
hansgrohe

Abschlussbericht

vorgelegt am

07.04.2011

von

Dr. Andreas Fath/Hansgrohe AG/Technologie

„Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT- Recyclinganlage“



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

gefördert durch das
Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft
Baden-Württemberg

Projektnummer: 282/2009

Abstract

1. Es wurde ein 500 Liter-Reaktor mit Bleielektroden zur elektrochemischen Behandlung von Galvanikabwässern entwickelt, mit dem poly- und perfluorierte Tenside (PFT) im Chargenbetrieb bis zu 99 % eliminiert werden konnten. Die Elimination war sowohl in reduziertem als auch nicht reduziertem Chromabwasser aus der Kunststoffgalvanik möglich. Das Verfahren konnte effektiv in einem Konzentrationsbereiche von 1.000 - 20.000 µg/l eingesetzt werden. Ein automatisierter Prozessablauf war realisierbar.

Bei gemischten Abwasserteilströmen - insbesondere bei Vorliegen von Nickelionen, anderen Netzmittel oder pH-Werten im schwach sauren bis basischen Bereich - war eine Behandlung nicht möglich. Für das kurzkettige Perfluorbutylsulfonat war die elektrochemische Behandlung wenig effektiv.

Während der elektrochemischen Reaktion entstand Wasserstoff. Daher waren entsprechende Sicherheitsmaßnahmen zum Explosionsschutz zu treffen.

Die fluorhaltigen Tenside wurden unter stark sauren Reaktionsbedingungen elektrochemisch offenbar bis zur Fluorwasserstoffsäure abgebaut. Es wurden keine Hinweise auf die Entstehung organischer Abbauprodukte gefunden.

2. Es wurde ein kostengünstiger und gut reproduzierbarer photometrischer Schnelltest für 1H,1H,2H,2H-Perflouroktansulfonat (H_4PFOS) zur innerbetrieblichen Überprüfung der Funktionsfähigkeit von Abwasserbehandlungsanlagen für PFT im Abwasserteilstrom entwickelt. Optimale Ergebnisse wurden im Konzentrationsbereich von ca. 1.000 bis 20.000 µg/l H_4PFOS erzielt. Zu beachten ist, dass die Konzentrationswerte des Schnelltests in der Regel unterhalb der Werte einer herkömmlichen Laboranalyse lagen. Für eine Eigenkontrollanalytik im Sinne einer Einhaltung von eventuellen Grenzwerten kommt der Schnelltest aufgrund zu geringer Nachweisempfindlichkeit jedoch nicht in Betracht.
3. Alternativ zur Verwendung von Aktivkohle zur adsorptiven Entfernung von PFT aus dem Abwasserteilstrom wurde der Einsatz eines Ionenaustauscherharzes erfolgreich getestet. Die Eliminationsrate des Ionenaustauscherharzes im Vergleich zur Aktivkohle war um das siebenfache höher. Insbesondere ist die deutlich höhere Standzeit aufgrund der höheren Beladepazität im Hinblick auf den betrieblichen Ablauf und die Betriebskosten der Anlage vorteilhaft.

4. Der Aufbau einer Netzmittelrecyclinganlage wurde zurückgestellt, da die Rückgewinnung der Netzmittel nicht universell möglich ist und damit vom Zeitaufwand nicht gleichzeitig mit dem Reaktorbau und –betrieb zu vereinbaren war.

Einleitung

Die Hansgrohe AG mit Sitz in Schiltach/Schwarzwald ist ein weltweit tätiger Hersteller innovativer sanitärtechnischer Produkte, die unter den Marken Hansgrohe, Axor, Pharo und Pontos vertrieben werden. Das familiengeprägte Unternehmen hat sich in seiner 109-jährigen Firmengeschichte innerhalb der Sanitärbranche den Ruf als einer der Innovationsführer in Technologie und Design erworben. Mit sechs Produktionsstätten in Deutschland und vier im Ausland sowie Vertriebsgesellschaften und Beratungsstützpunkten in 37 Ländern gehört die Hansgrohe Gruppe mit rund 3.000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter zu den wenigen Global Playern in der Sanitärbranche.

Ein Großteil der hergestellten Produkte durchläuft mehrere galvanische Prozesse, um eine glänzende und schützende Chromoberfläche aufzubringen. Über 95 % aller dekorativen Sanitärgegenstände werden mit der Endoberfläche Chrom produziert. Um den Kundenanforderungen gerecht zu werden und qualitativ sehr hochwertige Oberflächen zu produzieren unterhält die Hansgrohe AG dafür eigene Galvaniken für Kunststoff und Messingprodukte. In diesen galvanischen Bädern werden Netzmittel verwendet, die einerseits dazu dienen, die zu beschichtende Ware benetzbar zu machen und andererseits, um aus Arbeitsschutzgründen Chromaerosole in der Schaumkrone zurückzuhalten. Netzmittel, die in chromsäurehaltigen Bädern eingesetzt werden, z. B. in der Beize oder dem Chrombad, müssen gegenüber der Badchemie beständig sein. Diese Bedingung erfüllen perfluorierte Tenside, sogenannte PFTs. Der bekannteste und verbreitetste Vertreter dieser Substanzklasse ist Perfluoroktansulfonsäure (PFOS). Durch die Verschleppung der Netzmittel in die Spülbäder gelangen diese mit dem Abwasser in die Kläranlagen, wo sie nur z. T. an Klärschlamm adsorbiert und aus dem Abwasserstrom entfernt werden können.

Aufgrund der nachgewiesenen pbt-Eigenschaften (persistent, bioakkumulierbar und toxisch) von PFOS [1-4] und der regulierenden Maßnahmen vom Gesetzgeber [2;5;6] haben etliche Chemiekalienlieferanten und Unternehmen, wie auch die Hansgrohe AG, von dem Netzmittel PFOS Abstand genommen, und stattdessen eine teilfluorierte Alternative, das H₄PFOS, in Galvaniken eingesetzt. Die pbt-Eigenschaften dieses teilfluorierten Netzmittels sind bis dato nicht bekannt, jedoch aufgrund der gering ausgeprägten Abbaubarkeit von PFOS ist auch bei H₄PFOS von einem persistenten Verhalten in der Natur auszugehen. Auch diese Alternativsubstanz kann nur zum Teil in den kommunalen Kläranlagen aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Daher ist es ein Gebot im Sinne des Vorsorgeprinzips, Technologien einzusetzen bzw. neue zu entwickeln, um auch teilfluorierte Netzmittel, wie das H₄PFOS, aus dem Abwasser so weit wie möglich zu eliminieren.

Zur Elimination von PFOS wurden bisher bei Hansgrohe Aktivkohlefiltrationsanlagen, wie sie in einem Vorgängerprojekt entwickelt wurden, eingesetzt (siehe hierzu den Abschlussbericht des vom Umweltministerium Baden-Württemberg geförderten Projekts BUT 015 [7]).

Die kurzkettige Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), die in PFOS-haltigen Netzmitteln zu etwa 10 % zur Verbesserung der Fließfähigkeit enthalten ist, adsorbiert allerdings nur sehr schlecht an der Aktivkohle (A-Kohle). Das H₄PFOS-haltige Netzmittel ist dagegen frei von Begleitsubstanzen. Somit hat die Netzmittelumstellung zumindest dieses Problem gelöst.

Aufgrund der Kosten, des Personaleinsatzes und der intensiven Prozesskontrolle bestand aber bei der Aktivkohle-Filtration Optimierungsbedarf.

Der im Vorgängerprojekt entwickelte PFOS Schnelltest war aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten nicht auf teilfluorierte Tenside, wie das H₄PFOS, übertragbar, so dass der Test angepasst werden musste.

In diesem Projekt wurde ein neues Verfahren, welches mit Hilfe des elektrischen Stroms fluorierte Netzmittel abbaut, entwickelt, eingesetzt und im Vergleich zur A-Kohle evaluiert. Da innerhalb der Galvanotechnik bereits Erfahrungen mit elektrochemischen Verfahren beispielsweise durch die Verwendung von Diaphragmaelekt-

rolysen vorhanden sind, ist zu erwarten, dass die Einführung dieser neuen Anwendung relativ einfach möglich ist.

Angesichts der o. g. Netzmittelumstellungen in diversen Galvaniken wurden sowohl die Voruntersuchungen als auch die Reaktionen im Reaktor mit dem teilfluorierten Netzmittel H_4PFOS durchgeführt. Die Übertragbarkeit des entwickelten Verfahrens auf PFOS konnte durch weitere Versuche bestätigt werden.

Der elektrochemische Abbau von organischen Substanzen bis hin zu Kohlendioxid und Wasser ist hinreichend in den Lehrbüchern der organischen Chemie beschrieben [8]. Auch der elektrochemische Abbau von PFOS aus dem Abwasser wurde bereits untersucht [9]. Ein Verfahren, das mit Hilfe von Diamantelektroden Schadstoffe u. a. auch PFT in Abwässern abbauen soll, ist publiziert [10]. Ein wesentlicher Unterschied zu den beschriebenen Verfahren besteht darin, dass der elektrochemische Abbau in einer kritischen Matrixlösung (stark saures und aggressives, Chrom (VI) haltiges Abwasser) im großtechnischem Maßstab stattfinden muss. Dies wurde bislang nicht untersucht. Die technische Umsetzbarkeit des Verfahrens mit Diamantelektroden ist aus zweierlei Gründen nicht praktikabel. Zum einen wird die Diamantbeschichtung auf den Niobanoden mittels einer Hochvakuumtechnologie (PVD) aufgebracht. Die Dimensionen der Anoden, welche für den großtechnischen Einsatz hergestellt werden müssten, würden eine spezielle Beschichtungsanlage erfordern. Zum anderen ist ein chemischer Angriff der Diamantbeschichtung durch Chromschwefelsäure nicht auszuschließen.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens mit Bleielektroden im Durchlauf und Batchbetrieb liegt in der Übertragbarkeit auf einen anderen Einsatzbereich. Da nahezu alle Kunststoffgalvaniken mit Diaphragmaelektrolysen arbeiten sind die Funktionsweise, Handhabung, Wartung und die eventuellen Gefährdungen bereits bekannt. Der eigentliche Zweck der Diaphragmaelektrolyse ist die Oxidation von Chrom (III) zu Chrom (VI). Dabei werden auch organische Inhaltsstoffe der Beize wie z. B. PFOS elektrochemisch abgebaut [7]. Das Verfahren auf die Behandlung von Chrom (VI) haltigen Spülwässern zu übertragen, stellt die eigentliche Neuheit und Herausforderung dieses Projektes dar.

Bei dem elektrochemischen Abbau ist gegenüber der A-Kohle Behandlung zu erwarten:

1. Eine hohe Akzeptanz im Unternehmen aufgrund der zu erwartenden wirtschaftlichen Vorteile (Die Kosten für den benötigten Strom sind geringer als die Beschaffungs- und Entsorgungskosten der Aktivkohle).
2. Eine hohe Akzeptanz von Seiten des Personals durch einen automatisierten Schadstoffabbau im Gegensatz zum körperlich und zeitlich arbeitsintensiven A-Kohle Wechsel.
3. Eine hohe Akzeptanz aufgrund der höheren Sicherheit. Im Falle einer Aktivkohlebehandlung sind ständige Kontrollen der A-Kohle Behälter notwendig um rechtzeitig einen Filterwechsel vorzubereiten bzw. durchzuführen. Bei dem elektrochemischen Verfahren müsste lediglich eine Eigenkontrollmessung zur Funktionsprüfung der Anlage in regelmäßigen noch festzulegenden Abständen durchgeführt werden.

Analytik / Schnelltest

Das bereits für PFOS in einem Vorläuferprojekt entwickelte Analyseverfahren (photometrischer Schnelltest) wurde zur Effizienzkontrolle des elektrochemischen PFOS-Abbaus im Reaktor herangezogen. Zur Analyse des Abbaus von teilfluorierten Netzmitteln im Reaktor (H_4PFOS) wurde eine Modifikation des bereits bekannten PFOS Schnelltests erarbeitet und insbesondere das Lösungsmittelgemisch zur Extraktion der wässrigen Phase angepasst. Durch die Kopplung des anionischen Tensids an einen kationischen Farbstoff und das Ausschütteln in ein spezifisches Lösungsmittelgemisch kann eine Probe in weniger als 5 Minuten analysiert werden. Der Schnelltest funktioniert optimal innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 1.000 - 20.000 $\mu g/l$ H_4PFOS . Bei einer geringeren Konzentration von $< 50 \mu g/l$ werden die Ergebnisse erheblich ungenauer. Der Fehlerbereich für Konzentrationen außerhalb des angegebenen Konzentrationsbereichs konnte durch eine Kalibration verringert werden. Die Ergebnisse liegen im Toleranzbereich der HPLC/MS Analytik, allerdings in der Regel unterhalb der Werte einer Laboranalyse, und zeigen bei Mehrfachmessungen derselben Probe nur einen Fehler von 2%. Gegenüber einer HPLC/MS Analytik ergibt sich eine deutliche Zeit- und Kostenersparnis (ca. 2 Euro pro Test anstatt 200 -

250 Euro; Dauer: innerhalb von Minuten im Vergleich zu 2 Wochen). Eine Einwaage des Feststoffs 1H,1H,2H,2H Perfluoroktansulfonsäure (H_4PFOS protoniert), als Standard war aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit in der Matrixlösung nicht replizierbar. Daher wurde als Stammlösung eine verdünnte kommerziell erhältliche Konzentratlösung verwendet, deren Konzentration über eine HPLC/MS Analytik bestimmt wurde.

Der Schnelltest ist lediglich zur Prozesskontrolle des Abbaus in Abwässern zu verwenden, die nur das zu analysierende Netzmittel enthalten. Der Test ist nicht selektiv und nicht genauer als eine HPLC/MS Analyse und kann daher nicht zu einer Grenzwertüberwachung im Gesamtabwasser oder Trinkwasser verwendet werden.

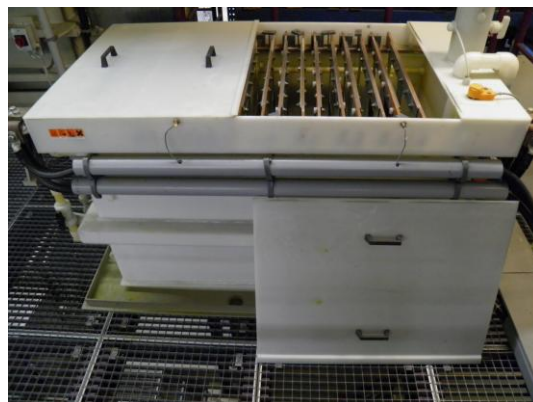
Ergebnisse des elektrochemischen Fluortensidabbaus

Mittels einer Aktivkohlefiltrationsanlage ist es möglich, perfluorierte und teilfluorierte Netzmittel aus dem Galvanikabwasserstrom zu entfernen [7]. Diese Filtrationstechnik zeigt allerdings im Produktionsbetrieb einige Nachteile wie z.B. hohe Betriebskosten, intensiver Personaleinsatz und intensive Prozesskontrolle, so dass eine Alternative wünschenswert ist.

Ein innerhalb des Forschungsprojekts entwickelter Chromabwasser Behandlungsreaktor mit Bleielektroden zum elektrochemischen Abbau von perfluorierten und teilfluorierten Tensiden (PFT) wurde in den Abwasserbehandlungsablauf erfolgreich integriert und stellt somit eine Alternative dar (siehe Abbildungen).



Reaktor mit Gleichrichter und Schaltschrank



Blick in den Reaktor mit Bleielektroden

In 500 Liter Chargen wurden sowohl reduziertes (Chrom (III) haltiges), als auch nicht reduziertes Chromabwasser behandelt und sehr gute und reproduzierbare Abbauwerte um 99 % für teilfluorierte PFT (H_4PFOS) innerhalb von 2-3 Stunden erreicht. (Bsp: $C_0 = 21.931 \mu\text{g/l}$; $C_{3h} = 331 \mu\text{g/l}$). Ein vergleichbares Ergebnis im Reaktor konnte auch für PFOS erzielt werden.

Diese hohen Abbauwerte von $> 90 \%$ werden allerdings nur bei homogenen Chromabwässern (Chrom VI-; Chrom (III)- und schwefelsäurehaltig) und niedrigem pH-Wert (< 2) erreicht. Bei Mischabwässern, die Nickelionen und Netzmittel aus anderen Elektrolyten enthalten, kommt es vor allem bei pH-Werten im schwach sauren, neutralen und basischen Bereich zu Problemen. Durch die starke Wasserstoffproduktion kann es zum Überschäumen des Reaktors bzw. durch die damit verbundene pH-Wert Erhöhung zu massiven Metallhydroxydausfällungen kommen. Die Chrom- und Nickelhydroxidschlämme lagern sich am Boden ab und initiieren die Korrosion der Bleiplattenelektroden einerseits und verstopfen die Zu- und Ableitungsrohre andererseits. Aufgrund dieser Problematik ist ein automatisierter Prozessablauf nur bei der Bearbeitung von homogenem Chromabwasser, wie es an den Spülen der Chromschwefelsäurebeizen und der Chrombäder anfällt, realisierbar.

Beim Aufbau des Reaktors wurden aufgrund der Wasserstoffentstehung während der Elektrolyse die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen getroffen, um eine Knallgasexplosion zu vermeiden. Hierzu gehörten die Auslegung der Absaugleitung, um zu jeder Zeit unter der Explosionsgrenze von 4 % Wasserstoff zu liegen, sowie das Abschalten der Stromquelle beim Öffnen der Abdeckungen, um unverzüglich die Wasserstoffproduktion zu stoppen und Zündquellen zu vermeiden.

Eine Abhängigkeit der Abbaurate von der Netzmitteleingangskonzentration, der Behandlungstemperatur, der Elektrodenoberfläche und der Stromdichte wurde ermittelt. Je höher die Netzmittelkonzentration zu Beginn des Abbaus, desto höher war die prozentuale Abbaurate in der ersten Stunde. Dieses Verhalten ist mit einer Reaktionskinetik 1. Ordnung zu beschreiben, in der die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration eines Edukts ist. Die Temperaturabhängigkeit der Abbaurate zeigte sich durch eine Abnahme der Halbwertszeiten mit der Erhöhung der Badtemperatur ($40 \text{ }^\circ\text{C} : 120 \text{ min}$, $50 \text{ }^\circ\text{C} : 32 \text{ min}$; $60 \text{ }^\circ\text{C} : 26 \text{ min}$; jeweils bei 1 A/dm^2).

Eine Verdopplung der Elektrodenfläche bei gleich bleibender Stromdichte erbrachte eine Steigerung der Abbaurate um 20 %. Eine Stromdichteerhöhung von 2 auf 4 A/dm² steigerte zwar ebenfalls die Abbaurate um 30 %, führte allerdings zu einer zu schnellen Temperaturerhöhung. Da dadurch die Temperaturbelastungsgrenze (65°C) des Reaktormaterials zu früh erreicht wurde, musste die Behandlung vor Ablauf der erforderlichen Behandlungszeit abgebrochen werden. Abbauversuche im Durchlaufbetrieb bzw. mit einer Umwälzung des Elektrolyten ergaben deutlich geringere Abbauraten von etwa 50 % bei gleicher Behandlungszeit. Offensichtlich bedarf es einer gewissen Kontaktzeit an den Elektroden, die in einem ruhenden Elektrolyt gegeben ist. Die elektrochemische Tensidersetzung in reduziertem Chromabwasser läuft zwar etwas schneller ab, generiert aber anodisch bis zu einem Verhältnis von 1:1 wieder Chrom (VI), welches anschließend wieder unter Chemikalienverbrauch (Bisulfidlösung) reduziert werden müsste. Daher ist die elektrochemische Chromabwasserbehandlung in einem nicht reduzierten Abwasser vorzuziehen, da als positiver Nebeneffekt neben dem Netzmittelabbau auch ein bis zu 70 % -iger Abbau des hexavalenten Chroms stattfindet. Dies bedeutet eine Einsparung der Reduktionschemie um bis zu 70 %.

Nach einem Abbau von PFOS bzw. H₄PFOS konnten mit HPLC/MS-Analyse weder im behandelten Elektrolyten noch im organischen Extrakt nach einer Lösungsmittel-extraktion organische Abbauprodukte nachgewiesen werden. In einer speziellen Laboreinrichtung konnte eine zum Fluortensid adäquate Menge an Fluorid nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse weisen auf einen oxidativen Abbau der Fluortenside zu HF; CO₂ und H₂O hin.

Abwasserbehandlung mittels Ionenaustauscher

Eine Alternative, um die Betriebskosten der A-Kohle Anlage zu reduzieren, bietet der Einsatz von Anionenaustauscherharz in der Filtrationsanlage. Zwar liegt der Preis für das Anionenaustauscherharz etwa doppelt so hoch wie bei der A-Kohle, doch weist das Anionenaustauscherharz aufgrund der höheren Beladungskapazität (Anionenaustauscher: 3-4 g/kg; A-Kohle : 0,6 g/kg) eine etwa 7-fach längere Standzeit auf. Hierdurch wird der höhere Einkaufspreis überkompensiert.

Technologievergleich

Die Tabelle zeigt einen Vergleich der unterschiedlichen PFT Eliminierungs- bzw. Reduktionstechniken bei PFT Konzentrationen von 10.000 µg/l im Abwasser.

Kriterium	A-Kohle Filtration	Anionen-austauscher	Elektrochemische Behandlung
Anschaffungskosten in T€	20	20	50
Betriebskosten in T€/a (Basis: 140 l/h Chromabwasser; cPFT = 10.000 µg/l)	38	18	4
Effektivität in %	87	90	95
Einsparungspotential in T€/a	0	0	0,5 +Badheizung (Ni)
Betriebskosten in T€/a Kopplung von Elektrolyse + A-Kohlefiltration	3,8	1,8	4

Die Anschaffungskosten für einen elektrochemischen PFT Abbaureaktor liegen bei 35-50 T€ je nach Behältermaterial. Polypropylen ist die günstigere Variante, allerdings liegt dann die maximale Arbeitstemperatur bei 60°C, wobei die Chemikalienbeständigkeit gegenüber dem chromsäurehaltigen Abwasser im Dauerbetrieb eine eventuelle Anfälligkeit birgt. Mit dem hochwertigeren Polyvinylidenfluorid (PVDF), welches in der Versuchsanlage verwendet wurde, gab es keine Probleme hinsichtlich Temperaturexposition und Beständigkeit.

Die Betriebskosten sind reine Stromkosten. Die Stromparameter im Arbeitsbereich von 2.000 A und 7-8 V ergeben eine Leistung von 15 kW. Beim gegenwertigen Preis von 10 Cent pro kWh liegen die Betriebskosten bei einem Dauereinsatz (230 Arbeitstage/a im Dreischichtbetrieb) bei etwa 5 €/m³.

Während die Anschaffungskosten für eine A-Kohlefiltrationsanlage einschließlich Vorlagebehälter je nach Dimensionierung bei etwa 20 T€ liegen sind hier die laufenden Betriebskosten von 38 T€/a deutlich höher, wenn man von einer PFT Konzentra-

tion im chromhaltigen Abwasser von 10.000 µg/l (100 %) ausgeht. Bei einer PFT Konzentration von nur 1.000 µg/l (10 %) im zu behandelnden Abwasser verringern sich die Betriebskosten aufgrund der zehnfach längeren Standzeit der Aktivkohle um 90 %. Die Behandlungsdauer für 500 Liter chromhaltiges Abwasser liegt bei der A-Kohlefiltration bei 2,5 Stunden mit einer Kontaktzeit von 1 Stunde. Die Effizienz des Abbaus einer 2,5 Stunden dauernden elektrochemischen Behandlung des Abwasser im Reaktor ist mit der A-Kohlefiltration vergleichbar und liegt je nach Ausgangskonzentration zwischen 85 und 99 %. Bei einer höheren Konzentration > 10.000 µg/l ist der elektrochemische Abbau effektiver als die A-Kohlefiltration. Bei niedrigeren PFT Konzentrationen < 5.000 µg/l arbeitet die A-Kohlefiltrationsanlage effektiver. Sowohl PFOS als auch H₄PFOS konnten im Reaktor elektrochemisch abgebaut werden. Bei dem kurzkettigen Tensid PFBS ist die elektrochemische Behandlung wenig effektiv.

Fazit

Anhand der zusammengefassten Ergebnisse im Hinblick auf einen minimalen PFT Eintrag in den Zulauf der Kläranlagen ist es unter Berücksichtigung der Kosten und der maximalen Effizienz am sinnvollsten, die stark PFT verunreinigten Chromspülwässer zu sammeln und im Chargenbetrieb über einen elektrochemischen Reaktor innerhalb einer akzeptablen Zeit von 2-3 h zu behandeln. Dies kann voll automatisiert erfolgen. Hierbei werden etwa 90 % der PFT Fracht zerstört und 50-60 % des hexavalenten Chroms zu Chrom (III) reduziert. Für die anschließende Reduktion können dadurch Kosten für Reduktionsmittel eingespart werden. Die Abwärme der elektrochemischen Behandlung kann über Wärmeaustauscher genutzt werden, um das Abwasser im Vorlagebehälter vorzuwärmen. Da die PFT Abbaurate temperaturabhängig ist, wird somit die Behandlungszeit reduziert. Die Abwärme kann auch genutzt werden, um über Wärmetauscher Prozessbäder auf Temperatur zu halten wie beispielsweise die Nickelbäder (60 °C) in der Galvanikanlage.

Eine Wärmeabführung des H₄PFOS Abwassers ist auch deshalb wichtig, weil sowohl die Fällung der Metallhydroxide als auch die Filtration mittels der Kammerfilterpressen durch zu hohe Abwassertemperaturen beeinträchtigt wird.

Aufgrund der verringerten PFT Fracht im Abwasser enthält auch der abgetrennte Metallhydroxidschlamm weniger PFT.

Die durch Verschleppung aus anderen Spülbädern und nicht vollständigen Abbau im Reaktor noch im Abwasser verbleibende PFT Menge (5-10%) kann dann über eine A-Kohlefiltrationsanlage oder eine Anionenaustauscheranlage zurückgehalten werden.

Der Vorteil in diesem Kombinationsverfahren liegt darin, dass eine stark verringerte PFT Fracht die Standzeiten der A-Kohlefiltrations- bzw. Anionenaustauscheranlage erhöht und damit die Kosten der nach geschalteten Filtereinheiten drastisch reduziert und noch niedrigere PFT-Konzentrationen im Abwasser möglich sind.

Übertragbarkeit

Ein Verfahren zur elektrochemischen Behandlung von PFOS und H₄PFOS in chromhaltigen Abwässern aus einer Kunststoffgalvanik wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erfolgreich in die Produktion integriert. Zur Übertragung auf andere Galvaniken sollten folgende Punkte grundsätzlich beachtet werden:

- pH-Wert 1-2 der zu behandelnden Abwässer
- Fluortensidkonzentration > 2.000 µg/l
- keine stark schäumenden Netzmittel

In wieweit andere organische Abwasserbestandteile, die nicht aus Chrombädern stammen, die elektrochemische Netzmittelimination beeinträchtigen, muss im Einzelfall untersucht werden.

Die in diesem Projekt zu entwickelte Anlage enthält einige auf das aggressive Chromabwasser abgestimmte bauliche und werkstoffliche Besonderheiten. Des Weiteren wurden übertragbare Ergebnisse hinsichtlich der Anlagenauslegung erhalten. Diese Daten (Kapazität, Behältergröße, Gleichrichterauslegung; Behandlungsdauer, Effektivität, Kosten) und Erkenntnisse stehen auf Nachfrage bei der am Berichtende genannten Kontaktadresse auch anderen Galvaniken (z. B. Hartverchromern) als Basis für eine Anlagenauslegung zur Verfügung.

Ausblick

Der elektrochemische PFT-Abbau ist effektiv. Damit der Einsatz einer kompletten Anlage als Alternative zu anderen Verfahren in Betracht gezogen wird, sollten die Investitionskosten so gering wie möglich sein. Speziell im Hinblick auf den automatisierten Programmablauf wird die entwickelte Reaktoranlage in das Hansgrohe Werk nach Offenburg verlagert. Dort fällt genau das in dieser Untersuchung als optimal spezifizierte Abwasser in der Galvanikproduktion an.

Eventuell sind weitere Einsparungen an der Anlage durch die Verwendung von kostengünstigeren Materialien für den Reaktor möglich. Das ist insbesondere auch abhängig von der Höchsttemperatur, die erreicht wird. Ein Wärmetauscher ist eine gute Möglichkeit, die bei dem Prozess entstehende Wärme zu nutzen, um zum Beispiel ein anderes Bad innerhalb der Galvanik zu heizen. Auf den Einsatz einer Umwälzpumpe kann verzichtet werden, da eine Umwälzung keinen Vorteil für die Behandlung bringt.

Im Bezug auf den entwickelten Schnelltest sollte weiter geforscht werden. Dabei ist die Entwicklung eines Schnelltestkits ein wichtiger Aspekt. Mit Hilfe solcher Kits könnte jede Galvanik die Proben innerhalb kürzester Zeit selbst analysieren. Die Kosten- und Zeitersparnis würde die Anwendbarkeit im Praxisbetrieb verbessern und Akzeptanz für die Analysen erheblich steigern.

Kontaktdaten:

Dr. Andreas Fath

Hansgrohe AG; Abteilung Technologie

Austr. 5-9; 77761 Schiltach; Germany

Tel.: +49/(0)7836/51-1203

Fax: +49/(0)7836/51-41203

E-Mail: andreas.fath@hansgrohe.com

Internet: <http://www.hansgrohe.com>

Literatur

- [1] Umweltbundesamt Pressestelle; Juli 2009; Per- und polyfluorierte Chemikalien; Einträge vermeiden - Umwelt schützen; <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3812.pdf>; (Zugriff: 09. 03. 2010)
- [2] Marc Fricke, Uwe Lahl: Reach-Risikobewertung von Perfluortensiden; BMU; aus „Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie (UWSF)“, Jahrgang 17, Vol. 1; Juli 2005; S. 36 – 49; ISSN: 0934-3504
- [3] Tanniyasu S, Kannan K, Horii Y, Yamashitza N (2002): Dioxin 2002; Barcelona, Spain
- [4] Hermann Fromme; LGL Bayern 25 Juni 2008; http://www.lgl.bayern.de/gesundheit/umweltmedizin/projekt_pfc_muttermilch.htm (Zugriff: 26. 05. 2010)
- [5] Marc Fricke, Uwe Lahl: Reach-Risikobewertung von Perfluortensiden; Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; ecomed. Verlag 2005
- [6] Richtlinie 2006/122/EG des europäischen Parlaments und des Rates; Amtsblatt der Europäischen Union, 27. Dezember 2006
- [7] Dr. Andreas Fath; Hansgrohe AG: F&E-Vorhaben der Firma Hansgrohe AG zur Reduzierung der PFC-Emission; http://www.umweltbundesamt.de/wasser-und-gewaesserschutz/dokumente/fgpfc/fe-vorhaben_fa_hansgrohe_zur_reduzierung_der_pfc-emissionen-fath.pdf; (Zugriff: 9. 03. 2010).
- [8] Advanced Organic Chemistry, J. March; Wiley-Interscience; Third Edition; **1985**.
- [9] Diplomarbeit Kerstin Ullrich; FH Magdeburg **2008** „Perfluorierte Tenside (PFT) in Gewässern und Abwasserbehandlungsanlagen des Bundeslandes Sachsen“ darin Informationen der Firma **SENVIPRO** zur elektrochemischen Elimination.
- [10] Dr. Oliver Debus; „Oxidation von Abwasserschadstoffen mit synthetischen Diamantelektroden“ **Chemie Technik online**; August **2007**; Seite 70 f