetzbar sind. Die Daten der Referenzanlagen wurden anhand eines mit dem Umweltbundesamt abgestimmten Interviewleitfadens überwiegend vor Ort erhoben und fließen anonymisiert in den Bericht ein. Ferner wird der Begriff des „nicht-dekorativen Hartverchromens“ kritisch beleuchtet und mit den alternativen Begriffen „Funktionales Verchromen“ bzw. „Funktionales Verchromen mit dekorativem Charakter“ verglichen.

Zudem wird ein Überblick über mögliche Ersatzstoffe für PFOS gegeben. Die Risiken hinsichtlich Abbaubarkeit, Persistenz und Ökotoxizität bei der Verwendung dieser Einsatzstoffe sind noch nicht abschätzbar, da nicht ausreichend getestet wurde. Eine stärkere Bekanntmachung bestehender, fluorfreier Tensid-Alternativen (z.B. in Form von Stakeholder-Anhörungen) würde die Transparenz in der Diskussion erhöhen. Es ist ebenfalls davon auszugehen, dass eine forcierte öffentliche Promotion des Themas den Prozess zur Substitution der PFOS in der Galvanik erheblich beschleunigen würde.

In diesem Gutachten werden weitere Ergebnisse und ein Ausblick mit einem entwickelten Vorschlag zur Aktualisierung der POP-Verordnung dargestellt.

## Abstract

The Öko-Institut e.V. in cooperation with IUW-Integrierte Umweltberatung and POPs Environmental Consulting have prepared an expert opinion on behalf of the Federal Environment Agency of Germany (Umweltbundesamt). The aim of this document is to provide missing information related to the use of PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) in electroplating and to compile it as a basis for reporting to the European Commission in line with article 12 of the EU POPs regulation. The use of PFOS is allowed in the EU “for non-decorative hard chrome plating in closed-loop systems”.

In the current document examples from five existing electroplating facilities are used to show what distinctive features characterize a closed loop system and what measures can be applied to extend the closed system. The data of five reference electroplating facilities have been collected based on an interview guide agreed with the Federal Environmental Agency and incorporated into the report anonymously. Additionally, the term "non-decorative hard metal plating" is critically reviewed, and compared with the alternative terms "Functional chrome plating" and "Functional chrome plating with decorative character".

In addition, an overview of possible substitutes for PFOS is provided. The risks relating to persistence, biodegradability and ecotoxicity of using these materials are still not estimated as these aspects are still insufficiently tested. Providing wider notification about available fluorine-free surfactant alternatives (e.g. in the form of stakeholder consultations) should advance the current dawdling debate and transparency on the replacement of PFOS. It is also assumed that a forced public promotion of the subject would greatly accelerate the process of substitution of PFOS in the plating sector.

In this document, a number of supplementary results and conclusions are presented and an initial recommendation to update the EU POPs regulation is presented.



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	7
Tabellenverzeichnis.....	8
Abkürzungsverzeichnis.....	9
1 Zielsetzung und Hintergrund.....	10
2 Methodisches Vorgehen und Festlegungen.....	11
3 Die galvanische Verchromung.....	12
3.1 Hartverchromung.....	12
3.2 „dekoratives Hartverchromen“ .....	13
3.3 Dekoratives Verchromen .....	13
3.4 Funktionales Verchromen.....	14
4 PFOS in der Galvanotechnik .....	15
4.1 Einsatz von PFOS Allgemein .....	15
4.2 Einsatz von PFOS in der Kunststoffgalvanik .....	17
5 Interviews.....	17
6 Kreislaufführung .....	18
6.1 Vorbetrachtung zur Definition eines geschlossenen Kreislaufes für PFOS .....	18
6.2 Beispiele für geschlossene Kreislaufsysteme für PFOS nach dem Stand der Technik.....	19
6.2.1 Messtechnisch minimierter Einsatz von PFOS .....	19
6.2.2 Beispiel: Geschlossener Kreislauf durch Einsatz einer 8-fach-Kaskade .....	20
6.2.3 Beispiel: Geschlossener Kreislauf durch Kombination von Verdunstertechnologie und Ionenaustauschertechnik .....	21
6.3 Kennzeichen eines weitgehend geschlossenen PFOS-Kreislaufes.....	23
7 Der weitere Verbleib von PFOS aus Galvaniken.....	25
8 Substitute (Ersatzstoffe) und Alternativen.....	26
8.1 Allgemeines .....	26
8.1.1 Übersicht der Ersatzstoffe .....	27
8.1.2 Exposition.....	37
9 Ausblick – Zukünftige Entwicklung.....	39
9.1 Ersatz von PFOS und Chrom(VI)-freie Verfahren.....	39
9.2 Ersatz von PFOS durch fluorfreie Tenside.....	40
9.3 Daten zur Festlegung eines PFOS-Abwassergrenzwertes.....	40
9.4 Aktualisierung der POP-Verordnung.....	41
10 Quellenverzeichnis.....	42

<b>11 Anhang .....</b>	<b>44</b>
<b>11.1 Dokumentation der Interviews (Ergebnisprotokolle).....</b>	<b>44</b>
11.1.1    Firma A .....	44
11.1.3    Firma B .....	47
11.1.4    Firma C .....	49
11.1.5    Firma D .....	53
11.1.6    Firma E.....	55

## **Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 1: Verfahrensfließbild Mehrfachspültechnik mit Verdunstertechnik, Abluftwäscher und Ionenaustausch zur Elektrolytreinigung (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015) .....	22
--	----

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Suchwörter für die Internetrecherche.....	11
Tabelle 2:	Übersicht der Interviewpartner.....	18
Tabelle 3:	Übersicht von Ersatzstoffen und ihr Anwendungsbereich .....	29
Tabelle 4:	Stoffeigenschaften von 6:2 FTS und PFOS DuPont (2012) .....	38
Tabelle 5:	Dokumentation Firma A: Unternehmensdaten.....	44
Tabelle 6:	Dokumentation Firma A: Interview .....	44
Tabelle 7:	Dokumentation Firma B: Unternehmensdaten .....	47
Tabelle 8:	Dokumentation Firma B: Interview .....	47
Tabelle 9:	Dokumentation Firma C: Unternehmensdaten.....	49
Tabelle 10:	Dokumentation Firma C: Interview .....	50
Tabelle 11:	Dokumentation Firma D: Unternehmensdaten .....	53
Tabelle 12:	Dokumentation Firma D: Interview .....	53
Tabelle 13:	Dokumentation mit Firma E: Unternehmensdaten .....	55
Tabelle 14:	Dokumentation mit Firma E: Interview.....	56

## Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat
CETAC	Chromium Trioxide Authorization Consortium CTAC
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EU POP-VO	Europäische POP-Verordnung (EG) Nr. 850/2004
CrO <sub>3</sub>	Chromium trioxide
BVT (BAT/BEP)	Best verfügbare Technologien (in English: best available techniques and best environmental practices)
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat; 6:2 FTS, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- Tridecafluoroctansulfon-säure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFC	Perfluorierte und polyfluorierte Chemikalien
PFOS	Perfluoroctansulfonat
PFT	Perfluorierte Tenside
PTFE	Polytetrafluorethylen
PFT	Perfluorierte Tenside
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (in English: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
SDB	Sicherheitsdatenblatt
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen (in English: United Nations Environment Programme)
ZVO	Zentralverband Oberflächentechnik e.V.

## 1 Zielsetzung und Hintergrund

Die europäische POP-Verordnung (EG) Nr. 850/2004 (EU POP-VO) über persistente organische Schadstoffe (POPs) dient der Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens und des POP-Protokolls (Aarhus-Protokoll)<sup>1</sup>. Die EU POP-VO enthält neben Regelungen zur Herstellung und Verwendung auch abfallbezogene Bestimmungen.

Der Einsatz von Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) ist wegen seiner hohen Beständigkeit (Persistenz), der kanzerogenen und fortpflanzungsschädigenden Wirkungen (Toxizität) sowie seines Anreicherungspotentials entlang der Nahrungskette (Bioakkumulation) in Verbindung mit einem hohen Ferntransportpotential beziehungsweise der schlechten biologischen Abbaubarkeit der verwendeten PFOS-Netzmittel, seit dem 27. Juni 2008 in der EU (gemäß Richtlinie 2006/122/EG) verboten. Seit dem 24. August 2010 gilt die europäische Verordnung Nr. 757/2010 zur Änderung der EU POP-VO.

Die Verordnung sieht außerdem vor, dass die Verwendung von PFOS schrittweise eingestellt wird, sobald der Einsatz weniger bedenklicher Alternativen technisch und wirtschaftlich vertretbar ist sowie PFOS-Emissionen in die Umwelt durch Einsatz der besten verfügbaren Technologien auf ein Mindestmaß reduziert worden sind. Die Notwendigkeit der Ausnahmen soll also in regelmäßigen Abständen hinterfragt werden. Nach dem Auslaufen der Ausnahme Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme am 26.08.2015 gilt für die Verwendung von PFOS in der Galvanotechnik nur noch folgende Ausnahmeregelung:

- ▶ Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen.

In Sachstandsbericht „Ersatz von PFOS in der Galvanik durch halogenfreie Ersatzstoffe“ (Blepp et al., 2013) wurde unter anderem folgende Schlussfolgerung gezogen:

1. Es muss technisch klar definiert werden, was ein „überwachtes Galvanotechniksystem“ ist, und was es bedeutet „die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt auf ein Mindestmaß zu reduzieren“.
2. Bei der Ausnahme für das Hartverchromen muss in der POP-Verordnung – für den Fall dass sie nochmals verlängert werden sollte – zur Sicherstellung einer Gleichbehandlung der Betriebe technisch definiert werden, was ein geschlossenes Kreislaufsystem ist.

Weiterhin zeigte der Sachstandsbericht auf, dass mit Alkylsulfonaten ein Ersatzstoff für PFOS zur Verfügung steht. Im Bereich der Glanzverchromung konnte dieser Ersatzstoff über mehrere Jahre erfolgreich in einer Galvanik eingesetzt werden. Das Hartverchromen ist für die Industrie immens wichtig und kann derzeit selten durch andere Verfahren ersetzt werden. Beim Hartverchromen werden noch kaum halogenfreie PFOS-Substitute verwendet.

Aufbauend auf den Sachstandsbericht (Blepp et al. 2013) sollen weitere Informationen zur Verwendung von PFOS in der Galvanik zusammengestellt werden, um Kenntnislücken zu schließen. Dazu soll dieses Gutachten beitragen.

<sup>1</sup> [http://www.unece.org/env/lrtap/pops\\_h1.html](http://www.unece.org/env/lrtap/pops_h1.html)

## 2 Methodisches Vorgehen und Festlegungen

Für dieses Gutachten wurde eine Literaturrecherche von wissenschaftlichen Studien und Zeitschriften durchgeführt. Es wurden Gesetzestexte und aktuelle Veröffentlichungen von Verbänden, Informationen der Galvanikindustrie ausgewertet. Außerdem wurden relevante Akteure kontaktiert und Interviews durchgeführt (siehe Kapitel 5).

Der Auftragnehmer hat für die einzelnen Arbeitsschritte folgende Suchwörter für die Internetrecherche herangezogen. Siehe hierzu nachstehende Tabelle.

**Tabelle 1:** Suchwörter für die Internetrecherche

Key Words deutsch	Key Words englisch
<b>Hartverchromung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ dekorative Hartverchromung</li> <li>▶ nicht dekorative Hartverchromung</li> <li>▶ Funktionelles Verchromen</li> </ul>	<b>Hard chrome plating / hard chromium plating</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Decorative hard chrome plating</li> <li>▶ Non-decorative hard chrome plating</li> </ul>
<b>Kreislaufführung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ PFOS Galvanik</li> <li>▶ Netzmittel für Chrombäder</li> <li>▶ Schließung des Materialkreislaufs</li> <li>▶ Geschlossenes Kreislaufsystem</li> <li>▶ Chrom VI</li> <li>▶ Antischleiermittel, Mittel zur Sprühnebelunterdrückung</li> </ul>	<b>Closed-loop circulation</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ PFOS metal plating</li> <li>▶ Wetting agent for chrome baths</li> <li>▶ Closed material loop</li> <li>▶ Closed loop system</li> <li>▶ Chromium VI</li> <li>▶ Mist suppressant / fume suppressant</li> </ul>
<b>Substitute / Ersatzstoffe</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ PFOS-freies / PFOS-frei / ohne PFOS</li> <li>▶ halogenfrei</li> </ul>	<b>Substitutes / Alternatives</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ PFOS free</li> </ul>
<b>Stand der Technik</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Verdunster / Verdampfer</li> <li>▶ Adsorption</li> <li>▶ Absorption</li> <li>▶ Verfahrenstechnik</li> </ul>	<b>Best available Technology (BAT)</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Evaporator</li> <li>▶ Adsorption</li> <li>▶ Absorption</li> <li>▶ Process technology</li> </ul>

Es wurde mit folgenden Plattformen eine Recherche durchgeführt:

- ▶ Google Scholar + erweiterte Google Suche
- ▶ Elsevier
- ▶ Plasma + Oberfläche
- ▶ Umwelttechnik
- ▶ Galvanotechnik
- ▶ Leuze Verlag
- ▶ Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO)
- ▶ Stockholm Konvention / UNEP / EU POP VO / ECHA

Für die Bearbeitung des Gutachtens wurden folgende Arbeitsschritte angegangen:

- ▶ Beschreibung dekoratives und nicht dekoratives Hartverchromen sowie neu funktionales Verchromen
- ▶ Vorschlag für eine „Definition der Kreislaufführung“ aufbauend auf bestehenden Erfahrungen des Auftragnehmers, den Experteninterviews von Herrn Willand, IUW-Integrierte Umweltberatung sowie auf der Grundlage von Literatur
- ▶ Screening von möglichen Ersatzstoffen auf Basis vorhandener Literatur sowie des Sachstandsberichts „Ersatz von PFOS in der Galvanik durch halogenfreie Ersatzstoffe (Blepp et al. 2013)
- ▶ qualitative Experteninterviews werden anhand eines Interviewleitfadens mit strategisch ausgewählten Akteuren aus der Galvanikbranche durchgeführt

Geeigneten Studien und Informationen für dieses Gutachten sind im Quellenverzeichnis (siehe Kapitel 10) aufgelistet. Die gewonnenen Erkenntnisse und Informationen wurden mit Hilfe von Interviews ergänzt und auf Aktualität geprüft, um so eine Aussage zu den Fragestellungen zu entwickeln.

### 3 Die galvanische Verchromung

Im Hinblick auf die Verwendung von PFOS versteht man unter der galvanischen Verchromung die elektrochemische Abscheidung von Chrom aus wässrigen Elektrolyten auf Oberflächen. Bisher werden die Verchromungsarten vorwiegend aus technischer und optischer Sicht unterschieden. Man spricht von Glanzverchromung, Hartverchromung, Weichverchromen, Mattverchromen, Perlglanzverchromung, Schwarzverchromen, Maßhartverchromen, Reparaturverchromen usw.

Für gesetzliche Regelungen, wie z.B. EU POP-VO ist es jedoch erforderlich, übergeordnete Begriffe zu definieren. Im Folgenden wird auf die derzeit gebräuchlichen Begriffe eingegangen.

#### 3.1 Hartverchromung

Es gibt eine Vielzahl von so genannten Hartverchromungsverfahren mit unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen. Die Schichtdicken der aufgebrachten funktionalen Hartchromschichten liegen meist zwischen 10 µm und 100 µm, können aber auch von 2 µm beim Maßhartverchromen bis 5000 µm z.B. beim Reparaturhartverchromen liegen.

Die Anoden bestehen bei schwefelsauren Standard-Hartchromelektrolyten meist aus Blei. Am häufigsten kommen heute jedoch mischsaure Hochleistungselektrolyte zum Einsatz, die Methansulfinsäure oder Methandisulfinsäure enthalten. In diesen Hartchromelektrolyten werden platinierter Titanelektroden oder Mischoxidelektroden eingesetzt. Es gibt auch mischsaure Hartchromelektrolyte, die Flusssäure, Fluoride oder Silicofluoride enthalten. PFOS wird in Verchromungselektrolyten i.d.R. in einem Konzentrationsbereich von 30-80 mg/l eingesetzt um die Oberflächenspannung der Prozesslösung herunterzusetzen.

Technische Hartchromschichten weisen einige technologisch hochwertige und vor allem in ihrer Summe schwer zu ersetzende Eigenschaften auf:

- ▶ extrem hohe Härte,
- ▶ hervorragende Verschleißbeständigkeit
- ▶ hohe Haftfestigkeit auf den Grundmaterialien
- ▶ sehr gute tribologische Eigenschaften (niedriger Reibungskoeffizient, gute Schmierung, geringer Verschleiß)

- ▶ hohe Temperaturbeständigkeit (bis 400°C)
- ▶ hohe Beständigkeit gegen Chemikalien
- ▶ geringe Benetzbartheit
- ▶ hohe Korrosionsbeständigkeit, v.a. wenn die Metallocberfläche zuvor vernickelt wurde
- ▶ die Bauteile werden nur sehr geringen Temperaturen ausgesetzt, so dass sich die Bauteile nicht verziehen
- ▶ hohe Abriebbeständigkeit
- ▶ Hartchromschichten sind antiadhäsiv
- ▶ breites Schichtdickenminimum und -maximum
- ▶ gute Entschichtbarkeit für Reparaturen, d.h. die Hartchromschicht kann meist problemlos wieder entfernt werden.

Typische Einsatzgebiete sind hochbeanspruchte Bauteile des Automobilbranche und des Flugzeug-, Schiff- und Maschinenbaus wie z.B.:

- ▶ Umlenkrollen und Auftragswalzen in der Papierindustrie
- ▶ Zylinder und Kolbenringe sowie Stoßdämpfer in der Automobilindustrie
- ▶ Zylinder in der Druckindustrie
- ▶ Pumpen und Rohre in der Zementindustrie
- ▶ Kühl- und Trockenwalzen in der Lebensmittelindustrie
- ▶ Kolben und Kolbenstangen in der Hydraulik und Pneumatik z.B. in der Medizintechnik
- ▶ Werkzeuge im Formenbau

### **3.2 „dekoratives Hartverchromen“**

Die Begrifflichkeiten bezüglich der verschiedenen Verchromungsverfahren in der Galvanik sind in einigen Gesetzesexten und in deren Übersetzungen teilweise missverständlich bzw. veraltet. So wird in der EU POP-VO der Einsatz von PFOS als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für „nicht dekoratives Hartverchromen“ (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen, als Ausnahmetatbestand erlaubt (siehe Kapitel 1). Diese Formulierung legt nahe, dass es auch ein „dekoratives Hartverchromen“ gibt, bei dem der Einsatz von PFOS demnach verboten wäre.

Nach übereinstimmender Aussage nahezu aller Experten existiert ein so genanntes „dekoratives Hartverchromen“ in der praktischen Anwendung nicht. Die Unterscheidung in der EU POP-VO ist daher irreführend. Es handelt sich bei allen Varianten des so genannten „**Hartverchromens**“ um „**nicht dekoratives Hartverchromen**“.

Wir schlagen daher vor, für jegliche Art des Hartverchromens generell die Bezeichnung „funktionales Verchromen“ (siehe Kapitel 3.4) einzuführen.

### **3.3 Dekoratives Verchromen**

Die dekorative Verchromung stellt die bevorzugte Endoberfläche für eine Mehrheit von galvanisierten Konsum- und Ausrüstungsgütern dar. Der wirtschaftliche Nutzen besteht, bei vergleichbar kleinem Aufwand, in der optisch attraktiven Oberfläche mit sehr hoher Härte, chemischer Beständigkeit und toxikologischer Unbedenklichkeit. Dadurch ist eine lange Gebrauchsduer der beschichteten Güter gewährleistet, was zur Nachhaltigkeit der Produkte beiträgt. Ein Beispiel hierfür ist das Verchromen von Möbelteilen, z.B. von Drehstuhlfüßen. Zusätzlich zu den dekorativen Gründen spielen hier auch der Korrosionsschutz und die Verschleißfestigkeit eine Rolle.

Die Übergänge zwischen dekorativem Verchromen, bisher meist als so genanntes Glanzverchromen bezeichnet, und dem Hartverchromen aus technischen Gründen sind bei einigen Anwendungen fließend. Es erscheint daher sinnvoll, auf die Absicht und Funktion der abgeschiedenen Chromschicht abzuzielen.

Als Beispiel sei hier die Verwendung der Verchromung von Armaturen in der Sanitärindustrie genannt. Selbst bei intensivem gewerblichem Einsatz und bei Verwendung von abrasiv wirkenden oder säurehaltigen Reinigungsmitteln schützt diese Chromoberfläche über Jahrzehnte hochwertige Wasserhähne und ähnliche Güter. Die dekorative Chromoberfläche trägt damit zur Schonung von Ressourcen bei. Um die beabsichtigten Eigenschaften entwickeln zu können, benötigen Chromüberzüge eine gleichmäßig ausgebildete Struktur. Diese Struktur äußert sich in Form eines Rissnetzwerkes oder einer Porosität, die elektrochemisch nur aus sechswertigen Chromprozessen abgeschieden werden kann.

Qualitativ erreichen alternative Oberflächen in vielen Fällen nicht die benötigten Eigenschaften. Bei alternativ beschichteten Oberflächen, z.B. aus dreiwertigen Verchromungs-Prozessen bzw. bei Lacken, beträgt die Gebrauchsduauer nur einen Bruchteil dieser Lebensdauer.

Es werden aber auch Konsumgüter verchromt, bei denen es allein auf optische Eigenschaften ankommt. Als eindeutig „dekorativ“ ist beispielsweise das Verchromen von Kunststoffartikeln aus optischen Zwecken, wie z.B. das Verchromen von Verschlussdeckeln von Parfümflaschen anzusehen.

### 3.4 Funktionales Verchromen

Der Begriff „Funktionales Verchromen“ wird vom CTAC Consortium, einem Zusammenschluss von über 150 Betrieben, in einem Autorisierungsantrag bei der ECHA für die Verwendung Chromtrioxid ( $\text{CrO}_3$ ) wie folgt definiert (CTAC 2015):

*“An industrial use, meaning the electrochemical treatment of surfaces (typically metal) to deposit metallic chromium using a solution containing chromium trioxide (amongst other chemicals), to enhance wear resistance, tribological properties, anti-stick properties, corrosion resistance in combination with other important functional characteristics. Such secondary functional characteristics are chemical resistance, able to strip, unlimited in thickness, paramagnetic, deposit not toxic or allergic, micro-cracked brightness. Process characteristics are closed loop processing, high speed, flexibility in size, plating of inner surfaces, low process temperature, surface can be machined, assemblability.*

*Functional chrome plating may include use of chromium trioxide in pre-treatment and surface deposits unlimited in thickness but typically between 2  $\mu\text{m}$  and 5,000  $\mu\text{m}$ . Functional chrome coatings are widely used in many industry sectors.”*

In diesem Autorisierungsantrag wird zudem „Funktionales Verchromen mit dekorativem Charakter“ wie folgt definiert:

*„The electrochemical treatment of metal, plastic or composite surfaces to deposit metallic chromium to achieve an improvement in the surface appearance, level of corrosion protection and to enhance durability. In functional plating with decorative character, chromium trioxide is used to deposit a coating of typically 0.1- 2.0  $\mu\text{m}$ , or, where increased corrosion resistance is required, a ‘micro cracked’ chromium deposit at thicknesses of typically 0.5 - 2.0  $\mu\text{m}$ , over a nickel undercoat. Functional plating with decorative character may include use of chromium trioxide in a series of pre-treatments and surface deposits. Functional plating with decorative character is used widely in automotive, plumbing, household appliances and bathroom, furniture and homeware applications. Functional plating with decorative character includes black chrome plating provided that there is no residual Cr(VI) on the surface of the article at the detection limit1, which*

*has been used, for example, in solar panel manufacture, where deposits are porous and <1 µm in thickness.”*

Es bestehen von weiteren Akteuren im Bereich der Oberflächentechnik verschiedene Ansätze für einen Definitionsvorschlag:

- Stellungnahme des österreichischen Fachverband der Maschinen- und Stahlbauindustrie (Fachverband der Metallwaren)<sup>2</sup>
- Auszug Definition aus T.W. Jenlink (2015): Branchenführer Galvanotechnik 2015/16. Nachschlagewerk für galvanische Betriebe und Anwender galvanischer Überzüge (14. Auflage). Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, Seite 619

*„Von funktionellen galvanischen Überzügen spricht man, wenn die Schichten oder die Schichtkombinationen der Oberfläche Eigenschaften verleihen sollen, die der Grundwerkstoff nicht besitzt, die jedoch für die Funktion des Teils unumgänglich notwendig sind, sein funktionelles Verhalten verbessern, optimieren oder seine Standzeit verlängern. Besondere Bedeutung haben funktionelle galvanische Überzüge, wenn verschiedene Oberflächeneigenschaften gleichzeitig oder eine bestimmte Kombination gefordert sind. Im englischen Sprachgebrauch werden funktionelle Überzüge mit dem wohl zutreffenderen Ausdruck „Surface Engineering“ umschrieben.“*

*Als funktionelle Eigenschaften werden u.a. Härte, Abriebegenschaften, Schmiereigenschaften, Lötabilität, elektrische- und Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. Nicht dazu gerechnet wird im üblichen Sprachgebrauch (unzutreffenderweise) das Korrosionsverhalten, trotzdem dieses in nahezu allen Fällen neben allen anderen Eigenschaften von besonderer Wichtigkeit ist. Auch das Aussehen – es bestimmt in bestimmten Fällen wie bei Spiegeln ebenfalls die „Funktion“ – wird nicht als in diese Gruppe gehörend betrachtet.*

*Zu den Anwendungen der funktionellen Galvanotechnik gehört auch die Instandsetzung von Teilen, die im Gebrauch verschlissen sind oder im Untermaß hergestellt wurden. Bei Instandhaltungsarbeiten werden durch die galvanisch aufgebrachten Schichten meist die Maße wiederhergestellt oder/und der Oberfläche bestimmte Eigenschaften wie Härte, Abriebfestigkeit u.ä. verliehen. Ebenfalls zur funktionellen Galvanotechnik zählt man die Herstellung von Teilen durch Galvanoplastik oder Galvanoformung.“*

Die Begriffe „Funktionales Verchromen“ und „Funktionales Verchromen mit dekorativem Charakter“ scheinen für eine Unterscheidung geeigneter zu sein, als die bisher verwendeten Begriffe des „**dekorativen Hartverchromens**“ und des „**nicht dekorativen Hartverchromens**“.

## 4 PFOS in der Galvanotechnik

### 4.1 Einsatz von PFOS Allgemein

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)<sup>3</sup> werden als Netzmittel für zahlreiche nasschemische Prozesse der Oberflächenveredlung auf Grund ihrer Eigenschaften hinsichtlich Prozesssicherheit (z.B. chemische Beständigkeit, gute und gleichmäßige Benetzung der Oberfläche) eingesetzt.

<sup>2</sup> [http://www.fmmi.at/uploads/media/Stellungnahme\\_PFOS\\_FMMI\\_06\\_2014.pdf](http://www.fmmi.at/uploads/media/Stellungnahme_PFOS_FMMI_06_2014.pdf)

<sup>3</sup> Anstelle von PFC spricht man häufiger auch die Bezeichnung PFAS „Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen“

In der Galvanik, einem Teil der Oberflächentechnik, ist insbesondere PFOS von Bedeutung. PFOS wird aufgrund der sehr hohen chemischen Stabilität (Beständigkeit) gegenüber dem sehr starken Oxidationsmittel Chrom(VI) sowie gegenüber Schwefelsäure/Chromschwefelsäure eingesetzt. PFOS bzw. PFOS-Verbindungen sind toxische, langlebige und krebserzeugende Industriechemikalien, die in der Natur ursprünglich nicht vorkamen. Sie sind anthropogen, wurden also erst vom Menschen erzeugt. PFOS dient in Galvanotechniksystemen dazu, die Oberflächenspannung der Behandlungsbäder, in welche die zu bearbeitenden Werkstücke eingetaucht werden, herabzusetzen (gute Benetzungseigenschaften) und durch das schnellere Abtropfen die Verschleppung von Prozesslösungen in die folgenden Becken zu verringern. Das vollständige Entfernen der Prozesslösungen von der Oberfläche ist Voraussetzung für die Qualität und Gleichmäßigkeit der Beschichtungen.

Bei Einsatz von PFOS in Chromelektrolyten wird die Bildung von toxischen Chrom(VI)-Aerosolen durch die Ausgasung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden verhindert und somit ein wichtiger Beitrag für den Arbeitsschutz geleistet. Weiterhin ist von PFOS keine Schlammbildung in den Bädern durch Abbauprodukte zu erwarten, die ebenfalls zu einer Beeinträchtigung der Qualität der Werkstückoberflächen führen kann. Von Zeit zu Zeit muss PFOS nachdosiert werden, da seine teilweise Verschleppung in darauffolgende galvanische Becken nicht ganz verhindert werden kann. Die genaue PFOS-Menge für die nachträgliche Dosierung wird z.B. durch Messen der Oberflächenspannung ermittelt. Unter diesen chemisch extrem aggressiven bzw. oxidierenden Bedingungen werden herkömmliche, biologisch leicht abbaubare, Tenside schnell abgebaut.

Vor dem grundsätzlichen Einsatzverbot von PFOS durch die EU POP-VO wurde PFOS in der Galvanikbranche in Deutschland in Hart- und Glanzchromelektrolyten, in chromsäurehaltigen Kunststoffbeizen, in alkalischen Zink- und Zinklegierungselektrolyten, in der Edelmetallabscheidung, z.B. in stark sauren Gold- Palladium- und Rhodiumbädern und in der außen stromlosen Nickeldispersionsabscheidung eingesetzt. In den BVT (UBA BVT St2005)<sup>4</sup> wurde bereits im Jahr 2005 der Einsatz von PFOS-freien Tensiden beim Eloxieren von Aluminium als Stand der Technik beschrieben

Die Kehrseite der extremen chemischen Beständigkeit von PFOS ist die Tatsache, dass PFOS auch in den Kreisläufen der Natur nahezu unzerstörbar ist. Es reichert sich daher in den Lebewesen der Nahrungskette an und gelangt an der Spitze der Nahrungskette wieder zu seinem Verursacher: dem Mensch.

Der mengenmäßig größte Anteil an PFOS wird für die Verwendung in der Hartverchromung eingesetzt und beträgt ca. 50% der gesamten in Deutschland eingesetzten PFOS-Menge in Prozessen der Oberflächentechnik (Zangl et al. 2012).

Im Folgenden sind einige PFOS –haltige Netzmittel aufgelistet:

- ▶ „FUMETROL 140“ von Atotech, 43 g/l PFOS
- ▶ „Bayowet FT 248“ von Lanxess: Analyse 2008: 580 g/l PFOS + 64 g/l PFBS
- ▶ Proquel Z Fa.Kiesow: 50 g/l PFOS Ammoniumsalz
- ▶ Silken Wet 302 : 45 g/l PFOS
- ▶ Ankor SRK: 69 g/l
- ▶ PFOS ohne PFBS: Tensid NCR Blasberg-Werra-Chemie: ca. 50 g/l PFOS ; PFBS-frei

<sup>4</sup> unter Kapitel 5.2.5.2 der BVT für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen

## 4.2 Einsatz von PFOS in der Kunststoffgalvanik

Um Kunststoffe, wie z.B. die am häufigsten eingesetzten Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate (ABS), galvanisieren zu können, müssen diese in einem ersten Schritt elektrisch leitfähig gemacht werden. Hierzu werden in die Kunststoffoberfläche zunächst mit sehr stark oxidierend wirkenden Beizlösungen ca. 1 µm große Poren (Cavernen) gebeizt. Chemisch angegriffen wird hierbei nur die Butadien-Komponente.

Als Beizlösung wird ganz überwiegend eine hochkonzentrierte Chromschwefelsäurelösung bei erhöhten Temperaturen eingesetzt. Um überhaupt eine Benetzungbarkeit der hydrophoben Kunststoffoberflächen zu erzielen, muss der Chrom-Schwefelsäure ein darin beständiges Tensid zugesetzt werden. Hierfür wird PFOS eingesetzt.

In die Cavernen werden Palladiumionen eingebracht („Aktivierung“), die anschließend mittels eines „Beschleunigers“ zu elementarem Palladium reduziert werden. Alternativ wird ein kolloidales Bekeimungsverfahren eingesetzt, bei dem kolloidales Palladium in einem Zinnhydroxid-Schutzkolloid eingesetzt wird und die Palladiumkeime durch Behandlung mit einem Säuregemisch freigelegt werden. Die Kunststoffteile werden dann in einen stabilisierten außen stromlos arbeitenden Nickelelektrolyt eingebracht. Die Palladiumkeime katalysieren die reduktive Abscheidung des Nickels. Das abgeschiedene Nickel wiederum wirkt ebenso wie das Palladium als Katalysator für die weitere Nickelabscheidung, so dass eine geschlossene leitfähige Nickel-Metallschicht entsteht.

Auf die so elektrisch leitfähig gewordene Oberfläche aufbauend können dann andere Metalle abgeschieden werden. Häufig wird das Kunststoffteil abschließend verchromt, wobei wieder PFOS zum Einsatz kommen kann.

Als alternative Tauchverfahren zum Beizen von Kunststoffen wurden bisher saure Permanganatlösungen, Salpetersäure und Trichloressigsäure-Gemische prinzipiell erfolgreich erprobt. Als Nachteile stellten sich heraus: Probleme bei der Abwasserbehandlung aufgrund enthaltener halogenorganischer Verbindungen, Probleme bei der Suche nach geeigneten Gestell-Isolierungen, Gefahr der Bildung nitroser Gase beim Einsatz von Salpetersäure sowie Probleme mit Braunsteinbildung und Brandschutzfragen beim Einsatz von Permanganatlösungen.

## 5 Interviews

Die qualitativen Experteninterviews mit strategisch ausgewählten Akteuren aus der Galvanikbranche, die anhand eines mit dem Auftraggeber abgestimmten Interviewleitfadens, bzw. Fragebogens durchgeführt wurden, wurden dazu verwendet, die Situation des aktuellen Stand der Technik vertieft zu analysieren und mit bestehenden Literaturinformationen abzugleichen. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse dienen der Überprüfung der Definition der Kreislaufführung und des Screenings der möglichen Ersatzstoffe. Ursprünglich sollten drei bis vier strategisch wichtige Akteure innerhalb der Wertschöpfungskette angesprochen werden. Um trotz des eng bemessenen Budgets der erwähnten Vielfalt der Galvanotechniksysteme etwas besser gerecht zu werden, wurde jedoch ein fünfter Betrieb mit aufgenommen und der ZVO als wichtiger Akteur hinzugenommen. Jedes Interview wurde in einem Ergebnisprotokoll, bzw. Fragebogen schriftlich dokumentiert.

Die gesammelten Daten wurden integriert und anonymisiert und flossen in die Kapitel 6 und 7 ein und sind im Kapitel 11 dokumentiert.

Die folgenden Akteure innerhalb der Wertschöpfungskette standen für Interviews und Begehungen vor Ort zur Verfügung:

Tabelle 2: Übersicht der Interviewpartner

FIRMA	Art der Verchromung
Firma A:	Funktionelle Verchromung Lohngalvanik Hartchrom <sup>5</sup>
Firma B:	Funktionelle Verchromung Betriebsgalvanik Hartchrom
Firma C:	Funktionelle Verchromung Lohngalvanik Hartchrom
Firma D:	Funktionelle Verchromung Lohngalvanik Hartchrom
Firma F:	Funktionelle Verchromung Betriebsgalvanik Gestellgalvanik
ZVO	Zentralverband der Oberflächentechnik; der ZVO kooperierte bei der Überarbeitung des Kapitels 3.

Die Namen der Firmen sind dem Umweltbundesamt bekannt.

Nach Beginn des Projektes wurden umgehend Anfragen an den Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) gerichtet, mit der Bitte kooperative Mitgliedsfirmen zu benennen. Leider war dieser Weg nicht zielführend. Die vergeblichen Bemühungen führten zu einem um 8 Wochen verspäteten Beginn der Firmeninterviews. Die beteiligten Firmen konnten ausschließlich aufgrund der bereits bestehenden Kontakte der Auftragnehmer zur Galvanikbranche zur Mitarbeit gewonnen werden. Die Interviews wurden überwiegend vor Ort durchgeführt.

## 6 Kreislaufführung

### 6.1 Vorbetrachtung zur Definition eines geschlossenen Kreislaufes für PFOS

Die Definition der geschlossenen Kreislaufführung wurde in den vergangenen Jahren viel diskutiert, und spielt auch aktuell im Einzelfall bei der Genehmigung von Neuvorhaben und Änderungsgenehmigungen sowie bezüglich Chrom(VI) bei der Autorisierung nach REACH eine Rolle.

Bisher gibt es keine einheitliche Definition für die Kreislaufführung in Bezug auf PFOS oder Chrom(VI). Die Verchromungsverfahren sind in der Galvanotechnik sehr stark diversifiziert. Es ist daher nicht möglich eine für alle vielfältigen Anwendungarten und Verfahrenskombinationen allgemeingültige, einheitliche Verfahrenstechnik als verbindlichen Stand der Technik für alle Betriebe und Anlagenarten zu beschreiben.

Die in der Leistungsbeschreibung angesprochenen Fragen zur Definition von „geschlossenen Kreislaufsystemen“ können im Rahmen des vorliegenden Gutachtens daher lediglich beispielhaft anhand real existierender Anlagen aufgegriffen werden.

<sup>5</sup> Eine Lohngalvanik veredelt ausschließlich Werkteile anderer Firmen in Lohn. Eine Betriebsgalvanik veredelt Produkte des eigenen Betriebes. Betriebsgalvaniken haben daher einen wesentlich konstanteren Auftragseingang, workflow und konstantere Betriebsbedingungen. Lohngalvaniken müssen auf eine viel größere Bandbreite an Grundmaterialien. Verfahren und Kundenanforderungen eingehen.

## 6.2 Beispiele für geschlossene Kreislaufsysteme für PFOS nach dem Stand der Technik

### 6.2.1 Messtechnisch minimierter Einsatz von PFOS

Dieses Kapitel ist den Beispielen für PFOS-Kreislaufsysteme vorangestellt, da es für alle Einsatzgebiete von PFOS in der Galvanotechnik gilt.

Bis zum 26.08.2015 durfte PFOS gemäß der EU-POP-VO als „Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme“ eingesetzt werden, wobei nicht näher definiert wurde, was unter „überwacht“ zu verstehen ist. In der Vergangenheit wurde PFOS von Galvanikbetreibern häufig unkontrolliert ohne genaue Überprüfung bzw. nur aufgrund von Erfahrungswerten eingesetzt, wobei der Praktiker vor Ort häufig nach der Maxime „viel hilft viel“ handelte. Das führte dazu, dass der Einsatz von PFOS in manchen Fällen auf die Hälfte reduziert werden konnte, nachdem die Dosierung in Abhängigkeit von einem gemessenen Wert erfolgte.

Es wäre daher zu prüfen, ob bei einer Fortschreibung der EU-POP-VO der Einsatz von PFOS nicht nur an die Bedingung „geschlossener Kreislauf“, sondern auch im funktionalen Verchromungsbereich an die Bedingung „überwachtes Galvanotechniksystem“ geknüpft wird.

In der aktuellen Version des Entwurfes des „Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants“ (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015) wird im Kapitel „3.4.2.1 Measures to avoid or reduce releases“ auf den BAT beim Umgang mit PFOS eingegangen und folgendes zitiert<sup>6</sup>:

*“In the European Union, the specific exemption to use PFOS as a wetting agent applies only to controlled electroplating systems. Such a system can only be considered as controlled if PFOS is dosed as a function of a measured value for a certain purpose. This is often not the case in practice. Although great efforts are often undertaken to reduce the PFOS output, the input side is often considered much less accurately. In some cases, the output can be reduced by up to 50%, only by detailed investigation of PFOS inputs and optimized dosage of PFOS.*

*BAT to optimize dosage of PFOS as a function of a measured value includes:*

- ▶ *Measured surface tension of the electrolyte (not in etching plastics)*
- ▶ *The measured ampere hour rate (not electroless nickel and etching plastics)*
- ▶ *A certain defined surface throughput*
- ▶ *The measured foam stability (only in chromium-VI electrolytes)“*

Die Dosierung von PFOS muss demnach in Abhängigkeit von

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

<sup>6</sup> Kapitel 3.4.2.1 des BAT/BEP-Guidance-Entwurfes (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015)

Die Spiegelpunkte 1), 2) und 4) können in Kunststoffbeizen aufgrund des fehlenden elektrochemischen Prozesses bzw. der Anwesenheit von Störstoffen nicht angewendet werden.

Die Messergebnisse und PFOS-Verbrauchszahlen sollten pro PFOS- Einsatzort in jedem Fall schriftlich dokumentiert werden, damit sie überprüfbar sind.

Eine weitere Beschreibung für eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik findet sich bei Schwarz et al. (2011):

- ▶ „*Separierung von PFOS-haltigen und PFOS-freien Abwasserteilströmen*
- ▶ „*Zusammenführung der nicht vermeidbaren PFOS-haltigen Abwasserteilströme*
- ▶ „*Integrierung einer effizienten Zusatztechnologie für eine nahezu vollständige PFOS-Eliminierung*
- ▶ „*Optimierung der erweiterten Systemlösung zur Vermeidung von PFOS-Emissionen unter besonderer Berücksichtigung, dass die Zusatztechnologie zur PFOS-Eliminierung (z.B. Adsorptionsstufe) durchaus kostenintensiv sein kann*“

### **6.2.2 Beispiel: Geschlossener Kreislauf durch Einsatz einer 8-fach-Kaskade**

In Kapitel 3.4.2.1. des BAT/BEP-Guidance-Entwurfes (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015) wird aufgeführt, dass bei hohen Verdampfungsverlusten von heiß betriebenen Chrombädern ein geschlossener Kreislauf bereits durch Einsatz eines sehr wassersparenden Spülsystems mit Rückführung des aufkonzentrierten Spülwassers in das Prozessbad erreicht werden kann.

„*For hexavalent hard chromium, BAT is to close the material loop by using suitable combinations of techniques such as cascade rinsing, ion exchange and evaporation. When hot electrolytes with high evaporation rates are used, closing the material loop can sometimes be achieved by simple methods such as using a single static rinse in combination with seven rinsing steps in a pumped, very slowly flowing rinsing cascade. But in most cases, an evaporator is required to regain the electrolyte from the rinse water*<sup>7</sup>“

Im Hintergrundpapier zum Anhang 40 der Abwasserverordnung werden nach Prozessbädern mindestens 3 Spülstufen gefordert. Im Bereich der Glanzverchromung ist heute schon aus Qualitätsgründen der Einsatz eines 5-stufigen Spülsystems bereits weit verbreitet. Im Bereich der funktionellen Verchromung kann ein weitgehend geschlossener Kreislauf durch den Einsatz von 8 Spülstufen erreicht werden. Das Prinzip ist ebenso einfach wie wirkungsvoll. Der Spülwasserüberhang wird durch den Einsatz ausreichend vieler Spülstufen soweit minimiert, dass letztlich das gesamte Spülwasser zum Ausgleich der Verdunstungsverluste des heiß betriebenen Chrombades genutzt werden kann. Damit werden sowohl die verschleppte Chromsäure als auch das eingesetzte PFOS in den Elektrolyten zurückgeführt.

Im Fall der Firma E werden die Werkteile zunächst über dem Prozessbad abgespült. Anschließend werden die Werkteile in einer Sparspüle gespült, die kontinuierlich zum Ausgleich der Verschleppungs- und Verdunstungsverluste in das Prozessbad zurückgeführt wird. Das erste Becken der 8-fachen Kaskade ist an einen Ausgleichstank angeschlossen, aus dem am Wochenende weitere Verdunstungsverluste des Elektrolyten ausgeglichen werden. Eine Ableitung von PFOS-haltigem Abwasser erfolgt aus dem Spülbereich nicht.

<sup>7</sup> Kapitel 3.4.2.1 des BAT/BEP-Guidance-Entwurfes (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015)

Das Verfahren arbeitet abwasserarm, aber nicht abwasserfrei. PFOS-haltige Tropfverluste, Bodenabwässer und Abwasser aus dem Abluftwäscher müssen weiterhin über die betriebseigene Abwasservorbehandlungsanlage behandelt werden.

Aufgrund des erhöhten Platzbedarfes bietet sich diese Spülsystem allerdings kaum zu Nachrüstung bestehender Anlagen an. Es kommt eher bei Neuplanungen in Frage.

### **6.2.3 Beispiel: Geschlossener Kreislauf durch Kombination von Verdunstertechnologie und Ionenaustauschertechnik**

Verchromte Teile müssen vor deren weiteren Verwendung absolut Chrom(VI)-frei und PFOS-frei gespült werden. Auch bei wassersparender Spültechnik entsteht dadurch in der Regel ein Spülwasserüberhang, dem nur durch Verdunstung oder Verdampfung des überschüssigen Wassers begegnet werden kann. Die Vakuumverdampfertechnologie wird zwar vereinzelt eingesetzt, sie stößt jedoch aufgrund der chemischen Aggressivität der Chromsäure bei erhöhten Temperaturen an Materialbeständigkeitsgrenzen. Diese werden noch dadurch verschärft, dass moderne mischsaure Hartchromelektrolyte z.B. zur Verbesserung von Stromausbeute und Streufähigkeit Flusssäure, Fluoride oder Fluorosilicate enthalten können (Lausmann und Unruh 2006)<sup>8</sup>, die unter den Reaktionsbedingungen im Vakuumverdampfer wiederum Flusssäure freisetzen können. Dauerhaft beständige Vakuumverdampfer müssen daher aus sehr kostenintensiven Materialien wie Titan bzw. Polytetrafluorethylen PTFE oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) Bestandteilen bestehen.

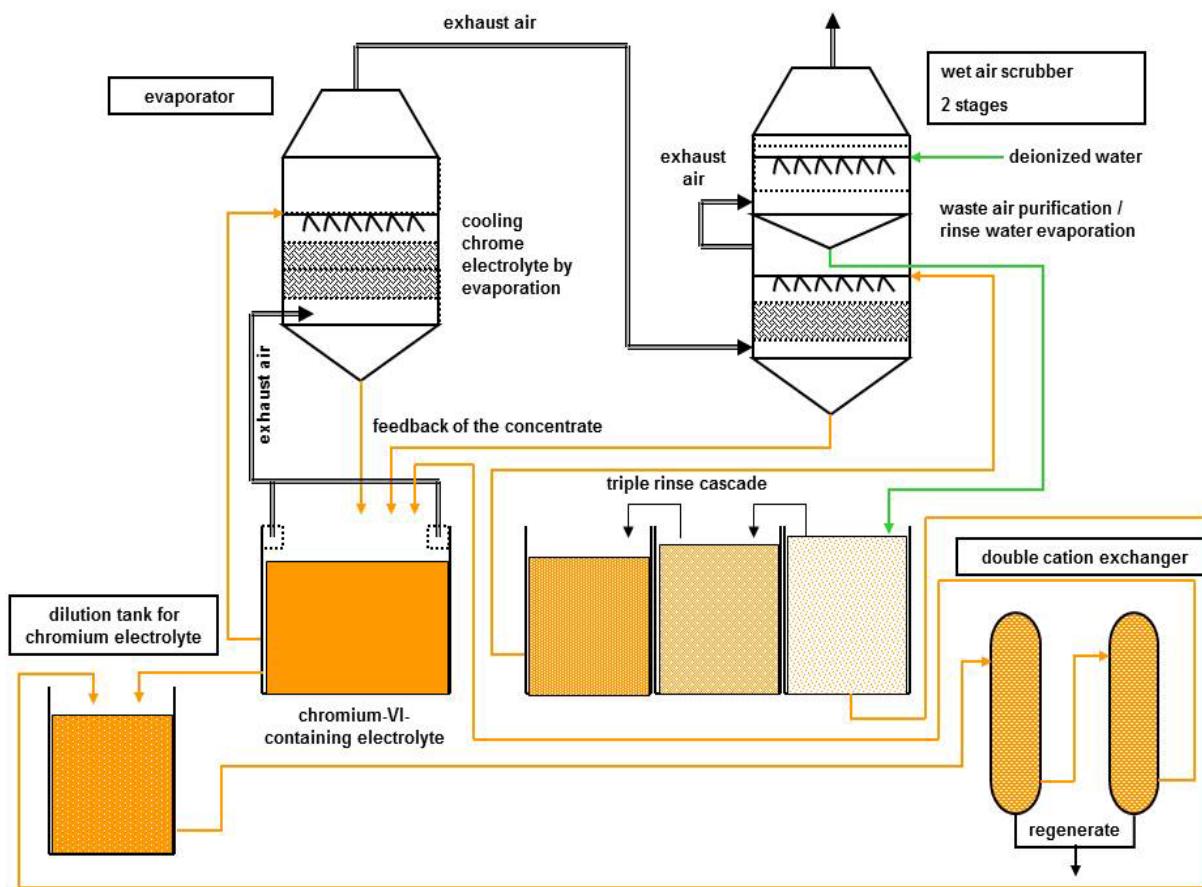
Häufiger wird daher zum Wasserentzug die Verdunstertechnologie bei tieferen Temperaturen eingesetzt, bei denen die Chromschwefelsäure weniger chemisch-aggressiv wirkt. Durch sinnvolle Kombination mit einem Abluftwäscher werden dabei auch die abgesaugten Chromsäureaerosole zurückgewonnen, die bei der Dekorativverchromung bis zu 30% des Chromsäureeinsatzes betragen können (Lausmann und Unruh 2006)<sup>9</sup>.

Kapitel 3.4.2.1 des BAT/BEP-Guidance-Entwurfes (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015) enthält ein Verfahrensfließbild, das die Kombination von Mehrfachspültechnik mit Verdunstertechnik, Abluftwäscher und Ionenaustausch zur Elektrolytreinigung enthält:

<sup>8</sup> S.116ff

<sup>9</sup> S.447

Abbildung 1: Verfahrensfließbild Mehrfachspültechnik mit Verdunstertechnik, Abluftwäscher und Ionenaustausch zur Elektrolytreinigung (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015)



Folgt man dem Weg der PFOS-haltigen Chromsäureaerosole, so werden diese von der Elektrolytoberfläche abgesaugt, mit der Abluft mitgerissen und zunächst in einem Verdunster mit dem Chromelektrolyten selbst ausgewaschen und abgeschieden. In zwei weiteren Abluftreinigungsschritten werden die verbliebenen Aerosole in einem 2-stufigen Abluftwäscher zunächst mit dem relativ hochkonzentrierten Spülwasser aus der ersten Kaskadenspülung und zuletzt mit reinem deionisiertem Wasser ausgewaschen. Die Abluft wird also im Gegenstrom drei Mal gewaschen und hält danach die Vorgaben der TA-Luft sicher ein. Auf Ihrem Weg durch die verschiedenen Reinigungsstufen entzieht die Abluft gleichzeitig dem Chromsäuresystem Wasser und beseitigt so den o.g. Spülwasserüberhang. Zudem wird dem Chromelektrolyt, der sich durch den schlechten elektrischen Wirkungsgrad des Verfahrens aufwärmte, im Verdunster Wärme entzogen, was zusätzlich den Energiebedarf für das Kühlen des Elektrolyten verringert.

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

Die Firma F verfährt weitgehend nach dem im BAT/BEP-Guidance-Entwurf dargestellten Verfahrensprinzip. Es werden statt drei sogar fünf Spülwannen eingesetzt. Hier erfolgt die Zufuhr von deionisiertem Wasser nicht über den Abluftwäscher, sondern über die letzte der 5 Spülstufen.

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

Bevor der Chromelektrolyt über Kationenaustauscher von Chrom(III)-Ionen und Fremdmetallionen gereinigt werden kann, muss er auf ca. 100 g/l CrO<sub>3</sub> verdünnt werden, da die Chromsäure in höheren Konzentrationen die organischen Kationenaustauscherharze zu sehr angreift. Die Regeneration der Harze erfolgt mit ca. 20%iger Schwefelsäure, da der Gesamtprozess schwefelsauer geführt wird. Die zur Regeneration verwendete Schwefelsäure ist i.d.R. stark eisenhaltig und kann in der Abwasserbehandlung der Galvanik als Flockungsmittel verwertet werden<sup>10</sup>.

#### **Grenzen des Verfahrens:**

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

### **6.3 Kennzeichen eines weitgehend geschlossenen PFOS-Kreislaufes**

Ein vollständig geschlossener PFOS-Kreislauf würde sich dadurch auszeichnen, dass alle durch Aerosolabsaugung und Chromelektrolytausschleppung verursachten Stoffverluste durch geeignete Rückführmaßnahmen ausgeglichen werden. Durch die Rückführung von Abluft- und Spülwasserinhaltsstoffen werden aber auch Fremdstoffe und Verunreinigungen (v.a. Fremdmetalle) zurückgeführt, die den Prozess stören. Diese Fremdstoffe müssen durch geeignete Reinigungsmaßnahmen (Feinfiltration und Kationenaustausch) wieder aus den Chromelektrolyten entfernt werden. Durch den Regenerierprozess (Rückspülwasser und Ionenaustauscherregenerate) werden PFOS-Verluste verursacht. Weitere Stoffverluste in unbekannter Höhe entstehen durch unbeabsichtigte Nebenreaktionen, wie den elektrochemischen Abbau von PFOS (laut Fath 2008 zu Fluorid) oder im Einzelfall Ausfällungen als Bariumsalz beim so genannten „Abstumpfen“ von Hartchromelektrolyten (siehe Anhang 11.1.4).

<sup>10</sup> Der Kationenaustauscher wird ausschließlich zur Standzeitverlängerung des Chromelektrolyten eingesetzt, was indirekt eine erhebliche Verlängerung der Einsatzdauer von PFOS bewirkt. Der Kationenaustauscher entfernt Fremdmetalle, die als Kationen vorliegen. PFOS ist ein Anion und wird daher nicht gezielt zurückgehalten.

Dem System wird ferner unbeabsichtigt und unkontrolliert PFOS entzogen durch Adsorption an Rohr- und Behälterwandungen, Abluftkanäle und andere Anlagenbauteile und v.a. basische Ionenaustauscherharze, wie sie in Spülwasserkreislaufanlagen zum Einsatz kommen. Schließlich wird dem Kreislauf PFOS durch die Ableitung von PFOS-haltigem Abwasser bzw. Adsorption an den entstehenden Metallhydroxidschlamm bzw. einen eigens hierfür eingesetzten PFOS-Ionenaustauscher entzogen.

Anmerkung: es ist der Fall einer Hartchromgalvanik bekannt, die seit 2008 kein PFOS mehr in ihrer Produktion einsetzt. In diesem Fall wurde kein PFOS mehr in den Hartchromelektrolyten nachdosiert; die bestehende Prozesslösung wurde aber nicht völlig ausgetauscht. Dieser Betrieb betreibt dennoch heute (Oktober 2015) noch einen PFOS-spezifischen Ionenaustauscher, um PFOS aus dem Abwasser zu entfernen, da er sonst den im Einzelfall behördlich festgesetzten PFOS-Grenzwert nicht einhalten kann. Ursache hierfür sind die im Falle von PFOS ungewöhnlich lang anhaltenden Desorptionsprozesse aus allen Anlagenteilen, die einmal mit PFOS in Berührung kamen (sog. „Nachbluten der Anlage“) und das sich lang hinziehende Ausschleppen des restlichen PFOS aus dem Hartchromelektrolyten.

Ein weitgehend geschlossener PFOS-Kreislauf weist folgende Kennzeichen auf:

1. Prozesswannen mit effizienter Absaugung zur Minimierung der Belastung der Umgebung mit Chromsäureaerosolen; ggf. gekapselte und abgesaugte Transportwagen
2. sortenreiner Abluftwäscher mit Rückführung der Waschlösung in die Prozesslösung
3. ausschließlich dokumentierte durchsatz- bzw. bedarfsbezogene Dosierung von PFOS
4. Rückführung des PFOS-haltigen Chromelektrolyten durch Abspülen der Werkteile direkt über dem Prozessbad
5. mehrstufiges Kaskadenspülssystem zur weitgehenden Rückführung des ausgeschleppten PFOS zur Erzielung eines hohen Spülkriteriums ohne großen Wasserüberhang
6. Einsatz eines Verdunsters zur Aufkonzentrierung von Spülwasser und Rückgewinnung der ausgeschleppten Prozesslösung bei gleichzeitiger Nutzung der Überschusswärmе - bedingt durch die schlechte Stromausbeute des Verchromungsprozesses
7. Rückführung von aufkonzentrierten Spülwasserkonzentraten zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten des Elektrolyten
8. Standzeitverlängerung der PFOS-haltigen Chromelektrolyte durch Einsatz der Kationenaustauschertechnik zur Abtrennung von Fremdmetallen und Chrom(III) aus Spülwasserkonzentraten; Regenerierung der Kationenaustauscherharze mit Schwefelsäure und deren Wiederverwendung im Abwasserbehandlungsprozess
9. Behandlung von PFOS-haltigen Abwasserteilströmen mittels PFOS-spezifischen Ionenaustauschern

In der Praxis wurde nur eine Firma (Betrieb F) angetroffen, die grundsätzlich alle o.g. Maßnahmen anwendet. Die anderen Betriebe nutzen die o.g. Maßnahmen nur teilweise um eine Kreislaufführung für PFOS anzustreben. Die sinnvollen und betriebswirtschaftlich zumutbaren Möglichkeiten zur Kreislaufführung von PFOS und Chrom(VI) sind sehr stark von den Rahmenbedingungen der Prozessstufe vor Ort abhängig.

## 7 Der weitere Verbleib von PFOS aus Galvaniken

Nach der Diskussion der Möglichkeiten zur Kreislaufführung von PFOS betrachten wir nun die „undichten Stellen“ des PFOS-Kreislaufes.

Es wird allgemein angenommen, dass auf den behandelten Produkten aus der Galvano- und Oberflächentechnik durch den Abspülprozess keine Spuren von PFOS mehr enthalten sind (Buser und Morf 2009). Daher sind die behandelten Werkstücke als PFOS-Quelle vernachlässigbar.

Folgende Stoffströme (Output), bei denen PFOS-Verluste (Eintragspfade in die Umwelt) entstehen können sind möglich:

- ▶ Eintrag in die Umwelt über Abwasser und Luftemissionen
  - Austrag mit Abluft im Rahmen der gesetzlichen Grenzwerte (Rückführung der ausgetragenen Stoffe nach Abluftwäsche und Tropfenabscheider)
  - Ableitung des behandelten PFOS-haltigen Galvanikabwassers, sofern kein abwasserfreier Prozess
- ▶ Abfälle, über die aus den Galvanikprozessen anfallenden Rückstände
  - Regenerate der Kationenaustauscher im Chrom-VI-Kreislauf
  - Entsorgung des Chromhydroxidschlammes aus der Abwasserbehandlung
  - Entsorgung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen, die zur Rückhaltung von PFOS genutzt wurden
  - Anionenaustauscher aus Spülwasserkreisläufen
  - Entsorgung von Bleichromatschlamm, der sich im Chromelektrolyten bildet
  - Entsorgung von verbrauchten porösen Bleianoden
  - Entsorgung von Galvanikgestellen (ca. 1x/a),
  - Entsorgung von Wannen, Rohrleitungen und Abluftkanälen (ca. alle 20 Jahre)
  - Entsorgung von Bariumsulfatschlamm aus Badpflegemaßnahmen des Chromelektrolyten (Anmerkung: damit wird der sich bildende Sulfat-Überschuss mancher Elektrolyte entfernt)

Eine Analyse des Bariumchromatschlammes von Firma F ergab hohe Konzentrationen für H4PFOS (1.600 mg/kg) und Restkonzentrationen von 110 mg/kg für PFOS (kein PFOS-Einsatz mehr seit Jahren). Denkbar wäre hier, dass sich bei der Behandlung des Chromelektrolyten mit Bariumcarbonat ein schwerlösliches Bariumsalz der per- bzw. polyfluorierten Sulfonsäuren gebildet hat (analog zur Bildung von herkömmlichen Kalkseifen). Falls sich dies bestätigt, könnte sich das Verfahren grundsätzlich zur Entfernung von PFOS aus wässrigen Systemen eignen. Hier wäre ggf. weitere Forschung erforderlich.

Die Aufteilung der einzelnen Stoffströme (Emissionen) ist standortabhängig, die Emissionen entstehen daher räumlich verteilt und nicht als einzelne Punktquelle. Weiterhin hängen die Stoffströme sehr stark von der jeweils eingesetzten Prozesstechnik in Produktion, Recyclingtechnologien und Abwasserbehandlung, der jährlichen Abwassermenge und der PFOS-Eingangskonzentration ab.

Die weitaus größte Menge des eingesetzten Stoffs verlässt die Prozessstufe der Anlage über den Abfall- und Abwasserfluss. Der Abfallstrom gelangt in unterschiedliche Abfallbehandlungssysteme und es fallen demnach unterschiedliche PFOS-haltige Abfallfraktionen mit unterschiedlichen Konzentrationen an (siehe auch o.g. Auflistung). Dabei sind in der Branche verschiedene Situationen der Abfallbehandlung zu betrachten, was eine Quantifizierung der unterschiedlichen Mengen der einzelnen

Abfallarten schwierig macht. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand werden weder Abfälle aus dem Galvanikbereich noch deren Abwässer gezielt auf darin enthaltenes PFOS behandelt.

Weil es keine bekannten natürlichen Senken für PFOS gibt, kommt technischen Abwasserbehandlungsverfahren zur Eliminierung der PFOS-Frachten eine besondere Bedeutung zu. Daneben fallen viele der PFOS-haltigen Abwässer<sup>11</sup> erst bei den Behandlern an, welche die Abfallströme aus der Galvanik weiter bearbeiten.

Ein Eintrag in die Umwelt entsteht in geringem Umfang auch in die Atmosphäre über Luftemissionen<sup>12</sup>. Dieser Stofffluss ist jedoch im Verhältnis zum Abfall- und Abwasserfluss sehr gering (Zangl et al. 2012).

## 8 Substitute (Ersatzstoffe) und Alternativen

### 8.1 Allgemeines

Nach dem Auslaufen der Übergangsregelung in der EU POP-VO am 26.08.2015 darf PFOS in Galvaniken ausschließlich für so genanntes „nicht dekoratives Hartverchromen in geschlossenen Kreislaufsystemen“ eingesetzt werden (siehe Kapitel 1)

Die Betriebe der Galvano- und Oberflächentechnik haben die Risiken und Gefahren, welche von PFOS ausgehen, erkannt. Es wurden in den letzten Jahren zahlreiche Methoden zur Reduzierung von PFOS entwickelt bzw. PFOS-freie Netzmittel hinsichtlich ihrer Eignung für die galvanischen Prozesse untersucht, um insbesondere die PFOS-Fracht im Abwasser zu reduzieren. Nebenbei führte der Druck zur Substitution und die schwindende wirtschaftliche Bedeutung (Seßler, B. (2014) auch zu einer internen hohen Bereitschaft auf PFOS zu verzichten, auch wenn die oben noch genannte Ausnahme besteht. Schon jetzt schätzt der ZVO, dass nur eine Minderheit der Betriebe noch keinen Weg gefunden hat, auf PFOS zu verzichten. Auch der ZVO unterstützt grundsätzlich die Bestrebungen Mensch und Umwelt vor den potenziellen Gefahren gefährlicher Substanzen zu schützen. Die Substitution ist ein begonnener Prozess der fortwährend von den betroffenen Branchenvertretern weitergeführt wird.

Erhebungen des Öko-Instituts, die in einem Sachstandsbericht für das UBA zusammengefasst wurden (Blepp et al. 2013), haben gezeigt, dass mit den untersuchten Alkylsulfonaten ein PFC-freier Ersatzstoff für PFOS zur Verfügung steht. Diese Alternativen werden seit einigen Jahren erfolgreich in wenigen Unternehmen eingesetzt. Im Bereich der Glanzverchromung konnte dieser Ersatzstoff über mehrere Jahre erfolgreich in einer Galvanik verwendet werden. Ebenfalls wurden die von den Kunden geforderten technischen Spezifikationen (z.B. chemische Beständigkeit unter der Einsatztemperatur) eingehalten. Auch für die Hartverchromung (Temperatur zwischen 50°C und 70°) haben sich teilfluorierte Netzmittel durchgesetzt (Wiethölter 2014), die unter den Einsatzbedingungen stabil bleiben, keine schädlichen Abbauprodukte entwickeln (siehe auch Tabelle 3)

Andererseits besteht ein wesentlicher Kritikpunkt von Seiten der Galvanikindustrie bezüglich der Alternativen darin, dass nicht oder teilweise fluorierte Tenside in Prozesslösungen zur galvanischen Chromabscheidung sehr schnell oxidativ zersetzt werden, und Chrom(III)-Verbindungen gebildet werden, welche die Funktionstüchtigkeit der Prozesslösungen beeinträchtigen.

<sup>11</sup> Je nach Prozessschritt fallen komplexhaltige, ammoniakalische Prozesswässer, saure kupfer- und nickelhaltige sowie chromhaltige Prozesswässer an.

<sup>12</sup> Laut Zangl et al. 2012 wurde für das Jahr 2010 eine Menge an Luftemissionen von ca. 360 g ermittelt

### 8.1.1 Übersicht der Ersatzstoffe

Das für den Verchromungsprozess wichtigste perfluorierte Tensid ist PFOS, dessen technische Formulierungen meist zusätzlich geringe Mengen an Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) enthalten.

Als häufigste Alternative zu PFOS wird derzeit das teilfluorierte H4PFOS<sup>13</sup> CAS-Nr.: 276-19-97-2 (C8F13H4SO3-) oder auch 6:2 Fluortelomersulfonat (6:2 FTS) oder 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoroctansulfonsäure genannt eingesetzt. Diese Telomer-basierte Alternative kann sich durch weitere Umwandlung in der Umwelt zur stabilen Perfluorhexansäure (PFHxA) abgebaut werden und in Gewässer nachgewiesen werden.

Die Tenside werden in der Regel nicht als reine Stoffe auf den Markt gebracht, sondern in Form von Gemischen. Diese Gemische werden entweder vom Stoffhersteller selber oder von einem Formulierer hergestellt. In der Galvanik werden viele Gemische nicht direkt vom Galvanikunternehmen eingekauft. Ihr Einsatz im Galvanikunternehmen wird von einer sog. Fachfirma betreut. Die Formulierer arbeiten in der Regel eng mit diesen Fachfirmen zusammen (Blepp et al. 2013).

Als mögliche Alternativen zu PFOS werden folgende Alternativen diskutiert bzw. eingesetzt:

1. **Fluorierte Ersatzstoffe:** Diese Stoffe sind in ihren Anwendungen vergleichbar mit PFOS und in nahezu allen Verfahren wie Chromschwefelsäurebeize, Glanzchrom- und Hartchromelektrolyten einsetzbar. Die fluorierten Ersatzstoffe können in drei verschiedene Untergruppen eingeteilt werden:
  - i) kurzkettige fluorierte Tenside
  - ii) polyfluorierte Tenside
  - iii) Polyfluorverbindungen
2. **Fluorfreie Substanzen:** Diese werden bereits teilweise in Glanzchromelektrolyten eingesetzt; es gibt Aussagen von Prozesschemikalienlieferanten, dass auch ein Einsatz in Hartchromelektrolyten möglich ist. Der Einsatz solcher Substanzen ist nach derzeitigem Kenntnisstand in jedem Einzelfall zu prüfen.

U.a. werden auch **alternative Technologien** wie z.B. „PTFE coated balls on top of bath“<sup>14</sup> genannt. Jedoch ist hier Stand der Technik, dass diese Alternative die Chromemission aus dem Chromierungsbad nicht reduziert, sondern im Gegenteil, die Chromemission scheinen zuzunehmen, im Vergleich zu der Emission, wenn keinerlei Sprühnebelunterdrückung eingesetzt wurde. Eine weitere physikalische Alternative – in Form eines Netzes oder einer Decke<sup>15</sup> – könnte für große Serienfertigungen von einheitlichen Produkten in Frage kommen. Allerdings besteht hierzu noch erheblicher Forschungsbedarf.

<sup>13</sup> Weitere Synonyme: (1H,1H,2H,2H)-Perfluorooctanesulfonic];2-(Perfluorohexyl)ethane-1-sulfonic acid;1H,1H,2H,2H-PERFLUOROOCTANESULFONIC ACID;2-(Tridecafluorohexyl)ethanesulfonic acid;1H,1H,2H,2H-PERFLUOROOCTANESULPHONIC ACID;1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulphonic acid98%;1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulphonic acid 98%;1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctane-1-sulphonic acid 98%;3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-1-octanesulfonicaci;3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonic acid

<sup>14</sup> in Form von PTFE (Polytetraethylen)-ummantelten Bällen.

<sup>15</sup> <http://www.subsport.eu/case-stories/179-de/?lang=de>

Keine Tenside kommen z.B. dort vor, wo die Oberflächenbeschichtung in einem geschlossenen Beschichtungsreaktor erfolgt. Bei dieser **technischen Lösung** im Bereich Hartverchromung führen weder Spülwasser noch Gasemissionen zu Umweltbelastungen mit PFOS<sup>16</sup>.

Poulsen et al. (2013) hat gezeigt, dass es möglich ist, PFOS-freie Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen einzusetzen und laut deren Aussage kann sogar die bestehende Ausnahme sogar gelöscht werden.

Laut BAT/BEP-Guidance-Entwurfes (UNEP/POPS/COP.7/INF/21 2015) fehlt es derzeit an Information in Bezug auf die Prozesse, für die diese Alternativen verwendet werden können, und wann und warum sie nicht verwendet werden. Hierfür wurde in der Tabelle 3 eine Spalte Anwendungsbereich eingefügt, um diese Lücke etwas zu füllen.

Als Alternativverfahren für das Hartverchromen wird beispielsweise das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF-Verfahren) von Chromschichten z.B. für Druckwalzen eingesetzt. Im Fall der Firma C konnten in ca. 20% der Anwendungen bisher galvanisch abgeschiedene Hartchromschichten durch das HVOF-Verfahren ersetzt werden. Durch dieses Verfahren können beispielsweise auch Wolframcarbidschichten abgeschieden werden, die noch härter als Hartchromschichten sind. Diese Schichten sind aber poröser und weniger korrosionsbeständig<sup>17</sup>.

Diese folgende Tabelle 3 basiert überwiegend auf Herstellerangaben sowie Literaturrecherchen und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Fehlerfreiheit.

<sup>16</sup> [http://www.topocrom.com/content/pdf/Artikel\\_Verfahren\\_k\\_muell.pdf](http://www.topocrom.com/content/pdf/Artikel_Verfahren_k_muell.pdf)

<sup>17</sup> Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (High-Velocity-Oxygen-Fuel)

Tabelle 3: Übersicht von Ersatzstoffen und ihr Anwendungsbereich

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
Fumetrol 21	Atotech Skandi-navien AB (Schwe-den)	27619-97-2	Hartchrom	x		1H,1H,2H,2H-Per-fluorooctansulfonsäure 6:2 FTS (H4PFOS)	Ja	Poulsen et al. 2013; Atotech	<a href="http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/functional-chrome-plating/fumetrolr-21-lf-2.html">http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/functional-chrome-plating/fumetrolr-21-lf-2.html</a>
Fumetrol® 21 LF 2	Atotech	27619-97-2	Hartchrom	x		Lt. Hersteller „PFOS- und PFC-freie Formulierung“ <sup>19</sup> ; enthält jedoch 1H,1H,2H,2H-Per-fluorooctansulfonsäure 6:2 FTS (H4PFOS) geringe Schaumbil-dung; sichtbare Ver-meidung von Chrom-säurenebeln im Ar-betsumfeld; weniger Ausschleppung; gerin-	Ja	Atotech; eige-ne Recherche	<a href="http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/functional-chrome-plating/fumetrolr-21-lf-2.html">http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/functional-chrome-plating/fumetrolr-21-lf-2.html</a>

<sup>18</sup> Sicherheitsdatenblatt (SDB)

<sup>19</sup> <http://www.atotech.com/products/general-metal-finishing/functional-chrome-plating/fumetrolr-21-lf-2.html>, Das SDB besagt jedoch, dass es sich um eine „Polyfluorsulfonsäure“ mit CAS: 27619-97-2, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulfonic acid (H4PFOS) handelt

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
						gerne Badverluste durch Sprühnebelbildung; Reduzierte Verunreinigung der Lüftungsanlage; geringere Verunreinigung der Beschichtungsanlagen			
CR Netzmittel	Atotech	27619-97-2	Hartchrom Chrom (VI)	x		1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure 6:2 FTS (H4PFOS)	Ja	Poulsen et al. 2013, Atotech	<a href="http://www.ahc-surface.com/pdf-downloads/Sales%20of%20Chemicals%20-%20Instructions/Chromium/Chromium%20514/RIAG%20Cr%20Wetting%20Agent_E.pdf">http://www.ahc-surface.com/pdf-downloads/Sales%20of%20Chemicals%20-%20Instructions/Chromium/Chromium%20514/RIAG%20Cr%20Wetting%20Agent_E.pdf</a>
MiniMist Li- quid	MacDer-mid	27619-97-2	?		x	Maleinsäure	Ja	Poulsen et al. 2013	
MACUPLEX XD7571	MacDer-mid	203-742-5	?		x	Maleinsäure	Ja	MacDermid, eigene Recherche	
SurTec 850 S	SurTec Scandi-navia	k.A. im SDB	?		x	Keine Informationen über das Alternativprodukt; jedoch PFOS frei; SurTec 850 nicht	Ja	Poulsen et al. 2013	

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
						mehr im Programm (schriftliche Mitteilung am 26.11.2015 SurTec)			
SurTec 850 S K4 (quadruple concentration of the SurTec 850 S above)	SurTec Scandinavia	k.A. im SDB	kann in allen Cr-(VI) basierte Prozesse verwendet werden; einschließlich Hartchrom		x	Keine Informationen über das Alternativprodukt, außer dass es PFOS frei und frei von Fluor sein soll. Einschließlich Hartchrom; kann in allen Cr-(VI) basierten Prozessen verwendet werden.	Ja	Poulsen et al. 2013	
SLTOCHROM CR 1271	Schloetter	27619-97-2	dekorative Verchromung	x		Tridecafluorooctansulfonsäure(H4PFOS)	Ja	eigene Recherche	<a href="https://www.schloetter.de/fileadmin/pdf/public_de/05/05053_Netzmittel_SLTOCHROM_CR_1270.pdf">https://www.schloetter.de/fileadmin/pdf/public_de/05/05053_Netzmittel_SLTOCHROM_CR_1270.pdf</a>
CL- AKChrom-protector BA	CL-Technology	k.A. im SDB	Glanz-und Hartchrom	?	?	Tensidgemisch, keine weiteren Informationen liegen vor (u.a. über Inhaltsstoffe)	Ja	eigene Recherche	<a href="http://www.cl-technology.de/functional_processes/technical_chrome_plating/chrome_wetting_agent_ba/index_eng.html">http://www.cl-technology.de/functional_processes/technical_chrome_plating/chrome_wetting_agent_ba/index_eng.html</a>

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
CHROM NETZ-MITTEL-LF	CL-Tech-nology	k.A. im SDB	Glanz-und Hartchrom	?	?	Tensidgemisch, keine weiteren Informationen liegen vor (u.a. über Inhaltsstoffe)	Ja	eigene Recherche	<a href="http://www.cl-technology.de/funktionelle_prozesse/technische_verchromung/e650/index_geger.html">http://www.cl-technology.de/funktionelle_prozesse/technische_verchromung/e650/index_geger.html</a>
Non Mist-L	Uyemura	k.A.		?	?	nicht PFOS basiert, keine weiteren Informationen verfügbar	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013	<a href="http://www.uyemura.com/electroless-gold-miralloy-tin-nickel-plating.htm#mist">http://www.uyemura.com/electroless-gold-miralloy-tin-nickel-plating.htm#mist</a>
Cancel ST-45	Plating Re-sources, Inc. (plating.com)	k.A.	Glanzchrom auf Basis-Chrom (VI)	?	?	nicht PFOS basiert, keine weiteren Informationen verfügbar	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013	<a href="http://www.plating.com/cancelst45.htm">http://www.plating.com/cancelst45.htm</a>
FS-600 High foam	Plating Re-sources, Inc. (plating.com)	k.A.	dekorative Verchromung	x		nicht PFOS basiert, jedoch fluorierter Ersatzstoff; keine weiteren Informationen verfügbar	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013	<a href="http://www.plating.com/fs.htm">http://www.plating.com/fs.htm</a>
FS-750 Low foam	Plating Re-sources, Inc. (plating.com)	k.A.	dekorative Verchromung und Hartchrom	x		nicht PFOS basiert, jedoch fluorierter Ersatzstoff; keine weiteren Informationen verfügbar	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013	<a href="http://www.plating.com/fs.htm">http://www.plating.com/fs.htm</a>

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
Ankor Wetting Agent FF	Enthone Inc. (a Cook-son Electronics Company)	26635-93-8	Glanzchrom		x	(Z)-Octadec-9-enylamine, ethoxylated, Oleylaminethoxylat Frei von Fluor. Um die Leistung aufrecht zu erhalten muss es kontinuierlich zugegeben werden. Es kann jedoch nur für dekoratives Chrom verwendet werden, nicht für Hartverchromung.	Ja	Poulsen et al. 2013	<a href="http://enthone.com/Product_Finder/ANKOR_Wetting_Agent_FF.aspx">http://enthone.com/Product_Finder/ANKOR_Wetting_Agent_FF.aspx</a>
ANKOR® Hydraulics MS	Enthone Inc. (a Cook-son Electronics Company)	27619-97-2	Hartchrom	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- Tridecafluorooctansulfonsäure (H4PFOS) schaumfreies Netzmittel ; Bewährt in unterschiedlichsten Anlagen; geeignet bei nach-folgender Vakuumverdampfung	Ja	Ethonne	<a href="http://enthone.com/Industries/Heavy_Equipment_Energy/Technology_Selector/Products/ANKOR_Hydraulics.aspx">http://enthone.com/Industries/Heavy_Equipment_Energy/Technology_Selector/Products/ANKOR_Hydraulics.aspx</a>
ANKOR® PF 1	Enthone Inc. (a Cook-son Electronics Company)	27619-97-2	Hartchrom	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- Tridecafluorooctansulfonsäure (H4PFOS) schaumfreies Netzmittel in Verbindung mit ANKOR Hydraulics Pro-	Ja	Ethonne	<a href="http://enthone.com/Product_Finder/ENTHENE_PFOS-Free_Solutions.aspx">http://enthone.com/Product_Finder/ENTHENE_PFOS-Free_Solutions.aspx</a>

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
						zess und speziell für diese Anwendung entwickelt.			
ANKOR® Dyne 30 DC	Enthone Inc. (a Cookson Electronics Company)	27619-97-2	Glanzchrom auf Basis Cr(VI)	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8- Tridecafluoroctansulfonsäure (H4PFOS)	Ja	Ethone	<a href="http://enthone.com/Product_Finder/ENTHONE_PFOS-Free_Solutions.aspx">http://enthone.com/Product_Finder/ENTHONE_PFOS-Free_Solutions.aspx</a>
ANKOR® Dyne 30 MS	Enthone Inc. (a Cookson Electronics Company)	27619-97-2	Hartchrom Kunststoff-beize Glanzchrom auf Basis Cr(VI)	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8- Tridecafluoroctansulfonsäure (H4PFOS) schaumfreies Netzmittel; bewährt in unterschiedlichsten Anlagenotypen	Ja	Ethone	<a href="http://enthone.com/Product_Finder/ANKOR_Dyne_30_MS.aspx">http://enthone.com/Product_Finder/ANKOR_Dyne_30_MS.aspx</a>
UDIQUE® Wetting Agent PF 2	Enthone Inc. (a Cookson Electronics Company)	27619-97-2	Kunststoff-beize	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8- Tridecafluoroctansulfonsäure (H4PFOS) niedrig schäumendes Netzmittel	Ja	Ethone	<a href="http://enthone.com/Product_Finder/ENTHONE_PFOS-Free_Solutions.aspx">http://enthone.com/Product_Finder/ENTHONE_PFOS-Free_Solutions.aspx</a>
TIB Suract CR-H	TIB Chemicals	k.A. im SDB	Glanzverchromung		x	Die Alternative (Alkylsulfonat) hat eine Seifenstruktur und ist frei von Fluor.	Ja	Poulsen et al. 2013 Blepp et al. 2013	<a href="http://www.tib-chemicals.com/anorganische-">http://www.tib-chemicals.com/anorganische-</a>

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
									spezialchemika-lien/galvanochemik alien/produktliste-nach-chemie/
PROQUEL OF	Kiesow Dr. Brinkmann	27619-97-2	nicht-dekoratives Hartverchromen	x		1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure 6:2 FTS (H4PFOS)	Ja	Poulsen et al. 2013; Blepp et al. 2013	<a href="http://www.kiesow.org/aktuelles/aktuelles-detailseite/article/proquel-of-mit-grossem-erfolg/">http://www.kiesow.org/aktuelles/aktuelles-detailseite/article/proquel-of-mit-grossem-erfolg/</a>
F-53 Chromic Fog Inhibitor	Hangzhou Dayang-chem Co. Ltd.	k.A.		x		Potassium 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(perfluorohexyloxy)ethane sulfonate	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013 Wang et al. 2013	
F-53B Chromic Fog Inhibitor	Hangzhou Dayang-chem Co. Ltd.	k.A.		x		Perfluorochloro ether sulfonate for hard chrome plating (potassium 2-(6-chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorohexyloxy)-1,1,2,2-tetrafluoroethane sulfonate)	nicht auffind-bar	Poulsen et al. 2013 Wang et al. 2013	

Produkt-name	Her-steller	CAS-Nr.	Anwen-dungs-bereich	Fluoriert	Fluorfrei	Bemerkung	SDB <sup>18</sup> vorh. (Ja/ Nein)	Referenz	Webseite
Helio Chrome Wetting Agent FF	Walter Kasper	27619-97-2	Hartchrom	x		3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- Tridecafluoroctansulfonsäure (H4PFOS) Netzmittel für Hartchromverfahren. PFOS frei, schaumfrei	Ja	Walter Kasper und eigene Recherche	<a href="http://kwalter.de/assets/files/sdb_downloads/13/13_de_2015.pdf">http://kwalter.de/assets/files/sdb_downloads/13/13_de_2015.pdf</a>
Antifog CR	Chemisol GmbH & Co. KG	k.A.	Glanzverchromung		x	Laut Hersteller: PFOS- und halogenfreies Tensid.	nicht auffindbar	Chemisol und eigene Recherche	<a href="http://www.chemisol.de/docs/ga_antifog_cr.pdf">http://www.chemisol.de/docs/ga_antifog_cr.pdf</a>
Antifog V4	Chemisol GmbH & Co. KG	k.A.	Hartchrom		x	Laut Hersteller: PFOS – und halogenfreies Tensid	nicht auffindbar	Chemisol und eigene Recherche	<a href="http://www.chemisol.de/docs/ga_antifog_v4.pdf">http://www.chemisol.de/docs/ga_antifog_v4.pdf</a>
Antispray S	Coventya	26635-93-8	Glanzchrom		x	(Z)-Octadec-9-enylamine,ethoxylated (Oleylaminethoxylat)	Ja	Coventya	<a href="http://www.coventya.com/assets/Technical-Information/Decoration/german/Process-Flash-ANTISPRAY-S-10.2012-de.pdf">http://www.coventya.com/assets/Technical-Information/Decoration/german/Process-Flash-ANTISPRAY-S-10.2012-de.pdf</a>

Die Übersicht der Ersatzstoffe zeigt zunächst ein großes Angebot, welches mittlerweile auf dem Markt vorhanden ist. Bei der überwiegender Anzahl der Ersatzstoffe ist auffällig, dass es sich um die CAS-Nummer 27619-97-2 (1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonsäure, H4PFOS) handelt. In wenigen Ausnahmen wie dem F53 gibt es keine CAS Nummer und kein Sicherheitsdatenblatt<sup>20</sup>. Die Risiken hinsichtlich Abbaubarkeit, Persistenz und Ökotoxizität bei der Verwendung dieser Einsatzstoffe sind noch nicht abschätzbar, da nicht ausreichend getestet wurde. Laut Tabelle 3 sind immerhin neun Produkte fluorfrei, mit drei wesentlichen Ersatzsubstanzen, das Alkylsulfonat von TIB Suract CR-H, Maleinsäure CAS-Nr. 203-742-5; sowie das Oleylaminethoxylat CAS-Nr. 26635-93-8

In vielen Fällen wurde PFOS jedoch durch polyfluorierte Tenside (PFT) ersetzt, wie beispielsweise H4PFOS bzw. 6:2 FTS (Fumetrol 21; Enthone Produkte etc.). Bei diesen fluorierten Ersatzprodukten handelt es sich in der Regel um Substanzen, die chemisch nahe Verwandte von PFOS sind. Daher kann grundsätzlich auch von einem möglicherweise vergleichbaren Umweltschädigungspotential ausgegangen werden. Weiterhin ist anzunehmen, dass bei deren Abbau perfluorierte und somit hoch persistente Abbauprodukte entstehen. Aufgefallen ist ebenso, dass die allermeisten der Produkte keinen Vermerk zum PFC-Gehalt haben. Die Verwendung von H4PFOS als der am weitesten verbreiteten Alternative oder andere fluorierten Ersatzstoffe unterliegt derzeit keiner gesetzlichen Beschränkung.

Weiterhin liegt der Verbrauch von diesen Ersatzstoffen für PFOS zur Erreichung ähnlicher Eigenschaften in jedem Fall um ein Vielfaches höher<sup>21</sup>. Die fluorfreien Ersatzstoffe und deren Inhaltsstoffe sind oftmals nicht bekannt. Somit ist es schwer diese Produkte zu bewerten. Die vollständig fluorfreien Produkte erfordern durch den Anwender (Betreiber einer Galvanik) einen höheren technischen Aufwand im Vergleich zur bisherigen Verwendung von PFOS oder fluorhaltigen Alternativen. Der Einsatz muss verdünnt und - anders als bei den Fluortensiden - in kleineren Dosierungen verteilt über den Tag erfolgen. Zudem wird eine kontinuierliche Umwälzung des Elektrolyten, z.B. durch Rühren oder Pumpen, empfohlen. Es ist nachgewiesen, dass die von den Kunden geforderten technischen Spezifikationen eingehalten werden.

Das Thema Stand der Technik beim Einsatz von PFOS in Galvaniken besteht bereits seit mehreren Jahren im Unterarbeitskreis der Bund-Länder-Arbeitsgruppe (Abwasser) zur Neukonzeptionierung des Anhangs 40 der Abwasserverordnung. U.a. war ein Anliegen eine Checkliste für zu prüfende Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung des Eintrags von PFOS aus Galvaniksystemen in die Umwelt zu erstellen.

Bei Neuentwicklungen von alternativen Substanzen sollte auch die Umweltgefährdung mit berücksichtigt werden. Hier könnte ebenfalls eine Art kontinuierliche Sammlung und Überprüfung von Substituten für spezielle funktionelle Anforderungen als Thema aufgenommen werden um den Ersatz mittel- bis langfristig zu ermöglichen.

### 8.1.2 Exposition

Laut Zangl et al. (2012) liegt der jährliche Eintrag in die Umwelt durchschnittlich zwischen 5 und 7% der eingesetzten PFOS-Menge. Eine weitere Quelle belegt (UK\_EK 2004), dass pro Betrieb über einen Zeitraum von einem Jahr ca. 79 mg PFOS Luftemissionen an fallen.

<sup>20</sup> Evtl. in China anfragen.

<sup>21</sup> Bei H4PFOS braucht man im Vergleich zu PFOS die 2-10 fache Menge um dieselben Effekte (gewünschter Aerosolrückhalt) zu erzielen.

Die Prozesse in der Galvanotechnik sind bezüglich der Art und des Ausmaßes von Umweltemissionen sehr ähnlich. Die wesentlichen Emissionen entstehen durch die Spülsschritte zwischen den Elektrolyten sowie durch den Austausch von verbrauchten Lösungen. Bestens geeignet wären Daten, die sowohl auf den Produktionsdurchsatz bezogen sind als auch auf die behandelte Fläche (in m<sup>2</sup>), aber hierfür liegen kaum Angaben vor.

In der folgenden Tabelle werden die Stoffeigenschaften von PFOS und 6:2 FTS dargestellt (DuPont 2012). Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass 6:2 FTS eine schnelle Bioelimination hat und deshalb nicht bioakkumulativ ist. Im Gegensatz dazu ist PFOS jedoch sehr biopersistent und bioakkumulativ ist. Kurzkettige Fluortenside wie PFBS sind deutlich besser wasserlöslich, reichern sich deshalb nicht in Organismen an, sind aber grundwassergängig, langlebig und verteilen sich in der Umwelt.

Die geringere Stabilität des 6:2 FTS im Vergleich zu PFOS führt somit vermutlich auch zu einer Zersetzung im Verchromungsprozess, durch den weitere fluorierte Produkte entstehen.

**Tabelle 4: Stoffeigenschaften von 6:2 FTS und PFOS DuPont (2012)**

	6:2 FTS F(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -	PFOS F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> -
Säuregrad pH-Wert	2-3	< -1
Akute Toxizität für Fische, LD <sub>50</sub>	>107 mg/L	78 mg/L
Akute Toxizität für Daphnien EC <sub>50</sub>	>109 mg/L	58 mg/L
Akute Toxizität für Algen EC <sub>50</sub>	>96 mg/L	48.2 mg/L
90-Day Fish Early Life-Stage NOEC	2.62 mg/L	0.29 mg/L
Bioakkumulation	Nicht bioakkumulativ	bioakkumulativ
akute orale Toxizität LD <sub>50</sub> (Ratte, männlich)	2,000 mg/kg	233 mg/kg
28-Tage Ratte orale, NOAEL-Werte wiederholte Aufnahme	15 mg/kg/day	1.77 mg/kg/day

Im Vergleich zu PFOS fehlen weitgehend für die Alternativen ökotoxikologische Untersuchungen sowie Informationen zu Abbauprodukten, Umweltrelevanz, Bioakkumulation und Toxizität. Man kann argumentieren, dass der Umstieg auf kürzerkettige C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub> Fluorverbindungen grundsätzlich keine „umweltfreundliche“ Alternative zu PFOS darstellt<sup>22</sup>, da auch diese PFC und deren Abbauprodukt langlebig in der Umwelt sind und sich somit über die Zeit anreichern.

<sup>22</sup> Generell nehmen die Bioakkumulation und die Toxizität mit der Moleküllänge ab.

Aufgrund ihrer Abbauprodukte und hohen Mobilität im Grund- oder Trinkwasser sowie der ggf. erforderlichen höheren Einsatzmengen ist die Anwendung von H4PFOS (oder anderen Fluortensiden) kritisch zu bewerten (Wienand et al. 2015). Ob diese Schlussfolgerung wirklich für alle Alternativen laut Tabelle 3 abgeleitet werden kann ist nicht eindeutig geklärt. Anreize für die Erfassung der Expositionspfade von weiteren Alternativen (fluorfreie) würden die Diskussion zum Ersatz von PFOS wieder voranbringen und eine PFOS-freie Galvanik auf eine breitere technisch-wissenschaftliche Grundlage stellen.

Ein Ergebnis einer der wenigen Untersuchungen ist zudem die problematische Anwesenheit des PFBS in den technischen PFOS-Formulierungen, (Ausnahme Netzmittel NCR, Blasberg-Werra-Chemie), da PFBS offensichtlich als umweltrelevant einzustufen ist und auch schon in Oberflächen-, Grund- und Mineralwasser gefunden wird. PFBS sorbiert nur an frischer Aktivkohle, ein entsprechend häufiger Wechsel der Aktivkohle erweist sich oftmals nicht als wirtschaftlich.

Generell gilt eine stoffverlustminierte Prozesstechnik als Stand der Technik. Sie ist das Ergebnis einer Systemoptimierung zwischen Maßnahmen zur Vermeidung von Stoffverlusten und umweltgerechter Entsorgung des nicht vermeidbaren Restabwassers und Abfalls.

## 9 Ausblick – Zukünftige Entwicklung

### 9.1 Ersatz von PFOS und Chrom(VI)-freie Verfahren

Im Bereich der funktionalen Verchromung hat der Ersatz der klassischen Hartchromelektrolyte auf Chrom(VI)-Basis, die den Einsatz chemisch extrem stabiler Tenside wie PFOS oder H4PFOS bisher häufig erforderten, durch PFOS/PFC-freie Chrom(III)-Verfahren oder durch das Flammenspritzen in Einzelfällen bereits begonnen. Die Möglichkeiten und Grenzen der Ersatzverfahren waren das Hauptthema der Oberflächentage des ZVO, die im Oktober 2015 stattfanden.

Der Themenblock „Funktional Metall“ wurde mit Blick über den Tellerrand von Herrn H. Horsthemke der Firma Enthone GmbH in seinem facettenreichen und praxisnahen Vortrag „Systematische Vorgehensweise und Status der Evaluierung von Hartchromalternativen“ abgerundet (Horsthemke, H. (2015). Er legte dar, welche Vielzahl von positiven Eigenschaften eine Hartchrom-Alternative gleichzeitig erfüllen müsste. Daraus wurde klar, dass die klassische Hartchromschicht in absehbarer Zeit nicht durch ein einzelnes Verfahren, sondern nur einzelfallbezogen durch eine Vielzahl von Alternativen ersetztbar ist. Herr Horsthemke zeigte auf, in welchen Einsatzbereichen Cr(III)-basierte, Cr-freie elektrolytische und nicht elektrolytische Verfahren die Hartchromoberfläche ersetzen können, wies aber auch darauf hin, dass sich bei ursprünglich Chrom(VI)-freien Alternativen, wie etwa dem Flammenspritzen von Chromlegierungen wiederum Chrom(VI) bilden kann. Abschließend regte er an, die Kosten von Alternativen im Vergleich zum Einsatz von Chrom(VI) in einer nahezu emissionsfreien Anlage, etwa einem geschlossenen Reaktor bei Unterdruck, zu prüfen<sup>23</sup>.

Die Zukunft des i.S. von REACH autorisierten Umgangs mit Chrom(VI) könnte demnach in geschlossenen Anlagen liegen, die ggf. bei Unterdruck betrieben werden. Da diese Anlagen nahezu keine Chromsäureaerosole mehr in die Raumluft emittieren, kommen solche Anlagen ohne Per- oder polyfluorierte Tenside wie PFOS aus. Dies wird durch Erfahrungen der Firma Topocrom in Stockach,

<sup>23</sup> Galvanotechnik, Ausgabe 11/2015

Gramm Technik GmbH in Heimerdingen (Altheimer, R. 2014) und Hartchrom AG in Steinach bestätigt.

## 9.2 Ersatz von PFOS durch fluorfreie Tenside

Hier sollten die verschiedenen Galvanikverfahren differenziert betrachtet werden. Bisher steht eine systematische Potentialanalyse des Einsatzes von Alkylsulfonaten in der Galvanik noch aus. Solch eine Analyse könnte in Zusammenarbeit mit einigen Galvanikunternehmen durchgeführt werden, die mittelfristig bzw. kurzfristig (innerhalb einer Genehmigungsplanung) ganz auf den Einsatz von PFCs verzichten möchten. In diese Analyse würden sinnvollerweise die Fachfirmen und die Hersteller der Alkylsulfonate bzw. weiterer PFC-freier Tensidsysteme einbezogen werden.

Ausgehend von den positiven Erfahrungen in der Glanzverchromung erscheint es sinnvoll, systematisch nach weiteren Anwendungsfeldern für Alkylsulfonate in der Galvanik (besonders Hartverchromung) zu suchen, in denen bisher noch PFC-haltige Systeme zum Einsatz kommen. Derzeit werden statt PFOS verstärkt kürzerkettige per- und polyfluorierte Verbindungen eingesetzt. Diese Praxis ähnelt dem Vorgehen in der Textilbranche. Im Bereich der Outdoorbekleidung sollen per- und polyfluorierte Verbindungen die dauerhafte witterfeste Ausrüstung sicherstellen („Durable Water Resistant“, DWR). Auch hier wurden C8-PFCs zunächst durch C6- und C4-Fluorverbindungen ersetzt.

Durch den Einsatz von Alkylsulfonaten und vergleichbaren, fluorfreien Tensiden sollte es in absehbarer Zeit möglich sein, auf den Einsatz von per- und polyfluorierten Verbindungen in den meisten Prozessen der Galvanik zu verzichten. Dies schließt auch kürzerkettige per- und polyfluorierte Stoffe ein, die derzeit als PFOS-Ersatz verwendet werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass für sehr spezielle funktionelle Anforderungen der Ersatz nur mittel- bis langfristig möglich ist. Auch dies wäre ein wichtiges Ergebnis einer prozessspezifischen Potenzialanalyse. Es benötigt hier Anreize, dass mehr Forschung für die Anwendung und ökotoxikologische Untersuchungen von fluorfreien Substanzen investiert wird.

Bei der Ausnahme in der EU-POP-VO für das Hartverchromen („Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen“) könnte man eine Liste führen mit den technischen Möglichkeiten, welche bereits heute fluorfreie bzw. technische Alternativen einsetzen.

Mit Unterstützung von Umweltbehörden könnten mittels Stakeholder-Anhörungen, Testreihen, die zu Produktinnovationen führen und bei Unternehmen auf Interesse stoßen, weitere PFC-freie Alternativen entdeckt, gefördert sowie transparenter für alle Beteiligte gestaltet werden. Es ist ebenfalls davon auszugehen, dass eine forcierte öffentliche Promotion des Themas den Prozess zur Substitution der PFOS in der Galvanik erheblich beschleunigen würde. An diesen Punkten besteht weiterer, hieran anknüpfender Bearbeitungsbedarf.

## 9.3 Daten zur Festlegung eines PFOS-Abwassergrenzwertes

Ein Ergebnis der Literaturstudien und Interviews war, dass es bislang keine über Einzelfälle hinausgehende Veröffentlichung oder systematische Auswertung über die zu erreichenden Ablaufkonzentrationen von PFOS im behandelten Galvanikabwasser gibt. Eine solche Auswertung wäre aber die Voraussetzung dafür, dass die politisch geforderte Festsetzung eines PFOS-Grenzwertes im Industrieabwasser im Anhang 40 zur Abwasserverordnung oder dem zukünftigen BVT für die Oberflächen-

behandlung von Metallen und Kunststoffen erfolgen kann. Um einen neuen Grenzwert für PFOS festzulegen zu können, besteht aktueller Forschungsbedarf<sup>24</sup>.

## 9.4 Aktualisierung der POP-Verordnung

Wie in Kapitel 6.2.1 begründet, regen wir an zu prüfen, ob bei der Fortschreibung der POP-Verordnung der Einsatz von PFOS nicht nur an die Bedingung des „geschlossenen Kreislaufsystems“, sondern auch im funktionalen Verchromungsbereich an die Bedingung „überwachtes Galvanotechniksystem“ geknüpft werden kann.

<sup>24</sup> Beschluss auf der 74. Umweltkonferenz

## 10 Quellenverzeichnis

- Altheimer, R. (2014): „Selektive High-Speed-Verchromung“; in: Journal für Oberflächentechnik, Ausgabe 3/2014, S.66ff
- Blepp et al. (2013): Blepp, M.; Baron, Y.; Bunke, D. (2013): Sachstandsbericht „Ersatz von PFOS in der Galvanik durch halogenfreie Ersatzstoffe“; Öko-Institut e.V., Freiburg. Auftraggeber: Umweltbundesamt (UBA), Dessau;
- Buser, A., Morf, L. (2009): Substance Flow Analysis of PFOS and PFOA. Perfluorinated surfactants perfluorooctan-sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in Switzerland. Environmental studies no. 0922. Federal Office for the Environment, Bern 2009.
- CTAC (2015): CTAC Consortium BRI-161407576v4 PRESS RELEASE; February 4, 2015;  
<http://www.jonesdayreach.com/SubstancesDocuments/CTAC%20Press%20Release%20Conclusion%20plus%20Annex%20+%20Cons%20Agt+amendm.PDF>
- DuPont (2012): DuPont Surface Protection Solutions. DUPONT™ CAPSTONE® REPELLENTS AND SURFACTANTS PRODUCT STEWARDSHIP DETAIL.
- Horsthemke, H. (2015): Systematische Vorgehensweise und Status der Evaluierung von Hartchromalternativen; Vortrag von Helmut Horsthemke, Enthone GmbH; Konferenz ZVO-Oberflächentage 2015 und 54. DGO-Jahrestagung, Berlin 24. September 2015
- Fath, A. (2008): Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwässer. Projektnummer: BUT 015; gefördert durch das Umweltministerium Baden-Württemberg. Abschlussbericht vorgelegt am 20.12.2008 von Dr. Andreas Fath, Hansgrohe AG. (2008).
- Lausmann, G.A.; Unruh, J.N. (2006): Die galvanische Verchromung; zweite komplett überarbeitete Auflage 2006. ISBN 3-87480-216-7
- Moosbach, E. (2015): Seminar Zentrum für Oberflächentechnik Schwäbisch Gmünd e.V (Z.O.G); Grundkurs Hartchrom: Prozessbetrachtung und Eigenschaften“ Dr. E. Moosbach Galvanotechnik 7/2015
- Poulsen et al. (2013): Substitution of PFOS for use in nondecorative hard chrome plating; ed. by The Danish Environmental Protection Agency. Verfügbar unter <http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.pdf>.
- Seßler, B. (2014): Berthold Seßler ENTWICKLUNG DER PERFLUORIDE ALS NETZMITTEL IN DER OBERFLÄCHENTECHNIK. Verfügbar unter [http://www.arge-ot.at/fileadmin/content/Dokumente/2014\\_Symposium/5.11/04\\_201411\\_Wien\\_AOTSeßler.pdf](http://www.arge-ot.at/fileadmin/content/Dokumente/2014_Symposium/5.11/04_201411_Wien_AOTSeßler.pdf)
- Schwarz et al. (2011): Dr. Reinhard Schwarz, Alexander Schiffer, Prof. Dr. Klaus. Fischwasser; Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredlung; Beitrag zur Fachtagung „Per- und polyfluorierte Verbindungen und keine Ende - Daten, Trends und neue Erkenntnisse am 14/15.05.2011 beim LFU München
- Jenlink, T.W. (2015): Branchenführer Galvanotechnik 2015/16. Nachschlagewerk für galvanische Betriebe und Anwender galvanischer Überzüge (14. Aufl.). Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag.
- UK\_EK (2004) / Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A.: Environmental risk evaluation report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS), Environment Agency, Building Research Establishment Ltd Risk and Policy Analysts Ltd, 2004.
- UBA BVT (2005): Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen September 2005 mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung.
- UNEP/POPS/COP.7/INF/21 (2015): Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; UNEP (Hrsg.), Draft – Revised January 2015.
- Wang et al. (2013): First Report of a Chinese PFOS Alternative Overlooked for 30 Years: Its Toxicity, Persistence, and Presence in the Environment; dx.doi.org/10.1021/es401525n; Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 10163–10170

Wienand et al. (2015): Dr. Nils Wienand; Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski; Prof. Dr. Hans-Willi Kling: Perfluortenside und Alternativen in der Galvanik – Fortschritte zur Kreislaufführung. Die Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) ist seit dem Vorfall in der Möhnetalsperre im Jahr 2006 nur unter Auflagen in der Oberflächen bearbeitenden Industrie zulässig (Verordnung 757/2010/EU). Viele Betriebe haben auf „PFOS-freie“ Produkte umgestellt. Wasser + Abwasser Modernisierungsreport 2014/2015

Wiethölter (2014): Chrom(VI) – Emissionsmanagement mit PFOS – und schaumfreien Netzmitteln in Chromelektrolyten. Oberflächen 2014 (10), S. 1–5.

Zangl, S; Blepp, M.; Marquardt, M.; Moch, K. (2012): Nationale Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs) – PBDE und PFOS in Erzeugnissen und im Recyclingkreislauf; Öko-Institut e.V. in Kooperation mit Institut für Ökologie Wirth, O.; und Politik (Ökopol) GmbH & Eurofins GfA Lab Service GmbH Homburg, B.; Temme, C. im Auftrag des Umweltbundesamts (UBA), Dessau; 2012.

## 11 Anhang

### 11.1 Dokumentation der Interviews (Ergebnisprotokolle)

Der entwickelte Fragebogen wurde gemeinsam mit dem Umweltbundesamt abgestimmt. Die entsprechenden Fragen sind im Ergebnisprotokoll analog der Übersicht der Interviewpartner in Tabelle 2 dokumentiert.

#### 11.1.1 Firma A

Tabelle 5: Dokumentation Firma A: Unternehmensdaten

Unternehmensdaten	
Anlagenklassifizierung	
Anlagenart:	Funktionelle Verchromung Lohnbetrieb Hartchromanlage
Wirkbadvolumen Chrom m <sup>3</sup> :	54 m <sup>3</sup> Hartchromelektrolyte
Anlagen-Baujahr:	1978 / 2011
Zu veredelnde Basismaterialien:	35 m <sup>3</sup> mischsaurer Chromelektrolyt (Methansulfonsäure-Basis) 300 g/l Chromtrioxid mit PFOS Schwefelsäure Elektrolyte: 20 m <sup>3</sup> mit PFOS Entchromen: 9 m <sup>3</sup> mit NaOH

Tabelle 6: Dokumentation Firma A: Interview

Lfd. Nr	Frage	Antwort
1	Bei welchen Galvanisierungsverfahren kommen PFOS/PFC in Ihrem Unternehmen zum Einsatz?	Hartchromelektrolyte Einsatzkonzentration PFOS: ca. 50 mg/l
2	Beschreiben Sie, welche Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC in Ihrem Betrieb realisiert wurden.	Abspülen der Werkteile über dem Prozessbad; Schließung des Chrom-VI- und PFOS-Kreislaufes durch prozessintegriertes Recycling der Chromelektrolyte. Die sich im Kreislaufsystem anreichernden Fremdmetalle, wie Eisen, Nickel, Zink, Kupfer und Aluminium werden dem System durch batchweise Reinigung der Elektrolyte mittels Kationenaustausch entzogen.
3	Gab oder gibt es Faktoren, die eine weitergehende Kreislaufschließung bzw. Rückhaltung von PFOS/PFC behindern oder ausschließen?	Die Verdunstertechnologie wird nicht eingesetzt, weil die Chrombäder über dieselbe Abluftanlage abgesaugt werden wie die salzsäurehaltige Dekapierungen und alkalische Entfettungen (Altbestand). Dies würde eine Wiederverwendung des

Lfd. Nr	Frage	Antwort
		Waschwassers unmöglich machen. Täglich werden Verdunstungsverluste von ca. 1 m <sup>3</sup> aus der Regenerationsanlage wieder aufgefüllt. Dem steht ein Spülwasserüberhang von ca. 30 m <sup>3</sup> /Tag (6600 m <sup>3</sup> /Jahr) gegenüber. Das Spülwasser wird nicht auf PFOS behandelt.
4	Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?	Ja. Betriebswirtschaftlich sinnvoll ist eine Regenerationsanlage lt. dem Betreiber ab ca. 10 m <sup>3</sup> Wirkbadvolumen.
5	Wie hoch ist der jährliche Verbrauch an PFOS/PFC bezogen auf den jeweiligen Reinstoff?	Der mittlere Verbrauch an „Bayowet 248“, Fa. Lanxess, lag in den letzten Jahren bei ca. 12 Liter Jahresverbrauch. Das entspricht bei einer Wirkstoffkonzentration von 560g PFOS/l einem Jahresverbrauch von ca. 6,7 kg PFOS.
6	Nach welchen messtechnischen Kriterien werden PFOS/PFC nachdosiert und wie häufig?	Die Nachdosierung des PFOS-haltigen Tensides erfolgt bedarfsabhängig. Nach ursprünglicher Messung der Oberflächenspannung mittels Ringtensiometer wird heute nach langjähriger Erfahrung aufgrund von Erfahrungswerten nachdosiert.
7	Gibt es Faktoren, die einer messtechnisch gesteuerten Nachdosierung von PFOS/PFC entgegenstehen?	Nein
8	Ist bekannt, wie hoch die elektrochemische Abbaurate von PFOS/PFC im Prozess ist?	Nein
9	Wie lange verbleiben PFOS/PFC im Kreislauf?	In 55 m <sup>3</sup> Chromelektrolyten mit 50 mg PFOS/l liegen 2,75 kg PFOS vor. Da jährlich 6,7 kg PFOS nachdosiert werden beträgt die Verweildauer im Kreislauf in erster Näherung $2,75 : 6,7 = 0,41$ Jahre.
10	Welche weiteren Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung von PFOS/PFC wurden geprüft und welche sind anwendbar? Welche Maßnahmen waren nicht anwendbar und warum?	Fehlgeschlagener Versuch die Kreislaufführung durch einen Vakuumverdampfer zu erhöhen. Versuchsweise wurde ein Halar-beschichteter Vakuumverdampfer aus Stahl eingesetzt. Aufgrund von Materialproblemen und mangelnder Beständigkeit gegen die aufkonzentrierte Chromsäure wurde der Verdampfer sehr schnell defekt. Anmerkung: ggf. Angriff des Materials durch Flussäurebildung aus dem SiF <sub>6</sub> des mischsauren

Lfd. Nr	Frage	Antwort
		Elektrolyten.
11	Auf welchen Emissionspfaden und wie oft werden PFOS/PFC aus dem Kreislauf ausgeschleust?	<p>Folgende „undichte Stellen“ des PFOS-Kreislaufes können identifiziert werden:</p> <p>Entsorgung des Chromhydroxidschlammes aus der Abwasserbehandlung</p> <p>Entsorgung von Bariumsulfatschlamm aus dem „Abstumpfen“ des Chrombades. (Anmerkung: damit wird der Sulfat-Überschuss mancher Elektrolyte entfernt)</p> <p>Entsorgung von Bleichromatschlamm und verbrauchten porösen Bleianoden</p> <p>Regenerate des Kationenaustauschers im Chrom-VI-Kreislauf</p> <p>Ableitung des behandelten Abwassers (ca. 30m<sup>3</sup>/d bzw. 6600 m<sup>3</sup>/a)</p> <p>Entsorgung von Gestellen (ca. 1x/a), Wannen und Abluftkanälen (ca. alle 20 Jahre)</p>
12	Wie wird mit PFOS/PFC-haltigen Tropfverlusten, Bodenabwässern und Abwasser aus Abluftwäsichern bzw. Tropfenabscheidern verfahren?	Alle diese Abwässer werden über die Chrom-VI- Charge behandelt.
13	Liegen Analysen der anfallenden PFOS/PFC-haltigen Abfälle (z.B. Ionenaustauscherharze, Adsorbentien, Galvanikschlämme, verbrauchter Chromelektrolyt, Bariumsulfatschlamm) vor?	Nein.
14	Welche Mengen an PFOS/PFC werden durch die Entsorgung der o.g. Abfälle jährlich ausgeschleust?	<p>Chromhydroxidschlamm: 6-8 t/a</p> <p>Bleichromatschlamm: 400 kg/a</p> <p>Bariumsulfatschlamm: Menge und PFOS-Gehalt unbekannt</p>
15	Durch welches physikalisch-chemisches Behandlungsverfahren werden die PFOS/PFC-haltigen Abfälle entsorgt?	Die Chromhydroxidschlämme gehen zur Chromrückgewinnung in die Verhüttung.
16	Welche PFOS-Ersatzstoffe sind Ihnen bekannt bzw. wurden Ihnen von Ihren Chemikalienlieferanten angeboten?	Proquel OF, Fa. Kiesow
17	Welche Erfahrungen haben Sie mit PFOS-Ersatzstoffen gemacht?	Keine

### 11.1.3 Firma B

Tabelle 7: Dokumentation Firma B: Unternehmensdaten

Unternehmensdaten	
Anlagenklassifizierung	
Anlagenart:	Anlage zur funktionellen Verchromung
Wirkbadvolumen Chrom m <sup>3</sup> :	7,2 m <sup>3</sup> Hartchromelektrolyte, mischsauer Entchromen: 3,3 m <sup>3</sup> mit NaOH
Anlagen-Baujahr:	1996 (für diesen Standort, Bäder sind älter)
Zu veredelnde Basismaterialien:	Verschiedene Edelstähle (z.B. 1.4462)

Tabelle 8: Dokumentation Firma B: Interview

Lfd. Nr	Frage	Antwort
1	Bei welchen Galvanisierungsverfahren kommen PFOS/PFC in Ihrem Unternehmen zum Einsatz?	Wir setzen seit 2008 kein PFOS mehr ein (Wechsel auf Netzmittel Proquel OF in 2008). Es handelt sich hier nur um PFOS-Restkonzentrationen in den Bädern bzw. den Bad-Inlinern. In 11/2015 ist ein vollständiger Austausch des Chromsäureelektrolyten geplant, der dann kein PFOS mehr enthalten kann.
2	Beschreiben Sie, welche Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC in Ihrem Betrieb realisiert wurden.	Abspülen der Werkteile über dem Prozessbad, dann Nutzung der Kaskadenspülung mit drei Spülen.
3	Gab oder gibt es Faktoren, die eine weitergehende Kreislaufschließung bzw. Rückhaltung von PFOS/PFC behindern oder ausschließen?	Da wir PFOS-frei arbeiten und am Ende der Abwasserbehandlungskette mit einem Ionenaustauscherharz arbeiten (Lewatit MonoPlus M 500), sehen wir hier keinen weiteren Ansatz mehr zur Rückhaltung.
4	Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?	In Prinzip ja.
5	Wie hoch ist der jährliche Verbrauch an PFOS/PFC bezogen auf den jeweiligen Reinstoff?	Der mittlere Verbrauch an „Proquel OF“, Fa. Kiesow, lag in den letzten Jahren bei ca. 25-35 Liter Jahresverbrauch. Das Proquel OF enthält kein PFOS mehr. <i>Anmerkung IUW: Proquel OF enthält ca. 2% H4PFOS als Hauptwirkstoff (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure)</i>

Lfd. Nr	Frage	Antwort
6	Nach welchen messtechnischen Kriterien werden PFOS/PFC nachdosiert und wie häufig?	Die Nachdosierung des polyfluorierten Tensides erfolgt nur bedarfsabhängig. Der Plattentest (weiße handgroße Platte) zeigt durch Spritzer an, wie viel Aerosole sich bilden.
7	Gibt es Faktoren, die einer messtechnisch gesteuerten Nachdosierung von PFOS/PFC entgegenstehen?	Die geringen Mengen machen eine Dosierungseinrichtung uninteressant, die Mengen im ml Bereich können hier besser und sicherer von Hand zugegeben werden.
8	Ist bekannt, wie hoch die elektrochemische Abbaurate von PFOS/PFC im Prozess ist?	Nein.
9	Wie lange verbleiben PFOS/PFC im Kreislauf?	Es wird aktuell kein PFOS zugesetzt. Chromsäurewechsel in 11/2015 geplant.
10	Welche weiteren Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung von PFOS/PFC wurden geprüft und welche sind anwendbar? Welche Maßnahmen waren nicht anwendbar und warum?	Bevor der Ionenaustauscher in Betracht gezogen wurde, gab es kurz Überlegungen einen Vakuumverdampfer für die Abwasserbeseitigung einzusetzen. Die hohen Investitions- und Betriebskosten für einen Vakuumverdampfer haben eine Versuchphase bis jetzt verhindert.
11	Auf welchen Emissionspfaden und wie oft werden PFOS/PFC aus dem Kreislauf ausgeschleust?	Folgende „undichte Stellen“ des PFOS-Kreislaufes können identifiziert werden: Entsorgung des Chromhydroxidschlammes aus der Abwasserbehandlung Entsorgung von Bleichromatschlamm und verbrauchten porösen Bleianoden Ableitung des behandelten Abwassers Entsorgung von Gestellen (ca. 1x/a), Wannen und Abluftkanälen (ca. alle 25 Jahre)
12	Wie wird mit PFOS/PFC-haltigen Tropfverlusten, Bodenabwässern und Abwasser aus Abluftwäschen bzw. Tropfenabscheidern verfahren?	Alle diese Abwässer werden über die Chrom-VI- Charge und den PFOS-IAT behandelt.
13	Liegen Analysen der anfallenden PFOS/PFC-haltigen Abfälle (z.B. Ionenaustauscherharze, Adsorbentien, Galvanischlämme, verbrauchter Chromelektrolyt, Bariumsulfatschlamm) vor?	Ja, wir lassen unter Abwasser aus der Abwasserbehandlungsanlage vierteljährlich durch ein Labor beproben.
14	Welche Mengen an PFOS/PFC werden durch die Entsorgung der o.g. Abfälle jährlich ausgeschleust?	Da wir die Abwasseranlage in der Galvanik betreiben, werden die Chromabwässer aus der Hartverchromung von Zeit zu Zeit (je nach Arbeitsanfall) in separaten Chargen behandelt. Die

Lfd. Nr	Frage	Antwort			
		anfallende Schlammmenge für die Hartverchromung kann nicht einzeln ermittelt werden. Wir entsorgen pro Jahr ca. 20 t.			
15	Durch welches physikalisch-chemisches Behandlungsverfahren werden die PFOS/PFC-haltigen Abfälle entsorgt?	<p>Wir entsorgen Galvanikschlamm auf eine oberirdische Deponie</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>110109*</td> <td>Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten</td> <td>nickelhaltiger Galvanikschlamm</td> </tr> </table>	110109*	Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten	nickelhaltiger Galvanikschlamm
110109*	Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten	nickelhaltiger Galvanikschlamm			
16	Welche PFOS-Ersatzstoffe sind Ihnen bekannt bzw. wurden Ihnen von Ihren Chemikalienlieferanten angeboten?	Für das Proquel AF wurde uns 2008 das Proquel OF angeboten; die Umstellung erfolgte sofort.			
17	Welche Erfahrungen haben Sie mit PFOS-Ersatzstoffen gemacht?	Es wurden keine nennenswerten Unterschiede festgestellt.			

#### 11.1.4 Firma C

Tabelle 9: Dokumentation Firma C: Unternehmensdaten

Unternehmensdaten	
Anlagenklassifizierung:	
Anlagenart:	Hartchromanlage
Wirkbadvolumen Chrom m <sup>3</sup> :	Summe Hartchromelektrolyte: ca. 300 m <sup>3</sup> Schwefelsaure Elektrolyte: ca. 180 m <sup>3</sup> mischsäure Chromelektrolyte: ca. 120 m <sup>3</sup> (Methansulfonsäure-Basis) Entchromen: 6 m <sup>3</sup> mit NaOH + 6 m <sup>3</sup> mit HCl 16 %ig
Anlagen-Baujahr:	sukzessive seit 1950, Recyclinganlage seit 2013
Zu veredelnde Basismaterialien:	Grundstoffe: Stahl, Aluminium, Messing, Zink-Druckguss, Titan, Grauguss Produkte: Walzen und Zylinder für Druck- und Papierindustrie, Kolbenringe, Turbinenwellen, Werkzeugbau

Tabelle 10: Dokumentation Firma C: Interview

Lfd. Nr	Frage	Antwort
1	Warum kommen beim Hartverchromungsverfahren keine Tenside (PFOS/PFC) in Ihrem Unternehmen zum Einsatz?	<p>Die Firma C stellt zu 80% High-Tech-Oberflächen mit höchsten Anforderungen her. Gemäß der 28 jährigen Berufserfahrung des Abteilungsleiters kann ohne den Einsatz von PFOS bessere Qualität produziert werden. Aus Qualitätsgründen wird daher im gesamten Betrieb auf den Einsatz von PFOS/PFC und anderen Tensiden in den Chromelektrolyten verzichtet. Die Fehlerquote liegt bei &lt; 2%.</p> <p>Bezüglich Chromsäure werden regelmäßig Raumluftmessungen und - Biomonitoring für die Mitarbeiter durchgeführt. Dabei kommt es zu keinen Beanstandungen. Anmerkung: Chromsäure wird aus einer Ansetzstation ausschließlich flüssig nachdosiert.</p>
2	Beschreiben Sie, welche Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von Chromsäure in Ihrem Betrieb realisiert wurden.	<p>1. Abspülen der Werkteile über dem Prozessbad.</p> <p>2. Schließung des Chrom-VI-Kreislaufes durch prozessintegriertes Recycling der Chromelektrolyte. Die sich in den Chromelektrolyten anreichernden Fremdmetalle, wie Eisen, Chrom(III), Nickel, Zink, Kupfer, Titan und Aluminium werden dem System durch batchweise Reinigung der Elektrolyte mittels Kationenaustausch entzogen. Hierzu ist eine Verdünnung der Elektrolyte auf ca. 100 g/l Chromsäure erforderlich. Vor Inbetriebnahme dieser Recyclinganlage wurden ca. 50% der Elektrolyte extern entsorgt. Amortisation der Anlage in 1 a. Seither beträchtliche jährliche Einsparungen.</p> <p>3. Es werden 360° um die Badoberfläche herum stark dimensionierte, korrosionsbeständige Randabsaugungsanlagen aus Titan eingesetzt. Die Absaugung erfolgt sortenrein, d.h. getrennt nach schwefelsauren, mischsäuren Hartchrombädern und Entfettung / Entchromung. Dadurch können die sortenreinen Waschlösungen der Abluftwäscher zu 100% wieder in die jeweiligen Chrombäder zurückgeführt werden. Wärmerückgewinnung aus der Abluft wird praktiziert. Die Abluftgrenzwerte werden eingehalten.</p>
3	Gab oder gibt es Faktoren, die eine weitergehende Kreislaufschließung von	Der Einsatz der Verdunstertechnologie erwies

Lfd. Nr	Frage	Antwort
	Chromsäure behindern oder ausschließen?	sich als zu teuer. Die Elektrolyte werden bei 54°C – 70°C betrieben. Täglich werden Verdunstungsverluste von ca. 15 m <sup>3</sup> wieder aufgefüllt. Die Verfahren arbeiten nicht völlig abwasserfrei. Täglich fallen ca. 16 m <sup>3</sup> gering belasteten Abwassers v.a. beim Demontieren der Zylinder an. Konzentrate und Halbkonzentrate werden nicht behandelt.
4	Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?	Ja, unabhängig von der Betriebsgröße. <i>Anmerkung IUW: Diese Aussage widerspricht den Aussagen der Firmen A und D und muss hinterfragt werden. Sie gilt vermutlich nur für große Hartchrombetriebe. Die Firma A schätzt, dass sich die Fremdmetallentfernung über Kationenaustausch etwa ab 10 m<sup>3</sup> Wirkbadvolumen amortisiert.</i>
5	Welche weiteren Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung von Chromsäure wurden geprüft und welche sind anwendbar?	Keine.
6	Auf welchen Emissionspfaden wird Chrom(VI) aus dem Kreislauf ausgeschleust?	Folgende „undichte Stellen“ des Chrom(VI)-Kreislaufes sind bekannt: Regenerate des Kationenaustauschers im Chrom-VI-Kreislauf Spülwasser bei der Demontage von Zylindern Tropfverluste, Bodenabwässer Ableitung des behandelten Spülwassers (ca. 16 m <sup>3</sup> /d)
7	Welche Abfallmengen fallen jährlich an?	Chromhydroxidschlamm: ca. 80 t/a Bleichromatschlamm: ca. 6 t/a Alkal. Entfettungen1): ca. 15 m <sup>3</sup> /a  1) beeinträchtigen die Abwasservorbehandlungsanlage durch schlechte Schlammbildung  Es werden ca. 50 t Chromtrioxid pro Jahr verbraucht.  Anmerkung: Bariumsulfatschlamm aus dem „Abstumpfen“ von Chromelektrolyten fällt nicht an, da zum Ansetzen aller Elektrolyte, als Waschwasser der Abluftwäscher und für das Spülwas-

Lfd. Nr	Frage	Antwort
		ser ausschließlich deionisiertes Wasser eingesetzt wird, und somit kein Sulfat in das System eingetragen wird.
8	Welche Alternativen zum Hartverchromen setzen Sie ein?	<p>Als Alternativverfahren wird bereits das thermische Flammspritzen (HVOF-Verfahren 2) von Chromschichten z.B. für Druckwalzen eingesetzt. In ca. 20% der Anwendungen kann dieses Verfahren galvanisch abgeschiedene Hartchromschichten ersetzen.</p> <p>Durch dieses Verfahren können beispielsweise auch Wolframcarbidschichten abgeschieden werden, die noch härter als Hartchromschichten sind. Diese Schichten sind aber poröser und weniger korrosionsbeständig.</p>
9	Welche zukünftigen Entwicklungen erwarten Sie auf dem Hartchrommarkt?	<p>Vermehrter Einsatz von sog. Chromkeramikschichten, bei denen in die Hartchromschicht Aluminiumoxid- bzw. Diamantpulver eingearbeitet werden. Dies führt zu noch besserer Verschleißfestigkeit der Schichten. Eine Anwendung besteht z.B. bei Schiffsmotorkolben, was 6-fach längere Standzeiten und damit Wartungsintervalle, und damit geringere Ausfallzeiten der Schiffe, möglich macht.</p> <p>Anmerkung: zum HVOF-Verfahren: Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (High-Velocity-Oxygen-Fuel) erfolgt durch die Verbrennung eines Brennstoff-Sauerstoff-Gemisches (Kerosin, Acetylen) unter hohen Druck innerhalb der Brennkammer. Anschließend wird das Gasgemisch durch eine nachgeschaltete Expansionsdüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Die pulverförmigen Werkstoffe werden in diesen Gasstrahl injiziert und stark beschleunigt. Durch dieses hochkinetische Verfahren lassen sich dichte Schichten (Porosität&lt;2%) mit ausgezeichneten Hafteigenschaften erzeugen.</p>

### 11.1.5 Firma D

Tabelle 11: Dokumentation Firma D: Unternehmensdaten

Unternehmensdaten	
Anlagenklassifizierung	
Anlagenart:	Anlage zur funktionellen Verchromung
Wirkbadvolumen Chrom m <sup>3</sup> :	3,5 m <sup>3</sup> Hartchromelektrolyte mit PFOS Schwefelsaure Elektrolyte: m <sup>3</sup> mit PFOS Entchromen: 0,530 m <sup>3</sup> mit NaOH
Anlagen-Baujahr:	2009
Zu veredelnde Basismaterialien:	Stahl

Tabelle 12: Dokumentation Firma D: Interview

Lfd. Nr	Frage	Antwort
1	Bei welchen Galvanisierungsverfahren kommen PFOS/PFC in Ihrem Unternehmen zum Einsatz?	Hartchromelektrolyt Einsatzkonzentration PFOS: ca. 50 mg/l
2	Beschreiben Sie, welche Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC in Ihrem Betrieb realisiert wurden.	Abspülen der Werkteile über dem Prozessbad. Spülen der Teile in einer Sparspüle zum Ausgleich der Verschleppungs- und Verdunstungsverluste. Darauf folgend eine 7-fach Kaskade. In Summe also 8 Spülschritte. Ein zusätzlich an die Spüle 8 angeschlossener Ausgleichstank um überschüssiges Spülwasser aufzunehmen, wird am Wochenende benutzt, um die Verdunstungsverluste in den Elektrolyten auszugleichen. Standzeit der Elektrolyten 4-5 Jahre.
3	Gab oder gibt es Faktoren, die eine weitergehende Kreislaufschließung bzw. Rückhaltung von PFOS/PFC behindern oder ausschließen?	Ein anteiliger geringer Austrag des PFOS über den Abluftwäscher lässt sich nicht weiter eingrenzen. Zudem kann über die Verdunstungsverluste nicht noch mehr Wasser in die Bäder zurückgeführt werden.
4	Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?	Grundsätzlich ist das zumindest vorstellbar, aber dies bedeutet einen erheblichen Eingriff in die Anlagentechnik, was bei vielen Betrieben in bestehenden Anlagen unter realistischer Betrachtung nur schwerlich ungesetzt werden kann. Bei Neuanlagen ist dies durchaus ein zu prüfender Ansatz.
5	Wie hoch ist der jährliche Verbrauch an PFOS/PFC bezogen auf den jeweiligen	Der mittlere Verbrauch an FUMETROL 21 LF MAINTENANCE Fa. Atotech, lag in den letzten

Lfd. Nr	Frage	Antwort
	Reinstoff?	Jahren bei ca. 4,7 Liter Jahresverbrauch. Das entspricht bei einer Wirkstoffkonzentration von 53 g PFOS/l einem Jahresverbrauch von nur ca. 250 g PFOS.
6	Nach welchen messtechnischen Kriterien werden PFOS/PFC nachdosiert und wie häufig?	Die Nachdosierung des PFOS-haltigen Tensides erfolgt nur bedarfsabhängig. Die Ermittlung erfolgt bei Firma D anhand der Hullzellenprüfung. Sie beiliegende Arbeitsanweisung. Diese ist jedoch betriebsspezifisch, und kann nicht verallgemeinert werden. Eine Anpassung auf den jeweiligen Anwender ist jedoch problemlos möglich.
7	Gibt es Faktoren, die einer messtechnisch gesteuerten Nachdosierung von PFOS/PFC entgegenstehen?	Bei unserer geringen Einsatzmenge wurde das bisher nicht geprüft.
8	Ist bekannt, wie hoch die elektrochemische Abbaurate von PFOS/PFC im Prozess ist?	Nein, keine Angaben seitens des Herstellers.
9	Wie lange verbleiben PFOS/PFC im Kreislauf?	In 3,5 m <sup>3</sup> Chromelektrolyten mit 50 mg PFOS/l liegen 0,175 kg PFOS vor. Da jährlich 0,235 kg PFOS nachdosiert werden beträgt die Verweildauer im Kreislauf in erster Näherung 175 : 235 = 0,7 Jahre.
10	Welche weiteren Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung von PFOS/PFC wurden geprüft und welche sind anwendbar? Welche Maßnahmen waren nicht anwendbar und warum?	Auf Grund der hohen Anzahl der Spülen und des geringen Verbrauchs wurden keine weiteren Versuche durchgeführt. Chrom(III) und Fremdmetalle sind in untergeordneter Konzentration vorhanden. Deren Entfernung von durch Kationenaustausch ist bei der derzeitigen Fahrweise nicht erforderlich. Kationenaustauschtechnik ist absolut zu teuer im Verhältnis zum Verbrauch.
11	Auf welchen Emissionspfaden und wie oft werden PFOS/PFC aus dem Kreislauf ausgeschleust?	Entsorgung des Chromhydroxidschlammes aus der Abwasserbehandlung Entsorgung von Bleichromatschlamm und verbrauchten porösen Bleianoden Ableitung des behandelten Abwassers, Spülwasser aus Reinigungs- und Wartungsarbeiten. Entsorgung von Gestellen (ca. 1x/a), Wannen und Abluftkanälen (ca. alle 20 Jahre)
12	Wie wird mit PFOS/PFC-haltigen Tropfverlusten, Bodenabwässern und Abwasser	Alle diese Abwässer werden über die Chrom-VI- Charge behandelt.

Lfd. Nr	Frage	Antwort
	aus Abluftwäsichern bzw. Tropfenabscheidern verfahren?	
13	Liegen Analysen der anfallenden PFOS/PFC-haltigen Abfälle (z.B. Ionenaustauscherharze, Adsorbentien, Galvanikschlämme, verbrauchter Chromelektrolyt, Bariumsulfatschlamm) vor?	Nein
14	Welche Mengen an PFOS/PFC werden durch die Entsorgung der o.g. Abfälle jährlich ausgeschleust?	Bleichromatschlamm: 250 kg/a
15	Durch welches physikalisch-chemisches Behandlungsverfahren werden die PFOS/PFC-haltigen Abfälle entsorgt?	Die Chromhydroxidschlämme gehen zur Chromrückgewinnung in die Verhüttung. Dies gilt auch für die von uns entsorgten Mengen.
16	Welche PFOS-Ersatzstoffe sind Ihnen bekannt bzw. wurden Ihnen von Ihren Chemikalienlieferanten angeboten?	Bisher wurden keine Ersatzprodukte getestet.
17	Welche Erfahrungen haben Sie mit PFOS-Ersatzstoffen gemacht?	Bisher wurde auf Grund der geringen Menge, die bei uns verwendet wird, auf einen Test der diversen Ersatzprodukte verzichtet. Wir begleiten diese Prozesse jedoch bei Kollegen, um gegebenenfalls kurzfristig auf ein Produkt zurückgreifen zu können.

### 11.1.6 Firma E

Tabelle 13: Dokumentation mit Firma E: Unternehmensdaten

Unternehmensdaten	
Anlagenklassifizierung	
Anlagenart:	Gestellgalvanik - Verchromungsanlage
Wirkbadvolumen Chrom m <sup>3</sup> :	Aktivieren: 2 m <sup>3</sup> 10 g/l CrO <sub>3</sub> Verchromen: 4 m <sup>3</sup> 400 g/l CrO <sub>3</sub> Mischsaurer Chromelektrolyt mit Silicofluorid als Aktivator + H4PFOS Entchromen: 4,75m <sup>3</sup> mit NaOH
Anlagen-Baujahr:	1994
Zu veredelnde Basismaterialien:	Vorwiegend Messing

Tabelle 14: Dokumentation mit Firma E: Interview

Lfd. Nr	Frage	Antwort
1	Bei welchen Galvanisierungsverfahren kommen PFOS/PFC in Ihrem Unternehmen zum Einsatz?	Ausschließlich im Chromelektrolyt.
2	Beschreiben Sie, welche Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC in Ihrem Betrieb realisiert wurden.	<p>Weitgehende Schließung des Chrom-VI- und PFOS-Kreislaufes durch Verdunstung des Spülwasserüberschusses. Anwendung von 5 Spülstufen nach dem Verchromungsbad (3er Kaskade, heiß betriebene chemische Spüle mit Hydroxylammoniumsulfat und Schlussspüle mit VE-Wasser). Die sich im Kreislaufsystem anreichern den Fremdmetalle, wie Kupfer, Zink und Eisen und Chrom werden dem System durch einen Kationenaustauscher entzogen, der etwa einmal pro Woche mit Schwefelsäure regeneriert werden muss. Die Abluft wird mehrstufig ausgewaschen. Die enthaltenen Chromsäureaerosole werden in das Chrombad zurückgeführt.</p> <p>Das Abwasser sämtlicher Spülstufen und insgesamt alle Chrom-VI-haltigen und PFC-haltigen Abwasserteilströme – incl. Bodenabwässer – gemeinsam gesammelt werden. Nach der Reduktion zu Cr-III, Neutralisation und Abtrennung des Hydroxidschlammes wird das gesamte PFC-haltige Abwasser über einen Kiesfilter und 3 300-L-Ionenaustrauschersäulen geführt. Es wird ein Ionenaustauscherharz der Firma aqua plus verwendet. Es folgt ein Selektivionenaustauscher zur Entfernung der Restmetallionen, eine Endneutralisation und ein Endkontrollschaft.</p> <p>Die Maßnahmen zur Kreislaufführung entsprechen weitgehend dem aktuellen Entwurf des „Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluoroctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants“, wie sie dort unter 3.4.2.1 in dem Fließschema (Fig. 3.4.2) beschrieben sind.</p> <p>Es gibt nur folgende nennenswerte Unterschiede:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- es wird nur ein Kationenaustauscher zur Entfernung der Fremdmetalle eingesetzt</li> <li>- es werden noch mehr Spülstufen eingesetzt</li> <li>- das Abwasser wird per Ionenaustauscher</li> </ul>

Lfd. Nr	Frage	Antwort
		noch zusätzlich auf PFC behandelt
3	Gab oder gibt es Faktoren, die eine weitergehende Kreislaufschließung bzw. Rückhaltung von PFOS/PFC behindern oder ausschließen?	Verschleppung von H4PFOS durch schöpfende Werkteile und Adsorption an die Gestelle. Das Problem wurde dadurch gelöst, dass das Abwasser sämtlicher Spülstufen und insgesamt alle Chrom-VI-haltigen Abwässer gemeinsam gesammelt, zu Chrom(III) reduziert werden und über einen Kiesfilter und Ionenaustauscher für H4PFOS gereinigt werden. Die Ablaufwerte des Ionenaustauschers für H4PFOS liegen im einstelligen µg/l-Bereich.
4	Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von PFOS/ PFC grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?	Ja. Evtl. kann die Aufstellung eines Verdunsters Platzprobleme bereiten.
5	Wie hoch ist der jährliche Verbrauch an PFOS/PFC bezogen auf den jeweiligen Reinstoff?	Der mittlere Verbrauch lag in den Jahren 2010-2014 bei 190 Liter Proquel OF, das ca. 2% H4PFOS enthält. Jahresverbrauch also ca. 3,8 kg.
6	Nach welchen messtechnischen Kriterien werden PFOS/PFC nachdosiert und wie häufig?	Die Nachdosierung des PFOS-haltigen Tensides erfolgt bedarfsabhängig nach Messung der Oberflächenspannung mittels Blasentensiometer der Firma Sita. Nachdosiert wird alle 1-3 Tage je 1-3 Liter „Proquel OF“.
7	Gibt es Faktoren, die einer messtechnisch gesteuerten Nachdosierung von PFOS/PFC entgegenstehen?	Nein.
8	Ist bekannt, wie hoch die elektrochemische Abbaurate von PFOS/PFC im Prozess ist?	Nein.
9	Wie lange verbleiben PFOS/PFC im Kreislauf?	Das ist unbekannt und kann nur grob abgeschätzt werden. In der Produktion befinden sich 4 m <sup>3</sup> Chromsäureelektrolyt mit einer Konzentration von ca. 200 g/m <sup>3</sup> H4PFOS, also 0,8 kg H4PFOS. Der Jahresverbrauch liegt bei 3,8 kg. Daraus ergibt sich eine Verweildauer für H4PFOS im Kreislauf von ca. 0,8 kg: 3,8 kg/a = 0,21 Jahren.
10	Welche weiteren Maßnahmen zur Verlängerung der Kreislaufführung von PFOS/PFC wurden geprüft und welche	Es wurde versucht PFOS und später H4PFOS auf elektrochemischen Weg abzubauen. Der elektrochemische Abbau von PFOS bzw.

Lfd. Nr	Frage	Antwort
	sind anwendbar? Welche Maßnahmen waren nicht anwendbar und warum?	H4PFOS gelang nicht mit dem Abwasser dieser Galvanik. Der Grund hierfür waren unvermeidbare Nickelverschleppungen (u.a. auch über Pumpensümpfe), die den Abbauprozess massiv störten.
11	Auf welchen Emissionspfaden und wie oft werden PFOS/PFC aus dem Kreislauf ausgeschleust?	Folgende „undichte Stellen“ des H4PFOS-Kreislaufes können identifiziert werden: Entsorgung von mit H4PFOS beladenen Ionenaustauscherharzen (gezielter Prozess) Entsorgung des Chromhydroxidschlammes aus der Abwasserbehandlung des PFC-Teilstromes. Entsorgung von Bariumsulfatschlamm aus dem „Abstumpfen“ des Chrombades. (Anmerkung: damit wird der sich bildende Sulfat-Überschuss des Elektrolyten entfernt) Regenerate des Kationenaustauschers im Chrom-VI-Kreislauf Ableitung des auf H4PFOS behandelten Abwassers (ca. 4 m <sup>3</sup> /d)
12	Wie wird mit PFOS/PFC-haltigen Tropfverlusten, Bodenabwässern und Abwasser aus Abluftwäschen bzw. Tropfenabscheidern verfahren?	Alle diese Abwässer werden über die Chrom-VI-charge behandelt und damit über die H4PFOS-Ionenaustauscher behandelt.
13	Liegen Analysen der anfallenden PFOS/PFC-haltigen Abfälle (z.B. Ionenaustauscherharze, Adsorbentien, Galvanikschlämme, verbrauchter Chromelektrolyt, Bariumsulfatschlamm) vor?	Noch nicht. Die Firma F erklärte sich bereit ihre Abfälle auf per- und polyfluorierte Verbindungen analysieren zu lassen. Chromhydroxidschlamm: H4PFOS: 62 mg/kg, PFOS: 4 mg/kg, PFHxA: 110 µg/kg, PFBS: 8 µg/kg  Bariumsulfatschlamm: PFOS: 110 mg/kg, H4PFOS: 1600 mg/kg  Bleichromatschlamm: fällt nur selten an und konnte daher noch nicht analysiert werden.
14	Welche Mengen an PFOS/PFC werden durch die Entsorgung der o.g. Abfälle jährlich ausgeschleust?	Noch unbekannt.

Lfd. Nr	Frage	Antwort
15	Durch welches physikalisch-chemisches Behandlungsverfahren werden die PFOS/PFC-haltigen Abfälle entsorgt?	Die gesättigten und verbrauchten Ionenaustauscherharze der H4PFOS-Behandlungsanlage werden einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt. Die Chromhydroxidschlämme werden mit Zement immobilisiert und im Deponiebau verbaut.
16	Welche PFOS-Ersatzstoffe sind Ihnen bekannt bzw. wurden Ihnen von Ihren Chemikalienlieferanten angeboten?	Proquel OF, Fa. Kiesow
17	Welche Erfahrungen haben Sie mit PFOS-Ersatzstoffen gemacht?	Mit anderen Ersatzstoffen wurden Versuche im Technikumsmassstab durchgeführt, die aber erfolglos verliefen.