

TEXTE 00/2018

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717533023

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

Abschlussbericht

von

Wolfram Willand
IUW Integrierte Umweltberatung, Lenzkirch

Yifaat Baron, Markus Blepp,
Öko-Institut e.V., Freiburg

Dr. Roland Weber, Christine Herold
POPs Environmental Consulting, Schwäbisch-Gmünd

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

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

■/[umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

📄/[umweltbundesamt](http://www.umweltbundesamt.de)

Durchführung der Studie:

IUW Integrierte Umweltberatung
Hochfirstweg 12
79853 Lenzkirch
Land (Bitte nur angeben, wenn nicht Deutschland)

Abschlussdatum:

Februar 2020

Redaktion:

Fachgebiet UBA Fachgebiet III 2.2
Sandra Leuthold

Publikationen als pdf:

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

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: 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

Dieses Forschungsvorhaben gibt einen Überblick über die in Deutschland betriebenen Anlagen zur Verchromung von Metallen und Kunststoffen sowie zum Beizen von Kunststoffen.

Verfahren, in denen früher Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) eingesetzt wurde, werden beschrieben. Für die verschiedenen Anlagenarten: funktionelles Verchromen (Hartverchromen), dekoratives Verchromen (Glanzverchromen) und Kunststoffbeize wurden die Art und Menge der eingesetzten fluorfreien und fluorhaltigen Netzmittel ermittelt. Gemäß den erhobenen Daten fand beim funktionellen Verchromen und in der Kunststoffbeize eine flächendeckende Substitution von PFOS durch 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS) statt. Beim dekorativen Verchromen wurde PFOS vollständig durch fluorfreie Netzmittel, 6:2 FTS oder durch den Einsatz Chrom(III)-basierter Verfahren, die keine fluorhaltigen Netzmittel erfordern, ersetzt. Anhand der erhobenen Branchendaten wird der bundesweite Netzmittelverbrauch abgeschätzt. Die Hochrechnung für den 6:2 FTS- Verbrauch in der Galvanikbranche ergibt für das Jahr 2017 ca. 12 Tonnen.

6:2 FTS sowie die alternativ eingesetzten fluorfreien Netzmittel werden durch Steckbriefe charakterisiert. Nach aktuellem Kenntnisstand ist 6:2 FTS toxisch, bioakkumulativ nur in Invertebrata und bildet persistente Abbauprodukte. Der Abbau und das Verhalten von 6:2 FTS in der Umwelt wird dargestellt.

Am Beispiel von zwei Betrieben, in denen PFOS (Altanlage) bzw. 6:2 FTS zum Einsatz kamen bzw. kommen, wurde der Pfad der eingesetzten Netzmittel vom Einsatzort bis hin zur Einleitungsstelle in die öffentliche Kanalisation bzw. das Gewässer verfolgt. Es wird untersucht, wie die Freisetzung dieser fluorierten Netzmittel im Prozess selbst und in der Abwasserbehandlung gemindert werden können.

Bestehende und in Entwicklung befindliche chemische und physikalische Alternativverfahren zur Oberflächenbehandlung, die ohne Chrom(VI) oder fluorierte Netzmittel auskommen, werden beschrieben und eventuelle Hindernisse für deren Nutzung werden dargestellt.

Abstract:

Best available techniques for the substitution of PFOS in surface treatment of metals and plastics and analysis of alternative substances to PFOS for use in chromium plating and plastic etching

This research project gives an overview of the baths operated in Germany for chromium plating of metals and plastics and for plastic etching.

Processes in which perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) was previously used are described. The type and quantity of the fluorine-free and fluorine-containing mist suppressants used were determined for the different types of baths: functional chromium plating (hard chromium plating), decorative chromium plating (bright chromium plating) and plastic etching. According to the data collected in this study, PFOS has been replaced by 6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS) in functional chromium plating and in plastic etching. In decorative chromium plating, PFOS was completely replaced by fluorine-free mist suppressants, 6:2 FTS or by the use of chromium-(III)-based processes that do not require fluorine-containing mist suppressants. The nationwide consumption of mist suppressants has been estimated on the basis of the industry

data collected. The extrapolation of this data for 6:2 FTS consumption in the electroplating industry results in approx. 12 tons for the year 2017.

6:2 FTS as well as the fluorine-free mist suppressants used as an alternative have been characterised by short portfolio fiches. According to current knowledge, 6:2 FTS is toxic, bioaccumulative only in invertebrates and forms persistent degradation products. The report describes the degradation and behaviour of 6:2 FTS in the environment in detail.

Using the example of two facilities in which PFOS (old bath) and 6:2 FTS were or are used, the path of the mist suppressants applied was traced from the point of use to the point of discharge into the public sewerage system or watercourse. It was then investigated how the release of these fluorinated mist suppressants can be reduced in the process itself and in wastewater treatment.

The report further describes existing and developing chemical and physical alternatives to surface treatment that do not use chromium(VI) or fluorinated mist suppressants and presents possible obstacles to their use.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	11
Tabellenverzeichnis.....	12
Abkürzungsverzeichnis.....	13
Zusammenfassung.....	15
Summary.....	28
1 Einleitung.....	40
2 Zielsetzung und Hintergrund.....	41
3 Methodisches Vorgehen und Festlegungen.....	42
3.1 Branchenüberblick durch Beschreibung der Verfahren, Anlagen und Prozesse.....	43
3.2 Ermittlung des Netzmittleinsatzes und der Netzmittlemissionen.....	43
3.3 Neue Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize.....	44
4 Charakterisierung der Oberflächenbehandlungsbranche.....	45
4.1 Gründe für den Einsatz von PFOS und PFAS in der Oberflächenbehandlung.....	45
4.1.1 Verringerung der Chrom-VI-Aerosolbildung.....	45
4.1.2 Verbesserung der Benetzungseigenschaften.....	47
4.1.3 Verringerung der Verschleppung und Qualitätssteigerung.....	47
4.1.4 Vorteile von PFOS und PFAS gegenüber anderen Netzmitteln.....	47
4.1.5 Einschränkungen beim Einsatz fluorfreier Netzmittel in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen.....	48
4.2 Anlagenbestand in Deutschland.....	48
4.2.1 Funktionelles Verchromen (Hartverchromen).....	49
4.2.1.1 Eigenschaften der funktionellen Chromschichten.....	51
4.2.1.2 Einsatzgebiete des funktionellen Verchromens.....	51
4.2.1.3 Anlagengrößen.....	52
4.2.1.4 Anforderungen an die Abwasserbehandlung.....	52
4.2.1.5 Anzahl der Betriebe in Deutschland.....	53
4.2.1.6 Funktionelles Verchromen in geschlossenen Anlagen.....	54
4.2.2 Dekoratives Verchromen (Glanzchrom).....	54
4.2.2.1 Eigenschaften von Glanzchromschichten.....	54
4.2.2.2 Einsatzgebiete des dekorativen Verchromens.....	55
4.2.2.3 Anlagengrößen.....	55
4.2.2.4 Sonderfall Schwarzverchromen.....	55
4.2.2.5 Anlagengrößen Schwarzverchromen.....	56
4.2.2.6 Anforderungen an die Abwasserbehandlung.....	56

4.2.2.7	Anzahl der Betriebe in Deutschland	58
4.2.3	Galvanische Kunststoffmetallisierung und Kunststoffbeizen mit Chrom(VI)-haltigen Beizlösungen	58
4.2.3.1	Einsatzgebiete der galvanischen Kunststoffmetallisierung	59
4.2.3.2	Anlagengrößen.....	60
4.2.3.3	Anforderungen an die Abwasserbehandlung.....	60
4.2.3.4	Besonderheiten der Kunststoffmetallisierung.....	61
4.2.3.5	Anzahl der Betriebe in Deutschland	61
4.2.4	Entchromen von Gestellen und Fehlchargen als Quelle von PFAS.....	62
4.2.5	Entfettungslösungen als Quelle von PFAS	62
4.2.6	Potenzielle Erhöhung des Störfallpotentials bei der Umstellung von Chrom(VI) auf Chrom(III)	62
5	Netzmitteleinsatz und -emissionen nach Art und Menge.....	64
5.1	Allgemeines zum Einsatz von Netzmitteln und deren Emissionen	64
5.2	Befragung der Netzmittelanwender	64
5.3	Ergebnisse der Befragung der Netzmittelanwender	65
5.3.1	Marktanteile der Chemikalienformulierer.....	65
5.3.2	Verteilung der Betriebe nach Einsatzbereich	67
5.3.3	Ermittlung der Wirkstoffmengen bei Angabe von Konzentrationsbandbreiten	68
5.3.4	Netzmittel in der dekorativen Verchromung.....	69
5.3.5	Netzmittel in der funktionellen Verchromung	71
5.3.6	Netzmittel in der Kunststoffbeize	71
5.4	Versuch der Ermittlung der Netzmittelverbräuche bei den Chemikalienhändlern.....	72
5.5	Hochrechnung auf den bundesweiten Wirkstoffverbrauch	72
5.6	Charakterisierung der einzelnen Netzmittel durch Steckbriefe	74
5.6.1	Unterscheidung in fluorfreie und polyfluorierte Netzmittel	75
5.6.2	Steckbrief des polyfluorierten Netzmittels 6:2 FTS	80
5.6.3	Steckbrief von Netzmitteln, die neben 6:2 FTS weitere Chemikalien enthalten.....	90
5.6.4	Steckbriefe von fluorfreien Netzmitteln	93
5.6.4.1	(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert.....	96
5.6.4.2	Oleylaminethoxylat + 1,2-Propylenglycol.....	96
5.6.4.3	Oleylaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol	96
5.6.4.4	Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert.....	96
5.6.4.5	Talgalkylaminethoxylat + Oleyaminethoxylat.....	96
5.6.4.6	Natriumdodecylsulfat	97
5.6.4.7	3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat	97

5.6.4.8	Isodecanol ethoxyliert	97
5.6.4.9	Paraffinöle, sulfochloriert, verseift	98
5.6.4.10	Weitere Substitute	98
5.6.5	Bewertung der Alternativen zu PFOS in eingesetzten Netzmitteln	98
5.7	Eigenschaften von 6:2 Fluortelomersulfonsäure	99
5.7.1	Verhalten im Prozess und in der Abwasserreinigung	99
5.7.2	Kommerzielles 6:2 FTS und weitere 6:2 FTS-Quellen	100
5.7.3	Abbau von 6:2 FTS	101
5.7.4	Eintragspfade von 6:2 FTS / PFAS in die Umwelt	102
5.7.5	Aufnahme von 6:2 FTS und Abbauverbindungen in Pflanzen	103
5.7.6	Ökotoxizität	105
5.7.7	Konzentration im menschlichen Blut und Wissenstand zur Toxizität	106
5.7.8	Defizite bisheriger toxikologischer Untersuchungen und gesetzlicher Regelungen	107
5.8	Reduzierungs- und Behandlungsmaßnahmen für PFAS	108
5.9	Untersuchung zum Verbleib der eingesetzten Netzmittel in Produktion und Abwasserbehandlung	110
5.9.1	Verbleib von 6:2 FTS am Beispiel einer Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen	110
5.9.1.1	Auswahl der Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen	110
5.9.1.2	Untersuchungszeitraum, Probenart und Parameter der Messkampagne	110
5.9.1.3	Beschreibung der ausgewählten Anlage zum dekorativen Verchromen	111
5.9.1.4	Beprobung der Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen und der kommunalen Kläranlage	112
5.9.1.5	Diskussion der Ergebnisse	119
5.9.2	Verbleib von PFOS am Beispiel einer Kunststoffgalvanik	123
5.9.3	Empfehlung für eine Behandlung der Galvanikabwässer auf PFAS	124
6	Neue Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize	125
6.1	PFOS-Substitution durch Einsatz anderer Netzmittel	125
6.1.1	Andere Netzmittel beim funktionellen Verchromen	125
6.1.2	Andere Netzmittel beim dekorativen Verchromen	126
6.1.3	Andere Netzmittel in der Kunststoffbeize	126
6.2	PFOS-Substitution durch Einsatz veränderter nasschemischer Prozesse	126
6.2.1	Dekoratives Verchromen – PFOS-Substitution durch Ersatz von Chrom-VI durch Chrom-III-Verfahren	126
6.2.1.1	Dekoratives Verchromen auf Chrom-III-Basis in der Kunststoffgalvanik	127
6.2.1.2	Dekoratives Verchromen mit Chrom (III) auf Sulfatbasis	128

6.2.1.3	Dekoratives Verchromen mit Chrom (III) auf Chloridbasis.....	128
6.2.1.4	Grenzen der Chrom(III)-Verfahren für dekoratives Verchromen.....	128
6.2.1.5	Probleme bei der Behandlung von Abwasser aus Chrom(III)-Elektrolyten	130
6.2.2	Funktionelles Verchromen – nasschemische PFOS-Substitution	132
6.2.2.1	PFOS-Substitution durch Ersatz von Chrom(VI) durch Chrom-III-Verfahren.....	132
6.2.2.2	PFOS-Substitution durch Ersatz von Chromschichten durch Nickel-Kombinations- Schichten.....	133
6.2.2.3	Funktionelles Verchromen aus ionischen Flüssigkeiten.....	135
6.2.3	Kunststoffbeize - PFOS-Substitution durch Einsatz anderer Oxidationsmittel.....	135
6.2.3.1	Kunststoffbeizen mit Kaliumpermanganat und Phosphorsäure	136
6.2.3.2	Kunststoffbeizen auf Mangan-III-basis	136
6.2.3.3	ABS-Kunststoffaktivierung durch Mikroporiges Schäumen.....	137
6.2.4	Funktionelle Verchromung im geschlossenen Reaktor bei Unterdruck.....	138
6.3	Substitution von PFOS durch Einsatz technologischer Alternativen zum nasschemischen Verchromen	140
6.3.1	Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF-Verfahren)	140
6.3.2	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition PVD).....	142
6.3.3	Plasmanitrieren.....	144
6.3.4	Laserauftragschweißen (Laser Metal Deposition LMD).....	145
6.3.5	Extremes Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (EHLA)	146
6.3.6	Sulfonierung von Kunststoffen mit Schwefeltrioxid in der Gasphase	147
6.3.7	Plasmabeizen als alternatives Beizverfahren zur Vorbehandlung von ABS- Kunststoffen.....	147
6.4	Fazit und Ausblick	148
7	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	149
A	Anlage 1: Fragebogen zur Befragung der Netzmittelanwender.....	156
B	Anlage 2: Steckbriefe - Charakterisierung der einzelnen Netzmittel.....	159

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: PFAS-haltiger Schaumteppich aus Knallgas beim dekorativen Verchromen	46
Abbildung 2: Vereinfachtes Blockschema funktionelles Verchromen	53
Abbildung 3: Verdunstungsanlage einer Anlage zum dekorativen Verchromen	57
Abbildung 4: Vereinfachtes Blockschema dekoratives Verchromen	58
Abbildung 5: Prinzip-Skizze Kunststoffmetallisierung	59
Abbildung 6: Vereinfachtes Blockschema Kunststoffmetallisierung.....	61
Abbildung 7: Verteilung der Netzmittelhersteller (Formulierer) auf Basis des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in kg; für 2017) der befragten Anwender / Angabe der Anzahl der Anlagen	66
Abbildung 8: Marktanteile der fluorfreien und fluorhaltigen Netzmittel auf Basis des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in kg; für 2017) der befragten Anwender	67
Abbildung 9: Verteilung der Firmen nach Anwendungsbereich in Anzahl und Prozent auf Basis der Anwenderbefragung	68
Abbildung 10: Darstellung der Verteilung des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in Kg; für 2017) nach Anwendungsbereich in der Anwenderbefragung	69
Abbildung 11: Verwendung unterschiedlicher Netzmittel in der dekorativen Verchromung – Anzahl /Anteil der Anlagen in der Anwenderbefragung.....	70
Abbildung 12: Wirkstoffe, die 2017 in der dekorativen Verchromung verbraucht wurden (Mengen in kg) in der Anwenderbefragung	71
Abbildung 13: Karte der drei Probenahmeorte auf dem durch Feuerwehrschaume kontaminierten Flughafengelände in Stockholm	104
Abbildung 14: Verteilung der PFAS in A) Laub und B) Zweigen.....	104
Abbildung 15: Fluorierte Verbindungen im Blutserum von Spendern aus den USA.....	107
Abbildung 16: Verwendete Reduzierungs-/ Behandlungsmaßnahmen: Anzahl der angegebenen Maßnahmen.....	109
Abbildung 17: Vereinfachtes Blockschema zum Netzmittelverbleib für 6:2 FTS	112
Abbildung 18: Möglicher aerober biologischer Abbau von 6:2 FTS	115
Abbildung 19: 6:2 FTS- und Chrom-III-haltiger Metallhydroxidschlamm	117
Abbildung 20: Prinzip eines TOPOCROM® Reaktors.....	138
Abbildung 21: TOPOCROM® Verfahrenstechnik	139
Abbildung 22: Skizze und Foto Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen.....	140
Abbildung 23: Marktverteilung HVOF-Verfahren.....	141
Abbildung 24: Skizze und Foto Physikalische Gasphasenabscheidung	142
Abbildung 25: Plasmanitrieren	144
Abbildung 26: Skizze Laserauftragschweißen.....	145

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Suchwörter für die Internetrecherche	42
Tabelle 2:	Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der Dekorativen Verchromung	72
Tabelle 3:	Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der funktionellen Verchromung.....	73
Tabelle 4:	Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der Kunststoffbeize	73
Tabelle 5:	Zusammenstellung der Daten untersuchter PFOS- Alternativen.....	75
Tabelle 6:	Überblick über Grenzwerte zur akuten Toxizität von PFOS-Alternativen in der Oberflächenbehandlung	77
Tabelle 7:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Stoffdaten	81
Tabelle 8:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Sicherheitsdatenblatt und Konzentrationsangaben	83
Tabelle 9:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Einstufung des Stoffes	83
Tabelle 10:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Physikalische und chemische Eigenschaften	85
Tabelle 11:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Humantoxizität / Gefährlichkeit für den Menschen.....	86
Tabelle 12:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Ökotoxizität / Gefährlichkeit für die Umwelt ...	87
Tabelle 13:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Mobilität.....	88
Tabelle 14:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen.....	88
Tabelle 15:	6:2 FTS Steckbrief - Stofflisten	90
Tabelle 16:	Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc.)	90
Tabelle 17:	Information zu weiteren 6:2 FTS basierten Netzmitteln.....	91
Tabelle 18:	Information zu fluorfreien Netzmitteln	93
Tabelle 19:	Technische Eigenschaften von PFOS und 6:2 FTS im Vergleich	99
Tabelle 20:	Molare Ausbeute an Perfluoralkylsäuren, die bei der Oxidation mit Persulfat aus Vorläufersubstanzen entstehen (nach Houtz und Sedlak, 2012).....	101
Tabelle 21:	Vergleich 6:2 FTS und PFOS: akute Toxizität und Bioakkumulation	105
Tabelle 22:	Fluortelomersulfonsäuren in Blutproben aus Hongkong (pg/g).....	107
Tabelle 23:	Auflistung der per- bzw. polyfluorierten Verbindungen.....	111
Tabelle 24:	Dekorative Verchromung: PFAS-Ionenaustauscher Eigenkontrollmessergebnisse.....	118
Tabelle 25:	Vergleich: dekorative Verchromung auf Chrom(III) und Chrom(VI)-Basis.....	131

Abkürzungsverzeichnis

6:2 FTS	6:2-Fluortelomersulfonsäure; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansulfonsäure (Trivialname: H4PFOS)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat
ABS/PC	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat/Polycarbonat
ATE	Acute toxicity estimate - Schätzwert akute Toxizität
BAuA	Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin
BVT (BAT/BEP)	Best verfügbare Technik (Englisch: best available techniques and best environmental practices)
CTAC	Chromium Trioxide Authorization Consortium CTAC
CLP	Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen
CrO₃	Chromtrioxid - Chromium trioxide
CVD	chemical vapour deposition
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EHLA	Extremes Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen
ELV	End-of-Life Vehicles
FGK	Fachverband Galvanisierte Kunststoffe
FTS	Fluortelomersulfonsäuren
HVOF	Hochgeschwindigkeit-Flammspritzen
IAT	Ionenaustauscher
IUW	IUW Integrierte Umweltberatung
IED	Industrial Emissions Directive; Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control); Deutsche Fassung: Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung)
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
LDS	Lichtbogendrahtspritzen
LMD	Laserauftragschweißen (Laser Metal Deposition)
mN/m	= 10 ⁻³ Newton/Meter; Maßeinheit der Oberflächenspannung
MSDS	Material safety data sheet - siehe SDB
NOEC:	NOEC: No Observed Effect Concentration
PBT	(P) persistence , (B) bioaccumulation potential, (T) toxicity
PFAS	Perfluorierte und polyfluorierte Alkylsubstanzen

PFAAs	Perfluoralkylsäuren (Perfluoroalkyl acids)
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexanacid
PFOA	Perfluorooctansäure
PFOS	Perfluorooctansulfonat
PFPeA	Perfluorpentanacid
PFT	Perfluorierte Tenside
POP	Persistent Organic Pollutant
POP-VO	Europäische Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG, zuletzt geändert Artikel 1 der Verordnung vom 30. März 2016
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	physical vapour deposition
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REACH	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien (Englisch: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
TS	Trockensubstanz (bei Konzentrationsangaben in Abwasserschlämmen)
ttr	Thermische Toleranz Bandbreite
TZW	Technologiezentrum Wasser
SDB	Sicherheitsdatenblatt, siehe auch MSDS
RoHS	Restriction of Hazardous Substances,
UBA	Umweltbundesamt
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen (Englisch: United Nations Environment Programme)
WEEE	Waste Electric and Electronic Equipment
ZVO	Zentralverband Oberflächentechnik e.V.

Zusammenfassung

Hintergrund

Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) wurde als Netzmittel bei der Verchromung von Metall- und Kunststoffoberflächen eingesetzt. Grund dafür ist die hohe chemische Beständigkeit von PFOS gegenüber der stark oxidierend wirkenden Chromsäure und Chromschwefelsäure.

Der Vorteil der chemischen Beständigkeit in industriellen Prozessen bringt bei PFOS den Nachteil der hohen Persistenz mit sich. Zudem ist PFOS toxisch und bioakkumulierbar.

Dies führte 2008 zu einem Verbot dieser Substanz durch die europäische POP-Verordnung (EG) Nr. 850/2004 (EU POP-VO – geändert durch die europäische Verordnung Nr. 757/2010) über persistente organische Schadstoffe (POPs) zur Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens.

Folgende Ausnahmen sind in dieser Verordnung für das PFOS-Einsatzverbot enthalten:

- ▶ bis 26. August 2015: Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme;
- ▶ Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen.

Nach dem Auslaufen der erstgenannten Ausnahme in 2015 darf PFOS in der Galvanotechnik nur noch als Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen eingesetzt werden. In diese Studie wird das Hartverchromen mit dem sich immer mehr durchsetzenden, präziseren Begriff „Funktionelle Verchromung“ bezeichnet.

Die Verordnung sieht außerdem vor, dass die Verwendung von PFOS schrittweise eingestellt wird, sobald der Einsatz weniger bedenklicher Alternativen technisch und wirtschaftlich vertretbar ist. Die Notwendigkeit der Ausnahmen wird in regelmäßigen Abständen überprüft und über die Fortschritte berichtet.

Ziel des Vorhabens

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, Wissenslücken für die Berichts- und Informationspflichten gemäß POP-Verordnung und für den BAT/BEP-Leitfaden für den Gebrauch von PFOS gemäß der Stockholmer Konvention zu schließen. Zudem soll mit diesem Projekt der Stand der Technik bei der Verchromung und Kunststoffbeize ermittelt werden.

Dieses Forschungsvorhaben wurde von IUW Integrierte Umweltberatung in Zusammenarbeit mit dem Öko-Institut und POPs Environmental Consulting im Auftrag des Umweltbundesamts von April 2018 bis Februar 2020 durchgeführt.

Es gibt einen Überblick über die in Deutschland betriebenen Anlagen zur Verchromung von Metallen und Kunststoffen sowie zum Beizen von Kunststoffen.

Verfahren, in denen früher Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) zum Einsatz kam, wurden beschrieben. Für die verschiedenen Anlagenarten: funktionelles Verchromen (Hartverchromen), dekoratives Verchromen (Glanzverchromen) und Kunststoffbeize wurden die Art und Menge der eingesetzten fluorfreien und fluorhaltigen Netzmittel ermittelt. Gemäß den erhobenen Daten fand beim funktionellen Verchromen und in der Kunststoffbeize eine flächendeckende Substitution von PFOS durch 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS) statt. Beim dekorativen Verchromen wurde PFOS vollständig durch fluorfreie Netzmittel, 6:2 FTS oder durch den Einsatz Chrom(III)-basierter Verfahren, die keine fluorhaltigen Netzmittel erfordern, ersetzt. Anhand

der erhobenen Branchendaten wurde der bundesweite Netzmittelverbrauch in diesem Bereich abgeschätzt. Die Hochrechnung für den 6:2 FTS-Verbrauch in der Galvanikbranche ergab für das Jahr 2017 ca. 12 Tonnen, bezogen auf den reinen Wirkstoff.

6:2 FTS sowie die alternativ eingesetzten fluorfreien Netzmittel wurden durch Steckbriefe charakterisiert. Nach aktuellem Kenntnisstand ist 6:2 FTS toxisch, bioakkumulativ nur in Invertebrata und bildet persistente Abbauprodukte. Der Abbau und das Verhalten von 6:2 FTS in der Umwelt wurde dargestellt.

Am Beispiel von zwei Betrieben, in denen PFOS (Altanlage) bzw. 6:2 FTS zum Einsatz kamen bzw. kommen, wurde der Pfad der eingesetzten Netzmittel vom Einsatzort bis hin zur Einleitungsstelle in die öffentliche Kanalisation bzw. das Gewässer verfolgt. Es wurde untersucht, wie die Freisetzung dieser fluorierten Netzmittel im Prozess selbst und in der Abwasserbehandlung gemindert werden können.

Bestehende und in Entwicklung befindliche chemische und physikalische Alternativverfahren zur Oberflächenbehandlung, die ohne Chrom(VI) oder fluorierte Netzmittel auskommen, werden beschrieben und eventuelle Hindernisse für deren Nutzung werden dargestellt.

Gründe für den Einsatz von PFOS oder alternativen Netzmitteln in der Oberflächenbehandlung

Der Einsatz von PFOS in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen dient der Absenkung der Oberflächenspannung. Bei Verchromungselektrolyten werden dadurch die Emissionen von toxischen Chrom(VI)-Aerosolen in die Raumluft verringert. In der Kunststoffbeize verbessern Netzmittel die Benetzung der hydrophoben Oberflächen. Das Ablaufverhalten der Chromsäure von den Werkstücken wird in allen Anwendungen verbessert, wodurch die Verschleppungen von Prozesslösungen vermindert werden.

Charakterisierung der Oberflächenbehandlungsbranche

Für die drei relevanten Einsatzgebiete, das funktionelle Verchromen (Hartverchromen), das dekorative Verchromen (Glanzverchromen) und das Kunststoffbeizen im Rahmen der galvanischen Kunststoffmetallisierung beschreibt die Studie:

- ▶ die Einsatzgebiete in der Industrie
- ▶ die Anzahl der Betriebe in Deutschland
- ▶ die Anlagengrößen, bemessen in Wirkbadvolumina
- ▶ die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten
- ▶ physikalisch-chemische und technische Rahmenparameter
- ▶ Einsatzkonzentrationen für PFOS und Chromtrioxid
- ▶ Besonderheiten bei den Anforderungen an die Abwasserbehandlung

Auch auf spezielle Verfahren, wie das Schwarzverchromen, als Teil des dekorativen Verchromens, das Schließen des Chromsäurekreislaufes beim dekorativen Verchromen, das Entchromen von Fehlchargen und Warenträgern und die Spezifika der Kunststoffmetallisierung wird eingegangen.

Als Besonderheit wird darauf hingewiesen, dass sich bei der Umstellung von Chrom(VI)- auf die weniger toxischen Chrom(III)-Elektrolyte das reale Störfallpotential im Sinne der

12. Bundesimmissionsschutzverordnung unter Umständen durch die potentielle Gefahr der Chlorgasbildung erhöhen kann.

Bisher wurde die Anzahl der Verchromungsanlagen und Kunststoffbeizen bundesweit nie vollständig statistisch erfasst. Auch dem Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) liegt keine vollständige Erfassung der o.g. Anlagen vor. Um einen möglichst umfassenden Überblick über die Anlagen, die darin verwendeten Netzmittel und die technischen Minderungsmaßnahmen zu erhalten, wurden relevante Betriebe der Oberflächenbehandlungsbranche in einem mehrstufigen Verfahren ermittelt. Nach dem Auswahlverfahren wurden in Kooperation mit dem ZVO über 100 Betriebe mit einem Fragebogen angeschrieben. Die Umfrage hatte zum Ziel, Informationen zu der Art und Größe der betriebenen Anlagen, sowie zu Einsatzort, Art und jährlicher Verbrauchsmenge der eingesetzten Netzmittel zu erhalten. Die Teilnehmer machten auch Angaben zu den Maßnahmen, die in Produktion und Abwasserbehandlungsanlage ergriffen werden um die Netzmittlemissionen zu verringern.

Insgesamt 30 Firmen beantworteten die Umfrage. Diese Betriebe verfügten zusammen über ein Wirkbadvolumen 2.800 Kubikmetern, von denen 940 Kubikmeter als Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen angegeben wurden. Von diesen Firmen betrieben 23,3% dekorative Verchromungsanlagen, 40 % betrieben Anlagen zur funktionellen Verchromung und 3,3% waren in beiden Geschäftsfeldern aktiv. 33,3% der Anlagen waren Kunststoffgalvanikanlagen in denen Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen sowohl in der Beize, als auch in Glanzchrombädern zum Einsatz kommen.

In den 30 befragten Firmen wurden in 2017 in allen Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen insgesamt 19,8 Tonnen Netzmittellösungen, mit einer enthaltenen Wirkstoffmenge von ca. 1 Tonne verbraucht.

Die gemeldeten Daten zeigen, dass, bezogen auf die Wirkstoffe, der Anteil des fluorhaltigen 6:2 FTS am gesamten Netzmittelverbrauch im Bereich der Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen bei ca. 47,5 % liegt. Bei den fluorfreien Netzmitteln liegt die Verwendung eines Gemisches aus (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert und Oleylaminethoxylat bei ca. 27,1% des Marktes, während ein nur auf Oleylaminethoxylat-basiertes Netzmittel einen Mengenverbrauch von ca. 20,6% aufweist. Hierbei ist zu beachten, dass fluorfreie Netzmittel ausschließlich für die Verwendung im dekorativen Verchromen gemeldet wurden, und hier sowohl die Einsatzkonzentration, als auch der Verbrauch signifikant höher sind, als bei 6:2 FTS, da sie unter den stark oxidativen Bedingungen in der Chromschwefelsäure schnell abgebaut werden.

Gemäß den erhobenen Daten zeigt sich eine signifikante Marktbeherrschung für 6:2 FTS. Es wird in 60% der Anlagen zum dekorativen Verchromen (15 von 25 Glanzchromanlagen) eingesetzt. Sowohl beim funktionellen Verchromen (13 Betriebe mit 18 Anlagen) als auch beim Kunststoffbeizen (10 Firmen mit 12 Anlagen) ergab die Umfrage, dass in diesen Prozesslösungen ausschließlich Netzmittel auf 6:2 FTS-Basis angewendet wurden.

Auf der Grundlage der in der Umfrage gemeldeten Daten von 30 Betrieben wurde versucht, einen Rückschluss auf den Gesamtmarkt für Netzmittel in diesem Bereich in Deutschland für das Jahr 2017 zu ziehen. Die Berechnung für 6:2 FTS ergab, dass in der dekorativen Verchromung rund 7.338 kg Wirkstoff, in der funktionellen Verchromung 3.763 kg und in der Kunststoffbeize 687 kg verbraucht wurden. Insgesamt lag der Jahresverbrauch für 6:2 FTS in 2017 demnach bei ca. 12 Tonnen.

Diese Hochrechnung wurde analog für alle gemeldeten Netzmittel durchgeführt. In der Studie sind die Details dargestellt. Die Hochrechnung wurde mit einer aktuellen Erhebung des ZVO in 2019, die auf einer Umfrage bei den Chemikalienlieferanten basiert, verglichen, die für 6:2 FTS einen Jahresverbrauch von rund 10 Tonnen ergab. Beide Ergebnisse unterscheiden sich um etwa 15%, was in Bezug auf die seit 2017 verstrichene Zeit und die Unsicherheit in Bezug auf die Hochrechnung von nur 30 Firmen akzeptabel erscheint.

Vergleich der eingesetzten Netzmittel

Um einen besseren Vergleich der Eigenschaften verschiedener auf dem Markt verfügbarer fluorfreier Netzmittel zu ermöglichen, die als Alternativen zu PFOS eingesetzt werden, wurden Informationen aus deren Sicherheitsdatenblättern (SDB) gesammelt und in kurzen Steckbriefen zusammengefasst. Diese Steckbriefe enthalten Daten zur chemischen Zusammensetzung, zu Konzentrationen in Gemischen und zu Einstufungen und Gefahrenhinweisen gemäß CLP-Verordnung, darunter Angaben zu physikalischen und chemischen sowie toxischen und ökotoxischen Eigenschaften, und ggf. zur Einstufungen als PBT- oder CMR-Stoffe. Insgesamt wurden Daten für 15 Netzmittel bzw. Netzmittelgemische, die von 13 verschiedenen Anbietern auf den Markt gebracht werden, gesammelt und zusammengestellt. Vier Gemische wurden als fluoriert angegeben. Sie enthalten 6:2 FTS. Elf Gemische wurden als nicht fluoriert angegeben, davon gab es bei zwei Gemischen keine Angaben von Inhaltstoffen.

Drei Gemische enthielten sowohl 6:2 FTS als auch weitere Wirkstoffe: Methylpropylenglykol, Methanol und Maleinsäure in Kombination mit Methanol. Für diese Gemische waren die Konzentrationen für 6:2 FTS ähnlich denen die nur 6:2 FTS enthielten und lagen zwischen 1 und 10%. Einige der zusätzlichen Inhaltsstoffe weisen zusätzliche Klassifizierungen auf, wie z. B. toxisch beim Verschlucken, Aquatoxizität und toxisch beim Einatmen.

11 Gemische enthielten keine fluorierten Substanzen. Enthalten waren: (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert; Oleylaminethoxylat je einmal in Kombination mit 1,2-Propylenglykol oder 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol; Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert; Talgalkylaminethoxylat; Natriumdodecylsulfat; 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat, 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure und Dimethylkokosalkylamin; ethoxyliertes Isodecanol und sulfochlorierte Paraffinöle. Einige dieser Gemische hatten ähnliche Gefahrenhinweise wie 6:2 FTS (s.u.). Andere wiesen zusätzliche besorgniserregende Klassifikationen auf, wie den Verdacht, das ungeborene Kind zu schädigen, oder Aquatoxizität. Von besonderem Interesse waren die beiden Gemische, für die im Sicherheitsdatenblatt keine Angaben zu den enthaltenen Substanzen gemacht wurden. Sie enthalten demnach keine Substanzen, die als gefährlich eingestuft werden und oberhalb einer Konzentration von 1% im Gemisch verwendet werden.

Steckbrief des polyfluorierten Netzmittels 6:2 FTS

Für die Erstellung des Steckbriefes von 6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS) wurden Angaben von neun unterschiedlichen Lieferanten berücksichtigt, die zehn 6:2 FTS-haltige Netzmittel auf dem deutschen Markt vertreiben. Ein Lieferant bringt zwei fast identische Netzmittel mit unterschiedlichen Namen und nur geringen Konzentrationsunterschieden auf den Markt. Die 6:2 FTS-Konzentrationen in den Netzmitteln liegen zwischen 1% und 10% und meist zwischen 1% und 3%.

6:2 FTS ist unter REACH registriert und seit Jahrzehnten im Handel. Für unter REACH registrierte Stoffe müssen die Angaben der Sicherheitsdatenblätter (SDB) der Lieferanten mit den Angaben im Registrierungsdossier übereinstimmen. Dies gilt auch für Gemische, die gesundheitsgefährdende Substanzen in Konzentrationen von mehr als 1 % enthalten. Aus den

Angaben aller Sicherheitsdatenblätter (SDB) wurde ein „summarischer Steckbrief für 6:2 FTS“ erstellt, der u.a. auf die Unterschiede der einzelnen SDB eingeht. Da für 6:2 FTS die Angaben der Sicherheitsdatenblätter ggf. wegen des früheren Erstellungsdatums nicht vollständig mit den aktuellen Angaben im entsprechenden Registrierungsdossier (REACH-Registrierungsdossier 2019) übereinstimmen, wurden die in den SDB fehlenden Angaben sowie abweichende Angaben des Registrierungsdossiers ergänzend aufgeführt.

6:2 FTS-haltige Netzmittel sind nach aktuellem Kenntnisstand mit den Gefahrensymbolen GHS05, GHS07 und GHS08 zu kennzeichnen.

Eigenschaften von 6:2 Fluortelomersulfonsäure:

Verhalten im Prozess:

Polyfluorierte Verbindungen, wie z.B. 6:2 FTS, sind unter den stark oxidierenden Bedingungen in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen weniger stabil als perfluorierte Verbindungen, wie z.B. PFOS. Um dieselbe Erniedrigung der Oberflächenspannung zu erreichen bzw. aufrechtzuerhalten, muss gegenüber PFOS eine deutlich höhere Menge an 6:2 FTS dosiert werden. Der Mehrverbrauch liegt, je nach Anwendung, beim 2 – 5fachen. Dies führt gegenüber PFOS grundsätzlich zu höheren Emissionen von 6:2 FTS bzw. deren Abbauprodukten in die Umwelt.

In einer Literaturstudie wurde das aktuelle Wissen zu 6:2 FTS zusammengestellt:

Abbau von 6:2 FTS in der Umwelt: In untersuchten anaeroben Klärschlämmen und in anaeroben Flusssedimenten fand kein Abbau von 6:2 FTS statt. Hingegen gab es in aeroben Sedimenten einen schnellen Abbau von 6:2 FTS, mit einer Halbwertszeit von weniger als 5 Tagen. Auch die einzelne Messung der 6:2 FTS Elimination in einer Kläranlage, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt wurde, deutet auf einen schnelleren aeroben Abbau hin.

6:2 FTS zeigt in den bisher untersuchten mikrobiellen Systemen, Fischen und auch in Säugetieren keine Bioakkumulation. Jedoch wurde in wirbellosen Tieren eine Bioakkumulation beobachtet. Die primären Endabbauprodukte von 6:2 FTS in der Umwelt sind PFBA, PFPeA und PFHxA, und zu einem geringeren Teil PFHpA. Für diese kurzkettigen perfluorierten Substanzen ist in der Umwelt (Boden oder Wasser) kein Abbau bekannt. Zugleich sind diese Substanzen in der Umwelt sehr mobil. Derzeit wird geprüft, ob kurzkettige perfluorierte Substanzen und ihre Vorläuferverbindungen (wie 6:2 FTS) als „besonders besorgniserregende Stoffe“ (SVHCs) unter REACH reguliert werden sollen.

Nachweis von 6:2 FTS in der Umwelt: Das in die Umwelt freigesetzte 6:2 FTS stammt nicht allein aus technischen Produkten, die gezielt 6:2 FTS enthalten. Die zweite wesentliche Quelle sind 6:2-FTS Vorläuferverbindungen, aus denen durch Abbau 6:2 FTS gebildet wird. Diese 6:2 FTS-Vorläuferverbindungen finden z.B. auch in Feuerlöschschäumen Verwendung. Umweltmedien (Trinkwasser, Grundwasser, Flusswasser, Sediment, Boden), die durch Feuerlöschübungen oder die fluorchemische Industrie verunreinigt wurden, enthielten z.T. hohe 6:2 FTS-Konzentrationen.

Aus Deponien können PFAS mit dem Sickerwasser austreten und in Gewässer gelangen. In 6 von 20 beprobten Deponien in Deutschland wurde 6:2 FTS in Konzentrationen bis 75 ng/l im Deponiesickerwasser gefunden.

Industrielle und kommunale Kläranlagen sind wichtige Punktquellen von wasserlöslichen oder flüchtigen PFAS. 6:2 FTS wurde in Proben aus 5 von 6 Kläranlagen in Deutschland nachgewiesen. Aufgrund des Abbaus fluorierte Vorläuferverbindungen in der Kläranlage kann

die Konzentration der persistenten kurzkettigen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren, und z.T. auch die Konzentration von 6:2 FTS, im Kläranlagenablauf höher sein, als im Zulauf. Bei früheren PFAS-Messungen in Klärschlämmen von sechs europäischen Kläranlagen war die Konzentration von 6:2 FTS die zweithöchste (bis 80 ng/g) nach PFOS. Bei der gängigen Behandlung von Abwässern lassen sich FTS nicht vollständig entfernen. Durch die Einleitung von "behandelten" Abwässern in Oberflächengewässer können FTS in die Umwelt gelangen und dort zu persistenten, kurzkettigen Perfluoralkylsäuren (PFAAs) abgebaut werden. Bei der Aufbereitung von kontaminiertem Flusswasser zu Trinkwasser zeigte sich, dass sich FTS und kurzkettige PFAS nicht durch Sandfiltrationssysteme und auch kaum durch Aktivkohle aus dem Wasser entfernen ließen.

Aufnahme von 6:2 FTS und Abbauverbindungen in Pflanzen: Pflanzen und Tiere nehmen 6:2 FTS über die Umweltmedien auf. Kurzkettige PFAS können sich stark in Blattgemüse und Früchten anreichern. Auf einem mit Feuerlöschschäumen kontaminierten Gelände des Stockholmer Flughafens wurden Wasser, Boden und Pflanzen auf 26 PFASs untersucht. Während PFOS in Boden und Grundwasser den höchsten Anteil (rund 50%) hatte, fanden sich in den Pflanzen überwiegend 6:2 FTS (zu etwa 50%), sowie kurzkettige PFAAs, insbesondere PFPeA (zu etwa 24%). Es zeigte sich, dass unterschiedliche Pflanzenarten und Pflanzenteile PFAS unterschiedlich stark anreichern. Der relative Anteil von 6:2 FTS war in den Zweigen höher als im Laub.

Ökotoxizität: Nach Untersuchungen des Chemiekonzerns DuPont de Nemours ist PFOS bezüglich der akuten Toxizität 10-mal so wirksam wie 6:2 FTS. Andere Autoren hingegen kamen zu dem Ergebnis, dass die akute Toxizität von 6:2 FTS auf Wasserorganismen die gleiche Größenordnung hat wie die für PFOS und PFOA. Im Hinblick auf die chronische Toxizität für Wasserorganismen wird darauf hingewiesen, dass die Konzentrationen von Fluorteleomersäuren in aquatischen Systemen zwar gering sind, dass diese Substanzen jedoch kontinuierlich in aquatische Ökosysteme eingetragen werden und sich dort möglicherweise anreichern. Wasserlebewesen können während ihrer gesamten Lebenszeit diesen Substanzen ausgesetzt sein. Chronische Effekte können bei niedrigeren Wirkschwellen auftreten.

Konzentrationen im menschlichen Blut: Bei der Untersuchung von Blutserum-Proben aus den USA und Hong Kong lagen die 6:2 FTS-Konzentrationen um zwei Größenordnungen niedriger als die von PFOS. In den Blutproben aus Hongkong lagen die Werte von 6:2 FTS niedriger als in den USA.

Defizite bisheriger toxikologischer Untersuchungen und gesetzlicher Regelungen:

Experimentelle und epidemiologische Daten zeigen eine Schädigung des Immunsystems bei niedrigen Gehalten verschiedener PFAS. Es ist zudem bekannt, dass die Schädigung der Gehirnentwicklung im Mutterleib einer der empfindlichsten Endpunkte vieler Schadstoffe ist. Im REACH-Registrierungsdossier findet sich bisher keine Prüfung von 6:2 FTS auf eine Störung des Immun-, Nervensystems- oder Hormonsystems oder auf eine kanzerogene Wirkung. 6:2 FTS ist gleichzeitig Vorläuferverbindung kurzkettiger, persistenter PFAS und verschiedener Zwischenprodukte. Diese sollten ebenfalls in die Risikoabschätzung einbezogen werden, da kurzkettige PFAS besorgniserregende Eigenschaften aufweisen.

Reduzierungs- und Behandlungsmaßnahmen für PFAS in den befragten Galvaniken

80% der befragten Betriebe gaben an, Maßnahmen zur Reduzierung von PFAS-Emissionen über das Abwasser durchzuführen. 6,7% der Betriebe antworteten hierauf mit einem „Nein“, 13,3% machten keine Angaben. Am häufigsten wurden produktionsintegrierte Maßnahmen, die auf die

sparsame Dosierung der Netzmittel abzielen, oder die Chromsäure- und damit auch Netzmittelrückgewinnung genannt.

36,7% der befragten Betriebe setzten Adsorptionsanlagen auf Basis von Ionenaustauschern oder Aktivkohle zur Emissionsminderung von PFAS im Abwasserpfad ein. Der Mehrzahl der Betriebe war jedoch die Konzentration der eingesetzten Netzmittel in ihrem Abwasser nicht bekannt.

Verbleib der eingesetzten fluorierten Netzmittel

Der Verbleib der eingesetzten fluorierten Netzmittel wurde in zwei Betrieben analysiert.

Verbleib von 6:2 FTS: Bei einer Firma, die PFOS in der dekorativen Verchromung von Metallteilen schon seit 2010 durch 6:2 FTS ersetzt hatte, wurde die analytische Verfolgung des eingesetzten polyfluorierten Netzmittels von der Produktion über die nachgeschaltete kommunale Kläranlage bis ins Gewässer durchgeführt. Die Abwasser- und Schlammproben (Wochenmischproben) wurden durch ein akkreditiertes Labor auf die Summe der derzeit gängigen 20 PFAS (incl. 6:2 FTS) untersucht.

Der 6:2 FTS-haltige Abwasserteilstrom wurde über drei Ionenaustauscher-Säulen zur Abtrennung von 6:2 FTS behandelt. Die Messergebnisse zeigen über einen Untersuchungszeitraum von 1,5 Jahren, dass die PFAS-Ionenaustauscher zuverlässig funktionieren. Sie entfernen sowohl 6:2 FTS, als auch das nach 9 Jahren noch „ausblutende“ PFOS, dauerhaft und sicher aus dem behandelten Galvanikabwasserteilstrom auf Konzentrationen $< 5 \mu\text{g/l}$ (Bestimmungsgrenze). Andere PFAS wurden im Abwasser der Galvanik nicht gefunden. Die beladenen Ionenaustauscherharze wurden der Hochtemperaturverbrennung zugeführt und die PFAS damit final zerstört.

Im Rahmen der Untersuchung wurde 6:2 FTS nicht nur in dem Abwasserteilstrom gefunden, der als 6:2 FTS-haltig bekannt war, sondern auch in anderen Teilströmen der Galvanik, die bis zu der Untersuchung als 6:2 FTS-frei angesehen wurden. Als versteckte Netzmittelquellen konnten eine jeweils ausgearbeitete Ultraschallentfettungslösung mit $2300 \mu\text{g/l}$ 6:2 FTS und eine Entmetallisierungslösung mit $1900 \mu\text{g/l}$ 6:2 FTS ausfindig gemacht werden. Als Ursache hierfür werden Ad- und Desorptionsvorgänge an den kunststoffbeschichteten Galvanikgestellen vermutet.

Dem behandelten Galvanikabwasser wurden durch die Metallhydroxidfällung der betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlage nur ca. 6,2 % der Zulauffracht an 6:2 FTS entzogen.

Die von der untersuchten Galvanik abgeleitete PFAS-Fracht wurde im Zulauf der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage, für die keine weiteren 6:2 FTS-Quellen bekannt waren, quantitativ wiedergefunden. Laut der einmaligen Messung wurde dem Abwasser in der kommunalen Kläranlage in Bezug auf 6:2 FTS ca. 89,1% der Zulauffracht entzogen. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass es sich um eine langzeitadaptierte Kläranlage handelt, deren Biologie sich besonders gut auf die regelmäßig zufließende 6:2 FTS-Fracht eingestellt hat.

Anmerkung: Im Rohabwasser der Galvanik konnten nur ca. 75 %, des eingesetzten 6:2 FTS wiedergefunden werden. Der Bericht stellt mögliche Gründe für dieses Defizit dar, die aber im Rahmen der Studie nicht geklärt werden konnten.

Fazit: Aufgrund der oben dargestellten Verschleppung des 6:2 FTS im Galvanikautomat muss davon ausgegangen werden, dass eine reine Teilstrombehandlung des Chrom(VI)-haltigen

Abwasserteilstromes auf 6:2 FTS nicht ausreichend ist. Es wird daher empfohlen, den Gesamtabwasserstrom einer Galvanikanlage auf 6:2 FTS zu behandeln. Für eine eventuelle Grenzwertfestsetzung wäre demnach die Festlegung eines Überwachungswertes für PFOS/PFAS im Teil D des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung zu favorisieren.

Verbleib von PFOS: Da derzeit keine Galvaniken in Deutschland mehr bekannt sind, die noch PFOS einsetzen, wurde für den Verbleib von PFOS auf die Untersuchung einer Kunststoffgalvanik zurückgegriffen, die IUW Integrierte Umweltberatung bereits im Jahr 2008 im Auftrag des Thüringischen Ministeriums für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt durchgeführt hat. Da der Betrieb bereits über eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik mit Chromsäurekreisläufen verfügte, lag der Jahresverbrauch für PFOS bei nur ca. 3,5 kg.

Im Rohabwasser der untersuchten Galvanik, wurden 496 µg/l PFOS in der Monatsmischprobe festgestellt. Im selben Zeitraum ergab eine Monatsmischprobe des ausschließlich klassisch über Metallhydroxidfällung behandelten Abwassers nach Vermischung mit anderen Abwasserteilströmen der Galvanik 50,1 µg/l PFOS. Hierbei kam noch keine Adsorptionsstufe für PFOS zum Einsatz. Der Anteil der PFOS-Fracht, die dem Abwasser durch Adsorptionsvorgänge an den Metallhydroxidschlamm entzogen wurde, ist unbekannt, weil Schlammanalysen damals nicht Gegenstand der Betrachtung waren.

Da die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage aufgrund dessen hohen PFOS-Gehaltes nicht mehr möglich war, wurde die in der o.g. Studie empfohlene zweistufige Aktivkohle-Adsorptionsanlage in den Abwasserteilstrom eingebaut. Für den Betrieb der Adsorptionsanlage wurden die PFOS-haltigen Abwasserteilströme abgetrennt und nach der Chrom(VI)-Reduktion über eine 2-Säulenanlage im Abstrom über eine hierfür speziell ausgewählte Aktivkohle geführt (geeignete Ionenaustauscher waren damals noch nicht bekannt). Zunächst waren im Abwasser bis auf einzelne Ausreißer PFOS-Restkonzentrationen von < 10 µg/l zuverlässig einhaltbar. Schließlich konnten über längere Betriebsphasen auch PFOS-Konzentrationen deutlich unter 10 µg/l bis hin zur analytischen Bestimmungsgrenze (1 µg/l) festgestellt werden.

Neue Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize

Die Alternativverfahren, werden unterschieden in PFOS-Substitution:

1. durch Einsatz anderer fluorhaltiger bzw. fluorfreier Netzmittel in denselben Prozessen
2. durch Einsatz anderer nasschemischer Prozesse (z.B. Chrom(VI)-freie Prozesslösungen)
3. durch Einsatz technologischer Alternativen (z.B. Einsatz anderer physikalischer Verfahren)

Der Einsatz anderer fluorhaltiger bzw. fluorfreier Netzmittel wurde bereits beschrieben.

Nasschemische PFOS-Substitution beim dekorativen Verchromen durch Chrom-III-Verfahren

Die Vor- und Nachteile der Chrom-III-Verfahren gegenüber herkömmlichem dekorativem Verchromen auf Chrom-VI-Basis werden ausführlich dargestellt und kommentiert. Eine kurze Zusammenfassung findet sich in folgender Tabelle:

Prozessparameter	Chrom(III)-Elektrolyt	Chrom(VI)-Elektrolyt
PFOS / PFAS-Einsatz	nicht erforderlich	überwiegend erforderlich
Anoden	Iridium-Tantal-Mischoxid-Anoden, teuer, nicht toxisch, längere Standzeit bei richtigem Einsatz	Bleianoden, günstig, giftig Substitutionsgebot, Standzeit 2-3 Jahre
Anodenschlamm / Entsorgung	es fällt kein Anodenschlamm an	bleihaltiger Anodenschlamm muss entsorgt werden
Chromsäuregehalt	0 g/l	180 – 300 g/l
Borsäuregehalt	ca. 50 g/l	0 -2 g/l
Elektrolytzusätze	4-8	2-3
Anforderungen an die Analytik	aufwändig und personalintensiv	wenig aufwändig und wenig personalintensiv
Korrosivität und Toxizität des Elektrolyten	gering	hoch
Elektrolytzusammensetzung	komplex, wartungsintensiv	einfach, robust
Stromunterbrechung	keine Probleme	Probleme durch Bildung Passivierungsschicht
Anforderungen an Netzmittel und Absaugung	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Wasserstoffentwicklung / Explosionsschutzanforderungen	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Anforderungen an den Arbeitsschutz	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Stromverbrauch zur Chromabscheidung	mäßig	hoch
Badumwälzung/Filtration	erforderlich	nicht erforderlich
Empfindlichkeit gegen Anreicherung v. Fremdmetallen	sehr hoch, ab ca. 10 mg/l	gering, ab ca. 3 g/l
Fremdmetallentfernung mittels Ionenaustausch	kontinuierlich erforderlich	meist nur bei Elektrolyt-rückführung und Verdunster (=geschlossenem Kreislauf) erforderlich
Abwasserbehandlung	meist Komplexspaltung und Schwermetallfällung	chemische Reduktion und Schwermetallfällung
Autorisierung nach REACH	nicht erforderlich	erforderlich
Seveso-III-relevant	Nein	Ja
Marktakzeptanz	steigend	sinkend

Die ursprünglichen Probleme mit farblichen Abweichungen und „gelbstichigen“ Chromoberflächen, die aus Chrom(III)-Elektrolyten abgeschieden wurden, sind inzwischen

weitgehend gelöst. In der Abwasserbehandlung der Spülwässer treten bei der Einhaltung der Schwermetallgrenzwerte in Einzelfällen Probleme durch Komplexbildner auf.

Nasschemische PFOS-Substitution beim funktionellen Verchromen

Anders, als in anderen europäischen Ländern, hat sich das funktionelle Verchromen auf Chrom-III-Basis aus Qualitätsgründen in Deutschland bisher noch nicht durchgesetzt.

- ▶ In verschiedenen Anwendungsfällen können Hartchromschichten durch Nickel-basierte Schichten ersetzt werden. Die Beschichtung komplexer Geometrien ist möglich. Etabliert haben sich:
 - Chemisch Nickel mit eingelagerten Hartstoffpartikeln (Dispersionsschichten) in der Textilmaschinenindustrie und im Maschinenbau.
 - Chemische Nickelschichten mit eingelagertem Phosphor bzw. Nanopartikeln in der Automobil- und Elektroindustrie und im Maschinenbau. Die Härte von Hartchromschichten kann jedoch nur durch Wärmebehandlung erreicht werden, was nicht immer möglich ist.
 - Nickellegierungsabscheidung (NiL35) mit Kombinationsschicht aus zwei Legierungen der Metalle Kupfer, Zinn und Nickel. Es handelt sich um eine salzbeständige Beschichtung. Sie ist daher in Windkraft-Off-Shore-Anlagen und Hydraulikzylindern von Hafenkränen im Einsatz.
 - Nickel-Wolfram Legierungsabscheidung (ggf. mit feindispersen Diamant-Kohlenstoff-einlagerungen) Aufgrund hoher Kosten für Wolfram handelt es sich hierbei bisher um eine Nischentechnologie.

Nickel-basierte Verfahren können grundsätzlich aufgrund der enthaltenen Komplexbildner Probleme bei der Abwasserbehandlung verursachen. Diese Verfahren sind wegen möglicher Nickelemissionen aus den Oberflächen für die Lebensmittel- und Pharmabranche nicht geeignet.

- ▶ Funktionelles Verchromen aus ionischen Flüssigkeiten:

Die Hartchromschichten werden aus wasserfreien, ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Chrom(III)-Salzen abgeschieden. Das Verfahren befindet sich noch im Bereich der Forschung und Entwicklung.

- ▶ Funktionelles Verchromen in geschlossenen Reaktoren bei Unterdruck:

Bei dieser sogenannten „chemistry-to-part“-Technologie werden der Chromelektrolyt und die Spülwässer (3-fach-Kaskade) aus den jeweiligen Lagertanks in einen geschlossenen Reaktor gepumpt. Das Verfahren arbeitet daher abluft- und abwasserarm und ist seit Jahren industriell erprobt. Durch die geschlossene Reaktortechnik kann auf den Einsatz von Netzmitteln vollständig verzichtet werden.

Anwendungen: Druckwalzen, Rohre, Einspritzdüsen, Ein- und Auslassventile, Bauteile für Bremszylinder und Stoßdämpfer

Grenzen des Verfahrens: Da auch beim Verchromen in geschlossenen Reaktoren Wasserstoff und Sauerstoff frei wird, muss bei dieser Verfahrenstechnik ein besonderes Augenmerk auf den Explosionsschutz gelegt werden. Bei kleinen Reaktoren ist das Verfahren aufgrund des hohen Automatisierungsgrades auf hohe Stückzahlen ausgelegt. Bei großen Reaktoren sind ggf. mehrere Stockwerke notwendig.

Nasschemische PFOS-Substitution in der Kunststoffbeize durch Einsatz anderer Oxidationsmittel

Es gibt Verfahren vor allem zur Aktivierung von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) auf Basis von:

- ▶ Kaliumpermanganat und Phosphorsäure
- ▶ Mangan(III) und Schwefelsäure
- ▶ Mikroporigem Schäumen mit starken Säuren

Die Verfahren werden im industriellen Maßstab in Pilotanlagen erforscht, sie sind aber noch nicht großtechnisch etabliert. Der Fachverband Galvanisierte Kunststoffe e.V. (FGK) hat das Ziel die Kunststoffgalvanisierung bis ins Jahr 2024 Chrom(VI)-frei zu realisieren.

Da alle oben genannten Alternativverfahren weiterhin mit starken Säuren und Oxidationsmitteln im wässrigen Milieu arbeiten, ist davon auszugehen, dass auch weiterhin oxidationsbeständige, wahrscheinlich fluorierte, Netzmittel eingesetzt werden müssen.

Substitution von PFOS durch Einsatz technologischer Alternativen zum nasschemischen Verchromen

Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (High-Velocity-Oxygen-Fuel-Verfahren, HVOF)

Ein inzwischen weitverbreitetes Verfahren zur Substitution des funktionellen Verchromens ist das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen. Bei diesem Verfahren werden Metallpulvergemische in einem brennenden Gasstrahl mit Überschallgeschwindigkeit aufgebracht. Zum Beispiel werden Wolframcarbid und Chromcarbid in einer Kobalt- oder Nickel/Chrom-Matrix eingesetzt um Hartchrom zu ersetzen. Das HVOF-Verfahren wurde 2019 bereits von 450 Betrieben in Deutschland verwendet, wobei der Anteil, der hierbei das funktionelle Verchromen ersetzt, unbekannt ist. Die Einsatzbereiche sind weitgehend dieselben, wie beim funktionellen Verchromen.

Das HVOF-Verfahren kann für die Beschichtung rotationssymmetrischer oder flächiger Bauteile eingesetzt werden. Innenbeschichtungen sind bis zu einem Durchmesser von 100 mm möglich. Nicht geeignet ist es für komplexe Geometrien, für Werkteile mit Hinterschneidungen und für Innenbeschichtungen. Nachteile des Verfahrens sind der erforderliche Schallschutz und die teils aufwändige Bauteilvorbereitung. Werden die Prozessparameter beim Hochtemperatur-Flammspritzen von Chrom nicht im optimalen Bereich gehalten, so ist in Verbindung mit Luftsauerstoff die Bildung von Chrom(VI)-Verbindungen möglich. Bei ordnungsgemäßem Einsatz der HVOF-Technik kann die Chrom(VI)-Bildung jedoch vermieden werden.

Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition, PVD)

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung wird das Ausgangsmaterial im Vakuum mithilfe physikalischer Verfahren durch Verdampfen oder aus Feststoffen atomar z.B. durch Laserbeschuss in die Gasphase überführt. Es scheidet sich anschließend, häufig durch elektrische Felder beschleunigt, als Teilchenstrom bei 160 -500°C am kälteren Werkstück durch Kondensation wieder ab. Um alle Flächen möglichst homogen zu beschichten, müssen die Werkteile während der Beschichtung in Rotation versetzt werden.

Als Beschichtungen kommen heute vor allem Hartstoffschichten auf Basis von Titanitrid (TiN), Titancarbonitrid (TiCN), Titanaluminiumnitrid (TiAlN) oder Diamant (DLC) zum Einsatz. Für Druckgussteile aus Aluminium und Magnesium werden vor allem

chrombasierende Schichtsysteme wie Chromnitrid (CrN), Chromvanadiumnitrid (CrVN) und Chromaluminiumnitrid (CrAlN) eingesetzt.

Die Einsatzbereiche decken sich in weiten Bereichen mit denen des funktionellen Verchromens. In der Luft- und Raumfahrtindustrie wird das funktionelle Verchromen nach Einschätzung von Experten mit dem zunehmenden Einsatz von PVD-Beschichtungen durch den Branchenführer sehr wahrscheinlich langfristig verdrängt werden.

Die Grenzen des Verfahrens liegen wegen der Anwendung in Vakuumkammern bei der Größe der Bauteile und der erforderlichen relativ hohen Härte der Grundmaterialien. Zudem sind enge, tiefe Innenbohrungen nicht wirtschaftlich beschichtbar. Damit sind die Anwendungsgebiete beschränkt.

Plasmanitrieren

Das Plasmanitrieren arbeitet mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch, das in einem geschlossenen Vakuumofen bei Unterdruck durch Anlegen einer Spannung zwischen Behälterwand und Charge ionisiert wird. Die ionisierte Gasatmosphäre diffundiert in die Randzone der Metallbauteile ein und erhöht die Oberflächenhärte und verbessert das Korrosionsverhalten von Gussteilen und niedrig bis hochlegierten Stählen. Die Oberflächentemperaturen liegen bei 350 – 600 °C.

Die Anwendungsgebiete umfassen Getriebe, Kurbelwellen, Nockenwellen, Nockenstößel, Ventilkomponenten, Extruderschnecken, Schmiedegesenke, Werkzeuge zur Kaltumformung, Einspritzdüsen, Kunststoff-Spritzwerkzeuge, lange Wellen, Achsen, Kupplungen und Motorteile. Im Bereich der Automobilwerkzeuge hat das Plasmanitrieren bei einigen Herstellern das Hartchromverfahren bereits vollständig ersetzt.

Extremes Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (EHLA)

Das extreme Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen ist eine Weiterentwicklung des Laserauftragschweißens (Laser Metal Deposition, LMD). Beim Laserauftragschweißen wird Metallpulver auf die Oberfläche eines Grundwerkstoffs aufgebracht und mittels Laser angeschmolzen. Beim EHLA-Verfahren trifft der pulverförmiger Zusatzwerkstoff bereits oberhalb des Schmelzbades auf das Laserlicht, welches es noch auf dem Weg zum Bauteil bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt.

Eingesetzt werden je nach Anforderungen an die Verschleißschicht Wolframcarbid, Titan- und Chromcarbide, aber auch Pulver auf Eisen-, Nickel- und Cobaltbasis. Die Abscheidungsrate liegt bei bis zu 1000 cm²/min, Beschichtungsdicken bei 10-250 µm und die Vorschubgeschwindigkeit bei >100 m/min.

Mögliche Anwendungen: Bremsscheiben, Ventile, Kolbenringe, Wellen in der Automobilindustrie; Dosierwalzen, Druck-, Plattenzylinder in der Druckindustrie; Hydraulikzylinder, Walzen, Kolben, Stangen im Maschinenbau. Das Verfahren ist für Bremsscheiben wirtschaftlicher als das Hartverchromen.

Grenzen des Verfahrens: Das Verfahren kann nur bei rotationssymmetrischen Werkteilen eingesetzt werden. Komplexe Geometrien und Werkteile mit Hinterschneidungen, Sacklöchern u. Ä. können nicht beschichtet werden. Um eine Alternative zu Hartchrom zu sein, müssen Produktivität, Prozessstabilität und Automatisierung weiter optimiert werden.

Sulfonierung von Kunststoffen mit Schwefeltrioxid in der Gasphase

Bei der Konditionierung von Kunststoffen vor einer galvanischen Beschichtung kann Chrom(VI) im Bereich von Sonderkunststoffen in Nischenanwendungen durch die Gasphasenaktivierung mit Schwefeltrioxid (Sulfonierung) bei Raumtemperatur ersetzt werden. Dieses Verfahren verzichtet vollständig auf den Einsatz von PFAS.

Derzeit wird daran gearbeitet, die Anwendung des Verfahrens auch auf ABS-Kunststoffe auszuweiten, die derzeit etwa 90 % der Gesamtmenge an metallisiertem Kunststoff ausmachen.

Plasmabeizen als alternatives Beizverfahren zur Vorbehandlung von ABS-Kunststoffen

Dieses rein physikalische Verfahren zum Beizen und Aktivieren von ABS im Sauerstoffplasma und anschließender Entfernung der Beizprodukte mit Natronlauge verzichtet ganz auf gefährliche oder giftige Chemikalien.

Die Grenzen des Verfahrens bestehen in den langsameren Durchsatzgeschwindigkeiten gegenüber dem bisherigen Beizen auf Chromsäurebasis, den Investitionskosten für die geschlossenen Reaktoren und dem zusätzlichen Platzbedarf.

Vorgestellt wurde das innovative Verfahren erstmals 2018. Es befindet sich derzeit noch im Entwicklungsstadium.

Ausblick:

Hauptsächlich wurde PFOS in der Galvanik durch 6:2 FTS substituiert. Der Verbleib dieser Substanz konnte in dem untersuchten Betrieb allerdings nicht quantitativ ermittelt werden, da nur ca. 75% der eingesetzten Menge im Rohabwasser wiedergefunden wurden. Hier wird weiterer Forschungsbedarf gesehen.

Summary

Background

Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) was used as a mist suppressant in the chromium plating of metal and plastic surfaces. The reason for this is the high chemical resistance of PFOS to chromic acid and chromosulfuric acid, which have a strong oxidizing effect.

The advantage of the chemical resistance in industrial processes implies the disadvantage of the high persistence of PFOS. PFOS is also toxic and bioaccumulative.

This led to a ban on this substance in 2008 by the European POP Regulation (EC) No. 850/2004 (EU POP Regulation – amended by European Regulation No. 757/2010) on persistent organic pollutants (POPs) implementing the Stockholm Convention.

The following exemptions to the ban on the use of PFOS are included in this Regulation:

- ▶ until 26 August 2015: mist suppressants for monitored electroplating systems;
- ▶ Spray suppression agents for non-decorative hard chromium plating (chromium VI) in closed loop systems.

After the expiry of the first mentioned exemption in 2015, PFOS may only be used in electroplating as a mist suppressant for non-decorative hard chromium plating (chromium VI) in closed loop systems. In this study, hard chromium plating is referred to by the increasingly precise term "functional chromium plating".

The Regulation also provides that the use of PFOS will be phased out as soon as the use of safer alternatives is technically and economically feasible. The need for the exemptions will be reviewed at regular intervals and progress will be reported.

Objective of the project

The aim of this research project is to fill knowledge gaps for the reporting and information requirements under the POP Regulation and for the BAT/BEP Guidance on the use of PFOS under the Stockholm Convention. In addition, this project aims to determine the state of the art in chromium plating and plastic etching.

This research project was carried out by IUW Integrierte Umweltberatung in cooperation with Oeko-Institut and POPs Environmental Consulting on behalf of the Federal Environment Agency from April 2018 to February 2020.

It gives an overview of the plants operated in Germany for chromium plating of metals and plastics and for the etching of plastics.

Processes in which perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) was formerly used were described. The type and quantity of the fluorine-free and fluorine-containing mist suppressants used were determined for the various types of equipment: functional chromium plating (hard chromium plating), decorative chromium plating (bright chromium plating) and plastic etching. According to the data collected, PFOS was nationwide replaced by 6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS) in functional chromium plating and in plastic etching. In decorative chromium plating, PFOS was completely replaced by fluorine-free mist suppressants, 6:2 FTS or by the use of chromium(III)-based processes that do not require fluorine-containing mist suppressants. On the basis of the industry data collected, the nationwide consumption of mist suppressants in this area was estimated. The extrapolation for 6:2 FTS consumption in the electroplating industry resulted in approx. 12 tons for the year 2017, based on the pure active substance.

6:2 FTS as well as the fluorine-free mist suppressants used as alternatives were characterised by short portfolio fiches. According to current knowledge, 6:2 FTS is toxic, only bioaccumulative in invertebrates and forms persistent degradation products. The degradation and behaviour of 6:2 FTS in the environment was described.

Using the example of two facilities in which PFOS (old facility) and 6:2 FTS were or are used, the path of the mist suppressants used was traced from the point of use to the point of discharge into the public sewerage system or watercourse. It was investigated how the release of these fluorinated mist suppressants can be reduced in the process itself and in wastewater treatment.

Existing and developing chemical and physical alternatives to surface treatment that do not use chromium(VI) or fluorinated mist suppressants are described and possible obstacles to their use are presented.

Reasons for the use of PFOS or alternative mist suppressants in surface treatment

The use of PFOS in chromium(VI)-containing process solutions serves to lower the surface tension. In chromium plating electrolytes, this reduces emissions of toxic chromium(VI) aerosols into the ambient air. In plastic etching, mist suppressants improve the wetting of hydrophobic surfaces. The drainage of chromic acid from the workpieces is improved in all applications, thus reducing the carry-over of process solutions.

Characterization of the surface treatment industry

For the three relevant fields of application, functional chromium plating (hard chromium plating), decorative chromium plating (bright chromium plating) and plastic etching in the context of galvanic plastic metallization, the study describes

- ▶ the fields of application in industry
- ▶ the number of facilities in Germany
- ▶ the plant sizes, measured in treatment vat volumes
- ▶ the properties of the deposited layers
- ▶ physical-chemical and technical framework parameters
- ▶ Application concentrations for PFOS and chromium trioxide
- ▶ Special features of the requirements for waste water treatment

Special processes such as black chromium plating as part of decorative chromium plating, closing the chromic acid cycle in decorative chromium plating, de-chromium plating of defective batches and product carriers and the specifics of plastic metallization are also discussed.

As a special feature, it is pointed out that when converting from chromium(VI) to the less toxic chromium(III) electrolytes, the real potential for hazardous incidents within the meaning of the 12th Federal Immission Control Ordinance may increase under certain circumstances due to the potential risk of chlorine gas formation.

Up to now, the number of chromium-plating plants and plastic etching facilities nationwide has never been completely statistically recorded. Also the German central association for surface technology (Zentralverband Oberflächentechnik e.V.; ZVO) does not have a complete record of the above-mentioned plants either. In order to obtain as comprehensive an overview as possible of the plants, the mist suppressants used therein and the technical reduction measures, relevant facilities in the surface treatment industry were identified in a multi-stage process. After the

selection procedure, more than 100 facilities were sent a questionnaire in cooperation with the ZVO. The aim of the survey was to obtain information on the type and size of the plants operated, as well as the type of application and annual consumption of the mist suppressants used. The participants also provided information on the measures taken in production and wastewater treatment plants to reduce mist suppressant emissions.

A total of 30 facilities replied to the survey. These facilities together had an effective treatment vat volume of 2,800 cubic metres, of which 940 cubic metres were specified as process solutions containing chromium(VI). Of these facilities, 23.3% operated decorative chromium plating plants, 40% operated functional chromium plating plants and 3.3% were active in both business areas. 33.3% of the plants were plastic electroplating plants in which process solutions containing chromium(VI) are used both in etching and bright chromium baths.

In the 30 facilities surveyed, a total of 19.8 tons of mist-suppressant solutions containing approximately 1 ton of active ingredient were used in 2017 in all process solutions containing chromium(VI).

The reported data showed that, based on the active ingredients, the share of the fluorine-containing 6:2 FTS in the total mist suppressant consumption in the area of chromium(VI)-containing process solutions is approximately 47.5 %. For the fluorine-free mist suppressants, the use of a mixture of (Z)-octadec-9-enylamine, ethoxylated and oleylamine ethoxylate accounts for approx. 27.1% of the market, while a mist suppressant based only on oleylamine ethoxylate has a volume consumption of approx. 20.6%. It should be noted that fluorine-free mist suppressants have been reported exclusively for use in decorative chromium plating, and here both the operating concentration and consumption are significantly higher than in 6:2 FTS, as they are rapidly degraded under the strongly oxidative conditions in chromosulfuric acid.

According to the data collected, significant market dominance is shown for 6:2 FTS. It is used in 60% of the decorative chromium plating plants (15 out of 25 bright chromium plants). For both functional chromium plating (13 facilities with 18 plants) and plastic etching (10 facilities with 12 plants) the survey showed that solely 6:2 FTS-based mist suppressants were used in these process solutions.

On the basis of the data reported in the survey from 30 facilities, an attempt was made to draw conclusions about the overall market for mist suppressants in this sector in Germany for the year 2017. The calculation for 6:2 FTS showed that around 7,338 kg of active ingredient was used in decorative chromium plating, 3,763 kg in functional chromium plating and 687 kg in plastic etching. In total, the annual consumption for 6:2 FTS in 2017 was therefore approx. 12 tons.

This extrapolation was carried out analogously for all reported mist suppressants. The details are presented in the study. The extrapolation was compared with a current survey by the ZVO in 2019, which is based on a survey of chemical suppliers, which showed an annual consumption of around 10 tons for 6:2 FTS. Both results differ by about 15%, which seems acceptable in view of the time elapsed since 2017 and the uncertainty regarding the extrapolation of only 30 facilities.

Comparison of the mist suppressants used

In order to allow a better comparison of the properties of different fluorine-free mist suppressants available on the market that are used as alternatives to PFOS, information was collected from their Material Safety Data Sheets (MSDS) and summarised in short portfolio

fiches. These portfolio fiches contain data on chemical composition, concentrations in mixtures, and classifications and hazard statements according to the CLP Regulation, including information on physical and chemical as well as toxic and ecotoxic properties, and, if applicable, classification as PBT or CMR substances. In total, data were collected and compiled for 15 mist suppressants or mist suppressant mixtures marketed by 13 different suppliers. Four mixtures were reported as fluorinated. They contain 6:2 FTS. Eleven mixtures were reported as non-fluorinated. For two of these mixtures no information on ingredients was provided.

Three mixtures contained both 6:2 FTS and other active ingredients: methyl dipropylene glycol, methanol and maleic acid in combination with methanol. For these mixtures, the concentrations for 6:2 FTS were similar to those containing only 6:2 FTS and ranged from 1 to 10%. Some of the additional ingredients have additional classifications such as toxic if swallowed, aquatic toxicity and toxic if inhaled.

11 mixtures did not contain fluorinated substances. Contained were: (Z) -Octadec-9-enylamine, ethoxylated; oleylamine ethoxylate, each in combination with 1,2-propylene glycol or 2-(2-methoxyethoxy) ethanol; amines, C12-C14 alkyl, ethoxylated; tallow alkylamine ethoxylate; sodium dodecyl sulfate; 3 [dodecyl(dimethyl)ammonio]propane-1-sulfonate, 3-hydroxypropane-1-sulfonic acid and dimethyl cocosalkylamine; ethoxylated isodecanol and sulfochlorinated paraffin oils. For some of these mixtures similar hazard warnings to 6:2 FTS existed (see below). Others had additional classifications of concern, such as suspected harm to the unborn child or aquatic toxicity. Of particular interest were the two mixtures for which no information on the substances contained in the safety data sheet was given. Accordingly, they do not contain any substances classified as hazardous and used in concentrations above 1% in the mixture.

Short portfolio fiche of the polyfluorinated mist suppressant 6:2 FTS

For the preparation of the 6:2 FTS short portfolio fiche, data from nine different suppliers who sell ten 6:2 FTS-containing mist suppressants on the German market were taken into account. One supplier launched two almost identical mist suppressants with different names and only minor differences in concentration onto the market. The 6:2 FTS concentrations in the mist suppressants are between 1% and 10% and usually between 1% and 3%.

6:2 FTS is registered under REACH and has been on the market for decades. For substances registered under REACH, the information in the suppliers' safety data sheets (SDS) must match the information in the registration dossier. This also applies to mixtures containing substances hazardous to health in concentrations of more than 1%. A "summary short portfolio fiche for 6:2 FTS" has been created from the information in all safety data sheets (SDS), which, among other things, addresses the differences between the individual SDS. As the information in the safety data sheets for 6:2 FTS may not completely correspond to the current information in the corresponding registration dossier (REACH registration dossier 2019) due to the earlier date of preparation, the missing information in the SDS as well as differing information in the registration dossier were listed additionally.

According to the current state of knowledge, 6:2 FTS-containing mist suppressants must be labelled with the hazard symbols GHS05, GHS07 and GHS08.

Properties of 6:2 fluorotelomer sulfonic acid:

Behaviour in the process:

Polyfluorinated compounds such as 6:2 FTS are less stable than perfluorinated compounds, such

as PFOS, under the strongly oxidizing conditions in process solutions containing chromium(VI). In order to achieve or maintain the same reduction in surface tension, a significantly higher amount of 6:2 FTS must be dosed compared to PFOS. The additional consumption is 2 - 5 times higher, depending on the application. Compared to PFOS, this generally leads to higher emissions of 6:2 FTS or their degradation products into the environment.

The current knowledge on 6:2 FTS was compiled in a literature study:

Degradation of 6:2 FTS in the environment: No degradation of 6:2 FTS occurred in anaerobic sewage sludge and anaerobic river sediments. In aerobic sediments, however, there was a rapid degradation of 6:2 FTS, with a half-life of less than 5 days. Also the single measurement of the 6:2 FTS elimination in a wastewater treatment plant, which was carried out in the context of this project, indicates a faster aerobic degradation.

6:2 FTS shows no bioaccumulation in the microbial systems, fish and mammals investigated so far. A certain bioaccumulation is observed in invertebrates. The primary final degradation products of 6:2 FTS in the environment are PFBA, PFPeA and PFHxA, and to a lesser extent PFHpA. No degradation of these short-chain perfluorinated substances is known in the environment (soil or water). At the same time, these substances are very mobile in the environment. It is currently being examined whether short-chain perfluorinated substances and their precursor compounds (such as 6:2 FTS) should be regulated as "Substances of Very High Concern" (SVHCs) under REACH.

Detection of 6:2 FTS in the environment: The 6:2 FTS released into the environment does not originate solely from technical products that specifically contain 6:2 FTS. The second major source is 6:2 FTS precursor compounds from which 6:2 FTS are formed by degradation. These 6:2 FTS precursor compounds are also used, for example, in fire-fighting foams. Environmental media (drinking water, groundwater, river water, sediment, soil) contaminated by fire-fighting exercises or the fluorochemical industry sometimes contained high 6:2 FTS concentrations.

From landfills, PFAS can escape with the leachate and enter water bodies. In 6 of 20 sampled landfills in Germany, 6:2 FTS were found in concentrations up to 75 ng/l in the landfill leachate.

Industrial and municipal wastewater treatment plants are important point sources of water-soluble or volatile PFAS. 6:2 FTS was found in samples from 5 of 6 wastewater treatment plants in Germany. Due to the degradation of fluorinated precursor compounds in the wastewater treatment plant, the concentration of persistent short-chain perfluorinated carboxylic and sulfonic acids, and in some cases the concentration of 6:2 FTS, may be higher in the wastewater treatment plant effluent than in the influent. In previous PFAS measurements in sludge from six European wastewater treatment plants, the concentration of 6:2 FTS was the second highest (up to 80 ng/g) after PFOS. With the current treatment of wastewater, FTS cannot be completely removed. By discharging "treated" wastewater into surface waters, FTS can enter the environment and degrade into persistent short-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs). In the treatment of contaminated river water to drinking water, it was found that FTS and short-chain PFAAs could not be removed from the water by sand filtration systems and could hardly be removed by activated carbon.

Uptake of 6:2 FTS and degradation compounds in plants: Plants and animals take up 6:2 FTS via the environmental media. Short-chain PAS can accumulate strongly in leafy vegetables and fruits. Water, soil and plants were analysed for 26 PFCs on a site contaminated with fire extinguishing foams at Stockholm Airport. While PFOS had the highest proportion (about 50%) in soil and groundwater, plants mainly contained 6:2 FTS (about 50%), as well as short-chain

PFAAs, especially PFPeA (about 24%). It was shown that different plant species and plant parts accumulate PFAS to different degrees. The relative proportion of 6:2 FTS was higher in the branches than in the foliage.

Ecotoxicity: According to studies by the chemical company DuPont de Nemours, PFOS is 10 times more effective than 6:2 FTS in terms of acute toxicity. Other authors, however, concluded that the acute toxicity of 6:2 FTE on aquatic organisms is of the same order of magnitude as that for PFOS and PFOA. With regard to chronic toxicity to aquatic organisms, it is noted that, although concentrations of fluoro-teleomer acids in aquatic systems are low, these substances are continuously introduced into aquatic ecosystems and may accumulate there. Aquatic organisms may be exposed to these substances throughout their lifetime. Chronic effects may occur at lower threshold levels.

Concentrations in human blood: When blood serum samples from the USA and Hong Kong were examined, the 6:2 FTS concentrations were two orders of magnitude lower than those of PFOS. In blood samples from Hong Kong, 6:2 FTS concentrations were lower than in the USA.

Deficits of previous toxicological studies and legal regulations: Experimental and epidemiological data show damage to the immune system at low levels of various PFAS. It is also known that damage to brain development in the womb is one of the most sensitive endpoints of many pollutants. The REACH registration dossier so far does not include testing of 6:2 FTS for immune, nervous or endocrine system disorders or for carcinogenic effects. 6:2 FTS is also a precursor compound of short-chain persistent PFAS and various intermediates. These should also be included in the risk assessment, as short-chain PFAS have properties of concern.

Reduction and treatment measures for PFAS in the surveyed electroplating plants

80% of the facilities surveyed stated that they were implementing measures to reduce PFAS emissions via wastewater. 6.7% of the facilities answered "no", 13.3% made no statements. The most frequently mentioned measures were production-integrated measures aimed at the economical dosing of mist suppressants or chromic acid and thus also mist suppressant recovery.

36.7% of the facilities surveyed used adsorption systems based on ion exchangers or activated carbon to reduce emissions of PFAS in the wastewater path. However, the majority of the facilities did not know the concentration of the mist suppressants used in their wastewater.

Fate of the fluorinated mist suppressants used

The remaining of the fluorinated mist suppressants used was analysed in two plants.

Fate of 6:2 FTS: At a company that had already replaced PFOS in the decorative chromium plating of metal parts with 6:2 FTS since 2010, the analytical tracking of the polyfluorinated mist suppressant used was carried out from production via the downstream municipal sewage treatment plant to the water. The waste water and sludge samples (weekly mixed samples) were analysed by an accredited laboratory for the sum of the currently common 20 PFAS (incl. 6:2 FTS).

The 6:2 FTS containing wastewater partial flow was treated via three ion exchange columns for separation of 6:2 FTS. The measurement results show over an investigation period of 1.5 years that the PFAS ion exchangers function reliably. They permanently and safely remove both 6:2 FTS and the PFOS that is still "bleeding out" after 9 years from the treated electroplating waste water partial flow to concentrations < 5 µg/l (determination limit). No other PFAS were

found in the electroplating waste water. The loaded ion exchange resins were fed to the high-temperature incinerator and the PFAS were finally destroyed.

In the course of the investigation, 6:2 FTS were found not only in the waste water partial stream known to contain 6:2 FTS, but also in other partial streams of the electroplating plant, which were considered 6:2 FTS-free until the investigation. As hidden mist suppressant sources, an ultrasonic degreasing solution with 2300 µg /l 6:2 FTS and a demetallization solution with 1900 µg /l 6:2 FTS could be found. Ad- and desorption processes on the plastic-coated plating racks are assumed to be the cause of this.

Only approx. 6.2 % of the inlet load of 6:2 FTS was removed from the treated electroplating waste water by metal hydroxide precipitation in the company's own waste water treatment plant.

The PFAS load derived from the electroplating plant investigated was quantitatively recovered in the inflow of the downstream municipal wastewater treatment plant, for which no other 6:2 FTS sources were known. According to the single measurement, approx. 89.1% of the inflow load was withdrawn from the waste water in the municipal sewage treatment plant in relation to 6:2 FTS. This may be due to the fact that this is a long-term adapted sewage treatment plant whose biology has adapted particularly well to the regularly inflowing 6:2 FTS load.

Note: Only about 75% of the 6:2 FTS freight used in the raw waste water of the electroplating plant could be recovered. The report presents possible reasons for this deficit, which, however, could not be clarified within the scope of the study.

Conclusion: Due to the above-mentioned carry-over of the 6:2 FTS in the electroplating machine, it must be assumed that a pure partial flow treatment of the chromium(VI)-containing wastewater partial flow to 6:2 FTS is not sufficient. It is therefore recommended to treat the total waste water flow of an electroplating plant at 6:2 FTS. For a possible determination of a limit value, the determination of a monitoring value for PFOS/PFAS in part D of annex 40 of the Waste Water Ordinance would therefore be preferable.

Fate of PFOS: As there are currently no more known electroplating plants in Germany that still use PFOS, the remaining of PFOS were determined on the basis of an investigation into the electroplating of plastics, which IUW Integrierte Umweltberatung had already carried out in 2008 on behalf of the Thuringian Ministry of Agriculture, Nature Conservation and the Environment. Since the company already had a process technology with chromic acid cycles that minimized material losses, the annual consumption of PFOS was only about 3.5 kg.

In the raw waste water of the electroplating plant investigated, 496 µg/l PFOS were detected in the monthly mixed sample. In the same period of time, a monthly mixed sample of the waste water treated exclusively by means of metal hydroxide precipitation yielded 50.1 µg/l PFOS after mixing with other waste water partial streams of the electroplating plant. No adsorption step for PFOS was used yet. The proportion of PFOS load removed from the wastewater by adsorption processes to the metal hydroxide sludge is unknown because sludge analyses were not considered at that time.

Since the agricultural use of the sludge from the downstream municipal sewage treatment plant was no longer possible due to its high PFOS content, the two-stage activated carbon adsorption plant recommended in the above-mentioned study was installed in the wastewater substream. For the operation of the adsorption plant, the PFOS-containing wastewater substreams were separated and, after chromium(VI) reduction, passed through a 2-column plant in the effluent via a specially selected activated carbon (suitable ion exchangers were not yet known at that

time). Initially, PFOS residual concentrations of < 10 µg/l could be reliably maintained in the waste water except for individual outliers. Finally, PFOS concentrations well below 10 µg/l up to the analytical determination limit (1 µg/l) could be determined over longer operating phases.

New processes for fluorine-free chromium plating and plastic etching

The alternative methods are differentiated into PFOS substitution:

1. by using other fluorine-containing or fluorine-free mist suppressants in the same processes
2. by using other wet-chemical processes (e.g. chromium(VI)-free process solutions)
3. by using technological alternatives (e.g. use of other physical processes)

The use of other fluorine-containing or fluorine-free mist suppressants has already been described.

Wet chemical PFOS substitution in decorative chromium plating by Chromium III process

The advantages and disadvantages of the chromium(III) process compared to conventional decorative chromium plating on chromium(VI) basis are presented and commented on in detail. A short summary is given in the following table:

Process parameters	Chromium(III) electrolyte	Chromium(VI) electrolyte
Use of PFOS / PFAS	not required	predominantly required
Anodes	iridium-tantalum mixed oxide anodes, expensive, non-toxic, longer service life when used correctly	lead anodes, cheap, toxic. substitution requirement, service life 2-3 years
Anode sludge / disposal	there is no anode sludge formation	leaded anode sludge must be disposed of
Chromic acid content	0 g/l	180 – 300 g/l
Boric acid content	approx. 50 g/l	0 -2 g/l
Electrolyte additives	4-8	2-3
Analytical requirements	complex and personnel-intensive	little complex and little personnel-intensive
Corrosiveness and toxicity of the electrolytes	low	high
Electrolyte composition	complex, maintenance-intensive	simple, robust
Power interruption	no problems	problems due to formation of passivation layer
Requirements for mist suppressants and extraction	moderate and usual in electroplating plants	very high
Hydrogen generation / explosion protection requirements	moderate and usual in electroplating plants	very high
Requirements for occupational safety	moderate and usual in electroplating plants	very high

Process parameters	Chromium(III) electrolyte	Chromium(VI) electrolyte
Power consumption for chromium deposition	moderate	high
Bath circulation/filtration	required	not required
Sensitivity to enrichment of foreign metals	very high, from approx. 10 mg/l	low, from approx. 3 g/l
Foreign metal removal by ion exchange	continuously required	mostly only required for electrolyte return and evaporator (= closed circuit)
Waste water treatment	mostly complex splitting and heavy metal precipitation	chemical reduction and heavy metal precipitation
Authorization according to REACH	not required	required
Seveso III-relevant	no	yes
Market acceptance	increasing	decreasing

The original problems with colour deviations and "yellowish" chromium surfaces deposited from chromium(III) electrolytes have now been largely solved. In the waste water treatment of rinsing water, problems with complexing agents occur in individual cases when the heavy metal limits are observed.

Wet chemical PFOS substitution in functional chromium plating

Unlike in other European countries, functional chromium-plating on a chromium III basis has not yet become established in Germany for quality reasons.

In various applications, hard chromium coatings can be replaced by nickel-based coatings. The coating of complex geometries is possible. The following have become established:

- ▶ Electroless nickel with embedded hard material particles (dispersion layers) in the textile machine industry and in mechanical engineering.
- ▶ Electroless nickel layers with embedded phosphorus or nanoparticles in the automotive and electrical industries and in mechanical engineering. However, the hardness of hard chromium layers can only be achieved by heat treatment, which is not always possible.
- ▶ Nickel alloy deposition (NiL35) with combination layer of two alloys of the metals copper, tin and nickel. This is a salt resistant coating. It is therefore used in wind power off-shore plants and hydraulic cylinders of harbour cranes.
- ▶ Nickel-tungsten alloy deposition (possibly with finely dispersed diamond-carbon inclusions) Due to the high cost of tungsten, this has so far been a niche technology.

Nickel-based processes can generally cause problems in wastewater treatment due to the complexing agents they contain. These processes are not suitable for the food and pharmaceutical industries due to possible nickel emissions from the surfaces.

Functional chromium plating from ionic liquids:

The hard chromium layers are deposited from anhydrous ionic liquids based on chromium(III) salts. The process is still undergoing research and development.

Functional chromium plating in closed reactors under negative pressure:

In this so-called "chemistry-to-part" technology, the chromium electrolyte and the rinse water (triple cascade) are pumped from the respective storage tanks into a closed reactor. The process therefore works with low exhaust air and waste water and has been industrially tested for years. Due to the closed reactor technology, the use of mist suppressants can be completely avoided.

Applications: Pressure rollers, pipes, injection nozzles, inlet and outlet valves, components for brake cylinders and shock absorbers

Limits of the process: Since hydrogen and oxygen are also released during chromium plating in closed reactors, special attention must be paid to explosion protection in this process technology. For small reactors, the process is designed for high volumes due to the high degree of automation. For large reactors, several storeys may be necessary.

Wet-chemical PFOS substitution in the plastic etching by the use of other oxidizing agents

There are processes primarily for the activation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) based on:

- ▶ potassium permanganate and phosphoric acid
- ▶ manganese(III) and sulfuric acid
- ▶ microporous foaming with strong acids

The processes are being researched on an industrial scale in pilot plants, but they have not yet been established on a large scale. The German association of electroplated plastics (FGK; Fachverband Galvanisierte Kunststoffe) has the goal of achieving chromium(VI)-free electroplating of plastics by 2024.

Since all the above-mentioned alternative processes continue to work with strong acids and oxidizing agents in an aqueous environment, it can be assumed that oxidation-resistant, probably fluorinated, mist suppressants will continue to have to be used.

Substitution of PFOS by using technological alternatives to wet chemical chromium plating

High velocity oxygen fuel (HVOF) process

A now widely used process to replace functional chromium plating is high-speed flame spraying. In this process, metal powder mixtures are applied in a burning gas jet at supersonic speed. For example, tungsten carbide and chromium carbide are used in a cobalt or nickel/chromium matrix to replace hard chromium. The HVOF process has already been used by 450 facilities in Germany in 2019, although the proportion replacing functional chromium plating is unknown. The areas of application are largely the same as for functional chromium plating.

The HVOF process can be used for coating rotationally symmetrical or flat components. Internal coatings are possible up to a diameter of 100 mm. It is not suitable for complex geometries, for work pieces with undercuts and for internal coatings. Disadvantages of the process are the required sound insulation and the sometimes complex preparation of the components. If the process parameters are not kept within the optimum range during the high-temperature flame spraying of chromium, the formation of chromium(VI) compounds is possible in combination

with atmospheric oxygen. If the HVOF technique is used correctly, however, chromium(VI) formation can be avoided.

Physical Vapour Deposition (PVD)

In physical vapour deposition, the starting material is converted into the gas phase in a vacuum by means of physical processes by evaporation or from solids atomically, e.g. by laser bombardment. It then separates again, often accelerated by electrical fields, as a stream of particles at 160 - 500°C on the colder workpiece by condensation. In order to coat all surfaces as homogeneously as possible, the work pieces must be set in rotation during the coating process.

Today, hard material coatings based on titanium nitride (TiN), titanium carbonitride (TiCN), titanium aluminium nitride (TiAlN) or diamond (DLC) are mainly used as coatings. For die-cast parts made of aluminium and magnesium, chromium-based coating systems such as chromium nitride (CrN), chromium vanadium nitride (CrVN) and chromium aluminium nitride (CrAlN) are mainly used.

The areas of application are largely identical to those of functional chromium plating. In the aerospace industry, experts estimate that functional chromium plating will very likely be displaced in the long term by the industry leader with the increasing use of PVD coatings.

Due to its application in vacuum chambers, the limits of the process are the size of the components and the required relatively high hardness of the base materials. In addition, narrow, deep internal bores cannot be coated economically. This limits the areas of application.

Plasma Nitriding

Plasma nitriding works with a nitrogen-hydrogen mixture which is ionized in a closed vacuum furnace at negative pressure by applying a voltage between the container wall and the charge. The ionized gas atmosphere diffuses into the peripheral zone of the metal components, increasing the surface hardness and improving the corrosion behaviour of castings and low- to high-alloy steels. The surface temperatures are 350 - 600 °C.

Applications include transmissions, crankshafts, camshafts, cam followers, valve components, extruder screws, forging dies, tools for cold forming, injection nozzles, plastic injection tools, long shafts, axles, clutches and engine parts. In the field of automotive tools, plasma nitriding has already completely replaced the hard chromium process for some manufacturers.

Extreme high speed laser metal deposition (LMD)

Extreme high-speed laser deposition welding is a further development of laser metal deposition (LMD). In laser deposition welding, metal powder is applied to the surface of a base material and melted by laser. In the EHLA process, the powdered filler material already hits the laser light above the melting bath, which heats it up to close to the melting point on its way to the component.

Depending on the requirements for the wear layer, tungsten carbide, titanium and chromium carbides, but also iron, nickel and cobalt-based powders are used. The deposition rate is up to 1000 cm²/min, coating thicknesses are 10-250 µm and the feed rate is >100 m/min.

Possible applications: Brake discs, valves, piston rings, shafts in the automotive industry; metering rollers, printing cylinders, plate cylinders in the printing industry; hydraulic cylinders, rollers, pistons, rods in mechanical engineering. The process is more economical for brake discs than hard chromium plating.

Limits of the process: The process can only be used for rotationally symmetrical workpieces. Complex geometries and work pieces with undercuts, blind holes, etc. cannot be coated. To be an alternative to hard chromium, productivity, process stability and automation must be further optimized.

Sulfonation of plastics with sulfur trioxide in the gas phase

In the conditioning of plastics prior to electroplating, chromium(VI) can be replaced by gas phase activation with sulfur trioxide (sulfonation) at room temperature in the area of special plastics in niche applications. This process completely dispenses with the use of PFAS.

Work is currently underway to extend the application of the process to ABS plastics, which currently account for around 90% of the total quantity of metallized plastic.

Plasma etching as an alternative etching process for the pretreatment of ABS plastics

This purely physical process for etching and activating ABS in an oxygen plasma and then removing the etching products with caustic soda solution dispenses completely with the use of hazardous or toxic chemicals.

The limitations of the process are the slower throughput rates compared to the previous chromic acid-based etching process, the investment costs for the closed reactors and the additional space required.

The innovative process was first presented in 2018 and is currently still in the development stage.

Outlook:

PFOS has mainly been substituted by 6:2 FTS in the electroplating process. The remaining of this substance could not be determined quantitatively in the plant investigated, as only about 75% of the quantity used was found in the raw wastewater. Further research is needed here.

1 Einleitung

Perfluorooctansulfonat (PFOS) ist eine anthropogene, synthetische Substanz und kommt natürlicherweise in der Umwelt nicht vor. PFOS ist chemikalienrechtlich als persistenter organischer Schadstoff (Persistent Organic Pollutant, POP) eingestuft. Es ist zudem bioakkumulierbar und für Säugetiere giftig. Es wird seit den 1950er Jahren produziert und spätestens seit den 1970er in Galvaniken in Deutschland eingesetzt.

Nachdem PFOS weltweit in Menschen und anderen Lebewesen nachgewiesen wurde, entschied sich der damals weltweit größte PFOS-Hersteller, das US-amerikanische Unternehmen 3M, im Jahr 2000 für einen freiwilligen stufenweisen Rückzug aus der Produktion und Nutzung von PFOS bis zum Ende des Jahres 2002. Diese Unternehmensentscheidung bewirkte einen erheblichen Rückgang der Nutzung von PFOS in der EU. In China dagegen stiegen in der Folge zunächst die Produktionsmengen (UBA Texte 85/2014), zumindest bis 2014.

Es gab 2010 ca. 2.500 Galvaniken in Deutschland. Nach Aussage von Lanxess, dem damals noch einzig verbliebenen PFOS-Produzenten in Deutschland, wurden 2010 ca. 3.000 kg PFOS, gemessen als Reinsubstanz, über Zwischenhändler und Formulierer an deutsche Galvaniken -insbesondere in der galvanischen Hart- und Glanzverchromung - vermarktet. Der ZVO schätzte 2011, dass ca. 50 % der PFOS Menge beim Hartverchromen eingesetzt wurde, der Rest im Glanzverchromung, und in Kunststoffbeizlösungen (UBA Texte 85/2014).

Die europäische POP-Verordnung (EG) Nr. 850/2004 (EU POP-VO)¹ über persistente organische Schadstoffe dient der Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens und führte zu einem Verbot für die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS).

Die EU POP-VO kennt ursprünglich die folgenden Ausnahmen vom Verbot für PFOS für einzelne Verwendungszwecke in der Oberflächenbeschichtung:

- ▶ bis 26. August 2015: Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme;
- ▶ Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen.

Nachdem zwischenzeitlich die erstgenannte Ausnahme ausgelaufen ist, gilt nur noch die Ausnahme für die Verwendung von PFOS für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen.

Die Verordnung sieht außerdem vor, dass die Verwendung von PFOS schrittweise eingestellt wird, sobald der Einsatz weniger bedenklicher Alternativen technisch und wirtschaftlich vertretbar ist. Die Notwendigkeit der Ausnahmen wird in regelmäßigen Abständen überprüft.

¹ Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004 über persistente organische Schadstoffe und zur Änderung der Richtlinie 79/117/EWG, zuletzt geändert Artikel 1 der Verordnung vom 30. März 2016

2 Zielsetzung und Hintergrund

Aufgrund der Einschränkung in der Anwendung durch die europäische POP-Verordnung hat in Deutschland eine weitgehende Substitution von PFOS in den Netzmitteln stattgefunden. Heute werden nach Kenntnis des Umweltbundesamtes oft kurzkettige, polyfluorierte Verbindungen genutzt, die den Anwendern und Behörden oft nicht genau bekannt sind. Am häufigsten wird PFOS in der Galvanotechnik in Deutschland durch 1H,1H,2H,2H-Perflouroktansulfonat (6:2 Fluortelomersulfonat, 6:2 FTS) ersetzt.

Über die Art und Menge der eingesetzten polyfluorierten Netzmittel (PFOS Alternativen) war bisher nicht viel bekannt. Ebenso besteht wenig Wissen über die möglichen Behandlungs- und Minderungsoptionen für diese Verbindungen, sodass davon auszugehen ist, dass organische Fluorverbindungen über das Abwasser in die Vorfluter gelangen.

Der vorliegende Forschungsbericht bietet einen Überblick über in Deutschland betriebene Anlagen zur Verchromung von Metallen und Kunststoffen sowie zum Beizen von Kunststoffen. Dabei sollte ermittelt werden, in welchen Anlagen fluorierte Netzmittel eingesetzt werden, welche Fluorverbindungen diese enthalten und wie diese Verbindungen im Prozess selbst und in der Abwasserbehandlung gemindert werden können. Bestehende und in Entwicklung befindliche Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, die entweder ganz ohne Chrom(VI) oder fluorierte Netzmittel arbeiten, sollten ebenfalls betrachtet und eventuelle Hindernisse für deren Nutzung ermittelt werden.

3 Methodisches Vorgehen und Festlegungen

Die Charakterisierung der Oberflächenbehandlungsbranche, der Branchenüberblick und die Beschreibung der Verfahren, Anlagen und Prozesse basieren sowohl auf den Ergebnissen der unten beschriebenen Literaturrecherche und der geführten Interviews, als auch auf den Erfahrungen von IUW Integrierte Umweltberatung. Für die Ermittlung des jährlichen Netzmittleinsatzes im Chrom(VI)-Bereich der Oberflächenbranche wurden 130 Netzmittelanwender mit Hilfe eines Fragebogens befragt und die Ergebnisse ausgewertet.

Für die Untersuchung zum Verbleib der eingesetzten Netzmittel in Produktion und Abwasserbehandlung wurde nach Absprachen mit den Betreibern Probenahmen von Prozesslösungen, Abwässern und Schlämmen vor Ort durchgeführt. Die analytische Untersuchung erfolgte durch ein akkreditiertes Labor.

Für diese Studie wurde eine Literaturrecherche von wissenschaftlichen Studien und Zeitschriften durchgeführt. Es wurden Gesetzestexte und aktuelle Veröffentlichungen von Verbänden und Informationen der Galvanikindustrie ausgewertet. Außerdem wurden relevante Akteure kontaktiert und Interviews durchgeführt. Der Auftragnehmer hat für die einzelnen Arbeitsschritte folgende Suchwörter für die Internetrecherche herangezogen. Siehe hierzu nachstehende Tabelle.

Tabelle 1: Suchwörter für die Internetrecherche

Keywords deutsch	Keywords englisch
<p>Verchromung</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hartverchromung • Funktionelles Verchromen • Glanzverchromung • Kunststoffgalvanisierung 	<p>Chromium plating</p> <ul style="list-style-type: none"> • Hard chrome plating/hard chromium plating • Functional chrome plating • Bright chrome • Plating on plastics (POP), electroplating of plastics
<p>Netzmittel</p> <ul style="list-style-type: none"> • PFOS Galvanik • Netzmittel für Chrombäder • Netzmittelfrei • Chrom VI • Antischleiermittel, Mittel zur Sprühnebelunterdrückung 	<p>Wetting agents</p> <ul style="list-style-type: none"> • PFOS metal plating • Wetting agent for chrome baths • Free of wetting agents • Chromium VI • Mist suppressant / fume suppressant
<p>Substitute / Ersatzstoffe</p> <ul style="list-style-type: none"> • PFOS-freies/ PFOS-frei / ohne PFOS • Substitute • Ersatzstoffe • Adsorption • Absorption • Verfahrenstechnik 	<p>Substitutes / Alternatives</p> <ul style="list-style-type: none"> • PFOS free • Substitutes • Alternatives • Adsorption • Absorption • Process technology

Folgenden Datenbanken, Plattformen und Fachzeitschriften wurden für die Recherche ausgewertet:

- ▶ Google Scholar + erweiterte Google Suche
- ▶ REACH-CLP-Helpdesk der BAUA
- ▶ Elsevier

- ▶ Plasma + Oberfläche
- ▶ Fachzeitschrift Umwelttechnik
- ▶ Fachzeitschrift Galvanotechnik
- ▶ Leuze Verlag
- ▶ Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO)
- ▶ Springer professional
- ▶ Stockholm Konvention / UNEP / EU POP VO / ECHA

Die Bearbeitung der Studie erfolgte in folgenden Arbeitsschritten (3.1 - 3.3):

3.1 Branchenüberblick durch Beschreibung der Verfahren, Anlagen und Prozesse

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS von englisch per- and polyfluoroalkyl substances) sind organische Verbindungen, bei denen an mindestens einem Kohlenstoffatom die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt worden sind (OECD 2018). In diesem Kapitel werden die Verfahren, Anlagen und Prozesse, in denen PFAS in der Oberflächenbranche eingesetzt werden, näher beschrieben. Es handelt sich um folgende Prozesse:

- ▶ Hartverchromen bzw. funktionelles Verchromen
- ▶ Glanzverchromen bzw. dekoratives Verchromen
- ▶ Kunststoffbeizen und dekoratives Verchromen von Kunststoffen

Am Ende des Branchenüberblicks wird auf die potenzielle Erhöhung des Störfallpotentials von Betriebsbereichen der Oberflächenbranche bei der Umstellung von Chrom(VI) auf Chrom(III) eingegangen.

3.2 Ermittlung des Netzmittleinsatzes und der Netzmittlemissionen

Zunächst erfolgte ein Screening von möglichen Ersatzstoffen auf Basis vorhandener Literatur, aktueller Fachvorträge, sowie der UBA Texte 63/2016 „Verwendung von PFOS in der Galvanik - Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen (Blepp, Willand, Weber 2016)“. Geeignete Studien und Informationen für diesen Abschlussbericht sind im Literatur- und Quellenverzeichnis (siehe Kapitel 7) aufgelistet. Die gewonnenen Erkenntnisse und Informationen wurden mit Hilfe von Interviews mit Experten ergänzt und auf Aktualität geprüft, um so eine aussagefähige Fragestellungen zu entwickeln.

Der spezifische Netzmittleinsatz in den unter Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren wurde durch eine Befragung der Betriebe der Oberflächenbranche ermittelt. Hierfür wurde ein Fragebogen in Abstimmung mit dem Umweltbundesamt (UBA) entwickelt und an eine repräsentative Anzahl von Betrieben versendet.

Aufgrund der Angaben erfolgte eine Hochrechnung auf den Netzmittelverbrauch in Deutschland.

Zudem wurde der Verbleib der eingesetzten Netzmittel anhand von zwei Betrieben beispielhaft näher untersucht und die Ergebnisse dargestellt.

3.3 Neue Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize

In Kapitel 6 wird der neueste Entwicklungsstand der Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize und der Stand der physikalischen Verfahren, die ohne den Einsatz von fluorierten Netzmitteln auskommen beschrieben.

Zunächst wird auf die Substitution von PFOS durch flourhaltige und fluorfreie Netzmittel eingegangen.

In einem zweiten Schritt wird die Substitution von PFOS durch Einsatz veränderter nasschemischer Prozesse beleuchtet.

Im Einzelnen sind dies:

- ▶ Chrom-III-Verfahren beim dekorativen Verchromen und funktionellen Verchromen
- ▶ Nasschemische Alternativen zu funktionellen Chromschichten auf Nickelbasis:
 - Nickel-Wolfram Legierungsabscheidung
 - Chemisch Nickel mit Dispersionsschichten
 - Chemische Nickelschichten mit eingelagertem Phosphor bzw. Nanopartikeln
 - Nickellegierungsabscheidungen
 - Hartverchromung aus ionischen Flüssigkeiten
- ▶ Alternativen zur Kunststoffbeize mit Chrom (VI)
 - Kunststoffbeizen mit Kaliumpermanganat
 - Kunststoffbeizen auf Mangan-III-basis
 - ABS-Kunststoffaktivierung durch Kombination chemischer und physikalischer Verfahren

Zuletzt wird auf die Substitution von PFOS durch Einsatz technologischer Alternativen zum nasschemischen Verchromen von Metallen und Kunststoffen eingegangen:

- ▶ Funktionelle Verchromung im geschlossenen Reaktor bei Unterdruck
- ▶ Thermisches Spritzen (Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen; HVOF-Verfahren)
- ▶ Physikalische Gasphasenabscheidung, bekannt als PVD – physical vapour deposition
- ▶ Plasmanitrieren
- ▶ Laserauftragschweißen (LMD) und Extremes Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (EHLA)
- ▶ Sulfonierung von Kunststoffen mit Schwefeltrioxid in der Gasphase
- ▶ Plasmabeizen als alternatives Beizverfahren zur Vorbehandlung von ABS-Kunststoffen

4 Charakterisierung der Oberflächenbehandlungsbranche

4.1 Gründe für den Einsatz von PFOS und PFAS in der Oberflächenbehandlung

Die Oberflächenbehandlungsbranche in Deutschland ist sehr weit gefächert und setzt eine Vielzahl von verschiedenen physikalisch-chemischen Verfahren ein. In dieser Studie wird nur der Teil der Branche betrachtet, der in den letzten Jahren noch PFOS zur Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen eingesetzt hat und nun ganz überwiegend Ersatzstoffe eingesetzt.

Nach dem grundsätzlichen Einsatzverbot von PFOS durch die POP-Verordnung seit 2010 wurde PFOS in der Oberflächenbehandlungsbranche nur noch in drei Einsatzgebieten verwendet:

- ▶ Funktionelles Verchromen (Hartverchromen)
- ▶ Dekoratives Verchromen (v.a. Glanzverchromen)
- ▶ Kunststoff Beizen und Verchromen

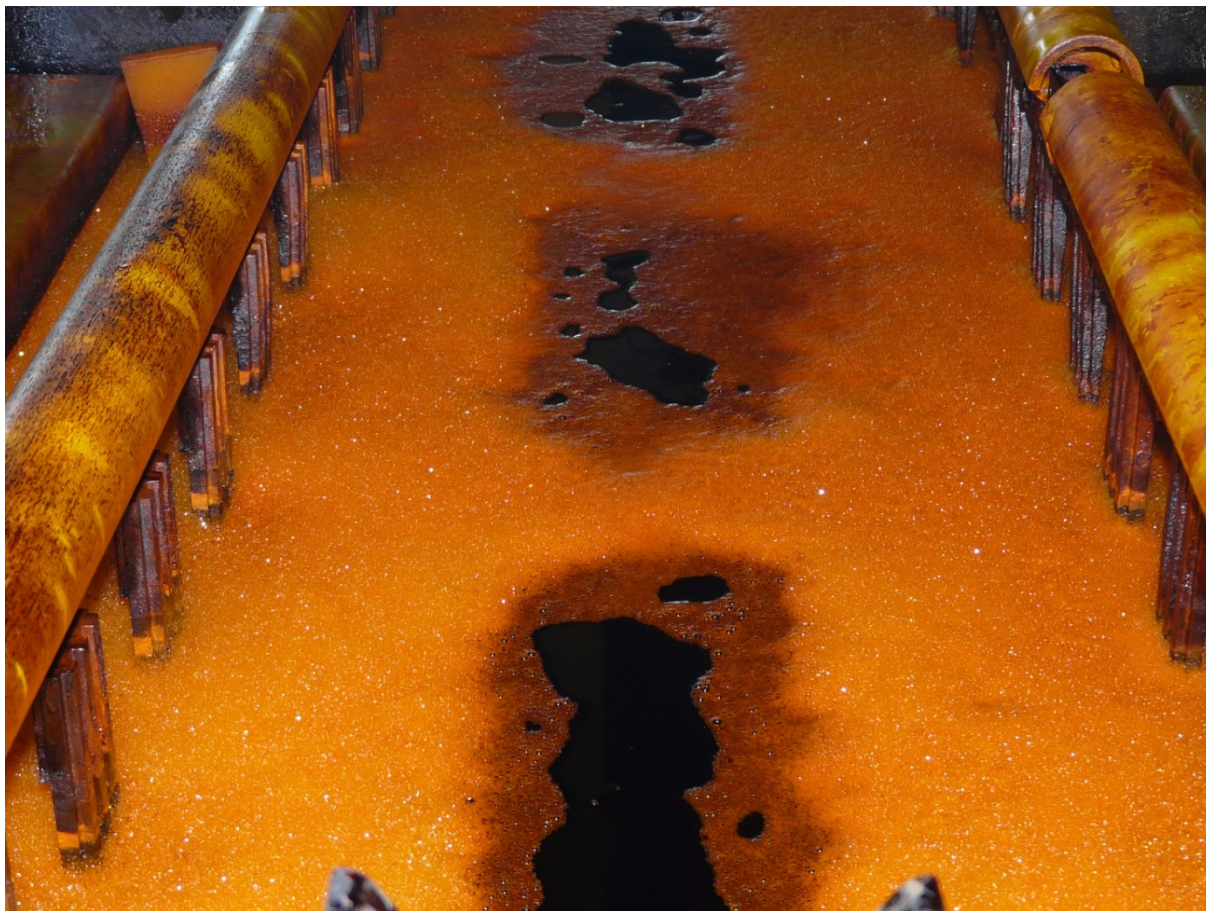
PFOS wird aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität (Beständigkeit) gegenüber dem starken Oxidationsmittel Chrom(VI) sowie gegenüber Schwefelsäure/Chromschwefelsäure bei erhöhten Temperaturen eingesetzt. Es dient in Galvanotechniksystemen dazu, die Oberflächenspannung der Prozesslösungen, in welche die zu bearbeitenden Werkstücke eingetaucht werden, herabzusetzen. Dadurch werden folgende Ziele verfolgt:

4.1.1 Verringerung der Chrom-VI-Aerosolbildung

Der Einsatz von PFOS in Chromelektrolyten verringert die Bildung von toxischen Chrom(VI)-Aerosolen über den Prozesslösungen, die durch Ausgasung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden entstehen. Es leistet damit als „Antischleiermittel“ oder „Sprühnebelverhinderer“ einen wichtigen Beitrag für den Arbeitsschutz in Galvaniken. In englischsprachigen Veröffentlichungen wird es daher auch als „chrome mist suppressant (CMS)“ bezeichnet.

Der Wirkungsgrad beim klassischen Verchromen liegt physikalisch bedingt bei nur etwa 20%, bei modernen Elektrolyten auch etwas höher. Das bedeutet, dass bis zu 80% des eingesetzten Stromes durch Knallgasbildung bzw. in Form von Wärme verloren geht. Die an Anode und Kathode entstehenden Sauerstoff- und Wasserstoffbläschen platzen beim Austritt an der Flüssigkeitsoberfläche und reißen Chromsäuretröpfchen mit. Die so entstehenden Chromsäureaerosole sind giftig und wirken stark korrosiv auf die Umgebung. Beim Einsatz von Netzmitteln kann sich ein geschlossener Schaumteppich aus Knallgas bilden, der beim Vorliegen einer Zündquelle naturgemäß zu einer Verpuffung führen kann.

Abbildung 1: PFAS-haltiger Schaumteppich aus Knallgas beim dekorativen Verchromen



Quelle: IUW Integrierte Umweltberatung

Die kinetische Energie der Tröpfchen ist umso höher, je höher die zu überwindende Oberflächenspannung an der Oberfläche des Elektrolyten ist. Daher wird bei den Verchromungsverfahren durch den Einsatz von Netzmitteln die Oberflächenspannung des Chromelektrolyten möglichst weit (auf bis zu 22 mN/m) verringert. Dadurch wird die Bildung der Chromsäureaerosole zwar nicht völlig verhindert, aber doch stark verringert. Es gibt als neuere Entwicklung polyfluorierte Netzmittelgemische, die auch ohne Bildung eines geschlossenen Schaumteppichs die Bildung von Aerosolen deutlich verringern.

Durch die teilweise Verschleppung von PFOS in die darauffolgenden Spülbecken muss PFOS regelmäßig nachdosiert werden. Die genaue PFOS-Menge für die nachträgliche Dosierung kann z.B. durch Messen der Oberflächenspannung oder nach Bestimmung durch Versuchsreihen nach Amperestunden ermittelt werden.

Historisch betrachtet wurden schon 1936 Chromsäurenebel durch das Aufbringen einer 1-2 cm dicken Deckschicht aus einem mit Wasser nicht mischbaren Öl wie Fischtran, Walratöl, Baumwollsamöl oder Petroleum (Name: Chromprotekt) unterdrückt (Atterer et al. 1962). Erst ab den 1970er Jahren wurde zunehmend PFOS zur Verringerung der Chromsäureaerosole eingesetzt.

4.1.2 Verbesserung der Benetzungseigenschaften

Insbesondere in Chrom(VI)-haltigen Kunststoffbeizen muss eine gute Benetzbarkeit der zu bearbeitenden Kunststoffwerkstücke erreicht werden, um den chemischen Angriff der Chromschwefelsäure auf die hydrophobe Kunststoffoberfläche zu verbessern. Hierfür wird die Oberflächenspannung der Chrom(VI)-haltigen Kunststoffbeize durch PFOS oder andere Netzmittel herabgesetzt. Möglicherweise bleibt die Notwendigkeit des Einsatzes von per- oder polyfluorierten Netzmitteln in der wässrigen Kunststoffbeize grundsätzlich bestehen, selbst wenn Chrom(VI) durch andere starke Oxidationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat ersetzt wird.

4.1.3 Verringerung der Verschleppung und Qualitätssteigerung

Durch den Einsatz von PFOS oder anderen Netzmitteln wird die Oberflächenspannung der Chrom-VI-haltigen Prozesslösungen verringert. Dadurch verbessert sich Ablaufverhalten der Prozesslösung von der beschichteten Oberfläche und es wird das schnellere Abtropfen der Chrom(VI)-haltigen Prozesslösung erreicht. Damit wird die Verschleppung in die folgenden Spülbecken verringert. Das vollständige Entfernen dieser Prozesslösungen von der Oberfläche ist Voraussetzung für das Erzeugen marktfähiger Chrom(VI)-freier Produkte. Zudem werden die abgeschiedenen Oberflächen gleichmäßiger ausgebildet, was zu einer Steigerung der Qualität beiträgt.

4.1.4 Vorteile von PFOS und PFAS gegenüber anderen Netzmitteln

Unter den chemisch extrem aggressiven bzw. oxidierenden Bedingungen von chromsäurehaltigen Prozesslösungen werden nichtfluorierte, biologisch besser abbaubare Netzmittel schnell zersetzt. PFOS bildet keine Abbauprodukte in den Prozesslösungen (Schlämme oder aufschwimmende ölige Abbauprodukte), die zu einer Beeinträchtigung der Qualität der Werkstückoberflächen führen können.

„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 (Blepp, Willand, Weber 2016).“

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.

Bereits im Jahr 2006 wurde in dem Merkblatt zu den besten verfügbaren Techniken (BVT) für die Oberflächenbehandlung von Metallen und Kunststoffen (EIPPC BREF STM 2006)² der Einsatz von PFOS-freien Tensiden beim Eloxieren von Aluminium als Beste verfügbare Technik (BVT) beschrieben.

Auch nach dem grundsätzlichen Verwendungsverbot von PFOS durch die POP-Verordnung in Deutschland werden PFAS) weiterhin als Netzmittel für nasschemische Prozesse in der Oberflächenbehandlung eingesetzt.

2 Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics, Kapitel 5.2.5.2

In manchen Anwendungsbereichen wurde PFOS nahezu vollständig substituiert durch 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- Tridecafluorooctansulfonsäure, auch bekannt als 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonat oder 6:2-Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS). Zu den Gründen für den Einsatz von PFOS bzw. 6:2 FTS schreibt Dr. Wolfgang Podesta:

„Aufgrund ihrer einzigartigen Struktur haben die Verbindungen sowohl hydrophobe wie auch lipophobe Eigenschaften und können die Oberflächenspannung wegen der hohen Polarität der C-F-Bindung mindestens doppelt so stark absenken wie analoge Moleküle mit reinen C-H-Bindungen: so weist $C_8H_{17}SO_3Na$ in Wasser eine Oberflächenspannung von 65 mN/m auf, während $C_8F_{17}SO_3Na$ bei gleicher Konzentration einen Wert von 32 mN/m zeigt. Zudem sind perfluorierte Verbindungen wie PFOS und PFOA aufgrund der außergewöhnlichen Stärke der C-F-Bindung (490 kJ/mol) deutlich stabiler als polyfluorierte oder fluorfreie Verbindungen, bei denen die schwächere C-H-Bindung (413 kJ/mol) als „Sollbruchstelle“ fungiert (Podesta 2014).“

4.1.5 Einschränkungen beim Einsatz fluorfreier Netzmittel in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen

Mit dem Ersatz von PFOS und PFAS in der Galvanotechnik durch fluorfreie, biologisch abbaubare Netzmittel wäre das Problem der Emissionen von persistenten per- und polyfluorierten Verbindungen aus dieser Branche in die Umwelt gelöst. Bisher sind solche Versuche nur beim Einsatzgebiet dekoratives Verchromen dauerhaft positiv verlaufen. In der Kunststoffbeize und beim funktionellen Verchromen existieren bislang nur einzelne Versuchsanlagen. Die eingesetzten Netzmittelmischungen basieren nach bisherigem Kenntnisstand überwiegend auf Gemischen „herkömmlicher“, nicht-fluorierter Tenside.

Die Möglichkeiten zum Einsatz fluorfreier Tenside bei den o.g. Verfahren werden durch deren Instabilität in den stark oxidierenden Chromsäurelösungen und die Störungen der Produktqualität durch die sich bildenden Abbauprodukte begrenzt.

4.2 Anlagenbestand in Deutschland

Es ist charakteristisch für die heutige Oberflächenbehandlungsbranche in Deutschland, dass eine große Vielzahl von unterschiedlichen physikalisch-chemischen Verfahren eingesetzt wird. Im Folgenden werden nur die Verfahren zur elektrolytischen Verchromung von Metallen und Kunststoffen oder zum Beizen von Kunststoffen beschrieben, bei denen PFOS eingesetzt wird oder wurde. In all diesen Einsatzbereichen wird oder wurde gleichzeitig Chrom(VI) verwendet. Als Sonderfall wird kurz auf das Entchromen von Gestellen und Fehlchargen eingegangen.

Die jeweiligen Verfahrensprinzipien werden beschrieben und unterschieden. Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen der Verfahren werden diskutiert.

Bisher wurde die Anzahl der Verchromungsanlagen bundesweit nie vollständig statistisch erfasst. Um einen möglichst umfassenden Überblick über die Anlagen zur Verchromung von Metallen und Kunststoffen sowie zum Beizen von Kunststoffen in Deutschland zu erhalten wurde ein mehrstufiges Vorgehen geplant.

Zur Ermittlung der Betriebe, die galvanische Verchromungsverfahren in Deutschland einsetzen, wurden in einem ersten Schritt die Daten der Bundesanstalt für Arbeit (BAuA) genutzt. Die BAuA hat im Rahmen der Berichtspflichten nach EU-Richtlinie 2006/122/EG im Jahr 2009 Erhebungen zu den vorhandenen Beständen an PFOS-haltigen Antischleier- und Netzmitteln in Galvaniken erstellt. Das Ergebnis war ein „Inventar über die Benutzung von PFOS als

Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme“. Leider wurde dieses Inventar in der Nachfolgezeit nicht mehr aktualisiert.

In einem zweiten Schritt erfolgte die Aktualisierung der Datenlage und der Ermittlung von inzwischen neu errichteten Firmen oder umfirmierten Betreibern in Zusammenarbeit mit dem Industrieverband, Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) zu dem seitens IUW Integrierte Umweltberatung Kontakte bestehen. Naturgemäß konnte der ZVO jedoch nur über seine derzeit ca. 125 Mitgliedbetriebe in diesem Bereich berichten. Darüber hinaus wurde ergänzend auf Erfahrungen von IUW Integrierte Umweltberatung und auf Firmen, die durch Internet-recherchen identifiziert wurden, zurückgegriffen.

In einem dritten Schritt wurden die Daten, die durch die Zulassungs- bzw. Notifizierungsverfahren nach REACH generiert werden, genutzt. Chromtrioxid darf entsprechend den Regelungen von REACH seit dem 21. September 2017, dem sogenannten „Sunset Date“, ohne gültige Zulassung nicht mehr verwendet oder in Verkehr gebracht werden. Betriebe, die über keine Zulassung verfügen, müssen sich grundsätzlich gem. Artikel 66 REACH innerhalb von 3 Monaten notifizieren lassen. Notifizierte Firmen, die nur Galvanochemikalien formulieren, oder Chrom(VI) anders als im hier beschriebenen Kontext verwenden, wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Zu Beginn des Projektes wurde aufgrund von Recherchen durch IUW von folgender Ausgangslage ausgegangen: In Deutschland bestehen vermutlich über 1000 für das Projekt relevante Anlagen. Den größten Anteil machen hierbei die Anlagen zur dekorativen Verchromung (v.a. Glanzchromanlagen) aus, gefolgt von den Anlagen zur funktionellen Verchromung (Hartchrom-Anlagen). Die Anlagen zum Beizen und Verchromen von Kunststoffen machen mit deutlich unter 100 Anlagen den kleinsten Anteil aus. Diese grobe Vorabschätzung wurde durch die Angaben des ZVO im Laufe des Projektes bestätigt und präzisiert.

Eine vollständige und präzise Erfassung aller Anlagen, z.B. über eine flächendeckende Fragebogenaktion mit Zuordnung von Detailkriterien, wie Anlagengröße, eingesetzten Netzmitteln, Netzmittelverbrauch etc., wurde realistisch betrachtet, schon aufgrund der Vielzahl der Anlagen und der zu erwartenden unvollständigen Rücklaufquote im Rahmen dieses Projektes, als nicht zielführend erachtet. Auch dem ZVO liegt keine vollständige Erfassung der o.g. Anlagen vor.

Es wurden daher nach dem Prinzip „pars pro toto“ repräsentative Anlagendaten für relevante Anlagentypen erhoben. Der Fragebogen wurde vorab mit dem Umweltbundesamt als Auftraggeber beim Auftakttreffen für das Projekt abgestimmt.

4.2.1 Funktionelles Verchromen (Hartverchromen)

Beim galvanischen Verchromen wird auf elektrolytischem Wege an der Kathode elementares Chrom aus dem sechswertigen Chrom im Elektrolyten abgeschieden. „Chrom verhält sich durch die rasche Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche „edel“. Durch diese Eigenschaft wird die hohe Beständigkeit der Hartchromschichten gegenüber den meisten Chemikalien und der chloridindizierter Korrosion erreicht. Unterschiedliche Chrombadtypen und Verfahrensvarianten tragen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes bei. Eine zusätzliche Steigerung es Korrosionsschutzes lässt sich durch die vorherige Vernickelung erzielen.

Die besondere Struktur der Hartchromschicht ist verantwortlich für ihre Festigkeit. Die härtesten Chromschichten erreichen etwa die Härte des Minerals Korund und sind damit härter

als Eisen, Kobalt und Nickel und viele nitrierte oder einatzgehärtete Stähle. Die Vickers-Härte beträgt ohne Wärmebehandlung 800-1.100 HV. Aufgrund der niedrigen Behandlungstemperaturen tritt während des Hartverchromens kein temperaturbedingter Verzug der Werkstücke ein. Der Reibungskoeffizient ist sehr niedrig. Eine hartverchromte Oberfläche läuft auch bei höheren Temperaturen nicht an und erweist sich somit als „optisch“ beständig und langlebig (ZVO 2017a)“.

Beim funktionellen Verchromen, das bisher überwiegend als Hartverchromen bezeichnet wird, werden die zu behandelnden Metallteile bei Temperaturen zwischen 50 bis 75°C in einer wässrigen Lösung von Chromsäure und anderen Säuren elektrolytisch verchromt.

Schwefelsaure Elektrolyte enthalten 250-500 g/l Chromtrioxid (CrO_3). Die Anoden bestehen bei schwefelsauren, Chrom(VI)-haltigen Standard-Hartchromelektrolyten meist aus Blei oder Bleilegerungen. Der Wirkungsgrad dieser Elektrolyte liegt bei ca. 18%.

Am häufigsten kommen heute jedoch mischsaure Hochleistungselektrolyte zum Einsatz. Sie enthalten neben Chromsäure in niedrigerer Konzentration (240-260 g/l CrO_3) meist Methansulfonsäure oder Methandisulfonsäure, Flusssäure, Fluoride oder Silicofluoride und werden meist bei Temperaturen von 53-57°C betrieben. In diesen Hartchromelektrolyten werden platierte Titanelektroden oder Mischoxidelektroden eingesetzt. Der Wirkungsgrad der mischsauren Elektrolyte erreicht maximal 28% (Lausmann und Unruh 2006).

PFOS wird bzw. wurde in Verchromungselektrolyten i.d.R. in einem Konzentrationsbereich von 30-80 mg/l eingesetzt, um die Oberflächenspannung der Prozesslösung herunterzusetzen.

Als Grundmaterial werden Stähle, Guss, Aluminium, Buntmetalle und deren Legierungen verwendet. Meist ist dem Hartverchromen eine mechanische Oberflächenbehandlung, wie Schleifen, Polieren oder Strahlen, und eine nasschemische Vorbehandlung, wie Entfetten und Beizen, vorgeschaltet.

Die Schichtdicken der aufgetragenen funktionellen Hartchromschichten liegen meist zwischen 10 µm und 100 µm. Sie können auch nur ca. 2 µm beim Maßhartverchromen oder bis 5000 µm z.B. beim Reparaturhartverchromen betragen.

Die Oxidation des entstehenden Chrom-III zu Chrom-VI ist im Hartchrombad durch gezielten Einsatz einer größeren Anodenfläche möglich. Daher ist keine Diaphragmaelektrolyse, in der Branche auch bekannt als sogenannter „Oxamat“, wie bei der Kunststoffbeize erforderlich. Zudem benötigen einige Chrom-VI-Hartchromelektrolyte geringe Konzentrationen an Chrom-III (Größenordnung 1-2 g/l) um gut zu arbeiten. Höhere Konzentrationen führen zu Qualitätsproblemen bei der Abscheidung der Chromschichten.

Der früher benutzte Begriff „Hartverchromen“ wird zunehmend durch die treffendere Bezeichnung „Funktionelles Verchromen“ ersetzt. „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 (Jenlink 2015).“

„Die Begriffe „Funktionelles Verchromen“ und „Funktionelles Verchromen mit dekorativem Charakter“ scheinen für eine Unterscheidung geeigneter zu sein, als die bisher verwendeten

Begriffe des „dekorativen Hartverchromens“ und des „nicht dekorativen Hartverchromens“ (Blepp, Willand, Weber 2016)“

4.2.1.1 Eigenschaften der funktionellen Chromschichten

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

- ▶ große Härte und Verschleißbeständigkeit
- ▶ hohe Haftfestigkeit auf den Grundmaterialien
- ▶ gute Abriebbeständigkeit
- ▶ gute tribologische Eigenschaften (niedriger Reibungskoeffizient, gute Schmierung, gute Verschleißbeständigkeit)
- ▶ hohe Temperaturbeständigkeit (bis ca. 400°C)
- ▶ hohe Beständigkeit gegen Chemikalien
- ▶ geringe Benetzbarkeit
- ▶ gute Korrosionsbeständigkeit, wenn die Metalloberfläche zuvor vernickelt wurde
- ▶ geringe Behandlungstemperaturen – und damit kein Verziehen der Bauteile
- ▶ Hartchromschichten sind antiadhäsiv – und sind damit gut zu reinigen
- ▶ breites Schichtdickenminimum und -maximum
- ▶ gute Entschichtbarkeit z.B. bei Reparaturen
- ▶ dekorativ
- ▶ toxikologische Unbedenklichkeit - daher ist der Einsatz in Pharma-, Medizintechnik- und Lebensmittelbranche möglich

Diese technologisch hochwertigen Eigenschaften sind, vor allem in ihrer Summe, schwer zu ersetzen.

4.2.1.2 Einsatzgebiete des funktionellen Verchromens

Typische Einsatzgebiete des funktionellen Verchromens sind vor allem hochbeanspruchte Bauteile in:

- ▶ Flugzeug- und Schiffbau
- ▶ Automobilbranche: z.B. Zylinder, Kolbenstangen- und -ringe, Stoßdämpfer
- ▶ Maschinenbau: Zerspanungswerkzeuge
- ▶ Papier-, Druck- und Verpackungsindustrie: Umlenkrollen, Zylinder, Walzen
- ▶ Zementindustrie: Pumpen und Rohre
- ▶ Lebensmittelindustrie: Kühl- und Trockenwalzen
- ▶ Medizintechnik: Kolben und Kolbenstangen in der Hydraulik u. Pneumatik
- ▶ Druckindustrie: Zylinder
- ▶ Bergbau, die Öl-, Gas- und Stahlindustrie: Pipelines, Kugelküken, Ventilkugeln

- ▶ Pharmaindustrie: Rühr-, Misch- und Dosiereinrichtungen
- ▶ Chemische Industrie: Reaktionsbehälter, Abdeckungen und Führungsrohre
- ▶ Textilindustrie: Fadenführende Teile
- ▶ Militärtechnik: Panzer- und Gewehrrohre
- ▶ Medizintechnik: Kolben und Kolbenstangen in Hydraulik und Pneumatik
- ▶ Werkzeuge im Formenbau
- ▶ Kühltechnik: z.B. Kohlenstoffstahl-Kühlsysteme in Absorptionskühlschränken

Diese Zusammenstellung ist nicht abschließend, kann aber einen groben Überblick geben.

4.2.1.3 Anlagengrößen

Zur Charakterisierung der Anlagengröße wurde das Wirkbadvolumen im Sinn der Richtlinie über Industrieemissionen (Industrial Emissions Directive; Directive 2010/75/EU IED) bzw. des Bundesimmissionsschutzgesetzes gewählt. Gemäß der IED bzw. deren nationaler Umsetzung in der 4. Bundesimmissionsschutzverordnung sind „Anlagen zur Oberflächenbehandlung mit einem Volumen der Wirkbäder von 30 Kubikmeter oder mehr bei der Behandlung von Metall- oder Kunststoffoberflächen durch ein elektrolytisches oder chemisches Verfahren“ genehmigungspflichtig. Da das Wirkbadvolumen, als Kennzahl für die Anlagengröße, bei den Betreibern von Galvanikanlagen bekannt ist, wurde dieses Kriterium für die Anlagengröße übernommen.

Die Anlagengrößen reichen beim funktionellen Verchromen von einem Wirkbadvolumen von wenigen Litern bei Restaurierungsaufträgen bis zu 100 Kubikmetern. Die meisten Anlagen weisen jedoch eine Größe von 1–10 m³ Wirkbadvolumen auf.

4.2.1.4 Anforderungen an die Abwasserbehandlung

Hartchrombäder werden bei Temperaturen von ca. 50 -70 °C betrieben. Im Vergleich zum dekorativen Verchromen werden deutlich größeren Schichtdicken abgeschieden. Daher sind die Bearbeitungszyklen bzw. Tauchzeiten der Werkteile in den Bädern vergleichsweise lang. Daraus resultieren hohe Verdunstungsverluste während des Prozesses. Diese Verdunstungsverluste können mit Chrom(VI)- und PFOS-haltigen Spülwasser wieder ausgeglichen werden, sodass das Hartverchromen einen potenziell abwasserfreien Prozess darstellt.

Tatsächlich existieren Betriebe in Deutschland, die selbst kein Abwasser aus diesem Prozess ableiten, sondern alle anfallenden Prozesslösungen extern entsorgen. In der Praxis treten aber Verschleppungen, Verspritzungen, Bodenwaschwässer, Abluftwaschwässer, kleine Havarien und Abwässer aus Vorbehandlungs- Wartungs- und Reinigungsprozessen auf, sodass vielen Hartchromanlagen dennoch eine physikalisch-chemische Abwasservorbehandlungsanlage nachgeschaltet ist.

Ein vereinfachtes Schema des Prozesses kann Abbildung 2 entnommen werden. Demnach werden Abwässer aus der Vorbehandlung (z.B. Entfetten und Beizen) gemeinsam mit Spülwasser nach dem Verchromungsprozess und gelegentlich Waschwasser aus dem Abluftwäscher in einer Abwasserbehandlungsanlage behandelt. Üblicherweise wird zunächst das giftige Chrom(VI) im stark sauren Milieu mit Natriumhydrogensulfit zu Chrom(III) reduziert. Anschließend werden die Schwermetalle mittels Natronlauge und/oder Calciumhydroxid im

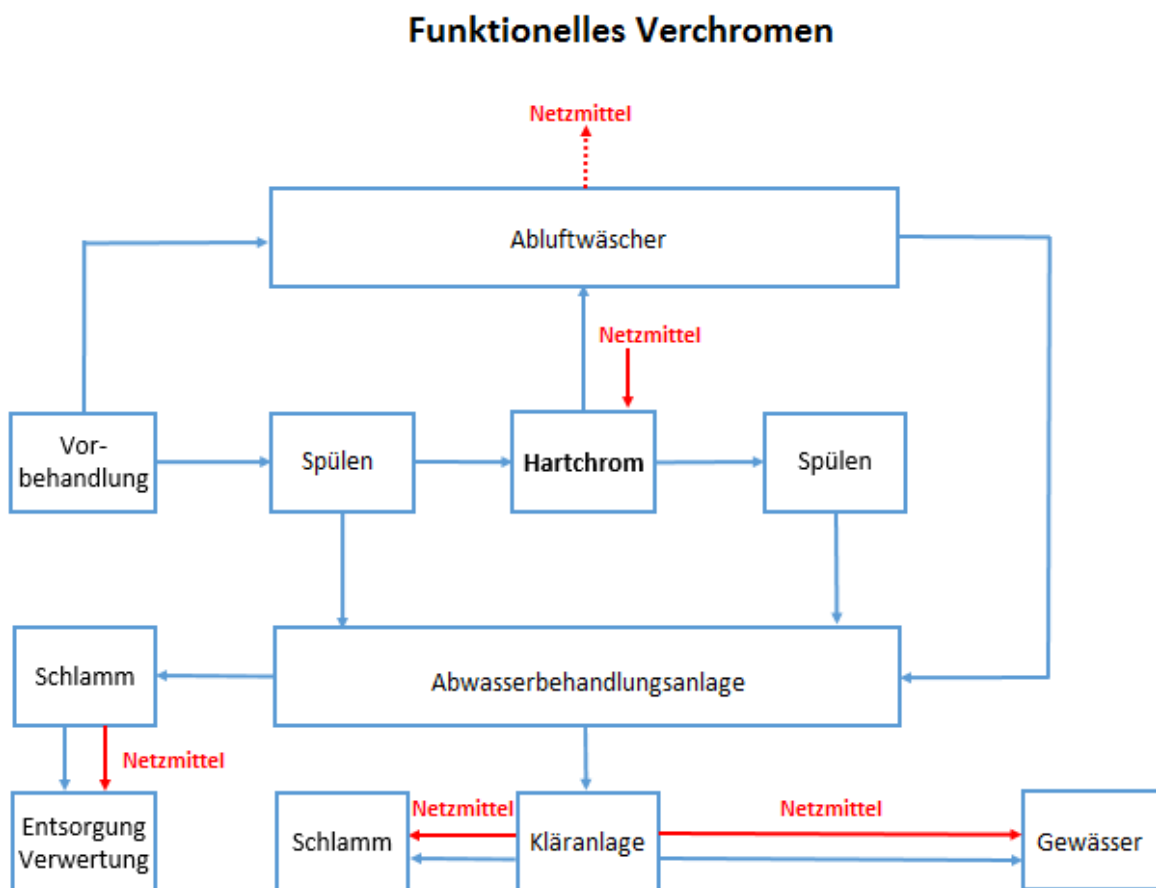
Alkalischen als schwer lösliche Hydroxide ausgefällt. Der anfallende Metallhydroxidschlamm wird als gefährlicher Abfall entsorgt oder verwertet.

Die meist fluorierten Netzmittel direkt in die Chrombäder oder bei großen Anlagen in entsprechenden Ansetzstationen zu dosiert.

Sofern die Netzmittel nicht bereits durch den Prozess im Chrombad selbst abgebaut werden, gelangen sie in den Abwasserpfad und verlassen den Betrieb größtenteils gelöst im behandelten Abwasser und zu einem geringen Teil auch durch Adsorption gebunden an den Metallhydroxidschlamm.

Bei funktionierenden Abluftreinigungsanlagen entsprechend dem Stand der Technik sind die Netzmittelemissionen über den Abluftpfad vernachlässigbar, da es sich um schwer flüchtige Substanzen handelt, die in der Prozesslösung bzw. den Spülwässern gelöst verbleiben.

Abbildung 2: Vereinfachtes Blockschaema funktionelles Verchromen



Quelle: Eigene Darstellung

4.2.1.5 Anzahl der Betriebe in Deutschland

In Deutschland gab es nach Schätzung des ZVO in 2017 ca. 2400 Galvaniken, und davon ca. 600 Betriebe, die Anlagen zur funktionellen Verchromung betreiben. Es handelt sich dabei sowohl um Firmen, die das funktionelle Verchromen als Inhouseprozess betreiben, als auch um sogenannte Lohngalvaniken, die diesen Prozess als externe Dienstleistung anbieten (ZVO 2018a).

Aufgrund der erforderlichen Zulassung unter REACH und der Zunahme der Chrom(VI)-freien Ersatzverfahren wird der aktuelle Bestand - Stand Ende 2019 - der Betriebe mit funktioneller Verchromung vom ZVO auf nur noch ca. 200 geschätzt.

4.2.1.6 Funktionelles Verchromen in geschlossenen Anlagen

Es gibt Anlagen, in denen funktionelles Verchromen in geschlossenen Reaktoren vorgenommen wird. Dabei kann sichergestellt werden, dass keine Chrom(VI)-Aerosole das System verlassen. Auf eine Verringerung der Oberflächenspannung und damit auf Netzmittel jeder Art kann daher verzichtet werden.

Ein Beispiel hierfür wird in Kapitel 6.2.4 beschreiben.

4.2.2 Dekoratives Verchromen (Glanzchrom)

Beim dekorativen Verchromen wird das Chrom derzeit noch überwiegend aus sechswertigen Chromelektrolyten abgeschieden. Der Ersatz durch Chrom(III)-Elektrolyte ist jedoch erheblich einfacher und daher bereits weiter vorangeschritten, als beim funktionellen 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 Gebrauchsdauer 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 sogenanntes 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 abzielen.

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.

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. (Blepp, Willand, Weber 2016)“

4.2.2.1 Eigenschaften von Glanzchromschichten

Im dekorativen Bereich werden ganz überwiegend Glanzchromschichten abgeschieden. Andere Anwendungen, wie Weichchromelektrolyte, werden bzw. wurden nur in Ausnahmefällen, z.B. für Oldtimerrestaurierungen eingesetzt. Diese erwähnten Anwendungen werden aber aufgrund ihrer geringen Bedeutung hier nicht näher betrachtet.

Bei der Glanzverchromung werden dünne Chromschichten in der Größenordnung von 0,2 bis 1,0 μm abgeschieden. Wegen der geringen Schichtdicken solcher Chromschichten wird der Glanz des fertig verchromten Werkstücks nicht nur von der Chromschicht selbst, sondern auch von

der darunterliegenden Schicht mitbestimmt. Meist wird aus optischen und Korrosionsschutzgründen vor der Chromschicht eine Nickelschicht abgeschieden. Ist die Unterschicht matt, wird auch die Chromschicht matt glänzen, man spricht dann von Mattchromschichten.

Die wesentlichen Eigenschaften der Glanzchromschichten sind:

- ▶ große Härte
- ▶ chemische Beständigkeit
- ▶ Korrosionsbeständigkeit
- ▶ glänzende Oberfläche und
- ▶ toxikologische Unbedenklichkeit

Glanzchromelektrolyte werden bei 28 -50°C betrieben und enthalten 150-250 g/l CrO₃. Die Elektroden bestehen meist aus Blei, oder Bleilegerungen.

In der Branche setzen sich seit 2019 zunehmend Glanzchromelektrolyte auf Chrom(III)-Basis durch. Ursprüngliche Probleme mit der abweichenden Farbigkeit der „gelbstichigen“ Chromoberflächen werden immer besser gelöst. Inzwischen gibt es Chrom(III) basierte Elektrolyte „welche identische Farbwerte liefern wie Oberflächen aus Chrom(VI)verfahren (Käzmann 2019b)“. Auf die Grenzen der Einsetzbarkeit Chrom(III)-basierter Glanzchrombäder wird in Kapitel 6.2.1.4eingegangen.

4.2.2.2 Einsatzgebiete des dekorativen Verchromens

Typische Einsatzgebiete des dekorativen Verchromens sind u.a.:

- ▶ Möbelindustrie: Drehstuhlfüße, Möbelbeschläge, Kleiderständer
- ▶ Sanitärindustrie: Badarmaturen
- ▶ Bauindustrie: Geländer, Leisten
- ▶ Autoindustrie: Interieurbereich, Türgriffe, Zierleisten etc.

Weiterhin wird das Verfahren eingesetzt für Leuchten, Medizintechnik, Luftfahrt, Maschinenbau, Zweiradindustrie, Haushalt, Elektro- und Hi-Fi und allgemeine für Konsumgüter.

4.2.2.3 Anlagengrößen

Die Anlagengrößen reichen beim Glanzverchromen von einem Wirkbadvolumen von 1 bis zu 30 Kubikmetern. Die meisten Anlagen weisen jedoch eine Größe von 4–20 m³ Wirkbadvolumen auf.

4.2.2.4 Sonderfall Schwarzverchromen

Einen Spezialfall des dekorativen Verchromens stellt das Schwarzverchromen dar. Durch erhöhte Stromdichte in Verbindung mit speziellen Zusätzen scheiden sich Chromoxide verschiedener Oxidationsstufen in amorphen Schichten ab. Auch schwefelhaltige Verbindungen, z.B. aus Thiocyanaten können zu Schwarzchromschichten führen. In Schwarzchrombädern können sich Cyanide bilden. Es ist daher mit einem mehr oder weniger hohen Anteil an Cyanid in den Elektrolyten und Spülwässern zu rechnen.

Durch den amorphen Schichtaufbau wird Licht absorbiert, sodass die Oberfläche tiefschwarz erscheint. Gegenüber den Glanzchromschichten weisen Schwarzchromschichten geringere

Oberflächenhärte aber besseren Korrosionsschutz auf. Zudem leiten Schwarzchromschichten den elektrischen Strom und die Wärme gut.

Schwarzchromelektrolyte werden bei Raumtemperatur bis max. 45°C betrieben und müssen daher oft gekühlt werden. Sie enthalten 290–450 CrO₃ g/l. Schwarzchrombäder enthielten PFOS in einem Konzentrationsbereich von 30-80 mg/l.

Eingesetzt wird das Schwarzverchromen hauptsächlich für Solarkollektoren, die Optikindustrie, Medizin- und Dentaltechnik, Messtechnik, Elektronikindustrie, Flugzeugbau, Waffentechnik und in der Fahrrad- und Möbelherstellung.

Die Grenzen des Schwarzverchromungsverfahrens bestehen vor allem in der niedrigeren Abriebfestigkeit und geringerer Härte der Schichten gegenüber Glanzchromschichten.

Bislang werden Schwarzchromschichten ganz überwiegend aus sechswertigen Chromelektrolyten abgeschieden. Inzwischen sind erste Schwarzchromelektrolyte auf der Basis von Chrom(III) auf dem Markt.

4.2.2.5 Anlagengrößen Schwarzverchromen

Die Anlagengrößen beim Schwarzverchromen reichen von einem Wirkbadvolumen von einigen Litern bis zu maximal 10 Kubikmetern. Die meisten Anlagen weisen jedoch eine Größe von 0,5 - 2 m³ Wirkbadvolumen auf.

4.2.2.6 Anforderungen an die Abwasserbehandlung

Für die Abwasserbehandlung aus dem dekorativen Verchromungsbereich gilt zunächst grundsätzlich analog das unter Abschnitt 4.2.1.4 zum funktionellen Verchromen Gesagte. Es sind allerdings einige Besonderheiten zu beachten. So lassen sich Anlagen zum dekorativen Verchromen nicht ohne weiteres abwasserfrei betreiben. Die abgeschiedenen Schichtdicken sind viel kleiner. Daher sind die Verweilzeiten der Werkteile im Chrombad erheblich kürzer als beim funktionellen Verchromen. Dies führt zu höheren Verschleppungsverlusten pro Zeiteinheit. Die Temperatur des Elektrolyten ist niedriger, sodass sich deutlich geringere Verdunstungsraten ergeben, als beim funktionellen Verchromen. Daraus resultiert ein Spülwasserüberhang, der zu deutlich höheren Abwassermengen führt. Manche Betriebe setzen Verdunstungs- oder Verdampfanlagen im Spülwasserkreislauf ein, um die ausgeschleppte Chromsäure und die darin enthaltenen Netzmittel zurückzugewinnen bzw. um dem System Wasser zu entziehen.

Abbildung 3: Verdunstungsanlage einer Anlage zum dekorativen Verchromen



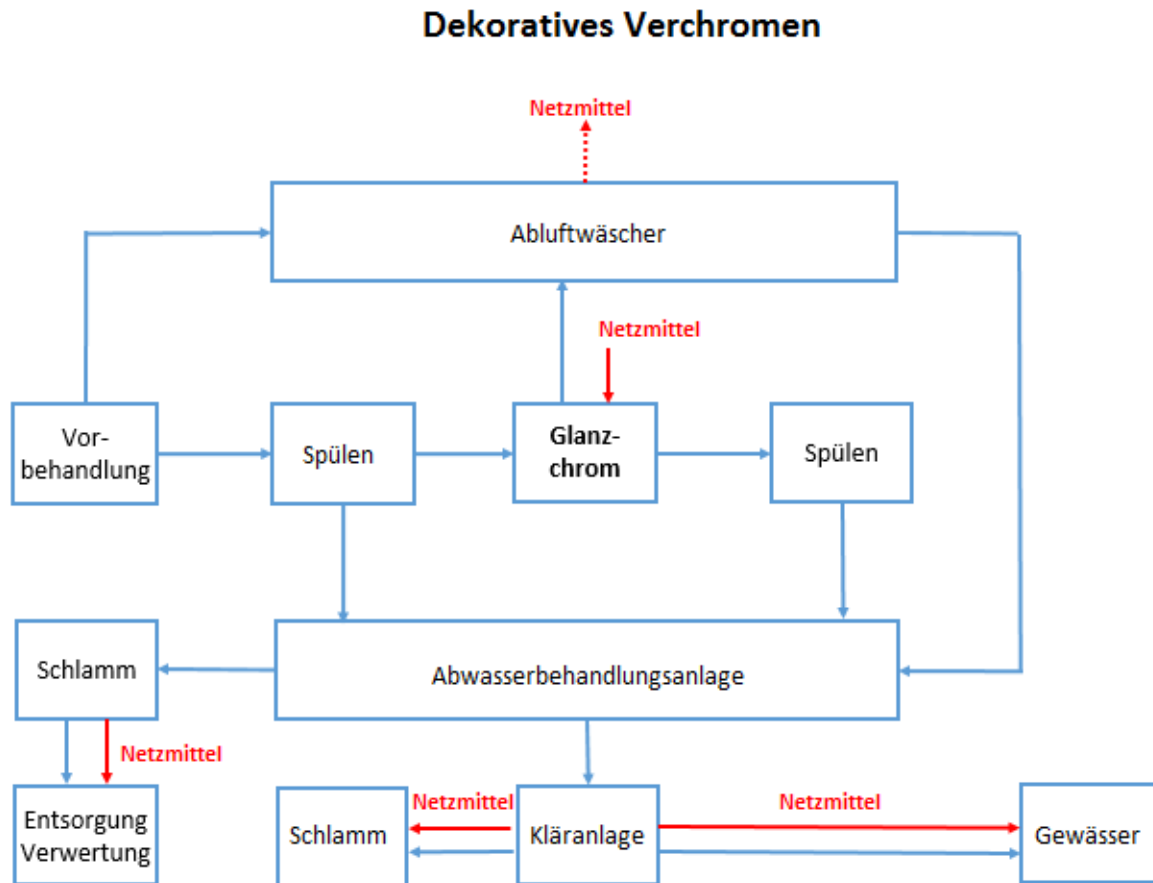
Quelle: IUW Integrierte Umweltberatung

In dem so geschaffenen, nahezu geschlossenen Kreislauf reichern sich Verunreinigungen, wie Fremdmetalle an, die dem Spülwasser durch Ionenaustauscher entzogen werden können. Die Regenerate dieser Ionenaustauscher enthalten nicht nur Fremdmetalle, sie enthalten auch Netzmittel und werden ebenso, wie die Waschwässer der Abluftwäscher in einer Abwasservorbehandlungsanlage auf Chrom(VI) mitbehandelt. Diese ressourcensparende Vorgehensweise kann heute beim dekorativen Verchromen ab einem Wirkbadvolumen des Chrom(VI)elektrolyten von 1m^3 als Stand der Technik angesehen werden.

Hinweis: auch die in Abschnitt 5.9.2 beschriebene Kunststoffgalvanik setzt eine vergleichbare Technik ein.

Die folgende Abbildung 4 zeigt den Prozess in stark vereinfachter Weise, d.h. ohne Verdunster- oder Verdampferanlage. Dennoch wird das Prinzip des Verbleibs der eingesetzten Netzmittel deutlich.

Abbildung 4: Vereinfachtes Blockschema dekoratives Verchromen



Quelle: Eigene Darstellung

4.2.2.7 Anzahl der Betriebe in Deutschland

In Deutschland gibt es nach Schätzung des ZVO in 2018 ca. 800 Betriebe, die Anlagen zur dekorativen Verchromung betreiben. Es handelt sich dabei sowohl um Firmen, die das dekorative Verchromen als Inhouseprozess betreiben, als auch um sogenannte Lohngalvaniken, die diesen Prozess als externe Dienstleistung anbieten (ZVO 2018a). Die Betriebe, die Kunststoffe dekorativ verchromen bilden eine eigene Gruppe und sind hierbei nicht mitgezählt.

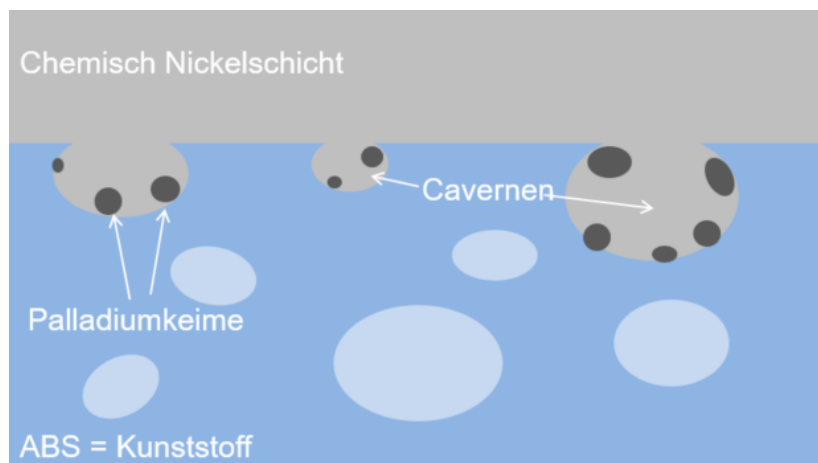
4.2.3 Galvanische Kunststoffmetallisierung und Kunststoffbeizen mit Chrom(VI)-haltigen Beizlösungen

PFOS wurde in der Vergangenheit in Chrom(VI)-haltigen Kunststoffbeizen eingesetzt. Dieser Verfahrensschritt wird im Unterschied zum Beizen von Metallen nicht als eigenständiger Verfahrensschritt durchgeführt, sondern immer in Kombination mit einer Weiterbehandlung des gebeizten Kunststoffes mit dem Ziel der metallischen Galvanisierung. Die Konzentration an CrO_3 in Kunststoffbeizen kann sehr hoch sein und bis zu 950 g/l betragen. Die meisten Kunststoffbeizen enthalten heute aber nur noch Gehalte von 300–450 g/l. Die PFOS-Konzentrationen in den Kunststoffbeizen betragen 20–50 mg/l. Heute darf PFOS nicht mehr in Kunststoffbeizen eingesetzt werden, da die Ausnahme hierfür in der Stockholmer Konvention bzw. der POP-Verordnung abgelaufen ist.

„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) geätzt. Chemisch angegriffen wird hierbei nur die Butadien-Komponente. Als Beizlösung wird überwiegend eine hochkonzentrierte Chromschwefelsäurelösung bei erhöhten Temperaturen eingesetzt. Um eine Benetzbarkeit der hydrophoben Kunststoffoberflächen zu erzielen, muss der Chromschwefelsäure ein darin beständiges Tensid zugesetzt werden. Hierfür wurde früher PFOS eingesetzt (Blepp, Willand, Weber 2016).“ Als Alternativen zu PFOS werden hier heute überwiegend polyfluorierte Netzmittel eingesetzt.

In die Cavernen werden Palladiumionen eingebracht (sogenannte „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 außenstromlos arbeitenden Nickelelektrolyten 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. Die folgende Skizze zeigt einen Schnitt durch die entstandene Oberfläche:

Abbildung 5: Prinzip-Skizze Kunststoffmetallisierung



Quelle: eigene Darstellung

Auf die so elektrisch leitfähig gewordene Oberfläche aufbauend, können dann weitere Metalle (Schichtfolge meist Kupfer, Nickel, Chrom) abgeschieden werden. Chrom ist nach wie vor die bevorzugte Endoberfläche für die überwiegende Mehrheit der galvanisierten Kunststoffteile. Auch bei der abschließenden dekorativen Verchromung kommen PFOS-Alternativen zum Einsatz.

4.2.3.1 Einsatzgebiete der galvanischen Kunststoffmetallisierung

- ▶ Typische Einsatzgebiete für die galvanische Kunststoffmetallisierung sind:
- ▶ Automobilindustrie: Interieur und Exterieur, Türgriffe, Zierleisten und Embleme
- ▶ Sanitärindustrie: Brausen

Weitere Anwendungen sind u.a.: Modeschmuck, Uhren, Film- und Fotokameras, Elektronikgeräte, Haushaltswaren, Möbelbeschläge, Musikindustrie, Geschenkartikel etc.

4.2.3.2 Anlagengrößen

Die Anlagengrößen liegen sowohl bei den Kunststoffbeizen als auch bei den nachgeschalteten Glanzchrombädern meist in einem Wirkbadvolumenbereich von 3-20 Kubikmetern.

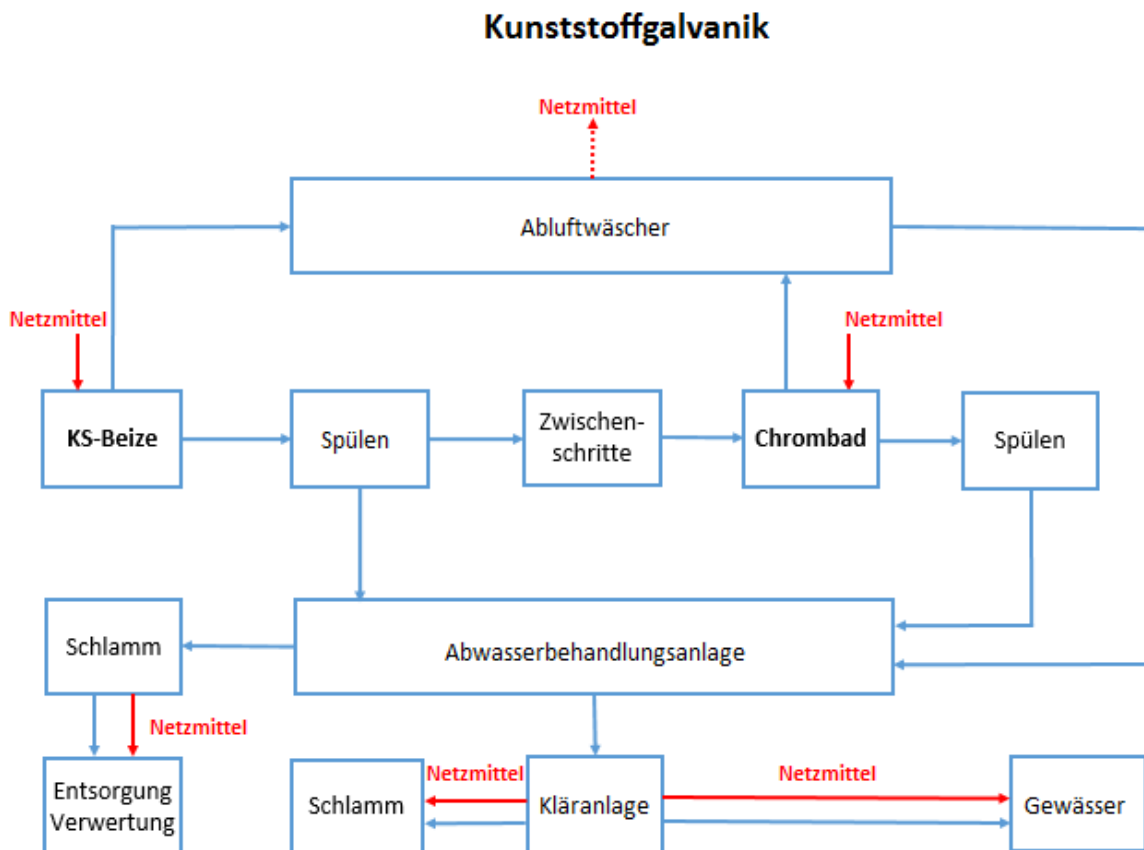
4.2.3.3 Anforderungen an die Abwasserbehandlung

Für die Abwasserbehandlung von Chrom-(VI)-haltigen Abwasserteilströmen aus der galvanischen Metallisierung von Kunststoffen gilt zunächst grundsätzlich analog das für den dekorativen Verchromungsbereich unter 4.2.2.6 Gesagte. Im Unterschied dazu fällt jedoch Netzmittel- und Chrom-(VI)-haltiges Abwasser nicht nur aus den Glanzchrombädern, sondern zusätzlich aus dem Bereich des Kunststoffbeizens an. Beim Beizen von Kunststoffen wird bestimmungsgemäß ein Teil des Chrom(VI) in der Beize zu Chrom(III) reduziert. Um diesen Vorgang umzukehren wird die Beize in Zeiten der Betriebsruhe elektrochemisch behandelt wobei das gebildete Chrom(III) an einer Titananode zu Chrom (VI) reoxidiert wird. Zudem werden organische Ballastsubstanzen abgebaut. Dabei handelt es sich um eine Badpflegemaßnahme, die die Standzeit der Beize beträchtlich erhöht.

Es wurde gezeigt, dass selbst perfluorierte Substanzen wie PFOS und PFBS bei diesem Prozess elektrochemisch abgebaut werden (Fath 2008).

Das unten stehende Schaubild zeigt den Prozess in stark vereinfachter Weise, d.h. ohne elektrochemische Badpflegemaßnahmen oder Verdunstertechnik. Dennoch wird das Prinzip des Verbleibs der eingesetzten Netzmittel deutlich.

Abbildung 6: Vereinfachtes Blockschema Kunststoffmetallisierung



Quelle: Eigene Darstellung

4.2.3.4 Besonderheiten der Kunststoffmetallisierung

Der Prozess der Kunststoffmetallisierung unterscheidet sich im Vergleich zur Verchromung von Metallen dadurch, dass die Kunststoffoberfläche, die den elektrischen Strom zunächst nicht leitet, erst leitfähig gemacht werden muss. Hierzu werden bislang überwiegend Chrom(VI)-haltige Beizlösungen eingesetzt. Die Netzmittelemissionen sind aus diesem Prozess daher grundsätzlich höher, da sowohl in der Kunststoffbeize, als auch dem nachfolgenden dekorativen Verchromungsbad Netzmittel im Einsatz sind. Ein abwasserfreier Prozess, wie beim funktionellen Verchromen, ist hier nicht möglich.

4.2.3.5 Anzahl der Betriebe in Deutschland

In Deutschland gibt es nach Schätzung des ZVO in 2018 ca. 30 Betriebe, die Anlagen zur galvanischen Kunststoffmetallisierung betreiben. Es handelt sich dabei sowohl um Firmen, die die galvanische Kunststoffmetallisierung als Inhouseprozess betreiben, als auch um sogenannte Lohngalvaniken, die diesen Prozess als externe Dienstleistung anbieten (ZVO 2018a). Aufgrund der allgemeinen Marktentwicklung und dem Trend zu immer leichteren Bauteilen vor allem in Transportmitteln ist damit zu rechnen, dass der Anteil der Kunststoffgalvanikanlagen an den gesamten Galvanikanlagen in Deutschland in Zukunft steigen wird.

4.2.4 Entchromen von Gestellen und Fehlchargen als Quelle von PFAS

In der Literatur wird der Verfahrensschritt des Entchromens als mögliche Emissionsquelle für Netzmittel nicht erwähnt. Entchromt werden zum einen Fehlchargen, also Werkteile bei deren Verchromungsprozess Fehlstellen entstanden und deren Chromüberzug wieder entfernt werden muss. Zum anderen werden die Gestelle die dem Transport der Werkteile durch den Galvanoautomaten dienen und auf deren metallischen Kontaktstellen unbeabsichtigt Chrom abgeschieden wird, entchromt. Nasschemisch entchromt wird je nach Grundmaterial entweder durch ein chemisches Tauchverfahren unter Einsatz von Säuren oder elektrolytisch, wobei die Gestelle bzw. Werkstücke als Anode geschaltet werden in sogenannten Chromstripperlösungen, z.B. auf Natronlaugebasis.

Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, kann der Verfahrensschritt der Gestellmetallisierung zu PFAS-Emissionen von unerwarteter Stelle in den Abwasserpfad führen. In der dort untersuchten Entmetallisierungslösung wurden 1900 µg/l 6:2 FTS nachgewiesen. Bei diesen Prozessen können die zuvor beim Verchromungsprozess eingesetzten Netzmittel von den Galvanikgestellen desorbiert werden und über das Behandeln der Entchromungslösung oder der entstehenden Spülwässer in den Abwasserpfad gelangen.

4.2.5 Entfettungslösungen als Quelle von PFAS

Eine weitere, bisher unbeachtete Quelle von PFAS können verbrauchte Prozesslösungen von Entfettungsbädern sein. Wie in Kapitel 3.6 gezeigt wird, können PFAS an kunststoffummantelte Gestelle adsorbieren und bei deren Weiterverwendung wieder desorbieren. Dies kann zu erhöhten PFAS-Konzentrationen in der Entfettungslösung führen. Im Falle einer Ultraschallentfettung, die bei 70°C betrieben wurde, wurden 2300 µg/l 6:2 FTS in der ausgearbeiteten Entfettungslösung nachgewiesen. Da Entfettungslösungen und deren Spülwässer üblicherweise nicht auf PFAS behandelt werden, gelangen die darin enthaltenen PFAS unbehandelt in das Abwasser von Galvaniken.

4.2.6 Potenzielle Erhöhung des Störfallpotentials bei der Umstellung von Chrom(VI) auf Chrom(III)

In diesem Unterkapitel wird in einem kurzen Abriss auf das Störfallpotential bei der Umstellung von Chrom(VI) auf Chrom(III) im Sinne der 12. Bundesimmissionsschutzverordnung eingegangen. Dies ist auch im Lichte der 12 Kriterien zur Bestimmung des Standes der Technik in Wasserhaushaltsgesetz (WHG), Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) und im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) geboten. Insbesondere ist hier das Kriterium Nr.11 „Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für den Menschen und die Umwelt zu verringern“ zu beachten.

Unfälle mit Giftgasentwicklung sind bei der Umstellung von Chrom(VI) auf Chrom(III)-Verfahren nicht ausgeschlossen. Das Potential für gefährliche chemische Reaktionen in Galvaniken ist allgemein relativ hoch. In Galvaniken wird eine Vielzahl teils hochkonzentrierter Chemikalien eingesetzt, die teils exotherme chemische Reaktionen, oft unter Bildung von Giftgasen, miteinander eingehen können. Demgegenüber steht im Gegensatz zur chemischen Industrie vor allem in kleineren Betrieben oft kein ausreichend ausgebildetes Personal zur Verfügung. Daher kommt es immer wieder zu Unfällen mit Giftgaswolken durch unbeabsichtigtes Vermischen von Chemikalien. „Dies gilt auch für das Ablassen von Abwasser (insbesondere Konzentrate) in falsche Sammelbecken (Willand 2014)“

Bei diesem Übergang werden aus Gründen der Prozesssicherheit und Lieferkontinuität meist eine Zeit lang sowohl Chrom(VI)-haltige, als auch Chrom(III)-haltige Prozesslösungen gleichzeitig betrieben. In der Vergangenheit bestanden meist keine Bedenken beim Vermischen von Spülwässern oder Prozesslösungen verschiedener Chrombäder, da diese Elektrolyte alle auf Chrom(VI)-Basis aufgebaut waren. Chrom(III)-haltige Chrombäder auf Chlorid-Basis und deren Spülwässer enthalten jedoch Chloridionen in ausreichend hoher Konzentration, dass beim Vermischen dieser Lösungen mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen in den Sammelbecken der Abwasserbehandlungsanlage durch Oxidation freies Chlorgas entstehen kann. Mindestens ein Chlorgasunfall ist bekannt, der auf diese Weise entstanden ist.

An Stelle der bisherigen Praxis des sorglosen Vermischens von Chromelektrolyten bzw. deren Spülwässer sollte daher vor allem beim Einsatz von Chrom(III)-elektrolyten auf Chloridbasis eine Einzelfallbetrachtung vorgenommen werden. Hier ist ggf. die Getrennthaltung dieser Prozesslösungen und deren Spülwässern bei der Abwasserbehandlung und vor allem bei der Abfallsammlung- und Entsorgung erforderlich.

5 Netzmitteleinsatz und -emissionen nach Art und Menge

5.1 Allgemeines zum Einsatz von Netzmitteln und deren Emissionen

Die Inhaltsstoffe und Konzentrationen der eingesetzten Netzmittelgemische wurden anhand von Hersteller- und Betreiberangaben ermittelt. Hierbei werden perfluorierte, polyfluorierte und fluorfreie Produkte unterschieden. Grundsätzlich wäre die chemisch-analytische Auftrennung der in der Oberflächenbranche eingesetzten Netzmittelgemische in Einzelstoffe und anschließender chemischer Analyse der enthaltenen Netzmittel mit Konzentrationsbestimmung wünschenswert.

Eine analytische Einzelstoffaufklärung der eingesetzten Netzmittelgemische würde den Rahmen des vorliegenden Projektes sprengen und ist daher nicht Bestandteil dieser Studie.

5.2 Befragung der Netzmittelanwender

Zur Ermittlung des jährlichen Netzmittleinsatzes im Chrom(VI)-Bereich der Oberflächenbranche wurde daher der Weg einer Befragung der Netzmittelanwender mit Hilfe eines Fragebogens beschritten.

Gemeinsam mit dem Umweltbundesamt wurde ein zweiseitiger Fragebogen erstellt. Betreiber von Anlagen für dekorative Verchromung, funktionelle Verchromung (Hartverchromung) oder Kunststoffgalvanikanlagen wurden per Email kontaktiert und um Auskunft gebeten. Der Fragebogen findet sich in Anlage A.

Er enthält Fragen zu folgenden Punkten:

- ▶ Allgemeine Information - Kontaktdaten, Branche und Produktionsbereich;
- ▶ Anlagenklassifizierung - Klassifizierung der betriebenen Anlagen mit Einsatz von Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen nach Anlagenart (Hartverchromung, Dekorative Verchromung oder Kunststoffbeize);
- ▶ Einsatzort und Netzmittelverbrauch - pro betriebener Anlage wurden Daten abgefragt bezüglich
 - dem gesamten Wirkbadvolumen und dem Wirkbadvolumen mit Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen;
 - Anlagendetails (Baujahr, Klassifizierung);
 - Netzmittelverbrauch (Namen der Netzmittel; Verbrauch in kg/a);
 - Durchgeführte Reduzierung/Behandlungsmaßnahmen im Prozess/Abwasser, ihre Einsatzfähigkeit in anderen Anlagen und die Netzmittelkonzentration (Wirkstoff) im Abwasser;
- ▶ Alternativverfahren - Verwendung von Alternativverfahren zu Oberflächenbehandlung mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen.

Für die Ermittlung der relevanten Betriebe wurde ein mehrstufiges Vorgehen gewählt:

Zunächst wurden die Betriebe ermittelt, die an den Erhebungen der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) im Rahmen der Berichtspflichten nach EU-Richtlinie 2006/122/EG zur Benutzung von PFOS in Galvaniken teilgenommen hatten (BAuA-Inventardaten aus dem Jahr 2009). Dieser Datenstamm wurde durch IUW aktualisiert und mit

inzwischen neu bekannt gewordenen oder umfirmierten Firmen ergänzt. In einem dritten Schritt wurden zusätzlich die Betriebe aufgenommen, die durch Zulassungsverfahren für Chromtrioxid nach REACH bekannt wurden. Diese Datenrecherche wurde vom Öko-Institut durchgeführt. Auf diese Weise wurden 130 für das Projekt relevante Firmen identifiziert, an die der Fragebogen versendet wurde.

Parallel dazu konnte der Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO) dafür gewonnen werden, seine Mitgliedsbetriebe ebenfalls mit der Bitte um Teilnahme an der Fragebogenaktion anzuschreiben. Mit 125 Mitgliedbetrieben kam der ZVO hierbei auf eine vergleichbare Anzahl an Betrieben. Die Schnittmenge war aus Datenschutzgründen unbekannt.

Seitens des UBA wurde akzeptiert, dass es bei dieser Herangehensweise voraussichtlich zu einer unbekanntem Anzahl an Doppelanfragen bei Firmen kam. Es gingen keinerlei Beschwerden hierzu seitens der angeschriebenen Betriebe ein.

Der Rücklauf aus den beiden o.g. Aktionen war überschaubar. Insgesamt wurde der Fragebogen von 30 Firmen ausgefüllt und zurückgesendet. Der kleinere Teil der Rückläufer (12) ging auf die Anfrage des ZVO zurück. In 30% der Fälle waren Nachfragen bzw. Klärungsgespräche mit den Firmen erforderlich.

Zum Teil handelte es sich um Firmen, die Oberflächenbehandlung für unterschiedliche Bereiche als Dienstleistung anbieten. Diese Betriebe werden Lohngalvaniken genannt. In einigen Fällen waren Firmen auf einen bestimmten Bereich spezialisiert (z.B. Sanitärbereich oder Automobilzulieferer) oder es waren Firmen, die ihre Galvanik als eigene Betriebsgalvanik („Inhouse“) betreiben, z.B. für Maschinenbau oder in der Tiefdruckzylinder-Herstellung.

Insgesamt betreiben die 30 Firmen Anlagen mit einem Wirkbadvolumen von ca. 2.800 m³. Davon sind ca. 940 m³ Wirkbäder mit Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen (vereinzelt wurden keine Angaben zum Gesamtwirkbadvolumen gemacht). Für die Anlagen mit Chrom(VI)-haltigen Lösungen summiert sich der gesamte Netzmittelverbrauch auf ca. 19,82 t/Jahr. Weitere Details sind in den folgenden Abschnitten spezifiziert.

Bei der Datenerhebung fiel auf, dass es keine Rückmeldungen von Betrieben mit kleinen Chrom(VI)-Wirkbadvolumen von unter 1000 Litern gab, obwohl auch solche Betriebe mit dem Fragebogen angeschrieben wurden. Die Tatsache, dass kleine Betriebe oder Betriebe mit kleinen Anlagen in dieser Umfrage unterrepräsentiert sind, sollte bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass kleine Betriebe über weniger personelle Ressourcen und Know-how verfügen, um eine derartige Fragebogenaktion adäquat zu beantworten.

Die nachfolgenden Ergebnisse werden auf Basis des Fragebogenrücklaufes bewertet.

5.3 Ergebnisse der Befragung der Netzmittelanwender

5.3.1 Marktanteile der Chemikalienformulierer

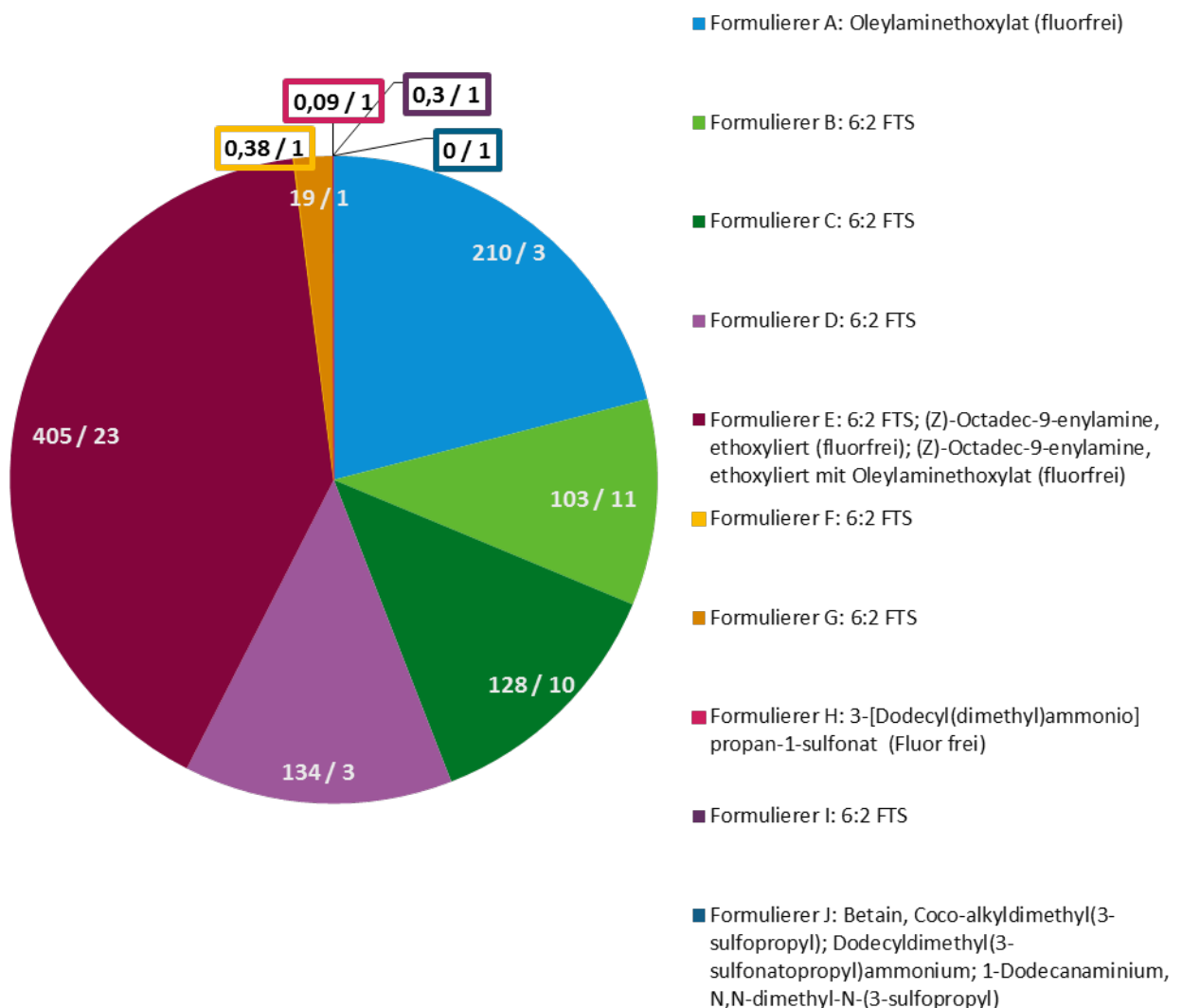
Bei den Angaben zur Verwendung von Netzmitteln werden in den Fragebögen Produkte von neun unterschiedlichen Chemikalienformulierern aufgeführt. Da es sich um die Angaben von nur 30 Firmen handelt, kann nicht davon ausgegangen werden, dass der gesamte deutsche Markt damit vollständig repräsentativ abgedeckt werden konnte.

Abbildung 7 zeigt, wie sich die Anzahl der Chemikalienformulierer auf die jährlich verbrauchten Wirkstoffmengen verteilen, sowie wie sich die Anzahl der Chemikalienformulierer auf die

Gesamtanzahl der Anlagen verteilt. Aus den Unterschieden lässt sich ablesen, dass die Produkte mancher Formulierer nur in sehr geringen Mengen verbraucht werden (z.B. Formulierer F, H und I), wohingegen die Produkte anderer Formulierer nur in vergleichsweise wenigen Anlagen genutzt werden, dort aber in überproportional hohen Mengen verbraucht werden (z.B. Formulierer A). Formulierer A liefert nur fluorfreie Netzmittel an die Betriebe der Anwenderbefragung. Das zeigt erwartungsgemäß, dass der Verbrauch fluorfreier Netzmittel gegenüber fluorhaltigen Netzmitteln deutlich höher ist. Der Formulierer E ist Marktführer und liefert sowohl fluorhaltige, als auch fluorfreie Netzmittel an die befragten Firmen.

In Abbildung 7 ist für jeden Chemikalienformulierer die Wirkstoffmenge der vermarkteten Netzmittel angegeben. Auf dieser Basis ist eine erste Unterscheidung möglich zwischen polyfluorierten (z.B. 6:2 FTS) und fluorfreien Netzmitteln (z. B. Oleylaminethoxylat(Z)-Octadec-9-enylamin). Die im Anwenderfragebogen gemachten Angaben zeigen, dass nur von Formulierer E fluorfreie und fluorhaltige Netzmittel bezogen wurden.

Abbildung 7: Verteilung der Netzmittelhersteller (Formulierer) auf Basis des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in kg; für 2017) der befragten Anwender / Angabe der Anzahl der Anlagen

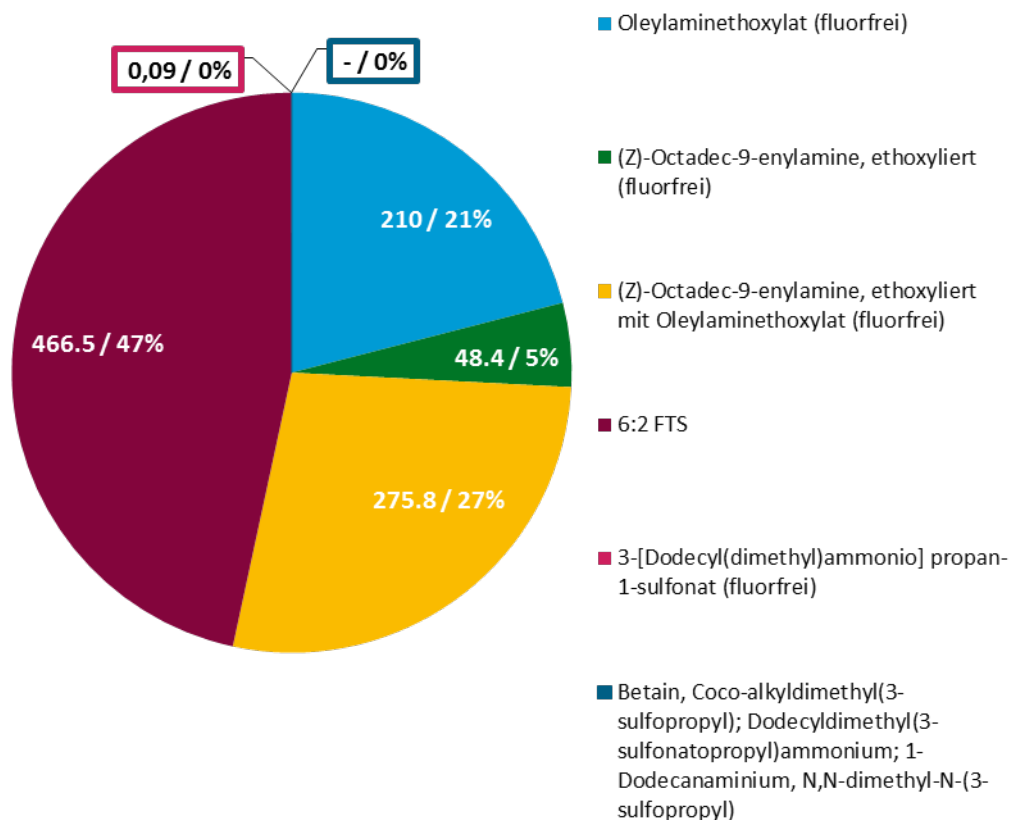


Quelle: Eigene Darstellung

Abbildung 8 zeigt die berechneten Marktanteile der einzelnen Wirkstoffe auf Basis des im Anwenderfragebogen angegebenen jährlichen Wirkstoffverbrauches. Auf Basis dieser Darstellung wird klar, dass der Anteil von 6:2 FTS (fluorhaltig) am gesamten Netzmittelverbrauch im Bereich der Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen bei ca. 47,5 % liegt. Die folgenden zwei fluorfreien Netzmittel werden in größeren Mengen verwendet. Der Verbrauch des Gemisches aus (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert und Oleylaminethoxylat liegt bei ca. 27,1%. Ein Oleylaminethoxylat-basiertes Netzmittel weist einen Mengenverbrauch von ca. 20,6% auf.

6:2 FTS ist das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Substitut für PFOS. Fluorfreie Netzmittel werden seltener eingesetzt. Ihr Verbrauch ist aber für denselben Anwendungsfall sehr viel höher, da sie unter den stark oxidativen Bedingungen in Chromschwefelsäure schnell abgebaut werden.

Abbildung 8: Marktanteile der fluorfreien und fluorhaltigen Netzmittel auf Basis des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in kg; für 2017) der befragten Anwender



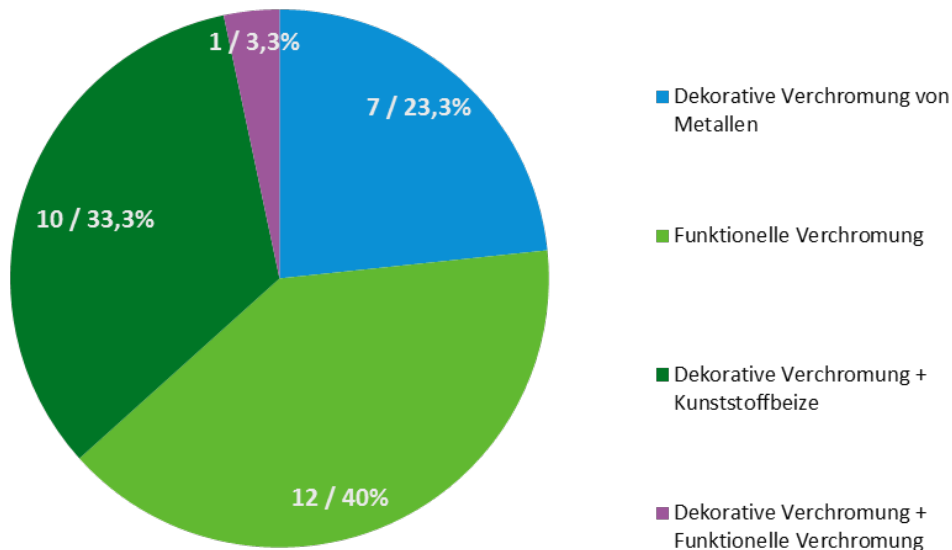
Quelle: Eigene Darstellung

5.3.2 Verteilung der Betriebe nach Einsatzbereich

Von den 30 Firmen, die an der Fragebogenaktion teilnahmen, sind die meisten in nur einem einzelnen Bereich aktiv. 12 Betriebe betreiben nur Anlagen zum funktionellen Verchromen. Ein Betrieb verchromt sowohl dekorativ, als auch funktionell. 7 Betriebe sind nur in der dekorativen Verchromung von Metall aktiv und 10 Betriebe betreiben die dekorative Verchromung von Kunststoffen. Diese 10 Betriebe betreiben verfahrensbedingt auch Kunststoffbeizen.

Abbildung 9 zeigt die Anzahl und prozentuale Verteilung der Verfahren in den Betrieben.

Abbildung 9: Verteilung der Firmen nach Anwendungsbereich in Anzahl und Prozent auf Basis der Anwenderbefragung



Quelle: Eigene Darstellung

5.3.3 Ermittlung der Wirkstoffmengen bei Angabe von Konzentrationsbandbreiten

Die Ermittlung der Wirkstoffmengen (M) erfolgte auf Basis der Konzentration des Wirkstoffs im verwendeten Netzmittel (c in %) und dem jährlichen Verbrauch des Netzmittels (V_j in m^3 /Jahr).

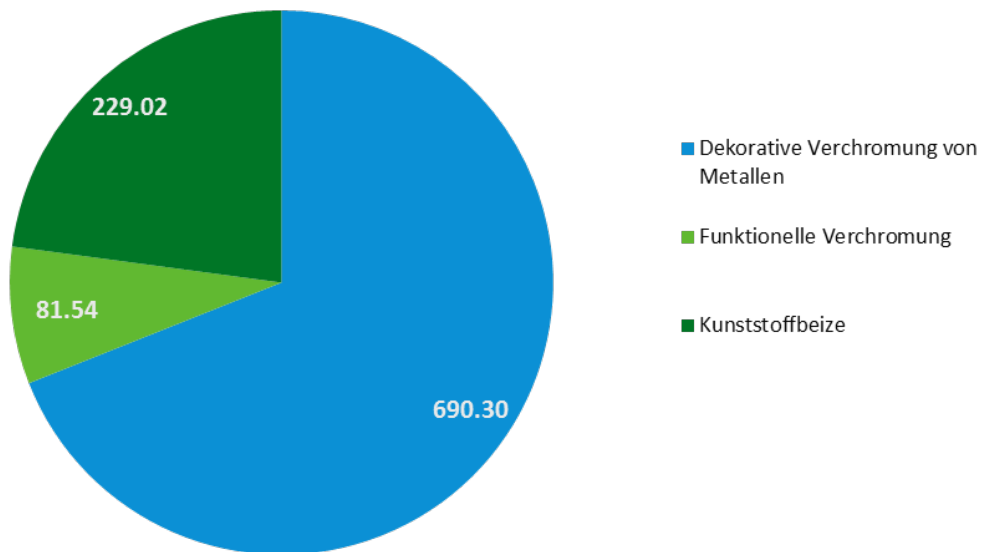
$$M = V_j * c$$

Die Konzentrationen waren zum Teil von den angefragten Anwendern im Fragebogen angegeben worden, zum Teil wurden sie aus den Sicherheitsdatenblättern der jeweiligen Netzmittel übernommen (siehe Abschnitt 5.6 für weitere Details).

Bei allen Wirkstoffen wurde der Mittelwert der angegebenen Konzentrationsbandbreite im Sicherheitsdatenblatt (SDB) eingesetzt, sofern keine genaueren Angaben vorlagen. Bei Netzmittelgemischen mit mehreren Wirkstoffen, basiert die Berechnung auf der Wirkstoffkomponente mit der höchsten Konzentration. Beispielsweise geben die SDB für 6:2 FTS unterschiedliche Wirkstoffkonzentrationen an, die in Konzentrationsbereichen zwischen 1% und bis zu 10% liegen.

Ergebnis: Die verbrauchte Netzmittelwirkstoffmenge betrug für die 30 Betriebe im Jahr 2017 ca. 1000 kg, wobei ca. 690,3 kg in der dekorativen Verchromung, ca. 81,5 kg in der funktionellen Verchromung und ca. 229 kg in der Kunststoffbeize verbraucht wurden (Abbildung 10). Diese Angaben beziehen sich auf die Wirkstoffe, nicht auf die zum Einsatz gekommenen, verdünnten Lösungen.

Abbildung 10: Darstellung der Verteilung des jährlichen Wirkstoffmengenverbrauchs (in Kg; für 2017) nach Anwendungsbereich in der Anwenderbefragung



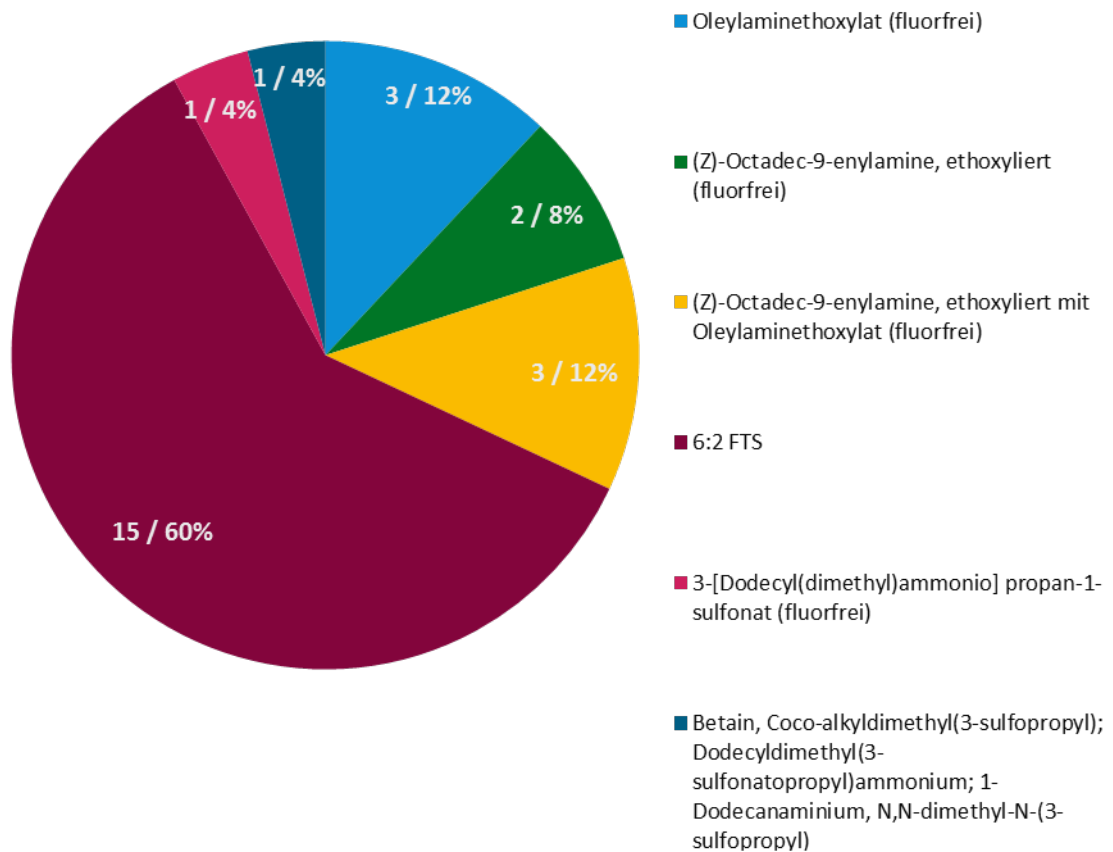
Quelle: Eigene Darstellung

Die folgenden Abschnitte zeigen die Verwendung und den Verbrauch von polyfluorierten und fluorfreien Netzmitteln in den drei Anwendungsbereichen dekorative Verchromung, funktionelle Verchromung und Kunststoffbeize.

5.3.4 Netzmittel in der dekorativen Verchromung

Von den 30 Netzmittelanwendern, die an der Fragebogenaktion teilnahmen, arbeiten 18 im Bereich der dekorativen Verchromung von Metallen bzw. Kunststoffen. Diese 18 Firmen betrieben insgesamt 25 Anlagen zur dekorativen Verchromung. Fünf unterschiedliche Netzmittel wurden im Bereich der dekorativen Verchromung angewendet, wobei zwei von diesen Netzmitteln ähnliche chemische Komponenten beinhalten (siehe Abbildung 11). 6:2 FTS war das häufigste eingesetzte Netzmittel und wurde in ca. 60% der Betriebe angewendet.

Abbildung 11: Verwendung unterschiedlicher Netzmittel in der dekorativen Verchromung – Anzahl /Anteil der Anlagen in der Anwenderbefragung

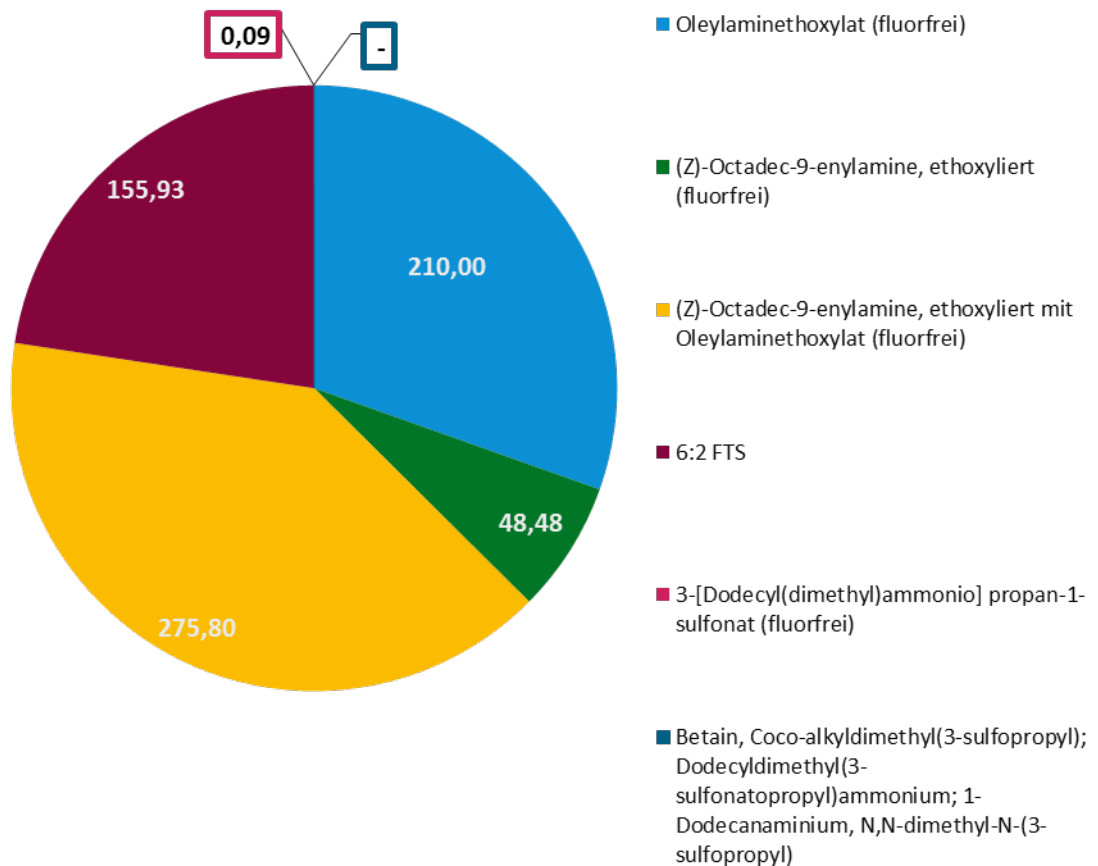


Quelle: Eigene Darstellung

6:2 FTS-haltige Netzmittel enthalten relativ niedrige Konzentrationen des aktiven Wirkstoffs. Der Mengenverbrauch des fluorhaltigen Wirkstoffs im Anwendungsbereich ist deutlich niedriger als der Verbrauch der fluorfreien Wirkstoffe: Oleylaminethoxylat, (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert; (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert, und Oleylaminethoxylat; 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat und Betain.

Dies geht auch aus der Darstellung der verbrauchten Mengen in Abbildung 12 hervor.

Abbildung 12: Wirkstoffe, die 2017 in der dekorativen Verchromung verbraucht wurden (Mengen in kg) in der Anwenderbefragung



Quelle: Eigene Darstellung

Im Jahr 2017 wurden in den 13 untersuchten Firmen 155,93 kg 6:2 FTS verbraucht. Von den fluorfreien Wirkstoffen wurden 210 kg Oleylaminethoxylat; 175,8 kg (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxiliert mit Oleylaminethoxylat und 48,5 kg (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxiliert in den untersuchten Firmen verbraucht, sowie unbedeutende Mengen zweier anderer Netzmittel.

5.3.5 Netzmittel in der funktionellen Verchromung

13 der 30 Firmen waren in der funktionellen Verchromung aktiv. Sie betrieben insgesamt 18 Anlagen. In allen Betrieben wurde nur das polyfluorierte Netzmittel 6:2 FTS verwendet. Ein einzelner Betrieb meldete zunächst ein fluorfreies Netzmittel. Dieser Betrieb, konnte jedoch keine weiteren Angaben zum Wirkstoff und dessen Jahresverbrauch machen. Durch weitere Recherchen konnte aber auch in diesem Anwendungsfall im Nachhinein 6:2 FTS als Wirkstoff ermittelt werden.

Im Jahr 2017 wurden in den 13 untersuchten Firmen mit funktioneller Verchromung 81,54 kg 6:2 FTS verbraucht.

5.3.6 Netzmittel in der Kunststoffbeize

Zehn der 30 Firmen betreiben Kunststoffgalvaniken. Sie betreiben insgesamt 12 Kunststoffbeizanlagen. In der Kunststoffbeize wurde bei den befragten Unternehmen ausschließlich 6:2 FTS eingesetzt. In 2017 wurden in den 10 Firmen 229 kg 6:2 FTS verbraucht.

5.4 Versuch der Ermittlung der Netzmittelverbräuche bei den Chemikalienhändlern

Parallel zur Fragenbogenaktion bei den Netzmittelanwendern wurde versucht, die Netzmittelverbräuche direkt bei den Chemikalienformulierungsfirmen der Oberflächenbranche zu erfragen. Die Befragung ergab jedoch nur wenig konkrete Ergebnisse. Nur eine Firma gab in einer persönlichen Mitteilung an, im Chrom(VI)-Bereich nur noch 50 kg 6:2 FTS (Reinsubstanz) pro Jahr zu verkaufen. Nachdem absehbar war, dass auf diesem Weg deutlich weniger als 50 % des tatsächlichen jährlichen Netzmittelverbrauches geklärt werden könnten, wurde die Befragung eingestellt.

Im September 2019 hat der Zentralverband Oberflächentechnik e.V. (ZVO), den jährlichen Verkauf von 6:2 FTS in der Oberflächenbranche bei der überwiegenden Anzahl der Chemikalienformulierer größenordnungsmäßig ermittelt. Für weitere Information siehe Abschnitt 5.5, unter „Vergleich des hochgerechneten 6:2 FTS-Verbrauches mit Angaben aus anderen Quellen“.

5.5 Hochrechnung auf den bundesweiten Wirkstoffverbrauch

Die Hochrechnung auf den bundesweiten Wirkstoffverbrauch erfolgte auf Basis der in der Fragebogenaktion gewonnenen Daten und den Angaben des ZVO zur jeweiligen Anzahl der Betriebe. Der Gesamtwirkstoffverbrauch wurde in jedem Bereich auf Grundlage der gemeldeten Netzmittelverbräuche und Netzmittelkonzentrationen ermittelt. Dieser wurde auf die vom ZVO genannte Gesamtanzahl der Betriebe dieses Bereiches proportional hochgerechnet.

Dekorative Verchromung

Im Jahr 2017 waren in Deutschland ca. 800 Betriebe im Bereich der dekorativen Verchromung tätig (ZVO 2018a). Nur 17 dieser Betriebe nahmen an der Fragebogenaktion teil. Aufgrund dieser relativ geringen Zahl der kooperativen Betriebe, ist die Hochrechnung mit großen Unsicherheiten behaftet.

Am Beispiel des am häufigsten eingesetzten PFOS-Ersatzstoffes, dem 6:2 FTS, zeigt sich, dass dennoch eine realistische Größenordnung für den Netzmittelverbrauch ermittelt wurde. In der Summe liegen der vom ZVO unabhängig von der vorliegenden Erhebung durch Befragung von Chemikalienformulierern ermittelte Jahresverbrauch an 6:2 FTS und der aufgrund der Fragebogenaktion hochgerechnete bundesweite Verbrauch nur etwa 15% auseinander.

Tabelle 2 zeigt die aus der Fragebogenaktion gewonnenen Daten und die hochgerechnete Menge für den bundesweiten Wirkstoffverbrauch:

Tabelle 2: Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der Dekorativen Verchromung

Verwendete Netzmittel	Menge in kg lt. Abfrage (für 2017)*	Hochgerechnete Menge in kg (für 2017)
Oleylaminethoxylat (fluorfrei)	210,0	9.882
(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert (fluorfrei)	48,5	2.281
(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert mit Oleylaminethoxylat (fluorfrei)	275,8	12.979

Verwendete Netzmittel	Menge in kg lt. Abfrage (für 2017)*	Hochgerechnete Menge in kg (für 2017)
3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat (fluorfrei)	0,1	4
6:2 FTS	155,9	7.338
Betain, Cocoalkyldimethyl(3-sulfopropyl); Dodecyldimethyl(3-sulfonatopropyl)ammonium; 1-Dodecanaminium, N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl)	-**	-

* Aus Angaben von 17 von insgesamt 800 Betrieben

** Unbedeutende Mengen - in einem Fall wurden keine Angaben zum verwendeten Netzmittel und Verbrauch gemacht.

Funktionelle Verchromung

In Deutschland waren in 2017 nach Angaben des ZVO ca. 600 Betriebe im Bereich der funktionellen Verchromung tätig (ZVO 2018a). Neuere Erkenntnisse des ZVO deuten darauf hin, dass diese Anzahl bis Ende 2019 auf nur noch ca. 200 Betriebe gesunken ist. Die vorliegende Hochrechnung basiert auf den Daten für das Jahr 2017. An der Fragebogenaktion nahmen 13 Betriebe teil. Die Hochrechnung weist eine große Unsicherheit auf.

Tabelle 3 zeigt die aus der Fragebogenaktion gewonnenen Daten und die hochgerechnete Einschätzung für den jährlichen bundesweiten Wirkstoffverbrauch in der funktionellen Verchromung.

Tabelle 3: Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der funktionellen Verchromung

Verwendete Netzmittel	Menge in kg lt. Abfrage (für 2017)*	Hochgerechnete Menge in kg (für 2017)
6:2 FTS	81,54	3.763

* Aus Angaben von 13 von insgesamt 600 Betrieben

Kunststoffbeize

In Deutschland betrieben im Jahr 2017 ca. 30 Firmen Kunststoffbeizen (ZVO 2018a). Zehn dieser Betriebe füllten den Fragebogen aus. In diesem Fall hat die Hochrechnung eine relativ hohe statistische Repräsentativität.

Tabelle 4 zeigt die aus der Fragebogenaktion gewonnenen Daten und die hochgerechneten Werte für den bundesweiten Wirkstoffverbrauch.

Tabelle 4: Hochrechnung des Wirkstoffverbrauchs in der Kunststoffbeize

Verwendete Netzmittel	Menge in kg lt. Abfrage (für 2017)*	Hochgerechnete Menge in kg (für 2017)
6:2 FTS	229,02	687

* Aus Angaben von 10 von insgesamt 30 Betrieben

Insgesamt ergibt die Hochrechnung für alle Anwendungen in Galvaniken einen bundesweiten 6:2 FTS Einsatz von ca. 11,8 Tonnen im Jahr 2017, bezogen auf den reinen Wirkstoff. Dabei entfallen auf die dekorative Verchromung ca. 7,3 Tonnen. In der funktionellen Verchromung

wurden 3,7 Tonnen verbraucht und in der Kunststoffbeize ca. 0,7 Tonnen. Hierbei ist die oben erwähnte Unsicherheit der hochgerechneten Zahlen zu beachten.

Vergleich des hochgerechneten 6:2 FTS-Verbrauches mit Angaben aus anderen Quellen

Für das Jahr 2010 gibt das Umweltbundesamt den jährlichen PFOS-Einsatz in der Galvanikbranche in Deutschland mit 3400 kg an. Man kann mit wenigen Ausnahmen im Bereich des dekorativen Verchromens davon ausgehen, dass bis heute eine nahezu flächendeckende Substitution von PFOS durch 6:2 FTS erfolgte. Da der mengenmäßige Verbrauch von 6:2 FTS in der Produktion gegenüber PFOS je nach Anwendung beim 2 -5-fachen liegt, müssten also heute in der Galvanikbranche ca. 6,8 bis 17 Tonnen 6:2 FTS im Einsatz sein. Der hochgerechnete jährliche Verbrauch von 11,8 Tonnen 6:2 FTS liegt im Mittelbereich dieser Spanne und erscheint insofern in einer plausiblen Größenordnung.

Eine überschlägige Erhebung des ZVO im September 2019 bei der Mehrzahl der deutschen Chemikalienformulierer, die die Galvanikbranche beliefern, ergab einen aktuell jährlichen Einsatz von maximal 10 Tonnen 6:2 FTS in der Galvanikbranche. Der durch die Hochrechnung für 2017 ermittelte Wert von 11,8 Tonnen liegt in der gleichen Größenordnung und weicht nur um etwa 15% ab.

Weiterhin wurde der gefundene jährliche 6:2 FTS-Verbrauch mit den angemeldeten Mengen in der REACH Registrierungs-Datenbank verglichen.

Nach Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) sind Unternehmen verpflichtet, Informationen über die Eigenschaften und Verwendungen von Stoffen, die sie in Mengen von über einer Tonne pro Jahr herstellen oder importieren, zu sammeln. Diese Informationen werden der ECHA in einem Registrierungsdossier übermittelt, das unter anderem die Informationen über die Mengen des Stoffverbrauchs beinhaltet. Derzeit, sind in der REACH Registrierungs-Datenbank für die gesamte EU max. 10-100 t 6:2 FTS für alle Anwendungen (incl. Feuerlöschschäume) zur Registrierung angemeldet worden³. Der gefundene Jahresverbrauch steht hierzu nicht im Widerspruch.

5.6 Charakterisierung der einzelnen Netzmittel durch Steckbriefe

Zur besseren Vergleichbarkeit der eingesetzten Chemikalien im Hinblick auf ihre (öko)toxicologische Charakterisierung wurden Kurz-Steckbriefe für die einzelnen Netzmittel erstellt.

Als Kriterien für die Charakterisierung von Netzmitteln im Rahmen eines „Kurz-Steckbriefes“ wurden folgende Parameter spezifiziert:

- ▶ Daten zu physikalisch-chemischen Eigenschaften, Abbaubarkeit und Toxizität, soweit verfügbar
- ▶ Abbauprodukte, soweit verfügbar
- ▶ Verwendungsmenge: Stoffe mit großen Jahresverbrauchsmengen werden detaillierter betrachtet
- ▶ Einsatzkonzentrationen

³ Siehe Information zu 6:2 FTS in der REACH Registrierungs-Datenbank unter folgendem Link REACH-Registrierungsdossier (2019): <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637>, zuletzt besucht am 9.10.2019.

- Besonders kritische Eigenschaften: PBT- Stoffe oder Stoffe mit CMR oder endokrinen Eigenschaften, die nach wissenschaftlichen Erkenntnissen wahrscheinlich schwerwiegende Wirkungen auf die menschliche Gesundheit oder auf die Umwelt haben können.

Alle in diesem Kapitel dargestellten Daten sind den Sicherheitsdatenblättern der Netzmittelprodukte entnommen.

5.6.1 Unterscheidung in fluorfreie und polyfluorierte Netzmittel

In den durch die Fragebogenaktion ermittelten Netzmitteln wurden insgesamt 15 unterschiedliche Wirkstoffe identifiziert. Für diese Stoffe wurden Steckbriefe erstellt und dabei in fluorfreie und polyfluorierte Stoffe unterschieden. Tabelle 5 enthält Daten zu den Produktnamen, Lieferanten, jährlichen Verbrauchsmengenangaben aus der Netzmittelanwenderbefragung, Differenzierung nach PFAS-Gehalt, Anwendungsbereich und Konzentration (siehe 5.2), soweit vorhanden. Die Steckbriefe für die einzelnen Netzmittel befinden sich in Anlage B.

Tabelle 5: Zusammenstellung der Daten untersuchter PFOS- Alternativen

Deklarierte Stoffe	CAS Nummer	Produkt name/ Netzmittel	Lieferant/en	Polyfluoriert / Fluorfrei	Anwendungsbereich**	Netzmittelkonzentration
(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert	26635-93-8	E1	E	Fluorfrei	Dekorative Verchromung; Kunststoffbeize	>10-25%
Oleylamiethoxylat + 1,2-propylenglycol	26635-93-8; 57-55-6	Aa1	Aa	Fluorfrei	Hart- und dekorative Verchromung	10-<25%
Oleylaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol	26635-93-8; 111-77-3	D1	D	Fluorfrei	Dekorative Verchromung	≥ 25 - < 50 %
Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	61791-14-8	J1	J	Fluorfrei	Hart- und dekorative Verchromung	10-25%
Talgalkylamin ethoxylat + oleylaminethoxylat+ Kaliumdichromat	61791-26-2; 26635-93-8; 7778-50-9	K1	K	Fluorfrei	Dekorative Verchromung	1-<3%
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansulfonsäure (6:2 FTS)	27619-97-2	B1; D2; La1; La2; E2; E3; E4; Ca1;	B; D; La; E; Ca; Cb; G	Polyfluoriert	Hart- und dekorative Verchromung; Kunststoffbeize	1-10%

Deklarierte Stoffe	CAS Nummer	Produktname/Netzmittel	Lieferant/en	Polyfluoriert / Fluorfrei	Anwendungsbereich**	Netzmittelkonzentration
		Cb2; Cb3; G1				
6:2 FTS + (2-Methoxymethylethoxy)propanol + Phosphorsäure, gemischte Ester mit teilfluoriertem Alkohol, Ammoniumsalz	27619-97-2; 34590-94-8; Keine CAS - EC Nummer 700-403-8	E5	E	Polyfluoriert	Hart- und dekorative Verchromung; Kunststoffbeize	≥5%- <8%
6:2 FTS + Methanol	27619-97-2, 67-56-1	F1	F	Polyfluoriert	Dekorative Verchromung	10%
6:2 FTS + Maleinsäure + Methanol	27619-97-2, 110-16-7, 67-56-1	Lb3; Lb4	Lb	Polyfluoriert	Dekorative Verchromung; Kunststoffbeize	1 - <3%
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	B2	B	Fluorfrei		2,5-5%
3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat + 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure + Dimethylkokosalkylamin	68201-55-8, 15909-83-8; 61788-90-7	H1	H	Fluorfrei	Dekorative Verchromung	25-50%
Isodecanol ethoxyliert	61827-42-7	Cb4	Cb	Fluorfrei		≥25%- <40%
Paraffinöle, sulfochloriert, verseift	68188-18-1	M1	M	Fluorfrei		<2.5%
N1***	liegt nicht vor	N1	N	Fluorfrei		25-50%
Ab2***	liegt nicht vor	Ab2	Ab	k.A.		k.A.

* Angaben stammen aus der Netzmittelanwender-Befragung. (Siehe dargestellte Angaben unter Abschnitt Befragung der Netzmittelanwender 5.2)

** Angaben stammen aus der Netzmittelanwender-Befragung oder aus den Sicherheitsdatenblättern der Produkte

*** Angabe des Netzmittels - Angaben zu Identität wurden angefragt – ohne Antwort

k.A.: keine Angabe

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die verfügbaren Daten zur akuten Toxizität von Netzmitteln bzw. der in den Gemischen verwendeten Stoffe. Wenn in den Gemischen Stoffe ohne oberflächenaktive Eigenschaften beigemischt wurden, wie z.B. Methanol oder Kaliumdichromat, werden die toxikologischen Daten dieser Stoffe nicht mit aufgeführt.

Tabelle 6: Überblick über Grenzwerte zur akuten Toxizität von PFOS-Alternativen in der Oberflächenbehandlung

Stoffname	CAS Nummer	Expositionswerte (LD50, IC50, EC50, ErC50)	
		Akute Toxizität (Tierversuch)*	Umwelttoxizität
(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert	26635-93-8	LD50 Oral; <2000 mg/kg (Ratte) Schätzwert akute Toxizität (ATE - Acute toxicity estimate)-Wert 2010 mg/kg (ATE)	k.A.
Oleylamiethoxylat + 1,2-propylen-glycol	26635-93-8; 57-55-6	k.A.	k.A.
Oleylaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy) ethanol	26635-93-8; 111-77-3	Parameter: ATEmix berechnet Expositionsweg: Oral Wirkdosis: 1111,1 mg/kg	k.A.
Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	61791-14-8	Einstufungsrelevante LD/LC50*-Werte: Oral LD50 >500-<2000 mg/kg (Ratte)	Aquatische Toxizität: EC50 >10-<100 mg/kg (Daphnia)
Talgalkylamin ethoxylat + oleylaminethoxylat + Kaliumdichromat	61791-26-2; 26635-93-8; 7778-50-9	Talgalkylamin ethoxylat: Oral LD50 200-2000 mg/kg (Ratte) Oleylaminethoxylat : Oral LD50 300 - 2000 mg/kg (Ratte)	Talgalkylamin ethoxylat: EC50 180 mg/kg (Bakterium) 4 stunden EC50/48H 1,7 mg/l (Daphnia) LC50/96H/Süßwasser 1,3 mg/l (Thermische Toleranz Bandbreite - ttr) Oleylaminethoxylat: EC50/48H 0,88 mg/l (Daphnia) Daphnia magna IC50/72H 1,1 - 10 mg/l (Algen) LC50/96H/Süßwasser 1,3 mg/l (ttr)
6:2 FTS	27619-97-2	1. Parameter : LD50; Oral (Ratte): 1800 mg/kg; 2. ATEmix, oral, > 2000 mg/kg; 3. ATE - Oral 28001,8 mg/kg; 4. ATE - Oral 30665,4 mg/kg;	k.A.

Stoffname	CAS Nummer	Expositionswerte (LD50, IC50, EC50, ErC50)	
		Akute Toxizität (Tierversuch)*	Umwelttoxizität
		5. Oral 12467,3 mg/kg, Dermal 245298,4 mg/kg, Einatmen (Dämpfe) 2453 mg/l;	
6:2 FTS (ECHA-Registrierungsdossier)	27619-97-2	Oral: LD50 (Ratte): > 300 - < 2000 mg/kg Inhalation: es sind keine Studien notwendig, denn aufgrund des Dampfdrucks der Substanz erscheint eine inhalative Aufnahme beim Menschen unwahrscheinlich. Dermal: LD50 (Ratte) > 2000 mg/kg (→ Einstufung nach CLP-Verordnung: keine akute dermale Toxizität)	Daten nicht ausreichend für eine Einstufung
6:2 FTS + (2-Methoxymethyl-ethoxy)propanol + Phosphorsäure, gemischte Ester mit teilfluoriertem Alkohol, Ammoniumsalz	27619-97-2; 34590-94-8; Kein CAS - EC Nummer 700-403-8	Oral, ATE-Wert 12897 mg/kg Einatmen (Dämpfe); 2,56 mg/l	k.A.
6:2 FTS + Methanol	27619-97-2; 67-56-1	LD/LC50: Oral LD50 500 mg/kg (ATE)	LC50/96h >107 mg/l (Oncorhynchus mykiss - Regenbogenforelle) EC50/48h >109 mg/l (Daphnia magna - Wasserfloh) ErC50/72h >96 mg/l (Pseudokirchneriella subcapitata)
6:2 FTS + Maleinsäure + Methanol	27619-97-2;		

Stoffname	CAS Nummer	Expositionswerte (LD50, IC50, EC50, ErC50)	
		Akute Toxizität (Tierversuch)*	Umwelttoxizität
	110-16-7; 67-56-1		
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	k.A.	k.A.
3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat + 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure + Dimethylkokosalkylamin	68201-55-8; 15909-83-8; 61788-90-7	Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % Lösung, extern Daten) Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test)	3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat: - Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % Lösung, extern Daten); - EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (Rechenmethode ECOSAR 1.00) - LC50/14d ≥ 100 mg/L (Fische) (Rechenmethode ECOSAR 0.99h) - LC50/48h > 100 mg/L (Aquatische Invertebraten - Daphnia magna) (Rechenmethode ECOSAR 1.00) - LC50/96h > 100 mg/L (Fische) (Rechenmethode ECOSAR 1.00) - EC10/16h 180 mg/L (Bakterien - Pseudomonas putida) (LTWS No. 1, ISO 10712) 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure: - Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test); - EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (Rechenmethode ECOSAR 0.99h) - LC50/96h 420 mg/L (Fische - Leuciscus idus) (OECD 203)
Isodecanol ethoxyliert	61827-42-7	Produkt: Akute Orale Toxizität: Schätzwert: 1,667 mg/kg (Rechenmethode) Isodecanol ethoxyliert: Akute Orale Toxizität: Schätzwert: 500 mg/kg (Rechenmethode)	k.A.

Stoffname	CAS Nummer	Expositionswerte (LD50, IC50, EC50, ErC50)	
		Akute Toxizität (Tierversuch)*	Umwelttoxizität
Paraffinöle, sulfochloriert, verseift,	68188-18-1	Oral LD50 1271 mg/kg (Ratte) (Akute oral Toxizität) Dermal LD50 >2000 mg/kg (Ratte)"	EC50/24h 9,48 mg/l (Daphnia magna (Wasserfloh)) (Daphnia sp. Akute Immobilisierung Test) EC50/48h 4,72 mg/l (Daphnia magna (Wasserfloh)) (Daphnia sp. Akute Immobilisierung Test) LC50/96h 4,16 mg/l (Brachydanio rerio (Zebrafisch)) (Fische, Akute Toxizität Test) NOEC - 96 mg/l (Brachydanio rerio (Zebrafisch)) (Fische, Akute Toxizität Test) - 48 mg/l (Daphnia magna (Wasserfloh)) (Daphnia sp. Akute Immobilisierung Test) EC50 (static) 94 mg/l (Scenedesmus subsicatus (Algae)) (Algen Wachstumsinhibitionstest)

* Hinweis: Wird nur die Einmal-Dosis betrachtet, bei der die Hälfte der Tiere nach wenigen Tage tot ist (=LD50), wird die Gefährlichkeit von Chemikalien unterschätzt. Schädigungen, die nicht tödlich sind, aber die Lebensqualität stark beeinträchtigen, treten oft bei weit niedrigen Dosen auf oder bei chronischer Belastung mit niedrigen Dosen. Der empfindlichste Endpunkt bei der Exposition gegenüber Schadstoffen liegt meist bei der Schädigung von Kindern im Mutterleib. Die Dosen, die zur Schädigung des Fötus führen, können um viele Größenordnungen niedriger liegen als die LD50-Werte.

5.6.2 Steckbrief des polyfluorierten Netzmittels 6:2 FTS

Für das Netzmittel 6:2 FTS wurden Angaben von neun unterschiedlichen Lieferanten⁴, die 6:2 FTS auf dem deutschen Markt vertreiben, berücksichtigt. Aus den Angaben der Sicherheitsdatenblätter (SDB) wurde ein summarischer „Steckbrief – Sicherheitsdatenblatt“ erstellt, der u.a. auf die Unterschiede der einzelnen SDB eingeht. Die SDB wurden miteinander verglichen, um die Ähnlichkeiten und Abweichung der vertriebenen Netzmittel zu dokumentieren. In diesem Abschnitt ist dieser Vergleich zusammengefasst, um den Inhalt der Steckbriefe demonstrieren zu können.

Für unter REACH registrierte Stoffe gilt, dass die Angaben im Sicherheitsdatenblatt für den Stoff mit den Angaben in dessen Registrierungsdossier übereinstimmen müssen (ECHA 2015). Dies gilt auch für Gemische, die gesundheitsgefährdende Substanzen in Konzentrationen von mehr als 1 % enthalten (Brand 2017). Da für 6:2 FTS die Angaben der Sicherheitsdatenblätter ggf. wegen des früheren Erstellungsdatums nicht vollständig mit den aktuellen Angaben im entsprechenden Registrierungsdossier (REACH-Registrierungsdossier 2019) übereinstimmen,

⁴ Ein Lieferant bringt fast identische Netzmittel mit unterschiedlichen Namen und geringen Unterschieden in den Produkteigenschaften (z.B. Konzentration) auf den Markt;

werden die in den SDB fehlenden Angaben, sowie abweichende Angaben des Registrierungs dossiers, ergänzend aufgeführt.

Die Steckbriefe, die für andere, in Tabelle 5 erwähnte fluorfreie Netzmittel erstellt wurden, befinden sich in Anlage B.

In den Tabelle 7 bis 16 sind Informationen in Form von Steckbriefen zu folgenden Themen zusammengestellt:

- ▶ Stoffdaten;
- ▶ Sicherheitsdatenblatt (SDB);
- ▶ Einstufung des Stoffes;
- ▶ Physikalisch Chemische Eigenschaften;
- ▶ Humantoxizität /Gefährlichkeit für den Menschen /;
- ▶ Ökotoxizität / Gefährlichkeit für die Umwelt /;
- ▶ Mobilität;
- ▶ Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen;
- ▶ Stofflisten; und
- ▶ Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc.).

In Tabelle 7 bis Tabelle 16 sind unterschiedliche Informationen aus den SDB zusammengestellt und es werden verschiedene Aspekte herausgestellt. In den Steckbriefen werden teilweise auch Parameter angegeben, zu denen es für 6:2 FTS keine Informationen gibt. Die komplette Dokumentation sowie Steckbriefe anderer Netzmittel befinden sich in Anlage B.

Tabelle 7: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Stoffdaten

Stoffdaten		Kommentare
Produktname:	Netzmittel B1; Netzmittel D2; Netzmittel La1; Netzmittel La2; Netzmittel E2; Netzmittel E3; Netzmittel E4; Netzmittel Ca1; Netzmittel Cb2; Netzmittel Cb3; Netzmittel G1	Zehn 6:2 FTS-haltige Produkte wurden auf dem Markt gefunden und dokumentiert. Zwei davon (Netzmittel C1 und Netzmittel C2) sind vom selben Hersteller und weichen nur leicht voneinander ab (z.B. Konzentration).
Hersteller	Formulierer B; Formulierer D; Formulierer La; Formulierer E; Formulierer Ca; Formulierer Cb; Formulierer G	Insgesamt liefern mindestens 6 Hersteller 6:2 FTS-haltige Produkte auf den Markt.
CAS:	27619-97-2	
Synonyme:	Tridecafluorooctansulfonsäure Polyfluorsulfonsäure	

Stoffdaten		Kommentare
	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonicacid	
	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure	
	6:2 FTS	
	H4PFOS	
Summenformel:	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	
Hauptanwendungsbereich	Hart- und Glanzchrom und KS-Beize	Meist ist nur die Verwendung in der Galvanik auf dem Sicherheitsdatenblatt angegeben. In manchen Fällen stammen Angaben von zusätzlichen Informationsblättern oder vom Austausch mit dem Hersteller/Anwender.

Tabelle 8: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Sicherheitsdatenblatt und Konzentrationsangaben

Sicherheitsdatenblatt		Kommentare
Lieferant	Formulierer B; Formulierer D; Formulierer La; Formulierer E; Formulierer Ca; Formulierer Cb; Formulierer G	Insgesamt haben 5 Lieferanten Versionen für 6:2 FTS (Formulierer La und Formulierer E haben sich zusammengeschlossen).
Ausgabezeitraum	15.04.2013-05.06.2018	Es war nicht immer möglich, aktuellere Sicherheitsdatenblätter zu recherchieren.
Konzentrationsangaben der 6:2 FTS Produkte auf dem deutschen Markt	1 - 2,5% (3 Angaben); >1 - <3 % (2 Angaben); ≥ 1 - < 5 %; <3% (3 Angaben); >3 - <5 %; 5 - 10%;	Die 6:2 FTS-Konzentration liegt zwischen 1%-10% und meist zwischen 1%-3%.

Tabelle 9: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Einstufung des Stoffes

Einstufung und Kennzeichnung von 6:2 FTS			Anzahl der Angaben in den SDB	Kommentare
	Gefahrenklasse und –Kategorie	GHS-Kodierung Gefahrenhinweise		
Physikalische Gefahr				Es gibt keine Angaben zur physikalischen Gefahr von 6:2 FTS.
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	11	Nach Lieferantenangaben sind Verschlucken und Augenkontakt die Hauptgefahren von 6:2 FTS. Hautreizungen sind nicht in allen SDB angegeben.
	Skin Corr. 1B	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	3	
	Skin Irrit. 2	H315 verursacht Hautreizungen	2	
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	9	
	Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung	5	










Einstufung und Kennzeichnung von 6:2 FTS			Anzahl der Angaben in den SDB	Kommentare									
	STOT Rep. Exp. 2 Spezifische Zielorgan-Toxizität - wiederholte Exposition	H373: Kann die Niere Schädigen bei längerer oder wiederholter oraler Exposition	0	Einstufung des REACH-Registrierungsdossier									
Umweltgefährlich	-	-		6:2 FTS wurde von keinem Lieferanten als umweltgefährlich eingestuft									
Sonstige Gefahren	Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.												
GHS-Piktogramme	<table border="1"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>GHS05</td> <td>GHS07</td> <td>GHS08</td> </tr> <tr> <td>Ätzwirkung</td> <td>Ausrufezeichen</td> <td>Gesundheitsgefahr</td> </tr> </table>						GHS05	GHS07	GHS08	Ätzwirkung	Ausrufezeichen	Gesundheitsgefahr	Die Einstufung GHS08 wird bisher nur im REACH-Registrierungsdossier für den Reinstoff angegeben. Eine harmonisierte Einstufung unter der CLP Verordnung ist noch nicht erfolgt (Stand 11-2019).
													
GHS05	GHS07	GHS08											
Ätzwirkung	Ausrufezeichen	Gesundheitsgefahr											

Tabelle 10: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Physikalische und chemische Eigenschaften

Physikalische und chemische Eigenschaften		Kommentare
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	428,17 g·mol ⁻¹	
Aggregatzustand	fest (kommt in wässriger Lösung in den Handel)	1-10% 6:2 FTS in Lösung
Erscheinungsbild	farblos; farblos bis blasses gelb; farblos, gelb; farblos, braun; gelblich (4 Angaben); rot; Hellbraun (2 Angaben); hellgelb, hellbraun;	
Geruch	Geruchslos; Keine Information verfügbar (2 Angaben); Zwiebel (2 Angaben) Charakterisch;	
Dichte	1,0075 g/cm ³ ; 1.005 g/cm ³ (3 Angaben); 1.008 g/cm ³ 1.015 g/cm ³ ; 0.995 - 1.021; 0.995 - 1.025; 0,98 - 1,02 g/cm ³ ; 1.010 - 1.040	Trotz der leichten Abweichungen sind alle angegebenen Dichten um die ca. 1 g/cm ³ . Das REACH-Registrierungs-dossier gibt für den Reinstoff eine Dichte von 1,953 g/cm ³ an.
Schmelzpunkt	nicht bestimmt (3 Angaben); nicht verfügbar (5 Angaben); 0°C (3 Angaben);	Gemeint ist hier vermutlich die wässrige Lösung. Das REACH-Registrierungs-dossier gibt für den Reinstoff einen Schmelzpunkt von 87°C an.
Siedepunkt	100°C (6 Angaben); > 100 (2 Angaben); Keine Information verfügbar (3 Angaben);	Gemeint ist hier vermutlich die wässrige Lösung
Flammpunkt	nicht anwendbar (2 Angaben); nicht verfügbar (4 Angaben); nicht zutreffend (3 Angaben); nicht bestimmt; keiner;	
Dampfdruck	23 hPa (4 Angaben); nicht bestimmt (2 Angaben); nicht verfügbar (2 Angaben);	Das REACH-Registrierungs-dossier gibt für die Reinsubstanz einen Dampfdruck von 1,96 Pa an (bei 20°C).

Physikalische und chemische Eigenschaften		Kommentare
pH-Wert	ca. 2-3 (Konzentrat) 2 bis 3; <2,5 (5 Angaben); 0.0- 2.5 (2 Angaben); 0.0- 3.0; Sauer;	Alle pH-Wert Angaben zeigen, dass 6:2 FTS Lösungen sauer sind
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar in/mit Wasser (2 Angaben); leicht löslich in kaltem Wasser (3 Angaben); vollständig mischbar mit kaltem Wasser; vollkommen löslich; mischbar (4 Angaben);	Das REACH-Registrierungs-dossier gibt für die Reinsubstanz eine Wasserlöslichkeit von 658 g/l an (bei 20°C)
Sonstige chemische Charakterisierung	VOC Gehalt (%): < 0.1; VOC Gehalt (%): 0.5 ;	

Tabelle 11: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Humantoxizität / Gefährlichkeit für den Menschen

Toxizität / Gefährlichkeit für den Menschen		Kommentare
Bezeichnung	Wert	
Akute Toxizität	ATE mix, oral, > 2000 mg/kg; Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte: Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte); ATE - Oral 28001,8 mg/kg; ATE - Oral Wert 30665,4mg/kg (3 Angaben); Oral 12467,3 mg/kg, Dermal 245298,4 mg/kg, Einatmen (Dämpfe) 2453 mg/l; Verursacht schwere Augenreizung; Kann beim Verschlucken schädlich sein; Verursacht schwere Augenschäden; Kann beim Verschlucken schädlich sein;	Die Grenzwerte für akute Toxizität weisen eine Bandbreite von >2000 mg/kg bis 30665,4 mg/kg auf (i.d.R bezogen auf Oral, Ratte).
Chronische Toxizität	nicht verfügbar (3 Angaben); Längerer Hautkontakt kann Hautreizungen verursachen (2 Angaben);	Neben ein paar einzelnen Angaben über chronische Toxizität durch Hautkontakt, weisen i.d.R die Lieferanten auf fehlende Daten für diesen Parameter hin.
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.	Die Bewertung von CMR-Eigenschaften ist wegen unzureichender Daten nicht möglich.
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht	

Toxizität / Gefährlichkeit für den Menschen		Kommentare
	verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.	
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.	
Stoffwechsel und Ausscheidung	nicht verfügbar.	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen; (Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt: 1.6%)	

Tabelle 12: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Ökotoxizität / Gefährlichkeit für die Umwelt

Gefährlichkeit für die Umwelt / Ökotoxizität		Kommentare
Bezeichnung	Wert	
Persistenz	Es liegen keine Informationen vor; leicht biologisch abbaubar;	Zum großen Teil bezeichnen die Lieferanten keine PBT Eigenschaften bei 6:2 FTS. In einem Einzelfall beschreibt der Lieferant das Netzmittel als leicht biologisch abbaubar, aber zum großen Teil weisen die Lieferanten auf die fehlende Verfügbarkeit von Daten bezüglich dieser Eigenschaften hin. Einstufung des REACH-Registrierungsdossiers: nicht PBT, nicht vPvB
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar; Unbestimmt;	
Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar; Bei bestimmungsgemäßem Umgang sind keine Umweltbeeinträchtigungen bekannt oder zu erwarten;	
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	nicht verfügbar.	

Gefährlichkeit für die Umwelt / Ökotoxizität		Kommentare
Ökotoxische Wirkungen	keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt. 1.6% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt 3.4% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt Wassergefährdungsklasse 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend. Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen; Verhalten in Umweltkompartimenten: nicht bestimmt; Verhalten in Kläranlagen: nicht bestimmt;	

Tabelle 13: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS – Mobilität

Mobilität		Kommentare
log Koc*	Keine Werte angegeben	Für 6:2 FTS sind keine Koc-Werte angegeben.

* Koc oder log Koc - Der Verteilungskoeffizienten zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und Wasser gibt die Sorptionsaffinität von Stoffen an.

Tabelle 14: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen

Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	Anzahl der Angaben in den SDB	Kommentare
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.	3
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.	8
P305+P351+P338	Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.	8
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.	4

Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen		Anzahl der Angaben in den SDB	Kommentare
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.	2	Die Lieferanten sind verpflichtet, die Chemikalien in den Sicherheitsdatenblättern entsprechend der GHS-Verordnung zu kennzeichnen. Die Sicherheitshinweise werden von den Lieferanten als P-Sätze (Precautionary Statements) sowohl mit ihrer Kodierung („P“+3-stellige Zahl) wie auch als standardisierter Text angegeben. Im Grunde sind die Angaben ähnlich, auch wenn es Abweichungen gibt von Hersteller zu Hersteller: Im Fall einer Exposition, geben fast alle Hinweise bezüglich Augenschutz, was auch zu der oben genannten Stoffeinstufung passt (siehe Tabelle 8). Manche Lieferanten geben zusätzlich Hinweise für Maßnahmen nach oraler Exposition (Verschlucken). Im REACH-Registrierungsdossier sind die folgenden P-Sätze nicht aufgeführt: P264, P337 und P313 sowie P501. P330 führt das REACH-Registrierungsdossier nur in Zusammenhang mit Verschlucken auf
P301+P312	Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.	1	
P330	Mund ausspülen.	1	
P270 (REACH-Registrierungsdossier)	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen	0	
P301+P330+P331 (REACH-Registrierungsdossier)	Bei Verschlucken: Mund ausspülen, kein Erbrechen herbeiführen	0	
P303+P361+P353 (REACH-Registrierungsdossier)	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen, Haut mit Wasser abwaschen oder duschen	0	
P314 (REACH-Registrierungsdossier)	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen	0	
P501	Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen / internationalen Vorschriften.	1	
Prävention	Augenschutz oder Gesichtsschutz tragen. Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.	3	
Reaktion	Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.	3	
Lagerung	Nicht anwendbar.	3	
Entsorgung	Nicht anwendbar.	3	
Gefährliche Inhaltsstoffe	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansulfonsäure	3	

Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen		Anzahl der Angaben in den SDB	Kommentare
Ergänzende Kennzeichnungselemente	Nicht anwendbar.	3	
Signalwort	Achtung	3	
Gefahrenhinweise	Verursacht schwere Augenreizung	3	

Tabelle 15: 6:2 FTS Steckbrief - Stofflisten

Angaben zu Stofflisten in den SDB	Kommentare
REACH Anhang XIV, Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe	keine der Komponenten ist gelistet
REACH Anhang XVII, besonders besorgniserregende Stoffe	keine der Komponenten ist gelistet; nicht anwendbar;
Stockholm Abkommen, Anhang B, Beschränkung, Herstellung	keine der Komponenten ist gelistet
Stockholm Abkommen, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch	keine der Komponenten ist gelistet
Europäisches Inventar*	Alle Komponenten sind gelistet oder ausgenommen

*Vermutlich ist das Europäische Zollinventar chemischer Substanzen gemeint (ECICS - European Customs Inventory of Chemical Substances)

Tabelle 16: Summarischer Steckbrief für 6:2 FTS - Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc.)

Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc.)	Kommentare
Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Verbindungen gehören:	Für 6:2 FTS haben nur einzelne Lieferanten relevante Daten für diesen Abschnitt spezifiziert.
halogenierte Verbindungen	
Kohlenmonoxid	
Kohlendioxid	
Schwefeloxide	

5.6.3 Steckbrief von Netzmitteln, die neben 6:2 FTS weitere Chemikalien enthalten

In einigen Produkten werden neben 6:2 FTS weitere Chemikalien eingesetzt. Diese Zusatzstoffe, ihre Konzentration im Gemisch, sowie Gefahrhinweise sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die einzelnen Stoffe wurde auch die nach in Anhang VI der CLP-

Verordnung⁵ aufgeführten harmonisierten Einstufungen geprüft. In diesen Fällen sind in Tabelle 17 die Einstufungen und der relevante Stoff gekennzeichnet.

Offensichtlich liegt die 6:2 FTS-Konzentration in diesen Gemischen in ähnlicher Höhe, wie die Konzentration von 6:2 FTS in Netzmitteln, die keine weiteren Zusatzstoffe enthalten. Die Sicherheitsdatenblätter führen neben der Einstufung von 6:2 FTS auch die Einstufung der anderen Chemikalien des jeweiligen Gemisches auf, u. a. die Sensibilisierung die Atemwege und die akute Toxizität für bestimmte Zielorgane. Nur für ein Produkt ist eine Gefährdung der Umwelt angegeben (Aquatoxizität), was bei 6:2 FTS nach den bisherigen Angaben in den SDB nicht zutrifft. Aufgrund der Einstufung dieses Produkts als „Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung“ sollten Abwässer sorgfältig behandelt werden.

Tabelle 17: Information zu weiteren 6:2 FTS basierten Netzmitteln

Stoffname	CAS Nummer	Kodierung, Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansulfonsäure (6:2 FTS)	27619-97-2	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden; H315 Verursacht Hautreizungen*; H318 verursacht schwere Augenschäden; H319 verursacht schwere Augenreizung*; REACH-Registrierungsdossier: H373 kann die Niere schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition	1-10%
6:2 FTS + (2-Methoxymethyl-ethoxy)propanol + Phosphorsäure, gemischte Ester mit teilfluoriertem Alkohol, Ammoniumsalz	27619-97-2; 34590-94-8; Kein CAS - EC Nummer 700-403-8	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden; H319 verursacht schwere Augenreizung; H330 Lebensgefahr bei Einatmen; H331 giftig bei Einatmen; H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.	≥5%- <8%
6:2 FTS + Methanol (CLP harmonisierte Einstufung)	27619-97-2, 67-56-1	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden;	10%

⁵ Die CLP Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung (CLP) von Stoffen und Gemischen verpflichtet Hersteller, Importeure und nachgeschaltete Anwender von Stoffen oder Gemischen zur ordnungsgemäßen Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung ihrer gefährlichen Chemikalien vor dem Inverkehrbringen. Die Einstufung und Kennzeichnung bestimmter gefährlicher Chemikalien wird harmonisiert, um ein angemessenes Risikomanagement in der gesamten Europäischen Union sicherzustellen. Harmonisierte Einstufungen sind in Anhang VI der CLP-Verordnung aufgeführt und sind von allen Herstellern, Importeuren und nachgeschalteten Anwendern solcher Stoffe bzw. Gemische, die derartige Stoffe enthalten, anzuwenden.

Stoffname	CAS Nummer	Kodierung, Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
		<p>H318 verursacht schwere Augenschäden H371 kann die Organe schädigen.</p> <p>Methanol (entspricht der CLP harmonisierte Einstufung): H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar; H301 giftig bei Verschlucken; H311 giftig bei Hautkontakt; H331 giftig bei Einatmen; H370 schädigt die Organe (bei Einatmen/Hautkontakt/Verschlucken);</p>	
6:2 FTS + Maleinsäure (CLP harmonisierte Einstufung) + Methanol (CLP harmonisierte Einstufung)	27619-97-2, 110-16-7, 67-56-1	<p>H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H312 gesundheitsschädlich bei Hautkontakt (nur bei einem Hersteller angegeben) H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden nur bei einem Hersteller angegeben) H318 verursacht schwere Augenschäden;</p> <p>Maleinsäure (entspricht der CLP harmonisierte Einstufung): H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H315 Verursacht Hautreizungen; H317 kann allergische Hautreaktionen verursachen; H319 verursacht schwere Augenreizung; H335 kann die Atemwege reizen;</p> <p>Methanol (entspricht der CLP harmonisierte Einstufung): H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar; H301 giftig bei Verschlucken; H311 giftig bei Hautkontakt; H331 giftig bei Einatmen; H370 schädigt die Organe (bei Einatmen/Hautkontakt/Verschlucken);</p>	1 - <3%

* H315 und H319 sind nicht im REACH-Registrierungsdossier aufgeführt: siehe <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/2/1>

5.6.4 Steckbriefe von fluorfreien Netzmitteln

Obwohl es bei den nicht fluorierten Netzmitteln eine größere Produktvielfalt gibt, weist die Befragung der Netzmittelanwender (siehe Abschnitt 5.2) darauf hin, dass fluorfreie Netzmittel in deutschen Verchromungsanlagen nur relativ selten Verwendung finden. Zudem werden die fluorfreien Netzmittel nach derzeitigem Kenntnisstand bislang ausschließlich in der dekorativen Verchromung eingesetzt.

Tabelle 18 zeigt eine Übersicht über fluorfreie Netzmittel, sowie Angaben zur Konzentration der Wirksubstanz und GHS-GefahrenEinstufung. Für die einzelnen Stoffe wurde auch nach in Anhang VI der CLP-Verordnung aufgeführten harmonisierten Einstufungen geprüft. In solche Fälle sind in Tabelle 18 die Einstufungen und der relevante Stoff gekennzeichnet. Im Vergleich zu polyfluorierten Netzmitteln, werden höhere Konzentrationen angegeben, was zum einen darauf zurück zu führen ist, dass diese Alternativstoffe die Oberflächenspannung erst bei höheren Konzentrationen im selben Maße reduzieren, wie per- und polyfluorierte Netzmittel. Zum anderen findet in den Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen eine mehr oder weniger schnelle Oxidation dieser Substanzen statt, woraus ein deutlich höherer Verbrauch resultiert.

Was die Gefährlichkeit fluorfreier Netzmittel angeht, gibt es eine große Bandbreite:

- ▶ Einige Netzmittel sind ähnlich eingestuft wie 6:2 FTS (Gefahr durch Verschlucken; Reizung und Schädigung von Augen und Haut). Obwohl diese Einstufungen eine Gesundheitsgefährdung anzeigen, werden diese Mittel in der Verchromung eingesetzt, um Mitarbeiter vor Chrom(VI) zu schützen und das Risiko zu minimieren;
- ▶ Bei einigen fluorfreien Netzmitteln sind Einstufungen aufgeführt, die Anlass zur Besorgnis geben können. Das sind Warnhinweise auf die Gefahr der Schädigung des Kindes im Mutterleib und/oder die Gefahr für Wasserorganismen.
- ▶ Besonders bemerkenswert sind ggf. die Netzmittel, die – zumindest laut Herstellerangaben – nicht nach CLP-Verordnung eingestuft werden müssen und von denen keine potentiellen Gefahren ausgehen.

Tabelle 18: Information zu fluorfreien Netzmitteln

Stoffname	CAS Nummer	Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
(Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert	26635-93-8	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H315 Verursacht Hautreizungen; H318 verursacht schwere Augenschäden; H400 Sehr giftig für Wasserorganismen.	>10-25%
Oleylaminethoxylat + 1,2-propylen-glycol	26635-93-8; 57-55-6	Gemisch + Oleylaminethoxylat : H318 verursacht schwere Augenschäden; 1,2-propylen-glycol: H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken.	10-<25%

Stoffname	CAS Nummer	Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
Oleyaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (CLP harmonisierte Einstufung)	26635-93-8; 111-77-3	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden; H400 Sehr giftig für Wasserorganismen. 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol (entspricht der CLP harmonisierte Einstufung): H361d kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen;	≥ 25 - < 50 %
Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	61791-14-8	H302 gesundheitsschädlich beim Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden;	10-25%
Talgalkylamin ethoxylat + Oleyaminethoxylat	61791-26-2; 26635-93-8; 7778-50-9	Gemisch: H318 verursacht schwere Augenschäden; H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung; Talgalkylamin ethoxylat; H301 giftig bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden; H411 giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. Oleyaminethoxylat; H301 giftig bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden; H400 Sehr giftig für Wasserorganismen; H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung;	1-<-3%
Natriumdodecylsulfat	151-21-3	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden; H315 Verursacht Hautreizungen; H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.	2,5-5%

Stoffname	CAS Nummer	Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat	68201-55-8, 15909-83-8; 61788-90-7	Gemisch: H315 verursacht Hautreizungen; H319 verursacht schwere Augenreizung; H412 schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat: H315 verursacht Hautreizungen; H319 verursacht schwere Augenreizung; 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure; H290 kann gegenüber Metallen korrosiv sein; H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden; H318 verursacht schwere Augenschäden; Dimethylkokosalkylamin: H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden; H400 sehr giftig für Wasserorganismen; H410 sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung;	25-50%
Isodecanol ethoxyliert	61827-42-7	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken; H318 verursacht schwere Augenschäden.	>=25%-<40%
Paraffinöle, sulfochloriert, verseift	68188-18-1	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken H315 verursacht Hautreizungen H316 verursacht milde Hautreizungen H319 verursacht schwere Augenreizung H313 'kann bei Berührung mit der Haut gesundheitsschädlich sein H412 schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	<2.5%

Stoffname	CAS Nummer	Gefahrenhinweise (GHS)*	Konzentration
N1*	Kein CAS	Das Produkt ist gemäß CLP-Verordnung nicht eingestuft.	25-50%
Ab2*	Kein CAS	Das Produkt ist gemäß CLP-Verordnung nicht eingestuft. Kennzeichnung gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 entfällt.	k.A.

* anonymisierte F-freie Produkte – genauere Angaben waren nicht erhältlich

5.6.4.1 (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert

Das Netzmittel E1 wird vom Formulierer E auf dem Markt gebracht und enthält (Z)-Octadec-9-enylamin, ethoxyliert in einer Konzentration zwischen 10 % und 25 %. Netzmittel E1 ist als „Gesundheitsschädlich bei Verschlucken“ (H302), „Verursacht Hautreizungen“ (H315) und Verursacht schwere Augenschäden (H318) bezüglich Gesundheitsschaden sowie als Sehr giftig für Wasserorganismen (H400) bezüglich Gefahren für die Umwelt. Netzmittel H1 kann in der dekorativen Verchromung sowie in der Kunststoffbeize verwendet werden.

5.6.4.2 Oleylaminethoxylat + 1,2-Propylenglycol

Das Netzmittel Aa1 enthält Oleylaminethoxylat und 1,2-Propylenglycol und wird vom Formulierer Aa vertrieben. Das Netzmittel ist als gesundheitsschädlich bei Verschlucken (H302) und verursacht schwere Augenschäden (H318) eingestuft. Netzmittel Aa1 kann laut Vertreiberangaben sowohl in der dekorativen Verchromung wie auch in der Hartverchromung eingesetzt werden.

5.6.4.3 Oleylaminethoxylat + 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol

Netzmittel D1 enthält Oleylaminethoxylat in einer Konzentration zwischen 25% und 50 % und 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol in einer Konzentration zwischen 3% und 10 %. Das Netzmittel D1 wird von der Formulierer D als Netzmittel für die galvanische Beschichtung von Metalloberflächen vermarktet. Es werden die folgenden Gefahrenhinweise angegeben: „Gesundheitsschädlich bei Verschlucken“ (H302), „Verursacht schwere Augenschäden“ (H318), „Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen“ (H361d) und „Sehr giftig für Wasserorganismen“ (H400). Die letzten zwei Einstufungen weisen auf eine Reproduktionstoxizität sowie eine akute Toxizität für Wasserorganismen hin.

5.6.4.4 Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert

Das Netzmittel J1 beinhaltet Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert und wird von dem Formulierer J als Netzmittel für dekorative Verchromung sowie Hartverchromung vermarktet. Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert weist eine Wirkstoffkonzentration 10-25 % auf und ist als gesundheitsschädlich bei Verschlucken (H302) und verursacht schwere Augenschäden (H318) eingestuft.

5.6.4.5 Talgalkylaminethoxylat + Oleyaminethoxylat

Talgalkylaminethoxylat und Oleyaminethoxylat sind Bestandteile des Netzmittels K1, das von Formulierer K vertrieben wird. Talgalkylaminethoxylat wird in einer Konzentration von 5% bis 10% vertrieben. Netzmittel K1 wird in der dekorativen Verchromung eingesetzt. Die

Gefahrenhinweise lauten: Giftig bei Verschlucken (H301), verursacht schwere Augenschäden (H318), sehr giftig für Wasserorganismen (H400), sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung (H410) und giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung (H411). Netzmittel K1 ist mit der Wassergefährdungsklasse 2 als wassergefährdend eingestuft (Selbsteinstufung). Eine Trinkwassergefährdung ist damit bereits beim Auslaufen geringer Mengen in den Untergrund möglich.

5.6.4.6 Natriumdodecylsulfat

Natriumdodecylsulfat ist Bestandteil der Netzmittels B2 für die Metalloberflächenbehandlung, das von Formulierer B verkauft wird. Natriumdodecylsulfat ist in einer Konzentration von 2,5% bis 5% im Netzmittel vorhanden. Folgende Gefahrenhinweise zu Gesundheitsgefahren sind angegeben: Verursacht schwere Augenschäden (H318), gesundheitsschädlich bei Verschlucken (H302) und verursacht Hautreizungen (H315). Als Umweltgefahr wird genannt: Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung (H412). Allerdings wird für das Produkt die Wassergefährdungsklasse 1 (schwach wassergefährdend, Selbsteinstufung) angegeben. Es sollte nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen.

5.6.4.7 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat

Das Netzmittel H1 wird von Formulierer H vertrieben und dient als fluorfreier Galvanohilfsstoff im dekorativen Verchromen. Es handelt sich um ein Gemisch, unter anderem von 3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat, 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure und Dimethylkocosalkylamin. Das Substanzgemisch ist einer Konzentration von 25% bis 50% im Netzmittel vorhanden.

Dieses Netzmittel ist wie folgt gekennzeichnet:

- ▶ Gesundheitliche Gefahren (Gesundheitsschädlich bei Verschlucken - H302, Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden - H314, Verursacht Hautreizungen - H315, Verursacht schwere Augenschäden - H318 und verursacht schwere Augenreizung - H319)
- ▶ Umweltgefahren (Sehr giftig für Wasserorganismen - H400, Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung - H410 und Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung - H412)
- ▶ physikalische Gefahren (Kann gegenüber Metallen korrosiv sein - H290);

Bedeutsam erscheint hier der Hinweis auf die akute und chronische Schädlichkeit des Gemischs für Wasserorganismen. Bezüglich der Persistenz ist Netzmittel H1 als „Biologisch nicht leicht abbaubar“ (berechnete BIOWIN 4,10) angegeben. Das Bioakkumulationspotential wird gering eingeschätzt (BCF: 71, log BCF 1,85, berechnet, BCFWIN 2,15).

5.6.4.8 Isodecanol ethoxyliert

Isodecanol ethoxyliert wird als Netzmittel Cb4 von Formulierer Cb für die Kunststoffbeize vermarktet und ist in einer Konzentration zwischen 25 % und 40 % im Netzmittel vorhanden. Netzmittel Cb4 ist vom Hersteller als „Gesundheitsschädlich bei Verschlucken“ (H302) und „Verursacht schwere Augenschäden“ (H318) gekennzeichnet. Zu Gefahren für die Umwelt gibt es keine Informationen.

5.6.4.9 Paraffinöle, sulfochloriert, verseift

Netzmittel M1 wird als ein Zusatz für PFOS-freie Chromsäureanwendungen angeboten und wird in der dekorativen Verchromung, Hartverchromung sowie der Schwarzverchromung eingesetzt. Netzmittel M1 enthält fluorfreie Tenside und ist vom Hersteller als vollständig abbaubar deklariert. Es ist kompatibel zu allen Katalysator-Systemen für Chrombäder auf Basis von Siliconfluorid oder Methandisulfonat.

Paraffinöle, sulfochloriert, verseift sind mit den folgenden Gefahrenhinweisen gekennzeichnet:

- ▶ Gesundheitliche Gefahren (Gesundheitsschädlich bei Verschlucken - H302, verursacht Hautreizungen - H315, verursacht milde Hautreizungen - H316, verursacht schwere Augenreizung - H319 und kann bei Berührung mit der Haut gesundheitsschädlich sein - H313).
- ▶ Umweltgefahren (Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung - H412).

5.6.4.10 Weitere Substitute

Für zwei Netzmittelgemische aus der Anwenderbefragung waren in den zugeordneten Sicherheitsdatenblättern keine Gefahrenhinweise aufgeführt: Netzmittel N1 für Dekorativverchromung und Netzmittel Ab2.

5.6.5 Bewertung der Alternativen zu PFOS in eingesetzten Netzmitteln

Wie unter 5.6.4 dargestellt, können auch fluorfreie Netzmittelgemische im Einzelfall Eigenschaften aufweisen, die auf eine Umweltbelastung hindeuten. Da die enthaltenen halogenfreien organischen Stoffe jedoch in den chromsäurehaltigen Lösungen schnell chemisch oxidiert werden und es sich überwiegend um biologisch abbaubare Stoffe handelt, ist davon auszugehen, dass sie die aquatische Umwelt deutlich weniger und vor allem weniger nachhaltig belasten, als PFAS.

In jedem Fall wird der Einsatz fluorfreier Netzmittel zu einer Verringerung der Belastung der Umwelt mit PFC führen. Poly- oder perfluorierte Netzmittel oder deren Abbauprodukte werden immer selbst persistent sein und damit die Umwelt direkt und/oder über ihre Abbauprodukte belasten. Die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen sind die stärksten Bindungen, die die organische Chemie kennt. Sie erzeugen die besonders hohe biologische, chemische und thermische Stabilität der fluororganischen Verbindungen. Diese widerstehen daher starken Säuren, Basen, Oxidations- und Reduktionsmitteln. Ebenso stabil sind sie jedoch auch in der Umwelt, da die Kohlenstoff-Fluor-Bindung inert gegen fotolytischen und mikrobiellen Abbau ist und kaum metabolisiert wird (Parson et al. 2008).

Fluorfreie Netzmittel sind regelmäßig besser biologisch abbaubar. Naturgemäß sind sie daher aber auch unter den stark oxidierenden Bedingungen in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen weniger stabil und werden dort gegebenenfalls zu zum Teil störenden Abbauprodukten zersetzt. Dieser Vorgang setzt bei höheren Konzentrationen schneller ein, und wird durch ein schnelles Verteilen und Verdünnen der dosierten Netzmittel in der Prozesslösung minimiert.

Die vollständig fluorfreien Produkte (Netzmittel) erfordern jedoch durch den Anwender, also den Betreiber einer Galvanik, häufig einen höheren technischen Aufwand im Vergleich zur bisherigen Verwendung von PFOS. Die Netzmitteldosierung muss häufig 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 (ZVO 2007).

„Perfluortenside senken die Oberflächenspannung stärker als entsprechende nicht-fluorierte Tenside. Beispielsweise ist in Reinstwasser zum Erreichen von 22 mN/m die Zugabe von 0,7 g/L (\cong 1,1 mmol/L) PFOS-Tetraethylammonium-salz erforderlich. Mit einer vergleichbaren Menge an C₈H₁₇SO₃Na 1,0 g/L (\cong 4,6 mmol/L) kann die Oberflächenspannung von Wasser nur auf 65 mN/m gesenkt werden. Als Minimum kann mit 29 g/L (\cong 119 mmol/L) C₁₀H₂₁SO₃Na eine Oberflächenspannung von 36 mN/m erzielt werden (Wienand 2013).“

Aus dem Obengenannten ergibt sich, dass der Verbrauch beim Einsatz nicht-fluorierter Netzmittel in jedem Fall erheblich höher ist, als beim Einsatz von fluorierten Netzmitteln, was durch die Anwenderbefragung bestätigt wurde.

5.7 Eigenschaften von 6:2 Fluortelomersulfonsäure

5.7.1 Verhalten im Prozess und in der Abwasserreinigung

Unter den stark oxidierenden Bedingungen in Chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen sind perfluorierte Verbindungen auf Grund der außergewöhnlich stabilen C-F-Bindung deutlich stabiler als polyfluorierte Verbindungen mit C-H-Bindungen, wie beispielsweise 6:2 FTS. Eine Folge davon ist, dass gegenüber PFOS deutlich höhere Mengen an 6:2 FTS nachdosiert werden müssen, um dieselbe Erniedrigung Oberflächenspannung zu erreichen bzw. erhalten. Die Erhöhung des Bedarfes liegt je nach Anwendung beim 2 – 5fachen gegenüber PFOS. Dies führt zu entsprechend höheren Emissionen von 6:2 FTS bzw. dessen Abbauprodukten in die Umwelt. Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, dass 6:2 FTS in der biologischen Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen bis zu 100-mal schlechter an den Klärschlamm gebunden wird, als PFOS (Podesta 2014).

In der Praxis weist PFOS die gewünschte Langzeitstabilität z.B. in Hartchromelektrolyten auf. Leider ist PFOS auch in der Umwelt hoch persistent, während fluorfreie Verbindungen unter den stark oxidierenden Bedingungen im Chromelektrolyten mehr oder weniger rasch abgebaut werden. Weitere Eigenschaften von PFOS und 6:2 FTS sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Technische Eigenschaften von PFOS und 6:2 FTS im Vergleich

Produkt	PFOS	6:2 FTS
PFAS-Typ	perfluoriert, <i>anionisches Netzmittel</i>	polyfluoriert, <i>anionisches Netzmittel</i>
Einsatzgebiet	Hart- und Dekorativchrom, Kunststoffbeize	<i>Hart- und Dekorativchrom, Kunststoffbeize</i>
Einsatzmenge	< 100 ml/10 000 Ah	300–500 ml/10 000 Ah (Nachdosierung)
Stabilität in der Prozesslösung	sehr gut	gut bis befriedigend
Löslichkeit	gut (Ammoniumsalz)	gut (freie Säure)
Oberflächenspannung	niedrig (< 30 mN/m)	niedrig (25–35 mN/m)
Schaumbildung (Knallgas)	optimal	geeignet
Oberfläche	fehlerfrei	empfindlich gegen Fehler
Wassergefährdungsklasse (WGK)	2 (s. MSDS Lanxess)	3 (s. MSDS DuPont)
Biologische Abbaubarkeit	schlecht (bioakkumulativ)	nicht bioakkumulativ (Hoke et al. 2015); gewisse Bioakkumulation in

Produkt	PFOS	6:2 FTS
Ökotoxizität	ökotoxisch und persistent	<p>marinen wirbellosen Tieren (Langeberg et al 2019);</p> <p>Das Risiko für die aquatische Umwelt wird derzeit als niedrig eingestuft. 6:2 FTS wird jedoch in der Umwelt zu persistenten kurzkettigen perfluorierten Verbindungen abgebaut. Diese haben die Eigenschaft sehr mobil zu sein. Zurzeit wird geprüft, ob kurzkettige perfluorierte Substanzen und ihre Vorläuferverbindungen (wie 6:2 FTS) als „besonders besorgniserregende Stoffe“ (SVHCs) unter REACH reguliert werden sollen. (Brendel et al. 2018)</p>

Quelle: Podesta (2014) mit Korrekturen und Ergänzungen - Ergänzungen, die auf Erkenntnissen dieser Studie basieren sind kursiv angegeben oder mit direkter Quellenangabe versehen

5.7.2 Kommerzielles 6:2 FTS und weitere 6:2 FTS-Quellen

Technische Produkte enthalten neben der hauptsächlichen Zielchemikalie in unterschiedlichen Konzentrationen Nebenprodukte oder Verunreinigungen, die bei der Produktion unbeabsichtigt mitentstehen oder Abbauprodukte, die während der Produktion oder bei Lagerung gebildet werden können. Zudem können den Gemischen gezielt weitere, ggf. ebenfalls fluorierte Einsatzstoffe zugegeben werden. So wurde dem in der Galvanotechnik genutzten PFOS in der Vergangenheit aus produktionstechnischen Gründen (bessere Löslichkeit) ca. 10% PFBS beigemischt. Für 6:2 FTS sind derartige Zugaben fluorierte Hilfschemikalien derzeit nicht bekannt. Die Produktionsmengen und die genaue Zusammensetzung von Produkten gelten als vertrauliche Geschäftsinformationen (Field and Seow, 2017; Mumtaz et al. 2019).

6:2 FTS wird über Telomerisierung synthetisiert. Bei der Untersuchung und dem Screening von 6:2 FTS basierten Feuerlöschmitteln wurden als Nebenprodukte kleinere Mengen 10:2 FTS (46 ppb), 8:2 FTS und 4:2 FTS gefunden, sowie als ggf. gezielt zugegebene Bestandteile eine Reihe von Perfluoralkylsäuren (PFAAs) einschließlich geringer Konzentrationen von PFOA. 6:2, 8:2 und 10:2 FTS sind unter REACH registriert und seit Jahrzehnten im Handel.

Inwieweit das 6:2 FTS, das in Galvaniken eingesetzt wird, ebenfalls Nebenprodukte enthält, ist unbekannt. Hierzu sind bisher keine Daten verfügbar.

Das in die Umwelt freigesetzte 6:2 FTS stammt nicht allein aus technischen Produkten, die gezielt 6:2 FTS enthalten. Die zweite wesentliche Quelle von 6:2 FTS in der Umwelt sind ebenfalls anthropogene Fluortelomer-basierte Substanzen, aus denen durch Abbau 6:2 FTS gebildet wird. Verschiedene dieser 6:2 FTS-Vorläuferverbindungen finden in Feuerlöschschäumen Verwendung. Beim Abbau dieser Substanzen in der Umwelt ist 6:2 FTS eines der Hauptabbauprodukte (Zhang et al. 2016).

5.7.3 Abbau von 6:2 FTS

Beim Abbau von 6:2 FTS in der Umwelt werden 5:2 und 6:2 Fluortelomer-Alkohole, gesättigte und ungesättigte Fluortelomer-Säuren sowie perfluorierte Säuren (PFAAs), vorwiegend tetra- bis hexafluorierte Perfluoralkylsäuren gebildet, mit geringen Mengen Perfluorheptansäure (PFHpA) (Wang et al. 2011; Zhang et al. 2016; Houtz & Sedlak 2012). Beim Abbau von 6:2 Fluortelomersulfonsäure entstehen jedoch keine perfluorierten Sulfonsäuren wie z.B. PFOS und PFHxS (Hoke et al. 2015). Houtz & Sedlak (2012) simulierten den beschleunigten Abbau in der Umwelt durch die Oxidation von 6:2 FTS (sowie anderer FTS) mit Persulfat. Als finale Abbauprodukte von 6:2 FTS entstanden kurzkettige Perfluoralkylsäuren (Tabelle 20). Für diese Substanzen ist in der Umwelt (Boden oder Wasser) kein Abbau bekannt, sodass sie für lange Zeiträume – wahrscheinlich Jahrhunderte oder Jahrtausende – in der Umwelt verbleiben (Blum et al. 2015).

Tabelle 20: Molare Ausbeute an Perfluoralkylsäuren, die bei der Oxidation mit Persulfat aus Vorläufersubstanzen entstehen (nach Houtz und Sedlak, 2012)

Vorläufersubstanz	$\Delta[\text{PFBA}]/[\text{Vorläufer}]_0$	$\Delta[\text{PFPeA}]/[\text{Vorläufer}]_0$	$\Delta[\text{PFHxA}]/[\text{Vorläufer}]_0$	$\Delta[\text{PFHpA}]/[\text{Vorläufer}]_0$	$\Delta[\text{PFOA}]/[\text{Vorläufer}]_0$	$\Delta[\text{PFNA}]/[\text{Vorläufer}]_0$
6:2 FTS (n = 8)	22% ± 5%	27% ± 2%	22% ± 2%	2% ± 1%		
8:2 FTS (n = 9)	11% ± 4%	12% ± 4%	19% ± 3%	27% ± 3%	21% ± 2%	3% ± 0.1%

Der Abbau von 6:2 FTS in Umweltmatrices geht über Zwischenprodukte und ist langsam. Wang et al. (2011) untersuchten die biologische Abbaubarkeit von 6:2 FTS in Kläranlagen. Dazu füllten sie 30 ml des 10fach verdünnten Belebtschlammes aus drei Abwasser-Kläranlagen in 129-ml-Glasflaschen und fügten das Kalium-Salz des 6:2 FTS hinzu. Die Flaschen wurden versiegelt und in einen Schüttel-Inkubator gegeben, wo sie bei Raumtemperatur und Dunkelheit verblieben. Nach 90 Tagen waren noch 63,7 % des 6:2 FTS vorhanden. Der Abbau von 6,3 % des zugesetzten 6:2 FTS wurde durch den Nachweis einzelner stabiler Abbauprodukte gezeigt. Der Verbleib des restlichen 6:2 FTS blieb unklar. Wang et al. (2011) folgerten, dass 6:2 FTS biologisch schwer abbaubar und möglicherweise persistent in der Umwelt ist. Ochoa-Herrera et al. (2016) fanden ebenfalls keinen Abbau von 6:2 FTS in verschiedenen anaeroben Klärschlämmen, und Zhang et al. (2016) fanden keinen Abbau in anaeroben Flusssedimenten. Hingegen fand in aeroben Sedimenten ein schneller Abbau 6:2 FTS statt, mit einer Halbwertszeit von weniger als 5 Tagen (Zhang et al. 2016). Die einzelne Messung der 6:2 FTS Bilanz in einer Kläranlage, die im Rahmen des Projektes gemessen wurde, indizierte einen schnelleren aeroben Abbau für diese langzeitadaptierte Kläranlage (Kapitel 5.9.1.4). Dies müsste durch weitere Messungen genauer untersucht und verifiziert werden.

Field und Seow (2017) fassen in ihrem Übersichtsartikel zusammen, dass es verglichen mit PFOS wenige Untersuchungen zum Abbau von Fluortelomersulfonsäuren (FTS) gibt. Zudem seien die Berichte über die biologische Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen widersprüchlich und es gebe keine Hinweise auf einen anaeroben biologischen Abbau. Die für den biologischen Abbau von FTS notwendigen Bedingungen seien noch nicht eindeutig verstanden. Es gebe jedoch zahlreiche Hinweise darauf, dass Fluortelomersulfonsäuren das Potenzial zur Biotransformation in stabile, persistente Perfluoralkylsäuren (PFAAs) haben (Field und Seow 2017).

Bei der gängigen Behandlung von Abwässern lassen sich FTS nicht vollständig entfernen. Durch die Einleitung von "behandelten" Abwässern in Oberflächengewässer können FTS in die Umwelt gelangen und dort zu persistenten, kurzkettigen Perfluoralkylsäuren (PFAAs) abgebaut werden. Kurzkettige PFAAs lassen sich mit herkömmlichen Aktivkohlesystemen schwer und unzureichend aus dem Wasser wieder entfernen (Field und Seow, 2017). Bei der Aufbereitung von kontaminiertem Flusswasser zu Trinkwasser zeigte sich, dass sich FTS und andere PFAS durch Sandfiltrationssysteme nicht aus dem Wasser entfernen ließen. Auch die Behandlung mit Aktivkohle konnte die FTS-Konzentration nicht verringern; diese stieg z.T. sogar an, was auf den Abbau von FTS-Vorläuferverbindungen zurückgeführt wurde (Boiteux et al., 2017).

5.7.4 Eintragspfade von 6:2 FTS / PFAS in die Umwelt

Die Datenlage zu 6:2 FTS und deren Abbauprodukte in der Umwelt ist lückenhaft, da FTS bei vielen PFAS Studien nicht analysiert wurden (Field und Seow, 2017). In diesem Abschnitt werden Informationen hierzu zusammengestellt und allgemein der Eintrag von PFAS in die Umwelt beschrieben.

Während der Produktion und Verwendung können per- und polyfluorierte Chemikalien (PFAS) in die Umwelt gelangen. Industrielle und kommunale Kläranlagen sind wichtige Punktquellen von wasserlöslichen oder flüchtigen PFAS. 6:2 FTS wurde in Proben aus 5 von 6 Kläranlagen in Deutschland nachgewiesen (Frömel et al., 2016). Aufgrund des Abbaus fluorierter Vorläuferverbindungen in der Kläranlage kann die Konzentration der persistenten kurzkettigen perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren, und z.T. auch die Konzentration von 6:2 FTS, im Kläranlagenablauf höher sein als im Zulauf (Ahrens et al., 2011; Frömel et al., 2016; Field und Seow, 2017). In frühen PFAS Messungen in Klärschlämmen von sechs europäischen Kläranlagen war die Konzentration von 6:2 FTS die zweithöchste (bis 80 ng/g) nach PFOS (PERFORCE 2006).

Aus Deponien können PFAS mit dem Sickerwasser austreten und Gewässer verunreinigen (Ahrens et al. 2011). In 6 von 20 beprobten Deponien in Deutschland wurde 6:2 FTS in Konzentrationen bis 75 ng/l im Deponiesickerwasser gefunden (Busch et al., 2010; nach Field und Seow, 2017).

Bei den Untersuchungen über Umweltkontaminationen durch 6:2 FTS, überwiegen die Berichte, bei denen die Kontamination durch die Verwendung fluortensidhaltiger Feuerlöschschäume (AFFF) verursacht wurde. Fälle von Grundwasserverunreinigungen mit 6:2 FTS, die durch Galvaniken verursacht wurden sind aus Nordrheinwestfalen und Baden-Württemberg bekannt, bisher aber nicht publiziert. In den USA fanden Lee und Mabury (2011) in der Umgebung von Orten, an denen Feuerlöschschäume verwendet wurden, hohe Konzentrationen von 6:2 FTS im Grundwasser.

Umweltmedien, die durch Feuerlöschübungen oder die fluorchemische Industrie verunreinigt wurden, enthielten z.T. hohe 6:2 FTS-Konzentrationen (Field und Seow, 2017):

- ▶ Trinkwasser (7 Proben) aus 2 privaten Brunnen in Köln: Brunnen A:130–1420 ng/l, Brunnen B: < limit of quantiation (LOQ) (Weiss et al., 2012)
- ▶ Grundwasser Ellsworth Air Force Base (USA), (26 Proben, 96% > LOQ): not detected (ND)–270 ng/l; Boden (16 Proben, 69 % > LOQ): ND–370 µg/kg; Sediment (10 Proben, 90% > LOQ): ND–370 µg/kg (Houtz et al. 2013)
- ▶ Flusswasser, flussabwärts einer Chemiefabrik (Frankreich), (44 Proben): ND–195 ng/l; Trinkwasser (12 Proben): < LOQ–70 ng/l; Flusssediment (44Proben): < LOQ–44 ng/g TM (Boiteux et al., 2017)

- ▶ Grundwasser Wurtsmith Air Force Base (USA) (18 Proben, 83% < LOQ): ND–173 µg/l (Schultz et al., 2004)
- ▶ Grundwasser Tyndall Air Force Base (USA) (4 Proben, 100% > LOQ): 1080–14600 µg/l (Schultz et al., 2004)

Die 6:2 FTS-Konzentration im Grundwasser der Tyndall Air Force Base (1080–14600 µg/l) ist die höchste bisher gemessene Konzentration einer PFAS-Verbindung in Grundwasser (Field and Seow, 2017)

Von 26 Trinkwasserproben aus Deutschland, die nicht anlassbezogen genommen wurden, konnte nur in einer Probe 6:2 FTS nachgewiesen werden (1,5 ng/l) (Gellrich et al. 2013). Die Bestimmungsgrenze lag bei 1 ng/l.

6:2 FTS wurde auch im häuslichen Umfeld nachgewiesen: in Teppichen (bis 1,35 µg/m²), in kompostierbaren Abfällen (bis 1,5 µg/kg), in Imprägniermitteln und Polituren (0,1 mg/l) sowie in Hausstaub (bis zu 2342 ng/g). Die Konzentrationen von 6:2 FTS in Hausstaub lagen zum Teil in gleicher Höhe wie die von PFOS und PFOA und zum Teil eine Größenordnung niedriger (Field und Seow, 2017).

5.7.5 Aufnahme von 6:2 FTS und Abbauverbindungen in Pflanzen

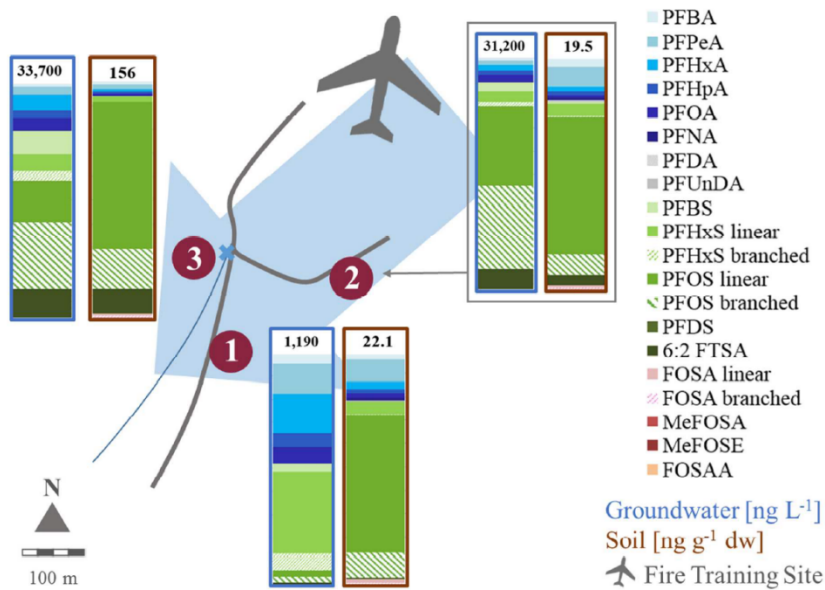
PFAS werden von Pflanzen aus dem Boden aufgenommen und lagern sich auch im essbaren Teil von Pflanzen ein (Gobelius et al. (2017). Ghisi et al. (2019) zeigten, dass sich kurzkettige PFAS stark in Blattgemüse und Früchten anreichern können.

Gobelius et al. (2017) untersuchten die Aufnahme und Verteilung von PFAS in Pflanzen, die auf einem mit Feuerlöschschäumen kontaminierten Gelände des Stockholmer Flughafens wuchsen. Die Proben wurden auf 26 PFASs untersucht. Davon konnten 13 im Grundwasser, 17 im Boden und 10 in Pflanzen (Birke, Fichte, Vogelkirsche, Giersch, Eberesche) nachgewiesen werden.

Die Balkendiagramme in Abbildung 13 zeigen die Muster und die Konzentrationen der PFAS in Böden (braun) und Grundwasser (blau). Der große blassblaue Pfeil zeigt die Fließrichtung des Grundwassers an. Während PFOS in Boden und Grundwasser den höchsten Anteil (rund 50%) hatte, fanden sich in den Pflanzen überwiegend 6:2 FTS (zu etwa 50%), sowie kurzkettige PFAAs, insbesondere Perfluorpentansäure (PFPeA) (zu etwa 24%) die sich zum Teil beim Abbau von 6:2 FTS (und anderen PFAS Vorläufern) bilden (Abbildung 14) (Gobelius et al. 2017).

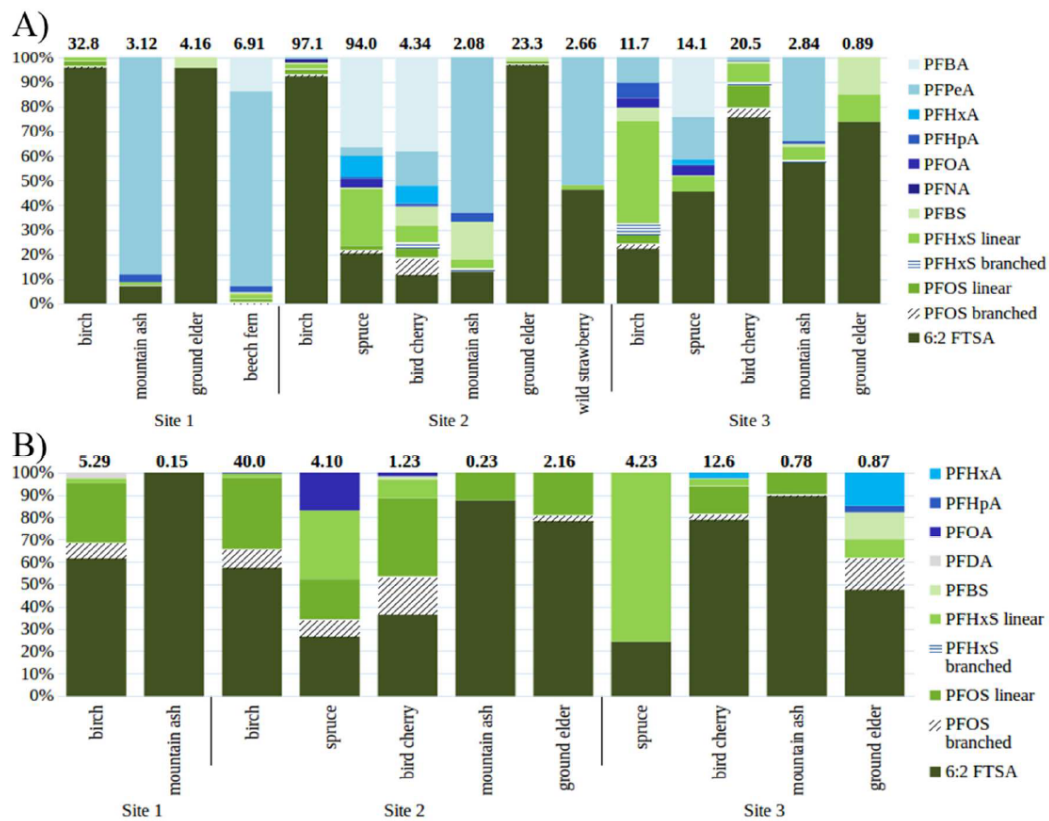
Es zeigte sich, dass unterschiedliche Pflanzenarten und Pflanzenteile PFAS unterschiedlich stark anreichern. Der relative Anteil von 6:2 FTS war in den Zweigen höher als im Laub, wohingegen im Laub die kurzkettigen PFAAs einen höheren Anteil hatten (Abbildung 14). Die PFAS-Konzentrationen im Laub waren bei den Birken am höchsten, gefolgt von Fichten, Vogelkirsche und Giersch. Im Vergleich zum Laub hatten die Zweige der Bäume geringere PFAS-Konzentrationen, wobei auch hier wieder die Birkenzweige die höchsten Konzentrationen aufwiesen, gefolgt von den Fichtenzweigen.

Abbildung 13: Karte der drei Probenahmeorte auf dem durch Feuerwehrschaume kontaminierten Flughafengelände in Stockholm



Quelle: Gobelius et al. (2017)

Abbildung 14: Verteilung der PFAS in A) Laub und B) Zweigen



Quelle: Gobelius et al. (2017)

5.7.6 Ökotoxizität

Nach Untersuchungen des Chemiekonzerns DuPont de Nemours ist aus den Ergebnissen der Untersuchungen zur akuten Toxizität von 6:2 FTS für Wasserorganismen ein klarer Unterschied zwischen der Toxizität von PFOS und 6:2 FTS zu erkennen. PFOS sei in der Regel zumindest 10 Mal so wirksam wie 6:2 FTS (Hoke et al. 2015, Tabelle 21).

Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse von Tests zur Beurteilung der Umweltgefährdung. Die Dosis für akute Toxizität bei Fisch, Wasserfloh (Daphnia) und Grünalgen ist bei 6:2 FTS in der Regel höher als 96 mg/l, wobei die Werte für PFOS zwischen 48 und 78 mg/l variieren (Tabelle 21).

Substanzen, bei denen die akute Toxizität für Regenbogenforelle, Wasserfloh oder Grünalge bei Werten kleiner als 100 mg/l liegt (für die mittlere letale Dosis (LD50) bzw. mittlere effektive Dosis (EC50, ErC50)), werden nach GHS als umweltgefährdend eingestuft. Wie aus der untenstehenden Tabelle entnommen werden kann, wird diese Schwelle von 6:2 FTS knapp über- bzw. unterschritten.

Tabelle 21: Vergleich 6:2 FTS und PFOS: akute Toxizität und Bioakkumulation

Parameter	K-6:2 FTS (6:2 FTSA)	PFOS
Anion	$C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3^-$	$C_8F_{17}SO_3^-$
Länge der fluorierten Kohlenstoffkette	6(8)	8(8)
O. mykiss (Regenbogenforelle) 96-h LC50	> 107 mg/l ^d (>108 mg/l)	78 mg/l ^a
D. magna (Großer Wasserfloh), 48-h EC50	> 109 mg/l ^d (>112 mg/l)	58 mg/l ^a
P. subcapitata (Grünalge), 72-h ErC50	> 96 mg/l ^d (>125 mg/l)	48,2 mg/l ^a
P. subcapitata (Grünalge), 72-h NOEC	47,6 mg/l ^d (>125 mg/l)	42 mg/l ^a
90-d O. mykiss (Regenbogenforelle) ELS NOEC	2,62 mg/l ^d (keine Daten)	0,29 mg/l ^a (P. promelas (Dickkopfritze))
14-d E. fetida (Regenwürmer) LC50	500 mg/Kg ^g (keine Daten)	500 mg/Kg ^g
56-d E. fetida (Regenwürmer) EC10, Repro.	247 mg/Kg ^g (keine Daten)	25 mg/Kg ^g
Aquatic bioaccumulation	nicht bioakkumulativ in Fischen ^d ; gewisse Bioakkumulation in Wirbellosen ^e	bioakkumulativ ^b

Quelle: Hoke et al. 2015 (Daten zusammengefasst aus Tabelle 2, Seite 263) ergänzt mit Langberg et al. 2019;

b - Martin et al. 2003a.

c - Martin et al. 2003b.

d - Daten sind aus Hoke et al. 2015.

e –Langberg et al. 2019.

g - Norwegian Pollution Control Authority (SFT) (2006).

NOEC: No Observed Effect Level oder Konzentration ist ein toxikologischer Endpunkt in der Toxizitätsbestimmung.

Der NOEC entspricht der höchsten Expositionskonzentration eines Stoffes in subchronischen oder chronischen Studien, bei der keine statistisch signifikante behandlungsbedingte Wirkung beobachtet werden kann

Field und Seow (2017) werteten Untersuchungen von Beach et al. (2006) und Colombo et al. (2008) zur Aquatotoxizität aus (zitiert in Field und Seow, 2017) und kamen zu einem anderen

Ergebnis. Die aquatische Toxizität von 6:2 FTS reichte von >107 bis 47.6 mg/l für die drei Testarten Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*), großer Wasserfloh (*Daphnia magna*) und Grünalge (*Pseudokirchneriella subcapitata*). Die akute Toxizität von 6:2 FTS auf Wasserorganismen hatte damit die gleiche Größenordnung wie die für PFOS (>78-42 mg/l) (Beach et al., 2006) und PFOA (>100 mg/l) (Colombo et al. 2008).

Phillips et al. (2007) untersuchten die aquatische Toxizität von Fluorteleomersäuren. Sie betonen, dass die Konzentrationen von Fluorteleomersäuren in aquatischen Systemen zwar gering sind, dass jedoch nicht verkannt werden sollte, dass diese Substanzen kontinuierlich in aquatische Ökosysteme eingetragen werden und sich dort möglicherweise anreichern. Wasserlebewesen können während ihrer gesamten Lebenszeit diesen Substanzen ausgesetzt sein. Es darf nicht vergessen werden, dass chronische, nicht-akut-tödliche Effekte bei niedrigeren Wirkschwellen auftreten können. Auf niedrigere Wirkschwellen bei chronischer Toxizität würden ihre eignen Laborversuche hindeuten (Phillips et al., 2007).

Pflanzen und Tiere nehmen 6:2 FTS über die Umweltmedien auf. 6:2 FTS und Vorläuferverbindungen werden jedoch in mikrobiellen Systemen und auch in Fischen und Säugetieren abgebaut oder ausgeschieden (Quellen werden zitiert in Loi et al. 2013). Anders als bei langkettigen perfluorierten Verbindungen, findet deshalb keine Anreicherung über die Nahrungskette statt. Nachdem bis Anfang 2019 angenommen wurde, dass 6:2 FTS keine Bioakkumulation zeigt (NASF 2019), wurde kürzlich gefunden, dass 6:2 FTS eine Bioakkumulation in marinen wirbellosen Tieren besitzt (Langberg et al. 2019). Zur Beurteilung der Ökotoxizität von 6:2 FTS ist es notwendig, auch die Toxizität und das Verhalten der kurzkettigen perfluorierten Abbauprodukte genauer zu untersuchen (Ahrens et al., 2015; Loi et al., 2013).

Die primären Abbauprodukte (PFBA, PFPeA, PFHxA) zeigen keine Bioakkumulation. PFHpA, das zu einem kleinen Anteil (ca. 2%) beim Abbau von 6:2 FTS gebildet wird (Tabelle 20; Houtz und Sedlak, 2012), zeigt eine geringere Bioakkumulation als PFOA (NICNAS 2015).

5.7.7 Konzentration im menschlichen Blut und Wissenstand zur Toxizität

Lee und Mabury (2011) untersuchten 50 Blutserum-Proben aus den USA auf fluoridierte Substanzen, u. a. auf 6:2 FTS und 8:2 FTS (Abbildung 15). Jeweils 20 Proben waren von männlichen und weiblichen Spendern. Die anderen 10 Proben waren gepoolte Proben, die jeweils von mindestens 10 einzelnen Spendern stammten. Das Alter der Spender lag zwischen 18 und 70 Jahren. Abbildung 15 zeigt die Mittelwerte und die Standardabweichungen in µg/l auf einer logarithmischen Skala. Lee und Mabury (2011) weisen darauf hin, dass die gemessenen FTS-Konzentrationen im Blut nicht allein Folge einer Exposition gegenüber diesen Substanzen sind, sondern auch durch den Abbau von Vorläuferverbindungen (z.B. diPAPs) entstehen können.

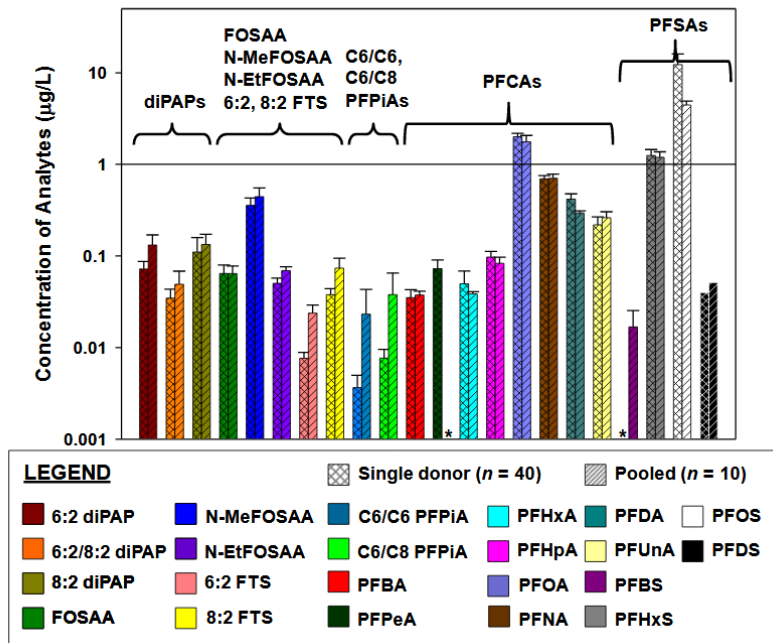
Die Gehalte von 6:2 FTS im Blut waren 2 Größenordnungen kleiner als die von PFOS und oft (70%) unterhalb des Detektionslimits.⁶

Die Konzentrationen von 6:2 FTS in Blutproben aus Hongkong (Loi et al., 2013;Tabelle 22) lagen bei 0,39 bis 7,79 pg/g (1 pg/g entspricht hierbei etwa 0,001 µg/l) und noch niedriger als in den

⁶ Daraus lässt sich jedoch nicht schließen, dass die Exposition des Menschen gegenüber 6:2 FTS um 2 Größenordnungen geringer ist als gegenüber PFOS, da 6:2 FTS – anders als PFOS – im Menschen nicht bioakkumuliert

Proben aus den USA. In den Proben aus den USA und in den Proben aus Hongkong waren die Gehalte von 8:2 FTS höher (meist ca. Faktor 10; Tabelle 22) als die von 6:2 FTS.

Abbildung 15: Fluorierte Verbindungen im Blutserum von Spendern aus den USA



Konzentrationen von Verbindungen, die nur in weniger als 20% der Proben nachgewiesen werden konnten, sind nicht dargestellt, sondern wurden mit einem * gekennzeichnet

Quelle: Lee und Mabury (2011)

Tabelle 22: Fluortelomersulfonsäuren in Blutproben aus Hongkong (pg/g)

Probe	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2
4:2 FTS	<1,61	<1,58	<1,58	<1,61	<1,61	<1,59	<1,56	<1,58	<1,58	<1,58
6:2 FTS	2,46	0,67	7,89	1,92	1,12	0,50	0,40	2,03	4,55	0,71
8:2 FTS	22,7	22,0	36,1	79,1	8,78	3,98	4,61	21,8	5,14	9,12
Probe	C3	C4	D1	D2	D3	D4	E1	E2	E3	E4
4:2 FTS	<1,60	<1,59	<1,58	<1,60	<1,58	<1,55	<1,59	<1,52	<1,58	<1,57
6:2 FTS	1,21	1,21	5,69	1,12	0,39	4,46	0,34	0,45	5,95	0,77
8:2 FTS	23,6	7,30	10,3	15,8	7,12	47,2	3,25	20,1	24,9	5,37

Quelle: Loi et al. 2013, Supporting information, Auszug aus Tabelle S8, Seite S23

5.7.8 Defizite bisheriger toxikologischer Untersuchungen und gesetzlicher Regelungen

Im REACH-Registrierungsdossier findet sich bisher keine Prüfung für 6:2 FTS zur Beurteilung von Krebs oder Störungen des Hormon-, Immun- oder Nervensystems, obwohl z. B. experimentelle und epidemiologische Daten eine Schädigung des Immunsystems bei niedrigen PFAS-Gehalten als sensibelsten Endpunkt zeigen (Grandjean 2018, NASF 2019). Eine Schädigung der

Gehirnentwicklung wurde nicht untersucht, die auch einer der empfindlichsten Endpunkte ist (Grandjean, Landrigan 2014).

In der Studie der Europäische Kommission (2017) „Study for the strategy for a non-toxic environment of the 7th Environment Action Programme“ wird darauf hingewiesen, dass Risikobewertungen, die meist von den Befürwortern der Vermarktung einer Chemikalie (z.B. dem Hersteller) durchgeführt werden, oft das Risiko einer Schädigung unterschätzen. Zusätzliche wissenschaftliche Untersuchungen zu den möglichen Gefahren durch Chemikalien würden fast immer zu einer erhöhten (und selten verminderten) Besorgnis um die Risiken für die menschliche Gesundheit und die Umwelt führen.

Des Weiteren genügt es nicht, die Gefährdung durch die Substanz 6:2 FTS zu bewerten. 6:2 FTS ist gleichzeitig Vorläuferverbindung kurzkettiger, persistenter PFAS (Tabelle 20) und verschiedener Zwischenprodukte. Diese sollten ebenfalls in die Risikoabschätzung einbezogen werden. Denn kurzkettige PFAS weisen besorgniserregende Eigenschaften auf:

- ▶ Transport über weite Distanzen
- ▶ Erreichen entlegene Regionen
- ▶ (fast) kein Rückhalt in Boden und Sediment
- ▶ Nachweise in Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser und Leitungswasser
- ▶ Anreicherung in Pflanzen
- ▶ Exposition des Menschen über den Umweltpfad
- ▶ Vorkommen in der Umwelt irreversibel, da sehr persistent
- ▶ Anreicherung in der Umwelt

Zur Regulierung dieser PFAS und ihrer Vorläuferverbindungen schrieb das Umweltministerium (BMU 2017): *„Das Umweltbundesamt bewertet die zunehmend als Alternativen verwendeten kurzkettigen PFC [PFAS] wegen ihrer Persistenz und ihrer sehr hohen Mobilität ebenfalls als möglicherweise besonders besorgniserregend und prüft derzeit eine geeignete Risikomanagementmaßnahme unter REACH für die Perfluorhexansäure und deren Vorläuferverbindungen. Zudem bewertet das Umweltbundesamt in einer REACH-Stoffbewertung derzeit die Umweltrisiken von zwei registrierten, wirtschaftlich bedeutenden Vorläuferverbindungen dieser perfluorierten Carbonsäure (6:2 Fluortelomeracrylat, 6:2 Fluortelomermethacrylat).“*

Chemikalien mit einem hohen Maß an Persistenz verbleiben über lange Zeit in der Umwelt und führen zur Exposition von Menschen, u.a. von schutzbedürftigen Bevölkerungsgruppen, und von Tieren, Pflanzen und Umweltmedien. Dies kann zu zuvor übersehenen oder unvorhersehbaren negativen Auswirkungen auch bei Chemikalien führen, bei denen Laboruntersuchungen keine nennenswerte Toxizität ergeben haben, z.B. wenn die Auswirkungen chronisch sind oder bei niedriger Konzentration auftreten. Sehr persistente Chemikalien, die in die Umwelt freigesetzt werden, können Ressourcen wie Boden und Wasser weit in die Zukunft unbrauchbar machen und unsere Lebensgrundlagen zerstören.

5.8 Reduzierungs- und Behandlungsmaßnahmen für PFAS

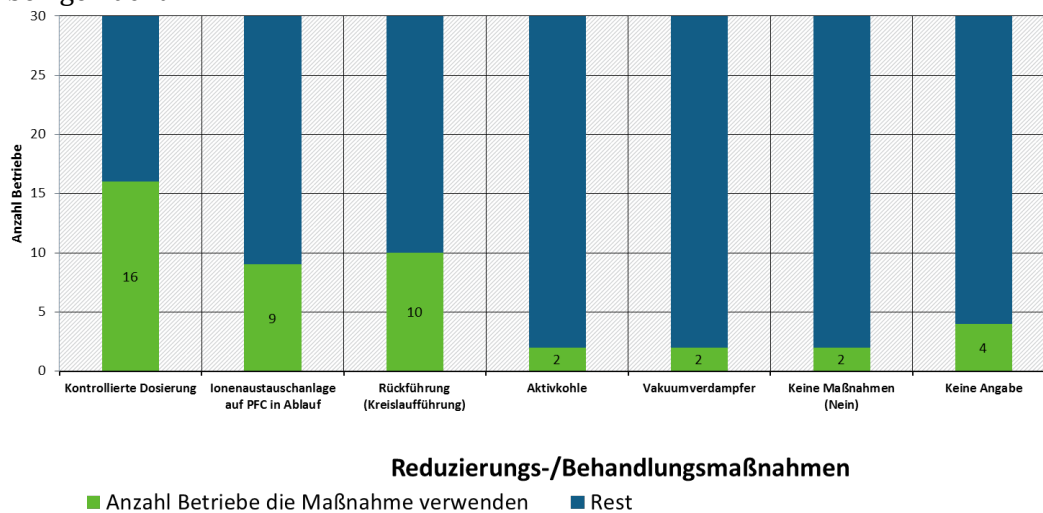
Im Rahmen der Fragebogenaktion wurde erhoben, ob in den Betrieben Maßnahmen zur Reduzierung von PFAS-Emissionen über das Abwasser getroffen wurden. 80% der Betriebe

bestätigten dies. Nur 6,7% der Betriebe antworteten hierauf mit Nein. 13,3% der Betriebe machten keine Angaben.

Die Art der Maßnahmen können unterschieden werden in produktionsintegrierte Maßnahmen, die auf die sparsame Dosierung der Netzmittel oder die Chromsäurerückgewinnung abzielen, und Maßnahmen zur adsorptiven Minderung von PFAS-Emissionen im Abwasserpfad. Bei den 30 Betrieben, die hierzu Rückmeldungen gaben, gab es auch Kombinationen bzw. Mehrfachnennungen der o.g. Maßnahmen. Dies betraf 11 Betriebe (ca. 37%). Aus Abbildung 16 geht hervor welche Maßnahmen genannt wurden und in welcher Häufigkeit sie auftraten.

Abbildung 16: Verwendete Reduzierungs-/ Behandlungsmaßnahmen: Anzahl der angegebenen Maßnahmen

Die Abbildung zeigt wieviel von den befragten 30 Betrieben eine bestimmte Reduzierungs-/ Behandlungsmaßnahme verwenden. Von 30 Betrieben verwenden 16 Maßnahmen um die Dosierung zu kontrollieren; 9 Betriebe haben Ionenaustauschanlagen in Betrieb; 10 Betriebe arbeiten mit Kreislaufführung; 2 mit Aktivkohleadsorption und 2 setzen Vakuumverdampfer ein. 2 Betriebe geben an, keine Maßnahmen zu ergreifen und 4 weitere Betriebe haben gar keine Angaben gemacht.



Quelle: Eigene Darstellung

Produktionsintegrierte Minderungsmaßnahmen

Für die Überwachung der Dosierung der eingesetzten Netzmittel reichten die Angaben in der Reihenfolge des steigenden Aufwandes von: „keine Maßnahmen“, über „auslastungsabhängige automatische Dosierung“ und „Netzmittel wird mittels Amperestundenmessung über eine Dosierpumpe dosiert“ und „Zudosierung des Netzmittels abhängig von gemessener Oberflächenspannung“ bis hin zu „Zugabe nach Analyse“.

Der Bogen der genannten produktionsintegrierten Rückführungsmaßnahmen reichte von der einfachen Spülwasserrückführung der Standspülen über den „Einsatz von Vakuumverdampfern im Kreislaufsystem“ und Verdunster mit nahezu geschlossenen Chromsäurekreislauf (> 90% nur dekoratives Verchromen) bis hin zu – gemäß den Angaben - völlig abwasserfreien Systemen (nur bei funktionellem Verchromen).

Maßnahmen zur adsorptiven Minderung von PFAS-Emissionen

Zur Emissionsminderung von PFAS im Abwasserpfad wurde neben den oben erwähnten Maßnahmen zur Rückführung oder Kreislaufführung der chromsäurehaltigen Prozesslösungen auch der Einsatz von Adsorptionsanlagen auf der Basis von Aktivkohle (6,7% der Betriebe) oder Ionenaustauschern (30% der Betriebe) genannt.

Die Mehrzahl der Betriebe kannte die Konzentration der eingesetzten Netzmittel in ihrem Abwasser nicht, was aufgrund fehlender bundeseinheitlicher Regelungen hierzu auch nicht zu erwarten war.

5.9 Untersuchung zum Verbleib der eingesetzten Netzmittel in Produktion und Abwasserbehandlung

5.9.1 Verbleib von 6:2 FTS am Beispiel einer Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen

In Deutschland wurde inzwischen PFOS in der Oberflächenbehandlungsbranche nahezu vollständig ersetzt. Überwiegend wurde PFOS durch 6:2 FTS ersetzt. Daher wurde eine Firma, die 6:2 FTS in der dekorativen Verchromung einsetzt für die analytische Verfolgung des eingesetzten polyfluorierten Netzmittels von der Produktion bis ins Gewässer ausgewählt. Ziel war es, den Pfad des 6:2 FTS vom Einsatzort in einem sogenannten Glanzchrombad über die betriebseigene Abwasservorbehandlungsanlage (mit Schnittstelle zum Abfallpfad) und die nachfolgende kommunale, biologische Abwasserbehandlungsanlage (weitere Schnittstelle zum Abfallpfad) bis hin zur Einleitungsstelle in das Gewässer zu verfolgen.

5.9.1.1 Auswahl der Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen

Für die Untersuchung wurde eine Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen mit relativ gleichbleibender Auslastung ausgewählt.

Es wurde ein Betrieb ausgewählt, der an eine kommunale Kläranlage angeschlossen ist, in die keine weiteren Galvaniken einleiten und für die auch keine anderen relevanten 6:2 FTS-Quellen im zulaufenden Rohabwasser bekannt sind.

5.9.1.2 Untersuchungszeitraum, Probenart und Parameter der Messkampagne

Der Untersuchungszeitraum wurde kurz nach der Sommerpause 2018 gewählt. Dies hatte den Vorteil, dass alle Anlagen im Routinebetrieb liefen und kein relevantes Betriebspersonal der untersuchten Anlagen im Urlaub war. In dieser Jahreszeit besteht eine geringe Wahrscheinlichkeit für starke Regenereignisse, die die Ergebnisse der kommunalen Kläranlage durch einen Spülwasserstoß in der Kanalisation bei einsetzendem Starkregen oder eine Regentlastung beeinträchtigen könnten. Als Untersuchungszeitraum wurde daher der 10.09. -14.09.2018 gewählt.

Im Untersuchungszeitraum trat nur an einem Tag für wenige Stunden leichter Regen auf, sodass die gesamte von der untersuchten Galvanik abgeleitete PFAS-Fracht ohne Regentlastung auf der nachgeschalteten kommunalen, biologischen Kläranlage ankam. Hätten im Untersuchungszeitraum starke Niederschläge stattgefunden, wäre damit zu rechnen gewesen, dass während der Niederschläge ein Teil des abgeleiteten Galvanikabwassers über ein Regentlastungsbecken direkt ins Gewässer abgeleitet worden wäre. Dies hätte zu schwer quantifizierbaren Minderbefunden im Zulauf der Kläranlage geführt.

Als Beprobungsart wurde bei allen Abwasser- und Schlammproben die Wochenmischprobe gewählt. Da der Betrieb an nur 5 Tagen in der Woche im Zweischichtbetrieb produziert, wurden die Wochenmischproben sowohl in der Kläranlage als auch im Betrieb durch Vereinigung von je 5 Tagesmischproben gewonnen.

Da die Fließzeit des Abwassers von der beprobten Galvanik bis zu der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage unter 2 Stunden betrug, konnte die Fließzeit bei der Erstellung der Tagesmischproben vernachlässigt werden.

Die Abwasserproben wurden nach DIN 38407-F42 und die Schlammproben nach dem Verfahren PV M 3400/F vom Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe (akkreditiertes Labor) auf die derzeit gängigen 20 PFAS, incl. 6:2 FTS, untersucht. Die Messunsicherheit liegt hierbei, je nach Parameter, zwischen 35% und 45%. Im Einzelnen handelt es sich um folgende per- bzw. polyfluorierte Verbindungen:

Tabelle 23: Auflistung der per- bzw. polyfluorierten Verbindungen

Perfluorbutanoat (PFBA)
Perfluorpentanoat (PFPeA)
Perfluorhexanoat (PFHxA)
Perfluorheptanoat (PFHpA)
Perfluoroctanoat (PFOA)
Perfluordecanoat (PFUnA)
Perfluorododecanoat (PFDoA)
Perfluorbutansulfonat (PFBS)
Perfluorpentansulfonat (PFPS)
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)
Perfluorheptansulfonat (PFHpS)
Perfluoroctansulfonat (PFOS)
Perfluordecansulfonat (PFDS)
Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA)
7H-Dodecanfluorheptanoat (HPFHpA)
2H2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)
2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (6:2 FTS; H4PFOS)

Zur Abklärung von Desorptionseffekten und zur Klärung bisher unbekannter PFAS-Quellen wurden zwei Prozesslösungen (Proben 7 und 8) am Ende ihrer Einsatzzeit aus dem Galvanikautomaten entnommen. Bei den Prozesslösungen handelte es sich um eine Ultraschallentfettungslösung aus einem 2,5 m³ Bad und eine Entmetallisierungslösung aus einem 4,5m³ Bad. Beide Lösungen wurden jeweils nach 4 Wochen Einsatzzeit, und damit direkt vor dem regulären Ablassen in den PFAS- und Chrom(VI)-freien Teilstrom der betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlage für sonstige Galvanikabwässer (sauer/alkalisch) entnommen. Diese Proben wurden als einfache Stichprobe entnommen.

5.9.1.3 Beschreibung der ausgewählten Anlage zum dekorativen Verchromen

Bei der ausgewählten Anlage handelt es sich um einen Galvanoautomaten zum Vernickeln und dekorativen Verchromen von Metallteilen. Die Werkteile werden zunächst in einer 70 °C heißen

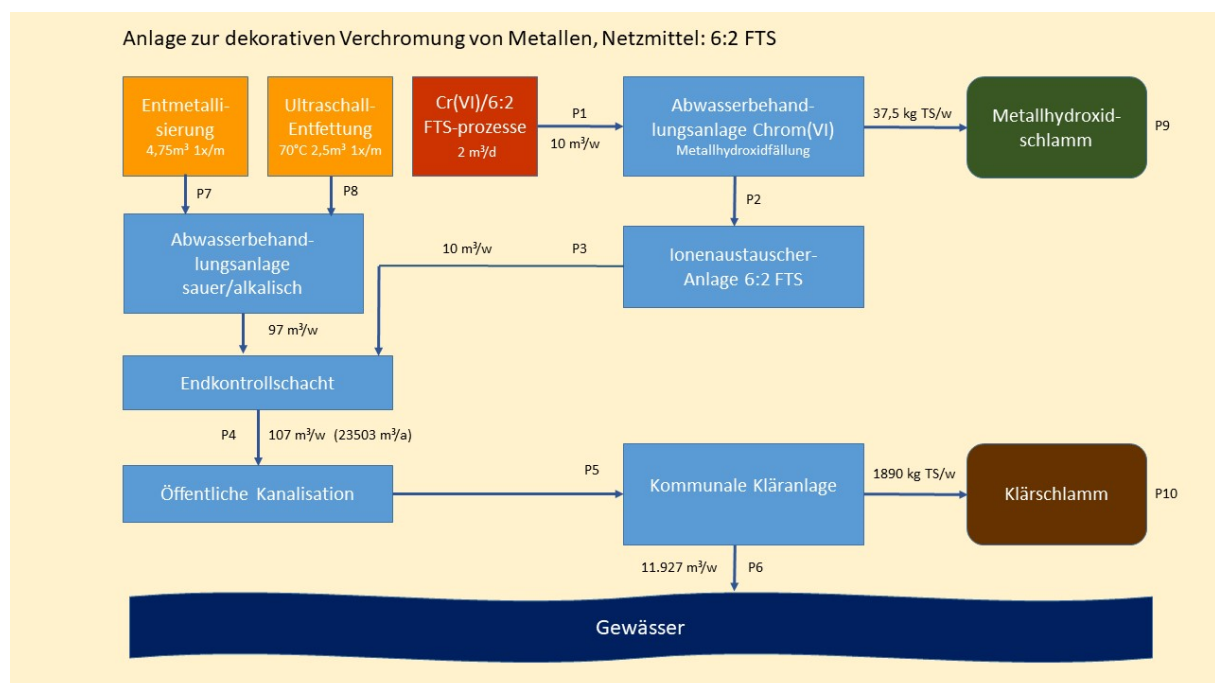
Ultraschallentfettung entfettet, bevor sie nach weiteren Zwischenschritten in den metallhaltigen Elektrolyten galvanisiert werden. Die abgeschiedenen dekorativen Schichtdicken für Chrom liegen bei 0,2 – 0,5 µm. Das Wirkbadvolumen der Anlage beträgt 70 m³. Das Glanzchrombad hat ein Volumen von 4,5 m³ und wird bei 45 °C betrieben. Die Anlage verfügt über einen geschlossenen Chromsäurekreislauf und entspricht dem Stand der Technik. Es handelt sich bei der Anlage um einen sogenannten Gestellautomaten in einer Betriebsgalvanik mit vergleichsweise konstanten Verfahrensbedingungen. Zur Gestellpflege werden die kunststoffbeschichteten Gestelle mit den metallischen Kontaktstellen in einem Entmetallisierungsbad behandelt.

5.9.1.4 Beprobung der Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen und der kommunalen Kläranlage

Aus dem Blockschema in Abbildung 17 geht hervor, welche potentiellen Netzmittelquellen in der Galvanik untersucht wurden und wie der Verbleib des Netzmittels nachverfolgt wurde.

Zum besseren Verständnis der Analyseergebnisse sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Abwasser von Anlagen, in denen PFOS eingesetzt wurde erfahrungsgemäß noch viele Jahre nach Beendigung des PFOS-Einsatzes noch PFOS nachgewiesen wird. Ursächlich hierfür sind Desorptionsvorgänge von allen Kontaktflächen (Behälter, Rohrleitungen, Filter, Ionenaustauscher etc.) die einmal mit PFOS in Kontakt kamen. Dieser Vorgang wird als „Ausbluten von PFOS“ bezeichnet.

Abbildung 17: Vereinfachtes Blockschema zum Netzmittelverbleib für 6:2 FTS



Quelle: Eigene Darstellung

5.9.1.4.1 Chrom(VI)/6:2 FTS-Prozesse - Probenahmestelle 1 (P1)

Folgende Quellen für 6:2 FTS-haltige Abwasserströme in Galvaniken sind grundsätzlich bekannt:

Offensichtliche Netzmittelquellen:

- Spülen mit direktem Überlauf in Abwassersammelbehälter

- ▶ Wartung, Reinigung und Ablassen von Spülen

Versteckte Netzmittelquellen:

- ▶ Abtropfen von Gestellen, Absaugschächte und Wäschervorlagen
- ▶ Waschwasser von Abluftwäschern
- ▶ Notüberläufe von Spülen
- ▶ Abspritzen der mit Chromat kontaminierten Anlagenteile
- ▶ Verschütten beim Dosieren
- ▶ Probeentnahme für interne Analysen / praktische Erprobungen
- ▶ Ggf. Unfälle und Havarien

Diese und weitere Quellen werden in der untersuchten Anlage in vier Abwasserteilströmen erfasst:

- ▶ Spülwasser nach dem Glanzchromelektrolyt
- ▶ Regenerate der Ionenaustauschanlage zur Fremdmetallentfernung im Chrom(VI)-Spülwasserkreislauf
- ▶ Waschwasser des Abluftwäschers für Chromaerosole des Chrombades
- ▶ Reinigungs- und Bodenabwässer aus Wartungsarbeiten im Chrom(VI)-Bereich der Galvanik

Diese vier Abwasserteilströme werden in Abbildung 17 als „Chrom(VI)- bzw. 6:2 FTS-relevante Prozesse“ der Galvanik zusammengefasst und bilden den bekannten 6:2 FTS-Eintrag in die Abwasserbehandlungsanlage. Diese Abwässer werden zunächst auf Chrom(VI) und in einem weiteren Verfahrensschritt auf 6:2 FTS behandelt.

In der für das Projekt ausgewählten Anlage zum dekorativen Verchromen von Metallen wird 6:2 FTS ausschließlich in einem Glanzchromelektrolyten mit einem Wirkbadvolumen von 4500 Litern eingesetzt. Das Netzmittel wird entsprechend den Stand der Technik bedarfsgerecht in Abhängigkeit von der gemessenen Oberflächenspannung des Elektrolyten zu dosiert.

Das 6:2 FTS-haltige Spülwasser aus der ersten Standspüle nach dem Verchromungsbad wird in einem atmosphärischen Chromsäureverdunster aufkonzentriert und in das Verchromungsbad zurückgeführt. In diesem Prozess wird eine Ionenaustauschanlage zur Fremdmetallentfernung im 6:2 FTS-haltigen Spülwasserkreislauf eingesetzt.

Der Chrom(VI)- bzw. 6:2 FTS-haltige Abwasserteilstrom wird separat von anderen Abwasserteilströmen der Galvanik gesammelt und einer Chromreduktionscharge mit einem Fassungsvermögen von 2 m³ zugeführt. Im Untersuchungszeitraum fielen 10 m³ dieses Abwasserteilstromes als Rohabwasser an. Hier befindet sich Probenahmestelle 1 (P1) für unbehandeltes 6:2 FTS-haltiges Rohabwasser.

Das Analysenergebnis für P1 betrug 910 µg 6:2 FTS/l und 14 µg PFOS/l. Das zeigt, dass PFOS noch immer ausblutet. Potentielle Abbauprodukte von 6:2 FTS, wie PFHxA und PFPeA konnten im unbehandelten Abwasser nicht nachgewiesen werden (Bestimmungsgrenze: 1 µg/l).

5.9.1.4.2 Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage für Chrom(VI) - Probenahmestelle 2 (P2)

In der Chromreduktionscharge wird Chrom(VI) mit Natriumbisulfit quantitativ zu Chrom(III) reduziert. Anschließend wird das Abwasser mit Natronlauge und Calciumhydroxid alkalisiert

und die enthaltenen Schwermetalle als Metallhydroxide ausgefällt. Der entstehende Metallhydroxidschlamm wird mittels Kammerfilterpresse abgetrennt. Am Ablauf der Kammerfilterpresse und damit im Ablauf der Chromreduktionscharge befindet sich Probenahmestelle 2 (P2). Im Untersuchungszeitraum fielen 10 m³ dieses vorbehandelten Abwasserteilstromes an.

Das Analysenergebnis des behandelten Abwassers für P2 ergab mit 910 µg 6:2 FTS/l denselben Messwert, wie für das Rohabwasser. Dieser Befund wurde kritisch hinterfragt, wurde jedoch durch das TZW analytisch durch zwei Mehrfachmessungen von P1 und P2 bestätigt. Eine Probenverwechslung oder ein Auswertefehler wurde seitens des TZW ausgeschlossen. Es muss demnach davon ausgegangen werden, dass die Metallhydroxidfällung im Rahmen der Messungenauigkeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Entfernung von 6:2 FTS aus dem Abwasser hat.

5.9.1.4.3 Ablauf der Ionenaustauscheranlage 6:2 FTS - Probenahmestelle 3 (P3)

Das so vorbehandelte Abwasser wird über einen Kiesfilter und drei Ionenaustauscher Säulen geführt, die mit einem speziell für die Adsorption von PFOS/6:2 FTS entwickelten basischen Anionenaustauscherharzen gefüllt sind. Häufig wird das Ionenaustauscherharz „Lewatit® 500“ erfolgreich eingesetzt um 6:2 FTS aus dem Abwasser von Galvaniken zu entfernen (Blepp, Willand, Weber 2016). Im Ablauf der Ionenaustauscheranlage befindet sich Probenahmestelle 3 (P3). Das Analysenergebnis für P3 ergab Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze im industriellen Abwasser: <1 µg 6:2 FTS/l und < 1 µg PFOS/l.

Im Ablauf der Ionenaustauscheranlage waren insgesamt keine PFAS mehr nachweisbar.

5.9.1.4.4 Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage Endkontrollschacht - Probenahmestelle 4 (P4)

Der 6:2 FTS-haltige Abwasserteilstrom wird nach dessen Behandlung mit den PFAS-selektiven Ionenaustauscherharzen mit den sonstigen schwermetallhaltigen Abwässern (Abwasserteilstrom: „sauer/alkalisch“) aus der Galvanik vermischt. Das Mischungsverhältnis von 6:2 FTS-haltigem Abwasser zu sonstigem Galvanikabwasser beträgt ca. 1: 10. Die Probenahmestelle P4 wird „Endkontrollschacht“ genannt.

Das Analysenergebnis für P4 ergab 61 µg 6:2 FTS/l und 1,2 µg PFOS/l. Das bedeutet, dass der ursprünglich als PFAS-frei angesehene Abwasserteilstrom „sauer/alkalisch“ offensichtlich doch PFAS enthält. Multipliziert man die gemessenen Konzentrationen mit dem abgeleiteten Gesamtabwasserstrom aus der Galvanik im Beobachtungszeitraum von 107 m³/w ergibt sich eine Fracht von 6,53 g 6:2 FTS/w bzw. 0,13 g PFOS/w.

5.9.1.4.5 Zulauf der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage - Probenahmestelle 5 (P5)

Das Analysenergebnis für P5 lag bei 0,550 µg 6:2 FTS/l und 0,019 µg PFOS/l. Im Untersuchungszeitraum betrug der Zulauf zu der kommunalen Kläranlage 11.297 m³/w. Die errechneten Zulauffrachten ergeben demnach 6,21 g 6:2 FTS/w bzw. 0,21 g PFOS/w. Alle anderen PFAS waren im Zulauf der Kläranlage nicht nachweisbar.

Diese gefundenen Frachten im Zulauf der kommunalen Kläranlage korrelieren recht gut mit den von der Firma abgeleiteten Frachten von: 6,53 g 6:2 FTS/w bzw. 0,13 g PFOS/w. Für PFOS liegen meist selbst bei nicht industriell beeinflussten Kläranlagen Quellen durch Vorläufersubstanzen vor, die den erhöhten Eintrag erklären.

Daraus können einige Folgerungen abgeleitet werden:

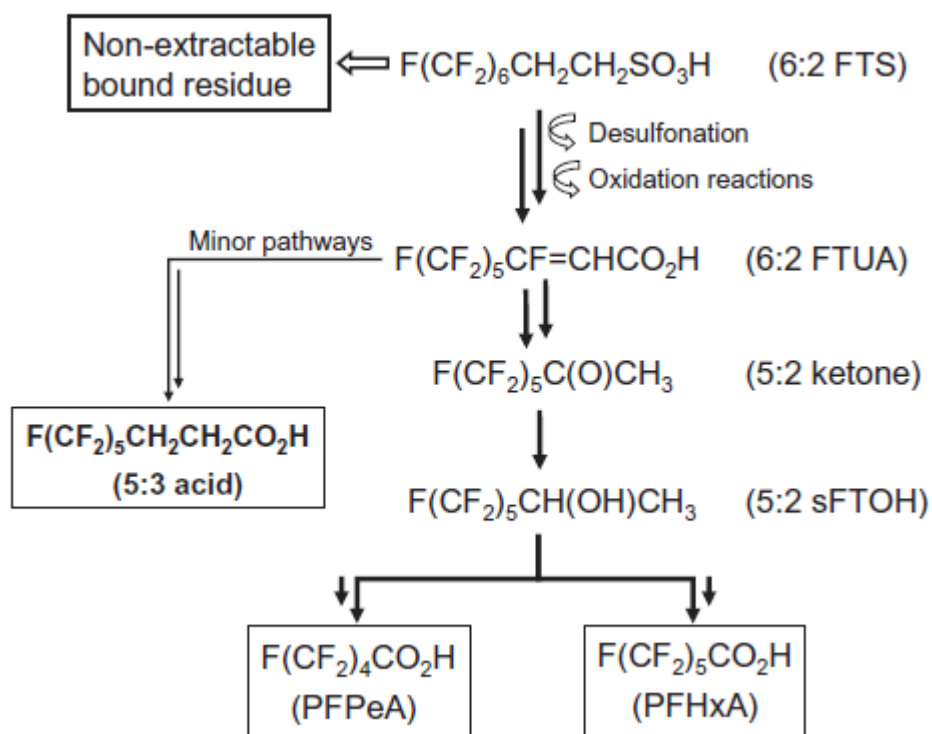
- die von der untersuchten Galvanik abgeleitete PFAS-Fracht wurde im Zulauf der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage wiedergefunden

- ▶ es gibt keinen weiteren relevanten Indirekteinleiter für 6:2 FTS im Einzugsgebiet der Kläranlage
- ▶ es fand keine Regenentlastung im Untersuchungszeitraum statt, sodass die gesamte von der Galvanik abgeleitete PFAS-Fracht auf der Kläranlage ankam
- ▶ die Kanalisation zwischen dem Endkontrollschacht der Firma und der kommunalen Kläranlage weist keine erheblichen Undichtigkeiten auf

5.9.1.4.6 Ablauf der kommunalen Abwasserbehandlungsanlage - Probenahmestelle 6 (P6)

Das Analysenergebnis für P6 ergab 0,060 µg 6:2 FTS/l und 0,017 µg PFOS/l. Ferner wurden in der Reihenfolge der steigenden Konzentration 0,007 µg/l Perfluorbutanoat (PFBA), 0,012 µg/l Perfluorheptanoat (PFHpA), 0,026 µg/l Perfluorpentanoat (PFPeA) und 0,033 µg/l Perfluorhexanoat (PFHxA) nachgewiesen. Die beiden letztgenannten (PFPeA und PFHxA) werden als Abbauprodukte von 6:2 FTS beschrieben:

Abbildung 18: Möglicher aerober biologischer Abbau von 6:2 FTS



Quelle: Wang et al 2011

Im Vergleich zum Zulauf wurden dem Abwasser in der kommunalen Kläranlage demnach in Bezug auf 6:2 FTS ca. 89,1% entzogen. Dies entspricht einer wesentlich höheren Eliminationsrate, als aufgrund der in der Literatur gefundenen biologischen Abbaubarkeit für 6:2 FTS zu erwarten wäre (siehe Kapitel 5.7.3; Ochoa-Herrera et al. 2016; Wang et al. 2011; Zhang et al. 2016). Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass es sich um eine langzeitadaptierte Kläranlage handelt, deren Biologie sich besonders gut auf die regelmäßig zufließende 6:2 FTS-Fracht eingestellt hat. Zum anderen handelt es sich nur um eine

Einzelmessung die sicher keine validere Aussage, als wissenschaftliche Versuchsreihen ermöglicht.

Die theoretisch erwarteten Abbauprodukte PFPeA und PFHxA treten erstmals im Abwasser auf, was den oben skizzierten biologischen Abbau möglicherweise bestätigt.

In dem sehr niedrigen, zweistelligen Nanogrammbereich ist für PFOS keine nennenswerte Eliminationsrate erkennbar. Es muss hierbei aber berücksichtigt werden, dass PFOS in biologischen Kläranlagen aus Vorläuferverbindungen gebildet werden kann (Eriksson et al. 2017), was erhöhte Gehalte von PFOS im Klärschlamm erklären würde (siehe 5.9.1.4.10). Eine zusätzliche Menge PFOS kann aus der Kläranlage selber stammen, da in der Vergangenheit zur Zeit der Verwendung von PFOS höhere PFOS Gehalte in die Kläranlage eingeleitet wurden und Wände und andere Oberflächen mit PFOS belegt wurden. Analog zu den Desorptionsvorgängen in der Galvanik ist die PFOS-Desorption bei niederen PFOS Gehalten auch auf der kommunalen Kläranlage denkbar.

5.9.1.4.7 Gestellmetallisierung – Probenahmestelle 7 (P7)

Das Analysenergebnis für P7 ergab für 6:2 FTS 1900 µg /l. Andere PFAS waren nicht nachweisbar. Diese relativ hohe Konzentration zeigt, dass sich 6:2 FTS offenbar in hohem Maße an die kunststoffummantelten Gesellen adsorbiert und anschließend wieder desorbiert. Verschleppungen durch teilweise rissige oder beschädigte Kunststoffverkleidungen im Bereich der Aufsteckkontakte sind ebenfalls denkbar.

Es wurde überprüft, ob ein Eintrag von 6:2 FTS in die Prozesslösung mit dem Ansatzwasser möglich war. Dies wäre dann wahrscheinlich, wenn für das Ansetzen der Entmetallisierungslösung Wasser aus dem Ionenaustauscherkreislauf benutzt würde. Da für den Ansatz der Entmetallisierungslösung jedoch vollentsalztes Stadtwasser verwendet wird, kann dieser Eintragspfad ausgeschlossen werden.

5.9.1.4.8 Ultraschallentfettungslösung – Probenahmestelle 8 (P8)

Das Analysenergebnis für P8 ergab für 6:2 FTS 2300 µg /l. Andere PFAS waren nicht nachweisbar. Die Ultraschallentfettung weist damit in der ausgearbeiteten Lösung einen hohen Gehalt an 6:2 FTS auf. Erklärbar ist dies durch Desorption von 6:2 FTS von den kunststoffummantelten Galvanikgestellen. Erhöhte Verschleppungen sind auch hier durch teilweise abgelöste oder abgeplatzte Kunststoffverkleidungen im Bereich der Aufsteckkontakte denkbar.

Ein Eintrag von 6:2 FTS in die Ultraschallentfettung mit dem Ansatzwasser konnte ebenfalls ausgeschlossen werden, da für das Ansetzen der Prozesslösung kein Wasser aus dem Ionenaustauscherkreislauf, sondern vollentsalztes Stadtwasser verwendet wird.

5.9.1.4.9 Metallhydroxidschlamm – Probenahmestelle 9 (P9)

Der im Untersuchungszeitraum angefallene Metallhydroxidschlamm wurde separat vom sonstigen Galvanikschlamm aufgefangen und auf PFAS untersucht (P9). Das Analysenergebnis für P9 ergab 15.000 µg 6:2 FTS /kg TS und 1.600 µg PFOS/kg TS. Die Analyseergebnisse für Feststoffproben beziehen sich auf die Trockensubstanz. Andere PFAS konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Im Untersuchungszeitraum wurden aus dem 6:2 FTS-haltigen Teilstrom 107 kg Chrom(III)-haltiger Metallhydroxidschlamm mit einem Feststoffgehalt von 35 % abgetrennt. Das entspricht ca. 37,5 kg Trockensubstanz pro Woche.

Damit wurden dem Abwasser im Untersuchungszeitraum durch den Metallhydroxidschlamm nur untergeordnete Mengen an PFAS entzogen. Durch die Metallhydroxidfällung wurden dem

behandelten Abwasser ca. 0,56 g 6:2 FTS, das entspricht 6,16 % der Gesamtfracht und 0,06 g PFOS, das entspricht 42,9% der Gesamtfracht entzogen. PFOS adsorbierte also ca. 7 Mal stärker an den Metallhydroxidschlamm, als 6:2 FTS.

Abbildung 19: 6:2 FTS- und Chrom-III-haltiger Metallhydroxidschlamm



Quelle: eigene Darstellung

5.9.1.4.10 Klärschlamm der kommunalen Kläranlage – Probenahmestelle 10 (P10)

Der im Untersuchungszeitraum angefallene Klärschlamm wurde separat aufgefangen und auf die 20 PFAS untersucht. Das Analyseergebnis für den Klärschlamm ergab 32 µg 6:2 FTS/kg TS, 96 µg PFOS/kg TS. Die 6:2 FTS-Abbauprodukte PFHxA und PFPeA wurden mit 25 µg/kg TS und 9 µg /kg TS im Schlamm nachgewiesen. Andere PFAS wurden nur in Spuren gefunden.

Die Ergebnisse bestätigen bisherige Befunde, wonach sich PFOS deutlich stärker an den Klärschlamm adsorbiert und damit durch kommunale Kläranlagen deutlich besser aus dem Abwasser entfernen lässt, als 6:2 FTS.

5.9.1.4.11 Abwasserbehandlung auf 6:2 FTS mittels Ionenaustauschertechnik

Der untersuchte Betrieb verfügt über eine Ionenaustauscheranlage zur Abtrennung von PFOS aus dem Abwasser. Nachdem der Einsatz von PFOS im Jahr 2010 eingestellt und durch 6:2 FTS ersetzt wurde, wurde die bereits bestehende PFOS-Ionenaustauscheranlage dafür eingesetzt 6:2 FTS aus dem Abwasser zu entfernen. Alle Abwasserteilströme, die bekanntermaßen 6:2 FTS und Chrom(VI) enthalten werden gemeinsam gesammelt und nach der Chrom(VI)-Reduktion und Metallhydroxidfällung mit Schlammabtrennungsstufe einer Ionenaustauscheranlage (IAT) zur Abtrennung von 6:2 FTS zugeführt.

Der Betrieb verfügt über einen atmosphärischen Verdampfer zur Rückgewinnung des Chromelektrolyten aus dem Spülwasser mit einer Rückgewinnungsrate von über 90%. Hierbei wird auch das eingesetzte Netzmittel zurückgewonnen. Dadurch konnten die Ionenaustauscher im Abwasserteilstrom um Faktor 10 kleiner dimensioniert werden, als das bei einer vergleichbaren Anlage ohne Rückgewinnung (closed loop technology) der Fall wäre.

Die IAT-Anlage verfügt über einen Kiesfilter (KF) zur Abtrennung von Schwebstoffen als Vorfiltrationsstufe und nachfolgend drei Ionenaustauscher Säulen zur Abtrennung von 6:2 FTS. Üblicherweise werden nur zwei Ionenaustauschersäulen eingesetzt. Da die Analytik zur Überwachung eines 6:2 FTS-Durchbruches relativ kostenintensiv ist und daher nur alle 2 Monate vorgenommen werden sollte, wurde zur Sicherheit eine dritte Säule installiert. Es kommen handelsübliche basische Anionenaustauscher zum Einsatz. Zur Entfernung von 6:2 FTS haben sich schwach basische Anionenaustauscherharze ggf. in Kombination mit stark basischen Anionenaustauscherharzen bewährt.

Zur Bestimmung des Beladungszustandes der drei in Reihe geschalteten Ionenaustauscher Säulen S1, S2 und S3 werden regelmäßig Abwasserproben entnommen und auf PFAS analysiert. Die Analytik auf PFAS ist vergleichsweise kostenintensiv und kann nur von darauf spezialisierten externen Laboratorien durchgeführt werden. Zur Ermittlung der Standzeit der drei in Reihe geschalteten Ionenaustauscher (IAT) wurden die PFAS-Konzentrationen daher anfangs monatlich und nach Vorliegen von Erfahrungswerten, seit Anfang 2017 alle 2 Monate vor, zwischen und nach den drei Säulen untersucht. Es liegen Analysenergebnisse aus dem Zeitraum vom 01.01.2017 bis 30.05.2018 vor. Die untenstehende Tabelle 24 zeigt die gefundenen Analysenergebnisse für 6:2 FTS und PFOS.

Tabelle 24: Dekorative Verchromung: PFAS-Ionenaustauscher Eigenkontrollmessergebnisse

Datum	vor KF	nach S1	nach S2	nach S3	EKS	vor KF	nach S3	EKS
	6:2 FTS (µg/l)	6:2 FTS (µg/l)	6:2 FTS (µg/l)	6:2 FTS (µg/l)	6:2 FTS (µg/l)	PFOS (µg/l)	PFOS (µg/l)	PFOS (µg/l)
25.01.2017	120	58	< BG	< BG	12	< BG	< BG	< BG
07.03.2017	100	290	< BG	< BG	32	< BG	< BG	< BG
09.05.2017	63	68	< BG	< BG	10	< BG	< BG	< BG
19.07.2017	79	130	< BG	< BG	10	< BG	< BG	< BG
07.09.2017	93	150	10	< BG	21	< BG	< BG	< BG
22.11.2017	180	58	< BG	< BG	65	< BG	< BG	11
03.01.2018	5000	110	34	< BG	26	< BG	< BG	< BG
22.03.2018	240	< BG	< BG	< BG	73	< BG	< BG	< BG
30.05.2018	340	< BG	< BG	< BG	35	7,7	< BG	10

Anm: nach der Chrom(VI)-Reduktion, Hydroxidfällung und Entschlammung sind 3 Ionenaustauscher Säulen zur Entfernung v. PFAS im Einsatz

KF = Kiesfilter der PFAS-Ionenaustauscheranlage = Rohabwasser

S1-3 = Ionenaustauscher Säulen 1-3

EKS = Endkontrollschacht = nach Vermischung mit sonstigem Galvanikabwasser

BG = Bestimmungsgrenze für PFOS und 6:2 FTS je 5 µg/l

Quelle: Eigene Darstellung

5.9.1.4.12 Entsorgung der beladenen Ionenaustauscherharze

Als Entsorgungsweg für die mit PFAS beladenen Ionenaustauscherharze wurde die Hochtemperaturverbrennung gewählt, da dies nach derzeitigem Stand die einzige

wirtschaftliche Möglichkeit ist, PFAS endgültig zu zerstören und den Stoffkreisläufen zu entziehen.

In einer Studie des japanischen Umweltministeriums wurde aufgezeigt, dass PFOS in einer Abfallverbrennungsanlage bei 1100°C und einer Aufenthaltszeit von 8 Sekunden zu 99,999% zerstört wird, ohne dass die Bildung anderer fluorierter Kohlenstoffverbindungen nachgewiesen werden konnten (Ministry of the Environment of Japan 2013).

Bislang existiert noch keine Abfallbehandlungsanlage zur externen Regeneration dieser beladenen Ionenaustauscherharze in Deutschland.

5.9.1.5 Diskussion der Ergebnisse

5.9.1.5.1 Entfernung von 6:2 FTS im Abwasser auf Konzentrationen < 5 µg/l

Die Messergebnisse der Tabelle 24 zeigen, dass die PFAS-Ionenaustauscher zuverlässig funktionieren. Sie entfernen sowohl 6:2 FTS, als auch noch ausblutendes PFOS quantitativ, dauerhaft und sicher aus dem behandelten Galvanikabwasserteilstrom auf Konzentrationen < 5 µg/l (Bestimmungsgrenze). Andere PFAS wurden im Abwasser der Galvanik nicht gefunden.

Im Untersuchungszeitraum kam es zweimal zu einem „Durchbruch“ der 2. Säule, der aber jeweils von der 3. Säule vollständig aufgefangen wurde. Die beladenen Ionenaustauscherharze wurden immer rechtzeitig ausgetauscht und entsorgt.

Vereinzelt werden im Rohwasser noch PFOS Konzentrationen um ca. 10 µg/l gefunden – das ist der aktuell diskutierte Grenzwert für PFOS im Anhang 40 zur Abwasserverordnung -, obwohl bereits seit 9 Jahren kein PFOS mehr in dem Betrieb eingesetzt wird. Dieses PFOS stammt nicht aus dem auf PFAS behandelten Teilstrom sondern ist auf Ausbluten von Anlagenteilen zurückzuführen, die nicht in den Chrom(VI)-Teilstrom entwässern.

Aufgrund der kostspieligen Eigenkontrollanalytik ist der Einsatz einer 3. Säule eine sinnvolle Sicherheit (siehe Durchbruch von Säule 2 am 03.01.2018) um nicht allzu häufige Eigenkontrollanalysen durchführen zu müssen. Die Häufigkeit der Eigenkontrollmessungen, alle 2 Monate erscheint ausreichend.

Der sehr hohe Messwert für 6:2 FTS im Rohabwasser am 03.01.2018 (5000 µg/l) ist vermutlich auf eine Überdosierung des Netzmittels nach Reinigungsarbeiten in der Jahreswechsellpause zurückzuführen.

Andere Galvaniken, die 6:2 FTS adsorptiv über Ionenaustauscher aus dem Abwasser entfernen erreichen laut übereinstimmenden Aussagen von Dr. Zimmer, ZVO und Herrn Bauer, Fa. Aquaplus, derzeit nur Konzentrationen im oberen zweistelligen oder sogar dreistelligen µg-Bereich. Im vorliegenden Fall liegen sehr gute Voraussetzungen zur adsorptiven Entfernung von 6:2 FTS vor.

Begünstigende Voraussetzungen im vorliegenden Fall sind:

- ▶ es handelt sich um eine Betriebsgalvanik zum dekorativen Verchromen mit vergleichsweise konstanten Betriebsbedingungen
- ▶ mehr als 90% des ausgeschleppten 6:2 FTS wird durch Kombination eines atmosphärischen Verdunsters mit der Fremdmetallentfernung über Ionenaustauscher im Kreislauf zurückgeführt. Dadurch können die Ionenaustauscher relativ klein dimensioniert werden.

- es erfolgt ausschließlich eine Behandlung des Chrom(VI)-haltigen Teilstromes. Dadurch befinden sich im behandelten Abwasser keine anderen Netzmittel oder organische Stoffe, die Konkurrenzreaktionen bei der Adsorption auslösen könnten

5.9.1.5.2 Bislang unbekannte Eintragspfade von 6:2 FTS in das Abwasser

Der Chrom(VI)-haltige Abwasserteilstrom wird auf Chrom(VI) und 6:2 FTS behandelt. Der Chrom(VI)-freie, aber ebenfalls schwermetallhaltige Abwasserteilstrom aus allen anderen Abwasseranfallstellen der Galvanik wird in einer separaten Abwassercharge behandelt. Im sogenannten Endkontrollschacht werden die beiden Abwasserteilströme gemischt und von hier in die öffentliche Kanalisation abgeleitet. Im Endkontrollschacht befindet sich die Probenahmestelle 4 (P4).

Messungen im Vorfeld der Untersuchung hatten gezeigt, dass im Endkontrollschacht immer wieder 6:2 FTS in nicht unerheblichen Konzentrationen, und gelegentlich PFOS in geringen Konzentrationen gefunden worden war, obwohl der Betrieb bereits seit neun Jahren kein PFOS mehr einsetzt und keine bekannten PFAS-haltigen Abwasserteilströme in den Endkontrollschacht eingeleitet werden. Es lag daher nahe, dass es noch bislang unbekannte Quellen für diesen PFAS-Eintrag geben musste.

Zu Beginn des Projektes wurde vermutet, dass PFOS und 6:2 FTS an die PVC-beschichteten Galvanikgestelle adsorbiert und bei deren späterer Verwendung wieder desorbiert werden. Die Gestelle durchlaufen zunächst, zusammen mit den daran aufgehängten Werkteilen, ein 70°C heißes Ultraschallentfettungsbad. Es sollte festgestellt werden, ob sich adsorbierte PFAS in diesem Behandlungsschritt von den Gestellen desorbieren. Daher wurde ein solches Ultraschallbad mit einem Volumen von 2,5 m³ am Ende seiner Standzeit nach 4 Wochen beprobt (P8).

Weiterhin wurde vermutet, dass auch bei der sogenannten Gestellpflege, der chemischen Entmetallisierung der Galvanikgestelle, PFAS aus den Gestellen desorbieren können. Daher wurde ein Entmetallisierungsbad mit einem Volumen von 4,75 m³ am Ende seiner Standzeit von 4 Wochen in (P7) beprobt.

Beide Prozesslösungen werden mit vollentsalzten Stadtwater und nicht mit Wasser der Ionenaustauscherkreislaufanlage angesetzt, sodass ein 6:2 FTS-Eintrag mit dem Ansetzwasser ausgeschlossen werden kann.

Die hohen gefundenen Konzentrationen und Gehalte von 2300 µg 6:2 FTS /l (entsprechend 5,7 g 6:2 FTS/w) im Ultraschallentfettungsbad und 1900 µg 6:2 FTS /l (entsprechend 9,0 g 6:2 FTS/w) im Gestellentmetallisierungsbad bestätigen die o.g. Annahme. Es kann davon ausgegangen werden, dass selbst von Galvanikgestellen, die u.U. lange Zeit zwischengelagert werden und teils erst nach Monaten oder Jahren auftragsbedingt wieder eingesetzt werden PFAS desorbiert wird. Diese Effekte erklären die gefundenen 6:2 FTS-Konzentrationen in dem „eigentlich“ PFAS-freien Hauptabwasserstrom der Galvanik.

Es gibt also Eintragspfade für 6:2 FTS (und ggf. auch für PFOS) in das Abwasser der Metallgalvanik, die nicht von dem mit PFAS-Ionenaustauschern behandelten Teilstrom erfasst werden. Daher findet sich 6:2 FTS regelmäßig im Endkontrollschacht in einer durchschnittlichen Konzentration, wie sie schlechtesten falls nach der 2. Ionenaustauscher Säule im behandelten Teilstrom auftreten.

Als Quellen konnten die Ultraschallentfettung und die Entmetallisierung nachgewiesen werden (vgl. 5.9.1.4.7 und 5.9.1.4.8).

Durch branchenübliche, aber im Detail nicht immer erklärbare, Desorptionsvorgänge tritt PFOS selbst viele Jahre nach der Beendigung des Einsatzes von PFOS noch sporadisch im Abwasser auf. Im vorliegenden Fall wird PFOS dann aber, wie z.B. am 30.05.2018, von den Ionenaustauschern im behandelten Teilstrom quantitativ entfernt.

Derzeit arbeitet die Firma daran, vollständig auf den Einsatz von PFAS als Netzmittel im dekorativen Chrombad zu verzichten. Geprüft wird der Einsatz des fluorfreien Ersatzproduktes „Saphir WA 2020“ der Firma Kiesow. Die Wirkkomponente ist Natriumdodecylsulfat in 2,5-5% iger Lösung. Es wird interessant sein, wie lange 6:2 FTS nachblutet. Deutlich beschleunigt würde der Vorgang durch einen vollständigen Austausch der 6:2 FTS-haltigen Prozesslösungen und eine gründliche Anlagenreinigung incl. der Abluftanlagen und einem Austausch der Ionenaustauscherharze im chromhaltigen Spülwasserkreislauf.

Um das Nachbluten von PFOS zu vermeiden, wurden bei manchen Betrieben sämtliche Rohrleitungen und Behälter, die sich nach dem eingesetzten PFOS-Ionenaustauscher befanden, erneuert.

Fazit:

Aus dem oben Genannten ergibt sich für die Planung zukünftiger Anlagen zur Eliminierung von PFAS aus dem Abwasser von Galvaniken, dass eine reine Teilstrombehandlung nur des Chrom(VI)-Teilstromes auf PFAS nicht ausreicht, um die abwasserseitigen Emissionen von PFAS aus Galvaniken zu verhindern. Eine Behandlung des gesamten Abwasserteilstromes aus der Galvanik erscheint notwendig.

5.9.1.5.3 Mengenbilanz für 6:2 FTS in der Galvanik

Im Untersuchungszeitraum wurden 4 Liter des Produktes „Proquel OF“ der Firma Kiesow Dr. Brinkmann in die Chrom(VI)-haltigen Prozesslösung nachdosiert. Das Produkt enthält nach Firmenangaben c.a. 1,5 % 6:2 FTS. Demnach wurden dem System 60g 6:2 FTS pro Woche zugeführt.

Wiedergefunden wurden im unbehandelten Chrom(VI)-Abwasser in diesem Zeitraum 910 µg/l in 10 m³, das entspricht 9,1g 6:2 FTS oder 15,2 % der eingesetzten 6:2 FTS-Menge.

Berücksichtigt man zudem den ursprünglich für PFAS-frei gehaltenen Abwasserteilstrom mit 97 m³ im Untersuchungszeitraum und 61 µg 6:2 FTS/l, so wurden weitere 5,9g 6:2 FTS gefunden. Zusammen also 15 g 6:2 FTS oder 25 % der eingesetzten 6:2 FTS-Menge.

Das bedeutet im Umkehrschluss, dass 35 g oder 75 %, des eingesetzten 6:2 FTS nicht im Abwasser der Galvanik wiedergefunden wurden. Es handelt sich um einen Betrieb mit relativ gleichmäßiger Produktion, dessen Anlagen seit Jahren unter konstanten Einsatzbedingungen genutzt werden. Es wäre daher davon auszugehen, dass sich ein Fließgleichgewicht von adsorbiertem und desorbiertem 6:2 FTS eingestellt hat. Inwieweit neue Gestelle im Untersuchungszeitraum eingesetzt wurden, an die 6:2 FTS verstärkt adsorbieren könnte, war nicht mehr aufklärbar.

Als potentielle Gründe für den o.g. Minderbefund kommen folgende Möglichkeiten in Betracht:

5.9.1.5.3.1 Einsatz neu beschichteter Kunststoffgestelle

Wie unter 5.9.1.5.2 beschrieben, adsorbiert 6:2 FTS offensichtlich in erheblichem Maße an die PVC-beschichteten Galvanikgestelle. Möglicherweise wurden zum Zeitpunkt der Untersuchung eine größere Anzahl solcher neu beschichteten Gestelle eingesetzt, die dem System zusätzlich Netzmittel durch Adsorption entzogen. Nachprüfbar war dies im Nachhinein nicht mehr.

5.9.1.5.3.2 Elektrochemischer Abbau

Eine Veröffentlichung zum Thema „Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrie-abwässern“ kommt zu dem Schluss: „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 (H4PFOS) innerhalb von 2-3 Stunden erreicht.“ (Fath 2011).

Hier stellt sich die Frage nach der Abbaureaktion und den Abbauprodukten. Im Spülwasser nach dem Chromelektrolyt wurden kein PFHxA und PFPeA detektiert, die bei einem oxidativen Abbau der mit Wasserstoff substituierten Kohlenstoffatome analog zum biochemischen Abbau zu erwarten wären (siehe Abbildung 18). Diese Abbauprodukte wurden zwar in der Kläranlage gefunden, können aber auch auf den Abbau anderer PFAS zurückzuführen sein (Abschnitt 5.9.1.4.6). Somit führt der teilweise Abbau von 6:2 FTS im Chrombad zu anderen Abbauprodukten. Dabei wurde im technischen Maßstab noch nicht zweifelsfrei geklärt, ob es sich beim elektrochemischen Abbau um eine völlige Mineralisierung des 6:2 FTS handelt (Fath 2011), ob es flüchtige fluorierte Abbauprodukte gibt, die evaporieren, oder ob es nicht detektierte Abbauverbindungen im Elektrolyten gibt.

5.9.1.5.3.3 Elektrosorption an den Anoden

Die teilweise Elektrosorption von 6:2 FTS an Anoden wurde unter Laborbedingungen durch Prof. Dr. Marzinkowski in dem Projekt Galvarec untersucht und nachgewiesen. In dem dort gewählten Versuchsaufbau wurde eine Reduzierung des 6:2 FTS-Gehaltes während der Elektrolyse nach 4 Stunden um ca. 80% festgestellt. „Nach Ende des Experiments wurde die gesamte Apparatur gründlich gespült und die gesammelten Spülwässer erneut auf den 6:2 FTS-Gehalt untersucht. Dabei konnten 81% der Ausgangsmenge wiedergefunden werden (Marzinkowski 2011).“ Auch hier fand vermutlich ein elektrochemischer Abbau statt, der durch den Effekt der Elektrosorption ergänzt wurde.

Die unter Laborbedingungen gewonnenen Erkenntnisse sind nur bedingt auf den großtechnischen Maßstab übertragbar. In einem Chromelektrolyt in einer Galvanik unterliegt 6:2 FTS nicht nur Stunden, sondern viele Tage dem elektrochemischen Abbau. Ein „gründliches Spülen der gesamten Apparatur“ findet in einer Galvanik naturgemäß nicht statt. Dennoch kann auch hier Elektrosorption von 6:2 FTS eine Rolle spielen. Diese kann jedoch die große Menge der nachdosierten 6:2 FTS nicht erklären, sondern ist nur ein Teil des Adsorptions- und Desorptions-Geschehens in der Anlage.

Fazit zur Mengenbilanz von 6:2 FTS

In welchem Ausmaß der elektrochemische Abbau, die Adsorption von 6:2 FTS an PVC-beschichtete Galvanikgestelle und die Elektrosorption ursächlich dafür waren, dass nur 26 % des eingesetzten 6:2 FTS im Abwasser wiedergefunden wurden, war im Rahmen dieser Studie nicht bestimmbar.

Da die o.g. Fragestellung aber sowohl für die Entsorgung von Abfällen aus Galvaniken, als auch für die Bewertung von 6:2 FTS-Emissionen und möglicherweise Emissionen von fluorhaltigen Abbauprodukten aus Galvaniken von Bedeutung sind, wird hier weiterer Forschungsbedarf gesehen.

5.9.2 Verbleib von PFOS am Beispiel einer Kunststoffgalvanik

Bezüglich der Möglichkeiten zur Rückhaltung oder Behandlung von PFOS hat IUW Integrierte Umweltberatung bereits eigene Forschungen durchgeführt⁷ bzw. entsprechende Forschungsvorhaben begleitet⁸. Die Ergebnisse dieser Vorhaben fließen hier teilweise ein.

IUW Integrierte Umweltberatung hat im Auftrag des Thüringischen Ministeriums für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt im Jahr 2008 eine Untersuchung zur Vermeidung und Verminderung von PFOS in einer Kunststoffgalvanik durchgeführt (Willand 2008). Der untersuchte Betrieb existiert auch heute noch. Es handelte sich hierbei um eine Kunststoffgalvanik in der bereits eine stoffverlustminimierte Prozesstechnik eingesetzt wurde, bei der durch Kombination von zwei Titan-Vakuumverdampfern und Ionenaustauscheranlagen ein Rückführgrad von 85% für Chromtrioxid und PFOS erreicht wurde. Daraus erklären sich die vergleichsweise geringen Jahresverbräuche bzw. Emissionen von PFOS von ca. 3,5 kg/a. Da die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes der nachgeschalteten kommunalen Kläranlage aufgrund dessen hohen PFOS-Gehaltes dennoch nicht mehr möglich war, wurde die in der o.g. Studie empfohlene zweistufige Aktivkohle-Adsorptionsanlage in den Abwasserteilstrom eingebaut.

Im Rohabwasser der untersuchten Galvanik, die seit vielen Jahren PFOS einsetzte; wurden 496 µg/l PFOS in der Monatsmischprobe festgestellt. Im selben Zeitraum ergab eine Monatsmischprobe des ausschließlich klassisch über Metallhydroxidfällung behandelten Abwassers 50,1 µg/l PFOS. Hierbei kam noch keine Adsorptionsstufe für PFOS zum Einsatz. Der Anteil der PFOS-Fracht die dem Abwasser durch Adsorptionsvorgänge an den Metallhydroxidschlamm entzogen wurde ist unbekannt, weil Schlammanalysen damals nicht Gegenstand der Betrachtung waren.

Der jährliche PFOS-Einsatz in der Kunststoffgalvanik betrug 3,480 kg. Die im Rohabwasser, also vor der Metallhydroxidfällung, gefundene jährliche PFOS-Fracht lag mit 3,506 kg in derselben Größenordnung. Daraus kann geschlossen werden, dass nahezu das gesamte in der Produktion eingesetzte PFOS in den Abwasserpfad gelangt und die Emissionen über die Abluft bzw. die Produkte vernachlässigbar waren.

Für den Betrieb der Adsorptionsanlage wurden die PFOS-haltigen Abwasserteilströme abgetrennt und nach der Chrom(VI)-Reduktion über eine 2-Säulenanlage im Abstrom über eine hierfür speziell ausgewählte Aktivkohle geführt (geeignete Ionenaustauscher waren damals noch nicht bekannt).

Schwarz fasst die Ergebnisse für den Dauerbetrieb wie folgt zusammen: „Die Praxisergebnisse zeigen, dass es mit der als Übergangslösung konzipierten Aktivkohleadsorberanlage möglich ist, PFOS-Restkonzentrationen von < 10 µg/l zuverlässig einzuhalten. Bezogen auf eine durchschnittliche Zulaufkonzentration von 500 µg/l im PFOS-haltigen Abwasserteilstrom wird somit eine Eliminierungsleistung von ca. 98% erreicht. Dieses positive Ergebnis wird auch dadurch nicht geschmälert, dass in Ausnahmefällen noch nicht erklärbare Konzentrationsausreißer nach oben aufgetreten sind. Schließlich konnten über längere Betriebsphasen auch PFOS-Konzentrationen deutlich unter 10 µg/l bis hin zur analytischen Bestimmungsgrenze (1 µg/l)

⁷ z.B. „Untersuchung einer Galvanik bezüglich der Vermeidung/Verminderung von PFT im Abwasser“, Willand, W. für das Ministerium für Landwirtschaft, Forsten, Umwelt und Naturschutz des Freistaates Thüringen (TMLFUN)

⁸ z.B. „Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwasser“ und „Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage“; Umweltministerium Baden-Württemberg

festgestellt werden. Betrachtet man die Systemlösung aus Stoffverlustminimierung (Rückführgrad: ca. 85%) und bereits gegenwärtig für die Kunststoffgalvanik ein PFOS-Rückhaltegrad von über 99% im Praxisbetrieb bestätigt (Schwarz et al. 2011).“

Aus heutiger Sicht kann gesagt werden, dass das Einhalten einer Konzentration von $< 1 \mu\text{g/l}$ für PFOS im Abwasser einer Galvanik als Teil eines geschlossenen Kreislaufes (closed loop) angesehen werden kann.

5.9.3 Empfehlung für eine Behandlung der Galvanikabwässer auf PFAS

Aufgrund der oben dargestellten Verschleppung der fluorhaltigen Netzmittel im Galvanikautomat muss davon ausgegangen werden, dass eine reine Teilstrombehandlung des Chrom(VI)-haltigen Abwasserteilstromes auf PFAS nicht ausreichend ist. Es wird daher empfohlen den Gesamtabwasserstrom der Galvanik auf PFAS zu behandeln. Für eine eventuelle Grenzwertfestsetzung wäre demnach die Festlegung eines Überwachungswertes für PFOS/PFAS im Teil D des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung zu favorisieren.

Für die adsorptive Entfernung von PFOS und langkettigen PFAS aus dem Galvanikabwasser kommen neben manchen Aktivkohlesorten basische Anionenaustauscherharze in Frage. Dies können u.a. sein: „Lewatit® MP 62, ein schwach basischer, makroporöser Aniontauscher mit tertiären Aminogruppen, Lewatit ® MP 64 ein schwach basischer, makroporöser Aniontauscher auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Copolymers, Lewatit ® Monoplus MP 500 ein stark basischer, makroporöser Aniontauscher und Lewatit ® Monoplus MP 600 ein stark basischer, makroporöser Aniontauscher der Firma Lanxess Deutschland GmbH und Amberlite® oder Duolite® der Firma Dow Chemical (Patentschrift 2012).“

6 Neue Verfahren zur fluorfreien Verchromung und Kunststoffbeize

In diesem Kapitel werden innovative physikalisch-chemische Verfahren beschrieben, durch deren Einsatz auf PFOS bzw. Chrom(VI) verzichtet werden kann.

Die Alternativverfahren, werden unterschieden in PFOS-Substitution:

1. durch Einsatz anderer fluorhaltiger bzw. fluorfreier Netzmittel in denselben Prozessen
2. durch Einsatz anderer nasschemischer Prozesse (z.B. Chrom(VI)-freie Prozesslösungen)
3. durch Einsatz technologischer Alternativen (z.B. Einsatz anderer physikalischer Verfahren)

Die Anwendungschancen und Grenzen dieser Verfahren bzw. neuen technischen Entwicklungen, die in Deutschland zum Teil noch nicht auf breiter Basis im industriellen Maßstab betrieben werden, finden in diesem Kapitel ihren Niederschlag.

Mögliche nachteilige Umweltauswirkungen dieser Verfahren, werden beleuchtet.

Die Anwendungshindernisse für den Einsatz innovativer Verfahren und Möglichkeiten zur Unterstützung der Verbreitung umweltfreundlicherer Verfahren werden dargestellt.

Berücksichtigt werden neben den Ergebnissen der Literaturrecherche u.a. auch die relevanten Vorträge der in diesem Zusammenhang wichtigsten Tagung der Branche, der Oberflächentage in Berlin 2015 und Leipzig 2019.

Laut des BAT/BEP-Leitfadens für den Gebrauch von PFOS (BAT/BEP Guidance 2015) der Stockholmer Konvention fehlen derzeit Informationen in Bezug auf die Prozesse, für die diese Alternativen verwendet werden können, und wann und warum sie nicht verwendet werden. Diese Informationslücke soll durch das vorliegende Gutachten weiter geschlossen werden.

6.1 PFOS-Substitution durch Einsatz anderer Netzmittel

6.1.1 Andere Netzmittel beim funktionellen Verchromen

Obwohl der Einsatz von PFOS im Bereich des funktionellen Verchromens, d.h. des „nicht-dekorativen Hartverchromens“ in geschlossenen Kreislaufsystemen gemäß POP-Verordnung, Stand vom Juli 2019 in spezifischen Ausnahmefällen noch erlaubt ist, ist die Substitution von PFOS durch 6:2 FTS in Deutschland nach dem aktuellen Kenntnisstand vollständig erfolgt. Seitens des ZVO bestanden daher keine Bedenken mehr dagegen, die 2018 noch geltende generelle Ausnahme für die Verwendung von PFOS für „nicht-dekoratives Hartverchromen“ in der Stockholmer Konvention zu streichen und in eine spezifische Ausnahme umzuwandeln. Das bedeutet, dass PFOS in begründeten Ausnahmen bei Vorliegen eines geschlossenen Kreislaufes im Einzelfall im funktionellen Verchromen noch einsetzbar wäre. Ein solcher Fall ist in Deutschland allerdings derzeit nicht bekannt.

Es gibt Betriebe, die beim funktionellen Verchromen ganz auf den Einsatz von Netzmitteln verzichten.

6.1.2 Andere Netzmittel beim dekorativen Verchromen

Wie unter Punkt 5.3.4 dargestellt ist auch beim dekorativen Verchromen die Substitution von PFOS abgeschlossen. Gemäß der Umfrage setzen ca. 60% der Betriebe 6:2 FTS als Ersatzstoff ein und ca. 40% verwenden fluorfreie Netzmittel.

6.1.3 Andere Netzmittel in der Kunststoffbeize

In Kunststoffbeizen auf Chrom(VI)-basis wurde PFOS durchgehend durch 6:2 FTS ersetzt. In Einzelfällen werden ABS-Kunststoffteile in wässrigen Lösungen von fluorfreien Netzmitteln vorgetaucht, bevor sie gebeizt werden. In diesen Fällen kann auf den Einsatz fluorhaltiger Netzmittel in der Kunststoffbeize verzichtet werden. PFOS-Substitution durch Einsatz veränderter nasschemischer Prozesse

6.2 PFOS-Substitution durch Einsatz veränderter nasschemischer Prozesse

6.2.1 Dekoratives Verchromen – PFOS-Substitution durch Ersatz von Chrom-VI durch Chrom-III-Verfahren

Sofern beim dekorativen Verchromen Chrom-VI durch Chrom-III ersetzt wird, kann auf per- bzw. polyfluorierte Verbindungen als Netzmittel verzichtet werden, da in der Prozesslösung nicht mehr so aggressive bzw. stark oxidative Bedingungen herrschen.

Der langsame aber kontinuierliche Fortschritt der Entwicklung und Anwendung von Chrom(III) basierenden Verchromungsverfahren beim dekorativen Verchromen in Deutschland lässt sich ganz gut anhand von Veröffentlichungen des ZVO zu dem Thema darstellen. Schrieb der ZVO noch 2012 in einem Positionspapier: „Nach heutigem Stand kann die dreiwertige Verchromung die sechswertige nicht vollumfänglich gleichwertig ersetzen. Die Branche hat sich zu weiteren Entwicklungsarbeiten bekannt, die jedoch weitere Zeit in Anspruch nehmen werden (ZVO 2012).“ so konstatiert der Industrieverband 2018: „Die Forschung nach Substituten zu Chrom(VI)-freien Beschichtungen stellt die Entwickler vor große Herausforderungen. Dennoch ist die Chromabscheidung aus Chrom(III)-Elektrolyten erfolgreich beschrritten und bereits für zahlreiche Anwendungen gerade im dekorativen Bereich verfügbar und umsetzbar (ZVO 2018b)“. Ein Beispiel wird im ZVO-report vom März 2019 genannt: „Im Anschluss wurde der Einsatz von Chrom(III) zur dekorativen Verchromung von Automobilaußenteilen diskutiert. Offenbar ist die Entwicklung hier positiv und der Ersatz ist möglich. Allerdings sind zahlreiche Nachteile beispielsweise bei der Prozessführung und der Abwasserbehandlung zu bedenken (ZVO 2019)“.

Auf die erwähnten Nachteile wird unter 6.2.1.4 eingegangen.

Optimistischer sahen das die Chemikalienformulierer der Galvanikbranche bereits 2014: „Dekoratives Verchromen mit Chrom(III)elektrolyten kann inzwischen als Stand der Technik angesehen werden (Kiesow 2014)“. So schreibt die Galvanotechnik in 2018 zum Stand der Chromabscheidung aus Chrom(III)-Systemen: „Diese haben sich vor allem in Asien, USA und im benachbarten europäischen Ausland schon im Lohnbetrieb bewährt. Mit ihnen können bereits hohe Leistungsansprüche prozesssicher erfüllt werden, die Glanzverchromung in dreiwertigen Chromelektrolyten wird daher zukünftig mehr und mehr Einzug in die Oberflächenveredelung halten (Suchentrunk 2018):“

Allerdings verlangt ein dreiwertiger Chromelektrolyt einen deutlich höheren Wartungsaufwand, als die bisherigen Elektrolyte auf Chrom(VI)-basis. Die Chrom(III)-elektrolyte sind empfindlicher gegenüber Verunreinigungen z.B. durch Fremdmetalle als bisherige Chrom(VI)-basierte Elektrolyte. Zur Fremdmetallentfernung müssen in der Regel Ionenaustauscher eingesetzt werden (WOMAG 2019b).

Neben den gravierenden Vorteilen im Arbeitsschutz besteht ein weiterer Vorteil der Chrom-III-Elektrolyte darin, dass ein deutlich weniger aggressives Medium genutzt wird und daher weniger Korrosion im Umfeld des Prozesses auftritt. In Einzelfällen kann es zu geringeren sicherheitstechnischen und administrativen Anforderungen an den Betrieb kommen, wenn die Firma durch die Substitution aus dem Geltungsbereich der Störfallverordnung herausfällt bzw. nur noch die geringere Anforderungen der unteren Klasse erfüllen muss.

Als Vorteil des Chrom(III)-Verfahrens wird die deutliche bessere Schichtdickenverteilung genannt. „Inzwischen wird diese Technologie auch für die Beschichtung von Kunststoffteilen für Fahrzeuge eingesetzt (Käszmann 2019a).“

„Im Bereich der Korrosionsbeständigkeit, beispielsweise im CASS-Test, zeigen dreiwertigen Verchromungen in Kombination mit einer mikroporigen Nickelschicht allerdings keine Nachteile und sind erfolgreich im Feld im Einsatz. So werden CASS-Tests mit einer Testzeit von 48 Stunden nach DIN EN ISO 9227 bestanden. Damit ist eine Anwendung sowohl im Interieur- als auch im Exterieurbereich möglich und Stand aktueller Anwendungen (Heinzler 2019)“.

Inzwischen entsprechen dreiwertige Elektrolyte einer sehr ähnlichen Optik im Vergleich zu sechswertig verchromten Bauteilen. Zudem kann die Farbe der Chromschicht durch Zusätze gezielt eingestellt werden.

Ein weiterer Vorteil des Chrom(III)-Verfahrens ist die Unempfindlichkeit gegen Stromunterbrechungen. Anders als die Chrom(VI)-Elektrolyten bildet sich keine störende Passivierungsschicht aus und nach der Stromunterbrechung kann sofort weiterproduziert werden (Büker 2019).

Ein Beispiel für die erfolgreiche Umstellung auf das Chrom(III)verfahren wird aus dem Bereich Möbelherstellung berichtet, obwohl hierbei auch wegen mindestens 5-jähriger Nachliefergarantien Abweichungen in der Chromfarbe zwischen Chrom(VI)- und Chrom(III)verfahren und damit verbundenes, mögliches Nachdunkeln für die Produkte nicht akzeptabel war (Bohnet 2019).

6.2.1.1 Dekoratives Verchromen auf Chrom-III-Basis in der Kunststoffgalvanik

Der Ersatz von Chrom(VI)-haltigen durch Chrom(III)-haltige Elektrolyte im dekorativen Verchromen ist auch bei der Kunststoffgalvanisierung grundsätzlich ebenfalls möglich. Der Substitutionsprozess ist hier etwas langsamer verlaufen, als beim dekorativen Verchromen von Metallen. Ein Grund hierfür ist, dass es derzeit noch keinen serienreifen Ersatz für Chrom(VI) in der Kunststoffbeize gibt und die Betriebe daher vorerst weiterhin auf den Einsatz von Chrom(VI) und die damit verbundene Zulassung nach REACH angewiesen sind.

„Einzelne FGK-Mitgliedsunternehmen setzen bereits dreiwertige Chromverfahren in Serie ein oder haben Testverfahren installiert. Nun gilt es, die teilweise erheblichen Anlagenumbauten zu

planen und zu terminieren. Dies wird je nach Unternehmen einige Jahre in Anspruch nehmen, wird aber in jedem Fall bis 2024 erreicht sein (FGK 2019).“

Derzeit werden Chromoberflächen in der Kunststoffmetallisierung noch überwiegend aus Chrom(VI)-Elektrolyten abgeschieden. Die Korrosionsbeständigkeit der aus Chrom(III)-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten ist in Verbindung mit einer mikroporigen Nickelschicht gleichwertig. Die Farbe der Chromschicht kann inzwischen gezielt durch die Zugabe von Zusätzen eingestellt werden.

Für den Bereich Automotive schreibt hierzu ein marktführender Zulieferer: „Dies kann herstellerspezifisch für eine Anpassung des Fahrzeugambientes zum Beispiel hin zu einem wärmeren, freundlicheren Farbton genutzt werden. Bereits heute zeigen Designstudien diesen Trend zu einem Wohlfühlambiente entsprechend eines dritten Lebensraum Fahrzeug. Hier spielen Echtmetalloberflächen und wertige Anmutung weiterhin eine große Rolle, die durch dreiwertige Verchromung als Designelement erweitert werden (BIA 2019)“.

6.2.1.2 Dekoratives Verchromen mit Chrom (III) auf Sulfatbasis

In Chrom(III)elektrolyten auf Sulfatbasis wird meist Chrom(III)sulfat eingesetzt. In diesen sulfatischen Chrom(III)elektrolyten werden oft unlösliche sogenannte MMO-Anoden (Mix-Metall-Oxid) auf Titanbasis verwendet, um die anodische Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI) zu unterbinden (Kiesow 2014).

In sulfatischen Chrom(III)elektrolyten werden große Mengen an Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt (Jimenez 2017).

Zur Eliminierung von Fremdmetallen wie z.B. Nickel, Eisen, Kupfer oder Zink aus den Basismaterialien werden schwachsaure Kationenaustauscher verwendet, die kontinuierlich eingesetzt werden und mit verdünnter Schwefelsäure regeneriert werden. Alternativ werden zur Komplexierung der Fremdmetalle Komplexbildner zugegeben, die aber bei der Behandlung der Abwässer zu Schwierigkeiten führen können. Unter Umständen kann der Grenzwert für Gesamtchrom nach Anhang 40 der Abwasserverordnung nicht mehr eingehalten werden. Der Einsatz von per- oder polyfluorierten Netzmitteln ist in Chrom(III)elektrolyten nicht erforderlich, da in ihnen nicht dieselben stark oxidativen Bedingungen herrschen, wie in Chrom(VI)elektrolyten. Meist können, herkömmliche Tenside, wie sie auch etwa in Nickelelektrolyten verwendet werden, eingesetzt werden (Disse 2018).

6.2.1.3 Dekoratives Verchromen mit Chrom (III) auf Chloridbasis

In Chrom(III)elektrolyten auf Chloridbasis werden meist Chrom(III)chlorid oder Ammoniumchlorid eingesetzt. Es gibt auch gemischte Verfahren, die Sulfate und Chloride enthalten.

Bezüglich der Gefahr der Chlorgasbildung beim gleichzeitigen Einsatz von chloridischen Chrom(III)elektrolyten und chrom(VI)basierten Elektrolyten wird auf Kapitel 4.2.6 hingewiesen.

6.2.1.4 Grenzen der Chrom(III)-Verfahren für dekoratives Verchromen

Bei konventionellen Chrom-VI-Elektrolyten wird die Chromoberfläche mit einer Reinheit von bis zu 99,99% auf Basis des Chromat-Anions (CrO_4^{2-}) abgeschieden. Bei Chrom-III-Elektrolyten werden die Chromoberflächen aus dem dreiwertigen Chrom-Kation (Cr^{3+}) abgeschieden.

Ebenfalls kationisch vorliegende Fremdmetalle, wie typischerweise Kationen von Eisen, Nickel, Zink,- oder Kupfer führen zu Konkurrenzreaktionen bei der elektrolytischen Abscheidung. Schon geringfügige Verunreinigungen durch andere Metalle, die sich prozessbedingt nicht völlig vermeiden lassen, führen daher zu Legierungsabscheidungen, die Farbschwankungen der Oberfläche verursachen können. So erzeugen beispielsweise Verunreinigungen durch Eisen schon ab etwa 30 ppm bereits deutlich dunklere Überzüge.

Daher sind Chrom-III-Elektrolyte im dekorativen Bereich erheblich empfindlicher und benötigen mehr personalintensive Badpflegemaßnahmen, als die früher eingesetzten robusteren und einfacher zu handhabenden Elektrolyte auf Chrom-VI-Basis.

Für die Chromabscheidung sind kostenintensive Mischoxid-Anoden (z.B. Iridium-Tantal) erforderlich. Fremdmetalle müssen durch Ionenaustauscherharze entfernt werden. Die Chrom-III-Abscheidung ist also gegenüber der Chrom-VI-Abscheidung mit höheren Investitionskosten verbunden.

Dennoch können Chrom-III-Oberflächen heute sicher auch auf Kunststoffoberflächen abgeschieden werden. Sie erfüllen dabei auch die hohen Qualitätsanforderungen vieler namhafter Automobilhersteller (Schütte 2019).

Auf den Farbton der abgeschiedenen Chromschichten haben organische Verunreinigungen, Stromdichte, Bauteilgeometrie und die Konzentration der Metallverunreinigungen einen Einfluss. Daher können Badpflegemaßnahmen, wie der Einsatz von Filterpumpen mit Aktivkohleanschwemmung erforderlich werden.

Chrom-III-Elektrolyte benötigen meist mehr Additive (bis zu 8 Zusätze), als chrom(VI)basierte Elektrolyte, wodurch sich der Analytikaufwand erhöht.

Als die kostenintensivste Investition bei der Umrüstung auf das Chrom(III)verfahren wird die Anpassung der Anoden auf Iridium-Tantal-Mischoxid-Anoden genannt.

Der Einsatz von Chrom(III)-Verfahren in der Kunststoffmetallisierung wird derzeit intensiv geprüft kommt aber insbesondere im Bereich Automotive nur schleppend voran.

„Zur Abscheidung von Chrom befinden sich die verfügbaren Chrom(III)verfahren mit folgendem, bisherigen Ergebnis in der Prüfung: Abrieb, Korrosionsverhalten, Reinigungsverhalten, Glanz, Farbe besitzen andere Eigenschaften, als die Schichten aus Chrom(VI)verfahren. Um hier eine Umstellung realisieren zu können, muss einerseits eine entsprechende Akzeptanz bei den Automobilherstellern erreicht werden. Zum anderen muss die erforderliche Lieferzeit für zehn bis zwölf Jahre garantiert werden. Schließlich stellt die starke Aufsplittung der Zulieferunternehmen eine Herausforderung dar, da unterschiedliche Hersteller die Teile liefern, die in einem Fahrzeug kombiniert werden. Derzeit ist zudem die Auslastung der Unternehmen so hoch, dass kaum ein Hersteller die Möglichkeit zum Umbau der Produktionseinrichtungen hat. Seitens der OEMs (Anm.: OEM: Original Equipment Manufacturer, im Automotive-Bereich wird der Fahrzeughersteller selbst als OEM bezeichnet) steht bisher aus, dass Teile mit den neuen Chrom(III)verfahren beschichtet werden dürfen – erste Hersteller gehen inzwischen dazu über, Schichten aus Chrom(III)elektrolyten zu akzeptieren (Käszmann 2019a).“

Chrom(III)-Elektrolyte enthalten meist Borsäure, und damit einen Stoff, der in der Chemikalienregulierung ebenfalls zunehmend kritisch bewertet wird. Chrom(III)-Elektrolyte sind empfindlicher und müssen achtsamer betrieben werden, als die herkömmlichen Chromelektrolyten. Werden beispielsweise zu hohe Stromdichten eingesetzt (oberhalb der

Spezifikationsgrenzen der Elektrolyt-Lieferanten), so kann dies zu einer Auflösung der MMO-Anoden und zur Chrom(VI)-Bildung im Elektrolyten führen (Büker 2019).

Die ursprünglichen Probleme mit farblichen Abweichungen und „gelbstichigen“ Chromoberflächen, die aus Chrom(III)-Elektrolyten abgeschieden wurden, sind inzwischen weitgehend gelöst (siehe 4.2.2.1).

6.2.1.5 Probleme bei der Behandlung von Abwasser aus Chrom(III)-Elektrolyten

Auch beim Einsatz moderner Chrom(III)-Elektrolyte beim dekorativen Verchromen fallen weiterhin Spülwässer an, die in aller Regel in der bestehenden Abwasservorbehandlungsanlage des Betriebes behandelt werden. Aufgrund der häufig enthaltenen Komplexbildner können bei der Behandlung dieser Chrom(III)-haltigen Abwasserteilströme mit den klassischen Methoden zur Behandlung schwermetallhaltiger Abwässer teils gravierende Probleme auftreten. Es gibt aber viele Anwendungen, bei denen keinerlei Probleme in der Abwasserbehandlung auftreten.

In Bezug auf die Probleme bei der Behandlung von Abwasser aus Chrom(III)-Elektrolyten führte Herr Dr. Anke Walter von der Firma Fa. Atotech beim 40. Ulmer Fachgespräch 2018 aus: „Während die Cr(VI)-Abscheidung mit Katalysatoren erfolgt, sind es bei der Cr(III)-Abscheidung die Komplexbildner, auf die zu achten sei. Letztere Bäder seien vergleichsweise empfindlicher gegen Verunreinigungen; Stromdichten, Badtemperatur und Abscheideraten seien hingegen vergleichbar (ZVO 2018c).“

„Anstelle von Chromsäure werden nun Chrom-(III)-Verbindungen eingesetzt, welche in Sulfat- oder Chlorid-basierten Bädern betrieben werden. Die pH-Werte liegen je nach Bädertyp zwischen 2,5 und 4,0 und sind zur Stabilisierung der Lösung mit organischen Säuren versetzt, welche als Komplexbildner funktionieren.“

Diese organischen Hydroxy-Säuren, (zum Beispiel Apfelsäure), führen in der Praxis vermehrt zu massiven Grenzwertüberschreitungen an/von Chrom. Die bei der Apfelsäure zur Verfügung stehenden zwei Carboxylgruppen sowie eine Hydroxylgruppe, neigen zur Chelat-Komplexbildung. Erste stabile Komplexe mit Cr, Ni und Cu bilden sich bereits ab pH 2,5 aus. Die Einhaltung des geforderten Grenzwertes von 0,5 mg/l „Chrom gesamt“ im zu behandelnden Abwasser wird mit gängigen Entgiftungsmethoden nicht nur immer schwieriger, sondern oftmals verunmöglicht.“ (Schmid 2014)

Unter „gängigen Entgiftungsmethoden“ sind hier die bewährte Methoden, wie die Metallhydroxidausfällung mit anschließender Schlammabtrennung und Entfernung der Restkonzentrationen an Schwermetallen mittels Kationenaustauschern, bzw. die Fällung der Schwermetalle mittels Organosulfiden und anschließender Schlammabtrennung per Feinfiltration zu verstehen.

6.2.1.5.1 Zusammenfassung - dekoratives Verchromen auf Chrom(III) bzw. Chrom(VI)-Basis

Vor- und Nachteile des dekorativen Verchromens auf Chrom(III) bzw. Chrom(VI)-Basis werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 25: Vergleich: dekorative Verchromung auf Chrom(III) und Chrom(VI)-Basis

Prozessparameter	Chrom(III)-Elektrolyt	Chrom(VI)-Elektrolyt
PFOS / PFAS-Einsatz	nicht erforderlich	überwiegend erforderlich
Anoden	Iridium-Tantal-Mischoxid-Anoden, teuer, nicht toxisch, längere Standzeit bei richtigem Einsatz	Bleianoden, günstig, giftig Substitutionsgebot, Standzeit 2-3 Jahre
Anodenschlamm / Entsorgung	es fällt kein Anodenschlamm an	bleihaltiger Anodenschlamm muss entsorgt werden
Chromsäuregehalt	0 g/l	180 – 300 g/l
Borsäuregehalt	ca. 50 g/l	0 -2 g/l
Elektrolytzusätze	4-8	2-3
Anforderungen an die Analytik	aufwändig und personalintensiv	wenig aufwändig und wenig personalintensiv
Korrosivität und Toxizität des Elektrolyten	gering	hoch
Elektrolytzusammensetzung	komplex, wartungsintensiv	einfach, robust
Stromunterbrechung	keine Probleme	Probleme durch Bildung Passivierungsschicht
Anforderungen an Netzmittel und Absaugung	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Wasserstoffentwicklung / Explosionsschutzanforderungen	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Anforderungen an den Arbeitsschutz	mäßig und üblich in Galvaniken	sehr hoch
Stromverbrauch zur Chromabscheidung	mäßig	hoch
Badumwälzung/Filtration	erforderlich	nicht erforderlich
Empfindlichkeit gegen Anreicherung v. Fremdmetallen	sehr hoch, ab ca. 10 mg/l	gering, ab ca. 3 g/l
Fremdmetallentfernung mittels Ionenaustausch	kontinuierlich erforderlich	meist nur bei Elektrolyt-rückführung und Verdunster (=geschlossenem Kreislauf) erforderlich
Abwasserbehandlung	meist Komplexspaltung und Schwermetallfällung	chemische Reduktion und Schwermetallfällung
Autorisierung nach REACH	nicht erforderlich	erforderlich
Seveso-III-relevant	Nein	Ja

Prozessparameter	Chrom(III)-Elektrolyt	Chrom(VI)-Elektrolyt
Marktakzeptanz	steigend	sinkend

Quelle: eigene Darstellung

6.2.2 Funktionelles Verchromen – nasschemische PFOS-Substitution

6.2.2.1 PFOS-Substitution durch Ersatz von Chrom(VI) durch Chrom-III-Verfahren

Beim funktionellen Verchromen ist der Stand der Entwicklung beim Ersatz von Chrom-VI-Verfahren durch Chrom-III-Verfahren deutlich weniger weit entwickelt, als beim dekorativen Verchromen. Bisher handelt es sich hier noch um Einzelfälle und Nischenanwendungen.

Es ist es noch schwierig, Hartchromschichten aus Chrom(III)elektrolyten in größerer Schichtdicke herzustellen. Die Grenze liegt derzeit bei ca. 200µm, bei manchen Verfahren sogar bei 20 µm.

Im Rahmen des 40. Ulmer Gesprächs 2018 wurden im Forum für Oberflächentechnik Alternativen für Chrom(VI) beim funktionellen Verchromen vorgestellt. „Für Hartchrom im Anwendungsbereich Korrosionsschutz und Abriebfestigkeit, etwa für Lager, habe sich gemäß der REACH-Verordnung eine Reihe von Alternativen ergeben, erklärte Dr. Nikolay Podgaynyy von der Schaeffler AG. Diese stellten sozusagen eine Tool Box dar. Für einige Anwendungen wie etwa Gleitlager oder Nadellager erweisen sich aus dreiwertigem Elektrolyten abgeschiedene Schichten als durchaus geeignet. Bei ausreichender Härte könnten hierbei inhomogene Schichtdicken und Knollenbildung bei dicken Auflagen ein Problem darstellen (ZVO 2018c)“.

Das finnische Unternehmen Savroc Oy hat ein Hartchromverfahren auf Chrom(III)-Basis entwickelt, das nach Firmenangaben seit Jahren erfolgreich in Spanien und Finnland für Verschleißteile, Kugelhähnen und Hydraulikstangen eingesetzt wird. Es hat sich allerdings in Deutschland bisher noch nicht durchgesetzt.

Verwendung:

Das Verfahren wird nach Aussage der Entwickler bereits bei 50 Anwendern erprobt. Es wird eingesetzt für Bremssteile in Fahrzeugen, für Stoßdämpfer, Waffensysteme oder Ventile, Walzen und Hydraulikelemente. Die erreichbare Härte liegt bei 1500 HV bis 1800 HV.

„Als einer der Vorteile wird die geringe erforderliche Schichtdicke genannt, die bei unter 20 µm liegt. Für den Eigenschaftsvergleich wurden drei Arten der Beschichtung TriplHard Coating betrachtet:

- ▶ 2 µm – 30 µm Nickel-Phosphor + 5 µm - 100 µm Chrom
- ▶ 1 µm - 3 µm Nickel + 5 µm – 100 µm Chrom
- ▶ Chrom als alleinige Schicht.

Angewendet wird das Verfahren seit etwa drei Jahren beim spanischen Beschichtungsunternehmen Tecnocrom Industrial S. A. und wird dort für funktionelle Oberflächen auf dem Stahl 20MnV6, beispielsweise für den Bergbau, eingesetzt (WOMAG 2019a).“

Grenzen des Verfahrens:

Das Verfahren benötigt das Erhitzen (Tempern) der Werkteile bei Temperaturen von über 400 - 700°C, was den Einsatz der Technologie einschränkt. Der Verschleißwiderstand der Oberflächen

ist gegenüber klassischen Hartchromschichten auf Chrom(VI)-Basis erhöht und sie glänzen nicht in gleicher Weise.

„Aus Chrom(III)elektrolyten wird kein reines elementares Chrom abgeschieden, sondern grobkörnige Chromverbindungen. Primär handelt es sich um Verbindungen mit Kohlenstoff, Phosphor und/oder Schwefel. Deshalb verwundert es nicht, dass die Schichten andere Eigenschaften haben. Die Schichten sind extrem rissig und spröde und bieten unter Last keinen Korrosionsschutz. Ein weiteres Problem ist die oft ausgesprochen schwache Schichthaftung. Außerdem kann die Prozessführung nicht sicher und stabil realisiert werden. Der Autor hat selbst verschiedene Chrom(III)elektrolyte entwickelt und getestet (Hekli 2016).

6.2.2.2 PFOS-Substitution durch Ersatz von Chromschichten durch Nickel-Kombinations-Schichten

6.2.2.2.1 Nickel-Wolfram Legierungsabscheidung (ggf. mit feindispersen Diamant-Kohlenstoff-einlagerungen)

„Duratec NiW“ ist ein Verfahren zur Abscheidung von Nickel-Wolfram-Legierungsschichten mit einer Legierungszusammensetzung 65/35 Prozent Ni/W, ± 5 Prozent. Die abgeschiedenen Schichten weisen eine hohe Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit auf. Das einfach zu führende Verfahren kann in vielen Fällen Hartchrom ersetzen (ZVO 2018d)“.

„Ein besonderer Vorteil ist die Duktilität der Legierung mit bis zu 10 % Dehnung. Dadurch stellen derartige Nickel-Wolfram-Schichten eine Alternative zu funktionellen Chromschichten sowie zu Nickel-Phosphor-Schichten dar. Vor allem bei höheren Einsatztemperaturen schneiden diese Schichten dem Anbieter zufolge bei Verschleißbeanspruchung deutlich besser ab, als Hartchromschichten (Meyer 2018).“

Grenzen des Verfahrens: Aufgrund hoher Kosten für Wolfram handelt es sich hierbei um eine Technologie, die nur in Nischen wirtschaftlich einsetzbar ist. Bei allen Nickellegierungsabscheidungen können grundsätzlich aufgrund enthaltener Komplexbildner in der Prozesslösung Probleme bei der Abwasserbehandlung entstehen. Nicht geeignet ist das Verfahren wegen Nickelemissionen für die Lebensmittelbranche – (z.B. Separatoren) und die Medikamentenherstellung.

6.2.2.2.2 Chemisch Nickel mit Dispersionsschichten

Beim Dispersionvernickeln werden Partikel in die Nickelschicht mit eingebaut. Die Partikel befinden sich während der Metallabscheidung als Suspension in der Elektrolytlösung. Beispielsweise können Partikel aus Diamant oder Bornitrid mit abgeschieden werden, wodurch verschleißfeste Schichten erzeugt werden, die Hartchromschichten in Einzelfällen ersetzen können (Mayer 2016).

„Dispersionsschichten auf Basis von chemisch abgeschiedenem Nickel mit eingelagerten Hartstoffpartikeln wie Diamant, Borcarbid oder Siliziumcarbid sind mittlerweile seit vielen Jahren in verschiedenen industriellen Anwendungen bewährt. Hauptsächlich wird die hervorragende Verschleißbeständigkeit dieser Schichtsysteme, die mit den vorteilhaften Eigenschaften der chemisch abgeschiedenen Nickelschichten wie gleichmäßige Schichtdickenverteilung und Korrosionsbeständigkeit kombiniert werden, genutzt (Meyer 2018)“

Verwendung: Textilmaschinenindustrie und im Maschinenbau

Grenzen des Verfahrens: aufgrund der Niclemissionen aus den Oberflächen werden die abgeschiedenen Oberflächen nicht in der Lebensmittel- und Pharmabranche eingesetzt. Bei allen chemisch Nickelverfahren können grundsätzlich aufgrund enthaltener Komplexbildner in der Prozesslösung Probleme bei der Abwasserbehandlung entstehen.

6.2.2.2.3 Chemische Nickelschichten mit eingelagertem Phosphor bzw. Nanopartikeln

Die sogenannte „Chemische Nickel-Schicht“ wird außenstromlos in einem chemischen Prozess abgeschieden, daher wird das Verfahren auch als stromloses Vernickeln bezeichnet, um es vom galvanischen Vernickeln zu unterscheiden. In Teilbereichen können funktionelle Chromschichten durch chemisch abgeschiedenes Nickel ersetzt werden, vor allem, wenn Nanopartikel in die Schicht eingebunden werden. In die Schichten werden auch 6- 13% Phosphor eingebaut, weswegen die Schichten auch Nickel-Phosphor-Schichten, oder kurz NiP genannt werden.

„NiP-Schichten, so Dr. Podgaynyy weiter, verhielten sich ebenfalls akzeptabel, wiesen jedoch zumindest ohne geeignete Nanopartikel keine Überrollfestigkeit auf. Das Schichtsystem NiP/DLC stelle in vielen Fällen eine sehr gute Alternative zu konventionellem Hartchrom dar (ZVO 2018c)“.

Verwendung:

Das Verfahren bietet hohe Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit. Es ist anwendbar für komplexe Geometrien und für viele Anwendungen von der Automobilindustrie über die Elektroindustrie bis zum Maschinenbau. Die Grundmaterialien Stahl, Edelstahl und Buntmetall (Messing, Kupfer etc.) sowie Sintermetalle und Aluminium können chemisch vernickelt werden (Holzapfel 2019). Anwendung finden Ni-P-Schichten vorwiegend bei kleinen Bauteilen und bei erhöhten Korrosionsschutzanforderungen.

Grenzen des Verfahrens:

Das Verfahren ist wegen der Niclemissionen der Schichten nicht anwendbar in der Lebensmittel- und Pharmabranche. Die erzielte Härte der Oberfläche erreicht i.d.R. nur 470 - 600 HV und kann nur durch Wärmebehandlung auf die von Hartchromoberflächen (1000 HV) erhöht werden (Candel-Ruiz A. 2019) Bei allen chemisch Nickelverfahren können grundsätzlich aufgrund enthaltener Komplexbildner in der Prozesslösung Probleme bei der Abwasserbehandlung entstehen.

6.2.2.2.4 Nickellegierungsabscheidungen (NiL35)

Bei dieser Nickellegierungsabscheidung handelt es sich um eine Kombinationsschicht aus zwei Legierungen der Metalle Kupfer, Zinn und Nickel, genaugenommen einer Nickel-Zinn-Schicht und einer Zwischenschicht aus Bronze (Kölle 2018). Die Schichten weisen eine hohe Korrosionsbeständigkeit auf und sind meerwasserbeständig. Die maximal erreichbare Härte liegt mit ca. 600HV weit unter den durch Hartchrombeschichtungen erreichbaren Härtegraden.

Verwendung:

Die Schichten sind Meersalzbeständig. Daher wird das Verfahren in Windkraft -Off-Shore-Anlagen oder für Hydraulikzylinder von Hafenkränen eingesetzt (Candel-Ruiz A. 2019).

Grenzen des Verfahrens:

Ein Faktor, der die Verwendung dieses Verfahrens begrenzt besteht darin, dass die Reparatur fehlbeschichteter Oberflächen mit herkömmlichen Methoden nicht gelingt.

Aufgrund der möglichen Nickelemissionen aus den Oberflächen werden die abgeschiedenen Oberflächen nicht in der Lebensmittel- und Pharmabranche eingesetzt. Es gibt Hersteller, die das Verfahren wegen Qualitätsproblemen im Dauereinsatz wieder aus ihrem Angebot gestrichen haben. Bei allen Nickellegierungsabscheidungen können grundsätzlich aufgrund enthaltener Komplexbildner in der Prozesslösung Probleme bei der Abwasserbehandlung entstehen.

6.2.2.3 Funktionelles Verchromen aus ionischen Flüssigkeiten

Die Abscheidung von Hartchromschichten aus wasserfreien, ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Chrom(III)-Salzen ist in einer Pilotanlage in industriellem Umfang erprobt worden. Herr Dr. Franz Hörzenberger berichtete bei den Oberflächentagen 2017 von Schichten mit Eigenschaften konventioneller Hartchromoberflächen. „Die Abscheidung erfolgt auf Stahl sowie anderen Metallen. Die Schichthärten liegen bei 1.000 HV001 bis 1.300 HV001 und bei Abriebwerten unter denen konventioneller Hartchromüberzüge. Verbesserung müssen noch in Bezug auf die abscheidbaren Schichtdicken erreicht werden (ZVO 2017b).

Die Verfahren befinden sich im Entwicklungszustand. Derzeit sind keine großtechnisch eingesetzten Verfahren zur Hartverchromung aus ionischen Flüssigkeiten bekannt. Mögliche Probleme bei der Behandlung der Spülwässer sind daher ebenfalls noch nicht bekannt.

6.2.3 Kunststoffbeize - PFOS-Substitution durch Einsatz anderer Oxidationsmittel

Seit einigen Jahren werden seitens der Chemikalienhändler verschiedene Cr(VI)-freie Verfahren zum Beizen von ABS-Kunststoffen entwickelt.

Es gibt Verfahren auf Peressigsäure-Basis (Lehmann et al 2018), auf Permanganatbasis und Verfahren, die auf Mangan in verschiedenen Oxidationsstufen basieren (u.a. Mangan II/III) und die im Labormaßstab, im Technikumsmaßstab und in der Serienfertigung erprobt werden.

„Als weitere alternative Tauchverfahren zum Beizen von Kunststoffen mit Chromsäure wurden bisher Salpetersäure und Trichloressigsäure-Gemische prinzipiell erfolgreich erprobt. Als Nachteile stellten sich jedoch 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 (Blepp, Willand, Weber 2016).“

Da diese Alternativverfahren meist ebenfalls auf den Einsatz sehr starker Säuren im stark oxidierenden Milieu basieren, wird der Einsatz von per- bzw. polyfluorierten Netzmitteln nach aktuellem Kenntnisstand ebenfalls erforderlich sein, sodass von diesen Verfahren zwar Fortschritte hinsichtlich der Substitution von Chrom(VI), nicht aber zwingend auch bezüglich der Substitution von PFAS zu erwarten sind.

Diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie derzeit noch nicht bis zur vollständigen Marktreife entwickelt sind, sodass von einem Stand der Technik für die Substitution der Chromsäure beim Beizen von Kunststoffen derzeit noch nicht gesprochen werden kann.

„Die Umstellung auf chrom(VI)-freie Prozesse in der Vorbehandlung kann erst in Serie umgesetzt werden, wenn die Prozesssicherheit für die gängigen eingesetzten Kunststoffe abgesichert ist. Dazu laufen derzeit intensive Versuche (FGK 2019b).“ Die bisher am Markt verfügbaren Alternativen sind allerdings noch nicht in der Lage, im großtechnischen Maßstab die definierten Anforderungen zu erfüllen.

Im Folgenden wird daher nur cursorisch auf einige, derzeit in Entwicklung befindlichen, Verfahren eingegangen:

6.2.3.1 Kunststoffbeizen mit Kaliumpermanganat und Phosphorsäure

In der Entwicklung befinden sich Verfahren zur Aktivierung von ABS und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat/Polycarbonat (ABS/PC) mit Kaliumpermanganat und Phosphorsäure.

„Die Oberfläche von ABS-Kunststoff zeigt beim neuen Verfahren ein nahezu identisches Erscheinungsbild wie beim klassischen Verfahren mit Chromsäure; der zusätzliche Arbeitsschritt des Konditionierens kann dabei relativ einfach in bestehende Anlagen integriert werden. Ebenso ist neben reinem ABS auch ABS/PC behandelbar.

Bei der Verwendung der Gestelle muss etwas genauer auf Beschädigungen geachtet werden, da diese zur Gestellbeschichtung führen können. Durch den Einsatz einer Reoxidationszelle und einer Filtration kann eine hohe Standzeit der Beizlösung erzielt werden. Die Behandlung der anfallenden Abwässer ist ohne große Probleme möglich (Lemke 2014).“

„Anschließend berichtete Frau D. Lemke von der Firma Conventya über die Entwicklung einer „chromfreien Kunststoffbeize – Erfahrungen aus der Anwendung“. Auch bei dieser Kunststoffbeize auf Kaliumpermanganat-Phosphorsäure-Basis ist die elektrochemische Regeneration problemlos möglich und es werden gute Haftungseigenschaften, entsprechend den Automobilnormen erreicht. Vor dem Palladium-Aktivator ist bei diesem Verfahren das Tauchen der Werkteile in zwei Neutralisationslösungen erforderlich, um Verschleppungen der Beizlösung auszuschließen. Mit dieser Beize werden nach den Ausführungen von Frau Lemke z.B. bei 3D-gedrucktem ABS, sogar bessere Ergebnisse erzielt, als mit der klassischen Chrom-Schwefelsäure-Beize. (Willand 2015).“

6.2.3.2 Kunststoffbeizen auf Mangan-III-basis

Kunststoffbeizen werden nicht nur auf Kaliumpermanganat-Basis (Oxidationsstufe +7), sondern auch auf Basis von Manganverbindungen mit niedrigerer Oxidationsstufe entwickelt.

„Als Ersatz für die bisherige Chrom(VI)-haltige Kunststoffbeize stellte Dr. Scheybal eine neue Beize auf Mangan(III)-Schwefelsäure-Basis vor, die sich relativ tolerant gegen Verunreinigungen durch Schwermetalle verhält. Eine elektrochemische Regeneration von Mn(II) zu Mn(III) sei problemlos möglich. Die Anforderungen der Haftungstests der Automobilbranche werden erfüllt. Derzeit laufen zum industriellen scale up bereits einige Pilottests bei europäischen Kunden (Willand 2015).“

Bei manchen Verfahren auf Mangan(III)-basis sind für verschiedene Kunststofftypen unterschiedliche Vorbehandlungen notwendig. „Die Vorbehandlung von ABS erfolgt mittels eines Vorquellers als Pre-etch. Für ABS/PC sind zwei verschiedene Queller erforderlich. Das Verfahren ist für viele Kunststoffsorten geeignet und bringt gute Beschichtungsergebnisse, nicht jedoch für Polyamid (Willand 2019).

Der Fortschritt der Entwicklung lässt sich anhand einiger Mitteilung des ZVO bzw. des Fachverbandes Galvanisierte Kunststoffe e.V. (FGK) ablesen:

„Der FGK hatte Mitte 2017 Verfahrenslieferanten zu einem Test mit Chrom(VI)-frei konditionierten, beschichteten Kunststoffbauteilen aufgerufen. Ende August 2018 traf sich die FGK-Arbeitsgruppe mit den Beteiligten in Solingen, um die Ergebnisse zu diskutieren.

Der FGK hat sich zum Ziel gesetzt, die am Markt befindlichen Alternativen zur Chrom-Schwefelsäure-Konditionierung bei Kunststoffen zu evaluieren. Hierzu hat er Verfahrenslieferanten gebeten, an einem Test teilzunehmen. Bis April 2018 hatten vier der insgesamt sechs angeschriebenen Verfahrenslieferanten die ausgewählten Musterplatten und Bauteile mit den unterschiedlichen Vorbehandlungsstufen und Beschichtungsvarianten wieder eingereicht.

Die Testergebnisse vielen sehr unterschiedlich aus, insbesondere bei den Klimawechsel- und Temperatur-Belastungstests. In Teilen, insbesondere bei der ABS-Beschichtung, wiesen einige Verfahren sehr gute Ergebnisse vor. Die PC/ABS-Beschichtung bleibt jedoch kritisch. Zum Teil kam es zu abgelösten Bereichen zwischen Beschichtung und Substrat. Zusätzlich zeigten die Zwei-K-Bauteile (Anm.: Bauteile aus 2 Komponenten) Überchromungen. Keines der vorgestellten Verfahren bestand alle durchgeführten Prüfungen vollständig. Insgesamt ist jedoch ein deutlicher Fortschritt zu erkennen.

Während des Projekttreffens ergaben sich weitere Ansatzpunkte und Verbesserungsmöglichkeiten, die von den Verfahrenslieferanten aufgegriffen werden. Anfang 2019 soll nun eine zweite Bewertungsrunde mit Serienbauteilen starten am (FGK 2018).“

„Der FGK hat sich frühzeitig mit der Evaluierung der dreiwertigen Verchromung beschäftigt. Über mehrere Jahre hinweg wurden die am Markt erhältlichen Systeme auf Herz und Nieren geprüft. Von den dadurch gewonnenen Erkenntnissen wurde die Entwicklung der Verfahren maßgeblich beeinflusst. Einzelne FGK-Mitgliedsunternehmen setzen bereits dreiwertige Chromverfahren in Serie ein oder haben Testverfahren installiert (FGK 2019).“

6.2.3.3 ABS-Kunststoffaktivierung durch Mikroporiges Schäumen

Bei diesem Verfahren wird die Kunststoffoberfläche durch Einsatz starker Säuren temporär erweicht und die Butadienkomponente innerhalb des ABS-Kunststoffes im Inneren der Oberfläche oxidiert. Die dabei entstehenden Gase sorgen für eine offene Porenstruktur, in der die anschließend herkömmlich abgeschiedene Metallschicht verankert werden kann. Nach der Firma, die beabsichtigt das Verfahren in den Markt einzuführen, wird das Verfahren auch Biconex-Verfahren genannt.

Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen in der Vorbehandlung bei niedriger Temperatur (40 °C) und kurzen Prozesszeiten von wenigen Minuten. Im Einzelfall wird die Prozessstrecke im Automaten nach Angaben der Verfahrensentwickler sogar kürzer als bei der Verwendung von Chromschwefelsäure. Das halogenfreie Oxidationsmittel wird nur in geringer Konzentration benötigt und am Rande des Prozesses in einer Elektrolysezelle elektrochemisch erzeugt. Nach Angaben der Verfahrensentwickler sind die Haftfestigkeiten der Schichten durchweg hoch und erfüllen alle maßgeblichen Anforderungen der Automobilnormen.

Das Verfahren verzichtet nach aktuellem Stand auf den Einsatz von PFAS. Es befindet sich derzeit (Dezember 2019) im Technikumsmaßstab und soll demnächst im Produktionsmaßstab realisiert werden. Die chromsäurefreien Beizen auf Basis von alternativen anorganischen Säuren eignen sich für die Beschichtung von Sonderkunststoffen, wie z.B. Polyetherimid, Polyphenylsulfid, und verschiedene Polyamide (Hoflinger 2019).

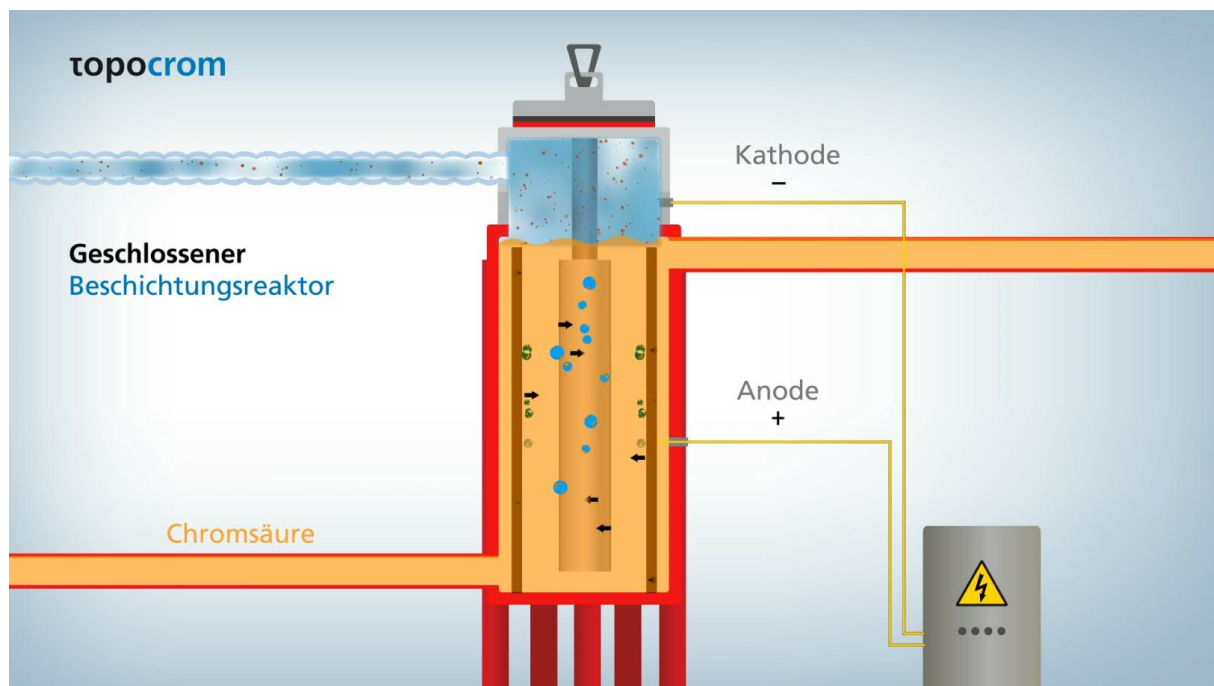
Da alle oben genannten Alternativverfahren weiterhin mit starken Säuren und Oxidationsmitteln im wässrigen Milieu arbeiten, ist davon auszugehen, dass auch weiterhin oxidationsbeständige, also fluorierte, Netzmittel eingesetzt werden müssen.

6.2.4 Funktionelle Verchromung im geschlossenen Reaktor bei Unterdruck

Gegenüber der herkömmlichen Galvanik, die mit offenen Bädern und Absaugung der Aerosole arbeitet, gibt es auch galvanische Verfahren in geschlossenen Reaktoren, die der sogenannten „chemistry-to-part“-Technologie folgen.

Ein langjährig bewährtes Beispiel hierfür ist die sogenannte TOPOCROM® Verfahrenstechnik. Hierbei wird die Beschichtung der Werkteile, z. B. Druckwalzen oder Rohre, in einem geschlossenen Reaktor durchgeführt. Durch Ändern und Steuern der physikalischen Prozessparameter kann die Topographie und Rauheit der Chromoberflächen präzise gesteuert werden.

Abbildung 20: Prinzip eines TOPOCROM® Reaktors

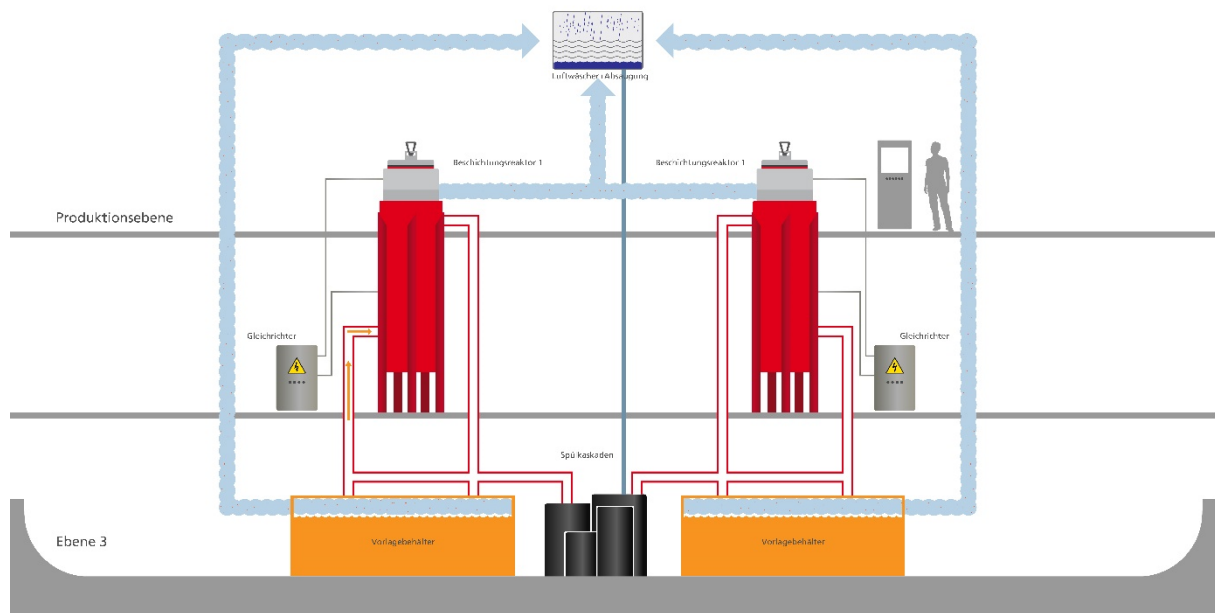


Quelle: Firma Topocrom

Der elektrische Strom wird vom Gleichrichter über eine Kupferschiene zu den Bleianoden im Reaktor übertragen. Während der Verchromung wird das als Kathode geschaltete Bauteil senkrecht in den Reaktor eingelegt und konzentrisch von unlöslichen Anoden umgeben. Blenden schützen die nicht zu beschichtenden Bereiche des Bauteiles während des Beschichtungsprozesses. Während des Prozesses wird das Bauteil gedreht, um gleichbleibende und bestmögliche Qualität zu erzielen.

Der Chromelektrolyt zirkuliert zwischen Reaktor und Lagertank und behält dabei seine Konzentration und Temperatur bei. Nach dem Zurückpumpen des Chromelektrolyten wird der Spülprozess eingeleitet. Hierbei wird über eine 3-fach-Kaskade das Bauteil im Umlaufprozess gespült und nach voreingestellter Zeit die Kaskade über Ventile gewechselt. Zudem ist ein Wassersprühsystem im Reaktor installiert, um das Bauteil als letzten Spülprozess zu reinigen. Dieses zugeführte Wasser dient dem Ausgleich von Verdunstungsverlusten im Elektrolytvorratsbehälter. Das Verfahren arbeitet daher abwasserarm und ist seit Jahren industriell erprobt. Durch die geschlossene Reaktortechnik kann auf den Einsatz von Netzmitteln vollständig verzichtet werden.

Abbildung 21: TOPOCROM® Verfahrenstechnik



Quelle: Firma Topocrom

Die kompakte Bauweise sowie der Aufbau der Reaktoren ermöglichen trotz des mehrgeschossigen Aufbaues eine gute Zugänglichkeit für Wartungs- und Reinigungsarbeiten.

Da auch beim Verchromen in geschlossenen Reaktoren Wasserstoff und Sauerstoff frei wird, muss bei dieser Verfahrenstechnik ein besonderes Augenmerk auf den Explosionsschutz gelegt werden.

Zu berücksichtigen ist, dass sich der Spülwasserbedarf bei diesem Verfahren gegenüber der klassischen Galvanik grundsätzlich erhöht, da neben den Werkteilen auch bei jedem Spülvorgang die gesamten Rohrleitungen und der Reaktor gespült werden müssen.

Ein weiteres Beispiel für ein Verfahren, bei dem in geschlossenen Reaktoren hartverchromt wird, stammt aus der Automobilindustrie. Hierbei werden Einspritzdüsen, Ein- und Auslassventile und Bauteile für Bremszylinder und Stoßdämpfer hartverchromt.

„Bei der Hochgeschwindigkeitsbeschichtung wird im Gegensatz zum konventionellen galvanischen Bad die Beschichtung in verhältnismäßig kleinen, geschlossenen Zellen durchgeführt. Für diese Beschichtungstechnik werden artikelspezifische, auf das Bauteil angepasste Anoden hergestellt. Das sorgt für eine sehr gleichmäßige und reproduzierbare Schichtdickenverteilung und damit ebenfalls für eine hohe Beschichtungsqualität (Holzapfel 2018).“

Mit dem Verfahren können auch komplexe und designaufwendige Bauteile beschichtet werden. Es ist aufgrund des hohen Automatisierungsgrades jedoch auf hohe Stückzahlen ausgelegt.

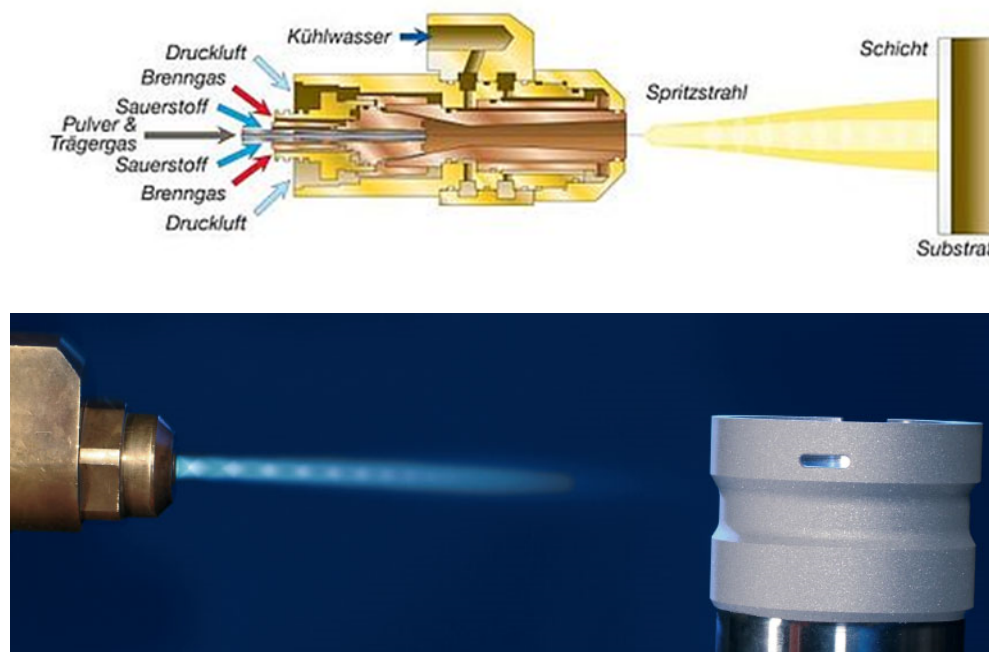
6.3 Substitution von PFOS durch Einsatz technologischer Alternativen zum nasschemischen Verchromen

6.3.1 Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF-Verfahren)

Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF, abgeleitet von **H**igh-**V**elocity-**O**xygen-**F**uel-Verfahren) ist die verbreitetste Form des thermischen Spritzens. Dabei erfolgt eine kontinuierliche Gasverbrennung mit hohen Drücken innerhalb einer Brennkammer, in deren zentraler Achse der pulverförmige Spritzzusatz zugeführt wird. Der in der Brennkammer erzeugte hohe Druck des Brenngas-Sauerstoff-Gemisches und der meist nachgeordneten Expansionsdüse erzeugen die gewünschte hohe Strömungsgeschwindigkeit im Gasstrahl. Dadurch werden die Spritzpartikel auf die hohen Partikelgeschwindigkeiten von bis zu 600 m/sec (d.h. fast doppelte Schallgeschwindigkeit) beschleunigt, die zu enorm dichten Spritzschichten mit ausgezeichneten Hafteigenschaften führen.

Als Brenngase können Propan, Propen, Ethylen, Acetylen und Wasserstoff verwendet werden.

Abbildung 22: Skizze und Foto Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen



Quelle: Linde AG / Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V. (GTS)

Mit dem HVOF-Verfahren können extrem dünne Schichten und Schichten ab ca. 50 µm bis zu 0,5 mm dicken Beschichtungen mit hoher Korrosionsbeständigkeit, Verschleißbeständigkeit und hoher Maßgenauigkeit erzeugt werden (www.gts-ev.de 2019). Weitere Vorteile des Verfahrens sind die Möglichkeit der Vor-Ort-Reparaturen durch mobile Geräte und dass, anders als beim galvanischen Verchromen keine Begrenzung der Bauteilgröße gegeben ist. Das Verfahren ist in Deutschland bereits weit verbreitet und industriell in vielen Anwendungsbereichen erprobt.

Verwendung:

Als Alternativverfahren für das Hartverchromen wird das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF-Verfahren) von Chromschichten z.B. für Druckwalzen eingesetzt. Durch dieses Verfahren

können beispielsweise auch Wolframcarbidschichten (WC Co Cr) abgeschieden werden, die noch härter als Hartchromschichten sind und durch den Chromanteil auch eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit haben. Wolframcarbid und Chromcarbid in einer Kobalt- oder Nickel/Chrom-Matrix erreicht besonders gute Korrosions- und Verschleißbeständigkeit und wird verwendet, um Hartchrom zu ersetzen. Alternativ hierzu werden auch Chromcarbid Nickel Chrom (CrC NiCr) Schichten verwendet, die in der Härte bei ca. 1100 HV liegen und eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit haben (GTS 2019).

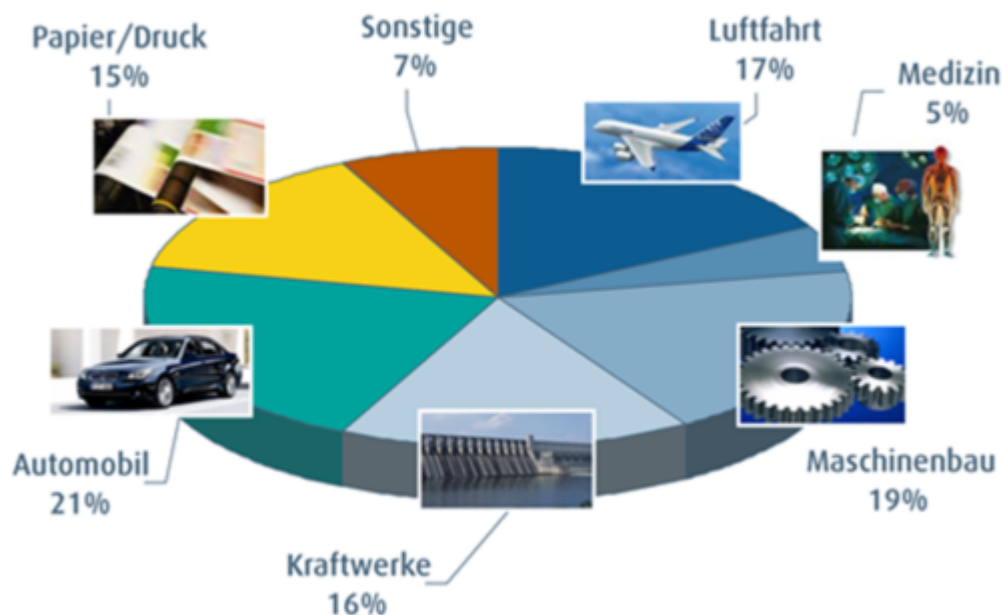
Weitere Einsatzgebiete sind Flugzeugfahrwerke, Kolben und Walzen, Hydraulik-Kolben und Kolbenstangen, Gleitflächen von Dampfbügeleisen Walzen für die Fotoindustrie, Teile für petrochemische und chemische Maschinen, z.B. Pumpen, Schieber, Kugelventile, mechanische Dichtungen, Reparatur und Standzeiterhöhung bei landwirtschaftlichen Maschinen usw.

„Vor allem Zylinder, beispielsweise für die Papierherstellung, werden zunehmend mit thermisch gespritzten Schichten als Schutz gegen Korrosion und Verschleiß beschichtet. Die entsprechenden Schichten enthalten neben Eisen Chromborid, Wolframcarbid und Kobalt (Käszmann 2018).“

Laut Mitteilung der Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V. im August 2019 (GTS 2019) wird das HVOF-Verfahren derzeit in Deutschland in 450 Betrieben eingesetzt, wovon 250 Betriebe das Verfahren nur für eigene Produkte anwenden. Der Verband schätzt, dass in Europa über 2000 Anlagen im Einsatz sind.

Hierbei ist die derzeitige Marktverteilung des HVOF-Verfahrens wie folgt:

Abbildung 23: Marktverteilung HVOF-Verfahren



Quelle: GTS e.V.

Die Schichten zeigen eine höhere Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit als beim Lichtbogendrahtspritzen.

Grenzen des Verfahrens:

Das HVOF-Verfahren kann für die Beschichtung rotationssymmetrischer oder flächiger Bauteile eingesetzt werden. Innenbeschichtungen sind bis zu einem Durchmesser von 100 mm möglich. Für komplexe Geometrien, Werkteile mit und Hinterschneidungen und für Innenbeschichtungen ist es nicht geeignet.

Nachteile des Verfahrens sind der erforderliche Schallschutz und die teils aufwändige Bauteilvorbereitung. Werden die Prozessparameter beim Hochtemperatur-Flammspritzen von Chrom nicht im optimalen Bereich gehalten, so ist in Verbindung mit Luftsauerstoff die Bildung von Chrom(VI)-Verbindungen möglich.

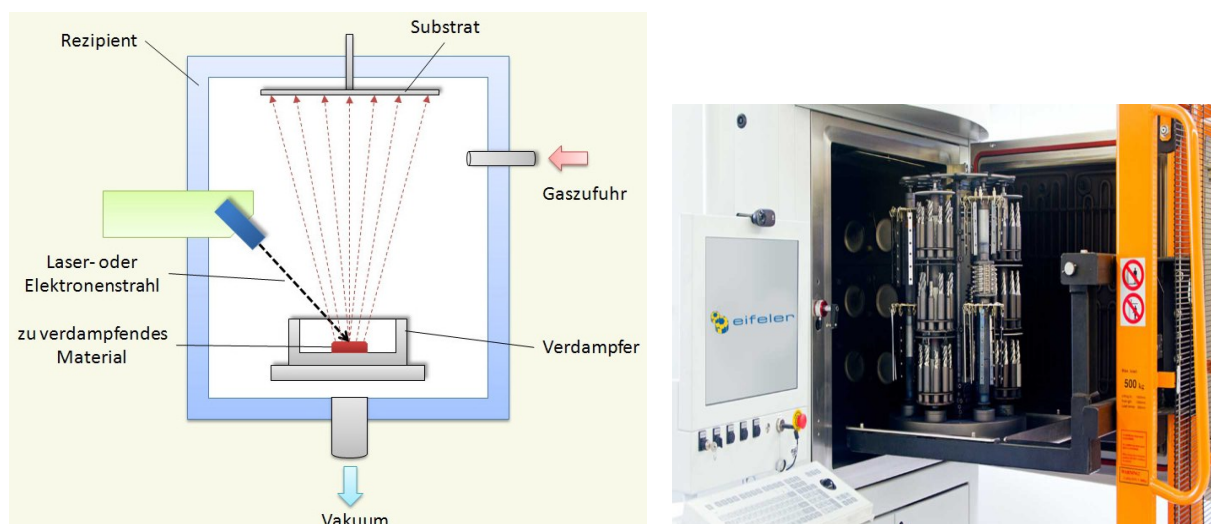
„Hohe Mengen an Chrom(VI)-Verbindungen, in Form von Chromtrioxid (CrO_3), entstehen auch beim Thermischen Spritzen mit hoch chromhaltigen Spritzzusätzen. Hiervon ausgenommen werden müssen allerdings spezielle Thermische Spritzverfahren im Bereich der metallurgischen Sondermetallproduktion (Szameitat 2018).“

Bei ordnungsgemäßem Einsatz der HVOF-Technik kann die Chrom(VI)-Bildung jedoch nach Aussagen des GTS einfach vermieden werden.

6.3.2 Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition PVD)

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (englisch; PVD) wird im Vakuum mithilfe physikalischer Verfahren das Ausgangsmaterial durch Verdampfen oder aus Feststoffen atomar z.B. durch Laserbeschuss in die Gasphase überführt. Es scheidet sich anschließend am kälteren Werkstück (Substrat) durch Kondensation wieder ab.

Abbildung 24: Skizze und Foto Physikalische Gasphasenabscheidung



Quelle: Wikimedia Commons; Fa. Eifeler

PVD-Verfahren unterscheiden sich von CVD-Verfahren prinzipiell dadurch, dass die beim Aufbringen der Schicht auftretende Temperaturbelastung maximal 500°C nicht überschreitet (Müller 1996). Zur Steigerung der Abscheidungsrate werden die Gasteilchen häufig durch elektrische Felder beschleunigt und als Teilchenstrom bei $160 - 500^\circ\text{C}$ auf das Substrat geschossen. Die Kathodenzerstäubung wird als Sputtern bezeichnet. Sollen alle Flächen möglichst homogen beschichtet werden, müssen die Werkteile während der Beschichtung in Rotation versetzt werden. Übliche Prozessgase sind Stickstoff, Methan und Ethylen.

Beim PVD-Verfahren werden vergleichsweise dünne Schichten bis max. 10µm abgeschieden. Das Verfahren ist in aller Regel kosteneffizient bei Serienproduktion. „Zu den PVD-Optionen gehören mehrere Beschichtungsverfahren auf Kohlenstoffbasis, die eine einzigartige Kombination aus extremer Oberflächenhärte, niedrigem Reibungskoeffizienten und Korrosionsschutz bieten (Galvanotechnik 9/2019).“

Als Beschichtungen kommen heute vor allem Hartstoffschichten auf Basis von Titanitrid (TiN), Titancarbonitrid (TiCN), Titanaluminiumnitrid (TiAlN) oder Diamant (DLC) zum Einsatz. Für Druckgussteile aus Aluminium und Magnesium werden vor allem chrombasierende Schichtsysteme wie Chromnitrid (CrN), Chromvanadiumnitrid (CrVN) und Chromaluminiumnitrid (CrAlN) eingesetzt.

Verwendung:

Schichten der physikalischen Gasphasenabscheidung werden für Werkzeuge aus beschichteten Schneidstoffen eingesetzt. Auch Wälzlager, Fahrwerksteile, Stellglieder, Kugeln in Kugellagern, Laufringe und Zylinder, Klappensysteme und Pumpen werden mit dem Verfahren hergestellt (Galvanotechnik 9/2019).

„Zuvor hatte Airbus der PVD-Beschichtung bereits eine Zulassung für Stahl-, Titan- und Inconel-Substrate erteilt. Die Beschichtung bietet laut Hersteller eine stärkere Haftung auf metallischen Untergründen als Hartchrom, eine hohe Tragfähigkeit und Abriebfestigkeit (Haftverschleiß) sowie einen niedrigen Reibungskoeffizienten; sie reduziert Lochfraß und Passungsrost an gleitenden oder beweglichen Teilen eines Flugzeugs und ist somit für schmierungsarme und -freie Anwendungen geeignet. (Kecht 2019)“

„Mit dem zunehmenden Einsatz von PVD-Beschichtungen durch Branchenführer wie Airbus wird Hartchrom sehr wahrscheinlich langfristig aus der Luft- und Raumfahrtindustrie verdrängt werden (MO 2019)“

Grenzen des Verfahrens:

Das PVD- Beschichtungsverfahren ist relativ kostengünstig. Die Verfahren sind nur für Kleinteile im nicht-korrosionsanfälligen Einbaubereichen geeignet. Große Teile wie Hydraulikstangen im Flugzeugbau oder Walzen in der Druckindustrie sind kaum im Hochvakuum zu beschichten.

„Diese Beschichtungstechnologien bieten gute tribologische Eigenschaften, die jedoch zur Ausschöpfung ihres Potentials auf eine vorhergehende Härtung des Grundmaterials oder Beschichtung von Hartmetall angewiesen sind. Wird Grundmaterial unzureichender Härte verwendet, werden die harten Schichten unter Last ins beschichtete weiche Grundmaterial eingedrückt oder gar abgeschert.

Es werden deshalb primär hochwertige gehärtete Stähle oder teures Hartmetall (WC-Co) beschichtet. Der erforderliche Härteprozess beim Stahl wie auch die nachfolgende Gasphasenbeschichtung erzeugen in den allermeisten Fällen Verzug. Beim Härten ist zu beachten, dass die Einhärtetiefe sowie die erreichbare Härte abhängig von der verwendeten Stahllegierung ist und nicht allein eine einstellbare Größe der Beschichtung darstellt. Weitere Einschränkungen erfährt die Dünnschichttechnologie durch die anlagenbedingt limitierte anwendbare Größe. Zudem sind enge, tiefe Innenbohrungen nicht wirtschaftlich beschichtbar. Die angeführten Aspekte bedeuten eine eingeschränkte Auswahl sinnvoller Grundwerkstoffe für die Dünnschichttechnologie und damit eine Einschränkung möglicher Anwendungsgebiete sowie nicht zu unterschätzende Kosten (Hekli 2015).“

Sofern hochreines Chrom als Sputtermaterial Verwendung findet, ist zu berücksichtigen, dass „auch bei der Herstellung von Einsatzstoffen für nicht galvanische Verfahren, zum Beispiel für die Physical Vapor Deposition (PVD), Chrom(VI) eine entscheidende Rolle spielt. Zur Herstellung hochreiner Chrom-Sputtertargets, über entsprechende aluminothermische Prozesse, für den Einsatz bei PVD-Technologien, ist ausschließlich nur elektrolytisch erzeugtes Chrommetall, aus Chrom(VI) enthaltenen Elektrolyten, einsetzbar (Szameitat 2018).

Die Oberflächentemperatur der zu beschichtenden Werkstücke beträgt ca. 250 °C, was die Verwendbarkeit in Einzelfällen einschränken kann.

6.3.3 Plasmanitrieren

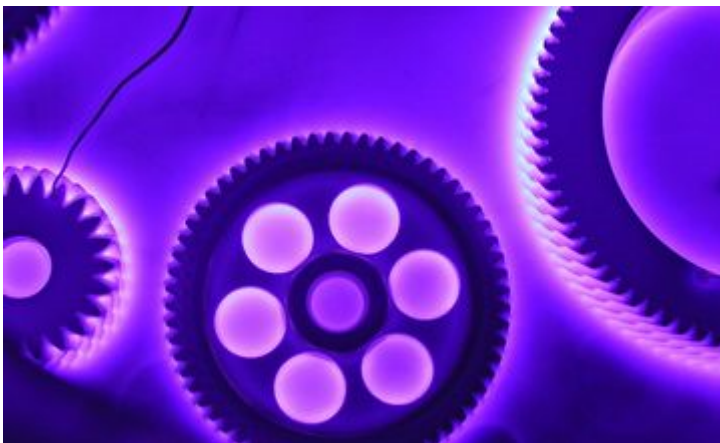
Das Plasmanitrieren arbeitet mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch, das in einem geschlossenen Vakuumofen bei Unterdruck durch Anlegen einer Spannung zwischen Behälterwand und Charge ionisiert wird. Der Vorgang erzeugt einen erkennbaren Glimmsaum am Werkzeug. Dadurch können die Gasionen mit dem Eisen von niedrig bis hochlegierten Stählen reagieren und eine harte Nitrierzone ausbilden.

Die Plasmamparameter wie Pulshöhe, Dauer und Taktfrequenz sind in den Behandlungsabläufen frei einstellbar. Um die Bildung von Lichtbögen zu vermeiden wird die Spannung in Mikrosekunden unterbrochen und es werden Pulswiederholzeiten von bis zu 20 kHz angewendet.

Beim Plasmanitrieren handelt es sich nicht um eine Oberflächenbeschichtung, sondern um einen Diffusionsprozess. Die ionisierte Gasatmosphäre diffundiert in die Randzone von Stahlbauteilen ein. Das Verfahren wird angewandt, um Funktionsflächen eine höhere Oberflächenhärte zu vermitteln (bis 1000 HV). Es erhöht den Verschleißwiderstand und verringert das Korrosionsverhalten.

Die Oberflächentemperaturen liegen bei 350 – 600 °C.

Abbildung 25: Plasmanitrieren



Quelle: Fa. Rübiger, Marchtrenk, Austria www.rubiger.com

Verwendung:

Typische Anwendungsgebiete umfassen Getriebe, Kurbelwellen, Nockenwellen, Nockenstößel, Ventilkomponenten, Extruderschnecken, Druck-Form-Guß-Werkzeuge, Schmiedegesenke,

Werkzeuge zur Kaltumformung, Einspritzdüsen, Kunststoff-Spritzwerkzeuge, lange Wellen, Achsen, Kupplungen und Motorteile.

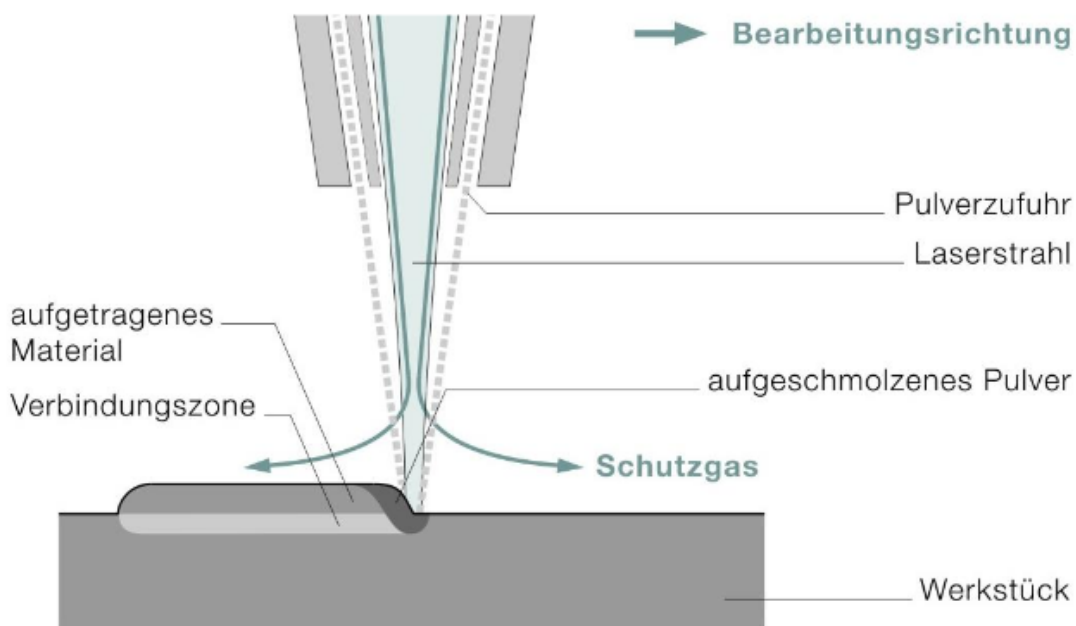
Das Verfahren eignet sich auch für sehr große Stahl- oder Gussteile. Die Plasmanitrierung kann auf alle wichtigen Gusseisen- und Stahlgussvarianten angewendet werden, die in Automobilwerkzeugen verwendet werden. In diesem Bereich hat es bei einigen Herstellern das Hartchromverfahren vollständig ersetzt (Horschig 2019).

„Das Plasmanitrieren führt zu Schichten mit Härten von etwa 1000 HV, wobei die Oberfläche eine Übergangszone von Maximalhärte auf Grundhärte aufweist. Das Verfahren durch langsames Aufheizen und langsames Abkühlen verhindert das Auftreten von Spannungsrisen. Herausforderungen zur Herstellung einer optimalen Oberfläche bestehen in der Anpassung des Grundwerkstoffs, in der Regel Stahlguss. Ein weiteres Kriterium ist die Erzeugung einer minimalen Rauheit der aufgetragenen Beschichtung, um die Schmierung mit Minimalmengen zu gewährleisten. Mit der Einführung des neuen Verfahrens als Ersatz des bis dahin vorgenommenen Hartverchromens konnten 25 % Produktivitätssteigerung erzielt werden. Damit ließen sich bei einigen Werkzeugen Lebensdauern erreichen, die eine Zwischenaufarbeitung nicht mehr erforderlich machen und so natürlich der neuen Verfahrenstechnologie eine hohe Wirtschaftlichkeit verschaffen. Inzwischen wurden zur Beschichtung derartiger Werkzeuge eigene Anlagentechniken entwickelt und an allen wichtigen Automobilstandorten in Betrieb genommen (Käszmann 2019a).“

6.3.4 Laserauftragschweißen (Laser Metal Deposition LMD)

Beim Laserauftragschweißen werden Metallpulver auf die Oberfläche eines Grundwerkstoffs aufgebracht und mittels Laser angeschmolzen. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in Abb. 26 dargestellt.

Abbildung 26: Skizze Laserauftragschweißen



Quelle: TRUMPF Laser-und Systemtechnik GmbH

„Der Laserstrahl erzeugt ein Schmelzbad auf der Bauteiloberfläche. In dieses Schmelzbad wird ein pulverförmiger Beschichtungswerkstoff mit Hilfe einer Düse eingebracht. Der Zusatzwerkstoff schmilzt auf und verbindet sich metallurgisch mit dem Grundwerkstoff. Nach der Erstarrung entstehen einzelne Schweißraupen, welche für flächige Beschichtungen nebeneinandergelegt werden. Der Schweißprozess kann auch in Zwangslagen stabil durchgeführt werden, wodurch eine Beschichtung komplex geformter Oberflächen möglich wird. Damit ist eine große Vielfalt hinsichtlich der beschichtbaren Werkzeuggeometrien gegeben. Das Verfahren ist auch für präzise Werkzeuge oder für filigrane Geometrien geeignet (Graf et al 2014).“

Die erzielbaren Beschichtungsdicken liegen bei 500 µm.

6.3.5 Extremes Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (EHLA)

Beim extremen Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (Hochgeschwindigkeits-LMD oder EHLA-Verfahren) trifft ein pulverförmiger Zusatzwerkstoff bereits oberhalb des Schmelzbades auf das Laserlicht, welches es noch auf dem Weg zum Bauteil bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt.

Da die ursprüngliche Technologie des klassischen Laserauftragschweißens relativ langsam arbeitet, wurde die Technik zum Hochgeschwindigkeits-Laserauftragschweißen weiterentwickelt. Während das konventionelle Verfahren bei etwa 2 m/min liegt, erreicht das Hochgeschwindigkeits-Laserauftragschweißen über 100 m/min.

Der Einsatz von Materialkombinationen ist möglich, z. B. Metallmatrix-Verbundwerkstoffe und/oder Sandwichstrukturen zur Erhöhung der Bauteillebensdauer. Eingesetzt werden je nach Anforderungen an die Verschleißschicht Wolframcarbid, Titan- und Chromcarbid, aber auch Pulver auf Eisen-, Nickel- und Cobaltbasis.

Die Abscheidungsrate liegt bei bis zu 1000 cm²/min, Beschichtungsdicken bei 10-250 µm und die Vorschubgeschwindigkeit bei >100 m/min.

Das Verfahren ist z.B. für Bremsscheiben wirtschaftlicher, als das Hartverchromen. „Vorteile des Verfahrens sind der geringe Energieverbrauch, der Verzicht auf umweltschädliche Chemikalien oder die umfangreiche Auswahl von Zusatzwerkstoffen sowie eine exzellente Anbindung der Schicht an das Substrat. Die Zusammensetzung einer entsprechenden Schicht kann sehr gut auf die unterschiedlichen Anwendungen beziehungsweise die unterschiedlichen gewünschten Eigenschaften eingestellt werden. Guter Verschleißschutz wird beispielsweise durch den Einbau von Wolfram-, Titan- oder Chromcarbid erreicht, eine hohe thermische Belastung durch Verwendung von Nickel oder Kobalt als Basiswerkstoff (Käszmann 2019a).“

Mögliche Einsatzfelder: Bremsscheiben, Ventile, Kolbenringe, Wellen in der Automobilindustrie, Dosierwalzen, Druck-, Plattenzylinder in der Druckindustrie, Hydraulikzylinder, Walzen, Kolben, Stangen im Maschinenbau

Grenzen des Verfahrens: Das Verfahren kann nur bei rotationssymmetrischen Werkteilen eingesetzt werden. Komplexe Geometrien und Werkteile mit Hinterschneidungen, Sacklöchern können nicht beschichtet werden (Candel-Ruiz A. 2019). Die Laserbasierten Oberflächenverfahren wie das Laserauftragschweißen (LMD: Laser Metal Deposition) und das extreme Hochgeschwindigkeitslaserauftragschweißen (EHLA) werden derzeit als Alternative im Bereich der

Hartverchromung entwickelt. „Um eine Alternative zu Hartchrom zu sein, müssen Produktivität, Prozessstabilität und Automatisierung weiter optimiert werden (Käszmann 2019a).“

6.3.6 Sulfonierung von Kunststoffen mit Schwefeltrioxid in der Gasphase

Bei der Konditionierung von Kunststoffen vor einer galvanischen Beschichtung kann Chrom(VI) im Bereich von Sonderkunststoffen in Nischenanwendungen bereits seit 20 Jahren durch die Gasphasenaktivierung mit Schwefeltrioxid (Sulfonierung) ersetzt werden.

Bei diesem Verfahren kann auf den Einsatz von PFAS vollständig verzichtet werden.

Wie Dr. S. Henne bei den Oberflächentagen 2017 ausführte, hat das Verfahren Vorteile im Hinblick auf Flexibilität, Energiekosten, Abwasserbehandlung, Arbeitsschutz sowie in Bezug auf die Anwendungstechnik durch eine Verkürzung der Prozessschritte.

„Die Aktivierung von Kunststoffen mit Schwefeltrioxid erfolgt durch eine gezielte Veränderung der Kunststoffketten in Form der Bildung von funktionellen Gruppen sowie einer mechanischen Aufrauung. Die anschließende Bekeimung mit Palladium zeigt eine sehr gleichmäßige Palladiumverteilung bei relativ kleinen Keimen. Die Haftvermittlung findet nach Aussage des Vortragenden als Kombination aus mehreren Arten an Wechselwirkungen statt: Grenzflächenwirkung, chemische Wechselwirkung, mechanische Verankerung und elektrostatische Anziehung. Aufgrund der hier abweichenden Eigenschaften lässt sich die nachfolgende Beschichtungsfolge geringfügig verkürzen, indem die Bearbeitungsdauern um etwa 30 % reduziert werden können und das Verfahren bei Raumtemperatur – gegenüber etwa 40 °C bis 70 °C bei der klassischen Vorgehensweise – erfolgen kann. Dadurch sinken der Energieverbrauch und der Durchsatz steigt. Trotz dieser Vorteile ist nach Ansicht von Dr. Henne die Konditionierung derzeit keine Alternative zur bisher üblichen Aktivierung mit Chromsäure, insbesondere aufgrund der Tatsache, dass ABS und ABS/PC etwa 90 % der Gesamtmenge an verarbeitetem Kunststoff ausmachen (Henne 2017).“

Derzeit wird daran gearbeitet, die Anwendung des Verfahrens auch auf ABS-Kunststoffe auszuweiten.

6.3.7 Plasmabeizen als alternatives Beizverfahren zur Vorbehandlung von ABS-Kunststoffen

Dieses sehr innovative Verfahren zur Vorbehandlung von ABS-Kunststoffen verzichtet ganz auf gefährliche oder giftige Chemikalien. Vorgestellt wurde es erstmals im Rahmen der Oberflächentage 2018.

„Anschließend berichtete David Zapf von der Firma Hansgrohe über ein völlig neues und sehr interessantes, weil rein physikalisches Beizverfahren für ABS unter dem Titel: „Entwicklung alternativer Beizverfahren für ABS-Kunststoffe zur anschließenden Metallisierung“. Beim Plasmabeizen handelt es sich um ein nicht-galvanisches Verfahren zum Beizen und Aktivieren von ABS im Sauerstoffplasma und anschließender Entfernung der Beizprodukte mit Natronlauge. Grundsätzlich ist es vorstellbar, dezentral hinter jeder Kunststoffspritzmaschine solch eine relativ kostengünstige Plasmabeizanlage zu installieren. Die bestehende Prozesschemie kann unverändert weiterbetrieben werden (Willand 2019).“

Die Grenzen des Verfahrens bestehen in den langsameren Durchsatzgeschwindigkeiten gegenüber dem bisherigen Beizen auf Chromsäurebasis, den Investitionskosten für die geschlossenen Reaktoren und dem zusätzlichen Platzbedarf. Demgegenüber stehen die Vorteile der Flexibilität und dem völligen Verzicht auf gefährliche Chemikalien.

6.4 Fazit und Ausblick

PFOS wurde in der Galvanik weitgehend durch 6:2 FTS substituiert. Der Verbleib von 6:2 FTS konnte in dem untersuchten Betrieb teils im Chrom(VI)-haltigen Abwasserteilstrom, durch Identifizierung bislang unbekannter Eintragspfade aber auch teils im Chrom(VI)-freien Abwasserteilstrom festgestellt werden. Der Verbleib des eingesetzten 6:2 FTS konnte jedoch nicht quantitativ ermittelt werden, da nur ca. 25% der eingesetzten Menge im gesamten Abwasser des Betriebes wiedergefunden wurden. Hier wird weiterer Forschungsbedarf gesehen.

Aufgrund der festgestellten Verschleppung des 6:2 FTS im Galvanikautomat durch Ad- und Desorptionsvorgänge muss davon ausgegangen werden, dass allein eine Teilstrombehandlung des Chrom(VI)-haltigen Abwasserteilstromes auf 6:2 FTS nicht ausreichend ist. Es wird daher empfohlen, ggf. auch zusätzlich, den Gesamtabwasserstrom einer Galvanikanlage auf 6:2 FTS zu behandeln. Für eine eventuelle Grenzwertfestsetzung wäre demnach die Festlegung eines Überwachungswertes für PFOS/PFAS im Teil D des Anhangs 40 zur Abwasserverordnung zu favorisieren.

7 Literatur- und Quellenverzeichnis

- Ahrens, L., Shoeib, M., Harner, T., Lee, S. C., Guo, R., Reiner, E. J. (2011). Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 45(19), 8098-8105.
- Atterer, M. (1962): Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Chrom 8. Auflage Springer-Verlag
- BAT/BEP Guidance (2015): Revised draft guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid and related chemicals listed under the Stockholm Convention; <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/GuidanceArchive/GuidanceonBATBEPforPFOS/tabid/3170/Default.aspx>, geladen am 20.02.2020
- BIA (2019): „BIA: Chrom(III) bringt Farbe ins Spiel“, Veröffentlichung des ZVO; <https://www.zvo.org/aktuelles/detailansicht-uticker/news/bia-chromiii-bringt-farbe-ins-spiel.html?L=0&cHash=fafacc17d67d2cd275e718d9f20171bc>, geladen am 21.11.2019
- Blepp, M.; Willand, W.; Weber, R. (2016): Verwendung von PFOS in der Galvanik – Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen; abgerufen am 31.08.2018 <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/verwendung-von-pfos-in-der-galvanik-kennzeichen>
- Blum, A., Balan, SA., Scheringer, M., Trier, X., Goldenman, G., Cousins, IT., Diamond, M., Fletcher, T., Higgins, C., Lindeman, AE., Peaslee, G., de Voogt, P., Wang, Z., Weber, R. (2015) The Madrid Statement on Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environ Health Perspect* 1235 A107–A111.
- BMU (2017) Bericht zu perfluorierten Verbindungen; Reduzierung/Vermeidung, Regulierung und Grenzwerte, einheitliche Analyse- und Messverfahren für fluororganische Verbindungen, https://www.umweltministerkonferenz.de/umlbeschluesse/umlaufBericht2017_19.pdf
- Bohnet, J. (2019): Sedus hat (es) sich getraut! In: WOMAG 8/2019, https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/09/38_bohnet_chrom_09j2019/38_bohnet_chrom_09j2019.php?utm_source=WIDAMIN&utm_medium=email&utm_campaign=10-09-2019+Newsletter+KW+37%2F2019&utm_content=Mailing_13453327, geladen am 10.09.2019
- Boiteux, V., Dauchy, X., Bach, C., Colin, A., Hemard, J, Sagres, V., Rosin, C., Munoz, J.F. (2017): Concentrations and patterns of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in a river and three drinking water treatment plants near and far from a major production source. *Sci Total Environ.* 583, 393-400. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.079.
- Brand, J. (2017): Grundlagen des Sicherheitsdatenblattes - Grundlagenwissen REACH und CLP, Präsentation am 1.2.2017 auf der Veranstaltung REACH @ Baden-Württemberg in Stuttgart, Verfügbar unter https://www.reach.baden-wuerttemberg.de/documents/11233/264965/SDB_Brand.pdf/bf65a045-3b0b-4786-af54-a49db500dd51, abgerufen am 27.11.2019
- Brendel, S., Fetter, É., Staude, C., Vierke, L., & Biegel-Engler, A. (2018): Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 9. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0134-4>
- Büker, L. (2019): mündliche Mitteilung Lisa Büker, Fa. Kiesow am 09.10.2019
- Candel-Ruiz, A. (2019): Laserauftragschweißen: Eine alternative Technologie im Bereich der Hartverchromung, BAUA-Informationsveranstaltung am 14.01.2019 "Perspektiven der Substitution für Cr(VI) - Funktionieren die Alternativen und sie bezahlbar?"; <https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/Substitution-CrVI-2019.html>, geladen am 25.01.2019

Disse, S. (2018): Telefonisches Gespräch mit Vertriebsmitarbeiter der Fa. Kiesow am 11.04.2018

ECHA (2015): Erstellung von Sicherheitsdatenblätter, Leitlinien in Kürze, European Chemicals Agency, https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/sds_nutshell_guidance_de.pdf/, abgerufen am 26.11.2019

EIPPC BREF STM (2006): Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics
https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/stm_bref_0806.pdf, geladen am 03.02.2020

Eriksson, U., Haglund, P., Kärrman, A. (2017): Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs) J Environ Sci 61:80-90. doi: 10.1016/j.jes.2017.05.004. Epub 2017 May 10.

Europäische Kommission (2017): Study for the strategy for a non-toxic environment of the 7th Environment Action Programme. Final Report. <https://ec.europa.eu/environment/chemicals/non-toxic/pdf/NTE%20main%20report%20final.pdf>

Fath, A. (2008): Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwässer gefördert vom Umweltministerium Baden-Württemberg, veröffentlicht auf der Homepage des UM Baden-Württemberg.

Fath, A. (2011): „Elektrochemischer PFT-Abbau in Galvanikindustrieabwässern und Entwicklung einer PFT-Recyclinganlage“ Galvanotechnik 2013

FGK (2018): In ZVO-Report 5/2018, FGK: Beurteilung von Cr(VI) freien Kunststoffvorbehandlungen
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2018/D181122580_ZVOreport_5-2018_Flipbook-PDF_54ppi.pdf, geladen am 27.09.2019

FGK (2019): Kommission hat über REACH-Autorisierung von Chromtrioxid entschieden In: ZVOreport3, Mai 2019, https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2019_DS/ZVO-Report_03-2019_X.pdf, geladen am 27.09.2019

FGK (2019b): FGK-Information (3/2019): REACH – Kommission hat über Autorisierung von Chromtrioxid entschieden, Fachverband Galvanisierte Kunststoffe <https://fgk.zvo.org/veranstaltungen-news/details/news/fgk-reach-kommission-hat-ueber-autorisierung-von-chromtrioxid-entschieden.html>

Field, J. A., Seow, J. (2017): Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates. Critical Reviews in Environ. Sci. Technol., 47(8), 643-691. DOI: 10.1080/10643389.2017.1326276

Frömel, T., Gremmel, C., Dimzon, I. K., Weil, H., Knepper, T. P., de Voogt, P. (2016). Investigations on the presence and behaviour of precursors to perfluoroalkyl substances in the environment as a preparation of regulatory measures. UBA TEXTE, (08/2016).

Galvanotechnik (09/2019): „Hartchrom erhält eine umweltfreundliche und qualifizierte Alternative“, Galvanotechnik 9/2019 S. 1724

Gellrich, V., Brunn, H., and Stahl, T. (2013): Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. J. Environ. Sci. Heal. A., 48, 129–135.

Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S (2019) Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. Environ Res. 169, 326-341. doi: 10.1016/j.envres.2018.10.023.

Gobelius, L., Lewis, J., & Ahrens, L. (2017). Plant uptake of per-and polyfluoroalkyl substances at a contaminated fire training facility to evaluate the phytoremediation potential of various plant species. Environ. Sci. Technol., 51(21), 12602-12610.

- Graf, B. Gumenyuk, A., Rethmeier, M. (2014): Verschleißschutz im Werkzeugbau mittels Laser-Pulver-Auftragschweißen. In: Fraunhofer-IPK, Berlin, WOMAG 2/2014 https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2014/02/womag_0214_frei.pdf, geladen 09.08.2019
- Grandjean P. (2018) Delayed discovery, dissemination, and decisions on intervention in environmental health: a case study on immunotoxicity of perfluorinated alkylate substances, *Environmental Health* 17, 62, doi.org/10.1186/s12940-018-0405-y
- Grandjean, P., Landrigan, P.J. (2014). Neurobehavioural effects of developmental toxicity. *Lancet Neurol.* 13(3), 330–338. doi: 10.1016/S1474-4422(13)70278-3
- GTS (2019): Mail von Werner Krömmel, Geschäftsführenden Vorstand der „Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V.“ vom 14.08.2019 an IUW
- Heinzler, F.A. (2019): Chrom(III) bringt Farbe ins Spiel. In: WOMAG 5/2019, https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/05/22_heinzler_chrom_05j2019/22_heinzler_chrom_05j2019.php, geladen am 10.09.2019
- Hekli, M. (2015): Der Einsatz technischer Hartchromschichten als Verschleißschutzschichten“. www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2015/12/22_hekli_chrom_12j2015/22_hekli_chrom_12j2015.php
- Henne S. (2017): Oberflächentechnik in der Wertschöpfungskette - Politik und Industrie erkennen den Wert In: WOMAG 11/2017, https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2017/11/WOMag_11_17_frei.pdf, geladen am 27.09.2019
- Hoflinger, J. (2019): Neue Verfahren der Kunststoffgalvanisierung in einem dynamischen Marktumfeld In: ZVOreport3, Mai 2019, https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2019_DS/ZVO-Report_03-2019_X.pdf, geladen am 27.09.2019 und persönliches Gespräch am 11.12.2019
- Hoke RA, Ferrell BD, Ryan T, Sloman TL, Green JW, Nabb DL, Mingoia R, Buck RC, (2015) Korzeniowski SH. Aquatic hazard, bioaccumulation and screening risk assessment for 6:2 fluorotelomer sulfonate. *Chemosphere.* 128, 258-265. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.033.
- Holzapfel (2018): High Speed Plating: Unser Turbo für die Oberflächenbeschichtung, Holzapfel Metallveredelung GmbH, Sinn, <https://blog.holzapfel-group.com/2018/04/03/high-speed-plating-unser-turbo-fuer-die-oberflaechenbeschichtung/>, geladen 02.10.2019
- Holzapfel (2019): Chemisch Nickel, Holzapfel Metallveredelung GmbH, Sinn, holzapfel-group.com/oberflaechenverfahren/funktionelle-beschichtungen/chemisch-nickel.html, geladen 02.08.2019
- Horschig, U. (2019): Möglichkeiten und Grenzen alternativer Verfahren für CrVI jenseits der konventionellen Galvanochemie im Bereich Hartverchromung; BAUA-Informationsveranstaltung am 14.01.2019 "Perspektiven der Substitution für Cr(VI) - Funktionieren die Alternativen und sie bezahlbar?"; <https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Substitution-CrVI-2019-10.pdf?blob=publicationFile&v=2>, geladen am 25.01.2019
- Houtz, E.F., & Sedlak, D. L. (2012): Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.*, 46(17), 9342-9349.
- Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., and Sedlak, D.L. (2013): Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 8187–8195.
- Jenlink, T.W. (2015): Branchenführer Galvanotechnik 2015/16. Nachschlagewerk für galvanische Betriebe und Anwender galvanischer Überzüge (14. Auflage). Bad Saulgau: Eugen G. Leuze Verlag, Seite 619
- Jimenez, A. (2017): Chromabscheidung aus Chrom(III)Elektrolyten in der Praxis. Oberflächentage Berlin 2017

Käszmann, H. (2018): Werkstoffe und Oberflächen in Forschung und Entwicklung WOTECH 9/2018 https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2018/09/12_wtk_09j2018/12_wtk_09j2018.php, geladen am 24.02.2020

Käszmann, H. (2019a): Perspektiven der Substitution für Chrom(VI) – Funktionieren die Alternativen und sind sie bezahlbar? In: WOMAG 1-2/2019; https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/01_02/18_baua_chrom_1-2j2019/18_baua_chrom_1-2j2019.php, geladen am 08.08.2019

Käszmann, H. (2019b): Ist Deutschland reif für Chrom(III)verfahren? In WOMAG (12/2019); https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/12/29_surtec_cr_12j2019/29_surtec_cr_12j2019.php, geladen am 17.02.2020

Kecht, J. (2019): „Luft- und Raumfahrtindustrie: PVD als Ersatz für Hartchrom“, In: Journal für Oberflächentechnik, www.jot-oberflaeche.de/branche/luft-und-raumfahrtindustrie-pvd-als-ersatz-fuer-hartchrom-2411944.html, geladen 29.07.2019

Kiesow, X. (2014): JOT Chrom (III) – Eine echte Alternative zu Chrom(VI)? In: Journal für Oberflächentechnik http://www.kiesow.org/fileadmin/PDF-Dateien/Aktuelles/JOT_Ausgabe_November_2014_Chrom_III_-_Eine_echte_Alternative_S_064-066.pdf, aufgerufen am 11.04.2018

Kölle, S. (2018): Entwicklung eines hochbeständigen, galvanisch abgeschiedenen Schichtsystems für den Einsatz in maritimer Technik bei starker tribokorrosiver Belastung Dissertation Uni Stuttgart

Langberg, H. A., Breedveld, G. D., Grønning, H. M., Kvennås, M., Jenssen, B. M., & Hale, S. E. (2019): Bioaccumulation of Fluorotelomer Sulfonates and Perfluoroalkyl Acids in Marine Organisms Living in Aqueous Film-Forming Foam Impacted Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 53(18), 10951–10960.

Lausmann, G. A.; Unruh J.N.M. (2006): Die galvanische Verchromung: 2.komplett überarbeitete Auflage 2006. ISBN 3-87480-216-7

Lee, H., Mabury, S. A. (2011): A pilot survey of legacy and current commercial fluorinated chemicals in human sera from United States donors in 2009. *Environ. Sci. Technol.*, 45(19), 8067-8074.

Lehmann et al (2018): Chrom(VI)-freies Verfahren zum Kunststoffgalvanisieren von ABS-Oberflächen. *Galvanotechnik* 1/2018 S.116 ff.

Lemke, D. (2014): Schlüsseltechnologien von der Reinigung bis zur Galvanotechnik. In: WOMAG 11/2014; <https://docplayer.org/76272581-Kompetenz-in-werkstoff-und-funktioneller-oberflaeche-11-2014.html>, geladen 07.08.2019

Loi, E. I., Yeung, L. W., Mabury, S. A., & Lam, P. K. (2013): Detections of commercial fluorosurfactants in Hong Kong marine environment and human blood: a pilot study. *Environ. Sci. Technol.*, 47(9), 4677-4685.

Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C., (2003a): Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 196–204.

Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R., Muir, D.C., (2003b): Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22, 189–195.

Marzinkowski J., Hildebrand J., Türkis D. (2011): „Teilstrombehandlung chromathaltiger Spülwasser, Analytik Abbauverhalten nicht perfluorierter Tenside -Verbundvorhaben Galvarec“; https://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/0330860A_-_Abschlussbericht.pdf; geladen am 18.02.2020

Mayer, J. (2016): MO Magazin für Oberflächentechnik 12/2016 S.32-34

- Meyer, J. (2018): Nickelbeschichtungen CCT Composite Coating Technologies GmbH, 2018_07_19 WOTECH https://www.wotech-technical-media.de/elearning-detail.php?post_id=8981&cat_id=, geladen am 02.10.2019
- Ministry of the Environment of Japan (2013): Summary of the Guideline on the Treatment of Wastes Containing Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS), and Its Salts in Japan, <https://www.env.go.jp/en/focus/docs/files/201304-89.pdf>, geladen am 15.02.2019
- MO (2019): PVD: Umweltfreundliche und qualifizierte Alternative für Hartchrom. In: Magazin für Oberflächentechnik, <https://oberflaeche.de/aktuell/galvanisieren/artikel/pvd-umweltfreundliche-und-qualifizierte-alternative-fuer-hartchrom>, geladen am 08.08.2019
- Müller, K.P. (1996): Lehrbuch Oberflächentechnik Viewegs Fachbücher der Technik, ISBN: 978-3-528-04953-9
- Mumtaz, M., Bao, Y., Liu, L., Huang, J., Cagnetta, G., Yu, G. (2019): Per-and Polyfluoroalkyl Substances in Representative Fluorocarbon Surfactants Used in Chinese Film-Forming Foams: Levels, Profile Shift, and Environmental Implications. Environ. Sci. Technol. Lett. 6, 259-264.
- NASF (National Association For Surface Finishing) (2019): Per-and Polyfluoroalkyl Substances, PFAS – Background Information, NASF White Paper March 2019, Integral Consulting Inc.
- NICNAS (Australian National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme) (2015) Perfluoroheptanoic acid (PFHpA) and its direct precursors: Environment tier II assessment.
- Norwegian Pollution Control Authority (SFT) (2006): Ecotoxicological Effects of PFOS, PFOA and 6:2 FTS on the Earthworm (*Eisenia fetida*), TA-2212; TA-2212, Oslo, Norway.
- Ochoa-Herrera, V., Field, J.A., Luna-Velasco, A., Sierra-Alvarez, R. (2016): Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Environ Sci Process Impacts. 18(9), 1236-1246.
- OECD (2018): Toward a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), Series on Risk Management, No. 39, ENV/JM/MONO (2018)7, geladen am 03.02.2020
- Parson, J.R., SÁEZ, M., Dolfig, J., DE VOOGT, P. (2008): Biodegradation of perfluorinated compounds. Reviews of Environmental and Toxicology 196, S.53–71
- Patentschrift EP (2012): Patentschrift „Behandlung von Abwässern aus der Galvanikindustrie“ EP 2 431 334 A1, Patentblatt 2012/12, Europäisches Patentamt, München, veröffentlicht 21.03.2012
- PERFORCE. (2006). Perfluorinated organic compounds in the European environment. University of Amsterdam, Report FP6-NEST-508967.
- Phillips, M. M., Dinglasan-Panlilio, M. J. A., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Sibley, P. K. (2007). Fluorotelomer acids are more toxic than perfluorinated acids. Environ. Sci. Technol., 41(20), 7159-7163.
- Podesta, W. (2014): Vermeidung von PFT-Emissionen in der Galvanotechnik Dr. Wolfgang Podesta Galvanotechnik 5/2014, S. 906
- REACH-Registrierungsdossier (2019): Registrierungsdossier, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonic acid, Veröffentlicht auf Seite der Europäischen Chemikalien Agentur, <https://echa.europa.eu/de/registration-dossier/-/registered-dossier/24637/1>, abgerufen am 26.11.2019
- Schmid, F. (2014): Neuer Entgiftungsprozess für hochkomplexe Abwässer Galvanotechnik 9/2014 | Eugen G. Leuze Verlag
- Schultz, M.M., Barofsky, D., and Field, J.A. (2004). Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS. Environ. Sci. Technol., 38, 1828–1835.

Schütte, A. (2019): Dekorative Verchromung von Automobilaußenteilen mit dreiwertigen Chromelektrolyten; BAUA-Informationsveranstaltung am 14.01.2019 "Perspektiven der Substitution für Cr(VI) - Funktionieren die Alternativen und sie bezahlbar?"

<https://www.baua.de/DE/Angebote/Veranstaltungen/Dokumentationen/Gefahrstoffe/pdf/Substitution-CrVI-2019-05.pdf?blob=publicationFile&v=1>, geladen am 25.01.2019

Schwarz, R.; Schiffer A.; Fischwasser, K. (2011): Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredlung. https://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/per_polyfluorierte_chemikalien/fachtagungen/doc/19_oberflaeche_nveredlung.pdf abgerufen am 31.08.2018

Suchentrunk, R. (2018): Alternativen zur Verwendung von chromsäurebasierten Prozesstechnologien. Galvanotechnik 1/2018; www.leuze-verlag.de/fachzeitschriften/galvanotechnik/artikelarchiv-gt/16777-zvo-oberflaechentage-2017-teil-5/file, geladen am 08.08.2019

Szameitat, K. (2018): Chrom(VI)-Verbindungen – verzichtbare oder alternativlose Arbeitsstoffe? Galvanotechnik 6/2018; <https://www.leuze-verlag.de/fachzeitschriften/galvanotechnik/artikelarchiv-gt/18784-chrom-vi-verbindungen-verzichtbare-oder-alternativlose-arbeitsstoffe/file>, geladen 09.08.2019

Wang, N., Liu J., Buck R.C., Korzeniowski S.H., Wolstenholme B.W., Folsom P.W., and Sulecki L.M. (2011): 6:2 fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. Chemosphere 82 (6), 853-858. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.003

Weiss, O., Wiesmuller, G.A., Bunte, A., Coen, T., Schmidt, C.K., Wilhelm, M., and Holzer, J. (2012): Perfluorinated compounds in the vicinity of a fire training area – Human biomonitoring among 10 persons drinking water from contaminated private wells in Cologne, Germany. Int. J. Hyg. Environ. Health., 215, 212–215.

Wienand, N. (2013): Untersuchungen zum Abbau des nicht-fluorierten Netzmittels Oleylaminethoxylat in Glanzchromelektrolyten. Dissertation Bergische Universität Wuppertal. <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140624-080628-2>

Willand, W. (2008): Untersuchung einer Galvanik bezüglich der Vermeidung/Verminderung von PFT im Abwasser, IUW Integrierte Umweltberatung im Auftrag des Ministeriums für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt des Freistaates Thüringen (TMLFUN)

Willand, W. (2014): Umgang mit Chemikalien in Galvaniken. Lehren aus Unfällen, Technische Sicherheit, Bd.4 (2014) Nr.5, S. 14 -15. Springer-VDI-Verlag

Willand, W. (2015): ZVO Oberflächentage 2015 (Teil 2): Chrom (III) versus Chrom (VI) In: Galvanotechnik 11/2015, <https://www.leuze-verlag.de/fachzeitschriften/galvanotechnik/artikelarchiv-gt/8423-zvo-oberflaechentage-2015-teil-2-chrom-iii-versus-chrom-vi/file>, geladen am 27.09.2019

Willand, W. (2019): Bericht zur Vortragsreihe „Beschichtungen auf Chromtrioxid-Basis“ der ZVO Oberflächentage 2018 IN: Galvanotechnik 2/2019, <https://www.leuze-verlag.de/fachzeitschriften/galvanotechnik/artikelarchiv-gt/22520-zvo-oberflaechentage-2018-leipzig-teil-5/file>, geladen am 27.09.2019

WOMAG (2019a): Perspektiven der Substitution für Chrom(VI) – Funktionieren die Alternativen und sind sie bezahlbar?“ www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/01_02/WOMag_1-2_19_frei.pdf, geladen 29.07.2019

WOMAG (2019b): Versuch einer Bestandsaufnahme: Chromabscheidung aus Chrom(III)- und Chrom(VI)elektrolyten. Autor nicht genannt, www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2019/07-08/Juli-August.php, geladen 14.08.2019

Zhang, S., Lu, X., Wang, N., Buck, R. C. (2016): Biotransformation potential of 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. Chemosphere, 154, 224-230.

ZVO (2007): ZVO-Positionspapier Perfluorooctansulfonate (PFOS) Stand 07.11.2007:
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/Positionspapiere/PosPapier_PFOS_07_11_2007-1.pdf, geladen am 17.05.2018

ZVO (2012): Positionspapier zur dreiwertigen Verchromung für die Automobilindustrie, 02.07.2012:
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/Positionspapiere/PosPapier_Cr_III_fuer_Automobilindustrie_02_07_2012.pdf, geladen am 29.09.2018

ZVO (2017a): Funktionelle Oberflächen durch Hartchrom –die perfekte Kombination von Härte und Glanz, ZVO Pressemitteilung;
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/Pressebereich/Unsere_Oberflaechen/Hartchrom/hartchrom.DOCX
geladen am 20.02.2020

ZVO (2017b): Oberflächentechnik in der Wertschöpfungskette: Politik und Industrie erkennen den Wert, Autor nicht genannt, https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2017/ZVO_517-ePaper.pdf, geladen am 25.02.2020

ZVO (2018a): Mitteilung von Herrn Christoph Matheis, Geschäftsführer des ZVO am 14.06.2018 per Mail

ZVO (2018b): ZVO Jahresbericht 2017/2018:
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOJahresbericht/2019/epaper_geschaeftsbericht_2018/#18, geladen am 24.09.2018

ZVO (2018c): ZVOreport 04/2018: „DGO: 40.Ulmer Gespräch – Forum für Oberflächentechnik“,
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2018/D180722135_ZVOreport_04-18_54dpi.pdf, geladen 24.02.2020

ZVO (2018d): ZVOreport 03/2018: Surface Technology GERMANY 2018 –Messeteil:
https://www.zvo.org/fileadmin/zvo/ZVOreport/2018/ZVO_0318_12-54dpi.pdf

ZVO (2019): ZVOreport 3/2019: „Perspektiven der Substitution von Chrom(VI)“
<https://www.zvo.org/uploads/Ausgabe2/#16>, geladen am 29.04.2019

A Anlage 1: Fragebogen zur Befragung der Netzmittelanwender



DR. ROLAND WEBER
POPs Environmental Consulting



ReFoPlan Forschungsvorhaben FKZ 3717533023

BVT 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

Projekt im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA), Mai 2018

Wir wären Ihnen sehr dankbar, wenn Sie den Fragebogen bis Fr. 29.06.2018 an ww@iuw-umwelt.de zurücksenden könnten.

Falls Sie noch Fragen zu dem Fragebogen haben, wenden Sie sich bitte an Integrierte Umweltberatung, Herr Willand, 07653-9609999, ww@iuw-umwelt.de, oder an das Öko-Institut, Herr Blepp, 0761-45295237, m.blepp@oeko.de.

Wenn Sie noch weitere Informationen zu diesem Thema in Form von Berichten, Broschüren, etc. vorliegen haben, würden wir uns freuen, wenn Sie uns diese zusammen mit dem Fragebogen zusenden könnten.

Die angegebenen Daten werden ausschließlich im Rahmen des Projekts verwendet und werden vertraulich behandelt. Datenschutz wird zugesichert, ausschließlich aggregierte Daten werden veröffentlicht.

1. Allgemeine Informationen

Unternehmen (inkl. Adresse):	
Branche:	
Produktionsbereich:	
Kontaktperson:	
Funktion im Betrieb:	
Telefonnummer:	
E-Mail:	

2. Anlagenklassifizierung:

Welche Anlagen mit Einsatz von chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen betreiben Sie in der Oberflächenbehandlung (Mehrfachnennung möglich)?

Hartverchromen

dekorativ Verchromen

Kunststoffbeize

Anm: Kunststoffgalvaniken werden i.d.R. sowohl beizen als auch dekorativ verchromen.

3. Einsatzort und Netzmittelverbrauch:

Falls Sie mehrere der unter Frage 2 genannten Anlagentypen betreiben, beantworten Sie bitte die folgenden Fragen mehrfach für den jeweiligen Anlagentyp, getrennt durch /.

Anlagenart:		
Wirkbadvolumen mit chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen [m³]:		
Gesamtwirkbadvolumen der Anlage gemäß der 4.BlmschV [m³]:		
Anlagen-Baujahr:		
Welche(s) Netzmittel verwenden Sie in den chrom(VI)-haltigen Prozesslösungen und wie hoch ist der Jahresverbrauch (wenn möglich Bezugsjahr 2017)?		
Name der verwendeten Netzmittel (Auswahl siehe beiliegende Beispielliste auf Seite 3):	Bezeichnung des Bades/des Verfahrens (bitte genaue Angaben, wie z.B. KS-Beize; Glanzchrombad etc.):	Verbrauch in kg/a (2017)
Anderes:		
Anderes:		
Werden Reduzierungs-/Behandlungsmaßnahmen bzgl. des Netzmittels werden durchgeführt?		
Falls ja, welche Maßnahmen werden durchgeführt (z.B. bedarfsabhängig gesteuerte Dosierung, Abwasserbehandlung mit Aktivkohle / Ionenaustauschern etc.)?		
Sind die eingesetzten Maßnahmen zur Kreislaufführung und/oder Rückhaltung von Netzmitteln grundsätzlich auch bei anderen, vergleichbaren Betrieben realisierbar?		
Falls die Konzentration des Netzmittels, bzw. Wirkstoffs im Abwasser der Anwendung bekannt ist, bitte angeben [µg/l]:		
Kommentare:		

4. Alternativverfahren:

Werden Alternativverfahren zur Oberflächenbehandlung mit Chrom(VI) werden eingesetzt (z.B. Chrom(III)-Verfahren, PVD etc.)? Nennen Sie die Verfahren und deren Einsatzgrenzen.	
--	--

Auszug handelsüblicher Netzmittel zum Einsatz in chrom-(VI)-haltigen Prozesslösungen

in alphabetischer Reihenfolge, basierend auf UBA TEXTE 63/2016 „Verwendung von PFOS in der Galvanik-Kennzeichen eines geschlossenen Kreislaufs, Verwendung von Ersatzstoffen“. Reihenfolge alphabetisch, keine Gewähr für Vollständigkeit.

Nr.	Produkt	Hauptanwendungsbereich	Hersteller
1.	Ankor Wetting Agent FF	Glanzchrom	Enthone
2.	ANKOR® Dyne 30 DC	Glanzchrom	Enthone
3.	ANKOR® Dyne 30 MS	Glanz- und Hartchrom und KS-Beize	Enthone
4.	ANKOR® Hydraulics MS	Hartchrom	Enthone
5.	ANKOR® PF 1	Hartchrom	Enthone
6.	Antifog CR	Glanzchrom	Chemisol
7.	Antifog V4	Hartchrom	Chemisol
8.	Antispray S	Glanzchrom	Coventya
9.	Cancel ST-45	Glanzchrom	Plating Resources
10.	CHROM NETZ-MITTEL-LF	Glanz- und Hartchrom	CI-Technology
11.	CL- AK Chromprotector BA	Glanz- und Hartchrom	CI-Technology
12.	CR Netzmittel	Hartchrom	Atotech
13.	FS-600 High foam	Glanzchrom	Plating Resources
14.	FS-750 Low foam	Glanz- und Hartchrom	Plating Resources
15.	FS-750 Low foam	Glanz- und Hartchrom	Plating Resources
16.	Fumetrol 21	Hartchrom	Atotech
17.	Fumetrol® 21 LF 2	Hartchrom	Atotech
18.	Helio Chrome Wetting Agent FF	Hartchrom	Walter Kasper
19.	MACUPLEX XD7571	Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen	Mac Dermid
20.	MiniMist Liquid	Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen	Mac Dermid
21.	PROQUEL OF	Hartchrom	Kiesow Dr. Brinkmann
22.	SLOTOCHROM CR 1271	Dekorative Verchromung	Schlötter
23.	SurTec 850 S	Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen	SurTec
24.	SurTec 850 S K4	Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen	SurTec
25.	TIB Suract CR-H	Glanzchrom	TIB Chemicals
26.	UDIQUÉ® Wetting Agent PF 2	Kunststoffbeize	Enthone

Bitte senden Sie den ausgefüllten Fragebogen bis Fr. 29.06.2018 an ww@iuw-umwelt.de zurück.

Vielen Dank für Ihre Unterstützung!


B Anlage 2: Steckbriefe - Charakterisierung der einzelnen Netzmittel

B.1 Übersicht

	Anonym formulierer	Anonym Markname	Substitut	CAS
1	Formulierer E	Netzmittel E1	(Z)-Octadec-9-enylamine, ethoxylated	26635-93-8
2	Formulierer Aa	Netzmittel A1	Oleylamiethoxylat+1,2-propylen-glycol	26635-93-8, 57-55-6
3	Formulierer D	Netzmittel D1	Oleylaminethoxylat	26635-93-8, 111-77-3
4	Formulierer J	Netzmittel J1	Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	61791-14-8
5	Formulierer K	Netzmittel K1	Talgalkylamin ethoxylat	61791-26-2, 26635-93-8
6	Formulierer B	Netzmittel B1	6:2 FTS	27619-97-2
	Formulierer D	Netzmittel D2		27619-97-2
	Formulierer La	Netzmittel La1		27619-97-2
	Formulierer La	Netzmittel La2		27619-97-2
	Formulierer E	Netzmittel E2		27619-97-2
	Formulierer E	Netzmittel E3		27619-97-2
	Formulierer E	Netzmittel E4		27619-97-2
	Formulierer Ca	Netzmittel Ca1		27619-97-2
	Formulierer Cb	Netzmittel Cb2		27619-97-2
	Formulierer Cb	Netzmittel Cb3		27619-97-2
	Formulierer G	Netzmittel G1		27619-97-2
7	Formulierer E	Netzmittel E5	6:2 FTS+Methyldipropylenglykol	27619-97-2; 34590-94-8
8	Formulierer F	Netzmittel F1	6:2 FTS+Methanol	27619-97-2, 67-56-1
9	Formulierer Lb	Netzmittel L3	6:2 FTS+Maleinsäure+Methanol	27619-97-2, 110-16-7, 67-56-1
	Formulierer Lb	Netzmittel L4		27619-97-2, 110-16-7
10	Formulierer B	Netzmittel B2	Natriumdodecylsulfat	151-21-3
11	Formulierer H	Netzmittel H1	Dodecyl(dimethyl)ammonio_propan	68201-55-8, 15909-83-8; 61788-90-7
12	Formulierer Cb	Netzmittel C4	Isodecanol ethoxyliert	61827-42-7
13	Formulierer M	Netzmittel M1	Paraffin oils	68188-18-1
14	Formulierer N	Netzmittel N1	Netzmittel N1	Keine CAS
15	Formulierer Ab	Netzmittel A2	Netzmittel A2	Keine CAS

B.3 Steckbrief Netzmittel E1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel E1	
Hersteller	Formulierer E	
CAS:	26635-93-8	
Synonym:	(Z)-Octadec-9-enylamine, ethoxylated	
	Oleylaminethoxylat	
	Polyoxyethylene(5) Oleylamine Ether	
	Oleylaminethoxylat	
Summenformel:	R-N(CH ₂ CH ₂ O)Hm(CH ₂ CH ₂ O)Hn	
Hauptanwendungsbereich	dekoratives Verchromen sowie Kunststoffbeize lt. Anwender Fragebogen	
Bemerkung	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	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	Ja	
Link	nicht mehr vorhanden	
Lieferant	Formulierer E	
Ausgabedatum	16.04.2015	
Konzentration	>10-25%	
Einstufung des Stoffes		
Physikalische Gefahr	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Gesundheitsgefahren	AKUTE TOXIZITÄT (Oral) - Kategorie 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	ÄTZ-/REIZWIRKUNG AUF DIE HAUT - Kategorie 2	H315 verursacht Hautreizungen
	SCHWERE AUGENSCHÄDIGUNG/AUGENREIZUNG - Kategorie 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
Umweltgefährlich	AKUT GEWÄSSERGEFÄHRDEND - Kategorie 1	H400 sehr giftig für Wasserorganismen
Sonstige Gefahren	-	


GHS-Piktogramme	
Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild (Farbe)	Gelb
Geruch	Aminartig
Dichte	1,005 g/cm ³ bei 20 °C
Schmelzpunkt	nicht verfügbar
Siedepunkt	nicht verfügbar
Flammpunkt	nicht verfügbar
Dampfdruck	nicht verfügbar
pH-Wert	11,4
Wasserlöslichkeit	nicht verfügbar
Sonstige chemische Charakterisierung	nicht verfügbar
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	LD50 Oral; <2000 mg/kg (Ratte) ATE-Wert 2010 mk/kg (ATE = Schätzwert akute Toxizität)
Chronische Toxizität	nicht verfügbar
Karzinogenität	nicht verfügbar
Mutagenität	nicht verfügbar
Reproduktionstoxizität	nicht verfügbar
Stoffwechsel und Ausscheidung	nicht verfügbar
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	nicht verfügbar
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	nicht verfügbar
Bioakkumulation	nicht verfügbar

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Toxizität	nicht verfügbar
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	nicht verfügbar
Ökotoxische Wirkungen	Keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt
Mobilität	
Bezeichnung	Wert
log Koc	nicht verfügbar
Ferntransport	nicht verfügbar
Stofflisten	
Bezeichnung	Eintrag
REACH, Anhang XIV	Stoff nicht gelistet
REACH, Anhang XVII	Nicht anwendbar
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Herstellung	Keine der Komponenten ist gelistet.
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch	Keine der Komponenten ist gelistet.
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Materialien gehören:	
Kohlendioxid Kohlenmonoxid Stickoxide	

B.4 Steckbrief Netzmittel A1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel A1	
Hersteller	Formulierer Aa	
CAS:	26635-93-8	57-55-6
Synonym:	Oleylamiethoxylat	1,2-propylen-glycol
	(Z)-Octadec-9-enylamine, ethoxylated	
	Polyoxyethylene(5) Oleylamine Ether	
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	dekoratives Verchromen, Glanzchrom, Hartchrom	
Bemerkung	PFOS- und komplett Halogenfrei. Der Verbrauch wird weitgehend durch den Grad der Ausschleppung bestimmt und beträgt im Normalfall (als Konzentrat) ca. 1,5 - 3 Liter / 10.000 Ah.	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	Ja	
Link		
Lieferant	Formulierer Aa	
Ausgabedatum	06.03.2017	
Konzentration	10-<25%	0,1-≤ 2,5%
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr		
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
Umweltgefährlich		
Sonstige Gefahren	-	

GHS-Piktogramme	
Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild (Farbe)	Hellgelb
Geruch	Wahrnehmbar
Dichte	1,005 g/cm ³ bei 20 °C
Schmelzpunkt	
Siedepunkt	100°C
Flammpunkt	Nicht anwendbar
Dampfdruck	23 hPa bei 20 °C
pH-Wert	11,4
Wasserlöslichkeit	Vollständig mischbar
Sonstige chemische Charakterisierung	Lösemittelgehalt: Organische Lösemittel: 2,2 %; VOC (EU) 2,20 %
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt
Chronische Toxizität	
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt
Stoffwechsel und Ausscheidung	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar
Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	

Ökotoxische Wirkungen	Wassergefährdungsklasse 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend. Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen. Darf nicht unverdünnt bzw. unneutralisiert ins Abwasser bzw. in den Vorfluter gelangen.
Mobilität	
Bezeichnung	Wert
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
Stofflisten	
Bezeichnung	Eintrag
REACH, Anhang XIV	
REACH, Anhang XVII	Beschränkungsbedingungen: 3
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Herstellung	
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch	
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	

B.5 Steckbrief Netzmittel D1


Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel D1	
Hersteller	Formulierer D	
CAS:	26635-93-8	111-77-3
Synonym:	Oleylaminethoxylat	2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Netzmittel: Produkte zur Behandlung von Metalloberflächen, einschließlich Galvanik- und Galvanisierprodukte; PFOS-freier, flüssiger Zusatz für Chrombäder; Dekorative Verchromung	
Bemerkung		
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link		
Lieferant	Formulierer D	
Ausgabedatum	11.10.2016	
Konzentration	≥ 25 - < 50 %	≥ 3 - < 10 %
Einstufung des Stoffes		
Physikalische Gefahr	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	Repr. 2	H361d kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen
Umweltgefährlich	Aquatic Acute 1	H400 sehr giftig für Wasserorganismen
Sonstige Gefahren		
GHS-Piktogramme		

Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	hellrot
Dichte	1,0 - 1,02 g/cm ³
Schmelzpunkt	nicht bestimmt
Siedepunkt	100°C
Flammpunkt	nicht anwendbar
Dampfdruck	nicht bestimmt
pH-Wert	8 bis 10
Wasserlöslichkeit	mischbar
Sonstige chemische Charakterisierung	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Parameter: ATEmix berechnet Expositionsweg: Oral Wirkdosis: 1111,1 mg/kg Parameter: LD50 (2-(2-METHOXYETHOXY)ETHANOL ; CAS-Nr. : 111-77-3) Expositionsweg: Oral Spezies: Ratte Wirkdosis: 9210 mg/kg
Chronische Toxizität	
Karzinogenität	
Mutagenität	
Reproduktionstoxizität	
Stoffwechsel und Ausscheidung	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Es liegen keine Informationen vor.
Bioakkumulation	Es liegen keine Informationen vor.

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Toxizität	Es liegen keine Informationen vor.
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	
Ökotoxische Wirkungen	
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt/... anrufen
P330	Mund ausspülen
P405	Unter Verschluss aufbewahren
Stofflisten	
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	

B.6 Steckbrief Netzmittel J1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel J1	
Hersteller	Formulierer J	
CAS:	61791-14-8	
Synonym:	Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert	
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Netzmittel: Hartchrom; Glanzchrom	
Bemerkung	PFOS- und Halogenfrei	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link		
Lieferant	Formulierer J	
Ausgabedatum	20.06.2016	
Konzentration	10-25%	
Einstufung des Stoffes		
Physikalische Gefahr	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Gesundheitsgefahren	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
Umweltgefährlich	-	
Sonstige Gefahren		
GHS-Piktogramme		
Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	

TEXTE 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 – Abschlussbericht


Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	hellgelb
Dichte	0,99-1,02 g/cm ³
Schmelzpunkt	ca. 0°C
Siedepunkt	100°C
Flammpunkt	> 100°C
Dampfdruck	nicht bestimmt
pH-Wert	ca. 10
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar mit Wasser
Sonstige chemische Charakterisierung	-
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte: 61791-14-8 Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert Oral LD50 >500-<2000 mg/kg (rat)
Chronische Toxizität	?
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Stoffwechsel und Ausscheidung	-
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Toxizität	Aquatische Toxizität: 61791-14-8 Amine, C12-C14 alkyl, ethoxyliert EC50 >10-<100 mg/kg (daphnia)
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	
Ökotoxische Wirkungen	

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
Stofflisten	
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	

B.7 Steckbrief Netzmittel K1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel K1	
Hersteller	Formulierer K	
CAS:	61791-26-2	26635-93-8
Synonym:	Talgalkylamin ethoxylat	Oleyaminethoxylat
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Glanzchrom	
Bemerkung		
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link		
Lieferant	Formulierer K	
Ausgabedatum	01.07.2015	
Konzentration	5-<-10%	1-<-3%
Einstufung des Stoffes		
Physikalische Gefahr	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 3	H301 giftig bei Verschlucken
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
Umweltgefährlich	Aquatic Acute 1	H400 sehr giftig für Wasserorganismen
	Aquatic Chronic 1	H410 sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung
	Aquatic Chronic 2	H411 giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
	Aquatic Chronic 3	H412 schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
Sonstige Gefahren	Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung PBT: Nicht anwendbar. vPvB: Nicht anwendbar.	

GHS-Piktogramme	
Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	gelb
Dichte	0,990 - 1,030 g/cm ³
Schmelzpunkt	Nicht bestimmt.
Siedepunkt	> 100 °C (> 212 °F)
Flammpunkt	Nicht anwendbar.
Dampfdruck	Nicht bestimmt.
pH-Wert	6 - 10
Wasserlöslichkeit	Vollständig mischbar in/mit Wasser
Sonstige chemische Charakterisierung	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	61791-26-2 Talgalkylamin ethoxylat Oral LD50 200-2000 mg/kg (ratte) 26635-93-8 Oleyaminethoxylat Oral LD50 300 - 2000 mg/kg (ratte) 7778-50-9 Kaliumdichromat Oral LD50 190 mg/kg (maus) 57 mg/kg (ratte) Dermal LD50 1640 mg/kg (kaninchen) Inhalativ LC50 AEROSOL 0,094 mg/l (ratte) 4 Heures/hours
Chronische Toxizität	?
Karzinogenität	-






Mutagenität	
Reproduktionstoxizität	
Stoffwechsel und Ausscheidung	-
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	<p>Weitere ökologische Hinweise: Allgemeine Hinweise: Wassergefährdungsklasse 2 (Selbsteinstufung): wassergefährdend Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen. Trinkwassergefährdung bereits beim Auslaufen geringer Mengen in den Untergrund. schädlich für Wasserorganismen 12.5 Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung PBT: Nicht anwendbar. vPvB: Nicht anwendbar. 12.6 Andere schädliche Wirkungen Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.</p>
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar
Toxizität	<p>Aquatische Toxizität: 61791-26-2 Talgalkylamin ethoxylat EC50 180 mg/kg (Bakterium) 4 Heures/Hours EC50/48H 1,7 mg/l (Daphnia) LC50/96H/fresh water 1,3 mg/l (ttr) 26635-93-8 Oleyaminethoxylat EC50/48H 0,88 mg/l (Daphnia) Daphnia magna IC50/72H 1,1 - 10 mg/l (algen) LC50/96H/fresh water 1,3 mg/l (ttr) 7778-50-9 Kaliumdichromat Sensibilisierung EC50/24H 0,53 mg/L (Daphnia) 0,53 Cr/l EC50/72H 0,30 mg/l (algen) 0,30 mg Cr/l LC50/96H/fresh water 37,1 mg/l (fisch) 37,1 mg Cr/l - Pimephales promelas</p>

PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	
Ökotoxische Wirkungen	Bemerkung: Schädlich für Fische.
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen
P501	Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen/ internationalen Vorschriften
Signalwort	Gefahr
Gefahrenbestimmende Komponenten zur Etikettierung	Talgalkylamin ethoxylat Oleyaminethoxylat
Gefahrenhinweise	H318 verursacht schwere Augenschäden.; H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
Stofflisten	
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Sonstige Gefahren Ergebnisse der PBT- und vPvB-Beurteilung PBT: Nicht anwendbar. vPvB: Nicht anwendbar.	

B.8 Steckbrief Netzmittel B1 und Variationen 1-4

Stoffdaten		Variation 1	Variation 2	Variation 3	Variation 4
Produktname:	Netzmittel B1	Netzmittel D2	Netzmittel La1	Netzmittel La2	Netzmittel E2
Hersteller	Formulierer B	Formulierer D	Formulierer La	Formulierer La	Formulierer E
CAS:	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2
Synonym:	Tridecafluorooctansulfonsäure	Tridecafluorooctansulfonsäure	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonicacid	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanesulphonicacid	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctansulfonsäure
	H4PFOS	H4PFOS			H4PFOS
Summenformel:					
Hauptanwendungsbereich	Netzmittel - Hartchrom				Glanz- und Hartchrom und KS-Beize
Bemerkung					-
Link					
Sicherheitsdatenblatt					
SDB liegt vor	ja	ja	ja	ja	ja
Link		-	-	-	-
Lieferant	Formulierer B	Formulierer D	Formulierer La	Formulierer La	Formulierer E
Ausgabedatum	07.12.2015	05.06.2018	27.10.2017	27.10.2017	29.03.2018
Konzentration	1-2,5%	≥ 1 - < 5 %	<3%	<3%	>-1-<3 %

Einstufung des Stoffes										
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr										
Gesundheitsgefahren	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	ACUTE TOXICITY (oral) - Category 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken.	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Skin Corr. 1B	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	Skin. Corr. 1B	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	Skin. Corr. 1B	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
			Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	Skin Irrit. 2	H315 verursacht Hautschäden	Skin Irrit. 2	H315 verursacht Hautschäden	Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung
					Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenschäden	Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenschäden		
Umweltgefährlich	-	-			-	-	-	-	-	-
Sonstige Gefahren		-	-	-	-	-	-	-	Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.	

GHS-Piktogramme					
Physikalisch Chemische Eigenschaften					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Molmasse	-	-	-	-	-
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
Erscheinungsbild	hellbraun	farblos	gelblich	farblos bis blasses gelb	gelblich
Geruch				Kein Geruch	Zwiebel
Dichte	1,0075g/cm ³	0,98 - 1,02 g/cm ³	1.005 g/cm ³	1.008 g/cm ³	1.005g/cm ³
Schmelzpunkt	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0°C	nicht verfügbar	0°C
Siedepunkt	100°C	100°C	100°C	nicht verfügbar	100°C
Flammpunkt	nicht anwendbar	keiner	nicht anwendbar	nicht verfügbar	nicht verfügbar.
Dampfdruck	23 hPa	nicht bestimmt			nicht verfügbar.
pH-Wert	ca. 2-3 (Konzentrat)	2 bis 3	<2,5	<2,5	<2.5
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar in/mit Wasser	mischbar	vollständig mischbar mit kaltem Wasser	vollständig mischbar mit Wasser	leicht löslich in kaltem Wasser
Sonstige chemische Charakterisierung	-	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar	keine weiteren Informationen

Gefährlichkeit Mensch / Humantox					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Akute Toxizität	Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte: Oral LD50 > 2000 mg/kg (rat)	Parameter : LD50 (TRIDECAFLUOROOCTANSULFONSÄURE ; CAS-Nr. : 27619-97-2) Expositionsweg : Oral; Spezies : Ratte; Wirkdosis : 1800 mg/l	Oral 30665.4 mg/kg	ATE - Oral 28001.8 mg/kg	ATE-Wert 30665.4mg/kg
Chronische Toxizität	?		?	?	nicht verfügbar.
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.		nicht verfügbar	nicht verfügbar	keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.		nicht verfügbar	nicht verfügbar	nicht verfügbar
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.		nicht verfügbar	nicht verfügbar	nicht verfügbar
Stoffwechsel und Ausscheidung			-	-	nicht verfügbar

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Zusätzliche toxikologische Hinweise:			Das Produkt ist nicht kennzeichnungspflichtig aufgrund des Berechnungsverfahrens der Allgemeinen Einstufungsrichtlinie für Zubereitungen der EG in der letztgültigen Fassung. Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.	Das Produkt ist nicht kennzeichnungspflichtig aufgrund des Berechnungsverfahrens der Allgemeinen Einstufungsrichtlinie für Zubereitungen der EG in der letztgültigen Fassung. Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.	Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt: 1.6%
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Persistenz	leicht biologisch abbaubar	Es liegen keine Informationen vor.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	nicht verfügbar
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	Es liegen keine Informationen vor.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	nicht verfügbar
Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	Es liegen keine Informationen vor.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	nicht verfügbar
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)				nicht verfügbar	nicht verfügbar

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Ökotoxische Wirkungen	Wassergefährdungsklasse 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen.								keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt	
Mobilität										
log Koc									nicht verfügbar	
Ferntransport									nicht verfügbar	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen										
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.		P264	Nach Gebrauch gründlich waschen.	P280	Schutzhandschuhe tragen: < 1 Stunde (Durchbruchzeit): Fluorkautschuk, Dicke: 0.5 mm. Augen- oder Gesichtsschutz tragen	P280	Schutzhandschuhe tragen: < 1 Stunde (Durchbruchzeit): Fluorkautschuk, Dicke: 0.5 mm. Augen- oder Gesichtsschutz tragen	Prävention	Augenschutz oder Gesichtsschutz tragen. Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.

TEXTE 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 – Abschlussbericht

P305+P351 +P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.		P280	Schutzhand-schuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Ge-sichtsschutz tragen.	P264	Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.	P264	Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.	Reaktion	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM /Arzt anrufen.	P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.	P305 + P351 + P338	WENN AUF DIE AUGEN: Einige Minuten lang vorsichtig mit Wasser ausspülen. Kontaktlinsen entfernen, falls vorhanden und leicht zu entfernen. Weiter spülen.	P305 + P351 + P338	WENN AUF DIE AUGEN: Einige Minuten lang vorsichtig mit Wasser ausspülen. Kontaktlinsen entfernen, falls vorhanden und leicht zu entfernen. Weiter spülen.	Lagerung	Nicht anwendbar.	
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATI		P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige					Entsorgung	Nicht anwendbar.

TEXTE 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 – Abschlussbericht

	ONSZENTRUM/ Arzt anrufen.			Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.						
P330	Mund ausspülen.								Gefährliche Inhaltsstoffe	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorocansulfonsäure
P501	Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen/ internationalen Vorschriften.								Ergänzende Kennzeichnungs-elemente	Nicht anwendbar.
									Signalwort	Achtung
									Gefahrenhinweise	verursacht schwere Augenreizung
Stofflisten										
REACH Anhang XVII								Anhang XIV: keine der Komponenten ist gelistet	nicht anwendbar	

TEXTE 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 – Abschlussbericht

INTL Stockholm-konvention, Anhang B, Beschränkung, Herstellung						Anhang XVII: nicht anwendbar	keine der Komponenten ist gelistet
INTL Stockholm-konvention, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch						INTL Stockholmkonvention: nicht gelistet	keine der Komponenten ist gelistet
Europäisches Inventar							nicht bestimmt
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)							
						Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Materialien gehören: Kohlenstoffdioxid Kohlenstoffmonoxid Schwefeloxide halogenierte Verbindungen	Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Materialien gehören: Kohlenstoffdioxid Kohlenstoffmonoxid Schwefeloxide halogenierte Verbindungen






B.9 Steckbrief Variationen 5-8 des Netzmittels B1

Stoffdaten	Variation 5	Variation 6	Variation 7	Variation 8a	Variation 8b
Produktname:	Netzmittel E3	Netzmittel E4	Netzmittel Ca1	Netzmittel Cb2	Netzmittel Cb3
Hersteller	Formulierer E	Formulierer E	Formulierer Ca	Formulierer Cb	Formulierer Cb
CAS:	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2	27619-97-2
Synonym:	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-octansulfonsäure	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor-octansulfonsäure	Polyfluorsulfonsäure	1H,1H,2H,2H-Perfluor-octansulfonsäure	1H,1H,2H,2H-Perfluor-octansulfonsäure
		H4PFOS		6:2 FTS	6:2 FTS
				H4PFOS	H4PFOS
				Polyfluorsulfonsäure	Polyfluorsulfonsäure
Summenformel:					
Hauptanwendungsbereich	Hartchrom	Hartchrom	Hartchrom	Hartchrom; Chemisches Beschichten von Metallen / Oberflächentechnik	Hartchrom; Chemisches Beschichten von Metallen / Oberflächentechnik
Bemerkung					
Link					
Sicherheitsdatenblatt					
SDB liegt vor	ja	ja	ja	ja	ja
Link	-	-	-	-	-
Lieferant	Formulierer E	Formulierer E	Formulierer Ca	Formulierer Cb	Formulierer Cb
Ausgabedatum	27.10.2017	16.04.2015	15.04.2013	01.06.2015	01.04.2014

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Konzentration	<3%		>-3-<5 %		2.5-5%		1-2,5%;		5-10%	
Einstufung des Stoffes										
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr										
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Acute Tox. 4	H302 - gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Acute Tox. 4	H302 - gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Acute Tox. 4	H302 - gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	Eye Dam. 1	H318 - verursacht schwere Augenschäden	Eye Dam. 1	H318 - verursacht schwere Augenschäden	Eye Dam. 1	H318 - verursacht schwere Augenschäden
	Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung								
Umweltgefährlich	-	-			-	-	-	-	-	-
Sonstige Gefahren	Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.		Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.							

TEXTE 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 – Abschlussbericht

GHS-Piktogramme					
Physikalisch Chemische Eigenschaften					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Molmasse	-	-	-	-	-
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
Erscheinungsbild	gelblich	rot	farblos, braun	farblos, gelb, hellbraun	hellgelb, hellbraun
Geruch	Zwiebel			Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar
Dichte	1.005g/cm ³	1.015 g/cm ³	0.995 - 1.025	0.995 - 1.021	1.010 - 1.040
Schmelzpunkt	0°C	nicht verfügbar.	Keine Information verfügbar	Keine Informationen verfügbar	Keine Informationen verfügbar
Siedepunkt	100°C	nicht verfügbar.	> 100	Keine Information verfügbar	> 100
Flammpunkt	nicht verfügbar.	nicht verfügbar.	nicht zutreffend	nicht zutreffend	nicht zutreffend
Dampfdruck		nicht verfügbar.	ca. 23 hPa	ca. 23 hPa	ca. 23 hPa
pH-Wert	<2.5	<2.5	0.0- 2.5	0.0- 3.0	0.000- 2.500
Wasserlöslichkeit	leicht löslich in kaltem Wasser	leicht löslich in kaltem Wasser	mischbar	mischbar	vollkommen löslich

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Sonstige chemische Charakterisierung	keine weiteren Informationen	keine weiteren Informationen	VOC Gehalt (%)**:< 0.1 Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln: Keine Information verfügbar Schüttdichte: Keine Information verfügbar Zündtemperatur (°C): Keine Information verfügbar Verfestigungspunkt (°C): Nicht erforderlich	VOC Gehalt (%)**: 0.5	VOC Gehalt (%)**: 0.5
Gefährlichkeit Mensch / Humantox					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Akute Toxizität	ATE-Oral Wert 30665.4mg/kg	Oral 12467.3 mg/kg, Dermal 245298.4 mg/kg, Einatmen (Dämpfe) 2453 mg/l		verursacht schwere Augenreizung; Kann beim Verschlucken schädlich sein;	verursacht schwere Augenschäden; Kann beim Verschlucken schädlich sein
Chronische Toxizität	nicht verfügbar.	nicht verfügbar.	?	Längerer Hautkontakt kann Hautreizungen verursachen	Längerer Hautkontakt kann Hautreizungen verursachen
Karzinogenität	nicht verfügbar.	nicht verfügbar.	-	Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar
Mutagenität	nicht verfügbar	nicht verfügbar	Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar.	Keine Information verfügbar.
Reproduktions-toxizität	nicht verfügbar	nicht verfügbar	Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar.	Keine Information verfügbar.

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Stoffwechsel und Ausscheidung	nicht verfügbar	-	-	-	-
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	nicht verfügbar	nicht verfügbar			
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität					
Bezeichnung	Wert	Wert	Wert	Wert	Wert
Persistenz	nicht verfügbar	nicht verfügbar	Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar	Keine Information verfügbar
Bioakkumulation	nicht verfügbar	nicht verfügbar	unbestimmt	Keine Information verfügbar	unbestimmt
Toxizität	nicht verfügbar			Bei bestimmungsgemäßem Umgang sind keine Umweltbeeinträchtigungen bekannt oder zu erwarten	Bei bestimmungsgemäßem Umgang sind keine Umweltbeeinträchtigungen bekannt oder zu erwarten
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	nicht verfügbar	nicht verfügbar			
Ökotoxische Wirkungen	keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt. 1.6% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt	3.4% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt			

Mobilität										
log Koc	nicht verfügbar	nicht verfügbar								
Ferntransport	nicht verfügbar	nicht verfügbar					Kein Gefahrgut im Sinne ADR, IMDG, IATA.		Kein Gefahrgut im Sinne ADR, IMDG, IATA.	
Sicherheits hinweise und Ar- beitsplatz- kennzeich- nungen										
P280	Prävention	Augenschutz oder Gesichtsschutz tragen. Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.	Prävention	Augenschutz oder Gesichtsschutz tragen. Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.	P280	Schutzhand- schuhe/Augensch utz/Gesichts schutz tragen	P280	Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen	P280	Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen

TEXTE 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 – Abschlussbericht

P305+P351+P338	Reaktion	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.	Reaktion	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.	P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen	P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen	P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
P310	Lagerung	Nicht anwendbar.	Lagerung	Nicht anwendbar.	P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen	P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen	P310	Sofort GIFTINFORMATIONSENTRUM oder Arzt anrufen
P301+P312	Entsorgung	Nicht anwendbar.	Entsorgung	Nicht anwendbar.						
P330	Gefährliche Inhaltsstoffe	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor octansulfonsäure	Gefährliche Inhaltsstoffe	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluor octansulfonsäure						

TEXTE 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 – Abschlussbericht


P501	Ergänzende Kennzeichnungselemente	Nicht anwendbar.	Ergänzende Kennzeichnungselemente	Enthält Formaldehyd . Kann allergische Reaktionen hervorrufen.						
	Signalwort	Achtung	Signalwort	Gefahr						
	Gefahrenhinweise	verursacht schwere Augenreizung	Gefahrenhinweise	verursacht schwere Augenschäden						
Stofflisten										
REACH Anhang XVII	nicht anwendbar		Anhang XIV, Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe: keine der Komponenten ist gelistet							
INTL Stockholm-konvention, Anhang B, Beschränkung, Herstellung	keine der Komponenten ist gelistet		Anhang XIV, besonders besorgniserregende Stoffe: keine der Komponenten ist gelistet							
INTL Stockholm-konvention, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch	keine der Komponenten ist gelistet		Anhang XVII: nicht anwendbar							
Europäisches Inventar	nicht bestimmt		INTL, Anhang B, Beschränkung, Herstellung:							

TEXTE 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 – Abschlussbericht

		keine der Komponenten ist gelistet			
		INTL, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch: keine der Komponenten ist gelistet			
		Europäisches Inventar: Alle Komponenten sind gelistet oder ausgenommen			
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)					
		Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Materialien gehören: Kohlenstoffdioxid Kohlenstoffmonoxid Schwefeloxide halogenierte Verbindungen			Im Brandfall können folgende gefährliche Zerfallsprodukte entstehen: Kohlenstoffoxide Schwefeloxide

B.10 Steckbrief Variation 9 des Netzmittels B1

Stoffdaten		Variation 9
Produktname:	Netzmittel G1	
Hersteller	Formulierer G	
CAS:	27619-97-2	
Synonym:		
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Hartchrom	
Bemerkung	Kann Reizung des Atemtrakts verursachen, kann eine Hautreizung verursachen, Symptome (bei Verschlucken) sind Bauchschmerzen/ Übelkeit/Erbrechen, tränenfördernde Wirkung	
Link		
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link	-	
Lieferant	Formulierer G	
Ausgabedatum	10.06.2015	
Konzentration	1-<3%	
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und - kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr		
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	Eye irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung


	-	-
Umweltgefährlich		
Sonstige Gefahren	-	-
GHS-Piktogramme		
Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	
Aggregatzustand	flüssig	
Erscheinungsbild	gelblich	
Geruch	charakteristisch	
Dichte	nicht bestimmt	
Schmelzpunkt	nicht bestimmt	
Siedepunkt	ca. 100	
Flammpunkt	nicht bestimmt	
Dampfdruck	nicht bestimmt	
pH-Wert	sauer	
Wasserlöslichkeit	mischbar	
Sonstige chemische Charakterisierung	keine	
Gefährlichkeit Mensch / Humantox		
Bezeichnung	Wert	
Akute Toxizität	ATE-mix, oral, > 2000 mg/kg.	
Chronische Toxizität	?	
Karzinogenität	nicht bestimmt	

Mutagenität	nicht bestimmt	
Reproduktionstoxizität	nicht bestimmt	
Stoffwechsel und Ausscheidung	-	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:		
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität		
Bezeichnung	Wert	
Persistenz		
Bioakkumulation	Biologische Abbaubarkeit: nicht bestimmt	
Toxizität		
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)		
Ökotoxische Wirkungen	Verhalten in Umweltkompartimenten: nicht bestimmt; Verhalten in Kläranlagen: nicht bestimmt;	
Mobilität		
log Koc		
Ferntransport		
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen		
	P280	Augen-/Gesichtsschutz tragen
	P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

	P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen
Stofflisten		
REACH Anhang XVII		
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Herstellung		
INTL Stockholmkonvention, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch		
Europäisches Inventar		
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)		
	Gefahr der Bildung toxischer Pyrolyseprodukten Kohlenstoffmonoxid (CO) Kohlenstoffdioxid (CO ₂) Schwefeloxide (SO _x) Fluorverbindungen	

B.11 Steckbrief Netzmittel B1; Netzmittel D2; Netzmittel La1; Netzmittel La2; Netzmittel E2; Netzmittel E3; Netzmittel E4; Netzmittel Ca1; Netzmittel Cb2; Netzmittel Cb3; Netzmittel G1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel B1; Netzmittel D2; Netzmittel La1; Netzmittel La2; Netzmittel E2; Netzmittel E3; Netzmittel E4; Netzmittel Ca1; Netzmittel Cb2; Netzmittel Cb3; Netzmittel G1	
Hersteller	Formulierer B; Formulierer D; Formulierer La; Formulierer La; Formulierer E; Formulierer E; Formulierer E; Formulierer Ca; Formulierer Cb; Formulierer Cb; Formulierer G	
CAS:	27619-97-2	
Synonym:	Tridecafluorooctansulfonsäure	
	H4PFOS	
	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8-tridecafluorooctanesulphonicacid	
	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure	
	6:2 FTS	
	Polyfluorsulfonsäure	
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Hart- und Glanzchrom und KS-Beize;	
Bemerkung		
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link		
Lieferant	Formulierer B; Formulierer D; Formulierer La; Formulierer E; Formulierer Ca; Formulierer Cb; Formulierer G	
Ausgabedatum	15.04.2013-05.06.2018	
Konzentration	1-2,5% (3 Angaben); >-1-<3 % (2 Angaben); ≥ 1 - < 5 %; <3% (3 Angaben); >-3-<5 %; 5-10%;	
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr		

Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Skin Corr. 1B	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
	SKIN CORROSION/IRRITATION - Category 2	H315 verursacht Hautschäden.
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	SERIOUS EYE DAMAGE/EYE IRRITATION - Category 2	H319 verursacht schwere Hautschäden.
Umweltgefährlich	-	-
Sonstige Gefahren	Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.	
GHS-Piktogramme		
Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	
Aggregatzustand	flüssig	
Erscheinungsbild	farblos; farblos bis blasses gelb; farblos, gelb; farblos, braun; gelblich (4 Angaben); rot; Hellbraun (2 Angaben); hellgelb, hellbraun;	
Geruch	Kein Geruch; Keine Information verfügbar (2 Angaben); Zwiebel (2 Angaben) charakteristisch	

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Dichte	1,0075g/cm ³ ; 1.005 g/cm ³ (3 Angaben); 1.008 g/cm ³ 1.015 g/cm ³ ; 0.995 - 1.021; 0.995 - 1.025; 0,98 - 1,02 g/cm ³ ; 1.010 - 1.040 nicht bestimmt;
Schmelzpunkt	nicht bestimmt (3 Angaben); nicht verfügbar (5 Angaben); 0°C (3 Angaben);
Siedepunkt	100°C (6 Angaben); > 100 (2 Angaben); Keine Information verfügbar (3 Angaben);
Flammpunkt	nicht anwendbar (2 Angaben); nicht verfügbar (4 Angaben); nicht zutreffend (3 Angaben); nicht bestimmt; keiner;
Dampfdruck	23 hPa (4 Angaben); nicht bestimmt (2 Angaben); nicht verfügbar (2 Angaben);
pH-Wert	ca. 2-3 (Konzentrat) 2 bis 3; <2,5 (5 Angaben); 0.0- 2.5 (2 Angaben); 0.0- 3.0; sauer;
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar in/mit Wasser (2 Angaben); leicht löslich in kaltem Wasser (3 Angaben); vollständig mischbar mit kaltem Wasser; vollkommen löslich; mischbar (4 angaben);

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Sonstige chemische Charakterisierung	"VOC Gehalt (%)** : < 0.1; "VOC Gehalt (%)** : 0.5" ;
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Parameter : LD50 (TRIDECAFLUOROOCANTANSULFONSÄURE ; CAS-Nr. : 27619-97-2) Expositionsweg : Oral; Spezies : Ratte; Wirkdosis : 1800 mg/l; ATE-mix, oral, > 2000 mg/kg; Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte: Oral LD50 > 2000 mg/kg (rat); ATE - Oral 28001.8 mg/kg; ATE-Oral Wert 30665.4mg/kg (3 Angaben); Oral 12467.3 mg/kg, Dermal 245298.4 mg/kg, Einatmen (Dämpfe) 2453 mg/l; Verursacht schwere Augenreizung; Kann beim Verschlucken schädlich sein; Verursacht schwere Augenschäden; Kann beim Verschlucken schädlich sein;
Chronische Toxizität	nicht verfügbar (3 Angaben); Längerer Hautkontakt kann Hautreizungen verursachen (2 Angaben);
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt / nicht verfügbar; keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt.
Stoffwechsel und Ausscheidung	nicht verfügbar.
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.; Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt: 1.6%; nicht verfügbar;
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	leicht biologisch abbaubar; Es liegen keine Informationen vor;
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar; unbestimmt;


Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbarM; Bei bestimmungsgemäßem Umgang sind keine Umweltbeeinträchtigungen bekannt oder zu erwarten;
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	nicht verfügbar.
Ökotoxische Wirkungen	keine besonderen Wirkungen oder Gefahren bekannt. 1.6% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt 3.4% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt Wassergefährdungsklasse 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend. Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen; Verhalten in Umweltkompartimenten: nicht bestimmt; Verhalten in Kläranlagen: nicht bestimmt;
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	nicht verfügbar; Kein Gefahrgut im Sinne ADR, IMDG, IATA;
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P330	Mund ausspülen.
P501	Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen/internationalen Vorschriften.
Prävention	Augenschutz oder Gesichtsschutz tragen. Nach Gebrauch Hände gründlich waschen.
Reaktion	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen. Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
Lagerung	Nicht anwendbar.
Entsorgung	Nicht anwendbar.
Gefährliche Inhaltsstoffe	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctansulfonsäure
Ergänzende Kennzeichnungselemente	Nicht anwendbar.
Signalwort	Achtung

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Gefahrenhinweise	verursacht schwere Augenreizung
Stofflisten	
REACH Anhang XIV, Verzeichnis der zulassungspflichtigen Stoffe	keine der Komponenten ist gelistet
REACH Anhang XIV, Besonders besorgniserregende Stoffe	keine der Komponenten ist gelistet
REACH Anhang XVII	nicht anwendbar
INTL Stockholm , Anhang B, Beschränkung, Herstellung	keine der Komponenten ist gelistet
INTL Stockholm, Anhang B, Beschränkung, Gebrauch	keine der Komponenten ist gelistet
Europäisches Inventar	Alle Komponenten sind gelistet oder ausgenommen
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	

B.12 Steckbrief Netzmittel E5

Stoffdaten			
Produktname:	Netzmittel E5		
Hersteller	Formulierer E		
CAS:		34590-94-8	27619-97-2
Synonym:	ammonium salts of mono- and bis[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8-tridecafluorooctyl and/or hydropoly(oxyethylene)] phosphate	(2-Methoxymethylethoxy) propanol Dipropylenglycolmethylether DPM Methyldipropylenglykol	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8, 8-Tridecafluorooctansulfonsäure H4PFOS
Summenformel:		C7H16O3	
Konzentration	≥5 - <8	≥1 - <3	≥1 - <3
Bemerkung	fluoriert		
Hauptanwendungsbereich	Hartchrom; Kunststoffbeize, Glanzchrom		
Sicherheitsdatenblatt			
SDB liegt vor	Ja		
Link	nicht mehr vorhanden		
Lieferant	Formulierer E		
Ausgabedatum	20.04.2015.		
Einstufung des Stoffes			
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	
Physikalische Gefahr		-	
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	
	Eye Irrit. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung	
	Acute Tox. 2	H330 Lebensgefahr bei Einatmen	
	Acute Tox. 3	H331 giftig bei Einatmen	
Umweltgefährlich	Aquatic Chronic 3	H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	


Sonstige Gefahren	Andere Gefahren, die zu keiner Einstufung führen: Keine bekannt.
GHS-Piktogramme	
Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	gelblich, süßlich
Dichte	1,025 g/cm ³
Schmelzpunkt	0°C
Siedepunkt	100°C
Flammpunkt	nicht verfügbar
Dampfdruck	nicht verfügbar
pH-Wert	6,2
Wasserlöslichkeit	in kaltes Wasser leicht löslich
Verteilungskoeffizient: n-Octanol/Wasser	nicht verfügbar
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Oral, ATE-Wert 12897 mg/kg Einatmen (Dämpfe); 2,56 mg/l
Chronische Toxizität	keine Angaben
Karzinogenität	nicht verfügbar
Mutagenität	nicht verfügbar
Reproduktionstoxizität	nicht verfügbar
Stoffwechsel und Ausscheidung	nicht verfügbar

Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Reizung/Verätzung: (2-Methoxymethylethoxy) propanol Augen - Mildes Reizmittel Mensch; 8 mg- Augen - Mildes Reizmittel Kaninchen; 24 Stunden; 500 mg Haut - Mildes Reizmittel Kaninchen; 500 mg 66.8% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Toxizität
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	nicht verfügbar
Bioakkumulation	nicht verfügbar
Toxizität	nicht verfügbar
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	nicht verfügbar
Ökotoxische Wirkungen	68.1% - Prozentwert der Bestandteile im Gemisch mit unbekannter Gefährdung für die aquatische Umwelt
Mobilität	
Bezeichnung	Wert
log Koc	nicht verfügbar
Ferntransport	nicht verfügbar
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
Augenkontakt	Augen sofort mit reichlich Wasser spülen und gelegentlich die oberen und unteren Augenlider anheben. Auf Kontaktlinsen prüfen und falls vorhanden entfernen. Mindestens 10 Minuten lang ständig spülen. Einen Arzt verständigen.
Einatmen	Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. Bei Verdacht, dass immer noch Dämpfe vorhanden sind, muss der Retter eine geeignete Atemschutzmaske oder ein umluftunabhängiges Atemschutzgerät tragen. Bei nicht vorhandener oder unregelmäßiger Atmung oder beim Auftreten eines Atemstillstands ist durch ausgebildetes Personal eine künstliche Beatmung oder Sauerstoffgabe einzuleiten. Für die Erste Hilfe leistende Person kann es gefährlich sein, eine Mund-zu-Mund-Beatmung durchzuführen. Einen Arzt verständigen. Falls nötig ein Giftinformationszentrum oder einen Arzt anrufen. Bei Bewusstlosigkeit in stabile Seitenlage bringen und sofort ärztliche Hilfe hinzuziehen. Atemwege offenhalten. Enganliegende Kleidungsstücke (z. B. Kragen, Krawatte, Gürtel oder Bund) lockern.
Hautkontakt	Kontaminierte Haut mit reichlich Wasser abspülen. Verschmutzte Kleidung und Schuhe ausziehen. Beim Auftreten von Symptomen einen Arzt aufsuchen. Kleidung vor erneutem Tragen waschen. Schuhe vor der Wiederverwendung gründlich reinigen.

Verschlucken	Den Mund mit Wasser ausspülen. Gebißprothese falls vorhanden entfernen. Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. Wurde der Stoff verschluckt und ist die betroffene Person bei Bewusstsein, kleine Mengen Wasser zu trinken geben. Bei Übelkeit nicht weiter trinken lassen, da Erbrechen gefährlich sein kann. Kein Erbrechen herbeiführen außer bei ausdrücklicher Anweisung durch medizinisches Personal. Sollte Erbrechen eintreten, den Kopf tief halten, damit das Erbrochene nicht in die Lungen eindringt. Einen Arzt verständigen. Niemals einer bewußtlosen Person etwas durch den Mund verabreichen. Bei Bewusstlosigkeit in stabile Seitenlage bringen und sofort ärztliche Hilfe hinzuziehen. Atemwege offenhalten. Enganliegende Kleidungsstücke (z. B. Kragen, Krawatte, Gürtel oder Bund) lockern.
Stofflisten	
Bezeichnung	Eintrag
REACH, Anhang XIV	Stoff nicht gelistet
REACH, Anhang XVII	Nicht anwendbar
INTL - Stockholm-Konvention - Anhang B - Beschränkung - Herstellung	Keine der Komponenten ist gelistet.
INTL - Stockholm-Konvention - Anhang B - Beschränkung - Gebrauch	Keine der Komponenten ist gelistet.
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
<p>Zu den Zerfallsprodukten können die folgenden Materialien gehören:</p> <ul style="list-style-type: none"> Kohlendioxid Kohlenmonoxid Schwefeloxide halogenierte Verbindungen 	

B.13 Steckbrief Netzmittel F1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel F1	
Hersteller	Formulierer F	
CAS:	27619-97-2	67-56-1
Synonym:	Tridecafluorooctansulfonsäure	Methanol
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Galvanohilfsstoff: Dekorative Verchromung	
Bemerkung	Fluorofrei, PFOS-freies, chrom(VI)-beständiges, oberflächenaktives Netzmittel	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link	-	
Lieferant	Formulierer F	
Ausgabedatum	03.02.2016	
Konzentration	25 - <50%; Zur Bildung einer dichten Schaumdecke auf dem Chrombad reichen etwa 0,1 - 0,2 ml/l des Netzmittel F1 (= Verdünnung 9:1)	
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr	Flam. Liq. 2	H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 3	H301 giftig bei Verschlucken
	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Acute Tox. 3	H311 giftig bei Hautkontakt
	Skin Corr. 1A	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	Acute Tox. 3	H331 giftig bei Einatmen
	STOT SE 1	H370 schädigt die Organe (bei Einatmen/Hautkontakt/Verschlucken)
	STOT SE 2	H371 kann die Organe schädigen
Umweltgefährlich	-	-
Sonstige Gefahren		

GHS-Piktogramme		
Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	
Aggregatzustand	flüssig	
Erscheinungsbild	farblos bis gelb	
Dichte	1,15 g/cm ³	
Schmelzpunkt	nicht bestimmt	
Siedepunkt	100°C	
Flammpunkt	nicht anwendbar	
Dampfdruck	23 hPa	
pH-Wert	< 2	
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar mit Wasser	
Sonstige chemische Charakterisierung	-	
Gefährlichkeit Mensch / Humantox		
Bezeichnung	Wert	
Akute Toxizität	Einstufungsrelevante LD/LC50-Werte: 27619-97-2 Tridecafluorooctansulfonsäure Oral LD50 500 mg/kg (Acute Toxicity Estimates)	67-56-1 Methanol: Oral LD50 100 mg/kg (Acute Toxicity Estimates) Dermal LD50 300 mg/kg (Acute Toxicity Estimates) Inhalativ LC50/4h 3 mg/l (Acute Toxicity Estimates) AGW: Langzeitwert: 270 mg/m ³ , 200 ml/m ³ 4(II);DFG, EU, H, Y DNEL: Dermal: exposure long term - systemic effects 40 mg/kg bw/day (Arbeiter); exposure short term - systemic effects 40 mg/kg bw/day (Arbeiter) DNEL: Inhalativ: exposure long term - systemic effects 260 mg/m ³ (Arbeiter); exposure long term - local effects 260 mg/m ³ (Arbeiter); exposure short term - systemic effects 260 mg/m ³ (Arbeiter); exposure short term - local effects 260 mg/m ³ (Arbeiter) PNEC: 100 mg/l (Kläranlage); 15,4 mg/l (Meerwasser); 1540 mg/l (sporadische Freisetzung); 23,5 mg/kg (Boden); 570,4 mg/kg (Sediment Süßwasser)



		BGW: 30 mg/l; Untersuchungsmaterial: Urin; Probennahmezeitpunkt: bei Langzeitexposition: Nach mehreren vorangegangenen Schichten; Expositionsende bzw. Schichtende; Parameter: Methanol
Chronische Toxizität	?	
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.	
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.	
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.	
Stoffwechsel und Ausscheidung	-	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	PBT: Nicht anwendbar. vPvB: Nicht anwendbar.	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität		
Bezeichnung	Wert	
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.	
Toxizität	Aquatische Toxizität: LC50/96h >107 mg/l (Oncorhynchus mykiss - Regenbogenforelle) EC50/48h >109 mg/l (Daphnia magna - Wasserfloh) ErC50/72h >96 mg/l (Pseudokirchneriella subcapitata) 6 7-56-1 Methanol LC50/96h 15900 mg/l (Daphnia magna - Wasserfloh) (ECHA) 12700 mg/l (Lepomis macrochirus-blauer Sonnenbarsch) (ECHA)	
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)		

Ökotoxische Wirkungen	Die Einstufung in die Wassergefährdungsklasse erfolgte gemäß Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS) vom 17.05.1999. Wassergefährdungsklasse 3 (Selbsteinstufung): stark wassergefährdend Das Produkt enthält kein EDTA Das Produkt enthält 30 % AOX. Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen, auch nicht in kleinen Mengen. Kontaminiertes Löschwasser getrennt sammeln, darf nicht in die Kanalisation gelangen. Darf nicht unverdünnt bzw. unneutralisiert ins Abwasser bzw. in den Vorfluter gelangen. Trinkwassergefährdung bereits beim Auslaufen geringster Mengen in den Untergrund. Das Produkt ist frei von organischen Komplexbildnern.
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P501	Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen / internationalen Vorschriften.
Stofflisten	
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Bei einem Brand kann freigesetzt werden: Fluorwasserstoff (HF) Kohlenmonoxid (CO) Schwefeldioxid (SO ₂) Kohlendioxid (CO ₂)	

B.14 Steckbrief Netzmittel L3 und L4

Stoffdaten				Variation 1		
Produktname:	Netzmittel L3			Netzmittel L4		
Hersteller	Formulierer Lb			Formulierer Lb		
CAS:	27619-97-2,	110-16-7	67-56-1			
Synonym:	Tridecafluorooctan - Sulfonsäure	Maleinsäure	Methanol			
	Tridecafluorooctansulfonsäure					
Summenformel:						
Hauptanwendungsbereich	Chrom(VI)-haltige Prozesslösungen			Zubereitung für die Anwendung in der Oberflächentechnik. Additive zur Reduzierung der Oberflächenspannung in Beizen		
Bemerkung						
Sicherheitsdatenblatt						
SDB liegt vor	ja					
Link	-					
Lieferant	Formulierer Lb			Formulierer Lb		
Ausgabedatum	16.03.2015					
Konzentration	1 - <3%	1 - <3%	0.1 - <1%			

Einstufung des Stoffes						
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung		Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	
Physikalische Gefahr	Entz. Fl. 2	H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar	CAS-Nr.: 67-56-1	Entz. Fl. 2	H225 Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar	67-56-1
Gesundheitsgefahren	Akut Tox. 3	H301 giftig bei Verschlucken	CAS-Nr.: 67-56-1	Akut Tox. 3	H301 giftig bei Verschlucken	67-56-1
	Akut Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken	CAS-Nr.: 27619-97-2; 110-16-7	Akut Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich beim Verschlucken	27619-97-2; 110-16-7
	Akut Tox. 3	H311 giftig bei Berührung mit der Haut	CAS-Nr.: 67-56-1	Akut Tox. 3	H311 giftig bei Hautkontakt	67-56-1
	Hautreiz. 2	H315 verursacht Hautreizungen	CAS-Nr.: 110-16-7	Akut Tox. 4	H312 gesundheitsschädlich bei Hautkontakt	110-16-7
	Sens. Haut 1	H317 kann allergische Hautreaktionen verursachen	CAS-Nr.: 110-16-7	Hautätz. 1A	H314 verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	27619-97-2; 110-16-7
	Augenschäd. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	CAS-Nr.: 27619-97-2	Hautreiz. 2	H315 verursacht Hautreizungen	Gemisch
	Augenreiz. 2	H319 verursacht schwere Augenreizung	CAS-Nr.: 110-16-7	Sens. Haut 1	H317 kann allergische Hautreaktionen verursachen	Gemisch; 110-16-7

	Akut Tox. 3	H331 giftig bei Einatmen	CAS-Nr.: 67-56-1	Augenschäd. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden	Gemisch; 110-16-7
	STOT einm. 3	H335 kann die Atemwege reizen	CAS-Nr.: 110-16-7	Akut Tox. 3	H331 giftig bei Einatmen	67-56-1
	STOT einm. 1	H370 schädigt die Organe	CAS-Nr.: 67-56-1	STOT einm. 1	H370 schädigt die Organe	67-56-1
				STOT wdh. 2	H373 schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition	27619-97-2
				STOT einm. 3	H335 kann die Atemwege reizen	110-16-7
Umweltgefährlich				-	-	
Sonstige Gefahren	-	-			-	
GHS-Piktogramme						
Physikalisch Chemische Eigenschaften						
Bezeichnung	Wert			Wert		
Molmasse	-			-		
Aggregatzustand	flüssig			flüssig		
Erscheinungsbild	farblos			farblos		
Dichte	0.97 - 1.07 g/ml (20 °C)			0.97 - 1.07 g/ml (20 °C)		
Schmelzpunkt	keine Daten vorhanden					
Siedepunkt	(760 mm Hg) ~ 110°C			~ 110 °C (760 mm Hg)		
Flammpunkt	nicht zutreffend					

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Dampfdruck	keine Daten vorhanden				
pH-Wert	< 3			< 3	
Wasserlöslichkeit	mischbar mit Wasser			mischbar mit Wasser	
Sonstige chemische Charakterisierung	Flüchtige organische Verbindungen (VOC) < 1 %w/w			Zersetzungstemperatur (°C) > 200 °C Flüchtige organische Verbindungen (VOC) < 1 %w/w Flüchtige organische Verbindungen (VOC -CH) < 1 %w/w	
Gefährlichkeit Mensch / Humantox					
Bezeichnung	Wert			Wert	
Akute Toxizität	Basierend auf den verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.			Basierend auf den verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Chronische Toxizität	?			?	
Karzinogenität	Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen krebserregend zu sein.			Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen krebserregend zu sein.	
Mutagenität	Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen mutagen zu sein.			Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen mutagen zu sein.	
Reproduktionstoxizität	Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen fruchtschädigend zu sein.			Enthält keine Substanzen die bekannt oder im Verdacht stehen fruchtschädigend zu sein.	
Stoffwechsel und Ausscheidung	-			-	
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Methanol: Arbeitsplatzgrenzwert: 200 ppm 270 mg/m ³ ; Resorptiv wirksame Stoffe; Ein Risiko der Fruchtschädigung braucht bei	Methanol: DNEL Industrie Dermal kurzfristig Systemische Auswirkung 40		Methanol: Resorptiv wirksame Stoffe; Hautresorptiv; AGW 200 ppm 270 mg/m ³ Methanol: DNEL Industrie Dermal kurzfristig Systemische Auswirkung 40 mg/kg/Tag	AGW - Arbeitsplatz Grenzwert

	<p>Einhaltung des Arbeitsplatzgrenzwertes und des biologischen Grenzwertes (BGW) nicht befürchtet zu werden; Hautresorptiv</p>	<p>mg/kg/Tag Industrie Einatmen. Kurzfristig Systemische Auswirkung 260 mg/m³ Industrie Einatmen. Kurzfristig Örtliche Auswirkungen 260 mg/m³ Industrie Dermal langfristig Systemische Auswirkung 40 mg/kg/Tag Industrie Einatmen. Langfristig Systemische Auswirkung 260 mg/m³ Industrie Einatmen. Langfristig Örtliche Auswirkungen 260 mg/m³</p>		<p>Industrie Einatmen. Kurzfristig Systemische Auswirkung 260 mg/m³ Industrie Einatmen. Kurzfristig Örtliche Auswirkungen 260 mg/m³ Industrie Dermal Langfristig Systemische Auswirkung 40 mg/kg/Tag Industrie Einatmen. Langfristig Systemische Auswirkung 260 mg/m³ Industrie Einatmen. Langfristig Örtliche Auswirkungen 260 mg/m³ Maleinsäure: DNEL DNEL Industrie Einatmen. Langfristig Systemische Auswirkung 3 mg/m³ Industrie Einatmen. Kurzfristig Systemische Auswirkung 3 mg/m³</p>	

Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität				
Bezeichnung	Wert			Wert
Persistenz	Abbaubarkeit: Das Produkt ist erwartungsgemäß biologisch schwer abbaubar.			Das Produkt ist erwartungsgemäß biologisch schwer abbaubar.
Bioakkumulation	Bioakkumulationspotential: Das Produkt enthält keine Stoffe, die erwartungsgemäß bioakkumulierbar sind. Verteilungskoeffizient: Keine Daten vorhanden.			Das Produkt enthält keine Stoffe, die erwartungsgemäß bioakkumulierbar sind.
Toxizität	Basierend auf den verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.			Basierend auf den verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)				Methanol: Süßwasser 154 mg/l Salzwasser 15.4 mg/l Periodische Freigabe 1540 mg/l STP 100 mg/l Ablagerung (Frischwass 570.4 mg/kg Boden 23.5 mg/kg Maleinsäure Süßwasser 0.1 mg/l Salzwasser 0.01 mg/l STP 44.6 mg/l Ablagerung (Frischwass 0.334 mg/kg Ablagerung (Meerwasse 0.033 mg/kg Boden 0.042 mg/kg
Ökotoxische Wirkungen	Dieses Produkt enthält keine PBT- oder vPvB-Stoffe.	PNEC Süßwasser 154 mg/l		Dieses Produkt enthält keine PBT- oder vPvB-Stoffe

	Es ist nicht zu erwarten, dass das Produkt für die Umwelt schädlich ist. Die Bestandteile des Produktes sind als nicht umweltschädigend eingestuft. Dies schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass große oder häufige Mengen eine schädliche oder schädigende Wirkung auf die Umwelt haben können. Das Produkt kann den pH-Wert im Wasser beeinflussen und schädliche Wirkungen auf Wasserorganismen haben.	Salzwasser 15.4 mg/l Periodische Freigabe 1540 mg/l STP 100 mg/l Ablagerung (Frischwass 570.4 mg/kg Boden 23.5 mg/kg Methanol: PNEC Süßwasser 154 mg/l Salzwasser 15.4 mg/l Periodische Freigabe 1540 mg/l STP 100 mg/l Ablagerung (Frischwasser 570.4 mg/kg Boden 23.5 mg/kg		Es ist nicht zu erwarten, dass das Produkt für die Umwelt schädlich ist. Die Bestandteile des Produktes sind als nicht umweltschädigend eingestuft. Dies schließt jedoch nicht die Möglichkeit aus, dass große oder häufige Mengen eine schädliche oder schädigende Wirkung auf die Umwelt haben können. Das Produkt kann den pH-Wert im Wasser beeinflussen und schädliche Wirkungen auf Wasserorganismen haben.	
Mobilität					
log Koc					
Ferntransport	Das Produkt ist wasserlöslich und kann in wässrigen Systemen verteilt werden.			Das Produkt ist wasserlöslich und kann in wässrigen Systemen verteilt werden.	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen					
P261	Einatmen von Dampf/Aerosol vermeiden			P261	Einatmen von Dampf/Aerosol vermeiden
P280	Schutzkleidung, Schutzhandschuhe, Augen- und Gesichtsschutz tragen			P280	Schutzkleidung, Schutzhandschuhe,


TEXTE 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 – Abschlussbericht

				Augen- und Gesichtsschutz tragen
P302+352	BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen		P302+352	BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen
P305+351+338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen		P333 + P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen
P333+313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen		P305+351+338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen
P337+313 .	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen		P315	Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen
P403+233	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren		P403+233	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
P501a	Inhalt / Behälter gemäß den örtlichen, regionalen, nationalen oder auch internationalen Behördlichen Vorschrift zuführen		P501	Inhalt / Behälter gemäß den örtlichen, regionalen, nationalen oder auch internationalen

			Behördlichen Vorschrift zuführen.
Stofflisten			
Zulassungen (Titel VII Verordnung 1907/2006)	Für dieses Produkt sind keine speziellen Zulassungen erforderlich		Nicht geregelt. Unterliegt nicht den internationalen Regeln bzgl. Transport von Gefahrgut (IMDG, ICAO/IATA, ADR/RID)
Beschränkungen (Titel VIII Verordnung 1907/2006)	Für dieses Produkt sind keine speziellen Zulassungen erforderlich		Zulassungen (Titel VII Verordnung 1907/2006): Für dieses Produkt sind keine speziellen Zulassungen erforderlich. Beschränkungen (Titel VIII Verordnung 1907/2006): Für dieses Produkt gelten keine speziellen Beschränkungen. Wassergefährdungsklasse: WGK 1
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)			
Unter normalen Verhältnissen keine. Thermischer Zerfall oder Verbrennung können Kohlenoxide sowie andere giftige Gase oder Dämpfe freisetzen. Feuer oder hohe Temperaturen erzeugen: Schwefelige Gase (SOx). Fluorwasserstoffsäure(HF). Fluoride.			Thermischer Zerfall oder Verbrennung können Kohlenoxide sowie andere giftige Gase oder Dämpfe freisetzen. Feuer oder hohe Temperaturen erzeugen: Schwefelige Gase (SOx). Fluorwasserstoffsäure(HF). Fluoride.

B.15 Steckbrief Netzmittel B2


Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel B2	
Hersteller	Formulierer B	
CAS:	151-21-3	
Synonym:	Natriumdodecylsulfat	
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Metalloberflächenbehandlung	
Bemerkung	-	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link	-	
Lieferant	Formulierer B	
Ausgabedatum	13.12.2017	
Konzentration	2,5-5%	
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr		
Gesundheitsgefahren	Eye Dam. 1	H318 verursacht schwere Augenschäden
	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
	Skin Irrit. 2	H315 verursacht Hautreizungen.
Umweltgefährlich	Aquatic Chronic 3	H412 schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
Sonstige Gefahren		

GHS-Piktogramme	
Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	farblos
Dichte	1 g/cm ³
Schmelzpunkt	nicht bestimmt
Siedepunkt	100°C
Flammpunkt	nicht anwendbar
Dampfdruck	23 hPa (bei 20°C)
pH-Wert	6 (bei 20°C)
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar
Sonstige chemische Charakterisierung	-
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Chronische Toxizität	?
Kanzerogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt.
Soffwechsel und Ausscheidung	-
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.

Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	
Ökotoxische Wirkungen	PBT: Nicht anwendbar; vPvB: Nicht anwendbar; Wassergefährdungsklasse 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen.
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P280	Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
Stofflisten	
Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	Das Produkt ist gemäß CLP-Verordnung eingestuft und gekennzeichnet.
Richtlinie 2012/18/EU	ANHANG I Keiner der Inhaltsstoffe ist enthalten.
VERORDNUNG (EG) Nr. 1907/2006	ANHANG XVII Beschränkungsbedingungen: 3
Wassergefährdungsklasse:	WGK 1 (Selbsteinstufung): schwach wassergefährdend.
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	

B.16 Steckbrief Netzmittel H1

Stoffdaten			
Produktname:	Netzmittel H1		
Hersteller	Formulierer H		
CAS:	68201-55-8	15909-83-8	61788-90-7
Synonym:	3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat;	3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure;	Dimethylkokosalkylamin
	3-(Decyldimethylammonio)propane-1-sulfonate; N-Decyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate; Sulfobetaine 10; Caprylyl sulfobetaine; 3-(Decyldimethylammonio)propanesulfonate ;	3-Hydroxypropane-1-sulfonic acid; 3-Hydroxypropanesulfonic Acid; 1-Propanesulfonic acid, 3-hydroxy-; 3-Hydroxy-1-propanesulfonic acid; 1-Propanesulfonic acid,3-hydroxy-	Amine, Kokos-alkyldimethyl-, N-Oxide Barlox(R) 12; COCAMINE OXIDE;COCO DIMETHYLAMINE OXIDE; coconutdimethylamineoxide; alkyl(c10-16)dimethylamine; N,N- Dimethylcocoamino oxide; alkyl(c10-16)dimethylamineoxide; Amine oxides, cocoalkyldimethyl; Amines,cocoalkyldimethyl,N-oxides; N-(Cocoalkyl)-dimethylamine oxide
	Betain, Coco-alkyldimethyl(3-sulfopropyl) aus ECHA Information über Chemikalien		
Summenformel:			
Hauptanwendungsbereich	Galvanohilfsstoff - dekorative Verchromen		
Bemerkung	Frei von Fluor		
Sicherheitsdatenblatt			
SDB liegt vor	Ja		
Link	nicht vorhanden		
Lieferant	Formulierer H		
Ausgabedatum	27.07.2016		
Konzentration	25-50%	2,5-<5%	1-<2,5%

Einstufung des Stoffes			
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	
Physikalische Gefahr	Met. Corr.1	H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein	CAS: 15909-83-8
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Dimethylkokosalkylamin
	Skin Corr. 1A,	H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	CAS: 15909-83-8
	Skin Corr. 1B	H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	Dimethylkokosalkylamin
	Skin Irrit. 2	H315 Verursacht Hautreizungen	CAS: 68201-55-8; Gemisch
	Eye Dam. 1,	H318 Verursacht schwere Augenschäden	CAS: 15909-83-8
	Eye Irrit. 2	H319 Verursacht schwere Augenreizung	CAS: 68201-55-8; Gemisch
Umweltgefährlich	Aquatic Acute 1	H400 Sehr giftig für Wasserorganismen	Dimethylkokosalkylamin
	Aquatic Chronic 1	H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung	Dimethylkokosalkylamin
	H412	H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	Gemisch
Sonstige Gefahren			
GHS-Piktogramme	 GHS07		

Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	
Aggregatzustand	Flüssig	
Erscheinungsbild (Farbe)	Hellgelb	
Geruch	Seifenartig	
Dichte	ca. 1,02 - 1,03 g/cm ³ bei 20 °C	
Schmelzpunkt	nicht bestimmt	
Siedepunkt	ca. 100 °C	
Flammpunkt	> 110 °C (DIN 51758)	
Dampfdruck	nicht bestimmt	
pH-Wert	7 - 8 (tel quel)	
Wasserlöslichkeit	Vollständig mischbar	
Sonstige chemische Charakterisierung	Erstarrungstemperatur/-bereich: ca. 0-<4 °C Löslichkeit in / Mischbarkeit mit organischen Lösemitteln: Löslich in Methanol; Löslich in Ethanol Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser): 2,24 log POW (calc. KOWWIN 1.67)	
Gefährlichkeit Mensch / Humantox		
Bezeichnung	Wert	
Akute Toxizität	Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % solution, external data) Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test) Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure
Chronische Toxizität	Keine Angabe	
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Stoffwechsel und Ausscheidung		
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	verursacht Hautreizungen verursacht schwere Augenreizung	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität		
Bezeichnung	Wert	
Persistenz	Biologisch nicht leicht abbaubar calculated BOWIN 4,10	


TEXTE 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 – Abschlussbericht

Bioakkumulation	Das Bioakkumulationspotential ist als gering einzuschätzen. BCF : 71, log BCF 1,85, calculated, BCFWIN 2,15	
Toxizität	[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat - Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % solution, external data); 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure - Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test)	
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (calculated ECOSAR 1.00) LC50/14d ≥ 100 mg/L (Fische) (calculated ECOSAR 0.99h) LC50/48h > 100 mg/L (Aquatische Invertebraten - Daphnia magna) (calculated ECOSAR 1.00) LC50/96h > 100 mg/L (Fische) (calculated ECOSAR 1.00) EC10/16h 180 mg/L (Bakterien - Pseudomonas putida) (LTWS No. 1, ISO 10712)	Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat
	EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (calculated ECOSAR 0.99h) LC50/96h 420 mg/L (Fische - Leuciscus idus) (OECD 203)	3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure
Ökotoxische Wirkungen	Wassergefährdungsklasse 2 (Selbsteinstufung): wassergefährdend (VwVwS vom 17.05.1999, Anhang 4) Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen. Schädlich für Wasserorganismen. PBT: Nicht anwendbar; vPvB: Nicht anwendbar Aquatische Toxizität	
Mobilität		
Bezeichnung	Wert	
log Koc	Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser): 2,24 log POW (calc. KOWWIN 1.67)	
Ferntransport	nicht verfügbar	
Stofflisten		
Bezeichnung	Eintrag	
REACH, Anhang XIV	Keine Angabe	
REACH, Anhang XVII	Beschränkungsbedingungen: 3	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen		
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen	
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden	
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.	
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen	
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.	
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen	

Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Besondere vom Stoff oder Gemisch ausgehende Gefahren	
Bei einem Brand kann freigesetzt werden: Stickoxide (NO _x), Cyanwasserstoff (HCN), Schwefeloxide (SO _x), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO ₂), Gefahr der Bildung toxischer Pyrolyseprodukte	
Möglichkeit gefährlicher Reaktionen	
Reaktionen mit starken Säuren.	
Reaktionen mit Alkalien (Laugen).	
Reaktionen mit Oxidationsmitteln.	

B.17 Steckbrief Netzmittel H1

Stoffdaten			
Produktname:	Netzmittel H1		
Hersteller	Formulierer H		
CAS:	68201-55-8	15909-83-8	61788-90-7
Synonym:	3-[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat;	3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure;	Dimethylkokosalkylamin
	3-(Decyldimethylammonio)propane-1-sulfonate; N-Decyl-N,N-dimethyl-3-ammonio-1-propanesulfonate; Sulfobetaine 10; Caprylyl sulfobetaine; 3-(Decyldimethylammonio)propanesulfonate ;	3-Hydroxypropane-1-sulfonic acid; 3-Hydroxypropanesulfonic Acid; 1-Propanesulfonic acid, 3-hydroxy-; 3-Hydroxy-1-propanesulfonic acid; 1-Propanesulfonic acid,3-hydroxy-	Amine, Kokos-alkyldimethyl-, N-Oxide Barlox(R) 12; COCAMINE OXIDE;COCO DIMETHYLAMINE OXIDE; coconutdimethylamineoxide; alkyl(c10-16)dimethylamine; N,N- Dimethylcocoamino oxide; alkyl(c10-16)dimethylamineoxide; Amine oxides, cocoalkyldimethyl; Amines,cocoalkyldimethyl,N-oxides; N-(Cocoalkyl)-dimethylamine oxide
	Betain, Coco-alkyldimethyl(3-sulfopropyl) aus ECHA Information über Chemikalien		
Summenformel:			
Hauptanwendungsbereich	Galvanohilfsstoff - dekorative Verchromen		
Bemerkung	Frei von Fluor		
Sicherheitsdatenblatt			
SDB liegt vor	Ja		
Link	nicht vorhanden		
Lieferant	Formulierer H		
Ausgabedatum	27.07.2016		
Konzentration	25-50%	2,5-<5%	1-≤2,5%

Einstufung des Stoffes			
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung	
Physikalische Gefahr	Met. Corr.1	H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein	CAS: 15909-83-8
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken	Dimethylkokosalkylamin
	Skin Corr. 1A,	H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	CAS: 15909-83-8
	Skin Corr. 1B	H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden	Dimethylkokosalkylamin
	Skin Irrit. 2	H315 Verursacht Hautreizungen	CAS: 68201-55-8; Gemisch
	Eye Dam. 1,	H318 Verursacht schwere Augenschäden	CAS: 15909-83-8
	Eye Irrit. 2	H319 Verursacht schwere Augenreizung	CAS: 68201-55-8; Gemisch
Umweltgefährlich	Aquatic Acute 1	H400 Sehr giftig für Wasserorganismen	Dimethylkokosalkylamin
	Aquatic Chronic 1	H410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung	Dimethylkokosalkylamin
	H412	H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung	Gemisch
Sonstige Gefahren			
GHS-Piktogramme	 GHS07		

Physikalisch Chemische Eigenschaften		
Bezeichnung	Wert	
Molmasse	-	
Aggregatzustand	Flüssig	
Erscheinungsbild (Farbe)	Hellgelb	
Geruch	Seifenartig	
Dichte	ca. 1,02 - 1,03 g/cm ³ bei 20 °C	
Schmelzpunkt	nicht bestimmt	
Siedepunkt	ca. 100 °C	
Flammpunkt	> 110 °C (DIN 51758)	
Dampfdruck	nicht bestimmt	
pH-Wert	7 - 8 (tel quel)	
Wasserlöslichkeit	Vollständig mischbar	
Sonstige chemische Charakterisierung	Erstarrungstemperatur/-bereich: ca. 0-<4 °C Löslichkeit in / Mischbarkeit mit organischen Lösemitteln: Löslich in Methanol; Löslich in Ethanol Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser): 2,24 log POW (calc. KOWWIN 1.67)	
Gefährlichkeit Mensch / Humantox		
Bezeichnung	Wert	
Akute Toxizität	Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % solution, external data) Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test) Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure
Chronische Toxizität	Keine Angabe	
Karzinogenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Mutagenität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Reproduktionstoxizität	Aufgrund der verfügbaren Daten sind die Einstufungskriterien nicht erfüllt	
Stoffwechsel und Ausscheidung		
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Verursacht Hautreizungen verursacht schwere Augenreizung	
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität		
Bezeichnung	Wert	
Persistenz	Biologisch nicht leicht abbaubar calculated BOWIN 4,10	

TEXTE 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 – Abschlussbericht

Bioakkumulation	Das Bioakkumulationspotential ist als gering einzuschätzen. BCF : 71, log BCF 1,85, calculated, BCFWIN 2,15	
Toxizität	[Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat - Oral LD50 6000-9000 mg/kg (Ratte) (50 % solution, external data); 3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure - Oral LD50 > 2000 mg/kg (Ratte) (Limit test)	
PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (calculated ECOSAR 1.00) LC50/14d ≥ 100 mg/L (Fische) (calculated ECOSAR 0.99h) LC50/48h > 100 mg/L (Aquatische Invertebraten - Daphnia magna) (calculated ECOSAR 1.00) LC50/96h > 100 mg/L (Fische) (calculated ECOSAR 1.00) EC10/16h 180 mg/L (Bakterien - Pseudomonas putida) (LTWS No. 1, ISO 10712)	Dodecyl(dimethyl)ammonio]propan-1-sulfonat
	EC50/96h > 100 mg/L (Algen) (calculated ECOSAR 0.99h) LC50/96h 420 mg/L (Fische - Leuciscus idus) (OECD 203)	3-Hydroxypropan-1-sulfonsäure
Ökotoxische Wirkungen	Wassergefährdungsklasse 2 (Selbsteinstufung): wassergefährdend (VwVwS vom 17.05.1999, Anhang 4) Nicht in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen. Schädlich für Wasserorganismen. PBT: Nicht anwendbar; vPvB: Nicht anwendbar Aquatische Toxizität	
Mobilität		
Bezeichnung	Wert	
log Koc	Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser): 2,24 log POW (calc. KOWWIN 1.67)	
Ferntransport	nicht verfügbar	
Stofflisten		
Bezeichnung	Eintrag	
REACH, Anhang XIV	Keine Angabe	
REACH, Anhang XVII	Beschränkungsbedingungen: 3	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen		
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen	
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden	
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.	
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen	
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.	
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen	

Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Besondere vom Stoff oder Gemisch ausgehende Gefahren	
Bei einem Brand kann freigesetzt werden: Stickoxide (NO _x), Cyanwasserstoff (HCN), Schwefeloxide (SO _x), Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO ₂), Gefahr der Bildung toxischer Pyrolyseprodukte	
Möglichkeit gefährlicher Reaktionen	
Reaktionen mit starken Säuren.	
Reaktionen mit Alkalien (Laugen).	
Reaktionen mit Oxidationsmitteln.	

B.18 Steckbrief Netzmittel M1

Stoffdaten		
Produktname:	Netzmittel M1	
Hersteller	Formulierer M	
CAS:	68188-18-1	
Synonym:	Paraffin Öle, sulfochloriert, verseift	
Summenformel:		
Hauptanwendungsbereich	Galvanohilfsstoff - Glanzchrom, Hartchrom, Schwartzchrom	
Bemerkung	Allgemeine Hinweise: Nicht unverdünnt bzw. in größeren Mengen in das Grundwasser, in Gewässer oder in die Kanalisation gelangen lassen	
Sicherheitsdatenblatt		
SDB liegt vor	ja	
Link	-	
Lieferant	Formulierer M	
Ausgabedatum	25.02.2019	
Konzentration	<2.5%	
Einstufung des Stoffes		
	Gefahrenklasse und -kategorie	Kodierung
Physikalische Gefahr	Nicht angegeben	
Gesundheitsgefahren	Acute Tox. 4	H302 gesundheitsschädlich bei Verschlucken
	Skin Irrit. 2	H315 Verursacht Hautreizungen
	Skin Corr. 3	H316 Verursacht milde Hautreizungen
	Eye irrit. 2A	H319 Verursacht schwere Augenreizung
	Acute Tox 5	H313 Kann bei Berührung mit der Haut gesundheitsschädlich sein
Umweltgefährlich	Aquatic chronic 3	H412 Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
Sonstige Gefahren		
GHS-Piktogramme		

Physikalisch Chemische Eigenschaften	
Bezeichnung	Wert
Molmasse	-
Aggregatzustand	flüssig
Erscheinungsbild	Klare Blau-Grün Lösung
Dichte	1 g/cm ³
Schmelzpunkt	nicht bestimmt
Siedepunkt	>100°C
Flammpunkt	nicht anwendbar
Dampfdruck	57 hPa bei 20 °C
pH-Wert	2,5
Wasserlöslichkeit	vollständig mischbar
Sonstige chemische Charakterisierung	Lösemittelgehalt: Organische Lösemittel: 0,2 %; Wasser (EU) 97,9%
Gefährlichkeit Mensch / Humantox	
Bezeichnung	Wert
Akute Toxizität	Oral LD50 1,271 mg/kg (rat) (Acute oral toxicity) Dermal LD50 >2,000 mg/kg (rat)
Chronische Toxizität	
Karzinogenität	Nicht klassifiziert nach den vorliegenden Informationen
Mutagenität	Nicht klassifiziert nach den vorliegenden Informationen
Reproduktionstoxizität	Nicht klassifiziert nach den vorliegenden Informationen
Stoffwechsel und Ausscheidung	-
Zusätzliche toxikologische Hinweise:	Das Produkt ist nicht kennzeichnungspflichtig aufgrund des Berechnungsverfahrens der Allgemeinen Einstufungsrichtlinie für Zubereitungen der EG in der letztgültigen Fassung. Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.
Gefährlichkeit Umwelt / Ökotoxizität	
Bezeichnung	Wert
Persistenz	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Bioakkumulation	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.
Toxizität	Keine weiteren relevanten Informationen verfügbar.

PNEC: Predicted No-Effect Concentration (REACH)	EC50/24h 9,48 mg/l (Daphnia magna (water flea))(Daphnia sp. Acute Immobilisation Test) EC50/48h 4,72 mg/l (Daphnia magna (water flea))(Daphnia sp. Acute Immobilisation Test) LC50/96h 4,16 mg/l (Brachydanio rerio (zebrafish))(Fish, Acute toxicity Test) NOEC 96 mg/l (Brachydanio rerio (zebrafish))(Fish, Acute toxicity Test) 48 mg/l (Daphnia magna (water flea))(Daphnia sp. Acute Immobilisation Test) EC50 (static) 94 mg/l (Scenedesmus subsicatus (algae))(Alga Growth Inhibition Test)
Ökotoxische Wirkungen	PBT: Nicht anwendbar; vPvB: Nicht anwendbar
Mobilität	
log Koc	
Ferntransport	
Sicherheitshinweise und Arbeitsplatzkennzeichnungen	
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
Stofflisten	
Bezeichnung	Eintrag
REACH, Anhang XIV	Nicht anwendbar.
REACH, Anhang XVII	Nicht anwendbar.
Sonstiges (z.B. Abbauprodukte, Nebenprodukte, Monitoring etc)	
Die Bildung toxischer Gase kann im Brandfall oder bei Erhitzung vorkommen:	
Kohlenstoffmonoxid (CO)	
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	
Schwefeldioxid (SO ₂)	