

Teilstrombehandlung sulfid - und chromhaltiger Gerbereiabwässer aus dem Jahre 1995

Zusammenfassung

Teilstrombehandlung sulfid - und chromhaltiger Gerbereiabwässer

An der Westdeutschen Gerberschule wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens eine Abwasserbehandlungsanlage für chrom- und sulfidhaltige Teilströme errichtet. In dem sulfidhaltigen Teilstrom wurde die Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Katalysatormenge, dem Lufteintrag und dem pH-Wert untersucht. In den chromhaltigen Teilströmen war die Fällbarkeit der Chromionen in Abhängigkeit vom pH-Wert und Fällungsmittelinsatz Gegenstand der Untersuchungen. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden die Bedingungen für den Routinebetrieb der institutseigenen Teilstrombehandlungsanlage abgeleitet.

Summary

Partial -flow treatment of sulphide and chrome containing effluents

In the framework of a research project an effluent treatment plant for chrome and sulphide containing liquor currence was constructed at the West German Tanning School. In the sulphide containing liquor flow the dependence of the sulphide oxidation upon the amount of the catalyst, the air intake and the pH value was investigated. In the chrome containing current the object of the investigations was the precipitation ability of the chrome ions in dependence upon the pH and the addition of the precipitant. From the results obtained the conditions for the routine working of the Institute's own partial-flow treatment plant were derived.

Einleitung

Im Rahmen eines vom Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg geförderten Forschungsvorhabens wurde an der Westdeutschen Gerberschule eine Abwasserreinigungsanlage zur Behandlung von sulfid- und chromhaltigen Gerbereiabwässern errichtet.

In Anhang 25 zur Allgemeinen Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer werden Anforderungen für Abwasser aus der Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung und der Häute- und Fellkonservierung festgelegt. An Abwasserteilströme, die gefährliche Stoffe enthalten, werden Anforderungen nach dem Stand der Technik festgelegt. Danach müssen im sulfidhaltigen Teilstrom 2 mg S²⁻/l und im chromhaltigen Teilstrom 1 mg Cr/l eingehalten werden. In § 7 a des WHG wird ausgeführt, dass diese Anforderungen auch vor dem Ableiten von Abwasser in eine öffentliche Abwasseranlage gestellt werden können. Im

Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollte untersucht werden, ob die Mindestanforderungen unter Praxisbedingungen eingehalten werden können.

Abwassererfassung

Ideal ist es, wenn sulfid- und chromhaltige Teilströme im Betrieb in getrennte Kanalsysteme abgeleitet werden können. An der WGR können sulfid- und chromhaltige Abwässer jedoch nur über einen Kanal entwässert werden. Um eine getrennte Behandlung dieser Teilströme zu ermöglichen, war es nötig, 2 Pumpensümpfe zu installieren. Vor einer Fassentleerung muss das Bedienungspersonal ein Ventil betätigen, damit die Flotten in den entsprechenden Pumpensumpf fließen. Um Fehlbedienungen zu vermeiden, wird durch das Aufleuchten einer grünen oder gelben Lampe signalisiert, welches Ventil geöffnet wurde. Zusätzlich wurde eine pH-geregelte Sicherung eingebaut. Die sulfidhaltigen Teilströme liegen im pH-Bereich zwischen 8 und 13, die chromhaltigen Teilströme im pH-Bereich zwischen 3,5 und 6. Sollte im Zulauf zum Cr-Pumpensumpf pH 7,5 überschritten werden, wird der Zulauf zum Pumpensumpf automatisch gestoppt, umgekehrt wird der Zulauf zum S²Pumpensumpf unterbrochen, wenn der pH-Wert im Zulauf 7,5 unterschreitet. Beide Betriebszustände werden dem Bedienungspersonal durch akustische Signale gemeldet. Um Verstopfungen in den Rohrleitungen zu vermeiden, ist im Zulauf zu den Pumpensümpfen ein Grobsieb (Maschenweite 1,0 cm) eingebaut. Aus den Pumpensümpfen wird das Abwasser mit Flügelrad-Tauchpumpen in die entsprechenden Behandlungsbehälter gepumpt. Der Vorteil dieser Pumpen besteht darin, dass faserige Stoffe mit diesen Pumpen zerkleinert werden können. Dadurch soll ein Verstopfen der Rohrleitungen vermieden werden.

Chromteilstrombehandlung

Chrom(III)-Ionen bilden mit Hydroxidionen schwerlösliche Chromhydroxidverbindungen, die durch Sedimentation oder Filtration von der Lösung abgetrennt werden können. In einigen Gerbereibetrieben werden die Chromrestflotten, deren Chromkonzentrationen bei konventionellen Gerbverfahren üblicherweise zwischen 2000 und 4000 mg/l liegen, mit Alkalien ausgefällt. Der dabei anfallende Chromhydroxidschlamm kann nach dem Abtrennen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst werden. Die-Chromsulfatlösung kann dann anteilmäßig wieder zur Gerbung eingesetzt werden. Dieses Verfahren erfordert jedoch neben einem hohen Investitionsaufwand und laufenden Betriebskosten auch eine intensive analytische Überwachung.

In den Nasszurichtungsabwässern liegen die Chromkonzentrationen üblicherweise zwischen 10 und 200 mg/l, wobei die Chromgehalte höher liegen können, wenn eine Chromnachgerbung durchgeführt wird. Die Restflotten der Nasszurichtung enthalten neben den relativ geringen Chrommengen nicht vollständig ausgezehrte Fett-, Färb-, Füll- und Nachgerbstoffe. Diese Bestandteile können die Fällung erschweren, so dass nach der Fällung die Mindestanforderung im Chromteilstrom von 1 mg Cr/l oft nicht erreicht werden kann. Durch Zusatz von sogenannten sekundären Fällungsmitteln wie z.B. Eisen- und Aluminiumsalzen und Flockungshilfsmitteln kann das Ergebnis der Fällung meistens verbessert werden. Eine Verwertung der bei der Fällung erhaltenen Schlämme ist derzeit nicht möglich, da diese außer Chromhydroxid auch die eingesetzten Fällungshilfsmittel und einen Teil der im Abwasser enthaltenen nicht ausgezehrten Einsatzstoffe wie Fett-, Färb-, Füll- und Nachgerbstoffe enthalten. Zur Zeit werden die entwässerten Schlämme auf Deponien entsorgt.

Abbildung 1:

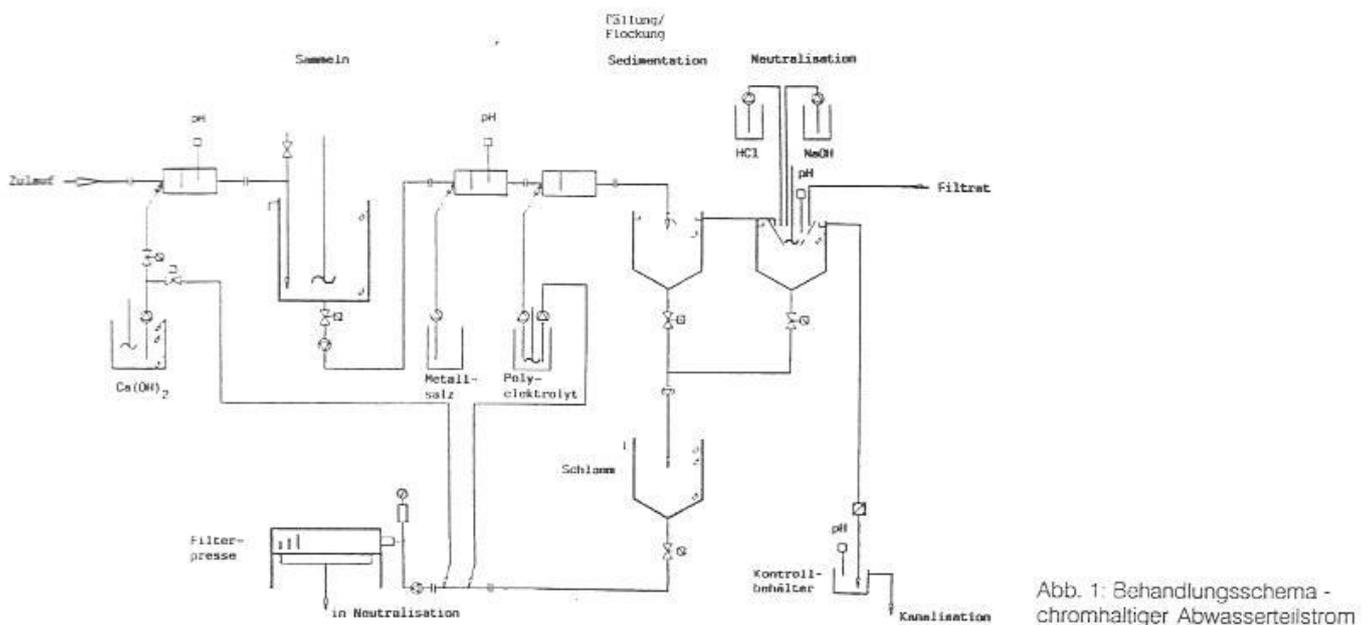


Abb. 1: Behandlungsschema - chromhaltiger Abwasserteilstrom

Wenn die Wiederverwertung der Hydroxidschlämme aus der Alkalifällung der Chromrestbrühen nicht möglich ist, bietet sich eine gemeinsame Behandlung der Chromrestbrühen und der Nasszurichtungsabwässer an. Die Fällung wird hier wie bei den Nasszurichtungsabwässern beschrieben durchgeführt. Im Routinebetrieb werden an der WGR alle anfallenden chromhaltigen Abwässer gemeinsam behandelt.

Verfahrensschema für die Chromteilstrombehandlung

Das Verfahrensschema für die Behandlung der chromhaltigen Abwässer an der WGR ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Anlagengröße wurde so bemessen, dass die chromhaltigen Abwässer einer Produktionswoche gesammelt und anschließend behandelt werden können. Die chromhaltigen Abwässer werden aus dem Pumpensumpf in einen Sammelbehälter mit 5 m³ Füllvolumen gepumpt. Im Zulauf zum Sammelbehälter können Alkalilösungen pH-gesteuert zudosiert werden. Um Absetzungen im Sammelbehälter zu verhindern, ist dort ein Rühren eingebaut. Ist im Sammelbehälter ein bestimmter Füllstand erreicht, wird von dort Abwasser in den Fäll-/Absetzbehälter gepumpt. Die Dosierung der Fällungs- und Flockungshilfsmittel erfolgt im Zulauf zum Fäll-/Absetzbehälter. Ursprünglich war geplant, die Eisen- bzw. Aluminiumsalze pH-gesteuert über Mischkammern einzuspeisen. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Elektroden nicht beständig gegen die Eisenchloridlösung waren. Dadurch war die pH-Messung gestört, was Fehldosierungen der Eisenchloridlösung zur Folge hatte. Die Eisenchloridlösung wird daher jetzt dem Abwasser mengenproportional zugesetzt. Die Polymerlösung wurde anfangs über eine Mischkammer eingespeist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass hier die Flockenbildung nicht ausgeprägt war. Heute wird die Polymerlösung direkt in den Fällbehälter zugegeben, wodurch eine bessere Flockenbildung und dadurch eine bessere Schlammabsetzung erreicht werden konnte. Der Überlauf aus dem Fäll-/Absetzbehälter fließt in die Nachneutralisation. Dort wird der pH-Wert gemessen und evtl. mit Säure bzw. Lauge korrigiert, wenn er von dem in der Ortssatzung festgeschriebenen pH-Bereich abweicht. Der Überlauf aus der Nachneutralisation wird in den Kontrollschacht abgeleitet, wo pH-Wert und Abwasservolumen gemessen und aufgezeichnet werden. Aus dem Fäll-/Absetzbecken und dem Nachneutralisationsbecken wird der abgesetzte Schlamm diskontinuierlich in einen

Schlamm-sammelbehälter gepumpt. Von dort wird der Schlamm abgezogen und über eine Kammerfilterpresse entwässert.

Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen

Zur Ermittlung der optimalen Betriebsbedingungen werden die chromhaltigen Abwässer zunächst im Labor gefällt und geflockt. Dazu werden diese Abwässer am Floctester mit Alkali-, Metallsalz- und Polyelektrolytlösung versetzt. Im Überstand der im Imhofftrichter 2 Stunden abgesetzten Probe wird der Cr-Gehalt sowohl nach dem Filtrieren als auch nach dem Homogenisieren bestimmt, um den Gehalt an nicht abgesetzten suspendierten und gelösten Chromverbindungen zu ermitteln. Die im Labor ermittelten optimalen Fällbedingungen werden dann auf die Kläranlage übertragen, wobei die Fällparameter ausgewählt werden, mit denen gut absetzfähige Schlämme erhalten werden.

Nasszurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Tabelle 1:

Tab. 1: Teilstrombehandlung Cr- haltiger Nasszurichtungsabwässer aus der Oberlederherstellung. Abhängigkeit der Chromfällbarkeit vom pH-Wert und CSB

V.-Nr.	pH		Cr mg/l B3		Cr mg/l B5		CSB mg/l		CSB-Abnahme %
	B3	B5	from	filt.	from	filt.	B3	B5	
17	10,0	9,8	43	1,3	0,4	<0,2	2940	524	72
18	10,0	9,1	17	3,9	0,2	0,2	2010	782	61
19	11,2	9,0	38	3,7	0,4	<0,2	n. b.	n. b.	
23	10,6	8,8	89	0,3	6,2	<0,2	3670	1530	58
20	10,6	8,7	17	0,4	0,2	<0,2	n. b.	n. b.	
27	11,0	8,9	67	0,2	0,2	<0,2	4600	1640	60
24	10,9	9,4	45	13,0	4,4	1,8	9070	3170	65
33	11,9	9,1	37	0,7	0,5	0,3	7390	2780	62
22	11,3	8,6	21	0,6	0,3	0,2	n. b.	n. b.	
25	11,9	8,2	41	0,6	0,5	0,2	5540	2010	64
32	12,3	7,0	38	0,3	0,5	0,2	3350	1110	67
26	11,8	7,8	15	0,5	0,2	<0,2	2880	2060	28

B3 : Sammelbehälter

B5 : Ablauf Nachneutralisation

Tabelle 2:

V.-Nr.	Cr mg/l B5		Ca(OH) ₂ g/m ³	FeCl ₃ g Fe ³⁺ /m ³	PE g/m ³	CSB-Abnahme g/m ³	Schlamm kg TS/m ³
	hom.	filt.					
17	0,4	<0,2	250	40	5,0	2120	1,6
18	0,2	0,2	350	71	5,0	1230	1,2
19	0,4	<0,2	400	71	5,0	n. b.	1,2
23	6,2	<0,2	410	0	7,5	2140	1,3
20	0,2	<0,2	450	34	8,0	n. b.	1,5
27	0,2	<0,2	700	74	6,0	2760	2,5
24	4,4	1,8	800	94	6,0	5900	1,7
33	0,5	0,3	800	128	7,0	4600	1,8
22	0,3	0,2	900	85	7,5	n. b.	2,5
25	0,5	0,2	1000	98	7,0	3530	2,7
32	0,5	0,2	1000	98	9,0	2240	n. b.
26	0,2	<0,2	1000	118	4,0	820	2,5

B5 : Ablauf Nachneutralisation

PE : Polyelektrolyt

Tab. 2: Teilstrombehandlung Cr - haltiger Naßzurichtungsabwässer aus der Oberlederherstellung. Schlammfall in Abhängigkeit der eingesetzten Fällungs- /Flockungsmittelmenge

Fällbarkeit der Chrom-Ionen

Die während des Untersuchungszeitraumes bei der physikalisch/chemischen Abwasserbehandlung von Nasszurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung erhaltenen Ergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Danach schwankt der Chromgehalt im Zulauf zur Kläranlage zwischen ca. 10 und 100 mg/l. Im Routinebetrieb setzen wir zur Fällung und Flockung Kalkmilch, Eisenchlorid- und Polymerlösung ein. Dabei kann die Kalkmilch pH-gesteuert im Zulauf zum Sammelbecken oder chargenweise direkt in den Sammelbehälter zugegeben werden. Im Forschungsbetrieb wird die Kalkmilch chargenweise zugegeben, um eine Aussage über den Schlammfall in Abhängigkeit vom Fällungsmittelleinsatz treffen zu können. 2 Stunden nach der Alkalizugabe wird aus dem Sammelbehälter eine Probe entnommen und darin der Chromgehalt sowohl in der homogenisierten als auch in der filtrierten Probe bestimmt. Die Chromgehalte der alkalisch eingestellten Abwässer lagen im Untersuchungszeitraum nach der Filtration über ein Faltenfilter (Nr. 13) zwischen 0,2 und 13 mg/l (Abb. 2). Der Hydroxidschlamm setzte sich nur schlecht ab. Um eine vollständigere Chromausfällung und eine ausgeprägtere Flockenbildung zu erreichen, wurden im Zulauf zum Fäll-/Absetzbecken Eisen(III)chloridlösung und Polymerlösung zudosiert. Dabei wurde die erforderliche Eisen(III)chlorid- und Kalkmenge im Laborvorversuch ermittelt. Der Überlauf aus dem Fäll-/Absetzbecken gelangt in die Nachneutralisation, wo der zulässige Ablauf-pH-Wert eingestellt wird. Außerdem können hier noch nicht abgesetzte Schlammteilchen abgeschieden werden. Die Chromgehalte im Ablauf der Nachneutralisation schwankten im Untersuchungszeitraum zwischen 6,2 und 0,4 mg/l. Im Labor wurden diese Proben zusätzlich über ein Faltenfilter filtriert. Danach lag der Chromgehalt in den Proben zwischen < 0,2 und 1,8 mg Cr/l, was zeigt, dass zum Teil suspendierte nicht absetzfähige Chromhydroxidverbindungen in den Ablauf gelangt waren (Abb. 3).

Abbildung 2:

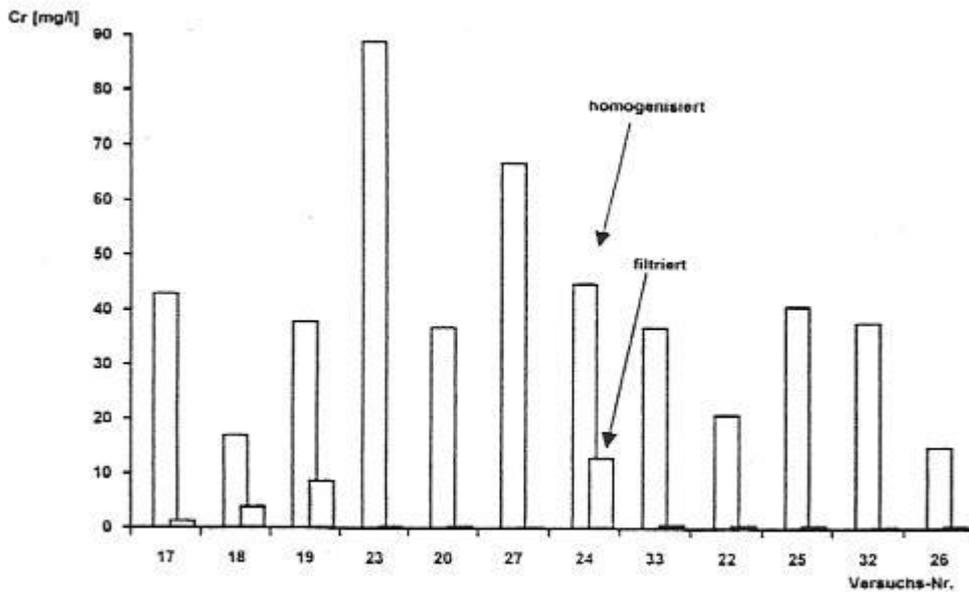


Abb. 2: Chromgehalt nach Alkalibehandlung - Sammelbehälter.
Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Abbildung 3:

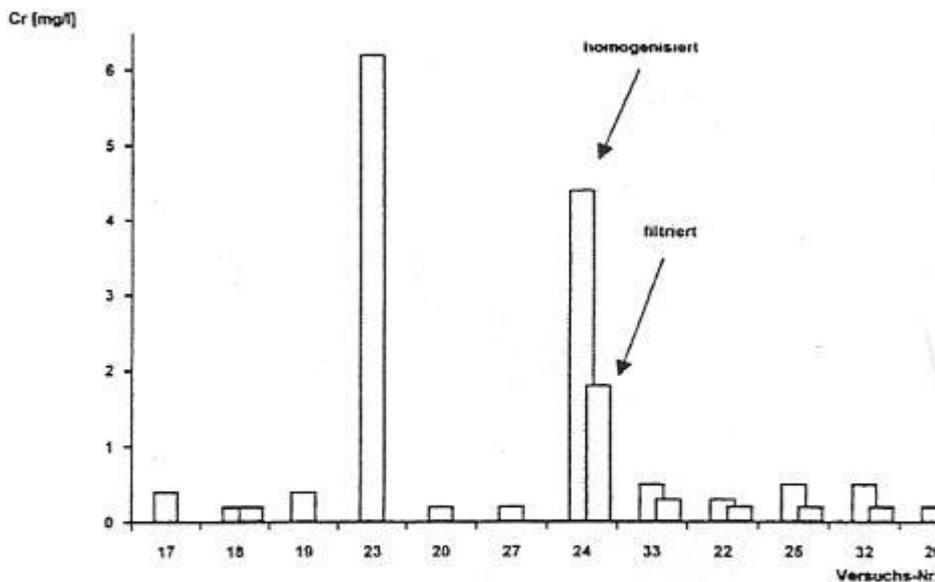


Abb. 3: Chromgehalt - Ablauf Nachneutralisation.
Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Bei Versuch 23 wurden zur Abwasserbehandlung keine Eisensalze eingesetzt. Der dabei erhaltene Hydroxidschlamm war nicht gut absetzfähig, was sich in dem hohen Gehalt an suspendierten Chromverbindungen zeigt. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit Eisensalzzusatz durchgeführt.

Die Fällbarkeit der Chromionen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Neben dem pH-Wert hat die Abwasserzusammensetzung einen wesentlichen Einfluss auf die Fällbarkeit der Chromionen, wobei diese stark schwanken kann, was die CSB-Werte im Zulauf zum Sammelbehälter belegen. Die CSB Zulaufwerte schwankten im Untersuchungszeitraum zwischen ca. 2000 und 9000 mg/l.

Laboruntersuchungen mit verschiedenen Abwässern haben gezeigt, dass Abwässer mit hohen CSB Werten häufig schwerer zu fällen sind als solche mit niedrigeren CSB-Werten. Bessere Fällergebnisse konnten meistens erreicht werden, wenn diese Abwässer bei höheren pH-Werten getan wurden (Tab.3). Aber auch bei hohen Fäll-pH-Werten konnte nie in jedem Fall die Mindestanforderung von 1 mg Cr/l eingehalten werden, wie Versuch 24 zeigt.

CSB-Verringerung

Durch die physikalisch/chemische Fällungsreinigung mit Alkalin und Eisen(III)-salzen werden nicht nur Cr(III)-Ionen ausgefällt. Durch die Abwasserbehandlung nimmt auch die CSB-Belastung des Abwassers ab. Im Durchschnitt wurde eine Verringerung der CSB-Fracht um 60 % erreicht (Abb. 4).

Schlammanfall

Ein Nachteil der physikalisch/chemischen Fällungsreinigung ist dass dabei Schlamm anfällt, der entsorgt werden muss. Um eine Aussage über den Schlammanfall und einen evtl. bestehender Zusammenhang zwischen Schlammmenge und Fällungsmittelsatz machen zu können, haben wir den bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlamm auf der Kammerfilterpresse chargenweise entwässert und gewogen. Die im Untersuchungszeitraum erhaltenen Filterkuchen wiesen Trockensubstanzgehalte zwischen 28 und 33 % auf. Bei der Beurteilung der Trockensubstanzgehalte ist zu berücksichtigen, dass die Schlammmasse nicht immer ausgereicht hat, um die Kammern der Presse vollständig zu füllen. Dadurch war die Entwässerung der Filterkuchen nicht in allen Fällen befriedigend.

Tabelle 3:

V.-Nr.	pH	Cr mg/l		Ca(OH) ₂ g/m ³	FeCl ₃ g Fe ³⁺ /m ³	PE g/m ³
		hom.	filt.			
23	9,4	3,6	1,3	*	ohne	5,0
	10,5	0,9	0,3	*	ohne	5,0
	11,5	0,4	<0,2	*	ohne	5,0
33	10,1	2,0	1,4	600	50	5,0
	11,5	0,6	0,4	800	50	5,0

* : Kalkmilch bis zum Erreichen des pH-Wertes dosiert

PE : Polyelektrolyt

Tab. 3: Abhängigkeit der Fällbarkeit der Cr (III) - Ionen vom pH- Wert. Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Abbildung 4:

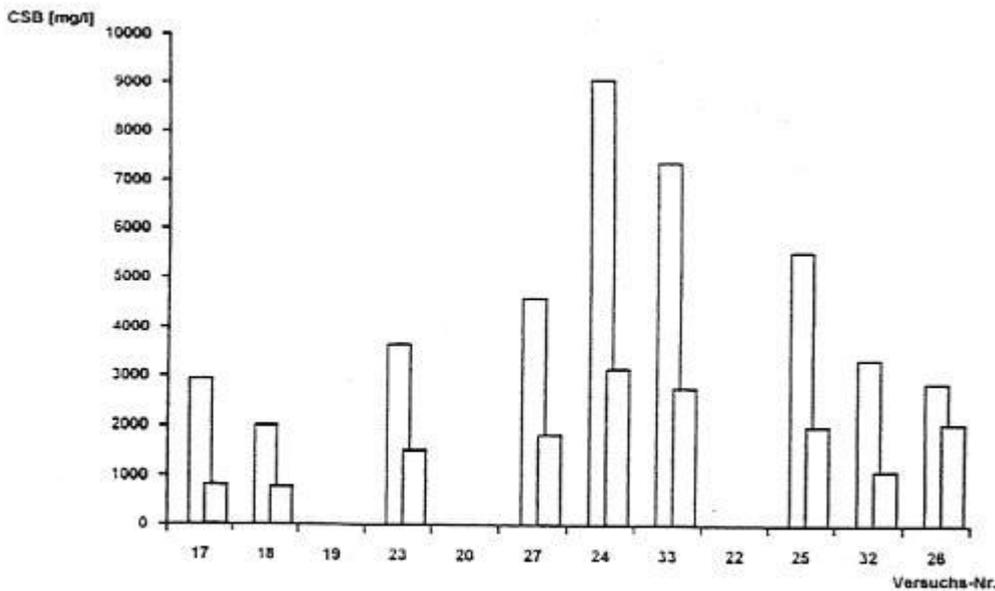


Abb. 4: CSB - Wert vor und nach der Abwasserbehandlung.
Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Der Schlammanfall ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wobei die Menge der eingesetzten Fällungs- und Flockungsmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Schlammmenge haben. Da die Abwässer sehr unterschiedlich zusammengesetzt sind, werden unterschiedliche Alkalimengen benötigt, um das Abwasser auf einen bestimmten pH-Wert einzustellen, was sich auf den Schlammanfall auswirkt. So waren z.B. bei Versuch 19 nur ca. 400 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$ erforderlich um den pH auf 11 anzuheben, während bei Versuch 22 dazu 900 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$ benötigt wurden.

Im Untersuchungszeitraum betrug der Schlammanfall bezogen auf Trockensubstanz 1,2 bis 2,7 kg pro m^3 Nasszurichtungsabwasser. Waren zur Fällung relativ geringe Kalkmengen im Bereich von 250 bis 450 g/m^3 und geringe Eisen(III)-Mengen im Bereich von 0 bis 70 $\text{g Fe}/\text{m}^3$ erforderlich, betrug der durchschnittliche Schlammanfall 1,4 kg TS/ m^3 Abwasser. Waren hingegen für eine optimale Ausfällung der Cr-Ionen höhere Kalk- und Eisen(III)-Mengen im Bereich zwischen 700 und 1000 $\text{g Kalk}/\text{m}^3$ und 74 und 128 $\text{g Fe}/\text{m}^3$ erforderlich, betrug der Schlammanfall durchschnittlich 2,3 kg TS pro m^3 Abwasser (Abb. 5).

Abbildung 5:

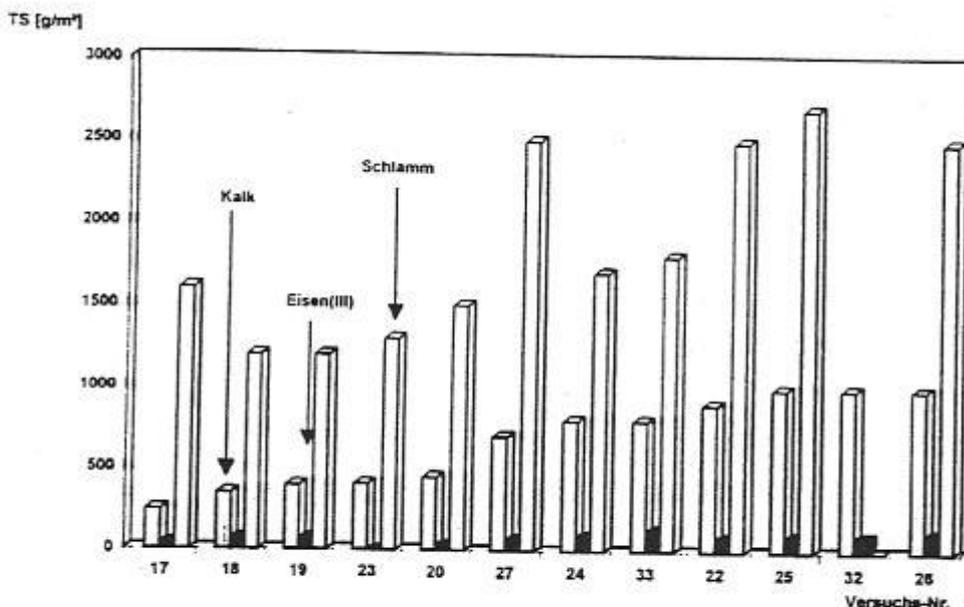


Abb. 5: Schlammfall in Abhängigkeit von der zugesetzten Fällungsmittelmenge.
Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Gemeinsame Behandlung von Chromrestflotten und Nasszurichtungsabwässern

Die bei der gemeinsamen Behandlung von Chromrestflotten und Nasszurichtungsabwasser erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4:

Tab. 4: Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung.
Abhängigkeit der Chromfällbarkeit vom pH-Wert und CSB

V.-Nr.	pH		Cr mg/l		Cr mg/l		CSB mg/l		CSB-Abnahme %
	B3	B5	hom.	filt.	hom.	filt.	B3	B5	
21	8.8	6.7	510	0.5	0.6	0.2	n. b.	n. b.	
28	10.4	9.2	321	0.4	0.4	0.3	4750	1670	65
34	9.9	8.8	496	0.5	1.2	0.3	2910	1350	54
29	9.6	8.6	460	1.1	0.7	0.4	3420	1570	54

B3 : Sammelbehälter

B5 : Ablauf Nachneutralisation

Innerhalb einer Produktionswoche fielen ca. 5 m³ chromhaltige Abwässer an. Diese wurden in einem Sammelbehälter aufgefangen. Im Untersuchungszeitraum wurden hier Chromgehalte zwischen 321 und 510 mg/l gemessen. Im Sammelbehälter wird das Abwasser mit Kalk versetzt und 2 Stunden gerührt. Das Chrommischabwasser aus der vorliegenden Oberlederproduktion ist mit Kalk gut fällbar. Werden die mit Kalk alkalisch eingestellten Abwasserproben im Labor über ein Faltenfilter filtriert,

liegen die Cr-Gehalte in den filtrierten Proben zwischen 0,4 und 1,1 mg/l (Abb. 6). Um die Absetzeigenschaften der Schlämme zu verbessern, ist auch hier die Zugabe von sekundären Fällungsmitteln und Flockungshilfsmitteln ratsam.

Tabelle 5:

Tab. 5: Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung. Schlammfall in Abhängigkeit der eingesetzten Fällungs-/ Flockungsmittelmenge

V.-Nr.	Cr mg/l B5		Ca(OH) ₂ g/m ³	FeCl ₃ g Fe ³⁺ /m ³	PE g/m ³	CSB-Abnahme g/m ³	Schlamm kg TS/m ³
	nom.	fil.					
21	0,6	0,2	*	25	8,0	n. b.	2,3
28	0,4	0,3	800	79	5,0	3080	2,9
34	1,2	0,3	900	133	5,0	1560	2,6
29	0,7	0,4	1000	49	5,0	1850	3,3

B5 : Ablauf Nachneutralisation

PE : Polyelektrolyt

* : Kalkmilch pH-abhängig dosiert

Im Ablauf der Nachneutralisation wurden im Untersuchungszeitraum Chromkonzentrationen zwischen 0,4 und 1,2 mg/l erreicht, wobei nur ein Teil der Chromverbindungen gelöst vorliegt, was die unterschiedlichen Chromgehalte vor und nach der Filtration über Faltenfilter belegen (Abb. 7).

CSB-Verringerung

Die CSB-Werte der Chrommischabwässer aus der Oberlederherstellung lagen im Untersuchungszeitraum zwischen 2910 und 4750 mg CSB/l. Durch die Fällungsreinigung wurde eine Verringerung der CSB-Werte um durchschnittlich 58 % erreicht (Abb.8).

Abbildung 6:

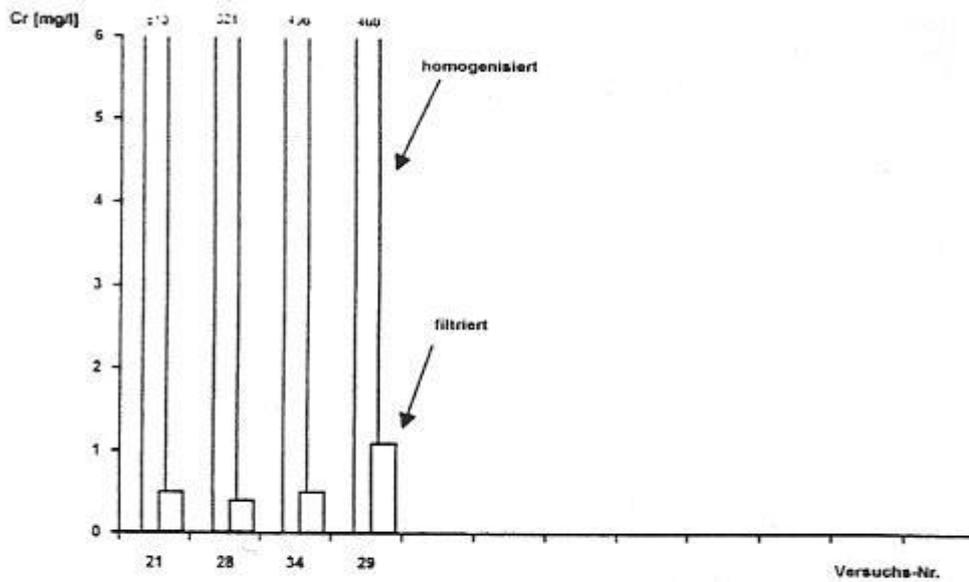


Abb. 6: Chromgehalt nach Alkalibehandlung - Sammelbehälter. Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Abbildung 7:

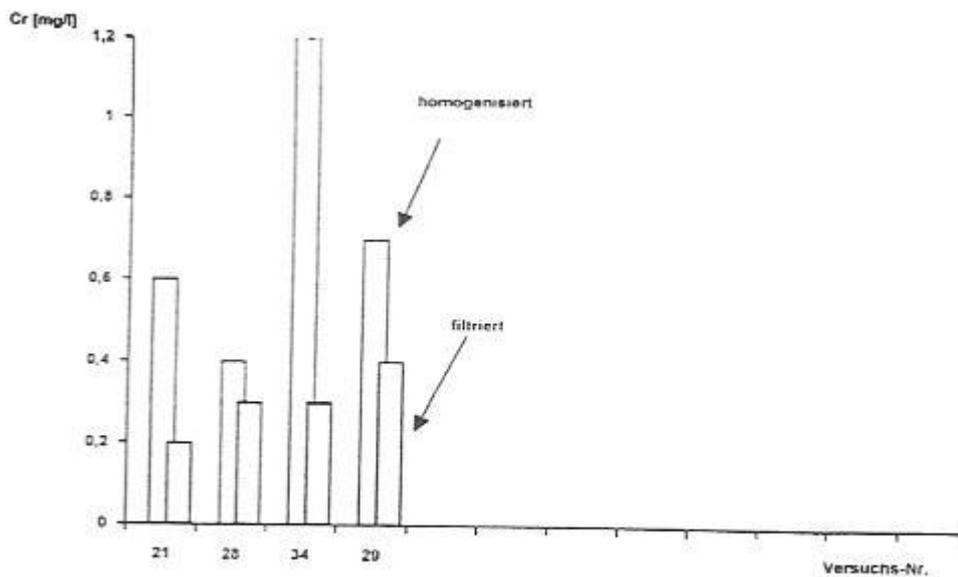


Abb. 7: Chromgehalt - Ablauf Nachneutralisation. Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Abbildung 8:

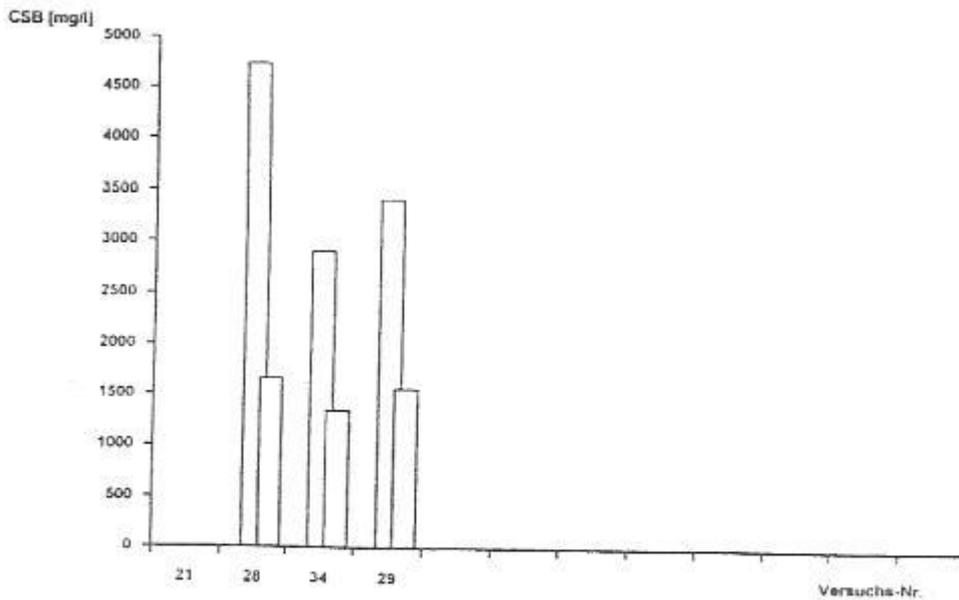


Abb. 8: CSB - Wert vor und nach der Abwasserbehandlung Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Schlammfall

Die Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung waren hier geringer als bei den untersuchten reinen Nasszurichtungsabwässern. In den Laborvorversuchen wurden für die Fällung der Cr(III)-Ionen zwischen 800 und 1000 g/m³ Kalk benötigt. Um einen gut absetzfähigen Schlamm zu erhalten, waren zwischen 25 und 130 g Fe(III)-Zusatz pro m³ Abwasser erforderlich. Im Vergleich dazu variierte bei den reinen Nasszurichtungsabwässern der Kalkbedarf zwischen 250 und 1000 g/m³. Der durchschnittliche Schlammfall betrug im Untersuchungszeitraum 2,8 kg TS pro m³ Abwasser (Abb. 9).

Zusammenfassung - Chromteilstrombehandlung

Die Chromteilströme, die bei der Oberlederherstellung in unserer Lehrgerberei anfallen, wurden 2 Jahre lang in einer Kläranlage, nach dem Prinzip der physik./chem. Fällungsreinigung behandelt. Da die Abwasserzusammensetzung produktionsbedingten Schwankungen unterliegt, wurden für jede Charge die geeigneten Fällungs- und Flockungsparameter in Laborvorversuchen im Floctester ermittelt und dann auf die Kläranlage übertragen. Im Ablauf der Kläranlage wurden die Chromgehalte und die CSB-Werte ermittelt. Wenn die im Labor ermittelten optimalen Fällbedingungen auf die Kläranlage übertragen wurden, konnte die Mindestanforderung von 1 mg Cr/l in der Regel im Ablauf eingehalten werden. In vielen Fällen verlief die Fällung nur bei hohen pH-Werten befriedigend. Außer vom pH-Wert ist das Ergebnis der Fällung auch in erheblichem Umfang von der Abwasserzusammensetzung abhängig. Bei Problemabwässern konnte auch bei Anwendung von extrem hohen pH-Werten die Mindestanforderung von 1 mg Cr/l nicht erreicht werden. Nach unseren bisherigen Erkenntnissen kann die Fällung z.B. durch hohe Fettgehalte im Abwasser beeinträchtigt werden. Da für die Herstellung von Möbelledern wesentlich höhere Fettmengen als für die Herstellung

von Oberledern benötigt werden, können hier Schwierigkeiten bei der Fällung auftreten.

Abbildung 9:

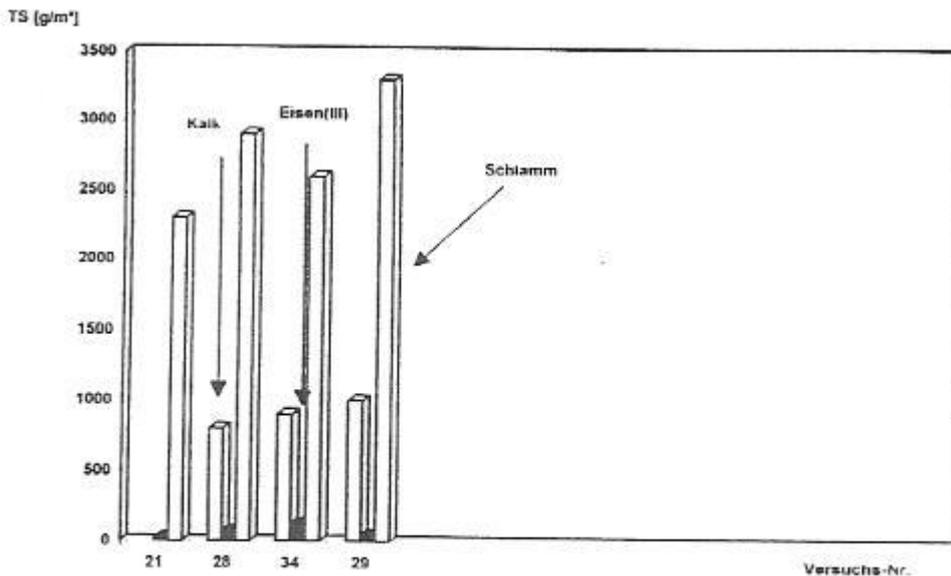


Abb. 9: Schlammfall in Abhängigkeit von der zugesetzten Fällungsmittelmenge.
Chromrestflotte und Naßzurichtungsabwasser aus der Oberlederherstellung

Probleme bereitet in unserer Anlage das Abtrennen der Schlämme und feinen Lederfasern im Fäll- und Nachneutralisationsbecken, da im Ablauf der Nachneutralisation teilweise noch abfiltrierbare Chromverbindungen vorhanden sind. Das Problem kann jedoch durch eine Filtration des Dekantates gelöst werden.

Im Routinebetrieb setzen wir zur Behandlung unserer Chromteilströme aus der Oberlederherstellung pro m³ Abwasser 1 kg Ca(OH)₂, 1 l FeCl₃-Lösung (w=0,12) und 10 g Polymer ein. Der durchschnittliche Schlammfall beträgt dabei 2,5kg TS pro m³ Abwasser.

Sulfidteilstrombehandlung

Zur Behandlung sulfidhaltiger Teilströme werden in lederherstellenden Betrieben prinzipiell 2 verschiedene Verfahren angewandt. Dabei werden Sulfidionen entweder mit Eisensalzen als Eisensulfid ausgefällt⁶ oder mit geeigneten Oxidationsmitteln oxidiert. Bei der Fällung mit Eisensalzen entstehen schwerlösliche Verbindungen (z.B. FeS, Fe(OH)₂), die je nach den behördlichen Auflagen aus dem Abwasser abgetrennt werden müssen oder in die Kanalisation mit eingeleitet werden können.

Bei der katalytischen Sulfidoxidation mit Luftsauerstoff werden die Sulfidionen in Schwefelverbindungen höherer Oxidationsstufen umgewandelt, wobei kein zusätzlicher Schlamm entsteht. Aus diesem Grund haben wir uns bei der Konzipierung unserer Kläranlage für dieses Verfahren entschieden. Aus früheren Forschungsarbeiten wissen wir, dass die Geschwindigkeit der Sulfidoxidation von verschiedenen Parametern wie Lufteintrag, pH-Wert und Katalysatormenge

abhängig ist. Die Pilotanlage der WGR wurde daher so ausgelegt, dass Verfahrensoptimierungen hinsichtlich der genannten Parameter durchgeführt werden können.

Verfahrensschema für die Sulfidbehandlung

Abbildung 10:

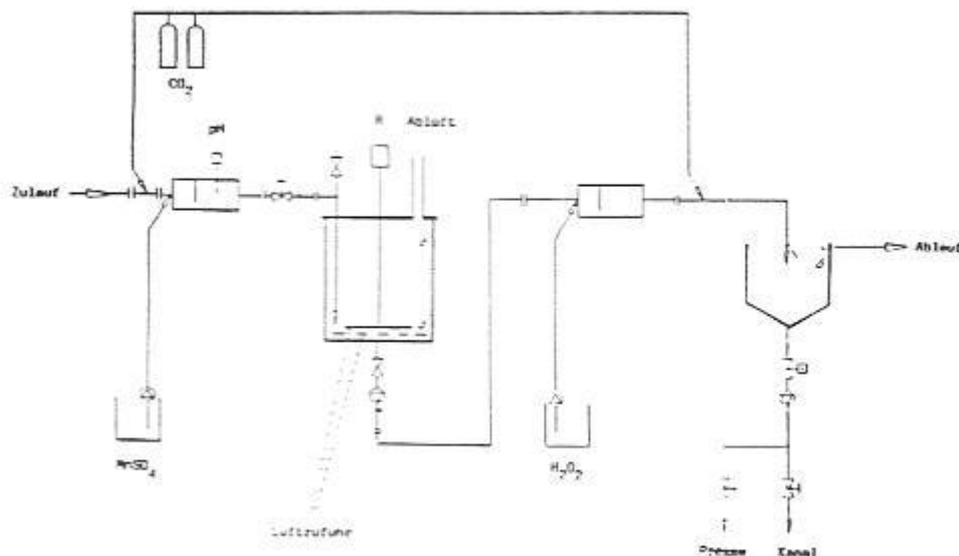


Abb. 10: Behandlungsschema - sulfidhaltiger Abwasserteilstrom

Das Verfahrensschema für die Sulfidbehandlung ist in Abb. 10 dargestellt. Die sulfidhaltigen Abwässer werden aus dem Pumpensumpf in den Behandlungstank gepumpt. Um die pH-Abhängigkeit der Sulfidoxidation untersuchen zu können, haben wir unsere Versuchsanlage so ausgelegt, dass im Zulauf zum Oxidationsbehälter pH-geregelt CO₂ zudosiert werden kann. Die Anwendung von CO₂ hat den Vorteil, dass hier keine zusätzliche Aufsalzung z.B. mit Chlorid- und Sulfationen eintritt.

Der Katalysator kann wahlweise abwassermengenproportional oder manuell in einer oder mehreren Raten zudosiert werden. Die Belüftung kann über die Rührarme und über 4 Membran-Punktbelüfter erfolgen. Die Belüftung des Oxidationsbehälters erfolgte bei der Inbetriebnahme der Anlage ausschließlich über - die Rührereinrichtung. An der Rührwelle sind 4 senkrecht zueinander angeordnete Rührarme mit 86 cm Länge angebracht. Die Rührarme sind mit 1,7 mm Bohrungen versehen, durch die die Luft austritt. Die Luft wird aus dem Druckluftleitungssystem der WGR entnommen und kann zwischen 2 und 5 bar variiert werden. Das Rührwerk ist ca. 60 cm über dem Behälterboden angebracht, so dass der Rührer erst ab ca. 3 m³ Füllvolumen in das Abwasser eintaucht. Mit dieser Anordnung konnten Absetzungen am Behälterboden nicht verhindert werden, so dass ein Umbau mit dem Ziel der besseren Durchmischung und feinblasigeren Belüftung des Beckeninhaltes erforderlich wurde. Dazu wurden am Behälterboden 4 Membran-Punktbelüfter eingebaut. Die Punktbelüfter haben einen Durchmesser von 32 cm und bedecken ca. 7 % der Fläche des Behälterbodens. Die Punktbelüfter sind geeignet für einen minimalen Lufteintrag von 3 Nm³/h und können max. mit 12 Nm³/h beaufschlagt werden; die empfohlene Luftmenge beträgt 8 Nm³/h pro Punktbelüfter. Der Lufteintrag kann somit zwischen 12 und 44 Nm³/h variiert werden. Im Oxidationsbehälter können maximal 15 m³ Abwasser behandelt werden. Bei dem maximalen Füllvolumen beträgt der Lufteintrag

über öle Plattenbelüfter somit 0,8 bis 2,9 Nm³ pro m³ Abwasser und Stunde.

Nach beendeter Oxidation wird das Abwasser in die Kanalisation abgeleitet. Wenn im Ablauf 2 mg S²⁻/l nicht eingehalten werden können, kann im Auslauf H₂O₂ zur Oxidation der Restsulfide zugegeben werden. Falls eine Schlammabtrennung erforderlich sein sollte, kann das Abwasser über den Absetzbehälter B 2 abgelassen werden.

Abhängigkeit der Sulfidoxidation vom

Versuchsdurchführung

In unserer Pilotanlage werden sämtliche sulfidhaltigen Abwässer - ab Äschern bis einschließlich Waschen nach dem Entkälken - gesammelt und anschließend oxidiert. Ablaufbedingt fallen bei uns die Äscherabwässer an einem Wochentag und die restlichen sulfidhaltigen Abwässer an dem darauf folgenden Tag an. Im Routinebetrieb werden die gesammelten Abwässer dann über Nacht oxidiert. Für den forschungsmäßigen Betrieb der Kläranlage wurde mit der Sulfidoxidation jedoch erst am nächsten Tag begonnen, um Probenahmen nach verschiedenen Oxidationszeiten zu ermöglichen. Die Sulfidgehalte wurden in Anlehnung an DIN 38405 Teil 26 in der zentrifugierten Abwasserprobe bestimmt. Die Untersuchungen wurden nach entsprechenden Vorversuchen mit einer Katalysatorkonzentration von 50 mg Mn²⁺/l bzw. 154 g MnSO₄·H₂O/m³ durchgeführt. Ein entsprechendes Volumen der Mangansulfatlösung (w=0,063) wurde nach dem Einschalten der Belüftung innerhalb einer Stunde zudosiert. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Röhreinrichtung mit 5 U/min, bewegt. Die Belüftung erfolgte über die 4 Membran-Punktbelüfter. Der Lufteintrag wurde mit einem Schwebekörpervolumenstrommessgerät ermittelt.

Besprechung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der eingetragenen Luftmenge sind in den Tab. 6 und 7 zusammengestellt. Die Geschwindigkeit, mit der die Sulfidkonzentration abnimmt, hängt von der angebotenen Luftmenge ab. Während bei einem Lufteintrag von 44 Nm³/h die Sulfidkonzentration nach 5,5 h bei 4,8 mg/l liegt, beträgt sie bei 12 Nm³ noch 284 mg/l (M 40 + 41).

Die Untersuchungen haben auch gezeigt, dass die Sulfidkonzentration dabei zunächst schnell abnimmt. Je nach Anfangssulfidkonzentration werden bei einem Lufteintrag von 44 Nm³/h Sulfidkonzentrationen unter 10 mg/l bereits innerhalb von 2,5 bzw. 5,5 h erreicht (M 41, 42 + 38). Beim Erreichen von Sulfidgehalten unter 10 mg/l sind dann jedoch unabhängig von der eingetragenen Luftmenge nur noch geringe Sulfidabnahmeraten zu verzeichnen. Bei einem Lufteintrag von 44 Nm³/h nahm die Sulfidkonzentration innerhalb von 17 h um 3,3 mg/l ab und bei einem Lufteintrag von 22 Nm³/h um 1,6 mg/l (M 38 + M 39).

Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage ist eine möglichst effiziente Umsetzung des eingetragenen Luftsauerstoffs. Die Sauerstoffausnutzung haben wir aus der eingetragenen Luftmenge und der für die Sulfidoxidation theoretisch erforderlichen Luftmenge berechnet. Dabei haben wir die für die Oxidation von Sulfid zu Sulfat stöchiometrisch erforderliche Sauerstoffmenge zugrunde gelegt. Bei einem Lufteintrag von 44 Nm³/h nach 7 h 16,2 % (M 39). Das heißt, dass lange Oxidationszeiten mit hohem Lufteintrag wirtschaftlich nicht vertretbar sind.

Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Mangankonzentration

Tabelle 6:

Tab. 6: Sufid - Teilstrombehandlung - Wasserwerkstattabwasser.
 Abnahme der Sulfidkonzentration in Abhängigkeit vom Luftertrag

V.-Nr.	Luftertrag Nm ³ /h	Anfang mg/l	S ²⁻ - Konzentration			
			2.5 h ox. mg/l	5.5 h ox. mg/l	7 h ox. mg/l	24 h ox. mg/l
M 40	12	462		284	147	3,2
M 41	44	462		4,8	4,7	
	22					2,7
M 39	22	269		3,9	3,7	
	22					2,1
M 42	44	231	2,3			
M 37	44	339				4,3
M 38	44	284		7,7	5,7	2,4

Bei allen Versuchen c(Mn²⁺)=50 mg/l

Untersuchungen verschiedener Autoren haben gezeigt, dass der Verlauf der katalytischen Sulfidoxidation von der Mangankonzentration abhängig ist, wobei bei höheren Mangankonzentrationen die Sulfidkonzentration schneller abnimmt. Praxisüblich werden zwischen 50 und 100 mg Mn/l Abwasser eingesetzt. Die Untersuchungen in unserer Versuchsanlage haben gezeigt, dass auch bei einer Verdoppelung der Mangankonzentration von 50 auf 100 mg /l in Abhängigkeit vom Anfangssulfidgehalt und der eingetragenen Luftmenge Oxidationszeiten zwischen 9 und 24 Stunden bis zum Erreichen von Sulfidkonzentrationen um 2 mg/l erforderlich waren. Im Routinebetrieb werden wir die Oxidation mit 50 mg Mn/l durchführen, da in unserem Fall die Möglichkeit besteht, die Behandlung über Nacht laufen zu lassen. Die ablaufbedingt über einen Zeitraum von 2 Tagen gesammelten Abwässer werden chargenweise abgearbeitet. Die Mangansulfatlösung wird erst zugegeben, wenn der Sammelvorgang abgeschlossen ist. Sie wird innerhalb einer Stunde zudosiert. Die Belüftung wird vor der Mn²⁺-Zugabe eingeschaltet. Bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Mangankonzentration wurde soviel Mangansulfatlösung (w=0,063) zudosiert, dass sich im Abwasser eine Mn²⁺-Konzentration von 50 bzw. 100 mg/l einstellte.

Oxidation der Restsulfide

Tabelle 7:

Tab. 7 Sulfid - Teilstrombehandlung - Wasserwerkstattabwasser.
Abhängigkeit der Sauerstoffausnutzung vom Lufteintrag

V.-Nr.	Lufteintrag Nm ³ /h	Zeit h	S ²⁻ -Fracht kg	Luftbedarf* (berechnet) Nm ³	Lufteintrag Nm ³	O ₂ -Ausnutzung %
M 40	12	2,4	6,0	42,6	288	14,8
M 41	44	7	4,6	32,7	308	10,6
	22	plus 17			plus 374	4,8
M 39	22	7	3,5	24,9	154	16,2
	22	plus 17			plus 374	4,7
M 42	44	2,5	2,8	19,9	110	18,1
M37	44	24	4,7	33,4	1056	3,2
M38	44	7	4,0	28,4	308	9,2
		plus 17			plus 748	2,7

Bei allen Versuchen: c(Mn²⁺) = 50 mg/l * 1 kg S²⁻ = 7,1 Nm³ Luft

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Sulfidoxidation vom Lufteintrag haben gezeigt, dass bei einem hohen Lufteintrag innerhalb von 2,5 - 7 Stunden Sulfidgehalte unter 5 mg/l erreicht werden können, während zum Erreichen von 2 mg/l wesentlich längere Oxidationszeiten erforderlich sind. So waren z. B. bei Versuch M 39 154 Nm³ Luft nötig, um die Sulfidkonzentration von 269 auf 3,7 mg/l abzusenken, während ein weiterer Lufteintrag von 374 Nm³ nur noch eine Abnahme auf 2,1 mg/l bewirkte. In einer früheren Veröffentlichung¹⁰ haben wir vorgeschlagen, anschließend an die katalytische Sulfidoxidation eine Oxidation der Restsulfide mit Wasserstoffperoxid durchzuführen, um den Energiebedarf zu senken. Zum damaligen Zeitpunkt war ein Sulfidwert von 10 mg/l im Gesamtabwasser einzuhalten. Durch Zusatz von ca. 1 l H₂O₂ pro m³ Abwasser war dieser Grenzwert in der Regel einzuhalten. Diese Verfahrensweise haben wir im Hinblick auf die neue gesetzliche Anforderung von 2 mg S²⁻/l im Teilstrom überprüft. Dabei hat sich gezeigt, dass H₂O₂ - bezogen auf die Restsulfidkonzentration - in hohem stöchiometrischen Überschuss zudosiert werden muss, um die Mindestanforderung von 2 mg/l einhalten zu können. Da H₂O₂ nicht spezifisch mit Sulfidionen reagiert und im Sulfidteilstrom noch andere oxidierbare Verbindungen enthalten sind, sind wirtschaftlich nicht mehr vertretbare H₂O₂-Mengen nötig. Pro m³ Abwasser mussten bis zu 51 H₂O₂ zugesetzt werden. Zunächst war geplant H₂O₂ im Ablaufrohr zuzusetzen. Dabei zeigte sich jedoch, dass bei der Reaktion mit dem H₂O₂ das Abwasser in der Rohrleitung stark schäumt. Dadurch wird die Ablaufmengenmessung gestört, so dass wir dazu übergegangen sind, bei Bedarf H₂O₂ nach der katalytischen Oxidation direkt in den Oxidationsbehälter zu dosieren.

Abhängigkeit der Sulfidoxidation vom pH-Wert

Die Pilotanlage ist so konzipiert, dass im Zulauf zum Oxidationsbehälter CO₂ pH-geregelt zudosiert werden kann. Bei unseren Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit haben wir einen pH-Wert zwischen 10 und 11 im Sulfidteilstrom angestrebt, da bei pH-Werten unter 10 die Gefahr besteht, dass giftiger Schwefelwasserstoff entweicht. Das Abwasser wird aus dem Pumpensumpf mit einer Förderleistung von 18 m³/h in den Oxidationsbehälter gepumpt, wodurch die Verweilzeit in der Mischkammer sehr kurz ist. Diese hohe Pumpleistung ist aber notwendig, um beim Entleeren der Fässer ein Überlaufen des Kanalsystems zu vermeiden.

Es hat sich gezeigt, dass die pH-Einstellung mit CO₂ in den stark alkalischen Äscherabwässern

innerhalb der kurzen Verweilzeit in der Mischkammer nicht möglich ist. Im Sulfidteilstrom wurde bei pH-geregelter CO₂-Dosierung nur eine pH-Absenkung von 12,5 auf 11,5 erreicht. Bei pH 11,5 verlief die anschließende Oxidation annähernd gleich schnell wie bei pH 12,5 d.h., eine pH-Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit war in diesem Bereich nicht festzustellen.

Um eine deutlichere pH-Abnahme zu erreichen, wurde bei der nächsten Versuchsanordnung CO₂ direkt über das Rührwerk eingeleitet und nicht mehr über die Mischkammer im Zulauf dosiert. Um den pH von 12,5 auf 10,5 abzusenken, waren hier pro m³ Abwasser ca. 2 kg CO₂ erforderlich. Die Versuchsbedingungen wurden gleich gewählt wie bei den Versuchen ohne CO₂. Der Luft- und CO₂-Eintrag erfolgte bei diesen Versuchen über das Rührwerk. Eine schnellere Sulfidabnahme war jedoch auch bei pH 10,5 nicht zu verzeichnen. Nach Beendigung des Versuchs hat es sich jedoch gezeigt, dass die Lufteintragslöcher im Rührwerk durch gebildetes Calciumkarbonat stark verkrustet waren. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass der Lufteintrag geringer war als bei den Versuchen ohne CO₂.

Wenn vor dem Ableiten der oxidierten Abwässer in die Kanalisation eine pH-Einstellung erforderlich ist, so kann diese ebenfalls mit CO₂ durchgeführt werden. Bei diesen Versuchen erfolgte die CO₂-Dosierung über eine Mischkammer im Ablaufrohr des Oxidationsbehälters. Die pH-Einstellung im Ablauf war im Gegensatz zur pH-Regulierung im Zulauf, wo extreme pH-Unterschiede zwischen den einzelnen Prozessabwässern auftreten, problemlos möglich. Im oxidierten Sulfidteilstrom waren pro m³ Abwasser ca. 2 kg CO₂ notwendig, um den pH von ca. 12 auf ca. 10 abzusenken.

Probleme bei der Sulfidbestimmung

Die Sulfidionen wurden gemäß DIN 38 405 Teil 26 „Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids“, bestimmt. Danach müssen vor der S² Bestimmung suspendierte Feststoffe und schwerlösliche Sulfide über 0,45 µm Membranfilter abgetrennt werden. Bei der Filtration unserer sulfidhaltigen Abwässer waren die Membranfilter selbst bei Anwendung der Druckfiltration sehr schnell verstopft. Deshalb haben wir die Abwasserproben vor der S²Bestimmung zentrifugiert. Gemäß DIN 38 405 muss das Filtrat mit Ascorbatlösung stabilisiert werden und möglichst bald, spätestens nach 24 Stunden, untersucht werden. Nach unseren Untersuchungen hat die Probenvorbereitung einen deutlichen Einfluss auf das Ergebnis der Sulfidbestimmung in den oxidierten Abwasserproben. Dabei lagen die Sulfidgehalte stets höher, wenn die zentrifugierten Proben mit Ascorbatlösung stabilisiert wurden. Außerdem kam es vor, dass in den stabilisierten Proben der Sulfidgehalt innerhalb der erlaubten Untersuchungsfrist von 24 Stunden zunahm. Wurden die zentrifugierten Proben ohne Ascorbatzusatz sofort im Labor analysiert wurden niedrigere Sulfidwerte ermittelt (Tab. 8).

Nach unseren Erfahrungen kann in den oxidierten Abwasserproben eine Rückbildung der Sulfide eintreten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn die Abwasserproben nicht direkt am Ort des Anfalls untersucht werden können und die Proben im beauftragten Labor nicht sofort nach dem Eingang analysiert werden.

Tabelle 8:

Tab.8 Abhängigkeit der Sulfidgehalte von der Probenvorbehandlung

Abwasserprobe	mg S ² /l	
	stabilisiert	nicht stabilisiert
sofort bestimmt	2,3	1,0
nach 17 h	10,0	-
sofort bestimmt	1,5	1,2
sofort bestimmt	3,1	0,5
sofort bestimmt	5,5	0,1

Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand halten wir die Sulfidbestimmung gemäß DIN 38405 Teil 26 in den oxidierten Abwasserproben für problematisch, da sie von verschiedenen Faktoren wie z.B. der Probenvorbehandlung in erheblichem Maß abhängig ist. Im Routinebetrieb ermitteln wir die Sulfidkonzentration mit einem Schnelltest. Dabei wird das aus der angesäuerten Abwasserprobe freigesetzte H₂S an einem Bleiacetatpapier umgesetzt. Die quantitative Auswertung erfolgt über die Farbintensität des gebildeten braunen Bleisulfids. Der von uns angewandte Schnelltest deckt einen Bereich von 0 bis 5 mg S²/l ab. Wir haben über einen Zeitraum von mehreren Wochen den Schnelltest mit der DIN-Methode verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass eine aus unserer Sicht gute Übereinstimmung der Werte mit der DIN Methode erreicht wird, wenn die oxidierten Abwasserproben sofort und ohne Ascorbatzusatz analysiert werden (Tab. 9). Im Routinebetrieb wenden wir daher diesen Schnelltest an, um das Erreichen der Mindestanforderung von 2 mg S² pro l Abwasser vor der Ableitung in die Kanalisation zu prüfen.

Tabelle 9:

Tab. 9: Vergleich der Sulfidbestimmungsmethoden

Untersuchungsmethode	mg S ² /l						
In Anlehnung an DIN 38405 Teil 26	2,3	0,6	0,9	1,8	0,6	0,6	
Schnelltest	2,5	0,5	1,0	0,5	2,5	0,5	

Zusammenfassung - Sulfidteilstrombehandlung

In einer Pilotanlage zur Teilstrombehandlung des sulfidhaltigen Gerbereiabwassers wurde die Abhängigkeit der Sulfidoxidation von der Katalysatormenge, dem Lufteintrag und dem pH-Wert

untersucht. Die Geschwindigkeit, mit der die Sulfidkonzentration abnimmt, ist von der eingetragenen Luftmenge abhängig. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sulfidkonzentration anfänglich schnell abnimmt und dann nur noch eine langsame Abnahme erfolgt. Bei hohem Lufteintrag (44 Nm³/h) haben wir in unserer Anlage Sulfidkonzentrationen von ca. 5 mg/l innerhalb von ca. 7 Stunden erreicht. Dabei betrug die Sauerstoffausnützung ca. 10 %. Eine zusätzliche Belüftung über Nacht konnte den Sulfidgehalt nur noch geringfügig auf ca. 2,5 mg/l verringern. Von der über Nacht eingetragenen Luft wird nur wenig für die Sulfidoxidation verbraucht, so dass die Sauerstoffausnützung bezogen auf die gesamte eingetragene Luftmenge stark abnimmt. Wenn die Belüftung über Nacht mit geringem Lufteintrag (12 Nm³/h) erfolgt, beträgt die Sauerstoffausnützung 14,8 %.

An 2 Wochentagen fallen bei uns insgesamt 15 m³ sulfidhaltige Abwässer an, die in einer Charge abgearbeitet werden. Bei diesem geringen Abwasseranfall ist es günstiger, die erforderliche Luftmenge über Nacht einzutragen, als mit höherem Lufteintrag und kürzeren Oxidationszeiten zu arbeiten.

Bei diesen langen Belüftungszeiten genügen relativ geringe Katalysatormengen. Im Routinebetrieb werden pro m³ Abwasser 154g MnSO₄ · x H₂O eingesetztes einer Mangankonzentration von 50 mg/l entspricht. Höhere Katalysatormengen brachten keinen Vorteil.

Wird während der Sulfidoxidation eine pH-Absenkung mit CO₂ vorgenommen, besteht die Gefahr, dass die Belüftungseinrichtungen verstopfen. Im Routinebetrieb arbeiten wir daher ohne pH-Absenkung.

Bei der analytischen Bestimmung der Sulfidionen in oxidierten Gerbereiabwässern bestehen erhebliche Unsicherheiten. In niedrigen Konzentrationsbereichen ist der ermittelte Sulfidgehalt von der Probenvorbehandlung abhängig. Wenn die oxidierten Abwässer nicht direkt nach der Probenahme untersucht werden, können aus den schwefelhaltigen Verbindungen teilweise wieder Sulfide gebildet werden.

Dank

Wir danken allen Mitarbeitern der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Unser besonderer Dank gilt Frau Maier für die Durchführung der analytischen Untersuchungen und Herrn Fleischer für die Betreuung der Technikumsversuche. Ihre Hinweise und Anregungen haben wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Außerdem möchten wir uns bei Frau Scheck, Frau Knapp, Herrn Herrmann und Herrn Yaldir für ihre Mithilfe bedanken.

Dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit.

Literatur

1. Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer, Rahmen-AbwasserVwV vom 25. November 1992, Banz. Nr.233b vom

11.12.1992

2. Wasserhaushaltsgesetz vom 23. September 1986 (BGBl. I S. 1529,1654), zuletzt geändert durch das Gesetz vom 26. August 1992 (BGBl. IS. 1564)
 3. Feikes, L: 60 Jahre Chromrückgewinnung. Das Leder 33, (1982), 84
 4. Germann, H.-R: Teilstrombehandlung von chromhaltigen Gerbereiabwässern im Hinblick auf die Grenzwerteinhaltung und den Schlammanfall durch chemische und zusätzliche physikalische Methoden. Diplomarbeit (1993), Fachhochschule für Technik und Wirtschaft in Reutlingen Fachbereich Chemie
 5. Labor-Floc-Tester, Hoelzle & Chelius Bereich Aqualytic, D63263 Neu-Isenburg
 6. Wolff, J.: Beseitigung des Sulfidschwefels und Neutralisation des Abwassers mit Eisensulfat. Das Leder 21, (1970), 90
 7. Ummarino, G.: Rimozione dei solfurimediante ossidazione catalitica. Cuoio Pelli Materie Concianti 64, (1988), 278
 8. Gauglhofer, J.: Die katalytische Sulfidoxidation mit Mangan als Katalysator. Leder und Häutemarkt 29, (1977), 184
 9. Didier*-Membran-Punktbelüfter, Didier Filtertechnik D 67304 Eisenberg/Pfalz
 10. Schmid, G., Schubert, B.; Pauckner, W.: Untersuchungen über den Einsatz eines Schlaufenreaktors zur Beseitigung von Schadstoffen aus Gerbereiabwässern. Das Leder 32,(1981), 84
 11. AqualyticR-Test Kit Schwefelwasserstoff und leicht flüchtige Sulfide, Hoelzle & Chelius Bereich Aqualytic, D 63263 Neu-Isenburg
-

Kategorien:

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

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/teilstrombehandlung_sulfid_-_und_chromhaltiger_gerbereiabwaesser_aus_dem_jahre_1995

Last update: **2019/05/02 18:30**

