

Veranstaltung zur Entsorgung von flüssigen Abfällen mittels CPB

22.09.2022

Berlin-Potsdam

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wolfram Willand

Regierungspräsidium Freiburg

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Inhaltsübersicht:

1. Verpflichtungen des Stockholmer Übereinkommens (POPs)
2. Wo kommt, bzw. kam Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) her?
3. Wo wurde PFOS in Galvaniken eingesetzt?
4. Wo darf PFOS heute noch eingesetzt werden?
5. Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?
6. Alternativen zu PFOS in der Galvanotechnik
7. Wo endet PFOS ohne Hochtemperaturverbrennung?
8. Entsorgung PFOA-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume
9. Nur fluorfreie Löschschäume als Alternative geeignet



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Verpflichtungen des Stockholmer Übereinkommens über persistente organische Schadstoffe

Das Stockholmer Übereinkommen (Art. 6 Abs. 1 a.ii) über POPs (**P**ersistent **O**rganic **P**ollutants) verpflichtet jede Vertragspartei unter anderem zur Entwicklung geeigneter Strategien für die Identifizierung:

- von in Gebrauch befindlichen Produkten und Gegenständen
- sowie von Abfällen, die aus POPs bestehen,
- die POPs enthalten oder
- die damit kontaminiert sind.

Die Identifizierung von PFOS-Abfällen ist der Ausgangspunkt für eine wirksame umweltgerechte Bewirtschaftung.

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Was sind „POP-haltige Abfälle“?

POP-haltige Abfälle...

- bestehen aus mindestens einem der in Anhang IV der EU-POP-VO aufgeführten Stoffe, enthalten diese oder sind durch sie verunreinigt (z.B. PFOS, PFOA)
- überschreiten mindestens einen Grenzwert des Anhang IV der EU-POP-Verordnung
- sind bestimmten Abfallarten zugeordnet
- sind oft nach der AVV als **nicht gefährlich** eingestuft
- haben keine “eigenen” AVV-Schlüsselnummern
- werden deshalb oft nur bei Verdacht und anschließender Analyse erkannt und so entsorgt, dass der POP-Gehalt irreversibel zerstört wird (Zerstörungsgebot der POP-VO)

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wo und wie wird, bzw. wurde PFOS hergestellt?

China ist derzeit der einzige Exporteur für PFOS - nur noch für AFFF-Feuerlöschschäume und Insektizide.



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wo wurde PFOS in Galvaniken eingesetzt?

In Deutschland wurde PFOS in den letzten 15 Jahren in der Galvanotechnik hauptsächlich eingesetzt in:

1. der **Hartverchromung** (funktionales Verchromen),
2. der **Glanzverchromung** (dekoratives Verchromen),
3. der **Kunststoffmetallisierung** (Kunststoffbeize und Glanzchrombäder)

untergeordnet wurde PFOS auch eingesetzt in:

- alkalischen Zink- und Zinklegierungsverfahren,
- der außenstromlosen Vernicklung (z.B. PTFE-Dispersionsabscheidung) und
- in stark sauren Edelmetallverfahren ¹⁾

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wo durfte PFOS früher eingesetzt werden?

PFOS darf in Deutschland und der EU gemäß der POP-Verordnung vom 20.06.2019 nicht mehr eingesetzt werden.

Die einzige **Ausnahme** besteht noch für die Anwendung von PFOS in der Galvanikbranche (bis 07.09.2025):

- für die Verwendung als Mittel zur Sprühnebel-
unterdrückung **für nicht dekoratives Hartverchromen
(Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen**
- sofern die Menge der PFOS-Emissionen in die Umwelt
auf ein Mindestmaß reduziert wird

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wo durfte PFOS früher eingesetzt werden?

Frühere Ausnahmen für die Anwendung von PFOS waren:

- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithographische Prozesse
- Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten
- Hydraulikflüssigkeiten für Luft- und Raumfahrt
- Feuerlöschschäume (sog. Aqueous Film Forming Foam AFFF-Schäume) durften in der EU nur bis 27.06.2011 eingesetzt werden

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wann gilt ein Abfall als PFOS-haltig?

Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (POP-Verordnung): vom 20.06.2019, zuletzt geändert am 27.11.2020

Im Anhang IV der Liste der Stoffe, die den Abfallbewirtschaftungsbestimmungen gemäß Artikel 7 unterliegen, wurden PFOS und die Derivate mit der Konzentrationsgrenze von:

50 mg/kg PFOS aufgenommen.

Abfälle (z.B.: aus Galvaniken oder AFFF-Schäume) werden i.d.R. nur bei begründetem Verdacht auf PFOS analysiert.

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

1. verbrauchte Chromelektrolyte und Kunststoffbeizen, sowie deren Spülwässer
2. Chromhydroxidschlamm aus der Abwasserbehandlung
3. verbrauchte Ionenaustauscherharze, die zur Rückhaltung von PFOS/PFAS im Abwasser genutzt wurden
4. verbrauchte Ionenaustauscher aus Spülwasserkreisläufen
5. Regenerate von Ionenaustauschern im Chrom-VI-Kreislauf
6. Bleichromatschlamm aus Chrombädern (Anodenschlamm)
7. Bariumsulfatschlamm aus Badpflegemaßnahmen v. Chrombädern
8. verbrauchte poröse Bleianoden
9. beschichtete Galvanikgestelle (Wechsel ca. 1x/a),
10. Kunststoffwannen, Rohrleitungen und Abluftkanäle (Austausch wird ca. alle 20 Jahre vorgenommen)



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

1. verbrauchte Chromelektrolyte und Kunststoffbeizen, sowie deren Spülwässer – real z.B.: AVV 110106* Säuren a.n.g. oder 110198* andere Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten (n. AVV v. 04.07.2020)



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

2. Chromhydroxidschlamm aus der Abwasserbehandlung z.B.: AVV 110109* Schlämme und Filterkuchen, die gefährliche Stoffe enthalten



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

3. verbrauchte Ionenaustauscherharze, die zur Rückhaltung von PFOS/PFAS im Abwasser genutzt wurden – real z.B.: AVV 110116* gesättigte oder verbrauchte Ionenaustauscherharze
4. verbrauchte Ionenaustauscher aus Spülwasserkreisläufen (s.o.)



5. Regenerate von Ionenaustauschern im Chrom-VI-Kreislauf (werden i.d.R. in der betriebseigenen ABA behandelt)

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

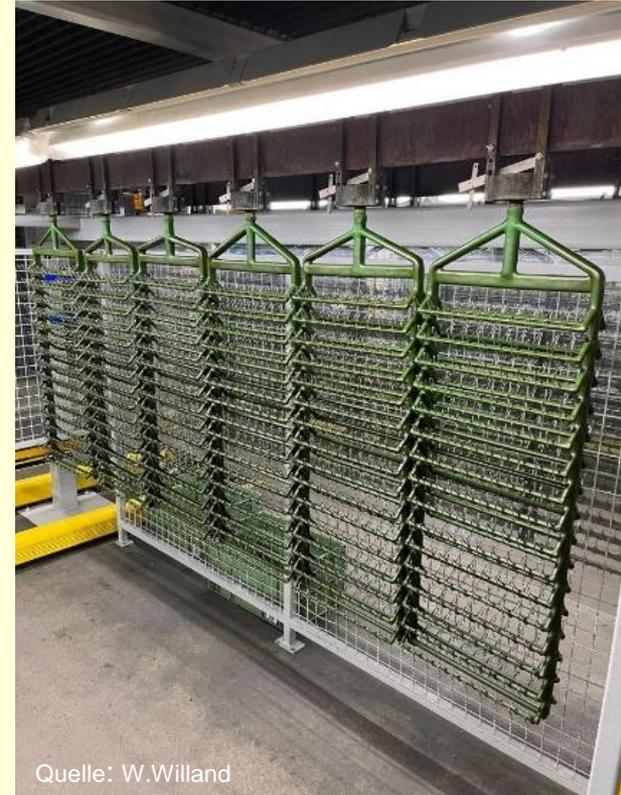
6. Bleichromatschlamm, der sich im Chromelektrolyten bildet z.B.: AVV 160507* gebrauchte anorganische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten
7. Bariumsulfatschlamm aus Badpflegemaßnahmen von Chromelektrolyten, z.B.: AVV 160507* gebrauchte anorganische Chemikalien, die aus gefährlichen Stoffen bestehen oder solche enthalten



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

8. verbrauchten poröse Bleianoden (werden real, nach Reinigung, mit Metallabfällen entsorgt)
9. beschichtete Galvanikgestelle (ca. 1x/a) – real: gehen zum Hersteller zurück (Beschichtung wird mit kryogenen, oder chemischen Verfahren entfernt), Gestelle werden meist wieder aufbereitet und wiederverwendet



Entsorgung der PFOS-belasteten PVC-Fraktion?

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Welche Galvanikabfälle können noch heute PFOS enthalten?

10. Kunststoffwannen, Rohrleitungen und Abluftkanäle (Erneuerung ca. alle 20 Jahre): AVV 150110* Verpackungen, die Rückstände gefährlicher Stoffe enthalten oder durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind



PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Alternativen zu PFOS in der Galvanik

Für die Alternativen zu PFOS gibt es eine Publikation der UBA Texte 211/2020:

„Beste verfügbare Techniken für die PFOS-Substitution in der Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen sowie Analyse der alternativen Substanzen zu PFOS beim Einsatz in Anlagen zur Verchromung und Kunststoffbeize“



Fundstelle: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/beste-verfuegbare-techniken-fuer-die-pfos>

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Alternativen zu PFOS in der Galvanik

1. Chrom(VI)- freie und damit PFOS-freie Verfahren
 2. Chrom(VI)-haltige aber fluorfreie Alternativen
- + fluorfreie Netzmittel sind bei der elektrolytischen Glanzverchromung meist möglich
 - + fluorfreie Netzmittel sind in manchen Fällen (z.B. Vortauchen) auch beim Beizen von Kunststoffen möglich
 - fluorfreie Netzmittel werden in Deutschland beim Hartverchromen fast nicht eingesetzt
 - fluorfreie Netzmittel sind meist biologisch gut abbaubar, werden aber daher auch in den chromsäurehaltigen Prozesslösungen schnell abgebaut. Qualitätsprobleme durch Abbauprodukte sind möglich, können aber behoben werden.

hier besteht weiterer Forschungsbedarf

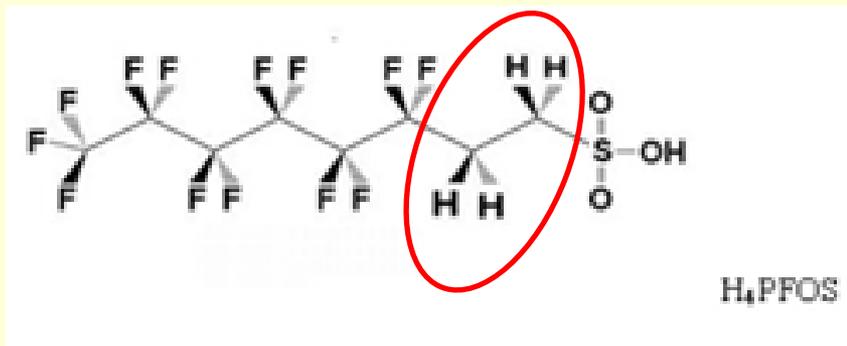


PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Alternativen zu PFOS in der Galvanik

Ausblick – weitere Entwicklung

- Aus Sicht des Chemikalien- und Abfallrechtes ist die beste Lösung die Wahl eines Verfahrens, bei dem ganz auf den Einsatz von PFOS und PFAS verzichtet werden kann.
- Dies gilt auch für den häufigsten Ersatzstoff, das 6:2 FTS (= 6:2 Fluortelomersulfonat = 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat; Trivialname: H4PFOS)



gegenüber PFOS wurden vier Fluoratome durch Wasserstoffatome ersetzt.

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Zerstörungsgebot für PFOS

Aus Artikel 7 der POP-VO: [Zerstörungsgebot](#)

„... Abfälle ... ohne unnötige Verzögerung ... so beseitigt oder verwertet, dass die darin enthaltenen POP zerstört oder unumkehrbar umgewandelt werden, damit die verbleibenden Abfälle und Freisetzungen nicht die Eigenschaften von POP aufweisen.“

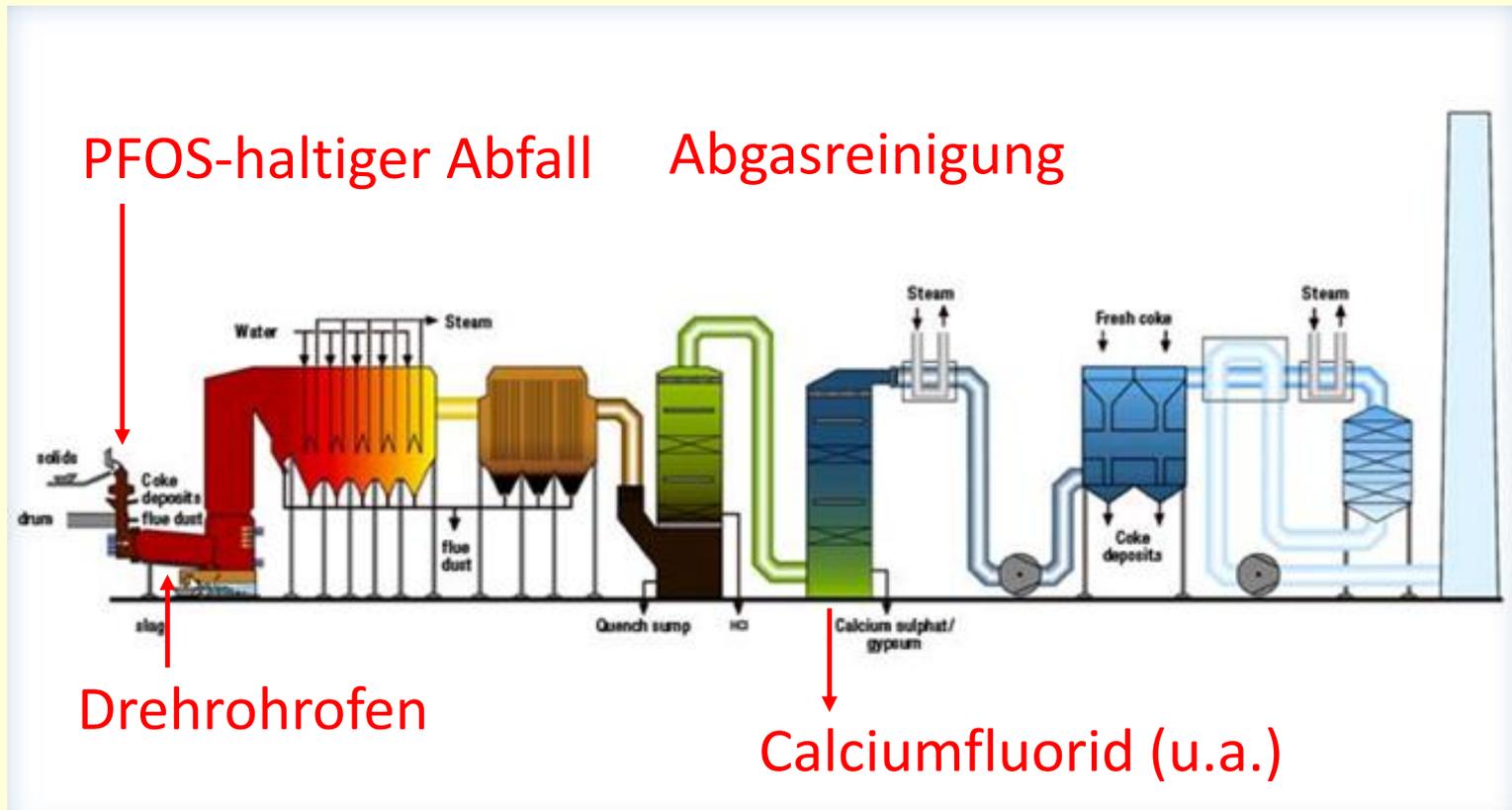
Wirtschaftlich kann das derzeit wohl nur durch [Hochtemperatur-verbrennung \(D10 Verbrennung an Land\)](#) gewährleistet werden.

Ausnahme: PFOS-Gehalt des Abfalles < 50mg/kg; Hinweis auf das [Abfallvermischungsverbot](#) (§ 3 POP-Abfall-ÜberwV)

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

PFOS-Zerstörung in der Hochtemperaturverbrennung

PFOS-Zerstörung (>99,999%) bei Verweildauer >2 Sek bei 1100 °C *)



*) 4/2013: Summary of the Guideline on the treatment of wastes containing PFOS, and its salts in Japan, Ministry of the Environment of Japan

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Wo endet PFOS ohne Hochtemperaturverbrennung?

Meist in den Gewässern und zuletzt auch im Mensch.

In vielen Flüssen Deutschlands wird die in der Oberflächengewässerverordnung festgeschriebene Umweltqualitätsnorm (UQN) für PFOS von 0,65 ng/l überschritten.

Der chemisch gute Zustand im Sinne der Wasserrahmenrichtlinie ist damit nicht erreicht.

Im letzten Entwurf des Anhang 40 zur Abwasserverordnung wurde 2017 für PFOS in Galvaniken ein Überwachungswert im Abwasser von 10 µg/l für PFOS vorgeschlagen; heute würde man vermutlich 1 µg/l vorschlagen.

Galvaniken und deren Abwasserbehandlungsanlagen bluten PFOS > 10a aus. Auch 6:2 FTS (H4PFOS) blutet über Jahre aus.

Entsorgung PFOA-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume C6 Fluorsubstanzen als Alternative?

- Verwendungsverbot von Schaummitteln $> 25 \mu\text{g/l}$ PFOA seit 4.7.2020 (PFOA wurde AFFF-Schäumen oft nicht gezielt zugemischt; PFOS ist schon seit 2011 verboten)
- Ausnahme: Löschung von Brandklasse B-Bränden bis 31.12.2022 und bis 04.07.2025 bei vollständiger Löschwasserrückhaltung
- von LAGA empfohlener Abfallschlüssel: AVV 16 10 01* wässrige flüssige Abfälle, die gefährliche Stoffe enthalten, siehe auch ²⁾)
- Entsorgungskosten: ca. 1 – 1.5 €/kg ³⁾)
- Aus der Werbung für Löschschäume: “PFOS and PFOA-free ...we only use C6 Pure fluorosurfactants in our AFFF formulations.” ⁴⁾)



Entsorgung PFOA-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume

C6 Fluorsubstanzen sind als Alternative ungeeignet

- die Freisetzung kurzkettiger C6- und niedrigere PFAS ist nicht harmlos
- es gibt zahlreiche Belege für potenzielle Gesundheits- und Umweltprobleme mit kurzkettigen PFAS
- erhöhte Mobilität in der Umwelt gegenüber PFOS/PFOA
- Schwierigkeit, sie nach der Freisetzung in die Umwelt wieder zu entfernen, auch nicht aus dem Trinkwasser
- kaum Adsorption an Aktivkohle, etablierte Sanierungsmethoden für PFOS/PFOA sind ungeeignet
- „C6-Verbindungen werden in der Umwelt, einschließlich der Arktis, in Menschen und Wildtieren nachgewiesen, was ihre Verwendung in Feuerlöschschäumen unerwünscht macht“⁵⁾

Entsorgung PFOA-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume

Fluorfreie Alternativen zu AFFF-Schäumen

- Inzwischen gibt es auch für Klasse B-Feuer (Brände von brennbaren Flüssigkeiten) fluorfreie Löschschäume, bei deren Verwendung keine schwer zu sanierenden Altlasten entstehen
- [Beispiele für fluorfreie Löschschäume](#) und deren Inhaltsstoffe werden aufgeführt in der Tabelle 15 des Leitfadens:
“ [Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid \(PFOS\), perfluorooctanoic acid \(PFOA\), and their related substances listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants](#)“⁶⁾
- In demselben Leitfaden werden in Tabelle 13 auch früher verwendete PFAS-haltige Löschschäume und deren Inhaltstoffe (ggf. relevant für Analytik) aufgeführt.

Entsorgung PFAS-haltiger AFFF-Feuerlöschschäume

Quellenangaben

- 1) M. Blepp, W. Willand und R. Weber (2016) Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen, Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt,
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/verwendung_von_pfos_in_der_galvanik_final.pdf geladen: 09.09.2022
- 2) [Einstufung von als Abfall angefallenen Löschmitteln nach der Abfallverzeichnisverordnung \(AVV\), Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 27.09.2013.](https://www.abfallbewertung.org/ipacontent/36_62800_10_ni_einstufung_loeschmittel_27_09_13.pdf)
https://www.abfallbewertung.org/ipacontent/36_62800_10_ni_einstufung_loeschmittel_27_09_13.pdf. geladen am 29.08.2022
- 3) <https://www.massong.com/assets/images/galerie/Produkte/Entsorgung%20Schaummittel/Flyer%20Entsorgung%20von%20Schaummitteln.pdf> geladen: 25.08.2022
- 4) <https://www.fomtec.com/products/aff-3-m>
- 5) Draft guidance on alternatives to perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds (3/2022); UNEP/POPS/COP.10/INF/25, <file:///C:/Users/WW/Downloads/UNEP-POPS-COP.10-INF-25.English.pdf>, geladen:15.09.2020
- 6) Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and their related substances listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2021, <file:///C:/Users/WW/Downloads/UNEP-POPS-BATBEP-GUID-PFOS-202103.En.pdf>, geladen:21.09.2022

PFOS-haltige Abfälle aus Galvaniken

Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

wolfram.willand@rpf.bwl.de

0771-8966-2759

