

Expositionsbeschreibung

Verzinken in galvanotechnischen Betrieben

1 Allgemeines

Die Gefahrstoffverordnung [1] fordert den Arbeitgeber in §§ 7 und 9 auf, zu ermitteln, ob die Arbeitsplatzgrenzwerte eingehalten sind. Dies kann durch Arbeitsplatzmessungen oder durch andere gleichwertige Beurteilungsverfahren erfolgen. Falls keine Arbeitsplatzgrenzwerte vorliegen, ist die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen durch geeignete Beurteilungsmethoden nachzuweisen.

Diese Expositionsbeschreibung kann entsprechend § 7 Gefahrstoffverordnung zur Gefährdungsbeurteilung bei der Festlegung der Maßnahmen verwendet werden. Darüber hinaus kann bei der Gefährdungsbeurteilung gemäß § 5 Arbeitsschutzgesetz [2] und § 3 Betriebssicherheitsverordnung [3] diese Expositionsbeschreibung mit herangezogen werden. Die Verpflichtungen zum Einsatz von Stoffen und/oder Verfahren mit geringerem Risiko, zur Beachtung der Rangfolge der Schutzmaßnahmen und zur Unterrichtung und Unterweisung der Beschäftigten usw. bleiben bestehen.

2 Anwendungsbereich

Diese Expositionsbeschreibung umfasst das galvanische Verzinken aus cyanidischen und sauren Elektrolyten incl. den Vorbehandlungsverfahren (Reinigen, Beizen) und den Nachbehandlungsverfahren (Passivieren, Chromatieren) nach dem Beschichten.

Es werden Kriterien festgelegt für die unmittelbare Anwendung von Schutzmaßnahmen bei gleichzeitigem Verzicht auf eine messtechnische Überwachung beim Einsatz dieser Produkte.

3 Arbeitsverfahren

3.1 Vorbehandlung/ Beschichtung/ Nachbehandlung

Alkalisches Reinigen

Beim Entfetten oder Reinigen werden Oberflächen von Fetten, Ölen, Wachsen und anderen Schmutzschichten befreit. Das alkalische Reinigen erfolgt im Allgemeinen mit Natronlauge mit Konzentrationen bis 50 g/L Natriumhydroxid, gegebenenfalls bei Temperaturen bis 80 °C als Abkochentfettung, unter Anwendung von Ultraschall oder besonderer Waschverfahren, z. B. Druckflutung.

Beizen

Beizen ist das Entfernen von Oxiden und anderen Metallverbindungen von der Werkstückoberfläche. Es kann chemisch oder elektrolytisch erfolgen. Zum Beizen werden Salzsäure (ca. 20 %ig), Schwefelsäure (15 bis 50 %ig) und Phosphorsäure (ca. 20 %ig) eingesetzt. Wasserstoffentwicklung, Badtemperatur und Badbewegung verursachen eine mehr oder weniger starke Aerosolbildung.

Verzinken - cyanidisch

Beim cyanidischen Verzinken wird Zink galvanisch aus einem Elektrolyten, hergestellt aus Zinkoxid (8 bis 13 g/L), Kaliumcyanid (65 g/L) und Natriumhydroxid (70 bis 75 g/L), abgeschieden.

Die Elektrolyttemperatur beträgt ca. 20 °C. Die Aerosolbildung ist verfahrensbedingt gering. Die Stromausbeute ist aber anders als beim Verzinken - sauer kleiner als 100 %. Sie variiert mit der Temperatur, dem Cyanidgehalt und der Stromdichte. Mit steigender Stromdichte verringert sich die Stromausbeute. Diese beträgt z. B. bei einer Stromdichte von 6 A/dm² nur noch 50 %. Die Abnahme ist durch eine erhöhte Wasserstoffabscheidung bedingt, die eine gesteigerte Aerosolbildung bewirkt.

Verzinken - sauer

Klassische saure Zinkelektrolyte beruhen auf Sulfat- oder Chloridbasis. Stark saure Elektrolyte (pH < 3) werden vor allem für einfache Geometrien (Draht, Rohr, Band) eingesetzt. Schwach saure Elektrolyte (pH > 3) enthalten zur Verbesserung von Streuung und Leitfähigkeit häufig Ammoniumsalze. Die Stromausbeute liegt bei 98 bis 100 %, eine Gasentwicklung ist nicht zu erkennen. Die Zinkkonzentrationen liegen in stark sauren Elektrolyten bei 140 bis 190 g/L, in schwach sauren dagegen bei 15 bis 45 g/L. Die Badtemperatur beträgt ca. 30 bis 35 °C. Eine Aerosolbildung findet nicht statt, außer beim Betrieb luftbewegter Bäder.

Chromatieren/ Passivieren

Chromatieren und Passivieren sind häufig nach dem Verzinken eingesetzte Nachbehandlungsverfahren, bei dem auf der Zinkoberfläche stromlos eine Passivierungsschicht erzeugt wird. Eine Passivierungsschicht kann die Korrosion des Zinks (Weißrost) sehr lange hinauszögern. Sie dienen somit als Korrosions- und Anlaufschutz und verbessern die Lackhaftung bei nachträglicher Lackierung.

Durch das Chromatieren werden u. a. transparente, glänzende, gelbe, olivfarbene, blaue und schwarze Deckschichten erzeugt. Die meist schwefelsauren Chromatierlösungen enthalten 1 bis 30 g/L Chromtrioxid. Die Badtemperatur beträgt ca. 20 °C, eine Aerosolbildung findet nicht statt. Beim Blaupassivieren werden dreiwertige Chromverbindungen (Chromsulfat) ggf. unter Zusatz von Cobaltsulfat eingesetzt.

In den letzten Jahren wurden auch Chrom(VI)-freie Passivierungen entwickelt, welche aber z. T. nicht die gleiche Korrosionsbeständigkeit erreichen, wie die Chrom(VI)-haltigen Passivierungen. Durch die neue EU-Gesetzgebung ist die Chromatierung mit Chrom(VI) für die Anwendung im Automobilbau (PKW < 3,5 t) und bei Hausgeräten verboten.

Das relativ neue Verfahren der Dickschichtpassivierung von Zinkschichten verbindet die Vorteile der Chrom(VI)-Freiheit und einer guten bis sehr guten Korrosionsbeständigkeit.

3.2 Anlagentechnik

Es wurden Betriebe mit repräsentativer Anlagentechnik für das cyanidische bzw. saure Verzinken berücksichtigt.

Badbedienung mit Hebezeug, Kran oder Hand betätigtem Beschickungsgerät

Die Bedienperson führt das Werkstück mit dem Beschickungsgerät oder dem Kran zum Elektrolyten.

Automatische Anlage

Das Eintauchen in die jeweiligen Elektrolyte, Vorbehandlung und Nachbehandlung wird automatisch gesteuert, d. h. programmiert. Die Bedienpersonen arbeiten nicht direkt am Elektrolyten. Die Werkstücke werden außerhalb der Anlage auf spezielle Warenträger (Gestelle) aufgesteckt.

Mehrere Gestelle werden an einem Warenträger befestigt, der vom Beschickungsgerät der Anlage aufgenommen und programmgesteuert durch die Anlage geführt wird (Gestellverzinkung). Bei Massenartikeln und je nach Oberflächenbehandlung kann dies auch mittels Einhängetrommeln geschehen (Trommelverzinkung).

Zur Erzielung der geforderten Oberflächenqualität kann es notwendig sein, dass die im Beschickungsbad eingehängten Werkstücke durch eine Vorrichtung an der Kathodenschiene bewegt werden oder aber die Anode als Wanderanode z. B. bei großflächigen Blechen oder Zylindern

dern bewegt wird. Um mit höheren Stromdichten arbeiten zu können, kann auch eine Elektrolytbewegung angewandt werden. Dies erfolgt durch Umpumpen oder durch Einblasen gereinigter Druckluft.



Abb.1: Bedienung mit handgeführtem Beschickungsgerät

4 Gefahrstoffe

Gefahrstoffe	Luftgrenzwerte (AGW) mg/m ³ Kriterien zur Befundermittlung nach TRGS 402 Abschnitt 5.3
Cyanide	kein verbindlicher AGW 2 (MAK nach DFG)
Natrimhydroxid	kein verbindlicher AGW 2 (LIG)
Cyanwasserstoff	kein verbindlicher AGW 2,1 (MAK nach DFG)
Chrom(VI)-Verbindungen	kein verbindlicher AGW Stand der Technik (95 Perzentil) beim Chromatieren entsprechend BGI 790-016:0,004
Schwefelsäure	kein verbindlicher AGW 0,1 (MAK nach DFG)
Chlorwasserstoff	kein verbindlicher AGW 3 (MAK nach DFG)
Bor und seine Verbindungen	kein verbindlicher AGW
Benzaldehyd	kein verbindlicher AGW
Propan-2-ol	500 (AGW)
Cobalt und seine Verbindungen	kein verbindlicher AGW

Tabelle 1: Relevante Gefahrstoffe beim galvanotechnischen Verzinken (sauer und cyanidisch)

- LIG = Liste internationaler Grenzwerte
- DFG = Deutsche Forschungsgemeinschaft „MAK- und BAT-Werte-Liste 2008“ [6]
- AGW = Arbeitsplatzgrenzwert entsprechend TRGS 900
- BGI = Berufsgenossenschaftliche Information [7]

5 Gefahrstoffexposition

Die den Auswertungen zugrunde liegenden Messergebnisse wurden im Jahr 2008 in zwei Betrieben an unterschiedlichen Anlagen unter „worst-case-Bedingungen“ gewonnen. Die Messungen erfolgten direkt stationär am jeweiligen Elektrolyten und überwiegend ohne absaugtechnische Maßnahmen an den Elektrolyten bzw. lufttechnische Maßnahmen im Raum (RLT-Anlage). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

In einer zweiten Auswertung aus der BGIA-Expositionsdatenbank „MEGA“ wurden alle bei der BGETE vorliegenden Messdaten bis Dezember 2008 ausgewertet (siehe Tabelle 4). Die Messungen erfolgten sowohl stationär als auch an der Person. Unberücksichtigt bleibt bei der Auswertung das Vorhandensein wirksamer Absaugmaßnahmen an den Elektrolyten oder im Raum.

5.1 Übersicht über die Messwerte unter „worst-case-Bedingungen“

Die Messungen erfolgten stationär, direkt am Elektrolyten. An diesen Messstellen halten sich Mitarbeiter nur kurzzeitig, z. B. bei der Probennahme aus dem Elektrolyten, auf. Parallel dazu erfolgten auch Messungen (mit Expositionsbezug) am Bedienplatz. Der Bedienplatz befindet sich vor der Anlage. Hier werden die Trommeln beschickt und entleert bzw. die bestückten Gestelle aufgenommen bzw. Teile abgenommen.

Firma A: Verzinken-cyanidisch

Anm.: Alle Verzinkungsanlagen befinden sich in einer Halle ohne RLT-Anlage, d. h. es besteht nur eine natürliche Lüftung im Raum. An den Elektrolyten befindet sich nur in einem Fall eine Absaugung (siehe Spalte „Absaugung“), alle anderen Elektrolyte besitzen keine Absaugung.

Anlage	Elektrolyt	Gefahrstoffe	Messwerte mg/m ³ stationär	Absaugung/ RLT-Anlage	Bemerkungen
Automat Zink-Trommel-anlage 1	Cyan. Zink	Cyanide HCN NaOH	< 0,05 0,15 < 0,04	-	Luftreinblasung im Gelbchrom
	Gelbchromatieren	Chrom(VI)-Verbindungen	< 0,005		
	Beizen	H ₂ SO ₄	0,036		
	Entfetten	NaOH	< 0,04		
	-	Chrom(VI)-Verbindungen Cyanide HCN NaOH	< 0,005 < 0,05 < 0,1 < 0,04		Messung am Beschickungsplatz vor der Anlage
Automat Zink-Gestell-anlage 3 (6m-Anlage)	Cyan. Zink	Cyanide HCN NaOH	< 0,05 0,12 < 0,04	Randabsaugung am Zinkelektrolyt	Luftreinblasung im Gelbchrom
	Gelbchromatieren	Chrom(VI)-Verbindungen	< 0,005		
	Beizen	H ₂ SO ₄	< 0,01		
	Entfetten	NaOH	< 0,04		
	-	Chrom(VI)-Verbindungen Cyanide HCN NaOH	< 0,005 < 0,05 < 0,1 < 0,04		Messung am Beschickungsplatz vor der Anlage
Automat Zink-Gestell-anlage 2 (2m-Anlage)	Cyan. Zink	Cyanide HCN NaOH	< 0,05 0,17 < 0,04	-	Luftreinblasung im Gelbchrom
	Gelbchromatieren	Chrom(VI)-Verbindungen	< 0,005		
	Beizen	H ₂ SO ₄	0,027		
	Entfetten	NaOH	< 0,04		
	-	Chrom(VI)-Verbindungen Cyanide HCN NaOH	< 0,005 < 0,05 < 0,1 < 0,04		Messung am Beschickungsplatz vor der Anlage

Tabelle 2: Zusammenstellung der Daten beim cyanidischen Verzinken

Probenahmen erfolgten stationär jeweils über zwei Stunden, repräsentativ während der Arbeitsschicht. Die stationären Messungen sind ohne Expositionsbezug unter „worst-case-Bedingungen“ erfolgt, es hält sich kein Mitarbeiter längere Zeit an dieser Stelle direkt am Elektrolyten auf. Ausnahme sind die stationären Messungen am Beschickungsplatz, diese haben einen Expositionsbezug.

RLT-Anlage = Raumlufttechnische Anlage

Firma B: Verzinken- sauer

Anm.: Alle Verzinkungsanlagen befinden sich in einer Halle mit RLT-Anlage, d.h. 5 Deckenlüfter mit insgesamt 16.000 m³/h Fortluft; Zuluft strömt über Fenster und offenes Rolltor nach. An den Elektrolyten befindet sich nur in einem Fall eine Absaugung (siehe Spalte „Absaugung“), alle anderen Elektrolyte besitzen keine Absaugung.

Anlagen	Elektrolyt	Gefahrstoffe	Messwerte in mg/m³ stationär	Absaugung/ RLT-Anlage	Bemerkungen
Automat Zink-Trommelanlage 1	Gelbchromatierung	H ₂ SO ₄ Chrom(VI)-Verbindungen	< 0,01 < 0,005	-	
	Beize	HCL	< 0,09		
	sauer Zink	Bor u. seine Verbindungen Propan-2-ol Benzaldehyd	< 0,01 22 < 2		
Automat Zink-Trommelanlage 2	Chromatierungstransparent	H ₂ SO ₄ Chrom(VI)-Verbindungen	< 0,01 < 0,005	-	
	Beize	HCL	0,11		
	sauer Zink	Bor u. seine Verbindungen Propan-2-ol Benzaldehyd	< 0,01 19 < 2		
Automat Zink-Gestellanlage 8	Blau-passivierung	Cobalt und seine Verbindungen	< 0,001	Randabsaugung mit Fortluft an der Beize	
	Beize	HCL	< 0,09		
	sauer Zink	Bor u. seine Verbindungen Propan-2-ol Benzaldehyd	< 0,01 49 < 2		
Automat Zink-Trommelanlage 4	Entfettung	NaOH	< 0,04	-	
	Beize	HCL	< 0,09		
	sauer Zink	Bor u. seine Verbindungen Propan-2-ol Benzaldehyd	< 0,02 29 < 2		
Automat Zink-Trommelanlage 5	Entfettung	NaOH	< 0,04	-	
	Beize	HCL	< 0,09		
	sauer Zink	Bor u. seine Verbindungen Propan-2-ol Benzaldehyd	< 0,02 63 < 2		

Tabelle 3: Zusammenstellung der Daten beim sauren Verzinken

Probenahmen erfolgten stationär jeweils über zwei Stunden, repräsentativ während der Arbeitsschicht. Die stationären Messungen sind ohne Expositionsbezug unter „worst-case-Bedingungen“ erfolgt, es hält sich kein Mitarbeiter längere Zeit an dieser Stelle direkt am Elektrolyten auf. Ausnahme sind die stationären Messungen am Beschickungsplatz, diese haben einen Expositionsbezug.

RLT-Anlage = Raumlufttechnische Anlage

5.2 Verzinken „Auswertung der MEGA-Datenbank“; Stand: 08.12.2008

Auswertbarer Datenbestand der BGETE ohne Einschränkungen

Die Messungen erfolgten sowohl an der Person als auch stationär.

Gefahrstoff	Anzahl Betriebe/ Messwerte	kleinster/ größter Wert in mg/m ³	50%- Wert	90%- Wert	Bemerkungen
Verzinken - cyanidisch					
Cyanwasserstoff	6/ 18	< 0,1/ 0,52	0,1	0,356	
Cyanide	8/ 17	< 0,001/ < 0,05	0,025	0,025	alle Messwerte < Bestimmungsgrenze
Verzinken - sauer					
Chrom(VI)- Verbindungen	13/ 19	< 0,005/ < 0,01	0,005	0,005	alle Messwerte < Bestimmungsgrenze
Benzaldehyd	6/ 12	< 2/ < 2	2	2	alle Messwerte < Bestimmungsgrenze

Tabelle 4: Auswertung aus der MEGA-Datenbank

6 Befund

Die Messungen belegen gemäß TRGS 402 [5], dass beim Bedienen von Verzinkungsanlagen, sowohl beim sauren als auch beim cyanidischen Verzinken keine nennenswerten Gefahrstoffkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz bestehen, die meisten Werte lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze des angewandten Analyseverfahrens. Alle unter „worst-case-Bedingungen“ ermittelten Messwerte für Cyanwasserstoff (cyanidisches Verzinken) lagen unter 10 % des von der DFG veröffentlichten Grenzwertes von 2,1 mg/m³.

Nur ein Messwert für Propan-2-ol (saurer Verzinken) lag knapp über 10 % des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) von 500 mg/m³. Dieser Wert wurde ebenfalls unter „worst-case-Bedingungen“ ermittelt.

Die Messwerte können zur Befundermittlung entsprechend TRGS 402 herangezogen werden. Hiernach lassen Messungen unter „worst-case-Bedingungen“ den Befund „Schutzmaßnahmen ausreichend“ zu (siehe Abschnitt 5 der TRGS 402).

7 Empfehlungen

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse sind keine weiteren Expositionsmessungen bei Tätigkeiten an Anlagen zum galvanotechnischen Verzinken erforderlich. Ausnahme bei ungewöhnlich hohen Stromdichten (ab 6 A/dm²) beim cyanidischen Verzinken.

Zur Verringerung der Exposition sollten vorsorglich an Elektrolyten zum cyanidischen Verzinken unabhängig von der Stromdichte Absaugmaßnahmen getroffen werden. Weiterhin sind die Grundsätze für die Verhütung von Gefährdungen entsprechend Abschnitt 4 der TRGS 500 und folgende Hygienemaßnahmen einzuhalten:

- Hände vor Pausen und nach Arbeitsschluss gründlich reinigen
- Hautschutz durchführen (Hautschutzplan)
- Am Arbeitsplatz nicht rauchen, essen oder trinken

- Am Arbeitsplatz keine Lebensmittel aufbewahren
- Verunreinigungen im Arbeitsbereich sofort beseitigen

Zur Vermeidung dermalen Exposition sind Arbeitstechniken zu verwenden, die einen Hautkontakt möglichst ausschließen.

8 Überprüfung

Diese Expositionsbeschreibung wurde im Januar 2009 erarbeitet. Sie wird in jährlichen Abständen überprüft. Sollten Änderungen notwendig werden, werden diese veröffentlicht.

Literatur

- [1] Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 23. Dezember 2004. BGBl (2004) Teil 1 Nr. 74 vom 29. Dezember 2004, S. 3758 ff
- [2] Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz - ArbSchG) vom 7. August 1996 (BGBl. 1, S. 1246 ff.)
- [3] Verordnung über Sicherheit und Gesundheitsschutz bei der Bereitstellung von Arbeitsmitteln und deren Benutzung bei der Arbeit, über Sicherheit beim Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen und über die Organisation des betrieblichen Arbeitsschutzes (Betriebssicherheitsverordnung - BetrSichV), Artikel 1 der Verordnung vom 27. September 2002 (BGBl. 1, S. 3777 ff.)
- [4] Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900)
- [5] Technische Regel für Gefahrstoffe: Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen (TRGS 402)
- [6] Mitteilung 44 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) „MAK- und BAT-Werte-Liste“
- [7] BGI 790-016 Berufsgenossenschaftliche Information „BG/BGIA-Empfehlung für die Gefährdungsbeurteilung nach der Gefahrstoffverordnung - Galvanotechnik und Eloxieren“