

Neue Alternativen zu PFOS-haltigen Netzmitteln in galvanischen Chromelektrolyten

Von B. Bresselschmidt, Zwingenberg

Schaumbildende Netzmittel auf Basis von Fluortensiden sind in Elektrolyten zur galvanischen Verchromung seit Jahrzehnten im Einsatz. Sie erzeugen auf Chromelektrolyten einen geschlossenen Schaumteppich, senken die Oberflächenspannung des Elektrolyten und verhindern somit die Bildung von gesundheitsschädlichen chrom(VI)haltigen Sprühnebeln, was für den Schutz der Beschäftigten unverzichtbar ist. Wegen der hohen Beständigkeit beziehungsweise der schlechten biologischen Abbaubarkeit der verwendeten PFOS-Netzmittel ist deren Einsatz seit 27. Juni 2008 verboten (gemäß Richtlinie 2006/122/EG vom 12. Dezember 2006 über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen). Für die Verwendung in der Galvanotechnik gelten aber aktuell noch Ausnahmeregelungen [1].

1 Natur der Fluortenside

Perfluorierte Tenside (PFT) werden seit mehr als 50 Jahren produziert. Der Begriff PFT steht für drei Gruppen chemischer Verbindungen:

- die Fluortelomeralkohole, auch Fluortelomere genannt;
- die perfluorierten Carbonsäuren, bekanntester Vertreter ist die Perfluorooctansäure (PFOA);
- die perfluorierten Alkylsulfonate, bekanntester Vertreter ist das Perfluorooctansulfonat (PFOS) (Abb. 1).



Abb. 1: Strukturformel von Perfluorooctansulfonat PFOS

Perfluorierte Verbindungen sind durchgängig fluorierte organische Verbindungen, das heißt alle Wasserstoffmoleküle am Kohlenstoffgerüst werden gegen Fluormoleküle ausgetauscht. Diese Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen gelten als äußerst stabil und lassen sich nur unter hohem Energieaufwand trennen.

Perfluorierte Verbindungen sind daher in der Umwelt nicht abbaubar. Normale Abbauprozesse mit Wasser, Luft, Licht oder Bakterien können die Bindungen nicht zerstören. Aus diesem Grund sind diese Fluorverbindungen gerade in den letzten Jahren stark unter Beschuss geraten, da sie mittlerweile weltweit in Lebewesen und Lebensräumen nachgewiesen wurden.

Bei den perfluorierten Alkylverbindungen bezeichnet man PFOS als *PBT-Stoff*. Diese Klassifizierung weist darauf hin, dass sie in der Umwelt nicht abbaubar (persistent) sind, sich in der Nahrungskette anreichern (bioakkumulierbar) und giftig (toxisch) sind.

2 Fluortenside bei der galvanischen Verchromung

Bei der galvanischen Verchromung können chromsäurehaltige Sprühnebel durch die starke Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung während der Abscheidung entstehen. Ohne Schutzmaßnahmen, wie zum Beispiel die heute in Europa grundsätzlich vorhandene Absaugung und Abluftreinigung, können diese Sprühnebel die Gesundheit des Anlagenpersonals gefährden und angrenzende galvanische Elektrolyte verunreinigen, was zu Abscheidungsfehlern führen kann. Diese Sprühnebel sind aggressiv, wirken stark korrodierend und werden deshalb abgesaugt. Ein zusätzlicher Einsatz von Netzmitteln/Sprühnebelverhinderern ist unverzichtbar, da diese eine dünne Schaumdecke auf dem Chromelektrolyten ausbilden, sowie die Oberflächenspannung des Elektrolyten erniedrigen und damit die Freisetzung der aggressiven Sprühnebel zusätzlich verringern [2]. Die verwendeten Sprühnebelverhinderer dürfen jedoch keine Fremdionen, wie freie Fluoride enthalten, welche die abgeschiedene Chromschicht beeinflussen beziehungsweise beeinträchtigen können [3].

Die Fluortenside, speziell die Perfluorooctansulfonsäuren (PFOS), waren die bisher geeigneten Mittel zur Reduzierung der Oberflächenspannung und Ausbildung einer Schaumdecke, da sie auch im stark sauren chromsäurehaltigen Elektrolyten beständig sind, sich

kaum abbauen oder oxidieren und damit die galvanische Abscheidung nicht beeinflussen. Ausschließlich durch Verschleppung werden die Perfluoroctansulfonsäuren aus dem Chromelektrolyten entfernt und müssen daher von Zeit zu Zeit nachdosiert werden.

Allerdings ist gerade diese hohe Beständigkeit der große Nachteil der Perfluoroctansulfonsäuren und wird zunehmend kritischer betrachtet. Galvanikunternehmen, die diese Stoffe im Einsatz haben, müssen einerseits die immer strenger werdenden Auflagen und Grenzwerte für die Abwasseraufbereitung einhalten, zum anderen steht natürlich der Schutz der Beschäftigten im Vordergrund. Durch die Reduzierung der Oberflächenspannung wird die Ausschleppung aus dem Elektrolyten um ca. 50 Prozent reduziert [4]. Das spart zudem Rohstoffkosten und reduziert die Menge an chromsäurehaltigen Abwässern. Auch führt der Einsatz dieser Netzmittel zu einer deutlich geringeren chromsäurehaltigen Abluftmenge (bis zu 98 Prozent), die auch die Menge des Waschwassers reduziert, mit denen die Abluft gereinigt wird. Damit reduziert sich auch der Chemikalienaufwand der Abwasseraufbereitung [5].

3 Ersatz der Fluortenside

Aus den Restriktionen ergeben sich für die Entwicklung von Alternativprodukten Anforderungen an den Sprühnebelverhinderer.

Er sollte:

- biologisch abbaubar sein;
- beim Abbau keine Fremdionen, wie Fluorid oder Nitrat, freisetzen;
- keine Abbauprodukte freisetzen, die die Abscheidung stören;
- eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen;
- sich gut im Elektrolyten verteilen und nicht zur Phasentrennung neigen;
- sich nicht als Film auf die zu beschichtende Ware setzen und dort die Abscheidung stören;
- eine geschlossene, aber nicht zu dichte Schaumdecke bilden, aus der der während der Abscheidung gebildete Wasserstoff und Sauerstoff noch gut entweichen kann, um keine Knallgasreaktion hervorzurufen;
- die Oberflächenspannung des Elektrolyten herabsetzen.

4 PFOS-freie Sprühnebelverhinderer

Mit den neuen Sprühnebelverhinderern *SurTec 870 S* für die galvanische dekorative Glanzverchromung und *SurTec 870 S K4* für die galvanische Hartverchromung sind nun zwei Produkte auf dem Markt, die keine Perfluoroctansulfonsäure enthalten, frei von Fluoriden und biologisch abbaubar sind.

Abbildung 2 und *3* zeigen die Wirkungsweise des neuen PFOS-freien Sprühnebelverhinderers und die biologische Abbaubarkeit. Das Netzmittel baut sich im Chromelektrolyten ab und wird zudem durch den Verchromungsprozess zersetzt – allerdings ohne störende Abbauprodukte. Im laufenden Prozess muss das neue PFOS-freie Netzmittel daher kontinuierlich nachdosiert werden, um eine geschlossene Schaumdecke und eine dauerhafte Senkung der Oberflächenspannung des Elektrolyten zu gewährleisten. Im Gegensatz dazu baut sich ein bisher verwendetes, PFOS-haltiges Netzmittel nicht ab (*Abb. 4* und *5*).



Abb. 2: PFOS-freies Netzmittel nach Zugabe in den Glanzchromelektrolyten SurTec 871



Abb. 3: PFOS-freies Netzmittel nach 168 Stunden im Glanzchromelektrolyten SurTec 871

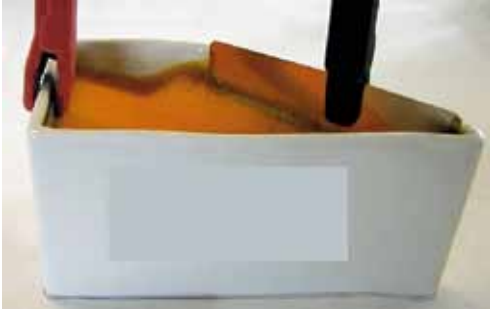


Abb. 4: PFOS-haltiges Netzmittel nach Zugabe zum Glanzchromelektrolyten SurTec 871



Abb. 5: PFOS-haltiges Netzmittel nach 168 Stunden im Glanzchromelektrolyten SurTec 871



Abb. 6: Einsatz des PFOS-freien Netzmittels im Glanzchromelektrolyt SurTec 871



Abb. 7: Das Netzmittel reinigt passive Anoden und bildet einen dunklen Schaum aus, der zu Beschichtungsfehlern führen kann

5 Anwendung in der Praxis

In mehreren Praxistests im laufenden Produktionsbetrieb, sowohl in der galvanischen dekorativen als auch in der galvanischen Hartverchromung, wurde gezeigt, dass ein Ersatz von PFOS-haltigen Produkten möglich ist. Der Einsatz der neuen Produkte erfordert allerdings im Vergleich zum PFOS-haltigen Sprühnebelverhinderer vom Anlagenbetreiber einen höheren Aufwand bei der Anwendung und der Elektrolytpflege.

Die Zugaben des Sprühnebelverhinderers sollten in kleinen Dosiermengen über den Tag verteilt erfolgen, idealerweise über eine Dosierpumpe, um Konzentrationsgradienten zu vermeiden. Es empfiehlt sich, die Verteilung des Netzmittels durch leichtes Umpumpen oder Umrühren des Elektrolyten zu unterstützen.

Bevor der PFOS-freie Sprühnebelverhinderer dem galvanischen Prozess zugesetzt wird, müssen der Elektrolyt einschließlich Behälter und Equipment

gründlich gereinigt und die Anoden neu aktiviert werden. Andernfalls übernimmt der Sprühnebelverhinderer die Reinigung des Elektrolyten einschließlich Peripherie und Anoden, was zu Störungen in der Abscheidung führen kann (Abb. 7).

Bei einer Überdosierung des PFOS-freien Netzmittels bildet sich eine deutlich dichtere und kompaktere Schaumdecke, als im Vergleich zum PFOS-haltigen Netzmittel. Die Schaumdecke sollte sich jedoch nur dünn ausbilden, damit der Wasserstoff nicht an der Elektrolytoberfläche zurückgehalten wird und damit eine Knallgasreaktion vermieden wird.

Im Vergleich zum PFOS-haltigen Netzmittel ist die Stabilität des Schaumes des PFOS-freien Netzmittels etwas höher; der sich während der Beschichtung bildende Schaum zerfällt etwas langsamer als beim PFOS-haltigen Netzmittel.

6 Bestimmung der Konzentration des Sprühnebelverhinderers

Im laufenden Prozess sollte die Konzentration des zugegebenen Sprühnebelverhinderers ständig kontrolliert werden. Die Kontrolle der ausgebildeten Schaumdecke allein ist nicht ausreichend, um chrom(VI)-haltigen Sprühnebel zu verhindern [3]. Daher empfiehlt sich, die Netzmittelkonzentration folgendermaßen zu steuern:

- Kontrolle der ausgebildeten leichten, geschlossenen Schaumdecke auf dem Elektrolyten bei Strombelastung;
- Messung der Oberflächenspannung des Elektrolyten mittels Blasendrucktensiometrie;
- automatische Dosierung des Sprühnebelverhinderers in kleinen Mengen, idealerweise aufgrund der geflossenen Ladungsmenge bei kontinuierlichen Anlagen.

6.1 Blasendrucktensiometrie

Bei der Blasendrucktensiometrie wird die Konzentration der Tenside über die Herabsetzung der Oberflächenspannung bestimmt. Sie ist ein dynamisches Verfahren, bei dem permanent neue Grenzflächen (Blasen) erzeugt werden, an denen sich die grenzflächenaktiven Substanzen (Tenside, Netzmittel) anlagern. Die Oberflächenspannung ergibt sich aus dem zeitlichen Anlagerungsvermögen, abhängig von der chemischen Struktur der oberflächenaktiven Substanz und ihrer Konzentration [6].

Zur Messung der Oberflächenspannung wird eine Kapillare in den zu untersuchenden Chromelektrolyten getaucht und Luft eingeleitet. Durch den entstehenden Gasdruck bildet sich eine Blase an der Kapillare, deren Radius sich kontinuierlich verkleinert, bis

es zum Abriss der Blase kommt. Wenn der Blasenradius gleich dem der Kapillare ist, erreicht der Gasdruck sein Maximum [6]. Dies wird zur Bestimmung der Oberflächenspannung genutzt.

Abbildung 8 zeigt ein mobiles online-Tensiometer der Firma SITA, mit dem die Konzentration des Sprühnebelverhinderers diskontinuierlich beziehungsweise auch kontinuierlich bestimmt werden kann.



Abb. 8: Blasendrucktensiometer SITA F10 mit Messzelle

7 Sprühnebelverhinderung durch Absaugung

Mit besonderen anlagentechnischen Maßnahmen verzichten einige Anwender, zum Beispiel im Bereich der Hartverchromung, ganz auf den Einsatz eines Netzmittels zur Unterdrückung von Sprühnebeln/Aerosolen.

Bei dieser Entscheidung sollte aber nach Ansicht des Autors Folgendes beachtet werden:

- die Dimensionierung der Absaugung der Aktivposition muss deutlich gesteigert werden;
- die Ausschleppungsverluste durch den Wegfall des Tensids erhöhen sich und damit auch die Chemikalienkosten;
- eine Spülwasserrückführung zum Ausgleich von Verdampfungsverlusten und zum Ausgleich von Elektrolytbestandteilen wie Chromsäure und Katalysatoren ist aus wirtschaftlichen und umwelttechnischen Gründen empfohlen;
- das Spülwasser zur Rückführung muss gesondert aufbereitet werden, da sonst auch zunehmend Fremdmetalle im Elektrolyten angereichert werden.

Die Berücksichtigung dieser Anforderungen ist mit einem erhöhten Aufwand in Bezug auf einen Anla-

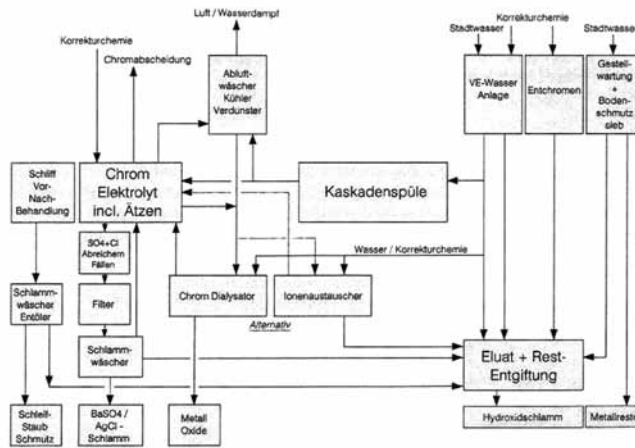


Abb. 9: Kreislauf einer Verchromungsanlage

genumbau verbunden, um den Prozess kontinuierlich und abwasserfrei betreiben zu können. Dies wird in *Abbildung 9* veranschaulicht [4].

8 Fazit

Die neuen PFOS-freien Produkte für die galvanische dekorative Glanzverchromung und die galvanische Hartverchromung belegen, dass inzwischen die Möglichkeiten zum Verzicht auf PFOS-haltige Produkte in der Praxis bestehen. Mit einer angepassten Arbeitsweise und der relativ einfachen Überwachung und automatischen Aufrechterhaltung der Konzentration des Sprühnebelverhinderers ist ein Betrieb den Erkenntnissen des Autors zufolge einfach und prozesssicher möglich.

Literatur

- [1] Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 12. Dezember 2006; <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0032:0034:DE:PDF>
- [2] B. Kerle, M. Opper, S. Volk: Sechswertige Chromverfahren: Hartchromverfahren SurTec 875 und Dekorativchromverfahren SurTec 871; Vortrag vom 4. Mai 2000; <http://www.surtec.com/Vortraege/Chromverfahren.pdf>
- [3] G. A. Lausmann, J. N. Unruh: Die galvanische Verchromung; 2. Auflage 2006, Eugen G. Leuze Verlag KG
- [4] B. Cezska et al.: Wirtschaftliche Produktion in der Galvanotechnik; 1. Auflage 2002, Eugen G. Leuze Verlag KG
- [5] Stellungnahme des Zentralverbands der Oberflächentechnik e.V., Verbot des Einsatzes von perfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFOS) in der dekorativen Glanzverchromung (funktionelle Chromüberzüge), 15. November 2004; http://www.zvo.org/uploads/media/PFOS-ZVStellungnahme_0_.pdf
- [6] O. Penz, A. Schaab, K. Brunn: SurTec Technischer Brief 14, April 2002; <http://www.surtec.com/TB/TB14D.pdf>

Die galvanische Verchromung

Von G. A. Lausmann und J. N. Unruh. Zweite komplett überarbeitete Auflage 2006.

544 Seiten mit 247 Abbildungen und 66 Tabellen.

€ 115,- inkl. 7 % MwSt. in der BRD. ISBN 3-87480-216-7

Dieses Buch kann zur Entscheidungsfindung herangezogen werden, ob ein galvanischer Prozess im Vergleich zu anderen Technologien technische oder ökonomische Vorteile bietet.

Die Grundlagen und Informationen für die Forschung wurden ebenfalls ergänzt und aktualisiert. Umrechnungstabellen in nicht metrische Einheiten wurden eingeleitet. Schwefelmessungen wurden praxisgerecht überarbeitet.

Eugen G. Leuze Verlag KG

Karlstraße 4 · D-88348 Bad Saulgau · Tel. 0 75 81/48 01-0 · Fax 0 75 81/48 01-10
brigitte.brotzer@leuze-verlag.de · www.leuze-verlag.de