

# 130 Über die Gefahren des Schwefelwasserstoffs bei der Lederherstellung 1976

130 Über die Gefahren des Schwefelwasserstoffs bei der Lederherstellung von R. Skrabs, Stuttgart

- 1) Untersuchungen zur Verminderung der Entstehung von Schwefelwasserstoff bei Entkalkung und Beize von B. Schubert
- 2) Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule, Reutlingen
- 3) Ermittlung des Gehaltes an Sulfid in Äscherblößen und Versuche zur gefahrenlosen Beseitigung des Sulfids von R. Leberfinger, A. Draeger, R. Luchtenberg Aus dem Lederlaboratorium der Firma Schill & Seilacher

## Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff

Aus Anlaß mehrerer Vergiftungen durch Schwefelwasserstoff wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Bildung von Schwefelwasserstoff gefährliche oder lebensbedrohende Konzentrationen erreicht. Dies ist vor allem der Fall, wenn das Beizen und Entkälken sulfidgeäscherter Häute in kurzer Flotte und im pH-Bereich unter 9 durchgeführt wird. In diesem Stadium, in dem mit der Bildung größerer Schwefelwasserstoffmengen gerechnet werden muß, dürfen Gerbfässer oder ähnliche Behälter nicht geöffnet werden, oder es müssen Schutzmasken getragen werden. Im zweiten Teil der Arbeit werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie das Entstehen gefährlicher Schwefelwasserstoffmengen durch Änderungen in der Rezeptur oder im Verfahren verhindert werden kann.

Some poisonings with hydrogen sulfide are the reason for a research program which intends to find out the conditions which increase the concentration of hydrogen sulfide to a level to be dangerous to life. Dangerous conditions exist in bathing and deliming with a short float and a pH lower than 9. Under these circumstances drums should not be opened or it is necessary to wear a protective mask. The second part explains how to prevent the delimitation of hydrogen sulfide by changing the process oder other means.

Un certain nombre d'empoisonnements occasionnes par de l'hydrogene sulfure ont donne lieu ä des examens poussees afin de pouvoir determiner les conditions de formation de l'hydrogene sulfure en concentrations dangereuses ou meme mortelles. Ce cas est frequent lorsque le confitage et le dechaulage des peaux pelanees au sulfure est execute en bain court au pH 9 maximum. Pendant cette phase, une grande quantite d'hydro-gene sulfure peut toujours se degager, il est donc indique de ne pas ouvrir les foulons ou autres tonneaux ou, les cas echeant, de porter un masque protecteur. La deuxieme partie de fexpose decrit les modifications des recettes ou des procedes de travail ä appliquer afin d'eviter la formation de quantites dangereuses d'hydrogene sulfure.

En ocasiön de varios envenenamientos a causa del äcido sulfhi-drico, se estudia bajo que condiciones la formaciön de este äcido alcanza concentraciones peligrosas o amenazadoras para la vida. Este es el caso sobre todo cuando el rendido y el desencalado de pieles apelambrados con sulfuro se realizan

en bano corto y a un intervalo de pH inferior a 9. En este estadio, en el que debe contarse con la formaci3n de grandes cantidades de 3cido sulfhfdrico, no deben abrirse los bombos u otros recipientes an3logos o bien debe trabajarse con careta antigas. En la segunda parte del trabajo se indican las posibilidades para evitar la formaci3n de cantidades peligrosas de 3cido sulfhidrico modificando las recetas o el procedimiento.

R. Skrabs\*, Stuttgart

## Über die Gefahren des Schwefelwasserstoffs bei der Lederherstellung

In der Lederindustrie der ganzen Welt haben tödliche Unfälle durch Schwefelwasserstoff immer wieder Aufsehen erregt. Während früher die tödlichen Unfälle meist beim Reinigen von Abwasserkanälen oder Gruben auftraten, haben sich neuerdings die Unfälle durch die Verfahrensänderungen zeitlich und räumlich verlagert. Sie ereignen sich an den Gefäßen, in denen entkalkt, gebeizt und gepickelt wird. Schwefelwasserstoff kann bei der Lederherstellung überall dort auftreten, wo mit Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat geäschert wird, wo so geäscherte Häute oder Spalte verarbeitet werden, oder wo organisches Material in Fäulnis übergeht. In fünf größeren Lederfabriken wurden daher systematische Schwefelwasserstoffmessungen durchgeführt. Sie erfolgten mit einem Dräger-Gasspür-Prüfröhrchen-Gerät (Abb. 1), das Einzelmessungen gestattet, die sehr genau und spezifisch sind. Kontinuierliche Messungen der Raumatmosfera wurden mit einem UEI-Meßgerät\*\* mit Schreiber durchgeführt (Abb. 2).

## Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes

Die Konzentration von Schwefelwasserstoff im Raum wird meist in ppm (parts per million) = cm<sup>3</sup> Gas in m<sup>3</sup> Luft angegeben. In niedrigen Konzentrationen riecht es nach faulen Eiern, in stärkeren Konzentrationen widerlich süßlich, wird aber durch die Lähmung der Geruchsnerve nicht mehr wahrgenommen. Die Geruchsschwelle wird in der Literatur verschieden angegeben. Dort findet man Angaben, die von 0,0005 ppm bis 0,1 ppm, 1 ppm und 8 ppm reichen. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration für einen Achtstundentag, d.h. die Konzentration, die von einem Menschen ohne Schädigung vertragen wird, ist in Deutschland und Amerika auf 10 ppm, in Rußland auf 7 ppm festgelegt. Konzentrationen und deren Einflüsse auf den Menschen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

### Konzentrationsbereiche:

Am Arbeitsplatz können wir im Hinblick auf die Betriebs- und Arbeitssicherheit vereinfacht drei Konzentrationsbereiche umreißen:

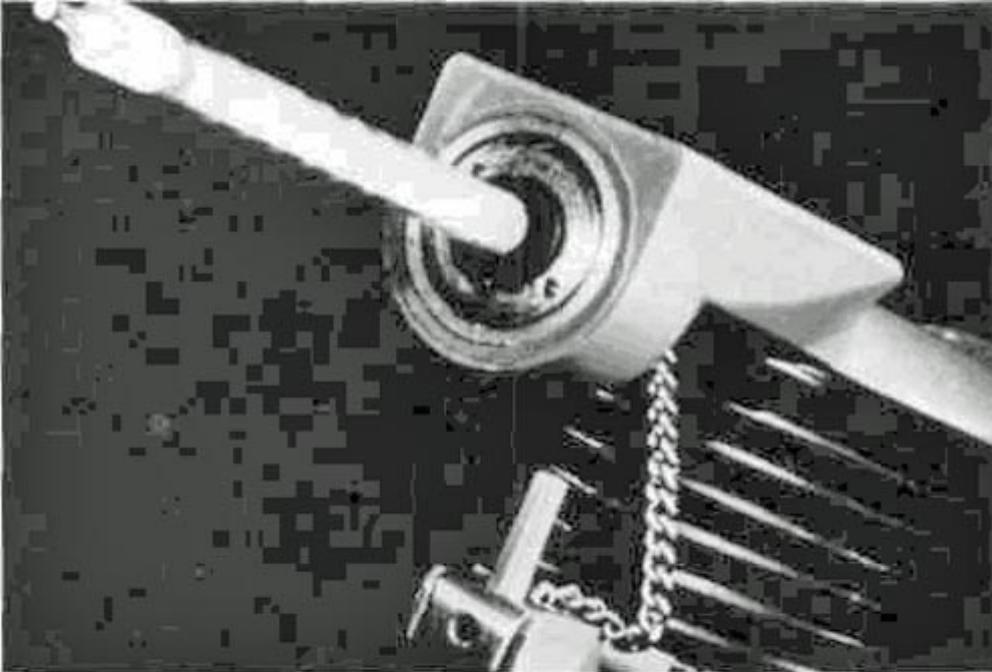


Abbildung 1 Dräger-Gasspürgerät

- 
1. eine nicht schädliche Konzentration unterhalb von 10 ppm;
  2. eine zeitlich begrenzte gesundheitsgefährdende Konzentration zwischen 10 und 700 ppm;
  3. eine lebensbedrohliche Konzentration über 700 ppm.

Das außerordentlich toxische Gas reizt die Schleimhäute und bewirkt in höheren Konzentrationen eine tiefgreifende Störung der Zellatmung. Bei Einatmung höherer Konzentration treten schlagartig Bewußtlosigkeit und häufig Tod durch Atemlähmung auf.

---

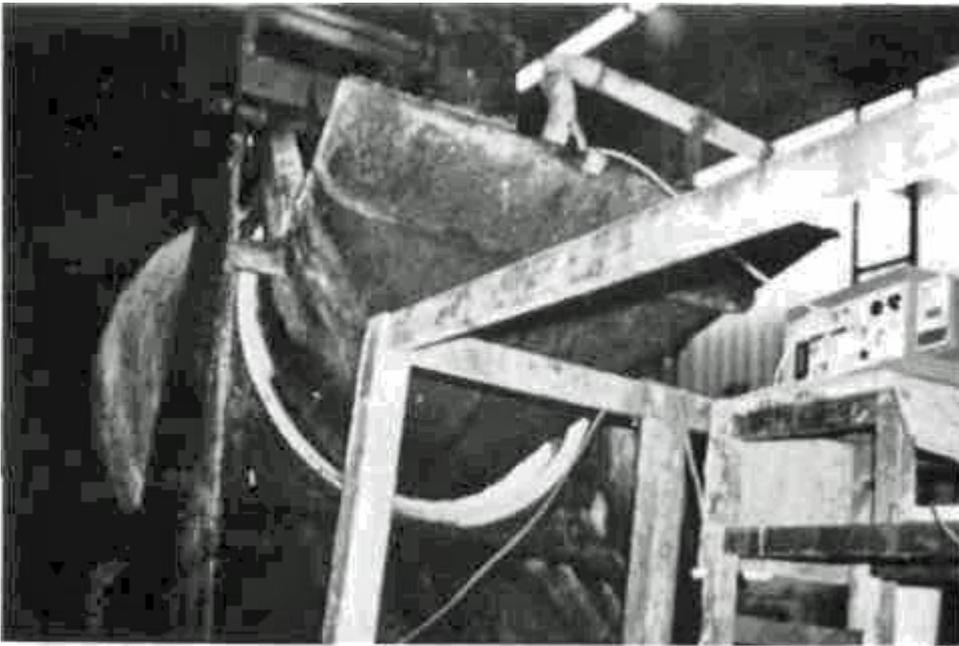


Abbildung 2 UEI-Meßgerät im Einsatz

---

## Schwefelwasserstoff:

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses brennbares Gas, das schwerer als Luft ist, daher sammelt es sich häufig in Abwasserkanälen an. Es ist zu 3,9 Gramm im Liter Wasser bei 20° C löslich. Diese Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur oder dem Salzgehalt ab. In einem Bereich von 4,3 bis 45,5 Volumen-% Luftgemisch ist Schwefelwasserstoff explosiv. Man sollte daher vermeiden, in Bereiche, in denen mit Schwefelwasserstoff zu rechnen ist, mit offenen Flammen hineinzugehen. Gasbläschen werden leicht an spezifisch großen Oberflächen von Schwebstoffteilchen adsorbiert und können dann bei entsprechend mechanischer Einwirkung aus dem Schlamm frei werden. Diese Gefahr besteht besonders in Gruben und Abwasserkanälen.

Bei den Messungen wurden verschiedene Technologien und Verfahren berücksichtigt. Besonders gut konnte das unerwünschte und heimtückische Auftreten von Schwefelwasserstoff an Gefäßen, die offen waren, z.B. Mixer, verfolgt werden. Auch an geschlossenen Reaktionsgefäßen wurden nach Öffnen der Deckel Schwefelwasserstoffmessungen vorgenommen.

Die Messungen zeigten, daß bei allen Verfahren des Äscherns, d.h. bis zum Arbeitsgang Entkalkung, wegen des starken alkalischen Milieus kein Schwefelwasserstoff meßbar war. Nur beim Entkalken, Beizen und Pickeln sowie bei der Gerbung konnte Schwefelwasserstoff gemessen werden.

Zur besseren Übersicht werden die Meßergebnisse in der Tabelle 2 wie folgt eingeteilt:

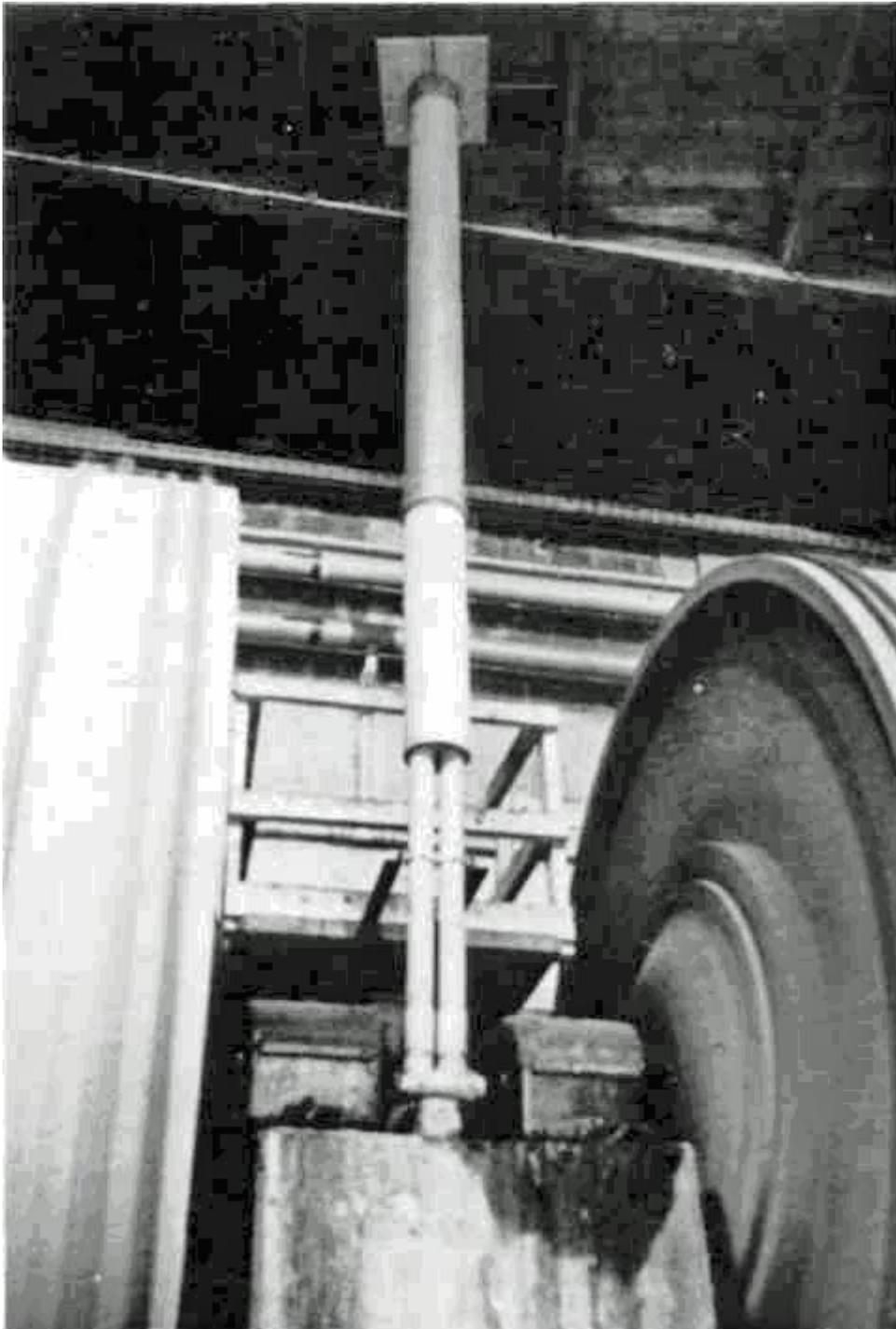


Abbildung 3 Entlüftung des Gerbfasses über die hohle Achse.

## Messungen:

Die höchsten Werte, nämlich mehr als 2000 ppm, wurden kurz nach Zugabe des Entkalkungsmittels bei II, III, IV gemessen, und zwar unabhängig davon, ob bis zu sauren oder alkalischen pH-Werten entkalkt wurde, und auch unabhängig davon, welche Säure — z.B. Milchsäure, Mineralsäure oder Ammoniumchlorid, oder eine Kombination dieser Stoffe — als Entkalkungsmittel verwendet wurde.

## pH - Bereiche:

Wird die Entkalkung in einem pH-Bereich von 8—9 vollzogen, dann entsteht Schwefelwasserstoff durch vorübergehend saure Bezirke. Bei guter Durchmischung, vorzugsweise in Y-Fässern, in denen ein innigerer Kontakt Flüssigkeit / Gasphase vorhanden ist, wird der größte Teil des Schwefelwasserstoffgases wieder in der Flotte gelöst. Bei normalen Fässern blieb die Schwefelwasserstoffkonzentration bis zum nächsten Spülvorgang und gegebenenfalls bis zur Gerbung erhalten.

**Tabelle 1**

1000–1500 ppm	Bewußtlosigkeit und Krämpfe, Tod nach wenigen Minuten
700– 900 ppm	schwere Vergiftung, Tod nach 30–60 Minuten
300– 700 ppm	subakute Vergiftung nach 15–30 Minuten
200– 300 ppm	schwere lokale Reizung der Schleimhäute mit allgemeinen Vergiftungszeichen nach 30 Minuten
100– 150 ppm	Reizung der Augen und der Luftwege
unter 10 ppm	keine Zeichen einer Vergiftung
Geruchsschwelle ca. 0,1 ppm	

Hier ist bei der Zugabe bzw. Nachbesserung von Chemikalien Vorsicht geboten, denn es wurden Werte zwischen 400 und 800 ppm Schwefelwasserstoff gemessen. Wird Wasser in das Gefäß gegeben, so drückt das Wasser den Schwefelwasserstoff durch Faßöffnungen, Deckel oder die Hohlachse in beträchtlichen Konzentrationen (bis zu 2000 ppm) heraus. Man kann damit rechnen, daß bei Anwendung eines klassischen Äschers aus einer Tonne Haut ca. 0,5 m<sup>3</sup> Schwefelwasserstoffgas entstehen können. (Es sei auf den nachfolgenden Beitrag von Herrn Schubert verwiesen.)

Hohe Konzentrationen treten im allgemeinen bis ca. 15–30 min nach Zugabe von säurebildenden Stoffen (wie z. B. Entkalkungsmittel Pickelsäure) auf (Diagramm 1).

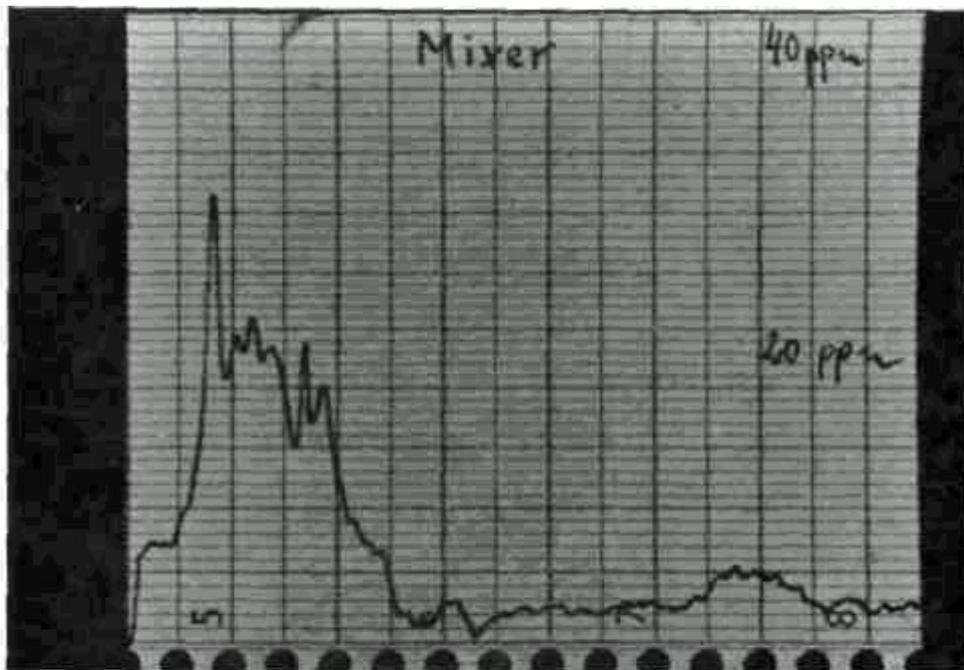


Diagramm 1 Ordinate: Schwefelwasserstoffkonzentration. Gesamthöhe des Streifens entspricht 40 ppm. Abszisse: Der Abstand zwischen zwei Ziffern entspricht einer Meßdauer von 1 Stunde.

Die hohen Konzentrationen wurden direkt am Faß gemessen. Im Raum, in einiger Entfernung von den Reaktionsgefäßen, wurden während der Spitzenkonzentrationen im Faß noch Werte über dem MAK-Wert

Tabelle 2 Klassischer Äscher mit Na<sub>2</sub>S oder NaHS — max. Konzentration von H<sub>2</sub>S in ppm bei

	Entkalkung	Beize	Pickel	Gerbung	Arbeitsraum
I Kleine Fässer lange Flotte	20	200	5-6	5	8
II Größere Fässer kurze Flotte	1800	100	800	10-20	20
III Größere Y-Fässer kurze Flotte	1900	200	40	10	10(20)
IV Mixer kurze Flotte	2000	100	200	60	4-40

von 10 bis 40 ppm während eines längeren Zeitraums gemessen, wenn keine besondere Raumentlüftung vorhanden war. Sind mehrere Gefäße im Betrieb, die zu verschiedenen Zeiten beschickt worden sind, können hohe Konzentrationen auch über einen längeren Zeitraum bestehen bleiben, wie dies am Diagramm mit drei gleichzeitig in Betrieb befindlichen Mixern zu sehen ist. (Diagramm 2).

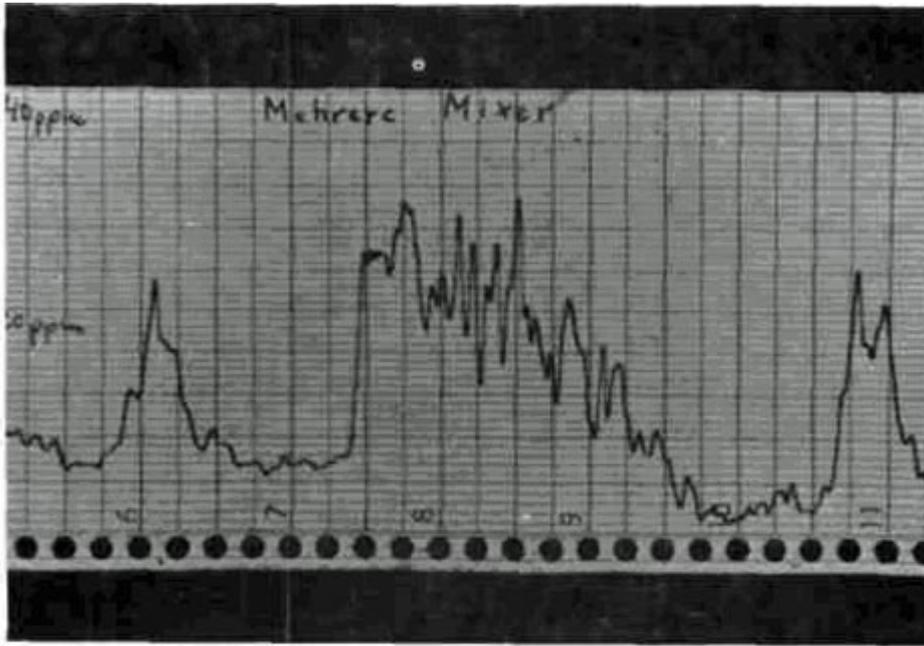


Diagramm 2 Ordinate: Schwefelwasserstoffkonzentration. Gesamthöhe des Streifens entspricht 40 ppm. Abszisse: Der Abstand zwischen zwei Ziffern entspricht einer Meßdauer von 1 Stunde.

Bei Fässern, die nur kurzzeitig geöffnet werden, besteht die höhere Konzentration im Raum nur kurze Zeit (Diagramm 3).

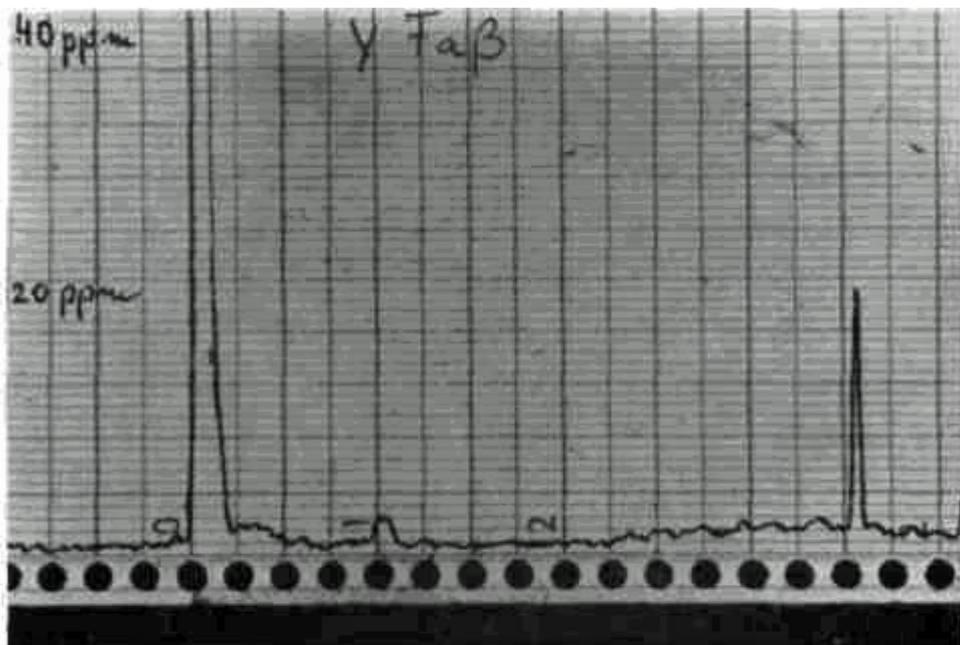


Diagramm 3 Ordinate: Schwefelwasserstoffkonzentration. Gesamthöhe des Streifens entspricht 40 ppm. Abszisse: Der Abstand zwischen zwei Ziffern entspricht einer Meßdauer von 1 Stunde.

--- Bei kleineren Fässern mit langer Flotte haben wir nur während eines kurzen Zeitraumes unmittelbar nach Beginn der Entkalkung eine gesundheitsgefährdende Konzentration festgestellt. Wird das Faß zur Prüfung der Entkalkung geöffnet, so tritt bei betriebsüblicher Arbeitsweise Schwefelwasserstoff in den Arbeitsraum aus.

Bei sulfidfreien bzw. sulfidarmen Äscherverfahren, die von einigen chemischen Fabriken angeboten werden, wurden maximal 160 bis 200 ppm Schwefelwasserstoff gemessen (Tabelle 3).

Tabelle 3 Äscher mit wenig Na<sub>2</sub>S

	Entkalkung	Beize	Gerbung	Arbeitsraum	
Mixer kurze Flotte	160	40		2	z.B. Mollescal + 0,4 % Na <sub>2</sub> S
großes Faß kurze Flotte	200	2		4	Röhm-Ä + 0,8 % Na <sub>2</sub> S
Gerbmaschine			6	4	Mollescal + 0,4 % Na <sub>2</sub> S

Bei der üblichen Arbeitsweise nach diesen Verfahren wurden die Fässer nur noch zur Zugabe des Pickels geöffnet. Dabei wurden bis zu 4 ppm Schwefelwasserstoff gemessen. Auch bei dem Einsatz von Mixern wurden nach Beendigung der Entkalkung unschädliche Werte gemessen. Somit ist mit einer Gefährdung der Beschäftigten bei diesem Verfahren nicht mehr zu rechnen. Sollte jedoch das Faß nach Zugabe des Entkalkungsmittels geöffnet werden, ist für diesen kurzen Augenblick das Anlegen einer Schutzmaske (Halbmaske\*) zu empfehlen.

\* Atemschutzgeräte werden geliefert z.B. von der Firma Auergesellschaft GmbH, der Firma Bartels & Riger, der Firma Drägerwerk AG.

Atemfilter für Schwefelwasserstoff sind durch den Buchstaben B und graue Farbe gekennzeichnet. Früher waren sie durch den Buchstaben R und mit gelber und brauner Farbe gekennzeichnet.

## **Folgerungen aus diesen Untersuchungen**

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Anwendung des klassischen Sulfid-Äschers beträchtliche Gefahrezustände durch zu hohe Konzentrationen an Schwefelwasserstoff vorhanden sind. Bei geringfügigen Störungen oder Abweichungen vom normalen Arbeitsablauf kann es zu folgenschweren Vergiftungen kommen. Die Gefahr ist besonders groß, wenn in großen Gefäßen mit kurzer Flotte gearbeitet wird.

## **Wir schlagen folgende Abhilfe vor:**

1. Ersatz der klassischen Äscherverfahren durch schwefelnatriumarme Äscherverfahren. Dieses Verfahren bringt z.Z. die günstigsten Ergebnisse.

oder

2. Oxidation des Sulfids noch möglichst vor der Entkalkung, d.h. im alkalischen Bereich, damit nicht beim Ansäuern der Schwefelwasserstoff, bevor er aufoxidiert ist, in die Gasphase entweichen kann. Der in der Gasphase vorhandene Schwefelwasserstoff wird sich in vielen Fällen nicht wieder in der Flotte auflösen.

Die Oxidation mit Chromat, wie von verschiedener Seite vorgeschlagen, halten wir wegen hautschädigender Wirkungen auf die Beschäftigten sowie wegen der Abwasserbelastung und Dosierbarkeitsprobleme für weniger empfehlenswert. Das soll nicht heißen, daß die anderen Oxidationsverfahren nicht auch ihre Probleme haben. Zu erwähnen sind hierbei die bei Verwendung von Sulfiten und Bisulfit möglicherweise sich entwickelnden Schwefeldioxidgase, die auch in lebensbedrohlichen Konzentrationen auftreten können, oder das bei einer Oxidativenthaarung auftretende Chlordioxid, das auch schon zu Unfällen geführt hat.

Bei all diesen Verfahren bedarf es einer sorgfältigen Ausarbeitung und Erprobung. Rezepturen für die einzelnen Arbeitsgänge der Lederherstellung werden heute weitgehend in Zusammenarbeit mit der chemischen Hilfsmittelindustrie erstellt.

Ledertechniker, die Rezepturen für den Abschnitt Entkalkung, Beizen oder Pickeln aufstellen, müssen bei ihren Überlegungen das jeweilige Äscherverfahren berücksichtigen.

3. Wenn sich die Anwendung klassischer Sulfid-Äscher nicht umgehen läßt, dann müssen die Gefäße,

in denen das Entkalken, Beizen oder Pickeln durchgeführt wird, mit einer Be- und Entlüftung ausgerüstet werden. Die Entfernung des entstehenden Schwefelwasserstoffs hat durch geeignete Absaugung, eventuell kombiniert mit Zuluft z.B. über die hohle Achse eines Fasses, zu erfolgen (Abb. 3).

Wichtig ist die Absaugung an der Entstehungsstelle und nicht über Versorgungsleitungen, damit die Absaugung auch während einer Wasserzugabe, bei der ja eine Komprimierung des Gases im Faß erfolgt, wirksam bleibt.

Bei offenen Gefäßen sollte die Absaugung durch flexible Ansaugleitungen (Rüssel) möglichst nahe an die Entstehungsstelle des Schwefelwasserstoffs herangebracht werden. An den Gefäßen darf zu den kritischen Reaktionszeiten niemand alleine oder ohne Beobachtung arbeiten. Die an diesen Gefäßen beschäftigten Personen müssen zu den kritischen Zeitpunkten Schutzmasken tragen. Personen, die regelmäßig Schwefelwasserstoff einatmen, müssen arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchungen unterzogen werden.

Schließlich sei noch etwas zu dem „Waschen,, oder „Spülen“ gesagt. Unter Waschen verstehen wir heute ein diskontinuierliches Füllen des Behälters mit Wasser, eine bestimmte Laufzeit und dann Entflotten. Dieser Vorgang ist mehrmals zu wiederholen. Unter Spülen wird verstanden, daß man bei Bewegung Wasser gleichzeitig zu- und ablaufen läßt. Das Spülen hat einen wesentlich geringeren Reinigungseffekt als das Waschen. Leider wird heute noch in vielen Lederfabriken gespült statt gewaschen. Deshalb sollte nach Abschluß des Äschers mehrmals gewaschen werden, damit möglichst wenig überschüssiges Sulfid in die weiteren Bearbeitungsgänge kommt. Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn zwischen dem Äschern und dem Entkalken das Entfleischen und das Spalten eingeschaltet ist. Durch den Druck der Transportwalzen bei diesen beiden maschinellen Arbeitsgängen wird ebenfalls überschüssiges Sulfid aus den Häuten abgequetscht.

Das Waschen selbst ist jedoch bei Verwendung eines klassischen Sulfid-Äschers kein ausreichender Schutz gegen die Gefahren des Schwefelwasserstoffs. Die Gefahren durch das heimtückische Gift des Schwefelwasserstoffs sind weder zu verniedlichen noch zu bagatellisieren. Nachdem die Zusammenhänge nun geklärt sind und die Fachwelt darüber unterrichtet wurde, ist bei weiteren tödlichen Unfällen damit zu rechnen, daß die Tagespresse dann gerne von skandalösen Zuständen spricht und damit die Aufmerksamkeit der Öffentlichkeit in einer Weise mobilisiert wird, die den Lederfabriken nur abträglich sein kann.

## **Untersuchungen zur Verminderung der Entstehung von Schwefelwasserstoff bei Entkalkung und Beize**

B. Schubert\* Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule, Reutlingen

Aus dem vorstehenden Bericht von Herrn Skrabs ist zu ersehen, daß bei Entkalkung und Beize im Arbeitsgefäß große Mengen an Schwefelwasserstoff entstehen. Diese hohen Schwefelwasserstoffmengen stellen eine große Gefahrenquelle für die Gesundheit der bei diesen Prozessen beschäftigten Arbeitskräfte dar, wie Skrabs eindringlich zeigen konnte. Noch vor etwa 20 Jahren und davor hatte man diese Schwierigkeiten nicht. Zwar wurde damals ebenfalls mit denselben Chemikalien in Äscher,

Entkalkung und Beize gearbeitet wie heute, und es entstand bei Entkalkung und Beize auch Schwefelwasserstoff. Der Unterschied von damals gegen heute besteht jedoch vor allem darin, daß mit langen Flotten von 250% und mehr, je nach Arbeitsgefäß, gearbeitet wurde und auch die Prozeßdauer für Entkalkung und Beize wesentlich länger war. Gleichzeitig hatte die Entkalkungs- und Beizflüssigkeit nahezu während des gesamten Prozesses alkalische Reaktion. Der Schwefelwasserstoff, der eine Säure darstellt, wurde von den in der Flotte befindlichen alkalischen Substanzen gebunden, ein Teil des Gases wurde außerdem noch zusätzlich in der Flüssigkeit absorbiert. Für diese beiden Reaktionen stand daneben noch infolge der längeren Prozeßdauer genügend Zeit zur Verfügung. Erst seit Einführung der modernen Prozeßführung von Entkalkung und Beize wurde die Entwicklung des

Schwefelwasserstoffes bei diesen Prozessen gefährlich. Die Prozesse werden meist nur mit kurzer Flotte oder gar keiner Flotte geführt, die Prozeßzeiten sind oft nur 1 bis 1 1/2 Stunden. Die Zugabe des Beizmittels zur Entkalkungsflotte und damit ein Öffnen des Arbeitsgefäßes erfolgt meist schon nach 15 - 20 Minuten. Diese Zeiten sind aber im allgemeinen zu kurz, um ein Aufnehmen des Schwefelwasserstoffes durch die Flotte in genügendem Ausmaß zu gewährleisten, auch wenn diese, wie beim Entkalken mit Ammoniumsalzen, alkalisch reagiert. Sie erfolgt überhaupt nicht, wenn eine saure Beize durchgeführt wird.

Man erhält daher hohe Konzentrationen von Schwefelwasserstoff im Arbeitsgefäß, und dies stellt, besonders zum Zeitpunkt der Chemikalienzugabe, vor allem der Beizmittel, eine große Gefahrenquelle dar.

Dadurch ist also die Notwendigkeit entstanden, diese Gefahrenquelle zu beseitigen. Hierzu bestehen 2 Möglichkeiten:

1. Man verwendet Äschermethoden, die nur geringe Mengen an Sulfiden oder gar keine zur Haarentfernung benötigen, wie z.B. das Mollescal SF-Verfahren, die Enzymthaarung, Dimethylaminsulfatmethode oder die Oxidativthaarung.
2. Man arbeitet mit den bisher eingesetzten angeschärften Weißkalkäschern und findet einfache Methoden, die es ermöglichen, die Entwicklung von Schwefelwasserstoff in Entkalkung und Beize zu verringern oder sogar ganz zu unterbinden.

In diesem Falle bietet sich vor allem die oxidative Vernichtung des Schwefelwasserstoffes an, und so haben wir in zahlreichen Versuchen untersucht, inwieweit es möglich ist, durch Zusatz von Oxidationsmitteln zu Entkalkung und Beize die Schwefelwasserstoffentwicklung zu unterbinden oder, wenn dies nicht möglich ist, soweit herabzusetzen, daß man in einen Konzentrationsbereich an Schwefelwasserstoff im Arbeitsgefäß kommt, der für die Arbeitskräfte keine Gefahr mehr darstellt.

## **Bestimmung des H<sub>2</sub>S-Gehaltes**

Für diese Untersuchungen verwendeten wir unsere Standardmethode<sup>1</sup>, die wir für die Herstellung von Rindoberleder einsetzen. Es erübrigt sich, hier näher auf die Arbeitsweise selbst einzugehen, es sei nur die Menge an verwendeten Äscherchemikalien angegeben, um zu zeigen, mit welchen Mengen an Sulfiden gearbeitet worden war: 2,5% Schwefelnatrium (60%ig), 1,5% Natrium-sulphydrat (30%ig), 3% Kalk und 275% Wasser; alle diese Werte sind auf Hautgewicht bezogen. Die Menge an Sulfidanschärfungsmitteln entspricht einem Angebot von 8,42 g Sulfid pro kg Hautmaterial. Die Gesamtäscherdauer betrug 18 Stunden. Anschließend wurde die Flotte abgelassen und 3mal á 5 Minuten mit je 300% Wasser von 30° C gewaschen. Die Entkalkung wurde einmal mit 5%

Ammoniumchlorid durchgeführt. Bei dieser Arbeitsweise bleibt der pH über die ganze Prozeßzeit von Entkalkung und Beize bei 8 - 9. Zum anderen wurde mit 4% Purgamin bzw. Decaltal gearbeitet. Bei diesen sauren Entkalkungsmitteln sinkt der pH bei unserer Arbeitsweise zeitweise auf 5 und auch darunter, steigt nach kurzer Zeit aber wieder an, um dann für die Beize wieder bei 8 - 8,5 zu liegen. Nach 20 Minuten Entkalkung wurde Oropon hinzugefügt und 45 Minuten gebeizt. Die Blößen waren in beiden Fällen nach dieser Zeit durchentkalkt. Anschließend wurde mit 300% Flotte von 25° C gewaschen und dann mit Kochsalz, Formalin und Ameisensäure gepickelt.

Zur Verfolgung der Entwicklung von Schwefelwasserstoff im Gasraum des Arbeitsgefäßes, in unserem Fall im Faß, wurden Drägergasprüfröhrchen verwendet, die auch Skrabs für seine Messungen einsetzte. Daneben untersuchten wir, wenn erforderlich, den Gehalt der Blöße an Sulfiden. Hierzu setzten wir die Schwefelwasserstoffanalysemethode nach DEV/D 7 in einer etwas abgewandelten Form ein: Dabei wurden die Blößenproben schnell zerkleinert, im Reaktionsgefäß wurde mit verdünnter Salzsäure unter gleichzeitigem Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelwasserstoff freigesetzt und dieser dann mit Stickstoff in eine Cadmiumazetatlösung übergetrieben. Die Reaktionsdauer war 45 Minuten. In dieser Zeit löste sich das Blößenmaterial vollständig auf. Das sich bildende Cadmiumsulfid wurde dann abfiltriert, wieder aufgelöst und der Sulfidschwefel jodometrisch bestimmt. Auf diese Weise erhielten wir reproduzierbare Werte in einer genügenden Genauigkeit.

## Möglichkeiten der Verminderung des H<sub>2</sub>S-Gehaltes

In einer ersten Untersuchungsreihe beschäftigten wir uns jedoch zunächst mit der Ermittlung der Änderung des Sulfidgehaltes der Blößen durch den Waschprozeß vor der Entkalkung. Nach dem Äscher hatten die Blößen einen Sulfidgehalt von 980—1100 mg Sulfid pro kg Blöße, was einer Menge an quantitativ freizusetzendem Schwefelwasserstoff von 680 - 770 Liter pro Tonne Blöße entspricht. Diese Werte geben wir deshalb an, um zu zeigen, mit welcher hoher Menge an Schwefelwasserstoffentwicklung in der Atmosphäre des Arbeitsgefäßes zu rechnen ist.

Beim anschließenden 3maligen Waschen mit je 300% Flotte wurde der Gehalt der Blößen an Sulfid stark vermindert, wie Tabelle 1 verdeutlicht. Nach einmaligem Waschen war der Gehalt der Blößen auf 57 - 62% des Ausgangssulfidgehaltes derselben gesunken. Diese Werte sanken weiter mit Fortlauf des Waschprozesses, um dann nach dem letzten Waschen Werte von 31 - 33% des Ausgangswertes zu ergeben. Wir haben zusätzlich noch den Verlauf der Sulfidabnahme der Blößen beim Waschen derselben mit 3mal nur je 100% Flotte verfolgt, um die Abhängigkeit der Abnahme des Sulfidgehaltes der Blößen von der verwendeten Wassermenge zu ermitteln. Es zeigte sich jedoch, wie Tabelle 1 ebenfalls veranschaulicht, daß die Wassermenge pro Waschvorgang für die Entfernung des Sulfids aus der Blöße nur nach dem ersten Waschvorgang von Bedeutung war. Hier wurde bei Einsatz von 100% Flotte weniger Sulfid aus der Blöße entfernt als bei höherer Flottenmenge. Beim weiteren Waschen hat dann die angewandte Flottenmenge keinen Einfluß mehr. Es werden auf jeden Fall durch ein gründliches Waschen beträchtliche Mengen an Sulfid aus der Blöße entfernt und dadurch wird die spätere Entwicklung von Schwefelwasserstoff während des Entkalkungs- und Beizprozesses stark vermindert.

**Tabelle 1 Sulfidgehalt in der Blöße und daraus entwickelbarer Schwefelwasserstoff während des Waschprozesses**

	je 300 % Waschlösung		in %	je 100 % Waschlösung	
	mg S pro kg Blöße	Liter H <sub>2</sub> S pro t Blöße		mg S pro kg Blöße	Liter H <sub>2</sub> S pro t Blöße
vor 1. Waschen	980–1100	680–770	100	970	680
nach 1. Waschen	600– 630	420–440	57–62	665	465
nach 2. Waschen	410– 420	285–295	37–43	370	260
nach 3. Waschen	330– 340	230–240	31–33	290	200

In einer weiteren Untersuchungsreihe ermittelten wir die Menge der Entwicklung von Schwefelwasserstoff im Faß während des Entkalkungs- und Beizprozesses. Beim Erniedrigen des pH-Wertes der hochalkalischen Blößen durch den Entkalkungsprozeß beginnt eine Schwefelwasserstoffentwicklung bei etwa pH 10. Wie Tabelle 2 angibt, ermittelten wir im Faß 20 Minuten nach Beginn der Entkalkung Werte bis zu 1000 ppm und darüber. Wurde aber, wenn auch nur kurzzeitig, der pH von 5 erreicht, wie dies beim Entkalken mit sauren Entkalkungsmitteln vorkommt, erhielten wir Schwefelwasserstoffgehalte im Faß von 2000 ppm und darüber. Blieb nun der pH von 8 bis Ende des Beizprozesses erhalten, wie beim Entkalken mit Ammoniumchlorid, oder stieg dieser wieder über 7,5 an, wie dies bei mancher Prozeßführung mit sauren Entkalkungsmitteln eintritt, fiel der Gehalt an Schwefelwasserstoff im Faß, und zwar im ersteren Fall auf unter 50 ppm, im letzteren Fall auf 50–100 ppm (Tabelle 2). Ein Entweichen des Gases durch die hohle Achse des Fasses war hier nicht erfolgt, denn entsprechende Untersuchungen ergaben negative Ergebnisse. Der Schwefelwasserstoff war nach 1 Stunde Prozeßdauer wieder durch die Flotte aufgenommen worden.

**Tabelle 2 Entwicklung von H<sub>2</sub>S im Faß während Entkalkung und Beize**

Entkalkung mit ...	nach 20 Minuten		Ende der Beize	
	pH	Menge an H <sub>2</sub> S in ppm	pH	Menge an H <sub>2</sub> S in ppm
Ammoniumchlorid	8–9	1000 u. darüber	8–9	unter 50
Purgamin oder Decaltal	noch unter 7	2000 u. darüber	über 7,5	50–100

Diese hohen Schwefelwasserstoffmengen im Entkalkungsgefäß, insbesondere vor der Beizmittelzugabe, sind zweifellos lebensgefährlich, und wir haben schließlich in einer letzten Untersuchungsreihe zu ermitteln versucht, inwieweit diese Schwefelwasserstoffentwicklung unter

weitgehender Beibehaltung des Prozeßverlaufes von Entkalkung und Beize zu vermindern, wenn nicht gar vollständig zu unterbinden wäre. Zu diesem Zweck bot sich vor allem, wie schon eingangs erwähnt, die oxidative Vernichtung des Schwefelwasserstoffes an. Da aber, wie schon erwähnt, der Prozeß Entkalkung/Beize bezüglich des pH-Verlaufes nicht einheitlich ist, sondern einmal über die ganze Dauer hinweg im alkalischen Bereich verlaufen kann, zum anderen bei Einsatz von Säuren den sauren Bereich, wenn auch oft nur kurzzeitig, erreicht, war die Auswahl der jeweiligen Oxidationsmittel für diesen Zweck nach diesen Erfordernissen vorzunehmen. Es sei nochmals bemerkt, daß bei diesen Untersuchungen als Mindestdauer für den Eintritt des Verminderungseffektes des Schwefelwasserstoffgehaltes im Faß eine Dauer von 20 Minuten herangezogen wurde, eine Zeitspanne, die bei unserer Standardmethode vom Beginn der Entkalkung bis zur Beizmittelzugabe verstreicht. Längere Zeitspannen sind hier aber zur Erreichung eines guten Effektes empfehlenswert. Für den alkalischen Prozeßverlauf haben wir nun zwei Oxidationsmittel auf ihre Eignung hin untersucht:

## 1, Natriumperoxid.

Dieses kann man für den Zweck nicht verwenden, dies sei gleich vorweggenommen. Als Pulver, im Überschuß eingesetzt, brachte dieses Salz zwar eine vollständige Vernichtung des Schwefelwasserstoffes. Diese Arbeitsweise ist aber vor allem infolge der hohen Explosionsneigung des Natriumperoxids zu gefährlich. Löst man aber das Peroxid in Wasser, bleibt die gewünschte Wirkung aus.

## 2. Mangansulfat.

Dieses Salz bot sich nach den guten Ergebnissen, die mit diesem Salz bei der Vernichtung des Sulfidschwefels in den Äscherrestbrühen von van Vlimmeren<sup>2</sup> erzielt worden waren, für unsere Zwecke von selbst an. Es war hier nur noch die Frage zu klären, ob die gewünschte Wirkung in max. 20 min eintritt. Zahlreiche Versuche ergaben, daß auch in dieser kurzen Zeit der Schwefelwasserstoff weitgehend vernichtet werden kann. So erhielten wir, wie Tabelle 3 zeigt, bei Zugabe von 200 mg Mangansulfat pro Liter Flotte, was bei Annahme von 30—50% Flotte im Entkalkungsgefäß einer Menge von 0,006—0,01% auf Blößengewicht entspricht, nach 20 Minuten eine Abnahme des Schwefelwasserstoffgehaltes im Faß auf unter 50 ppm, wenn wir im halbtechnischen Maßstab mit 50—60 kg Hautmaterial pro Partie arbeiteten. Entsprechende Versuche im großtechnischen Maßstab bei einem Einsatz von 450—500 kg Hautmaterial ergaben eine Abnahme des Schwefelwasserstoffgehaltes bei ungespaltenem Material auf unter 30 ppm, bei gespaltenem Material auf unter 20 ppm. Diese erreichten Werte liegen durchaus im erträglichen Bereich. Beim Einsatz von Mangansulfat ist jedoch zu beachten, daß dieses Salz in gelöstem Zustand mit dem Entkalkungsmittel gemeinsam zu den Blößen zugegeben und sofort mit der Bewegung des Fasses begonnen werden muß, so daß, und das sei besonders betont, schnell eine gute Verteilung des Mangansulfates über das ganze Hautmaterial erfolgt. Beachtet man dies nicht, kann Mangan als Hydroxid ausfallen, sich absetzen und in dieser Form nicht mehr als Katalysator wirken. Es wäre noch zu erwähnen, daß sowohl bei 50 kg als auch bei 500 kg Hautmaterial ein Auflösen des jeweils erforderlich gewesen Mangansulfats in 2 Liter Wasser vollauf genügte.

**Tabelle 3 Verminderung der H<sub>2</sub>S-Entwicklung mit MnSO<sub>4</sub>**

Menge an Hautmaterial in kg	H <sub>2</sub> S-Gehalt im Faß in ppm nach 20 Minuten
50– 60 (ungespalten)	unter 50
450–500 (ungespalten)	unter 30
450–500 (gespalten)	unter 20

Wir prüften bei diesen Versuchen zusätzlich noch die Schwefelwasserstoffentwicklung im Pickel und konnten in allen Fällen 10 Minuten nach Zugabe der Säure nicht mehr als 10 ppm des Gases ermitteln. Für das Entkälken und Beizen mit sauren Entkalkungsmitteln untersuchten wir verschiedene Oxidationsmittel. Die meisten, wie Mangansulfat, Kaliumpermanganat, Natriumchlorat und Natriumchlorit ergaben negative Ergebnisse. Nur mit Kaliumbichromat erhielten wir nach 20 Minuten bei einem Einsatz von 0,2% des Salzes, bezogen auf Blößengewicht, eine vollständige Vernichtung des Schwefelwasserstoffes. Jedoch ist dieses Salz aus der Sicht der Abwasserreinigung nicht einsetzbar. Wir haben auch Versuche mit Natriumbisulfit durchgeführt. Über Ergebnisse, die mit diesem Oxidationsmittel zu erhalten sind, wird jedoch im folgenden von Herrn Leberfinger berichtet. Seine Ergebnisse sind entsprechend auch auf das Entkälken mit sauren Entkalkungsmitteln zu übertragen. Wir halten für die sicherste Methode, den Schwefelwasserstoff bei der Verwendung von sauren Entkalkungsmitteln aus den Arbeitsgefäßen zu entfernen, die von Skrabs beschriebene Be- und Entlüftung des Arbeitsgefäßes. Hier ist noch zu ergänzen, daß die Möglichkeit besteht, den Schwefelwasserstoff in Natronlauge aufzufangen und das so gebildete Natriumsulfhydrat anteilig im Äscher wiederzuverwenden.

Es ist uns ein Bedürfnis, dem Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des Landes Baden-Württemberg herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Weiter danken wir Herrn A. Hummel und Fräulein G. Wick für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

## Literaturverzeichnis

1 H. Herfeld und R. Schiffel, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Dezember 1971, S. 375 2 P. J. van Vlimmeren, Das Leder 1972, 201 und P. J. van Vlimmeren u. Mitarbeiter, Technicuir 3, Nr. 10, 206 (1969)

## Ermittlung des Gehaltes an Sulfid in

# Äscherblößen und Versuche zur gefahrenlosen Beseitigung des Sulfids

Ermittlung des Gehaltes an Sulfid in Äscherblößen und Versuche zur gefahrenlosen Beseitigung des Sulfids R. Leberfinger\*, A. Draeger, R. Luchtenberg Aus dem Lederlaboratorium der Firma Schill & Seilacher

Es wird gezeigt, daß durch das Entfleischen und Spalten nach dem Äschern erhebliche Sulfidmengen aus der Haut ausgepreßt werden, daß dieser Effekt aber durch einen zusätzlichen Waschprozeß nahezu ersetzt werden kann. Zur Begrenzung der Schwefelwasserstoffentwicklung während der Hauptweiche muß dafür gesorgt werden, daß der pH-Wert möglichst nicht unter 10 absinkt. Eine Oxydation der Sulfide während der Entkalkung ist mit Natriumbisulfit oder Wasserstoffperoxid möglich. Bei Verwendung von Natriumbisulfit kann es aber zur Schwefeldioxidentwicklung im Pickel kommen. Bei dem von uns entwickelten Schnelläscherverfahren kann man auch mit nur 2% Natriumsulfhydrat - Lauge (30-32%ig) bzw. 0,9-1% Natriumsulfhydrat - Schuppen (70%ig) auskommen. Dadurch kann die Entwicklung von Schwefelwasserstoff während der Hauptweiche und der Entkalkung auf ein Minimum begrenzt werden. Gleichzeitig wird dadurch auch die Abwasserbelastung erheblich vermindert. Zur Vermeidung einer Immunisierung des Haares und zur Erzielung einer einwandfreien Enthaarung ist darauf zu achten, daß bei sulfidarmen Arbeiten die Natriumsulfhydrat - Behandlung in der Hauptweiche nicht über 60 - 90 Minuten ausgedehnt wird und unmittelbar darauf der Zusatz des Kalkhydrates erfolgt.

It has been shown that by fieshing and Splitting after Urning remarkable amounts of sulfide may be pressed out of the pelt. However the same amount of sulfide may be eliminated by an additional washing. To keep low the concentration of hydrogen sulfide in the NaSH sharpend soak the pH should not fall under 10. Oxidation of sulfide can be performed with hydrogen peroxide or with NaHSO<sub>3</sub>. In this case SO<sub>2</sub> can be deliberated in the pickle process. The rapid Urning process (Das Leder 27, 9, 1976) works well with a lower sulfide concentration too (1% NaSH 70%). The expellation of H<sub>2</sub>S is than much more reduced. This is an advantage for the effluent too. To overcome the immunisation of the hair and to garantee an complete unhairing the treatment of the hides with NaSH in the soak should not extended over 90 minutes.

On demontre qu'apres de pelanage des quantites considerables de sulfure sortent des peaux en les comprimant pendant l'echarnage et le refendage, mais aussi que Ton peut presque remplacer cet effet par un lavage supplementaire. On peut limiter la formation d'hydrogene sulfure pendant le reverdissage principal en maintenant le pH à 10 minimum. L'oxidation des sulfures pendant le dechaulage est realisable avec le bisulfite de sodium ou avec de l'eau osygenee. L'utilisation de bisulfite.de sodium pour le picklage peut entrafner la formation d'anhydride sulfureux. Notre procede de pelanage rapide n'exige que 2% de sulfhydrate de sodium (liqueur a 30-32%) ou 0,9 à 1 % (cristaux à 70%). On peut ainsi restreindre au minimum la formation d'hydrogene sulfure pendant le reverdissage principa! et le dechaulage. La souillure des eaux residuaires est egalement tres reduite. On evite une immunisation du poil et on obtient un ebouillage satisfaisant, tout en travaillant avec peu de sulfure, en maintenant strictement la duree du traitement au sulfhydrate de sodium à 60 jusqu'a 90 minutes pendant le reverdissage principal et en effectuant ensuite immediatement l'addition d'hydrate de chaux.

Se demuestra que, mediante el descarnado y el dividido despues del apelambrado, se exprimen de la piel notables cantidades de sulfuro, però este efecto puede ser casi substituido por medio de un proceso adicional de lavado. Para limitar el desarrollo de ácido sulfhidrico durante el remojo principal

debe procurarse que el valor de pH no baje de 10. Una oxidación de los sulfuros durante el desencalado es posible mediante bisulfito sódico o peróxido de hidrógeno. Pero en el caso de emplear bisulfito sódico se puede producir la formación de dióxido de azufre en el piquelado. En el procedimiento rápido de apelmbrado desarrollado por nosotros se pueden obtener también buenos resultados con solamente 2% de solución de sulfhidrato sódico (30—32%) o con 0,9—1% de escamas de sulfhidrato sódico (70%). Gracias a ello puede limitarse a un mínimo la formación de ácido sulfhídrico durante el remojo principal y el desencalado. Con ello se disminuye también de forma notable la carga de contaminantes en las aguas residuales. Para evitar una inmunización del pelo y para conseguir un correcto depilado hay que procurar que, en los trabajos con poco sulfuro, el tratamiento con sulfhidrato sódico en el remojo principal no se alargue más de 60—90 minutos e inmediatamente después hay que efectuar la adición de hidróxido cálcico.

Ermittlung des Gehaltes an Sulfid in Äscherblößen und Versuche zur gefahrenlosen Beseitigung des Sulfids R. Leberfinger\*, A. Draeger, R. Luchtenberg Aus dem Lederlaboratorium der Firma Schill & Seilacher

## 1. Einleitung

Auf der Jahrestagung des VGCT 1975 in Koblenz<sup>1</sup> berichteten wir über ein Schnelläscherverfahren, bei dem nach einer 2stündigen Vorbehandlung der vorzugsweise vorentfleischten Häute mit Hilfe eines enzymatischen oberflächenaktiven Weichhilfsmittels (Vinkol A) und 6% Natriumsulphydrat - Lauge (ca. 32%ig) bzw. ca. 3% Natriumsulphydrat-Schuppen (70%ig) und anschließendem Kalkhydratzusatz innerhalb 12 - 13 Stunden saubere, glatte, ausreichend aufgeschlossene Blößen erhalten werden und innerhalb weiterer 10 Stunden die übrigen Arbeiten einschließlich der Chromgerbung abgeschlossen werden können, so daß ein 24 - Stunden - Arbeitsrhythmus unter Wahrung des Qualitätsstandards gewährleistet werden kann.

Die kürzlich publizierten erneuten warnenden Hinweise von W. Strack<sup>2</sup> über die tödliche Gefahr des Schwefelwasserstoffs, der besonders bei modernen Technologien in erheblichem Maße aus Sulfiden freigesetzt werden könne, veranlaßte uns, das eingangs erwähnte Schnelläscherverfahren einer Gefahrenanalyse zu unterziehen und nach geeigneten Abwehrmaßnahmen zu suchen.

Es seien noch einmal der Ablauf und die Bedingungen des von uns vorgeschlagenen Schnelläscherverfahrens in Erinnerung gebracht (vgl. Tab. 1 auf S. 10 im Januarheft dieses Jahrgangs). \* Vorgetragen in Salzburg bei der 28. Jahrestagung des VGCT, VESLIC und VOLT Ende Mai 1976.

Im Gegensatz zur konventionellen Arbeitsweise wird die Haut nach der Schmutzweiche und vor dem Äschern entfleischt und erst nach der Chromgerbung gespalten. Das Vorentfleischen gewährleistet ein besseres Eindringen der Chemikalien von der Fleischseite und vermindert nach v. Vlimmeren<sup>3</sup> die Gefahr der Losnarbigkeit. Die Vorbehandlung der Häute in der Hauptweiche, zunächst allein durch Natriumsulphydrat an Stelle von Natriumsulfid und lediglich unterstützt durch ein enzymatisches und oberflächenaktives Weichhilfsmittel bei pH 9,5 - 10, läßt vorerst keine starke Quellung auftreten, wodurch ein gleichmäßiges und vollständiges Vordringen des Sulfids bis zu den Haarwurzeln gewährleistet und dadurch ein sehr reiner Narben garantiert wird. Erst nach 2 stündiger Hauptweiche mit Natriumsulphydrat wird ein 10 - 11 stündiger Aufschluß mit Kalkhydrat eingeleitet. Strack<sup>2</sup> verweist darauf, daß eine Schwefelwasserstoffentwicklung in gefahrdrohender Menge immer dann zu erwarten ist, wenn der pH-Wert in der Flotte unter 9 sinkt, die Flotten kurz gehalten werden und aus Gründen der Rationalität das Entfleischen und Spalten im Anschluß an den Äscher unterbleibt, so daß keine Sulfide aus der Haut ausgepreßt werden und damit möglicherweise gefahrdrohende Mengen an

Sulfiden in den Entkalkungsprozeß gelangen können, wo der pH-Wert prozeßbedingt unter den kritischen pH-Wert gesenkt werden muß und somit alle Voraussetzungen für eine gefährliche Schwefelwasserstoffentwicklung gegeben sind.

## 2. Aufgabenstellung

Entfleischen und Spalten wird bei dem von uns beschriebenen Verfahren in der Tat vorzugsweise nicht nach dem Äschern durchgeführt, und es schien uns daher von Bedeutung zu untersuchen, ob durch das Entfleischen und Spalten wirklich erhebliche Mengen an Sulfid aus der Blöße mechanisch ausgepreßt werden und - falls dies gegeben ist - ob durch gründliches Spülen bzw. Waschen - wir empfehlen dreimal zu waschen - nicht ebenfalls erhebliche Mengen an Sulfid vor der Entkalkung entfernt werden können. Ferner stellt sich bei gelöstem Natriumsulphhydrat ein pH-Wert von 9 - 9,5 ein, der nahe an dem kritischen Wert liegt, so daß es bei Natriumsulphhydrat eher als bei Natriumsulfid zur Schwefelwasserstoffentwicklung kommen kann. Der sogenannten Hauptweiche war daher ebenfalls besondere Beachtung zu schenken.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob durch Zusatz von Natriumbisulfit, als technisches Produkt in der Form des Natriumpyrosulfits  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  vorliegend, zur Entkalkung - wie von uns bereits vorgeschlagen 1 - eine ausreichende Oxydation der Sulfide zu Schwefel erreicht wird und welche anderen Oxydationsmittel eventuell noch geeignet sind, die Sulfide zu vernichten. Insbesondere sollte eine Oxydation der Sulfide durch Wasserstoffperoxid möglich sein.

Die Oxydation der Sulfide mittels Natriumbisulfit sollte formal zu Schwefel führen. Tatsächlich ist der Ablauf der Reaktion jedoch unter gleichzeitiger Bildung einer Reihe von Polythionsäuren wesentlich komplizierter. Die Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffperoxid führt über elementaren Schwefel und zahlreiche andere Zwischenstufen vorzugsweise zum Sulfat. Schließlich sollte die Möglichkeit der Reduzierung des Natriumsulphhydratangebotes bei dem zur Diskussion stehenden, nur 12 - 13 Stunden dauernden Schnelläscherverfahren geprüft werden, um auf diese Weise zu einer Verminderung der gefährlichen Schwefelwasserstoffentwicklung zu gelangen.

## 3. Beschreibung der analytischen Methoden

Zur Verfolgung des Sulfidgehaltes in der Blöße und in den Restflotten kam die in den „Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“, der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker beschriebene Maßanalytische Methode D7/1 mit Cadmiumacetat zur Anwendung.

Die klein geschnittenen Proben der zu analysierenden Blöße wurden in einen Destillierkolben mit Tropftrichter, Claißenaufsatz und Liebigkühler gegeben, dann durch Zutropfen von Phosphorsäure und Erhitzen die Blößenstücke (20 g) zum Quellen gebracht und aufgelöst. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff wird in eine Vorlage mit Cadmiumacetatlösung übergetrieben und als Cadmiumsulfid ausgefällt. Um Schwefelwasserstoffverluste durch Luftoxydation zu vermeiden, wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült. Das in der Vorlage gefällte Cadmiumsulfid wird, abweichend von dem Einheitsverfahren, nicht abfiltriert, sondern direkt in der Vorlage mit 50 ml 0,1 n Jodlösung und konzentrierter Salzsäure versetzt, und nach 20 Minuten wird der durch den Schwefelwasserstoff nicht reduzierte Jodüberschuß in Gegenwart von Stärke als Indikator mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. 1 ml verbrauchter 0,1 n Jodlösung entsprechen 1,7 mg  $\text{H}_2\text{S}$ . Blindversuche mit definierten Sulfidmengen ergaben sehr genau reproduzierbare Werte.

Zur Bestimmung des Sulfids in den Rest- und Waschflotten wurden jeweils 20 ml der Probe in den Destillierkolben einpipettiert, und es wurde, wie oben angegeben, weiter verfahren.

Da der Wassergehalt der Blöße durch die verschiedenen Operationen (Entfleischen, Spalten, Waschen und Entkälken) beeinflusst wird, war zur Verfolgung der Veränderung des Sulfidgehaltes in der Blöße eine einheitliche Bezugsgröße erforderlich. Hierzu bot sich die Blößentrockensubstanz an, nachdem wir ermittelt hatten, daß der Wassergehalt, und damit indirekt die Blößentrockensubstanz, elegant und mit ausreichender Genauigkeit durch die Xylolmethode 4, wie sie zur Bestimmung des Wassergehaltes in Lederfettungsmitteln verwendet wird, ermittelt werden kann.

Die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Faßatmosphäre wurde mit Hilfe von Dräger-Röhrchen und dem dazugehörigen Gasspürgerät ermittelt. Hierbei wird mit Hilfe eines Blasebalges ein definiertes Volumen der Faßatmosphäre durch das Prüfröhrchen gesaugt. An der abschnittsweisen Verfärbung des Röhrchens läßt sich die Schwefelwasserstoffkonzentration direkt ablesen.

Die Bestimmung der H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Faßatmosphäre nach dieser Methode läßt allerdings eine exakte Messung aufgrund der Art der Probenahme nicht zu, da Schwefelwasserstoff schwerer als Luft ist und sich demzufolge nicht gleichmäßig im Faß verteilt. Die Meßwerte ergeben daher nur einen ungefähren Anhalt über die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Faßatmosphäre.

#### **4. Äscher- und Entkälkungsversuche**

Der Sulfidgehalt, berechnet als Schwefelwasserstoff, wurde nunmehr in der Blöße, der Flotte und in der Faßatmosphäre bei einer Reihe von Äscher- und Entkälkungsversuchen unter variierten Bedingungen verfolgt. Der prinzipielle Ablauf der Versuche entsprach dem eingangs beschriebenen Schnelläscherverfahren. Lediglich zur pH-Korrektur in der Hauptweiche wurde an Stelle von Ammoniak Soda verwendet und auf den Natrium-sulfidzusatz zum Kalk im Äscher verzichtet.

Die Durchführung erfolgte in einem 580 l Holzfaß mit einer Beladung von 26-32 kg Salzgewicht, d.h. einer Rindshaut, die für die Entkälkungsversuche nochmals halbiert wurde. Das Flottenvolumen betrug in allen Fällen stets 200%. Dies entsprach einem Beladungsvolumen von  $3 \times 28 = 84$  l bzw. 14,5%, bezogen auf das Faßvolumen.

Die Entkälkung wurde ohne Flotte mit einer halben Haut von ca. 14 kg durchgeführt, was einem Beladungsvolumen von 2,4% entsprach. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Versuch 1 (Abb. 1)

Zur Ermittlung des Einflusses des Entfleischens und Spaltens auf die Entfernung des Sulfids in der Haut durch mechanisches Ausquetschen wurde im ersten Versuch - entgegen unserer Empfehlung - im Anschluß an den Äscher entfleischt und gespalten.

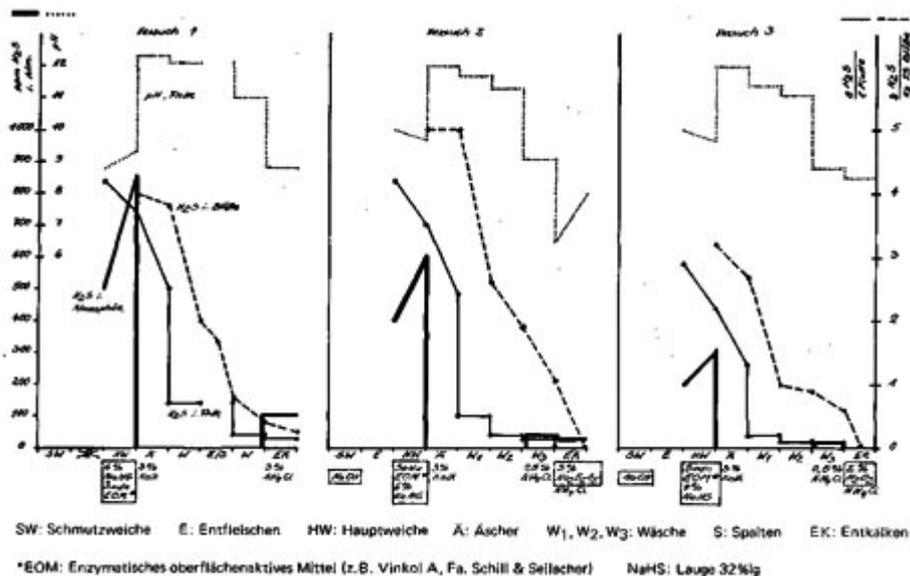


Abbildung 1 Sulfid-Gehalt in Blöße, Flotte und Faßatmosphäre während der verschiedenen Prozeß-Stufen und bei Verwendung von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxydationsmittel im Entkalkungsbad (berechnet als H<sub>2</sub>S) 580-Liter-Faß mit einer Rindsaut.

--- Da nicht vorentfleischt

wurde, unterblieb auch der Natronlaugezusatz in der Schmutzweiche, der durch eine Anschwellung des Unterhautbindegewebes das Vorentfleischen wesentlich erleichtert. An Natriumsulphydrat kamen 6% Lauge (etwa 30 - 32%ig), die 2,7% Natriumsulphydrat - Schuppen (etwa 70%ig) entsprechen, zum Einsatz. Die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Faßatmosphäre während der Hauptweiche erwies sich mit etwa 800 - 900 ppm zweifellos als gefahrdrohend.

Eine Dosis von 0,5 - 0,7 mg H<sub>2</sub>S / l Luft können bereits unter Umständen lebensgefährlich sein, was umgerechnet 329 bis 450 ppm H<sub>2</sub>S entspricht. 2 mg / l bzw. 1120 ppm sollen bereits absolut tödlich wirken.

Die enorme Schwefelwasserstoffentwicklung in diesem 1. Versuch ist auf den zwar für den Prozeßverlauf günstigen, aber für die Vermeidung der Schwefelwasserstoffentwicklung ungünstigen relativ niedrigen pH-Wert von 8,7 - 9,3 zurückzuführen. Mit dem Kalkzusatz im Anschluß an die Hauptweiche fällt die Schwefelwasserstoffkonzentration bei einem pH-Wert von 12 sofort auf 0. Der Sulfidgehalt in der Haut nimmt von Prozeß zu Prozeß ständig ab, und zwar besonders stark durch die 1. Wäsche sowie durch das Entfleischen und Spalten. Vor dem Entkalken beträgt der Sulfidgehalt der Haut, berechnet als H<sub>2</sub>S, noch ca. 0,4 g/kg. Blößentrockensubstanz. Als Faustregel zur groben Umrechnung, bezogen auf nasse Blöße, kann die Multiplikation mit dem Faktor 3 dienen. Durch die Trockenentkalkung mit Ammoniumchlorid sinkt der pH-Wert auf 8,7, und sofort stellt sich wieder eine Schwefelwasserstoffatmosphäre von ca. 100 ppm ein. Dieser Wert erscheint zunächst harmlos. Es ist jedoch zu bedenken, daß bei dem beschriebenen Technikumsversuch das Beladungsvolumen mit 2,4% (während der Entkalkung ohne Flotte) weit unter den praxisüblichen Beladungsvolumina, die ein Mehrfaches betragen, liegt. Infolgedessen ist bei praxisüblicher Beladung der Fässer entsprechend auch ein Mehrfaches an Schwefelwasserstoff in der Faßatmosphäre zu erwarten.

Versuch 2 (Abb. 1)

Im 2. Versuch wurde, abweichend zum 1. Versuch und im Vergleich dazu, nach einer Schmutzweiche unter Zusatz von 0,5% Natronlauge vor dem Äscher entfleischt und nach dem Äscher nicht gespalten. Weiterhin wurde die Soda vor dem Natriumsulphydrat zugesetzt, um vor Zugabe des Natriumsulphydrats einen pH-Wert von 10 zu gewährleisten und dadurch die H<sub>2</sub>S-Entwicklung zu begrenzen. Nach dem Äscher wurde noch ein weiteres Mal, d.h. insgesamt dreimal, gewaschen, bei der 3. Wäsche unter Zusatz von 0,5% Ammoniumchlorid. Zur Oxydation des Sulfids wurden vor der Entkalkung mit Ammoniumchlorid die Blößen zunächst 10 Minuten mit 3% Natriumpyrosulfit behandelt. Durch die Natronlauge in der Schmutzweiche und weiteren Zusatz von Soda in der

Hauptweiche vor Einsatz des Natriumsulfhydrats wurde dafür gesorgt, daß der pH-Wert nicht unter 9,7 abfiel, mit dem Erfolg, daß diesmal die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Faßatmosphäre niedriger lag.

Der Versuch zeigt weiterhin anhand des Kurvenverlaufs, daß der mechanische Abquetscheffekt des Entfleischens und Spaltens hinsichtlich der Entfernung des Sulfids durch einen zusätzlichen dritten Waschprozeß nahezu zu ersetzen ist. Weiterhin zeigt der Versuch, daß durch Oxydation mit Natriumpyrosulfit die Schwefelwasserstoffentwicklung während der Entkalkung bis auf einen Rest von 30 ppm verhindert werden konnte, wozu allerdings ein erheblicher Überschuß erforderlich war und wozu man das Natriumpyrosulfit etwa 10 min vorlaufen lassen muß, bevor das Ammoniumchlorid zugesetzt wird. Nachteilig ist, daß der Natriumpyrosulfitüberschuß im Pickel zu einer erheblichen SO<sub>2</sub>-Entwicklung führen kann.

Versuch 3 (Abb. 1) Im 3. Versuch wurde wie im 2. Versuch unter Zusatz von Natronlauge vorgeweicht, vorentfleischt und nach dem Äscher nicht gespalten. Das Natriumsulfhydrat - Angebot wurde jedoch auf 4% Natriumsulfhydratlauge (32%ig) bzw. 1,8% Natriumsulfhydrat-Schuppen (70%ig) reduziert. Zur Oxydation des Sulfids in der Entkalkung wurde 30%iges Wasserstoffperoxid verwendet.

Wir stellten fest, daß das Sulfid in der Entkalkung durch 30%iges Wasserstoffperoxid elegant und schnell vernichtet werden kann. Man benötigt hierzu jedoch ebenfalls einen Überschuß (2%), den man 10 Minuten vor Zusatz des Ammoniumchlorids langsam durch die hohle Achse in das Faß zulaufen läßt. Nach Zusatz des Wasserstoffperoxids läßt sich weder in der Faßatmosphäre, noch in der Entkalkungsflotte mit Hilfe von Bleiacetatpapier Sulfid nachweisen. Leider dürften der hohe Preis von 1,40 DM/kg und der erforderliche Überschuß das Verfahren für die Praxis in Frage stellen, wenn ein hoher Gehalt an Sulfid in der Blöße einen entsprechend hohen Einsatz an Wasserstoffperoxid erfordert. Deshalb sollte man bemüht sein, den Einsatz an Natriumsulfhydrat so gering wie möglich zu halten.

Versuch 4-5 (Abb. 2)

Unsere weiteren Bemühungen konzentrierten sich deshalb im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen darauf, das Einsatzminimum an Natriumsulfhydrat auszuloten. Es zeigte sich, daß sich bereits 2% Natriumsulfhydratlauge (30-32%ig) entsprechend 0,9-1% Natriumsulfhydrat-Schuppen (70%ig) für den gesamten, nur 13 Stunden dauernden Enthaarungs- und Hautaufschlußprozeß als ausreichend erwiesen.

---

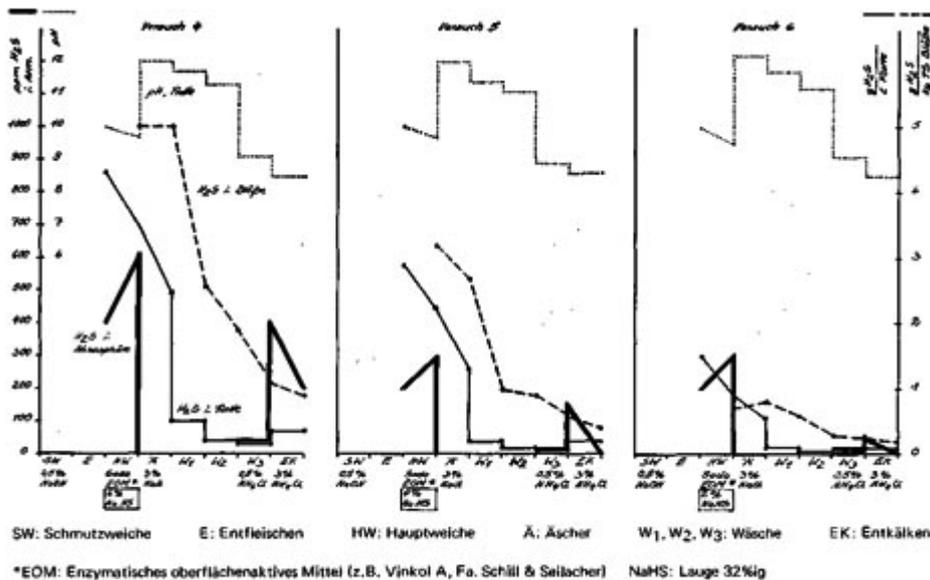


Abbildung 2 Sulfid-Gehalt in Blöße, Flotte und Faßatmosphäre während der verschiedenen Prozess-Stufen und bei verschiedenen NaHS-Angeboten in einem 580-Liter-Faß mit einer Rindschaut (berechnet als H<sub>2</sub>S).

Die Diagramme der Abb. 2 verdeutlichen die sich daraus ergebenden Vorteile. Die H<sub>2</sub>S-Konzentration in der Faßatmosphäre während der sogenannten Hauptweiche und während der Entkalkung geht mit der Verminderung des Natriumsulphhydratangebotes zurück. Während der Hauptweiche fanden wir bei einem Natriumsulphhydratangebot von 2% Lauge bzw. 0,9 - 1% Schuppen in der Faßatmosphäre nur noch 200 - 300 ppm H<sub>2</sub>S. Während der Entkalkung fanden wir dann nur noch 40 ppm H<sub>2</sub>S, da der Sulfidgehalt der Blöße vor der Entkalkung bereits außerordentlich niedrig lag. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die in das Abwasser gelangende Äscherrestflotte nur noch 0,5 g H<sub>2</sub>S/l enthält. Daß dies eine wesentliche Entlastung des Abwassers bedeutet, braucht wohl nicht besonders betont zu werden. Allein die Zumischung der Schmutzweiche und der drei Waschflotten verdünnt die Äscherrestflotte auf beinahe 0,1 g H<sub>2</sub>S/l, die nach Ansicht von v. Vlimmeren 5 für die biologische Abwasserreinigung kein Problem darstellt, wenn dieser noch eine Oxydation, sei es im Oxydationsgraben oder im Äscherfaß selbst, durch Mangansulfatzusätze katalysiert, vorausgeht. Bei Verminderung des Angebotes an Natriumsulphhydrat beobachteten wir, daß zur Erzielung einer einwandfreien Enthaarung die Vorbehandlung mit Natriumsulphhydrat in der Hauptweiche nicht zu lang ausgedehnt werden darf. Geschieht dies, so kann, wie uns unsere Erfahrung lehrte, eine Immunisierung des Haares eintreten, d.h. die Haare versulzen nach Zusatz des Kalkhydrates nicht mehr einwandfrei oder gar nicht. Es ist daher unbedingt darauf zu achten, daß die Natriumsulphhydratbehandlung in der Hauptweiche nicht über einen Zeitraum von 60 bis 90 Minuten ausgedehnt wird. Nach Ablauf dieser Zeit muß Kalkhydrat sofort zugesetzt werden. Beachtet man diese Regel, so ist der Enthaarungsprozeß nach dem von uns vorgeschlagenen Schnellverfahren auch bei verringertem Natriumsulphhydratangebot völlig unproblematisch.

Versuch 7a und b (Abb. 3) Bei allen bisherigen Versuchen in einem 580 l Faß war die Beladung, wie bereits erwähnt, mit 14,5% im Äscher bzw. 2,4% in der Entkalkung, bezogen auf das Faßvolumen, gering.



[Umwelt, schadstoffe, abwasserbehandlung-gerberei](#)

---

## Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

## Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

---

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

---

From:  
<https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link:  
[https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/130\\_ueber\\_die\\_gefahren\\_des\\_schwefelwasserstoffs\\_bei\\_der\\_lederherstellung](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/130_ueber_die_gefahren_des_schwefelwasserstoffs_bei_der_lederherstellung)

Last update: 2019/05/02 11:32

