

Untersuchungen zur Entkalkung mit Kohlendioxid

H.-P. Germann und A. Hummel

Zusammenfassung

Untersuchungen zur Entkalkung mit Kohlendioxid

Es wurde die Kohlendioxidentkalkung bei Blößen einer höheren Spaltstärke von 4,5-5,0 mm untersucht. Eine alleinige Entkalkung mit Kohlendioxid führte nicht zum Erfolg, erst die Kombination mit einem ammoniumsalzhaltigen Entkalkungsmittel zeigte die gewünschte Entkalkungswirkung. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass sich die Ammoniumfracht der Entkalkungsflotte erheblich verringern lässt. Die fertigen Leder wiesen keine Qualitätseinbußen auf gegenüber Ledern einer Entkalkung ohne Kohlendioxid.

Summary

Investigations on Deliming with Carbon Dioxide

The carbon dioxide deliming of pelts of a higher Splitting substance of 4.5-5.0 mm was investigated. A sole deliming with carbon dioxide did not lead to success, only in combination with an ammonium-salt based deliming agent was the desired deliming action shown. In this context it could also be demonstrated that the ammonium loading of the deliming float allowed itself to be considerably reduced. The finished leathers exhibited no losses in quality compared with leathers of a deliming without carbon dioxide.

Einleitung

Aufgrund der steigenden Anforderungen für das Einleiten von Abwasser in Gewässer und der Probleme mit Ammoniumverbindungen bei der biologischen Klärung bereitet der Ammoniumgehalt des Gerbereiabwassers zunehmend Schwierigkeiten. Bei der Lederherstellung gilt neben dem Hauteiweiß selbst der Verfahrensschritt der Entkalkung als Haupteintragsquelle von Ammonium. Dabei hat sich der Einsatz von Ammoniumsalzen in der Entkalkung sehr bewährt, da diese zum einen sehr preiswert sind und zum anderen eine schnelle und einwandfreie Entkalkung ermöglichen. Neben den Ammoniumsalzen stehen heute auch ammoniumfreie Entkalkungsmittel auf der Basis organischer Säuren oder organischer Carbonsäureester zur Verfügung, aber diese Produkte sind wesentlich teurer und ergeben bei ihrem Alleineinsatz Probleme bei der Durchentkalkung ungespaltener Blößen. Als preisgünstige Alternative zur ammoniumsalzfreien Entkalkung wird seit einiger Zeit der Einsatz von Kohlendioxid in Gasform vorgeschlagen. Aus diesem Grund wurden an der Westdeutschen

Gerberschule Reutlingen im Rahmen eines Forschungsprojektes Untersuchungen vorgenommen, die das Ziel hatten, den Einsatz von gasförmigem Kohlendioxid in der Entkalkung zu prüfen. Gleichzeitig sollten die Versuche zeigen, ob durch die Verwendung von Kohlensäure (CO₂) der Ammoniumgehalt des Abwassers entscheidend verringert werden kann.

Abbildung 1: Calciumgehalt in den Blößenproben der Vorversuche im Mixer

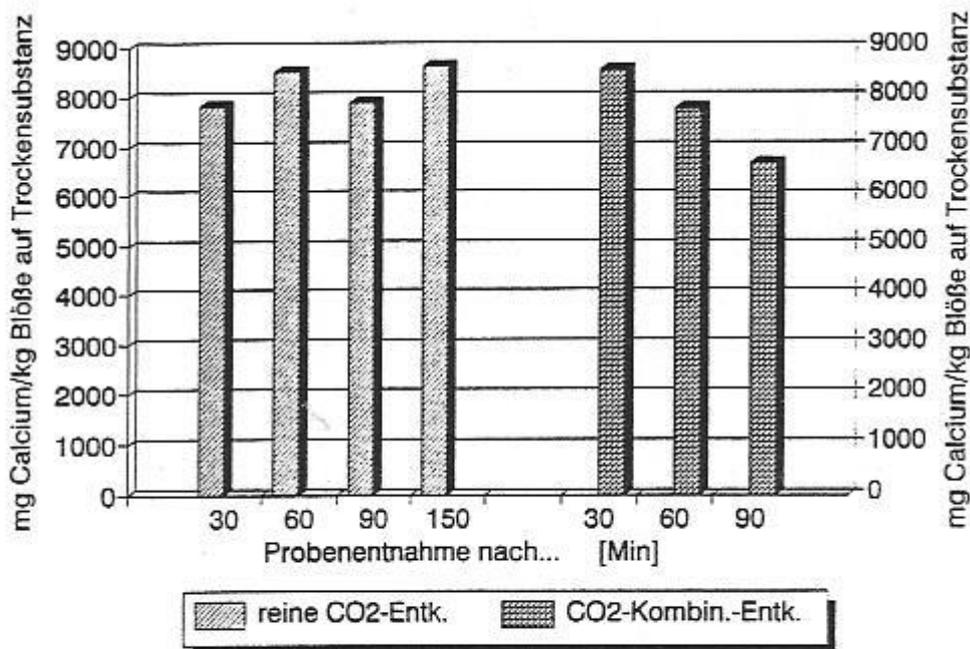


Abb. 1 Calciumgehalt in den Blößenproben der Vorversuche im Mixer

Grundsätzlich besteht ein großer Unterschied darin, ob gespaltene oder ungespaltene Blößen entkalkt werden sollen. Je dünner die Blößen gespalten sind, desto einfacher und schneller geht die Entkalkung vonstatten. Bei höherer Spaltstärke und insbesondere bei ungespaltenen Blößen kann die Entkalkung größere Schwierigkeiten bereiten, da zur Entfernung des Calciums in der Mittelschicht eine gute Diffusion notwendig ist. So zeigen die Ergebnisse anderer Untersuchungen, dass gespaltene Rindsblößen (ca. 1,5 mm und 2,5-2,8 mm) bei einem alleinigen Einsatz von CO₂ in der bisher in der Gerberei dafür vorgegebenen Zeit ausreichend entkalkt werden können. Soll aber das CO₂ als alleiniges Entkalkungsmittel bei Blößen höherer Spaltstärke oder ungespaltenen Blößen eingesetzt werden, verlängert sich die Entkalkungsdauer auf ein Vielfaches, wodurch der konventionelle Betriebsablauf empfindlich gestört wird.

Versuchsparameter

Für unsere Versuche verwendeten wir Narbenspaltblößen von süddeutschen Kühen der Gewichtsklasse 30-39,5 kg und einer Spaltstärke von 4,5-5,0 mm zur Herstellung von Oberleder. Die ersten Vorversuche wurden in einem unserer Versuchsmixer (Fassungsvermögen 0,5 m³) mit jeweils 10 Hälsen durchgeführt, die Hauptversuche dagegen mit jeweils 17-18 ganzen Häuten in einem Y-

geteilten Dosematen von 2 m³ Volumen. Das gasförmige CO₂ wurde von Druckflaschen entnommen und unter atmosphärischem Druck dem Mixer über den Kreislauf der umgepumpten Flotte zugeleitet sowie beim Dosematen über die Mischvorrichtung eingeleitet. Durch Lagern der CO₂-Flaschen auf einer Waage konnte das Gewicht des verbrauchten CO₂ bestimmt werden. Während der ganzen Einleitungszeit des CO₂ wurden im Abstand von fünf Minuten jeweils der pH-Wert und die Temperatur festgehalten sowie in bestimmten Zeitintervallen jeweils eine Blößenprobe zur Bestimmung des Calciumgehaltes in der Blöße entnommen. Überprüft wurde der Entkalkungsprozess durch Schnittproben mit Phenolphthalein und einem Universalindikator.

Durchführung der Versuche

Vorversuche

In unseren ersten Vorversuchen wurde entsprechend den oben angegebenen Versuchsparametern das CO₂ zuerst als alleiniges Entkalkungsmittel in einer

100%igen Flotte eingesetzt. Hier erkannten wir sehr schnell, dass bei einer Blößenstärke von 4,5-5,0 mm eine erfolgreiche Entkalkung und Beize in der üblichen Zeit nicht zu erreichen war. Der Hautquerschnitt zeigte selbst nach 150 Minuten CO₂-Dosierung im Inneren noch eine Zone von etwa einem Sechstel der Gesamtstärke, die mit Phenolphthalein rot anfärbbar war.

Zur Reduzierung der Entkalkungsdauer versuchten wir als nächstes, das CO₂ mit einem konventionellen Entkalkungsmittel zu kombinieren. Dabei kam ein Produkt⁷ auf der Basis von organischen Dicarbonsäuren und ca. 50% Ammoniumsalzen zur Anwendung. Gearbeitet wurde unter den gleichen Bedingungen wie beim alleinigen CO₂-Einsatz, nur mit dem Unterschied, dass nach 30-minütigem CO₂-Vorlauf 1 % des Entkalkungsmittels zugegeben wurde. Im Vergleich zum alleinigen CO₂-Einsatz zeigte der Hautquerschnitt der Blößen bereits nach 60 Minuten mit Phenolphthalein bis auf ein Sechstel Durchentkalkung. Nach 90 Minuten war der Schnitt farblos und die Blößen schön verfallen.

Die Analysen der in Abständen von jeweils 30 Minuten entnommenen Blößenproben ergaben eine kontinuierliche Abnahme des Calciumgehaltes um ca. ein Viertel nach 90 Minuten, während bei der reinen CO₂-Entkalkung keine Abnahme des Calciumgehaltes festgestellt werden konnte (vgl. Abb. 1). Bezogen auf das Blößengewicht lag der Verbrauch an CO₂ im Versuch bei der reinen CO₂-Entkalkung bei 17% und bei der kombinierten Entkalkung bei 8%.

Hauptversuche

Aufbauend auf die Erkenntnisse der Vorversuche wurden die Hauptversuche mit ganzen Häuten im Y-geteilten Dosematen durchgeführt. Da eine CO₂-Entkalkung bei dem vorliegenden Blößenmaterial von 4,5-5,0 mm Stärke nur in Kombination mit 1 % eines konventionellen Entkalkungsmittels zum Erfolg führte, war das Ziel der weiteren Versuche eine Beschleunigung des Entkalkungsprozesses bei gleichzeitiger Verringerung des Entkalkungsmittelzusatzes, um den Ammoniumgehalt im Abwasser soweit wie möglich zu verringern.

In den nächsten Versuchen wurde daher der Anteil des Entkalkungsmittels von 1 % auf 0,5% und schließlich auf 0,25% reduziert und die Flotte von 100% auf 70% verringert. Der erste Hauptversuch

wurde nach den gleichen Bedingungen wie bei dem kombinierten Entkalkungsverfahren im Vorversuch durchgeführt. Als einzige Parameter wurden die Einsatzmenge des Entkalkungsmittels von 1 % auf 0,5% verringert sowie für die Beize ein Beizmittel für den schwach sauren pH-Bereich eingesetzt. Hierbei reduzierte sich zwar die Durchentkalkungsdauer auf 75 Minuten, die Abnahme des Calciumgehaltes in der Blöße lag jedoch nur bei 10-15%. Auch eine Verlängerung der Entkalkungsdauer auf 90 Minuten brachte keine Verbesserung der Calciumwerte. An CO₂ wurden 6% verbraucht.

Eine weitere Verringerung des Entkalkungsmittelzusatzes auf 0,25% und dafür dessen Zusatz schon nach 15 Minuten CO₂-Dosierung ergab eine erhebliche Verschlechterung, wobei sich auch nach 120 Minuten Entkalkungsdauer der Hautquerschnitt in der Mitte noch zu einem Sechstel mit Phenolphthalein rot anfärbte. Um den erreichten pH-Wert in den Innenzonen der Blößen besser differenzieren zu können, wurde ab diesem Versuch neben dem Indikator Phenolphthalein zusätzlich ein Universalindikator verwendet. Dieser Indikator kann einen pH-Bereich von 3-10 anzeigen, d.h. auch pH-Werte unter 8,2, die mit Phenolphthalein nicht mehr identifizierbar sind. Dabei zeigte sich, dass noch ca. 50% des Hautquerschnittes im Inneren der Blöße bei ca. pH 8 lagen, während die Außenbereiche auf pH 6-7 neutralisiert waren.

In einem weiteren Versuch wurde der Einsatz von 0,25% des Entkalkungsmittels beibehalten, dieses jedoch flottenlos für 15 Minuten im Vorlauf eingesetzt. Die Schnittprüfung mit dem Universalindikator zeigte schon nach dieser kurzen Zeit zu 20% in den Außenzonen des Hautquerschnittes einen pH-Wert von 7 und im Inneren einen Wert von 10. So konnte durch den flottenlosen Vorlauf des Entkalkungsmittels die Blöße für eine bessere Diffusion der Kohlensäure in das Innere vorbereitet werden. Anschließend wurden 70% Wasser zugegeben und die CO₂-Dosierung gestartet. Nach 60 Minuten Entkalkungsdauer zeigte sich nur noch ein schmaler Streifen des Hautquerschnittes als nicht neutralisiert. Bei der Schnittprüfung nach 90 Minuten war der gesamte Hautquerschnitt mit Phenolphthalein farblos. Die gleichzeitige Kontrolle mit dem Universalindikator bestätigte dies, da auch hier ein einheitlicher pH-Wert von 6 angezeigt wurde. Insgesamt wurden bei diesem Versuch 8,9% CO₂ verbraucht, und der Calciumgehalt sank um 15-20%.

Abbildung 2: Calciumgehalt von Blößen und Wet-blue

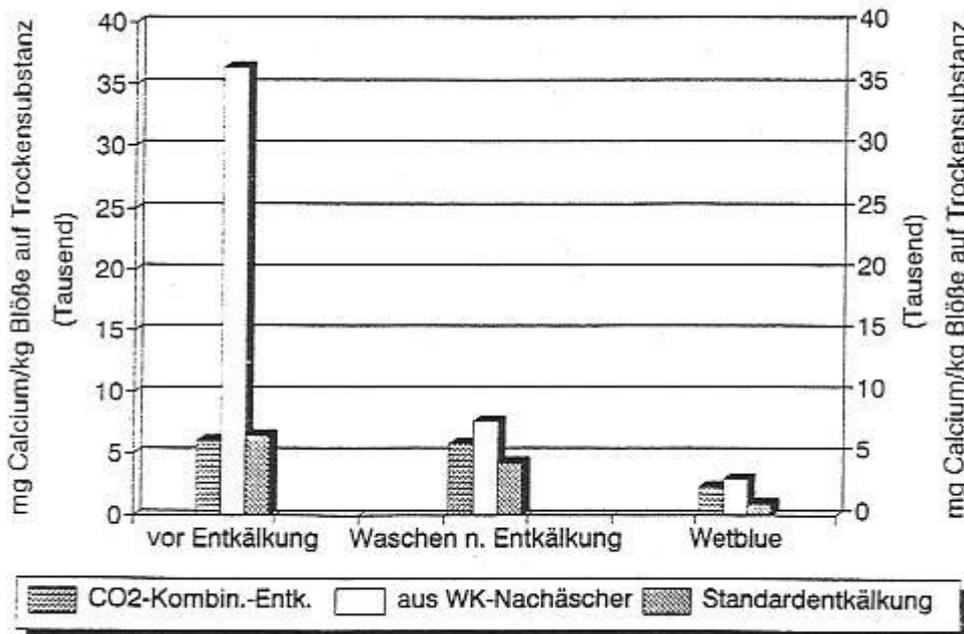


Abb. 2 Calciumgehalt von Blößen und Wet-blue

Es zeigte sich also, dass die Arbeitsweise mit Vorlauf des ammoniumsalzhaltigen Entkalkungsmittels klare Vorteile bringt, denn sowohl die Entkalkungsdauer als auch der Restcalciumgehalt der Blößen konnten dadurch verringert werden.

Im nächsten Versuch wurde der Vorlauf des Entkalkungsmittels nicht flottenlos, sondern mit einer Flotte von 70% Wasser durchgeführt. Die anderen Bedingungen blieben gegenüber dem vorhergehenden Versuch konstant. Diese Arbeitsweise erbrachte jedoch keine Vorteile, sondern führte wieder zu einer Verlängerung der Entkalkungsdauer auf 125 Minuten. Hiermit wurde deutlich, dass die Konzentration beim Vorlauf des Entkalkungsmittels eine entscheidende Rolle spielt.

Vergleichende Calciumbestimmungen

Parallel zu den Calciumbestimmungen der CO₂-Kombinationsentkalkung wurde auch der Calciumgehalt der Blößen einer Standardentkalkung ohne CO₂ (Einsatz von 2% des Entkalkungsmittels) zum Vergleich mit untersucht. Hierbei ergaben sich nach der Entkalkung und Beize in der Regel niedrigere Restcalciumgehalte als bei den entkalkten Blößen der CO₂-Kombinationsentkalkung. Um die im Vergleich zur Standardentkalkung höheren Restcalciumwerte der CO₂-Kombinationsentkalkung besser verstehen zu können, wurden bei dem letzten Versuch Blößen, die zuvor in einem Weißkalknachäscher behandelt worden waren und demzufolge einen um den Faktor 5-6 höheren Calciumgehalt aufwiesen, in derselben Flotte mit entkalkt.

Es zeigte sich, dass nach der Durchentkalkung (Probenentnahme: Waschprozess nach der Entkalkung und Beize) der Calciumgehalt dieser Blößen um ca. 80% verringert werden konnte, auf einen Wertebereich der in etwa dem Restcalciumgehalt der im Kombinationsverfahren mit CO₂ entkalkten Blößen entspricht (vgl. Abb. 2). Diese Beobachtung stützt die Vermutung, dass die CO₂-Entkalkung zwar überschüssiges in den Blößen eingelagertes Calciumhydroxid leicht entfernen kann, aber im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen der starken Säuren nicht in der Lage ist, den Anteil des Calciums zu entfernen, der an die Carboxylgruppen des Hautproteins Kollagen gebunden bzw. angelagert ist. Ähnliches wird auch von Christner berichtet.

Stickstoffbestimmungen

Zur Bestimmung des Ammoniumgehaltes im Abwasser wurden verschiedene Entkalkungsflotten der CO₂-Kombinationsentkalkung sowie vergleichend dazu die Flotten der Standardentkalkung auf Stickstoff untersucht. Am Beispiel des dritten Hauptversuches lässt sich ein deutlicher Vorteil für die CO₂-Entkalkung erkennen. Im Vergleich zur Standardentkalkung, deren Entkalkungsmittel ca. 50% Ammoniumsalze enthält, sinkt die Ammoniumfracht bei der CO₂-Kombinationsentkalkung (nach Entkalkung und Beize) auf ca. ein Fünftel ab (vgl. Abb. 3). Im Vergleich zur reinen Ammoniumsalzentkalkung beträgt die Ammoniumfracht sogar nur ca. ein Zehntel der dort erreichten Werte.

Abbildung 3: Stickstoffbestimmungen in der Flotte

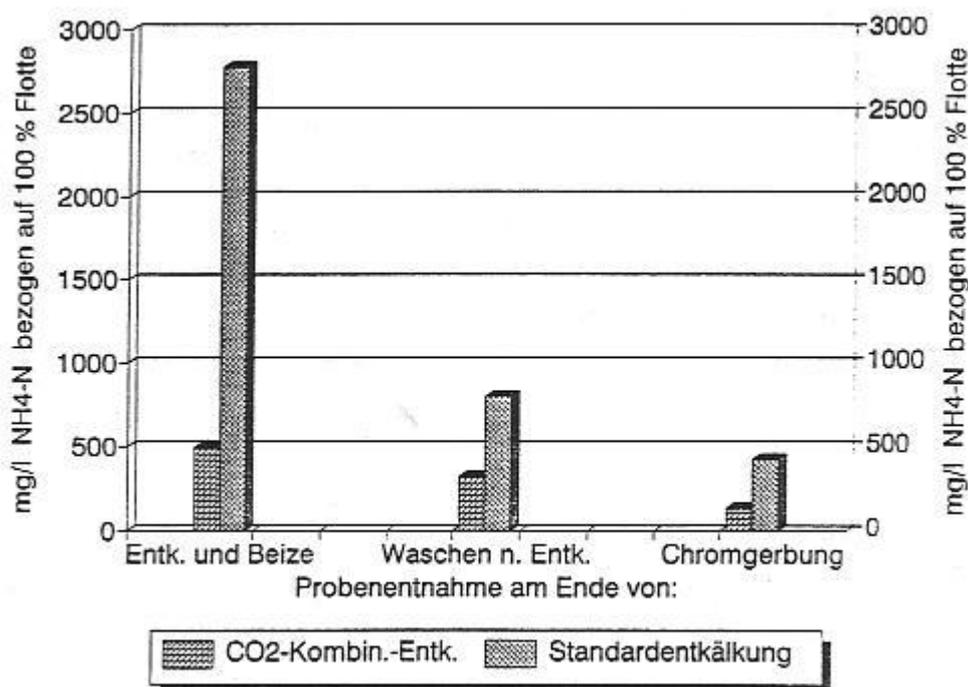


Abb. 3 Stickstoffbestimmungen in der Flotte

Eine Reduzierung der Ammoniumfracht auf Null ist jedoch auch bei einer reinen CO₂-Entkalkung nicht möglich, da zum einen ein gewisser Abbau der Eiweißsubstanz auftritt, wobei Ammonium freigesetzt wird, und zum anderen auch die Beizmittel Ammoniumsalze enthalten.

Beurteilung der Leder

Um eventuelle Einflüsse der CO₂-Kombinationsentkalkung auf die Lederqualität zu erkennen, wurden die entkalkten und gebeizten Blößen zusammen mit den Blößen der Standardentkalkung wieder einer gemeinsamen Chromgerbung unterzogen und schließlich im Rahmen der Nachgerbung, Färbung und Fettung auf Schuhoberleder weitergearbeitet.

Am Wet-blue wurden nochmals die resultierenden Restcalciumwerte bestimmt. Dabei zeigte sich, dass der Calciumgehalt zwar unter dem Einfluss der Pickelsäuren durchweg auf ca. ein Drittel des Wertes der entkalkten Blößen reduziert wird, aber im Fall der mit CO₂ entkalkten Leder immer noch etwa doppelt so hoch liegt wie bei den standardentkalkten Ledern mit 2% Entkalkungsmittel (vgl. Abb. 2).

Die physikalische Prüfung der Crustleder ergab praktisch keine wesentlichen Unterschiede bezüglich der Narbendehnfähigkeit und der Zugfestigkeit der Leder. Dagegen führte die CO₂-Kombinationsentkalkung im Vergleich zur Standardentkalkung zu einer Verbesserung der Weiterreißfestigkeit um 25-30%.

Bei der visuellen Beurteilung zeichneten sich die mit CO₂ entkalkten Leder durch eine hellere Farbe und reinere Narben aus. Eine Bildung von Kalkschatten wurde nicht beobachtet.

Zusammenfassung

Für die CO₂-Entkalkung von Blößen einer höheren Spaltstärke (4,5-5,0 mm) ist zur Beschleunigung des Entkalkungsprozesses die Mitverwendung von konventionellen ammoniumsalzhaltigen Produkten erforderlich. In unseren Versuchen konnte jedoch durch die Kombination mit CO₂ der Einsatz eines ammoniumsalzhaltigen Produktes von 2% (ohne CO₂) auf 0,25% (mit CO₂) reduziert werden. Am vorteilhaftesten erwies sich dabei die Anwendung im flottenlosen Vorlauf zur CO₂-Entkalkung. Zur Kontrolle des Durchentkalkungsgrades bewährte es sich, als Ergänzung zu dem Indikator Phenolphthalein einen Universalindikator einzusetzen, der auch eine Differenzierung im pH-Bereich zwischen 6-8 ermöglicht. Die Kombination von CO₂ und geringen Anteilen eines ammoniumsalzhaltigen konventionellen Produktes führte zu einer Reduzierung der Ammoniumfracht auf ca. ein Fünftel gegenüber einer Standardentkalkung ohne Kohlensäure. Da die Entkalkungsflotte den größten Anteil an Ammonium innerhalb der Lederherstellung liefert (vgl. Abb. 3), stellt die so verringerte Ammoniumfracht eine erhebliche Entlastung für das Gerbereiabwasser dar. Trotz eines höheren Calciumgehaltes der mit CO₂ entkalkten Blößen zeigen die fertiggestellten Crustleder keine Qualitätseinbussen gegenüber den Ledern aus der Standardarbeitsweise.

Literatur

- Pauckner, W.: Leder- und Häutemarkt 5 (1981). 45-54, und 8 (1981), 85-92
- Christner, J.: Das Leder 37 (1986), 75-79
- Birkhofer, H.: Carle, J.: Leder- und Häutemarkt 26 (1992), 141-144
- Munz, K. H.: Toifl, G.: Das Leder 40 (1989), 251-255
- Munz, K. H.: Toifl, G.: Das Leder 41 (1990), 103-109
- Christner, J.: Leder- und Häutemarkt 23 (1992) 1-6
- Purgamin GSB neu
- Oropon FM

Dank

Wir danken allen Mitarbeitern der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen, die zum Gelingen dieser Untersuchungen maßgeblich beigetragen haben, insbesondere Herrn T. Yaldir, sowie den Mitarbeitern der Abteilungen Materialprüfung und Lehrgerberei.

Unser besonderer Dank gilt dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr für die wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit.

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Entkalkung](#), [ledertechnik](#), [Lederherstellung](#), [Veröffentlichungen](#), [Sonderdrucke](#)

Quellenangabe:

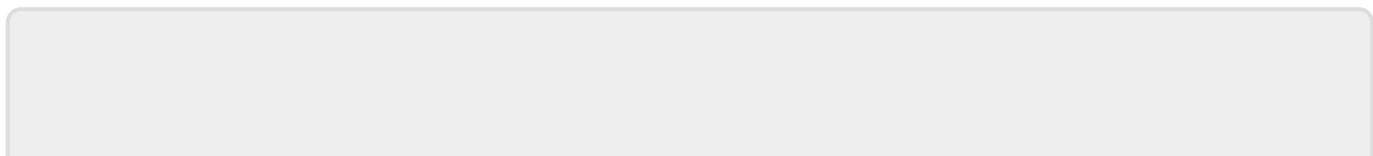
[Quellenangabe zum Inhalt](#)

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](#) - 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/untersuchung_zur_entkaelkung_mit_kohlendioxid_aus_dem_jahre_1993

Last update: **2019/05/02 18:31**

