

Schwefelsäure an Arbeitsplätzen

Vergleichsmessungen der thorakalen und einatembaren Aerosolfractionen zur Umsetzung des IOELV

D. Breuer, P. Heckmann, K. Gusbeth, C. Engel, G. Schwab, M. Blaskowitz, A. Moritz

Zusammenfassung 2009 wurde in der Europäischen Richtlinie 2009/161/EU ein „Indicative Occupational Exposure Limit Value“ (IOELV) von $0,05 \text{ mg/m}^3$ für Schwefelsäureaerosole in der thorakalen Partikelfraktion veröffentlicht. Dieser ist von den Mitgliedstaaten innerhalb von zwei Jahren umzusetzen. Nur bei vergleichbar hohem Schutzniveau kann davon abgewichen werden. Zur Bestimmung der thorakalen Fraktion wurde ein Zyklon aus schwefelsäureresistentem Edelstahl gefertigt, der bei einem Volumenstrom von $5,34 \text{ l/min}$ die geeigneten Sammeleigenschaften (PM_{10}) zeigt. Zum Vergleich der thorakalen und der einatembaren Fraktion erfolgten 47 Parallelmessungen in 20 Betrieben. Bei geringen Mengen von Schwefelsäureaerosol in Arbeitsbereichen, d. h. Konzentrationen deutlich unterhalb des IOELV, treten nur kleine Unterschiede zwischen den thorakalen und den einatembaren Partikelkonzentrationen auf. Bei höheren Konzentrationen werden größere Tröpfchen messwertbestimmend. Für Konzentrationen $> 0,005 \text{ mg/m}^3$ für die thorakale Fraktion konnte ein Zusammenhang $c(T) \approx 0,35 c(E)$ abgeleitet werden. Daher kann das Fazit gezogen werden, dass die Grenzwerte der EU und der MAK-Kommission ($0,1 \text{ mg/m}^3$ E-Fraktion) ein Schutzniveau absolut vergleichbarer Höhe darstellen. Der rein numerisch höhere Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ stellt sogar größere Anforderungen an die Umsetzung.

Sulphuric acid at the workplace – comparative measurements between thoracic and inhalable aerosols for implementation of the IOELV

Abstract An Indicative Occupational Exposure Limit Value (IOELV) of 0.05 mg/m^3 for sulphuric acid aerosols in the thoracic particle fraction was published in European Directive 2009/161/EU in 2009. This has to be implemented by member states within two years. Deviations from this are only permitted in cases of a comparably high level of protection. To determine the thoracic fraction, a cyclone showing the desired collection characteristics (PM_{10}) at a volumetric flow rate of 5.34 l/min was fabricated out of sulphuric-acid-resistant stainless steel. To compare the thoracic and inhalable fractions, 47 parallel measurements were carried out in 20 companies. Where the quantities of sulphuric acid aerosol in work areas are low, i.e. concentrations well below the IOELV, there is little difference between the thoracic and inhalable particle concentrations. At higher concentrations, larger droplets have a marked effect on the measured values. For concentrations $> 0.005 \text{ mg/m}^3$ for the thoracic fraction, a relationship $c(T) \approx 0.35 c(E)$ was derived. It can therefore be concluded that the limit values of the EU and MAK Commission (0.1 mg/m^3 for the inhalable fraction) provide a level of protection in absolutely comparable height. The purely numerically higher value of 0.1 mg/m^3 is in fact even more difficult to implement.

Dr. rer. nat. Dietmar Breuer,
Dipl.-Ing. (FH) Petra Heckmann, Krista Gusbeth,
Dipl.-Chem. (FH) Carina Engel, Gregoria Schwab,
Morten Blaskowitz, Dipl.-Chem. (FH) Andreas
Moritz,
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

1 Einleitung

Schwefelsäure ist die wichtigste technische Säure; 2008 lag die Weltproduktion nach Aussage des Wirtschaftsinformationsdienstes „Market Publishers“ bei mehr als 195 Mio. t [1]. Die größte Menge (ca. 60 bis 70 %) wird in der Düngemittelindustrie eingesetzt; es gibt aber zahlreiche andere Branchen, die Schwefelsäure verwenden.

Schwefelsäure ist eine starke anorganische Säure, die schwere Verätzungen verursachen kann. Die International Agency for Research on Cancer (IARC) hat die Exposition gegenüber Stark-Säure-Nebeln, die Schwefelsäure enthalten, als „carcinogenic to humans“ eingestuft. Epidemiologische Studien haben ergeben, dass vermehrt Fälle von Kehlkopfkrebs sowie in einigen Fällen von Lungen- bzw. Nasenkrebs auftreten [2]. Das Expertengremium in Deutschland, die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MAK-Kommission), hat Schwefelsäure in die Kategorie 4 der krebserzeugenden Stoffe, also den Stoffen ohne genotoxisches Potenzial, eingestuft. Seit einigen Jahren empfiehlt die MAK-Kommission einen Luftgrenzwert für Schwefelsäure von $0,1 \text{ mg/m}^3$ für die einatembare Partikelfraktion [3]. Da aber bekannt war, dass das Scientific Committee for Occupational Exposure Limits to Chemical Agents (SCOEL) ebenfalls einen Luftgrenzwert für Schwefelsäure erarbeitet, hat der für die Festsetzung von verbindlichen Arbeitsplatzgrenzwerten in Deutschland zuständige Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) zunächst mit der Umsetzung der MAK-Empfehlung gewartet.

Ende 2009 veröffentlichte die Europäische Union (EU) mit der Richtlinie 2009/161/EU die dritte Ergänzung in der Liste der Indicative Occupational Exposure Limit Values (IOELV) [4] den neuen Grenzwert für Schwefelsäure und 18 weitere Stoffe. Den EU-Mitgliedstaaten verbleiben nun zwei Jahre, die Luftgrenzwerte in nationales Recht umzusetzen, wobei man durchaus vom IOELV abweichen kann.

Zunächst fällt beim IOELV der niedrige Zahlenwert von $0,05 \text{ mg/m}^3$ auf, aber auch die beiden Fußnoten sind sehr interessant. Die erste Fußnote verweist darauf, dass die verwendete Messmethode auf Querempfindlichkeiten zu anderen Schwefelverbindungen zu untersuchen ist. Hier wird der Tatsache Rechnung getragen, dass z. B. Sulfate sehr häufig vergesellschaftet mit Schwefelsäure vorkommen, sie aber keine toxikologische Bedeutung haben.

Neu in Europa ist, dass für die Schwefelsäure nun die thorakale Partikelfraktion als relevante Partikelfraktion genannt ist (zweite Fußnote). Hiermit wurde Neuland betreten: Zwar wird die thorakale Partikelfraktion schon lange in der Norm DIN EN 481 genannt [5], jedoch wurden bisher in Deutschland und in Europa noch keine Luftgrenzwerte mit Bezug zu dieser Partikelfraktion aufgestellt¹⁾. Es gibt aber bereits die

¹⁾Vgl. GESTIS International Limit Values, www.dguv.de/ifa/gestis-limit-values

Empfehlung eines Grenzwertes von $0,2 \text{ mg/m}^3$ für Schwefelsäure mit Bezug zur thorakalen Partikelfraktion in einigen kanadischen Bundesstaaten und von der American Conference of Governmental and Industrial Hygienists (ACGIH) [6].

Bei der thorakalen Fraktion werden Teilchen mit einem aerodynamischen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ zu 50 % der Teilchen erfasst. Sie liegt damit zwischen der Fraktion der einatembaren Partikel, die auch gröbere Partikel berücksichtigt, und der alveolengängigen Fraktion mit feineren Partikeln – wesentlich gebräuchlicher ist die thorakale Fraktion als Teilchenfraktion PM_{10} im Umweltsektor. Bisher gibt es nur wenige Messergebnisse zu thorakalen Aerosolen in Arbeitsbereichen.

Alle Staaten, in denen bisher ein Luftgrenzwert für Schwefelsäure für die einatembare Partikelfraktion gilt, stehen vor folgender Problematik: Setzen sie den Luftgrenzwert ohne Änderungen um, haben sie Messverfahren mit entsprechender Erfassungscharakteristik für Aerosole anzuwenden. Die Alternative wäre, an der einatembaren Partikelfraktion festzuhalten. Ein Vorteil der Beibehaltung der einatembaren Fraktion wäre sicherlich, dass auch zukünftig für die Überwachung die bisher angewendeten, bewährten Methoden eingesetzt werden könnten.

Für die Entscheidungsfindung zur Umsetzung des neuen Grenzwertes sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Ist das Verhältnis von thorakalen zu einatembaren Partikeln konstant?
- Kann man einen Umrechnungsfaktor ableiten?

Das Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) hat die Aufgabe übernommen, im Rahmen einer umfangreichen Messreihe Vergleichsuntersuchungen zur Messung von Schwefelsäuren in Arbeitsbereichen für die einatembare und die thorakale Fraktion durchzuführen.

Aus der Beantwortung der Fragen sollen dann die möglichen Konsequenzen für die Umsetzung des IOELV in Deutschland abgeleitet werden.

2 Probenahme der thorakalen Partikelfraktion

Die Probenahme von thorakalen Partikeln an Arbeitsplätzen wurde bisher eher selten durchgeführt; daher gibt es nur eine begrenzte Anzahl geeigneter Probenahmesysteme und die praktischen Erfahrungen damit sind begrenzt. Eine Möglichkeit ist der Einsatz von Zentrifugalabscheidern wie Zyklonen, die für die Probenahme von alveolengängigen Partikeln ausgelegt sind. Bei Zyklonen können die Probenahmebedingungen so modifiziert werden, dass sie für die Sammlung der thorakalen Partikelfraktion geeignet sind.

Zyklone müssen sehr präzise gearbeitet sein, um die gewünschte Partikelfraktion sauber zu erfassen. Diese hohen Anforderungen und die chemischen Eigenschaften der Schwefelsäure schränken die Auswahl des Materials für die Fertigung des Probenahmesystems stark ein. Metalle sind sehr präzise zu bearbeiten, jedoch werden die meisten Metalle von Schwefelsäure angegriffen und nur einige Edelmetalle sind ausreichend resistent. Kunststoffmaterialien wie Teflon oder Polypropylen, die hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber Schwefelsäure geeignet wären, sind sehr schwer präzise zu bearbeiten und haben nicht die notwendige Formstabilität.

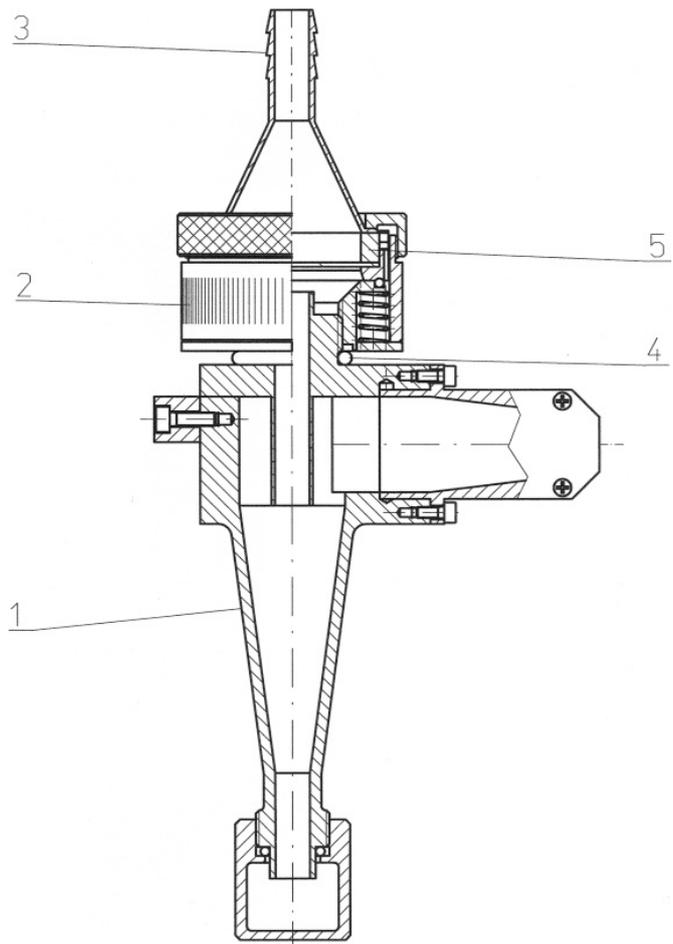


Bild 1. Schemazeichnung des 10-l-Zyklons. 1: Zyklon, 2: GSP-Filterhalter, 3: Ansaugstutzen, 4: Dichtring, 5: Filterkapsel

Eine weitere Anforderung an das Probenahmesystem ist der niedrige Grenzwert von $0,05 \text{ mg/m}^3$. Die erforderliche Bestimmungsgrenze von einem Zehntel des Grenzwertes gemäß DIN EN 482 [7] wäre demnach $0,005 \text{ mg/m}^3$. Dies entspricht genau dem Wert, der für die Bestimmungsgrenze von Schwefelsäure in der Messmethode ISO 21438-1 [8] für ein Probeluftvolumen 1 m^3 und ein Extraktionsvolumen von 4 ml angegeben ist. Daran ist gut zu erkennen, dass die in der Regel eingesetzte ionenchromatographische Analysemethoden an ihre Grenzen stößt. Die Anforderungen an den Messbereich des Verfahrens bedingen somit ein Probenahmesystem mit möglichst hoher Sammelrate. Der in den USA erhältliche Zyklon GK2.69 ist bei einem Volumenstrom von $1,6 \text{ l/min}$ für die thorakale Fraktion der Schwefelsäurenebel ausgelegt [9]. Bei Einsatz dieses Zyklons wären Probenahmedauern von 10 h erforderlich, um 1 m^3 Probeluftvolumen zu sammeln und die Anforderungen an den Mindestmessbereich zu erfüllen.

Das IFA hat sich daraufhin entschlossen, auf der Basis des im IFA gebräuchlichen Zyklons FSP-10 (Bild 1) ein Probenahmesystem zu entwickeln. Dieser Zyklon wird als Aluminiumversion im PGP-System [10] seit vielen Jahren für die Probenahme von alveolengängigen Stäuben bei einem Volumenstrom von 10 l/min eingesetzt (vgl. Bild 1). Im Rahmen seiner Entwicklung wurde eine Abscheidekurve erstellt. Hiernach wird bei einem Volumenstrom von $5,34 \text{ l/min}$ ein Abscheidegrad von 50 % für Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ erreicht [11]. Diese PM_{10} -Fraktion entspricht der in Abschnitt 6 der DIN ISO 7708



Bild 2. Versuchsaufbau aus zwei GSP-Systemen, zwei 10-l-Zyklonen und einem Zyklon GK 2.69.

definierten Konvention über die thorakale Partikelfraktion [12]. Die Suche nach dem geeigneten Material mit der notwendigen Schwefelsäurebeständigkeit ergab einen V4A-Stahl vom Typ 1.4404. Mit diesem Zyklon kann bereits bei dreistündiger Probenahme ein Probeluftvolumen von ca. 1 m³ gesammelt werden.

Die mechanische Werkstatt des IFA hat sechs Exemplare dieses Edelstahlzyklons angefertigt. Für die sehr aufwendige Bearbeitung von V4A-Stahl sind spezielle Werkzeuge erforderlich. Die Arbeitszeit für jedes einzelne Exemplar betrug etwa eine Woche. Die freie Verfügbarkeit dieses Zyklons wird daher, nicht zuletzt wegen des zu erwartenden hohen Anschaffungspreises, auf absehbare Zeit eingeschränkt sein.

3 Untersuchungsprogramm und Messergebnisse

3.1 Arbeitsbereiche

Schwefelsäure ist die mit Abstand wichtigste technische Säure und wird in zahlreichen völlig unterschiedlichen Industriezweigen eingesetzt. Messungen wurden in folgenden Arbeitsbereichen durchgeführt:

- Fertigung von Bleiakкумуляoren als Starterbatterien für die Automobilindustrie und als technische Batterien für elektrisch betriebene Flurförderfahrzeuge,
- Recycling von Bleiakкумуляoren,
- Ladestationen für Bleiakкумуляoren; große Einheiten von Bleiakкумуляoren werden als Notstromaggregate z. B. für die Sicherstellung des Telefonfestnetzes eingesetzt,
- elektrolytische Raffination von Kupfer in schwefelsauren Bädern,
- anodische Oxidation von Aluminium in schwefelsäurehaltigen Bädern zur Oberflächenveredlung,
- galvanische Prozesse mit schwefelsäurehaltigen Elektrolyten oder Beizbädern,
- Schwefelsäureherstellung (diese erfolgt zwar als geschlossener Prozess, an bestimmten Stellen könnte Schwefelsäure jedoch in geringen Mengen austreten),
- Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatprozess.

3.2 Probenahmen und Analysen

Für die Bestimmung der einatembaren Fraktion wurde der Probenahmekopf GSP [13] und für die Bestimmung der thorakalen Fraktion der IFA-Zyklon verwendet. Die Messungen der einatembaren und der thorakalen Fraktion wurden stets



Bild 3. Tankformation von Bleiplatten mit Schaum zur Vermeidung von Schwefelsäureaerosolen.

parallel als Doppelbestimmung und stationär ausgeführt (Bild 2). In den verschiedenen Bereichen wurden bis zu drei voneinander unabhängige Probenahmen durchgeführt. Das IFA verfügt über ein Exemplar des Zyklons GK2.69, der bei einigen Vergleichsmessungen als Einzelbestimmung parallel eingesetzt wurde. Insgesamt wurden 47 Messungen in 20 Betrieben durchgeführt. In der Tabelle ist aus jedem Betrieb jeweils eine Messung aufgeführt – soweit verfügbar mit den Ergebnissen der Parallelmessung mit dem Zyklon GK2.69. Für alle Probenahmesysteme wurden 37-mm-Quarzfaserfilter (Macherey Nagel, MN QF-10 oder Munktell T 295) zur Abscheidung der Schwefelsäuretröpfchen verwendet. Die Quarzfaserfilter wurden unmittelbar nach der Probenahme in 4 ml alkalische Elutionslösung (Na₂CO₃ 3,1 mmol/l, NaHCO₃ 0,55 mmol/l in Reinstwasser) gegeben und geschüttelt. Im Labor wurden die Extrakte filtriert und ionenchromatographisch analysiert [14].

4 Messergebnisse

4.1 Fabrikation von Bleiakкумуляoren

Der für die Schwefelsäureemissionen kritische Herstellungsschritt ist das sogenannte Formatieren der Bleiplatten, bei dem sie in einem schwefelsauren Bad erstmals elektrochemisch geladen werden. Dabei gibt es zwei grundsätzliche Prinzipien: Die Blockformation wird in der fertigen Batterie durchgeführt, bei der Tankformation werden die Bleiplatten in großen Tanks geladen und erst abschließend in die Gehäuse eingebaut.

Für die Freisetzung von Schwefelsäure ist die Tankformation eindeutig kritischer. Dieses Verfahren wird jedoch aus produktionstechnischen Gründen vielfach bevorzugt. Beim Laden von Bleiakkus entstehen Gasbläschen und bei deren Zerplatzen dann Tröpfchen, die in die Umgebung gelangen können. Man versucht das Austreten von Schwefelsäure zu minimieren. Dazu werden die Tanks abgedeckt oder man setzt ein Tensid zu, das eine Schaumschicht auf der Oberfläche bildet (Bild 3). Vollständig lässt sich das Austreten schwefelsäurehaltiger Tröpfchen jedoch nicht verhindern. Bei dieser Verfahrensweise können erhebliche Konzentrationen auftreten. Dabei macht die thorakale Fraktion etwa 40 % der einatembaren Fraktion aus.

Bei der Blockformation werden die Tröpfchen in der – bis auf eine kleine Entlüftungsöffnung – geschlossenen Batterie weitgehend zurückgehalten. Hier können, wie zu erwarten,

Ergebnisse der Parallelmessungen von Schwefelsäure in der thorakalen und der einatembaren Partikelfraktion.

Arbeitsbereich/Produktionsprozess	Partikelfraktion (Probenahmesystem)	Volumenstrom in l/min	Probe- nahmedauer in min	Schwefelsäure in mg/m ³	Anteil thorakaler Fraktion in %
Produktion von Bleiakumulatoren, Betrieb 1, Tankformation	E (GSP)	3,5	120	0,79	30
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,24	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,28	
Produktion von Bleiakumulatoren, Betrieb 2, Tankformation	E (GSP)	3,5	120	0,071	42
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,030	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,037	
Produktion von Bleiakumulatoren, Betrieb 2, Blockformation	E (GSP)	3,5	120	0,008	100
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,008	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,01	
Batterierecycling	E (GSP)	3,5	180	0,024	42
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,011	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,011	
Laden von Notstromversorgungen, Betrieb 1	E (GSP)	3,5	300	0,0042	85
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0036	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,005	
Laden von Notstromversorgungen, Betrieb 2	E (GSP)	3,5	360	0,0023	85
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0019	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,004	
Laden von Notstromversorgungen, Betrieb 3	E (GSP)	3,5	240	< 0,002	-
	T (IFA Zyklon)	5,3		< 0,002	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,007	
Laden von Notstromversorgungen, Betrieb 4	E (GSP)	3,5	300	< 0,001	-
	T (IFA Zyklon)	5,3		< 0,001	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,004	
Laden von Staplerbatterien, Betrieb 1, Laden der Batterien außerhalb des Staplers	E (GSP)	3,5	240	0,0066	82
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0053	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,007	
Laden von Staplerbatterien, Betrieb 2, Batterie verbleibt im Stapler	E (GSP)	3,5	240	0,0063	82
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0052	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,0080	
Laden von Staplerbatterien, Betrieb 3, Batterie verbleibt im Stapler	E (GSP)	3,5	240	0,0042	82
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0034	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		< 0,007	
Kupferraffination, Betrieb 1	E (GSP)	3,5	120	0,024	24
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,006	
	T (Zyklon GK2.69)	-*		-	
Kupferraffination, Betrieb 2	E (GSP)	3,5	180	0,031	54
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,017	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,023	
Eloxieren von Aluminium, Betrieb 1	E (GSP)	3,5	120	0,040	52
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,021	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,021	
Eloxieren von Aluminium, Betrieb 2	E (GSP)	3,5	240	0,021	36
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0073	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,0075	
Galvanik, Beizbad, Betrieb 1	E (GSP)	3,5	240	0,0087	64
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0056	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,0077	
Galvanik, Verkupfern, Betrieb 2	E (GSP)	3,5	240	0,023	31
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0072	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,0082	
Galvanik, Beizbad, Betrieb 3	E (GSP)	3,5	240	0,032	31
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,010	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,016	
Schwefelsäuresynthese, Kontakanlage	E (GSP)	3,5	240	0,0071	73
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,0052	
	T (Zyklon GK2.69)	1,6		0,0088	
Titandioxid Produktion, Betrieb 1, TiO ₂ -Filtration	E (GSP)	3,5	180	0,019	57
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,011	
	T (Zyklon GK2.69)	-*		-	
Titandioxid Produktion, Betrieb 2 TiO ₂ -Filtration	E (GSP)	3,5	180	0,076	31
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,024	
	T (Zyklon GK2.69)	-*		-	
Titandioxid Produktion, Betrieb 1, Dünnsäure-Rückgewinnung	E (GSP)	3,5	180	0,041	63
	T (IFA Zyklon)	5,3		0,026	
	T (Zyklon GK2.69)	-*		0,030	

* keine Messung vorgenommen

größere Tröpfchen nicht austreten und die Schwefelsäurekonzentration ist wesentlich niedriger als in der Tankformation.

4.2 Recycling von Bleiakкумуляtoren

Recyclingprozesse gewinnen immer mehr an Bedeutung. Um das Blei für einen erneuten Einsatz zu gewinnen, werden entleerte Altbatterien zerkleinert und die Kunststoffteile sowie die Bleiplatten über ein Förderband zur Sortierung transportiert. Die Batterien werden vor dem Zerkleinern entleert, doch Reste der anhaftenden Schwefelsäure konnten in der Nähe des Zerkleinerers nachgewiesen werden. Auch hier macht die thorakale Fraktion etwa 40 % einatembaren Fraktion aus.

4.3 Batterieladung

Beim Wiederaufladen von gewerblich genutzten Bleiakkus wurden Messungen an Ladestationen für Gabelstapler und in Batterieräumen für Notstromaggregate durchgeführt.

Bei den Ladestationen für Gabelstapler gab es zwei grundsätzliche Vorgehensweisen: Stapler mit Wechselbatterie und Stapler, die direkt an die Ladestation angeschlossen werden. Bei Wechselbatterien werden die Akkueinheiten mit einem Kran aus dem Stapler gehoben und anschließend wird eine neue geladene Einheit eingesetzt. Nach wenigen Minuten ist der Austausch durchgeführt und der Stapler wieder einsatzbereit. Gleichzeitig wird die entleerte Batterieeinheit an eine Ladestation angeschlossen und der neue Ladezyklus eingeschaltet. Bei der zweiten Variante verbleiben die Batterien während des Ladevorgangs im Stapler. In Notstromaggregaten, wie sie z. B. für die Telekommunikation benötigt werden, müssen größere Einheiten von miteinander verbundenen Bleiakкумуляtoren für mehrere Stunden die Stromversorgung übernehmen können. In Deutschland ist z. B. sichergestellt, dass das Telefonfestnetz für mindestens sechs Stunden ohne externe Stromversorgung betrieben werden kann. Solche Systeme werden normalerweise in der sogenannten Erhaltungsladung betrieben, d. h. bei relativ niedrigen Ladeströmen wird der volle Ladezustand gehalten. Für die Messungen im Rahmen dieses Projektes wurden die Systeme vorher teilweise entladen und der volle Ladestrom angelegt.

Wie schon in der Blockformation bei der Fabrikation sind die Batteriesysteme beim Wiederaufladen geschlossen und es können nur geringe Mengen über Entlüftungsöffnungen austreten. Die Messzeit musste hier auf bis zu 6 h ausgedehnt werden, um Schwefelsäure nachweisen zu können. Die gemessenen Konzentrationen sind sehr niedrig und der Anteil der thorakalen Fraktion macht etwa 80 % der einatembaren Aerosole aus.

4.4 Kupferraffination

Kupfer ist für die Elektroindustrie von elementarer Bedeutung. Da sein Vorkommen als Rohstoff begrenzt ist, hat der Anteil an Recyclingkupfer kontinuierlich zugenommen und liegt in Deutschland mittlerweile deutlich über 50 % (2009:

56,7 %) [15]. Das Rohkupfer wird am Ende des Recyclingprozesses in großen Bädern zu 99,99%igem Elektrolytkupfer raffiniert. Die Elektrolyse erfolgt bei Temperaturen von ca. 60 °C.

Bei der Kupferraffination werden zwei Typen von Bädern eingesetzt. Das Kupfer wird in Bädern, bei denen sowohl Anode als auch Kathode aus Kupfer bestehen, von der Anode abgelöst und auf der Kathode abgeschieden. In diesen Bädern steigen keine Gasblasen auf. Im zweiten Typ bestehen die Anoden aus Blei, hier können während des Prozesses Gasblasen (Sauerstoff) aufsteigen. Bäder mit Bleianoden müssen in den Produktionsprozess integriert werden, um

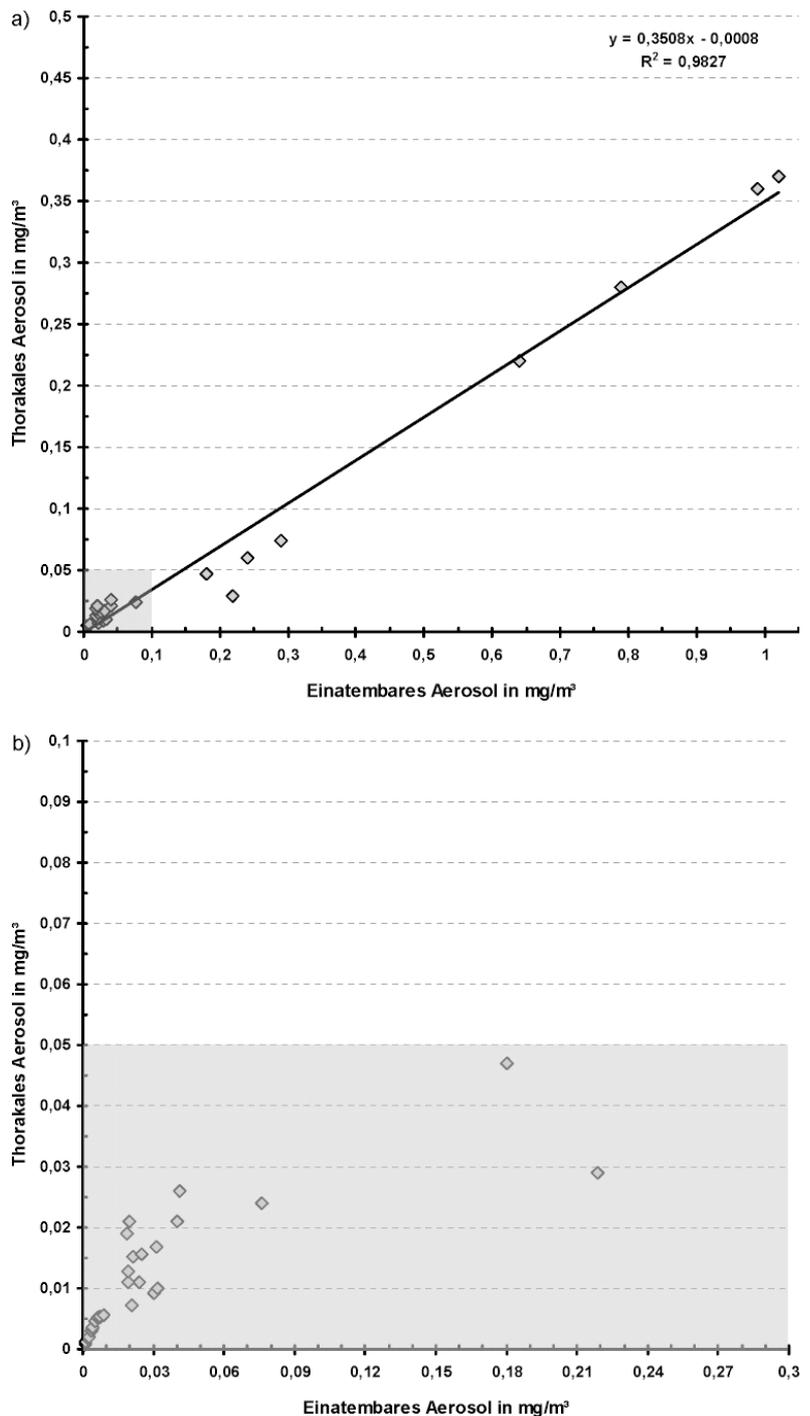


Bild 4: a) Gegenüberstellung der einatembaren und der thorakalen Fraktion bei Messwerten > 0,005 mg/m³ für die thorakale Fraktion. b) Gegenüberstellung der einatembaren und der thorakalen Fraktion bei Messwerten < 0,05 mg/m³ für die thorakale Fraktion.

zu verhindern, dass sich die Badlösungen mit Kupfer anreichern, und so sicherzustellen, dass eine für den Prozess günstigste Badzusammensetzung erhalten bleibt. Insbesondere in der Nähe dieser Bäder können Schwefelsäurenebel in größeren Konzentrationen auftreten. Bei der Kupferraffination wurden recht hohe Schwefelsäurekonzentrationen mit einem geringen Anteil an thorakalen Aerosolen gemessen.

4.5 Eloxierung von Aluminium

Eloxieren ist die wichtigste Möglichkeit, Aluminium beständig zu machen. Dazu wird in schwefelsauren Bädern anodisch eine dichte Schicht von Aluminiumoxid auf die Oberfläche oxidiert. Diese nur wenige Mikrometer dicke Schicht von Al_2O_3 (ca. 5 bis 25 μm) wird z. B. auf Fensterprofile, Gartenstühle oder auch Torpfosten von Fußballtoren aufgebracht, um sie langfristig vor Witterungseinflüssen zu schützen. Problematisch ist bei diesem Verfahren, dass parallel an der Kathode Wasserstoff entsteht. Die an der Oberfläche entstehenden Blasen erzeugen beim Zerplatzen Tropfen. Auch hier beträgt der Anteil der thorakalen Fraktion bezogen auf die einatembare Fraktion nur 40 bis 50 %.

4.6 Galvanische Prozesse

In zahlreichen galvanischen Prozessen dient Schwefelsäure als Badsäure. Auch bei diesen Vorgängen können Gasblasen austreten, die zum Entstehen von Schwefelsäuretröpfchen führen können. Beim Beizen wird die Oberfläche von metallischen Materialien gereinigt und angeätzt, um sie für weitere Verarbeitungsprozesse vorzubereiten. Das Verkupfern von Oberflächen läuft ebenfalls in schwefelsauren Kupfersulfatbädern ab. Die Tropfen haben eine mit den anderen o. g. elektrochemischen Verfahren vergleichbare Größenverteilung.

4.7 Schwefelsäureproduktion

Die Produktion von Schwefelsäure über das Kontaktverfahren ist ein geschlossener Prozess. Schwefelsäure kann nur an bestimmten Stellen in sehr geringen Mengen austreten. Weiterhin sind Schwefelsäureanlagen offen gebaut, d. h. sie sind nicht von einem Gebäude umgeben, sodass sich die geringen Mengen frei gesetzter Schwefelsäure rasch verdünnen. Die in sehr geringen Mengen frei werdenden Tropfen sind überwiegend der thorakalen Fraktion zuzuordnen.

4.8 Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfatprozess

In Deutschland wird das wichtigste Weißpigment Titandioxid nach dem Sulfatprozess hergestellt. Dabei wird das gefällte Titandioxid aus einer schwefelsauren Lösung filtriert. Während dieses Filtrationsprozesses können Tröpfchen entstehen. Ein weiterer Prozess, bei dem Schwefelsäuretröpfchen auftreten können, ist die Rückgewinnung der sogenannten Dünnsäure. Hier wird die abfiltrierte Schwefelsäure zurückgewonnen und dem Produktionsprozess wieder zugeführt. Im Verlauf der Reinigungsprozesse muss die Schwefelsäure erneut filtriert werden, auch bei diesen Filtrationen können Schwefelsäurenebel auftreten. Der Anteil der thorakalen Aerosole liegt bei ca. 50 %.

5 Diskussion der Ergebnisse

Eine Übersicht der Messergebnisse ist in der Tabelle zusammengestellt. Aufgeführt sind die Messungen, bei denen der

Zyklon GK2.69 parallel eingesetzt wurde. Bedingt durch den geringen Durchsatz beim Zyklon GK2.69 lagen die Ergebnisse bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen häufig unter der Bestimmungsgrenze. Bei höheren Konzentrationen waren die Übereinstimmungen mit dem IFA-Zyklon zufriedenstellend.

Der Vergleich der Werte für die einatembaren und die thorakalen Tröpfchen zeigt ein eindeutiges Bild. Bei niedrigen Konzentrationen ($< 0,005 \text{ mg/m}^3$ für die thorakale Fraktion) überwiegen kleine Tröpfchen und der Anteil der thorakalen Fraktion kann bis zu 100 % der auftretenden Tröpfchen ausmachen. Derartige Verteilungen findet man, wenn die Ausbreitung eines gebildeten Aerosols durch Ummantelung der Quelle verhindert wird, wie z. B. beim Laden von Bleiakkulatoren.

Anders stellt sich die Situation dar, wenn die Aerosole an der Entstehungsquelle nicht oder nur unvollständig abgeschieden werden. Hier sind die Konzentrationen durchweg höher und die thorakale Fraktion macht nur noch ca. 30 bis 50 % des einatembaren Aerosols aus.

Die **Bilder 4** (a und b) wurden aus allen Einzelwerten erstellt. In Bild 4a sind nur die Werte gegenübergestellt, die größer als ein Zehntel des IOELV ($> 0,005 \text{ mg/m}^3$ thorakale Fraktion) waren. Aus der Darstellung ergibt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den beiden Aerosolfractionen, wie am Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,9827$ zu erkennen ist. Mit der Steigung der Geraden kann aus dem Ergebnis für die einatembare Fraktion der Anteil der thorakalen Fraktion berechnet werden, der Achsenabschnitt kann vernachlässigt werden.

Die graue Fläche kennzeichnet den Bereich des IOELV von $0,05 \text{ mg/m}^3$ (T) und des MAK-Vorschlags von $0,1 \text{ mg/m}^3$ (E). In Bild 4b sind zusätzlich die Messwerte aufgeführt, bei denen ein Messwert $< 0,005 \text{ mg/m}^3$ für die thorakale Fraktion ermittelt wurde. Nach oben wurde der Ausschnitt auf alle Messwerte begrenzt, bei denen der IOELV nicht überschritten wurde ($< 0,05 \text{ mg/m}^3$ thorakale Fraktion, im Bild grau markiert). Der höhere Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ für die einatembare Fraktion erweist sich als strengere Bewertungsgrundlage. Bei zwei Messungen wurde die Konzentration von $0,1 \text{ mg/m}^3$ für die einatembare Fraktion deutlich überschritten, wohingegen die Konzentration für die thorakale Fraktion noch unter $0,05 \text{ mg/m}^3$ lag. Im Bereich kleiner Konzentrationen kann man keinen linearen Zusammenhang zwischen einatembarem und thorakalem Aerosol erkennen.

6 Fazit

Bei geringen Mengen an Schwefelsäureaerosol in Arbeitsbereichen treten nur kleine Unterschiede zwischen den Messwerten für die thorakale und die einatembare Partikelfraktion auf. Meist handelt es sich um weitgehend geschlossene Systeme, aus denen größere Tröpfchen nicht austreten. Die Konzentrationen bleiben hier jedoch in allen Fällen weit unter den Grenzwertempfehlungen der EU und der MAK-Kommission.

Wurden höhere Schwefelsäurekonzentrationen gemessen, die auch in der Größenordnung der Grenzwertempfehlungen oder darüber lagen, handelte es sich immer um Verfahren, bei denen in offenen Systemen Tröpfchen, z. B. durch Blasenbildung, erzeugt werden und diese dann in die Atemluft gelangen konnten.

Bei Messwerten in Höhe der vorgeschlagenen Grenzwerte machte die einatembare Fraktion stets mehr als die Hälfte der Gesamtbelastung durch Schwefelsäure aus. Stellt man nun die Grenzwertvorschläge der EU und der MAK-Kommission gegenüber, kann das Fazit gezogen wer-

den, dass diese beiden Grenzwerte ein absolut vergleichbar hohes Schutzniveau bieten. Dabei stellt der rein numerisch höhere Wert von $0,1 \text{ mg/m}^3$ für die einatembare Fraktion sogar höhere Anforderungen an die Umsetzung.

Literatur

- [1] Schwefelsäure: Weltmarktausblick und Prognose. Pressemitteilung. Birmingham, United Kingdom: Market Publishers 2009.
- [2] Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids and other industrial chemicals. IARC monograph summary. Vol. 54. Hrsg.: International Agency for Research on Cancer (IARC), Lyon 1992. monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol54/volume54.pdf
- [3] MAK- und BAK-Werte-Liste 2010. Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Weinheim: Wiley-VCH 2010.
- [4] Richtlinie 2009/161/EU der Kommission vom 17. Dezember 2009 zur Festlegung einer dritten Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten in Durchführung der Richtlinie 98/24/EG des Rates und zur Änderung der Richtlinie 2000/39/EG. ABl. EU Nr. L 338 vom 19. Dezember 2009, S. 87-89.
- [5] DIN EN 481: Arbeitsplatzatmosphäre; Festlegung der Teilchengrößenverteilung zur Messung luftgetragener Partikel. Berlin: Beuth 1993.
- [6] Strong inorganic mists containing sulfuric acid (Carcinogen profile). Hrsg.: Carex Canada, School of Environmental Health, Vancouver, Kanada März 2009, updated März 2010. www.carexcanada.ca/en/sulfuric_acid_mists.pdf
- [7] DIN EN 482: Arbeitsplatzatmosphäre – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe. Berlin: Beuth 2006.
- [8] ISO 21438-1: Arbeitsplatzatmosphäre – Bestimmung anorganischer Säuren durch Ionenchromatographie – Teil 1: Nichtflüchtige Säuren (Schwefelsäure und Phosphorsäure). Berlin: Beuth 2007.
- [9] Kenny, L. C.; Gussman, R. A.: Characterization and modelling of a family of cyclone aerosol preseparator. J. Aerosol Sci. 28 (1997), S. 677-688.
- [10] Vom BIA empfohlene Probenahmegeräte- und Verfahren (Kennzahl 3005). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 19. Lfg. XI/97. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappdigital.de/3005
- [11] Cossey, J. R.; Vaughan, N. P.: A higher flow-rate cyclone for determination of respirable dust. Ann. Occup. Hyg. 31 (1987) Nr. 1, S. 39-52.
- [12] DIN 7708: Luftbeschaffenheit – Festlegung von Partikelgrößenverteilungen für die gesundheitsbezogene Schwebstaubprobenahme. Berlin: Beuth 1995.
- [13] Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubfraktion (E-Staub) (Kennzahl 3010). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 27. Lfg. X/01. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappdigital.de/3010
- [14] Breuer, D.; Gusbeth, K.: Anorganische Säuren, partikular: Phosphorsäure, Schwefelsäure (Kennzahl 6173). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 46. Lfg. XII/10. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin. Berlin: Erich Schmidt 1989 – Losebl.-Ausg. www.ifa-arbeitsmappdigital.de/6173
- [15] Metallstatistik 2009. Hrsg.: Wirtschaftsvereinigung Metalle (WVM), Berlin 2009. www.wvmmetalle.de/wvmprofi/medien/doc_6693_201072815934.pdf.