

155 Untersuchungen über den Einsatz eines Schlaufenreaktors zur Beseitigung von Schadstoffen aus Gerbereiabwässern aus dem Jahre 1981

Von G. Schmid, B. Schubert und W. Pauckner

Es wird über die Einsatzfähigkeit eines zweiphasig betriebenen Schlaufenreaktors bei der Reinigung von Gerbereiabwasser berichtet. Systematische Untersuchungen haben dabei gezeigt, dass die Oxidation der sulfidhaltigen Abwässer mit Luftsauerstoff und Mangansalzen möglich ist. Die Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Katalysatormenge, der Luftmenge sowie vom eingestellten Durchfluss wird untersucht. Maßnahmen zur Verminderung der CSB-Werte im Wasserwerkstattabwasser, in pflanzlichen Restbrühen und den Flotten der Nasszurichtung werden aufgezeigt. Die Möglichkeit, den Chromgehalt im Gerbereiabwasser durch Ausfällen der chromhaltigen Brühen zu senken, wird beschrieben. Es wurden Untersuchungen durchgeführt, über ein Bogensieb die bei den verschiedenen Reinigungsprozessen anfallenden Schlämme abzutrennen, um eine Entwässerung zu erreichen.

Herein one reports about the aptitude of utilization of a reactor functioning in two phases when purifying the tannage waste water. Systematic tests have shown that oxydation of the sulphide containing waste water is possible by intermedium of air oxygen and manganese salts. Trials are made about the dependence of the sulphide Oxydation from the catalysator quantity, the air quantity and from the regulated liquor quantity passing through. Measures are proposed to reduce the CSB-values in the waste water Coming from the beam-house. in the rests of the vegetable floats, and in the floats of the aqueous finish as well. Details are given about the possibility to reduce the chrome Contents in the waste water by precipitating the chrome containing liquors. Researches have been made by separating the Sludges produced during the different cleaning processes by intermedium of an arched filter in order to obtain a dehydration.

1. Einleitung

Bei der Lederherstellung fallen in den verschiedenen Arbeitsstadien Abläufe an, die mehr oder weniger stark verunreinigt sind. Im Bereich der Wasserwerkstatt sind dies Abwässer, die mit Sulfidionen und organischen Inhaltsstoffen belastet sind. Im Bereich der Gerbung und Nasszurichtung stellen Chromionen, vegetabile Gerbstoffe, synthetische Gerbstoffe, Farbstoffe und Fettstoffe die größte Belastung dar.

Maßnahmen zur Verminderung von Sulfidionen und Chromionen sind schon längere Zeit bekannt und werden mit Erfolg in der Praxis angewandt. Das Abwasserabgabengesetz, das seit dem 1. 1. 78 in Kraft getreten ist, wird maßgeblich dazu beitragen, dass in Zukunft von Gerbereien zumindest eine Teilreinigung der Abwässer verlangt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob ein Schlaufenreaktor¹⁰ für die Herabsetzung der Schmutzlast zumindest von Teilabwässern geeignet

ist.

2. Funktionsweise des Schlaufenreaktors

Der Schlaufenreaktor besteht aus zwei konzentrisch ineinander angeordneten Rohren (Abb. 1). Durch eine zentrisch angeordnete Düse wird ein Flüssigkeits-Treibstrahl kontinuierlich in das Leitrohr injiziert. Im unteren Reaktorraum wird dadurch ein Unterdruck erzeugt, so dass um das Leitrohr eine Umlaufströmung entsteht. Die Aufgabe des Flüssigkeitsstrahles ist dabei folgende:

1. den zugeführten Gasstrom fein in der Flüssigkeit

zu dispergieren,

2. das Phasengemisch umzuwälzen und die Gasbla

sen möglichst homogen zu verteilen.

Charakteristisch für den Schlaufenreaktor ist, dass der Umlaufstrom wesentlich größer als der zugeführte Treibstrom ist. Das Verhältnis Umlaufstrom zu Treibstrom liegt zwischen 15 und 80. Dadurch erreicht man eine intensive Durchmischung.

Abbildung 1

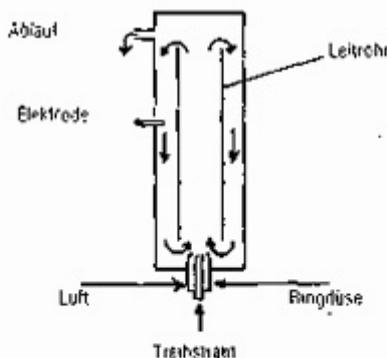


Abb. 1 Schema des zweiphasig betriebenen Schlaufenreaktors

Der Schlaufenreaktor ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Schlaufenreaktoren eignen sich gut zur Stoffübertragung in Gas-Flüssig-Systemen. Großtechnisch werden sie u.a. für Oxidationsprozesse in der Petrochemie und zur Aufarbeitung von Abwässern eingesetzt.

3. Schema der Versuchsanlage

Die Abwässer aus der Produktion werden in einer Grube, die mit einer Tauchpumpe (1,3 kW) ausgestattet ist, gesammelt. Von dort wird das Abwasser über ein Bogensieb in ein Sammelbecken (1 m³ Inhalt) gefördert. Am Bogensieb werden grobe Feststoffe zurückgehalten (Spaltweite 1 mm). Das von groben Verunreinigungen befreite Gerbereiabwasser wird aus dem Sammelbecken mit einer Pumpe (3 kW) in den Schlaufenreaktor (Reaktorvolumen 0,2 m³) gefördert. Im Reaktorzulauf können Chemikalien zudosiert werden.

Im Schlaufenreaktor ist eine pH-Meßstelle, über die die Zugabe von Säuren bzw. Basen geregelt werden kann. Die zur Oxidation erforderliche Luft wird mittels eines Seitenkanalgebläses (0,75 kW) in den Reaktor gedrückt und vom Treibstrahl dispergiert. Die Luftmenge wird mit Schwebekörper-Durchflussmesser gemessen und kann zwischen 1-20 m³/h variiert werden. Ein Drosselventil in der Zuleitung zum Schlaufenreaktor gestattet, den Durchfluss der Abwassermenge zwischen 10 m³/h (100%) und 1 m³/h (10%) einzustellen.

Abbildung 2

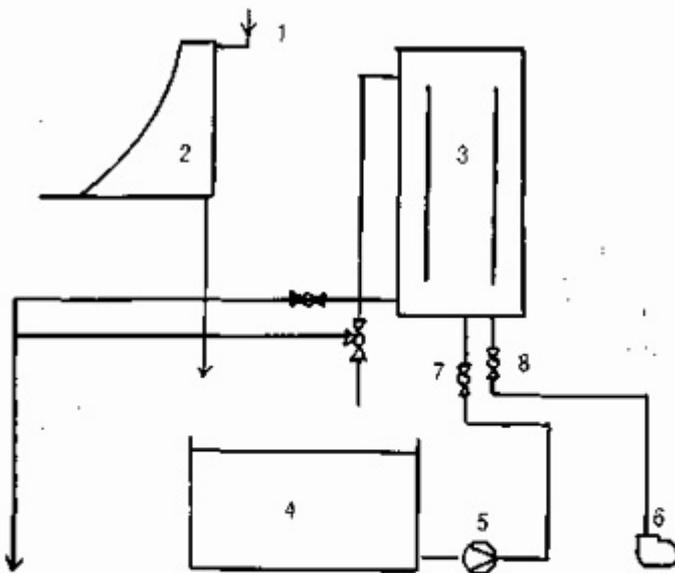


Abb. 2 Blockschaubild Abwasserbehandlungsanlage
 1 Zulauf, 2 Bogensieb, 3 Schlaufenreaktor, 4 Sammelbecken,
 5 Treibstrahlpumpe, 6 Gebläse, 7 Durchflußregelung Abwas-
 ser, 8 Durchflußregelung Luft

Der Ablauf aus dem Reaktor kann wahlweise in die Kanalisation (einfacher Durchlauf) oder zunächst ins Sammelbecken (Kreislaufverfahren) geleitet werden. Die Versuchsanlage ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

A Wasserwerkstattabwässer

4. Vorversuche zur Sulfidoxidation

4.1 Mit Na₂S-Lösungen

Die Vorversuche wurden mit einer Na₂S-Lösung durchgeführt, die 8,2 g Na₂S (techn. 60%) pro Liter enthielt. In einem ersten Versuch wurde die Lösung ohne Katalysatorzusatz 5 Stunden im Schlaufenreaktor (Kreislaufverfahren) bei maximaler Luftzufuhr (20m³/h) und max. Durchfluss (10m³/h) ³ehandelt. Innerhalb von 5 Stunden fand keine wesentliche Sulfidoxidation statt.

In einem zweiten Versuch wurden der Na₂S-Lösung 200 g MnSO₄ pro m³ beim ersten Durchlauf durch den Reaktor zugesetzt. Die anderen Versuchsbedingungen wurden konstant gehalten. Nach 5 Stunden wurde eine Abnahme der Sulfidkonzentration um ca. 62% erreicht. Durch diese Vorversuche konnte bewiesen werden, dass ohne Katalysatorzusatz die Sulfidoxidation auch im Schlaufenreaktor, wo ein intensiver Austausch zwischen flüssiger und gasförmiger Phase besteht, nur sehr langsam abläuft. Ein Zusatz von 200 g MnSO₄ pro m³ beschleunigt die Oxidation wesentlich (Abb. 3).

Wie schon die Vorversuche mit Na₂S-Lösungen gezeigt haben, kann nach einem Durchlauf durch den Reaktor keine ausreichende Sulfidoxidation erreicht werden. Daher wurden die Abwässer der Wasserwerkstatt bei den weiteren Versuchen im Kreislauf geführt. Das heißt, das behandelte Abwasser wird wieder zurück ins Sammelbecken geleitet und dem Schlaufenreaktor erneut zugeführt, bis die geforderte Sulfidoxidation erreicht ist.

Abbildung 3

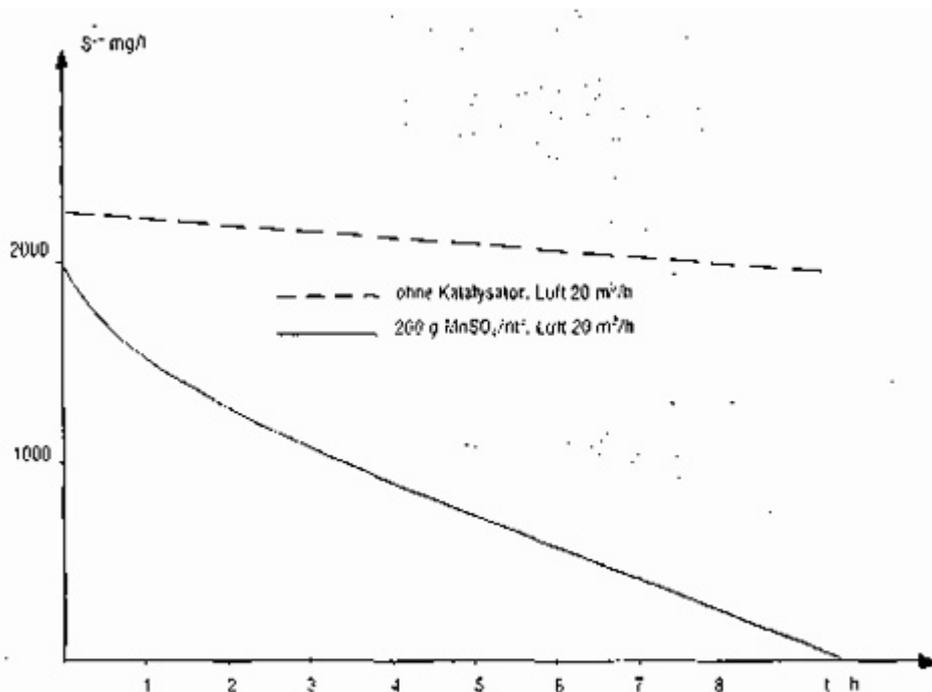


Abb. 3 Oxidative Behandlung einer Na₂S-Lösung im Schlaufenreaktor

Reine Na₂S-Lösungen konnten unter den vorher angeführten Versuchsbedingungen problemlos bis zu 50mal zirkuliert werden. Wasserwerkstattabwässer enthalten jedoch große Mengen an Eiweißstoffen,

die unter den angegebenen Bedingungen stark schäumen. Die Schaumbildung war nach 3fachem Durchlauf durch den Reaktor so stark, dass der Schaum über den Rand des Sammelbeckens trat. Bei den folgenden Versuchen wurden daher verschiedene Entschäumer eingesetzt, und zwar:

I Entschäumer auf Silikonbasis

II Mischung aus Fettsäureestern und höheren Kohlenwasserstoffen

III Gemisch aus aliphatischen Alkoholen, Estern und Kohlenwasserstoffen.

Als geeignetster Entschäumer hat sich von den untersuchten Produkten Afranil A (BASF), ein Entschäumer der Gruppe III, erwiesen.

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurden im günstigsten Fall 500 ml Entschäumer pro m³ benötigt. Die Preise der getesteten Entschäumer lagen zwischen DM 2,- und DM 10,-/kg. Das bedeutet, dass sich die Kosten im günstigsten Fall allein für den Entschäumer pro m³ Abwasser auf DM 1,- belaufen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass man bei einer Verringerung der Luftzufuhr und einer Verminderung des Durchsatzes mit geringeren Entschäumermengen auskommen kann.

Die nachfolgend durchgeführten Versuche sollten nun zeigen, unter welchen Versuchsbedingungen die Sulfidoxidation im Schlaufenreaktor am optimalsten abläuft.

5. Ermittlung der optimalen Versuchsbedingungen bei der Sulfidoxidation

5.1 Einfluss der eingestellten Durchflussmenge

Die Vorversuche hatten ergeben, dass bei 100% Durchfluss ein einfacher Durchlauf durch den Reaktor nicht genügt, um eine weitgehende Eliminierung der Sulfidionen im Abwasser zu erreichen.

Es musste daher untersucht werden, ob bei vermindertem Durchsatz die Sulfidkonzentration im Abwasser unter 20mg/l auch bei einem einmaligen Durchlauf gesenkt werden kann.

Es zeigte sich, dass eine Verminderung der Sulfidkonzentration bei den gewählten Durchflussmengen (10m³/h-1 m³/h) nach einfachem Durchlauf um 45-55% möglich war.

Abbildung 4

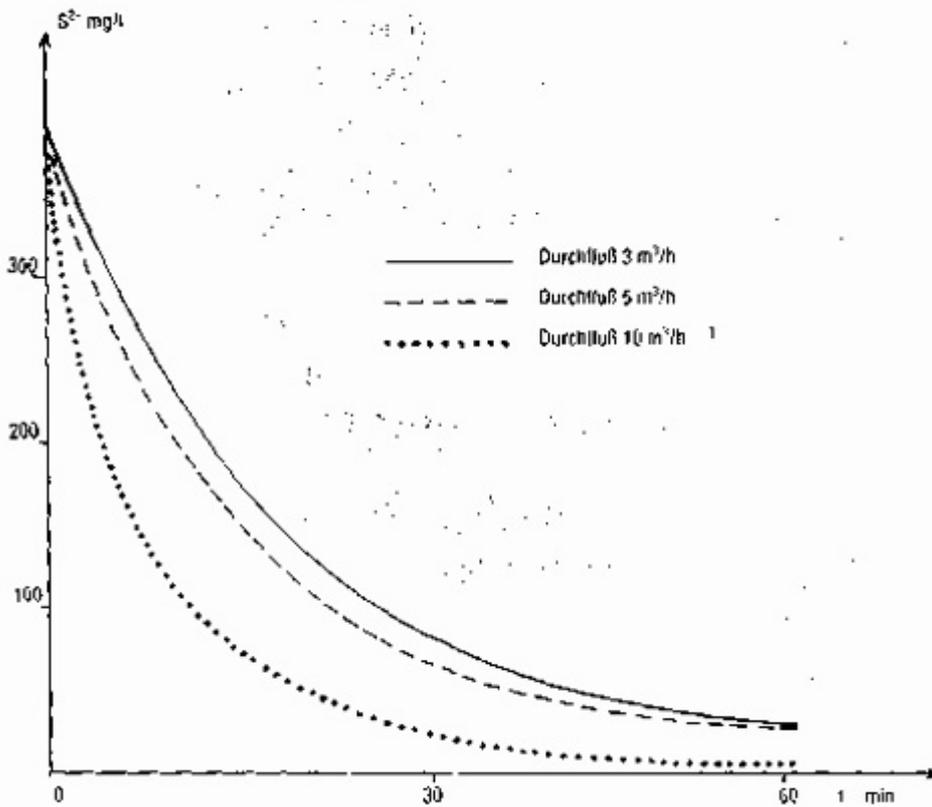


Abb. 4 Abhängigkeit der Sulfidoxidation vom Durchfluß

Eine weitergehende Verminderung der Sulfidkonzentration im Abwasser dagegen war nur im Kreislaufverfahren zu erreichen. Hierbei wurde jeweils 1 m³ Abwasser bei 30, 50 bzw. 100% Durchsatz 1 Stunde in der Versuchsanlage zirkuliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt.

Daraus ist zu erkennen, dass die Sulfidoxidation bei 100% Durchfluss schneller abläuft als bei vermindertem Durchfluss. Die Schaumbildung ist stark vom eingestellten Durchfluss abhängig. Bei 100% Durchfluss waren pro m³ Abwasser bis zu 1 kg Entschäumer erforderlich, bei 50% Durchfluss zwischen 50 und 100 g, während man bei 30% Durchfluss ohne Entschäumerzusatz auskam. In der Praxis muss daher ein Kompromiss zwischen optimaler Sulfidabbauleistung, möglichst hohem Durchsatz und hohem Entschäumerzusatz und niedrigem Sulfidabbau und wenig oder keinem Entschäumerzusatz geschlossen werden. Entschäumerzusätze über 100g/m³ sind aus Kostengründen nicht tragbar.

5.2 Einfluss der Katalysatormenge

Bailey und Humphreys haben den Einfluss verschiedener Metallionen (Fe, Cu, Ni, Mn, Co) auf die Sulfidoxidation untersucht. Ein Zusatz von 100 mg Mn²⁺ oder Ni²⁺ pro m³ Abwasser verkürzt die erforderliche Behandlungsdauer erheblich. In der Praxis findet Ni²⁺ als Katalysator keine Anwendung. Nickel zählt zu den Schwermetallen, deren Grenzwert im Klärschlamm auf 200 mg/kg Trockensubstanz festgelegt ist.

Unsere Untersuchungen sollten zeigen, welche Mangankonzentrationen im Abwasser erforderlich sind, um die Sulfidoxidation im Schlaufenreaktor in akzeptabler Zeit durchzuführen.

Abbildung 5

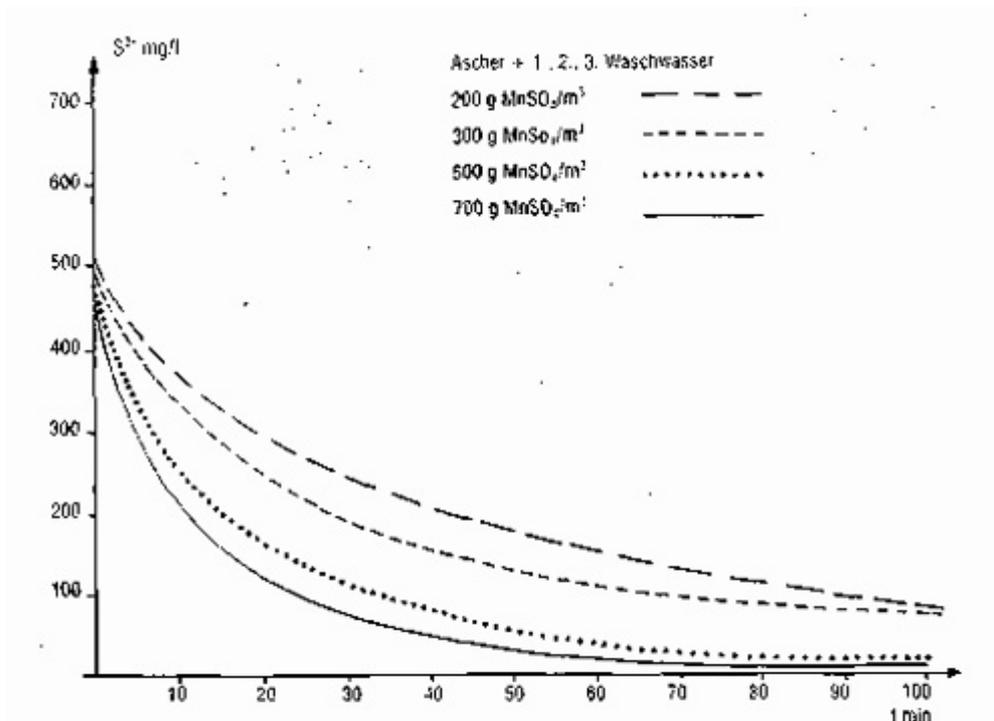


Abb. 5 Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Mangan-konzentration

Diese Untersuchungen erstreckten sich auf ein Mischabwasser, das sich aus Weich-, Äscher- und Waschwässern zusammensetzte, und auf ein Mischabwasser, das sich nur aus Äscher- und Waschwässern zusammensetzte.

Wie aus den Abbildungen 5 und 6 ersichtlich ist, wird die Sulfidoxidation durch höheren Katalysatorzusatz beschleunigt. Aus Kostengründen muss der Katalysatorzusatz jedoch so gering wie möglich gehalten werden. In der Praxis wird bei den Verfahren zur katalytischen Sulfidoxidation mit Mangansalzen, wie sie z. B. von Bailey beschrieben werden, üblicherweise mit $100 \text{ g Mn}^{2+}/\text{m}^3 = 307 \text{ g MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$, gearbeitet.

Unsere Untersuchungen ergaben, dass Katalysatorzusätze von $500 \text{ g MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ Abwasser erforderlich sind, um die Oxidation in einer akzeptablen Zeit durchzuführen. Höhere Katalysatormengen brachten keine wesentliche Verkürzung der erforderlichen Behandlungszeit. Diese relativ hohen Katalysatorzusätze sind unserer Meinung nach deshalb erforderlich, weil sich ein Teil des Katalysators im Schaum anreichert und flotiert. Entsprechende Untersuchungen haben ergeben, dass bei einem Einsatz von $65 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l} = 200 \text{ mg MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}/\text{l}$ nach 2fachem Durchlauf durch den Reaktor nur noch $36 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l} = 110,6 \text{ mg MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{l}$ ermittelt werden konnten, d.h., dass nur ca. 55% der eingesetzten Katalysatormenge voll wirksam waren. Erst bei einem Katalysatorzusatz von $500 \text{ mg MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}/\text{l} = 162,7 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l}$ waren ca. $88 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{l} = 270,4 \text{ mg MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}/\text{l}$ voll wirksam. Die Katalysatormenge kann erheblich reduziert werden, wenn es gelingt, die Flotation des Katalysators während der Versuchsdurchführung zu verhindern. Dies könnte man u.U. dadurch erreichen, indem man den Schaum von der Wasseroberfläche abzieht, verflüssigt und wieder dem Schlaufenreaktor zuführt. Entsprechende Versuche mit einem sogenannten mechanischen Schaumzerstörer wurden durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse waren jedoch noch nicht

befriedigend. Wesentlich bessere Ergebnisse konnte man erreichen, wenn der Schaum während der gesamten Versuchsdurchführung im Sammeibecken in die Wasseroberfläche eingerührt wurde.

Abbildung 6

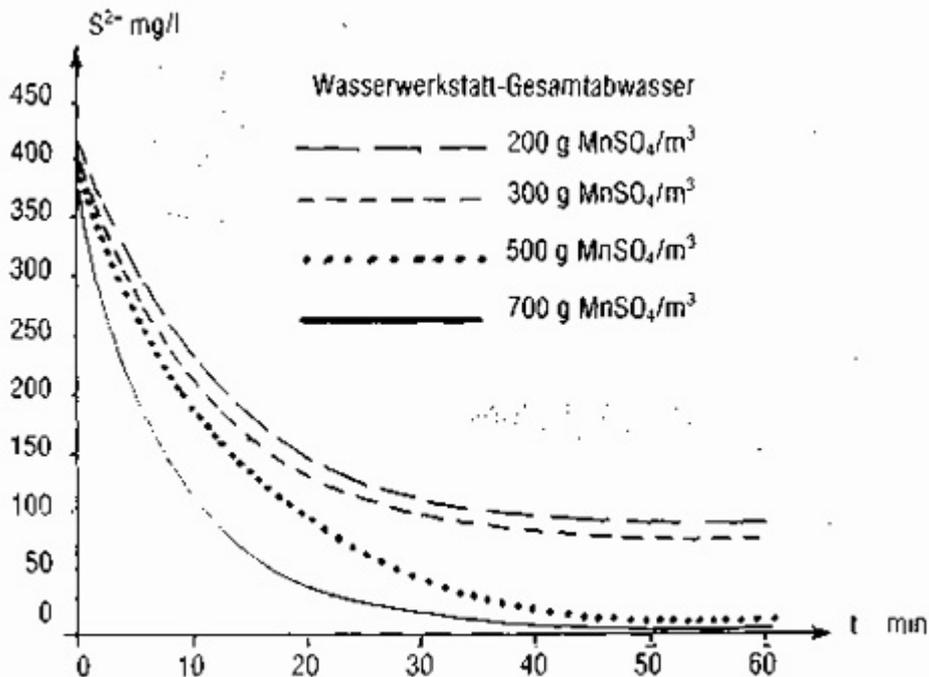
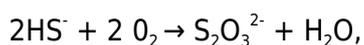


Abb. 6 Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Mangan-konzentration

5.3 Einfluss der Luftmenge

Die Sulfidoxidation führt nicht zu einem bestimmten Endprodukt. Es entsteht immer ein Gemisch unterschiedlicher Oxidationsprodukte. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen entsteht vorwiegend Thiosulfat, neben Schwefel, Sulfit und Sulfat.

Nimmt man an, dass die Sulfidoxidation gemäß folgender Reaktionsgleichung abläuft,



wird bei stöchiometrischem Umsatz pro kg S²⁻ 1 kg Sauerstoff benötigt.

1 m³ Wasserwerkstattabwasser mit 400 mg S²⁻/l benötigt entsprechend 400 g Sauerstoff bzw. 1,3 m³ Luft bei optimaler Sauerstoffausnutzung. Bei allen Versuchen wurde ein Überschuss an Luft eingetragen, da die Sauerstoffausnutzung weit unter 100 % liegt.

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde daher unter sonst gleichen Versuchsbedingungen die Luftmenge variiert. Es hat sich gezeigt, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen durch eine Erhöhung der eingetragenen Luftmenge auf über 10 m³/h keine verbesserten Ergebnisse erzielt

werden konnten (Tab. 1). Eine Verminderung der Luftmenge dagegen auf unter 5 m³/h brachte wesentlich schlechtere Ergebnisse.

Da die Schaumbildung deutlich von der zugeführten Luftmenge abhängig ist, empfiehlt es sich für die Praxis, mit einem Lufteintrag von 10 m³/h zu arbeiten.

Tabelle 1

Tab. 1 Einfluß der Luftmenge auf die Sulfidoxidation

	20 m ³ /h	10 m ³ /h	5 m ³ /h
Original	420 mg S ²⁻ /l	445 mg/l	377 mg/l
30 Minuten	122	139	104
60 Minuten	43	36	51
Abnahme %	89,8	91,9	86,5

5.4 Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Sulfidoxidation

Vergleichende Versuche, die bei pH 12 und 10 durchgeführt wurden, haben gezeigt, dass die katalytische Sulfidoxidation bei niedrigeren pH-Werten schneller abläuft. In der geschlossenen Versuchsanordnung kann das Abwasser auf pH 10 angesäuert werden, ohne dass die Gefahr von auftretenden erhöhten H₂S-Werten in der Umgebung besteht. Die Ergebnisse sind aus Abb. 7 zu ersehen.

Abbildung 7

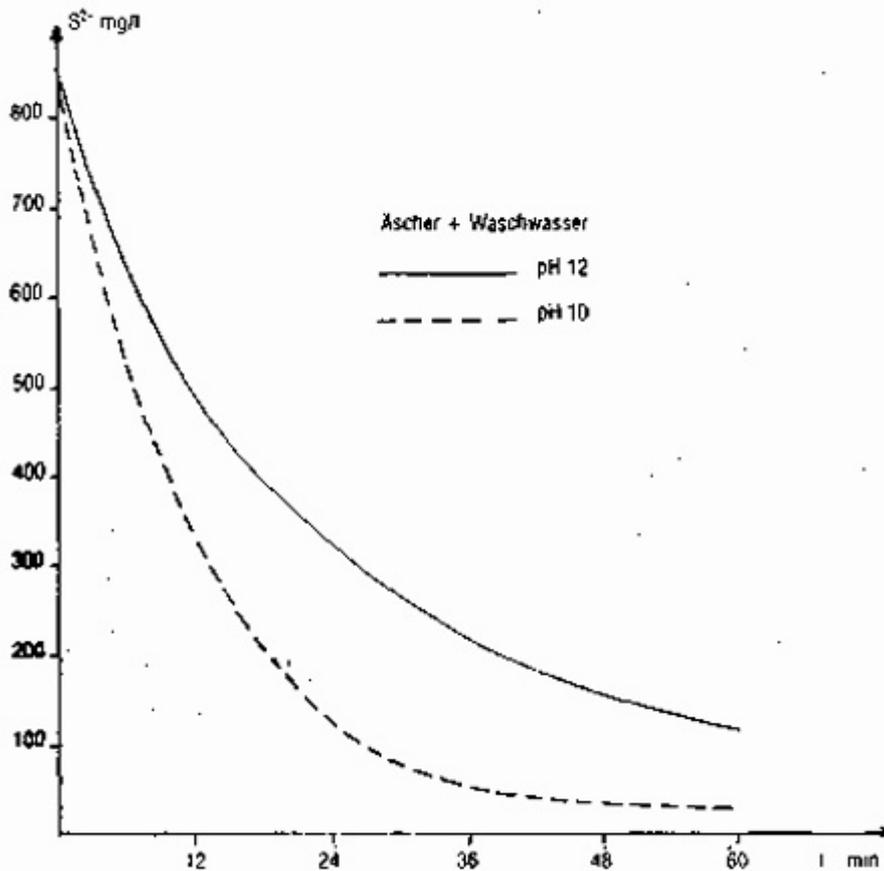


Abb. 7 pH-Abhängigkeit der Sulfidoxidation

5.5 Oxidative Behandlung von sulfidhaltigen Abwässern mit H₂O₂

Laborversuche haben ergeben, dass eine Oxidation der sulfidhaltigen Abwässer mit H₂O₂ möglich ist. Ein Einsatz der 1,3fachen stöchiometrischen Menge genügt, um eine 96%ige Reduktion der Sulfide zu erreichen.

Die Kosten für H₂O₂ belaufen sich auf ca. DM 1,-/l. Um die Chemikalienkosten so gering wie möglich zu halten, wurde eine kombinierte katalytische Sulfidoxidation mit anschließender H₂O₂-Behandlung durchgeführt.

Der Einsatz von H₂O₂ zur Beseitigung der restlichen Sulfide würde den Vorteil haben, dass, im Gegensatz zur Ausfällung mit FeSO₄, kein zusätzlicher Schlamm entsteht. Während der H₂O₂-Behandlung kann dabei ohne die Gefahr einer H₂S-Entwicklung auf pH 4 angesäuert werden, um die löslichen Eiweißstoffe auszufällen.

5.6 Oxidative Behandlung von sulfidhaltigen Abwässern mit Friwazid

Friwazid ist ein anorganisches Oxidationsprodukt, das komplex gebundenen und frei verfügbaren Sauerstoff enthält. Laut Produktbeschreibung beträgt das Oxidationsvermögen, gemessen als Natriumchlorit bis 5%, als Chlordioxid bis 2,5% und als Sauerstoff bis 1,5%. Die Oxidationswirkung ist im sauren bis schwach alkalischen Bereich wesentlich besser als im stark alkalischen Bereich. Daher wurden die sulfidhaltigen Abwässer während der oxidativen Behandlung im Schlaufenreaktor mit Salzsäure auf pH 10 gebracht.

Ein Zusatz von 400 ppm Friwazid führte nach 1 Stunde Behandlungszeit im Schlaufenreaktor zu einer Abnahme der Sulfidkonzentration um 83%. Während der gesamten Behandlungsdauer wurden 10m³/h Luft eingeblasen.

Der relativ hohe Preis von Friwazid beeinträchtigt eine breite Anwendung. Eventuell kann hier, wie im Falle des Wasserstoffperoxids, eine kombinierte Anwendung von Mangansalzen und Friwazid erfolgen.

In letzter Zeit wird immer häufiger über eine gewisse Rückbildung der Sulfide in der oxidierten Lösung berichtet. Friwazid enthält komplex gebundenen Sauerstoff, der erst allmählich frei wird und somit eine gewisse Sauerstoffreserve darstellt. Ein Zusatz von Friwazid zum Abwasser könnte sich hier günstig auswirken.

5.7 Katalytische Sulfidoxidation während des Äscherprozesses

Wird die katalytische Sulfidoxidation während des Äscherprozesses durchgeführt, kann der Sulfidgehalt der Blößen vermindert und somit die Gefahr der Schwefelwasserstoffentwicklung beim Entkalken verhindert werden⁶. Bei dieser Verfahrensweise wird außerdem der Sulfidgehalt der Spül- bzw. Waschwässer erheblich verringert, so dass diese Spülwässer u. U. keiner Oxidation unterworfen werden müssen.

Mit der Oxidation wurde bei unseren Versuchen 3 Stunden, bevor der Äscher üblicherweise abgelassen wurde, begonnen. Die Äscherflotte wurde während der gesamten Versuchsdauer vom Äschergefäß über das Bogensieb in das Sammelbecken, von dort in den Reaktor und anschließend wieder zurück in das Äschergefäß zirkuliert. Innerhalb von 20 Minuten wurde der Katalysator, 300 g MnSO₄ x H₂O in gelöster Form, zudosiert. Die Luftzufuhr betrug während der gesamten Versuchsdauer 15 m³/h.

Innerhalb von 2 ½ Stunden konnte die Sulfidionenkonzentration um 94% verringert werden. Längere Behandlungszeiten erwiesen sich als unwirtschaftlich, da die Sulfidoxidation mit sinkendem Sulfidgehalt nur noch sehr langsam vonstatten ging. Mit der Entfernung des Sulfidgehaltes in der Flotte nahm parallel dazu der Sulfidgehalt in den Blößen um ca. 85% ab. Erwartungsgemäß ging damit der Sulfidgehalt in den Waschwässern erheblich zurück. Der Sulfidgehalt schwankte zwischen 65 und 115mg/l im 1. Waschwasser, im 2. Waschwasser konnten noch ca. 20 mg/l und im 3. Waschwasser noch ca. 10 mg/l nachgewiesen werden. Bei der sonst betriebsüblichen Verfahrensweise

liegen die Sulfidgehalte im ersten Waschwasser bei ca. 400-450 mg/l, im 2. Waschwasser bei ca. 150-170 mg/l und im 3. Waschwasser bei 50 mg/l.

Befürchtungen, dass sich während der Oxidation Calciumcarbonat bildet und am Bogensieb abgeschieden wird, haben sich nicht bestätigt. Der Calciumgehalt blieb während der gesamten Versuchsdauer konstant.

Die Qualität der Leder konnte als einwandfrei bezeichnet werden, d.h., es waren keine Änderungen gegenüber der üblichen Lederproduktion festzustellen. Von anderer Seite wurden Untersuchungen über den Einfluss der Luftoxidation in Gegenwart von Metallionen auf Hautsubstanz durchgeführt⁸. Es konnte gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Manganionen nach 1,5 Std. Luftdurchleitung im Hautpulver Spaltungen entstehen können. An intaktem Hautmaterial wurden die Untersuchungen nicht durchgeführt.

5.8 Eiweissausfällung

Die Abwässer aus der Wasserwerkstatt besitzen allgemein einen hohen CSB-Wert¹. Allein die Sulfidoxidation bewirkt schon eine Verringerung der CSB-Werte um ca. 10-18%. Eine weitere Reduktion der CSB-Werte kann nur erreicht werden, wenn die unter den vorliegenden alkalischen pH-Verhältnissen löslichen Proteine ausgefällt werden. In Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen des TNO-Institutes in Waalwijk liegt das Fällungsoptimum der Proteine aus den Wasserwerkstattabwässern bei pH 4. Das Ansäuern der Wasserwerkstattabwässer kann entweder nach der Sulfidoxidation erfolgen oder während der Oxidation, wenn es sich, wie in unserem Falle, um eine geschlossene Versuchsanlage handelt.

Unsere Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Sulfidoxidation haben bewiesen, dass die Oxidation bei pH 10 besser abläuft als im stark alkalischen pH-Bereich. Daher ist es zweckmäßig, schon während der Oxidation anzusäuern. Dadurch kann die Durchsatzleistung durch den Reaktor erhöht werden. Entsprechende Prüfungen mit Messgeräten haben gezeigt, dass in der Umgebung der Versuchsanlage der MAK-Wert für H₂S nicht überschritten wird.

Bei unseren Versuchen hinsichtlich der Eiweissausfällung wurde die angesäuerte Lösung direkt in ein Flotationsbecken abgelassen. Da das Abwasser noch stark mit Luft angereichert war, wurde der Proteinschlamm durch anhaftende Luftbläschen flotiert. Der Proteinschlamm konnte nach ca. 1 Stunde von der Flüssigkeit abgetrennt werden. Je nach Abwasserbeschaffenheit wies der erhaltene Proteinschlamm Trockengehalte zwischen 10 und 20% auf. Der Proteinschlamm könnte durch Trocknen zu Proteinpulver weiterverarbeitet und für Düngezwecke eingesetzt werden, da der Proteingehalt bei ca. 65% lag.

Versuche, den Proteinschlamm auf dem Bogensieb abzutrennen, verliefen negativ. Durch die starke mechanische Beanspruchung im Reaktor und in der Förderpumpe wurden die Eiweißflocken stark zerkleinert und konnten somit nicht mehr am Bogensieb abgetrennt werden.

Durch die kombinierte Sulfidoxidation und Eiweißausfällung wurde eine Reduktion des CSB-Wertes im Wasserwerkstattabwasser zwischen 50 und 80% erreicht.

Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 2,3,4

Tab. 2 Sulfidgehalt und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) der Äscherbrühe und des 1. Waschwassers nach Oxidation und Proteinfällung

	S ²⁻ mg/l	CSB mg/l	N mg/l
Original	900	11 480	972
nach der Oxidation	98	10 200	920
nach der Proteinabtrennung	15	2 020	210

Tab. 3 Sulfidgehalt und Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) der Weich-, Äscher- und Waschwässer nach Oxidation und Proteinfällung

	S ²⁻ mg/l	CSB mg/l	N mg/l
Original	346	4 375	396
nach der Oxidation	12	3 660	356
nach der Proteinabtrennung	10	1 820	165

Tab. 4 Analysenwerte des ausgefällten Proteinschlammes

Trockenrückstand	16,95%	100%
Wassergehalt	83,05%	0%
N-Gehalt	1,71%	10,1%
Protein	10,7 %	63,1%

B Abläufe der Gerbung

6. Chromhaltige Abwässer

6.1 Ausfällen der Chromrestbrühen mit Alkalien

Langerwerf und de Wijs haben umfangreiche Untersuchungen zur Ausfällung und Wiederverwendung

von dreiwertigem Chrom durchgeführt. Als besonders günstiges Fällungsmittel im Hinblick auf das Absetzverhalten des Hydroxidschlammes hat sich dabei Magnesiumoxid erwiesen. Unsere Untersuchungen sollten zeigen, ob Chromrestbrühen im Schlaufenreaktor auf den für die Ausfällung günstigen pH von 8,5-9,5 problemlos mit verschiedenen Mitteln eingestellt werden können.

Die Versuche wurden mit Chromrestbrühen, deren Chromgehalt zwischen 1,3-5,5 g/l lag, durchgeführt. Als Fällungsmittel wurde neben Magnesiumoxid eine 20%ige NaOH-Lösung verwendet, wobei die Zugabe des Fällungsmittels entweder proportional zur Abwassermenge erfolgte oder über eine pH-Messvorrichtung im Schlaufenreaktor geregelt wurde. Da im Falle der Anwendung von NaOH bei der mengenproportionalen Zugabe pH-Werte über 10 erreicht werden können und die Löslichkeit des $\text{Cr}(\text{OH})^3$ bei pH-Werten über 10 wieder zunimmt, musste hier die Dosierung über die pH-Messvorrichtung geregelt werden. Dagegen konnte Magnesiumoxid dem Abwasser nur mengenproportional zugesetzt werden, da sich wegen der schlechten Löslichkeit von MgO der pH-Wert nur langsam einstellt. Bei den Versuchen hat sich gezeigt, dass bei Anwendung von NaOH als Fällungsmittel ein einfacher Durchlauf durch den Reaktor nicht ausreichte, um den pH-Wert auf 8,5 zu erhöhen. Erst nach 30 Minuten stellte sich der für die Fällung optimale pH ein. Wurde Magnesiumoxid als Fällungsmittel zugesetzt, ergab sich der optimale pH-Wert erst nach 2 Stunden. Da die erforderliche Behandlungszeit hier im Vergleich zur NaOH-Behandlung um den Faktor 4 höher war, ist für die Ausfällung im Schlaufenreaktor die Anwendung von leicht löslichen Fällungsmitteln zu empfehlen.

Abbildung 8

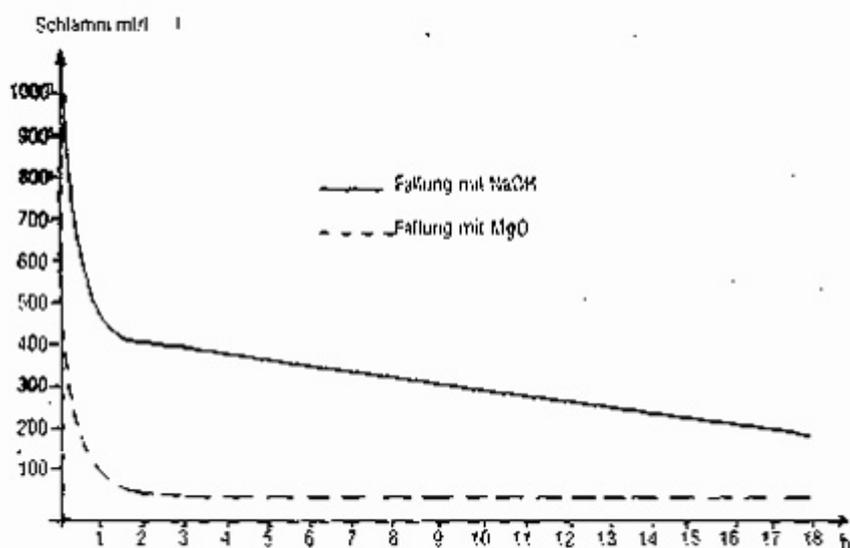


Abb. 8 Absetzverhalten von Chromhydroxidschlämmen

Das Absetzverhalten der Hydroxidschlämme ist in Abb. 8 dargestellt. Dabei bestätigte sich, dass die Ausfällungen, die mit Magnesiumoxid erhalten wurden, sich im Hinblick auf das Absetzen günstiger verhalten. Nach 2 Stunden Absetzzeit im Imhofftrichter betrug das Schlammvolumen nur noch zwischen 4-8%, während das Schlammvolumen bei den Versuchen mit Natriumhydroxidlösung zwischen 40 und 50% lag.

Die Analysen der überstehenden Lösungen ergaben Chromgehalte zwischen 2-5 mg Cr/l, was den durch die Abwasserbehörden geforderten Werten nahezu 100%ig entsprach.

Tabelle 5,6,7,8,9

Tab. 5 Oxidation einer vegetabilen Restflotte mit NaOCl

	CSB g O ₂ /l	Abnahme %
Original	48,8	–
+ 6 % d. theor. NaOCl-Menge	46,8	4,1
+ 12,5% d. theor. NaOCl-Menge	39,4	19,3
+ 25 % d. theor. NaOCl-Menge	31,2	36,0
+ 50 % d. theor. NaOCl-Menge	20,6	57,8
+ 75 % d. theor. NaOCl-Menge	10,5	78,5
+ 100 % d. theor. NaOCl-Menge	4,8	90,2

Tab. 6 Oxidation einer vegetabilen Waschflotte mit NaOCl

	CSB g O ₂ /l	Abnahme %
Original	13	–
+ 12,5% d. theor. NaOCl-Menge	10,6	18,5
+ 25 % d. theor. NaOCl-Menge	6,3	51,5
+ 50 % d. theor. NaOCl-Menge	2,1	83,8

Tab. 7 Ausfällung des vegetabilen Waschwassers mit Wasserwerkstattflotten

	CSB g O ₂ /l	Abnahme %	Ng/l	Abnahme %
Äscher + Waschwässer				
Weichwässer (3 Teile)	4,74		0,39	
Vegetabile				
Waschwässer (1 Teil)	27,15		0,38	
Mischwässer pH 4 (nach 24 h Absetzzeit)	4,5	56,5	0,124	68

Tab. 8 Ausfällung der vegetabilen Restflotte mit Wasserwerkstattflotten

	CSB g O ₂ /l	Abnahme %	Ng/l	Abnahme %
Äscher + Waschwasser				
Weichwässer (3 Teile)	4,54		0,360	
Vegetabile Restflotte (1 Teil)	50,85		2,57	
Mischabwasser pH 4 (nach 24 h Absetzzeit)	5,07	68,5	0,628	31,2

Tab. 9 Ausfällen der vegetabilen Restflotte mit Äscherflotten

	CSB g O ₂ /l	Abnahme %	Ng/l	Abnahme %
Äscher (3 Teile)	12,67		1,232	
Vegetabile Restflotte (1 Teil)	29,1		0,575	
Mischung pH 4 (nach 24 h Absetzzeit)	4,18	75,1	0,372	65,2

Die erhaltenen Werte

können somit als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Diese optimalen Ergebnisse wurden nur erhalten, wenn die Chromrestbrühen direkt nach dem Anfall ausgefällt wurden. In gealterten Chromrestbrühen dagegen blieben nach der Fällung zwischen 35 und 45 mg Cr/l zurück, was auf eine stärkere Bildung von maskierten Komplexen hindeutet. Günstigere Ergebnisse wurden erreicht, wenn die Fällung bei 40 °C

durchgeführt wurde. Der Chromgehalt lag dann in der gleichen Größenordnung wie bei den frisch gefällten Chromrestbrühen.

6.2 Ausfällen der Abwelkbrühen mit Alkalien

Abwelkbrühen verhielten sich ähnlich wie Chromrestflotten. Auch hier konnte der Chromgehalt durch Ausfällen mit Alkalien weitgehend reduziert werden, so dass die geforderten Chromwerte erhalten wurden.

Ein Nachteil war, dass die Versuche, Chromschlamm mit einem Bogensieb abzutrennen, negativ verliefen. Das Ergebnis konnte auch hier nicht verbessert werden, nachdem Polyelektrolyte zugesetzt wurden und die Maschenbreite des Bogensiebes verringert wurde.

7. Pflanzliche Gerbbrühen

Bedingt durch den hohen Gehalt an organischen Verbindungen besitzen pflanzliche Gerbbrühen einen hohen CSB-Wert. Eine Verminderung des CSB-Wertes kann erreicht werden, indem die pflanzlichen Gerbstoffe entweder oxidiert oder mit geeigneten Fällungsmitteln aus dem Abwasser entfernt werden⁷. Im letzteren Falle werden vegetabile Gerbstoffe in der Praxis meist mit Kalk und/oder Aluminiumsalzen ausgefällt. Untersuchungen haben gezeigt, dass die vegetabilen Gerbstoffe auch mit speziellen organischen Polymeren flockbar sind. Diese Tatsache macht man sich bei der Abwasserreinigung mit Polyelektrolyten ebenfalls zunutze. Vegetabile Gerbstoffe reagieren nämlich mit Eiweißstoffen rasch und bilden mit diesen Ausfällungen. Diesen Effekt erhält man, wenn man die Abwässer aus der Wasserwerkstatt, welche lösliche Eiweißstoffe enthalten, mit den Abwässern der pflanzlichen Gerbung zusammenleitet.

7.1 Oxidation mit Luftsauerstoff

In einer 1. Versuchreihe wurde im Hinblick auf eine Oxidation untersucht, ob eine Behandlung mit Luftsauerstoff bzw. Luftsauerstoff und Mangansalzen ausreicht, um eine Verminderung des CSB-Wertes zu erreichen, wie das bei den sulfidhaltigen Wasserwerkstattabwässern der Fall war. Unsere Untersuchungen haben dabei ergeben, dass eine Oxidation mit Luftsauerstoff allein keine Verminderung der CSB-Werte bewirkt, während bei der Oxidation mit Mangansalzen und Luft sogar leicht erhöhte CSB-Werte gefunden wurden.

7.2 Oxidation mit Natriumhypochlorit

Nachdem die Behandlung mit Mangansulfat und Luft zu keinem positiven Ergebnis führte, haben wir die vegetabile Restflotte im Schlaufenreaktor mit NaOCl umgesetzt. Eine Oxidation mit NaOCl ist zwar möglich, jedoch waren erhebliche Mengen an NaOCl erforderlich, um den CSB auf einen annehmbaren Wert zu vermindern. Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt. Im Falle der pflanzlichen Restbrühe waren pro Liter Abwasser 692 ml einer 13,5%igen NaOCl-Lösung erforderlich, um eine Verminderung des CSB um 57,8% zu erreichen. Zusätze von 184,2 ml 13,5%iger NaOCl-Lösung pro ltr. Abwasser brachten bei den vegetabilen Waschwässern eine Verminderung der CSB-Werte um 83,8%. In der Praxis können diese hohen Chemikalienmengen aus Kostengründen jedoch nicht angewandt werden, so dass eine solche Behandlung ausscheidet.

7.3 Ausfällen der pflanzlichen Gerbstoffe mit Eiweißstoffen

In dieser Versuchsreihe sollte geklärt werden, ob eine Ausfällung der vegetabilen Gerbstoffe mit Proteinen und Calciumionen aus den Abwässern der Wasserwerkstatt im Schlaufenreaktor möglich ist. Ein Mischen der alkalischen Wasserwerkstattabwässer mit sauren Abwässern ist nur nach vorheriger

Sulfidentfernung durchführbar. Die Sulfidoxidation wurde dabei, wie unter 5 beschrieben, vorgenommen. Anschließend wurden die Wasserwerkstattabwässer mit den vegetabilen Abwässern im Verhältnis 3:1 im

Sammelbecken vermischt und im Schlaufenreaktor mit 30%iger H_2SO_4 auf pH 4 angesäuert. Nachdem der pH-Wert von 4 erreicht war, wurde die Flotte in ein Becken abgelassen, in dem ein Teil des entstandenen Schlammes flotierte und ein Teil sich als Sinkschlamm am Boden ansammelte. Durch diese Maßnahmen konnte eine Verminderung der CSB-Werte in den geklärten Lösungen zwischen 55 und 75% erreicht werden.

Dieses Verfahren scheint uns besonders geeignet, da die Chemikalienkosten im Vergleich zur Oxidation mit NaOCl gering sind.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den Tabellen 7,8, 9 dargestellt.

C Abläufe der Nasszurichtung

8. Flotten der Nachgerbung, Färbung und Fattung

Die Flotten der Nasszurichtung, die Nachgerbstoffe, Farbstoffe und Fettstoffe enthalten, weisen ebenfalls einen relativ hohen CSB-Wert auf. Dies ist auf den Gehalt an den genannten Stoffen zurückzuführen, die rein organische Verbindungen darstellen.

Auch hier bieten sich 2 Möglichkeiten zur Verminderung der CSB-Werte in den Flotten an, entweder eine oxidative Zerstörung der Verbindungen oder die Ausfällung mit geeigneten Chemikalien.

8.1 Oxidation mit NaOCl

Eine Oxidation mit NaOCl ist zwar möglich, jedoch sind hierfür wieder erhebliche Mengen an Oxidationsmitteln, wie bei der Gerbung schon angeführt, erforderlich. Mit Einsatzmengen von 500 ml NaOCl-Lösung (13,5%) pro l Abwasser, konnte eine Verminderung des CSB-Wertes um 67% erzielt werden. Diese Mengen können jedoch aus Kostengründen in der Praxis nicht eingesetzt werden, und somit scheidet eine oxidative Behandlung aus.

8.2 Ausfällung mit Eiweißstoffen

Da eine oxidative Behandlung der Nachgerbflotten aus Kostengründen entfällt, bietet sich hier, wie im Falle der vegetabilen Restbrühen, eine Ausfällung mit Eiweißstoffen, die in den Wasserwerkstattabwässern enthalten sind, an. Wir haben daher die Flotten der Nasszurichtung mit den entsulfidierten Flotten der Wasserwerkstatt gemischt und im Schlaufenreaktor auf pH 4 angesäuert. Der hierbei entstehende Schlamm flotierte und konnte von der geklärten Lösung abgetrennt werden. Die Schlämme wiesen dabei Trockensubstanzgehalte von 5-10% auf. Durch diese Maßnahmen wurden die CSB-Werte in den Abwässern um ca. 50% gesenkt.

9. Zusammenfassung

Zusammenfassend haben somit die Untersuchungen folgende Ergebnisse gebracht:

1. Eine Oxidation des Sulfids in den Wasserwerkstattflotten ist möglich, wenn Mangansulfat und Luft den Flotten im Reaktor zugeführt werden.
2. Die Geschwindigkeit der Sulfidoxidation ist von der eingesetzten Katalysatormenge abhängig. Eine optimale Oxidation wird erhalten, wenn höhere Mengen an Mangansulfat (500-700 mg/l) und 10 m³ Luft/h den Flotten zugeführt werden. Diese hohen Katalysatormengen waren erforderlich, weil sich ein Teil des Katalysators im Schaum anreichert.
3. Eine optimale Sulfid-Oxidation (90-98%) kann nur im Kreislaufverfahren erreicht werden. Ein einfacher Durchlauf durch den Reaktor vermindert die Sulfidionenkonzentration um ca. 40-50%. Bei einem Reaktorvolumen von 200 l kann pro Stunde 1 m³ Abwasser behandelt werden.
4. Für eine optimale Oxidation muss ein Schäumen der Flotte möglichst unterbunden werden, und dies kann dadurch erreicht werden, dass man Entschäumer in Mengen von 50-100 ml zusetzt und den Durchfluss auf 30-50% der maximalen Durchflussmenge beschränkt.
5. Die Oxidation kann auch mit Natriumhypochlorit bzw. Wasserstoffperoxid durchgeführt werden, jedoch sind die Kosten ungleich höher als mit Mangan-sulfat. Auch zur Entfernung der Restsulfide nach der katalytischen Sulfidoxidation können sie eingesetzt werden. Das gleiche gilt auch für das Oxidationsmittel Friwazid.
6. Es ist die Möglichkeit gegeben, eine Oxidation der Sulfide schon gegen Ende des Äschers durchzuführen, wenn die Äscherflotten im Kreislauf vom Faß über das Bogensieb, um grobe Bestandteile zu entfernen, ins Sammelbecken und den Reaktor und zurück ins Fass geführt werden. Dabei werden gleichzeitig die Sulfide in der Blöße zu 85% entfernt, so dass die nachfolgenden Waschwässer nur noch wenig Sulfide enthalten. Als beste Oxidationsmöglichkeit hat sich hier wieder die Verwendung von Mangansulfat als Katalysator und Luft als Oxidationsmittel erwiesen.
7. Proteine können nach der Entsulfidierung der Wasserwerkstattflotten durch Ansäuern auf pH 4 ausgefällt werden. Es können auf diese Weise bis zu 70% der Proteine entfernt und der CSB-Wert um 75% gesenkt werden.
8. Eine Abscheidung der ausgefällten Proteine am Bogensieb ist nicht möglich. Der Niederschlag kann durch Flotation von der Lösung abgetrennt werden. Der gewonnene Proteinschlamm kann nach dem Trocknen als Düngemittel verwendet werden, da er bis zu 65% Protein enthält.
9. Durch Zugabe von Natronlauge oder Magnesiumoxid, wobei ein pH-Wert von 8,5-9 erreicht werden muss, kann aus Chromrestbrühen und den Abwelkbrühen das Chrom entfernt werden, so dass nur noch ein Gehalt von 2-5 mg Chrom/l in der Flotte verbleibt. Für die Erhöhung des pH-Wertes eignet sich im Schlaufenreaktor die Natronlauge besser, da sich mit dem schwerlöslichen Magnesiumoxid der pH-Wert zu langsam einstellt. Allerdings ergibt Magnesiumoxid einen dichteren und konsistenteren Schlamm.
10. Die Abscheidung der Chromausfällung kann nicht am Bogensieb erfolgen, da, ähnlich wie bei den Proteinen, die Schlammbildung zu kleinflockig ist. Auch hier muss in einem gesonderten Absetzbecken die Trennung erfolgen.
11. Eine Oxidation von pflanzlichen Gerbstoffbrühen mit Luftsauerstoff oder Mangansulfat und Luftsauerstoff ist nicht möglich. Nur mit Natriumhypochlorit ist eine Oxidation gegeben. Dabei wird der CSB-Wert deutlich erniedrigt und eine Aufhellung der Gerbstoffflotten erreicht. Allerdings ist der Einsatz von erheblichen Mengen von Natriumhypochlorit notwendig, was zu einer starken finanziellen Belastung führt.
12. Günstigere und weniger kostenaufwendige Ergebnisse können erhalten werden, wenn die pflanzlichen Gerbstoffbrühen mit den Wasserwerkstattbrühen vereinigt werden, wobei

selbstverständlich zunächst eine Entsulfidierung durchgeführt werden muss. Dabei ist es günstig, um optimale Ergebnisse zu erhalten, wenn der pH-Wert auf etwa 4 gesenkt wird. Dadurch kann eine Verminderung des CSB-Wertes von 70% und mehr erreicht werden.

13. Die ausgefällten Gerbstoffe und Proteine können auch hier nicht am Bogensieb abgeschieden werden, sondern müssen in einem gesonderten Becken abgetrennt werden. Die Abtrennung kann, wie im Falle des reinen Proteinschlammes, durch Flotation erfolgen.
14. Eine Oxidation der Nasszurichtflotten (Nachgerbung, Färbung und Fattung) mit Luft oder mit Luft und Mangansalzen ist nicht möglich.
15. Eine Oxidation der Nasszurichtflotten mit Natriumhypochlorit ist möglich und bringt gute Ergebnisse. Jedoch sind hierfür wieder erhebliche Mengen an Oxidationsmitteln erforderlich, so dass die finanzielle Belastung bei der Reinigung dieser Flotten sehr groß wird.
16. Es erscheint daher günstiger, anstelle einer oxidativen Behandlung eine Behandlung mit Eiweißstoffen durchzuführen, die in den Wasserwerkstattabwässern enthalten sind. Durch Zusammengabe beider Flotten wird eine Ausfällung erreicht, die eine deutliche Senkung des CSB-Wertes erbringt. Dabei sollte der pH-Wert bei ca. 3,5 liegen. Die Untersuchungen haben damit ergeben, dass die Möglichkeit besteht, mit dem Schlaufenreaktor Gerbereiabwässer zu reinigen. Dabei haben sich vor allem oxidative Vorgänge als gut geeignet erwiesen. Fällungsreaktionen dagegen können nur durchgeführt werden, wenn gleichzeitig der Schlaufenreaktor mit einem Absetzbecken kombiniert wird, da das Bogensieb die feinflockigen Niederschläge nicht abtrennen kann.

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 Hummel und Herrn Musersowie Frau Bröselge und Fräulein Wick für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

10. Analysenmethoden

10.1 Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB)

Die Analysenmethode arbeitet wie folgt: Die Oxidation wird mit $K_2Cr_2O_7$ in Gegenwart von Silberionen durchgeführt. Zur Komplexierung von Chloridionen wird Quecksilber-II-sulfat zugesetzt. Überschüssiges $K_2Cr_2O_7$ wird mit $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ zurücktitriert.

Die Bestimmung ist in der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Schmutzwasser aus Gemeinden in Gewässer vom 24.1.1979, GMBI, 1979, Nr. 4, Seite 40 + 41, beschrieben.

10.2 Bestimmung der Sulfidionen

Die Sulfidbestimmung wird nach DEV/D7 durchgeführt. Der Analysenmethode liegt folgendes Prinzip zugrunde:

Die Analysenprobe wird angesäuert und das entstandene H_2S -Gas mit Stickstoff in eine Cadmiumacetat-Vorlage übergetrieben. Der entstandene Cadmium-sulfid-Niederschlag wird abfiltriert, mit Jodlösung versetzt und angesäuert. Der Jodüberschuss wird mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert.

10.3 Bestimmung von Chromionen

In Restbrühen wurde die Chrombestimmung jodo-metrisch durchgeführt. Bei Chromkonzentrationen unter 1 g/l wurde der Chromgehalt mit AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmt.

10.4 Bestimmung der Manganionen

Die Konzentration an Manganionen wurde mit AAS ermittelt.

Kategorien:

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

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/155_untersuchungen_ueber_den_einsatz_eines_schlaufenreaktors_zur_beseitigung_von_schadstoffen_aus_gerbereiabwaessern_aus_dem_jahre_1981

Last update: 2019/05/02 12:22

