

# 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 vorgeschaltetem 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 Düngeschlamms 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 residuair 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 à 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 H<sub>2</sub>S 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 Fällen 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 Sulfhydrat - 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, Natriumsulfhydrat 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 filtrierte 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 filtrierte Brühe, ist dadurch zu erklären, daß durch das Filtrieren nur wenig der Kalkanteile zurückbehalten werden und diese daher vorwiegend im Schlamm der filtrierte 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 filtrierte 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 filtrierte 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.

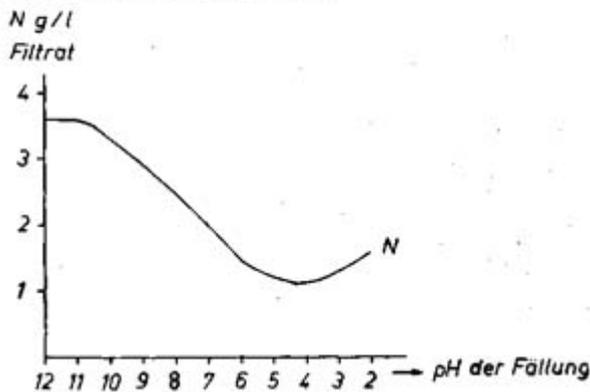
## 4. Waschwasser

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/1 absetzbare Stoffe. Dieser Wert sank bei der 2. Partie des Zyklus dann schnell auf 20 ml/1 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 S<sub>04</sub>/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 Weißkalkäsker 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 m<sup>3</sup> 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 Dünge-substanzen 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 gün-stig. 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. W i c k 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

## Kategorien:

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

---

## Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

## Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

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

---

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

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

---

From:

<https://www.lederpedia.de/> - [Lederpedia](#) - [Lederwiki](#) - [Lederlexikon](#)

Permanent link:

[https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/136\\_untersuchungen\\_zur\\_verbesserung\\_der\\_abwassersituation\\_beim\\_aescherprozess](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/136_untersuchungen_zur_verbesserung_der_abwassersituation_beim_aescherprozess)

Last update: 2019/05/02 19:33

