

Gefährlicher Stoff im Einsatz

Vorsicht bei der Gülleansäuerung mit Schwefelsäure

Gerät Schwefelsäure in die Augen oder gelangt sie auf die Haut, kann es zu schweren Verletzungen kommen. Die Sozialversicherung für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau (SVLFG) erklärt, welche Schutzmaßnahmen beim Ansäuern von Gülle mit Schwefelsäure helfen.



Um problematische Emissionen aus der Gülle zu reduzieren, kann es für landwirtschaftliche Betriebe interessant sein, sie anzusäuern. Dafür kann Schwefelsäure (H_2SO_4), Salzsäure (HCl), Salpetersäure (HNO_3) oder Zitronensäure eingesetzt werden. Von ihnen ist Schwefelsäure die am weitesten verbreitete, denn sie ist günstig und ihr Sulfat ist pflanzenverfügbar.

Das bedeutet, es kann ohne chemische oder biochemische Umwandlung von den Wurzeln direkt aufgenommen werden. Somit kann die mit H_2SO_4 versetzte Gülle auch zur Schwefeldüngung dienen.

Wird Gülle mit Schwefelsäure angesäuert, lauern folgende Gefahren:

- Augen, Schleimhäute und Haut können beim Kontakt mit der Säure gereizt oder verätzt werden, bis hin zur Zerstörung.
- Die Lunge kann durch das Einatmen von Dämpfen und Aerosolen geschädigt werden.
- Aus der Gülle wird hochgiftiger Schwefelwasserstoff erhöht freigesetzt.
- Durch die Reaktion zwischen Säure und Lauge/Wasser kommt es zur heftigen Wärmeentwicklung.
- Konzentrierte Schwefelsäure ($\geq 96\%$) reagiert extrem destruktiv (bis hin zur Verkohlungs) mit zahlreichen organischen Verbindungen und Naturprodukten (zum Beispiel mit Bestandteilen der Gülle oder menschlichem Gewebe).

Arbeiten im geschlossenen System

Unabhängig vom angewandten Verfahren zur Ansäuerung gibt es eine Reihe von allgemeinen Schutzmaßnahmen,

die grundsätzlich wirken. Als erstes ist die Verwendung von geschlossenen Systemen zu nennen. Schwefelsäure, konzentriert ($\geq 96\%$) oder in hohen Konzentrationen (95% – 50%), soll ausschließlich in geschlossenen Systemen gehandhabt werden, die der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS 500) entsprechen.

Solche Systeme sind so konstruiert, dass während des Normalbetriebes, beim betriebsmäßigen Öffnen des Systems und bei einfachen Bedienfehlern keine Säure austritt. Beispiele:

- Wird die Schwefelsäure in einem „Intermediate Bulk Container“ (IBC) angeliefert, sollte schon bei der Bestellung darauf geachtet werden, dass dieser über ein fest installiertes Tauchrohr verfügt. Hieran kann eine geeignete selbstansaugende Pumpe angeschlossen werden, um die Säure sicher zu entnehmen. Dies verhindert, dass säurebelastete Teile in die Hand genommen werden müssen.
- Alle Schlauch- oder Rohrverbindungen sollten mit Trockenkupplungen ausgestattet sein. Somit tritt beim Öffnen dieser Verbindungen keine Säure aus.

Persönliche Schutzausrüstung

Aufgrund der hohen Gefährdung, die von konzentrierter Schwefelsäure ausgeht, muss bei der Arbeit an schwefelsäureführenden Anlagenteilen immer die geeignete Persönliche Schutzausrüstung (PSA) getragen werden. Diese kann beispielsweise aus den folgenden Komponenten bestehen:

- Gesicht-/Augenschutz (z. B. mit Klarsichtvisier oder eine dichtschießende Korbbrille)

STOP-PRINZIP

Vorbeugende Schutzmaßnahmen sind in der Reihenfolge

- Substitution
- Technische Maßnahmen
- Organisatorische Maßnahmen
- Persönliche Maßnahmen zu ergreifen.

Für einen optimalen Schutz kann es auch notwendig sein, Schutzmaßnahmen aus diesen Hierarchieebenen zu kombinieren *Thallmair*

- Chemikalienschutzhandschuhe
- Schutzkleidung (z. B. Ärmelschürze)
- Geschlossene Sicherheitsschuhe

Das Sicherheitsdatenblatt enthält weitere Informationen zur geeigneten PSA. Vor allem bei Handschuhen und Schutzkleidung ist darauf zu achten, dass diese für Schwefelsäure in der jeweils eingesetzten Konzentration auch geeignet sind. Beispielsweise sind Produkte aus Naturkautschuk oder Nitrilkautschuk nicht für den Umgang mit konzentrierter Schwefelsäure geeignet, da beide Stoffe von ihr angegriffen werden. Beständige Materialien sind zum Beispiel Fluorkautschuk oder Butylkautschuk.

Auf Chemikalienschutzhandschuhen nach DIN EN 374 weist der Buchstabe L unterhalb des Piktogramms auf die Eignung für Schwefelsäure hin. Weiteres zur Eignung und zu den ermittelten Durchbruchzeiten kann den technischen Informationen zur jeweiligen Schutzausrüstung entnommen werden. Grundsätzlich empfiehlt die SVLFG eine Beratung zur PSA im Fachhandel.

Vorrichtungen und Maßnahmen zur Ersten Hilfe

Augen- und Notduschen müssen in der Nähe zum Arbeitsplatz bereitstehen, um betroffene Körperteile unmittelbar nach Kontakt sofort spülen/versorgen zu können. Ist das Auge be-

troffen, soll dies für zehn Minuten bei weitgespreiztem Lid unter fließendem Wasser gespült werden. Stehen hierfür Flaschen bereit, ist an eine ausreichende Stückzahl zu denken, damit eine zehnmütige Augenspülung auch durchgehalten werden kann.

Bei Hautkontakt ist die benetzte Kleidung so schnell wie möglich abzuliegen. Die betroffenen Hautpartien sind unter fließendem Wasser zu spülen. Im Fall von konzentrierter Schwefelsäure sollte diese zuerst mit trockenem Textilmaterial/Zellstoff aufgenommen werden, bevor mit Wasser gespült wird, wenn dies ohne Zeitverzug möglich ist. Dies ist empfehlenswert, weil konzentrierte Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser reagiert. So kann es neben den Verätzungen auch zu Verbrühung der Haut kommen. In jedem Fall ist die Haut mit einem großen Überschuss an Wasser abzuspülen.

Falls sich am Arbeitsplatz keine Notdusche installieren lässt, sind auch mobile Lösungen erhältlich, die ohne festen Wasseranschluss einsetzbar sind. In jedem Fall sollte eine schnelle ärztliche Behandlung folgen. Weitere Hinweise zur Ersten Hilfe können dem Sicherheitsdatenblatt entnommen werden.

Verfahrensspezifische Schutzmaßnahmen

Je nachdem, auf welchem Wege die Gülle angesäuert wird, gibt es für die verschiedenen Verfahren spezifische Möglichkeiten sich zu schützen.

Interne Ansäuerung/Ansäuerung in der Güllegrube: Wird durch Zugabe von Säure der pH-Wert abgesenkt, kommt es zur Freisetzung des in der Gülle gelösten Schwefelwasserstoffes (H_2S). Dieses Gas ist hochgiftig. Es wirkt bereits in geringen Konzentrationen tödlich. Befindet sich der Tank zum Mischen der Gülle mit Schwefelsäure in einem geschlossenen Raum, müssen alle freigesetzten Gase sicher

ins Freie abgeleitet werden. Der Tank muss fest verschlossen sein, sodass keine Gase in die Raumluft entweichen können.

Alle Behälter, in denen Gülle angesäuert wird, müssen über einen Gasverschluss verfügen. Generell ist zu beachten, dass der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für Schwefelwasserstoff von 5 ml/m^3 in allen Bereichen, in denen sich Menschen aufhalten, nicht überschritten wird. Höhere Konzentrationen sind gesundheitsschädlich.

Wird Gülle angesäuert, bildet sich Schaum und das Volumen nimmt erheblich zu. Hier besteht die Gefahr, dass der Behälter überläuft. Dies kann vermieden werden, indem der pH-Wert der Gülle schrittweise und langsam auf den Zielwert reduziert wird.

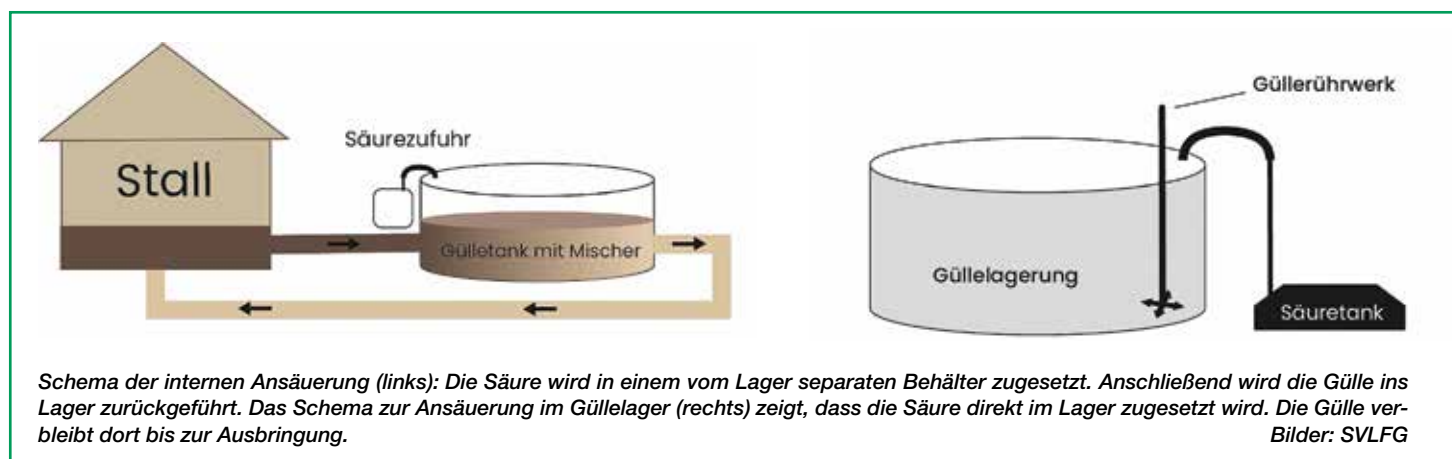
Ansäuerung bei der Ausbringung: Auch wenn im Güllefass angesäuert wird, kann es durch Volumenzunahme und Gasentwicklung zum Überlaufen des Tankwagens oder zu gefährlichem Überdruck kommen, was die Maschine beschädigen kann. Daher muss die Säure der Gülle nah am Verteiler zugeleitet werden, damit der Druck über die Verteileröffnung(en) abgeleitet wird.

Um zu vermeiden, dass reine Schwefelsäure unbeabsichtigt aus dem Güllefass freigesetzt wird, muss die Förderung der Säure an bestimmte Betriebszustände der Gesamtmaschine gekoppelt sein. Beispielsweise wenn die Maschine während der Fahrt die Gülle durch den Verteiler fördert.

Wenn die Schwefelsäure von der Betriebsstätte zur jeweiligen Fläche über öffentliche Verkehrswege transportiert werden muss, weil die Ansäuerung bei der Feldanwendung erfolgen soll, müssen die Gefahrgutverordnung sowie das „Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße“ (ADR) beachtet werden.

Ausführlichere Informationen zum Thema gibt es unter www.svlfg.de/ansaeuerung-guelle.

Sebastian Thallmair, SVLFG



Schema der internen Ansäuerung (links): Die Säure wird in einem vom Lager separaten Behälter zugeetzt. Anschließend wird die Gülle ins Lager zurückgeführt. Das Schema zur Ansäuerung im Güllelager (rechts) zeigt, dass die Säure direkt im Lager zugeetzt wird. Die Gülle verbleibt dort bis zur Ausbringung. Bilder: SVLFG