

# Stand der Forschung für eine ökologische Lederproduktion und Tendenzen der Entwicklung aus dem Jahre 1995

Dr.-Ing. Heinz-Peter Germann, Westdeutsche Gerberschule Reutlingen

Der Stand und die Entwicklung in der Lederwirtschaft insgesamt wurde in den letzten Jahren stark von Umweltfragen beeinflusst, und dies wird wohl auch in der Zukunft der Fall sein. Immer neue und verschärfte gesetzliche Auflagen sowie unser gesteigertes Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein beeinflussen die Tätigkeit in diesem Bereich und haben nicht unwesentlich zu Umstrukturierungen in der betroffenen Industrie beigetragen. Die Herstellung von Leder ist in der Tat - wie sehr viele industrielle Prozesse - mit der Entstehung von schmutzbelastetem Abwasser, festen Nebenprodukten oder Abfallstoffen sowie - allerdings nur in geringem Maße - mit der Abgabe von Stoffen über die Abluft verbunden, und wir hinterfragen daher heute auch im Grundsatz mit Recht die Ökologie eines solchen Produktionsprozesses.

## State-of-the-art research for an ecological leather production and development trends

The state-of-the-art and the development in the leather economy as a whole has been strongly influenced in recent years by environmental questions, and this will probably also be the case in future. Again and again, new and stricter legal requirements as well as our own environmental and health consciousness influence all activities in this field, and they have made a considerable contribution to changing the structure of the industry concerned. Leather production, like many other industrial processes, does indeed involve the production or increase of contaminated waste water, solid by-products or wastes, and - to a lesser extent - the discharge of substances together with the waste air, so that we must today scrutinize very closely the ecology of a production process of this kind.

## STAND DER FORSCHUNG

Eine besondere Stellung kommt der Lederindustrie nicht nur insofern zu, als es sich bei der eingesetzten Rohware um einen **nachwachsenden Rohstoff** handelt, sondern auch aufgrund dessen, daß die Rohhaut unweigerlich als Nebenprodukt der Fleischerzeugung am Schlachthof anfällt. Das Produkt **Leder** für das ein Kollege einmal treffenderweise die folgende Definition formulierte: **Leder = Flächenwerkstoff aus tierischer Haut, die durch chemische und mechanische Bearbeitung unter Erhalt der natürlichen Faserstruktur gezielt neue Eigenschaften erhält**, darf daher auch mit Fug und Recht als ein **veredeltes Naturprodukt** angesprochen werden. Dies wird auch bereits durch die Tatsache unterstrichen, daß die Rohhaut allein ca. 60% der Kosten der Ledererzeugung ausmacht, während der Anteil, der häufig doch mit kritischen Augen betrachteten chemischen Hilfsmittel für den Veredelungsprozess nur bei ca. 10-15% liegt.

## Abbildung 1:

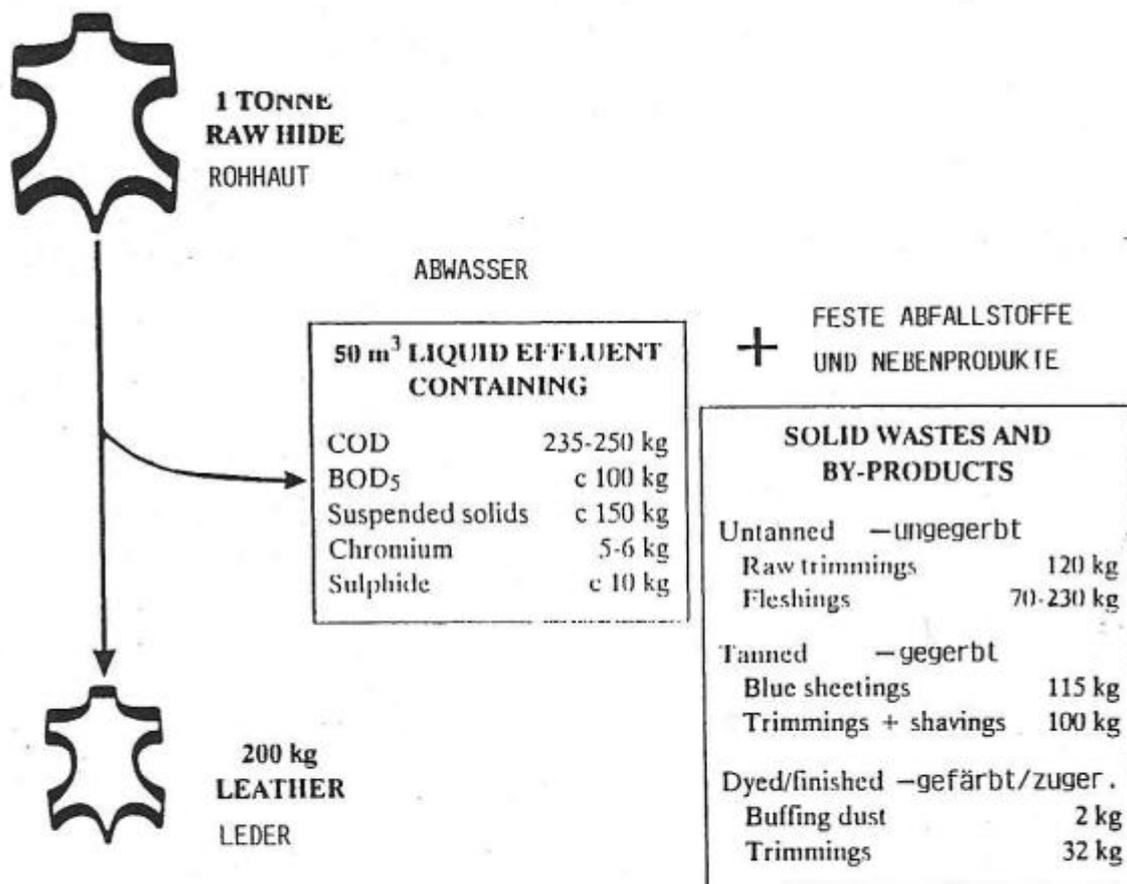


Abbildung 1: Stoffbilanz

Abbildung 1 zeigt eine Stoffbilanz für eine Tonne Rindshaut bei der Chromlederherstellung, wie sie 1992 von Alexander und Mitarbeitern von der British Leather Confederation (BLC) aufgestellt wurde. Neben dem resultierenden Abwasser mit organischen und anorganischen Inhaltsstoffen sind es vor allem die anfallenden festen Abfallstoffe und Nebenprodukte, denen man heute größte Aufmerksamkeit zu widmen hat. Die angegebenen Daten sind allerdings in hohem Maße verfahrensabhängig. So ist z. B. im deutschen Bereich der Anfall an gegerbten Nebenprodukten geringer, da das Hautmaterial hier in der Regel im ungegerbten Zustand gespalten sind.

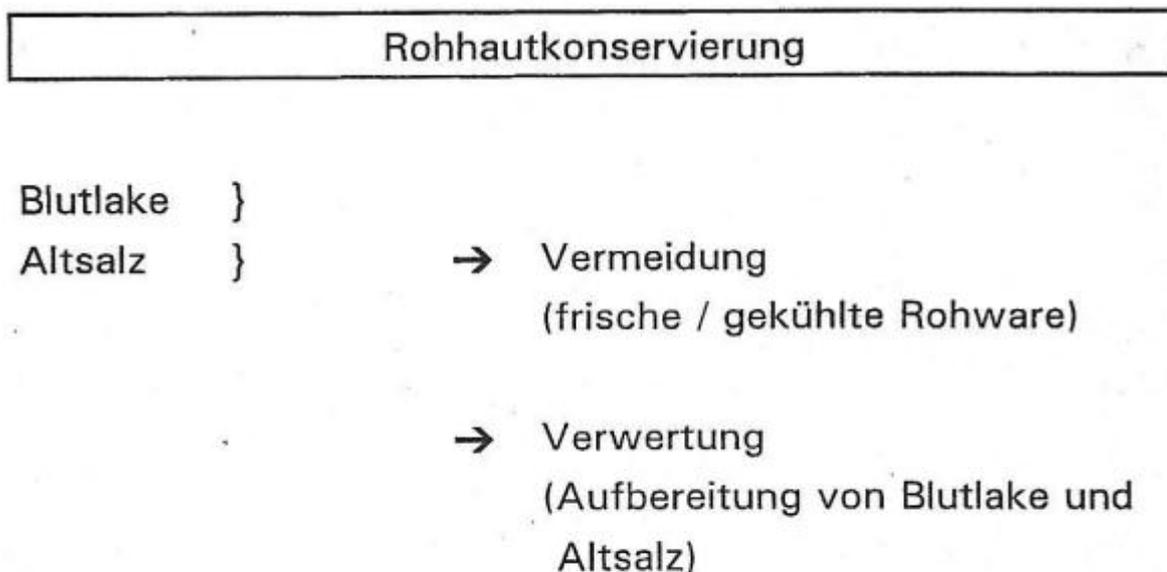
Da die in Deutschland zur Verfügung stehenden Deponieräume äußerst knapp und geeignete Abfallverbrennungsanlagen bei weitem nicht in ausreichender Zahl vorhanden sind, muß der von der Politik festgelegten Hierarchie für die Abfallwirtschaft - **Vermeidung Verminderung Verwertung Beseitigung** - um so mehr Bedeutung beigemessen werden. Dabei entscheiden vor allem natürliche sowie produkt- bzw. produktionsbedingte Gegebenheiten darüber, auf welcher Stufe dieser Leiter der Abfallwirtschaft angesetzt werden kann.

Ich möchte daher im folgenden die notwendigen Prozeßschritte von der Rohhaut bis zum Fertigleder beleuchten im Hinblick auf die Anwendung bereits existierender sowie möglicher und erfolgversprechender **sauberer** Technologien.

Ein unerfreuliches Nebenprodukt in der Häute- und Lederwirtschaft stellt die bei der nach wie vor

wichtigen Konservierungsmethode für Häute und Felle, der Salzung, anfallende Lake dar. Diese der Haut und dem Unterhautbindegewebe entzogene Flüssigkeit ist sowohl organisch - durch Blut und andere Eiweißstoffe - als auch anorganisch - durch eine hohe Salzfracht - recht hoch belastet (Abbildung 2). Eine Vermeidung bzw. Verminderung dieses Abfallproblems ist jedoch heute gerade auch in Deutschland schon vielfach durch die vermehrte Einarbeitung frischer bzw. gekühlter Rohware gegeben (geschätzter Anteil: > 60%). Die Alternative **Kühlkonservierung** statt Salzkonservierung wird jedoch, wenngleich eine Steigerung des Anteils an der Gesamtrohwareneinarbeitung noch möglich erscheint, stets an geeignete Bedingungen hinsichtlich des Anfalls und der Einarbeitungskapazität für bestimmte Rohwarenklassen gebunden sein und so die Salzkonservierung nie vollständig ersetzen können.

## Abbildung 2:



## Abbildung 2

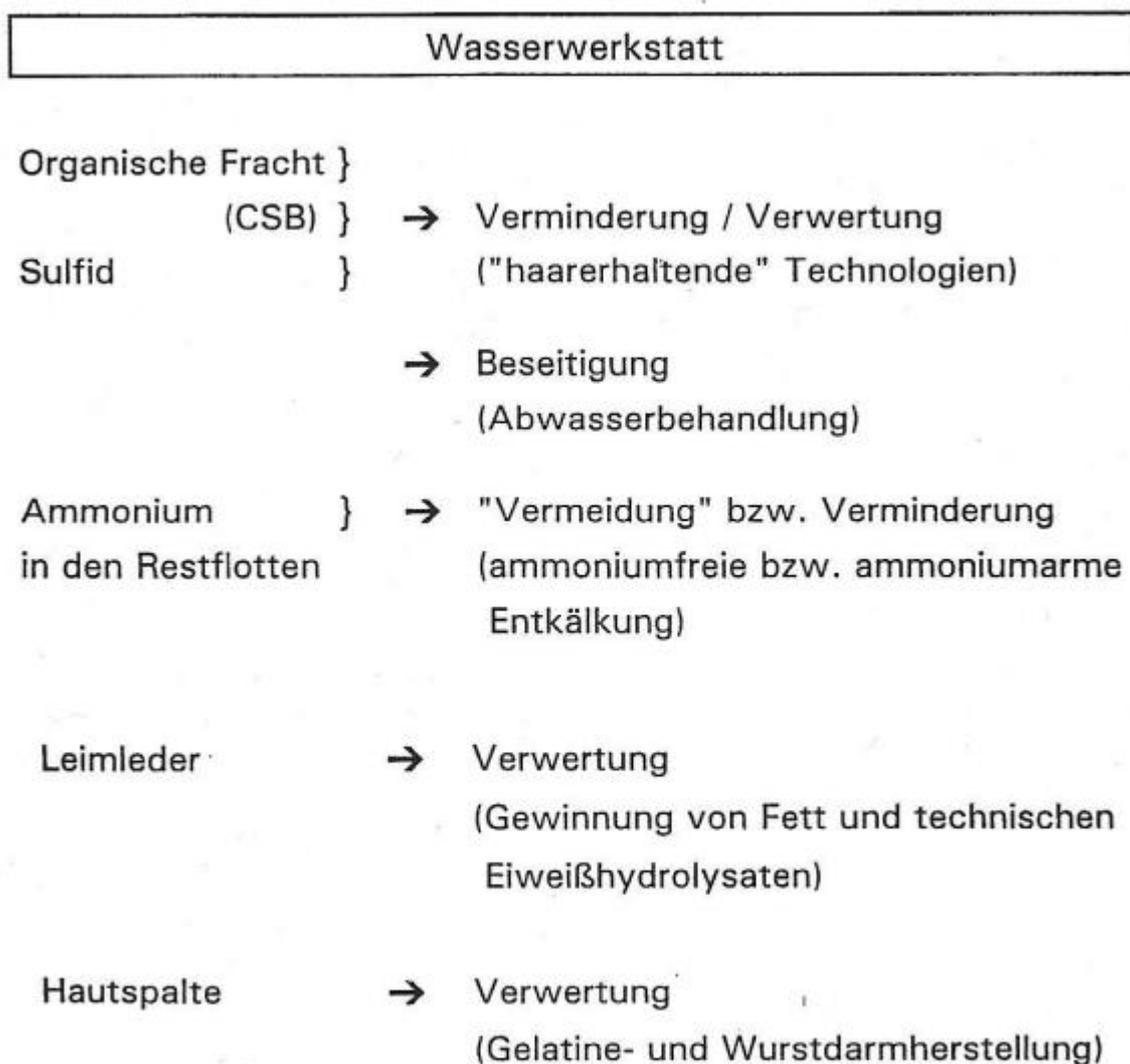
Andererseits stehen inzwischen jedoch auch Anlagen für die Aufbereitung der sogenannten Blutlake mit dem Ziel einer Verwertung der Inhaltsstoffe - Blut und andere Eiweißstoffe sowie Salz - zur Verfügung. Das Prinzip dieser Aufbereitungsanlagen besteht in einer Fällung der organischen Bestandteile in einem ersten Behandlungsschritt und einer nachfolgenden Entwässerung und ggf. Trocknung des anfallenden Schlamms zur weiteren Verwertung im Bereich der Futter- oder Düngemittelindustrie. Aus der verbleibenden Salzlake kann durch Eindampfen das Salz zurückgewonnen werden und insbesondere nach einer thermischen Nachbehandlung, die das vollständige Entfernen aller organischen Bestandteile einschließlich der Mikroorganismen sicherstellt, wieder zur Konservierung dienen. Die thermische Behandlungsanlage kann auch zur Regenerierung des bei der Häutesalzung anfallenden festen Altsalzes eingesetzt werden.

In den sogenannten **Wasserwerkstattarbeiten** im Rahmen der Lederherstellung wird das Hautmaterial auf die eigentliche Gerbung vorbereitet. Die entscheidende Veränderung des Hautmaterials, die Umwandlung der Rohhaut in die sogenannte **Blöße**, vollzieht sich dabei im Äscherprozess durch die Enthaarung und den Hautaufschluss (Abbildung 3). Durch die Zerstörung der Haare und den Abbau von nichtlederergebenden Eiweißstoffen in der Haut sowie durch die eingesetzten Chemikalien entsteht dabei ein mit Sulfid und organischen Stoffen belastetes Abwasser. Durch den

Einsatz sogenannter „haarerhaltender„ Technologien, die auf den weitgehenden Abbau des Haares selbst verzichten, kann die Abwasserbelastung hier deutlich vermindert werden. Für die erfolgreiche und auch unter ökologischen Gesichtspunkten sinnvolle Anwendung dieser Technologie, ist jedoch das Vorhandensein der entsprechenden apparativen Voraussetzungen sowie eines Abnehmers für die Weiterverwertung der gewonnenen Haare erforderlich.

Eine Behandlung des Abwassers zur Sulfideliminierung (Grenzwert nach Anhang 25 zur Rahmenabwasserverwaltungsvorschrift: 2 mg/l) ist jedoch auch bei Anwendung dieses haarerhaltenden Verfahrens unverzichtbar. Die in der Praxis eingesetzten Methoden zur Sulfideliminierung basieren in der Regel auf der Luftoxidation in Gegenwart von Mangan-II-Salzen als Katalysator oder auf der Fällung durch Eisensalze.

### Abbildung 3:



### Abbildung 3

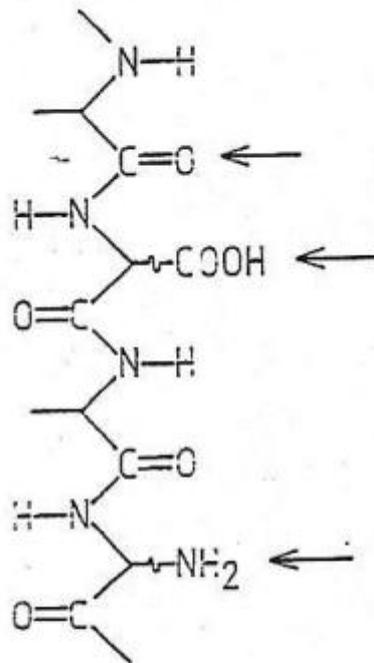
Neben dem bereits erwähnten Abbau von Eiweißstoffen aus der Haut war vor allem der Einsatz von Ammoniumsalzen wie Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat in dem neutralisierenden Prozess der sogenannten Entkalkung für die Belastung der Wasserwerkstattabwässer durch Ammonium verantwortlich. Durch die Entwicklung ammonsalz armer bzw. ammonsalz freier Entkalkungsverfahren,

zum Beispiel basierend auf dem Einsatz organischer Säuren und Kohlendioxid (also Kohlensäure) ist hier auf eine Verminderung der Ammoniumfracht in diesem Teilprozess auf ein Zehntel bis ein Fünftel der ursprünglichen Werte gelungen.

In anderen Fällen, wo eine Vermeidung oder auch Verminderung entstehender Nebenprodukte nicht möglich ist, kann jedoch zumindest mit Erfolg auf der Stufe der Verwertung angesetzt werden. So dienen die bei der Dickeneinstellung des ungegerbten Hautmaterials anfallenden Spalte zum Beispiel als wichtiger Rohstoff in der Gelatine- und Wurst darmherstellung. Das sogenannte Leimleder, also das Unterhautbindegewebe, das ebenfalls vor dem Gerbprozess von der Haut entfernt wird, kann immerhin für die Gewinnung von Fett und technischen Eiweißhydrolysaten genutzt werden. Die Tendenz geht hierbei zu einem möglichst frühzeitigen Entfernen des Unterhautbindegewebes, um so einerseits den unnötigen Kontakt mit Salzen und anderen Chemikalien zu vermeiden und andererseits den erforderlichen Chemikalieneinsatz in den nachfolgenden Prozessen zu optimieren.

Hervorgerufen durch verschärfte Anforderungen an das Gerbereiabwasser in Bezug auf den Chromgehalt sowie diverse Probleme bei der Entsorgung bzw. Verwertung gegerbter Nebenprodukte und Abfälle, ist heute besonders die Gerbung mit Chromsalzen in die Schusslinie der Kritik geraten. Bevor man aber nun ganz im Sinne des Vermeidungsgedankens mit Eifer über mögliche Alternativen zur (konventionellen) Chromgerbung diskutiert, ist es jedoch unerlässlich, sich zunächst einmal die Grundzüge der Gerbung des Hautmaterials vor Augen zu führen, um bereits daraus die Möglichkeiten und Grenzen für eine umweltfreundliche Gerbtechnologie abschätzen zu können.

#### **Abbildung 4:**



**Abbildung 4: Bindungsstellen für Gerbstoffe im Kollagen**

Der gerbfähige Eiweißstoff des nativen Hautmaterials, das Kollagen, bringt bereits aufgrund seines Aufbaues verschiedene Gruppen mit, die für eine Gerbstoffbindung in Betracht kommen: Carboxylgruppen (als Bindestellen für die Mineralgerbstoffe), Aminogruppen (als Bindestellen für reaktive organische Moleküle, wie z. B. Aldehyde, oder für die Salzbindung mit den Sulfonsäurefunktionen der Syntane) und die Peptidgruppe im Rückgrat des Kollagens (mit dem C=O-Sauerstoff als Bindestelle für die Wasserstoffbrücken der vegetabilen Gerbstoffe). Bei dieser stark vereinfachten Darstellung handelt es sich jedoch nur um eine einzelne sogenannte Polypeptidkette, von denen jeweils 3 in einem Kollagenmolekül schraubenförmig zusammengefügt sind.

### Abbildung 5:

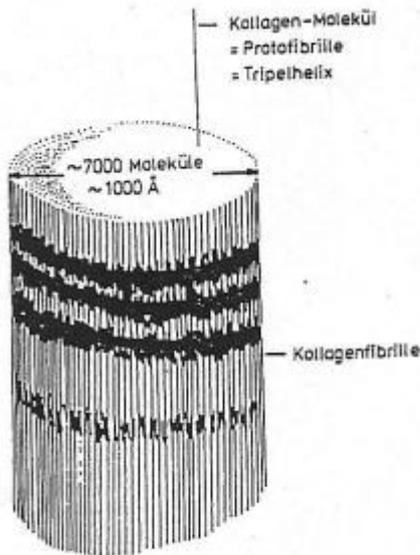


Abbildung 5: Kollagenfibrille

Die Kollagenmoleküle bilden dicke Bündel, die man als Fibrillen bezeichnet. Diese Struktureinheiten, deren Dicke von 20 -100 nm (200 -1000 Å) schwankt, was einer Zusammenlagerung von ca. 100 - 7000 Kollagenmolekülen entspricht, sind sozusagen die Grundlage der gesamten Strukturfestigkeit der Haut. Basis dieser Fibrillen und des übergeordneten, verwobenen Netzwerks ist dabei die sogenannte Mikrofibrille (Abbildung 6), in der aneinandergereihte Kollagenmoleküle in einer Fünferanordnung mit kreisförmigem Querschnitt zusammengelagert sind. Die stäbchenförmigen Kollagenmoleküle weisen dabei eine Versetzung um ca. ein Viertel ihrer Länge auf. Hauptsächlich durch die Einlagerung anderer Substanzen, wie nichtledergebender Eiweißstoffe und 2-3% sogenannter Proteoglykane (Substanzen, die neben einer Eiweißkomponente auch Kohlenhydrate beinhalten), sind in diesem dicht gepackten Netzwerk der nativen Haut die Bindestellen für Gerbstoffe nicht frei zugänglich. Erst im Rahmen der Blößenbereitung in der Wasserwerkstatt und hier speziell beim sogenannten Hautaufschluss werden die notwendigen Voraussetzungen für eine gute Penetration und Aufnahme der Gerbstoffe geschaffen.

### Abbildung 6:

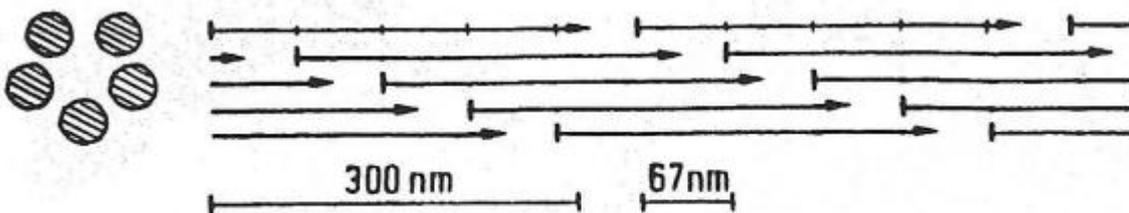


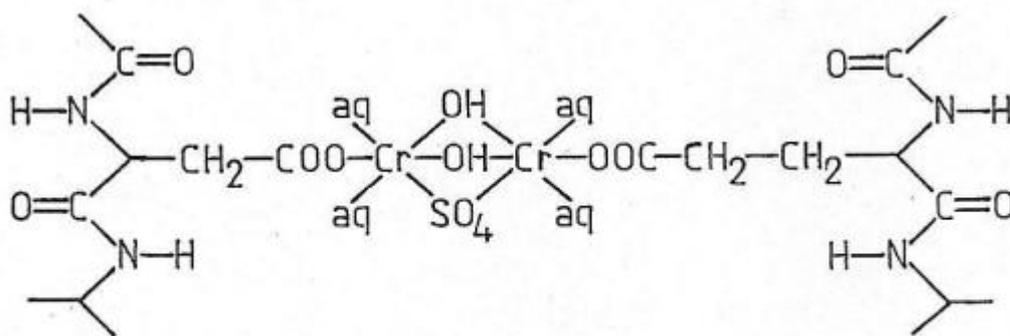
Abbildung 6: Schema der axialen Anordnung der Kollagenmoleküle in einer Fibrille

Unter dem Begriff **Gerbung** verstehen wir eine zusätzliche Gittervernetzung des kollagenen Netzwerks der Haut, mit dem Ergebnis einer Stabilisierung gegenüber der Einwirkung von Wärme und Mikroorganismen und dem Erhalt eines geschmeidig bleibenden Materials nach der Trocknung, bei dem die Beweglichkeit des Fasergefüges erhalten bleibt.

Zu dieser Vermittlung gewünschter neuer Eigenschaften für das Hautmaterial ist die Chromgerbung ganz offensichtlich in besonderer Weise geeignet. Anders ließe sich der Anteil von ca. 80% bei der Hauptgerbung der weltweit erzeugten Leder und der daraus resultierende Weltchromgerbstoffverbrauch von ca. 350.000 t/a wohl auch kaum erklären. Wenn man über Alternativen zur Chromgerbung nachdenkt, so ist ganz unabhängig von der Frage wirklicher ökologischer Vorteile eines anderen Verfahrens zunächst zu betrachten, inwieweit eine vergleichbare Gerbwirkung und die Erzielung der geforderten Eigenschaften aufgrund der vorliegenden natürlichen Gegebenheiten überhaupt möglich ist.

Für eine optimale Stabilisierung des Hautmaterials durch die Gerbung ist das Eindringen des Gerbstoffes ins Innere der Fibrillen und die dortige Vernetzung der Polypeptidketten erforderlich. Die hier zur Verfügung stehenden Zwischenräume unter den Kollagenmolekülen liegen in der Größenordnung von 10 Å ( $\leq 1$  nm).

### Abbildung 7:



**Abbildung 7: Bindung der Chromkomplexe an das Hautmaterial**

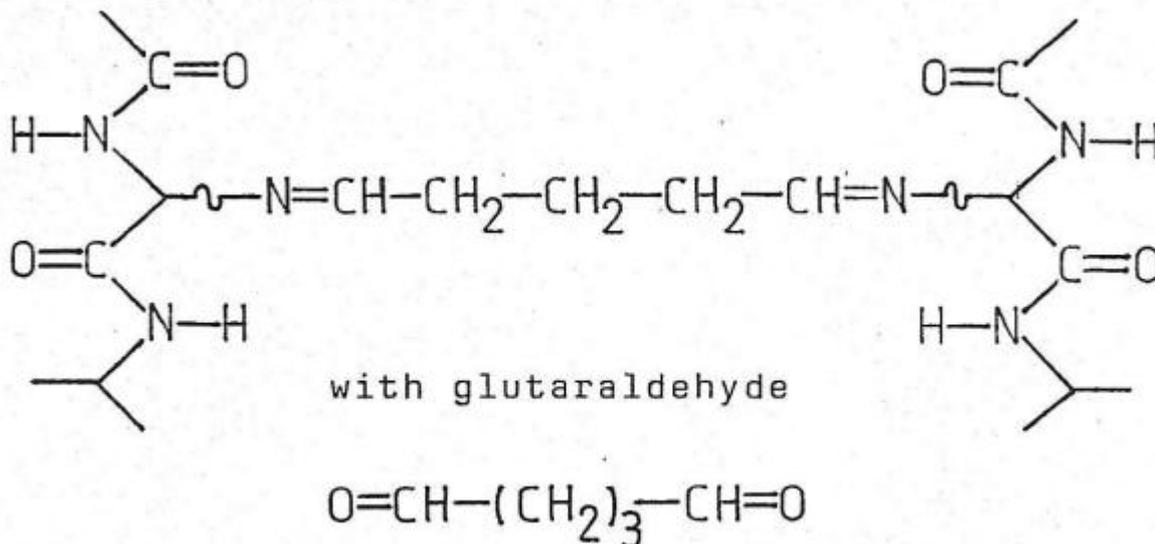
Diese Vernetzungsdistanz kann z. B. schon durch einen zweikernigen Chromkomplex, wie er in den Gerbflotten häufig vorkommt, überbrückt werden.

Andererseits wird hieraus deutlich, daß größere Gerbstoffteilchen nur sehr schwierig diesen Bereich vordringen können. Vergleicht man die Chromgerbstoffe nun mit den anderen uns bekannten Mineralgerbstoffen, wie Aluminium-, Zirkonium-, Titan- oder Eisensalzen, so fallen gravierende Unterschiede auf. Vor allem die starke Neigung zur Protolyse in wässriger Flotte verbindet alle genannten Mineralgerbstoffe mit Ausnahme der Chromsalze, deren Protolyseverhalten sehr viel besser steuerbar ist. Starke Protolyse neigung bedeutet aber in erster Linie instabile Gerbsalzlösungen, d. h. eine rasche Teilchenvergrößerung und ein schnelleres Erreichen des Ausflockungspunktes unter Bildung hydroxidischer Verbindungen. Diese Eigenschaften der genannten Mineralgerbsysteme führen bei der Gerbung des Hautmaterials dazu, daß die Diffusion des Gerbstoffes in die Fibrillen sehr stark erschwert ist, wodurch es mehr zu einer Reaktion und Ablagerung an der Oberfläche der Fibrillen kommt, weshalb man hier von einer mehr **umhüllenden Gerbwirkung** sprechen kann. Diesem Umstand verdanken die mit Aluminium-, Zirkon-, Titan- oder Eisensalzen gegerbten Leder wohl auch ihre härtere Beschaffenheit im Vergleich zu Chromledern. Darüber hinaus ist aber auch die entstandene Bindung dieser Gerbstoffe zur Haut labiler, was sich z. B. in einer höheren Auswaschbarkeit und einer leichteren Entgerbung widerspiegelt. Dieses im Vergleich zu Chrom so unterschiedliche Verhalten liegt dabei an den Naturgegebenheiten der zugrundeliegenden Metallkationen und ist damit prinzipiell auch nicht zu beseitigen.

Die Gerbung mit pflanzlichen (vegetabilen) Gerbextrakten ist seit den frühesten Zeiten bekannt. Die Gründe dafür, daß sie trotzdem in den letzten 100 Jahren durch die Chromgerbung in weiten Bereichen verdrängt wurde, sind in verschiedenen Dingen zu suchen: z. B. die Notwendigkeit, große Mengen gleichartiger Leder in kurzer Zeit zu produzieren, organoleptische Eigenschaften wie die Weichheit, geringere Temperaturbeständigkeit und Beständigkeit gegen chemische und biologische Einwirkungen, die von den weniger stabilen Gerbstoffbindungen (d. h. Quervernetzungen) beim Vegetabilleder verursacht wird. Dennoch gibt es bis heute viele sinnvolle Einsatzgebiete für das vegetabil gegerbte Leder, und dies wird auch in der Zukunft der Fall sein.

Der derzeitige Verbrauch an vegetabilen Gerbextrakten liegt bei ca. 250.000 t/a (etwa 70% Reingerbstoff). Ein vollständiges Ersetzen des Chromgerbstoffes durch pflanzliche Gerbstoffe würde jedoch bei den hohen Einsatzmengen von bis zu 30% Reingerbstoff auf Blössengewicht einem Gesamtverbrauch von etwa 2-3 Millionen t/a entsprechen, was bereits im Hinblick auf die notwendige Extraktproduktion total unrealistisch wäre. Im Falle des in Plantagen produzierten Gerbstofflieferanten Mimosa wären die erforderlichen Anbauflächen dafür kaum verfügbar und im Falle von Quebracho als wildwachsendem Baum in den südamerikanischen Regenwäldern wären die Bestände sehr rasch dezimiert. Für eine umfassende ökologische Bewertung der verschiedenen Gerbverfahren fehlen bislang noch die erforderlichen Daten, dem Vorteil der Vegetabilgerbung hinsichtlich der Verwertung gegerbter Nebenprodukte steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß die organische Fracht der Abwässer wesentlich höher und leider auch schlechter abbaubar ist als bei einer Chromgerbung.

### Abbildung 8:



**Abbildung 8: Aldehydgerbung (mit Glutaraldehyd)**

Eine stabile, kovalente Bindung mit der Haut entsteht im Falle der Gerbung mit Aldehyden und ähnlichen reaktiven organischen Substanzen durch die Umsetzung mit den Aminogruppen des Kollagens. Dass die Schrumpfungstemperatur derartig gegerbter Leder, genau wie im Fall der oben genannten Gerbungen, dennoch kaum die 80 °C-Marke übersteigt, verdeutlicht aber, wie weit man auch hier von dem stabilisierenden Effekt einer Chromgerbung (Schrumpfungstemperatur ca. 100 °C) entfernt ist. Inwieweit sich solche Gerbsysteme jedoch in der Zukunft in dem Abschnitt der Vorergerbung bzw. der Stabilisierung eines Zwischenstadiums aufgrund ökologischer und

gegebenenfalls ökonomischer Vorteile auf breiter Basis durchsetzen können, muß die weitere Entwicklung zeigen.

## Abbildung 9:

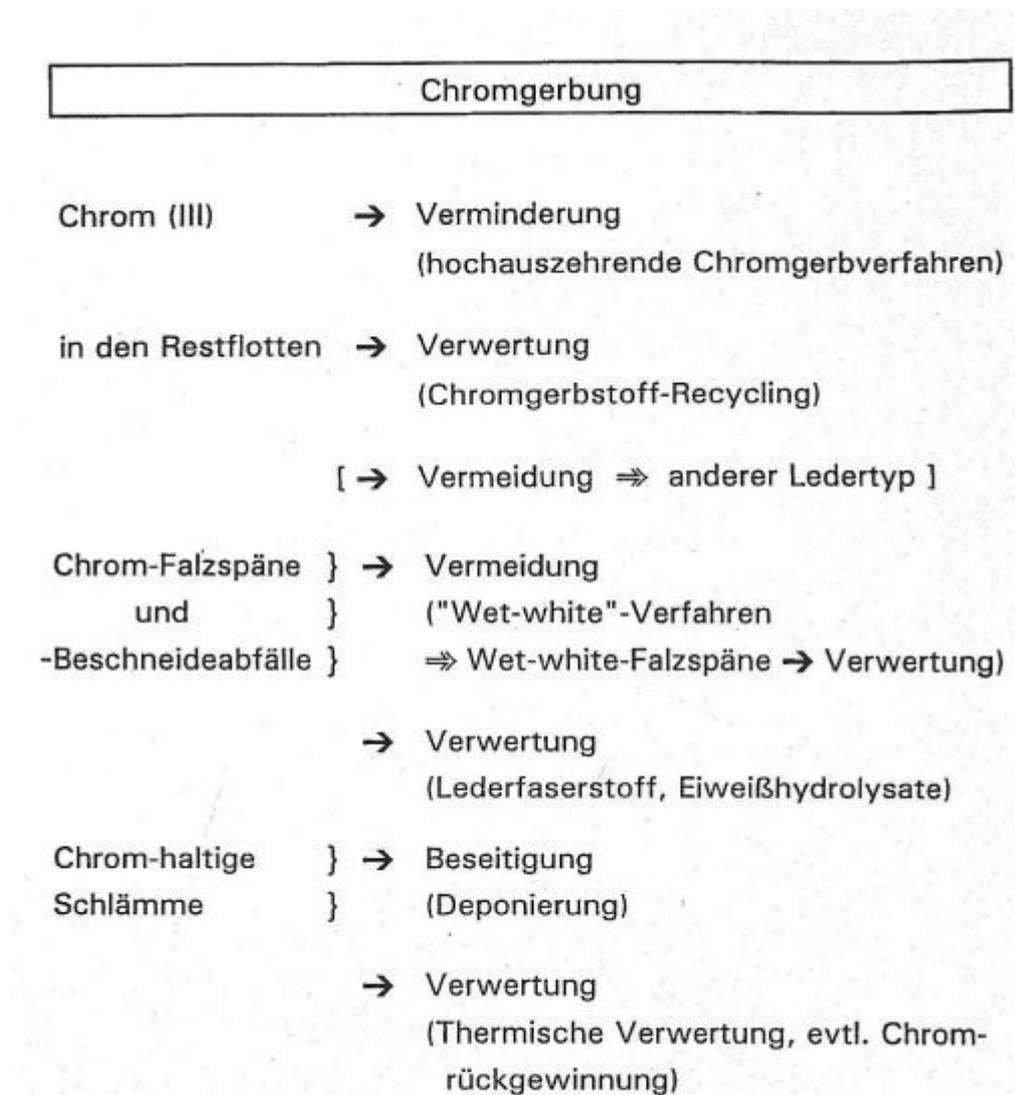
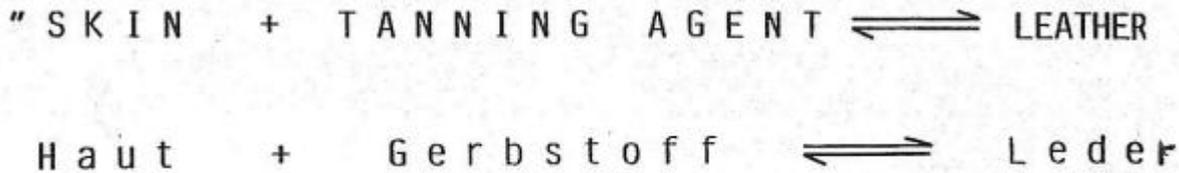


Abbildung 9

Vorteile verspricht man sich bei einem derartigen sogenannten **Wet-white-Verfahren** vor allem durch das Vermeiden von Chromfalzspänen, die im Falle einer Chromhauptgerbung in einer Menge von ca. 5 - 10% des Hautgewichts als festes Nebenprodukt bei der Dickeneinstellung anfallen. Allein in Deutschland sind dies immerhin ca. 10.000 - 15 000 t/a, in der Europäischen Union ca. 100.000 t/a. Für den größten Teil der Chromfalzspäne besteht jedoch zumindest in Deutschland mit der Herstellung von Lederfaserstoff (Lefa) eine ausgezeichnete Verwertungsmöglichkeit. Daneben kommt noch der Gewinnung von Proteinhydrolysaten eine gewisse Bedeutung zu. Dabei bereitet allerdings zum einen die vollständige Chromabtrennung technische Schwierigkeiten und zum anderen resultiert in jedem Fall ein chromhaltiger Schlamm, dessen Entsorgung zunehmend schwieriger wird. Für die Wet-white-Falzspäne aus einer Aldehydgerbung stehen dagegen nach verschiedenen Untersuchungen neben der Proteinhydrolysatgewinnung prinzipiell auch die Verwendung in Düngemitteln sowie Futtermitteln offen, wobei letzteres zumindest durch die Futtermittelverordnung im EU-Bereich, die keine Verwendung von **Lederabfällen** erlaubt, in Frage gestellt scheint.

Probleme bzw. Kosten im Zusammenhang mit der Chromgerbung bereiten auch die existierenden gesetzlichen Auflagen bezüglich des Chromgehaltes im Gerbereiabwasser.

### Abbildung 10:



**Abbildung 10: Die Gerbreaktion**

Die Arbeitsweise bei einer chemischen Reaktion - und als solche ist auch die Gerbung aufzufassen, wie hier stark vereinfacht dargestellt - ist immer dann besonders umweltfreundlich, wenn die Umsetzung der Reaktionspartner nahezu vollständig abläuft. Eine 100prozentige Umsetzung der Reaktionspartner ist dabei jedoch nicht möglich.

Um wenigstens die vollständige Umsetzung eines Partners zu erzielen, wird die Einsatzmenge des anderen erhöht, d. h., es wird ein Überschuss angeboten. Daraus resultiert dann auch z. B. im Fall der Chromgerbung ein stets verbleibender Restgerbstoffgehalt in der Gerbflotte. Durch eine Verbesserung der Reaktionsbedingungen, wie z. B. die Erhöhung der Konzentration durch eine kürzere Rotte sowie die Erhöhung von Endtemperatur und -pH-Wert kann die Umsetzung gesteigert und das überschüssige Chromgerbstoffangebot herabgesetzt werden, soweit die Lederqualität dies zulässt.

Der umgekehrte Weg, also das Anbieten der Häute im Überschuss, ist natürlich völlig unpraktikabel, da sich unvollständig gegerbte Hautpartien nicht einfach abtrennen lassen und somit das gesamte Produkt unbrauchbar wäre. Eine Möglichkeit besteht jedoch darin, zusätzlich zum Hautmaterial weitere sogenannte Carboxylgruppen als Ankergruppe, z. B. in Form der Dicarbonsäuren anzubieten, die als Bindeglied zwischen kleineren Chromgerbstoffkomplexen fungieren können und dadurch auch beim Arbeiten mit deutlich geringerem Gerbstoffüberschuss eine ausreichende Vernetzung des Kollagens bewirken. (Abbildung 9) Diese Tatsache macht man sich bei den **hochauszehrenden Chromgerbverfahren** zunutze. Ein etwas anderer Weg zur besseren Gerbstoffausnutzung kann durch die gezielte Bildung zusätzlicher Ankergruppen (Carboxylgruppen) im Hautmaterial beschriftet werden. Als machbar hat sich hier die Umsetzung der Aminogruppen mit einer Aldehydcarbonsäure erwiesen. Durch die dann zusätzlich vorhandenen Ankergruppen kann die Effektivität des angebotenen Chromgerbstoffes soweit gesteigert werden, daß in manchen Fällen das Gerbstoffangebot (ausgedrückt in der Menge Chromoxid) bis auf 1 % herabgesetzt werden kann.

Trotz der Anwendung hochauszehrender Gerbverfahren und geringem Chromgerbstoffangebot liegt der verbleibende Restchromgehalt der Gerbflotte dennoch bei weitem zu hoch, um beispielsweise in Deutschland ohne eine Abwasservorbehandlung in die öffentliche Kanalisation abgeleitet werden zu dürfen. Neben der gemeinsamen Abwasserbehandlung mit den Prozessflotten der nachfolgenden sogenannten Nasszurichtung (also Nachgerbung, Färbung, Fettung) stellt daher das Chromrecycling von Gerbrestflotte und Abwelkflotte insbesondere für größere Gerbereibetriebe eine interessante Alternative dar. Unabhängig davon resultiert jedoch zumindest ein chromhaltiger Schlamm aus der Behandlung der Nasszurichtungsabwässer - und zwar auch dann, wenn z. B. ein Wet-white-Material zur Erzielung der gewünschten Ledereigenschaften nur eine Chromnachgerbung erhält.

Bei der Entsorgung dieser Schlämme ist man gegenwärtig auf die Deponierung angewiesen, von der jedoch unter geordneten Bedingungen keine Gefahr für die Umwelt ausgeht, wie anhand von Untersuchungen zum Deponieverhalten chromhaltiger Klärschlämme in unserem Hause sowie in jüngster Zeit von Prof. Dr. Schwedt, TU Clausthal, festgestellt werden konnte. So ist die Löslichkeit des vorhandenen Chroms im annähernd neutralen pH-Bereich unter derartigen Bedingungen sehr gering (d. h. nur wenige Prozent) und sinkt im Laufe der Zeit weiter ab infolge der Alterung, bei der das Chromhydroxid langsam in die völlig unlösliche Oxidstufe übergeht. Darüber hinaus liegen unter den gegebenen Bedingungen stets ausschließlich die ungefährlichen Chrom(III)-Verbindungen vor.

Da die Deponieräume knapp sind, sollte jedoch für diese Schlämme sowie für chromhaltige Lederabfälle ein anderer, ökologisch wie ökonomisch tragbarer Weg der Verwertung bzw. Entsorgung gefunden werden. Am aussichtsreichsten scheint hierbei der Weg der Verbrennung, bzw. **thermischen Verwertung**, zu sein, der an erster Stelle eine drastische Reduzierung des Abfallvolumens garantiert. Nach neueren Untersuchungen von Prof. Schwedt an der TU Clausthal ist es möglich, bei einer derartigen Verbrennung die Abgabe des gefürchteten Chrom(VI) in die Umwelt zu vermeiden und evtl. gebildete Chrom(VI)-Anteile in der Verbrennungssasche auf einfache Weise zu Chrom(III) zu reduzieren. Die zu erwartende Umweltbelastung durch Chrom(VI) aus der Verbrennung von Lederabfällen oder auch chromhaltigen Klärschlämmen wird demnach als vernachlässigbar gering eingeschätzt.

In einem gemeinsamen EU-Forschungsprojekt des britischen (BLC) und dänischen Lederinstituts (DTI) und der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen, das Mitte dieses Jahres begonnen wurde, soll neben der Hydrolyse von Chromlederabfällen (Falzspäne) und der anschließenden Abtrennung des Chroms unter anderem mittels Membran-Technologie, vor allem auch die thermische Umsetzung von Chromlederabfällen und -schlämmen untersucht werden. Ziel dabei ist die Rückgewinnung und Wiederverwertung des erhaltenen Chromrückstandes z. B. in der Gerbung.

Eine weitere aussichtsreiche Verwertungsvariante für Chromlederabfälle (Chromfalzspäne) und Chromhydroxidschlämme, die derzeit untersucht wird, ist ein Wertstoffrecycling im Verbund zwischen Metall und Leder. Ziel hierbei ist die Rückgewinnung von Chromoxidkonzentraten zum Wiedereinsatz im Metallbereich.

Es muß jedoch an dieser Stelle auch festgestellt werden, daß es trotz der Kritik, in die die Chromgerbung aus verschiedenen Gründen geraten ist, bis heute keine wissenschaftlichen Belege für einen tatsächlichen negativen Einfluss auf die Umwelt oder die menschliche Gesundheit gibt -und das nach der Verwendung von Chrom(III)-Gerbstoffen seit 100 Jahren. In veröffentlichten Daten über die Säugetiertoxizität von Chromsulfat werden für die sogenannte LD<sub>50</sub>-Werte von 3000 mg/kg Körpergewicht genannt, die unserem wohlbekannten Kochsalz vergleichbar sind. Darüber hinaus ist bekannt, daß Chrom zu den essentiellen Spurenelementen in der menschlichen Ernährung zählt und durch die Regulierung der Insulinwirksamkeit eine entscheidende Rolle bei der Normalisierung des Blutzuckers spielt.

Ansatzpunkte zu Verbesserungen hinsichtlich der Ökologie in den sog. **Nasszurichtungsprozessen** bieten sich nur in begrenztem Umfang.

## Abbildung 11:

Naßzurichtung	
AOX	→ Vermeidung (Ersetzen der chlorierten Fettungsmittel)
Organische Fracht } (CSB) }	→ Verminderung (Produkte bzw. Prozesse mit besserer Auszehrung)
Salzfracht } in den Restflotten	→ Verminderung (Einsatz von Flüssigprodukten)
Amine der MAK-Klassen III-A1 und -A2 aus Azofarbstoffen	→ Vermeidung (Verzicht auf <u>die betreffenden</u> Azofarbstoffe)

### Abbildung 11

So wurden beispielsweise im deutschen Bereich die chlorierten Fettungsmittel, die zur Gruppe der **adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX)** zählen, wie chlorierte Alkansulfonate und chlorierte Fettsäuremethylestersulfonate, durch die Industrie weitestgehend ersetzt. Und der Verzicht auf Azofarbstoffe, die im Falle einer reduktiven Spaltung ein kanzerogenes Amin wie Benzidin und eine Reihe weiterer bekannter aromatischer Amine abspalten können, die seit Mitte Juli d. J. in der Bedarfsgegenständeverordnung aufgelistet sind, wird schon von Seiten der großen Farbstoffhersteller in Deutschland und der Schweiz bereits seit längerem betrieben.

Die weitere Entwicklung geht in diesem Bereich in Richtung einer weitergehenden Verminderung der Abwasserbelastung durch die Suche nach Produkten (z. B. Fettungsmittel), die eine noch bessere Flottenauszehung ermöglichen (Verringerung des CSB-Wertes) sowie den zunehmenden Einsatz flüssig-formulierter Produkte (z. B. Farbstoffe), wodurch die Salzfracht herabgesetzt werden kann. An dieser Stelle sei angefügt, dass die Flottenauszehung z. B. bei der Fettung im Falle des Chromleders erheblich weniger Probleme bereitet als bei anderer Gerbart.

### Abbildung 12:

## Zurichtung

Organische Lösemittel	→ Vermeidung / Verminderung (wässrige Zurichtssysteme)
"Overspray" beim Spritzen	→ Vermeidung (Walzenauftragstechnik)
	→ Verminderung (optimierte Spritztechnik "HVLP")

### Abbildung 12

Bei dem anschließenden Prozess der Lederzurichtung, in dem verschiedene Lederarten ihren Abschluss oder **Finish** z. B. in Form eines pigmentierten Polymerfilmes erhalten, sind unter ökologischen Gesichtspunkten vor allem zwei Dinge von Belang

1. Der Gehalt der Zurichtflotten an organischen Lösungsmitteln und
2. die Effizienz der eingesetzten Auftragstechnik.

Durch die inzwischen weit vorangeschrittene Entwicklung lösemittelarmer bzw. -freier wässriger Zurichtssysteme, konnte die Abgabe von Lösemitteln mit der Abluft erheblich verringert werden. Die veränderten Eigenschaften dieser wässrigen Systeme z. B. hinsichtlich des Verlaufs und der Filmbildung brachten dabei jedoch eine Menge technischer Schwierigkeiten. So sind die erforderlichen Maßreibechnheiten teilweise nur durch den Einsatz zusätzlicher Vernetzer zu erzielen.

Bei Anwendung der klassischen Spritztechnik des Zurichtauftrags können in ungünstigen Fällen bis zur Hälfte der eingesetzten Produkte u. a. aufgrund des sog. **overspray** nicht auf die Lederoberfläche gebracht werden. Für bestimmte Leder- und Zurichtungsarten hat sich daher die Drucktechnik im Walzenauftragsverfahren als eine sehr interessante Alternative erwiesen, bei der ökologische Vorteile durch den Einsatz von weniger Lösemitteln und den Erhalt geringerer Abfälle mit ökonomischen Vorteilen durch Materialeinsparungen bis zu 40% verbunden werden können. Insbesondere für die Bereiche, in denen das Spritzen nicht durch das Druckverfahren zu ersetzen ist, muß auch die in den letzten Jahren weiterentwickelte, verbesserte Spritztechnik im Niederdruckverfahren (**HVLP**) mit Materialeinsparungen von 10 - 20% als großer Fortschritt angesehen werden.

Meine Ausführungen haben aufgezeigt, welche Wandlungen auch in ökologischer Hinsicht die Lederproduktion gerade in unserem Land genommen hat, und sie sollten auch die stetigen, weitergehenden Bemühungen um eine umweltgerechte Lederherstellung von Seiten der Lederindustrie sowie der chemischen Zulieferindustrie und der Gerbereimaschinenhersteller deutlich machen.

Welche Art der Gerbung oder welche Verfahrensweisen bei der Lederherstellung insgesamt in der Zukunft als **sauberste** oder **ökologischste** angesehen werden, müssen die weiteren Entwicklungen

und die Ermittlung entsprechender Ökobilanzen zeigen. Unsere Bemühungen sollten jedoch stets auch dahin gehen, möglichst eine Vielfalt von Varianten - unter ökologisch tragbaren Arbeitsweisen - aufrechtzuerhalten, um für eine zunehmende Bandbreite von Anforderungen an dieses wichtige und zugleich schöne veredelte Naturprodukt **Leder** die jeweils beste Lösung auswählen zu können.

---

## Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Veröffentlichungen](#), [Sonderdrucke](#), [Umwelt](#), [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](https://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/stand\\_der\\_forschung\\_fuer\\_eine\\_oekologische\\_lederproduktion\\_und\\_tendenzen\\_der\\_entwicklung\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1995](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/stand_der_forschung_fuer_eine_oekologische_lederproduktion_und_tendenzen_der_entwicklung_aus_dem_jahre_1995)

Last update: 2019/05/02 17:32

