

136 Untersuchungen zur Verbesserung der Abwassersituation beim Äscherprozeß

SONDERDRUCK aus LEDER- und HÄUTEMARKT „Gerbereiwissenschaft und Praxis“, August 1977 auszugsweise von B. Schubert vorgetragen auf der 27. Jahreshauptversammlung des VGCT im Mai 1975 in Koblenz. Von B. Schubert und W. Pauckner Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen.

In der vorliegenden Arbeit

wird über Untersuchungen berichtet, ob und inwieweit auch bei der Anwendung einer Faßschwöde als Enthaarungs- und Hautaufschlußmethode ein Recyclingverfahren für die anfallenden Restbrühen möglich ist. Dabei konnten 2 Methoden als brauchbar gefunden werden und zwar die direkte Wiederverwendung der Äscherrestbrühen und die Verwendung der Restbrühen nach vor-geschaltetem Entfernen der Sulfide und Fällung der Eiweißabbauprodukte durch Säure. In beiden Fällen ist keine Einsparung an Äscherchemikalien gegeben, dafür aber eine Ersparnis an Frischwasser. Bei der ersten Methode ist die in das Gesamtabwasser der Gerberei abzuleitende Äscherrestbrühe, je nach Länge des Recycling - Zyklusses, stark vermindert, bei der zweiten Methode fällt kein abzuleitendes Abwasser an. Bei Kombination beider Methoden ergibt sich auch für das erste Verfahren ein Wegfall abzuleitenden Abwassers. Ferner wurde untersucht, ob der bei der Fällungsmethode anfallende Schlamm als Düngemittel zu verwenden ist. Hier hat sich in richtungsweisenden Versuchen ergeben, daß dieser Schlamm als Düngemittel eingesetzt werden kann, es jedoch vorteilhaft ist, die Eiweißabbauprodukte des Düngeschlammes schon längere Zeit vor Eingabe des Saatgutes auszusetzen, damit der Stickstoff sofort verfügbar ist.

Investigations to improve the condition of the effluent in the liming process

In the following report investigations are described to ascertain if and how far in the application of a drum paint as an unhairing and opening-up procedure a recycling system is feasible with regard to the ensuing residual liquors. Two methods were found to be usable, viz. the direct reuse of residual lime liquors, and secondly reuse after prior removal of sulphides and acid precipitation of protein degradation products. In both cases there was no saving in liming Chemicals, but only a reduction in water consumption. In the first System the volume of residual lime liquor to be discharged into the total tannery effluent is greatly reduced, according to the length of the recycling series. With the second method there is no beamhouse effluent. A combination of both methods reduces the effluent volume of the first System. The suitability of the ensuing Sludge in the preci-pitation method for use as fertiliser was also investigated. Controlled experiments showed that this Sludge could be used as fertiliser, but it was advantageous that the protein degradation products of the Sludge fertiliser should be applied quite a long time before sowing seed, so that the nitrogen is immediately available.

Etüde de l'amélioration des rejets lors du pelanage.

La présente étude relate de travaux réalisés pour déterminer si, et dans quelle mesure, un processus de recyclage des bains résiduaires est possible dans le cas de l'épilage-pelanage. — Deux méthodes

sont apparues comme realisables, l'une concernant une reutilisation directe des bains residuaires de pelanage, l'autre pre-voyant auparavant une elimination des sulfures et une precipitation par acide des produits de decomposition de l'albumine. — Dans aucun des deux cas il n'y a economie en agents de pelanage, par contre il y a economie d'addition d'eau. — Dans le cas de la pre-miere methode, selon la duree du cycle de recyclage, le volume de bain residuire de pelanage qui rejoint le reste des effluents est nettement diminue. Dans la deucieme methode, il n'y a point d'effluent a eliminer. — En combinant les deux methodes, on obtient egalement une disparition d'effluent ä eliminer pour la premiere. Il a egalement ete etudie si, dans le cas du procede par precipi-tation les boues pouvaient etre utilisees comme engrais. Les essais ont montre que ces boues pouvaient etre utilisees comme engrais mais qu'il etait preferable de precipiter, longtemps avant l'utilisation, les produits de decomposition de l'albumine contenue dans la boue, afin que l'azote soit immediatement disponible.

Haarlockerung und die Chromgerbung

Bei den Bestrebungen, die Qualität der bei der Lederherstellung anfallenden Abwässer zu verbessern, spielen insbesondere 2 Arbeitsprozesse eine entscheidende Rolle: die Haarlockerung und die Chromgerbung. Das Problem der Verbesserung des Abwassers der Chromgerbung gestaltet sich einfacher. Hier haben wir ein Abwasser mit einer relativ einfachen Verschmutzungszusammensetzung vorliegen, die hauptsächlich aus Restsalzen des Pickels und der Chromgerbung besteht und nur wenig oder gar keine Eiweißabbauprodukte enthält. Schon früher konnten wir Wege aufzeichnen, wie man zu einer Verbesserung des Abwassers der Chromgerbung kommen kann. 1) Anders und vor allem schwieriger gestaltet sich das Abwasserproblem beim Haarlockerungsprozeß. Zwar werden beim Haarlockerungsprozeß ziemlich einheitlich die gleichen Äscherchemikalien eingesetzt, da aber vorwiegend haarzerstörend - vor allem für ein rationelles Arbeiten erforderlich — gearbeitet wird, erhalten wir Abwässer, die nicht nur die Restmengen der Äscherchemikalien enthalten, sondern auch Proteine in mehr oder weniger löslicher Form, die in recht beträchtlicher Menge von den zerstörten Haaren und auch aus der Haut stammen, aus der sie während des Äschers herausgelöst werden. Alle diese Bestandteile des Äscherabwassers haben einen mehr oder weniger nachteiligen Einfluß auf die Umwelt. Die anfallenden Restkalkmengen ergeben eine zu hohe Anreicherung an Unlöslichem im Wasser. Die Sulfide vermindern den Sauerstoffgehalt im Abwasser und können für eine geordnete Biologie des Wassers schädlich wirken. Außerdem kann bei ungünstigen pH-Verhältnissen H₂S entstehen, der äußerst unangenehme Folgen verursachen kann. Schließlich ergeben die hohen Anteile an Proteinen einen hohen Sauerstoffverbrauch im Abwasser und somit eine Blockierung des aeroben Lebens im Wasser allgemein. Diese Nachteile ließen sich weitgehend vermeiden, wenn haarerhaltend gearbeitet würde. Für diese Arbeitsweise sind Methoden, wie die Enzymenthaarung oder das Dimethylaminsulfat - Verfahren entwickelt worden 2). Alle haarerhaltenden Verfahren haben aber heute noch den Nachteil, daß dabei ein zusätzlicher Arbeitsaufwand durch Wiedereinführung des mechanischen Enthaarungsprozesses erforderlich ist, der von der Kostenseite zusätzliche Belastungen bringt. Hier könnte sich eine Wende ergeben, wenn Maschinen vorhanden sind, die den Enthaarungsprozeß mit den Arbeiten des Entfleischens in einem Arbeitsprozeß durchführen.

Haarzerstörende Methoden: So bleibt nur die Möglichkeit, nach wie vor haarzerstörende Methoden einzusetzen und zu versuchen, mit dem Problem der dadurch bedingten starken Belastung des Abwassers an Proteinen fertig zu werden. Die Entfernung der Sulfidsalze bereitet technisch keine Schwierigkeiten mehr. Diesbezügliche Verfahren sind entwickelt worden, wie das Fälln mit Eisensulfat, die Behandlung mit Rauchgas 3) oder die Oxidation mit Luft unter Zusatz von Mangansalzen 4) als Katalysator. Daneben wurden in jüngster Zeit sulfidarme 5) und kalkarme 6) Äscherverfahren entwickelt, um zumindest diese beiden Schadstoffe im Abwasser zu vermindern. Die abgebauten Proteine aber bleiben bei all diesen Methoden mehr oder weniger im Abwasser zurück.

Sie werden zwar bei Vereinigung mit den sauren Gerb- und Naßzurichtungsbrühen oder bei der Behandlung mit Eisensulfat durch die Senkung des pH-Wertes auf 6,5 bis 9 zu einem gewissen Teil ausgefällt, der restliche Anteil im Wasser ist jedoch noch so groß, daß er eine erhebliche Belastung des Abwassers darstellt. Aus diesem Grunde blieb nur noch die Möglichkeit, die anfallenden Äscherbrühen im Äscher der folgenden Partie einzusetzen, ähnlich, wie dies mit den Abwässern der Chromgerbung möglich ist.

Zwei Richtungen lassen sich hier einschlagen:

1. Die gesamte anfallende Äscherbrühe wird im Äscherprozeß der folgenden Partie nach Zubereitung der von der Haut verbrauchten Äscherchemikalien sowie des Wassers eingesetzt. Dieser Weg wird beim Einsatz der normalen Äschermethode schon mancherorts mit gutem Erfolg beschritten. — Bei dieser Arbeitsweise, bei der gleich von Anfang an die voll erforderliche Wassermenge eingesetzt wird, benötigt man nur etwa 70 bis 75% der Äscherchemikalienmenge der Ausgangspartie des Zyklus zur Aufbesserung für den Wiedereinsatz. Dabei kann nach Entfernung der Grobschlammstoffe durch Absitzenlassen, besser noch durch Filtrieren oder Zentrifugieren, die Restflotte nach Auffüllen auf die erforderliche Flottenmenge in der nächsten Partie wieder eingesetzt werden. Die Ersparnis an Chemikalien neben Wasser liegt bei 25 bis 30%. Der Wiedereinsatz ist bis zu 20mal möglich, ohne daß sich die Lederqualität verschlechtert, wie Simoncini und Mitarbeiter 7) sowie Money und Adminis 8) angeben, und auch Wiegand 9) beschreibt ein Verfahren, bei dem über Monate hinweg die Äscherrestbrühen wieder verwendet wurden, ohne daß die Lederqualität hierbei eine Einbuße erfuhr.

2. Der Wiedereinsatz von Brühen, die weitgehend durch pH-Senkung von Proteinen und Sulfiden befreit wurden. Auf diese Art konnten vor allem Blazej und Mitarbeiter 10) recht gute Ergebnisse bringen, wobei besonders hervorgehoben wird, daß keinerlei Anfall von Restbrühen auftritt und gleichzeitig eine Einsparung des Sulfidverbrauchs von ca. 50% und des Wasserverbrauchs sogar von etwa 70% gegeben ist. Auch wir haben uns bei der Behandlung des Abwasserproblems vorrangig mit diesen beiden Richtungen beschäftigt, da sie uns am gangbarsten erschienen. Dabei gingen wir bei unseren Untersuchungen vor allem davon aus, die Methode der Faßschwöde in einem Recycling-Verfahren einzusetzen.

Arbeitsweise

Für die Untersuchungen setzten wir als Basismethode unser Standardäscherverfahren mit vorhergehender Faßschwöde ein. Hierbei wird nach einer Schmutzweiche von 1 Stunde und anschließendem Entfleischen eine Enzymweiche von 5 Stunden durchgeführt. Dann wird das Weichwasser so abgelassen, daß nur noch 25% Flotte auf Hautgewicht im Faß verbleiben. Anschließend wird eine Faßschwöde mit 1,5% Natriumsulfhydrat (30%ig), 2,5% Schwefelnatrium (60%ig) und 3% Kalk durchgeführt. Nach 23/4 Stunden Gesamtdauer der Faßschwöde werden in 4 Raten zusammen 250% Wasser hinzugefügt. Die Gesamtdauer des Enthaarungs- und Hautaufschlußprozesses beträgt etwa 20 Stunden. Die Flotte wird danach abgelassen und 3mal mit je 300% Wasser gewaschen. Anschließend werden die Blößen nach unserer Standard - Methode weiter gearbeitet. Die verbleibende Äscherrestbrühe wird auf ihren Gehalt an Schlammstoffen hin untersucht und in diesen der Anteil an Trockensubstanz und Wasser festgestellt. Sowohl in den Schlammstoffen als auch in der verbleibenden Äscherflüssigkeit wird außerdem der Gehalt an Asche, an Kalk, an Stickstoffverbindungen, an Chloriden und Sulfaten ermittelt. Daneben wird in beiden Phasen der Sulfidgehalt bestimmt und zwar einmal durch jodometrische Direkttitration zur Ermittlung der gesamt vorliegenden Sulfhydrat-Gruppen, das andere Mal wird der Gehalt an flüchtigen Sulfiden nach Ansäuern nach der Methode DEV/D 7 festgestellt. Da flüchtige Sulfide immer weniger in der

Äscherbrühe vorhanden waren als Sulfide, die durch die jodometrische Titration zu erfassen waren, erhielten wir aus der Differenz dieser Werte ein Maß für die an Eiweiß gebundenen Sulphydrat - Gruppen. Die anfallenden Äscherbrühen wurden nun auf 2 Arten wieder in den Zyklus des Äscherprozesses eingesetzt.

Zyklus des Wiedereinsatzes

1. Wiedereinsatz der normalen Äscherbrühe im Äscherprozeß der nächsten Partie. Die Restbrühe wurde durch Filtrieren über einem Jutegewebe von nicht vollständig in Lösung gegangenen Haaranteilen und von Hautfetzen befreit und in einen, den Tagesanfall an Restbrühe aufnehmenden Behälter geleitet. Man kann aber auch, wie vorstehend schon angeführt, durch einfaches Absitzen lassen der Grobstoffe und Abziehen der überstehenden Flüssigkeit diese Trennung durchführen, oder auch durch Filtrieren in Filterpressen, sowie durch Zentrifugieren und andere Methoden zum Ziel kommen. Der durch die Haut aufgenommene Wasseranteil wurde durch Zugabe von Wasser wieder auf die erforderliche Flottenmenge ergänzt. In der Restbrühe befanden sich noch etwa 65% des eingesetzten Sulfides, das in der Anfangsbrühe 3,06 g S/1 Flotte bzw. 8,42 g S/kg Haut betrug. Diese Restbrühe wurde dann anstelle von Wasser zum Verdünnen nach der Faßschwöde zugegeben. Die erforderlichen Mengen an Sulfiden und Kalk wurden schon in der Faßschwöde zugesetzt. Wir gingen zunächst von dem Gedanken aus, nur soviel an Sulfiden und entsprechenden Mengen an Kalk zuzusetzen, wie während des Äscherprozesses verbraucht worden waren, um Äscherchemikalien einzusparen. Dieser Weg war aber nicht möglich, da auf diese Weise keine einwandfreie Haarlockerung erreicht wurde und die Leder eine verminderte Qualität aufwiesen. Aufgrund dieser Feststellung erhöhten wir die Menge an Sulfiden um 50% des während des Äscherprozesses eingetretenen Verlustes an Sulfiden und ebenso an Kalk und führten nach dieser Methode eine Serie von 6 Wiedereinsätzen durch. Hierbei verbesserten sich zwar die Ergebnisse der Haarlockerung und das Aussehen der chromgegerbten Leder. Die Leder dieser Reihe zeigten jedoch alle einen deutlich vermehrten Narbenzug, der auf einen immer noch zu geringen Hautaufschluß schließen ließ. In einem weiteren Versuch gaben wir daher nochmals eine weitere Zugabe an Sulfid und Kalk und konnten erkennen, daß die Qualität der Leder sich verbesserte. Aufgrund dieser Ergebnisse setzten wir bei neuen Serien, unberücksichtigt des Gehaltes an Sulfiden und des Kalziums in den anfallenden Restbrühen, die Mengen an Schwefelnatrium, Natriumsulphydrat sowie an Kalk wie bei der normalen Faßschwöde ein. Auf diese Weise führten wir einen Zyklus von 10 Wiedereinsätzen der Restflotten durch und konnten hierbei Leder erhalten, die von befriedigender Qualität waren. Eine weitere Verwendung wurde nicht durchgeführt, jedoch dürfte und kann als sicher angenommen werden, daß die Zahl der Wiedereinsätze der Restbrühen noch erhöht werden kann.

Ergebnisse

1. Zusatz an Wasser

Die anfallende Restflotte belief sich bei allen 11 Partien des Zyklus auf 86 bis 92% der eingesetzten Gesamtflottenmenge. Nach Abzug der grobfiltrierbaren Schlammmenge bedeutet das einen Zusatz an Wasser zwischen 10 und 18% der insgesamt erforderlichen Flottenmenge.

2. Schlammstoffe

Die abfiltrierte Menge an Grobschlamm betrug bei der Ausgangspartie des Zyklus 4,6% und sank dann schnell schon nach dem ersten Wiedereinsatz der Restflotte stark ab, um dann in den Grenzen zwischen 1 bis 2,4% zu schwanken (Tabelle 1).

Arbeitsweise	Menge an Schlamm in gf in % von Restflotte	Menge an Schlamm in fr in ml/l Flotte
Basismethode	4,6	42
1. Wiedereinsatz	1,6	49
2. "	2,4	66
3. "	1,5	61
4. "	1,0	62
5. "	2,4	61
6. "	1,0	63
7. "	2,4	63
8. "	1,4	59
9. "	2,4	61
10. "	2,0	64

Tabelle 1 Menge an Schlamm in Äscherrestbrühe (gf = grobfiltriert) (fr = filtrierte Restbrühe)

Der Schlamm

Der gesamte, sich in der Äscherrestbrühe befindliche Schlamm wurde durch dieses Filtrieren jedoch nicht entfernt, so daß in den zum Wiedereinsatz gelangenden Brühen mit 42 bis 66 ml absetzbare Stoffe pro Liter Äscherbrühe noch ein beträchtlicher Anteil an Feststoffen zum Wiedereinsatz kam. Wie aus der Tabelle 1 ebenfalls zu ersehen ist, steigen diese Anteile schnell bis zum zweiten Wiedereinsatz an, um dann über den weiteren Zyklus hinweg in nahezu gleicher Höhe zu bleiben. Tabelle 11 e 2 zeigt die Ergebnisse der Analysen der Schlammstoffe, wobei sowohl die Werte des grobfiltrierten Schlammes als auch des Restschlammes in der filtrierten Brühe angegeben sind. Es ist daraus zu ersehen, daß in beiden Fällen der Wassergehalt der Schlammstoffe im Fortgang des Zyklus ab und dementsprechend der Gehalt an Trockensubstanz in den Schlämmen zunimmt. Daß der grobfiltrierte Schlamm stickstoffhaltiger ist, als der Schlammanteil in der filtrierten Brühe, ist dadurch zu erklären, daß durch das Filtrieren nur wenig der Kalkanteile zurückbehalten werden und diese daher vorwiegend im Schlamm der filtrierten Brühe zu finden sind, wie die deutlich höheren Werte der Asche (das Doppelte) sowie für Kalzium (das Drei- bis Vierfache) zeigen. Gleichzeitig nimmt aber bei beiden Schlämmen der Stickstoffgehalt — wenn auch nur verhältnismäßig geringfügig — ab. Die Abnahme der grobfiltrierbaren Schlammanteile, die Zunahme der absetzbaren Stoffe in der filtrierten Brühe, sowie die Abnahme der Stickstoffgehalte der Schlämme mit Fortgang des Zyklus lassen hier den Schluß zu, daß mit Zunahme der Wiedereinsätze die Schlammstoffe mehr und mehr abgebaut, kleinteiliger und sogar z. T. löslicher werden. Letzteres wird dadurch bestätigt, daß in der filtrierten Brühe nach Abtrennen der absetzbaren Stoffe die Menge an mittels Säure bei pH 4,5 bis 5 ausfällbaren Stoffen im Verlauf des Zyklus von 23, 3 g/kg Haut auf 59 bis 69g/kg Haut ansteigt, wobei nach dem 3. Wiedereinsatz die Höchstwerte erreicht werden und dann schwankend etwa gleichbleiben (Tabelle 3). Es ist noch hinzuzufügen, daß alle Werte, wie aus den bisherigen Tabellen zu ersehen ist, nach etwa dem 2. bis 4. Wiedereinsatz ihren höchsten bzw. niedrigsten Wert erreicht haben und sich dann in gewissen Grenzen bis zum Ende des Zyklus halten.

3. Restbrühen

Dieselbe Tendenz der Einstellung gleichbleibender Werte zeigt sich auch bei den Analysen der Restbrühen (Tabelle 3). Im Falle des Schwefelgehaltes sind 53 bis 60% der eingesetzten Menge gesamttitrierbare Sulfide, davon sind etwa 80% flüchtig, also von anorganischen Sulfiden stammend. Der Rest ist als nicht flüchtige SH-Gruppe an organische Abbauprodukte des Keratins gebunden. Auch hier steigt der Gehalt der Sulfide bis etwa zum 3. Wiedereinsatz an, um sich dann kaum mehr weiter zu erhöhen. Dasselbe gilt auch für den Kalziumgehalt, die Stickstoff- und die OH-Werte, Ergebnisse, die auch Money und Adminis 8) erhielten. Auffallend ist der Gehalt an Chloriden und dabei der starke Anstieg derselben in den Brühen, besonders bei den ersten 5 Partien des Zyklus. Dies rührt wohl daher, daß in der Weiche bei den heutigen kurzen Weichmethoden mit nur wenig Flotte die Häute noch relativ viel Kochsalz zurückbehalten und dieses mit den Häuten in den Äscher gelangt, in dem es dann erst restlos von der Äscherflotte ausgewaschen wird. Neben einer gewissen quellungshemmenden Wirkung durch die Eiweißabbauprodukte, die noch von den alten Weißkalkgruben - Äschern her bekannt ist, dürfte dieser hohe Gehalt an Chloriden der Grund für die zu beobachtende Abnahme der Quellung der Blößen, besonders gegen Ende des Zyklus, sein. Diese Erscheinung hat jedoch keinen negativen Einfluß auf die Beschaffenheit der Blößen und der daraus resultierenden Leder. Wenn sie unerwünscht ist, kann diese Quellungsverminderung z. B. durch Änderung der Äscherzusammensetzung in Richtung Quellungsförderung aufgefangen werden.

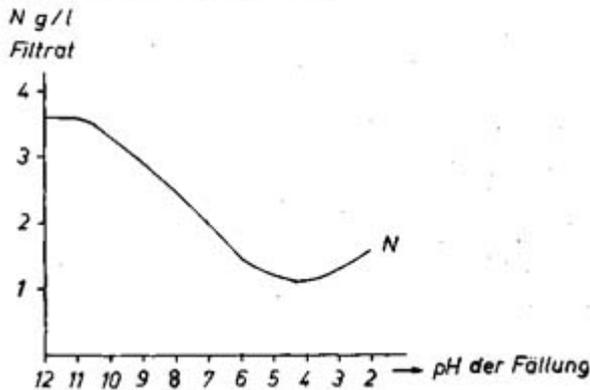
4. Waschwasser

Auf einen Punkt ist abschließend zu diesem Kapitel noch hinzuweisen. Neben den eigentlichen Äscherrestbrühen haben wir noch die Waschwasser nach dem Äscherprozeß auf ihren Gehalt an absetzbaren Stoffen, Sulfiden und Stickstoff hin untersucht und konnten hierbei feststellen, daß mit diesem Waschwasser ebenfalls beträchtliche Mengen an belastenden Stoffen, wie z. B. Sulfide, Proteine, in das gesamte Abwasser gelangen können. So enthielt das erste Waschwasser des Standardverfahrens noch 42 ml/l absetzbare Stoffe. Dieser Wert sank bei der 2. Partie des Zyklus dann schnell auf 20 ml/l ab, um auf dieser Höhe, in Grenzen schwankend, während des gesamten Zyklus zu bleiben. Im 2. und 3. Waschwasser waren mit 2 bis 5 ml absetzbarer Stoffe pro Liter Brühe nur noch geringe Mengen an Schlammstoffen vorhanden. Bezüglich des Sulfidgehaltes konnten wir im ersten Waschwasser des Standardverfahrens noch 270 mg Sulfid pro Liter ermitteln, diese Menge stieg im weiteren Verlauf des Zyklus an, um bei den letzten drei Partien desselben bei 460 bis 500 mg Sulfid pro Liter Brühe zu liegen. Aber auch das zweite Waschwasser enthielt immerhin noch 70 mg Sulfid pro Liter und sogar das 3. Waschwasser des Standardverfahrens wies immer noch 30 mg Sulfid auf. Diese Werte nahmen jeweils auf das Doppelte im Verlauf des Zyklus zu. Etwa 90 bis 92% dieser Sulfidmenge waren dabei anorganische flüchtige Verbindungen. Im Hinblick auf Eiweißabbauprodukte zeigten die Analysenergebnisse Werte von 270 mg Stickstoff pro Liter für das erste Waschwasser. Dies sind erhebliche Mengen und sie stiegen mit Fortgang des Zyklus auf etwa das Doppelte an. Auch das 2. und 3. Waschwasser enthielten mit 80 mg bzw. 40 mg Stickstoff pro Liter noch deutliche Mengen an Eiweißabbauprodukten. Bei diesen Waschwässern war im Verlauf des Zyklus ebenfalls eine Zunahme der Werte auf das Doppelte gegeben. Das sind immerhin Mengen an stickstoffhaltigen Produkten, die störend für das Gesamtabwasser sein können. Diese Waschwässer aber wieder in den Gesamtwasserwerkstattprozeß direkt zurückzuführen, dürfte infolge ihrer hohen Anfallmenge schwierig sein, vorausgesetzt, daß man die Waschwässer nicht vor dem Wiedereinsatz von ihren Gehaltsstoffen befreit, wie es im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

2. Wiedereinsatz von Äscherrestbrühen nach Fällung der Eiweißstoffe mit Säuren.

Abbildung 1:

N-Gehalt der filtrierten Brühen nach Fällung der Eiweißstoffe mit H_2SO_4 bei verschiedenen pH.
 Äscherrestbrühe: 3,6 g N/l; pH 12–12,3



Bei diesem zweiten Weg für den Wiedereinsatz von Äscherrestbrühen wurden die anfallenden Brühen von Eiweißstoffen und gleichzeitig von Sulfiden durch Ansäuern mehr oder weniger befreit. Die dadurch erhaltenen Brühen wurden dann wieder im Äscher der nächsten Partie eingesetzt. Beim Ansäuern kann man durch Einstellung des pH-Wertes den Grad der Entfernung der Proteine und auch der Sulfide entsprechend festlegen. Die beste und damit eine fast restlose Entfernung der Proteine erfolgt - wie entsprechende Untersuchungen gezeigt haben (Bild 1) — etwa beim isoelektrischen Punkt der Proteinabbaubrühe, also bei einem pH-Wert zwischen 4 und 5. Der Wiederanstieg der Stickstoffgehalte bei pH-Werten unter 4 ist auf ein Wiederauflösen der Eiweißstoffe bei Überschreiten des isoelektrischen Punktes zurückzuführen. Bei unserer Versuchsserie arbeiteten wir ebenfalls bei einem pH von 4 bis 5, um eine nahezu optimale Ausfällung zu erreichen. Dabei verwendeten wir Schwefelsäure — ähnlich wie Blazej und Mitarbeiter 10) bei ihren Untersuchungen — zur Fällung, um einen hautbeeinflussenden Effekt, wie er bei Verwendung von Salzsäure durch die hautabbauende Wirkung der entstehenden Chloride eintreten kann, zu vermeiden.

Als Ausgangsächer für diese Reihe setzten wir wieder die vorhin beschriebene Standardmethode ein. Der Zyklus umfaßte dabei 5 Wiedereinsätze der Restbrühen. Die Restbrühen wurden, ohne von Grobteilen abzufiltrieren, um einen Arbeitsgang einzusparen, mit einer etwa 20%igen Schwefelsäure auf pH 4 bis 5 gebracht. Hierzu haben wir bei unserer Arbeitsweise eine Menge von 9,5 bis 10% (das bedeutet etwa 1% Schwefelsäure 96%ig), bezogen auf Hautgewicht, verwendet. Während der Sauerstellung wurde die Brühe gut gerührt. Der entstehende Schwefelwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen. Für diese Arbeitsweise haben Harenberg und Heidemann 11) im kleinen Maßstab und dann Blazej und Mitarbeiter 10) eine gute technische Anlage entwickelt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen werden muß. Der entstehende Schlamm überschichtete bei unserer Arbeitsweise zum Teil die Restbrühe und war von solcher Konsistenz, daß er mit dem Spaten abgestochen werden konnte. Dieser Anteil wird im folgenden als fester Schlamm bezeichnet. Ein weiterer, größerer Teil der entstehenden Fällung (im folgenden als flüssiger Schlamm bezeichnet) schwebte aber nach der Fällung grobflockig in der Flüssigkeit und mußte absitzen gelassen werden. Dieses Absitzenlassen benötigte bei unserer Arbeitsweise etwa 18 Stunden. Diese Zeit kann durch Flockungsmittelzusätze verkürzt werden 12). Die an Proteinen verarmte Brühe wurde anschließend dekantiert und kam, mit Wasser auf das nötige Flottenvolumen von 250% verdünnt, im Anschluß an die Faßschwode der folgenden Partie anstelle der 250% Wasser zum Wiedereinsatz. Die nötigen Äscherchemikalien wurden in voller Höhe entsprechend der Basismethode schon in der Faßschwode eingesetzt. Wie Tabelle 4 wiedergibt, blieb die Menge der Restflotte über den ganzen Zyklus hinweg

nahezu in gleicher Höhe und schwankte zwischen 82 und 86% der eingesetzten Flottenmenge. Von dieser Restbrühe blieben nach der Fällung noch etwa 3/4 an dekantierter Flüssigkeit übrig, so daß, auf Hautgewicht berechnet, etwa 40 bis 50% an Wasser dieser Brühe zum Wiedereinsatz zugesetzt werden mußten. Die Gesamtmenge des anfallenden Schlammes betrug etwa 74 % der anfallenden Äscherrestbrühe. Der feste Schlamm enthielt ziemlich konstant mit der Anzahl der Wiedereinsätze 21% Trockensubstanz. Etwa 1/3 davon war Asche, die vorwiegend aus Kalziumsulfat bestand. Dieser Schlammanteil war sulfidfrei. Der flüssige Schlammanteil war verständlicherweise ärmer an Trockensubstanz. Der Ascheanteil lag hier mit etwa 50 bis 55% deutlich höher, wobei auch diese Asche zum großen Teil aus Kalziumsulfat bestand. Dementsprechend war auch der Stickstoffgehalt dieses Schlammes etwa 40% niedriger als beim festen Schlamm. Außerdem konnten in diesem flüssigen Schlammanteil noch Sulfide festgestellt werden, die in derselben Menge wie in der dekantierten Flüssigkeit vorlagen. Bei dieser Versuchsserie hatten die Äscherrestbrühen einen Sulfidgehalt von etwa 45% des Sulfidangebotes der Faßschwode. Durch die Fällung bei einem pH von 4 bis 5 konnte nicht sämtliches Sulfid aus der Brühe entfernt werden. So enthielt die abdekantierte Flüssigkeit noch etwa 30% des in der Restbrühe anwesenden Sulfids. Während jedoch die Äscherrestbrühe nicht flüchtige und flüchtige Sulfidverbindungen enthalten hatte, ergaben die durchgeführten Untersuchungen in der dekantierten Flüssigkeit fast nur noch flüchtige Sulfidverbindungen, was bewies, daß nahezu alle sulfidhaltigen Proteine ausgefällt wurden. Trotzdem können, wie oben angeführt, nicht alle Proteine aus der Äscherrestbrühe entfernt werden. So fanden wir noch etwa 18% der in der Äscherrestbrühe vorhanden gewesenen Proteine. Daneben enthielt die dekantierte Flüssigkeit weiterhin etwa 74 % des in der Restbrühe vorhanden gewesenen Kalziums und mit 11,4 g S₀₄/l beträchtliche Mengen an Sulfat. Diese Werte blieben über den ganzen Zyklus nahezu konstant. Dieser hohe Sulfatanteil in der Brühe zeigte jedoch keinen Einfluß auf die Enthaarungswirkung des Gesamtäschersystems, und wie entsprechende Analysen des abgewelkten Leders ergaben, stieg auch der Gehalt an Sulfat im Leder selbst nicht an. Daher war das erhaltene Fertiger über den gesamten Zyklus hinweg von befriedigender Qualität.

Ein anderer Weg der Fällung der Eiweißabbauprodukte ist der, daß man vor Zugabe der Säure die vorhandenen Sulfide mit Mangan-II-Sulfat und Belüftung oxidiert. Hierzu benötigt man etwa 200 mg dieses Salzes pro Liter anfallender Äscherrestbrühe. Das Entstehen von Schwefelwasserstoff wird auf diese Weise unterbunden, eine Vorrichtung zum Auffangen dieses Gases erübrigt sich. Daneben erhält man, wenn nach dieser Methode gearbeitet wird, bessere Fällungsergebnisse für die Eiweißabbauprodukte, wie Pelckmans 6) zeigen konnte.

Vergleich beider Arbeitsweisen

Nach beiden Methoden der Wiederverwendung der anfallenden Äscherrestbrühen ist es möglich, den Verbrauch an Frischwasser zu reduzieren. Im ersteren Fall des direkten Einsatzes der Brühen ohne Fällung kann man, wie schon erwähnt, bis zu 90% pro eingearbeiteter Partie an Frischwasser sparen. Man arbeitet über längere Zeit hinweg abwasserlos, denn Abwasser fällt nur noch nach Abbruch des Zyklus an. Bei der zweiten Arbeitsweise arbeitet man, wie schon Blazej angibt, vollständig abwasserlos. Man spart hier nach unseren Ergebnissen etwa 50 bis 60% an Frischwasser ein. Bei Anwendung der Faßschwöde lassen sich allerdings Äscherchemikalien bei beiden Methoden nicht einsparen, wie die Versuche gezeigt haben. Man kann aber auch die erste Methode abwasserfrei führen, wenn nach Abbruch des Zyklus die Restbrühe wie bei Methode 2 behandelt und das so anfallende Wasser in den Kreislauf wieder zurückgeführt wird.

Schließlich erhebt sich noch die Frage, wann ein Zyklus abzubrechen ist. Durch eine analytische Kontrolle, wie wir sie durchgeführt haben, bekommt man keinen Hinweis für den Zeitpunkt des

Abbruches des Zyklus. Wir halten es für viel wichtiger, die Qualität der Blöße zu beobachten und dies zumindest bei den zwei ersten Zyklen. Bei den weiteren wird sich dann etwa dasselbe ergeben, vorausgesetzt allerdings, daß man über eine längere Zeitspanne hinweg, d. h. mit gleicher Hautprovenienz und gleicher Technologie konstant arbeitet. War der Enthaarungsprozeß nicht mehr einwandfrei, was sich zuerst in einer schlechten Grundentfernung während der Beize geäußert hat, und wird der Hautaufschluß andersartig, was sich bei uns zuerst in einer schlechteren Durchgerbbarkeit der Blößen gezeigt hat, ist der Zyklus unverzüglich abubrechen und ein neuer zu beginnen. Waschwässer sind hier nur nach der Fällung der Inhaltsstoffe wieder in den Wasserwerkstattprozeß mit einzubeziehen. Wir haben auch andere Äschermethoden, wie das Mollescal-SF-Verfahren und das Enzym-Einstufenverfahren, beide mit etwas Sulfid angeschärft, auf ihre Eignung für eine Verwendung im Recycling - Prozeß hin untersucht. Wir konnten aber feststellen, daß bei diesen Methoden diese Arbeitsweise keine solch günstigen Ergebnisse bringt, wie dies beim klassischen, angeschärften Weißkalkäscher oder der Faßschwödemethode der Fall ist. Bei beiden Methoden ist kaum ein Recycling - Zyklus von längerer Dauer durchzuführen. Bei der Mollescal -SF-Methode, wie sie uns in ihrer Arbeitsweise vorgelegen hat, muß schon nach dem 4. Wiedereinsatz der Zyklus abgebrochen werden, denn die Enthaarungsfähigkeit des Äschers verschlechtert sich zusehends, Epidermis und Grundhaare bleiben im Narben zurück und die erhaltenen Leder sind unansehnlich. Bei dem enzymatischen Verfahren ist der Aufbau eines Zyklus überhaupt nicht möglich gewesen.

Verwendbarkeit des Schlammes

Vor allem bei der zweiten Arbeitsweise fallen beträchtliche Mengen an Schlamm an. Über die Verwendbarkeit desselben als Düngemittel bzw. als Futtermittel sind schon Untersuchungen, wie z. B. von Blazej 10) und anderen Autoren 13), durchgeführt worden. Auch wir haben uns mit dieser Frage beschäftigt. Der nach der Methode 2, also der Fällungsmethode, gewonnene Schlamm, wobei wir zur besseren Entfernung des Sulfids die oxidative Vernichtung desselben mit Mangan-II-Sulfat vor der Fällung eingeschaltet haben, wurde abfiltriert und getrocknet. Um ein Faulen des Schlammes während der Trockenperiode zu vermeiden, haben wir den Schlammkuchen zerkleinert, ausgebreitet und bei etwa 35° C in einem warmen Raum innerhalb 3 bis 4 Tagen getrocknet. Der Schlammkuchen wies dann eine relativ feste Konsistenz auf. Das entstandene Produkt wurde anschließend in einer Mühle zerkleinert, wobei ein feinkörniges Produkt von hellbrauner Farbe und nicht unangenehmem Geruch erhalten wurde. Aus einem m³ Äscherbrühe konnten wir, in der angegebenen Weise gearbeitet, etwa 8 bis 9 kg festes Produkt mit einem Wassergehalt von etwa 15 bis 20% gewinnen. Neben der Eiweißsubstanz sind, auf wasserfreie Substanz gerechnet, etwa 17,5% Asche enthalten, die sich zu etwa 82% aus Kalziumsulfat zusammensetzt. Der Eiweißgehalt liegt bei etwa 65% und der Sulfidgehalt bei etwa 0,35 bis 0,5%. Der pH-Wert des Produktes beträgt etwa 5,1. Außerdem enthält das Produkt noch ca. 8,2% Fett. Dieser Wert erscheint uns etwas hoch gegenüber den Forderungen 14), die an ein Düngemittel aus tierischen Abfallprodukten gestellt werden. Eine Verminderung dieses Fettgehaltes ist zwar durch Extrahieren desselben möglich, verteuert aber die Herstellungskosten dieses aus Schlamm gewonnenen Düngemittels.

In Anlehnung an die Dungeversuche mit Leimleder von Herfeld und Pauckner 14) haben wir anschließend mit diesem Produkt verschiedene Dungeversuche durchgeführt. Wir haben hierzu, im Gegensatz zu Herfeld und Pauckner anstelle von Buntsandsteinerde, stickstofffreie Gartenerde verwendet, da uns erstere nicht zugänglich war. Insgesamt setzten wir 5 unterschiedliche Proben im Doppelversuch an. Dabei erhielten alle Versuchsansätze als Grunddünger Kalziumphosphat und Kaliumsulfat in der Menge, wie sie bei den genannten Autoren angegeben ist. Die Unterschiede der einzelnen Ansätze bestanden darin, daß Probe 1 keine weiteren Düngesubstanzen mehr erhielt, Probe 2 bekam als Vergleichsversuch einen Zusatz von Ammonnitrat in solcher Menge, daß 540 mg

Stickstoff pro 500 g Erde im Boden enthalten waren. Bei Probe 3 wurde dieselbe Menge an Stickstoff in Form unseres Düngeschlammes zugesetzt. Probe 4 erhielt V3 weniger und Probe 5 V3 mehr an Stickstoff als Probe 3. Die eingesetzten Substanzen wurden mit der Erde gut vermischt, dann jeweils die gleiche Menge gebeizte Gerstenkörner eingeführt und mit normaler Erde überschichtet. Anschließend wurde angefeuchtet, wobei alle Ansätze mit jeweils der gleichen Menge an Wasser und zwar Regenwasser, das wir vorher gewonnen hatten, besprengt wurden. Nach etwa 14 Tagen hatten die Gerstenkörner gekeimt, so daß die ersten Ergebnisse vorlagen. Daraus konnten wir erkennen, wobei die Ergebnisse allerdings nur richtungsweisend sein können, daß sich dieser Düngeschlamm nicht keimbildungshemmend auswirkt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß nicht zuviel dieses Schlammes als Dünger verwendet wird, da sonst eine gewisse hemmende Wirkung gegeben ist. Worauf dies zurückzuführen ist, kann nicht gesagt werden. Hier müßten systematische Untersuchungen an einer landwirtschaftlichen Hochschule mit verschiedenen Pflanzen durchgeführt werden. Die besten Keim- und Wuchsergebnisse ergab Ansatz 4, also diejenige Mischung, die am wenigsten des Schlammdüngemittels enthielt, aber auch Probe 3 zeigte gute Ergebnisse. Nach den sonstigen Beobachtungen ist aber zu schließen, daß trotz des hohen Aufschlußgrades des Schlammes, den er während des Äscherprozesses erhält — es handelt sich ja um Abbauprodukte aus der Haut und der Haare — dieser noch nicht genügt, um den Düngeschlamm als Sofortdünger einzusetzen. Es dürfte viel eher notwendig sein, ähnlich wie sich das bei den Versuchen mit Leimleder herausgestellt hat, daß dieser Düngeschlamm vor Zugabe des Saatgutes zusätzlich noch eine bakterielle Zersetzung durchmachen muß, damit er von der Pflanze schnell und einwandfrei aufgenommen werden kann. Diese Versuche sollten, wie schon erwähnt, jedoch nur richtungsweisend sein, haben aber gezeigt, daß eine Verwendung des Schlammes unter den oben angegebenen Bedingungen möglich ist.

Zusammenfassung

1. Die Durchführung eines Recycling-Verfahrens für die Äscherrestbrühen bei Einsatz der Faßschwöde als Enthaarungs- und Hautaufschlußprozeß ist möglich und kann zumindest in einem Zyklus von 10 Wiedereinsätzen durchgeführt werden.
2. Hierfür sind 2 Möglichkeiten für die Vorbereitung der Äscherrestbrühen vor dem Einsatz in der nächsten Partie vorhanden: a) Die Direktverwendung der Äscherrestbrühe, wobei lediglich die Grobschlammstoffe entfernt werden müssen. b) Einsatz der Äscherrestbrühe, nachdem die Sulfid- und Eiweißabbauprodukte fast vollständig entfernt wurden.
3. Im ersteren Fall des Direkteinsatzes lassen sich keine Äscherchemikalien ohne Gefährdung der Lederqualität einsparen, dagegen Wasser bis zu 90%. 4. Trotz Abfiltrierens ist ein Gehalt an Schlammstoffen in der zur Wiederverwendung gelangenden Brühe noch gegeben, stört aber nicht den Verlauf des Enthaarungsprozesses und ergibt keine Beeinträchtigung der Lederqualität. 5. Die Mengen an Schlamm, an Sulfiden, an Stickstoff und an Kalzium steigen bis zum 3. Wiedereinsatz in den Brühen an, um dann im Verlauf des Zyklus etwa in ihren Werten konstant zu bleiben. Diese Stoffe ergeben trotz Anstieg ebenfalls keine Beeinträchtigung im Hautaufschlußprozeß und in der Enthaarung und keine Verminderung der Lederqualität. 6. Das Waschwasser, vor allem das erste Waschwasser enthält noch beträchtliche Mengen an absetzbaren Stoffen, an Sulfiden und an Stickstoff. Dieses Abwasser in den Gesamtprozeß der Wasserwerkstatt wieder zurückzuführen, erscheint, ohne daß vorher die Inhaltsstoffe durch eine Fällung entfernt worden sind, infolge ihres hohen Anfalles schwierig. 7. Der Gehalt an Sulfiden und Eiweißabbauprodukten kann weiterhin durch Ansäuern mit Schwefelsäure, wobei sich ein pH-Wert von 4—5 am geeignetsten erwiesen hat, vermindert werden. Eine vollständige Entfernung ist jedoch nicht gegeben. Für die Fällung wird etwa

1% Schwefelsäure (96%ig), auf Hautgewicht berechnet, benötigt. 8. Sowohl in der Verminderung der Sulfide als auch in der Abtrennbarkeit der Eiweißabbauprodukte, ist eine vor der Säurequellung eingeschaltete katalytisch-oxidative Entfernung des Sulfidschwefels durch Mangan-Sulfat günstig. 9. Bei diesem Verfahren der Fällung sind etwa 50—60% Wasser einzusparen. Chemikalien können jedoch auch hier nicht eingespart werden. Es fällt keinerlei Abwasser an. 10. Für die Aufbereitung des Abwassers aus Methode 1 nach einem Zyklus-Abbruch ergibt sich als günstigste Methode die Fällungsmethode mit Säure, ähnlich wie bei Methode 2. Wird diese nicht durchgeführt, ist trotzdem eine starke Verminderung des Abwasseranfalls, jedoch abhängig von der Länge des Zyklus gegeben. Wird eine Fällung durchgeführt, ist überhaupt kein Abwasser zu erwarten. 11. Ein Hinweis über den Zeitpunkt des Abbruchs eines Zyklus durch analytische Kontrolle ist nicht vorhanden. Vielmehr ist für diesen Abbruch eine Verminderung der Blößenqualität und der Durchgerbung zuständig. 12. Der bei der Säurefällung anfallende Schlamm kann nach Trocknung und Mahlung als Düngemittel verwendet werden. Dabei scheint es günstig zu sein, ähnlich wie es bei der Düngung mit aus Leimleder erzeugtem Düngemittel der Fall ist, die Eiweißabbauprodukte vor Eingabe des Saatgutes erst einmal einer bakteriellen Zersetzung auszusetzen, um ein einwandfreies Düngeresultat zu erhalten. 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 den Herren H. Rummelin und A. Hummel, sowie Frau A. Krämer und Fräulein G. Wick für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

Literaturverzeichnis:

1. B. Schubert und H. Herfeld, Das Leder 26, 21 (1975)
2. H. Herfeld und B. Schubert, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai, Juni, Juli 1969,
3. J. Wolff, Das Leder, 21, 90-93 (1970); J. Degermann, Das Leder, 21, 90-93 (1970)
4. P. J. van Vlimmeren, Das Leder, 23, 201 (1972) und P. J. van Vlimmeren und Mitarbeiter, Technicuir, 3 Nr. 10, 206 (1969)
5. F. Knaflic, Das Leder, 23, 157 (1972); R. Leberfinger, A. Draeger und R. Luchtenberg, Das Leder, 27, 160 (1976); Röhm GmbH, Darmstadt, Prospektteil
6. G. Franke, Gerbereiwissenschaft und Praxis, 28. Aug. 1976, 129; H. H. A. Pelckmans, Gerbereiwissenschaft und Praxis, 29. März 1977, 39
7. A. Simoncini, L. Del Pezzo und Manzo, Cuoio Pelli Mat. Conc. 48, 337 (1972)
8. C. A. Money und U. Adminis JSLTC 58, 35 (1974)
9. G. Wiegand, Leder, Schuhe, Lederwaren 5, 237, (1970)
10. A. Blazej, A. Galatik und L. Minarik, Das Leder, 22, 226 (1971)
11. O. Harenberg und E. Heidemann, Das Leder, 25. 75, (1974)
12. J. E. Cooper und Mitarbeiter, JALCA, 70, 18, (1975)
13. L. Del Pezzo und A. Russo, Cuoio Pelli Mat. Conc. 46, 325, (1970) und A. Simoncini, L. Del Pezzo und A. Russo, Cuoio Pelli Mat. Conc. 48, 413 (1972)

14. H. Herfeld und W. Pauckner, Gerbereiwissenschaft und Praxis Sept. 1961, 193

117 Untersuchungen über die Verminderung der Chromverbindungen in Gerbereiabwässern aus dem Jahre 1975

Von B. Schubert und H. Herfeld

Es wurde untersucht, in welchem Umfange die Auszehrung der Chrom Verbindungen bei der Chromgerbung verbessert werden kann. Durch Arbeiten in kurzen Flotten, Verlängerung der Gerbdauer und Einsatz bestimmter Chemikalien bzw. Arbeitsverfahren ist eine beträchtliche Verbesserung möglich, die behördliche Höchstbegrenzung mit 4 mg Cr/l wird aber in keinem Fall erreicht. Durch Wiedereinsatz der Restbrühen der Chromgerbung bzw. der darin enthaltenen Chromsalze, wofür 3 Verfahren beschrieben werden, können völlig oder fast chromfreie Abwässer erreicht werden. Die beim Abtropfen auf dem Bock bzw. beim Abwelken anfallenden chromhaltigen Lösungen müssen aufgefangen und mit der Chromrestbrühe aufbereitet werden. Eine Rückgewinnung der in den Restflotten der Nasszurichtung enthaltenen Chromverbindungen ist unter wirtschaftlichen Bedingungen kaum möglich, so dass eine Heraufsetzung der behördlichen Höchstbegrenzung empfohlen wird.

Investigations were made as to the conditions whereby the exhaustion of the chromium compounds in chrome tanning could be improved. By working in short float, prolonging duration of tanning and addition of chemicals, or working methods, appreciable improvements are possible, though the official upper limit of 4 mg Cr/l was in no case attained. By the re-introduction of the exhaust liquor into the tanning process, i.e. the chrome salts contained in them, it is possible to obtain an effluent, entirely, or almost entirely, free from chromium; for this three processes are described. The chrome-containing liquors resulting from horsing-up, or from sammying, must be collected and worked up with the exhaust chrome liquors. A recovery of the chromium compounds contained in the residual liquors from wet-finishing is, under commercial conditions, hardly feasible, so that increase of the official upper limit is recommended.

B. Schubert und H. Herfeld

Untersuchungen über die Verminderung der Chromverbindungen in Gerbereiabwässern

Bei der Chromgerbung werden die verwendeten Chromsalze nicht restlos von der Haut aufgenommen und gebunden, gewisse Restmengen gelangen also in das Abwasser. Dort werden sie im Mischwasser mit den Abwassern der anderen Stadien der Lederherstellung bei Einhaltung einer in der BRD geforderten pH-Grenze von 6,5-9,5 weitgehend ausgefällt und liegen dann in unlöslicher Form vor, in welcher sie, wie wir nachweisen konnten, für die biologische Abwasserreinigung selbst in größeren Mengen unschädlich sind¹. Auch können die anfallenden chromhaltigen Schlämme in beträchtlichem

Umfang in der Landwirtschaft zu Düngezwecken verwendet werden, ohne dass eine Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums zu befürchten ist, und selbst wenn geringe Chromsalzmengen dabei von den Pflanzen aufgenommen werden und damit in die Nahrungskette gelangen, sind sie für Mensch und Tiere in diesen Mengen unschädlich, zumal die Verbindungen des dreiwertigen Chroms zu den essentiellen Spurenelementen gehören und damit ernährungsphysiologisch unschädlich, ja sogar erforderlich sind². Leider nehmen die Abwasserbehörden in der BRD von diesen modernen Erkenntnissen der Wissenschaft kaum Kenntnis und verlangen immer noch, dass der Gehalt an dreiwertigen Chromverbindungen insgesamt, gelöst und ungelöst, im Mischabwasser höchstens 4 mg Cr/l betragen darf. Daher ist es notwendig, alle Maßnahmen zu ergreifen, die Verluste an Chromsalzen bei der Chromgerbung so gering wie möglich zu halten oder ganz zu unterdrücken und dadurch neben einer Verbesserung der Abwasserqualität auch eine größere Wirtschaftlichkeit der Chromgerbung zu erreichen. Dem durchgeführten Forschungsvorhaben war also die Aufgabe gestellt, nach dieser Richtung systematische Untersuchungen durchzuführen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll nachstehend berichtet werden.

I. Verbesserung der Chromaufnahme durch die Haut während der Gerbung

Bei der klassischen Arbeitsmethode der Chromgerbung mit einem Einsatz von 2,5% Chromoxyd und einer Verwendung von 80-100% Flotte und einer etwas höheren Restflotte werden Werte für die Chromauszehrung von 60-65% erhalten. Das bedeutet, dass 8,75-10 kg Cr_2O_3 = rund 5,8-6,7 kg Chrom/t in der Lösung bleiben. Natürlich wird die Restflotte mit den Abwässern aus den anderen Stadien der Herstellung verdünnt. Rechnet man heute

z. B. bei Chromoberleder mit einem Wasserverbrauch von 50 m³/t eingearbeiteter Rohware, so ergibt das einen Chromgehalt des Mischwassers von 116-134 mg Cr/l,

also Werte, die weit von den behördlichen Forderungen entfernt sind. Zwar konnten Schorlemmer und etwas später auch Berkmann schon in den zwanziger Jahren bei ihren Versuchen mit hochkonzentrierten Gerbbrühen höhere Chromaufnahmen erreichen, doch wurden diese Ergebnisse nicht weiter verfolgt, ihre Arbeitsweise fand kaum Eingang in die Praxis.

Erst die Bestrebungen im letzten Jahrzehnt, die Lederherstellung zu rationalisieren und im Zusammenhang damit vor allem auch die anfallenden Abwassermengen der Nassprozesse zu verringern, brachten auch eine Verminderung der Chromsalzverluste der Gerbung. So erhält man Werte von 75-80% für die Chromauszehrung, wenn man mit einem Flotteneinsatz von höchstens 40% für Pickel und Gerbung arbeitet und darauf achtet, dass die anfallende Restflottenmenge 45 bis höchstens 50% nicht überschreitet. Das bedeutet, dass man zusätzlich vor Beginn des Pickelns die Waschflotte weitgehend entfernen muss und für das Abstumpfen höher konzentrierte Lösungen als allgemein üblich verwendet, um Flotte einzusparen, wenn man nicht ganz auf das Abstumpfen verzichtet und selbstabstumpfende Gerbsalze einsetzt. Die Anwendung der Abstumpfmittel in höherer Konzentration ist insbesondere dann gefahrlos, wenn die Zugabe mittels pH-Dosierung überwacht wird. Die Restflotten enthalten bei dieser Arbeitsweise zwar gegenüber der klassischen Gerbmethode erhöhte Mengen an Chromoxyd zwischen 11-15 g/l, unter Berücksichtigung der niedrigen Endflotte entspricht das aber trotzdem den angegebenen besseren Auszehrungswerten. In diesem Zusammenhang hatten wir früher die Möglichkeit des Einsatzes von salzlosen Kurzpickeln untersucht und konnten auf diese Weise die Auszehrung noch etwas über 80% anheben⁶, die erhaltenen Leder zeigten aber eine leichte Verfestigung im Griff, was meist unerwünscht ist.

Wir haben nun versucht, durch Variation der Chemikalien sowie der Arbeitsweise in Entkalkung, Pickel und Gerbung die Chromaufnahme noch günstiger zu gestalten. Hierbei gingen wir von folgendem Standardverfahren aus:

Nach Weiche, Fassschwöde und Äscher von insgesamt 24 Stunden Dauer wird das Blößenmaterial gründlich 3-4 mal gewaschen. Anschließend wird in 1 Stunde mit 5% Ammoniumchlorid entkalkt und gleichzeitig gebeizt, so dass eine vollständige Durchentkalkung erhalten wird. Dann wird wieder gewaschen, die Waschflotte weitgehend abgelassen und im Kurzpickel mit 3% Kochsalz, 2,3% Ameisensäure (8B%ig) und 1% Formalin (40%ig) über 23/4 Stunden gepickelt. Zur Pickelflotte, die am Ende des Pickels 35-40% beträgt, werden anschließend 10% Chromgerbsalz (26% Cr₂O₃, 33% basisch) ungelöst zugesetzt, nach 1 Stunde mit Soda calz (1:5 verdünnt) auf pH 3,8 abgestumpft und nach einer weiteren Stunde auf 40°C aufgeheizt. Die Gesamtgerbdauer beträgt 51/2 Stunden, die Restflotte 43%. Dann kommen die Leder über Bock und werden betriebsüblich weiter gearbeitet. In diese Arbeitsweise haben wir eine Reihe von Variationen eingeschaltet.

1. Variation der Chemikalienkonzentration in Pickel und Gerbung bei gleichem Cr₂O₃-Angebot

Wie schon Schorlemmer und Berkmann zeigen konnten, führt eine Erhöhung der Konzentration der Gerbbrühen zu einer Verbesserung der Chromauszehrung. Und so führte auch, wie oben bereits ausgeführt, die Verminderung der Flottenmenge, die im Rahmen der Rationalisierungsbestrebungen der letzten Jahre erfolgte, zu einer Erhöhung der Chromauszehrungen um etwa 20-25% gegenüber der klassischen Arbeitsweise. Wir haben nun diese Abhängigkeit der Chromauszehrung von der Konzentration der Chemikalien in Pickel und Gerbung in einer ersten Versuchsreihe noch einmal untersucht, um hierbei vielleicht auf einen Weg zu stoßen, größtmögliche Auszehrungswerte zu erhalten. Die Ergebnisse in Tabelle 1 lassen diese Abhängigkeit der Chromaufnahme von der Chemikalienkonzentration wieder deutlich zum Ausdruck kommen.

Tabelle 1

Tabelle 1 Chromauszehrung bei Variation der Chemikalienkonzentration in Pickel und Gerbung

Arbeitsweise	Restflotte in % vom Hautgewicht	Cr ₂ O ₃ g/l	Chromauszehrung in % vom Einsatz
Klassische Chromgerbung	120	8,7– 7,6	60–65
Standardverfahren	43	11,0–15,5	74–80
A	98	9,0	66
B	17	16,2	89
C	50	12,1	77
D	16	16,2	90
E	17	18,1	88
F	19	11,3	92
G	20	17,2	87
H	2,4	38,0	96,5

Chromauszehrung bei Variation der Chemikalienkonzentration in Pickel und Gerbung verwendeten wir einen Kurzzeitpickel von nur 2 3/4 Stunden Dauer mit 100% Flotte und gerbten in dieser Flotte gleich weiter (Arbeitsweise A), so erhielten wir Auszehrungswerte von 66%, also Werte, wie wir sie von der klassischen Chromgerbung her kennen. Reduzierten wir dagegen die Pickelflotte vor der Gerbsalzzugabe auf 15%, bezogen auf Hautgewicht, arbeiten sonst aber nach dem Ungelöstverfahren in gleicher Weise weiter (Arbeitsweise B), so stieg die Auszehrung auf 89% der eingesetzten Chromsalzmenge. Eine ebensolche Verbesserung der Auszehrung konnten wir erreichen, wenn wir nach Schorlemmer bei der Gerbung mit einer an Cr₂O₃ 10%igen Stammlösung arbeiteten, die am Tag vorher angesetzt wurde. Wurden zum Standardpickel 25% = 2,5% Cr₂O₃ dieser Stammlösung auf einmal zugesetzt (Arbeitsweise C), so konnten wir nur eine Chromaufnahme durch die Haut von 77% erreichen. Wurde dagegen die Pickelflotte vor der Gerbung verworfen und wurden erst dann 25% der Stammlösung auf einmal zugesetzt (Arbeitsweise D), so stieg die Chromaufnahme auf 90% an. Ein Abstumpfen der Gerbbrühe vor der Gerbung auf 50% Basizität (Arbeitsweise E) erniedrigte diese Werte nur geringfügig.

Da Schorlemmer seine Ergebnisse mit einem Gleichgewichtspickel erhalten hatte, haben wir auch diese Arbeitsweise untersucht. Wir setzten hierzu einen Pickel mit 100% Flotte, 5% Kochsalz und 1,5% Schwefelsäure mit einer Dauer von 22 Stunden ein, der dann vor der Gerbung verworfen wurde. Jedoch auch diese Arbeitsweise erbrachte keine weitere Erhöhung der Auszehrung, gleichgültig, ob die Zugabe der Stammlösung mit einer Basizität von 33% erfolgte (Arbeitsweise F), oder ob vor der Zugabe auf 50% abgestumpft wurde (Arbeitsweise G). Allerdings konnte die Aufnahme der Chromverbindungen durch die Haut durch ein Abwelken nach dem Pickel bei nur geringem Flottenanfall noch bis auf 96,5% gesteigert werden (Arbeitsweise H), doch dürfte dieses Verfahren schon wegen der höheren Arbeitskosten ausscheiden. Im letzteren Fall, aber auch wenn wir mit Gleichgewichtspickeln allgemein in Kombination mit der Schorlemmer-Methode gearbeitet haben,

erhielten wir Leder von unbefriedigender Qualität, in Kombination mit dem Kurzpickel der Standardarbeitsweise war die Lederqualität dagegen einwandfrei. Diese Ergebnisse haben also die Erfahrungen, die man mit der Einführung der Kurzflotten-arbeitsweise gemacht hat, bestätigt und gezeigt, dass man, wenn man eine hohe Chromausnützung erreichen will, mit hochkonzentrierten Brühen bei möglichst geringer Flotte arbeiten muss.

Es erscheint zweckmäßig, hier auch wieder die Beziehungen der Chromauszehrung zum Chromgehalt des Mischabwassers herzustellen, wobei der Wasserverbrauch wieder mit 50 cbm/t eingearbeiteter Rohware zugrunde gelegt wird. Beträgt die Auszehrung

a) 75%, so bleiben 6,25 kg Cr_2O_3 = rund 4,17 kg Chrom/t Rohware in der Lösung und der Chromgehalt des Mischwassers beträgt dann 83,4 mg Cr/l,

b) 80%, so bleiben 5,0 kg Cr_2O_3 = rund 3,33 kg Chrom/t Rohware in der Lösung und der Chromgehalt des Mischabwassers beträgt dann 66,6 mg Cr/l,

c) 90%, so bleiben 2,5 kg Cr_2O_3 = rund 1,67 kg Chrom/t Rohware in der Lösung und der Chromgehalt des Mischwassers beträgt dann 33,4 mg Cr/l.

Bei einer Auszehrung von 90% ist man also noch weit von der behördlichen Forderung bezüglich der Maximalbegrenzung des Gehaltes an dreiwertigen Chromverbindungen im Mischabwasser entfernt.

2. Variation von Chemikalien in Entkalkung bis Gerbung bei sonst gleicher Arbeitsweise

In dieser Versuchsserie wollten wir ermitteln, inwieweit ein Austausch von Chemikalien in Entkalkung, Pickel oder Gerbung bei sonst gleichbleibendem Verlauf der Standardarbeitsweise die Chromsalzmenge in der Restflotte vermindert. Wir konnten, wie Tabelle 2 zeigt, durch Verwendung von Sulfonsäuren - 4% Decaltal R oder 4% Feliderm K in der Entkalkung keine Verbesserung der Chromaufnahme erzielen

(Arbeitsweise J und L). Auch ein anteiliger Einsatz von 0,42% Chromoxyd im Pickel als Vorgerbung bei einer Ausgerbung mit 2,18% Cr_2O_3 brachte keine Verbesserung der Werte, wobei es unerheblich war, ob wir in der Entkalkung 5% Ammoniumchlorid (Arbeitsweise N) oder 4% Decaltal R (Arbeitsweise O) verwendeten. Ersetzten wir einen Teil des Chromoxyds in der Gerbung durch Aluminiumoxyd in Form von Lutan B, wobei 0,46% Al_2O_3 und 2,08% Cr_2O_3 verwendet worden waren, so resultierte daraus ebenfalls keine Verbesserung der Chromauszehrung, wobei es auch hier ohne Einfluss war, ob mit Ammoniumchlorid (Arbeitsweise P) oder mit Decaltal R (Arbeitsweise Q) entkalkt wurde.

Erfahrungsgemäß ergeben diese Variationen zwar eine Verbesserung der Chromauszehrung beim Arbeiten in längerer Flotte, in kurzer Flotte ist aber die Auszehrung an sich schon so weit gesteigert (74-80%), dass sich zusätzliche Variationen kaum noch auswirken. Nur ein Abstumpfen auf pH 4,3 bei der Chromgerbung (Arbeitsweise K) ergab eine Erhöhung des Chromaufnahmewertes auf 85%, die dabei erhaltenen Leder zeigten dann aber einen eindeutig größeren Narben. Und setzten wir 3% Picaltal im Pickel ein (Arbeitsweise M), erhielten wir eine deutliche Erhöhung der Auszehrungswerte auf 87,5%.

Tabelle 2

Tabelle 2 Variation von Chemikalien in Entkalkung bis Gerbung

Arbeitsweise	Restflotte in % vom Hautgewicht	Cr ₂ O ₃ g/l	Chromauszehrung in % vom Einsatz
Standardverfahren	43	11,0–15,5	74–80
J	40–50	11,9–12,8	75–80
K	38	10,4	85
L	50	12,8	75,5
M	36	9,0	87,5
N	37	13,6	81
O	46	11,9	79
P	52	8,5	79
Q	38	11,2	80
R	48	5,3	87
S	64	4,6	88,5
T	31–36	14,9–16,5	77–82
U	3	24,3	97
V	36	2,43	92

Eine Erhöhung der Chromaufnahme auf 87-89% ergab schließlich der Einsatz eines Kaliumaluminiumalaunpickels mit 3% NaCl und 2,5% K-Al-Alaun. Hierbei war unerheblich, ob wir einen Pickel von nur 23/4 Stunden durchführten und zur Erreichung der Kochgare die Gerbung über Nacht fortsetzten (Arbeitsweise R), oder ob wir die Pickeldauer auf 18 Stunden ausdehnten und nur 61/2 Stunden gerbten (Arbeitsweise S). In beiden Fällen waren allerdings die Leder von minderer Qualität, so dass diese Möglichkeit ausscheidet. Wir haben schließlich auch wiederholt Gerbungen durchgeführt, bei denen wir selbstabstumpfende Gerbsalze einsetzten (Arbeitsweise T). Auch hierbei hat sich aber keine grundsätzliche Verbesserung der Auszehrungswerte ergeben.

3. Verbesserung der Chromauszehrung durch Einsatz verschiedener Arbeitsweisen

In neuerer Zeit wurden wiederholt Arbeitsweisen bekanntgegeben, für die eine Verbesserung der Chromauszehrung angeführt wurde. Wir haben mehrere Vorschläge auf ihre Wirksamkeit hin untersucht, für 2 Verfahren, die sich am günstigsten verhielten, sollen nachstehend die Ergebnisse mitgeteilt werden:

Arbeitsweise U: Die Entkalkung erfolgte mit 5% Sulfon-säure (Decaltal R) in 19% Wasser. Es wurde darauf geachtet, dass der pH-Wert nicht unter pH 5 sank. Gleichzeitig wurde ein Beizpräparat in üblicher Menge zugegeben. Nach 75 Minuten wurde gewaschen und dann die Flotte abgelassen. Der Pickel erfolgte ohne Flotte mit 1% Ammoniumsulfat und 1% Dicarbonsäure (Bascal S). Nach 20 Minuten wurden 0,3% H₂SO₄ zugesetzt und weitere 15 Minuten bewegt. Die Gerbung erfolgte dann mit 2,6% Cr₂O₃ eines selbstabstumpfenden Gerbsalzes, Laufzeit 6 Stunden.

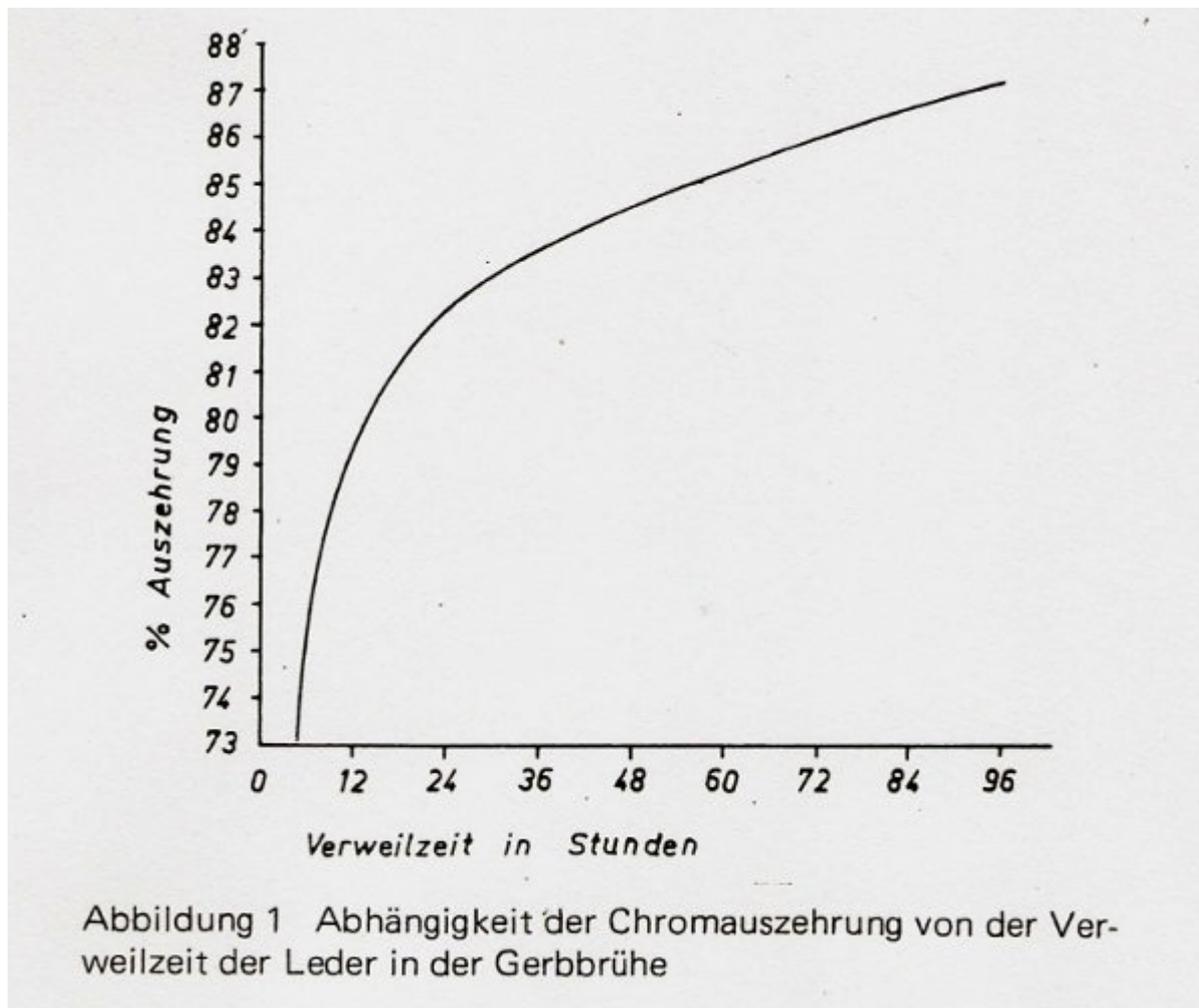
Arbeitsweise V: Bis einschließlich Pickel wurde nach der Standardmethode gearbeitet, beim Pickel jedoch ohne Formalin. Die Gerbung erfolgte mit 4% Glutaraldehyd (Relugan GT), nach 2 Minuten wurden 2% Aluminiumgerbstoff und 4% Chromgerbstoff auf einmal zugesetzt. Nach einer Stunde wurde wie bei der Standardmethode abgestumpft und geheizt. Laufzeit der Gerbung insgesamt 5 Stunden.

Bei Methode U erhielten wir, wie ebenfalls die Werte in Tabelle 2 zeigen, sehr gute Auszeichnungswerte bei nur geringem Flottenanfall. Die Methode V bringt zwar Restflottenmengen von normaler Größenordnung, aber auch bei dieser Arbeitsweise liegt der Auszeichnungswert über 90%. Bei einem Wasserverbrauch von 50 cbm/t würde eine Auszeichnung von 92% einem Chromgehalt des Mischwassers von 10,5 mg Cr/l (wegen des geringen Chromeinsatzes), eine Auszeichnung von 97% einem Wert von 10,0 mg Cr/l entsprechen. Die Lederwaren im letzteren Fall weich und voll und hatten eine gute Narbenfestigkeit, die Leder von Methode U waren dagegen in Griff und Fülle nicht recht befriedigend.

4. Abhängigkeit der Chromauszehrung vom Verweilen der Leder in der Gerbflotte

Abschließend zu diesem Kapitel interessierte noch der Einfluss der Verweilzeit der Leder in der Gerbbrühe auf die Chromaufnahme. Für diese Untersuchungen wurde die Standardmethode eingesetzt, die Leder wurden bis zu 4 Tagen unter zeitweiligem Bewegen in der Gerbbrühe belassen und nach 51/2, 19, 27, 52, 76 und 96 Stunden wurden Brühenproben entnommen und auf ihren Chromgehalt analysiert. Die Ergebnisse in Abbildung 1 bestätigen deutlich, dass, wie auch von Vlimmeren und Koopman⁷ schon festgestellt hatten und auch in der Praxis bekannt ist, nach 51/2 Stunden die Chromaufnahme noch nicht abgeschlossen ist und ein beträchtlicher Teil des Chroms noch bis zu 20 Stunden Verweildauer der Leder in der Gerblösung aufgenommen wird. Aber auch danach ist dieser Prozess noch nicht abgeschlossen, und es erfolgt eine weitere Chromaufnahme durch die Haut, wenn auch in deutlich geringerem Ausmaß, wie sich in einem weiteren Ansteigen der Kurve zeigt.

Abbildung 1



Wenn es der Arbeitsablauf nicht zwingend verlangt, sollte daher im Hinblick auf eine bessere Auszehrung der Chromsalze die Chromgerbung nicht zu frühzeitig beendet werden.

II. Wiederverwendung der Chromsalze der Restbrühen

Der zweite Weg, den man zur Verminderung der Chromsalzverluste beschreiten kann, ist der Wiedereinsatz des Chroms aus den Gerbrestbrühen (Recycling-Verfahren). Dieses Chrom kann im Pickel oder in der Gerbung der folgenden Partie eingesetzt werden. Dieser Weg ist schon lange bekannt. 1951 findet man die ersten Veröffentlichungen in den USA von Harnly und Benrud, die sich mit diesem Problem beschäftigten. Seitdem sind bis in die neueste Zeit weitere Arbeiten durchgeführt worden 11,12,13,14,15 Erst kürzlich haben Davis und Scroggie über diesbezügliche Untersuchungen berichtet, und auch in der Praxis wird dieser Weg, vor allem in Europa, wie Klanfer berichtet, in manchen Betrieben seit langem beschritten. Der eine von uns (Herfeld) hat schon 1942 zusammen mit Stather im Rahmen der Besprechung der kriegsbedingten Notwendigkeit der Chromeinsparung ausführlich das Verfahren des Ausfällens, Abfiltrierens und Wiederauflösens der Restchrommengen behandelt. Dieser Wiedereinsatz setzt aber meist eine erhebliche analytische Überwachung voraus, die in mittleren und kleinen Betrieben nur schwer zu realisieren ist. Wir haben daher dieses Problem noch einmal aufgegriffen und durch systematische Untersuchungen versucht, Möglichkeiten für eine einfache Durchführung ohne nennenswerte analytische Kontrollen zu erhalten. Bei allen diesen Untersuchungen haben wir als Ausgangsbasis die oben beschriebene Standardarbeitsweise

angewendet und in Pickel und Gerbung die Arbeitsdurchführung den jeweiligen Erfordernissen entsprechend angepasst. Drei Möglichkeiten sind für den Wiedereinsatz des Chroms anwendbar und sollen nachstehend behandelt werden.

1. Wiedereinsatz der anfallenden Chromrestbrühe als solcher im Pickel der nächsten Partie ohne Ausfällen und Abfiltrieren

Das Verfahren 1, die Chromrestbrühen ohne Ausfällen und Abfiltrieren des Chroms als Pickelbrühe der nächsten Partie zu verwenden, ist wohl der einfachste und wirtschaftlichste Weg, denn hier ist kaum ein größerer zusätzlicher Arbeitsaufwand erforderlich. Voraussetzung ist aus noch zu besprechenden Gründen nur, dass die Restflottenmenge etwa 45% von Hautgewicht nicht übersteigt.

Nach dem nach Entkalkung und Beize erfolgten Waschen wird die Flotte soweit abgelassen, dass etwa 10% Restflotte auf Blößengewicht im Fass verbleiben. Die Restbrühe der vorhergehenden Partie, die durch Filtration durch ein grobes Sieb von den Grobteilen befreit wurde, wird dann mit der erforderlichen Menge an Säure, wie sie für den Pickel auch normal eingesetzt wird, versetzt, und dann als Pickel verwendet. Dabei hat sich als zweckmäßig erwiesen, zu nacht etwa die Hälfte dieser Säuremenge (in unserem Falle 1,15% Ameisensäure) mit dem Formalin vermischt zuzugeben und die restliche Menge, 1 : 5 mit Gerbrestbrühe versetzt, erst zuzufügen, nachdem die Blößen 10 Minuten in der Restflotte bewegt werden. Würde am Anfang keine Säure zugesetzt, würde das Chrom, aus der Restflotte zu rasch in den Außenschichten der Haut anfallen. Würde gleich die gesamte Säure zugesetzt, hätte das pickelnd wirkende Salz keinen genügenden Diffusionsvorsprung und die Blößen würden eine Säurequellung bekommen, die Leder damit etwas dicker werden und Narbenzug zeigen. Der pH soll während des Pickelns nicht über 3,2, höchstens 3,4 steigen. Am Ende des Pickelns (2 3/4 Stunden) ist das Chrom in die Haut eingedrungen, ein Blößenschnitt erscheint über die ganze Dicke leicht hellblau, etwa 75-80% des hier angebotenen Chroms ist von der Haut aufgenommen worden. Gegen Bromkresolgrün ist der Blößenschnitt etwa 1/2 gelb, 1/2 grün. Dann erfolgt die Zugabe des Chromsalzes in üblicherweise in Pulverform (2,5% Cr₂O₃ abzüglich der im Pickel zugesetzten Chrommenge), nach 1 Stunde beginnt das Abstumpfen mit Soda calz. (1:5 verdünnt) auf pH 3,8, mit Dosiervorrichtung gesteuert, und nach einer weiteren Stunde wird auf 40°C aufgeheizt. Die Gesamtgerbdauer beträgt 5 1/2 Stunden, die Endflotte etwa 40%.

Zur richtigen Einstellung der bei der Chromgerbung zuzugebenden Chromsalzmenge muss die Restchrom menge in der Restflotte bei Einführung des Verfahrens analytisch ermittelt und später gelegentlich kontrolliert werden. Bei unserer Arbeitsweise betrug die Chrommenge der Restflotte etwa 18% vom Gesamtchromeinsatz = 0,45% Cr₂O₃, die Chromzugabe bei der Chromgerbung selbst also 2,05% Cr₂O₃. Wenn wir die Gerbdauer auf etwa 20 Stunden verlängerten lag die Chrom restmenge bei nur 14% vom Gesamteinsatz = 0,35 % Cr₂O₃, und dann musste bei der Chromgerbung selbst eine entsprechend größere Chrommenge von 2,15% Cr₂O₃ eingesetzt werden.

Bezüglich des Salzgehaltes der Chromrestbrühen ist festzustellen, dass ihr Gehalt an Kochsalz sehr schnell absinkt und sich dann auf einen konstanten Wert von 0,7-0,8% auf Hautgewicht einstellt (Tabelle 3). Der Gehalt an Natriumsulfat steigt umgekehrt an, da die Chromgerbsalze Natriumsulfat mitbringen, und stellt sich auf einen konstanten Wert von etwa 2,0-2,1% auf Hautgewicht ein. Beide Salzmengen machen also zusammen etwa 2,8-2,9% auf Hautgewicht aus. Diese Verhältnisse stellten schon Davis und Scroggie¹⁶ fest, wenn auch in anderer Größenordnung der Mengen, da sie nach einer anderen Arbeitsweise arbeiteten. Schließlich kommen noch geringe Mengen an Natriumformiat von der Neutralisation der Pickelsäure her hinzu. Da die Flottenmenge etwa 45% beträgt, liegt also die Salzkonzentration bei etwa 6-7%, ist also völlig ausreichend. Grundsätzlich ist also ein weiterer Salzzusatz unter unseren Arbeitsbedingungen nicht erforderlich. Dazu sind aber noch 2 Faktoren zu erwähnen:

Tabelle 3

Tabelle 3 Chromauszehrung und Restsalzmenge bei Wiedereinsatz der Brühen

Arbeitsweise	Chromauszehrung in % vom Einsatz	NaCl in % vom Hautgewicht	Na ₂ SO ₄ in % vom Hautgewicht
Standard-Verfahren	80	3,0	---
Wiedereinsatz			
1	78	1,4	2,8
2	79	1,0	2,4
3	78	1,0	2,6
4	78	1,1	2,7
5	78	0,8	2,5
6	80	0,9	2,3
7	81	0,9	2,3
8	85	0,8	2,1
9	82	0,7	2,1
10	82	0,7	2,1

a) Wir arbeiten mit insgesamt 2,5% Chromoxid. Wird die Gerbung mit geringerer Chromsalzmenge durchgeführt, so ist auch die zugesetzte Sulfatmenge aus dem Gerbsalz

geringer und dann muss eventuell vor Wiederverwendung der Restflotte noch etwas Salz zugesetzt werden. Die erforderliche Zusatzmenge an Salz ist in der in Abschnitt 2 beschriebenen Weise, entsprechend den Verhältnissen angepasst, zu errechnen.

b) Das Verfahren funktioniert nur, wenn man mit der relativ geringen Flottenmenge von 45 bis höchstens 50% arbeitet, da dann die Salzaufnahme durch die Häute und die Steigerung der Salzmenge durch das Gerbsalz sich in etwa kompensieren. Arbeitet man mit einer Flottenmenge von 80-100% und darüber, dann muss bekanntlich auch die absolute Kochsalzmenge, auf Haut bezogen, doppelt so hoch und mehr sein, die erwähnte Kompensation erfolgt nicht mehr, sondern es findet von Partie zu Partie eine steigende Salzanreicherung in der Flotte statt, die damit zwangsläufig zu flacheren und leereren Ledern führt. Über diesen negativen Einfluss der Salzanreicherung auf die Lederqualität ist früher häufig berichtet worden. Er ist nur zu vermeiden, wenn man die empfohlene Beschränkung der Flottenmenge strikt einhält und auch nur dann ist dieses Verfahren 1 anwendbar. Wir haben es in vielen Wochen mit Partien von 400-450 kg durchgeführt, ohne dass sich irgendwelche Nachteile ergeben hätten.

2. Das Chromsalz in der Chromrestbrühe wird ausgefällt, aber nicht abfiltriert

Das Verfahren 2 beruht darauf, dass die Chromsalze in der Restbrühe gefällt werden, der Hydroxidschlamm absitzen gelassen wird, die überstehende, weitgehend chromfreie Flüssigkeit und

damit ein Teil der Neutralsalze dekantiert werden und der Schlamm dann wieder in der verbleibenden Restflotte mit Säure gelöst wird. Diese Lösung wird dann nach Zugabe der nötigen Pickelsäure und eventuell Kochsalz und Wasser als Pickel für die nächste Partie verwendet. Das Verfahren hat gegenüber dem Verfahren 1, wenn man mit kurzer Flotte arbeitet, keine Vorteile. Vorteile bietet es, wenn aus betrieblichen Gründen mit langer Flotte gearbeitet wird und daher das Verfahren 1 wegen der Salzanreicherung nicht anwendbar ist, während hier durch das Dekantieren eines Teils der Flüssigkeit eine Salzanreicherung vermieden wird. Es ist andererseits apparativ weniger aufwendig als das Verfahren 3, da nur ein Absitzgefäß und zusätzlich eine Absaugvorrichtung zum Absaugen der überstehenden Flüssigkeit benötigt wird. Es ist aber etwas zeitaufwendiger, da für ein gutes Absitzen des Schlammes 20-24 Stunden erforderlich sind.

Das Chrom muss als Hydroxid gefällt werden. Von allen von Petruschke¹⁹ untersuchten Trennungsmethoden hat sich nur die alkalische Fällung als geeignet für die Rückgewinnung des Chroms erwiesen. Wir haben kalzinierte Soda als Fällungsmittel eingesetzt. Die Fällung kann auch mit Ätznatron oder Kalk durchgeführt werden, beide Substanzen geben bessere Ergebnisse bezüglich Absetzbarkeit des Hydroxids in Zeit und Absetztiefe. Hinzu kommt noch, dass bei Verwendung von Ätznatron bzw. Kalk das immer etwas lästige Schäumen, das beim Fällungsprozess und beim Wiederauflösen des Chromhydroxids bei Anwendung von Soda als Fällungsmittel auftritt, wegfällt. Trotzdem haben wir uns für die Soda als Fällungsmittel entschieden, da diese gegenüber Ätznatron wesentlich billiger ist und wir zum anderen gegenüber Kalk das Vorhandensein von Calciumionen in Pickel und Gerbung vermeiden wollten, da diese zusammen mit den bei jeder Chromgerbung vorhandenen Sulfationen bei kurzen Flotten in beträchtlichem Umfang zur Bildung von unlöslichem Calciumsulfat führen und dadurch eine Störung des Pickel- und Gerbverlaufs und ein rauher Narben zu erwarten war.

Das Chrom der Gerbrestbrühen wird mit Soda als Hydroxyd gefällt. Man erhitzt vor der Fällung die Brühe vorteilhaft auf 70°C, da die Fällung bei niedrigerer Temperatur schlechter vor sich geht und vor allem in der überstehenden Brühe mehr Chrom zurückbleibt. Man fügt nun zu der heißen Restbrühe soviel Soda hinzu, bis pH 8 erreicht ist, was mit einer Dosiervorrichtung gesteuert werden kann. Man kann aber auch die für die Fällung erforderliche Sodamenge analytisch ermitteln, indem eine Probe der Restlösung bei etwa 70°C mit n/10 Na₂CO₃ auf etwa pH 8 (Phenolphthaleinrötung) titriert wird und aus dem Titrationsergebnis die benötigte Menge Soda calz. errechnet wird. Die Erreichung von pH 8 ist für eine möglichst weitgehende Fällung unbedingt erforderlich. Die Soda wird unter ständigem, vorsichtigem Rühren langsam in die Restflotte eingetragen (Schaumbildung).

Das nun folgende Absitzenlassen des Hydroxydschlammes ist nach 20-24 Stunden beendet und die überstehende fast chromfreie Flüssigkeit kann dann abgezogen werden. Dabei ist ein möglichst gutes Absitzen anzustreben, denn je größer der Flüssigkeitsanteil ist, der abgezogen werden kann, desto größer ist auch der Neutralsalzanteil, der dabei entfernt wird. Das Verhältnis des Schlammvolumens zum gesamten Flüssigkeitsvolumen hängt natürlich von der Chromsalzkonzentration in der Restflotte ab. Je niedriger sie ist, desto geringer ist das entstehende Schlammvolumen im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolumen. Bei unserem Standardverfahren mit kurzer Flotte und damit 11 -15 g Cr₂O₃/l in der Restflotte (Tabelle 1) erhielten wir Schlammvolumina von 80 bis höchstens 75% des Restflottenvolumens, so dass nur 20-25% davon chromfrei abgezogen werden konnten. Beim Arbeiten mit langen Flotten (und nur das interessiert für das Verfahren 2) liegt der Chromoxydgehalt der Restflotte unter 9 g/l (7,6-8,7; Tabelle 1) und man erhält Schlammengen unter 50% des Restbrühenvolumens, so dass die Hälfte der Restflotte dekantiert und damit auch die Hälfte der Neutralsalzmenge entfernt werden kann. Damit kann die verbleibende Restflotte wieder direkt als Pickel eingesetzt werden, ohne dass die Nachteile einer zu hohen Salzkonzentration zu befürchten sind.

Nach dem Dekantieren muss der Hydroxydschlamm wieder aufgelöst werden. Eine Verwendung der Restflotta ohne vorheriges Wiederauflösen des Schlammes, also eine Verlagerung des Lösevorganges in den Pickel selbst, hat sich als nicht gangbar erwiesen. Bei diesbezüglichen Versuchen zeigte sich, dass der ungelöste Schlamm sich sehr schnell auf der Oberfläche der Blößen verteilte, hier die Poren verstopfte und dann auch durch Zugabe von viel Säure nicht mehr aufzulösen war. Zum Auflösen des Schlammes haben wir soviel Schwefelsäure verwendet, wie der stöchiometrischen Menge zur vollständigen Umsetzung des Chromhydroxyds zu Chromsulfat mit einer Basizität von 0% entspricht. Die hierzu benötigte Säuremenge beträgt rund das Doppelte der analytisch ermittelten Chromoxydmenge. Das Wiederauflösen des Hydroxyds geht, wenn man nicht zusätzlich erwärmen will, sehr langsam vor sich. Wir haben das System Hydroxyd-Säure zum Erreichen einer vollständigen Lösung des Hydroxyds immer über Nacht stehen gelassen und zur Beschleunigung des Lösevorganges am Vorabend auch noch die erforderliche Pickelsäure hinzugefügt.

Die so erhaltene, im Volumen stark reduzierte Restflottenlösung kann nun als Pickellösung für eine der folgenden Partien eingesetzt werden. Wir haben zahlreiche halbtechnische Versuche mit unserer Standardrezeptur durchgeführt und dabei einwandfreie Lederqualitäten erhalten. Da beim Arbeiten in Kurzflotte nur 20-25% der Restflotte dekantiert werden konnten, enthielt die daraus gewonnene Pickelflotte noch so beträchtliche Salzmengen, dass kein weiteres Salz zugegeben werden musste. Arbeitet man aber mit langen Flotten, so liegt der dekantierte Restflottenanteil wesentlich höher und dann muss bei Verwendung der resultierenden Lösung als Pickelflotte unter Umständen noch Kochsalz zugesetzt werden. Bei einem Pickel mit langer Flotte verwendet man an Kochsalz im allgemeinen 6-8° B6 starke Lösungen, also bei 100% Flotte 6-8% Kochsalz auf das Blößengewicht. Kennt man die in der Restflotte noch vorhandene Salzmenge nach analytischer Bestimmung von Kochsalz durch Titration mit Silbernitrat und der Sulfate durch Fällung mit Bariumchlorid, so ergibt die Differenz zum obigen Sollwert die Mengen des noch zuzusetzenden Salzes. Diese Bestimmung ist aber nur bei Einrichtung des Arbeitsverfahrens vorzunehmen und gelegentlich bei der Durchführung zu kontrollieren, im übrigen können die Werte von Partie zu Partie konstant übernommen werden. Die benötigte Kochsalzmenge und sonst noch notwendige Chemikalien werden zur chromhaltigen Restflotte zugesetzt, diese auf das nötige Pickelvolumen verdünnt und mit dieser Lösung dann normal gepickelt und gegerbt. Bei der Chromgerbung wird dann wie bei Verfahren 1 die dargebotene Chrom-Salzmenge wieder um den Anteil vermindert, der schon mit der Pickelflotte angeboten wurde.

3. Das Chromsalz in der Chromrestflotte wird ausgefällt und abfiltriert

Beim Verfahren 3 werden die in der Chromrestflotte enthaltenen Chromsalze ausgefällt, abfiltriert und nach Wiederauflösen für Pickel oder Chromgerbung verwendet. Das Verfahren hat gegenüber den beiden anderen Methoden den Vorteil, dass das Chrom von allen anderen Bestandteilen in der Chromrestflotte weitgehend befreit wird, so dass auf sie beim Wiedereinsatz keine Rücksicht genommen werden muss. Der Nachteil gegenüber den beiden anderen Verfahren besteht darin, dass es apparativ am aufwendigsten ist, auch mehr Arbeitsaufwand benötigt und eine gute analytische Kontrolle verlangt.

Für die Ausfällung des Chroms als Hydroxyd gelten die im vorigen Abschnitt gemachten Ausführungen. Der Hydroxydschlamm wird dann abfiltriert, wofür wir eine auch in der Praxis meist übliche Filterpresse verwendeten. In neuester Zeit wurde in den USA für diese Trennung eine kontinuierlich arbeitende rotierende Filterpresse empfohlen²⁰ und ebenso dürfte auch ein Abzentrifugieren möglich sein. Bei unseren Versuchen mit der Filterpresse wurden, bezogen auf das Ausgangsvolumen der Gerbrestbrühe 75-85% an Flüssigkeit mit ihren Inhaltsstoffen, insbesondere Neutralsalzen, entfernt. Der erhaltene Filterkuchen enthielt 74-78% Wasser, 7,5- 9,5% Cr₂O₃ und 8-9,7% Neutralsalze, vorwiegend Kochsalz und Natriumsulfat. Das Wiederauflösen dieses Filterkuchens mit Schwefelsäure erfolgt ebenfalls in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Weise. Die so erhaltene Chromlösung kann für Pickel, Vorergerbung oder Hauptgerbung eingesetzt

werden.

Beim Einsatz im Pickel wird die konzentrierte Chromlösung auf das gewünschte Pickelvolumen gebracht, die normale erforderliche Menge an Säure zugesetzt und ebenfalls die normale erforderliche Kochsalzmenge, da die im Filterkuchen zurückgebliebene Salzmenge so gering ist, dass man sie vernachlässigen kann. Man pickelt und gerbt dann in gewohnter Weise. Wir haben nach dieser Arbeitsweise eine Reihe von Versuchen durchgeführt und erhielten Leder von befriedigender Qualität.

Wird die Chromlösung zur Vorgerbung nach Ablassen der Pickelflotte verwendet, ist es zur sicheren Verhinderung einer Säureschwellung zweckmäßig, der Lösung noch so viel Kochsalz zuzufügen, dass bei Einsatz von 25-30% Flotte eine etwa 3° Be starke Lösung entsteht. Bei unserer Arbeitsweise waren etwa 0,7-0,8% Kochsalz auf Hautgewicht zuzusetzen. Wir haben auch hier eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Nach Ablassen der Pickelflotte wird die Chromlösung zu den Blößen hinzugefügt und 30 Minuten bewegt. Anschließend wird die noch nötige Chrommenge in Pulverform zugesetzt und normal fertiggegerbt. Auch hier konnten wir keinen nachteiligen Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Leder im Vergleich zur Normalarbeitsweise feststellen. Auch in der Gerbung haben wir die Chromlösung aus dem Filterkuchen eingesetzt, indem die Lösung nach Ablassen der Pickelflotte gleichzeitig mit dem noch notwendigen Chromgerbstoff nach dem Prinzip des Ungelöstverfahrens verwendet wurde.

Tabelle 4

Tabelle 4 Lederanalysen bei Wiedereinsatz der Chromrestbrühe

Ver- fahren	Wie- derho- lung	% Cr ₂ O ₃ auf Trok- kensub- stanz	% Na ₂ SO ₄ auf Trok- kensub- stanz	% Deh- nung (Lasto- meter)	% Wasser- aufnahme (Kubelka)
1	0	4,8	0,3	19	80
	1	4,9	0,3	17	81
	2	5,1	0,2	18	77
	3	4,7	0,3	18	72
	4	5,3	0,4	16	67
	5	5,4	0,2	16	69
	6	5,0	0,3	15	68
	7	5,4	0,4	16	63
	8	5,3	0,4	17	67
	9	5,3	0,3	16	73
	10	5,2	0,3	17	69
2	0	3,9	0,8	19	80
	1	3,6	0,9	21	80
	2	3,9	1,0	22	79
	3	3,7	1,0	20	82
	4	3,9	0,9	22	80
	5	3,8	0,8	21	80
	6	3,7	1,0	19	77
	7	3,5	0,9	18	73
	8	4,0	0,9	19	79
3a	0	4,1	0,8	19	80
	1	—	—	19	83
	2	—	—	18	82
3b	0	4,1	0,8	20	74
	1	4,3	1,0	17	71
	2	4,3	0,7	18	70
	3	4,1	0,6	21	68

Ein Zusatz von Kochsalz ist nicht notwendig, wenn man mit kurzer Gerbflotte von etwa 20-25% arbeitet, das durch die Chromlösung und den Chromgerbstoff eingebrachte Salz reicht zur Dämpfung einer Säureschwellung vollständig aus.

4.Chromeinsparung, Chrom im Abwasser, Lederqualität

Alle 3 beschriebenen Methoden führen, wie schon oben erwähnt, zu einer Einsparung von Chromgerbstoff. Diese belief sich bei unserer Arbeitsweise, also beim Arbeiten in kurzen Flotten und einer Gerbdauer von 5 1/2 Stunden auf etwa 18-20%. Wird die Gerbdauer verlängert und damit die Chromauszehrung verbessert, so lag sie etwa bei 14%.

Bei Verfahren 1 werden keine Restbrühen dem Abwasser zugeleitet, daher gelangt auch kein Chrom von der Gerbung her ins Abwasser. Beim Verfahren 2, das man normalerweise bei langen Flotten einsetzt, beträgt die abgeleitete Flüssigkeitsmenge etwa 50% vom Hautgewicht, die nicht mehr als 100 mg Cr₂O₃/l (meist weniger) enthält. Das entspricht bei einem Abwasserverbrauch von 50 cbm/t Rohware etwa 0,6-0,7 mg Cr/l. Beim Verfahren 3 werden, wenn man mit kurzer Flotte arbeitet, 25-30% Flüssigkeit, auf Hautgewicht bezogen, dem Mischabwasser zugeführt, die indessen bei guter Fällung und Filtration nicht mehr als 15 mg Cr₂O₃/l enthalten, so dass hier der Chromgehalt des Mischabwassers um 0,1 mg Cr/l liegt. Die behördlichen Vorschriften werden somit also aus der Sicht der eigentlichen Chromgerbung voll eingehalten.

Die Leder hatten nach der Gerbung bei allen 3 Verfahren einen vollen Griff und der Narben war fein und glatt, insbesondere die Zugabe nichtbasischer Chromsalze im Pickel wirkt sich auf die Narbenbeschaffenheit besonders gut aus. Die fertigen Leder hatten in allen Fällen einen guten vollen und weichen Griff und der Narben war fest und fein. Auch die analytische Bewertung lässt, wie Tabelle 4 zeigt, keine besonderen Unterschiede gegenüber den Standardledern erkennen. Dabei sei erwähnt, dass das Verfahren 1 großtechnisch mit 400-450 kg/Partie, die anderen Verfahren halbtechnisch mit etwa 60-70 kg/Partie durchgeführt wurden. Beim Verfahren 3a wurde das rückgewonnene Chrom im Pickel, bei 3b in der Vorgerbung eingesetzt. Wenn man von den rohhautbedingten Schwankungen absieht, ist der Chromgehalt etwa konstant, bei Verfahren 1 leicht erhöht, eine grundsätzliche Steigerung des Natriumsulfatgehalts im Leder ist nicht festzustellen und weder die flächenmäßige Dehnung im Lastometer noch die Wasserzügigkeit werden durch die wiederholte Wiederverwendung der Restbrühen bzw. der zurückgewonnenen Chrommengen und deren Einsatz schon im Pickel ungünstig beeinflusst.

III. Chromabgabe beim Abwelken und der Nasszurichtung

Mit den beschriebenen Verfahren ist das dieser Arbeit gestellte Problem, eine Abgabe von Chromverbindungen aus der Chromgerbung an das Abwasser weitgehend zu verhindern, aus der Sicht der eigentlichen Chromgerbung gelöst. Leider ist es insgesamt nicht gelöst, denn die von der Haut aufgenommenen Chromsalze werden nicht restlos gebunden, sie werden teils mechanisch beim Abwelken wieder abgepresst, teils bei dem nachfolgenden Spülen, Neutralisieren und bei den weiteren Prozessen der Nasszurichtung wieder ausgewaschen, zumal viele Nachgerbmittel auch das gebundene Chrom zu gewissen An

teilen wieder aus seiner Bindung an die Hautsubstanz verdrängen. Wir haben daher auch entsprechende Untersuchungen über den Chromgehalt der Abwelkbrühen und der Restbrühen nach der Neutralisation und der Nachgerbung sowie der Spülprozesse dieses Abschnittes der Lederherstellung durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten, dass vor allem durch das Abwelken nach der Chromgerbung wieder beträchtliche Mengen an Chrom aus dem Leder mit der abgepressten Flüssigkeit entfernt werden, bei unseren Versuchen je nach den Variationen der Arbeitsweise in weiten Grenzen schwankend bis 11 g Cr₂O₃/l, wobei sich bei einer Abwelkflotte von etwa 18-20% Chromverluste bis zu 8,4% vom eingesetzten Chrom ergaben. Hierbei war kein direkter Zusammenhang zwischen der Arbeitsweise bis zur Gerbung und dem Gehalt an Chrom in der Abwelkflotte zu finden. Es ergab sich lediglich eine Abhängigkeit der Höhe der in der Abwelkflotte zu findenden Chrommengen mit der Chrommenge in

der Gerbrestflotte. Waren in letzterer hohe Mengen an Chrom enthalten, so waren auch in der Abwelkflotte höhere Mengen an Chrom vorhanden und umgekehrt.

Inwieweit eine Lagerzeit über Bock nach der Gerbung auf die Chromfixierung einen Einfluss ausübt, hat schon van Vlimmeren⁷ untersucht. Wir haben ebensolche Untersuchungen durchgeführt. Die nach dem Standardverfahren gearbeiteten Leder wurden gleich nach Beendigung der Gerbung und nach 1 und 3 Tagen Lagerung über Bock abgewelkt. Hierbei wurden die Menge an Abwelkflotte und deren Chromgehalt ermittelt. Wie die Werte in Tabelle 5 zeigen, enthält die Abwelkbrühe gleich nach der Gerbung mit 13,06 g/l nahezu die gleiche Menge an Chromoxyd im Liter wie die Chromrestbrühe der Gerbung (13,70 g/l), was verständlich ist, da keine Zeit zu einer weiteren Fixierung von Chrom an die Haut gegeben war. Bei der hohen Menge an anfallender Abwelkbrühe von 31,3% vom Hautmaterial ergab dies einen Verlust von 15,7% des bei der Gerbung eingesetzten Chromoxids. Wird nach einem Tag abgewelkt, sind in der Abwelkbrühe nur noch etwa 7,7 g Chromoxid/l zu finden und die Menge der Abwelkbrühe ist um rund 1/3 auf etwa 20% gesunken. Da keine nennenswerte Flüssigkeitsmenge beim Lagern auf dem Bock verdunstet sein kann, zeigt die Mengenabnahme der Abwelkbrühe, dass rund 1/3 während der Lagerung abgetropft ist und die darin enthaltenen Chromsalzmengen beim Abspritzen des Fußbodens in das Abwasser gelangen. Da aber gleichzeitig auch der Chromgehalt der Abwelkbrühe sich von 13,06 auf 7,68 g/l vermindert hat, sind rund 40% der ursprünglich löslich in der Haut vorhandenen Chromsalze noch an die Hautsubstanz gebunden worden und diese Bindung hat sich bei weiterer Lagerung noch auf rund 50% fortgesetzt.

Tabelle 5

Tabelle 5 Chromgehalt der Abwelkbrühen in Abhängigkeit von der Lagerzeit über Bock nach der Gerbung

Lagerzeit über Bock in Tagen	Abwelkbrühe in % vom Hautgewicht	Cr ₂ O ₃ g/l	Cr ₂ O ₃ -Verlust in % vom Einsatz
0	31,3	13,06	15,7
1	20,3	7,68	6,0
3	18,0	6,61	4,6

Wir sehen also, dass sowohl durch das Abtropfen von Flüssigkeit als auch durch das Abwelken nach der Gerbung wieder beträchtliche Mengen an Chrom in das Abwasser gehen können. Es ist in diesem Zusammenhang wieder interessant, die Chromverlustzahlen in Tabelle 5 in Relation zum Gesamtabwasser zu stellen. Ein Cr₂O₃-Verlust von 15,7% beim sofortigen Abwelken entspricht rund 4,1 kg Cr₂O₃/t = 2,73 kg Cr/t. Bei einem Wasserbedarf von 50 cbm/t entspricht das 54,6 mg Cr/l Abwasser. Wird nach eintägiger Lagerung abgewelkt, so entspricht der Cr₂O₃-Verlust von 6,0% rund 1,56 kg Cr₂O₃/l = rund 1,0 kg Cr/t und das wieder 21 mg Cr/l Abwasser. Außerdem ist dann aber rund 1/3 der Chromsalzmengen, die sich bei sofortigem Abwelken in der Abwelkbrühe befand, durch Abtropfen auf den Boden über das Absprühwasser beim Reinigen ebenfalls in das Abwasser gelangt (rund 18,2 mg Cr/l). Die absoluten Zahlen mögen je nach den Arbeitsbedingungen von Betrieb zu

Betrieb schwanken, in der Größenordnung gelangen lediglich über das Abtropfen und Abwelken Chrommengen in das Abwasser, die dem 10-15-fachen Wert der behördlichen Höchstbegrenzung entsprechen. Daher ist unbedingt zu empfehlen, diese Chrommengen durch Auffangen der Abtropf- und Abwelkbrühen und durch Rückgabe in die Chromrestflotten wieder dem Pickel- und Gerbprozess zuzuführen.

Aber auch während der anschließenden Prozesse der Nasszurichtung werden nicht unbeträchtliche Chromsalzmengen wieder in Lösung gebracht. Wir haben bei allen Partien dieser Untersuchungsreihe auch diese Mengen quantitativ erfasst. Nach dem Falzen wurden die Leder zunächst gewaschen (Stadium A), erhielten dann eine Zironnachgerbung (Stadium B), wurden wieder gewaschen (Stadium C), neutralisiert und mit pflanzlichen Gerbstoffen nachgegerbt (Stadium D) und dann wieder gewaschen (Stadium E). Die dabei erhaltenen Werte in Tabelle 6 zeigen, dass je nach den Variationen der Arbeitsweise für die einzelnen Partien die Mengen gelöster Chromverbindungen hierbei in weiten Grenzen schwanken, dass aber insgesamt zwischen 2 und 7% der bei der Gerbung eingesetzten Chromsalzmenge hier wieder in Lösung gehen. Die Relation in den einzelnen Stadien kann je nach den Arbeitstechnologien schwanken, die Summe wird stets in gleicher Größenordnung liegen. Die anschließend beim Färben und Fetten in Lösung gehenden Chromsalzmengen dürften so gering sein, dass sie nicht mehr ins Gewicht fallen.

Tabelle 6

nach Prozeß	Restflotte in % vom Hautgewicht	Cr ₂ O ₃ g/l	Cr ₂ O ₃ -Verlust in % vom Einsatz
A	81–121	0,15–0,86	0,60–2,67
B	19– 39	0,41–1,28	0,39–1,65
C	91–143	0,11–0,31	0,50–1,29
D	9– 15	0,12–0,56	0,11–0,32
E	100–142	0,09–0,16	0,40–0,79
Gesamt	303–437		2,00–6,79

Die Chromverluste zwischen 2 und 7% entsprechen absolut 0,52-1,82 kg Cr₂O₃/t bzw. 0,35-1,21 kg Cr/t und bei einem Wasserbedarf von 50 cbm/t Rohware 7,0-24,2 mg Cr/l Abwasser. Eine Rückgewinnung dieses Chromanteils durch Ausfällen aus vielen und sehr dünnen Brühen ist sowohl von der Einrichtung her, um alle diese Restbrühen aufzufangen und gesondert zu behandeln, wie auch vom Arbeitsaufwand der Aufbereitung selbst her mit einem beträchtlichen finanziellen Aufwand verbunden und würde die Belastbarkeit der Industrie in sehr starkem Maße strapazieren. Da wir aber zeigen konnten, dass die bisherige Begrenzung mit 4 mg Cr/l für dreiwertige Chromverbindungen nach allen neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen nicht gerechtfertigt ist, sollte man sie

entsprechend erhöhen. Wenn man berücksichtigt, dass in der Praxis noch gewisse unvermeidbare Verluste etwa beim Entleeren der Fässer hinzukommen und dass die Chromgehalte im Abwasser höher liegen, wenn z.B. Pickelware verarbeitet wird und dann der Verdünnungsfaktor mit anderen Abwässern geringer ist, ist unser Vorschlag einer Höchstbegrenzung von 50-60 mg Cr/l Gesamtabwasser durchaus gerechtfertigt.

IV. Zusammenfassung

1. Bei der klassischen Gerbmethode mit langer Flotte in Pickel und Gerbung erhält man Chromauszehrungen von 60-65% des eingesetzten Chroms. Bei einem Gesamtwasserverbrauch bei der Lederherstellung von 50 m³/t Rohware würde das einem Chromgehalt des Mischabwassers von 116-134 mg Cr/l entsprechen. Diese Chromauszehrung kann durch Arbeiten mit Flotten von unter 50% auf 75-80% (67-83 mg Cr/l Mischabwasser) verbessert werden.
2. Eine Erhöhung der Konzentration der Gerbflotte an Chromoxyd führt zu einer Verbesserung der Auszehrung. Hier gibt das Arbeiten nach Schorlemmer in Kombination mit Kurzpickeln mit bis 90% Auszehrung (33 mg Cr/l Mischabwasser) die besten Ergebnisse.
3. Variationen im Einsatz der Chemikalien bei Entkalkung, Pickel und Chromgerbung haben zumeist keine nennenswerten Verbesserungen der Chromauszehrung gebracht, wenn in Kurzflotten gearbeitet wurde und darauf geachtet wurde, dass die Lederqualität keine Verschlechterung erfuhr. Nur bei Einsatz von Picaltal im Pickel und mit 2 neu entwickelten Arbeitsverfahren konnten Auszehrungswerte von 87,5%, 92% und 97% erhalten werden, doch lag selbst im günstigsten Falle der Chromgehalt im Mischabwasser noch bei 10 mg Cr/l, also über der vorgeschriebenen Höchstbegrenzung von 4 mg Cr/l.
4. Die Chromauszehrung ist auch von der Verweilzeit der Leder in der Gerbbrühe abhängig. Durch Steigerung der Gerbdauer von 5 1/2 auf 24 Stunden wird die Chromaufnahme noch erheblich verbessert, ein weiteres Verbleiben in der Gerbbrühe bringt nur noch eine mäßige Erhöhung der Werte. Die Bestrebungen zur Verkürzung der Herstellungszeiten finden dadurch bei der Gerbung aus der Sicht der Abwasserbeschaffenheit ihre Begrenzung.
5. Die Chromgerbrestbrühen können im Pickel der folgenden Partie wieder verwendet werden (Verfahren 1). Die Durchführung des Verfahrens wird ausführlich behandelt. Der Kochsalzgehalt der Restbrühe fällt mit fortschreitender Wiederverwendung ab, der Natrium
6. sulfatgehalt steigt an, der Gesamtsalzgehalt bleibt aber etwa konstant und ist genügend hoch, um eine Säureschwellung zu unterbinden. Das Verfahren ist aber nur einsetzbar, wenn mit relativ kurzer Flottenmenge von 45 bis höchstens 50% gearbeitet wird. Bei langer Flotte, in Pickel und Gerbung findet eine steigende Salzanreicherung in der Flotte statt, die zwangsläufig zu flacheren und leereren Ledern führt.
7. Bei Verfahren 2 wird das Chrom in den Gerbrestbrühen als Hydroxid mittels Soda gefällt, ein Teil der Flotten nach Absitzen des Schlammes dekantiert, der Schlamm wieder in der verbleibenden Flotte gelöst und diese Lösung nach Chemikalienzusatz als Pickel eingesetzt. Diese Methode, die ausführlich beschrieben wird, ist nur beim Arbeiten mit langer Flotte in Pickel und Gerbung wirtschaftlich und gestattet hier, eine Salzanreicherung zu vermeiden.
8. Beim Verfahren 3 wird das Chrom der Gerbrestbrühen als Hydroxid ausgefällt und abfiltriert. Nach Auflösen des Schlammkuchens mit Säure kann die entstehende Lösung im Pickel, in der Vorgerbung oder der Gerbung eingesetzt werden. Für alle 3 Möglichkeiten werden entsprechende Angaben gemacht.
9. Die Verfahren 1-3 geben Einsparungen an Chromgerbstoff zwischen 14 und 20%. Beim Verfahren 1 fallen keine Restbrühen an, bei den Verfahren 2 und 3 liegen die ins Abwasser gelangenden Chromverbindungen im Mischabwasser nicht über 0,6 bzw. 0,1 mg Cr/l, so dass

die behördlichen Vorschriften eingehalten werden. Die Lederqualität ist bei allen 3 Verfahren bei sachgemäßer Einhaltung der Vorschriften einwandfrei.

10. Das Chromproblem des Gerbereiabwassers ist damit noch nicht gelöst, da die von der Haut aufgenommenen Chromverbindungen beim Abwelken und den folgenden Arbeiten der Nasszurichtung zum Teil wieder abgegeben werden. Da während des Lagerns auf dem Bock weitere Chrommengen von der Hautsubstanz gebunden werden, sollten die Leder vor dem Abwelken mindestens 24 Stunden auf dem Bock lagern. Auch dann würden die durch Abtropfen und Abwelken wie der aus dem Leder entfernten Chromverbindungen im Gesamtabwasser einen Chromgehalt bis zu 40 mg Cr/l bewirken. Daher sollten die Abwel- und Abtropfbrühen aufgefangen und durch Rückgabe in die Chromrestflotte wieder dem Pickel- und Gerbprozess zugeführt werden.
11. Auch die Flotten der Nasszurichtung enthalten Chromverbindungen bis zu 7% des eingesetzten Chroms, was im Gesamtabwasser maximal bis 24 mg Cr/l entsprechen würde. Diese Chromanteile sind aber unter wirtschaftlichen Bedingungen kaum wieder in den Pickel- und Gerbprozess zurückzuführen. Andererseits konnten wir in einer früheren Veröffentlichung zeigen, dass die behördliche Begrenzung für dreiwertige Chromverbindungen im Abwasser mit maximal 4 mg Cr/l nicht gerechtfertigt ist. Unter Berücksichtigung gewisser unvermeidbarer Chromverluste im Betrieb und der Tatsache, dass bei Verarbeitung von z.B. Pickelware der Verdünnungsfaktor mit anderen Abwassern geringer ist, empfiehlt sich daher, diese Höchstbegrenzung im Gesamtabwasser auf 50-60 mg Cr/l festzulegen.

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 H. Rummelin und Frau A. Krämer für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

Literaturangaben

1. Königfeld, G., Das Leder 1973, 109
2. H. Herfeld, Das Leder 1974, 134
3. Schorlemmer, K., Coll. 1922, 375
4. Berkmann, J., Coll. 1925, 174
5. Vergl. z.B. H. Herfeld, E. Häussermann und St Moll, Gerbereiwissenschaft und Praxis, April 1967
6. H. Herfeld, St. Moll und W. Harr, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Januar und Februar 1969
7. H. Herfeld und B. Schubert, nicht veröffentlicht. Vortragsreferat, Das Leder 1972, 130
8. van Vlimmeren, P. J. und Koopman, R. C, Das Leder 1973, 178
9. Harnly, J., JALCA 1951, 169
10. Benrud, N., JALCA 1951, 171
11. Das, J., De, J. und Böse, S., Referat in JSLTC 1955, 270
12. Thorstensen, E. B., In The Chemistry and Technology of Leather, Vol. II by O'Flaherty, T. Roddy and M. Lollar, Reinold Publishing Corp., New York, Y.N. 1958
13. Pepper, K., JALCA 1966, 570
14. Miller, H., JALCA Report of the Symp. on „Industry Waste of the Tanning Industry“, Supplement No., 15, p. 25, 1970
15. Hauck, R. A., JALCA 1972, 422
16. Pierce, R. und Thorstensen, Th., Das Leder 1973, 172, Ref.
17. Davis, M. H. und Scroggie, J. G., JSLTC 1973, 53, 81 u. 173
18. Klanfer, K., JALCA Report of the Symp. on „Industry Waste of the Tanning Industry“, Supplement No., 15, p. 29, 1970

19. F. Stather und H. Herfeld, Ledertechn. Rundschau 1942,Nr. 2
 20. Petruschke, R., A Study of Chrome Recovery from Spent Chrome Tanning Liquors, M. S. Thesis, University of Cincinnati, 1959, angeführt in Hauck, R. A., JALCA 1972, 422
 21. Artisan Continuous Filter, Artisan Industries Inc. 73 Pond Street, Waltham/Mass. USA.
-

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [Lederpruefung](#), [ledertechnik](#), [Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [abwasserbehandlung-gerberei](#), [Äscher](#), [schadstoffe](#), [zur-ueberarbeitung](#), [vorerbung](#)

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/umwelt_und_oekologie/136_untersuchungen_zur_verbesserung_der_abwassersituation_beim_aescherprozess

Last update: 2019/05/09 13:56

