

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

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

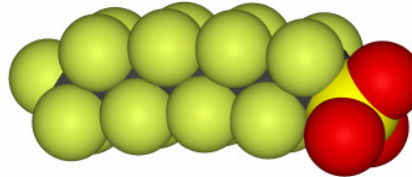
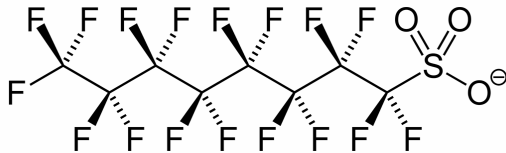
(BUT 015, 01/08 – 12/08)

Dr. Andreas Fath/Hansgrohe AG

19. 06. 2009

Was ist PFT?

Wichtige Vertreter aus der Gruppe der Perfluortenside: PFOS; PFOA



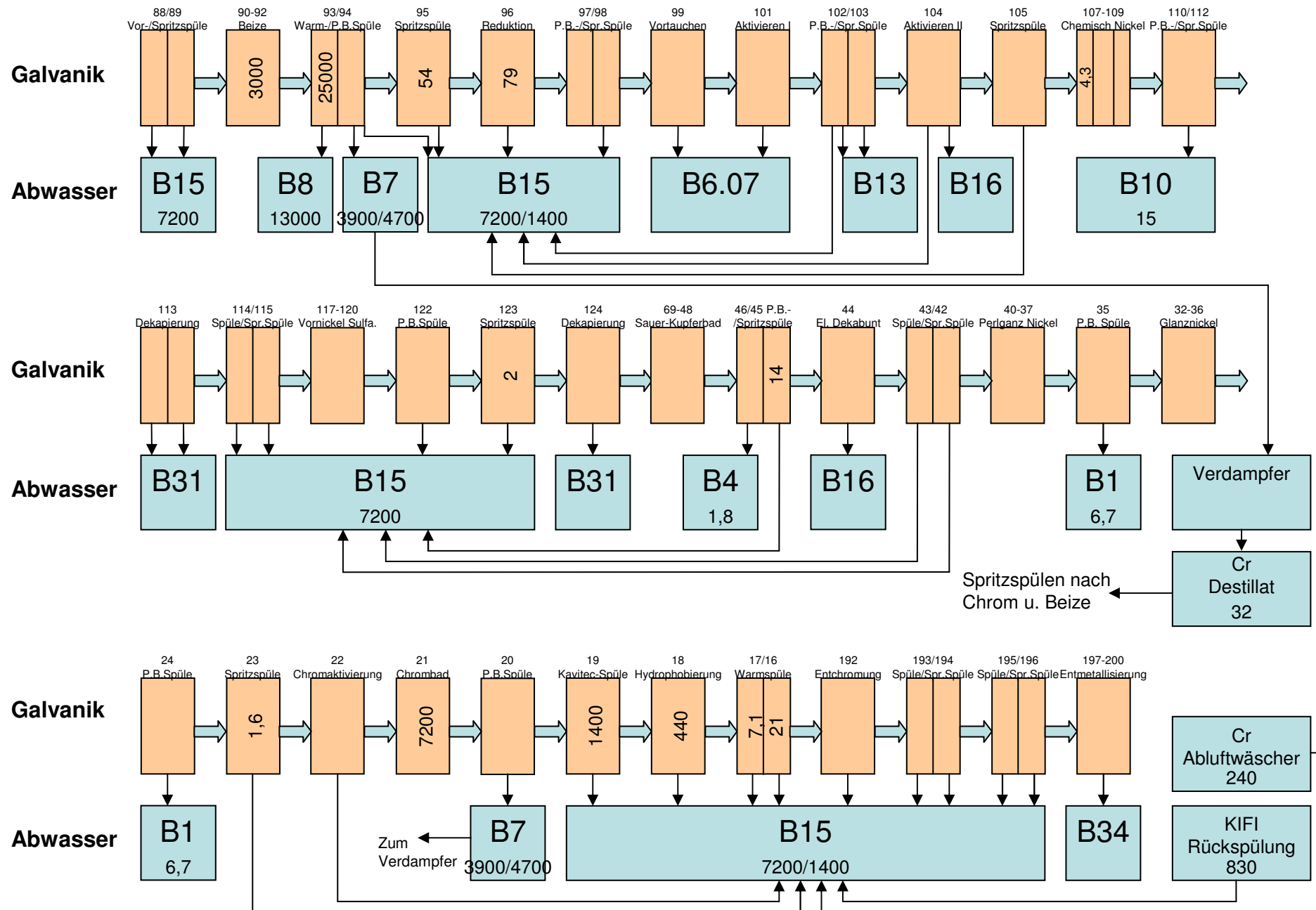
Perfluortenside:

- sind synthetisch hergestellte oberflächenaktive Substanzen
- haben gleichzeitig hydrophile, hydrophobe und lipophobe Eigenschaften

Anwendungsbereiche z. B.

- fett-,öl und wasserabweisende Ausrüstung von Materialien wie Textilien, Teppichen, Papier und Kartonagen; In der Metallverarbeitung beim Verchromen und Verzinken; In der Fotoindustrie; In Schaummittel für Feuerlöschzwecke
- sind schwer abbaubar (persistent)
- mittlerweile ubiquitär in der Umwelt nachweisbar
- können bioakkumulierbar und/oder toxisch sein (z.B. PFOS)
- Verbot der Verwendung und des Inverkehrbringens für PFOS seit dem 27. Juni 2008 mit Ausnahmen für bestimmte Anwendungsbereiche

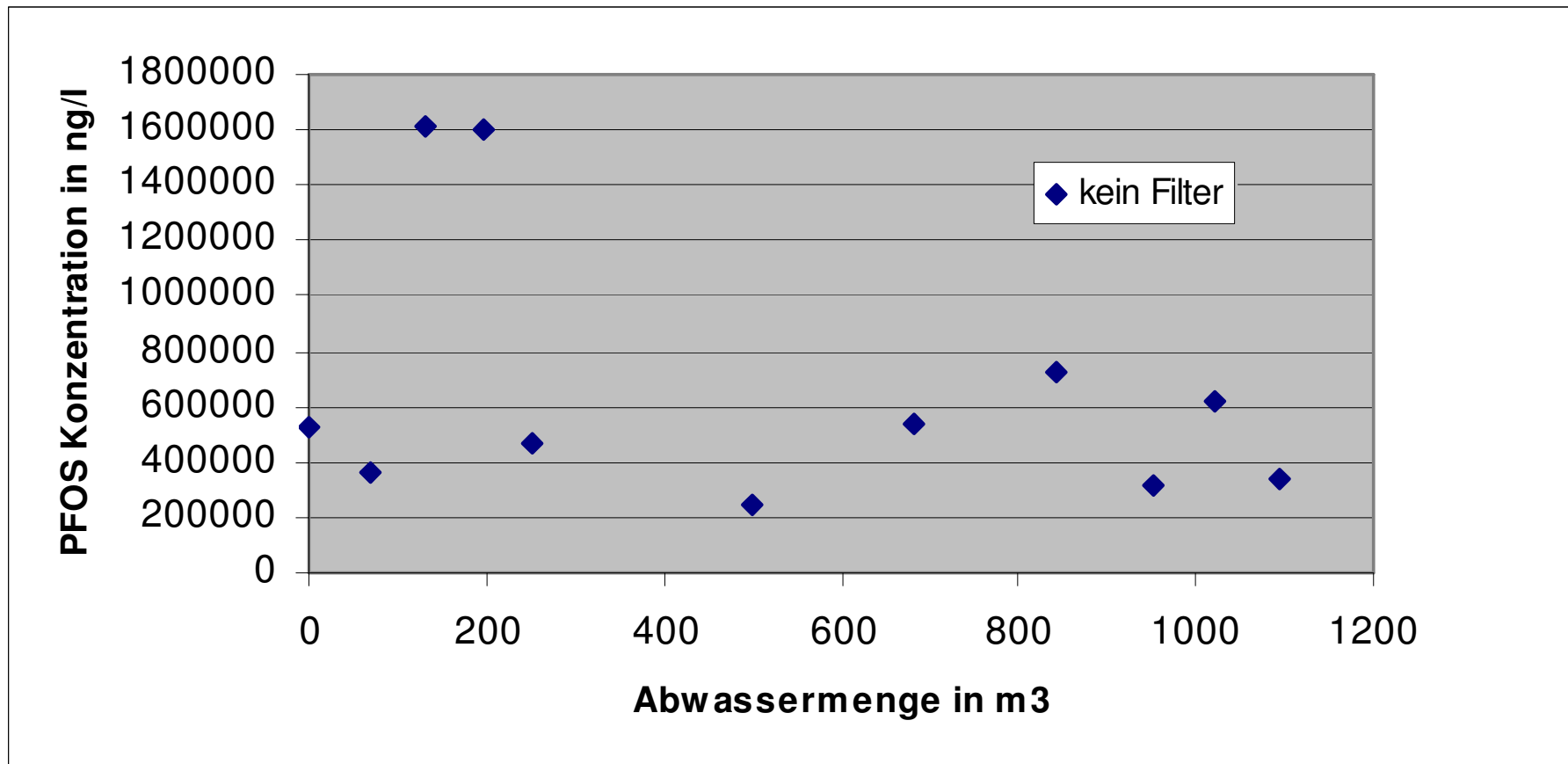
Stoffstromanalyse KS WSW, PFOS in µg/l



Galvanikanlage



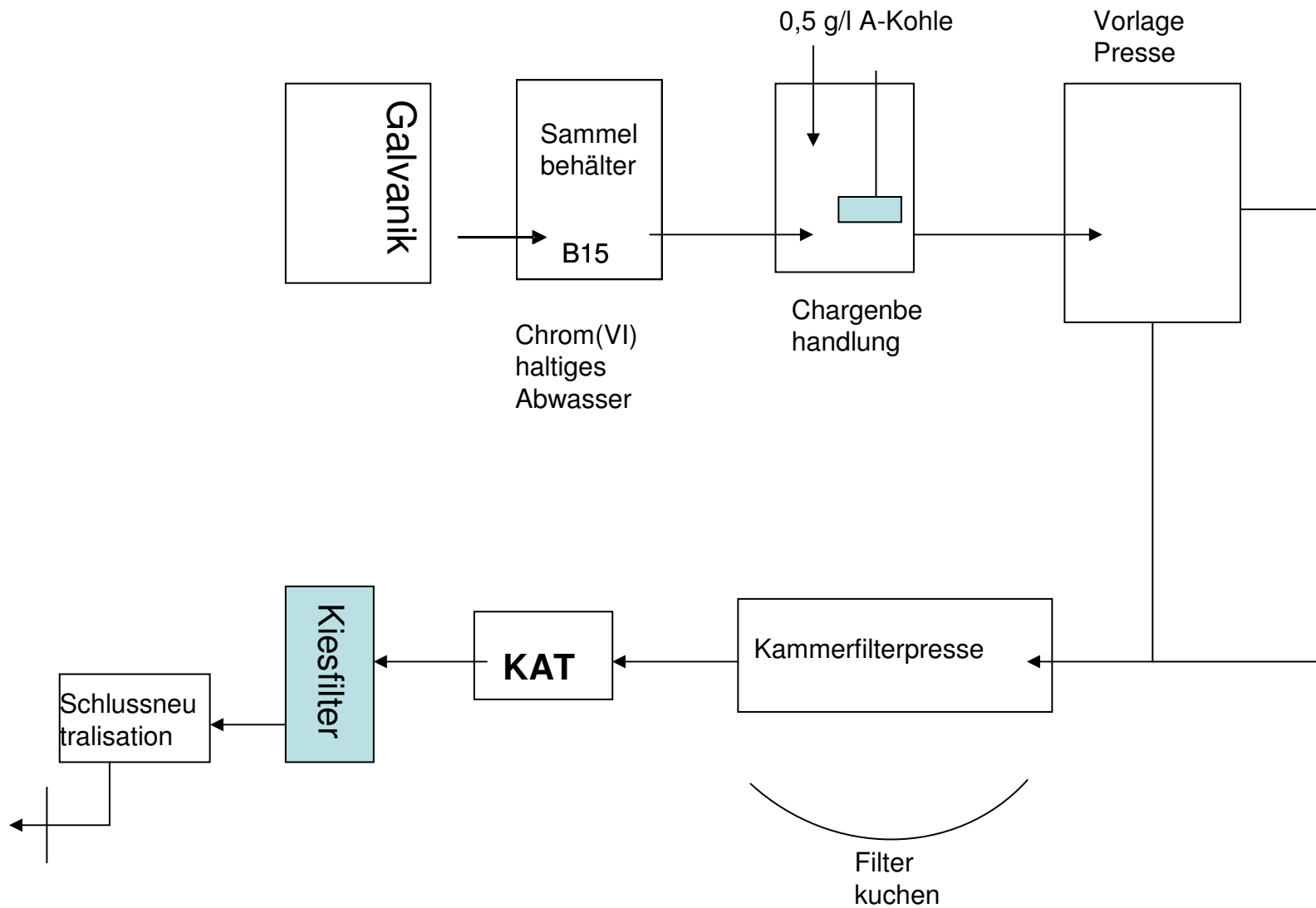
PFOS Konzentrationen im Abwasser der KS Galvanik WSW



Technologien zur PFT Verminderung

Methode	PFT Reduktion	Rückstand	Anschaffungs-Kosten	Betriebs-Kosten	Handhabbarkeit	Ökologie-aspekt
Einsatz alternative Netzmittel	+	/	+	+	+	-
Vakuum-Eindampfanlage	+	-	-	+	0	-
Verdunster-Technologie	0	+	-	+	+	-
Aktivkohle-behandlung	0	-	+	+	+	-
Aktivkohlefiltration Gesamtabwasser	+	+	-	-	-	+
Aktivkohlefiltration Teilstrom	+	+	-	-	-	+
Elektrochemische Behandlung	+	+	-	+	(+)	+

A-Kohle Behandlung



Wirkungsgrad A-Kohle Behandlung

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

Alternativnetzmittel PFT frei

Laborversuch

1l Chrombad: 350 g/l CrO_3
 1,8 g/l H_2SO_4
 0,7 g/l F
 3 ml/l Proquell OF = 1,4 g/l H_4PFOS

Anode: Blei

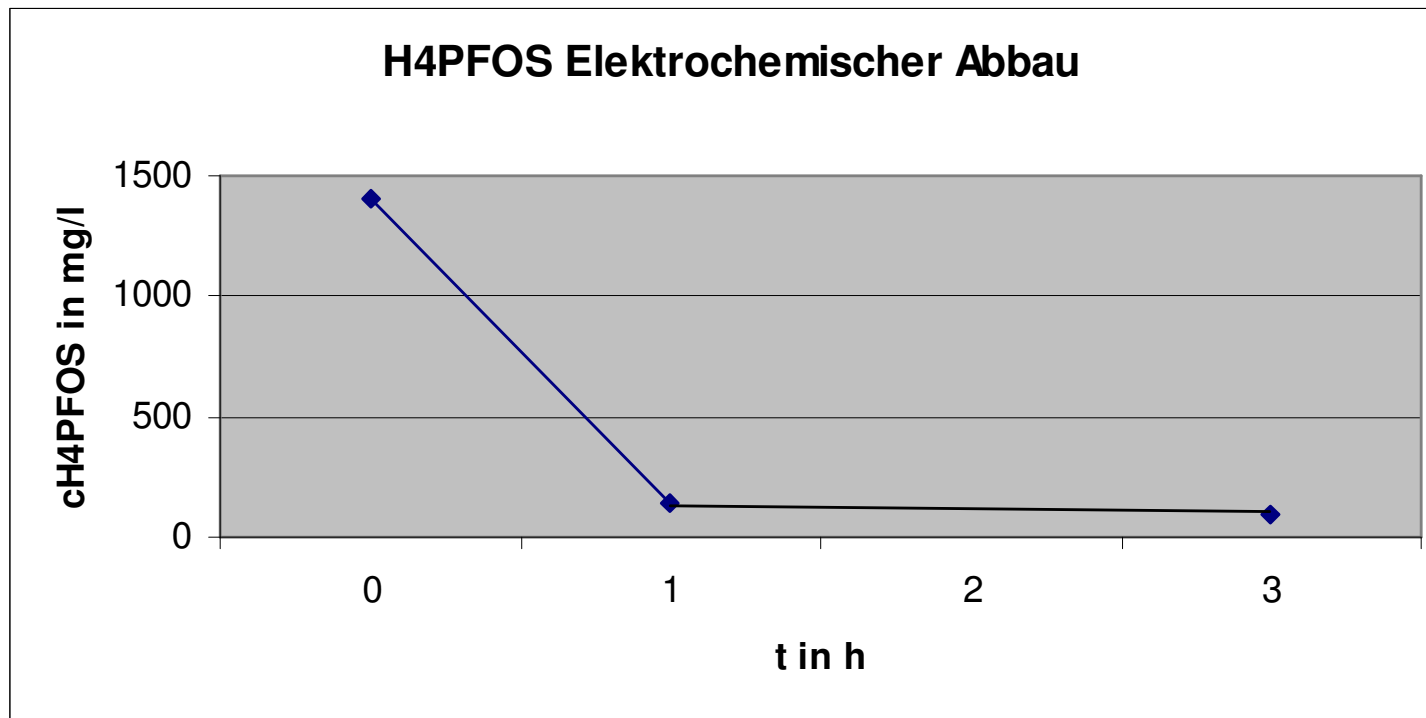
Katode: vernickeltes Messingblech 1 dm²

Stromdichte: 10-20 A/dm²

Dauer: 3 h

Verhalten H4PFOS im Chrombad

Analysenergebnisse

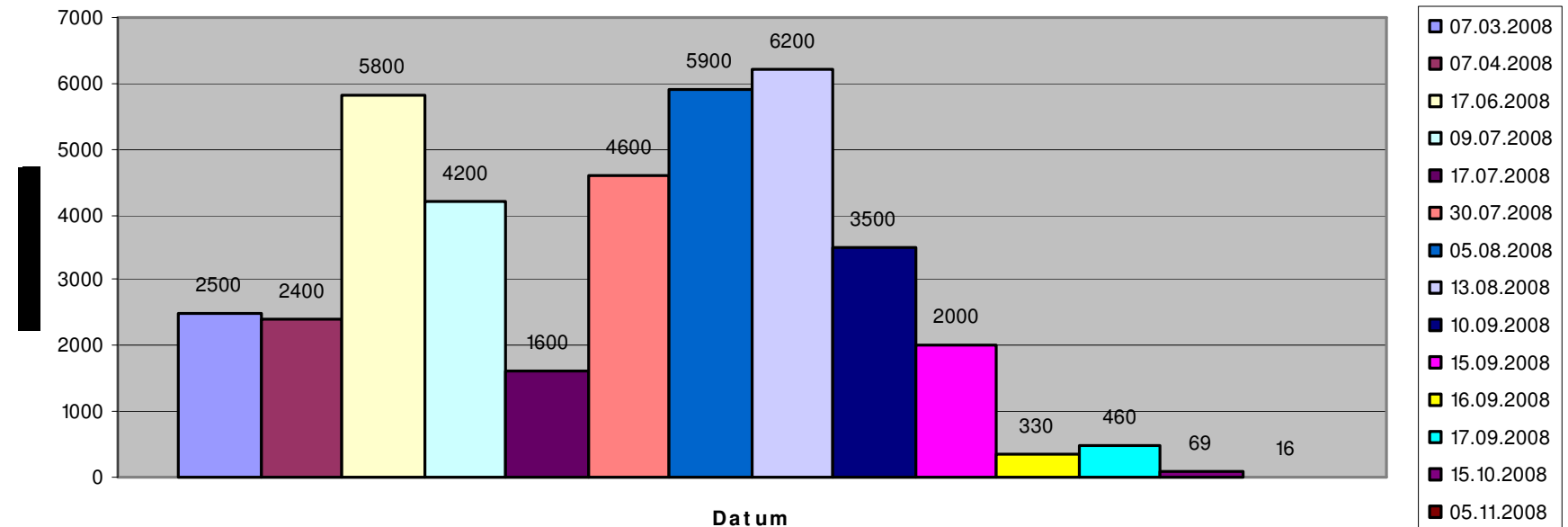
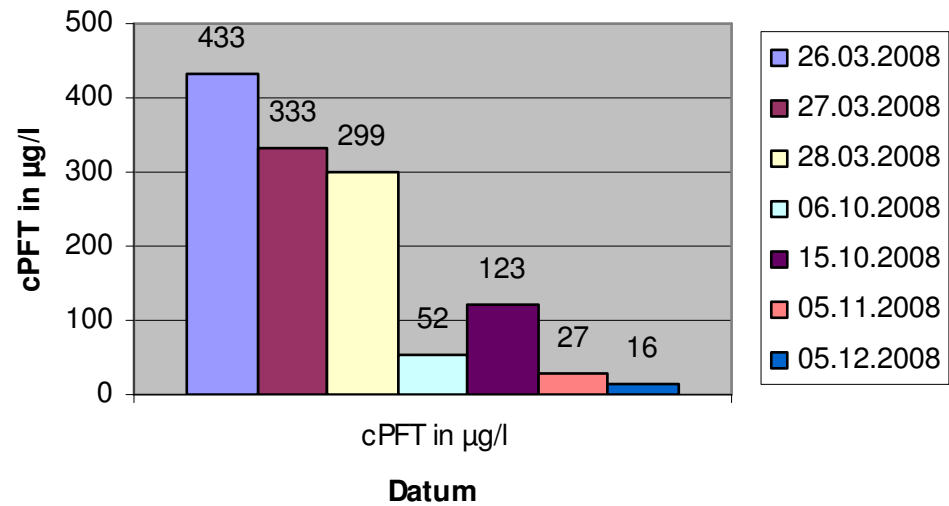


Verhalten H4PFOS im Chrombad

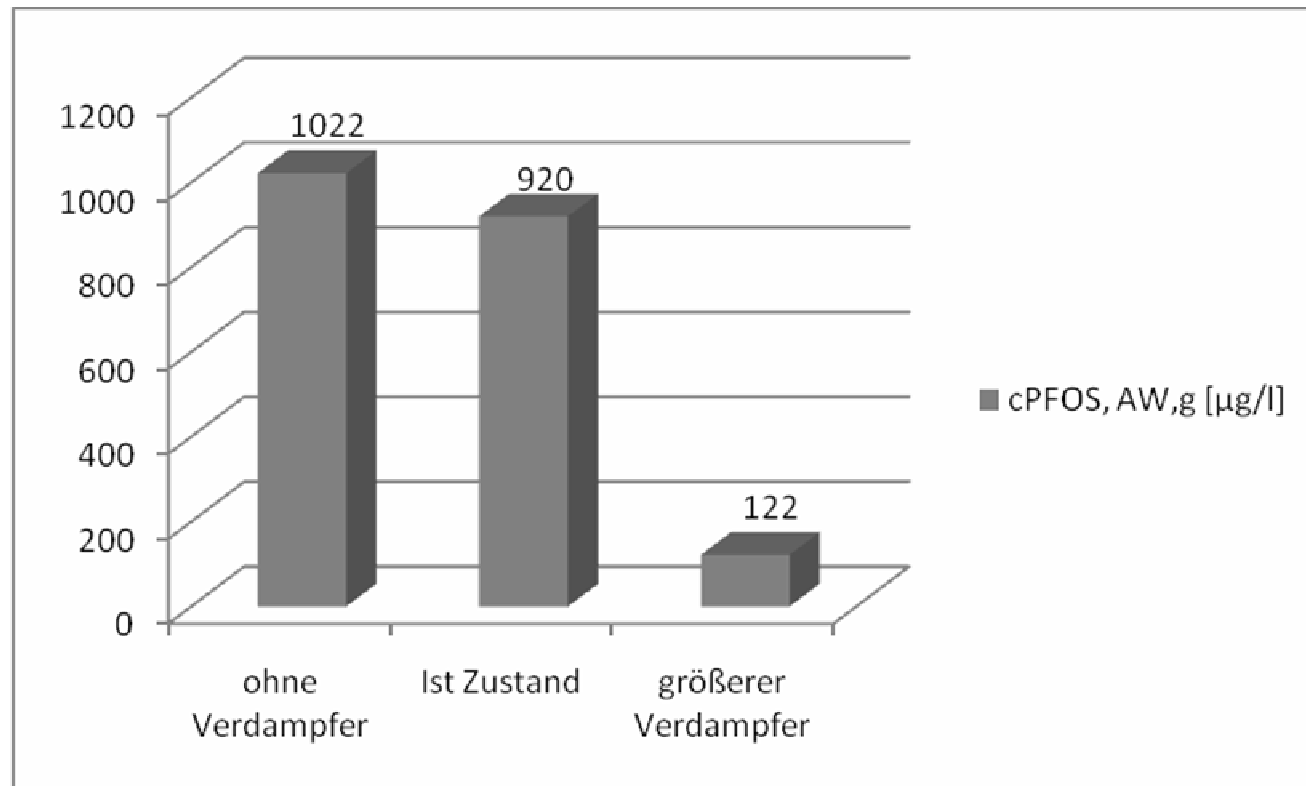
Analysenergebnisse

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

PFT freies Alternativnetzmittel



Verdampfertechnologie



Stoffstromanalyse Verdampfer Kunststoffgalvanik

3900 $\mu\text{g/l}$

B7



Kompressorluft

PFT Analyse in
Gasphase nicht möglich!

32 $\mu\text{g/l}$

Destillat

Rückstand

240000 $\mu\text{g/l}$

Verdunstertechnologie

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

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

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

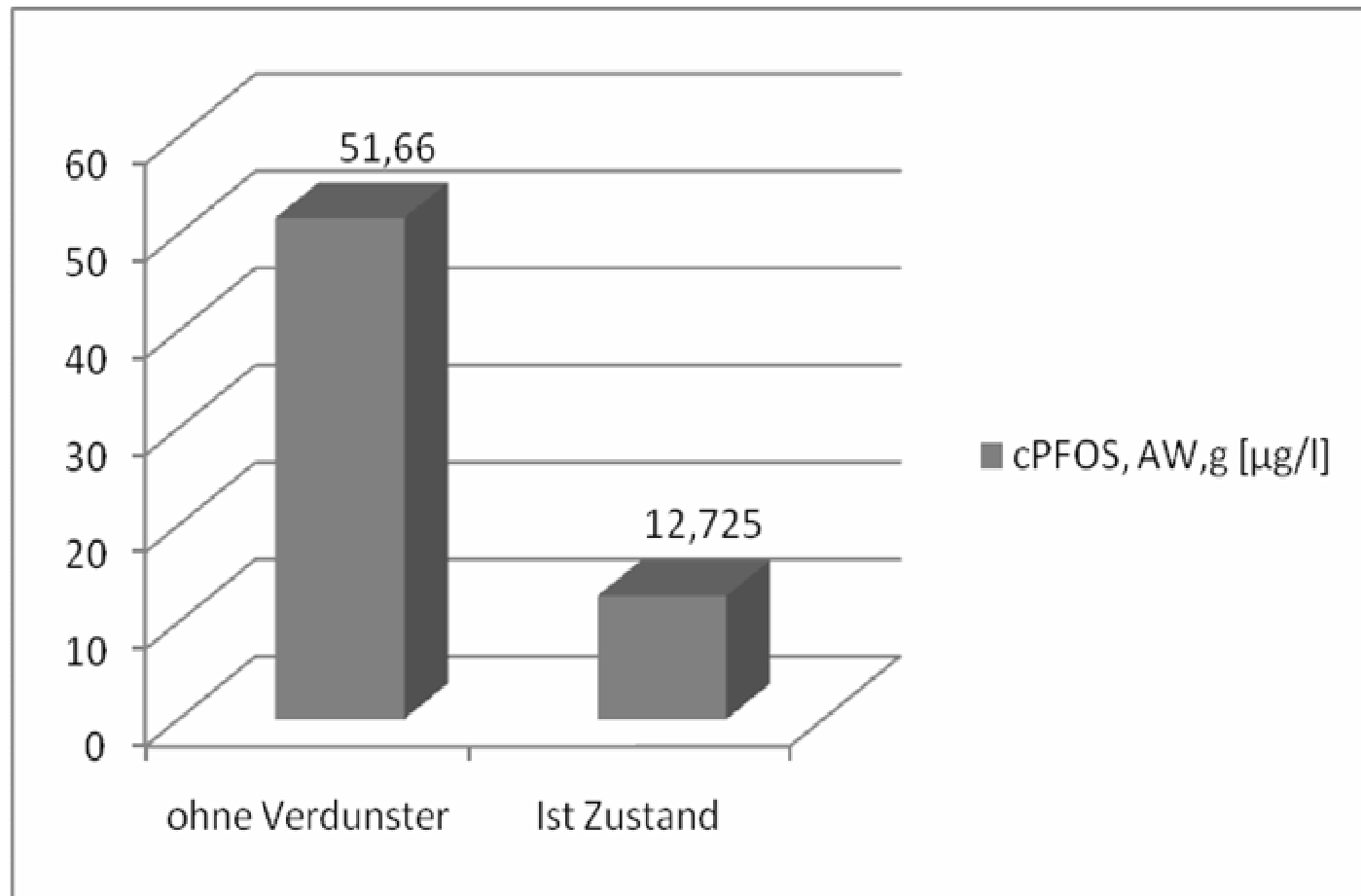
$\dot{V}_{\text{VD}}$ = über den Verdunster geführter Volumenstrom [l/h]

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

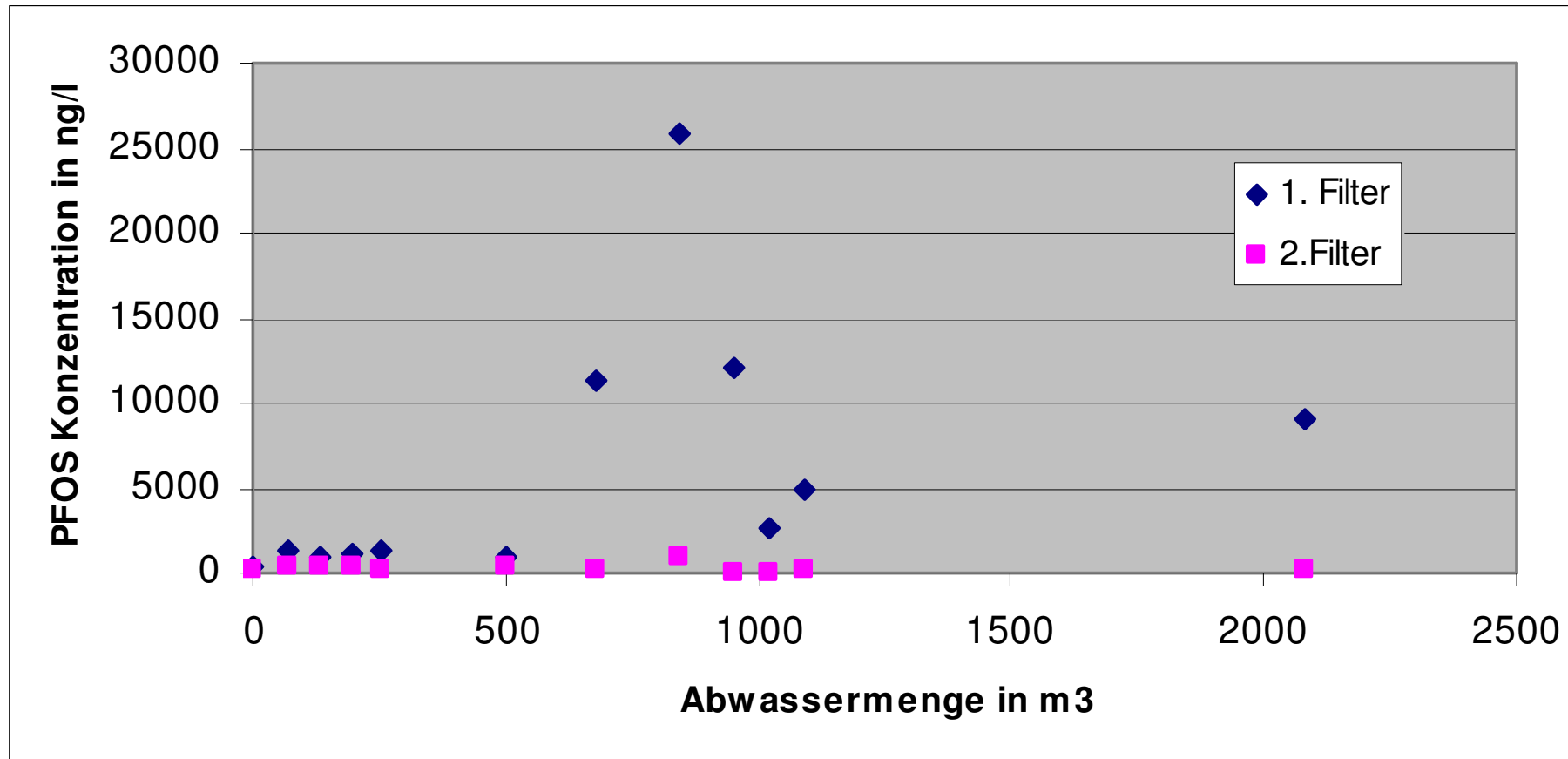
$\dot{V}_{\text{AW,g}}$ = gesamt Abwasser MS, WSW [l/h]

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

Verdunsterpotential



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



Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

Laborversuche

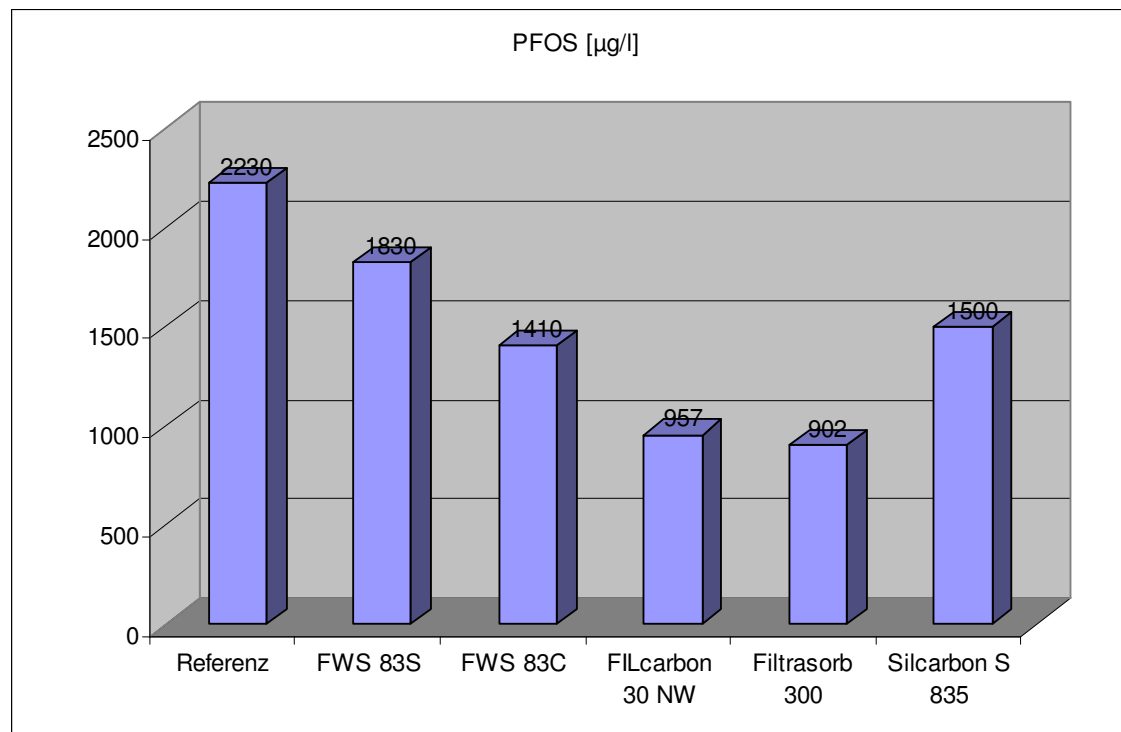
- 10g A-Kohle
- spülen mit 200 ml VE Wasser
- 300 ml B10 (cPFOS: 2230 $\mu\text{g/l}$)
- Fritte mit Salpetersäure reinigen



Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

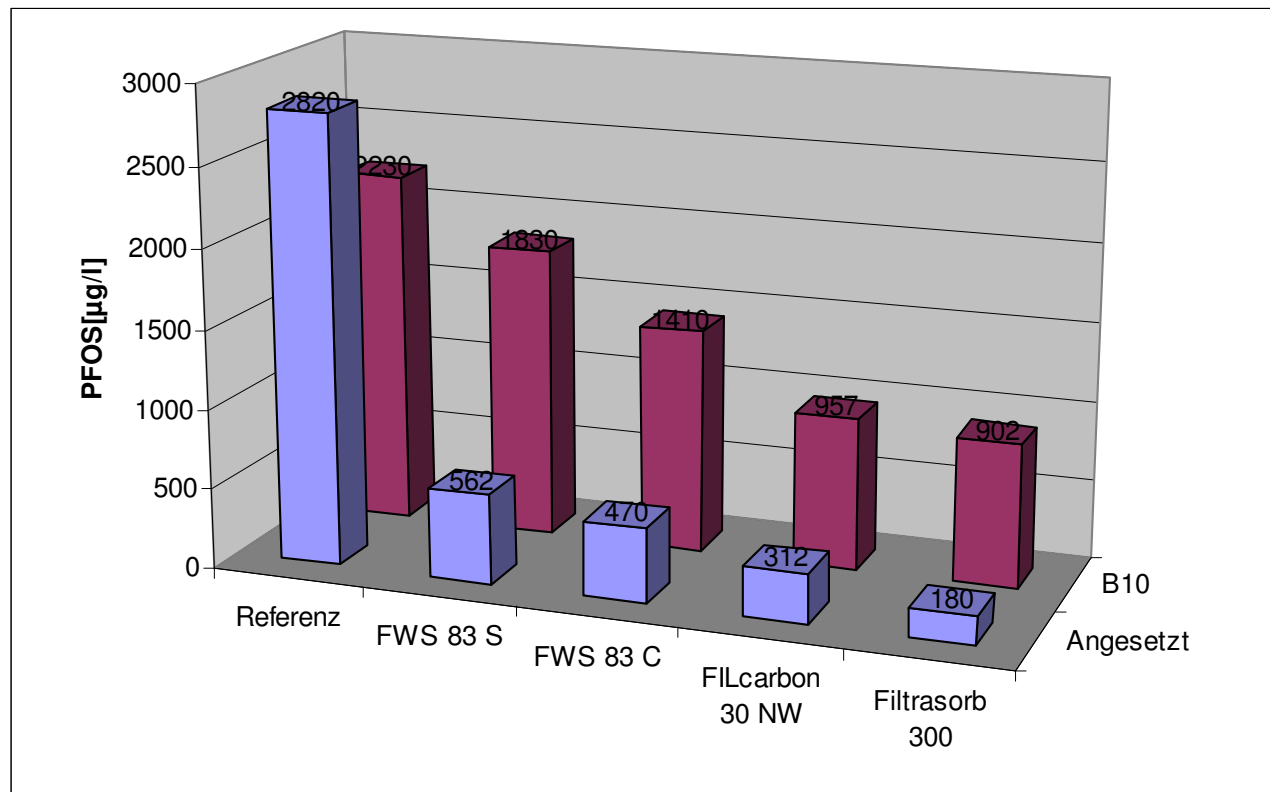
Ergebnisse

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



Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

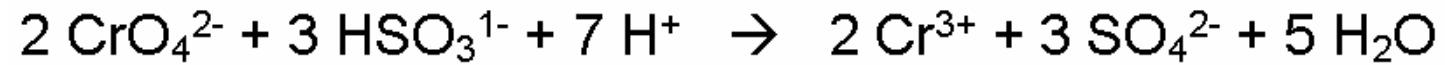
Vergleich: B10 / VE Wasser + PFOS



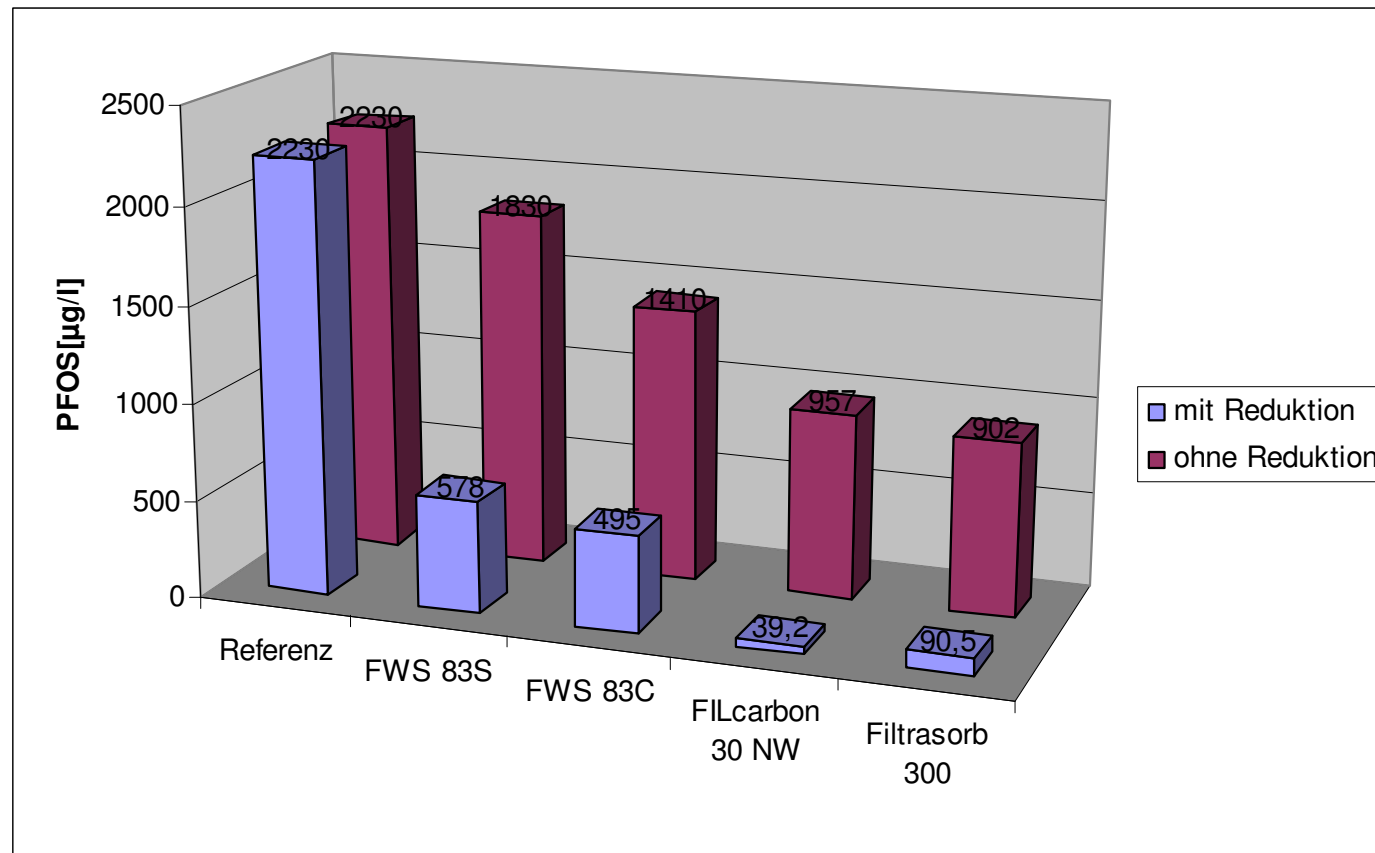
Frage: Welcher Parameter verhindert eine bessere Filterleistung?

Teilstrombehandlung/Chromspülwässer mit verschiedene A-Kohle Typen

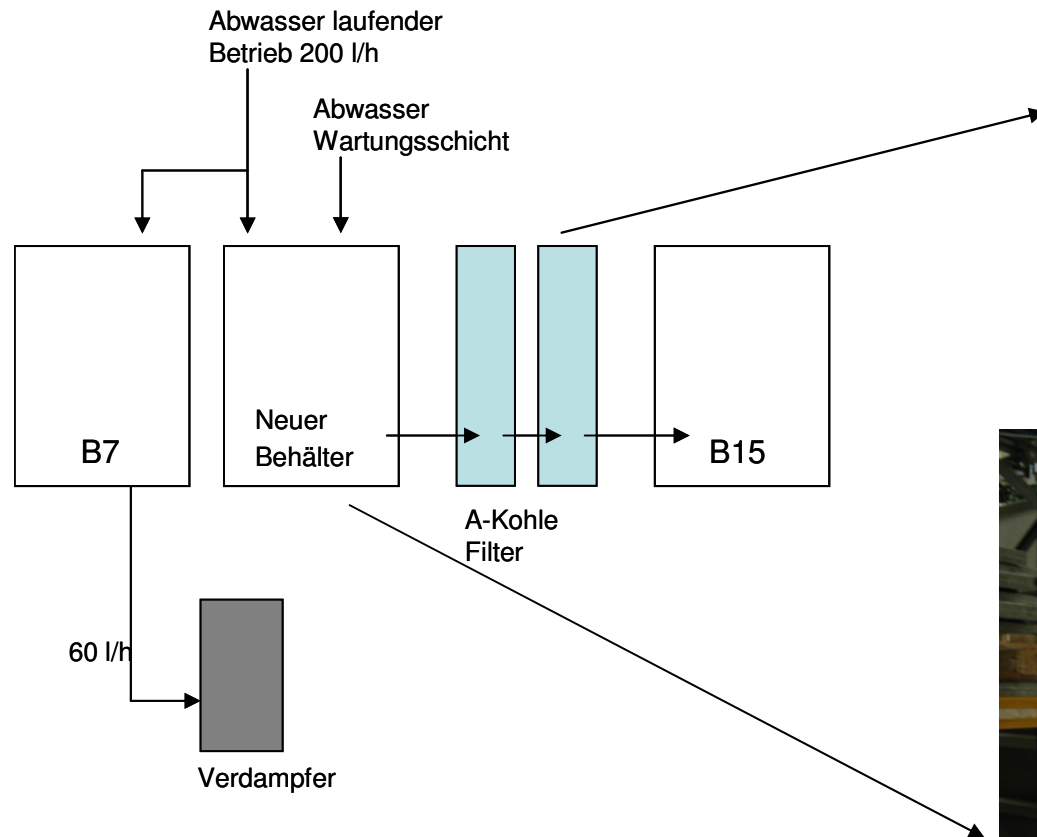
Cr₆ Reduktion mittels Bisulfit (30ml)



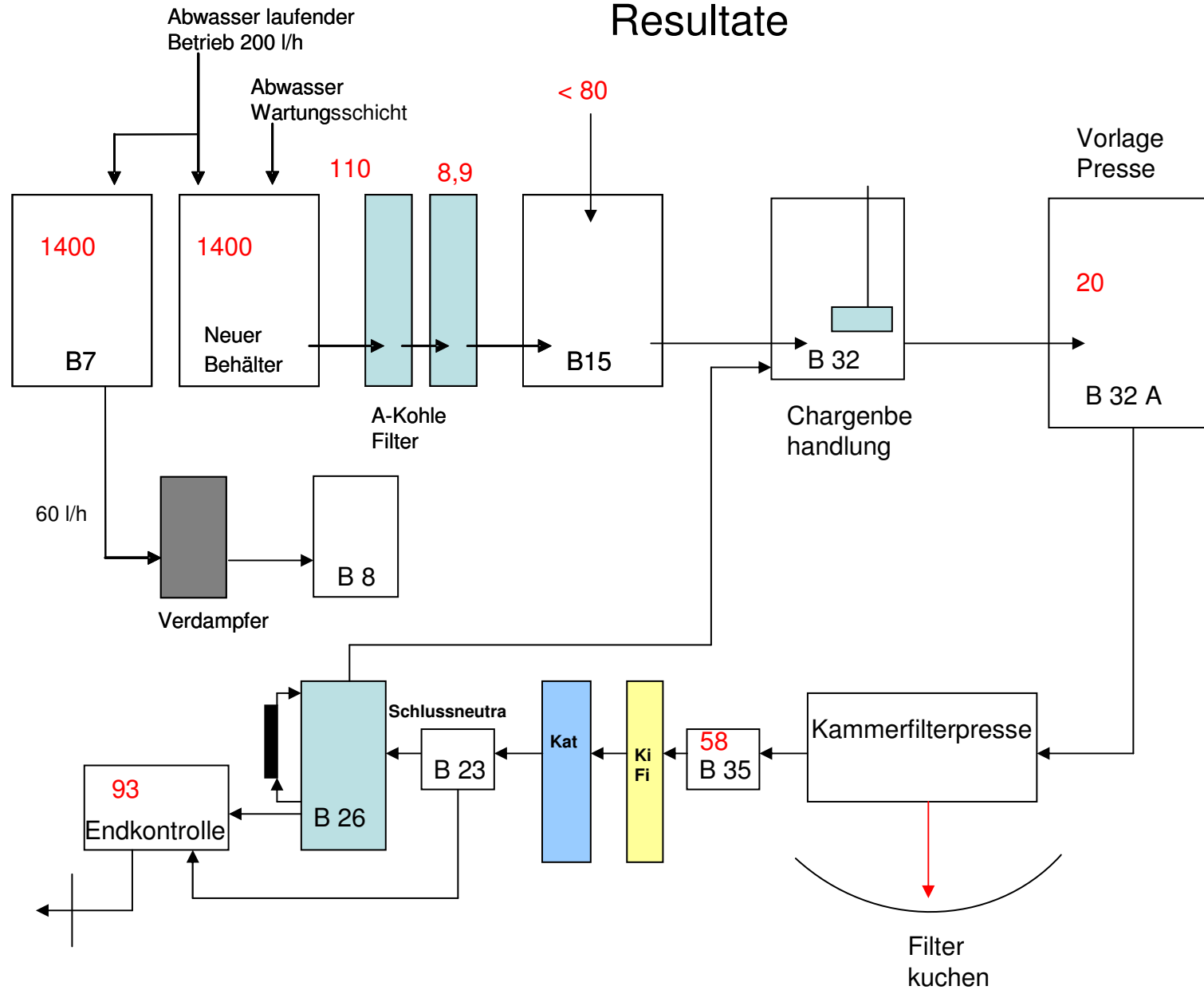
c_{Cr6}: 1,84 g/l → 11 mg/l



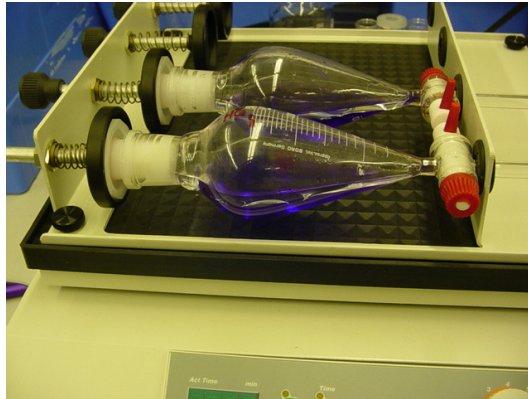
PFOS A-Kohle Anlage seit 21.11.2008 in Schiltach in Betrieb



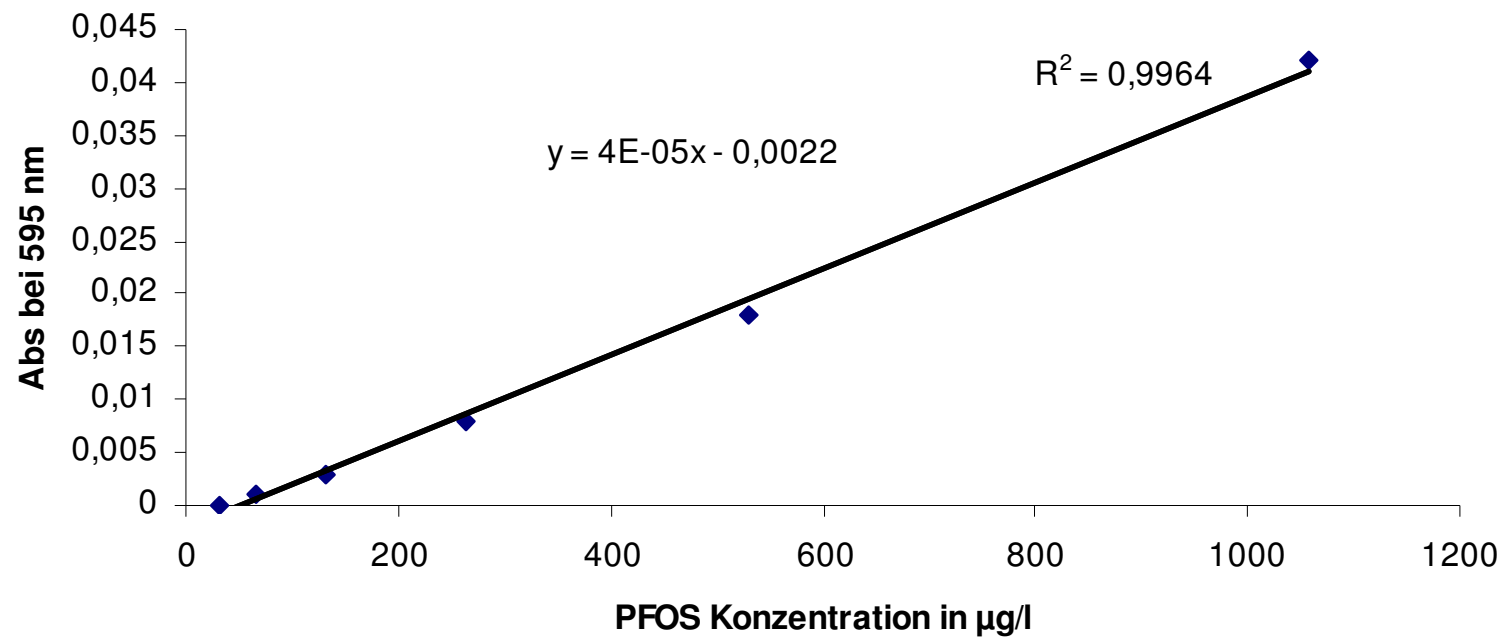
Resultate



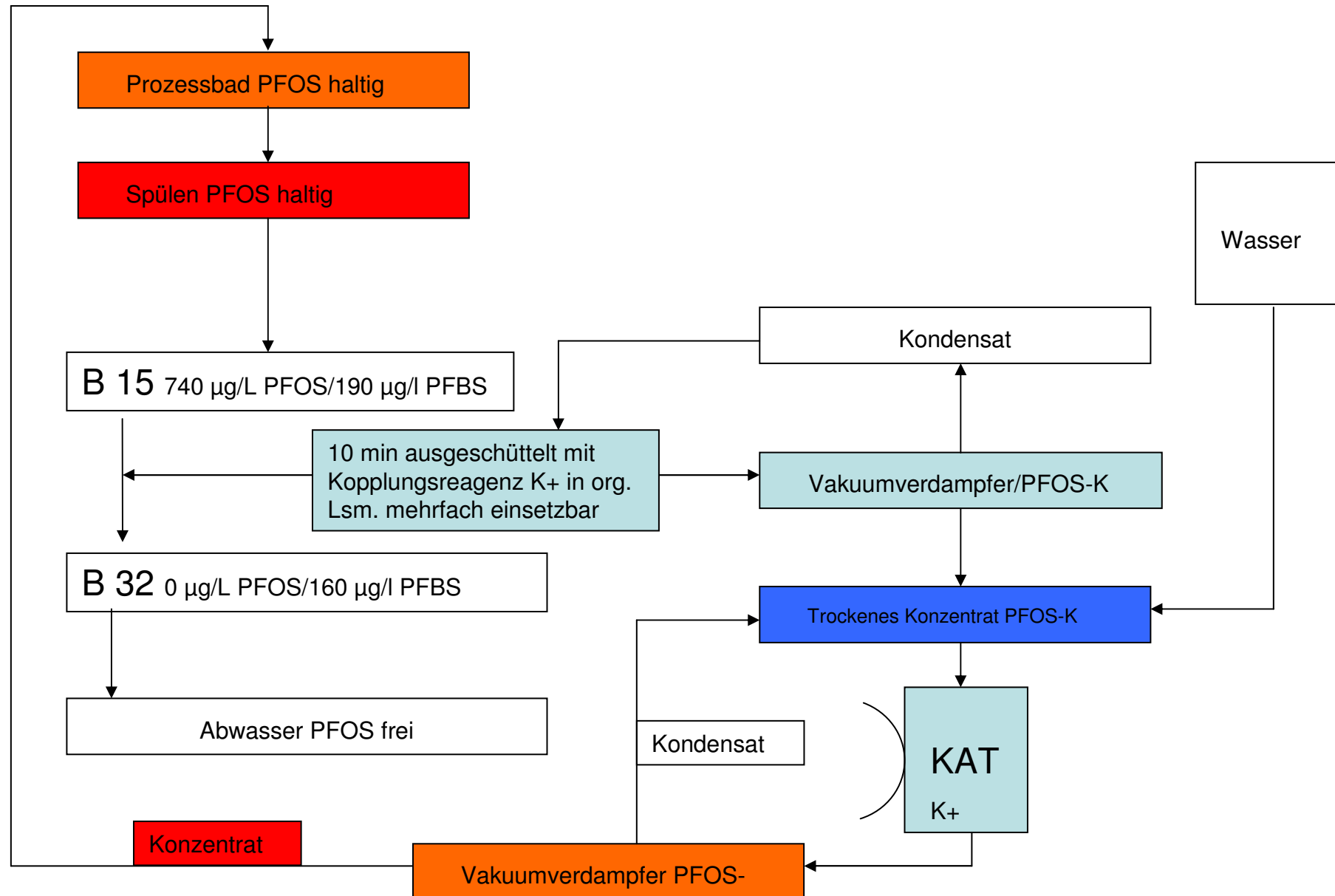
Photometer Schnelltest



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



Potentielle PFOS Recyclinganlage





Fragen ?

Vielen Dank

