

# **Sankt Augustiner Expertentreff „Gefahrstoffe“**

**Emissionsmindernde Maßnahmen beim  
Eloxieren mit Schwefelsäure**

**Dipl.-Ing. P. Michels (TAB, BG ETEM)**

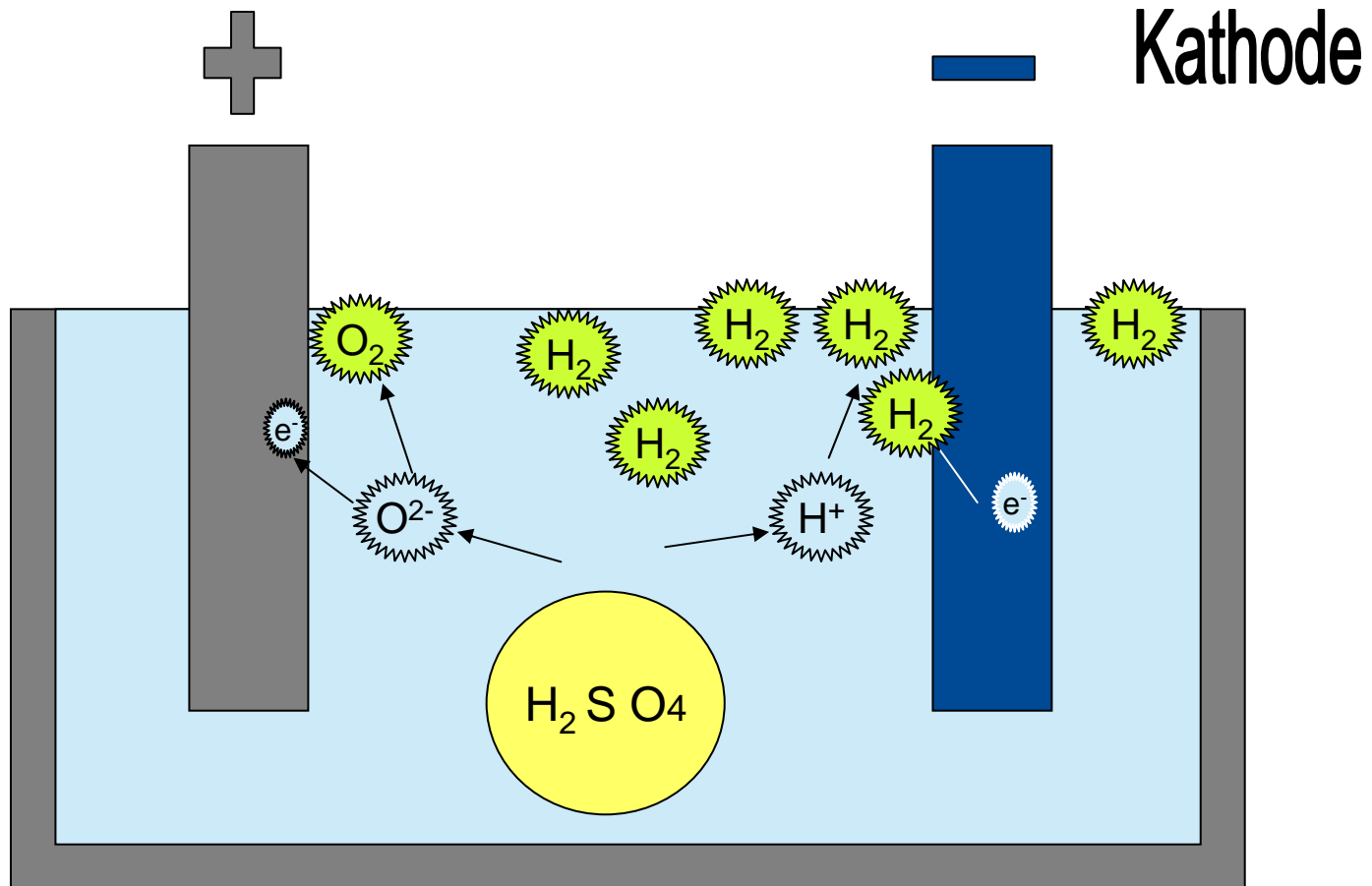
## Eloxieren in der Oberflächenbehandlung von Aluminium

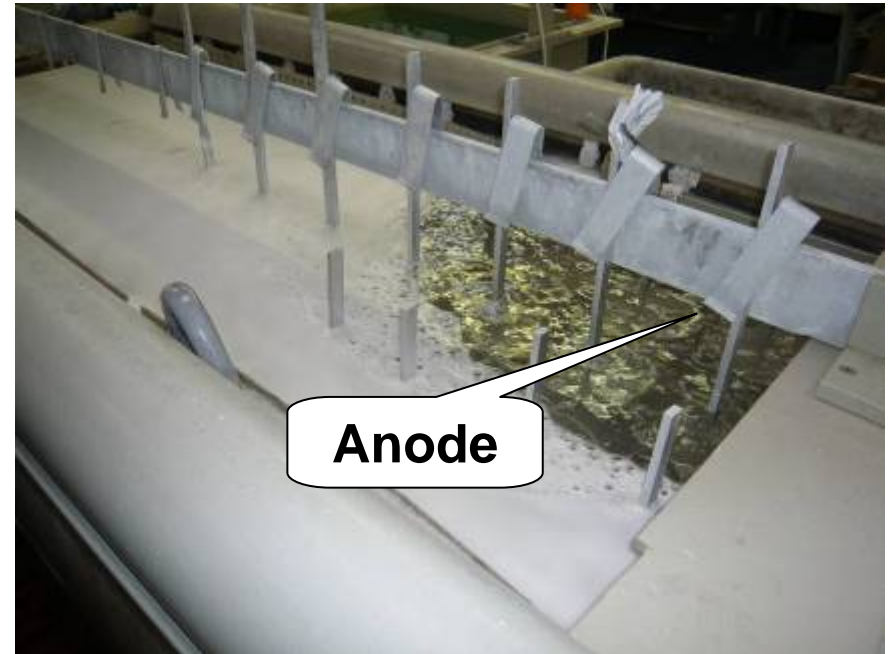
### **Elektrolytische (anodische) Oxidation von Aluminium**

**Gezielte technische Oxidation der Aluminiumoberfläche**

**Nicht zu verwechseln mit dem Galvanisieren, bei dem eine Beschichtung durch elektrolytische Abscheidung an der Kathode erfolgt!**

## Anode - Werkstück







## Eloxalbehälter in einer Handanlage Aluminiumwerkstücke an der Anodenschiene

# Gefährdungsbeurteilung

Bewertung der inhalativen Gefährdung  
durch Schwefelsäureaerosole

nach

§ 7 Gefahrstoffverordnung mit TRGS 400  
und TRGS 402

Gefahrstoff	Einstufung/ gefährliche Eigenschaften nach GefStoffV	Kennzeichnung nach GHS	Sonstige Einstufungen
Schwefelsäure im Elektrolyten 180 bis 200 g/l	Ätzend, R 35, S 26-30-45   Ätzend	Ätzend, Kategorie 1 H 314, P.....    <b>Gefahr</b>	TRGS 905 (KMR- Liste): kein Eintrag DFG-Liste: Krebserzeugend Kategorie 4 Schwangerschaft Gruppe C

<b>Regelwerke</b>	<b>Luftgrenzwert für Schwefelsäureaerosole</b>	<b>Bemerkungen</b>
<b>TRGS 900 AGW</b>	kein AGW gelistet, ehemaliger MAK-Wert: 0,1 mg/m <sup>3</sup>	Bewertung der inhalativen Exposition entsprechend Abschnitt 5.3 der TRGS 402
<b>DFG- Senatskommission MAK- und BAT-Werte- Liste</b>	MAK: 0,1 mg/m <sup>3</sup> für die einatembare Fraktion	nicht verbindlicher Grenzwertvorschlag
<b>Richtlinie 2009/161/ EU der Kommission</b>	EU-Arbeitsplatz-Richtwert: 0,05 mg/m <sup>3</sup> für die toraxgängige Fraktion von Schwefelsäurenebel	nicht verbindlicher Richtwert

Die notwendige Beurteilung der inhalativen Exposition im Rahmen der Gefährdungsbeurteilung nach § 7 GefStoffV bereitet in der Praxis Probleme.

Für Schwefelsäureaerosole ist kein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) in der TRGS 900 gelistet. Dadurch fehlt eine wichtige Bewertungsgrundlage für die inhalative Gefährdung von Mitarbeitern in solchen Betrieben.





<b>Prozess</b>	<b>Einsatzstoffe/ Parameter</b>
<b>Vorbehandlung Reinigen, Entfetten</b>	Tenside, schwach alkalisch
<b>Beizen (hier entsteht die Optik der Oberfläche), ggf. Glänzen</b>	Natronlauge (50 – 60 g/l) bei 60 °C Bei Reflektoren erfolgt an dieser Stelle das Glänzen i.d.R. mit Flusssäure/Salpetersäure
<b>Spülen</b>	Wasser
<b>Dekapieren</b>	Verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure
<b>Spülen</b>	Wasser
.....	

<b>Prozess</b>	<b>Einsatzstoffe/Parameter</b>
<b>Eloxieren: Gleichstrom- Schwefelsäure- Verfahren</b>	<b>Schwefelsäurekonzentration: 180 bis 200 g/l Stromdichte: 1,5 A/dm<sup>2</sup>; Stromstärken: 1000 A – 20 000 A Spannung: 18 bis 20 Volt Temperatur: 18 °C bis 22°C (Kühlung erforderlich)</b>
<b>Färben</b>	ohne Strom; Einlagern von Farbpigmenten in die Poren der Oberfläche
<b>Verdichten</b>	Beim Verdichten mit heißem Wasser (96 °C) werden die Poren der Aluminiumoxidschicht geschlossen, ggf. wird vorher Kalt, d.h. chemisch verdichtet.

**Handanlage**



**Krananlage**



**Automatische  
Gestellanlage**

## Datenbestand der BGETEM: Schwefelsäureaerosole in Eloxalbetrieben im Zeitraum 2004 – 2009

<b>Kollektive</b>	<b>Anzahl der Messdaten</b>	<b>Anzahl der Betriebe</b>	<b>≥ GW in %</b>	<b>50% -Wert mg/m<sup>3</sup></b>	<b>95% -Wert mg/m<sup>3</sup></b>
<b>Komplett</b>	89	28	42	0,037	0,862
<b>Stationär</b>	49	24	39	0,025	1,952
<b>Person</b>	40	20	45	0,065	0,280

**Die Tabelle enthält Messdaten mit und ohne lufttechnische Maßnahmen, jedoch ohne Kathodenumhüllung**

## **Substitution**

- **Ersatzstoff**
- **Emissionsmindernde Verfahren: Kathodenumhüllung**

## **Absaugung am Elektrolyten**

- **Einhausung (geschlossene Erfassung)**
- **Randabsaugung (offene Erfassung)**

## **Raumlufttechnische Maßnahme**



**Vorliegende Vergleichsmessungen  
zeigen eine geringe  
Emissionsmindernde Wirksamkeit**

**Problem: Erhaltung der vollständigen  
Abdeckung**



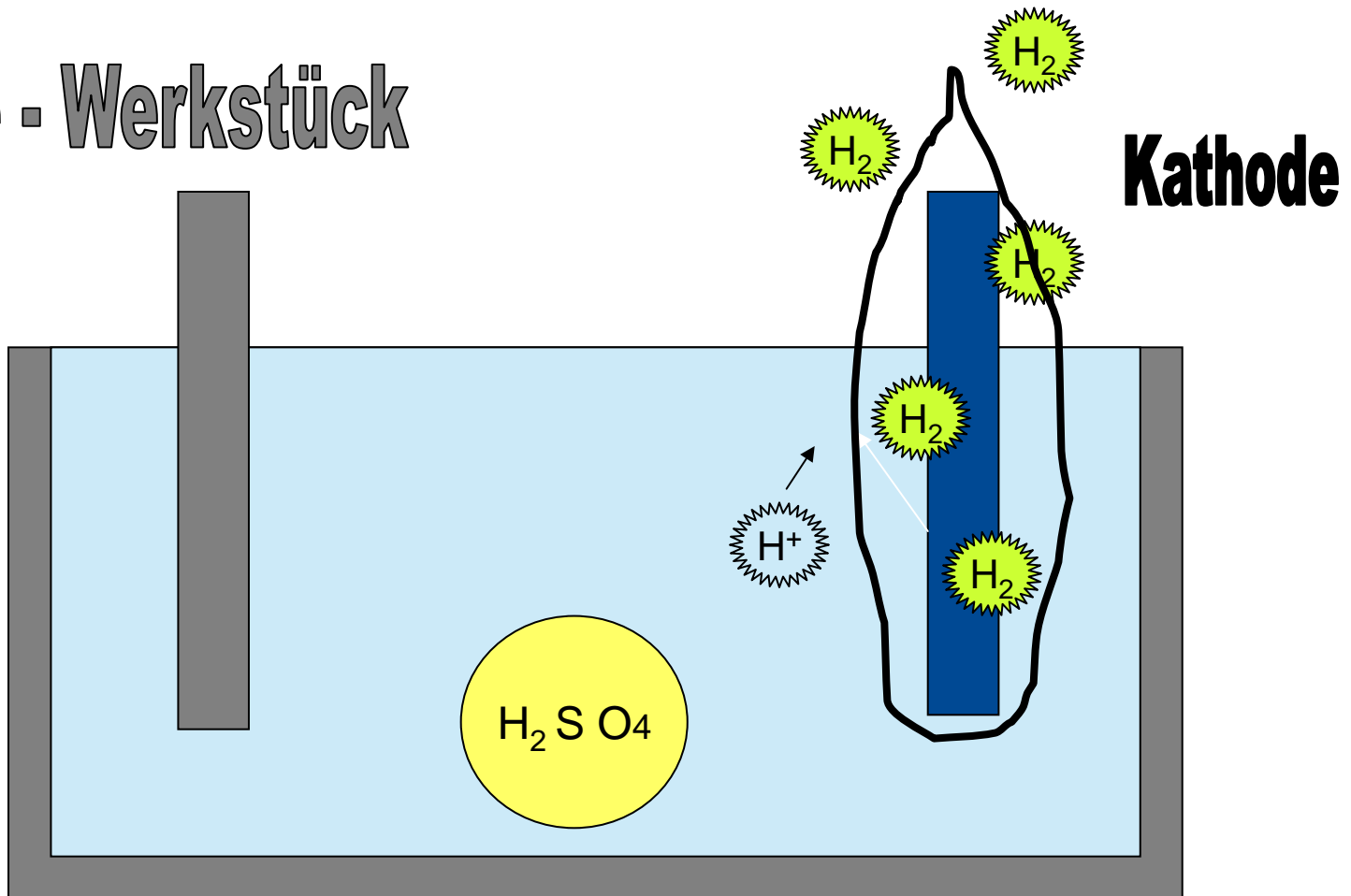




**Im Inneren der Umhüllungen wurden Kügelchen zur Verbesserung der Trennung von Gas und Flüssigkeit eingebracht**



## Anode - Werkstück





**Erste Vergleichsmessungen nach Schwefelsäureaerosolen in der Luft am Arbeitsplatz, vor und nach Einführung der Kathodenumhüllung, in drei Eloxalbetrieben (A, B, C)**

**Messungen erfolgten stationär am Eloxalelektrolyten und parallel dazu an der Bedienperson**

**In allen Betrieben waren keine zusätzlichen Emissionsmindernden Maßnahmen wirksam**

Schwefelsäureaerosol-Konzentrationen in mg/m <sup>3</sup>			
Stationär		Person	
ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung	ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung
0,12/ 0,44	0,027/ 0,024	1,24/ 0,31	0,021/ 0,030

**Anm.: Probenahmen jeweils an einer Messstelle (stat./pers.) an unterschiedlichen Tagen .../.../**

### Schwefelsäureaerosol-Konzentrationen in mg/m<sup>3</sup>

Stationär		Person	
ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung	ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung
1,5/ 0,34	0,058/ 0,12/ 0,054	0,093	0,031/ 0,032/ 0,040
0,44/ 0,32	0,027/ 0,023/ 0,048	0,19	0,031/ 0,025/ 0,059
* Defekte an der Kathodenumhüllung; ** ca. 15% defekt; *** ca. 80% defekt			
	*0,320		*0,093
	*0,340		*0,190
	**0,118		**0,096
	**0,119		**0,049
	***0,370		***0,160
	***0,420		***0,130

Anm.: Probenahmen jeweils an einer Messstelle (stat./pers.) an unterschiedlichen Tagen .../.../...

### Schwefelsäureaerosol-Konzentrationen in mg/m<sup>3</sup>

(Probenahmen zwischen Eloxalbädern in 2h-Schritten; 08:00 – 16:00)

Stationär		Person	
ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung	ohne Kathodenumhüllung	mit Kathodenumhüllung
1,314	0,14	0,525	0,17
1,481	0,45		
0,374	0,11		
0,097	0,17		

**1,00 (8h)**

**0,25 (8h)**

Die Probenahmen erfolgten in 2h-Schritten, da die Stromstärken je nach Werkstückoberflächen stark variieren (1,1 bis 6,2 kA)!



## **Fazit:**

**Die Kathodenumhüllung kann gerade mit Blick auf den neuen EU- Arbeitsplatz-Richtwert von 0,05 mg/m<sup>3</sup> eine gute Ergänzung der Schutzmaßnahmen zur Emissionsminderung von Schwefelsäureaerosolen sein.**

**Vergleichsmessungen erbrachten Emissionsminderungen bis um den Faktor 10. Defekte an der Kathodenumhüllung können die Wirksamkeit allerdings erheblich beeinträchtigen. Das Verfahren muss weiter untersucht werden.**

## **Verwertung der Erkenntnisse:**

**Einbringen der Informationen in die BGI 790-016  
„BG/BGIA-Empfehlungen für die Gefährdungsbeurteilung  
nach der Gefahrstoffverordnung, Galvanotechnik und  
Eloxieren“**

**.....als mögliches Emissionsminderndes Verfahren**