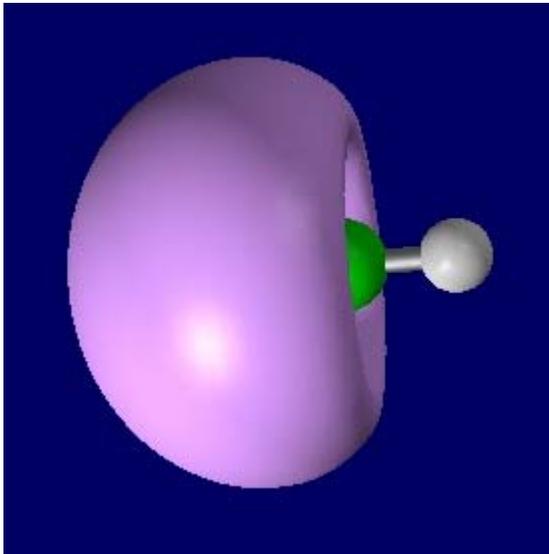


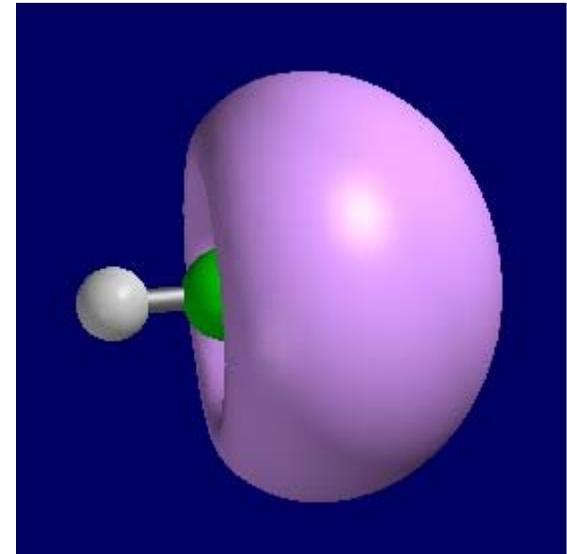
Sicherer Umgang

mit

Flusssäure



<http://php.educanet2.ch/kmez1/Molekuelstrukturen.htm>



Eine Präsentation von

Dr. Wolfgang J Sievert

Sievert Consulting Wunstorf

2012

- **Flusssäure, historischer Überblick**
- **Praktische Verwendung von Flusssäure**
- **Gefährdungsmerkmale von Flusssäure**
- **Kontaktmöglichkeiten beim Umgang mit HF**
- **Vorbeugung und Schutzmaßnahmen**
- **Erste Hilfe Maßnahmen**
- **Behandlung von Verätzungen**
- **Literaturhinweise**

Entdeckung:

Bekannt ist das natürliche Mineral **Calciumfluorid** als Zuschlagstoff in der Metallgewinnung unter dem Namen "Flussspat" schon seit dem 16. Jahrhundert. Systematisch wurden der Flussspat und seine Verbindungen ab 1771 von dem schwedischen Apotheker C. W. Scheele untersucht.

Herstellung:

Freisetzung von Fluorwasserstoff **HF** aus Calciumfluorid durch Reaktion mit Schwefelsäure. Nebenprodukt Calciumsulfat (Gips).

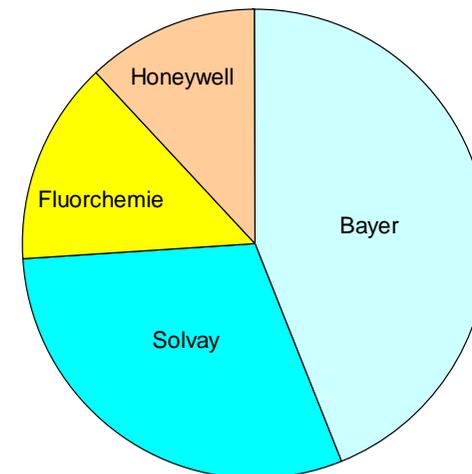
Wichtigste Besonderheiten:

Flusssäure ätzt Glas.
Verätzungen mit HF führen zu außerordentlich schmerzhaften und schwer heilenden Wunden.

Produktion:

12 HF Hersteller in Europa
Deutschland mit einer Kapazität von etwa 100.000 to
Weltweite Produktion etwa 4 Mio. to

Die größten HF Produzenten in Deutschland



Die allgemeine Kenntnis über Flusssäure entspricht in keiner Weise der wirtschaftlichen Bedeutung dieser Chemikalie.

http://www.eurofluor.org/publications/EuroFluor_D.pdf

➤ Stahlverarbeitung

- Beizen von hochlegierten Stählen und Edelstählen als Vorbehandlung zum Kaltwalzprozess
- Oberflächenbehandlung von Edelstahlteilen

➤ Kühlmittel

- Fluorkohlenwasserstoffe FKW und FCKW

➤ Metallverarbeitung und Elektroindustrie

- Entfettungs- und Reinigungsmittel
- fluorierte Lösemittel für Leiterplatten

➤ Glasverarbeitung

- Ätzen, mattieren, polieren

➤ Bauindustrie

- Fliesen- und Fassadenreinigung
- Holzschutz

➤ Gesundheitswesen

- Trinkwasser Fluorierung (1,5 mg/l USA CH IR)

➤ Pharmazeutische Industrie

- Blutersatzstoffe
- Krebstherapeutika



Quelle: www.stahl-online.de



Genetron® Kühlmittel



Mattierte Glühlampen



Fassadenschutz



Trinkwasser

Anesthetics (general)	Anti fungal antibiotics	Appetite suppressants
Antacids	Antihistamines	Arthritis (rheumatoid)
Anti-anxiety	Antilipemics (cholesterol lowering)	Psychotropic (anti-psychotics)
Antibiotics (Fluoroquinolones)	Anti-malarial	Steroids/anti-inflammatory agents
Antidepressants	Antimetabolites (chemotherapy)	

Index of Fluorinated Pharmaceuticals,
www.SLweb.org

- **Landwirtschaft - Agrochemie**
 - Herbizide, Fungizide, Insektizide
- **Militärtechnik – Chemische Kriegsführung**
 - z.B. Sarin, Soman (Methylfluorophosphonsäure Ester)
- **Nukleartechnik**
 - Uranhexafluorid UF_6 (gasförmig)
 - Uran-Anreicherung, Trennung von ^{238}U und ^{235}U
- **Kunststoffindustrie**
 - Technische Fluorpolymere (PTFE, PVDF, PFA, FEP)
- **Anlagenbau**
 - Halbzeuge und Komponenten aus Fluoropolymeren
 - Ätzanlagen für die Mikroelektronik und die Solarindustrie
- **Kommunikationstechnik - Silizium Technologie**
 - Mikroelektronik – Reinigen und Ätzen
- **Energietechnik – Lithiumbatterien**
 - Elektrolyte für High-Power Batterien



www.muehlescherz.ch



Uran Anreicherungsanlage
www.exportcontrols.org



www.streitkraeftebasis.de



Fluorpolymer
Komponenten in der
Produktion von
Elektronik
Chemikalien,
Honeywell
Chandler, AZ



Ätzanlage
www.rena.com



Lithium Batterie
www.Conrad.de

HF als Gefahrstoff

◀ Ätzwirkung

Über die Haut dringt HF in die Gewebezellen ein. Anschließend dissoziiert es unter Bildung von $[HFH]^+ + F^-$. Dieser Penetrationsvorgang verursacht zusammen mit dem extrem starken Dipol des HF Moleküls die Gewebeerstörung (Nekrose).

Das Ausmaß der Verätzung hängt ab von:

Konzentration

Temperatur

Einwirkdauer

Einwirkmenge

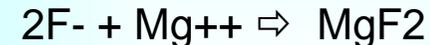
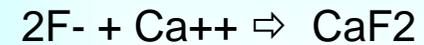


Neue Kennzeichnung nach GHS

HF als Gefahrstoff

➤ Giftigkeit

Störung des Calcium- und Magnesium-Stoffwechsels durch Bildung unlöslicher Salze.



Unmittelbare Zellvergiftung durch die Bildung löslicher Salze.



Die gebildeten Salze wirken als Zellgifte.



Gewebeerstörung und Störung des Elektrolytsystems

Kritische Kontaktflächen

➤ **Haut**
Am häufigsten betroffen



➤ **Atemwege**



➤ **Augen**



➤ **Stoffwechseltrakt**
Sehr selten betroffen



Häufigste Unfallursache

- **Flüssigkeitskontakt (Unmittelbares Verspritzen)**
Äußerer Kontakt, Haut und Augen
- **Kontakt mit gasförmigem HF**
Inhalation, Schleimhäute und Augen

Bedrohliche Statistik

- Schon **7 ml wasserfreie HF** können unbehandelt im Kontakt mit der Haut das gesamte freie Calcium in einem erwachsenen Mann binden.
- Mit Verätzungen, die größer sind als ca. **160 cm²** (25 inch²) kann eine erhebliche und manchmal lebensbedrohende Calciumbindung (Hypocalcämie) eintreten.
- Das entspricht dem Kontakt von **1 % der Körperoberfläche** mit HF 50 % oder konzentrierter.



Kontakt- und Eindringmöglichkeiten

Verspätete Reaktion



Quelle: <http://www.eatonhand.com/complic/figures/hfl.htm>

Oberflächliche Flusssäure Verätzungen zeigen üblicherweise innerhalb des ersten oder auch zweiten Tages nach dem Kontakt keine Anzeichen einer Verletzung. Danach ist allerdings die Wirkung einer topischen (örtlichen) oder systemischen Calciumbehandlung stark vermindert.

Das beste Mittel gegen HF Kontakt ist die Vorbeugung

- 
Administrative Kontrollen
 Arbeitsanweisungen, Betriebsanweisungen

 - 
Technische Kontrollen
 HF Detektoren, Sicherheitsventile

 - 
Persönliche Schutzausrüstung
- 
- 
Ausbildung und Training

 BTA - Nr 1000 07.01.2000	BETRIEBSANWEISUNG gemäß §20 GEFSTOFFV Geltungsbereich und Tätigkeiten Umgang mit Gefahrstoff in Produktion, Lager, Labor	Stand 04.08.99 Unterschrift
GEFAHRSTOFFBEZEICHNUNG		
Flußsäure (alle Konzentrationen) <small>Farblose, stechend riechende Flüssigkeit wasserlöslich Der HF-Gehalt im Dampf entspricht ca. dem in der Flüssigkeit</small>		
GEFAHREN FÜR MENSCH UND UMWELT		
 Sehr giftig	 Ätzend	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut! Verursacht schwerste Verätzungen (evtl. erst nach 1-2 Tagen erkennbar), d.h. zerstört Gewebe der Atemwege, Augen, Haut und Verdauungswege. Beim Einatmen von größeren Mengen von hoch-konzentrierter Flußsäure (u.U. tödliches) Lungenödem möglich! Chronische Gesundheitsschäden möglich! Wirkt stark korrodierend! Metall, Glas und silikathaltige Werkstoffe werden angegriffen! Schwach wassergefährdender Stoff (Wassergefährdungsklasse 1)!
SCHUTZMASSNAHMEN UND VERHALTENSREGELN		
  	Jeden Kontakt sorgfältig verhindern! Möglichst nur im geschlossenen System verarbeiten! System laufend auf Dichtigkeit kontrollieren! Auftretende Dämpfe und Nebel direkt an der Entstehungs- oder Austrittsstelle absaugen! Einatmen von Dämpfen/Nebel, Berührung mit Augen, Haut und Kleidung in jedem Fall verhindern! Vorbeugenden Hautschutz anwenden. Die persönliche Schutzausrüstung hängt ab von der jeweiligen HF-Konzentration und/oder Menge! Speziell bei offenem Umgang ist die QM-Arbeitsanweisung QMA-S-01 zum Tragen der persönlichen Schutzausrüstung sorgfältig einzuhalten!	 
VERHALTEN IM GEFAHRFALL Notruf 290		
 	Produkt ist nicht brennbar, im Brandfall Löschmaßnahmen auf Umgebung abstimmen! Brandbekämpfung nur mit umluftunabhängigem Atemschutz unter Vollschutz! Dämpfe und Nebel mit Wasserstrahlstrahl niederschlagen! Ausgelaufenes Produkt mit sehr viel Wasser verdünnen und in die Chemiegasse spülen. Vorgesetzte informieren und bei Auslaufen von größeren Mengen (>100 l) zusätzlich ARA (Tel.391) benachrichtigen; Notfallplan beachten! Säureschutzanzug, Gummistiefel, HF-feste Handschuhe (geschlossen zum Schutanzug!) und Atemschutzmaske mit B- oder ABEK-Filter tragen, der nach einmaligem Gebrauch zu entsorgen ist!	 
ERSTE HILFE Notruf 444		
Hautkontakt Augenkontakt Verschlucken Einatmen	:Mit viel Wasser abspülen (Notdusche)! Verunreinigte Kleidung sofort ausziehen. Die verätzte Hautoberfläche gründlich abwaschen und anschließend sofort mit Calciumgluconatgel (befindet sich in den speziellen Erste-Hilfe-Kästen für HF) <u>wiederholt</u> einreiben! :Mindestens 10 Minuten unter fließendem Wasser oder mit Augenwaschflaschen bei <u>gespreizten</u> Lidern ausgiebig spülen! :Kein Erbrechen vor Ort herbeiführen und nur bei Bewußtsein wiederholt in kleinen Schlucken reichlich Wasser trinken lassen! :Person an die frische Luft bringen, ruhen lassen, warm halten. Immer sofort die Gesundheitsstation rufen; medizinisches Fachpersonal ist erforderlich; Hilfe anfordern (Vorgesetzte informieren)!	
SACHGERECHTE ENTSORGUNG		
Ausgelaufenes Produkt mit sehr viel Wasser verdünnen und in die Chemiegasse spülen! Ist dies nicht möglich, benetzte Fläche mit ausreichend Bindemittel UNI-SAFE abstreuen und soweit möglich trocken aufnehmen! Reste in Kunststoff-(Polyethylen-)behältern sammeln, diese dicht verschließen, beschriften und nach spezieller Anweisung der Betriebsleitung entsorgen!		

Allgemeine Betriebsanweisung für das Arbeiten mit Gefahrstoffen

Betriebs- und Arbeitsanweisungen

← Persönliche Schutzausrüstung

Niemals ohne arbeiten!



Beachte:

Die Betriebs- und Arbeitsanweisungen sagen, was zu tragen ist.



Persönliche Schutzausrüstungen



www.lerch-arbeitsschutz.de



www.kcl.de

Die persönliche Schutzausrüstung wird vom Arbeitgeber gestellt und muß immer in einwandfreiem Zustand sein!

Richtlinie zur Anwendung der PSA

Konzentration HF	Gesicht	Hände	Körper	Füße	Bemerkungen
0,1 % bis < 1 %	Korbbrille	Nitril-Schutzhand- schuhe (Einweg- handschuh)	übliche Ar- beitskleidung, wie langärme- lige Jacke oder Kittel, lange Hose	Sicherheits- schuhe	
> 1 % bis <7 %	Korbbrille	HF-beständige Handschuhe	Arbeitsklei- dung mit Gummi- schürze oder Kittelschürze	Sicherheits- schuhe; Bei > 1 Liter: Gummi- stiefel	
> 7 % bis 50 % und ≤ 1 Liter	Gesichts- schild und Schutzbrille	HF-beständige Handschuhe; beim Einsatz der Gummischürze armlang oder mit Stulpen	Arbeitsklei- dung mit Gum- mischürze oder Kittel- schürze	Gummi- stiefel	Arbeitsplatz/ Bereich kenn- zeichnen; wäh- rend der Arbeit kein Zutritt für ungeschützte Personen
> 50 % oder Mengen von > 1 Liter bei Konzen- trationen von > 7 % bis 50 %	Gesichts- schild und Schutzbrille, Schutzhaube auf beson- dere Anwei- sung durch den Vorge- setzten	HF-beständige Handschuhe (geschlossen zum Säureschutzanzug bzw. zur Kittel- schürze, d.h. abgeklebt oder mit einem Dichtungs- system – Labyrinth oder Kupplung - versehen)	Säureschutz- anzug oder Arbeitsklei- dung mit Kit- telschürze	Gummi- stiefel	Arbeitsplatz/ Bereich kenn- zeichnen; wäh- rend der Arbeit kein Zutritt für ungeschützte Personen

Allgemeine Arbeitsanweisung

- ◀ **Partner System**
Niemals alleine arbeiten!
- ◀ **Technische Kontrolle**
Frühwarnsysteme
- ◀ **Kennzeichnung**
Arbeitsbereich
Behälter
Reaktoren
Leitungen
Abfälle
Rückstände

Beachte!

Verdünnte Flusssäure ist von
Wasser nicht zu unterscheiden



Arbeiter im Vollschutzanzug mit Atemluftversorgung arbeiten an einem ausgebauten Teil einer HF Anlage.

Das richtige Design verringert das Risiko und hilft, die Gefahr zu kontrollieren.

- **Spritzschutz**
- **Geschlossene Systeme**
- **Sichere Verbindungen**

Beachte!

Verringere das Risiko von Verschütten oder Verspritzen



Entegris Quick Connect Adapter an Honeywell QC Tauchrohr



Honeywell QC-System - ein sicherer und einfacher Weg, feste Verbindungen herzustellen.

- **Qualitativer Nachweis in der Luft** durch Entfärbung des rot-violetten Zirkon-Alizarin-Komplexes. Geeignetes Reagenzpapier wird dazu mit verdünnter Salzsäure benetzt und der Probeluft ausgesetzt. Bei Anwesenheit von **Fluorid** schlägt die Farbe von rotviolett nach gelb um.
- Halbquantitativer Nachweis **in der Luft** mit Prüfröhrchen
 - z.B. von Dräger oder MSA-Auer
- **Quantitative Bestimmung** potentiometrisch mit einer Fluorid-sensitiven Elektrode nach DIN 38405
- Die Methoden sind für einen schnellen Einsatz nur bedingt geeignet und differenzieren nicht zwischen Fluorid und „freier HF“, die die eigentliche Gefahr ist.
- Eine schnelle und **spezifische Erkennung** von Flusssäure (HF) ist in vielen industriellen Bereichen unerlässlich. Der HFT **Sensor Stift** zeigt die Anwesenheit von HF durch ihre Ätzwirkung auf Siliziumoxid selektiv an.



Der HFT Sensor Stift ist erhältlich über Sievert Consulting Wunstorf .



Nachdenken und Überlegen

- Ruhe bewahren!
- Soforthilfe durch den Partner



Das Unfallopfer zur Notdusche oder zur Augendusche bringen. Die betroffenen Körperteile mit viel Wasser spülen. *)
Kontaminierte Kleidung, Schuhe, Schmuck usw. sofort ausziehen.
Schutzbrille zuletzt entfernen!

- Auf mögliche Selbstkontamination achten!

*) Die Leitlinie der Arbeitsgruppe „Spülflüssigkeiten“ bei der Berufsgenossenschaft Chemie (Ausgabe 2006) sagt hierzu:
Für eine ausreichende Erste Hilfe ist eine Spüldauer von 10 bis 20 Minuten nötig.

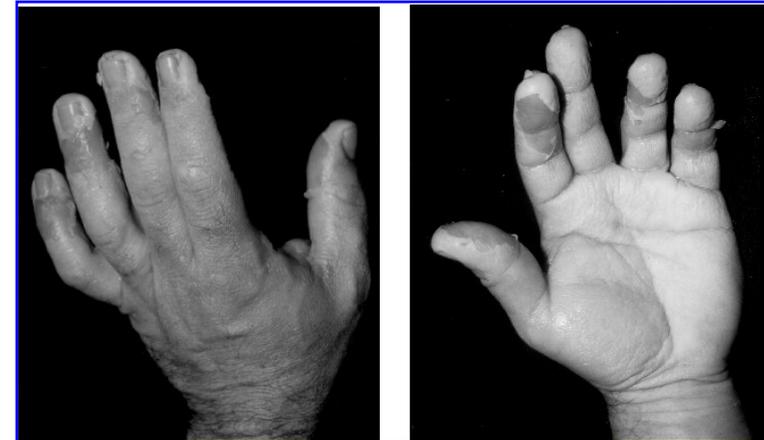
Notdusche Augendusche



Erste Hilfe Zentrum

Calciumglukonat-Gel

- **Neutralisiert HF**
Bindet das Fluoridion und verhindert Gewebeerzörung und systemische Absorption
- **Leicht anzuwenden**
- **Die Behandlung kann sofort beginnen**
- **Die Behandlung ist schnell und wirksam**



Das Unfallopfer meldete die Verätzung mit etwa 5 %iger HF 48 Stunden später. Die Hand wurde eine Stunde lang in einer 2,5 %igen Calciumglukonatlösung gebadet. Der Patient wurde danach nach Hause entlassen und erhielt 2,5 %iges Calciumglukonat-Gel zur Fortsetzung der Behandlung.

Bei der Reaktion von Calciumglukonat mit Fluorid entstehen unlösliches Calciumfluorid und Glukonsäure $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$, ein natürliches Produkt des Kohlenhydrat-Stoffwechsels in unserem Körper. Lebensmittel Zusatzstoff E 574.



<http://www.spservices.co.uk>



<http://www.calgonate.com>



<http://www.lifesafety.com>

Benzalkoniumchlorid Lösung

- **Benzalkoniumchlorid**
 - CAS Nr. 8001-54-5
 - N-Alkyl-N-benzyl-N,N-dimethylammoniumchlorid
 - (Alkyl = aliphatisch. C8 bis C18 Ketten)
 - Anwendung als
 - Konservierungsmittel
 - Desinfektionsmittel

Bindet das Fluoridion und verhindert Gewebeerstörung und systemische Absorption
- **Anwendung**
 - Gebrauchsfertige Lösung (0,13 %) mit Eiswürfeln vermischen und betroffenen Körperteil in der Lösung baden
 - Alternativ Umschläge mit häufigem Wechsel



Spüllösungen von Prevor

Für die Behandlung von chemischen Verätzungen bietet die Firma Prevor seit einigen Jahren spezielle Spüllösungen an.

Bei der Notfallbehandlung von HF Verätzungen zeigt das Produkt **Hexafluorine®** gute Erfolge, da es aufgrund seiner chemischen Natur Fluorid effektiv bindet und den Eindringprozess stoppt.

- positive Eigenschaften von Previn®
 - Polyvalenz
 - Abspüleffekt
 - Eindringen stoppen
 - Absorption der Moleküle



5 Liter Kanister für grossflächige Dekontaminierung des Körpers:
während der ersten Minute



Danksagung

**Der Dank für die inhaltliche und fachliche Unterstützung
bei der Erstellung dieser Präsentation geht an**

**die Fachkräfte und Mitarbeiter der Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH,
Wunstorfer Str. 40, D-30926 Seelze (05137 / 999 0)**

<http://www.honeywellseelze.de>

**die Sicherheitsfachkräfte von Honeywell Specialty Chemicals in USA
5525 Highway 3115, Geismar, LA 70734**

**Herrn Dr. med. Lambert Herold, Ltd. Oberarzt,
Klinik für Unfall - und Wiederherstellungschirurgie, Friederikenstift Hannover
Humboldtstraße 5, D-30169 Hannover (0511/129 – 0)**

<http://www.friederikenstift.de>

**die Firma J. H. Lerch & Co. GmbH, Arbeitsschutz
Bissendorfer Str. 6, D-34625 Hannover (0511/77190-0)**

<http://www.lerch-arbeitsschutz.de>



**Dr. Wolfgang J Sievert
Sievert-Consulting
Dresdener Strasse 10
D-31515 Wunstorf
Tel.: +49 5031 16537
Fax: +49 5031 67577**

**<mailto:info@sievertconsulting.de>
<http://www.sievertconsulting.de>**