

**Integrierte Vermeidung und Verminderung der
Umweltverschmutzung (IVU)**

**Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken
für die Lederindustrie**

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

Februar 2003

Umweltbundesamt
(German Federal Environmental Agency)
National Focal Point - IPPC
Wörlitzer Platz 1
D-06844 Dessau
Tel.: + 49 (0)340 2103-0
Fax: + 49 (0)340 2103-2236
E-Mail: nfp-ippc@uba.de (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) (Sevilla-Prozess) erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (Kapitel 4 und 5), sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Die Kapitel „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“ und „Schlussfolgerungen und Empfehlungen“ basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (www.umweltbundesamt.de) (Stichwort „Beste Verfügbare Technik“) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:
Dr. Christiane Hauber
Lederinstitut Gerberschule Reutlingen, Erwin-Seiz-Straße 9
72764 Reutlingen
Tel.: +49 7121 1623-34
Fax: +49 7121 1623 11
E-Mail: lgr@lgr-reutlingen.de

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken im Bereich der Lederindustrie beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates. Das Dokument ist im Zusammenhang mit dem Vorwort zu sehen, in dem die Zielsetzungen des Dokuments aufgeführt sind und Hinweise zu seiner Verwendung gegeben werden.

Anwendungsbereich

Der Anwendungsbereich des BVT-Merkblatts für die Lederindustrie erstreckt sich entsprechend Ziffer 6.3 des Anhangs I der IVU-Richtlinie 96/61/EG auf „Anlagen zum Gerben von Häuten oder Fellen mit einer Verarbeitungskapazität von mehr als 12 t Fertigerzeugnissen pro Tag“. Hinsichtlich der eingesetzten Rohware liegt eine Einschränkung auf Schaffelle und Rinderhäute vor, da die Produktionskapazitäten bei allen anderen Arten von Ausgangsmaterial für die Herstellung von Leder und Pelzen weit unter dem in der Richtlinie enthaltenen Schwellenwert liegen.

Struktur der Branche (Kapitel 1)

Im Gerbprozess werden die hochgradig fäulnisfähigen rohen Häute oder Felle zu einem haltbaren Material, dem Leder verarbeitet, das zur Herstellung einer breit gefächerten Palette von Produkten verwendet werden kann. Das gesamte Verfahren beinhaltet eine Reihe komplexer chemischer Reaktionen und mechanischer Bearbeitungsschritte. Dabei bildet die Gerbung die grundlegende Prozessstufe, die dem Leder seine Haltbarkeit und seine wesentlichen Merkmale verleiht. Der Anfall von rohen Fellen und Häuten wird vom Tierbestand und dem Schlachtaufkommen bestimmt und hängt in erster Linie mit dem Fleischkonsum zusammen.

Weltweit verfügen die USA, Argentinien, die frühere UdSSR und die EU über bedeutende Rinderbestände. Schaffelle stammen überwiegend aus Neuseeland, Australien, dem Nahen Osten und der EU. Sowohl bei Rinderhäuten als auch bei Schaffellen ist die EU Nettoimporteur, was auf die Notwendigkeit entsprechender Lagereinrichtungen und Transportmittel für die normalerweise mit Salz konservierte Rohware hinweist.

Die EU ist der größte Lederlieferant auf dem internationalen Markt. Das wichtigste Land in Europa im Hinblick auf die Zahl der Unternehmen, Beschäftigtenzahlen, Produktion und Umsatz ist Italien, auf das 15 % der Weltproduktion an Rind- und Kalbleder und 65 % der in der EG produzierten Ledermengen entfallen. Spanien nimmt den zweiten Platz ein und stellt gemeinsam mit Frankreich, Deutschland und dem Vereinigten Königreich den größten Teil der restlichen europäischen Lederindustrie. Auf den Weltmärkten zeichnet sich mit der Entwicklung der Lederindustrie in anderen Regionen der Welt, wie Asien und dem amerikanischen Kontinent, eine Abnahme des Marktanteils der EU ab.

In Europa handelt es sich bei den lederherstellenden Betrieben um kleine und mittlere Unternehmen (KMU); bei nur zehn dieser Firmen geht man von Beschäftigtenzahlen von mehr als 200 Personen aus. Lediglich 1 % beschäftigt zwischen 101 und 200 Mitarbeitern, und 8,5 % haben eine Belegschaftsstärke zwischen 21 und 100 Beschäftigten. Die meisten der Unternehmen sind Familienbetriebe mit einer langen Tradition. Wichtigster Abnehmer der Gerbereierzeugnisse ist in der EU die Schuhbranche mit einem Anteil von 50 %. Die Bekleidungsindustrie nimmt etwa 20 % des gesamten in der EU erzeugten Fertigleders ab. Die Herstellung von Möbel- und Autopolsterleder hat einen Anteil von etwa 17 %, während 13 % des Produktionsaufkommens der lederherstellenden Betriebe an den Lederwarenssektor geliefert werden.

Die Herstellung von Leder ist ein rohstoff- und arbeitsintensiver Industriezweig. Auf die Rohstoffe entfallen 50 % bis 70 % der Produktionskosten, auf Arbeitslöhne 7 % bis 15 %, auf Chemikalien ca. 10 % und auf Energiekosten 3 %. Die Kosten der Umweltschutzmaßnahmen in europäischen Gerbereien werden auf etwa 5 % ihres Umsatzes geschätzt.

Die lederherstellende Industrie ist eine Branche mit einem hohen Umweltverschmutzungspotenzial. Zu den Auswirkungen auf die Umwelt, die zu berücksichtigen sind, gehören nicht nur die Fracht und Konzentration klassischer – Schadstoffe, sondern auch der Einsatz bestimmter Chemikalien, wie beispielsweise Biozide, oberflächenaktive Substanzen und organische Lösungsmittel. Üblicherweise leiten Gerbereien in Europa ihre

Abwässer in große Abwasserbehandlungsanlagen ein, bei denen es sich entweder um kommunale Behandlungsanlagen handelt oder um Anlagen, die für große Gerbereikomplexe betrieben werden. Bei nur wenigen lederherstellenden Betrieben erfolgt die Ableitung direkt in Oberflächengewässer. Die meisten Gerbereien mit Anschluss an das Abwasserkanalsystem verfügen über verschiedene Formen von Abwasserbehandlungsanlagen, die die Stufen von der Vorbehandlung bis zur biologischen Behandlung umfassen können. Weltweit verwenden 80 % bis 90 % der Gerbereien Chrom-III-Salze für die Gerbprozesse. Die mögliche Toxizität von Chrom ist wahrscheinlich eine der am eingehendsten diskutierten Fragen zwischen der Lederindustrie und den Behörden.

Angewandte Prozesse und Verfahren (Kapitel 2)

Die Produktionsprozesse bei der Lederherstellung können in vier Hauptgruppen unterteilt werden:

- die Lagerung von Fellen und Häuten
- die Prozesse in der Wasserwerkstatt
- die Gerbung
- die auf das Gerben folgende Nasszurichtung
- die Endzurichtung (Finishing).

Nach dem Abziehen der Felle und Häute vom Körper der Tiere im Schlachthof werden diese entweder an den Häutehandel oder direkt an die Gerberei abgegeben. Soweit erforderlich werden Felle und Häute vor dem Transport zum lederherstellenden Betrieb konserviert, um Fäulnis zu verhindern. Nach der Anlieferung werden die Felle und Häute sortiert, beschnitten, konserviert und bis zur Einarbeitung in der Wasserwerkstatt gelagert.

Prozesse, die typischerweise in der Wasserwerkstatt einer Gerberei ablaufen, sind (siehe Glossar): Weichen, Äschern (Enthaaren), Entfleischen, Entkälken, Beizen und ggf. Spalten. Die Gerbung umfasst normalerweise die folgenden Arbeitsschritte: Pickeln und Gerben. In Schaffellgerbereien werden die Felle vor oder nach dem Pickeln oder Gerben entfettet. Nach der Gerbung sind die Häute und Felle ein handelbares Zwischenprodukt (Wet blue), da aus ihnen ein nicht faulendes Material, Leder, hergestellt wurde. Zu den Prozessen, die normalerweise bei der Weiterverarbeitung im Anschluss an das Gerben durchgeführt werden, gehören das Abwelken, Fixieren, Spalten, Falzen, Nachgerben, Färben, Fetten und Trocknen. In dieser Bearbeitungsstufe wird das Leder als „Crust“ („Borkezustand“) bezeichnet. Leder im Borkezustand ist ebenfalls ein handelbares Zwischenprodukt. Die Endzurichtung (Finishing) umfasst verschiedene mechanische Behandlungsschritte sowie das Aufbringen eines Oberflächenabschlusses. Die hierfür gewählten Prozesse hängen von dem herzustellenden Endprodukt ab. Meist wird eine Kombination der folgenden Verfahren eingesetzt: Befeuchten, Stollen, Schleifen, Auftrag einer Appretur, Millen, Bügeln und Prägen.

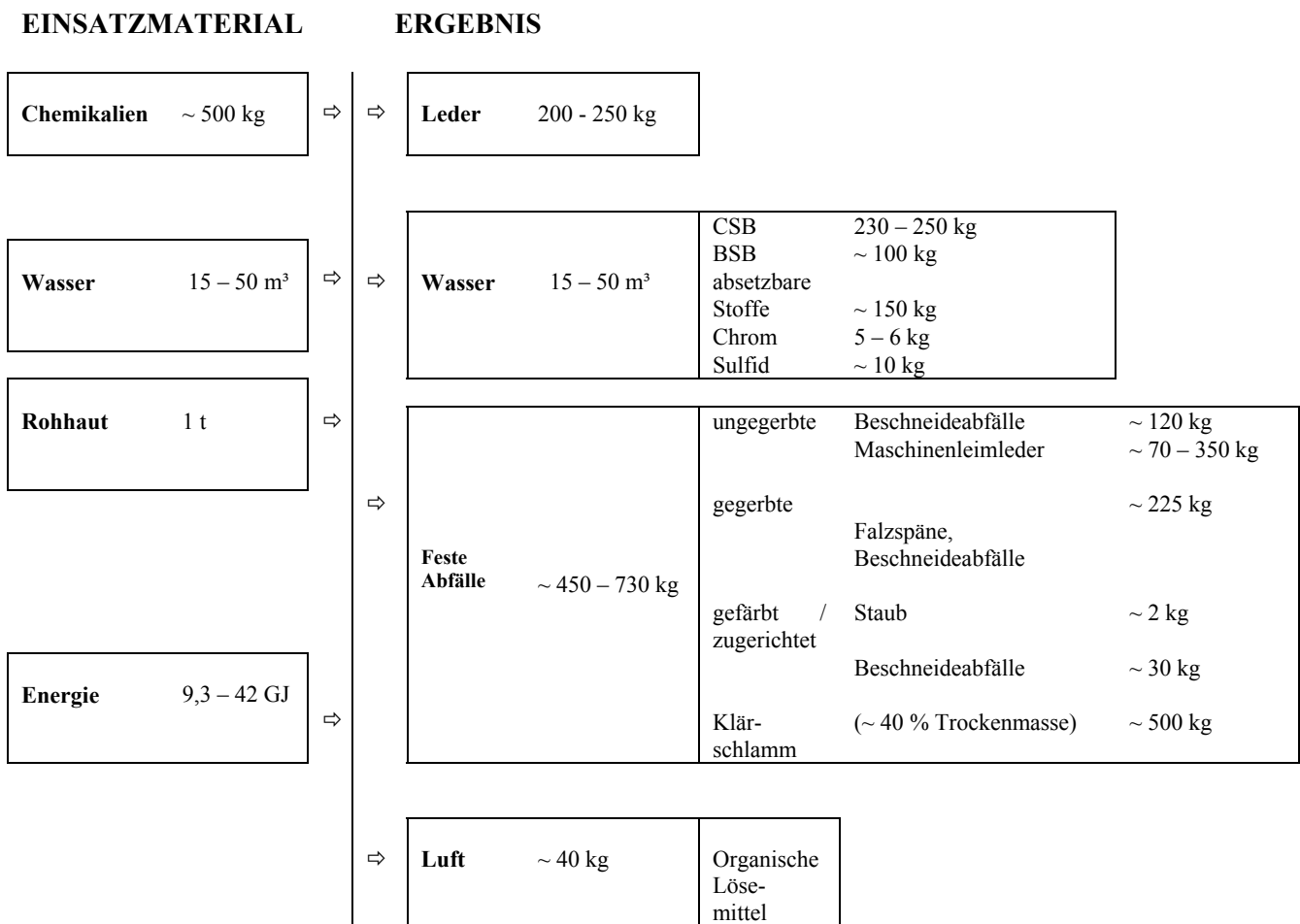
Emissions- und Verbrauchswerte in bestehenden Anlagen (Kapitel 3)

Aufgrund der Verschiedenartigkeit der Gerbereibetriebe sowohl im Hinblick auf die Art der eingearbeiteten Felle und Häute wie auch die Bandbreite der hergestellten Produkte handelt es sich bei den angegebenen Emissions- und Verbrauchswerten um Richtgrößen, die für ein breites Spektrum von Gerbereien repräsentativ sind. Soweit dies möglich ist, wird für einzelne Prozesse ein Emissionsbandbreite angegeben. Die Zahlen hängen in starkem Maße von der eingearbeiteten Rohware, der Qualität und Anforderungen an das herzustellende Endprodukt, den gewählten Verfahren und den vor Ort geltenden Anforderungen ab.

Umwelteinflüsse von Gerbereien sind auf Abfall-, Abwasser- und Abgasströme, auf den Durchsatz von Rohhäuten und auf den Verbrauch von Energie, Chemikalien und Wasser zurückzuführen.

Die mit dem Abwasser abgeleiteten Stoffe stammen hauptsächlich aus den Prozessen in der Wasserwerkstatt, der Gerbung und den Nachgerbprozessen. Gasförmige Emissionen sind hauptsächlich auf Prozesse beim Finishing zurückzuführen, können aber auch in allen anderen Teilen der Gerberei auftreten. Feste Abfälle entstehen im Wesentlichen beim Entfleischen, Spalten und Falzen. Eine weitere mögliche Abfallquelle ist der anfallende Klärschlamm aus der (allerdings nicht in allen Gerbereien vorhandenen) Abwasserbehandlungsanlage. Viele dieser Abfälle können jedoch als Nebenprodukte eingestuft werden, da sie als Rohstoffe von anderen Branchen genutzt werden können.

In der nachstehenden Tabelle sind die anteiligen Verbrauchsmengen der wichtigsten Prozesschemikalien, Gerbstoffe und Hilfsstoffe bei einem herkömmlichen Verfahren zum Gerben von salzkonservierten Rinderhäuten aufgeführt.



In der nachstehenden Tabelle sind die anteiligen Verbrauchsmengen der wichtigsten Prozesschemikalien, Gerbstoffe und Hilfsstoffe bei einem herkömmlichen Verfahren zum Gerben von salzkonservierten Rinderhäuten aufgeführt.

Chemikalienverbrauch	%
Anorganische Standardchemikalien (ohne Salz für die Konservierung, Säuren, Basen, Sulfide, ammoniumhaltige Chemikalien)	40
Organische Standardchemikalien, die nachstehend nicht aufgeführt sind (Säuren, Basen, Salze)	7
Gerbstoffe (Chromverbindungen, pflanzliche und alternative Gerbchemikalien)	23
Farbstoffe und Hilfsmittel	4
Fettlicker	8
Chemikalien für die Zurichtung (Pigmente, Chemikalien für spezielle Effekte, Binder und Vernetzer)	10
Organische Lösemittel	5
Grenzflächenaktive Stoffe	1
Biozide	0,2
Enzyme	1
Andere, (Netzmittel, Komplexbildner)	?
Gesamt	100

In der folgenden Aufstellung finden sich die umweltrelevantesten und gebräuchlichsten Gerbstoffe (und Hilfsmittel):

Art der Gerbung	Eingesetzte Gerbstoffe	Eingesetzte Hilfsstoffe
Chromgerbung	Basischer Sulfatkomplex von dreiwertigem Chrom	Salz, Abstumpfmittel (Magnesiumoxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat), Fungizide, Maskierungsmittel (z. B. Ameisensäure, Natriumdiphthalat, Oxalsäure, Natriumsulfit), Fettlicker, synthetische Gerbstoffe, Harze
Andere mineralische Gerbverfahren	Aluminium-, Zirkonium- und Titansalze	Maskierungsmittel, Abstumpfmittel, Fettlicker, Salze, synthetische Gerbstoffe, Harze usw.
Vegetabilgerbung	Aus Pflanzenmaterial extrahierte Polyphenolverbindungen (z. B. Quebracho, Mimosa, Eiche)	Vorgerbstoffe, Bleichmittel und Fettlicker, Ameisensäure, synthetische Gerbstoffe, Harze usw.

Bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigende Techniken (Kapitel 4)

Ein effizienter Rohstoff- und Energieeinsatz, die optimale Nutzung von Prozesschemikalien, Rückgewinnung und Recycling von Abfällen sowie die Substitution von Schadstoffen sind wichtige Grundsätze der IVU-Richtlinie. Bei der Lederherstellung sind die Schwerpunkte der Wasserverbrauch, die effiziente Nutzung und die Substitution potenziell umweltschädlicher Prozesschemikalien sowie die verfahrensintegrierte Verringerung der anfallenden Abfälle in Verbindung mit Recycling- und Wiederverwendungsmöglichkeiten.

Substitution von Stoffen

Biozide können bei Konservierungs-, Weiche-, Pickel- und Gerbprozessen zum Einsatz kommen. In lederherstellenden Betrieben war es lange üblich, halogenierte organische Verbindungen zu verwenden, und halogenierte Biozide sind auch weiterhin erhältlich. Natrium- oder Kaliumdimethyldithiocarbamat gilt aufgrund seiner leichteren Abbaubarkeit und Toxizität als ein weniger umweltschädliches Bakterizid.

Halogenierte organische Verbindungen können fast immer ersetzt werden, es gibt jedoch Ausnahmen. Eine der Ausnahmen, auf die verwiesen wird, ist die Trockenentfettung von Merinoschaffellen. Die Entfettung erfolgt in geschlossenen Apparaten mit abluft- und abwasserseitigen Minderungsmaßnahmen; das Lösemittel wird automatisch destilliert und wiederverwendet. Weitere Ausnahmen, die angesprochen werden, sind Fettlicker (mit HOC) und Oleo- und Hydrophobierungsmittel, die zur Herstellung wasserdichter Leder (Waterproof) eingesetzt werden.

In der Endzurichtung (Finishing) werden zur Verringerung von Emissionen flüchtiger organischer Stoffe (VOC) anstelle von Systemen auf der Basis organischer Lösemittel wässrige Zurichtssysteme immer stärker bevorzugt. Eine weitere Möglichkeit, VOC-Emissionen zu verringern, ist der Einsatz von Systemen mit einem geringen Gehalt an organischen Lösemitteln. Für die Grundierung kommen überwiegend wässrige Systeme zum Einsatz. Werden für die Deckschicht hohe Anforderungen im Hinblick auf Reibechtheit und Biegefestigkeit im feuchten Zustand sowie Schweißechtheit verlangt, so können Systeme auf Lösemittelbasis nicht immer durch wässrige Systeme ersetzt werden. In einigen Fällen sind Polsterleder für den Fahrzeugbau oder die Möbelindustrie Beispiele für solche Einsatzgebiete. Um bei Systemen mit einem geringen Gehalt an organischen Lösemitteln und wässrigen Systemen gleichwertige Eigenschaften zu erreichen, müssen oft Vernetzer für die zum Zurichten verwendeten Polymere eingesetzt werden. Als Ersatzstoffe für herkömmliche polymere Produkte werden in Appreturen Binder eingesetzt, die auf Polymeremulsionen mit geringem Monomergehalt basieren. In europäischen Gerbereien ist der Einsatz von Cadmium und Blei in Pigmenten nicht üblich, doch sollte jedweder Einsatz dieser Art entgegen gewirkt werden.

Grenzflächenaktive Stoffe werden bei vielen verschiedenen Prozessen während der gesamten Lederherstellung verwendet, z. B. beim Weichen, Äschern, Entfetten, Gerben und Färben. Wegen seiner Emulgiereigenschaft ist NPE der am weitesten verbreitete grenzflächenaktive Stoff. Die wichtigsten Alternativen in der Lederindustrie sind Alkoholethoxylate; bei der Entfettung von sehr fetthaltigen Schaffellen kann jedoch, zumindest gegenwärtig, das gewünschte Ergebnis nur mit NPE erreicht werden.

Komplexbildner, wie EDTA und NTA, werden dem Wasser zugesetzt. Wegen ihrer biologischen Abbaubarkeit stellen EDDS und MGDA mögliche Austauschstoffe dar, es liegen jedoch keine Informationen über den Einsatz dieser Stoffe bei der Lederherstellung vor.

Ammoniumhaltige Entkalkungsmittel können vollständig oder teilweise durch das Entkalken mit Kohlendioxid ersetzt werden. Das Verfahren ist einfach zu handhaben und kann automatisiert werden. Es erfordert die Aufstellung eines Druckbehälters für die Lagerung von CO₂ sowie von Diffuseuren und einer Wärmekammer, die regelmäßig von geschultem Personal kontrolliert werden muss. Beim Einsatz der CO₂-Entkalkung kann eine Verringerung der Gesamt- Stickstoffemissionen um 20 % bis 30 % und eine 30- bis 50%ige Reduzierung der BSB-Fracht im Abwasser aus der Lederherstellung erreicht werden. Bei Rinderhäuten ist ein vollständiger Ersatz durch dieses Verfahren möglich. Jedoch steht dem entgegen, dass der Entkalkungsprozess bei dickeren Häuten sehr langsam verläuft. Beim Entkalken von Schaffellen besteht das Problem beim Einsatz von CO₂ in der Menge des freigesetzten Sulfids, die verringert werden muss. Die Amortisationszeit der Investitionskosten wird auf ein bis zwei Jahre geschätzt.

Ammoniumhaltige Entkalkungsmittel können auch durch schwache organische Säuren, beispielsweise Milchsäure, Ameisensäure und Essigsäure, ersetzt werden. Die Ammoniumkonzentrationen im Abwasser werden dadurch zwar reduziert, doch erhöhen diese Mittel die CSB-Fracht. Die organischen Entkalkungsmittel sind etwa fünf- bis siebenmal so teuer wie Ammoniumsalze. Wegen des Anstiegs der CSB-Fracht und wegen des höheren Preises der organischen Stoffe muss die wirtschaftliche Vertretbarkeit für jeden spezifischen Fall sorgfältig geprüft werden.

Beim Färben stehen für die Verringerung der Umweltbelastung folgende angewandte Verfahren und Technologien zur Verfügung:

- Reduzierung von Staubemissionen durch Einsatz von flüssigen Farbstoffen anstelle von pulverförmigen
- Wahl von Farbstoffen und Hilfsmitteln mit geringeren Auswirkungen auf die Umwelt, z. B. Substitution von Farbstoffen mit schlechter Auszeichnung durch solche mit hoher Auszeichnung, Austausch von Farbstoffen mit hohen Salzanteilen gegen Farbstoffe, die eine begrenzte Menge Salze enthalten, usw.
- Ammoniak kann als Broschurhilfsmittel in den meisten Fällen vollständig ersetzt werden.
- Ersatz von halogenorganischen Farbstoffen durch Vinylsulfonreaktivfarbstoffe zur Reduzierung der AOX-Belastung.

Der Einsatz von Fettlickersystemen, die weitgehend ausgezehrt werden, führt zu geringeren CSB-Werten im Abwasser. Eine Fettlickerauszeichnung, die 90 % des ursprünglichen Angebots entspricht, kann als erreichbar betrachtet werden. Beim Einsatz von lösemittelfreien Gemischen oder Gemischen mit einem geringen Lösemittelgehalt ergeben sich geringere Lösemittlemissionen. Dies gilt auch für wasserabweisende Mittel, die vorzugsweise ebenfalls frei von Metallsalzen sein sollten, wenn auch die Substitution bestimmter Metallsalze (Chrom, Aluminium, Zirkonium, Calcium) als Fixiermittel bei sehr hohen Ansprüchen an die Wasserfestigkeit nicht möglich ist.

Da bromierte und antimonhaltige Flammschutzmittel potenziell giftige Verbrennungsprodukte freisetzen können, lässt sich bereits eine Abkehr vom Einsatz dieser Stoffe beobachten. Es ist fast sicher, dass die Nachfolgeprodukte auf Phosphat basieren werden.

Verfahrensintegrierte Maßnahmen

Beim Konservieren und Weichen führt die Einarbeitung von frischen (noch nicht mit Salzen behandelten) Häuten zu einer erheblichen Verminderung des Salzgehalts im Abwasser. Für die Einarbeitung salzfreier Häute wird eine Chloridfracht von 5 kg/t angegeben im Vergleich zu 65 kg/t bei einem durchschnittlichen Weicheprozess bei Einarbeitung von salzkonservierten Häuten. Besteht die Möglichkeit, die Häute innerhalb von 8-12 Stunden nach der Schlachtung zu verarbeiten, so entfällt die Notwendigkeit der Kühlung. Gekühlte Häute müssen innerhalb von 5-8 Tagen verarbeitet werden. Im Falle längerer Transportzeiten, beispielsweise beim Transport nach Übersee, können die Kosten für den Energieverbrauch wegen des zusätzlichen Transportgewichts (Eis) oder des Einsatzes von Kühlaggregaten so stark ansteigen, dass diese Art der Kühlung nicht mehr sinnvoll erscheint. Als einzige Alternative kommt dann die Verwendung von Salz in Betracht. Frische Häute stehen nicht immer zur Verfügung, beispielsweise in Gegenden, in denen ein bedeutender Teil

der Häute importiert oder exportiert wird. Die Entscheidung, ob gekühlte oder gesalzene Häute eingearbeitet werden, hängt überdies in hohem Maße vom Endprodukt ab. Beim Einsatz von Salz zur Konservierung der Häute gibt es verschiedene Möglichkeiten, eine Verringerung der eingesetzten Salzmenge zu erreichen. Das ist im Wesentlichen eine Frage der Optimierung der Verfahrensführung und des Chemikalieneinsatzes und weniger eine Frage des Einsatzes bestimmter Verfahren.

Beim Äschern und Enthaaren von Rinderhäuten kann der Einsatz von haarerhaltenden Verfahren die Schadstofffracht für mehrere Parameter reduzieren. Hierfür werden folgende Zahlenangaben gemacht:

Parameter	Verringerung im Abwasser aus dem Äscher-/Enthaarungsbereich
CSB	- 60 %
TKN	- 35 %
Sulfid	- 50 %

Haarerhaltende Verfahren für Rinderhäute sind gut bekannt, verlangen jedoch genau einzuhaltende Betriebsbedingungen und eine genaue Überwachung. Das Verfahren erfordert die Einstellung der Alkalität und eine derartige Verringerung des Chemikalienangebots, dass das Haar ohne Aufschluss und ohne Zerstörung des Haarschafts aus dem Follikel herausgelöst wird. Zur Abtrennung der unversehrten Haare wird ein Rezirkulationssystem mit einem Sieb verwendet. Das Haar wird üblicherweise auf eine Deponie verbracht oder, soweit das möglich ist, an anderer Stelle als neuer Rohstoff (z. B. Dünger) eingesetzt. Das Verfahren erfordert in bestehenden Gerbereien hohe Investitionsaufwendungen und ist möglicherweise dann wirtschaftlich nicht vertretbar, wenn einerseits die Deponierung die einzige Entsorgungsmöglichkeit für das gewonnene Haar darstellt und andererseits im Falle des haarzerstörenden Äschers die Abwasserbehandlungsanlage die hohe organische Belastung durch das aufgelöste Haar verkraften kann und ein hoher Klärschlammanfall kein Problem darstellt, weil der Schlamm behandelt wird und deshalb für eine Verwendung, beispielsweise als Dünger, geeignet ist. In jedem Fall ist eine sorgfältige Abwägung der Vorteile erforderlich.

Eine vollständige Substitution der bei Rinderhäuten als Enthaarungsmittel verwendeten Sulfide ist gegenwärtig in der Praxis nicht möglich, der Sulfidverbrauch kann jedoch durch den Einsatz von Enzympräparaten herabgesetzt werden. Es wird angegeben, dass sich der CSB und die Sulfidmenge um jeweils 40 % bis 70 % verringern lassen. Dieses Verfahren ist für Schaffelle nicht geeignet, weil die Weiterverarbeitung der Wolle zu einem verkaufsfähigen Nebenprodukt der Verringerung des Sulfidverbrauchs entgegen steht. Bei der Einarbeitung von Schaffellen, bei denen die Wolle bereits durch Schwöden gewonnen wurde, ist es allgemein üblich, die verbrauchte Sulfidlauge wieder zu verwenden.

In den meisten Fällen ist das Spalten nach dem Äscher aus Umweltgesichtspunkten eine bessere Lösung als das Spalten nach dem Gerben (blue splitting). Das Spalten nach dem Äscher erlaubt die unterschiedliche Weiterverarbeitung von Narbenspalt und Fleischspalt - z. B. unterschiedliche Gerbungen oder andere Einsatzzwecke - und der abfallende Spalt kann zur Herstellung von Gelatine oder Hüllen für Nahrungsmittel verwendet werden. Wenn das Spalten nach dem Äscher erfolgt, verringert sich bei den nachfolgenden Verfahrensschritten der gesamte Chemikalien- und Wasserverbrauch, weil nur die Teile der Häute behandelt werden, die zu Leder gearbeitet werden. Durch den Aufbau und den chemischen Charakter des Äscherverfahrens wird für ein Spalten des geäscherten Materials ein höherer Penetrationsgrad und eine stärkere Schwellung der Hautfasern bewirkt. Das ist bei der Herstellung von standigerem Leder (z. B. Schuhoberleder) nicht angebracht. Da geäscherte Blößen schwieriger zu handhaben sind als Leder oder Crust, ist das Spalten nach dem Äscher weniger genau als das Spalten von Wet blue und ungeeignet, wenn beim Endprodukt eine gleichmäßigere und genaue Dicke erforderlich ist.

Bezüglich des Entfettens von Schaffellen reichen die vorliegenden Informationen nicht aus, um einzuschätzen zu können, ob der Ersatz von Entfettungssystemen auf Lösemittelbasis durch wässrige Entfettungssysteme zu besseren Ergebnissen hinsichtlich des Umweltschutzes führt. Der Grund hierfür ist, dass es ohne weitergehende Informationen schwierig ist, die Umweltverträglichkeit der Verwendung von organischen Lösemitteln mit der des Einsatzes von oberflächenaktiven Stoffen zu vergleichen.

Verbrauchte Pickelflotten aus dem Prozessschritt Pickeln können zur Verringerung der in die Kanalisation gelangenden Salz- und Abwassermengen in die Prozessstufe Pickeln zurückgeführt oder beim Gerben

wiederverwendet werden. Ein weiteres Verfahren zur Verringerung der Salz- und Abwassermenge ist der Einsatz einer „kurzen“ Pickelflotte. Einige Verfahren arbeiten mit einer durchschnittlichen Pickelflotte von ca. 100 %; dieser Wert kann auf 50 % bis 60 % gesenkt werden, was bedeutet, dass eine Einsatzmenge von 0,5-0,6 m³ Wasser pro Tonne entfleischter Blöße erreichbar ist.

Das Gerben kann zwar mit unterschiedlichen Gerbstoffen durchgeführt werden, etwa 90 % der Leder werden jedoch mit Chromsalzen gegerbt. Ein weiteres gut bekanntes Verfahren ist das Gerben mit pflanzlichen Gerbstoffen (Vegetabilgerbung). Dieses Verfahren wird nicht als Alternative zur Chromgerbung betrachtet und zwar in erster Linie, weil es sich um zwei völlig unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung unterschiedlicher Produkte handelt. Zudem haben Forschungsergebnisse gezeigt, dass die Wahl eines bestimmten Gerbstoffs (Chrom oder ein pflanzlicher Gerbstoff) an sich die Folgen des Verfahrens für die Umwelt nicht geringer werden lässt. Ein Vergleich von Chrom mit anderen mineralischen Gerbstoffen ist nicht möglich, weil die Umweltverträglichkeit der letztgenannten Gerbstoffe nicht ausreichend detailliert bewertet worden ist. Bei der Chromgerbung stehen unter anderem die folgenden Techniken zur Diskussion:

1. Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Chromgerbung. Die herkömmliche Chromgerbung erfolgt in „langen“ Flotten und ist durch eine geringe Auszehrung des Gerbstoffs gekennzeichnet; 30 % bis 50 % des eingesetzten Chroms gehen mit dem Abwasser verloren. Durch eine sorgfältige Kontrolle des pH-Werts, der Flotte, der Temperatur, der Laufzeit und der Drehzahl des Fasses kann die Chromaufnahme bis auf 80 % erhöht werden.
2. Hochauszehrende Chromgerbverfahren. Bei diesen Verfahren werden die verwendeten Gerbstoffe modifiziert, um die Auszehrung auf bis zu 90 % zu steigern. Bei der herkömmlichen Gerbung (ohne Chromrückgewinnung) enthalten die verbrauchten Flotten 2-5 kg Chromsalz pro Tonne Rinderhäute; bei der hochauszehrenden Chromgerbung kann diese Menge auf 0,05-0,1 kg/t Rohhaut verringert werden. Aufgrund der geringen Konzentration wird das in der Restflotte verbleibende Chrom nicht zurückgewonnen.
3. Bei den herkömmlichen Chromgerbverfahren erfolgt die Rückgewinnung von Chrom durch Fällung und Abtrennung. Wie vorstehend erwähnt, wird bei den hochauszehrenden Chromgerbverfahren keine Chromrückgewinnung durchgeführt. Die Rückgewinnung ist chemisch gesehen ein sehr einfacher Prozess mit ausgezeichneten Ergebnissen hinsichtlich des Umweltschutzes, jedoch sind eine sorgfältige analytische Kontrolle und Spezialanlagen erforderlich. Die Rückgewinnung des Chroms erfolgt zum Teil in einzelnen lederherstellenden Betrieben (z. B. in Deutschland), während Portugal und Italien jeweils über eine Gemeinschaftsanlage zur Rückgewinnung von Chrom verfügen, wobei die Anlage in Italien allerdings nur den Gerbereien zur Verfügung steht, die im Gerbereigebiet von Santa Croce liegen. Das rückgewonnene Chromsulfat kann in den Gerbprozess zurückgeführt werden, indem man 20 % bis 35 % des zugesetzten „frischen“ Chromgerbsalzes durch rückgewonnenes ersetzt. Bestimmte Lederarten (z. B. Spaltleder) erlauben den Einsatz von 100 % rückgewonnenem Chrom. Für die Chromfällung werden Wirkungsgrade von 95 % bis 99,9 % angegeben; bei Messung als Gesamtchrom in einer Tagesmischprobe sind nach Sedimentation oder Flotation des getrennt behandelten chromhaltigen Abwassers (vor dem Mischen) Konzentrationen von 1-2 mg/l und sogar < 1 mg/l erreichbar. Wie aus einem in Italien vorgelegten Bericht zu den Anschaffungskosten hervorgeht, sind für die Errichtung einer Chromrückgewinnungsanlage, die in einem mittleren bis großen Gerbereibetrieb eingesetzt werden soll, schätzungsweise 520 000 EUR aufzuwenden. Ausgehend von den Bedingungen in Griechenland (1990-1991) beträgt die Amortisierungszeit einer Anlage zur Chromrückgewinnung maximal 1,6 Jahre. In Indien zeigen zwei verschiedene Beispiele für den Betrieb einer Chromrückgewinnungsanlage Amortisierungszeiten von 1-1,6 Jahren (bezogen auf die Jahre 1994 und 1995).

Beim Gerben mit pflanzlichen Gerbstoffen stehen Systeme mit hoher Auszehrung der Gerbstoffe (~95 %) zur Verfügung. Übliche Systeme sind die Grubengerbung im Gegenstromprinzip und die Fassgerbung mit Kreislaufführung des Gerbstoffs. Wenn (in Verbindung mit der Vegetabilgerbung) synthetische Gerbstoffe (Syntane) und Harze eingesetzt werden, sind Produkte mit einem geringen Gehalt an Phenol, Formaldehyd und Acrylsäuremonomeren die besten Alternativen.

Bei den sich an die Gerbung anschließenden Arbeitsgängen des Nachgerbens, der Chromfixierung und der Neutralisation kann eine sorgfältige Steuerung der Prozessparameter (wie Chemikalienangebot, Reaktionszeit, pH-Wert und Temperatur) die Auszehrung der eingesetzten Nachgerbstoffe verbessern. Die Chromfixierung kann dadurch verbessert werden, dass man das gegerbte Leder vor der Nachgerbung im erforderlichen Maße altern lässt. Eine optimale Einsatzmenge der Salze für die Neutralisierung stellt sicher, dass die pH-Werte der Flotte und des Leders am Ende des Prozesses dicht beieinander liegen, wodurch gewährleistet wird, dass entweder gar kein oder nur wenig ungenutztes Salz in das Abwasser gelangt.

Die beschleunigte Trocknung von Leder gehört zu den energieintensivsten Prozessen bei der Lederherstellung. Die natürliche Lufttrocknung verbraucht keine Energie, ist aber nicht in jedem Fall einsetzbar, da dafür Zeit und günstige klimatische Bedingungen erforderlich sind. Erhebliche Einsparungen beim Energieverbrauch können durch eine Optimierung der mechanischen Entwässerungsverfahren vor dem Trocknen erzielt werden.

Der Auftrag einer Zurichtschicht auf das Leder ist eine bedeutende Quelle von VOC- Emissionen. Beim Walzenauftrag und Gießen sowie bei der Verwendung von HVLP-Spritzpistolen und Airless-Spritzpistolen werden im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren (mit einem Wirkungsgrad von nur 30 %) geringere Mengen an flüchtigen organischen Stoffen abgegeben. HVLP- oder Airless-Spritzen erhöhen den Wirkungsgrad auf 75 %. Zum Erhalt sehr dünner Schichten auf beispielsweise Anilinleder oder anilinartigem Leder müssen jedoch herkömmliche Spritzverfahren eingesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Verringerung von Emissionen flüchtiger organischer Stoffe sind Nasswäsche, Absorption, Biofiltration, Kryogenabscheidung und Verbrennung.

Wasserverbrauch und Abwasserbehandlung

Für Rinderhäute wird angegeben, dass der Wasserverbrauch von 40-50 m³/t Rohhaut auf 12-30 m³/t verringert werden kann, wenn der lederherstellende Betrieb über eine wirksame Prozesskontrolle verfügt und eine gute Betriebsorganisation aufweist. Bei der Einarbeitung von Kalbfellen werden etwa 40 m³/t und manchmal noch mehr benötigt. Es stehen mehrere Verfahren und Technologien zur Verbesserung der Effizienz des Wassereinsatzes zur Verfügung. Zunächst ist der Wasserverbrauch zu optimieren und der Verbrauch der bei der Lederherstellung und bei der Abwasserbehandlung eingesetzten Chemikalien zu verringern. Es wurde festgestellt, dass in Gerbereien mit mangelhaftem Wassermanagement nur 50 % des verbrauchten Wassers tatsächlich für den Produktionsprozess eingesetzt werden. Das Spülen mit fließendem Wasser ist eine der Hauptursachen für Wasserverschwendung. In diesen Fällen ist es wichtig, den Wassereinsatz an die Erfordernisse des Prozesses anzupassen und anstelle von Spülprozessen mit „fließendem Wasser“ „Chargen-Waschvorgänge“ einzusetzen. Die Anwendung von Kurzflottenverfahren kann entweder durch Veränderungen an den Anlagen oder durch die Einsatz moderner Gerbereimaschinen erreicht werden. Gegenüber einem herkömmlichen Verfahren können mit einer Kombination von Chargenwäschen und Kurzflotten bis zu 70 % des bisher verbrauchten Wassers eingespart werden. Während die Wiederverwendung von Abwasser den Wasserverbrauch erheblich senken kann, sind die Betriebe wegen der Gefahr der Schädigung der Häute durch Restchemikalien oder andere Inhaltsstoffe im Wasser dazu nicht bereit.

Im Interesse einer möglichst wirksamen Abwasserbehandlung ist eine Teilstromtrennung sinnvoll, da dies die Vorbehandlung von konzentrierten Abwasserströmen, insbesondere bei sulfid- und chromhaltigem Abwasser, ermöglicht. Eine Senkung des Wasserverbrauchs führt zwar nicht zu einer Verringerung der Schadstofffracht, konzentrierte Abwässer lassen sich jedoch oft leichter und effizienter behandeln. Lassen sich die Ströme nicht trennen, so verbessert eine gründliche Vermischung der chromhaltigen Abwässer mit anderen Abwasserströmen den Wirkungsgrad der Abwasserbehandlungsanlage, da Chrom bei der Vorbehandlung mit dem Protein ausfällt. Die Behandlung von chromhaltigen Teilströmen wurde bereits diskutiert, so dass hier nur auf die Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser eingegangen wird. Es ist allgemein üblich, das sulfidhaltige Abwasser aus der Wasserwerkstatt getrennt zu führen und bis zur Sulfidbehandlung einen hohen pH-Wert beizubehalten, da es bei einem pH-Wert von kleiner als 9,0 zur Bildung von giftigem Schwefelwasserstoffgas kommen kann. Durch Zugabe von Wasserstoffperoxid, Natriummetabisulfit oder Natriumbisulfit lassen sich verschleppte Sulfide in den Entkalkungs- und Pickelflotten im Fass leicht oxidieren. Der entsprechende Emissionswert im getrennten Abwasserstrom nach Sulfidbehandlung beträgt in der qualifizierten Stichprobe 2 mg/l. Ist es nicht möglich, die sulfidhaltigen Teilströme abzutrennen, so werden die Sulfide meist mit Eisen-II-Salzen unter Belüftung gefällt. Ein Nachteil dieser Fällung ist die Erzeugung großer Mengen Schlamm. Die Emissionswerte, die bei der Behandlung des Mischabwassers erreicht werden können, liegen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei

2 mg S²⁻/l bzw. 1 mg Cr_{gesamt}/l (machen beispielsweise chromhaltiges und sulfidhaltiges Abwasser jeweils 50 % des Mischabwassers aus, so betragen die Emissionswerte insgesamt 1 mg S²⁻/l bzw. 0,5 mg Cr_{gesamt}/l).

Üblicherweise besteht die erste Behandlung des rohen Abwassers aus der mechanischen Behandlung, zu der die Abscheidung von grobem Material in der Rechenanlage gehört. Bis zu 30-40 % der größeren suspendierten Feststoffe im Rohabwasser können durch entsprechend gestaltete Rechen abgetrennt werden. Zur mechanischen Behandlung können auch das Dekantieren von Fetten, Naturfett und Ölen und das Sedimentieren gehören. Nach der mechanischen Behandlung erfolgt üblicherweise die physikalisch-chemische Behandlung, zu der die vorstehend beschriebene Ausfällung von Chrom und die Sulfidbehandlung gehören. Weiterhin bilden die Koagulation und Flockung zur Abscheidung eines erheblichen Prozentsatzes der Schwebstoffe und zur Senkung des CSB einen Teil dieser Behandlung.

Nach der mechanischen und physikalisch-chemischen Behandlung sind die Inhaltsstoffe des Abwassers aus der Lederherstellung in standardmäßigen belüfteten biologischen Reinigungsanlagen biologisch abbaubar. Die Angaben in der nachstehenden Tabelle stellen typische Werte für den Wirkungsgrad bei der Behandlung von Abwässern aus der Lederherstellung dar. Sie beziehen sich auf herkömmliche Prozessflotten für die Produktion von Fertigleder aus Rohhaut.

Parameter	CSB		BSB ₅		Absetzbare Stoffe		Chrom	S ²⁻	N _{gesamt}	
% oder mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	mg/l	mg/l	%	mg/l
VORBEHANDLUNG										
Fettabscheidung (DAF-Anlage)	20 - 40									
Sulfidoxidation (Äscher- und Waschlotten)	10							10		
Chromfällung							1 - 10			
PHYSIKALISCH-CHEMISCHE BEHANDLUNG										
Mischen + Sedimentation	25 - 35		25 - 35		50 - 70		20 - 30		25 - 35	
Mischen + chemische Behandlung + Sedimentation	50 - 65		50 - 65		80 - 90		2 - 5	2 - 10	40 - 50	
Mischen + chemische Behandlung + Flotation	55 - 75		55 - 75		80 - 95		2 - 5	2 - 5	40 - 50	
BIOLOGISCHE BEHANDLUNG										
Primäre oder chemische Behandlung + Belebtschlammverfahren	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50	<1	<1	50	150
Primäre oder chemische Behandlung + Belebtschlammverfahren einschließlich Nitrifikation und Denitrifikation	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50	<1	<1	80 - 90	30 - 60

Nachklärung - Sedimentation und Schlammbehandlung - sind die letzten Schritte der Abwasserbehandlung. Bei der Sedimentation wird der Schlamm in der Abwasserbehandlungsanlage durch Absetzen aufgrund der Schwerkraft von der wässrigen Phase getrennt. Nach der Entwässerung dieses Schlammes mit Hilfe von Filterpressen kann ein Filterkuchen mit einem Trockensubstanzgehalt von bis zu 40 % erreicht werden, während Bandpressen einen Filterkuchen mit einem Trockensubstanzgehalt von bis zu 20-25 % liefern. Zentrifugen erreichen bis zu 25-45 % Trockensubstanz, und bei der thermischen Behandlung erhält man bis zu 90 % Trockensubstanz. Bei diesen Verfahren ist der Energieaufwand ein wichtiger Faktor.

In Europa werden die Abwässer aus der Lederherstellung auf sehr unterschiedliche Weise behandelt. Es gibt Fälle, in denen ein einzelner lederherstellender Betrieb alle vorstehend beschriebenen Abwasserbehandlungsschritte am Standort durchführt. In anderen Fällen kann es sein, dass ein einzelner Gerbereibetrieb (vor Ort) nur die Vorbehandlung oder einen Teil der Vorbehandlung oder gar keine Behandlung vornimmt und die Einleitung in eine kommunale Abwasserbehandlungsanlage erfolgt; diese Anlagen können Gemeinschaftsbesitz sein und sind üblicherweise zweckgebundene Anlagen für die Behandlung von Abwasser aus der Lederherstellung. Zum Teil werden die Abwässer auch einer Vorbehandlung vor Ort im Betrieb unterzogen, danach aber einer kommunalen Abwasseranlage zugeführt. Zwischen dem Unternehmen und der Kommune wird in einem solchen Fall eine finanzielle Vereinbarung für die gemeinsame Abwasserbehandlung geschlossen.

Abfallwirtschaft und -behandlung

Die vorgenannten prozessintegrierten Maßnahmen führen direkt oder indirekt auch zur Abfallvermeidung. Weiterhin ist es wichtig, Abfall, der auf diese Art und Weise nicht vermieden werden kann, beispielsweise durch Abtrennung spezifischer Fraktionen zu behandeln, so dass eine effiziente Aufbereitung möglich ist. Es stehen mehrere Möglichkeiten für das Recycling oder die Wiederverwendung von organischen Abfallfraktionen zur Verfügung:

- Aus ungegerbten Abfällen können Gelatine und Leim hergestellt werden; in einigen Mitgliedstaaten werden ungegerbte Abfälle zu Wursthüllen verarbeitet.
- Die Gewinnung von Talg aus Rohmaterial, das beim Beschneiden, Entfleischen und Spalten anfällt, erfolgt in Schmelzanlagen. Bei geäschertem Material, das beim Beschneiden, Entfleischen und Spalten anfällt, kann vor der Weiterverarbeitung eine Vorbehandlung erforderlich sein.
- Fett kann abgetrennt und recycelt werden, was aber nur in Ausnahmefällen praktisch durchführbar ist.
- Gewinnung von Protein (Proteinhydrolysat) - beispielsweise aus Spaltabfällen - und Weiterverarbeitung zu Düngemitteln
- Rückgewinnung von Kollagen beispielsweise aus geäschertem Material, das beim Beschneiden und Spalten anfällt. Es gibt verschiedene Verwendungsmöglichkeiten für Kollagen als Fleisch- und Backwarenzusatz, in Pharmazeutika und Kosmetika und als Zusatzstoff für Gummierzeugnisse.
- Gegerbte Abfälle können zur Herstellung von Lederfaserstoffen (Lefa) verwendet werden.

Weitere Behandlungsmöglichkeiten für organische Abfälle und Klärschlämme sind die Kompostierung, die Wiederverwendung in der Landwirtschaft, die anaerobe Faulung, die Deponierung und die thermische Behandlung. Die Anwendbarkeit der verschiedenen Verfahren zur Schlammensorgung ist von der Zusammensetzung des Klärschlammes, insbesondere seinem Chromgehalt, abhängig und muss von Fall zu Fall unter Berücksichtigung nationaler Vorschriften und Strategien eingeschätzt werden.

Bei anderen Rückständen ist eine Weiterbehandlung meist außerhalb des Betriebes erforderlich. Dazu gehören die folgenden Abfälle: Salz, organische Lösemittel und Chemikalien, die als Prozesschemikalien, Hilfsmittel und Reinigungsmittel eingesetzt werden, Schlämme aus der Zurichtung (Finishing), Feststoffe aus der Abluftreinigung (Aktivkohle, Schlämme aus Nasswäschern) und Verpackungsmaterial.

Verringerung der Luftverschmutzung

Bei verschiedenen Prozessstufen kann es zur Freisetzung unterschiedlicher Substanzen und Feststoffe an die Umgebungsluft kommen. Zur Verhinderung bzw. Verminderung von Emissionen von organischen Lösemitteln, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und Gesamtfeststoffteilchen sowie von Geruchsbildung, zu der diese Stoffe führen können, stehen vorbeugende Maßnahmen und nachsorgende Verfahren zur Verfügung.

Energie

Über den Energieeinsatz in Gerbereien stehen nur sehr wenige Informationen zur Verfügung. Zur Gewinnung weiterer Informationen muss der Energieverbrauch erfasst werden, und zwar bezogen auf Elektrizität, Wärme (Dampf und Heizwärme) sowie Druckluft, insbesondere für die Anlagenbereiche mit dem höchsten Verbrauch, wie Abwasserbehandlung und Trocknungsprozesse.

Lärm, Schwingungen

Zu diesem Punkt liegen keinerlei Informationen vor.

Überwachung

Für die Überwachung von Abwasserparametern liegen standardisierte Analysen- und Messverfahren vor. Damit die Überwachungsdaten verglichen werden können, müssen jedoch überall die gleichen Maßeinheiten (Dimensionen) verwendet werden. Bei den in diesem Dokument genannten Werten handelt es sich zum Teil um Konzentrationsangaben und zum Teil um Werte, die auf die Tonne hergestelltes Leder bzw. die Tonne eingesetzte Rohhaut bezogen sind. Dies erschwert den Vergleich der Emissionsdaten und der Wirksamkeit der angewandten Verfahren. Zur Überwachung von gasförmigen Emissionen, Abfällen, Energie und Lärm liegen keine Angaben vor.

Stilllegung von Anlagen

Die Stilllegung von Anlagen wurde allgemein beschrieben, doch fehlen Angaben, die sich speziell auf die Stilllegung von lederherstellenden Betrieben beziehen.

BVT in der Lederindustrie (Kapitel 5)

Unternehmensführung und Betriebsorganisation

Betrieb und Wartung

Eine Voraussetzung für die Anhebung der Umweltschutzstandards in lederherstellenden Betrieben ist das diesbezügliche Engagement der Unternehmensführung. Die Technik allein reicht nicht aus, sie muss durch entsprechende betriebsorganisatorische Maßnahmen ergänzt werden.

Eine Grundvoraussetzung für die Verringerung von Umweltbelastungen ist, dass für das jeweilige Verfahren hinsichtlich der Eigenschaften der Stoffe, der verwendeten Mengen und ihrer potenziellen Auswirkungen auf die Umwelt Klarheit über die Eingangs- und Ausgangsgrößen besteht. Ist dies der Fall, können Kriterien berücksichtigt werden, die eine Verbesserung des Umweltschutzniveaus sichern. Dies gilt auch für technische Kriterien, bei denen die Eigenschaften des Endprodukts im Mittelpunkt stehen.

Leckagen, Unfälle, Wasservergeudung und Chemikalieneinsatz können durch die Wahl geeigneter Techniken, sorgfältige Führung und Regelung der Betriebsabläufe (Überwachung und Anpassung der Prozessparameter) sowie durch eine gute Schulung der Mitarbeiter vermindert werden.

Die BVT besteht in der Durchsetzung von Maßnahmen zur Trennung der Abfallströme, damit bestimmte Ströme recycelt werden können. Zu diesen Maßnahmen gehört auch die Schulung der Mitarbeiter.

Unfallverhütung

Die Lagerung und der Umgang mit Stoffen, die zur Lederherstellung eingesetzt werden, sind so zu gestalten, dass die Unfallgefahr und die Gefahr, dass Material verschüttet wird, auf ein Mindestmaß verringert werden. Die BVT beinhaltet Folgendes:

- Sachgemäße Lagerung der Chemikalien: Zu den grundlegenden Forderungen gehören die Trennung von Chemikalien, deren Reaktion miteinander zu gefährlichen Emissionen führen kann, die Kennzeichnung und Verwendung von geeigneten Behältnissen, die Anpassung von Lagerräumen und -bereichen, so dass eine ausreichende Be- und Entlüftung und ein ausreichender Schutz des Erdreichs gegeben sind, insbesondere bei halogenierten und nichthalogenierten organischen Lösemitteln und bei Abfallstoffen, die diese Substanzen enthalten.
- Durchführung von Maßnahmen, wie Information und Schulung der Mitarbeiter, technische Sicherheitsvorkehrungen, persönliche Schutzmaßnahmen und organisatorische Maßnahmen, um den Umgang mit potenziellen Schadstoffen so weit wie möglich einzuschränken:
 - Die Handhabung und das versehentliche Verschütten von Stoffen können zu unvorhergesehenen chemischen Reaktionen, wie beispielsweise zur Freisetzung von Sulfiden, führen.
 - Es sind Schutzmaßnahmen gegen die Freisetzung von Schadstoffen zu ergreifen; organische Lösemittel und andere Wirkstoffe sind so weit wie möglich durch andere Stoffe zu ersetzen.
 - Es ist zu gewährleisten, dass Sicherheitsdatenblätter für alle im Betrieb eingesetzten und gelagerten chemischen Stoffe und Zubereitungen vorhanden und leicht zugänglich sind
- Einrichtung von Erste-Hilfe-Stellen und Festlegung von Evakuierungsvorschriften
- Erstellung von Vorsorgeplänen zur Vermeidung von Stoßbelastungen der Abwasserbehandlungsanlagen
- Überwachung der Wirksamkeit von nachsorgenden Umweltschutzmaßnahmen
- Bereitstellung von leicht zugänglichen Mitteln zur Aufnahme von verschütteten Stoffen
- Gewährleistung einer wirksamen Erfassung der Abwässer, die aus Reinigungsvorgängen stammen
- Führung von Nachweisen über Unfälle und Störfälle.

Substitution von Chemikalien

Bei der Substitution von Chemikalien besteht die BVT darin,

- bekanntermaßen umweltschädliche Wirk- und Hilfsstoffe durch chemische Stoffe zu ersetzen, die weniger schädlich sind,
- einen Nachweis über den Bestand an Eingangs- und Ausgangsstoffen, ihren Verbleib im Laufe der Prozesse und über Freisetzungen zu führen,
- Parameter zu messen, die zur Überwachung der Freisetzung von Stoffen in die Umwelt geeignet sind,
- eine verantwortungsvolle Leitungstätigkeit auszuüben, wozu beispielsweise die Kenntnis der im Prozess eingesetzten chemischen Stoffe (einschließlich gebrauchsfertiger Formulierungen), die Schulung der Mitarbeiter, Informationstätigkeit und Sicherheitsmaßnahmen für die Belegschaft und die Umwelt gehören.

In der Tabelle 5.1 sind Stoffe, die durch andere zu ersetzen sind, in der linken Spalte aufgeführt. In der rechten Spalte stehen BVT-Ersatzstoffe.

STOFF	ERSATZSTOFF, DER BVT DARSTELLT
Biozide	• Produkte mit den geringsten umweltbelastenden und toxikologischen Auswirkungen bei Einsatz möglichst kleiner Mengen, z. B. Natrium- oder Kaliumdimethyldithiocarbamat
Halogenorganische Verbindungen	• Sie können in fast jedem Fall vollständig ersetzt werden. Dazu gehören Austauschstoffe für die Weiche, das Entfetten, das Fettlickern, Farbstoffe und spezielle Nachgerbstoffe - Ausnahme: die Reinigung von Merino-Schaffellen
Organische Lösemittel (nichthalogeniert) Das betrifft im Wesentlichen die Zurichtung und das Entfetten von Schaffellen	Zurichten: • Wässrige Zurichtssysteme - Ausnahme: Wenn sehr hohe Qualitätsanforderungen im Hinblick auf Nassabriebfestigkeit, Biegesteifigkeit im feuchten Zustand und Schweißechtheit gestellt werden • Zurichtssysteme mit einem geringen Gehalt an organischen Lösemitteln • geringer Gehalt an aromatischen Verbindungen Entfettung von Schaffellen: • Verwendung eines einzelnen organischen Lösemittels und keiner Gemische, um eine mögliche Wiederverwendung nach der Destillation zu gewährleisten
Grenzflächenaktive Substanzen APE, wie z. B. NPE	• z. B. Alkoholethoxylate, sofern möglich
Komplexbildner EDTA und NTA	• EDDS und MGDA, sofern möglich
Ammoniumhaltige Entkalkungsmittel	• Teilweise durch Kohlendioxid und/oder schwache organische Säuren
Gerbstoffe - Chrom - Synthetische Gerbstoffe und Harze	• 20-35 % an frischem Chrom können durch zurückgewonnenes Chrom ersetzt werden • Erzeugnisse mit einem geringen Gehalt an Formaldehyd, Phenol und Acrylsäuremonomeren
Farbstoffe	• Stauffreie oder flüssige Farbstoffe • Farbstoffe mit hoher Auszeichnung und geringem Salzgehalt • Ersatz von Ammoniak durch andere Hilfsmittel zur Verbesserung der Durchfärbung • Ersatz von halogenhaltigen Farbstoffen durch Vinylsulfonreaktivfarbstoffe
Fettlicker	• Frei von Substanzen, die AOX bilden - Ausnahme: Waterproof- Leder • Einsatz in Gemischen, die keine organischen Lösemittel enthalten, und wenn das nicht möglich ist, in Gemischen mit einem geringen Anteil an organischen Lösemitteln • Hohe Auszeichnung, um den CSB so weit wie möglich zu senken
Zurichtmittel für Deckschichten, Binder (Harze) und Vernetzer	• Bindemittel auf Polymeremulsionsbasis mit einem geringen Monomergehalt • Cadmium- und bleifreie Pigmente und Zurichtssysteme
Andere: - Wasserabweisende Mittel - Bromierte und antimonhaltige Flammenschutzmittel	• Frei von Substanzen, die AOX bilden - Ausnahme: Waterproof- Leder • Auftrag in Form von Gemischen, die keine organischen Lösemittel enthalten, oder wenn das nicht möglich ist, von Gemischen mit einem geringen Anteil an organischen Lösemitteln • Frei von Metallsalzen - Ausnahme: Waterproof-Leder • Flammenschutzmittel auf Phosphatbasis

Tabelle 5.1: BVT für die Substitution von Chemikalien

Prozessintegrierte BVT-Maßnahmen

Durch den Einsatz von BVT im Prozess selbst anstelle von nachgeschalteten Maßnahmen zur Emissionsverringering erreicht man Verbesserungen im Hinblick auf:

- den Verbrauch an Chemikalien
- den Ersatz von gefährlichen chemischen Stoffen durch weniger gefährliche
- die Wasser- und Abfallwirtschaft
- Emissionen an die Umgebungsluft
- Energieeinsparungen.

Bei der Wahl von BVT ist daher von wesentlicher Bedeutung, dass die eingesetzten technischen Anlagen (z. B. Prozessgefäße), die Dosierung der chemischen Stoffe und die Prozesssteuergeräte auch auf ihre Wirksamkeit und ihre Vereinbarkeit mit den vorgenannten Zielen überprüft werden. Diese Voraussetzungen werden auch in dem Abschnitt über Unternehmensführung und Betriebsorganisation erörtert.

In Tabelle 5.2 (prozessintegrierte BVT-Maßnahmen) sind für jeden einzelnen Verfahrensschritt der Lederherstellung die BVT angegeben. In zwei Fällen konnte sich die Technische Arbeitsgruppe nicht einigen.

Im ersten Fall ging es um die Wiederverwendung der Pickelflotte. Verbrauchte Pickelfloten aus dem Teilprozess Pickeln können zur Verringerung der in das Abwassersystem eingeleiteten Salz- und Abwassermenge in den Prozess zurückgeführt oder im Gerbprozess wiederverwendet werden. In der Technischen Arbeitsgruppe teilten die Fachvertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter der Branche diese Ansicht nicht in vollem Maße, da sich insbesondere bei Anilinleder nachteilige Auswirkungen auf die Qualität des Leders ergeben können. Diesbezüglich werden die unterschiedlichen Ansichten im BREF-Dokument mitgeteilt.

Der zweite Fall betrifft die Chromgerbung. Mehrheitlich stimmte die Technische Arbeitsgruppe darin überein, dass die beste verfügbare Technik für die Chromgerbung darin besteht, den Wirkungsgrad des Chromgerbungsprozesses durch eine sorgfältige Steuerung des pH-Werts, der Flotte, der Temperatur, der Zeit und der Drehzahl des Fasses zu erhöhen und diese Maßnahmen mit der Rückgewinnung von Chrom durch Ausfällen bei Abwasserströmen mit einem Gesamtchromgehalt > 1 g/l zu kombinieren. Sie stimmte auch darin überein, dass hochauszehrende Gerbverfahren die Alternative mit den besten Ergebnissen darstellen, wenn Chromrückgewinnung (entweder im Unternehmen oder in einer gemeinsamen Anlage) nicht möglich ist. Fachvertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter der Branche befürworteten diese BVT nicht uneingeschränkt. Ihrer Meinung nach ist eine gesonderte Behandlung von chromhaltigem Abwasser zur Chromrückgewinnung zur Zeit für einen großen Teil der europäischen Lederindustrie wirtschaftlich nicht vertretbar, insbesondere in Fällen, in denen keine gemeinsame Behandlungsanlage zur Verfügung steht. Sie stimmen zwar zu, dass die beste verfügbare Technik in einer höheren Chromauszehrung besteht, machen jedoch geltend, dass die Rückgewinnung von Chrom nicht die beste verfügbare Technik sein kann, wenn keine gemeinsamen Rückgewinnungsanlagen zur Verfügung stehen. Ihrer Ansicht nach kann die Rückgewinnung von Chrom auch nicht als BVT betrachtet werden, wenn das zurückgewonnene Chrom nicht in den Gerbprozess zurückgeführt werden kann. Das ist der Fall, wenn hochwertige Leder erzeugt werden, weil hochwertige Leder nur mit „frischem“ Chromgerbstoff hergestellt werden können und weder einen Zusatz von zurückgewonnenem Chrom noch hochauszehrende Chromgerbstoffe zulassen. Aus ihrer Sicht ist die Rückgewinnung von Chrom in diesem Fall wirtschaftlich unvertretbar. Die unterschiedlichen Ansichten werden im BREF-Dokument mitgeteilt.

	Verfahrensschritt	BVT:
WASSERWERKSTATT	Konservieren und Weichen	- Verarbeitung frischer Häute, soweit vorhanden Ausnahmen: - Wenn lange Transportzeiten erforderlich sind (max. 8-12 Stunden bei frischen, ungekühlten Häuten; 5-8 Tage, wenn in der Kühlkette eine Temperatur von 2 °C eingehalten werden kann) - Bestimmte Arten von Endprodukten - Schaffelle, Kalbfelle - Eingesetzte Salzmenge so weit wie möglich verringern.
	Äschern und Enthaaren	- Einsatz einer haarerhaltenden Technologie; ist eine Wiederverwendung des gewonnenen Haars nicht möglich, können bei bestehenden Anlagen wirtschaftliche Aspekte eine Rolle spielen. - Verringerung des Sulfidverbrauchs durch den Einsatz von Enzympräparaten, nicht bei Schaffellen - Recycling von verbrauchten Prozessbädern nur bei der Verarbeitung von Schaffellen, bei denen die Wolle durch Schwöden gelockert wird
	Spalten	- Spalten im geäscherten Zustand Ausnahmen: - wenn es sich beim Ausgangsmaterial um Wet blue-Leder handelt, - wenn ein standigeres Leder hergestellt werden muss (z. B. Schuhoberleder), - wenn das Endprodukt eine gleichmäßigere und genaue Dicke aufweisen muss - Verwendung eines möglichst großen Teils des Fleischspalts
TEILPROZESSE IN DER GERBEREI	Entkälken und Beizen	Teilsubstitution von Ammoniumsalzen durch CO₂ und/oder schwache organische Säuren
	Entfetten von Schaffellen (Bis hierher Wasserwerkstatt!!)	- Optimierung der Nassentfettung unter Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen, mit oder ohne organische Lösemittel - Geschlossene Apparaturen mit abluft- und abwasserseitigen Minderungsmaßnahmen beim Einsatz organischer Lösemittel zum Entfetten der Felle im trockenen Zustand
	Pickeln (Gerbung beginnt beim Pickel!!!!)	- Einsatz einer teilweisen Kreislaufführung oder Wiederverwendung von Pickelflotten (*) unterschiedliche Ansichten, siehe unten - Einsatz von 50-60% Flotte (bezogen auf das Gewicht des entfleischten Materials) bei Schaffellen und Rinderhäuten zur Senkung des Salzverbrauchs
	Gerben (**) unterschiedliche Ansichten, siehe unten	- Erhöhung des Wirkungsgrads des Chromgerbungsprozesses durch sorgfältige Kontrolle des pH-Werts, der Flotte, der Temperatur, der Zeit und der Drehzahl des Fasses in Kombination mit der Rückgewinnung von Chrom durch Ausfällung bei Abwasserströmen mit einem Chromgehalt Cr_{gesamt} > 1 g/l (**) - Einsatz von hochauszehrenden Gerbverfahren, wenn die Chromrückgewinnung nicht möglich ist (**) - möglichst weitgehende Auszehrung der vegetabilen Gerbbrühe durch Anwendung des Gegenstromprinzips (Grubengerbung) oder Kreislaufführung (Fassgerbung)
ZURICHTUNG (FINISHING)	Nachgerbung, Chromfixierung und Neutralisation	- Verbesserung der Auszehrung von Nachgerbstoffen und der Fixierung von Gerbstoffen im Leder - Verringerung des Salzgehalts von verbrauchten Prozessflotten
	Färben	Verbesserung der Auszehrung der Farbstoffe
	Fettlickern	Verbesserung der Auszehrung des Fettlickers
	Trocknung	Optimierung der mechanischen Entwässerung vor dem Trocken, sofern möglich
	Auftrag einer Oberflächenschicht	- Einsatz des Walzenauftrags - Einsatz des Gießverfahrens - Verwendung von HVLP-Spritzpistolen - Verwendung von Airless-Spritzpistolen Ausnahme bei allen vier vorgenannten Technologien: - beim Auftrag von sehr dünnen Schichten, z. B. bei Anilinleder oder anilinartigem Leder
(*) unterschiedliche Ansichten zum Pickeln: Mehrheitlich bestand in der Technischen Arbeitsgruppe Einvernehmen darüber, dass die teilweise Kreislaufführung oder Wiederverwendung von Pickelflotten eine BVT darstellt. In der Technischen Arbeitsgruppe stimmten die Fachvertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter aus der Branche dem nicht vollständig zu, weil ihrer Ansicht nach eine Ausnahme gemacht werden muss: Ihrer Meinung nach ist BVT: - Der Einsatz von Verfahren mit einer teilweisen Kreislaufführung oder Wiederverwendung von Pickelflotten, wobei jedoch hochwertige Leder eine Ausnahme bilden. (**) unterschiedliche Ansichten zur Gerbung: Experten eines Mitgliedstaates und einige Fachvertreter aus der Branche tragen diese BVT nicht in vollem Umfang mit. Ihrer Meinung nach ist eine gesonderte Behandlung von chromhaltigen Flotten zur Chromrückgewinnung derzeit für einen großen Teil der europäischen Lederindustrie wirtschaftlich nicht vertretbar, insbesondere in Fällen, in denen keine gemeinsame Behandlungsanlage zur Verfügung steht. Ihrer Meinung nach ist BVT: - Die Erhöhung des Wirkungsgrads des Chromgerbprozesses durch sorgfältige Kontrolle des pH-Werts, der Flotte, der Temperatur, der Zeit und der Drehzahl des Fasses. - Chromrückgewinnung durch Ausfällen Ausnahmen: - Spezielle Behandlungsanlagen stehen nicht zur Verfügung - Das zurückgewonnene Chrom kann bei der Herstellung von hochwertigen Ledern nicht wiederverwendet werden Ausnahme: - Herstellung von hochwertigem Leder.		

Tabelle 5.2. Prozessintegrierte BVT-Maßnahmen

Wasserverbrauch und Abwasserbehandlung

Zu den BVT im Zusammenhang mit dem Wasserverbrauch und der Abwasserbehandlung gehören:

- die Verringerung des Wasserverbrauchs
- betriebsorganisatorische Maßnahmen
- prozessintegrierte Maßnahmen (aufgeführt in der Tabelle 5.2) sowie
- die Abwasserbehandlung.

Innerhalb dieser Bereiche sind folgende Maßnahmen BVT:

BETRIEBSORGANISATORISCHE UND PROZESSINTEGRIERTE	Anpassung des Wasserverbrauchs an die Anforderungen des Prozesses
	Durchführung von „Chargen-Waschvorgängen“ anstelle von Spülvorgängen „mit fließendem Wasser“
	Anpassung der vorhandenen technischen Anlagen an eine Verwendung von kurzen Flotten
	Einsatz moderner Anlagen für kurze Flotten
	Wiederverwendung von Abwasser in weniger kritischen Verfahrensschritten
	Rückführung oder Wiederverwendung von Prozessflotten, sofern möglich (siehe Tabelle 5.2)
ABWASSERBEHANDLUNG	Getrennte Führung von sulfidhaltigem Abwasser aus der Wasserwerkstatt und Aufrechterhaltung eines hohen pH-Werts bis zur Sulfidbehandlung. Der Emissionswert beträgt nach der Behandlung in einer Stichprobe im Abwasserteilstrom $2 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$. Nach der Entfernung des Sulfids (in einer betriebseigenen Anlage oder einer gemeinsam genutzten speziell dafür vorgesehenen Behandlungsanlage) kann das Abwasser gemischt werden. (***) unterschiedliche Ansichten, siehe unten.
	Getrennte Erfassung des chromhaltigen Abwasserteilstroms (z. B. vom Gerben und Abwelken) mit einer Gesamtchromkonzentration $\text{Cr}_{\text{gesamt}} > 1 \text{ g/l}$ und Überführung in eine Anlage zur Chromrückgewinnung. Die Chromrückgewinnung kann betriebsintern erfolgen oder ausgelagert werden (****)
	Behandlung (betriebsintern oder extern) des chromhaltigen Abwassers mit einer Gesamtchromkonzentration $\text{Cr}_{\text{gesamt}} < 1 \text{ g/l}$ zusammen mit anderen Abwässern (****)
	Durchführung der mechanischen Behandlung (betriebsintern oder extern)
	Durchführung der biologischen Behandlung (betriebsintern oder extern)
	Durchführung der Nachklärung (Sedimentation) und Klärschlammbehandlung (betriebsintern oder extern)
(***) unterschiedliche Ansichten zur Sulfid- und Chrombehandlung: Die Industrie unterstützt die Schlussfolgerung, dass die getrennte Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser BVT darstellt, ihrer Meinung nach handelt es sich bei der - betriebsinternen - Behandlung von gemischtem sulfid- und chromhaltigem Abwasser aber ebenfalls um BVT. Die Argumente lauten: • Geringere Kosten • Geringerer Chemikalieneinsatz • Einfachheit und Zuverlässigkeit des Verfahrens • Für das Abwasser insgesamt können in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Emissionswerte von $2 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$ und $1 \text{ mg Cr}_{\text{gesamt}}/\text{l}$ erreicht werden (besteht z. B. das Mischabwasser zu 50 % aus chromhaltigem und zu 50 % aus sulfidhaltigem Abwasser, betragen die Emissionswerte $1 \text{ mg S}^{2-}/\text{l}$ bzw. $0,5 \text{ mg Cr}_{\text{gesamt}}/\text{l}$).	
(****) Siehe unterschiedliche Ansichten zur Rückgewinnung von Chrom in Anmerkung (**) zur Tabelle 5.2 und siehe unterschiedliche Ansichten zur getrennten Behandlung in Anmerkung (***) zu dieser Tabelle.	

Tabelle 5.3: BVT für den Wasserverbrauch und die Abwasserbehandlung

Bei allen in Tabelle 5.3 aufgeführten Techniken muss in Abhängigkeit von den Bedingungen vor Ort entschieden werden, ob es unter den Gesichtspunkten des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit effizienter ist, die mechanische, die biologische oder sogar eine weitergehende Abwasserreinigung in eigenen Anlagen oder in einer gemeinschaftlich genutzten, speziell für diesen Zweck vorgesehenen Abwasserbehandlungsanlage vorzunehmen. Als effizient kann es sich auch erweisen, das Abwasser in einer betriebseigenen Anlage einer Teilbehandlung zu unterziehen und es dann einer kommunalen Abwasserbehandlungsanlage zuzuführen. Die Entfernung von bestimmten Stoffen aus den abgeleiteten Abwässern, wie z. B. von Bioziden, halogenorganischen Verbindungen, grenzflächenaktiven Substanzen und anderen Prozesschemikalien, die eine spezifische Behandlung erfordern, muss ebenfalls von Fall zu Fall entschieden werden.

Abfallwirtschaft und -behandlung

Bei der Abfallwirtschaft und -behandlung sind folgende Maßnahmen in der aufgeführten Rangfolge BVT:

- Vermeidung
- Verminderung
- Verwertung
- Recycling / Rückgewinnung
- thermische Behandlung bei bestimmten Abfallarten.

Die Deponierung zählt nicht zu den BVT, allerdings ist sie in einigen Fällen die einzige zur Verfügung stehende Möglichkeit.

Verfahrensbedingt ist mit der Lederherstellung eine große Menge an Abfällen, insbesondere organischen Abfällen, verbunden. Sowohl Teile des organischen Abfalls als auch andere Rückstände lassen sich durch den Einsatz von BVT in den Prozessstufen zu einem großen Teil vermeiden oder verringern. Es gibt zahlreiche Recycling- und Verwertungsmöglichkeiten, die betriebsintern und extern zum Einsatz kommen können. Zur Nutzung des Recycling- und Verwertungspotenzials sollte eine Abfalltrennung gewährleistet werden. Gleichmaßen wichtig sind die Vermarktung von Abfällen als Nebenprodukte und die Zusammenarbeit zwischen lederherstellenden Betrieben, um Recycling und Verwertung wirtschaftlich zu betreiben.

Anfallender Abfall muss so gehandhabt und gelagert werden, dass ein Auslaugen, Geruchsprobleme und sonstige Emissionen in die Luft vermieden werden.

In Tabelle 5.4 sind in der ersten Spalte die Verwertungs-, Recycling-/Rückgewinnungs- und Behandlungsmöglichkeiten und in der zweiten Spalte die Abfallarten angegeben, die für die jeweilige Möglichkeit in Frage kommen. BVT ist es, Möglichkeiten für die Durchführung dieser Maßnahmen zu ermitteln und zugleich darauf zu achten, dass sie tatsächlich ergriffen werden.

Verwertung / Recycling / Rückgewinnung und Behandlung	Abfallart
Lederherstellung	Spalte
Herstellung von Lederfaserstoff	Gegerbte Abfälle, z. B. Spalte, Falzspäne und Beschneideabfälle
Kleinlederwaren usw.	Spaltleder und gegerbte Beschneideabfälle
Füllstoff, Wolle	Haare und Wolle
Gelatine und/oder Hautleim	Abfälle vom Beschneiden der Rohhäute, unbehandelte und geäscherte Abfälle aus den Prozessschritten Entfleischen und Spalten
Wursthüllen	Blößenspalte
Fettrückgewinnung	Abfälle vom Beschneiden der Rohhäute, unbehandeltes und geäschertes Material aus dem Prozessschritt Entfleischen
Proteinhydrolysat	Haare, Beschneideabfälle der rohen und geäscherten Häute, unbehandelte und geäscherte Entfleischabfälle, unbehandelte, geäscherte und gegerbte Abfälle vom Spalten und Falzen
Kollagen	Geäscherte Abfälle, die beim Beschneiden und Spalten anfallen
Landwirtschaft und Düngemittel	Haare wegen des Stickstoffgehalts, Rückstände aus der Kompostierung und aus anaeroben Faulprozessen, Klärschlämme. Die gesetzlichen Anforderungen an die Aufbringung von Abfallprodukten auf den Boden erfordern eine komplizierte Abfalltrennung und Behandlung der unterschiedlichen Fraktionen.
Kompostierung	Haare, unbehandelte und geäscherte Entfleischabfälle, unbehandelte, geäscherte und gegerbte Abfälle, die beim Spalten und Falzen anfallen, Fette, – Naturfett und Öl, Klärschlämme
Anaerobe Faulung	Haare, unbehandelte Beschneideabfälle, unbehandelte und geäscherte Entfleischabfälle, unbehandelte, geäscherte Spaltabfälle, Fette, Naturfett und Öl; Klärschlämme
Thermische Behandlung	Fette, Gemische von nichthalogenierten organischen Lösemitteln und Öl
Recycling von organischen Lösemitteln	Organische Lösemittel (keine Gemische)
Regenerierung von Luftfiltern	Aktivkohlefilter

Tabelle 5.4: BVT für die Abfallentsorgung

Maßnahmen zur Bekämpfung der Luftverschmutzung

BVT ist es, die Entstehung von Gerüchen durch Prozessführungsmaßnahmen, Wartung sowie eine sachgemäße Handhabung und Lagerung der Rohhäute und Abfälle zu vermeiden, wozu in einigen Fällen Filter eingebaut werden müssen, beispielsweise in Abwasserbehandlungsanlagen oder bei der Freisetzung von flüchtigen organischen Verbindungen.

BVT zur Vermeidung der Freisetzung beispielsweise von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, flüchtigen organischen Verbindungen und Staub sind in Tabelle 5.1, Tabelle 5.2 bzw. Tabelle 5.3 aufgeführt. Darüber hinaus sind die folgenden Nachsorgemaßnahmen zur Verringerung des Anfalls von Schwefelwasserstoffen, Ammoniak und flüchtigen organischen Verbindungen BVT:

- Behandlung in Nasswäschern, beispielsweise zur Verringerung der Freisetzung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus den Verfahrensschritten Entkälken, Pickeln und Färben
- Behandlung in Nasswäschern, Absorbern, Biofiltern, Abscheidung durch Tieftemperaturtechniken oder Verbrennung zur Verringerung der Freisetzung von flüchtigen organischen Verbindungen aus den Verfahrensschritten Entfetten, Trocknen und Finishing
- Behandlung in Nasswäschern, Absorbern oder Biofiltern zur Verminderung der Freisetzung verschiedener Stoffe aus der Abwasserbehandlung

Es stehen Verfahren zur Verfügung, mit denen es möglich ist, die Freisetzung einer ganzen Reihe von Stoffen zu verringern, z. B. die Behandlung im Nasswäscher zur Abscheidung von Aerosolen, organischen Lösemitteln und Geruchsstoffen. Die vorliegenden Informationen reichen nicht aus, um zu detaillierten Schlussfolgerungen hinsichtlich BVT zu gelangen.

Energie

BVT ist die Erfassung des Energieverbrauchs in Form von Elektrizität, Wärme (Dampf und Heizung) sowie Druckluft, insbesondere bei den Prozessen mit den höchsten Verbrauchswerten, wie Abwasserbehandlung und Trocknungsvorgänge.

Die Anlagenbetreiber benötigen dazu ein System zur Überwachung des Energieeinsatzes und der Energieleistung. Der Umfang, in dem das erfolgt, ist von der Energieeinsatzmenge abhängig, doch sollten die folgenden Tätigkeiten in Betracht gezogen werden:

- Erfassung des tatsächlichen Energieeinsatzes, aufgeschlüsselt nach Energieart und Hauptverwendungszweck, auf einer vorgegebenen Grundlage und in angemessenen regelmäßigen Zeitabständen (z. B. stündlich, täglich, wöchentlich usw.)
- Entwicklung von Indikatoren für die Energieleistung (in der Vergangenheit oder anhand eines Indikators, der sich auf Produktion/Außentemperatur/Nutzung des Gebäudes usw. bezieht)
- Überwachung der Energieleistung, einschließlich Mechanismen, durch die der Anlagenbetreiber auf wesentliche Abweichungen von der prognostizierten Energieleistung aufmerksam gemacht wird
- Gewährleistung, dass bei Abweichungen entsprechende Untersuchungs- und Korrekturmaßnahmen ergriffen und protokolliert werden
- Verteilung von kurz gefassten, angemessenen und rechtzeitigen Angaben über die Energieleistung an alle Mitarbeiter mit festgelegten Verantwortlichkeiten im Bereich Energie
- Festlegung, Überprüfung und Überarbeitung entsprechender Zielsetzungen

Die vorliegenden Angaben reichen nicht aus, um zu detaillierten Schlussfolgerungen hinsichtlich BVT zu gelangen.

Stilllegung von Anlagen

Grundsätzlich beinhaltet die BVT für die Stilllegung einer Anlage zur Herstellung von Leder alle Festlegungen und Maßnahmen, die zur Vermeidung von Umweltbelastungen während des Prozesses der Außerbetriebnahme und im Anschluss daran zu berücksichtigen sind. Ziel ist es, Auswirkungen auf die Umwelt im Allgemeinen und in der unmittelbaren Umgebung im Besonderen dadurch zu verhindern, dass alles Notwendige getan wird, um

den Anlagenbereich so zurückzulassen, dass er (in Abhängigkeit von der in durch die Bauleitplanung vorgesehenen Nutzung) erneut genutzt werden kann. Dazu gehören Tätigkeiten, die sich aus der Außerbetriebnahme der Anlage selbst, dem Abriss von Gebäuden, dem Abbau technischer Anlagen, der Beseitigung von Rückständen usw. oder im Zusammenhang mit der Verschmutzung von Oberflächenwasser, Grundwasser, der Luft oder dem Boden ergeben. Die vorliegenden Informationen reichen nicht aus, um zu ausführlichen Schlussfolgerungen hinsichtlich BVT zu gelangen.

Abschließende Bemerkungen (Kapitel 7)

Grad des Konsenses

Dieses BVT-Merkblatt wird von der Mehrheit der Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe getragen, allerdings bestehen bei drei BVT-Schlussfolgerungen unterschiedliche Ansichten:

1. Die Technische Arbeitsgruppe stimmte mehrheitlich dahingehend überein, dass eine teilweise Kreislaufführung oder eine teilweise Wiederverwendung von Pickelflotten BVT darstellt. In der Technischen Arbeitsgruppe stimmten Vertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter aus der Branche dem jedoch nicht in vollem Umfang zu. Ihrer Ansicht nach ist eine teilweise Kreislaufführung oder eine teilweise Wiederverwendung von Pickelflotten BVT, wobei hochwertige Leder jedoch eine Ausnahme bilden.
2. Vertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter aus der Branche tragen die vorliegende BVT-Schlussfolgerung zur Chromrückgewinnung nicht in vollem Umfang mit. Sie sind der Ansicht, dass im Falle des Fehlens einer gemeinsamen Spezialbehandlungsanlage eine gesonderte Behandlung von chromhaltigen Prozessbädern für viele Einzelunternehmen aus dem Gerbereisektor wirtschaftlich nicht vertretbar ist.
3. Die Branche trägt die Schlussfolgerung mit, dass die getrennte Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser BVT ist, ihrer Meinung nach ist aber auch die - betriebsinterne - gemeinsame Behandlung von sulfid- und chromhaltigem Abwasser BVT.

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Für zukünftige Überarbeitungen dieses BVT-Merkblatts sollten alle Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe und alle sonstigen Interessierten auch weiterhin Daten über die jeweiligen Emissions- und Verbrauchswerte sowie über den ökologischen Nutzen von Technologien erfassen, die bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigen sind. Für die Überarbeitung sind weitere Daten zu den erreichbaren Emissions- und Verbrauchswerten sowie zu Wirtschaftlichkeitsaspekten sämtlicher Gerbungsprozesse und Gerbstoffe zu sammeln. Zudem mangelt es an Angaben zu Referenzanlagen und zum erreichten Stand, für die Überarbeitung des vorliegenden Dokuments werden diese Angaben jedoch benötigt. Abgesehen von diesen allgemeinen Bereichen sind die spezifischen Bereiche, in denen der vorliegende Bestand an Daten und Informationen nicht ausreicht, im Hauptteil dieses Dokuments erwähnt.

Empfehlungen für die künftige Forschungs- und Entwicklungsarbeit

Im vorangehenden Absatz sind viele der Bereiche genannt, die bei der künftigen Arbeit Beachtung finden sollten. Ein großer Teil dieser Arbeit betrifft die Sammlung von Informationen für die Überarbeitung dieses BVT-Merkblatts. Die Vorschläge für die künftige Forschungs- und Entwicklungsarbeit konzentrieren sich auf Verfahren, die in diesem BVT-Merkblatt zwar genannt sind, jedoch zu hohe Kosten nach sich ziehen oder noch nicht eingesetzt werden können, weil die Gefahr der Schädigung von Fellen, Häuten bzw. Leder zu groß ist. Vorschläge für die künftige Erforschung neuer Verfahren für Gerbereien, einschließlich Verfahren, die Wasser und Klärschlamm, feste Abfallstoffe, Luft und Boden betreffen, sind auch in Kapitel 7 angesprochen.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Technologien, neue Abwasseraufbereitungstechniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können potentiell einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (s.a. Vorwort).

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, ist mit der „Richtlinie“ in diesem Dokument stets die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) gemeint. Die Richtlinie gilt unbeschadet gemeinschaftsrechtlicher Vorschriften zu Gesundheitsschutz und Sicherheit am Arbeitsplatz; dies trifft daher auch auf dieses Dokument zu.

Das vorliegende Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse des Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

2. In der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung verankerte rechtliche Pflichten und Definition der BVT

Um dem Leser das Verständnis des für dieses Dokument geltenden Rechtsrahmens zu erleichtern, werden in diesem Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der IVU-Richtlinie näher erläutert und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich Informationszwecken. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder präjudiziert in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Mit der Richtlinie werden die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge der in Anhang I genannten Tätigkeiten und damit ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt angestrebt. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Schutz der Umwelt. Bei ihrer Umsetzung sind als Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung auch andere Gemeinschaftsziele wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Wirtschaft zu berücksichtigen.

Speziell wird durch die Richtlinie ein Genehmigungssystem für bestimmte Kategorien von Industrieanlagen geschaffen, gemäß dem Betreiber wie auch die regelnden Behörden das Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzial der Anlage einer integrierten Gesamtbetrachtung unterziehen müssen. Das übergreifende Ziel eines derartigen integrierten Konzepts besteht darin, Management und Kontrolle von Industrieprozessen so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt erreicht wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 definierte allgemeine Prinzip, demzufolge die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen treffen müssen, wozu insbesondere die Anwendung der besten verfügbaren Techniken zählt, die es ihnen ermöglichen, hinsichtlich des Umweltschutzes weitere Verbesserungen zu erzielen.

Nach Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie bezeichnet der Begriff „beste verfügbare Techniken“ „den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Im weiteren Wortlaut von Artikel 2 Absatz 11 wird diese Definition wie folgt näher erläutert:

„Techniken“ bezeichnet sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird;

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten-/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind;

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Außerdem enthält Anhang IV der Richtlinie ein Verzeichnis dessen, was „bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken ... unter Berücksichtigung der sich aus einer bestimmten Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und der Vorbeugung im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen [ist]“. Dazu gehören die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlichten Informationen.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden müssen bei der Festlegung der Auflagen für die Genehmigung die in Artikel 3 enthaltenen allgemeinen Grundsätze berücksichtigen. Zu diesen Auflagen gehören Emissionsgrenzwerte, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter bzw. äquivalente technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden können. Gemäß Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie sind diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und äquivalenten technischen Maßnahmen vorbehaltlich der Erfüllung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken zu stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird; hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall sind in den Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzung vorzusehen, und es ist ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu gewährleisten.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber unterrichtet werden.

3. Zielsetzung dieses Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustauschs zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustauschs wird in Erwägungsgrund 25 der Richtlinie genannt, in dem es heißt, dass „die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken ... dazu beitragen [werden], das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Die Kommission (GD Umwelt) hat zur Unterstützung der Arbeiten nach Maßgabe von Artikel 16 Absatz 2 ein Forum für den Informationsaustausch (IEF) geschaffen, in dessen Rahmen mehrere technische Arbeitsgruppen eingerichtet wurden. Dem IEF wie auch den technischen Arbeitsgruppen gehören Vertreter der Mitgliedstaaten und der Industrie an, wie es in Artikel 16 Absatz 2 gefordert wird.

Mit dieser Dokumentenreihe ist beabsichtigt, dem Leser ein genaues Bild des gemäß Artikel 16 Absatz 2 geführten Informationsaustauschs zu vermitteln und den Genehmigungsbehörden die Referenzinformationen an die Hand zu geben, die bei der Festlegung von Genehmigungsaufgaben zu berücksichtigen sind. Aufgrund der einschlägigen Informationen über die besten verfügbaren Techniken dürften sich diese Dokumente als wertvolle Instrumente zur Fortentwicklung der Umweltstandards erweisen.

4. Informationsquellen

Das vorliegende Dokument enthält Informationen aus unterschiedlichen Quellen, wozu insbesondere die zur Unterstützung der Arbeit der Kommission eingerichteten Gruppen zählen. Die Informationen sind von den Dienststellen der Kommission überprüft worden. Den Autoren der Beiträge sei hiermit gedankt.

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Mit den in diesem Dokument vorgelegten Informationen ist beabsichtigt, Unterstützung bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken (BVT) in konkreten Fällen zu leisten. Bei der Bestimmung der BVT sowie der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem insgesamt hohen Umweltschutzniveau, auszugehen.

Im verbleibenden Teil dieses Abschnitts wird die Art der Informationen beschrieben, die in den einzelnen Kapiteln dieses Dokuments enthalten sind.

Kapitel 1 und 2 informieren allgemein über die Branche und die dort üblichen industriellen Verfahren. In Kapitel 3 werden Daten und Informationen über die derzeitigen Emissions- und Verbrauchswerte gegeben, die ein Bild von der Situation in bestehenden Anlagen zum Zeitpunkt der Abfassung des Dokuments vermitteln.

Kapitel 4 enthält eine detaillierte Beschreibung der Verfahren zur Emissionsverminderung und weiterer Methoden, die für die Bestimmung der BVT sowohl allgemein als auch bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen als am wichtigsten erachtet werden. Diese Information schließt die Verbrauchs- und Emissionswerte ein, die bei Einsatz des Verfahrens als erreichbar betrachtet werden, und Angaben zu den mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und den medienübergreifenden Aspekten sowie zu ihrer Anwendbarkeit auf Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, zum Beispiel neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, finden keine Berücksichtigung.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen oder allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsauflagen sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, wobei die Entscheidung oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Ogleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wurde, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument ggf. überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institute for Prospective Technological Studies mit folgender Anschrift zu senden:

Edificio Expo-WTC; c/ Inca Garcilaso, s/n; E-41092 Sevilla, Spanien
Tel.: +34 95 4488 258
Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken für die Lederindustrie

EXECUTIVE SUMMARY	i	ZUSAMMENFASSUNG	i
PREFACE	xxii	VORWORT	xxii
SCOPE.....	xxxiv	UMFANG.....	xxxiv
1 GENERAL – STRUCTURE OF THE INDUSTRY	1	1 ÜBERBLICK- STRUKTUR DER LEDERINDUSTRIE	1
1.1 Overall production in Europe and world wide	2	1.1 Produktion in Europa und weltweit	2
1.2 Distribution of the EU tannery industry	4	1.2 Standorte der Lederindustrie in der EU	4
1.3 Economic situation, investments and employment in the EU tannery industry	6	1.3 Ökonomische Situation, Investitionen und Beschäftigungssituation in der Lederindustrie der EU	6
1.4 Environmental relevance of the tannery industry	8	1.4 Umweltrelevanz der Lederindustrie	8
2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES.....	13	2 ANGEWANDTE PROZESSE UND TECHNIKEN	13
2.1 Hide and skin storage and beamhouse operations	15	2.1 Lagerung von Häuten und Fellen und Wasserwerkstattprozesse.....	15
2.1.1 Sorting	15	2.1.1 Sortieren.....	15
2.1.2 Trimming	15	2.1.2 Beschneiden.....	15
2.1.3 Curing & storing	15	2.1.3 Konservierung und Lagerung	15
2.1.4 Soaking	16	2.1.4 Die Weiche	16
2.1.5 Unhairing & liming of bovine hides.....	16	2.1.5 Enthaaren und Äschern von Rinderhäuten.....	16
2.1.6 Painting & liming of sheepskins.....	16	2.1.6 Schwöde und Äscher von Schaffellen ...	16
2.1.7 Fleshing	16	2.1.7 Entfleischen	16
2.1.8 Splitting	17	2.1.8 Spalten	17
2.2 Tanyard operations	17	2.2 Prozesse in der Gerberei.....	17
2.2.1 Deliming	17	2.2.1 Entkalkung.....	17
2.2.2 Bating	17	2.2.2 Beize	17
2.2.3 Degreasing.....	17	2.2.3 Entfetten.....	17
2.2.4 Pickling.....	17	2.2.4 Pickel	17
2.2.5 Tanning	18	2.2.5 Gerbung	18
2.2.6 Draining, samming and setting	18	2.2.6 Entflotten, Abwelken und Ausrecken...	18
2.2.7 Splitting	18	2.2.7 Spalten	18
2.2.8 Shaving.....	18	2.2.8 Falzen.....	18
2.3 Post-tanning operations.....	18	2.3 Nasszurichtung	18
2.3.1 Neutralisation	19	2.3.1 Neutralisieren.....	19
2.3.2 Bleaching	19	2.3.2 Bleichen	19
2.3.3 Retanning	19	2.3.3 Nachgerbung.....	19
2.3.4 Dyeing.....	19	2.3.4 Färbung	19
2.3.5 Fatliquoring	19	2.3.5 Fettung	19
2.3.6 Drying.....	19	2.3.6 Trocknung	19
2.4 Finishing	20	2.4 Zurichtung	20
2.4.1 Mechanical finishing processes	20	2.4.1 Mechanische Zurichtvorgänge.....	20
2.4.2 Applying a surface coat.....	20	2.4.2 Aufbringen einer Oberflächenschicht...	20

2.5 Abatement of potential releases to the environment	21
2.5.1 Waste water streams	21
2.5.2 Waste	22
2.5.3 Air emissions	22
3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS	25
3.1 Chemicals	30
3.1.1 Salt	31
3.1.2 Sulphides	32
3.1.3 Nitrogen	32
3.1.4 Tanning agents	32
3.1.5 Organic solvents	35
3.1.6 Surfactants	39
3.1.7 Fatliquoring agents	40
3.1.8 Other post-tanning operation agents	40
3.1.9 Dyes and dyeing auxiliaries	41
3.1.10 Finishing products	43
3.1.11 Biocides	44
3.2 Water & waste water	47
3.3 Waste	55
3.3.1 Hair / wool	59
3.3.2 Trimmings / fleshings / splits / shavings / dust	59
3.3.3 Sludges from waste water treatment	60
3.3.4 Other waste fractions	62
3.4 Air	63
3.5 Energy	64
3.6 Noise	65
3.7 Typical emission and consumption from process units	65
3.7.1 Trimming	65
3.7.2 Curing	65
3.7.3 Beamhouse operations	67
3.7.4 Tanyard operations	72
3.7.5 Post-tanning operations	82
3.7.6 Finishing	85
4 TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF "BAT"	89
4.1 Substitution of substances	90
4.1.1 Substitution of surfactants	91
4.1.2 Substitution of halogenated organic compounds	92
4.1.3 Substitution of binders and cross-linking agents	94
4.1.4 Substitution of organic solvents in the finishing process	94
4.1.5 Substitution of biocides	95
4.1.6 Substitution of complexing agents	96
4.2 Beamhouse	97
4.2.1 Curing and soaking	98
4.2.2 Green fleshing	104

2.5 Verminderung potenzieller Emissionen in die Umwelt	21
2.5.1 Abwasserströme	21
2.5.2 Abfall	22
2.5.3 Luftemissionen	22
3 GEGENWÄRTIGE EMISSIONS- UND VERBRAUCHSNIVEAUS	25
3.1 Chemikalien	30
3.1.1 Salz	31
3.1.2 Sulfide	32
3.1.3 Stickstoff	32
3.1.4 Gerbstoffe	32
3.1.5 Organische Lösemittel	35
3.1.6 Tenside	39
3.1.7 Fettungsmittel	40
3.1.8 Andere Nasszurichtungsmittel	40
3.1.9 Farbstoffe und Färbereihilfsmittel	41
3.1.10 Zurichtprodukte	43
3.1.11 Biozide	44
3.2 Wasser und Abwasser	47
3.3 Abfall	55
3.3.1 Haare/Wolle	59
3.3.2 Beschneide-/Entfleischabfälle/Spalte/ Falzspäne/Staub	59
3.3.3 Schlämme aus der Abwasserbehandlung	60
3.3.4 Andere Abfallfraktionen	62
3.4 Luft	63
3.5 Energie	64
3.6 Lärm	65
3.7 Typische Emissionen und Verbräuche von Prozesseinheiten	65
3.7.1 Beschneiden	65
3.7.2 Konservieren	65
3.7.3 Wasserwerkstattprozesse	67
3.7.4 Gerbprozesse	72
3.7.5 Nasszurichtungsprozesse	82
3.7.6 Zurichtung	85
4 FÜR DIE FESTLEGUNG VON "BVT" ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN	89
4.1 Substitution von chemischen Stoffen	90
4.1.1 Substitution von Tensiden	90
4.1.2 Substitution von halogenierten organischen Verbindungen	91
4.1.3 Substitution von Bindern und Vernetzern	94
4.1.4 Substitution organischer Lösemittel in der Zurichtung	94
4.1.5 Substitution von Bioziden	95
4.1.6 Substitution von Komplexbildnern	96
4.2 Wasserwerkstatt	97
4.2.1 Konservierung und Weiche	98
4.2.2 Grümentfleisch	104

4.2.3	Unhairing & liming.....	105	4.2.3	Enthaaren und Äschern	105
4.2.4	Lime splitting.....	112	4.2.4	Spalten geäschelter Häute	112
4.3	Tanyard operations	113	4.3	Gerbprozesse	113
4.3.1	Deliming and bating.....	113	4.3.1	Entkalkung und Beize	113
4.3.2	Pickling	116	4.3.2	Der Pickel	116
4.3.3	Degreasing	117	4.3.3	Entfetten	117
4.3.4	Tanning	120	4.3.4	Gerbung	120
4.4	Post-tanning operations	132	4.4	Prozesse der Nasszurichtung.....	132
4.4.1	Chrome fixation, neutralisation and retannage.....	132	4.4.1	Chromfixierung, Neutralisation und Nachgerbung	
4.4.2	Dyeing.....	133	4.4.2	Färbung	133
4.4.3	Fatliquoring.....	135	4.4.3	Fettlickern	135
4.4.4	Drying	135	4.4.4	Trocknung.....	135
4.5	Finishing	136	4.5	Zurichtung	136
4.5.1	Mechanical finishing operations	136	4.5.1	Mechanische Zurichtarbeiten.....	136
4.5.2	Applying a surface coat	137	4.5.2	Aufbringen einer Oberflächenschicht	137
4.6	Waste water abatement.....	139	4.6	Abwasserbehandlung.....	139
4.6.1	Reduction of water consumption and process-integrated measures	140	4.6.1	Senkung des Wasserverbrauchs und prozessintegrierte Maßnahmen	140
4.6.2	Waste water treatment plant.....	143	4.6.2	Abwasserbehandlungsanlage.....	143
4.6.3	Special treatment.....	149	4.6.3	Spezielle Behandlungen.....	149
4.7	Waste management.....	150	4.7	Abfallwirtschaft.....	150
4.7.1	Organic waste fractions.....	150	4.7.1	Organische Abfallfraktionen	150
4.7.2	Other residues	154	4.7.2	Andere Abfälle	154
4.8	Air abatement	155	4.8	Abluft.....	155
4.9	Energy	157	4.9	Energie	157
4.10	Noise, vibrations	160	4.10	Lärm, Vibrationen.....	160
4.11	Monitoring	160	4.11	Überwachung	160
4.12	Decommissioning	161	4.12	Stilllegung von Anlagen.....	161
5	BEST AVAILABLE TECHNIQUES	165	5	BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN	165
5.1	Management & good housekeeping	166	5.1	Management und gute Betriebsweisen	166
5.1.1	Operation and maintenance.....	166	5.1.1	Betrieb und Wartung	166
5.1.2	Accident prevention	167	5.1.2	Unfallverhütung	167
5.2	Substitution of chemicals	167	5.2	Substitution von Chemikalien	167
5.3	Process-integrated BAT measures.....	169	5.3	Prozessintegrierte BVT-Maßnahmen	169
5.4	Water management and treatment	171	5.4	Wasser-Management und Abwasserbehandlung.....	171
5.5	Waste management and treatment.....	172	5.5	Abfallmanagement und -behandlung	172
5.6	Air abatement	173	5.6	Verminderung der Luftbelastung.....	173
5.7	Energy	173	5.7	Energie	173
5.8	Decommissioning	173	5.8	Beseitigung von Altlasten.....	173
6	EMERGING TECHNIQUES	175	6	TECHNIKEN IN ENTWICKLUNG	175
6.1	Curing.....	175	6.1	Konservierung.....	175
6.1.1	Short-term preservation with flo-ice.....	175	6.1.1	Kurzzeitkonservierung mit Eis	175
6.1.2	Curing through irradiation of hides	176	6.1.2	Konservierung durch Bestrahlung der Häute.....	176
6.2	Unhairing and liming	176	6.2	Enthaaren und Äschern	176
6.2.1	Substitution of sulphides	176	6.2.1	Substitution von Sulfiden	176
6.3	Degreasing	177	6.3	Entfetten	177
6.3.1	Application of supercritical fluids in leather processing.....	177	6.3.1	Anwendung von überkritischen Flüssigkeiten in der Lederherstellung.	177
6.4	Tanning.....	178	6.4	Gerbung.....	178

6.4.1	Thru-blu process	178
6.4.2	Iron tanning	178
6.4.3	Organic tanning.....	179
6.4.4	Vegetable tanning.....	179
6.5	Finishing	179
6.5.1	Electrostatic spraying	179
6.5.2	Organic solvent-free finishing.....	180
6.5.3	Substituting monomers.....	180
6.6	Application of membrane techniques in various process steps	181
6.7	Use of enzymes in various process steps.....	182
6.8	Waste treatment.....	183
6.8.1	Thermal treatment.....	183
7	CONCLUDING REMARKS	185
7.1	Timing of the work	185
7.2	Sources of information	185
7.3	Level of consensus.....	185
7.4	Recommendations for future work	186
7.5	Suggested topics for future R&D projects	187
	REFERENCES	189
	GLOSSARY	195
	ANNEX I: REFERENCES / DETAILED DATA.....	201
I.1	Environmental comparison of different ways of tanning	201
I.2	Chrome recovery technique.....	203
I.3	Input/output overview for Elmo Calf AB, Sweden	206
	ANNEX II: WASTE WATER TREATMENT PLANTS.....	207
II.1	Bader GmbH & Co., Ichenhausen	207
II.2	Firma Gmelich und Söhne, Grossbottwar. Conventional tanning of bovine hides to upholstery leather	208
II.3	Bayern-Leder-GmbH, Neutraubling	209
II.4	Cuoiodepur, Pisa, Italy.....	210
II.5	FIC, S.p.A., Arzignano, Italy	211
	ANNEX III: LEGAL FRAMEWORK IN MEMBER STATES	212

6.4.1	Der Thru-blu - Prozess.....	178
6.4.2	Eisengerbung	178
6.4.3	Gerbung mit organischen Substanzen	179
6.4.4	Pflanzliche Gerbung	179
6.5	Zurichtung	179
6.5.1	Elektrostatisches Spritzen	179
6.5.2	Lösemittelfreie Zurichtung	180
6.5.3	Substitution von Monomeren.....	180
6.6	Anwendung der Membrantechnik in verschiedenen Prozessstufen	181
6.7	Einsatz von Enzymen in verschiedenen Prozessschritten	182
6.8	Abfallbehandlung.....	183
6.8.1	Thermische Behandlung	183
7	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN	185
7.1	Zeitlicher Ablauf der Arbeiten.....	185
7.2	Informationsquellen	185
7.3	Grad der Übereinstimmung	185
7.4	Empfehlungen für die künftige Arbeit ...	186
7.5	Themenvorschläge für künftige Forschungs- und Entwicklungsvorhaben	187
	REFERENZEN	189
	GLOSSAR.....	195
	ANHANG I: REFERENZEN/ DATEN IM DETAIL	201
I.1	Ökologischer Vergleich verschiedener Gerbarten.....	201
I.2	Chromrückgewinnung	203
I.3	Überblick über Input und Output in derGerberei Elmo Calf AB, Schweden	206
	ANHANG II:	
	ABWASSERBEHANDLUNGSANLAGEN	207
II.1	Bader GmbH & Co., Ichenhausen.....	207
II.2	Firma Gmelich und Söhne, Großbottwar. Konventionelle Gerbung von Rinderhäuten zu Möbelleder	208
II.3	Bayern-Leder-GmbH, Neutraubling	209
II.4	Cuoiodepur, Pisa, Italien	210
II.5	FIC, S.p.A., Arzignano, Italien.....	211
	ANHANG III: GESETZLICHE ANFORDERUNGEN IN MITGLIEDSTAATEN	212

List of tables

Table 1.1: Structure of the European leather industry, 1996	7
Table 1.2: Distribution of tanneries with respect to traded products	7
Table 1.3: Destination of European leather output, COTANCE 1996	8
Table 1.4: Water consumption in general as a rough average	10
Table 1.5: Disposal routes of sludges from waste water treatment in tanneries in Europe	12
Table 2.1: Variation in the types of raw materials, type of leather manufacture, and finished products	13
Table 3.1: Amount of raw material consumed by European tanneries	25
Table 3.2: Steps in the tannery showing main consumption and releases	29
Table 3.3: Main and auxiliary process chemicals for a conventional tanning process for salted, bovine hides	31
Table 3.4: Organic solvents used in finishing	36
Table 3.5: Organic solvents used in degreasing of sheepskins	36
Table 3.6: Organic solvents and their emission levels (TA-Luft)	37
Table 3.7: Solvent usage in the UK leather industry for finishing operations	37
Table 3.8: Consumption of finishes for different types of processes	38
Table 3.9: Comparison VOC-emissions of different types of finishes	38
Table 3.10: VOC contents of air discharged from spray finishing machines	39
Table 3.11: Commonly used ectoparasiticides and application methods	45
Table 3.12: Biocides used in tanneries	46
Table 3.13: Water consumption in various process units for a conventional process for bovine salted hides and chrome tanning	47
Table 3.14: Overall emission loads to waste water	48
Table 3.15: Averages of loads of emissions to waste water for the first process units as percentages of total loads as summary from various references for salted bovine hides with chrome tanning	49
Table 3.16: Averages of loads of emissions to waste water for goat skins (in tan/tm/39/Italy, stated as also valid for processing bovine hides) and ovine skins from beamhouse, tanyard, post-tanning and finishing operations as percentages of total loads	49
Table 3.17: Typical pollution values related to conventional tannery processes for bovine salted hides in chrome tanning process	49
Table 3.18: Typical water consumption and pollution values for conventional tannery processes for ovine leather	50
Table 3.19: Manufacture of chrome leather from bovine hides	50
Table 3.20: Operations, chemicals used, composition and volume of effluents, illustrated by the example of the manufacture of chrome leather from bovine hides	52
Table 3.21: Average analytical values for pollutants in waste water and removal efficiency	53
Table 3.22: Typical discharge levels in total effluent to sewer from UK tannery waste water treatment plants	53
Table 3.23: Waste water loads of three common treatment plants in Italy	54
Table 3.24: Example of effluent composition of a vegetable tanning process	54
Table 3.25: Overview for all waste fractions	57
Table 3.26: Amount of organic waste for salted bovine hides	58
Table 3.27: Typical composition for waste water treatment sludges	60
Table 3.28: Organic waste treatment routes currently used in Austria	62
Table 3.29: Waste treatment routes for various wastes in Europe / in Member States	63
Table 3.30: Consumption of thermal and electrical energy	64
Table 3.31: Processing of green hides in Member States	67
Table 3.32: Pollutants in waste water from soaking	68
Table 3.33: Emission to waste water from deliming/bating	73
Table 3.34: Type of tannage, main tanning agents, and auxiliaries	76
Table 3.35: Water consumption and emissions to waste water from pickling and chrome tanning per tonne of raw hide	78
Table 3.36: Rough data of typical waste water loads per tonne raw hide vegetable tanning (from pickling, tanning, washing and bleaching)	80
Table 3.37: Emissions to waste water from conventional post-tanning operations	85
Table 3.38: Finishing coats: main components and additives	87
Table 4.1: Options for substitution of chemicals in tannery processes	90
Table 4.2: Organic solvent content in finishing systems	94
Table 4.3: Waste water loads from processing salted bovine hides and dry goat- and sheepskins	97
Table 4.4: Emissions to waste water from the beamhouse process, from the manufacture of chrome leather from bovine hides	97

Table 4.5: Pollutants in waste water from soaking	98
Table 4.6: Waste water loads that can be achieved.....	99
Table 4.7: Waste water load of liming-unhairing process	106
Table 4.8: Waste water load of conventional liming-unhairing process.....	106
Table 4.9: Reduction of emissions for hair-save technology compared to conventional techniques.....	107
Table 4.10: Reduction of emissions in total effluent by recycling spent sulphide liquors.....	110
Table 4.11: Reduction of emissions for hair-save technology with regard to conventional techniques	110
Table 4.12: Waste water loads per tonne raw hide of the chrome tanning process inclusive pickling	121
Table 4.13: Rough data of waste water loads per tonne raw hide vegetable tanning (from pickling, tanning, washing and bleaching).....	121
Table 4.14: Chrome reduction applying different techniques.....	127
Table 4.15: Emissions to waste water from post-tanning operations.....	132
Table 4.16: Finishing techniques	137
Table 4.17: Performance of waste water treatment plant.....	144
Table 4.18: Techniques for treatment of hair.....	151
Table 4.19: Techniques for treatment of raw trimmings and tanned trimmings	152
Table 4.20: Techniques for treatment of fleshings	152
Table 4.21: Techniques for treatment of untanned and tanned splits and shavings	152
Table 4.22: Techniques for treatment of fats, grease, and oil	153
Table 4.23: Techniques for treatment of sludges from waste water treatment	154
Table 4.24: Waste treatment and disposal for other waste fractions.....	154
Table 4.25: Techniques for dust collection.....	157
Table 4.26: Energy consumption of various drying methods	159
Table 5.1: BAT for the substitution of chemicals.....	168
Table 5.2: Process-integrated BAT Measures	170
Table 5.3: BAT for water management and treatment.....	171
Table 5.4: BAT for waste management	172
Table 6.1: Overview for emerging techniques considered in the document	175

List of figures

Figure 1.1: Origin of EU imports.....	2
Figure 1.2: International comparison of main indicators in current prices	4
Figure 1.3: Geographical distribution of tanneries in Europe	5
Figure 1.4: Production share of EC Member States for bovine and ovine leather	6
Figure 2.1: Process steps for the production of leather from raw hides.....	14
Figure 2.2: Process steps for the production of leather from raw skins	15
Figure 3.1: Input / output overview for a conventional (chrome-tanning) process for bovine salted hides per tonne of raw hide treated.....	26
Figure 4.1: Typical scheme for physico-chemical treatment.....	145

UMFANG

Der Anwendungsbereich des BVT-Merkblatts für die Lederindustrie erstreckt sich entsprechend Ziffer 6.3 des Anhangs I der IVU-Richtlinie 96/61/EG auf „Anlagen zum Gerben von Häuten und Fellen mit einer Verarbeitungskapazität von mehr als 12 t Fertigerzeugnissen pro Tag“. In dieser Branche ist die Interpretation der Festlegung „12 t Fertigerzeugnisse pro Tag“ ein kritischer Punkt bei der Entscheidung, ob für eine spezielle Anlage eine IVU-Genehmigung erforderlich ist. Dieses Auslegungsproblem wird im vorliegenden Dokument nicht behandelt.

Die in das BVT-Merkblatt aufzunehmenden Prozesse beruhen auf der technischen Begriffsbestimmung des Gerbens als Haltbarmachen von Fellen und Häuten sowie alle damit in Verbindung stehenden Arbeitsgänge¹. Das sind alle vor- und nachgeschalteten Arbeitsgänge, die am Standort durchgeführt werden. Somit beinhaltet der Umfang den Kernprozess und die damit in Verbindung stehenden Arbeitsgänge, auch wenn nicht alle in jeder Anlage, auf die sich die IVU-Richtlinie bezieht, durchgeführt werden.

Die Art des in Betracht gezogenen Rohmaterials ist auf Rinderhäute und Schaffelle beschränkt, da die Produktionskapazitäten bei allen anderen Arten von Ausgangsmaterial für die Herstellung von Leder und Pelzen weit unter dem in der Richtlinie enthaltenen Schwellenwert liegen.

Die Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen zur Energieversorgung und bei Abfallbehandlungsverfahren, die meist außerhalb des Betriebes stattfinden, wird in diesem Dokument nicht behandelt.

¹ Zum Vergleich: Gruppe 441 der NACE-Klassifikation betrifft Gerberei und Zurichtung von Leder, wobei Folgendes eingeschlossen ist: Gerberei (441.1); Herstellung von Lederaustauschstoffen auf Lederbasis (Kunstleder) (441.2); Zurichtung und Veredlung von Leder (441.3).

1 GENERAL – STRUCTURE OF THE INDUSTRY

The use of leather goes back to prehistoric times. The principal raw material is the hide or skin of animals including, to a small extent, reptiles, fish and birds. The tannery operation consists of converting the raw skin, a highly putrescible material, into leather, a stable material, which can be used in the manufacture of a wide range of products. The whole process involves a sequence of complex chemical reactions and mechanical processes. Amongst these, tanning is the fundamental stage, which gives to leather its stability and essential character. Preserving pelts by tanning and performing various steps of pre- and after-treatment, generates a final product with specific properties: stability, appearance, water resistance, temperature resistance, elasticity- and permeability for perspiration and air, etc.

Leather is an intermediate industrial product, with numerous applications in downstream sectors of the consumer products industry. For the latter, leather is often the major material input, and is cut and assembled into shoes, clothing, leather goods, furniture and many other items of daily use. These different applications require different types of leather.

The tanning of hides and skins also generates other by-products, which find outlets in several industry sectors such as pet and animal food production, fine chemicals including photography and cosmetics, and soil conditioning and fertilisers.

The process of making leather has always been associated with odour and pollution, and as it seemed to be an inevitable consequence of the activity at the time, in some cultures people engaged in this industry rarely enjoyed a high social status. Most of the basic stages of leather-making are still the same, but the tanning industry has undergone important changes and with respect to environmental protection, major improvements have been made.

A considerable potential impact of tanning and associated activities on air, on surface and ground water, soil and resources arises from the chemicals applied, the raw materials used, and the effluents, waste and off-gas releases generated in the process. Therefore provisions for pollution control, waste generation and disposal, chemical safety, accidents, and raw material, water, and energy consumption are essential.

The solutions for a better environmental performance are frequently complex and have to be assessed with regard to their potential impacts on other process units and particularly their benefits for the environment as a whole. Best available techniques will be balanced against these criteria and therefore include changes within process units as well as end-of-pipe abatement techniques.

Sophisticated treatment and processing techniques play an important part in achieving improved environmental performance. Competent operation and regular maintenance are as essential as the choice of technology. As is mentioned in the definition of techniques, this includes: good management decisions/practices; education and supervision of the workforce, on matters of workplace safety and accident prevention and, finally, monitoring of processes and environmental performance.

Other major influences for the potential environmental impact are the geographic location, the planning of the site, and the relation of the company with its surroundings and other stakeholders. Environmental concerns play an important role, but social and economic factors and the policies framework for business activity are just as important. These factors steer not only decisions affecting the core – the process itself – , but all activities of the industry, particularly emission and consumption, options for abatement techniques and re-use/recovery. However, these aspects will not be mentioned in the BREF, as it will focus on technical information for the guidance of permittees.

1.1 Overall production in Europe and world wide

The production of raw hides and skins depends on animal population and slaughter rate and is related mainly to meat consumption. On a world scale, significant cattle populations are to be found in the USA, Argentina, the former USSR and the EU. Sheepskins originate predominantly in New Zealand, Australia, the Near East and the EU. The main centres for raw skin production do not coincide with the major leather production centres, thus indicating the necessity of proper storage and means of transport. Typically hides and skins are traded in the salted state, or increasingly as intermediate products, particularly in the wet-blue condition for bovine hides and the pickled condition for ovine skins.

While developing countries hold over 75 % of the world bovine herd they together produce about 56 % of the world hide output by value or 43 % of total output by weight. With respect to sheepskins, developing countries account for about 59 % of the global number of skins produced.

Globally 39 % of the output of raw hides enter international trade. Within developing countries, exports from Latin America and Africa have fallen, while those of the Near East and the Far East have increased. For sheepskins, Oceania remains the dominant exporting region.

The tendency for bovine hides and skins is that developing countries change from being a net exporter to being a net importer, reflecting an expansion in tanning capacity in most developing countries, especially in the Far East and in Latin America. Conversely, the role of developed countries has changed from that of a net importer to net exporter of cattle hides. Japan and Western Europe are still net importers. Wet-blue is imported from a wide range of sources: the USA, Argentina, Brazil, South Africa, Australia, Russia and Eastern Europe.

As regards sheepskins, developing countries became net importers in the mid-nineties. Conversely, the developed countries as a whole are net exporters; Europe again, though, remains a net importer.

The origin of EU imports is presented in Figure 1.1².

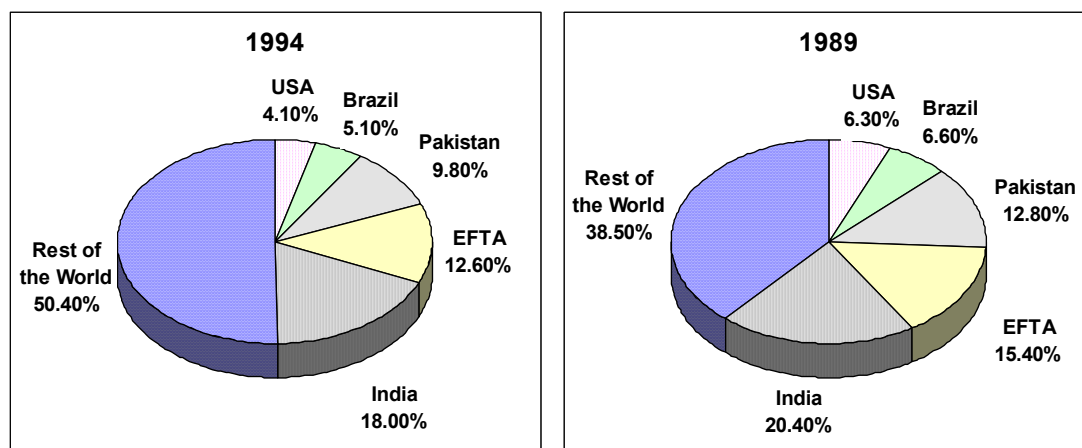


Figure 1.1: Origin of EU imports

Source: COTANCE, tan/tm/23/Panorama

² Data on a) rawhide and skin import (split ovine and bovine) and b) intermediate products (e.g. wet-blue) are not comprehensive yet. For data in Figure 1.1 it is not clear from the reference if the figures correspond to raw material or to finished leather and there is no split in ovine and bovine products.

Statistical data: raw hide and skins Trade% of weight (not price ratio):
 UK: 1996: 40 % import, 60 % export; 1997: 34 % import, 76 % export;
 tan/tm/16/Spain: 70 % of bovine raw hides and 40 % of ovine raw skins are imported.
 tan/tm/39/Italy: 80 % imported as raw hides or wet-blue from EC and non-EC
 tan/tm/40/Portugal: 80 % imported as raw hides (30 %) or wet-blue (70 %), mainly from Brazil

Apart from the EU, the major leather production centres in the world are found in Mexico, Brazil, Japan, South Korea, China, India, and Pakistan. Korea, Japan, and Italy import hides from countries with high meat production (USA, Australia, other European countries), whereas the South American countries – for example, Argentina and Brazil – process mostly their own hides. Sheepskins are almost all exported from Australia, New Zealand, and the United Kingdom. Goatskins are produced in great quantities in China.

The global output of heavy leather increased in the mid-nineties. The principal producing regions are the Near East and Far East. Output of heavy leather continued to decline in developed regions. The sustained expansion of tanning capacity in developing countries is reflected in the growth in output of light bovine leather. The global output of sheep and goat leather expanded less rapidly than that of light bovine leather.

The tanning industry suffered over a long time in northern European countries such as Germany and the UK. Impressive growth rates in Italy and Portugal are levelling out. The EU's share on world markets tends to shrink with the development of the leather industry in other regions of the world such as Asia and the Americas.

Globally approximately 5.5 million tonnes of raw hides on a wet salted basis were processed to yield about 460000 tonnes of heavy leather and about 940 million square meters of light leather, including split leather. In comparison Europe produced about 74000 tonnes of heavy leather and about 240 million square meters of light leather. For goat and sheep world-wide 621000 tonnes of raw skins on a dry basis were converted into almost 385 million square meters of sheep and goat leather [tan/tm/46/FAO 1998]. The light leather production from goat and sheepskins in Europe yielded approximately 99 million square meters. All figures represent an average of the years 1994 to 1996 [tan/tm/46/FAO 1996 and FAO 1998].

With a positive trade balance of 746.3 million ECU in finished leather, the EU tanning industry is successfully resisting the gradual increase in imports in quantitative terms. In the reference tan/tm/23/Panorama no reference year is provided; it is assumed that the data apply for 1994. The EU is still the world's largest supplier of leather in the international marketplace. Italy alone represents 14 % of the world's cattle and calf leather production, 23 % of sheep and goat leather production and 11 % of sole leather production. Exports account for some 40 to 90 % of the tanning sector's turnover in the different EU Member States. Asia's growing economies, in particular the Far East, have become increasingly important markets for EU tanners.

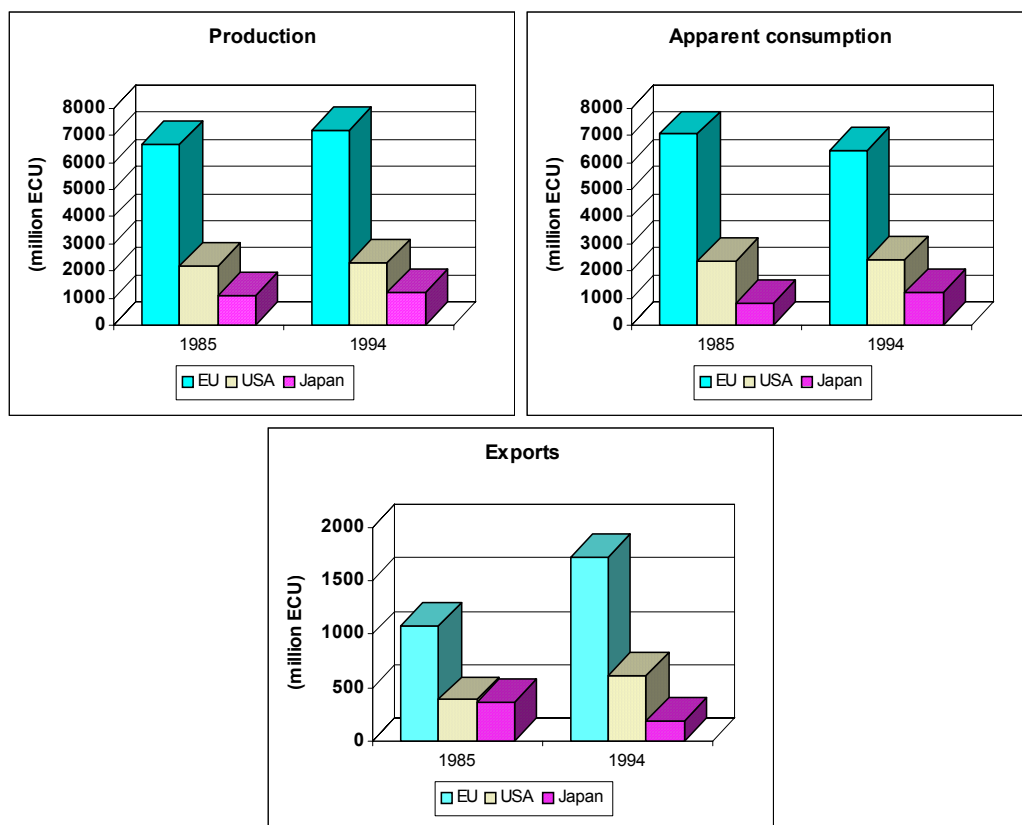


Figure 1.2: International comparison of main indicators in current prices

Source: COTANCE, DEBA GEIE, tan/tm/23/Panorama

1.2 Distribution of the EU tannery industry

Italy is by far the leather sector's most important location in Europe in terms of establishments, employment, production and turnover. Spain ranks second and with France, Germany and UK accounts for most of the balance in the EU leather industry. Other European Member States also have a dynamic leather industry of which Portugal's looks particularly promising.

In 1997 Italy alone accounted for 65 % of the production in the EC and 15 % on a world-wide basis [tan/tm/39/Italy]. Italy has about 2400 tanneries, Spain about 255, Portugal 100 and Germany less than 40. Production units in Italy are generally much smaller than in the other countries. Austria has 7 tanneries on an industrial scale and about 60 small ones. In the Nordic countries tanning used to be a major industry, but only a few tanneries remain. In 1999 there were 3 tanneries in Denmark (1 in Greenland), 5 in Sweden, and approximately 9 of importance are operating in Finland [tan/tm/027/Finland(1997)].

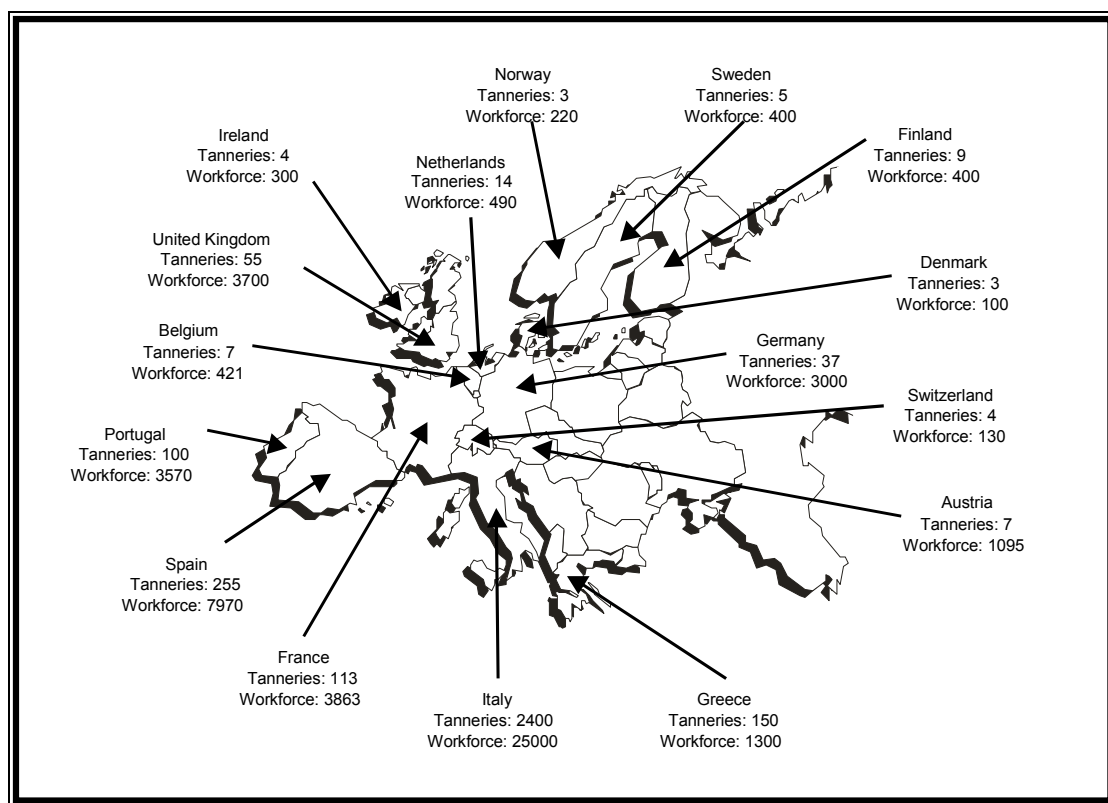


Figure 1.3: Geographical distribution of tanneries in Europe

Certain regions within EU Member States present characteristic concentrations of tanneries and municipalities whose local socio-economic life heavily depends on this sector's activity. These are more frequent in Southern European countries and in particular in Italy where, in Tuscany (S. Croce sul Arno and Ponte a Egola with 960 companies), Vicenza (Arzignano, Zermeghedo and Montebello Vicentino with about 640 companies), Avellino (Solofra), Naples (about 350 companies) and Piemonte (Turbigo, Castano Primo with about 80 companies) most of the EU tanning sector's operators are concentrated. Santa Croce and Arzignano are the centres of bovine leather tanning in Italy. The major part of leather production in Santa Croce is directed at the shoe industry. In Arzignano production is concentrated on upholstery leather, clothing, and the shoe industry; classical high quality leather is manufactured on a larger scale and in a more industrial (as opposed to artisan) manner than in Santa Croce. In Spain, about 60 % of tanners are located in Catalonia (near Barcelona), and about 35 % in Valencia, Murcia and Madrid. In Portugal about 85 companies are concentrated in Lisbon and Tagus Valley Region (Alcanena) and in the Northern Region (Porto) are about 15 companies. In Athens in Greece are other smaller tanning regions, which is the same for the Midi-Pyrénées in France.

In Figure 1.4 the production share of the largest producers within the EC for bovine and ovine leather is presented. The up-dated figures from tan/tm/46/FAO 1998 coincide approximately with the COTANCE figures given in Figure 1.4 for cattle and calf leather. However, for sheep and goat skins there is a considerable difference between the 75 million square meters quoted by COTANCE and the 99 million square meters quoted by tan/tm/46/FAO 1998. It is assumed that the shares in percentages of the production capacities nevertheless indicate the distribution in European sheep- and goatskin accurately enough.

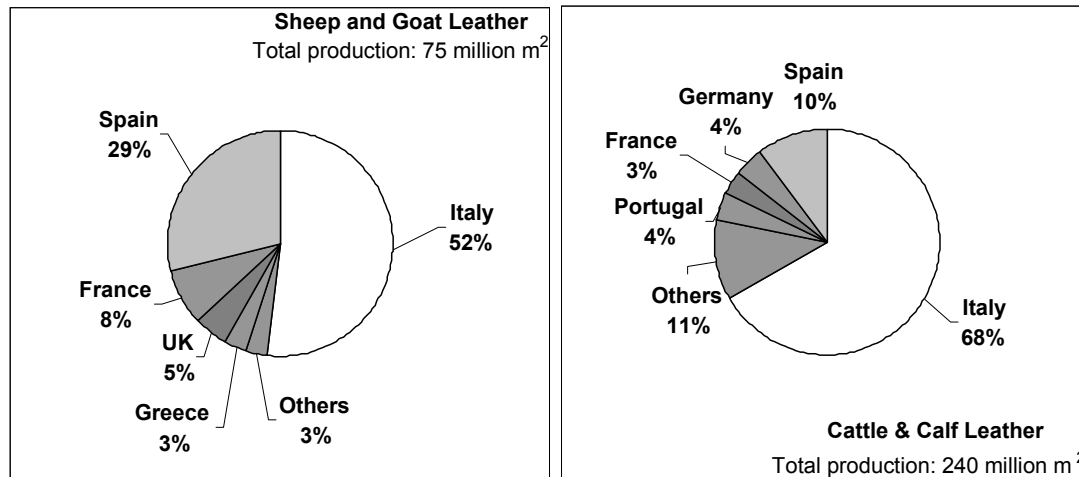


Figure 1.4: Production share of EC Member States for bovine and ovine leather
Source: COTANCE 1996

1.3 Economic situation, investments and employment in the EU tannery industry

Despite the enlargement of the EU to include Sweden, Finland and Austria, the total number of tanneries continues to decline. In 1998 there were over 3000 tanneries in the EU and about 50000 workers. Over the last decade the tanning sector has lost 1/4 of its industrial capacity and 1/3 of its work force. Most of the loss in industrial capacity has been in Northern European countries. Germany and the United Kingdom have suffered a particularly sharp decline in the number of tanneries.

Tanneries in Europe are small and medium sized enterprises (SMEs) of which only 10 are reckoned to employ more than 200 people [tan/tm/023/Panorama]. Only 1 % of companies in this sector employ between 101 and 200 people and (only) 8.5 % employ between 21 and 100 people. Companies are generally family businesses with a long tradition.

In Europe, the trend has been a reduction in capacities and volume of output, but a slow rise in turnover. Sole leather production is measured in tonnes, for other leather types the reference measure is square metres.

Country	Employment	Companies	Turnover [1000 EUR]	Exports/ imports %	Production (1000 m ²)	
					Cattle/calf	Sheep/goat
Belgium	421	7	64766	90 %	1226	1000
Denmark	100	3	25000	90 %	1300	
France	2863	113	335000	39 %	6600	5700
Germany	3000	37	408000	38 %	10600	200
Greece	1300	150	90000	50 %	2100	2500
Italy	25000	2400	5789500	46 %	155500	39000
Ireland	400	3	36000	100 %	4000	250
Netherlands	490	14	68800	70 %	3617	
Spain	7970	255	1150000	39 %	25200	21965
Portugal	3570	100	230000	11 %	9700	980
UK	3700	55	510000	70 %	10000	3500
Sweden *	400	5	60000	70 %	2200	22
Finland	400	11	35000	60 %	1841	
Austria	1095	7	133358	90 %	5011	
EU-15	50709	3160	8935424		238895	75117
Norway	220	3	31000	85 %	1100	40
Switzerland	130	4			5440	88
TOTAL	51059	3167	8966424		245435	75245

* also 200000 m² leather from elk and reindeer is produced.

Table 1.1: Structure of the European leather industry, 1996

Source COTANCE

Hides and skin are imported as raw hides or as partly processed products, for example wet-blues. This means that certain steps of the processes of integrated tanneries are transferred to other countries, particularly to Third World countries. From the environmental point of view this development has two consequences. First, environmentally important steps are transferred to other countries, and secondly, particular agents, which are restricted or prohibited within the EC, might be applied and are consequently imported via the hides and skins into the EC.

	Raw hide to leather	Raw hide to crust	Raw hide to wet- blue	Raw hide to pickled hides	Crust to leather	Wet-blue to leather	Pickled to leather	Others	Total
Belgium									7
Denmark	3								3
France									113
Germany	17	3	1	0	2	8	3	3	37
Greece									150
Italy									2400
Ireland									3
Netherlands									14
Spain – Catalonia ⁽¹⁾	27		79			74			180 (255)
Portugal	60				5	35			100
UK									55
Sweden	5								5
Finland									11
Austria									7
Europe total									ca. 3500
Notes:									
(1) tan/tm/16/Spain; A tendency to perform all stages from raw hide to leather (finished product) in one company is observed.									

Table 1.2: Distribution of tanneries with respect to traded products

Demand for leather depends on a multitude of factors, which fundamentally relate to the perception of this material by consumers. Price plays a fundamental role, particularly in the middle and lower end of the market. Higher quality or fashion oriented leathers are more sensitive to consumer spending patterns than to price.

EU tanners are adjusting their production towards higher quality output and high fashion content leathers. In certain cases they specialise in some particularly demanding niche markets requiring careful technological control of the process or lucky anticipation of market trends. The transition from quantity to quality has swept through much of Western Europe's leather industry.

Footwear remains overall the most important outlet for EU tanners' production with a share of 50 %. The clothing industry takes approximately 20 % of all finished leather produced in the EU. Leather for furniture and automotive upholstery represents some 17 % of EU tanners' output and the leather goods sector, 13 %. These ratios vary widely from one Member State to another.

	(%)
Footwear industry	50
Clothing industry	20
Upholstery	17
Other industries	13

Table 1.3: Destination of European leather output, COTANCE 1996

Leather tanning is a raw materials and labour intensive industry. Raw materials account for 50 to 70 % of production costs, labour 7 to 15 %, chemicals about 10 %, energy 3 %. EU tanners' environmental costs are estimated at about 5 % of their turnover [tan/tm/23/Panorama]. The remaining 5 to 15 % are other production costs. These figures refer to Europe in general. The tanning industry is labour intensive. It involves a series of batch processes during some of which each hide must be processed separately and partly manually.

To the extent that innovations take place in this industry related to environmental performance, the focus is more on chemicals than on machines. The biggest changes have taken place in the finishing of leather. A case in point is the shift to water-based solvents that was driven by environmental requirements. New chemicals and processes have been developed that make it possible to produce leather according to a number of different specifications. With finishing chemicals, reasonably high quality leather can be manufactured from hides and skins with defects. High quality aniline leather requires comparatively little finishing.

The high cost of raw materials makes it risky to experiment with unproven technological solutions and can be a barrier to investment. Investment in environmental improvements tends to be driven by legislation and/or cost minimisation. A barrier to the introduction of new techniques is that the new technological solutions often have to be tailor-made – as is the case in most industries – to the tanneries in question. This is particularly true for the tanners who compete in the very high quality niche markets and traditional family tanneries.

1.4 Environmental relevance of the tannery industry

The tanning industry is a potentially pollution-intensive industry. EU tanner's environmental costs are estimated at about 5 % of their turnover. For comparison, in the pulp and paper (chemical) industry, which is frequently referred to as pollution-intensive, the abatement costs can amount to about 2 % (almost 4 % in 1993) of their turnover. [tan/tm/23/Panorama]

Environmental concerns in a tannery include waste water, solid waste, air pollution, soil protection and health and safety aspects. The releases potentially contain toxic, persistent or otherwise harmful substances. A huge variety of chemicals is released, but no adequate data are available for a balancing of possible impacts.

The environmental effects that have to be taken into account comprise not merely the load and concentration of the classic pollutants, but also the use of certain chemicals: e.g., biocides, surfactants and organic solvents. Furthermore, contamination of soil and groundwater may be caused through accidental releases, spillages and leakages of certain agents as well as by the treatment of effluents and wastes. A further aspect to be aware of in tanneries is the potential hazard to human health and the environment from handling, storing, transporting and packaging of chemicals.

Table 3.2 will comprise a detailed list of raw materials and most important auxiliaries, the releases to waste water and air, and the residues for each process step.

About 20 – 25 % of the raw (salted) bovine hide weight is transformed to leather in the tanning process; for sheep or goat skins this number is 12 – 15 %, based on salted raw skins. When sole leather is produced, the number is approximately 65 %. 15 % of the organic material is released as solids or dissolved in the waste water. In a conventional process, the majority of the weight is lost to waste of various kinds, all of which has to be disposed of. 1 tonne of raw hides generates approximately 600 kg of solid waste and 15 - 50 m³ of effluent containing about 250 kg COD and 100 kg BOD [tan/tm/09/UNIDO]. About 500 kg of various chemicals are added (compare with p. 26). The quantities and qualities of emissions and waste produced by tanneries strongly depend on the type of leather processed, the source of hides and skins and the techniques applied.

Of world tanneries, 80 – 95 % use chromium (III) salts in their tanning processes. The issue of chrome is perhaps one of the most debated issues between authorities and the tanning industry because of the difference in opinion about the toxicity of chromium (III) salts used in the tanning industry (see also Section 0). Where industry has the view that the chromium (III) tanning agent is not toxic and can be compared with table salt, authorities opinion is that chromium (III) should be considered toxic, especially for aquatic life. Both opinions are supported by the references used for writing this document. What is agreed is that chromium (VI) is much more toxic than chromium (III). The following text from several places in reference [tan/tm/31/Irwin] supports this: "The potential hazards and benefits of chromium are complex and are highly related to chemical speciation. The toxic mechanism of action differs for hexavalent versus trivalent chromium. Hexavalent chromium causes cellular damage via its role as a strong oxidizing agent, whereas trivalent chromium can inhibit various enzyme systems or react with organic molecules. As in the case of other metals, the overall hazard presented by chromium may be partly related to the solubility of the specific form of chromium. For example chromium (III) fluoride, which is relatively insoluble in water is far less toxic than chromium (III) sulphate, which is much more soluble. Chromium (III), the naturally occurring form, has low toxicity because it is non-corrosive and passes poorly through membranes, but chromium (VI) is highly toxic because it has strong oxidation characteristics and passes readily through membranes."

The leather industry feels that the main reason why there is pressure on chromium tanning is that there is confusion between the toxicity of chromium (VI) and chromium (III). Chromium (VI) is toxic; it is known to be a skin irritant and thought to be a carcinogen. The toxicity of chromium (III) expressed in LD₅₀ (rat oral) is 3530mg/kg and is comparable to table salt. The use of chromium (III) salts in tanneries was thought to have detrimental effects on the health of workers but epidemiological studies of tannery workers have failed to find elevated incidences of cancers or allergy compared to the general population [IARC; Stern, 1987; Pippard, 1985]. A recent study [Chattopadhyay, 2000] on the impact of the use of chromium-containing effluents for irrigation of aqua-culture ponds concluded that total chromium

concentrations of between 0.025 - 1.70 mg/l had no impact on the growth of the fish or plants studied. [tan/tm/58/BLC].

Much of the chromium (III) used in the tannery is recycled or re-used, and most of the chromium (III) which enters the tannery waste streams is removed on-site by precipitation as the [insoluble chromium (III) hydroxide which may then go to landfill. The residue passes to the sewage treatment works and of this, 99 % is also insoluble. This relative insolubility prevents chromium (III) entering the water system or leaching from landfill. Where soluble chromium (III) is added to soils through sewage waste it rapidly disappears from solution and is transformed into insoluble hydroxides or oxides. An examination of available data on the disposal of chrome-containing tannery wastes to landfill concluded that there was no migration or oxidation of chromium (III) or contamination of groundwater by chromium (III). [Rutland, 1991; tan/tm/58/BLC]. Measurements in Denmark, however, show an average of 0.2 mg Cr/l in the leachate from a controlled landfill in which, two Danish tanneries deposit their chrome tanned shavings [Danish comment].

Chromium will only exist in the environment in the trivalent state. In soil, chromium (VI) is rapidly reduced to chromium (III) by its oxidative action upon organic material. This is supported by the very low recovery rates for chromium (VI) when added to columns of farm soil. The explanation given for this observation was that the chromium (VI) had been reduced to chromium (III) which subsequently precipitated or fixed to the soil. [Donmez, 1989; tan/tm/58/BLC].

Chrome is mentioned in list 2 of the Annex to Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. Tannery wastes containing chromium are not included in the European Hazardous Waste List on the basis that the wastes do not possess the characteristics necessary for classification as a hazardous waste.

Despite the fact that chromium has been under pressure from some regulatory authorities, the extent of substitution of chromium tanning agents has been limited. The main reason for this is that chromium is the most efficient and versatile tanning agent available, and it is relatively cheap. Some leather users are beginning to demand the use of alternative tanning agents, such as gluteraldehyde, aluminium and vegetable tannins, but the scientific basis for this is unproven. Reich came to the conclusion that chrome-free leather and a chrome-free tanning process are not generally superior. [tan/tm/77/Reich].

Most of the steps of the tannery's operations are performed in water. Consequently waste water effluent is one of the major concerns in tanneries. The characteristics of (untreated) waste water are a high chemical and biological oxygen demand, high salt content and toxic releases. The data have to be interpreted in the context of the processed hide weight; concentrations have to be discussed with regards to the loads. Variations in concentrations of three orders of magnitude may occur due to different water consumption and process types [tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/15/Reemtsma].

In Table 1.4 data for the tanneries on a world-wide scale and for tanneries in the EC are compared to present an indication for the quantity discharged [tan/tm/06/Europe].

	World Tanneries		EC Tanneries	
	Production in Million t/yr	Water consumption in Million t/yr	Production in Million t/yr	Water consumption in Million t/yr
Bovine (40 – 50 m³/t)	5	200 – 250	0.8	32 – 40
Sheep, goats (70/80 m³/t)	0.5	35 – 40	0.3	21 – 24

Table 1.4: Water consumption in general as a rough average

Tanneries in Europe usually discharge their waste water effluents to large waste water treatment plants, which are either municipal waste water treatment plants or plants operated for large tanning complexes. Few tanneries discharge directly to surface water. Most tanneries discharging to sewer have some form of on-site effluent treatment installed, ranging from pretreatment to biological treatment.

Overall, European bovine tanners are estimated to produce 400000 tonnes of sludge a year and around the same amount of other solid residues with moisture content between 40 – 80 %. In general, tanneries generate a solids load during primary treatment equivalent to a sludge volume of about 5 to 10 % of the total volume of effluent being discharged. The settled sludge resulting from these operations is normally in the form of a liquid with a solids content of typically 3 - 5 % dry solids (DS). When employing biological treatment on-site, the total sludge generation may be increased by 50 – 100 % compared to the sludge generated during primary treatment. Most tanneries will dewater their sludges to reduce the volume of sludge for disposal. Typically, dewatered sludges have a dry matter content of 25 – 40 %. The benefits of reducing the pollutants in waste water treatment have to be weighed against the additional production of sludges.

The solid waste consists of organic material such as protein, fat, dirt and process chemicals. The content and amount of waste generated and consequently the possible treatment options depend strongly on the types of processes used.

For many residues further re-use and recycling options exist. The viability of these options is strongly dependent on the composition of the residues. Landfilling of wastes with high organic content and toxic substances is increasingly coming under pressure in many Member States. However, landfilling is a legal option for many of these waste fractions in several Member States and in many cases the only available disposal route. Current environmental policies and legislation do not sufficiently encourage recycling or recovering operations in the tanning industry. Council Directive 1999/31/EC on the landfill of waste, adopted in 1999, is expected to have a considerable impact on trends to re-using and recycling versus landfilling. It lays down that by July 2003 Member States shall have established a national strategy for the reduction of biodegradable waste going to landfills. This strategy should include reduction measures by means of, in particular, recycling, composting, biogas production or materials/energy recovery.

A survey conducted by COTANCE suggests that European tanneries generate more than 300000 tonnes of dry sludge per year. This is equivalent to 1200000 tonne of sludge at a dry matter content of 25 %, which can generally be achieved after filter pressing the sludge. More than 80 % of these sludges contain chromium.

The volume of sludges quoted above is not the total volume of sludges generated by tanneries in Europe. More than 80 % of tanneries in Europe discharge their effluent to sewer, with the exception of Italy where the majority of tanneries are connected to a communal effluent treatment plant discharging directly to surface water. Further sludge will be generated in municipal treatment plants that treat tannery effluents in combination with other industrial and domestic effluents. It is not known how much sludge is generated as a result of the treatment of tannery wastes in municipal treatment plants.

Waste disposal routes for waste water treatment sludges differ in all Member States and are strongly dependent on the acceptability of applying sludge to agricultural land. Table 1.5 gives an estimate of the disposal routes for tannery sludges in several European countries in 1997 (COTANCE).

Disposal route	B	D	E	F	IRL	I	N	NL	S	UK
Ordinary landfill		98 %	90 %	70 %	60 %			70 %	50 %	90 %
Cost per tonne (EUR)		150	35	60	25			77	17	50
Special Landfill	66 %	2 %		25 %		100 %	100 %	30 %	50 %	
Cost per tonne (EUR)	219	600		185		55 - 73	40	103	110	
Incineration	17 %									
Cost per tonne (EUR)	125									
Agriculture	17 %		10 %	5 %	40 %					10 %
Cost per tonne (EUR)	7.5/m ²		20	30	n/a					n/a
B = Belgium F = France N = Norway UK = United Kingdom D = Germany IRL = Republic of Ireland NL = The Netherlands E = Spain I = Italy S = Sweden										

Table 1.5: Disposal routes of sludges from waste water treatment in tanneries in Europe
Source: COTANCE

Air emissions can be toxic and/or odorous substances, e.g., sulphides, ammonia, organic solvents, particulate, and standard gas emissions from energy supply and other incineration processes. The assessment of the impact of air emissions has to cover emissions to the workplace and emissions to the surroundings. The emission of organic solvents is regarded as a major problem in tanneries.

Emissions of toxic substances like sulphides, ammonia and many organic solvents may reach critical levels at the workplace [tan/tm/18/UNEP-Tan]. Leather dust from mechanical operations can also pose a hazard when limit values are exceeded. Furthermore, in the handling of chemicals, particularly powdery agents, the protection of the workforce has to be taken into account. Both types of dust can cause serious problems at the workplace because of the particle size.

For ambient air quality emissions of VOC, NH₃, sulphides, and emissions from incineration processes for power supply are relevant. For the incineration of waste from tanneries, further toxic releases (chrome (VI), PCDD/F due to halogenated organic compounds, PAH) have to be taken into consideration.

The odour from substances like sulphides, mercaptans, and organic solvents and odour from putrefaction may constitute a major problem.

Soil and possibly groundwater can be affected directly by the activities of a tannery, particularly from accidental releases, spills and leakage, handling and storing, even temporarily, of process chemicals and wastes.

Skins and hides – and consequently – any waste fraction arising from skins and hides treatment before alkaline treatment might contain infectious material. Special care has to be taken in these cases not only to stop the infection spreading within the tannery, but also in the treatment of residues and waste water.

Faecal coliforms indicate contamination by manure and sewage. Pathogenic micro-organisms may also occur in water courses. Whereas anthrax has practically disappeared from European farm animals, dried hides and skins imported from parts of the world where anthrax is still endemic may still present a risk to employees handling these materials.

Effects such as excessive noise and air emissions from open burning or other operations should not happen in a tannery with modern management standards.

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

The production processes in a tannery can be split into four main categories: hide and skin storage and beamhouse operations (Section 2.1), tanyard operations (Section 2.2), post-tanning operations (Section 2.3), and finishing operations (Section 2.4). Furthermore, tanneries employ abatement techniques (Section 2.5) for the treatment of waste water, waste and air emissions generated during these processes. Operations carried out in the beamhouse, the tanyard, and the post-tanning area are often referred to as wet processes, as they are performed in processing vessels filled with water. After post-tanning the leather is dried and operations are referred to as dry processing.

The leather manufacturing industry is extremely varied and the categorisation given above can only serve as an indication of the type of processes employed in tanneries. Processes employed in each of these categories change depending on the raw materials used and the final products produced. Hence the environmental impacts are widely different from tannery to tannery and a more detailed assessment is necessary at the individual site. An indication of the complexity of tanning processes is given in Table 2.1, categorising some of the types of leather manufacturing processes, raw materials, and products which could be used in installations which are within the scope of IPPC.

Depending on the circumstances, different options for the process will be applied and consequently different environmental impacts may occur, ranging e.g. from toxic effects to long-term pollution in soil and water.

Raw material used	Type of leather manufacture	Finished products
Cattle Sheep Goat Pig Buffalo	Fellmongery Raw to wet blue Raw to crust Raw to finished Wet-blue to finished Crust to finished	Shoe upper Shoe lining Sole leather Upholstery leather for furniture Upholstery leather for automotive use Clothing Protective clothing (fire resistant, water resistant) Fancy goods Gloving Bookbinding Chamois Saddlery Belting

Table 2.1: Variation in the types of raw materials, type of leather manufacture, and finished products

After the hides and skins are flayed from the carcass at the abattoirs, they are delivered either to the hide and skin market or directly to the tannery or to the fellmongery. Where necessary, hides and skins are cured before transport to the tannery and fellmongery in order to prevent the hides and skins from putrefying. Upon delivery to the site, hides and skins can be sorted, trimmed, cured and stored pending operations in the beamhouse. The following processes are typically carried out in the beamhouse of a tannery: soaking, unhairing, liming, fleshing and splitting. Fellmongeries typically (although not in every Member State) carry out the following processes: soaking, fleshing, painting, pulling, liming, deliming, bating, pickling and fleshing. Pickled skins are tradable intermediate products, and fellmongers generally do not carry out any tanning on their site. The wool is dried and sold as a product to wool scourers. Variations to these processing sequences in tanneries and fellmongeries exist for certain types of products. In this document the term ‘tannery’ will be used to refer to both fellmongery and tannery, unless specific differences between fellmongeries and tanneries exist.

Typically, the following processes are carried out in the tanyard: deliming, bating, pickling, and tanning. Sheepskin tanneries may degrease the skins prior to or after pickling or after tanning (wool-on sheepskins). The tanned hides and skins are tradable intermediate products as they have now been converted to a non-putrescible material called leather.

The following processes are typically carried out in post-tanning operations: samming, setting, splitting, shaving, retanning, dyeing, fatliquoring and drying. At this stage the leather is called 'crust'. 'Crust' is a tradable intermediate product.

Finishing operations include several mechanical treatments as well as the application of a surface coat. The selection of finishing processes depends on the specifications of the final product. Tanneries generally use a combination of the following processes: conditioning, staking, buffing, applying a finish, milling, plating and embossing.

The listing of the above-mentioned processes' functions is designed to give an indication of the complexity of tanning. This list is by no means complete and many other processes exist which are used by specialised tanneries. However, for the purpose of this document only the most widely applied processes are being described.

		Chrome tanned leather	Vegetable tanned leather	
			Strap and russet Upper leather	Sole leather
		Raw hides	Raw hides	Raw hides
Beam-house Tanning		Soaking	Preliminary soaking Soaking	Soaking
		Liming	Liming	Liming
		Fleshing Splitting	Fleshing Splitting	Fleshing
		Deliming Bating	Deliming, Bating Washing, Dripping	Deliming Bating
		Pickling Chrome tanning	Vegetable pit Tanning	Vegetable pit Tanning
		Samming	Dripping, Washing Samming	Washing Samming
Wet finishing	Wet-blue	Shaving	Shaving	
		Washing	Fatliquoring (drum)	Fatliquoring
		Neutralisation	Drying	Drying
		Washing	Retanning	
		Retanning	Dyeing	
		Dyeing, Fatliquoring	Fatliquoring (drum)	
Crust		Washing	Samming, washing	
		Drying	Drying	
		Buffing	Staking	
		Lacquering	Buffing	
Dry finishing		Mechanical finishing	Toggling Ironing	Staking (Rolling)

Figure 2.1: Process steps for the production of leather from raw hides
Source: tan/tm/37/Germany

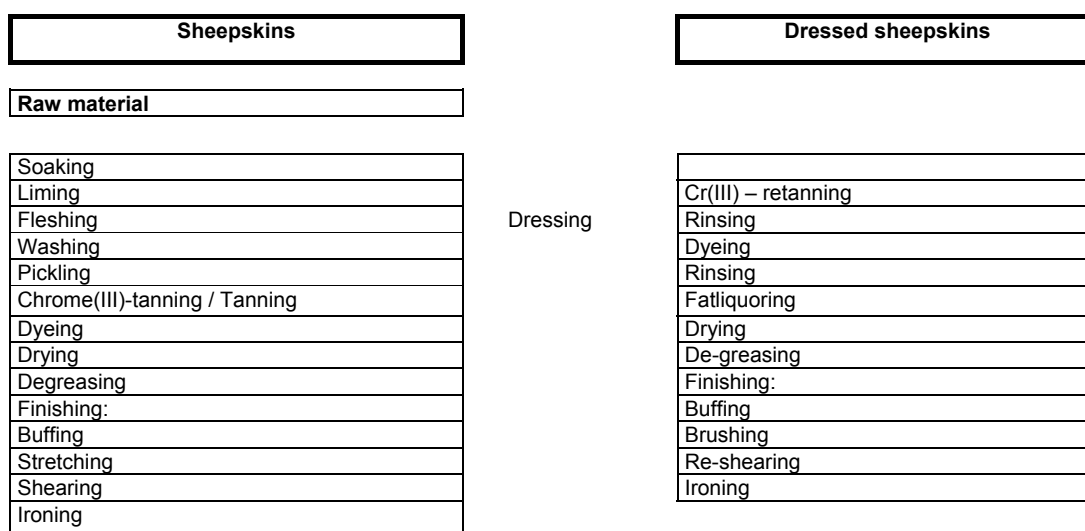


Figure 2.2: Process steps for the production of leather from raw skins

Source: tan/tm/37/Germany

2.1 Hide and skin storage and beamhouse operations

2.1.1 Sorting

On receipt, hides and skins may be sorted into several grades by size, weight, or quality. Hides are also sorted by sex.

2.1.2 Trimming

Trimming is generally carried out during the sorting process. Some of the edges (legs, tails, face, udders, etc.) of the raw hides and skins can be cut off. Usually this process step is done in the abattoir, but it can also be carried out in tanneries.

2.1.3 Curing & storing

Curing is a process that prevents the degradation of hides and skins from the time they are flayed in the abattoir until the processes in the beamhouse are started [tan/tm/02/HMIP, tan/tm/04/Austria, tan/tm/17/Frendrup].

When the raw material cannot be processed immediately ("green"), it must be cured. The methods for curing for long-term preservation (six months) are: salting, brining, drying and salt drying.

Methods for short-term preservation (2 - 5 days) are cooling, using crushed ice or refrigerated storage, and biocides.

Curing is done in the abattoir, at the hide market, or at the tannery. In certain cases it might be necessary to repeat the step in the tannery, e.g. if chilled hides are salted for longer storage or salting was not efficient enough.

Hides and skins are generally stored as they are received by the tannery on pallets in ventilated or air conditioned and/or cooled areas, depending on the method of curing chosen. From storage the hides and skins are taken to the beamhouse.

2.1.4 Soaking

Soaking is carried out to allow hides and skins to re-absorb any water which may have been lost after flaying, to clean the hides and skins (removal of dung, blood, dirt etc), and to remove interfibrillary material.

The soaking methods depend on the state of the hides. The process is mostly carried out in two steps: a dirt soak to remove the salt and dirt and a main soak [tan/tm/03/UwHB-Tech]. The process is carried out in processing vessels, such as mixers, drums, paddles, pits, or raceways. Raceways and pits are more commonly used for the processing of sheepskins. The duration of soaking may range from several hours to a few days.

Depending on the type of raw materials used, soaking additives can be used such as surfactants, enzyme preparations and bactericides.

2.1.5 Unhairing & liming of bovine hides

The function of liming and unhairing is to remove hair, interfibrillary components and epidermis and to open up the fibre structure.

Hair removal is performed by chemical and mechanical means. The keratinous material (hair, hair roots, epidermis) and fat are eliminated from the pelts mainly with sulphides (NaHS or Na_2S) and lime. Alternatives to inorganic sulphides include organic compounds such as mercaptans or sodium thioglycolate in combination with strong alkali and amino compounds. Enzymatic preparations are sometimes added to improve the performance of the process.

The process of liming and unhairing can be carried out in process vessels such as drums, paddles, mixers, or pits.

2.1.6 Painting & liming of sheepskins

The aim of painting is to bring about the breakdown of the wool root within the skin so that as much undamaged wool fibre as possible can be pulled easily from the pelt.

Paint, generally consisting of a mixture of sodium sulphide and lime, is applied to the flesh side of the skin and left for several hours. Application of the paint can be through a spraying machine or manually. After several hours the wool can be 'pulled' from the skin, either manually or mechanically. After pulling, the skins are limed in process vessels, with the same purpose as the liming of bovine hides.

Wool-on skins are not painted, unhaired or limed.

2.1.7 Fleshing

Fleshing is a mechanical scraping off of the excessive organic material from the hide (connective tissue, fat, etc.). The pelts are carried through rollers and across rotating spiral blades by the fleshing machine [tan/tm/35/BLC].

Fleshing can be carried out prior to soaking, after soaking, after liming or after pickling. The process of fleshing is called green-fleshing if the removal is done prior to liming and unhairing. If fleshing is performed after the liming and unhairing it is called lime-fleshing. Sheepskins may be fleshed in the pickled state.

2.1.8 Splitting

By mechanical splitting the thickness of hides and skins is regulated and they are split horizontally into a grain layer and, if the hide is thick enough, a flesh layer. Splitting is carried out on splitting machines, fitted with a band knife. Splitting can be done in limed condition or in the tanned condition.

2.2 Tanyard operations

2.2.1 Deliming

The aim of deliming is to remove residual lime from the pelts and to take the pelts to the optimum condition for bating. This involves a gradual lowering of the pH (by means of washing and addition of deliming chemicals), an increase in temperature and the removal of residual chemicals and degraded skin component.

Generally, deliming is performed in a processing vessel such as a drum, mixer or paddle.

2.2.2 Bating

Bating is a partial degradation of non-collagenic protein achieved by enzymes to improve grain of hide and the subsequent run and stretch of leather. In this process the rest of the unwanted hair roots and scud can be removed. [tan/tm/52/Handbook].

2.2.3 Degreasing

Excess grease must be eliminated from fatty skins (sheep, pig) to prevent the formation of insoluble chrome-soaps or prevent the formation of fat spues at a later stage. Degreasing is most relevant in processing sheepskins, where the natural fat content is about 10 % - 20 % on dry weight. The nature of this fat makes it difficult to remove because of the presence of cerides and a high melting temperature.

The three different methods commonly used for degreasing are:

1. degreasing in aqueous medium with organic solvent and non-ionic surfactant
2. degreasing in aqueous medium with non-ionic surfactant
3. degreasing in solvent medium.

2.2.4 Pickling

Pickling is carried out to reduce the pH of the pelt prior to mineral tanning and some organic tannages (e.g. chrome tanning, gluterdialdehyde tanning, vegetable tanning).

The choice of the exact pickling parameters depends on the subsequent tanning step.

Very often tanning is carried out in the pickle liquor; however, pickled pelts, e.g. sheepskins, can be traded. Pickled pelt sheepskins must contain fungicides to protect them from mould growth during storage [tan/tm/02/HMIP, tan/tm/09/UNIDO].

2.2.5 Tanning

In the tanning process the collagen fibre is stabilised by the tanning agents such that the hide is no longer susceptible to putrefaction or rotting. In this process the collagen fibres are stabilised by the cross-linking action of the tanning agents. Furthermore their dimension stability, resistance to mechanical action and heat increase. [tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/03/UwHB-Stoffe, tan/tm/02/HMIP].

The various agents can be categorised in three main groups:

- mineral tannages
- vegetable tannins
- alternative tanning agents, which can be subdivided into
 - syntans
 - aldehydes
 - oil tannage

Chromium and vegetable tanning agents are the most commonly used tanning agents.

2.2.6 Draining, samming and setting

After tanning, the leathers are drained, rinsed and either horsed up to age, or unloaded in boxes and subsequently sammed to reduce the moisture content prior to further mechanical action, such as splitting and shaving.

The setting out operation can be carried out to stretch out the leather. Machines exist which combine the samming and setting action.

After samming and setting, hides and skins can be sorted into different grades after which they are processed further or sold on the market.

2.2.7 Splitting

The function of the splitting operation is to cut through skins or hides at a set thickness. If the hide/skin is thick enough splitting can yield a grain split and a flesh split which can both be processed into finished leather. Splitting can be performed before tanning, after tanning or after drying.

2.2.8 Shaving

The shaving process is carried out to achieve an even thickness throughout the skin/hide, and it can be carried out on tanned or crusted leather. Shaving is carried out where splitting is not possible or where minor adjustments to the thickness are required.

2.3 Post-tanning operations

Post-tanning involves neutralisation and washing, followed by retanning, dyeing and fatliquoring, mostly done in a single processing vessel. At this stage of the process, specialist operations may also be carried out to add certain properties to the leather such as water repellence or resistance, oleophobic, gas permeability, flame retarding, abrasion, anti-electrostatics.

2.3.1 Neutralisation

Neutralisation is the process by which the tanned hides are brought to a pH suitable for the process of retanning, dyeing and fatliquoring.

2.3.2 Bleaching

Vegetable tanned skins and leathers with wool or hair may need to be bleached in order to remove stains, or to reduce the colouring in the hair, wool, or leather prior to retanning and dyeing.

2.3.3 Retanning

The retanning process can be carried out with the following objectives:

- to improve the feel and handle of the leathers
- to fill the looser and softer parts of the leather in order to produce leathers of more uniform physical properties and with more economical cutting value to the customer
- to assist in the production of corrected grain leathers
- to improve the resistance to alkali and perspiration
- to improve the wetting back property of the hides which will help the dyeing process.

A wide variety of chemicals can be used for the retannage of leather. They can generally be divided into the following categories: vegetable tanning extracts, syntans, aldehydes, mineral tanning agents and resins.

2.3.4 Dyeing

The dyeing process is carried out to produce level colours over the whole surface of each hide and skin and exact matching between hides in a commercial pack. Typical dyestuffs are water-based acid dyes. Basic and reactive dyes are less commonly used.

2.3.5 Fatliquoring

Leathers must be lubricated to achieve product-specific characteristics and to re-establish the fat content lost in the previous procedures. The oils used may be of animal or vegetable origin, or might be synthetics based on mineral oils [tan/tm/12/Ullmann p. 276, p. 138].

Stuffing is an old technique used mainly for heavier vegetable-tanned leather. The sammed leather is treated in a drum with a mixture of molten fat. [tan/tm/12/Ullmann p. 276].

The retanned, dyed, and fatliquored leather is usually washed before being piled on a 'horse' to age (let the fat migrate from the surface to the inside of the pelt).

2.3.6 Drying

The objective of drying is to dry the leather whilst optimising the quality and area yield. There is a wide range of drying techniques and some may be used in combination. Each technique has a specific influence on the characteristics of the leather.

Drying techniques include samming, setting, centrifuging, hang drying, vacuum drying, toggle drying and paste drying. Generally samming and setting are used to reduce the moisture content mechanically before another drying technique is used to dry the leather further. After drying, the leather may be referred to as crust. Crust is a tradable intermediate product.

2.4 Finishing

The overall objective of finishing is to enhance the appearance of the leather and to provide the performance characteristics expected of the finished leather with respect to:

- colour
- gloss
- handle
- flex, adhesion, rub fastness, as well as other properties including extensibility, break, light- and perspiration fastness, water vapour permeability and water resistance as required for the end use.

Generally, finishing operations can be divided into mechanical finishing processes and applying a surface coat.

2.4.1 Mechanical finishing processes

A wide range of mechanical finishing operations may be carried out to improve the appearance and the feel of the leather. The following list of operations includes commonly used mechanical finishing operations. However, the list is not exhaustive and many other operations exist for special leathers such as sole leathers, wool-on skins, and special effects leathers:

- conditioning (optimising the moisture content in leather for subsequent operations)
- staking (softening and stretching of leather)
- buffing/dedusting (abrading of the leather surface and removing the resulting dust from the leather surface)
- dry milling (mechanical softening)
- polishing
- plating/embossing (flattening or printing a pattern into the leather).

These operations may be carried out before or after applying a coat, or between the application of coatings.

2.4.2 Applying a surface coat

The purpose of applying a surface coat is:

- to provide protection from contaminants (water, oil, soiling)
- to provide colour either to modify dyed colour or reinforce that provided by the dyes, to even the colour or to disguise defects
- to provide modifications to handle and gloss performance
- to provide attractive fashion or fancy effects
- to meet other customer requirements.

There is a wide range of application methods each of which has its advantages and disadvantages. A combination of methods can be used to achieve the desired effect on the finished product. In principle the following types of application methods can be distinguished:

- padding or brushing the finishing mix onto the leather surface
- spray coating, which involve spraying the finishing material with pressurised air in spray cabinets
- curtain coating, which is passing the leather through a curtain of finishing material
- roller coating, which is an application of finishing mix through a roller
- transfer coating, which is the transfer of a film/foil onto leather previously treated with an adhesive.

2.5 Abatement of potential releases to the environment

Generally any release from a tannery (gaseous, solid, liquid) has to undergo treatment to meet (local) environmental regulations. The main releases are to waste water or are residues.

2.5.1 Waste water streams

Tanneries generate effluents that are typically high in organic and inorganic pollutants. Since tanneries employ a sequence of batch processes, and a wide range of raw materials, their effluent is complex in nature with variation in characteristics from time to time, process to process and tannery to tannery.

Tannery effluents have to be treated before they can be discharged to surface water. Depending on local economic conditions and their geographic location, tanneries may treat waste water on site, discharge directly to sewer or use a combination of these options. Furthermore, some tanneries can discharge their treated effluent directly to surface water.

The waste water treatment strategies employed by tanneries are so varied that it is difficult to generalise, but broad descriptions are:

- mechanical pretreatment: consists in skimming of fats, oil and grease, and gravity settling (sedimentation)
- physico-chemical treatment: includes oxidation, precipitation, sedimentation, flotation, equalising flows and neutralisation. It is mainly performed to remove organic matter, sulphide from beamhouse effluents and chrome from tanning and post-tanning operations
- biological treatment: the high organic content is reduced. A nitrification / denitrification step is gradually being introduced in countries with strict nitrogen discharge limits. During the nitrification, sometimes, biological oxidation of sulphides takes place
- sedimentation: is used to separate activated sludge from the purified overflow. The primary sludge which comes out of the mixing and equalising tank, as well as the surplus sludge from biological treatment, is collected and treated in a sludge buffer tank.

Dewatering is often practised to reduce the volume of sludge for disposal. This is mostly done by mechanical equipment to press out water, sometimes followed by a drying process. Prior to de-watering, sludge thickeners can be employed to further thicken sludges.

2.5.2 Waste

Only 20 % - 25 % of the weight of the raw hide is processed to leather, depending on, among others things, the animal species and product specification. The rest of the weight plus the chemicals input ends up as either waste or by-products, assuming that emissions are not discharged by the waste water effluents.

Residues can be solid or liquid. They include salt, hair or wool, trimmings, fleshings, splits, shavings, fats, grease, waste machinery oil, sludges from waste water treatment, waste treatment, and waste process chemicals from finishing operations, organic solvents, and chemicals used in other than finishing processes, solids from air abatement, packaging material, and others. [tan/tm/02/HMIP, tan/tm/03/UwHB-Abfall].

Residues from tanneries can be tradable products, non-hazardous waste or hazardous waste. The classification, re-use, recycling and disposal depend on the legal context in the respective Member State, but also on markets and facilities for treatment and re-use/recycling available. The situation differs broadly within the Member States.

Currently many residues are being disposed of, generally in landfills, as this is the cheapest option. Some residues, such as fleshings, lime splits, grease, shavings, and trimmings, may be sold or given away as raw materials to other industry sectors. Depending on specific local conditions, some of the wastes may be treated on site before being sold or disposed of. Such treatments could include dewatering, compacting, fat rendering, anaerobic digestion, composting and thermal treatment.

Due to high investment costs many treatment options are not economically feasible on a small scale. Therefore tanneries often share off-site treatment plants or they transport residues to treatment plants as a complement to other wastes. Problems with the residues arise through chemical contamination, infectious material and odours.

From the technical point of view, further treatment, re-use or disposal options depend on the contamination the respective waste fractions carry. This contamination and the amounts of waste might vary significantly according to the process chosen for tanning or waste water treatment.

2.5.3 Air emissions

Compared to emissions to water, air emissions occur generally in relatively small quantities. Traditionally tanneries have been associated with odour rather than any other air emissions, although the emissions of organic solvents are a major problem. Whether a tannery has the following air emissions depends on the type of processes employed:

- particulate
- organic solvents
- hydrogen sulphide
- ammonia
- odour.

Emissions to air have effect beyond the tannery site, but also affect the workplace and possibly the health of the tannery workforce. Apart from odours, particular mention should be made here of organic solvent emissions, aerosols and dust (buffing dust and powdery chemicals).

The main emissions to the environment in general arise from odour, organic solvents (VOCs) and total particulate, though emission limit values are also set for ammonia and sulphides.

Particulates

The majority of particulate emissions arise from dry processes, such as milling, buffing and spray finishing operations. These emissions can be abated by using filters, down flow booths, chemical dosing equipment and/or dust free chemicals (dust free bates, liquid dyes and liquid retanning agents).

Organic solvents

The principal source of organic solvent emissions in tanneries is from finishing operations. Abatement techniques, such as scrubber units, are used and are effective in capturing a large part of the organic solvent emissions. Tanneries employing solvent based degreasing processes (mainly sheepskins) have also organic solvent emissions requiring special abatement.

Hydrogen sulphide

The generation of hydrogen sulphide is pH dependent. Hydrogen sulphide can be formed during deliming and pickling processes and when alkaline effluent streams containing sulphide are mixed with acidic effluent streams. To prevent the generation of hydrogen sulphide, the liquors from the deliming and pickling processes are treated by means of oxidising the sulphide with sodium metabisulphite or hydrogen peroxide. This treatment is not applicable for waste lime liquors or mixed effluent due to the presence of too much organic substances.

Extraction fans above processing vessels or improved process control can also minimise odours. Optimisation of washing processes in order to sufficiently remove sulphide before deliming and pickling will further reduce the odour emissions.

Hydrogen sulphide is also formed in waste water treatment by anaerobic bacteria from sulphates and therefore presents problems in waste water treatment, sludge storage, and dewatering operations. Hydrogen sulphide can also be formed in the sewerage system when sulphide-containing effluent is not treated carefully.

Ammonia

Ammonia can be formed in deliming processes and the dyeing process. Good housekeeping practices, such as effective washing and process control, can minimise these emissions. Extraction fans above processing vessels or improved process control can also minimise odours.

These ammonia and hydrogen sulphide emissions can be abated as VOCs, usually by wet-scrubbing or bio-filters.

Odour

Odour emissions from raw hides can be controlled by ensuring correct curing procedures, improving storage conditions and ensuring adequate stock rotation. Cool and dry conditions should be maintained in storage facilities and doors should remain closed.

Odours may arise from degradation of organic matter or from chemical substances that are also toxic. Odours can arise from storing hides and skins, from beamhouse operations (sulphides, ammonium), from ammonia releases in dyeing, from VOC released in finishing processes and from the waste water treatment.

Odour is one of the main reasons for complaints from neighbours.

Other

Sulphur dioxide emissions might occur during bleaching (see Table 3.2).

If combustion facilities are used for energy generation, emission limit values are generally set for emissions depending on the size of the facility and the local environmental legislation in place for such facilities.

3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS

This chapter aims to give some information as to the typical emissions and consumption levels of tanneries. Due to the wide versatility of tanneries, both in terms of the type of hides and skins used and the range of products manufactured, these levels will generally be indicative. They are not prescriptive, but merely serve to give an indication as to what type of emission and consumption levels can be expected in a wide range of tanneries. Where possible, a range for consumption and emission levels for particular processes will be given. The figures will strongly depend on the raw material processed, the quality and specifications of the final product, the processes chosen and local requirements. The figures are given for the performance of a conventional tannery. The possible achievements will be presented in Chapter 4.

The environmental impacts from tanneries originate from liquid, solid and gaseous waste streams and they arise from the consumption of raw materials such as raw hides, energy, chemicals and water. Furthermore, the nature of some of the processes and the materials consumed in those processes may potentially have an impact on health and safety at work, and possibly on soil and groundwater contamination. Also, the use of certain techniques for production processes and abatement may result in some cross-media effects.

The main releases to waste water originate from wet processing in the beamhouse, the tanyard, and the post-tanning operations. The main releases to air are due to the dry-finishing processes, although gaseous emissions may also arise in all other parts of the tannery. The main sources of solid wastes originate from fleshing, splitting and shaving. A further potential source of solid waste is the sludge from the effluent treatment plant (but not in all tanneries is this an activity on site). However, many of these wastes may be classified as by-products as they may be sold as raw materials to other industry sectors.

For a rough estimate in calculating consumption and emission levels with respect to the weight of several hides, the following assumptions can be made: one bovine hide weighs 15 – 40 kg, one sheepskin weighs 1 – 6 kg and this is the same for a goatskin. One pigskin weighs 2 – 4 kg.

Raw material	Bovine	Ovine	Other	Total	Source
Austria	~ 60000	–		~ 60000	tan/tm/04/Austria 1997
Belgium					
Germany	120000	n/a		120000	Germany/Cotance
Denmark	5000 - 6000	n/a		5000 - 600	Denmark/Cotance
Spain	245000	74000	16000	335000	CEC/AIICA 2000
Finland	4820	1560	1850	8400	tan/tm/27/Finland 1997
France					
Greece					
Italy				no data	tan/tm/39/Italy
Ireland					
Luxembourg	n/a	n/a		n/a	
Netherlands					
Portugal	65000	5700	< 1000	72000	tan/tm/40/Portugal 1997
Sweden					
United Kingdom					
TOTAL					

Table 3.1: Amount of raw material consumed by European tanneries

The raw materials used by the European tanneries, which are dealt with in this BREF, are bovine or ovine. They originate from EU and non-EU countries. The tanneries use either salted, pickled, wet-blue or crust hides and skins. The quantities of various raw materials consumed by European tanneries are presented in Table 3.1. The import statistics are given in Figure 1.1.

Figure 3.1 provides a rough overview of the input and output flows in a tannery running a conventional process.

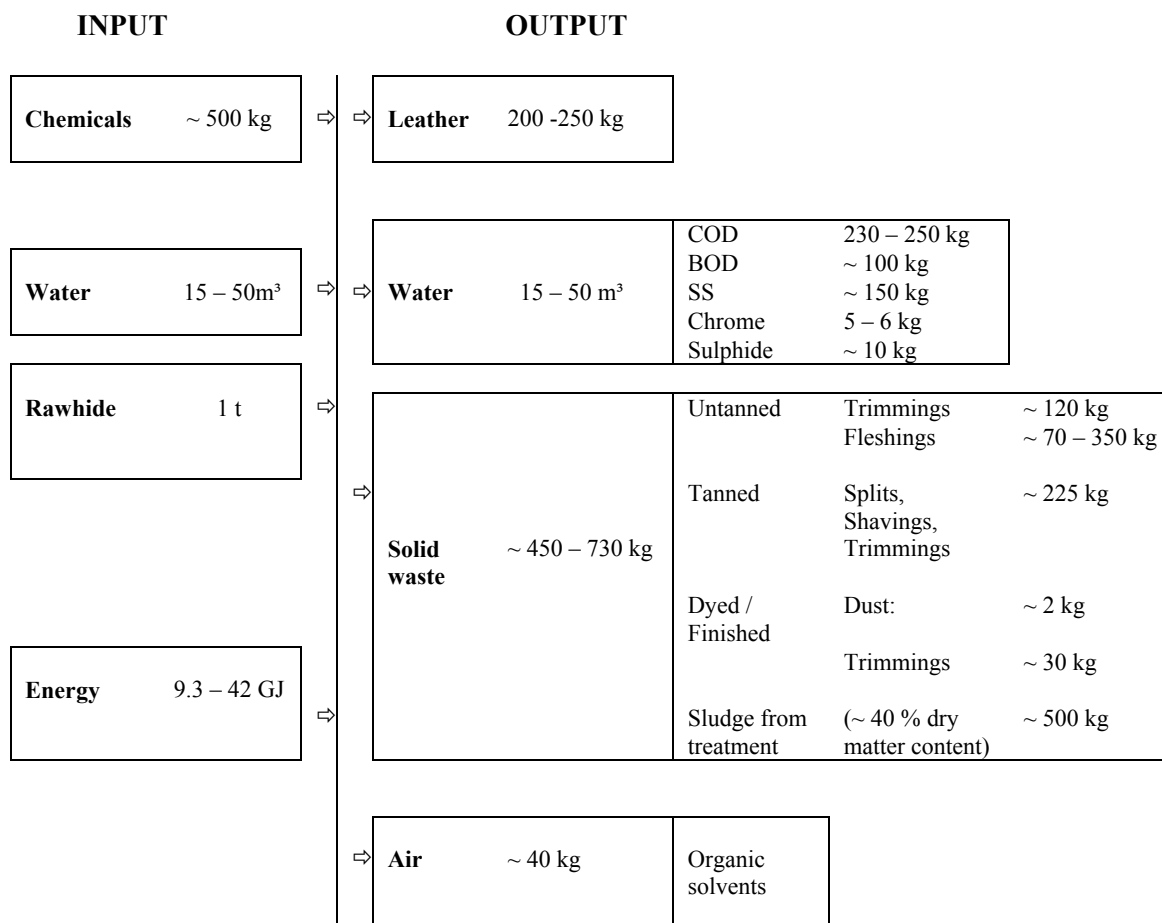


Figure 3.1: Input / output overview for a conventional (chrome-tanning) process for bovine salted hides per tonne of raw hide treated

Table 3.2 lists the main raw materials used in tanneries, specified for each individual process unit. The table does not include the hides and skins themselves. Furthermore, where the input is considered to be insignificant, it is not included. For example, all processes require some amount of energy and most processes require the use of steam or water. Raw materials are only included in the table if their consumption levels are significantly higher than in other processes.

Section 3.7 discusses in more detail and for each process step the input chemicals, the most important auxiliaries, the emissions to waste water and air and the residues. Special remarks are pointing out particular advantages or problems in a process unit to facilitate the search for particular information.

The sequence of process steps can change and processes can be combined into one batch procedure. Fleshing, splitting and degreasing, for example, can be performed at various stages of the process. The input and output therefore change accordingly. In Table 3.2 the most commonly found sequence is presented.

Process Unit	Inputs	Waste water	Waste	Air emission	Remark
Hide and skin storage and beamhouse operations					
Trimming			parts of the raw hides (trimmings)		
Curing & Storing	- salt - energy for cooling / drying - biocides	see soaking	salt		waste water released in soaking and residues depend on the curing method used
Soaking	- water - alkali - sodium hypo- chlorite - wetting agents, surfactants, enzymes - biocides	- BOD, COD, SS, DS from soluble proteins, dung, blood etc., - salts - org.-N - AOX - emulsifiers, surfactants, biocides			
Fleshing (*)	(cold) water	BOD, COD, SS, DS from fat, grease	fat, connective tissue, lime		contamination depends on choice of green fleshing or lime fleshing. Blood is found in green fleshing
Liming & Unhairing	- water - lime, alkali sulphides - thioalcohols - enzymes - surfactants	- sulphides, - BOD, COD, SS, DS – emulsified and saponified fat, protein, degradation products from hair - lime - high pH, - org.-N, NH₄-N, - biocides	- hair - sludge from liming effluents (waste water treatment)	- sulphides - odour	
Rinsing after Unhairing	water	as from liming and unhairing			
Splitting (**)	water	same as liming	- lime split (flesh-side) - trimmings		- problems in waste fractions: pH ~ 12 and sulphides - splitting in tanned condition
Tanyard operations and post-tanning operations					
Deliming / Bating	- ammonium salts - org. and inorg. acids and their salts - carbon dioxide - enzymes - water	- BOD, COD, DS from epidermis, skin and pigment residues, degradation products and excess bating agents - NH₄- N - sulphides - calcium salts (mainly sulphates)		- NH₃ - H₂S - dust from bating agents	- NH₄ – N depends on deliming method - prior treatment using H₂O₂ or (Na-bisulphite to oxidise the sulphides - dust emission from bating agents depend on the agents and the method in which they are applied
Rinsing	water	as from deliming / bating			
Degreasing	- surfactants and water - organic solvents	- BOD, COD, DS, - organic contents (fat, solvents) - surfactants	- distillation residues - waste water treatment residues		- chlorinated / non-chlorinated hydrocarbons - workplace conditions for VOCs

Process Unit	Inputs	Waste water	Waste	Air emission	Remark
Pickling	- water - organic and inorganic acids, salt - fungicides	- BOD, COD, SS, DS - Salt - low pH, - fungicides		- hydrogen sulphide - acid fumes	- fungicides - addition of some hydrogen peroxide may be necessary
Tanning	- water - organic and inorganic acids, salt - basifying salts - fungicides - complexing agents	- contents according to tanning process [see tan/tm/02/HMIP p. 102, fig. 8.2] - SS, DS, BOD, COD, low pH - complexing agents - fungicides	- hides due to operating errors - tanning liquors - waste water treatment sludge		- toxicity of tanning agents (aldehydes) - complexing agents: masking; sequestering agents for water treatment
Rinsing	water	same as in tanning			
Draining, Samming & Setting		same as in tanning			noise as in all mechanical processes
Splitting & Shaving			- split and shavings - trimmings	dust if dry shaving is performed	- noise as in all mechanical processes - content of the residues depending on tanning techniques
Rinsing		leather fibres from shaving			
Neutralisation	- water - organic and inorganic acids, alkali salt - neutralising tanning agents	- DS, SS; BOD, COD - rest of tanning agents		ammonia and sulphur dioxide can be released into the air	
Rinsing	water	same as in neutralisation			
Retanning	as tanning				
Bleaching	- water - organic and inorganic acids, alkali salt	- organic load - others, depending on the agents used		sulphur dioxide	
Dyeing	- dyestuff - ammonia - organic solvents - auxiliaries: surfactants, chlorinated organic compounds - water	- high colour - organic solvents - dyeing agents - AOX	- residues of chemicals - dyeing agents	- NH₃ - phenols - formaldehyde	- toxicity of dyestuff - toxicity of auxiliaries
Rinsing	water	same as in dyeing			

Process Unit	Inputs	Waste water	Waste	Air emission	Remark
Fatliquoring	- synthetics – mineral based oils (sulphonated) animal, vegetable oil fish oil - chlorinated organic compounds - surfactants - other auxiliaries - water	- high oil - chlorinated organic compounds (AOX) - surfactants			- chlorinated organic compounds (AOX) - surfactants - toxicity of auxiliaries
Finishing					
Staking / other mechanical operations			dust		- other mechanical operations like polishing, embossing, plating, rolling, etc. - noise as in all mechanical processes
Drying	- energy - biocides			- heat - acid fumes	moth protection for wool-on sheepskins, fungicides for crust
Milling / Buffing			dust	dust [tan/tm/03/UwHB-Stoffe]	noise as in all mechanical processes
Coating	- lacquers (solvent based) - lacquers (water based) - binder and cross-linking agents - auxiliaries - water	- finishing agents in water or in aqueous solutions (organic solvents, heavy metals) - auxiliaries	- residues from chemicals, - sludges from finishing agents(over-spray, etc.	- organic solvent use and release: aerosols - formaldehyde as fixing agent [tan/tm/03/UwHB-Abluft]	- workplace protection - toxicity and health effects of water based agents and organic solvents, binders, cross-linking agents, and auxiliaries
Trimming			final trimmings		with or without finish
Abatement					
Air abatement	- filter matrices - water, acidic and basic agents for wet-scrubbers	waste water from wet-scrubbers	- sludges from waste water from wet-scrubbers - filter matrices - dust	not abated emissions	depending on the method of air abatement for various effluent streams
Waste water abatement	- energy - precipitation agents - other treatment agents (flocculation, etc.)		- sludges - coarse material - filters (e.g. from special treatment)	according to waste water stream and process (e.g. sulphides, ammonia, odour)	depending on the method of waste water abatement for various effluent streams
Waste treatment	- energy - other treatment agents according to process	according to waste fraction and process	according to waste fraction and process	according to waste fraction and process	depending on the method of waste water abatement for various effluent streams
Notes: (*) Fleashing can be performed before or after liming resulting in different releases. (**) Splitting can be performed with limed or tanned hides and skins with crust resulting in different releases.					

Table 3.2: Steps in the tannery showing main consumption and releases

3.1 Chemicals

The amount of chemicals used varies significantly with the specification of the final product, the pelts treated and the process chosen. Figures for consumption of chemicals can therefore only be given within a broad range. The water content must also be taken into account when comparing consumption figures. The inorganic chemicals generally used are sodium sulphide, calcium hydroxide, acids, carbonates, sulphites and sulphates. The standard organic chemicals are organic acids and their salts. About 20 – 50 % of the pelt weight will be added as inorganic standard chemicals, about 3 – 40 % as organic chemicals. The biggest variable is the amount of tanning agents used. Table 3.3 gives an example of overall consumption levels given [tan/tm/11/Nordiske Seminar].

Besides the main process chemicals, a great variety of substances is used for auxiliary process purposes. For reasons of workplace health and safety, some barely soluble agents are applied as aqueous suspensions or dispersions, which have to be stabilised with auxiliaries, thus adding even further to the number of chemicals used. These auxiliary agents may demand special attention in any assessment because of the problems of reactivity, toxicity, persistence, bio-accumulation, mobility and the generation of problematic metabolites. So it is important to know the quantities used and their behavioural characteristics.

A practical problem faced by tanneries is that many of the chemical products purchased are proprietary products. Many suppliers do not specify the chemical composition of the product, so tanneries may have to seek additional information from the chemical suppliers in order to determine the environmental impact of the products they use. Material Safety Data Sheets generally provide some data on the toxicity of the products to humans and environment, and many tanneries use these as the sole source of information to determine the environmental impact of a certain substance. It is not uncommon for tanneries to use more than 300 different chemicals in the leather making process; that illustrates the difficulty of determining the environmental impact of each of the chemicals.

The above-mentioned potential environmental effects of each substance have to be assessed. The potential impact of chemicals will depend on many factors:

- the chemical chosen
- the medium in which it is released, i.e. solid waste, ambient air or atmosphere, aqueous environment or soil
- the actual concentration received by the environment. It should be noted that the quantities in the waste water are not strictly a function of the input quantities. Some agents are almost totally absorbed, react in the process or are precipitated in the waste water treatment
- transformation of the chemicals due to chemical and biological processes before and after discharge to the environment. The substances might react during the process or with other constituents of the effluents; or they are degraded in the waste water treatment plant; they can also be distributed to different outlets of a factory, e.g. the products, waste and waste water
- continuous or batch discharge
- characteristics of the receiving environment. For example in a water course, essential factors are: the stress of organisms due to other water constituents; inhibitory or synergetic effects due to other chemicals; flow characteristics; light and temperature.

There are few data about the fate of biocides, surfactants and other process chemicals in the environment, particularly in the aquatic environment, even for widely used substances. If data about toxicity are available they include almost exclusively acute toxicity data for a few species, with very few values on chronic toxicity, carcinogenic, mutagenic or teratogenic properties, no-observed-effect-concentrations (NOECs) or no-observed-acute-effect-concentrations (NOACs). Hardly any data exist on the effects of chemicals that act as endocrine disruptors (e.g. certain organophosphates used as biocides), even though this is an issue of growing importance.

The reliability of available data is sometimes questionable because they are often derived from laboratory experiments and not from observed aquatic systems.

Current legislation does not require aquatic fate studies to be carried out, and monitoring of these substances by companies is seldom required specifically. There is therefore very limited availability of experimental protocols on long-term effects; acceptability levels; accumulation; degradation and formation of by-products. Data on transition and degradation products are even scarcer than data on the parent compound.

As organic substances, they contribute small amounts to COD and BOD; however, summary parameters do not adequately reflect the impact of the waste water effluents. Chlorinated organic compounds from soaking (and dyeing and fatliquoring) as well as reaction products of hypochlorite with organic matter contribute to the AOX. An AOX emission limit value is not set in all Member States.

In some cases summary parameters may even be misleading in the interpretation of the impact on the environment, meaning that data for particular emissions have to be added, e.g. for certain biocides and surfactants. However, data about other than summary parameters are hardly monitored. Without this information an assessment of the fate in the environment of the applied chemicals is impossible.

Chemical Consumption	%
Standard inorganic (without salt from curing, acids, bases, sulphides, ammonium containing chemicals)	40
Standard organic, not mentioned below (acids, bases, salts)	7
Tanning chemicals (chrome, vegetable, and alternative tanning agents)	23
Dyeing agents and auxiliaries	4
Fatliquoring agents	8
Finish chemicals (pigments, special effect chemicals, binders and cross-linking agents)	10
Organic solvents	5
Surfactants	1
Biocides	0.2
Enzyme	1
Others (sequestering agents, wetting agents, complexing agents)	?
Total	100

Table 3.3: Main and auxiliary process chemicals for a conventional tanning process for salted, bovine hides

3.1.1 Salt

The discharge of electrolyte into the environment might have a significant effect on both aquatic and plant life, with most fresh water species unable to tolerate even relatively low concentrations of electrolyte in the water. Discharge of electrolyte is even more of a problem in areas where fresh water is scarce, and contamination of the watercourse by salt can have a highly adverse effect. Salt substitutes mineral nutrients in soil. Furthermore, monitoring of aquatic toxicity can be hindered by high salinity.

The importance attributed to the total salt load released is dependent on the specific environment of the site; that is, the sewage treatment plant or type of surface water into which the tannery or the sewage treatment plant discharges. Also, where waste water is used to irrigate land, the impact of the salt content on the land has to be assessed.

3.1.2 Sulphides

Sulphide flake, used in the unhairing process, is hazardous as the dust is very caustic and is an irritant. Sulphide solution is also toxic. However, the biggest problem is due to the release of hydrogen sulphide gas to the atmosphere and the oxygen depletion of water caused by sulphide oxidation. Sulphide can be transformed to highly toxic hydrogen sulphide gas.

Fatalities have occurred opening drums during the deliming process, through cleaning operations/sludge removal in gullies and pits, and bulk deliveries of acid or chrome liquors being pumped in to containers holding solutions of sodium sulphide. There are dangers of low level exposure over long periods of time. Typical effects are headache, nausea, and eye irritation. One of the problems with the gas is that although the odour can be detected at low levels, these are often higher than levels acceptable for extended exposure. At concentrations above 100 ppm hydrogen sulphide cannot be detected by smell and can be lethal.

There is also a risk of formation of hydrogen sulphide under anaerobic conditions due to the action of sulphur-reducing bacteria.

Aliphatic thioles are used as auxiliaries in the unhairing process. They are also built by the degradation of sulphur-containing proteins in the waste water treatment. They are volatile and make air abatement measures in waste water treatment necessary; the remaining thioles in the waste water are biodegraded.

3.1.3 Nitrogen

The potential as nutrient for aquatic plants is indicated by nitrogen content, typically measured as total Kjeldahl nitrogen (TKN). However, nitrogen also has a high oxygen demand and, like phosphorus, stimulates eutrophication. Ammoniac nitrogen is toxic to aquatic life. During biological waste water treatment, ammoniac nitrogen can be converted to nitrates. Nitrates are regulated, because of harmful effects on drinking water.

3.1.4 Tanning agents

Different agents can affect the environment in different ways. The environmental impact of mineral and vegetable tanning systems, and to a lesser extent the environmental impact of retanning agents and of the minerals present in dyestuff and pigments should be assessed.

The information from the three references mentioned below (Font, BLC and Slooff) shows different opinions about the environmental impact of chromium. These conflicting expert opinions are one of the main reasons why **chromium basic sulphate**, used in tanneries, is still under debate.

Water soluble trivalent chromium compounds are normally salts of strong mineral acids and are themselves acidic including, e.g. the chromium sulphates which are the normal salts used in leather tanning. Whilst these salts have significant acute toxicity to aquatic species, once absorbed by the hides during the tanning process, the trivalent chromium becomes substantially fixed in the leather and has little or no measurable toxicity. In a recent paper by Font et al is concluded:

- "only in one sample of the semi processed waste was the EC₅₀ of the eluates with photobacterium phosphoreum close to 3000 ppm. The toxicity of this sample is probably due to the aromatic esters of 1,2 benzenedicarboxylic acid and to benzothiazol
- other tests such as reactivity, corrosivity, biotests with Daphnia Magna and Sprague-Dawley (rats) gave negative results about the toxicity of these samples". [Font, 1998].

Chrome (III) oxide and hydroxide which are generally found in tannery effluents and sludge are not toxic in any environmental medium, as they are not bio-available. For example, chromium hydroxide has a solubility product of 2.9×10^{-29} and would remain insoluble in the normal environmental pH range. [tan/tm/58/BLC]

Another, less recent, paper concluded that based on both the LC₅₀- and the NOEC-values, no significant difference can be found in the toxicity of chromium (III) and chromium (VI) for organisms in fresh water [Slooff, 1989].

Other minerals can be used to produce tanned leathers, although the overall characteristics of the leathers produced will not be comparable with the ones obtained in chrome tanned leathers. The following minerals can be used:

Aluminium as a substitute is still under debate because of assumed long-term toxic effects, with an indication that it might have considerable adverse effects on human health and environment.

Titanium in the form of titanium dioxide is quite inert, a fact often used to support the claim that titanium is environmentally harmless. However, titanium dioxide is not used as a tanning agent but rather water soluble quadrivalent titanium salts containing the TiO^{2+} ion which are highly acidic. So the assumption, based on the properties of titanium dioxide, should not be made that other titanium salts have low impact and toxicity,

Zirconium is often reported to be harmless. As with titanium, it is not valid to apply conclusions about one substance (salt) to the eco-toxicity of other salts.

Other tanning agents like vegetable tanning agents, syntans, and aldehydes mainly affect in principle the surface watercourse. Problems arise due to their low biodegradability and their toxicity for aquatic life.

Vegetable tanning agents are poly-phenolic compounds. Vegetable tannins may be classified as:

1. hydrolysable pyrogallol (Myrabolan, Oak, Sumac, Chestnut, etc.), or
2. condensed tannins based on catechol (Mimosa, Quebracho).

The vegetable tanning agents used are typically 15 – 70 % of commercial extract, often sulphited, then spray dried or concentrated. However, the extracts contain 20 % or more non-tannins (gums, sugars, mineral salts, organic acids, insoluble matter), which end up mostly in the waste water.

The effluents carry a high load of COD and show a low biodegradability. A further problem may be the phenol content and the colour of these effluents (see also Section 3.7.4.4.2).

Syntans, Resins, and Polyacrylates are agents used alternatively or in addition to chrome and vegetable tannins.

Syntans are sulphonated condensation products of hydroxyl-substituted aromatic compounds (phenol, cresol or naphthalene) with formaldehyde and often with amides [tan/tm/28/BASF, tan/tm/02/HMIP]. Production of syntans might be a source of large environmental impact. There is a wide variety of syntans, some of which are hardly biodegradable, whereas other are

biodegradable to a great extent. On the market syntans with low levels of free phenols which have a lower impact on the environment are available.

Syntans can cause a high COD and the degradation of sulphonated polyphenols is aerobically and anaerobically insufficient. The degradation products of the sulphonated polyphenols (and the phenols themselves) are strong pollutants. These substances are hardly reduced by adsorption on particulate matter and are highly mobile [tan/tm/15/Reemtsma]. It is expected that these substances are not retained in the sewage treatment and are released to the surface water. Even though they have low acute aquatic toxicity, their persistence and mobility are classified as negative to the environment with respect to ground and drinking water quality. Aromatic sulfonacids are xenobiotic substances, often with similar effects to detergents. Some syntans are sources of nitrogen.

As syntans react with proteins, ecological problems are caused. Adverse effects (their strength depending on the syntans) on fish and bacteria in biological treatment plants (blocking activity of the bacteria) have been recorded [tan/tm/09/UNIDO].

Attention has to be paid to the monomer content of syntans. Residual amounts of formaldehyde and phenol are detected in many products.

Sulphonated polyphenols are used not only as tanning agents, but also as dispersing agents, surfactants, wetting agents, auxiliaries for suspensions, and stabilising agents. These broad applications by many users lead to small but continuous releases from seemingly diffuse sources.

Resins are derived from aliphatic compounds such as polyurethanes, dicyandiamide and melamine. Resins contain (low) concentrations of free formaldehyde and inorganic fillers [tan/tm/28/BASF]. Monomers of formaldehyde are found in the resins.

Acrylic acid condensates exist in a vast number of derivatives. Since polyelectrolytes on the basis of acrylic acid condensates are used in the treatment of drinking water, it is assumed that the acrylic acid condensates behave similarly and are precipitated because they are absorbed on organic particulate matter. As with syntans, free monomers are still to be found in the product. The acrylic acid monomer is carcinogenic, the aquatic toxicity however is low. Acrylic acids and the condensates are anaerobically and aerobically biodegradable [tan/tm/15/Reemtsma].

Glutardialdehyde is the most commonly used **aldehyde**, but formaldehyde is still used [tan/tm/03/UwHB-Stoffe]. Aldehydes have to be carefully evaluated with respect to work space safety. Aldehydes react completely with the proteins found both in the hides/skins and in the effluents. Therefore they do not create an environmental problem at the end-of-pipe treatment.

As a carcinogen, formaldehyde requires special measures.

Glutardialdehyde has bactericidal effects and is therefore also used as a disinfectant. Glutardialdehyde is only degraded to a limited extent, has high toxicity and probably influences biological treatment negatively. The principal concern for workplace safety is occupational asthma, irritation of eyes, nose and throat. It is a skin sensitiser and can produce allergic dermatitis. Glutardialdehyde is undoubtedly a stronger mutagenic substance than formaldehyde, although less volatile [tan/tm/15/Reemtsma].

3.1.5 Organic solvents

Organic solvents other than the above-mentioned aldehydes are used mainly in the finishing process, but also in degreasing.

Solvents usually are categorised (varying in the Member States) according to their toxicity. Due to their volatility, organic solvents are emitted into air. A number of organic compounds are directly harmful to human health or to the environment. Moreover, many organic solvents undergo chemical reactions in the atmosphere, that cause a number of indirect effects, in particular the formation of photochemical oxidants and their main constituent, ozone. Pollution by tropospheric ozone is a widespread and chronic problem within the community.

The European Commission has therefore developed and published Council Directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations (Official Journal L 085, 29/03/1999). This VOC-Directive will have a **direct** impact on the use of volatile organic compounds in the finishing process in tanneries where the organic solvent consumption is more than 10 tonnes per year. Where the organic solvent consumption per year is more than 10, but less than 25 tonnes, the total emission limit value is 85 g/m². Where it is over 25 tonnes per year, the limit is 75 g/m². The emission limits are expressed in grams organic solvent emitted per m² of end-product.

This VOC-Directive will affect not only the finishing process but also degreasing activity. When compounds specified in article 5, paragraph 6 and 8, of this VOC-Directive are used and organic solvent consumption is between 1 and 5 tonnes/year, then the emission limit value in the waste gas is 20 mg/Nm³ and the fugitive emission value as a percentage of the organic solvent input is 15 %. When more than 5 tonnes/year is consumed, the emission limit value is the same, but the fugitive emission value is 10 %.

When more than 2 tonnes/year of **other compounds** are used, the emission limit value in the waste gases is 75 mgC/Nm³; when less than 10 tonnes/year is consumed, the fugitive emission value is 20 %, when more than 10 tonnes/year is consumed, the fugitive emission value is 15 % (of the organic solvent input). For the use of these **other compounds**, there is one exemption from application of the above-mentioned emission values and these are installations which demonstrate to the competent authority that the average organic solvent content of all cleaning material used does not exceed 30 % by weight.

The foregoing is only a brief outline of the main points of the VOC-Directive that relate to tanneries. The Directive should be consulted for details of when the emission limit values have to be met and when exceptions are made, e.g. when abatement techniques are used.

Table 3.4 shows some of the organic solvents used in finishing operations in tanneries; Table 3.5 gives similar information for degreasing of sheepskins.

Esters	Glycol Ethers
Isopropyl acetate	2-Ethoxyethanol
n-Butyl acetate	2-Butoxyethanol
Ethyl acetate	2-Ethoxyethyl acetate
n-Propyl acetate	2-Butoxyethyl acetate
n-Amyl acetate	1-Methoxy-2-Propanol
	1-Methoxy-2-Propyl acetate
Alcohols	
Methyl alcohol	
Ethyl alcohol	Hydrocarbons
n-Propyl alcohol	Xylene
Iso-propyl alcohol	Toluene
n-Butyl alcohol	
Di-acetone alcohol	
Ketones	
Acetone	
Methyl ethyl ketone	
Methyl isobutyl ketone	
Cyclohexanone	
Di-isobutyl ketone	

Table 3.4: Organic solvents used in finishing

Degreasing of pickled pelts	Degreasing of dry leather
Paraffin	Tri-chloroethylene
White spirits	Tetra-chloroethylene (=Perchloroethylene)
	Butyl oxitol
	Ethyl oxitol

Table 3.5: Organic solvents used in degreasing of sheepskins

Releases from processes, handling and storage at the workplace call for abatement depending on the potential effects on health of the work force. Explosion and fire hazards require special protection measures. Organic solvents are mainly released to air, but they also occur in waste water effluents. As wastes they are usually classified as hazardous waste.

Storage and handling of organic solvents requires special equipment and precautions for the particular agents used. These measures aim to reduce releases into air and spillage onto the ground, which causes contamination of soil and in many cases groundwater. Chlorinated organic compounds can, for example, easily pass through concrete floors. Fire and explosion protection is of minor importance for halogenated solvents.

Special attention has to be paid to **highly volatile halogenated hydrocarbons** and other halogenated hydrocarbons. Depending on the particular substance, they have impacts on the environment where, in particular, persistency and accumulation in the biosphere have to be mentioned. Their properties are different from that of non-halogenated solvents in many respects.

Certain halogenated organic compounds are ozone depleting substances. In compliance with the Montreal Protocol, the European Commission has, by adopting the VOC-Directive, taken steps towards a total phasing-out of the use of these halogenated substances. In the past, substances such as CFC-113, CFC-11, carbon tetrachloride and 1,1,1-trichloroethane (not to be confused with trichloroethylene) were used in solvent degreasing and dry cleaning of leather. However, it is thought that these substances are no longer used in the European leather industry.

Chlorinated organic compounds may be released in the following processes: soaking, degreasing, dyeing, fatliquoring and finishing. Either the pure solvent is used or products like biocides and auxiliaries used in the finishing process may contain halogenated organic compounds [tan/tm/43/World Leather June/July 1996]. In the different processes, these chemicals serve a wide range of purposes; all they have in common is the halogen substitution on an organic compound

Per-chlor-ethylene, mono-chlor-benzene and per-chlor-benzene are examples of halogenated organic solvents used in degreasing sheepskins and pigskins.

Emission and consumption standards currently mandatory in the Member States show large variations, but this will change with the adoption of the above-mentioned VOC-Directive.

Table 3.6 shows the permitted emission levels of several organic solvents in Germany and the Netherlands. In the Netherlands these emission levels meant that most tanneries had to achieve a reduction level of 90 – 95 % to meet these limits (situation in 1995) [tan/tm/59/Spin].

Solvent	Category	Permitted mg solvent / m ³ air	Mass flow rate (kg/h)
2-Butanol	III	150	3
Butyl acetate	III	150	3
Butyl glycol	II	100	2
Cyclohexanone	II	100	2
Diacetone alcohol	III	150	3
Ethyl acetate	III	150	3
Ethyl glycol	II	100	2
Isopropanol	III	150	3
Methyl ethyl ketone (MEK)	III	150	3
Toluene	II	100	2
Xylene	II	100	2

Table 3.6: Organic solvents and their emission levels (TA-Luft)
[tan/tm43/World Leather June/July 1996]

From a survey in the UK in the year 1991/1992, the estimated consumption of finish and the emission of organic solvents in the UK leather industry as a whole are shown in Table 3.7.

type of coating	projected industry usage (tonnes/year)	organic solvent content (%) average	estimated organic solvent emission (tonnes/year)
organic solvent thinnable (incl. thinners)	2000	90	1800
water thinnable materials	535	38	200
water based systems	2500	4.8	120
total	5035		2120

Table 3.7: Solvent usage in the UK leather industry for finishing operations
[tan/tm/66/BLC]

Abatement techniques:

Releases of VOC require special abatement techniques [tan/tm/03/UwHB-Luft]. Simple organic solvent mixtures can be removed by adsorption, using activated carbon (or other media) followed by recovery of the solvent through the regeneration of the carbon bed. Alternatively, organic solvents may be recovered by absorption of the gas into a liquid via a mass transfer system, such as a scrubber or a packed tower. Recovery is enabled by distillation, as one example, if the organic solvent does not react with the liquor. A third recovery technique is

condensation, using either liquid nitrogen (cryogenic condensation) or cooled brine; the choice of coolant depending on the volatility of the organic solvent. This is a highly efficient - and in the case of cryogenic condensation, a highly expensive - recovery method [tan/tm/55/EPA].

Abatement techniques such as activated carbon filters are feasible but not standard in tanneries; in the Netherlands 1 out of 27 companies uses an adsorption medium in its aerosolfilter [tan/tm/59/Spin].

Emissions:

Untreated organic solvent emissions from the finishing process can vary between 800 and 3500 mg/m³ in conventional processes. 50 % of emissions arise from spray-finishing machines, 50 % from dryers.

Organic solvent content	Spraying			Roller Coating	
	g / m ²	kg / t raw hide		g / m ²	kg / t raw hide
	UNEP [tan/tm/17/Frendrup]	UNEP	Nordiske Seminar [tan/tm/11/Nordiske Seminar]	UNEP	UNEP
Solvent based	143 (– 215)	> 25	30	52	9
Water based	31	5.4	2 ⁽¹⁾ (– 93 %)	18 (minimum ca. 5)	3.2 (minimum ca. 1)
Notes:					
(1) It is not specified if this figure is for solvent free & roller-coating, or only solvent free, or only roller coating					
Data are given for chrome tanned bovine hide.					

Table 3.8: Consumption of finishes for different types of processes

Table 3.9 shows a comparison of the average of VOC-emissions and emission concentrations between the several types of finishes from a survey in the Netherlands [tan/tm/59/Spin].

	Emission (kg/h)	Emission concentration (g/m ³)
Solvent based finish¹⁾	50	3
Water based finish²⁾	5	0.3
Solvent free finish³⁾	<1	-
Notes:		
1) Percentage organic solvent > 75 %		
2) Percentage organic solvent 10 – 75 %		
3) Percentage organic solvent < 10 %		

Table 3.9: Comparison VOC-emissions of different types of finishes

By using a water-based finish, half applied by roller coating and half by low pressure spraying, Scandinavian Leather in Denmark (year 1995) achieved a VOC emission level of < 700 µg/m³ (99 % fraction). The corresponding massflows are < 1.3 kg/h for category II VOCs and < 4.6 kg/h for category III VOCs. (See Table 3.6 for the categories).

In Austria, due to the application of water based and - as far as possible - solvent free top coats and the use of the roller coating technique in the finishing process, every tannery meets the emission level of 35 mg VOC/m² produced leather. [tan/tm/04/Austria].

The following Table 3.10 shows the results of measurements made at six tanneries in the UK, producing a wide range of both ovine and bovine leathers. The conclusion of this measurements was that when organic solvent-based finish systems are employed, the levels of VOCs in the discharges from both the spray cabin and the drier sections, although covering a wide range, are greatly in excess of the Guidance Note PG6/22(1992) limit of 50 mg/m³ VOC. In worst cases, reductions in excess of 98 % would be necessary to meet the requirements.

	VOC emission concentration (mg/ m ³)	
	Spray cabin	Drier
Organic solvent systems		
A	1980 - 3710	394 - 603
B	1200	505
C	2730 - 3695	1200 - 1225
D	3540	5316
Aqueous systems		
A	115	-
B	810, 210	40
C	7 - 180	nil to 100
D	135	14

Table 3.10: VOC contents of air discharged from spray finishing machines
[tan/tm/66/BLC]

3.1.6 Surfactants

Non-ionic, anionic, cationic, or amphoteric surface-active agents might be added as main reaction agents or emulsifiers but also as abrasion reduction agents, water-repellent agents or anti-electrostatic agents. They might also be added to allow the dispersion of oils in water.

Non-ionic surfactants, such as alkoxyates, are commonly incorporated into the beamhouse area of processing where they function as detergent to clean the skin or hide and to help emulsify and remove fats. Non-ionic surfactants can be aromatic or aliphatic poly-ethoxylates. The well-known nonylphenol ethoxylates (NPEs) are the most commonly used surfactants in the group of alkyl phenol ethoxylates. These surfactants have traditionally been used within the leather industry, for example as detergents, fatliquoring auxiliaries or as auxiliaries in other agents. NPEs are not only degraded only partially in aerobic conditions [tan/tm/15/Reemtsma], they most importantly form phenolic degradation metabolites (particularly nonylphenol (NP)), which are highly toxic for aquatic environments. Furthermore, the degradation products like nonylphenol are accumulated in the waste water treatment sludge, which is of minor importance when the sludge is incinerated. NPEs are thought to act as endocrine disrupters. A commitment to phase out the use of NPEs in the future already exists in many EC Member States. NPEs might have a negative effect on biological waste water treatment. They can be detected in surface and drinking water [tan/tm/15/Reemtsma]. Research in Spain has shown that with inlet values of 190 micrograms NP/l and 250 mg NPE/l into a biological waste water treatment, emission values of 25 micrograms NP/l and 6 mg NPE/l can be achieved. The high level of NPE degradation and a parallel reduction of NP level were verified, without any increase in NP level of the outlet stream. The tanneries drain this treated effluent to a sewer with further communal biological treatment. In the year 2000 a new study is being conducted of the inlet and outlet streams of the common biological waste water treatment plant.

Aliphatic polyethoxylates are used as substitutes for NPEs. They do not degrade with phenols as metabolites and are anaerobically and aerobically degradable, but not sufficiently.

Alkyl polyglycosides can be used as an alternative to NPEs, and are readily biodegradable under aerobic and anaerobic conditions. But they are limited to minority ingredients in some commercial formulations, due to the foam level generated and the limited advantages afforded.

Anionic surfactants, such as aliphatic sulphonates (mostly fatty acid sulphonates), ether sulphonates and fatty acid sulphates might be included in the degreasing process and dyeing operations.

Their biodegradability depends strongly on the substituting alkyl group. The more these groups are branched the more difficult degradation will be. Depending on the surfactant, aerobic or anaerobic degradations is possible.

Linear alkylated benzenesulphonacids (LAS) are well assessed because they are broadly applied in household detergents. Linear alkylbenzene sulphonates are readily biodegradable [Ullmann], and are being used in tanneries. There are other surfactants, such as sulphonated poly-phenols, that are used only in industry and that are found in effluents of tanneries. They are far less well understood, but it is known that they are not biodegradable and have a higher mobility than LAS [tan/tm/15/Reemtsma].

Cationic surfactants, such as quarternary ammonia salts, are used as surfactants, complexing agents and as bactericides. They are only partially biodegradable.

Amphoteric surfactants, such as glycines, are not commonly used in tanneries.

3.1.7 Fatliquoring agents

Fatliquoring agents are either insoluble in water or alternatively emulsifiable or soluble in water. The water-insoluble products include natural (animal, vegetable, fish) and synthetic fatty acid ester and petrochemical products. By sulphonation or other chemical processes fatliquoring agents can be made water-emulsifiable (e.g. fatty acid methylester sulphonates).

Chlorinated hydrocarbons of chain length C16-30 (chlorinated paraffins) may also be applied [tan/tm/06/Europe]. Chlorinated organic compounds increase the AOX and might even exceed existing emission limit values. These substances can in principle be degraded aerobically and anaerobically but, with multiple chlorination, degradation is more difficult. Instead of microbial degradation the substances can also be integrated in the bio-mass of the bacteria. [tan/tm/15/Reemtsma]

Alkaline earth salts³, carbohydrates, natural and synthetic mucilaginous substances and preparations thereof (stuffing agents [tan/tm/08/TEGEWA]) are added to the preparation.

3.1.8 Other post-tanning operation agents

In order to correct the hydrophilic properties of the leather due to prior addition of surfactants or to impregnate the pelts in order to achieve water-proof properties, natural, mineral, or synthetic fatty substances, polymers, polycondensates, polyaddition products, metallic acid complexing compounds, silicon derivatives and perfluorinated organic compounds are used.

Further impregnating agents to improve wearing qualities are agents that achieve oil-repelling or anti-electrostatic properties, reduce permeability to gas, or are flame retardant and abrasion reduction agents.

Oil-repellent agents and agents to reduce the permeability of gas are essentially solvent-containing or solvent-free preparations of perfluorinated organic compounds.

Flame retardants are often phosphorus-based, but can also be based on antimony trioxide and/or other metallic oxides, as well as on boron and nitrogen compounds [tan/tm/08/TEGEWA].

Abrasion reduction agents are very similar to the water-repellent agents. Anti-electrostatic agents are mostly anionic or cationic surface-active agents. Polycondensates and polymers are also used.

Emissions to waste water from the fatliquoring agents and the impregnating agents are significant. Like dye stuff, these agents not only increase the COD and BOD, but sometimes

³ An oxide of an alkaline earth metal (lime); alkaline earth metals are: calcium, barium, strontium and radium.

also the AOX, so may have to be assessed as single substances due to their high potential impact on the environment or the workers handling them. For many of the substances used, no assessment is available yet.

Sequestering agents and wetting agents are problematic substances due to their ability to form stable complexes with heavy metals. Thus they not only prevent effective precipitation, they cause the re-mobilisation of heavy metals from sediments. Some of these substances are hardly biodegradable and include ethylen-diamin-tetra-acetate (EDTA) or carboxylic acids/dicarboxylic acids and their respective salts, e.g. respectively oxalic acid, formic acid, sodium oxalate, sodium formate and phthalic acid, sodium phthalate, etc.

Phosphoric acid esters are used as wetting agents and emulsifying agents. For example tributoxo-ethylphosphate is found in the effluents. This substance is problematic due to its solubility in water and low biodegradation rates.

Other complexing agents are used in chrome tanning as masking agents. "Masking" the chrome tannage often gives a plumper, softer leather. Carboxylic acids and the respective salts and di-carboxylic acids and the respective salts can act as masking agents. The di-carboxylic acids cause problems in the precipitation of chrome in the waste water treatment. Certain phthalates, such as di-sodium phthalates (DSP), are also used as masking agents in chrome tanning. While it is currently not known whether DSP is an endocrine disrupter substance, its use in tanneries is likely to be called into question in the near future.

3.1.9 Dyes and dyeing auxiliaries

3.1.9.1 Dyes

The number of different types of dyestuff used by tanneries varies with their product range, and the extent to which their products follow fashion world. Because each tannery can use between 50 and 100-plus types of dyestuffs, these chemicals have to be grouped in categories. Even small amounts of dyestuff in the effluent stream can discolour the waste water effluents. Many dyestuffs are hard to biodegrade (increasing COD, BOD, SS) and in the case of some reactive dyes they could contribute to the AOX levels in the waste water effluents.

The dyestuffs used in tanneries can be classified in two families: anionic and cationic dyestuffs. The leather industry widely uses anionic dyestuffs, which are divided into the following families:

- acid dyes
- direct dyes
- mordant dyes
- pre-metallised dyes
- solubilised sulphur dyes.

Reactive dyes, although part of the anionic group of dyes, are not widely used in tanneries due to their method of application. The use of basic dyes is also limited.

From the chemical point of view the dyestuffs are predominantly azo dyes, or anthraquinone dyes. Triphenylmethane dyes may also be used.

Special attention has to be paid to a number of azo dyes that can split, under reduction conditions, into any of twenty carcinogenic amines.

Azo- and anthraquinone dyes are applied as either dispersion or solutions.

There is a Commission draft of a European Parliament and Council Directive, amending for the 19th time Directive 76/769/EEC on the harmonisation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. This amendment deals with azo dyes and mentions 22 aromatic amines.

Metal complex dyes consist of a central metal ion and one or two azo dye legends. The central ion can be iron, chrome, nickel, copper and cobalt. It is thought that metal complex dyes containing lead and cadmium are no longer used. Metal complex dyes may require carriers (such as certain ethoxylation products and emulsions of chlorobenzene or esters of phosphoric acid) to produce dark shades. Fixing agents are added to minimise the transfer of dyes released by the leather goods produced.

Experiments have shown that metal-complex dyes do not impair the compostability of chrome free leather shavings to a great extent. Shavings containing metal-complex dyes are degradable, apart from those containing copper. Copper has fungicidal and bactericidal properties; thus high concentrations inhibit degradation.

Vegetable dyes are extract of logwood, red wood, fustic or sumac leaves. These dyes give a restricted range of colour compared to the range provided by other types of dyestuff.

During the dyeing operation wetting agents, levelling agents, bleaching agents, shade intensifiers, after treatments and fixing agents can be applied. All these products have different effects on the dyestuff and on the leather. Some will help the uptake of the dye, others will help the penetration of the dyestuff. Some products are used to improve the fastness properties of the leathers produced. Some auxiliary products, like most chemicals, can contain potentially harmful substances, which could be present in the waste waters if their uptake is poor.

3.1.9.2 Dyeing auxiliaries

Surfactants may be added to dyestuff. Chemically they can be classified as follows:

- dispersing agents: e.g., sulphated acid esters and amide, fatty acid condensates, alkyl aryl sulphonates or ethoxylation products
- wetting agents (auxiliaries) can be divided in anionic (e.g. alkyl-sulphates, alkane-sulphonates, alkyl aryl sulphonates, etc.), non-ionic (e.g. phosphoric acid esters, etc.), and cationic (e.g. alkyl aryl amine polyglycol ethers, amine derivatives, betains, polyamine condensates, etc.).

Solvents may be used to promote the dissolution of dyestuffs in water. Solvents which can be used in this way are: alcohols, esters, polyols, thio-esters and mixtures thereof.

Sequestering agents to be added to the water can be divided into the following groups: nitrilo-tri-acetate (NTA), ethylenediamine-tetra-acetate (EDTA), polyphosphate (Calgon), Carboxylic acids.

pH regulators are: organic acids, acids, buffering salts, or mixtures of these chemicals.

Anti-foaming agents are low-foaming standardisation of wetting agents, mixtures of alcohols of higher valence and neutral phosphoric acid esters.

After-treatment and fixing agents are surface-active substances, particularly cationic poly-quaternary ammonium compounds, cationic formaldehyde poly-condensates and other nitrogen derivatives as well as inorganic complexing agents, metallic salts and preparations thereof.

Stripping agents are used generally on vegetable tanned leathers to level out the colour of the substrate prior to the dyeing operation. More rarely this operation is carried out on chrome tanned leathers. The chemicals used for this type of process are: salts releasing sulphur dioxide, oxalic acid, EDTA, bleaching syntans, etc. In certain cases there may be the need to strip a certain amount of dye from dyed leathers; this operation can be done using either alkali, e.g. ammonium bicarbonate, sodium bicarbonate, etc, or using bleaching syntans or using a combination of the two.

3.1.10 Finishing products

The basic components of leather finishes are binders, colouring agents (pigments and dyes), auxiliaries and lacquers.

Binders

A binder is the main film-forming constituent of a leather finish. It binds pigments and other materials, together and by its adhesive properties, adheres the film to the leather. Protein binders generally consist of preparations based on albumen and casein. They may also contain additives such as waxes and shellac. They are available as a powder and can be dissolved using sodium hydroxide, ammonia or borax. Protein binders use plasticisers, such as sulphated castor oil or polyethylene glycol.

Resin emulsions are the most commonly used binders in tanneries. This includes acrylics, butadienes, polyurethanes, and vinyl acetates. Resins are water-based emulsions.

Colouring agents

Colouring agents include dyes and pigments. Dyes may be used in finishing formulations for particular application. Dyes used in finishing are supplied in liquid form, and are generally pre-metalised dyes.

Pigments form the most significant colouring agents used in leather finishing. The main types of pigments are organic and inorganic pigments. Inorganic pigments are for example iron oxides, titanium dioxide and carbon black but also heavy metal compounds, e.g. lead chromate, lead molybdate and cadmium sulphate [tan/tm/28/BASF]. Inorganic pigments containing lead, chromate or cadmium are known to be toxic and harmful. These harmful substances were banned in Europe five years ago. Occasionally tanners buy cheap pigments containing banned substances from third world countries, so they may still be used in some circumstances.

Auxiliaries

For dispersion of the pigments in various organic solvents and/or water surface-active substances may be added. The preparations can furthermore contain waxes, plant mucilages, cellulose products or polymers as protective colloids, natural or synthetic oils as softening agents.

For special properties bottoming, grain tightening, penetrating agents, agents to prevent sticking, thickening and stabilising agents, plasticisers (phthalates), dulling and fixing agents are applied.

Cross-linking agents

Cross-linking agents are used to join the various polymers in the finish formulation, and reduce the water solubility of the compounds. The following cross-linking agents may be used:

- poly- isocyanates (for both base- and top-coats) are applied for polyurethane finishes
- carbodiimides for polyurethane base- and top-coats
- aziridines are highly toxic and for this reason they have been replaced by poly-aziridines, which are less toxic and can be used for base-coats and top-coats
- epoxies can only be used for top-coats
- formaldehyde for casein and protein finishes
- ethylene-imine-based cross-linking agents for top-finishes. Ethylene-imine is toxic and carcinogenic
- metal oxides for butadiene finishes for splits.

Lacquers and lacquers emulsions

Lacquer or lacquers emulsions form the top or fix coat of a finish. Lacquers are made by dissolving nitrocellulose in solvents (e.g. ethyl acetate, methoxypropanol, methyl isobutyl ketone). These solutions can be emulsified with water and surfactant to give lacquer emulsions. Polyurethane lacquers are also used.

Carriers

Carriers are used to produce suspensions/dispersions of binders used in finish formulations. Water and organic solvents are considered carriers. The organic solvents used can be divided into two categories: solvents which actually dissolve the binders (e.g. ethyl acetate) and diluents which enable the ready-made solution to be diluted to spraying viscosity or the desired concentration (e.g. methoxypropanol, iso-propyl alcohol etc).

3.1.11 Biocides

Biocides can be applied in various tannery processes to protect the substrate against either bacterial or fungal attack. Generally biocides are included in most liquid chemical formulations such as dyes, fatliquors and casein finishes. Furthermore, raw hides and skins may contain biocides applied to the animal to protect it from disease during its life. Clearly, all biocides are potentially toxic since they are designed to kill certain life forms.

It is important to understand that biocides are a subgroup of pesticides, and are divided into two main categories: **bactericides and fungicides**.

Bactericides are used mainly at the beginning of the leather making process, when hides and skins are more vulnerable to bacterial degradation, e.g. curing and soaking.

Fungicides are used from the pickling stage to the drying stage, because the pH conditions in these processes are ideal for mould growth.

To prevent bacteria and fungi becoming biocide-resistant and to reduce the risk of skin sensitisation, best practice is to change the active ingredients in the bactericide and fungicide on a regular basis; say, every six months.

Pesticides are used in farm animal husbandry (e.g. ectoparasiticides) to prevent animal pests, fly infestation, moth larvae damage, and beetle attack so that they cannot damage hides and skins prior to slaughtering. They are also used on raw hides and, if the hides and skins are intended for long transport, they may also be used on intermediate and finished products.

Different pesticides can be used on sheep and cattle. Table 3.11 shows the most common pesticides used in animal husbandry and their application methods.

Compound	Application Method	Treatment for	
		Sheep	Cattle
Organophosphates			
Phosmet	pour-on		√
Fenthion	pour-on		√
Diazinon	dip	√	
Propetamphos	dip spray	√ √	
Synthetic Pyrethroids			
Cypermethrin	dip pour-on spray	√ √	 √ √
Deltamethrin	spot-on	√	√
Flumethrin	dip	√	
Permethrin	pour-on		√
Avermectins			
Ivermectin	bolus injection pour-on	√	√ √ √
Abamectin	injection		√
Doramectin	injection		√
Moxidectin	injection		√
Others			
Amitraz	dip	√	
Cyromazine	pour-on	√	

Table 3.11: Commonly used ectoparasiticides and application methods

Source: BLC

Currently, there is a trend to substitute organophosphates with synthetic pyrethroids, but synthetic pyrethroids are reported to be more toxic to aquatic life than organophosphates and both groups of pesticides have been reported to have endocrine disrupter effects. Synthetic pyrethroids and organophosphates survive the aggressive chemical conditions in the tanning processes and are consequently found in significant quantities with respect to environmental quality standards in the waste water effluents.

The use of some pesticides such as HCH, DDT and naphthalene is prohibited in Europe⁴ but they may be imported through raw hides from non-EU member states in South America, Far East, Africa or India, for example. The European Commission has regulated the discharge of biocides through EC Directive 76/464/EEC on Pollution Caused by Certain Dangerous Substances Discharged into the Aquatic Environment of the Community. The situation may be different in developing countries. Some pesticides, such as "drins" and lindane can be found in skins imported from Africa. Arsenic is still used for animal treatment in some developing countries. Mercury should no longer be in use anywhere.

Biocides applied in the tannery industry are essentially non-oxidising biocides. They can be categorised as quaternary ammonium compounds (QACs), isothiazoles, halogenated organic compounds e.g., Bronopol (2-bromo-2-nitro-propane-1,3-diol), thiocarbamates and others, e.g. sulphur containing hetero-cycles like derivatives of benzothiazole (for example thiocyanomethylthiobenzothiazole (TCMTB)), and glutaraldehyde. Traded biocide products usually contain a mixture of biocides.

⁴ 'blacklisted substances' = Substances listed in the appendix to the Commission Communication to the Council (dated 22 June 1982) concerning hazardous substances, which should be included in List I of the Directive 76/464/EEC. See also the IRPTC (International Register of Potentially Toxic Chemicals).

Halogenated phenols were applied for a long time in tanneries but have been phased out. Although the use of chlorinated phenols such as PCPs is restricted in the EC, similar chemicals, such as phenol, o-phenylphenol and p-chloro-m-cresol are still used. Mixed phenols and, for example, p-chloro-meta-cresol are found in the effluents.

TCMTB in particular is used as a substitute for chlorophenols but due to the limited biodegradability and potential aquatic toxicity, it seems that benzothiazoles are of higher environmental concern than previously recognized [tan/tm/48/Reemtsma, Jekel].

If phenolic based chemicals are used during the leather making process it is strongly advised not to use sodium hypochlorite (bleach) as, under acidic conditions, the bleach can release chlorine dioxide which can subsequently oxidise phenols.

Handling of hides and skins contaminated with pesticides and handling of the biocides themselves pose a hazard to the work force.

Biocides can have negative effects in biological treatment of waste water [tan/tm/15/Reemtsma, tan/tm/48/Reemtsma, Jekel].

Table 3.12 lists the bacteria and bactericides that can be used during curing and processing.

Chemicals added to salt to prevent halophilic bacterial growth "red heat"	Short-term preservation chemicals	Bactericides added to soak liquors	Fungicides used during pickling, tanning and post-tanning operations
pH Controllers	Inorganic Compounds	Methylene bis-thiocyanate (MBT)	Mixed phenolics+Pyrithion (3-Methyl-4-chlorophenol, 2-Phenylphenol)
Sodium carbonate	Boric acid	2-bromo-2-nitro-propane-1,3-diol (Bronopol)	Isothiazolone
Boric acid	Hypochlorites	Sodium or Potassium dimethyldithiocarbamate	2-thio-cyano-methyl-thio-benzothiazole (TCMTB)
Sodium bisulphate	Chlorites	Thiadiazine	Methylene bis-thiocyanate (MBT)
	Sodium metabisulphite		TCMTB/MBT mix
	Sodium silico fluoride		
Inorganic compounds	Sodium fluoride		
Sodium metabisulphite	Zinc compounds		
Sodium silico fluoride			
Sodium fluoride			
Zinc compounds			
Organic compounds	Organic compounds		
Dichlorophen (5,5'-dichloro-2,2'-dihydroxy diphenyl methane).	Quaternary ammonium compounds		
Substituted benzothiazole	1,2 benzisothiazolin-3-one (BIT)		
Mixed phenolics			

Table 3.12: Biocides used in tanneries

Source: BLC and LAWA

3.2 Water & waste water

Water consumption consists of two main components: process water and technical water needed for energy generation, waste water treatment operation, sanitary purposes etc. The latter is estimated to account for about a fifth of total water consumption [tan/tm/42/Unido-Mass]. Process water consumption varies greatly between tanneries, depending on the processes involved, the raw material used and the manufactured products. The water consumption of tanneries manufacturing finished leather from intermediate products is low compared with that of integrated tanneries or those generating intermediate products. This difference is also partly due to more or less stringent water reduction measures, e.g. in rinsing steps. For a traditional tannery, average water consumption lies in the range of 25 to 80 m³/t of processed hide [tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/04/Austria]. For 12 tonnes of processed hides a day the annual effluent of a tannery would be up to about 200000 m³/yr.

The water used in the different processes is usually taken from nearby rivers, municipal waterworks or from company owned wells. Initiatives to reduce water consumption depend strongly on the source of the water supply and on the costs of waste water treatment.

Water consumption	% (rough average)
Soaking	~ 15 – 25
Liming Rinsing	~ 23 – 27
Deliming / Bating Rinsing	~ 10 – 15
BEAMHOUSE SUM	~ 50 – 65
Pickling / Tanning Rinsing after Tanning Neutralisation Rinsing	~ 10
Retanning, Dyeing, Fatliquoring, Rinsing	~ 30
POST-TANNING OPERATIONS SUM	~ 30 – 40
Finishing	~ 10
TOTAL	100

Table 3.13: Water consumption in various process units for a conventional process for bovine salted hides and chrome tanning

Source: tan/tm/01/HMIP, tan/tm/07/Zimpel, tan/tm/38/Denmark, tan/tm/42/Unido-Mass

The most commonly monitored parameters for setting the requirements for waste water effluents are chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), suspended solids (SS), total nitrogen (N-tot, TKN), ammonium nitrogen (NH₄-N), sulphide (S²⁻), chrome_(total), grease and fat content, pH and temperature. Salt as chloride and/or sulphate (Cl⁻, SO₄²⁻), total dissolved solids (TDS), phosphorous (P_{total}), absorbable organic halogenated compounds (AOX), surfactants, pesticides, phenols and fish toxicity are not as common. The composition of waste water effluents varies greatly between tanneries.

It is estimated that effective utilisation of process chemicals leads to an up-take of about 15 % in the final product, implying that 85 % enters the waste or waste water streams. [tan/tm/42/Unido-Mass]

Table 3.14 gives the composition of an average untreated tannery effluent, with a breakdown by source and technique. Aquarno, Cuoiodepur and F.I.C., are common waste water treatment plants in Italy that treat the waste water from about 150 to 400 tanneries. The data in this table is the incoming waste water that is treated in those plants. See the description of those three treatment plants above Table 3.23. See also annexes (pages 210 - 211) for the figures of the plants Cuoiodepur and F.I.C.

Untreated waste water	Water	SS	BOD	COD	Cr	S ²⁻	TKN	Cl ⁻
	m ³ /t raw hide	kg / t raw hide						
conventional 1)	50	~150	~ 60 – 100	~175–250	~ 5– 6	~ 6 – 10	~ 14	
		milligrams / litre						
conventional 1)	50	3000	800 - 2000	3500 - 5000	100	100 - 200	300	
conventional 2)	20 - 30			4000 - 9000	100 - 400	50 - 200	400 - 800	
Aquarno		45000	5000	10000 - 12000	40 -60	120	300 -400	6000
Cuoiodepur		10000		11000 - 12000	30 - 40	200		8000
F.I.C.		2700		6500	10	60	600	

1): Source is tan/tm/04/Austria, tan/tm/11/Nordiske Seminar
2): Source is tan/tm/37/Germany, and the data are an example of homogenised overall (not treated) complete waste water flow combinations for the manufacture of chromium leather made from cattle hides, based on raw hide weight.

Table 3.14: Overall emission loads to waste water**Source: tan/tm/04/Austria, tan/tm/11/Nordiske Seminar, tan/tm/37/Germany, Italy**

The figures given in Table 3.16 for goat skins (also valid for the processing of bovine hides) and conventional techniques (from tan/tm/43/World Leather November 1996⁵, p. 13) are considerably lower. This reveals not only large differences between tanneries but also within the term ‘conventional’.

About 60 % of total tannery chloride stems from salt used for curing and released in the soaking effluents. The rest stems from the pickling and to some extent from tanning and dyeing processes. Where unsalted hides are used, the share of chloride emissions shifts to over 70 %.

About 75 % of the BOD and COD load is produced in the beamhouse, with the main load coming from unhairing that does not use a hair saving technique [tan/tm/11/Nordiske Seminar]. A significant proportion of the COD (about 45 %) and BOD (about 50 %) load stems from liming/unhairing [tan/tm/18/UNEP-Tan]. Liming /unhairing is also the main generator of SS (about 60 %). In total the beamhouse emissions rise to about 90 % of total SS.

The majority of total nitrogen matter (TKN) is discharged from the liming process. Beamhouse operations as a whole account for about 85 % of the tannery's TKN load.

About 65 – 70 % of the total chrome in effluents stem from tanning. The German leather industry association has estimated that 80 – 90 % of total chrome emissions stems from the tanning process (bovine). The remainder stems from post-tanning wet processes, from stock drainage and wringing.

Waste water from the beamhouse processes (soaking, fleshing, unhairing and liming) and from the associated rinsing is collected together. It contains hide substance, dirt, blood, dung (high BOD and SS), excess lime (depending on the liming process) and sulphides. It has a high salt content and high alkalinity.

The waste water from deliming and bating contains sulphides, ammonium salts and calcium salts (depending on the deliming process) and has a weak alkalinity.

After the pickling and tanning process, the main contaminants of the waste water are determined by the tanning techniques used. For chrome tanning, these are chrome salts and acids (pH about 4). Vegetable tanning increases the COD and possibly the phenol concentration.

⁵ Source used in this article is a publication from: the Int. Environment Commission (IUE) Friedrichshafen, Germany, (1995).

Combinations of different tanning techniques are common. The effluents arise from pickling, tanning, draining, samming and the post-tanning operations. If fatliquoring is performed, additional substances are found in the waste water, again, depending on the techniques used.

Table 3.15, Table 3.16, Table 3.17, Table 3.18, Table 3.19 and Table 3.20 show consumption and emission values from several types of raw material, several processes and several sources.

Waste water	Soaking	Unhairing	Deliming	Σ beamhouse	Pickling / Tanning	Post-tanning operations
% from kg / t raw hide	%	%	%	%	%	%
SS	ca. > 15	ca. 60 ± 10	ca. < 5	ca. 90 ± 5	ca. > 5	ca. > 5
COD	ca. > 20	ca. 45 ± 5	ca. < 5	ca. 75	ca. > 5	ca. > 15
BOD	ca. > 15	Ca. 50 ± 5	ca. 5	ca. 70 ± 5	ca. 5	ca. > 20
TKN	ca. 10	ca. > 40	ca. < 40	ca. 85 ± 5	ca. > 5	ca. 5
S ²⁻	—	<100	some	ca. 100	—	—
Cr	—	—	—	0	65 – 70	ca. 30 – 35 ⁽¹⁾
Cl ⁻	ca. 70 ± 10	some	some	ca. 70 ± 10	Ca. 30 ± 10	

Notes: (1) 20 % samming and 20 % post-tanning operations [tan/tm/09/UNIDO]

Table 3.15: Averages of loads of emissions to waste water for the first process units as percentages of total loads as summary from various references for salted bovine hides with chrome tanning

Bovine	Water m ³ /t	SS %	COD %	BOD %	TKN %	S ²⁻ %	Cr %	Cl ⁻ %
Beamhouse	7 – 25	ca. 80 ± 5	ca. 75 ± 10	ca. 75 ± 10	ca. 85 ± 5	100	—	ca. 75 ± 5
Tanning operations	1 – 3	ca. > 5	ca. < 10	ca. < 10	ca. < 5	—	ca. 70 ± 5	ca. 20 ± 5
Post-tanning	4 – 8	ca. > 10	ca. 15 ± 5	ca. 15 ± 5	ca. > 10	—	ca. 30 ± 5	ca. < 5
Finishing	0 – 1	ca. < 5	ca. < 5	ca. < 5	—	—	—	—

Ovine	Water m ³ /t	SS %	COD %	BOD %	TKN %	S ²⁻ %	Cr %	Cl ⁻ %
Beamhouse	65 – 150	ca. 85	ca. 70 ± 10	ca. 70 ± 5	ca. 70 ± 5	100	—	ca. 65 ± 10
Tanning operations	30 – 70	ca. < 10	ca. 25 ± 10	ca. 20 ± 5	ca. 20 ± 5	—	ca. 85 ± 5	ca. 30 ± 10
Post-tanning	15 – 35	ca. > 5	ca. 10	ca. 10	ca. 10	—	ca. 15 ± 5	ca. < 10
Finishing	0 – 10	some	—	some	—	—	—	—

Table 3.16: Averages of loads of emissions to waste water for goat skins (in tan/tm/39/Italy, stated as also valid for processing bovine hides) and ovine skins from beamhouse, tanyard, post-tanning and finishing operations as percentages of total loads

Source: Percentages are calculated from kg/t bovine hide and l/kg ovine skin from the data in tan/tm/43/World Leather November 1996 (see Table 3.17).

Bovine	Water m ³ /t	SS kg/t	COD kg/t	BOD kg/t	TKN kg/t	S ²⁻ kg/t	Cr kg/t	Cl ⁻ kg/t	SO ₄ ⁻ kg/t
Beamhouse 1)	7 – 25	70 – 120	120 – 160	40 – 60	9 – 14	4 – 9		120 – 150	5 – 20
Tanning operations	1 – 3	5 – 10	10 – 20	3 – 7	0 – 1		2 – 5	20 – 60	30 – 50
Post-tanning	4 – 8	10 – 20	15 – 40	5 – 15	1 – 2		1 – 2	5 – 10	10 – 40
Finishing	0 – 1	0 – 5	0 – 10	0 – 4					
TOTAL	12 – 37	85 – 155	145 – 230	48 – 86	10 – 17	4 – 9	3 – 7	145 – 220	45 – 110

Notes:
1) soaking to bating

Table 3.17: Typical pollution values related to conventional tannery processes for bovine salted hides in chrome tanning process

Source: tan/tm/43/World Leather November 1996, tan/tm/39/Italy

	Water l/skin	SS g/skin	COD g/skin	BOD ₅ g/skin	TKN g/skin	S ²⁻ g/skin	Cr ³⁺ g/skin	Cl ⁻ g/skin	SO ₄ ²⁻ g/skin	TDS g/skin
Sheepskins										
Beamhouse	65 - 150	150 - 300	250 - 600	100 - 260	15 - 30	6 - 20		150 - 400	5 - 40	
Degreasing- Tanning	30 - 70	15 - 30	50 - 300	20 - 100	4 - 10		8 - 12	40 - 200	30 - 50	
Post-tanning	15 - 35	10 - 20	30 - 100	15 - 35	2 - 4		1 - 3	20 - 40	10 - 20	
Finishing	0 - 10	0 - 2	0 - 5	0 - 2						
TOTAL	110 - 265	175 - 352	330 - 1005	135 - 397	21 - 44	6 - 20	9 - 15	210 - 640	45 - 110	
Wool-on sheepskins										
Beamhouse	220	100	550	150	16			400		600
Tanning operations	40	15	150	45	2		15	460		650
Dyeing operations	100	80	80	25	3		5	50		270
TOTAL	360	195	780	220	21		20	910		1520

Table 3.18: Typical water consumption and pollution values for conventional tannery processes for ovine leather

Source: IUE Commission, 1999

Chemicals used, composition and volume of effluents				
No.	Operation	Chemicals used and effluent constituents	Concentration [mg/l]	Effluent volume [m ³ /t] raw hides
1	Soaking	Alkali, wetting agents, biocides (AOX), dung, blood, soluble protein, curing salt	COD 2500 - 10000 BOD ₅ 1800 - 2300 pH 7 - 10	2 - 4
2	Liming and rinsing	Lime, alkali sulphides, thioalkohols, enzymes, residual protein from hair and skin, emulsified fat, degradation products	COD 17000 -25000 BOD ₅ ca. 3000 pH 12 - 13 Sulphide 600 - 4000	3 - 8
3	Deliming Bating Rinsing	Ammonium salts, oxalates, citrates, CO ₂ , enzymes, epidermis-,hair- and pigment residues, non collagenic proteins, soluble Ca salts	COD up to 10000 BOD ₅ 800 - 1700 pH 7 - 9 Sulphide ca. 50	1- 4
4	Pickling and chrome tanning	Pickling salts (NaCl), organic and inorganic acids, Cr(III) salts, sodium carbonate, fat, fungicides, leather fibres	COD up to 10000 BOD ₅ 350 - 1500 pH 3 - 4 Cr _(tot) up to 5000	0.5 - 3
5	Dripping Samming	Residues from 4	as under 4	ca. 0.2
6	Washing Neutralising Washing	Organic and inorganic acids, alkali salts, tanning agents for neutralization, Cr(III) salts, leather fibres	COD 1000 - 4000 BOD ₅ ca. 150 pH 4 - 6	ca. 3 - 6
7	Retanning Dyeing Fatliquoring	Formic acid, Cr(III) and/or Zr salts, Al salts, vegetable and synthetic tanning agents, dyes, fat, ammonia (AOX)	COD 8000 - 22000 BOD ₅ ca. 800 pH 4 - 5 Cr _(tot) - 500	ca. 2 - 6
8	Washing Samming	Residues from 7	as under 7	3 - 5
9	Finishing	Lacquer polymeres, solvents (lacquering with wet separator), dye and lacquer sludge, emulsifiers	-	-
Total				15 - 30

Table 3.19: Manufacture of chrome leather from bovine hides

Source: tan/tm/37/Germany

Part I: Processing of preserved raw hides to produce wet blue (2.3)

(standard ranges; deviations possible depending on actual practices and water consumption)

No.	Operation	Chemicals and Auxiliaries used	Effluent								
			Volume [m ³ /t] *	Constituents	Concentration ranges [mg/l]						Remarks
					pH	COD	N _{org.}	NH ₄ - N	Sulphide	Cr (III)	
1.1	Soaking	Alkali, wetting agents, biocides, enzymes	2 - 3	Soluble proteins, dung, blood, preservation salts, biocides	7 - 10	2500 to 10000	ca. 200	20 to 50			Preservatives/biocides may cause input of AOX
1.2	Liming/ drum painting	Lime, alkali sulphides, thioalcohols, enzymes	1 - 3	Sulphides, alkali, emulsified fat, proteins e.g. hair, epidermis, protein degradation products	12 - 13	17000 to 80000	2000 to 5000	100 to 300	1200 to 4000		
1.3	Washing/ rinsing		2 - 4	as under 1.2	Dependent on the volume of wash water						
1.4	Fleshing		~	as under 1.2	Production-specific volumes and concentration ranges						Mechanical process
1.5	Splitting		~	as under 1.2	Production-specific volumes and concentration ranges						Mechanical process
1.6	Deliming/ bating	Organic and inorganic acids and salts thereof, e.g. ammonium salts; Carbon dioxide, enzymes	1 - 4	Calcium salts; epidermis, skin and pigment residues; ammonium salts	7 - 9	1000 to 17000	300 to 900	30 to 900	30 to 7000	to 30	Ammonium concentration varies as a function of the deliming method used
1.7	Washing		3 - 4	as under 1.6	Dependent on the volume of wash water						
2.1 2.2	Pickling/ chrome tanning	Organic and inorganic acids, pickling salt (NaCl), Cr(III) salt, fat, basifying agents e.g. magnesium oxide, acid sodium carbonate, fungicides	0.5 - 3	Cr(III) salts, pickling salt, leather fibres, fat, fungicides	3 - 4	3000 to 12000	ca. 200	to 300		300 to 4000	Cr(III) concentration varies as a function of the tanning method used; tanning may be followed by washing
2.3	Samming		ca. 0.2	as under 2.2	Concentration ranges as under 2.2						wet blue

Part II: Processing of wet blue to produce crust (3.8) and finished leather (3.9)

(Standard ranges; deviations possible depending on actual practices and water consumption)

No	Operation	Chemicals and auxiliaries used	Effluent								
			Volume [m³/t] *	Constituents	Concentration ranges [mg/l]						Remarks
					pH	COD	N _{org.}	NH ₄ - N	Sulphide	Cr (III)	
3.1	Shaving		-	not applicable							Mechanical process
3.2	Washing		3 - 4	Cr(III) salts, pickling salt, fungicides, fat	Dependent on wash water volume						Leather fibres from shaving
3.3	Neutralisation	Organic and inorganic acids, alkali salts, neutralising tanning agents	2 - 3	Cr(III) salts from tanning, dissolved salts, leather fibres	4 - 6	1000 to 4000	ca. 200	500 to 1000		10 to 500	
3.4	Washing		1 - 3	as under 3.3	Dependent on wash water volume						
3.5	Dyeing, Fatliquoring, Filling, Retanning	Dyes, ammonia, fat, fillers, Cr(III)-, Zr- and Al-salts, vegetable and synthetic tanning agents	2 - 6	Vary as a function of the chemicals and auxiliaries used	3.5 - 5	8000 to 24000	ca. 200	100 to 900		10 to 500	Cr(III) concentrations will be higher in chrome retanning; fats may cause input of AOX
3.6	Washing		2 - 5	as under 3.5	Dependent on wash water volume						
3.7	Setting out		~	as under 3.5	Production-specific volumes and concentration ranges						Mechanical process
3.8	Drying		-	not applicable							Crust
3.9	Finishing	lacquer polymers, solvents, colour pigments, coagulants	~	Vary as a function of the chemicals and auxiliaries used	Production-specific volumes and concentration ranges						Finished leather

Legend:

~ ... insignificant volumes

*) ... reference weight

1.1- 1.3 putting-into-work weight f = 1.00

1.6 - 3.1 pelt weight f = 0.65

3.2 - 3.9 shaving weight f = 0.50

f ... conversion factor for effluent volume relative to putting-into-work weight

Table 3.20: Operations, chemicals used, composition and volume of effluents, illustrated by the example of the manufacture of chrome leather from bovine hides
Source: tan/tm/37/Germany

	Average analytical values		Removal efficiency
PH	7 – 9	–	
BOD	2000 – 3000	mg/l O ₂	98 – 99 %
COD	4000 – 8000	mg/l O ₂	96 – 98 %
SS	3000 – 7000	mg/l	> 99 %
Sedimentable solids	50 – 7000	mg/l	> 99 %
Sulphides	150 – 2500	mg/l	> 99 %
Chromium	1500 – 2500	mg/l	> 99 %
Chlorides	3000 – 8000	mg/l	60 – 75 %
Ammonia	100 – 300	mg/l	> 99 %

Table 3.21: Average analytical values for pollutants in waste water and removal efficiency

Source: Leather No.1, January 1998, changed due to comments from Germany and BLC

Table 3.23 gives the input and output of the waste water loads (data received in 1999) of three common treatment plants in Italy. See annexes (pages 210 - 211) for figures of the plants Cuoiodepur and F.I.C. S.p.A.

In the UK, a commercial relationship exists between the tannery and the sewerage operator to share the treatment of the waste water. All tanneries treat their waste water to some degree before discharge to sewer. Typical discharge levels in total (i.e. mixed) effluent from UK tannery waste water treatment plants to sewer are:

pH	6 - 10	
Sulphides	2 - 5	mg/l
Chromium	1 - 20	mg/l
Soluble solids	500 - 1000	mg/l
COD	2000 - 6000	mg/l
Chlorides	5000	mg/l
Sulphates	1000 - 1200	mg/l
Ammonium	10 - 1000	mg/l

Table 3.22: Typical discharge levels in total effluent to sewer from UK tannery waste water treatment plants

Source: BLC

Aquarno is the common treatment plant in Santa Croce Sull'Arno and treats waste water from about 400 tanneries (10000 m³ per day) and municipal waste water from 2 villages (500 m³ per day). The main problems are the high COD and the salt contents. To meet the standard of 160 mg COD/l, hydroxy peroxide is sometimes added. The amount of sludge from the activated sludge process is 120000 tonne/year (40 % dry contents) and is disposed of. The cost of disposal is ITL 150 per kg (about EUR 80 per tonne sludge). The sludge can be used for agriculture because it meets the Italian standard, but there is no market for it.

Cuoiodepur is another common treatment plant in Santa Croce. 3500 m³ of municipal waste water per day has to be treated together with the waste water from 150 tanneries (6000 m³ per day). 95 % of the tanneries discharging to this plant are using vegetable tannins. It is a very modern plant and totally covered; the removed air is led through a scrubber and the final contents of H₂S is 0.4 ppm (the Italian standard is 5 ppm). The sludge produced is dried to a water content of 15 – 20 % (about 30000 tonne/year based on 85 % dry contents); with the aim of using it as a fertilizer as soon as the authorities give their approval. At the moment it is used in civil engineering works. In treating the waste water, problems arise with the high ammonium sulphate content of 300 - 400 mg/l; the nitrification-denitrification process takes 17 days. To meet the standard (160 mg/l) for COD, iron salts are added. For salt the standard is 1200 mg/l and this cannot be met.

The third common treatment plant is F.I.C. S.p.A in the Arzignano area. In this plant 30000 m³ per day of waste water from 160 tanneries and 150 other industrial activities, and 8000 m³ per

day of municipal waste water is treated. 90000 tonnes of sludge per year is produced with a water content of 65 %. After the sludge is treated in a belt press and plate press, a thermal treatment dries the sludge to a water content of 10 %. This dried sludge is put in big bags and landfilled on their own site. But because this landfill is almost completely filled, new alternatives are being investigated. An incineration plant is one of the options. The drying system is an energy saving cogeneration system. It produces 5360 kWh electrical energy, which is almost sufficient to meet the total plant requirement of 5500 kWh. The sludge cannot be used in agriculture because of the 3 % chrome content based on the dry matter. The nitrification/denitrification process takes a lot of energy and the reduction time is 3.5 to 5 days.

Influent	Water m ³ /day	COD mg/l	SS mg/l	TKN mg/l	S ²⁻ mg/l	Cr mg/l	Cl ⁻ mg/l	SO ₄ ⁻ mg/l	Costs EUR ⁴⁾
Aquarno ¹⁾	10000	10000 - 12000	45000	300 - 400	120	40 - 60	6000	2000 - 3000	
Cuioidepur	9500	12000	10000	300 - 400	200	30 - 40	8000	2000 - 2500	
F.I.C. ²⁾	30000	6500	2700	550	60	110	-	-	
Effluent									
Aquarno ¹⁾		200 - 400		20 - 30					6
Cuioidepur		200 - 250	30	3 - 4	0	0	4500	1800	11
F.I.C. ²⁾		120 - 130 ³⁾	10	1 - 5	0	0.3	2000 - 2500	1000 - 1500	2.5 - 3

Notes:

1) Municipal waste water not included.

2) Waste water from tanneries and other industrial activities; no municipal waste water

3) Hypochlorite is added to achieve these data

4) Costs for treating 1 m³ of industrial waste water, inclusive air treatment and sludge treatment

Table 3.23: Waste water loads of three common treatment plants in Italy

The table below gives data of the waste water of a vegetable tanning process.

Manufacture of vegetable tanned leather - chemicals used, composition and volume of effluents						
A) Strap and russet upper leather (e.g. belts, handbags, suitcases)			B) Sole leather			
Current .Nr.	Operation	Effluent m ³ /t	Chemicals used, Effluent constituents	COD % load	Effluent m ³ /t	Operation
1	Preliminary Soaking	ca.15	Alkali, wetting agents, biocides, dung, blood, soluble protein, curing salt, AOX	ca.50 %	6 - 8	Soaking
	(Soaking) liming		Lime, Na-sulphide, Na-hydrogen sulphide, residual protein from hair and skin, fat, degradation products			Liming
3	Deliming, Bating, washing		Ammonium sulphate, oxalates, CO ₂ , citrates, enzymes; epidermis, hair and pigment residues, non-collagenic proteins, soluble lime salts			Deliming, Bating
4	Pit tanning* (removal of content at 4 - 6 week intervals)	ca.8	Vegetable and synthetic tanning agents (A: ca.20 % tanning agent/pelt weight; B: ca. 25 - 30 % tanning agent/pelt weight); leather fibres, organic degradation products,	ca. 50 %	ca. 2	Pit tanning (removal of content at 2 - 6 month intervals)
5	Dripping, washing Samming					Washing, samming
6	Fat-liquoring	1 - 2	Greasing agents, emulsifiers, leather fibres			
7	Retanning, dyeing, greasing washing	ca.5	Vegetable and synthetic tanning agents, dyes, fat, emulsifiers, leather fibres			
8	Samming					
		Σ 15 - 30			ca.10	
	COD ca.150 kg/t, 5000-10 000 mg/l			COD ca. 100kg/t; 10 000-12 000 mg/l		

* Drum tanning used only in split manufacture; here, the volume of waste water is ca. 1 m³/t raw hides; COD: up to 10000 mg/l; BOD₅: up to 3000 mg/l.

Table 3.24: Example of effluent composition of a vegetable tanning process

Source: tan/tm/37/Germany

Treated and untreated waste water may be used for irrigation under certain circumstances, see e.g. the Igualada waste water treatment plant and reference [tan/tm/42/Unido-Mass]. The long- and short-term effects on soil and groundwater have not yet been comprehensively assessed, but, given the possible contents of waste water effluents, there is potential for harmful environmental impact. A comprehensive assessment would require more data.

3.3 Waste

Quantities of solid waste produced by tanneries depend on the type of leather processed, the source of hides and skins and the techniques applied. On average, at the end of the process about 20 % of the weight of the raw hides is (grain side) leather.

The EC recently rejected a call by some member states of the EU to include tannery wastes containing chromium in the European Hazardous Waste List on the basis that the wastes did not possess the characteristics necessary for classification as a hazardous waste. The table below shows the wastes included in the European Waste Catalogue⁶. Those deemed to be hazardous are marked with an asterisk.

04 01	Wastes from the leather and fur industry
04 01 01	fleshings and lime split waste
04 01 02	liming waste
04 01 03*	degreasing waste containing organic solvents without a liquid phase
04 01 04	tanning liquor containing chromium
04 01 05	tanning liquor free from chromium
04 01 06	sludge, in particular from on-site effluent treatment, containing chromium
04 01 07	sludges, in particular from on-site effluent treatment, free from chromium
04 01 08	waste tanned leather (blue sheetings, shavings, cuttings, buffing dust) containing chromium
04 01 09	waste from dressing and finishing
04 01 99	waste not otherwise specified

On the following page, Table 3.25 lists the residues from the process units and the associated processes. In the column for 'Further treatment / Disposal / Recycling' all possible options are listed, regardless of whether they are applied, BAT or emerging techniques.

⁶ Commission Decision of 3 May 2000, replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste.

Process	Type of waste	Content	Further Treatment / Disposal/ Recycling
Trimming	parts of the raw hides (trimmings)	collagen, hair, fat, connective tissue, blood,...	- production of hide glue/gelatine - animal feed stuff - biogas - thermal treatment - landfill
Curing	- solid salt - brine	NaCl and possibly additives	- re-use – problems with infectious material on salt - landfill
Liming and Unhairing	hair / wool	Keratin rich material	- wool is sold - re-use as filling material - production of lanolin from sheep wool - fertiliser / agriculture / animal feedstuff - composting - biogas - landfill
Fleshing (*)	fleshings	fat, blood (green fleshing) possibly with liming and unhairing chemicals	- splits can be processed to leather - production of hide glue/gelatine (sausage casings only splits) - protein hydrolysate - recovery of fat (fleshings only) - composting - biogas - landfill
Splitting (**)	lime split (flesh-side)	same as fleshings	
Solvent degreasing	distillation residues	organic solvents and fat	- recycling of organic solvents - re-use of fats - thermal treatment of non-halogenated-organic-solvent containing waste - recovery of fat using acid cracking for possible use in the cosmetic industry - low pH waste waters to be treated
Aqueous degreasing	waste water treatment residues	- surfactants - emulsified and not emulsified fat - pre-tanning agent residues (e.g. aldehyde, etc)	
Tanning / Retanning	tanning liquors	for chemical composition of agents see Section 0	recovery of chrome in tanning liquors
Splitting & shaving	tanned split and shavings, trimmings	organic matter with contents according to tanning	- leather fibre board production - protein hydrolysate - composting - agriculture - thermal treatment - landfill
Fatliquorin g	obsolete chemicals	for chemical composition of agents see Section 0	disposal of chemicals according to their characteristics
Dyeing		for chemical composition of agents see Section 0	

Process Unit	Type of waste	Content	Further Treatment / Disposal / Recycling
Milling / Buffing	dust	organic matter with contents according to tanning	- landfill - thermal treatment
Finishing (Coating)	- residues from finishes, - sludges from finishing agents (over-spray, etc.)	- for chemical composition of agents see Section 0 - solvents - heavy metals	- landfill - thermal treatment
Trimming (final)	trimmings with or without finish	leather with contents according to tanning and finishing	- leather fibre board production for not lacquered trimmings - other re-use (patchwork, small leathersgoods etc.) - landfill - thermal treatment
Air treatment	depending on the abatement techniques: activated carbon, sludges from wet-scrubbers, filter dust etc.	depending on the off-gas stream	- organic compounds (e.g., solvents) – recovery - sludges see waste water treatment - thermal treatment - landfilling
Waste water treatment	sludge from waste water treatment	depending on the separation of waste water streams	- re-use in agriculture - composting - biogas - landfill - thermal treatment
Waste treatment	residues from on-site waste treatment	residues from rendering, anaerobic or aerobic digestion	- re-uses in agriculture - landfill - thermal treatment
Packaging	- pallets - paper - plastic - containers for chemicals		- recycling - landfill - thermal treatment
Other	- obsolete chemicals - scrap metal and defunct equipment		- recycling - landfill - thermal treatment
Notes: (*) Fleshing can be performed before or after liming resulting in different releases. (**) Splitting can be performed with limed or tanned hides and skins with crust resulting in different releases.			

Table 3.25: Overview for all waste fractions

As waste fractions are separated and merged in different ways, depending on the options for re-use/recycling and disposal, differences in the figures reported occur.

Data for the percentage of various waste fractions with respect to the total waste production for salted bovine hide are compiled from various sources [tan/tm/11/Nordiske Seminar, tan/tm/37/Germany, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/04/Austria, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/15/Reemtsma] and shown in Table 3.26.

	% of raw hide weight
	average
Trimmings from raw hides	2 – 5
Lime fleshing	10 – 40
Lime split ⁽¹⁾ and pelt trimmings	10 – 20
(Chrome) shavings ⁽¹⁾	20 – 30
(Chrome) split ⁽¹⁾	
(Chrome) leather trimmings	
Buffing dust	0.2 – 1.0
Painting, lacquer and other chemicals	0.5
Sludge from waste water treatment	40 – 50 ⁽²⁾
Packaging	1.5
Notes:	
(1) Amount depending on splitting in limed or tanned condition.	
(2) A figure cannot be accurately given, since the reference parameters (moisture, efficiency of waste water treatment are not given for the figures quoted from other references. Assuming the amount of suspended solids according to the figure in Table 3.14, the total quantity of sludge generated by sedimentation and biological treatment is about 400 to 500 kg t wet salted hides. [tan/tm/42/Unido-Mass]	

Table 3.26: Amount of organic waste for salted bovine hides

Apart from the summary of waste treatment options summarised in Table 3.25, recycling, re-use and disposal of all waste fractions will be discussed in detail in Section 4.7.

The stricter the requirements for waste water purification (emission limit values for certain parameters), the higher the quantity of sludge produced. To compare data the dry matter content and the removal efficiency have to be reported.

Treatment options for waste with high organic content include separation of solids, rendering, leather fibreboard production, animal feedstuff production, composting, soil conditioner and fertiliser production, anaerobic digestion, thermal treatment and landfill. However, depending on specific local conditions, other waste treatment or disposal routes may also be available. Some waste treatment or recycling options may not be viable due to contamination or quality of the waste. This may be due to the contents of process chemicals and pesticides or the origin of the waste. Furthermore, the viability of a certain disposal route strongly depends on the existing infrastructure and the market for waste and by-products.

Other waste fractions not shown in Table 3.26 are salt, organic solvents, residues of process chemicals and auxiliaries, fats from degreasing, finishing sludges, residues from air abatement other than buffing dust, such as activated carbon filters and sludges from wet-scrubbers, and residues from waste treatment.

3.3.1 Hair / wool

Depending on the techniques applied, hair is either separated or released together with the effluents of the beamhouse, thus contributing to the COD loading of the effluent and the subsequent amount of sludge generated in the waste water treatment. If the hair is separated it can be used in various ways (see Table 3.25 and Section 4.7). The majority of tanneries employ a hair-burn system whereby the hair is completely dissolved and released in the effluent.

Wool from sheepskins is sold as raw material to the textiles industry.

3.3.2 Trimmings / fleshings / splits / shavings / dust

Figures in the following paragraphs apply only for bovine hides.

The residues arising from the initial **trimming** of the rawhides are pieces of the raw hides, which carry curing agents and possibly biocides or perhaps infectious material.

Hides may be sorted and trimmed before processing. Trimmings may also arise during fleshing, splitting, or rounding. The disposal routes for trimmings are summarised in Table 3.25.

Trimmings from later stages in the process, such as after tanning, post-tanning or finishing can be re-used in the production of leather fibre board production (if they are not lacquered) [tan/tm/37/Germany]. Trimmings that are not recovered or re-used are landfilled (when allowed).

The figures for the amount of trimmings from raw salted bovine hides range from 2 % [tan/tm/11/Nordiske Seminar] to 5 % [tan/tm/17/Frendrup]. If trimmings after lime splitting are included, the amount is estimated to about 12 % [tan/tm/04/Austria]. It should be stressed that the amount of trimmings generated strongly depends on the type of processing employed. Whereas some tanneries may generate no trimmings in the beamhouse, others may generate up to 10 % of trimmings.

The equivalent of approximately 10 – 40 % of the weight of raw hides is removed as wet fleshings.

Fleshings and non-tanned split are putrescible material consisting of protein and fat. Additionally they contain chemicals carried over from previous process steps. Thus, depending on the sequence of the processes, these waste fractions may have varying chemical compositions. For example lime fleshings will contain process chemicals from liming and unhairing, such as lime and sulphide. Furthermore, the pH of these lime fleshings will be approximately pH 12. Therefore, each waste stream requires specific handling procedures taking into consideration the risks associated with the chemical composition of the waste.

Splits can be generated after limings or after tanning. The flesh side of the splitting, also referred to as the split, can be used to make leather without a grain.

Shavings which are generated in levelling the surface of the leather, are smaller pieces than splits. Splits from tanned leather, shavings and **dust** from milling and buffing contain the tanning chemicals. Any further re-use and treatment depends on the particular chemical composition.

3.3.3 Sludges from waste water treatment

Sludges are produced directly in the tannery from first treatment steps or from a full waste water treatment on-site or at the waste water treatment plant to which they are released. Both sources have to be taken into account when figures for the amounts of sludge produced are discussed. The amount of sludges generated is influenced directly by the requirements set for waste water effluents. In practice, however, it is very difficult to obtain figures if industrial effluents and municipal effluents are treated jointly. The quality of the sludge produced depends on the chosen treatment. Any further treatment options will depend on this choice.

A typical composition for waste water treatment sludges is given for Italian tanneries from tan/tm/39/Italy. The figures are percentages of sludge from a biological treatment plant after dewatering.

	Min. %	Max. %
Water content	55	75
Organic matter	40	75
Inorganic matter	25	60
Organic Carbon	21	38
Ammonium	0.1	1.6
Nitrogen (organic)	1.3	7.0
Substance extractable with CH ₂ Cl ₂	0.06	0.4
Phosphor	0.01	0.06
Chrome III	0.8	5.0
Aluminium	0	5.0
Iron	0.6	12
Calcium	1.0	15
Sulphur (total)	0.7	7.0

Table 3.27: Typical composition for waste water treatment sludges

Source: tan/tm/39/Italy

For the disposal of sludge several options are available. However, because of new regulations some will not be available in the future or might require further pretreatment steps.

- landfilling of sludge
- anaerobic digestion
- application of sludge in agriculture
- incineration of sludge.

Landfilling of sludge

Landfilling of sludges will become increasingly difficult for two reasons: the availability of landfills is diminishing and new environmental legislation, such as the Landfill directive aiming to prevent or reduce negative effects on the environment from landfilling waste came into force. Consequently alternative disposal routes and pretreatment options need to be developed for larger quantities of sludge.

The Federal Environmental Agency of Germany (UBA) expects that using only anaerobic treatment or pyrolysis is not enough to reduce the organic carbon content of sewage sludge to the level which as of 2005 will be required in Germany as a condition for the depositing of sewage sludge on landfills for domestic refuse. In Austria landfilling of sludge with a total organic carbon (TOC) content higher than 5 % will be forbidden from January 2004. Thereafter, sludge from biological waste water treatment plants cannot be disposed to landfill without additional treatment.

Anaerobic digestion

Anaerobic digestion of organic wastes is not a common technique for sludges yet, because other disposal options have been more readily available. This technique needs careful planning and management to achieve a reliable performance. Anaerobic digestion offers the advantage of energy gains from the produced methane. The residues of the process have to be disposed of, however this is feasible more easily than disposal of untreated sludges.

Application of sludge in agriculture in Europe

Though application of sewage sludge to land is a generally accepted practice in Europe (although not in every country), there is increasing pressure to restrict this route. The main reasons for concern are: contamination of soils with chromium, pesticides, pathogens or other pollutants; nutrient saturation of soils; distance from waste water treatment plants to sufficient farmland; local opposition because of nuisance problems and an image problem. Pretreatment, e.g. anaerobic digestion or composting, might be necessary. Anaerobic digestion, as a stand-alone technique, is not sufficient to meet the 5 % TOC criterion that will be applied in Austria from January 2004 to determine whether the sludge is allowed to be landfilled.

Environmental legislation⁷ sets limits for the concentrations of several heavy metals in sewage sludge (lead, cadmium, mercury, copper, zinc, and nickel) and limits for the amounts of heavy metals which may be added to the soil in sewage sludge. Furthermore it lays down certain requirements when applying sewage sludge to land.

Thermal treatment of sludge

Incineration, gasification, or pyrolysis of sludges as a means of disposal, whilst recovering energy from waste is currently under investigation. However, it is thought that this option is only economically attractive if alternative disposal routes are being restricted or becoming too expensive.

Emission limits to air may have an impact on the quality of sludge that can be incinerated and on the cost of abatement of gaseous emissions. The residues of the process still have to be disposed of, but this is more easily achieved than with untreated sludges.

A study done in Austria gave the following results. Incineration of dewatered sludge involves a high consumption of energy; the temperature must be over 800°C to avoid noxious smells spreading to the environment. Moreover, about 5 to 10 % of total chromium is converted from chromium (III) to the carcinogenic chromium (VI). The installation of incineration plants and especially the filter equipment for air pollutants is very expensive. Given the environmental legislation and people's resulting sensitivity to waste treatment, there is no acceptance for incineration plants in Austria. [tan/tm/04/Austria]

The waste disposal routes for waste water treatment sludges differ in all Member States. The feasibility of a disposal route is strongly dependent on the costs and on the acceptability of applying sludge to agricultural land. Table 1.5 gives an estimate of the disposal routes for tannery sludges in several European countries.

In Table 3.28 data for the different options of waste treatment for organic wastes discussed in the previous chapters are given for Austria as an example. The main disposal routes are highlighted for each waste fraction (compare with Table 3.25). Similar data were not available for other countries; the disposal routes for the various waste fraction might be very different.

⁷ Council Directive 86/278/EEC and legislation in Member States.

AUSTRIA	Hair	Trimmings		Fleshings	Splits	Shavings	Dust	Sludges
Unit: [%]		raw	tanned					
Renderer / Separation of contents		100		100 ⁽¹⁾	C/P 20 ⁽²⁾	C/P 70		
Composting								
Anaerobic digestion								
Agriculture								
Thermal treatment								
Other re-use/recycling	C/P 100 ⁽³⁾		66 ⁽⁴⁾		80 ⁽⁵⁾	C/P 30 ⁽⁶⁾		
Landfill ⁽⁸⁾	No		33	---			100	100 ⁽⁸⁾
Notes: (1) Animal feedstuff and tallow production. (2) Splits processed at renderers' or for separating the contents, if they are not tanned. The products derived gelatine (from 80 % of untanned splits) and sausage casings (20 % of untanned splits). (3) C/P stands for chemical/pharmaceutical production. Only sheep's wool is recovered, bovine hair is destroyed. (4) Trimmings can be re-used as shavings to produce leather fibre board. Only vegetable tanned trimmings are used for leather fibre board production and heating. (5) 80 % of the splits are used to produce to leather without a grain layer. (6) Shavings are re-used to produce leather fibre board. If they do not contain chrome, shavings are used for the production of animal feedstuff and fertilisers. Chrome containing shavings are deposited or used for leather fibre board production. (7) Legislation in Austria has changed recently. After the transition period it will not be possible to dispose organic waste fraction without special pretreatment. (8) In the future sludges with low chrome content will be used in agriculture.								

Table 3.28: Organic waste treatment routes currently used in Austria

Source: tan/tm/03/UwHB-Stoffe, tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/04/Austria

3.3.4 Other waste fractions

Salt can be re-used in curing or for pickling liquors if it is sufficiently sterilised and clean. In some Member States landfilling of solid salt is practised.

Organic solvents can be re-used within the process for minor applications such as cleaning; in particular cases, organic solvents can be recovered by distillation for repeated process-integrated use or external re-use. Finally, (non-halogenated) organic solvents can be thermally treated.

Residues of chemicals and auxiliaries have to be disposed in the light of their risk to human health and the environment. Some chemical waste may need to be treated off-site in specialised waste treatment plant or taken back by the chemical supplier. Other chemical waste can be classified as non-hazardous waste and disposed of with other non-hazardous wastes.

Residues from degreasing contain fats and – depending on the process chosen – organic solvents or surfactants. Fat and solvents can be recovered or the residues are treated thermally.

Finishing sludges can contain hazardous substances depending on the finishes used. They can be treated physico-chemically, thermally or be landfilled.

Activated carbon filters from **air abatement** can be regenerated several times; final disposal is by thermal treatment or landfill. Leather dust can be thermally treated or it can be landfilled. Dust may also be compacted before disposal to facilitate handling. Sludges from wet-scrubbers are landfilled.

Residues from **waste treatment** of organic wastes on-site can be re-used in agriculture, treated thermally or be landfilled, depending on their composition.

Packaging material (containers for chemicals, palletes, plastics) is either sent back to the supplier, treated thermally or is landfilled.

Table 3.29 presents figures for the different disposal routes for other wastes. The principally viable or in practice used disposal routes are highlighted for each waste fraction (compare with Table 3.25).

Unit: [%]	Salt	Organic solvents	Chemicals	Fats from degreasing	Pigment sludges	Air abatement	Waste treatment	Packaging material
Re-use within process	x	x						x
Re-use in agriculture							x	
Physical/chemical treatment	x			x		(1)		
Thermal treatment		x	x				x	x
Other re-use/recycling		x	x	(2)				x
Back to supplier								x
Landfill	(3) x	(3)	(3)	(3)	x	x	x	x
Notes: (1) Regeneration of activated carbon (2) Recovery of organic solvent and fat (3) Landfilling might still be allowed in some Member States.								

Table 3.29: Waste treatment routes for various wastes in Europe / in Member States

3.4 Air

For air emissions, the distinction has to be drawn between emissions to the workplace and emissions to the environment in general. Emissions to the workplace include odour, dust of powdery chemicals (tanning, dyeing agents), organic solvents and leather dust, but they cannot be quantified. Exposure limits are set for some substances.

For air emissions to the environment in general, data are only available for VOC in general (often giving only the consumption of organic solvents and using different monitoring systems). Volatile halogenated hydrocarbons require special attention, as some of these constitute a high environmental risk. They are used predominately in the degreasing of sheepskins. Abatement techniques such as activated carbon filters are feasible but not standard in tanneries; furthermore, fugitive emissions may be a major part of the total emissions. Odours are not quantifiable, but they frequently give rise to complaints from neighbours.

Relevant air emissions are: sulphides from the beamhouse and the waste water treatment; ammonia from the beamhouse; tanning and post-tanning operations; sulphur dioxide from post-tanning operations; dust/total particulate from various operations, such as storage and handling of powdery chemicals, dry shaving, buffing, dust removal machines, milling drums and staking.

Incineration processes for energy supply and for waste treatment require further monitoring and abatement. For incineration, particularly the oxidation of chrome (III) to chrome (VI) under particular conditions and organic emissions (PCDD/F, PAH) have to be taken into account.

Many Member States have implemented specific regulations, which apply to all emissions to air, to protect the environment and the immediate vicinity from offensive odours and harmful substances. The emission limit values are usually set for ammonia, hydrogen sulphide, volatile organic compounds (VOC), total particulate matter and, for the incineration process, carbon

monoxide and nitrogen oxides. On a European level, the European Commission has restricted the use and emissions of leather coating with the Solvents Directive.

3.5 Energy

Of particular interest are the energy demands of drying operations, the preparation of warm water and the effluent treatment plant. From the environmental point of view, besides the demand for thermal and electrical energy, major points of concern are: the type of the energy source; boiler and fuel types and energy conservation.

Energy consumption in tanneries depends mainly on the following factors:

- production type, capacity and size
- equipment for process units
- air exchange rates to meet workplace safety conditions
- heat losses in buildings and process units
- type of waste water treatment on-site
- type of waste treatment and recovery of energy from waste on-site

Energy is required as thermal energy for processes like drying, warm water, heating of working areas, air pressure (solvent use, dust) and as electrical energy for machinery, light etc.

Several studies of energy consumption were conducted in the 70s and 80s. Based on these studies it appears that approximately 85 % of all energy consumption is thermal energy and 15 % is electrical energy.

Table 3.30 gives an indication of energy consumption by type of energy used.

		% of overall consumption
Thermal energy	Drying	32 – 34
	Hot water	32 – 34
	Space heating	17 – 20
Electric energy	Machinery and process vessels	9 – 12
	Pressurised air	1.5 – 3
	Light	1.5 – 3

Table 3.30: Consumption of thermal and electrical energy

Source: BLC and tan/tm/03/UwHB-Energie, tan/tm/17/Frendrup

Many tanneries have one central or several departmental boilers on-site to raise steam (thermal heat). Boilers generally run on gas, oil, or coal, but sometimes waste, such as fat, tallow and pallets, may also be used as a source of energy. Most tanneries use electrical energy from the public supply.

The climate has a decisive influence on the energy requirement of a tannery, hence large variations in energy consumption between tanneries in Northern Europe and Southern Europe are likely. It is thought that the requirement of a tannery for thermal energy is reduced by 2 % for each degree the annual average temperature increases.

The electric energy consumption needed to operate a biological waste water treatment may account for more than 50 % of total energy consumption of the complete effluent treatment plant.

A survey carried out to compare energy consumption between European tanneries revealed that energy consumption can range from 9.3 - 42 GJ per tonne of raw hides.

The following data are average taken from real consumptions in a representative number of Spanish tanneries, from 1996.

- energy consumption (fuel): 80.2 g fuel/sq ft finished leather
- electricity consumption: 174.3 Wh/sq ft finished leather
- water: 11.3 l/sq ft finished leather

The principal sources of energy losses are exhaust hot air, exhaust hot water, distribution losses and chimney or stack losses.

Collation of data on energy usage in UK tanneries, processing bovine hides, gave the following overall results, indicating a need to separate out data into comparable operations:

- raw to wet blue: average energy usage is 28.58 kWh/tanned hide (range 29.78 - 31.39)
- tanned to finish: average energy usage is 17.7 kWh/m² finished leather (range 6.7 - 35.7)

3.6 Noise

Some mechanical operations are the source of noise problems, both with high frequency (Health & Safety in the workplace) and with low frequency (domestic nuisance). Proper design and maintenance should reduce noise to acceptable levels and additional workplace protection generally resolves the problem in tanneries [tan/tm/36/UK].

3.7 Typical emission and consumption from process units

This section discusses each of the process units described in Table 3.2 and explores in further detail what emissions and consumption levels are likely to be expected in European tanneries. It should once again be stressed that this information is indicative and not prescriptive. Variations may occur depending on types of raw materials used and types of products produced.

3.7.1 Trimming

Hides and skins may be trimmed in the tannery upon receipt. This generates trimmings that are either disposed off or can be sold for rendering, glue or gelatine manufacture, or when possible for further tanning (see Section 3.3.2). Where hides and skins have not been preserved for long time storage, trimmings are putrescible.

3.7.2 Curing

Consumption

The hides and skins are brought from the abattoirs to the tanneries either directly or through hide markets, hide merchants and even other tanneries. The raw material has to be transported from the abattoir to the tannery or from the abattoir to the hide and skin market and then to the tannery. Temporary storage may be necessary at any stage.

Tanneries stock hides and skins to optimise the efficiency of their batch processes. There is a wide choice of methods to prevent the degradation in transit of hides and skins that cannot be processed immediately. The choice depends mainly on the period of time envisaged for preservation.

Long-term preservation methods are:

1. salting
2. brining
3. drying
4. salt drying.

These four methods of curing are effective for up to six months without jeopardising the quality of the leathers produced.

Salt is a biostat and acts by inhibiting the growth and activity of bacteria by lowering the moisture content in rawstock. Various methods of salt curing can be applied. In general, hides and skins are spread out, covered with salt, and then stacked, sandwiched with more salt. The hides and skins may need to be resalted if they are stored for a long time. As an alternative to throwing salt on the pelts, they can be agitated in a brine solution. This generally takes place in processing vessels such as drums and raceways.

In salting, the quantity of salt (sodium chloride) used depends largely on the storage time required, but is typically 15 % of the salted hide weight. Brining is a preservation technique mainly used in the USA and involves dragging the hides through a salt solution.

In some cases selected biocides may be included in the salt to prevent the growth of salt-tolerant bacteria, though it is thought that this is not common in Europe. Several proprietary biocidal products are on the market. These include potassium dimethyldithiocarbamate (> 0.3 % of hide weight for brine curing), p-dichloro-benzene, sodium silico-fluoride and borax. More commonly known biocides such as boric acid and sodium metabisulphite might occasionally be used as preservatives.

Skins originating from countries with a very hot climate may have been dried or dry-salted. Dry and dry-salted skins may contain insecticides such as pyrethrum and permethin, which are added either to the raw material or to the salt to keep insects away from the eatable substrate during and after the drying process.

Drying in ventilated areas is used predominantly for skins, but bovine hides are preserved by drying in some countries (Russia, Africa) [tan/tm/39/Italy].

Short-term preservation methods are:

1. ice
2. refrigerated storage
3. biocides.

One of the short-term preservation methods is cooling. If the time between flaying and processing in the tannery is no more than 5 - 8 days, it is possible to cool the hides/skins, after draining the blood, to a temperature of 2 °C. Crushed ice, ice-water or cooled storage may be used for this purpose. The cooling chain must not be interrupted during transport and storage. With this technique - processing fresh hides - the use of salt is avoided. Processing fresh hides may not be feasible when a long transport time is necessary (max 8 - 12 hours for fresh, unchilled hides; 5 - 8 days if a cooling chain of 2 °C is maintained), for certain types of end-products and when processing sheepskins and/or calf skins.

In general there are no biocides used in the preservation of raw bovine hides in Europe. Biocides that were used in the past include PCPs, DDT, benzene hexachloride, HCH, dieldrin, arsenic and mercury based ones. The use of these biocides is prohibited in Europe. Nevertheless, skins imported from South America, the Far East, Africa or India, could still be treated with biocides already banned in the EC. Furthermore, hides and skins could contain

traces of biocides because of animal treatment with these substances prior to slaughtering (see biocides in Section 3.1).

The selection of preservation methods largely depends on the market structure (consistent supply from abattoir, hide and skin market) and geographical distribution of raw material.

Country	% - age of raw hides processed as fresh hides	Source
Austria	60 – 70	tan/tm/04/Austria, tan/tm/17/Frendrup
Germany	60 – 70	tan/tm/17/Frendrup
United Kingdom	30	BLC
Denmark	0	
South America	75	tan/tm/09/UNIDO

Table 3.31: Processing of green hides in Member States

Emissions

Process-specific substances, such as salt, biocides and pesticides can be found in the joint effluents after subsequent process steps are performed. Salted and brined hides can produce a leachate which is contaminated with dirt, bacteria, blood, salt etc. There can also be solid waste salt from the curing process that needs to be disposed of. It is not common to re-use waste salt as this would increase the risk of contamination with salt-tolerant bacteria.

3.7.3 Beamhouse operations

3.7.3.1 Soaking

Consumption

Soaking of hides and skins takes place in processing vessels filled with water. Water consumption may be between 200 % (very clean hides) and 3000 % (dried or very dirty hides) of the weight of the hides and skins depending on the source of the raw material and the state of contamination with dirt and dung (compare Table 3.13). Sheepskins generally require more water in wet processing than hides, because of the nature of the wool. In most tanneries the float of the soaking is renewed at least once. The first float is called the dirt soak and the second float is called the main soak.

In some cases biocides may be added to the float in order to minimise bacterial damage to the hides. The biocides are added particularly if the soaking is performed at elevated temperature, at a rate of about 0.1 % of the hide weight. Chlorinated alkanes are used as conserving agents in soaking [tan/tm/15/Reemtsma].

Furthermore, alkali, surfactants and enzymes may be added to improve the efficiency of the soaking process. Sometimes sodium hydroxide (0.2 - 2 g/l) or up to 1 g/l sodium hypochlorite [tan/tm/11/Nordiske Seminar] is added, although the latter might cause problems with AOX in the waste water effluents. Alternatively weak acids such as formic acid or sodium bisulfite can be used. Generally, biocides, alkali e.g. caustic soda or sodium carbonate, surfactants and enzymes are added each in amounts less than 1 % of the weight of the salted hides and skins. For example alkyl ether sulphates and alkyl sulphates with non-ionic alkyl(phenyl)polyglycol ethers may be used, for example nonylphenol ethoxylates (NPEs).

Emissions

The soak liquor is discharged to the waste water treatment plant. The effluent contains the dirt, dung, blood, fat and other hide components, which results in high COD loading of the effluent. Furthermore, if the hides and skins were preserved, the effluent contains most of the salt and biocides which were on the hides. Also, the additives added in the soaking operation are largely contained in the soak liquor. These releases are monitored by the parameters BOD, COD, SS and chloride in the final effluent.

There is hardly any specific monitoring of some other environmentally important or potentially important substances and, consequently, no data are available. These substances include biocides, surfactants, organic solvents and chlorinated alkanes. As organic substances, they make some contribution to COD and BOD, but these broad indicators are inadequate measures of their environmental effects. The level of bactericides used in soaking can be monitored during processing by the use of dip slides that allow the tanner to optimise the amount applied, thereby reducing waste water to a minimum and saving on the cost of chemicals. Chlorinated organic compounds from soaking (and dyeing and fatliquoring) as well as reaction products of hypochlorite with organic matter contribute to the AOX. An AOX emission limit value is not set in all Member States.

The following table shows the range of concentrations of types of pollutants that may be found in the effluent from the soaking process. The actual loads and concentration of pollutants varies widely from tannery to tannery depending on the raw materials used, the process operated and the specifications of the products.

Pollutants in Waste water		Examples for emission loads from conventional soaking processes for Salted bovine hides in [kg / t raw hide]			
		Tan/tm/11/ Nordiske Seminar	Tan/tm/39/Italy	Tan/tm/58/BLC	Tan/tm/17/ Frendrup
Total Solids					160
Suspended Solids	X	15		15	15
COD	X	40		30 - 50	27
BOD	X	8 - 10		8 - 10	10
Chloride	+	200 ± 50	60 - 200	200 ± 50	85
Biocides	+				
Detergents	+				
Enzymes	/				
Notes: X = always + = often / = sometimes					

Table 3.32: Pollutants in waste water from soaking

60 % of tannery chloride originates from salt used for curing; the remainder comes from the pickling and tanning processes. The importance attributed to the total salt load released is dependent on the specific environment of the site; that is, the sewage treatment plant or type of surface water into which the tannery or the sewage treatment plant discharges. [tan/tm/11/Nordiske Seminar, tan/tm/09/UNIDO]

Further possible problems are odours due to putrefaction and releases of hydrogen sulphide and ammonia. [tan/tm/16/Spain].

3.7.3.2 Liming & unhairing

Consumption

The unhairing and liming of hides generally takes place in the same float. It requires the use of alkali and sharpening agents to attack the hairs. The following chemicals are commonly used for this purpose:

- sodium sulphide
- sodium hydrogen sulphide
- lime
- surfactants
- enzymes
- amines.

The most common mixture is 150 – 400 % water, 3 – 6 % hydrated lime and 1 – 5 % Na₂S (or plus NaHS). Water consumption, including the rinsing afterwards, is considerable (almost a quarter of overall consumption; cf. p. 47).

Furthermore, some tanneries may use thiols, mercaptoethanoates, amines or enzyme preparations to (partly) substitute sodium sulphide. Caustic soda, sodium carbonate and calcium chloride can also be used as sharpening agents. Ammonia is formed naturally in old lime liquor, which can be helpful here [tan/tm/52/Handbook].

The concentration of chemicals varies greatly depending on the type of raw stock processed. For example, small calf skins will require higher chemical concentrations to achieve successful hair removal. A broad range of % (based on the raw material weight) of chemicals used during processing is:

Water (including washes)	150 - 3000 %
Hydrated Lime	3 - 6 %
Sulphides	1 - 5 %
Amines	0.2 - 1 %
Enzymes	0.5 - 1 %

[tan/tm/58/BLC]

Germany reports a consumption level of enzymes (to reduce the consumption of sulphides) of about 0.1 % enzymes + 0.1 % NaOH, which is already added during the soak (based on raw material weight).

Emissions

The effluents of liming and unhairing are characterised by their high alkalinity, their high sulphide content and high COD and suspended solids loading. It is estimated that the pollution load of the liming process accounts for more than 50 % of total suspended solids and more than 70 % of the BOD loading of the beamhouse [tan/tm/11/Nordiske Seminar]. Where a hair-save technology is used in unhairing, the hair is generally separated from the effluent, resulting in a solid waste and a subsequent reduction in effluent loading. A quarter of the overall nitrogen releases stems from liming and unhairing (see Table 3.15).

Where tanneries use sulphides for the unhairing process, the effluents need to be treated with care. Sulphides might be released to air from any effluents carrying sulphides (used and spent liquors, recycled liquors, rinsing water, etc.) as well as skins and hides if the pH drops below 9, e.g. by mixing sulphide-bearing effluent with acidic effluent. Low emissions of sulphides might even arise if no sulphide-containing agents are used, because some degradation products from keratin are alkyl-sulphides. Thiols, which are added or are built due to degradation of sulphur containing proteins, are found in waste water effluents. Some are highly volatile, so might cause an odour problem in the waste water treatment and may need abatement measures [tan/tm/15/Reemtsma]. If the sulphide solution is alkaline (pH above 8.5 - 9), hydrogen sulphide

is not released. Hydrogen sulphide, which is very toxic to humans in relatively low concentrations, is released if the solution is neutral or acid.

Further releases to air of ammonia can occur. Ammonia is split off at high pH from amino acids and, if the liming is too strong, ammonia is produced because the organic matter of the skin is degraded.

3.7.3.3 Painting and pulling of sheepskins

Consumption

The paint sprayed onto the flesh side of sheepskins in preparation for wool removal generally consists of a mixture of water, lime and sodium sulphide or sodium hydrogen sulphide. In some cases sodium hydroxide may be added to the paint. Whereas lime is the preferred paint thickener, a wide range of alternatives may be used such as chemically modified starches, gums, natural clays and poly-acrylates.

After painting, the skins are left for several hours for the paint to penetrate the skins and react with the hair roots. After this, the wool is pulled from the skins, either manually or mechanically. The wool is then dried and sold. The pulled skins are limed, similarly to the liming process described in the previous section, with the difference that there is carry over of lime and sulphide in the pulled skins, requiring reduced chemical addition for the subsequent liming action. It is common practice that the spent liquors in this process are recycled.

Emissions

Generally the paint will be contained in the skins and will all be carried over to the liming stage, and there is no, or minimal, waste paint to be disposed of. Pulling of wool may result in some wool being discarded where it is considered to be of low grade or contaminated with paint.

3.7.3.4 Processing of wool

The wool is generally washed before it is carded and dried in a drying tunnel. After drying, the wool is baled and sold to woollscourers.

Emissions

The effluent of the wool washing stages is discharged to sewer and contains dirt, grease and sulphides. At this stage some hydrogen sulphide may be released.

The drying of the wool requires energy to reduce the moisture content of the wool. This process may create odorous emissions.

3.7.3.5 Fleashing

Fleashing can be carried out at several stages of the process. The different fleashing operations are the following:

- green fleashing (raw fresh and chilled hides/skins)
- green fleashing (soaked -salted- hide/skins)
- lime fleashing
- pickle fleashing.

The fleashing operation aims to remove excess connective tissue and fat from the flesh side of the hides and skins. If fresh hides are being used, green fleashing takes place before soaking. If salted hides are used, green fleashing is carried out after soaking. Lime fleashing is carried out

after liming. Sheepskins can also be fleshed after pickling. Sheepskins are generally fleshed at two stages in the process, whereas hides are generally fleshed once.

There are no chemicals used for fleshing of hides and skins, other than that operators may use sawdust or an alternative to get a better grip of the slippery hides. The fleshing machines generally use water to wash away the fleshings.

In Germany at least five tanneries (year 1999) are processing green fleshing; two are processing salted bovine hides, the other three both salted and fresh hides. Those tanneries produce, amongst other things: shoe leather, upholstery leather and leather for bags. Two tanneries in Austria and several in the UK apply green fleshing. The two main tanneries in Denmark don't apply green fleshing but only lime fleshing because of the high quality required for upholstery leather.

Emissions

About 10 to 40 % of the weight of hides and skins are removed as wet fleshings. Fleshing of pickled skins and green fleshing generally generates the least quantities of fleshings, whereas lime fleshing generates the largest quantities.

Depending on the state in which the hides are fleshed, the fleshing may be putrescible. This in turn will decide what disposal route is feasible for the fleshings. The disposal route for fleshings largely depends on the local infrastructure for those wastes. In some Member States fleshings can be landfilled without prior treatment or after treatment, such as digestion or composting. Often fleshings will be sold for the production of e.g. hide glue, gelatine or for fat recovery. A traditional outlet is rendering.

3.7.3.6 Splitting

Consumption

Splitting can be carried out most commonly on the following substrates:

- limed pelts
- pickled pelt sheepskins
- tanned leathers
- crust leathers.

Depending on where the splitting is carried out, the use of chemicals and water in subsequent processes will be reduced, as only the required part of the hide is processed. Therefore, the earlier splitting is carried out, the fewer chemicals and the less water used to process the hides and skins. However, tanneries do not always split in the limed stage for technical reasons or the specifications of the final product.

When sheepskins are split in the pickled state to produce chamois leathers, a solution of surfactants is used on the splitting blade to increase the grip on the greasy skins, and reduce fat build up on the blade.

Emissions

Splitting creates a grain layer and a flesh layer. If the flesh layer is thick enough it can be processed into particular types of leather, such as suede. Sometimes, the flesh layer will be split again, depending on the thickness of the split and the end-use of the splits. Splits (flesh layer) obtained from lime splitting that are too thin to make leather can be sold to the gelatine, glue or sausage casings industry. Splits obtained from tanned splitting that are too thin to make leather can be sold to leather board manufacturers or be discarded as waste.

During lime splitting a waste water stream is created containing wood flour (or alternative chemicals used to aid gripping) and other unhairing and liming chemicals.

Sheepskin flesh layers are called chamois, and the grain layers are called skivers. Skivers can be sold to be processed as book binding material. During this splitting operation soapy water is used, leading to the production of an acidic waste water stream containing surfactants.

3.7.4 Tanyard operations

3.7.4.1 Deliming and bating

Consumption

In order to reduce the alkalinity and remove the calcium from the limed hides, a combination of washes and deliming agents is used. Generally, the calcium held on the surface of the hides can be removed through washing. Adding deliming salts, such as ammonium chloride or ammonium sulphate and organic ammonium salts can further reduce the pH [tan/tm/28/BASF]. The amount added is about 2 – 3 % of the weight of raw hides [tan/tm/16/Spain, tan/tm/17/Frendrup], while BLC [tan/tm/58/BLC] reports a use of 2.5 – 4 %.

Carbon dioxide can also be injected into the float as a full or partial replacement for ammonium salts. The amount of CO₂ ranges between 1 and 2.2 % [tan/tm/16/Spain, tan/tm/17/Frendrup], while Finland reports a typical carbon dioxide consumption of 0.75 - 1.5 % (of the weight) [tan/tm/50/FinlandCO₂]. When thick hides are processed, deliming with CO₂ reaches its limits and ammonium compounds or organic or inorganic auxiliaries (e.g. boric acid) are added to aid the speed of the deliming process [tan/tm/17/Frendrup].

For both types of process, about 200 % of the raw hide weight of water is necessary (see Table 3.13), although Finland reports the use of about 30 % in a normal tanning process. Further alternative deliming agents, which may be used on their own or in combination with traditional deliming salts, include organic acids and sodium bisulphite. Auxiliary surfactants are added at the rate of 0.2 % of weight of raw hide [tan/tm/16/Spain].

Bating enzymes sold for tannery use contain only 1 – 5 % of either pancreatic or bacterial enzymes (active ingredient). The remaining 95 – 99 % of bating agent consist of inert carriers (wood flour, kaolin) and salts (ammonium chloride in most cases) [tan/tm/58/BLC].

Emissions

If the pH is sufficiently low, sulphides carried over with the hides from the liming give rise to free hydrogen sulphide in the drum. This is the case in CO₂ deliming (and in pickling).

When using ammonium salts for deliming, the ammonium reacts with the alkaline liquors to form ammonia gas, which is released to air. Good ventilation is usually installed. In the Swedish tannery Elmo Calf AB, the emission of ammonia to air has been measured twice. The results were 27.47 mg NH₃/m³ and 32.8 mg NH₃/m³, which means 8 tonnes annually as an average of 0.68 kg NH₃/ t raw hide (see Annex I.3).

Furthermore the ammonium salts contribute to a large extent to the total NH₄-N release [tan/tm/17/Frendrup]. A reduction of these releases might be necessary to meet the nitrogen discharge limits. The nitrogen discharge limits can be achieved by reducing the ammonium consumption of the process and/or an end-of-pipe solution such as a nitrification/de-nitrification in a waste water treatment plant.

If carbon dioxide (CO₂) is used as a deliming agent to completely or partly substitute ammonium, the reduction of ammonium in the waste water is considerable (see Table 3.33).

A comparison of the emission levels from the deliming and bating operation using either ammonium salts or carbon dioxide is shown in Table 3.33.

Emissions to waste water from deliming/bating [kg / t raw hide]	NH ₄	CO ₂
BOD	3 ⁽¹⁾	3 ⁽¹⁾
COD	6 ⁽¹⁾	6 ⁽¹⁾
TS	45 ⁽¹⁾	30 ⁽¹⁾
N-total	5 ⁽¹⁾	1.5 ⁽¹⁾
NH ₄ -N	4.1 ⁽¹⁾	0.1 ⁽¹⁾ - 0.2 ⁽²⁾
Notes: (1) tan/tm/11/Nordiske Seminar (2) tan/tm/17/Frendrup		

Table 3.33: Emission to waste water from deliming/bating

Bating chemicals are often added as powdery agents. For workplace safety, measures to prevent dust emissions have to be taken (see Section 4.8).

3.7.4.2 Pickling

Consumption

Hides and certain skins are pickled in salt and acid in order to prepare them for the tanning process. The combination of acids added to the pickle depends on the type of tanning employed and the desired properties of the tanned leather. The most common acids being used are sulphuric acid and formic acid. Other acids that can be used include hydrochloric acid, boric acid and other weak organic acids, e.g. acetic acid, lactic acid.

Typically, acids would be added as 0.5 % – 3 % of the weight of the raw materials. Common salt is usually used in concentrations between 6 % (bovine hides) and 14 % (mainly pickled pelt skins). Alternative salts include sodium sulphate and potassium chloride.

If pickled pelt sheepskins are going to be vegetable tanned, they will firstly be de-pickled using either sodium acetate or sodium bicarbonate.

As pickled skins are often stored for a considerable time, sometimes in excess of a year, a fungicide needs to be added to the pickle float [tan/tm/02/HMIP, tan/tm/30/Renner, tan/tm/18/UNEP-Tan]. A wide variety of commercial fungicides are on the market e.g. TCMTB, thiobenzothiazole and the fairly toxic p-chlorometacresol. Substances like p-nitrophenol, tri- or PCP, beta-naphtol and mercury compounds are regarded as too toxic in industrialised countries. Fungicides are typically applied in low quantities, up to 0.2 % of the weight of the pelts.

Emissions

Effluent from pickling is acidic (as low as pH 2) and very high in salt concentration. Together with soaking liquors, pickling liquors constitute the main sources of salinity in tanneries.

Many tanneries will not discharge the pickling float but will continue to carry out the tanning process in the same float. In that case, emissions from pickling will be contained in the tanning float.

If sulphides have not been completely removed during deliming, residual sulphides may be released into the air. Adding oxidation acids, such as hydrogen peroxides and sodium metabisulphate, to the float can prevent these emissions.

3.7.4.3 Degreasing

The laboratories CTP Centre Technique de Papier Grenoble and ITF Lyon Institut Textile de France have carried out a research to definitively evaluate the toxicity of leather industry effluents; the results are published in March 1993 in *Industrie du Cuir*. Authors are Michel Aloy and Arlette Vulliermet, CTC.

Five different processing floats were selected from different companies; a soaking float processing calf hides, a degreasing float processing sheep skins, a dyeing float processing goat skins, a fatliquoring float processing cattle hides and a finishing float also processing cattle hides. From those floats the following parameters were determined; pH, COD, BOD₅, Total SS, Biodegradability (COD/BOD₅), Daphnic toxicity, Microtox test, AOX and the colouration.

The overall conclusion of this research was that it seemed that toxicity can be evaluated in different ways, depending upon which test is adopted, and that the most toxic floats are not the least biodegradable. It may well prove possible to process them biologically, after suitably adapting the flora.

However, on the basis of all the criteria, the degreasing floats prove to be the most toxic, even in the absence of conventional organic solvents. In the opinion of the authors of this article, these floats should receive priority of research to reduce their impact on the environment.

The other results were - examining the various criteria of toxicity using biodegradability, the daphnic test and the microtox test - that the finishing float was considered as the least toxic and the dyeing- and fatliquoring floats were around the middle of the toxicity scale. Finally, the soaking float, the least biodegradable, gives the lowest microtox test result but lies in the middle of the Daphnic test results.

Consumption/emissions

Bovine hides are not degreased in a separate process. Where necessary, degreasing of bovine hides may be stimulated during soaking and liming with surfactants. Generally, only sheepskins and pigskins are degreased.

The three different methods commonly used for degreasing are [AIICA and Italy]:

1. degreasing in aqueous medium with organic solvent and non-ionic surfactant
2. degreasing in aqueous medium with non-ionic surfactant
3. degreasing in organic solvent medium.

1. Degreasing in aqueous medium with organic solvent and surfactant is the traditional method to degrease dewooled sheepskins, in which petroleum or white spirit is used as solvent for the natural fat. This is done by adding the solvent that is already mixed with small amounts of non-ionic surfactant. The surfactant is needed to emulsify the solvent. Once the fat is dissolved, the fat-solvent mixture is emulsified with some more non-ionic surfactant to be removed from the skins into the float. After this, several washes are carried out with brine (approximately 5 degrees Beaumé) and small amounts of non-ionic surfactant. The non-ionic surfactants, and in particular the nonylphenol ethoxylates, are the most efficient ones. The need to use salted water for washing (4 – 5 % sodium chloride) can be avoided if the skins are previously neutralized. The amount of petroleum/white spirit used in this process can be as high as 20 % based on the lime weight. The amount of nonylphenol ethoxylates is relatively low (2 - 3 % total). [AIICA].

This system is rather polluting from the waste water point of view, as more than 60 % of the petroleum is recyclable by distillation and the added COD and toxicity in the effluent are consequently very high. The waste water contains the removed fat plus petroleum plus non-ionic surfactant. Another important drawback is the danger implied by the presence of a flammable solvent in the drainage system. The leakage of 20 – 40 % of the used solvent to the

drainage system and to the waste water treatment plant is caused mainly by the many washes that follow the main degreasing float, in which no recovery is possible due to the relatively low solvent content. [AIICA].

2. Degreasing in an aqueous medium with non-ionic surfactant. With this technique the natural fat from dewooled sheepskins is directly emulsified in water by means of the non-ionic surfactant. The most effective non-ionic surfactant is nonylphenol ethoxylate with 8 - 8.5 moles of ethylene oxide. The amount to use depends on the fat content of the skins, but it is usually between 4 and 6 % based on lime weight. Usually the surfactant is added in a very short float in order to distribute the product uniformly and, after running for a certain period, more water is added to emulsify the fat. The emulsified fat is finally removed by draining. After this, several washes with water and some surfactant are required. There are several types of non-ionic surfactants able to work properly in this process, but none of them offers the same effect as nonylphenol ethoxylates, either in the efficiency of the degreasing by emulsion or afterwards in the treatment of the effluent by breaking the emulsion and separating the fat phase from the aqueous one. [AIICA]. Depending on the surfactant used, the amount needed is in the range of 3 – 10 % to achieve a fat residu in the pelts of 2 – 5 % [Italy]. See Section 0 Surfactants, for the environmental and health problems of nonylphenol ethoxylates.

There are some variations according to the specific characteristics of the skins, the fat content and its nature. Usually a certain pre-tannage is required to increase the shrinkage temperature. This enables the fat to emulsify and to flow easily when its melting point is too high. [AIICA]. The shrinkage temperature of the skins must be at least 20 °C higher than the operation degreasing temperature, which can be up to 60 °C [tan/tm/17/Frendrup]. Pre-tanning agents that could be used (1 – 3 %), include glutardialdehyde, aluminium sulphate, or syntans [tan/tm/17/Frendrup].

Another possibility is to neutralise the skins in the first float, before washing, in order to avoid the addition of salt to the water and effluent. Finally, there are some intermediate versions that incorporate some organic solvent with the surfactant (usually 2 – 3 %). This helps the removal of the natural fat and eases its emulsion in the water. This system adds a lower level of COD to effluent water and, depending on the adequacy of the surfactant, permits the emulsion to be broken and a cleaner waste water to be separated from the fat and surfactant mixture in a more or less simple way. A recent (European) research project about ovine leather degreasing demonstrated, contrary to what was previously thought, that the use of enzymes hinders the degreasing process. [AIICA].

Sodium carbonate can be used in the degreasing process as a de-pickling agent to facilitate the extraction of the emulsion once the skins have been treated with surfactants, but it cannot be considered as a degreasing agent. [AIICA].

Emissions [AIICA]

The emission values - before treatment - for the aqueous degreasing with surfactants for dewooled ovine leather are:

NPEs : 20 - 60 g/skin*

Fats : 30 - 120 g/skin*

COD : 130 - 500 g/skin*

(* the base is lime weight and is about 1 kg.)

The amount of water in the whole degreasing process (main float and further washes) is about 8 - 10 l/skin considering. The first float (1.5 - 2 l/skin) is treated separately, as the fat and surfactant content (7 – 9 %) is much higher than the rest. This treatment consists in breaking the emulsion of fat and surfactant by increasing the temperature to 90 °C. With this procedure, widely used industrially in Spain, 60 – 80 % of the generated COD is eliminated. After this treatment a normal physico-chemical treatment is carried out. The values obtained after those two treatments and before the biological treatment are 190 micrograms NP/l and

250 milligrams NPE/l. In the outlet of the biological waste water treatment plant, those values are 25 micrograms NP/l and 6 milligrams NPE/l. The elimination of NP in the biological waste water treatment plant is around 90 % and of NPE 98 %. Considering that NP is formed as an intermediate in the degradation of NPE, the rate for NP degradation is even higher. (NP = nonylphenol, NPE = nonylphenol ethoxylate).

3. Dry degreasing in organic solvent medium is applied by extraction at an intermediate temperature directly in solvent, usually tri-chloroethylene or per-chloroethylene. The use of the chlorinated solvents is due to the non-flammability of these products, in contrast to other solvents. Normally this process is applied to wool-on sheepskins in crust stage to equalize the residual fat and to assure a steady dyeing in further operations. The degreasing is carried out in closed machines; the used solvent is automatically distilled and re-used. The distillation is quite effective, although never absolutely total. [AIICA]. As the technique uses solvent alone, the pelts have to be in dry state otherwise the solvent cannot come into contact with the fat. And because non-tanned pelts cannot be dried completely, the pelts have to be tanned before drying. The limited size of the closed machines is the reason why this technique only is used when aqueous degreasing is not possible or not efficient enough and has to be completed by degreasing in the dry state. Possible cases are wool-on sheepskins, very fatty skins (domestic English, Australian, etc.) and fatty wet-blue imported as such. [Italy].

Emissions

The residual fat remains with a considerable amount of the chlorinated solvent [AICCA]. Also the waste water contains chlorinated solvent which can be removed by using activated carbon. The emission level set in Germany for this treated waste water is 0.1 mg chlorine/l as the sum of tri-chloroethylen, tetra-chloroethylen, 1.1.1-tri-chloroethan and di-chloromethan in a random sample. The emission level in Germany of the stripped air from this treatment is 20 mg VOC/Nm³ (273 K, 101.3kPa).

3.7.4.4 Tanning

Consumption

In order to convert hides and skins into non-putrescible material, tanning agents are introduced to the pelts and fixed to the collagen. Different leathers are produced depending on the type and quantity of the tanning agent added to the pelts.

The following types of tannage can be used in a tannery:

Type of tannage	Tanning agents used	Auxiliaries used
Chrome tannage	Basic sulphate complex of trivalent chrome	Salt, basifying agents (magnesium oxide, sodium carbonate, or sodium bicarbonate), fungicides, masking agents (e.g. formic acid, sodium diphthalate, oxalic acid, sodium sulphite), fatliquors, syntans, resins
Other mineral tannages	Aluminium, zirconium, and titanium salts	*Masking agents, basifying agents, fatliquors, salts, syntans, resins, etc.
Vegetable tannage	Polyphenolic compounds leached from vegetable material (e.g. quebracho, mimosa, oak, etc.)	Pre-tanning agents, bleaching and sequestering agents, fatliquors, formic acid, syntans, resins, etc.
Synthetic tannage (Resin-syntans)	Sulphonated products of phenol, cresol, naphthalene, cresylics, poly-acrilates, melamine resins, etc.	Fixing agents, either acid or alkali, fatliquors.
Aldehyde tannage	Glutaraldehyde and modified aldehydes and di-aldehydes	Alkali, bleaching agents, tanning agent carrier.
Oil tannage	Cod oil and marine oils	Catalysts such as manganese, copper, or chrome. Sodium bicarbonate or other alkali, aldehydes, emulsifiers.

Notes: *The auxiliary used vary depending on the mineral used and the type of cross link with the collagen.

Table 3.34: Type of tannage, main tanning agents, and auxiliaries

For the tanning process a large variety of chemicals is necessary and only a part of these chemicals are taken up in the hides and skins. As a result, effluents are generated from tanning operations that have a low pH and carry the part of the chemicals that was not integrated. The substances released depend on the type of tanning applied. The following paragraphs discuss the consumption and releases of chrome- vegetable- and other tanning methods.

Tanning auxiliaries are intended to produce a desired modification of the tanning effect without developing a tanning action. Complex active and buffering substances are used for mineral tanning. Surfactant auxiliaries are added to disperse the tanning agents and accelerate the complete penetration of tannin as well as to influence the emulsion and electrolyte stability of other auxiliaries (for mineral and vegetable tanning). Sequestering agents in water treatment can combine with the hardening constituents of the water to produce more stable complexes. Fixing agents reduce souring losses of vegetable and/or sytan tannins by the formation of water-insoluble compounds. These products are mainly aluminium or manganese salt, albuminous materials, usually cationic nitrogen-containing organic compounds or organic or inorganic compounds, which condense in the leather.

Spent tanning liquors are disposed of via the waste water. Residues are the sludges of the waste water treatment and residues from chemicals and auxiliary agents.

3.7.4.4.1 Mineral tanning:

Although tanning with chrome agents was introduced only about 100 years ago, this is the most commonly used procedure. Chrome tanned leather accounts for approximately 90 % of all the leather produced in the world. The main tanning agent is a basic sulphate complex of trivalent chrome. The agent can be added as a powder or liquor, and tanning is generally carried out in process vessels such as drums or paddles. Other mineral tannages include aluminium, titanium and zirconium.

For a conventional process the **chrome** salts are mostly added as a powder with offers between 8 % - 12 % based on the raw material weight, on the limed split pelts weight or on the pickled pelts weight. This offer of chrome tanning powder will provide only $\frac{1}{4}$ of active tanning material (2 % - 3 % Cr_2O_3), the remaining components found in the powder do not take part in the tanning process. For the high-exhaustion chrome tanning process only 5 – 6 % are added, based on the raw material weight, on the limed split pelts weight or on the pickled pelts weight. As basifying salt, about 1 % of sodium bicarbonate or 0.5 % of magnesium oxide can be added, based on the raw material weight, on the limed split pelts weight or on the pickled pelts weight. For a short float, 40 – 60 % of pelt weight water is necessary.

To optimise the speed of the chemical penetration, masking agents (formic acid, phthalate or salts of dicarboxylic acids for complexation of Cr^{3+}) are sometimes introduced. Masking increases the precipitation point of the complex. The amount of masking agent can vary from 0.5 % to 1.0 % [tan/tm/58/BLC].

If the wet-blues are stored or traded, fungicides may be added at the rate of about 0.1 % of pelt weight. [tan/tm/02/HMIP]

In a conventional tanning process, between 60 and 80 % [tan/tm/58/BLC] (70 % [tan/tm/52/Handbook]) of the chrome oxide may be fixed on the leather, the remainder being left in the water phase. Several options exist to reduce the releases of chrome into the environment from this process step. Further chrome releases occur from the subsequent steps in the tannery either because the chrome is not totally fixed in the hides and skins and is washed off, or because more chrome powder is added.

The waste water contents depend on the exact combination of process units (e.g., pickling and tanning in the same float). The effluents have a low pH (3 – 4) and contain chrome, a mixture of salts, complexing agents, natural grease and traces of fungicide.

In Table 3.35 the consumption of water and main effluent parameters for liquors from chrome tanning are summarised from various references.

Liquors	Drain	Cr ³⁺ - salts in spent liquors	Salt (Cl)	TDS	SS	BOD	COD	TKN	NH ₄ - N
m ³ / t	m ³ / t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t	kg/t
0.2 ⁽¹⁾	0.3– 0.5 ⁽¹⁾	5 – 10 ⁽²⁾	30– 100 ⁽³⁾	~ 175 ⁽⁴⁾	~ 5 ⁽⁴⁾	~ 3 ⁽⁴⁾	~ 14 ⁽⁴⁾	~ 1 ⁽⁴⁾	~ 0.5 ⁽⁴⁾
Notes: (1) tan/tm/07/Zimpel (2) tan/tm/58/BLC (3) tan/tm/12/Ullmann, tan/tm/30/Renner; tan/tm/58/BLC (4) tan/tm/12/Ullmann									

Table 3.35: Water consumption and emissions to waste water from pickling and chrome tanning per tonne of raw hide

Besides chrome, some tanning, retanning or pre-tanning is done using aluminium, zirconium and titanium. Aluminium, zirconium and titanium cannot be used as substitutes for chrome in the tanning process, as the leathers tanned with chrome can have quite different characteristics (e.g. hydrothermal stability) compared to the leathers tanned with other mineral tanning agents.

Aluminium as a tanning agent produces a white leather which is, however, not sufficiently water- or heat-resistant. It is used in pre-tanning (Wet-white option, see p. 128) [tan/tm/03/UwHB-Tech, tan/tm/02/HMIP, tan/tm/03/UwHB-Abfall]). Occasionally aluminium is used in chrome tanning to increase the uptake of chrome [tan/tm/12/Ullmann], or for the production of fur (sheep and lamb skins) and of leather for glacé gloves.

Aluminium tanning can be combined with vegetable tanning to give leather with a higher shrinkage temperature. For a combination of aluminium tanning with vegetable tanning the dosage would be in the range of 6.4 % mimosa tannin and 1 % aluminium oxide or 3.6 % mimosa tanning and 3 % aluminium oxide [tan/tm/17/Frendrup]. For a reduction of chrome the dosage could be ~ 1.5 % Cr₂O₃ (~ 12 kg / t raw hide) and 0.25 % aluminium oxide.

Aluminium salts can also be combined with aldehydes; such as glutardialdehyde and formaldehyde. About 0.25 – 0.5 % glutaraldehyde can be added to the aluminium salt. Due to restrictions on the grounds of Health and Safety, formaldehyde is no longer used in Europe. The main used glutaraldehyde is the modified glutaraldehyde, which is considered much safer.

Zirconium (IV) gives a white, strong and stable leather. As with aluminium, zirconium salts are sometimes used in chrome tanning and in combination with other tanning agents.

Mostly zirconium sulphate is used as tanning material. Initially a lower pH (1.3 – 1.5) than for chrome tanning is required. Sometimes citric acid is used as a complexing agent to achieve a lower pH. At least 7 % salt is needed, based on the raw material weight, on the limed split pelts weight or on the pickled pelts weight.

Zirconium has been used in various combinations, e.g. following a pre-tannage with formaldehyde or as a retannage for chrome leather in combination with aluminium or chrome salts [tan/tm/09/UNIDO].

Titanium salts are excellent pre- and retanning agents and they can be used successfully in combination with other mineral tanning agents [tan/tm/58/BLC]. Proprietary products based on titanium-aluminium complexes are commonly found on the market. They can be used either to produce white leathers or as capping agents. Ammonium titanyl salts will increase the nitrogen load in the waste water.

3.7.4.4.2 Vegetable tanning

The plant extracts applied for vegetable tanning are either polyphenolic compounds (condensed vegetable tannins) or esters of glucose and gallic acid (hydrolysable vegetable tannins), which are leached (with water) from wood, barks, leaves, roots etc. [tan/tm/03/UwHB-Tech; tan/tm/17/Frendrup; tan/tm/12/Ullmann; tan/tm/58/BLC]

The most commonly used vegetable tannins extracts are:

- natural quebracho
- soluble quebracho
- mimosa
- natural chestnut
- sweetened chestnut
- myrobolans
- valonia.

Three techniques of vegetable tanning can be distinguished:

- pit tannage
- drum tannage
- pit and drum tannage.

The basic principle of pit tannage is a counter-current system, whereby the hides are first put into much used and almost exhausted liquors, and then into progressively stronger liquors to fix more tan. As these stronger liquors become denuded of tan they are “run” (pumped) down the yard and used in the earlier stages, so that as much tan as possible is used. Vegetable material (e.g. bark) can be used directly in the pits, or vegetable extracts can be used.

Another principle is based on the Liritan system, whereby the pelts are pre-tanned using Calgon and they are subsequently tanned in the same strength liquor [tan/tm/58/BLC].

Pit tannage can last between several weeks and a year, depending on the tanning agent and the tanning system used.

Drum tannages have been developed in more recent times to accelerate the vegetable tanning process and can be used to produce medium and light vegetable tanned leathers.

Drum processes require less water than pit processing, but they can produce a higher polluting load due to the high concentration of tanning liquor used and the lack of need for low concentration tanning liquors. The tanning process can be completed in one to three days, depending on the thickness of the pelts.

In the combined pit tannage and drum tannage, vegetable tannage can be carried out in pits for a few days; at least long enough to fix the grain of the pelts to give it enough resistance to mechanical action. After this process, full penetration of vegetable tannins can take place in a drum [tan/tm/58/BLC]. This tanning system is capable of tanning medium/heavy weight leathers in five days.

In sole leather, about 350 – 500 kg/t of tanning extracts (equals 475 kg extract per tonne of raw hide) are applied. These extracts typically contain 60 – 70 % tannins, the remainder consisting of non-tannins such as gums, sugars, organic acids, mineral salts and insoluble matter. Sole leathers are typically very heavy, as they are “stuffed” with vegetable tannins. Typically 1 tonne of raw hide can produce approximately 600 - 650 kg sole-leather, as against approximately 200 - 250 kg of chrome tanned leather.

Vegetable tanning may be preceded by pre-tanning, shaving and splitting stages.

Depending on the type of vegetable tanning employed, vegetable tanned leather can be used to produce shoe sole leather, upper leather, harnesses, saddles, belts, leathersgoods, leather for clothes and upholstery.

Emissions

The non-tannins remain largely in solution and are present in the effluent discharged from this operation. Vegetable tanning effluents typically have a high load of COD (up to 120 g/kg hide), some of which has a low biodegradability. A further problem may be the colour and phenolic compounds of these effluents.

The volume of the effluent largely depends on the technique employed, but ranges between 3 and 5 m³ per tonne hides processed. Traditional pit tannage requires more time and more water than the drum processes.

	Traditional technology (1)	Average unit (1)	Drum technology
Water volume, m ³ /t	5	3 - 4	3 - 4
Total solids, kg/t	200 - 300	110 - 200	65 - 100
Suspended solids, kg/t	100 - 125	10 - 15	10 - 15
BOD ₅ , kg/t	40 - 75	40 - 75	25 - 35
COD, kg/t	120 - 220	120 - 220	70 - 110
Chloride (Cl ⁻), kg/t	50	50	4 (2)
¹⁾ Counter-current pit technology			
²⁾ Salt free pickling			

Table 3.36: Rough data of typical waste water loads per tonne raw hide vegetable tanning (from pickling, tanning, washing and bleaching)

Source: [tan/tm/17/Frendrup]

3.7.4.4.3 Other organic tanning

Syntans, resins, and polyacrylates

Synthetic tanning agents, or syntans, are sulphonated aromatic compounds [tan/tm/02/HMIP]. Some syntans are substituting other tanning agents, or are used in pre- and retanning (e.g., acrylic polymers, sulphonated phenol-formaldehyde and naphthalene formaldehyde), some are used as auxiliary to induce certain leather properties (e.g., ureaformaldehyde and melamine resins).

Depending on the combination with other tanning methods, 1 – 15 % of the pelt weight of syntans are applied [tan/tm/04/Austria, tan/tm/18/UNEP-Tan].

Emissions

The effluents of these processes may carry a high load of COD and show a low biodegradability. However, proprietary products are on the market which can significantly lower the COD loading of these effluents.

Some of these formulations may result in the release of formaldehyde and phenols into the effluent. Formaldehyde may also be released to the air.

Aldehydes

Some aldehydes are used as tanning agents [tan/tm/17/Frendrup]. Glutaraldehyde and modified glutaraldehydes are used for pre- and retanning, but also as a tanning agent which produces leather with special properties (very soft and full, yellowish with high wash and sweat resistance) for special purposes, e.g. golf gloves or woolskin bedspreads for hospitals.

Formaldehyde is not used in the standard tanning process in any European country because of the health risks. It is possible to cross-link aldehydes (oxazolidine) with vegetable tannins and thus substitute any metal salt. It is also used in pre-tanning to accelerate vegetable tanning and to fix hairs of fur and sheep wool [tan/tm/12/Ullmann].

Emissions

Tanning agents based on gluteraldehydes are associated with health risks and strict health and safety requirements may be imposed on the use of these tanning agents. Gluteraldehyde is generally fully exhausted in the process. Any residual glutaraldehyde that may reach the waste water treatment plant will react quickly with the proteins from other effluent streams and generally does not pose a problem in effluent treatment.

Oil tannage

A traditional tanning procedure is chamois tanning or cod oil tanning performed with unsaturated vegetable or animal oils, particularly for sheepskins and deer hides. They require oxidation with catalysts like Mn-, Cr-, or Cu-oxides. After wringing of excess cod oil and washing with alkaline (Na_2CO_3), they may be subject to some after-treatments, such as dyeing. In an alternative a pre-tanning step with glutardialdehyde is performed, before the cod oil is applied to the hides and with warm air blowing into the vessel. [tan/tm/03/UwHB-Tech]

Emissions

The cod oil has a particular smell, which may give rise to some odour problems. Cod oil tannage may result in effluent with a high loading of COD in the form of oxidised natural oils.

3.7.4.5 Draining & samming

Emissions

The waste water from draining and samming the hides after the tanning process could contain various degrees of tanning agents depending on the efficiency of the tanning process. Whereas the same types of contaminants may be found in these effluents as in the spent tanning liquors, the concentrations are often lower for samming waste water. About 0.2 m³ of effluent per tonne limed hide can be generated [tan/tm/07/Zimpel].

3.7.4.6 Shaving

The shaving process is carried out to achieve an even thickness throughout the hide. This involves a shaving cylinder scraping off small strips of leather from the flesh side.

Emissions

The residue from this process is shavings, which typically constitute between 2 – 20 % of the weight of the tanned hides. Shaving is generally minimised by accurate splitting. Where splitting is carried out very accurately, the amount of leather which needs to be shaved will be minimal and result in small dust-like leather particles.

Shavings constitute solid waste, which has to be disposed of or can be sold as a raw material in the manufacture of a wide range of products such as leatherboard and fertiliser or for the manufacture of hydrolysate following de-tanning.

Shaving operations may cause considerable noise on the work floor and dust may be generated if the hides are shaved in a relatively dry state.

If dry-shaving is performed, attention has to be paid to adequate dust collection systems (see Section 4.8)

3.7.5 Post-tanning operations

3.7.5.1 Neutralisation

Neutralising agents are mild alkali. The following neutralising agents can be used:

- sodium carbonate, sodium and ammonium bicarbonate
- sodium bisulphite, sodium metabisulphite and sodium thiosulphate
- ammonia
- borax
- sodium formate, calcium formate, sodium acetate
- polyphosphates (used on vegetable tanned leathers)
- neutralising syntans.

Combinations of the above agents may be added in quantities up to 4 % of the weight of tanned leather.

Emissions

The waste water effluents from all post-tanning operations and from rinsing are collected jointly. Figures for emissions are therefore not available for every process unit. Post-tanning operations normally account for about 10 – 20 % of the COD of all tannery effluent.

3.7.5.2 Retanning

A variety of retanning agents is available producing different properties in the final leather product. The most important types are:

- vegetable tanning agents
- syntans, polymeric and resin tanning agents
- aldehydes
- mineral tanning agents.

Several types of retanning agents may be combined to get the desired properties in the leather. Quantities added range from 3 % of shaved weight for clothing leather, up to 15 % for shoe uppers.

Emission

The main environmental problems stem from high COD from incomplete exhaustion of chemicals and non tannins contained in vegetable tanning agents, residual monomers contained in syntans (formaldehyde and phenol) and polymeric tanning agents, chromium from mineral tannages or the tanning process and inorganic salts originating from syntans.

Some of the retanning formulations may also cause dust emissions during handling.

3.7.5.3 Stripping and bleaching

This operation is carried out regularly on vegetable tanned leathers to clear off the excess tanning agent from the leather surface, and to improve the uniformity of the colour of the substrate prior to further processing.

It is optional to strip the leather with sodium carbonate, sodium bicarbonate, borax or oxalic acid at 1 – 4 % of shaved weight. Stripping prepares hides for retanning and dyeing in selected cases.

Sulphuric acid and hydrogen peroxide can be used to bleach hides and skins in preparation for dyeing of pale shades and the removal of stains. Alternatively, sulphites, metabisulphites, hydrosulphate or thiosulphate followed by acidification to release sulphur dioxide can be used.

Chamois leather may be bleached in sunlight or by drumming in a solution of potassium permanganate and sodium bisulphite.

Emissions

The release of sulphur dioxide gas may constitute a risk to human health.

Oxidising bleaching agents have the potential of oxidising chrome (III) to chrome (VI) in the leather.

3.7.5.4 Dyeing

The dyeing process is carried out to produce leathers with a selected uniform shade of colour. Typical dyes for leather are either anionic dyes (acid, direct, sulphur, mordent, reactive and premetallised) or basic dyes.

Reactive dyes, although part of the anionic group of dyes, are not widely used in tanneries due to their method of application. The use of basic dyes is also limited.

From the chemical point of view the dyestuffs are predominantly azo dyes, or anthraquinone dyes. Triphenylmethane dyes may also be used.

Metal complex dyes consist of central metal ion and one or two azo dye ligands. The central ion can be iron, chrome, nickel, copper and cobalt. It is assumed that metal complex dyes containing lead and cadmium are no longer used.

Vegetable dyes are extract of logwood, red wood, fustic or sumac leaves. These dyes can give a range of colours which is restricted when compared to the range provided by other types of dyestuff.

During the dyeing operation, as well as a mixture of various dyestuffs, other chemicals are used, e.g. wetting agents [tan/tm/08/TEGEWA], levelling agents, bleaching agents, shade intensifiers, after-treatments and fixing agents. These products are used to aid the dyeing operation, and they contribute towards improving colour fastness.

The dyeing operation is completed by adding mainly organic acids, e.g. formic or acetic acid; in a few cases mineral acids are used, e.g. hydrochloric acid.

The addition of dyestuff may range from 0.05 % of the shaved weight of the leathers (pale shades), up to 20 % for deep shades (this is up to 10 % of the wet-blue shaved weight or up to 20 % of the dry crust weight). Pigments may also be added to aid the build up of a shade, particularly for white leathers.

The exhaustion of the bath depends on the type of dye used, the tanning agents applied earlier, the nature of the leather and the process parameters used (pH, temperature, time, concentration and agitation).

Emissions

Emissions from the dyeing process occur mainly to waste water. Ammonia emissions to air and residues from dyestuff and auxiliaries, which have to be disposed of, are of comparatively minor importance. Special caution has to be applied to workplace safety in handling the chemicals, in particular with the control of dust.

Dyeing is one of the most expensive processes carried out in the tannery due to the cost of the dyestuffs. Tanneries therefore seek to maximise bath exhaustion. Exhaustion levels in excess of 90 % are typically achieved, with near complete exhaustion being possible under certain conditions.

Chemicals applied in the dyeing process, but not retained in the leather, are released to the waste water. These chemicals not only increase the COD, but may also result in the release of absorbable organic halogens (AOX), particularly when halogen-containing dyes are used. Several halogenated dyestuffs are on the market. Dyes in effluent are difficult to remove and may result in a colouring of the receiving waters. This creates undesirable aesthetic pollution and may have a negative impact on the environment as it could influence the penetration of light in surface waters. Some single substances may have a high negative impact on the environment. For many of the substances used, no assessment is available.

3.7.5.5 Fatliquoring

Fatliquoring is generally carried out after retanning and dyeing. Electrolyte stable fatliquors can be used in pickling or chrome tannage and cationic fatliquors can be used after main fatliquoring and fixation to create a waxy surface or to impart a silky nap on suede. The amount of fatliquoring agent added varies between 3 – 15 % based on shaved weight, with shoe uppers requiring less fatliquor than upholstery [tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/04/Austria, tan/tm/09/UNIDO]. Smaller amounts of fat (1 – 4 %) are sometimes applied during chrome tanning in the tanning bath, enhancing the penetration of the fat and the dispersion of the chrome tanning agent.

Before addition, fatliquors are emulsified. These emulsions are generally oil-in-water emulsion, but in some cases water-in-oil emulsions can be prepared. Emulsifiers are generally incorporated in the fatliquor formulation. Fatliquoring is generally carried out in floats at high temperatures (up to 65°C) in order to maintain the emulsion. Acidification completes the process of binding the product to the leather. The most commonly used chemicals for adjusting the pH of fatliquoring, and therefore controlling penetration and fixation, are ammonia and formic acid.

Stuffing is an old technique used mainly for heavier vegetable-tanned leather [tan/tm/12/Ullmann]. The wet leather is treated in a drum with a warm mixture of molten fat containing also special emulsifiers. The resultant fat content amounts to 20 – 30 % and for further finishing the surface must be degreased. Stuffing agents consist generally of alkaline earth compounds, carbohydrates as well as natural and synthetic mucilaginous substances and preparations thereof [tan/tm/08/TEGEWA].

Agents may be applied in order to achieve particular properties and wear qualities, e.g. water-repellent or water-proof properties, oil-repelling or anti-electrostatic properties, reduced permeability to gas, flame retardant and abrasion reduction.

The surfactants used in wet processes could increase the hydrophilic properties of leather. To correct this, hydrophobic chemicals such as silicones or organic chlorofluoro-polymers

dissolved in organic solvents can be applied. For permanent protection the leather must contain 5 – 10 % of the waterproofing agent.

Emissions

Emissions to waste water from the fatliquoring agents and the impregnating agents contribute to the COD and BOD in the effluent. Most significantly, the discharge of fatliquors is a principal source of oil and grease in the effluent. Furthermore, when chlorinated fatliquors have been used, the effluent may contain AOX.

Emissions to waste water from conventional post-tanning operations	kg/t raw hide
TS	65
SS	7
BOD	14
COD	20 – 30
N-tot	0.8 – 1
NH ₄ ⁺	0.6 – 0.8
Cr	1
Cl ⁻	2 – 5

Table 3.37: Emissions to waste water from conventional post-tanning operations

Source: [tan/tm/11/Nordiske Seminar; tan/tm/30/Renner]

3.7.5.6 Drying

There are a number of ways to remove moisture from leather, each having their specific impact on the final properties of the leather and the surface area yield. Often more than one drying technique may be used to achieve the desired moisture content of the leather.

Generally, leather is first sammed and set before being dried in a drying machine. Drying machines all involve the use of large amounts of energy. Temperatures for drying range between ambient temperature and 100°C, depending on the drying technique employed, the type of leather processed and the drying time allowed for.

Paste drying involves the application of a paste to the leather consisting of a mixture of carbohydrates, cellulose derivatives, albuminous products or synthetic polymers. This paste is used to adhere the grain side to the drying plate during the drying process.

Drying is one of the most energy intensive processes in the tannery, and may account for up to 45 % of total energy consumption. However, it is estimated that the total energy costs do not exceed 3 % of the overall production costs in a tannery. Some tanneries have installed low temperature drying systems to improve the area yield of the leathers produced, and to save energy. Energy saving efforts mainly concentrate on insulating pipes and drying equipment and controlling the temperature and humidity of the air.

3.7.6 Finishing

3.7.6.1 Mechanical finishing operations

Mechanical operations consume energy. Most mechanical operations create noise, both high frequency and low frequency. They may also create vibrations. Dust may also be generated at this stage.

In milling, the leather is treated mechanically in drums to soften the product; in buffing, the surface is abraded. This treatment produces wet or dry leather particles as residues with a high organic content and, if the leather was chrome tanned, a high chrome content. The dust from milling and buffing is exhausted from the workplace. In some tanneries dust is compacted and bricketed, after being collected by various systems (see Section 4.8). Currently, these residues are landfilled.

3.7.6.2 Coating / finish

The different types of finishing processes were mentioned in Section 0

Padding can be carried out manually or by machine. This operation has a relatively low throughput, and requires a high level of manpower. The level of waste will vary, depending on the operators (manual operation).

The spray line is mostly chosen to deliver a smaller quantity of finish onto the leather surface than can be achieved using a roller or a curtain coater. Fine adjustments to the colour of the leather can be achieved more easily using the spray line in the final coats. The leather is fed into chambers to protect the surrounding areas from the over-spray (aerosols, organic solvents). The spray booth must be closed during processing in order to avoid the release of emissions into the working environment. Exhaust air must be abated to meet local emission limits for particulate and organic solvent emissions.

In wet coating aqueous or solvent-based lacquers are applied by spray guns. Waste includes residual finish formulations, sludges from finishes, sludges from air abatement techniques and pretreated organic solvent and heavy metal containing waste water. Assessing the VOC a distinction between the applied solvents according to their toxicity has to be made. Formaldehyde, for example, is used for fixing protein finishes (and ironing wool-on sheepskins) [tan/tm/18/UNEP-Tan]. It is carcinogenic and requires special precautions. Provisions for organic solvent recycling include a careful selection of organic solvents, otherwise recycling can be impossible (see Section 4.1.4).

Computer aided spraying means that automated systems sense the area, either by a mechanical feeler, electric eye or ultrasonic system and control the opening of the guns so that they only spray when the leather is passing directly beneath them. Automated systems can prevent 75 % of the finish being lost as overspray. The technique is widely available in more or less sophisticated versions. Care must be taken that the detection equipment is properly adjusted.

The roller coater is more versatile compared to the curtain coater. More type of finishes can be applied using a roller coater.

Foam coating is a finishing technique rather than a type of application. Foam coating can be applied both by roller coaters and by spray lines. This finishing system is rather new and many tanneries are still experimenting with the technique, and this may be the reason why there is not much data on this technique compared to the others.

Various finishing coats, e.g., waxes and lacquers, can be applied to either side of the leather. Typically leather is finished with a base coat, intermediate coat, and a topcoat. Quantities of surface coats applied to leather range from 0.2 g/m² for sole leather up to 400 g/m² for heavily finished leathers, such as corrected grain, pigmented splits and oily leathers.

The main finishing coats and their components are shown in Table 3.38.

Type of coat	Main components	Additives
Base coats	Water/organic solvent	Waxes
	Pigments/dyes	Surfactants
	Resins	Thickening agents
		Fillers
Intermediate coats	Water/organic solvent	Waxes
	Pigments/dyes	Thickening agents
	Resins	Fillers
Top coats	Water/organic solvent	Waxes
	Solvent based lacquers	Silicon based agents
	Water based lacquers	Matting agents
	Binders	Cross linkers

Table 3.38: Finishing coats: main components and additives

Most water-based products still contain small amounts of organic solvents. Pigment colours are intended to colour the finishing agent, which forms the film coat. The preparations can also contain protective colloids or softening agents. Formaldehyde may be used as a fixing agent for casein finishes or hard-formulated polyacrylate dispersions and for ironing of wool-on sheepskins. The chemicals used in finishing will determine the surface handle and appearance of the leather. [tan/tm/03/UwHB-Abluft, tan/tm/12/Ullmann]

Processes such as padding, plating or ironing are done to achieve the desired final appearance (see Section 0). Sometimes ammonia is used for opening the surface before a finish is applied. After the application of the finish the leather is dried, for example by passing it through a drying tunnel. Drying tunnels are generally integrated in the finishing line, and heating can be done by steam, gas or electricity (infrared).

Emissions

Different emissions arise, depending on the type of chemicals and process used. The main problem with solvent-based coating agents (see Section 3.15) is the emission of volatile organic solvents (VOC) released during and after the coating process. The releases of VOC require special abatement techniques [tan/tm/03/UwHB-Luft]. Furthermore, particulates may be released from the finishing operations. Equipment for wet scrubbing of the exhaust air has become a standard installation in most spraying units in order to eliminate dust particulate and aerosols. Scrubbers create an effluent containing finish mixes and water-miscible organic solvents. Organic solvents that are not water-soluble will be emitted to air. Most countries have emission limits on the amount of organic solvents emitted, expressed either in organic solvent consumption per square meter of leather, or a concentration of organic solvents per cubic meter of air.

Furthermore the toxicity of chemicals, such as formaldehyde, other organic solvents and certain cross-linking agents might constitute a severe problem if they are released to the workplace.

Formaldehyde may be released where protein finishes are used or wool-on sheepskins are ironed.

Residual finish mixes are disposed of according to the particular components of the mix. Residues are sludges containing lacquers from coating, sludge from wet air abatement techniques and paper with lacquers from dry exhaust. These residues are disposed of in appropriate incineration plants [tan/tm/07/Zimpel]. Organic solvents may be recovered and re-used on site or collected for recovery, recycling or incineration off site.

A waste fraction occurs from a final trimming of the coated leather. Currently, this waste is sold to small leathergoods manufacturers, is collected for re-use or is landfilled.

Water-based finishes exist which have low or near-zero concentrations of organic organic solvents. Water-based finishes require longer drying periods than organic solvent-based systems.

Further finishing operations

Fur skins of lamb and sheep can be sheared to obtain special effects [tan/tm/12/Ullmann].

Ironing is used to stretch the pelts and to improve the appearance of hair. Water, to which surfactants can be added, is used as an ironing solution. To achieve special effects formaldehyde together with water-soluble alcohols and acid are used.

4 FÜR DIE FESTLEGUNG VON “BVT” ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN

Rationeller Einsatz von Rohware und Energie, optimale Ausnutzung von Prozesschemikalien, Rückgewinnung und Kreislaufführung von Abfällen und Reststoffen und Substitution von gefährlichen Stoffen sind wichtige Prinzipien der IVU-Richtlinie. Für Gerbereien sind der Wasserverbrauch, wirtschaftlicher Einsatz und Substitution von potenziell gefährlichen Prozesschemikalien sowie Verminderung von Abfall innerhalb des Prozesses in Verbindung mit Optionen für Kreislaufführung und Wiederverwendung die wichtigsten Punkte.

Dieses Kapitel stellt kommerziell verfügbare Techniken mit hoher ökologischer und ökonomischer Leistungsfähigkeit oder Möglichkeiten für eine bessere integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung vor. Sowohl prozessintegrierte als auch End-of-pipe Maßnahmen werden behandelt, wobei allerdings gewisse Überschneidungen zwischen internen Lösungen und externen Minderungsmaßnahmen bestehen. Die Aufzählung der einzelnen Techniken ist nicht erschöpfend, kann aber bei einer Überarbeitung dieses Dokuments ergänzt werden.

Zur Beschreibung der Techniken wurde eine Struktur gewählt, die folgendermaßen aussieht:

- Beschreibung der Technik und ihrer Anwendbarkeit auf neue und bestehende Anlagen
- Vor- und Nachteile
- Wichtigste erreichbare Emissionswerte
- Medienübergreifende Aspekte
- Ökonomische Aspekte
- Referenzanlagen
- Referenzliteratur

Die genannten Punkte sind miteinander verknüpft; Fortschritte in einem Sektor können positive Ergebnisse in einem anderen Sektor nach sich ziehen. Oft sind nachteilige Auswirkungen auf die Umwelt vorhanden, und auch diese müssen betrachtet werden. Die verschiedenen Umweltauswirkungen der besten verfügbaren Techniken werden so weit wie möglich untersucht und verglichen. Die Auswirkungen auf die Umwelt als Ganzes werden in dem Abschnitt „Medienübergreifende Aspekte“ diskutiert.

Für zahlreiche Prozesseinheiten existieren umweltfreundliche Techniken. Eine Technologie ist allerdings nur so effektiv, wie es Betrieb, Wartung und Instandhaltung erlauben. Moderne Technologien erfordern häufig größere Sachkenntnis im Betrieb und einen höheren Chemikalien- und Energieeinsatz. Vieles kann durch gute Betriebsweisen erreicht werden. Manche Verbesserungen beziehen sich nur auf eine spezielle Prozesseinheit. Viele Techniken erfordern Änderungen der gesamten Prozesslinie. BVT muss dann als ein integriertes System von Techniken betrachtet werden.

Für bestimmte Substanzen ist ein vollständiger Ersatz durch ungefährliche Stoffe das Ziel. Das bedeutet z.B. die Verwendung von Stoffen, deren Emissionen leichter zu mindern sind, die für die Beschäftigten weniger toxisch, biologisch leicht abbaubar und nicht akkumulierbar sind. Vor jeder Substitution ist genau zu prüfen, was in den Prozess eingebracht wird. Um gefährliche Substanzen zu vermeiden und/oder zu vermindern, müssen Chemiefirmen und Gerber Informationen über die zu erwartenden Wirkungen neu eingeführter Stoffe auf Produkte und Prozesse liefern.

Ökologische Verbesserungen hängen sowohl von der Marktakzeptanz des Produkts, seinen Spezifikationen und Eigenschaften als auch von der Vermarktungsfähigkeit der Nebenprodukte ab. So kann z.B. ein haarerhaltender Äscher eingeführt werden, um ein weniger belastetes Abwasser zu erhalten, mit dem Vorteil, dass Haare zurückgewonnen werden, die möglicherweise vermarktet werden können.

Die Kosten für Rohware, Prozesschemikalien, Ausrüstung, Optionen für Emissionsminderung und Ablagerung variieren sehr stark. Auf die Kosten von Veränderungen wirken sich sowohl Einsparungen aus, wenn Verminderungsmaßnahmen vermieden werden können, als auch die direkte Amortisierung. Keinesfalls kann von jeder adäquaten Maßnahme zum Schutz der Umwelt erwartet werden, dass sie sich im mikroökonomischen Maßstab der Gerberei auszahlt.

4.1 Substitution von chemischen Substanzen

Die für den Ersatz gefährlicher Stoffe durch weniger schädliche wichtigen Gesichtspunkte können sich ebenfalls abhängig von örtlichen Bedingungen und der Gesetzgebung unterscheiden. Viele der umweltrelevanten oder potenziell umweltrelevanten Stoffe wie z.B. Biozide und Tenside werden nicht überwacht. Für die Risikobewertung von Chemikalien werden in verschiedenen Ländern und von unterschiedlichen Interessensgruppen unterschiedliche Methoden angewendet. In vielen Fällen gibt es zur möglichen Umweltbelastung dieser Substanzen keine oder keine ausreichenden Bewertungen. So ist auch ein Vergleich mit anderen Optionen in den meisten Fällen nicht möglich. Natürlich wurden in der Vergangenheit Diskussionen über einige Stoffe geführt, was dann auch zu gesetzlichen Einschränkungen führte. Zu schwierigeren Entscheidungen führen Fälle, in denen zu wenig über das abzuschätzende Risiko bekannt ist.

	Prozess	Chemikalien und Hilfsmittel [tan/tm/28/BASF]	Substitution	Prozessänderung
WASSERWERKSTATT	Konservierung	Substitution von Bioziden	4.1.5	
		Substitution von Salz	4.2.1.1	
	Weiche	Substitution von Tensiden	4.1.1	
		Substitution von Bioziden	4.1.2, 4.1.5	
	Äscher	Sulfidarmer und sulfidfreier Äscher		4.2.3
	Entkalkung	Ammoniumarme und -freie Entkalkung		4.3.1.1, 4.3.1.2
	Entfetten	Substitution halogener Lösemittel mit halogenfreien Lösemitteln	4.1.2.2	
		Substitution von Tensiden	4.1.1	
		Wässriges Entfetten mit organischen Lösemitteln und nichtionischen Tensiden		4.3.3.1
		Wässriges Entfetten mit nichtionischen Tensiden		4.3.3.2
		Optimieren des Einsatzes organischer Lösemittel beim Trockenentfetten		4.3.3.3
	Pickel	Salzarmer und salzfreier Pickel		4.3.2.4
		Substitution von Bioziden	4.1.5	
GERBUNG	Gerbung	Verbesserte Auszehrung und Fixierung		4.3.4.2
		Chromfreie Gerbstoffe		4.3.4.5
		Substitution von Bioziden	4.1.5	
		Substitution von Tensiden	4.1.1	
		Substitution von Komplexbildnern	4.1.6	
NASSZURICHTUNG	Nachgerbung	Verbesserte Auszehrung und Fixierung		4.4
		Flüssige Nachgerbstoffe mit niedrigem Salzgehalt		4.4
		Auswahl von Polymergerbstoffen		4.4
		Syntane mit niedrigem Phenol- und niedrigem Formaldehydgehalt		4.4
		Harzgerbstoffe mit niedrigem Formaldehydgehalt		4.4
		Auswahl von Aldehydgerbstoffen		4.4
	Färbung	Staubfreie Pulverfarbstoffe	4.4.2	
		Flüssigfarbstoffe	4.4.2	
		Auswahl von Farbstoffen	4.4.2	
		Auswahl von Fixiermitteln	4.4.2	
		Auswahl von Färbereihilfsmitteln	4.4.2	
		Substitution von Tensiden	4.1.1	
	Fettung	Substitution von Komplexbildnern	4.1.6	
		AOX-freie Fettlicker	4.1.2	
		Polymere Fettlicker mit guter Auszehrung	4.1.2	
		Substitution von Tensiden	4.1.1	
	Andere Nachgerbstoffe	Substitution von Komplexbildnern	4.1.6	
		Substitution von Hydrophobierungsmitteln	4.1.2	
ZURICHTUNG	Zurichtung	Substitution von Flammenschutzmitteln	4.1.2	
		Wässrige Zurichtsysteme	4.1.4	4.5.2
		Substitution einzelner organischer Lösemittel	4.1.4	
		Substanzen mit geringem Gehalt an Aromaten	4.1.3	
		Substitution von Schwermetallen in Pigmenten	4.4.2.3	
		Substitution von Bindern und Vernetzern	4.1.3	
		Substitution von Bioziden	4.1.5	

Tabelle 4.1: Optionen für den Ersatz von Chemikalien in den Prozessen der Lederherstellung

Tabelle 4.1 enthält Ersatzstoffe für Chemikalien und Hilfsmittel, die diskutiert werden. In den letzten beiden Spalten werden Kapitelverweise gegeben. Einige Substitutionen ziehen geringfügige Prozessänderungen nach sich oder gelten für verschiedene Prozesseinheiten. Diese Substitutionen werden in Abschnitt 4.1 behandelt. In manchen Fällen sind die Auswirkungen auf den Prozess signifikant oder sehr prozessspezifisch (z.B. ammoniumarme oder ammoniumfreie Entkalkung). Diese werden zusammen mit anderen Techniken im Kapitel der entsprechenden Prozesseinheit diskutiert.

Viele der verwendeten Mittel wie Farbstoffe, organische und anorganische Salze, Beizmittel, Syntane, Nachgerb- und Gerbstoffe werden in Form bestimmter Formulierungen eingesetzt. Viele von ihnen emittieren während der Handhabung, Mischung und Zugabe ins Fass Staub. Ist eine Anwendung der Produkte in staubfreier oder flüssiger Form nicht möglich, sind entsprechende Arbeitsschutzmaßnahmen zu treffen. Zur Reduzierung von Staubemissionen siehe Abschnitt 4.8.

Ein verantwortungsbewusstes Management erfordert die Kenntnis von Stoffen und ihrem Verhalten im und nach dem Prozess. Der Anwender muss die entsprechenden Informationen anfordern, da die Sicherheitsdatenblätter nicht immer ausreichende Informationen über die Umweltrisiken liefern. Wenn nicht anders angegeben, können die Substitutionen in bestehenden und neuen Anlagen durchgeführt werden.

4.1.1 Substitution von Tensiden

Tenside werden in zahlreichen in der Gerberei durchgeführten Prozessen eingesetzt, z.B. in der Weiche, dem Äscher, beim Entfetten, Gerben und Färben. Bedenken gegenüber Tensiden sind hauptsächlich mit ihrer biologischen Abbaubarkeit, der Toxizität ihrer Metaboliten und Ausgangssubstanzen sowie ihrem Potenzial als endokrine Hemmstoffe verbunden.

Bedenken bestehen gegenwärtig gegenüber Alkylphenylethoxylaten (APE), einer Reihe von nichtionischen Tensiden. Ein Abbauprodukt dieser APE ist Octylphenol. Untersuchungen am Rigshospital der Kopenhagener Universität, dem Königlichen Veterinärinstitut sowie der Universität Odense waren die ersten, die einen Zusammenhang zwischen Unfruchtbarkeit bei Menschen und Octylphenol feststellten.

Der in der Lederindustrie am häufigsten eingesetzte Vertreter der APE ist Nonylphenoethoxylat (NPE). Diese Detergentien haben die gewünschten emulgierenden Eigenschaften, ihre schädlichen Umweltauswirkungen sind aber auch gut bekannt. NPEs können zu kürzerkettigen NPEs und Nonylphenol abgebaut werden, die beide toxisch sind. Auch Nonylphenol ist als endokriner Hemmstoff bekannt. Mehrere Länder und Händler haben bereits die Verwendung von NPEs eingeschränkt.

Alkoholethoxylate stellen für die Lederindustrie die Hauptalternative dar.

Ein Fehlen von Daten hat zur Folge, dass viele Tenside nicht bewertet werden können. Es gibt aber Hinweise darauf, dass viele ihrer Vertreter, z.B. lineare alkylierte Benzolsulfonsäuren und quaternäre Ammoniumverbindungen die Ursache für negative Wirkungen auf die Umwelt sind.

Enzyme (Lipasen) können zum Entfetten von Rinderhäuten in der Weiche eingesetzt werden. Dadurch kann der Zusatz von Tensiden zum Emulgieren der Fettsubstanz reduziert werden. In einem (europäischen) Forschungsprojekt zum Entfetten von Schaffellen wurde allerdings gezeigt, dass der Einsatz von Enzymen den Entfettungsprozess stört.

Entfetten mit Tensiden in wässrigem Medium dient üblicherweise dazu, halogenierte und nichthalogenierte organische Lösemittel zu substituieren. Im Allgemeinen werden nur Schaffelle und Schweinhäute entfettet, nicht aber Rinderhäute.

Tenside werden nicht überwacht, selbst dann nicht, wenn Schaumbildung im Ablauf einer Kläranlage ein sichtbares Problem darstellt. Es stehen daher auch nur wenige Werte zu Emissionen und möglichen Auswirkungen zur Verfügung (siehe Abschnitt 3.7.4.3).

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Eliminierung potenziell toxischer endokriner Hemmstoffe. In Spanien werden weitere Untersuchungen mit Nonylphenoethoxylaten und Nonylphenol an Abwasser durchgeführt, das in einer kommunalen Kläranlage biologisch behandelt wird (siehe Abschnitt 3.7.4.3).

Die Substitution organischer Lösemittel durch Tenside in der Entfettung verlagert eindeutig die Kontaminationsrisiken von Emissionen in Luft, Abfall und Boden auf Gewässer. Die Bewertung der Verlagerungswirkungen kann weder quantitativ noch qualitativ durchgeführt werden, da für alle Medien nur unzureichende Daten zur Verfügung stehen.

4.1.2 Substitution von halogenierten organischen Verbindungen

Zum Schutz der Umwelt sind Emissionen adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX) in bestimmten Ländern limitiert. Im Besonderen sind chlorierte organische Verbindungen die Ursache für AOX-Emissionen.

In vielen Fällen ist kein Vergleich mit anderen Optionen möglich, da die eventuellen Umweltauswirkungen dieser Substanzen nicht eingehend untersucht wurden.

4.1.2.1 Halogenierte organische Verbindungen für die Weiche

Chlorierte Alkane können als Konservierungsmittel in der Weiche verwendet werden [tan/tm/15/Reemtsma]. Zur Substitution dieser Biozide siehe Abschnitt 0.

4.1.2.2 Halogenierte organische Verbindungen für das Entfetten

Um halogenierte organische Verbindungen zu substituieren, können entweder nichthalogenierte Lösemittel verwendet oder auf ein wässriges Entfettungssystem umgestellt werden.

Alkylpolyglycolether, Carboxylate, Alkylethersulfate, Alkylsulfate und Sulfonate können halogenierte Lösemittel ersetzen [tan/tm/64/LAWA]. Das Entfetten mit Lösemitteln wird auch dann zu gewissen Emissionen führen, wenn diese wiedergewonnen werden. Lagerung, Handhabung und Transport erfordern spezielle Vorsichtsmaßnahmen, um eine Kontamination des Bodens durch unabsichtlich verschüttete Lösemittel zu verhindern und die Arbeitskräfte vor diffusen Emissionen zu schützen. Maßnahmen wie geschlossene Systeme, Kreislaufführung von Lösemitteln, Emissionsminderungstechniken und Schutz des Bodens sind geeignet, die Emissionen beträchtlich herabzusetzen.

Wo halogenierte Lösemittel eingesetzt werden müssen, sind Emissionsvermeidungs- und -minderungsmaßnahmen spezifisch anzupassen. Diffuse Emissionen aus geschlossenen Entfettungssystemen können minimiert werden, um den Einfluss auf Gesundheit und Sicherheit am Arbeitsplatz sowie Lösemittlemissionen in die Luft, den Boden oder das Abwasser zu minimieren.

Fettabfälle (10 – 20 % des Pickelgewichts [tan/tm/09/UNIDO]), organische Lösemittel und die Filter von der Abluftbehandlung organischer Lösemittel müssen deponiert werden.

Reste fetthaltiger halogenerter Lösemittel, Lösemittel und Abwasser aus dem Entfettungsprozess mit Lösemitteln eignen sich nicht für weitere Behandlungen.

4.1.2.3 Halogenierte organische Verbindungen in Fettungsmitteln, Hilfsmitteln und anderen Chemikalien für die Nasszurichtung

Zur Substitution von Tensiden siehe 4.1.1.

Fettlicker

Die Verwendung AOX-freier Fettungsmittel wird im Wesentlichen durch bestehende Grenzwerte für AOX-Emissionen ausgelöst [tan/tm/09/UNIDO].

Es gibt Fettlicker, die keine Stabilisierung durch organische Lösemittel erfordern, nicht zu AOX beitragen, z.B. Fischöle [tan/tm/04/Österreich, tan/tm/30/Renner], und eine gute Auszehrung aufweisen [tan/tm/28/BASF, tan/tm/06/Europa].

HOC-haltige Fettlicker sind für die Herstellung von Waterproof-Ledern unverzichtbar; mögliche Substitute haben sich noch nicht als ausreichend erwiesen.

Hydrophobierungsmittel

Ähnlich den Fettlickern können auch Hydrophobierungsmittel organische Lösemittel und halogenierte organische Verbindungen enthalten. Einige enthalten Emulgatoren und erfordern eine Fixierung, die am besten mit Aluminium-, Zirkonium-, Calcium- oder Chromsalzen durchgeführt werden kann.

Es sind Hydrophobierungsmittel verfügbar, die keine organischen Lösemittel enthalten und zur Fixierung auch keine Metallsalze erfordern. Dadurch wird der CSB-Wert im Abwasser reduziert und AOX eliminiert.

Die Substitution der Metallsalze als Fixierungsmittel ist jedoch nicht generell möglich, besonders dann nicht, wenn hohe Anforderungen an die Wasserundurchlässigkeit des Leders gestellt werden.

Flammschutzmittel

Flammschutzmittel werden in "dauerhafte" und "nicht dauerhafte" eingeteilt [tan/tm/65/Ohio].

1) Nicht dauerhafte Flammschutzmittel

Die nicht dauerhaften Flammschutzmittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Borax, Ammoniumborat, Ammoniumbromid sowie Borsäure. Die niedrigen Kosten für die Erzielung eines wirksamen Flammschutzes sichern ihre Anwendung in Materialien, die nicht ausgelaugt werden. Bei der Herstellung von Polsterleder, bei denen langdauernde Wassereinflüsse eher unwahrscheinlich sind, werden diese Flammschutzmittel immer wichtiger. Die Environmental Protection Agency (USA) weist darauf hin, dass bei Verwendung in Textilien keine Gründe für Bedenken gegenüber diesen Mitteln erkennbar sind.

2) Dauerhafte Flammschutzmittel

Im Zusammenhang mit Flammschutzmitteln bedeutet Dauerhaftigkeit lediglich einen Widerstand gegenüber dem Auslaugen mit Wasser und in gewissem Maß gegenüber dem Reinigen mit organischen Lösemitteln. Sie wird oft durch entsprechende Vernetzer erreicht. THP, die Verbindung Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium, ist eines der wichtigsten Flammschutzmittel. Bis zur Entwicklung von THP wurde Harnstoffphosphat am erfolgreichsten eingesetzt; andere Verbindungen, z.B. Cyanamid, Ammoniumsulfamat, chloriertes Paraffinwachs oder Antimonoxid werden manchmal damit kombiniert.

In dem Magazin World Leather, November 1999, schrieb Roy Kittmer von Hodgson Chemical Ltd, UK Folgendes über Flammschutzmittel: "Es gibt schon Bewegungen weg von bromierten und antimonhaltigen Flammschutzmitteln. Der Grund dafür sind ihre potenziell toxischen Verbrennungsprodukte. Nachfolgesubstanzen werden sicherlich auf Phosphaten basieren." Demnach werden offensichtlich bromierte Flammschutzmittel immer noch verwendet.

Weitere Substanzen für Nasszurichtungsprozesse

Tenside und Komplexbildner werden als Hilfsmittel eingesetzt. Diese Stoffklassen werden in den Abschnitten 4.1.1 bzw. 4.1.6 behandelt.

4.1.3 Substitution von Bindern und Vernetzern

Harze mit einem niedrigen Gehalt an Monomeren (z.B. Binder) sind als Handelsprodukte erhältlich und werden in der Zurichtung als Ersatz für konventionelle Polymere eingesetzt.

Isocyanate und Aziridine sind extrem toxisch und werden aus diesem Grund in der Lederindustrie nicht als Monomere eingesetzt. In Handelsprodukten können hochmolekulare Stoffe mit Isocyanat- oder Aziridiningruppen enthalten sein, um so im Vergleich zum Monomer die Flüchtigkeit und Toxizität dieser Verbindungen zu senken. Strenge Sicherheitsvorschriften sind im Allgemeinen erforderlich.

Als Alternative können selbstvernetzende reaktive Polymere mit N-methylolamin-Gruppen eingesetzt werden.

4.1.4 Substitution organischer Lösemittel in der Zurichtung

In der Zurichtung werden aus Umweltschutzgründen wässrige Systeme zunehmend bevorzugt [tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup], um organische Lösemittel zu vermeiden und gesetzliche Auflagen zu erfüllen. Zum Aufbringen der Zurichtschichten können verschiedene Techniken angewandt werden (vgl. Abschnitt 4.5.2). Prozesse auf der Basis organischer Lösemittel in geschlossenen Spritzständen und Trockenkanälen, die akzeptable Umweltleistungen ermöglichen, erfordern kostenintensive Behandlungstechniken (vgl. Abschnitt 4.8).

Grundierungen sind im Allgemeinen wässrige Systeme. Werden sehr hohe Anforderungen an die Deckschicht in Bezug auf Reibechtheit, Dauerknickbeständigkeit und Schweißfestigkeit gestellt, können Lösemittelsysteme nicht immer substituiert werden [tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/09/UNIDO]. Polsterleder für den Auto- und den Möbelbereich sind dafür Beispiele.

Der Hauptvorteil wasserlöslicher Lacke besteht in einer beträchtlichen Senkung des Verbrauchs und der Emissionen von organischen Lösemitteln.

Zurichtsystem	Gehalt an organischen Lösemitteln (%) [tan/tm/17/Frendrup]
Mit organischen Lösemitteln verdünnbare Lacke	80 – 90
Mit Wasser verdünnbare Lackemulsion	40
Wässrige Systeme	5 – 8

Tabelle 4.2: Gehalt an organischen Lösemitteln in Zurichtsystemen

Um mit wässrigen und mit lösemittelarmen Systemen die gleichen Eigenschaften zu erzielen, müssen für die Zurichtpolymere häufig Vernetzer verwendet werden. Die Toxizität dieser Stoffe ist problematisch, sie werden aber in Handelsprodukten in einer weniger toxischen (Arbeitsschutz) und weniger flüchtigen Form angeboten. Trotzdem müssen spezielle Maßnahmen ergriffen werden, um Unfälle beim Umgang (Schutzbekleidung) und der Anwendung dieser Produkte zu vermeiden.

Organische Lösemittel werden entweder der Rezeptur für die Zurichtmasse zugesetzt oder sind bereits vom Hersteller in die Zurichtprodukte (z.B. Lacke) eingearbeitet. Bei vielen Zurichtprodukten ist die genaue Zusammensetzung bezüglich Typ und Menge des verwendeten organischen Lösemittels nicht ersichtlich. Die Sicherheitsdatenblätter sind generell die einzige Informationsquelle für den Gerber.

Die Alternative für organische Lösemittel, die durch wässrige Systeme nicht ersetzt werden können, ist die Verwendung von solchen organischen Lösemitteln, die die geringsten Auswirkungen auf die Sicherheit am Arbeitsplatz und die Umwelt haben. Um eine Wiederverwertung zu ermöglichen, sind Mischungen zu vermeiden.

Die wesentlichen Parameter für eine Bewertung von lösemittelhaltigen Zurichtsystemen sind:

- der Typ des verwendeten Lösemittels in Bezug auf seine Toxizität und Möglichkeiten der Kreislaufführung,
- die Wirksamkeit von Minderungsmaßnahmen in allen Prozessen, wo organische Lösemittel verwendet werden können, z.B. auch beim Trocknen und Lagern,
- der Anteil an Kreislaufführung und Wiederverwendung organischer Lösemittel.

Eine minimale Anforderung an die Zurichtung auf der Basis organischer Lösemittel ist das Aufzeichnen des Lösemittelverbrauchs, wobei nicht nur die gekauften Lösemittel, sondern auch die in Zurichtprodukten enthaltenen zu berücksichtigen sind. Das ist der einzig akzeptable Weg zur Berechnung der VOC-Gesamtemissionen, da es in der Praxis nicht möglich ist, diffuse Emissionen zu überwachen. (VOC-Emissionen während der Lagerung des Leders werden auf 10% der eingesetzten organischen Lösemittel, die im Leder verbleiben, geschätzt. Ca. 60% werden im Trockenkanal emittiert. Der Rest wird während der Lagerung emittiert [tan/tm/03/UwHB-Luft p.20]).

Halogenierte Lösemittel werden in Abschnitt 4.1.2.2 diskutiert.

Ein weiterer medienübergreifender Aspekt ist der höhere Energiebedarf beim Trocknen wässriger Zurichtungen.

4.1.5 Substitution von Bioziden

Biozide können in der Weiche, dem Pickel, der Gerbung und den Nasszurichtungsprozessen eingesetzt werden. Halogenierte organische Verbindungen wie Bronopol oder Thiadiazin werden schon lange in Gerbereien verwendet und auch halogenierte Biozide sind noch erhältlich. Natrium- oder Kalium-dimethyldithiocarbamat wird auf Grund seiner geringeren Persistenz und Toxizität als umweltfreundliches Bakterizid angesehen [tan/tm/58/BLC].

BLC berichtet, dass eine Dosis von 0.05 % Bronopol (auf das Rohhautgewicht bezogen) ausreichenden Schutz geben kann. Portugal (CTIC) berichtet über eine Anwendungskonzentration von 0,05 bis 0,1 %, Italien von 0,1 bis 0,5 %, abhängig vom Typ und der Konzentration des Handelsprodukts.

Die Aufnahme der Bakterizide kann mit Hilfe von Dip-Slides eingeschätzt werden. Diese weisen die Anwesenheit von Bakterien in der Flotte nach; die Zahl der Bakterienkolonien sollte auf ein sicheres Niveau absinken und das Bakterizid vollständig genutzt werden.

In Europa verbotene Pestizide können über Häute aus Nicht-EU-Staaten eingeführt werden. Werden solche Häute eingearbeitet, muss der Sicherheit am Arbeitsplatz besonderes Augenmerk geschenkt werden, um Infektionen über Hautkontakt der Arbeiter mit infizierten Häuten zu vermeiden. Mögliche Infektionen schließen auch Anthrax ein, die Wahrscheinlichkeit ist aber äußerst gering.

Die europäischen Gerber sollten kontaminierte Häute und Felle zurückweisen, um so das Einschleppen verbotener Substanzen zu verhindern. Außerdem könnten sie versuchen, ihre Lieferanten zu überzeugen, keine verbotenen Pestizide zu verwenden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Nach Neuber, Leder- und Häutemarkt 6, 1998, kann für den Einsatz von Bioziden die folgende Berechnung angestellt werden.

Ein angenommener Wasserverbrauch von 32 m³/t für die Lederherstellung (IFU, 1995) teilt sich folgendermaßen auf:

Wasserwerkstatt:	20 m ³
Gerbung:	1 m ³
Waschen:	1,5 m ³
Nasszurichtung:	2,3 m ³
Waschen und Reinigen der Anlage	7,2 m ³

Für die folgende Kalkulation wird angenommen, dass die zu gerbenden Partien (100 % Flotte) aus 10 t Haut bestehen und 0,1% Konservierungsmittel mit einem Wirkstoffgehalt von 15% eingesetzt wird; das bedeutet einen Einsatz von 10 kg Konservierungsmittel pro Partie mit 1500 g Wirkstoff auf 10 t Haut (150 mg/kg). 95 % des eingesetzten Wirkstoffs werden von der Haut aufgenommen, d. h. 142,5 mg/kg befinden sich in der Haut und 7,5 mg/l in der Gerbflotte (75 g in der Flotte einer Partie von 10 t).

Beim Waschen und in der Nasszurichtung (zusammen 3,8 m³ Wasserverbrauch) werden 10 % des Wirkstoffs ausgewaschen, d.h. 128,3 mg/kg bleiben in der Haut und 14,3 g Wirkstoff gelangen in das Waschwasser (3,8 m³).

Diese Schätzung ergibt eine Gesamtmenge von 89,3 g Wirkstoff in 32 m³ Abwasser pro Tonne eingearbeitete Haut, was einer Konzentration von 2,8 mg/l entspricht.

Eine unter Praxisbedingungen durchgeführte Messreihe zeigte in einer Wet blue-Gerberei, dass die Wirkstoffaufnahme nach drei Stunden so gut wie vollständig war. Lediglich 5% des Wirkstoffs blieben in der Gerbflotte, und diese Konzentration blieb auch über die weiteren Arbeitsgänge erhalten.

4.1.6 Substitution von Komplexbildnern

Komplexbildner wie z.B. EDTA (Ethyldiamin-tetraessigsäure) and NTA (Nitril-triacetat) gelangen unter Beibehaltung der komplexierenden Wirkung in das Wasser. Neben einer Erschwerung der Abwasserbehandlung haben diese Mittel auch einen nachteiligen Einfluss auf die Umwelt.

EDTA, in einem geringeren Umfang auch das biologisch besser abbaubare NTA, stellen eine besondere Gefahr dar. Mögliche Substitute können DTPA (Diethylen-triamin-pentaacetat) oder PDTA (Propylen-diamin-tetraacetat (beides Aminopolycarbonsäuren) sein, allerdings gibt es keine Information darüber, ob diese Substanzen umweltfreundlicher sind als EDTA. Umweltfreundlichere Alternativen sind EDDS (Ethyldiamin-disuccinat), das biologisch leicht abbaubar ist und MGDA (Methylglycin-diacetat), das ebenfalls leicht abbaubar, aber teuer ist. Auch IDS-Natriumsalz kann eine Alternative darstellen, ist aber möglicherweise nicht wirksam genug (tan/tm/72/UBA). Es gibt keine Hinweise darauf, ob diese Substanzen in Gerbereien verwendet werden.

4.2 Wasserwerkstatt

Die folgenden Tabellen enthalten Verbrauchs- und Emissionswerte für die Wasserwerkstatt.

Rinderhäute	CSB (kg/t)	S ²⁻ (kg/t)	NH ₄ ⁺ (kg/t)	Cl ⁻ (kg/t)
Weiche				60 - 200
Äscher/Enthaarung	80 - 100	5 - 12		
Entkalkung	8 - 10		5 - 10	

Getrocknete Ziegen- und Schaffelle	CSB (kg/t)	S ²⁻ (kg/t)	NH ₄ ⁺ (kg/t)	Cl ⁻ (kg/t)
Weiche				60 - 200
Äscher/Enthaarung	200 - 350	10 - 25		
Entkalkung	15 - 30		6 - 12	

Tabelle 4.3: Abwasserfrachten bei der Einarbeitung von gesalzenen Rinderhäuten und getrockneten Ziegen- und Schaffellen

Quelle: tan/tm/39/Italien

Emissionen in das Abwasser von:	Wasser m ³ /t	BSB mg/l	CSB mg/l	S ²⁻ mg/l
Weiche	2 - 4	1800 - 2300	2500 - 10000	
Äscher Spülen	3 - 8	~3000	17000 - 25000	600 - 4000
Entkalkung/Beize Spülen	1 - 4	800 - 1700	bis zu 10000	50

Tabelle 4.4: Emissionen in das Abwasser von Wasserwerkstattprozessen, Herstellung von Chromleder aus Rinderhäuten

Quelle: tan/tm/37/Deutschland, siehe auch Tabelle 3.18

Eine ideale Lösung für die Verminderung der Auswirkungen von Wasserwerkstattprozessen auf die Umwelt ist das Waschen, Kühlen, Beschneiden, Entfleischen und – wenn notwendig – das Salzen der Häute im Schlachthaus. Ein solches System gewährleistet ein Maximum an Beschneide- und Entfleischabfällen als Rohmaterial für die Produktion von Tiernahrung, denn diese sind noch nicht durch Chemikalien kontaminiert und ihr Wassergehalt ist relativ niedrig. Das Waschen erleichtert das anschließende Entfleischen; das Entfleischen wiederum ermöglicht einen minimalen Einsatz von Konservierungssalz und gleichzeitig eine maximale Wirkung, da das Salz von der Fleischseite in die Haut eindringen kann. So werden keine Chemikalien und keine Energie für Material verbraucht, das nicht zu Leder gearbeitet werden kann.

Bei Schafwolle können 40-50% der Gesamtfracht des Abwassers durch anhaftenden Dung, Urin, Fett, Schmutz u.a. verursacht werden. Es existieren Anforderungen an die Schlachthöfe (EU-Hygienestandards), die besagen, dass nur gewaschene Häute und Felle zu liefern sind. In der Praxis kann ein breites Spektrum von "Sauberkeit" angetroffen werden, abhängig vom Schlachthof und der Jahreszeit. Tiere, die nicht im Stall gehalten werden, sind viel sauberer. Es kommt zu Problemen, weil die Gerber die Häute von verschiedenen Lieferanten mit unterschiedlichen Qualitätsstandards beziehen.

Die Qualität der Häute zeigt eine negative Tendenz. Von 27 % Qualitätshäuten im Jahr 1980 über 17 % im Jahr 1990 beträgt der geschätzte Anteil an der gesamten Weltpopulation im Jahr 2000 nur noch 12% (Quelle: LMC/Philip Hadley, BLC). Nach einer Umfrage in Großbritannien hafteten an 10485 Häuten im Durchschnitt 6 % Dung. Dieser Dung gelangt ins Abwasser und die 60 kg Dung pro Tonne Rohhaut liefern eine Fracht von ca. 12 kg Feststoffen, 3 kg Schwebstoffen, 2 kg BSB, 5 kg CSB und 0,6 kg Gesamtstickstoff nach Kjeldahl [tan/tm/17/Frendrup].

Aus diesem Grunde haben zehn europäische Partner unter dem Dach der COTANCE das FAIR Projekt „Verbesserung der Häute- und Fellqualität“ gestartet. Überblickt man die existierenden Initiativen in Dänemark, Schweden, Neuseeland, Australien, GB und den Niederlanden, zeichnen sich folgende gemeinsamen Erfolgsfaktoren ab [tan/tm/43/World Leather, Mai 1999]:

- Die Lieferkette sollte so kurz wie möglich sein.
- Die Lieferkette sollte in Form von Eigentum, Joint Ventures und/oder Kommunikation integriert sein.
- Absprachen über die Sortierung/den Preis zwischen den Schlachthäusern und dem Anbieter sollten langfristig und stabil sein (z.B. eher monatlich als wöchentlich).
- Der Preis der Häute und Felle sollte von der Qualität abhängen.
- Qualitätsprämien können längere Beziehungen fördern, indem sie zu erhöhtem Wert in der Kette führen und damit für alle Mitglieder der Kette eine höhere Vergütung ermöglichen.

Neben der Verbesserung der Häutequalität kann dieses Projekt letzten Endes auch Wege für eine Verringerung des Abfalls aufzeigen. Es wäre sinnvoll, auch dies zu überwachen.

4.2.1 Konservierung und Weiche

Die folgende Tabelle, die nach verschiedenen Quellen zusammengestellt wurde, enthält Emissionsdaten für die Weiche.

Abwasserbelastung		Beispiele zu Emissionsfrachten von konventionellen Weicheprozessen von gesalzenen Rinderhäuten in kg/t Rohhaut			
		Tan/tm/11/Nordiske Seminar	Tan/tm/39/Italien	Tan/tm/58/BLC	Tan/tm/17/Frendrup
Absetzbare Stoffe	X	15		15	15
CSB	X	40		30 - 50	27
BSB	X	8 - 10		8 - 10	10
Chlorid	+	200 ± 50	60 - 200	200 ± 50	85
Biozide	+				
Tenside	+				
Enzyme	/				
Bemerkungen: X = immer + = oft / = selten					

Tabelle 4.5: Abwasserbelastung der Weiche

In das Abwasser gelangen Salz und andere bei der Konservierung und in der Weiche verwendete Zusätze. Die Hauptverschmutzung wird durch den hohen CSB-Wert und den Salzgehalt verursacht. Andere Probleme können sich durch Gerüche wegen Fäulnis, von Sulfiden und Ammoniak ergeben [tan/tm/16/Spanien]. Bestimmte Bakterizide (Natriumhypochlorit) und bestimmte Tenside können auch zum AOX-Wert des Abwassers beitragen.

Für eine Emissionsminderung in Konservierung und Weiche sind folgende Techniken zu erwähnen:

- Substitution von Salz,
- Verringerung des Salzeinsatzes, wo keine vollständige Substitution möglich ist,
- Rückgewinnung des verwendeten Salzes,
- Umweltfreundliche Behandlung von salzhaltigem Abwasser und festem Abfall (Optionen für Kreislaufführung und Rückgewinnung für Salz oder Abwasser),
- Substitution spezieller Substanzen: Biozide, Tenside, Hypochlorit (siehe Abschnitte 4.1.1 und 4.1.4),
- Optimierung des Wasserverbrauchs und Prozesskontrolle.

Diese Techniken oder Technologien werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Nach der Durchführung der Maßnahmen können folgende Emissionswerte erreicht werden:

Abwasserfracht pro Tonne Rohhaut¹⁾				
	Konventionelle Technologie	Mittelwerte	Verfügbare Technologie	
			Gesalzene Häute	Ungesalzene Rohhäute²⁾
Wasserverbrauch, m³/t	10 ³⁾	6	4	2
Feststoffe gesamt, kg/t	160	125	130	45
Absetzbare Stoffe, kg/t	15	13	10	10
BSB₅, kg/t	10	10	10	12
CSB, kg/t	27	23	23	23
Gesamt-Stickstoff, kg/t	3.8 ⁴⁾	1.5	1.5	2
Chlorid (Cl⁻), kg/t	85	65	55	5
¹⁾ Berechnet auf der Grundlage des Gewichts der gesalzene Rohware ²⁾ Frische oder gekühlte Häute ³⁾ Durch Weichen getrockneter Häute und/oder Spülen mit fließendem Wasser, bis zu 20 m ³ /Tonne Rohhaut ⁴⁾ Schmutzige Häute				

Tabelle 4.6: Erreichbare Abwasserfrachten

Quelle: tan/tm/17/Frendrup.

In den Zahlen dieser Tabelle ist die Verschmutzung der Rohhaut durch Dung nicht berücksichtigt, die z.B. 12 kg Feststoffe, 2 kg BSB₅, 5 kg CSB, 0.6 kg Gesamt-Stickstoff pro Tonne oder mehr ausmachen kann. Bei Verwendung von Tensiden kann die Tensidfracht 10 kg pro Tonne Rohhaut betragen.

4.2.1.1 Substitution von Salz

Substitution von Natriumchlorid durch Kaliumchlorid

Obwohl Kaliumchlorid dem Natriumchlorid chemisch sehr ähnlich ist, führt sein Einsatz nicht zu den gleichen Umweltbelastungen. Während Natrium für das Pflanzenwachstum wichtige Metallionen im Boden verdrängt, ist Kalium ein "essentielles" Mikroelement, das den Boden eher verbessert als schädigt. Die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) in Deutschland vertritt hierzu eine andere Meinung. Sie stellt fest, dass nicht das Kation Natrium oder Kalium Probleme im Vorfluter verursacht, sondern das Anion Chlorid. Obwohl Kalium ein essentieller Pflanzenmikronährstoff ist, sind Wasserorganismen viel empfindlicher gegenüber Kaliumchlorid als gegenüber Natriumchlorid.

Ein Vorteil von Kaliumchlorid ist die Eliminierung der "Rotverfärbung" von Häuten nach üblicher Salzkonservierung. Ein Nachteil ist seine geringere Löslichkeit. Wenn die Temperatur sinkt, wird die in der Haut notwendige Kaliumchloridmenge nicht erreicht und begleitend ist ein Bakterizidzusatz erforderlich.

Medienübergreifende Aspekte: Die Anwendung von Bakteriziden kann notwendig werden.

Ökonomische Aspekte: Die Kosten sind etwa viermal so hoch wie die für Natriumchlorid.

Referenzliteratur: Dr. D.G. Bailey, Eastern Regional Research Centre, USA, World Leather, November 1999.

Trocknen

In Ländern mit relativ niedriger Luftfeuchtigkeit und hohen Temperaturen ist das Trocknen von Fellen eine umweltfreundliche und kosteneffektive Langzeit-Konservierungsmethode, solange entweder Bakterizide mit geringer Umweltbelastung oder gar keine verwendet werden. Unter ungünstigen klimatischen Bedingungen wird das Trocknen von Rohware komplizierter und teurer.

Kühlen und Einarbeiten frischer Haut

Beschreibung: Das Kühlen von Häuten/Fellen wird als umweltfreundliche Kurzzeitkonservierung angesehen. Es beruht auf einer Absenkung der Häutetemperatur auf 10-15°C und wird z.B. in Australien schon seit vielen Jahren angewendet. Wenn die Temperatur auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ gesenkt wird, können die Häute sogar drei Wochen lang gelagert werden, ohne Schaden zu nehmen. Die erforderliche Kühlung hängt von der gewünschten Lagerdauer der Häute oder Felle ab.

Das Kühlen der Häute ist auf verschiedenen Wegen möglich:

- durch Ausbreiten der Häute direkt nach dem Abzug auf einem sauberen Steinfußboden, wobei die Fleischseite Kontakt zum kalten Boden hat,
- durch Untermischen von Eisplatten oder –würfeln in einem Mixer direkt nach dem Abzug,
- indem die Häute direkt nach dem Abzug einen Tank mit glykolgekühltem Wasser durchlaufen und der Lagercontainer mit Eis versetzt wird,
- durch Verwendung von CO₂-Schnee,
- durch Verwendung von Kühlaggregaten während der Lagerung.

Kurzzeit-Konservierungsmethoden haben verschiedene Einschränkungen:

- Das Schlachthaus sollte relativ nah an der Gerberei gelegen sein (nicht Übersee).
- Die Rohware muss so gut wie sofort eingearbeitet werden (je nach Kühlmethode zwischen 1 und 20 Tagen).
- Das Rohmaterial kann nicht auf Vorrat gekauft werden, wenn die Preise gerade niedrig sind.
- Die Transportkosten können wegen des höheren Gewichts (Eis) oder der Kosten für Kühlaggregate höher sein.
- Die Energiekosten können bei einer Lagerdauer von mehr als einer Woche zu hoch werden.
- Das System des Häutesammelns/handels ist in einzelnen Ländern oder Regionen für eine Kurzzeitkonservierung nicht geeignet. Wenn z.B. ein großer Teil der Häute importiert oder exportiert wird, kann diese Methode praktisch oder ökonomisch nicht anwendbar sein.

Alle oben genannten Punkte können gegen eine Kurzzeitkonservierung sprechen, da sie die Preise für die Rohware erhöhen kann. In der Praxis kann das Kühlen in allen Ländern angewandt werden, aber in manchen Ländern ist es weniger kosteneffektiv als in anderen.

Die Kosten für ein Aggregat zur Eisherstellung sind nicht so hoch wie die Investitionen für Kühlaggregate und Kühllager.

Kohlendioxidkühlung erfüllt die Anforderungen kleinerer Schlachthäuser. Die Häute können schnell mit Hilfe einfacher, wirtschaftlicher und effektiver Einrichtungen gekühlt werden, um so Konservierung über mehrere Wochen zu gewährleisten. Die Investitionskosten sind niedrig, weil die meisten Produzenten, bei denen Häute als Nebenprodukt anfallen, über Kühllager verfügen. In ausreichend gelüfteten Räumen stellt das Kohlendioxidgas kein Gesundheits- oder Sicherheitsrisiko dar. Diese Technologie findet in Australien und Neuseeland Anwendung.

Einige der erwähnten Möglichkeiten hängen sehr stark von den örtlichen Bedingungen ab, besonders von der Entfernung zwischen Schlachthäusern und Gerbereien und einem guten Management des Häutelagers. Andererseits können einige Optionen, insbesondere gutes Management, sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen angewendet werden und hängen nicht von örtlichen Bedingungen ab. Die Kühltechniken können Salzkonservierung ersetzen, aber nur wenn die erforderlichen niedrigen Temperaturen aufrecht erhalten werden.

Vorteile des Einarbeitens gekühlter Häute

- Keine Salzfracht im Abwasser aus der Weiche.
- Die Qualität der Häute ist besser, sie sind weicher und haben gleichmäßigere Halspartien, wodurch sie sich leichter arbeiten lassen.
- 1 – 1,5 % Flächengewinn.
- Kein Entsalzen in Entsalzfässern erforderlich.

Nachteile des Einarbeitens gekühlter Häute

- Grün entfleischte Häute lassen sich geäschert nicht so akkurat spalten wie gesalzene Ware.
- Für gespaltene Kernbereiche können wegen restlichen Unterhautbindegewebes nur niedrigere Preise erzielt werden, unabhängig ob Pickelblößen oder Wet blue hergestellt wurden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Eine Reduktion des Salzverbrauchs von nahezu 100 % kann erreicht werden.

Medienübergreifende Aspekte: Das Kühlen von Häuten ist energieintensiv. Abhängig von den bestehenden nationalen tierhygienischen Vorschriften können die Verwendungsmöglichkeiten für Beschneide- und Entfleischabfälle besser sein.

Aus den Niederlanden wird berichtet, dass beim Einarbeiten frischer Haut Bakterizide in höherer Anwendungskonzentration notwendig sind, weil das Abkühlen mehrere Stunden dauert und während dieser Zeit das Bakterienwachstum beginnen kann.

Salz ermöglicht die Entfernung von Proteinen und wird daher dem Weicheprozess in jedem Fall zugesetzt; an Stelle von Salz können Enzyme eingesetzt werden.

Referenzanlage: Gribitsch & Wollsdorf Leder, Österreich, 1999.

Die folgende Information stammt von der Firma Gribitsch & Wollsdorf Leder in Österreich. In Österreich werden 60-70% der Rohware grün eingearbeitet.

Die Transportkosten dieser Gerberei bewegen sich je nach Entfernung zwischen 0,03 und 0,06 DM/kg (entspricht 0,015 und 0,03 €). Grundsätzlich besteht in den Transportkosten kein Unterschied zwischen frischer und gesalzener Ware, da für den Transport frischer (gekühlter) Ware kein Kühlwagen erforderlich ist. Für Entfernungen bis zu 3 Stunden Fahrzeit ist Kühlung nicht erforderlich. Für längeren Transport werden die Häute entweder in Gitterboxen mit einer Schicht von Eissplittern (1-2 Schaufeln) über jeder Haut oder einfach nur in Gitterboxen (ohne Eis) gelagert. Nach dem Eintreffen in der Gerberei werden die Häute in einem Kühlhaus mit einer Kapazität von ungefähr 1200 Haut gelagert.

Bessere Transportmethoden sind nur verfügbar, wenn der Lieferant (Schlachthaus) die Häute vor dem Transport in einem Kühllager bei +2°C lagern kann. Die Häute müssen dabei hängen und dürfen sich gegenseitig nicht berühren.

Für diese spezielle Gerberei beträgt die Entfernung zum Lieferanten bis zu 1500 km und der Transport wird über Speditionsfirmen abgewickelt.

Die Entscheidung, ob die Rohware frisch oder gesalzen eingearbeitet wird, wird sehr stark vom gewünschten Endprodukt bestimmt.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/04/Österreich.

4.2.1.2 Reduktion von Salz

Es existieren verschiedene Möglichkeiten zur Reduktion des Salzeinsatzes. Deren Wahl ist eher eine Frage der Optimierung der Prozessführung und des Chemikalieninputs als ein Einsatz spezieller Techniken.

Reduktion im Schlachthaus/Häutehandel

Obwohl Schlachthäuser und der Häutehandel nicht im Anwendungsbereich dieses BVT-Merkblattes liegen, können die folgenden Informationen nützlich sein. Das ist so zu verstehen, dass Maßnahmen, die andere Industriezweige betreffen, nicht als BVT für Gerbereien definiert werden können.

Beschreibung: Das Waschen, Beschneiden, Entfleischen und Konservieren der anfallenden Häute im Schlachthaus verringert deren Gesamtmasse und führt zu Einsparungen an Konservierungssalz. Das Waschen erleichtert das nachfolgende Entfleischen und gewährleistet einen minimalen Salzverbrauch bei gleichzeitig maximaler Konservierungswirkung, denn das Salz dringt von der Fleischseite in die Haut ein.

In den USA werden 75% der Häute so behandelt und erfordern keinerlei Nachentfleischen in der Gerberei. Dieses System setzt allerdings ein Angebot von verhältnismäßig gleich großen Tieren an die Schlachthäuser voraus; aus diesem Grund ist das auch nur in den USA mit ihren großen Schlachthäusern allgemeine Praxis (1000 bis 10 000 Tiere pro Tag). In den Niederlanden bestand einige Jahre lang eine zentrale Wasserwerkstatt, die aber wegen Unwirtschaftlichkeit geschlossen wurde [tan/tm/17/Frendrup].

Diese Möglichkeit hängt auch stark von den örtlichen Gegebenheiten ab, so z.B. dürfen nicht alle Schlachthäuser Rohmaterial weiterarbeiten.

Da diese Möglichkeit unabhängig vom Standard der Gerberei ist, kann sie sowohl in bestehenden als auch in neuen Betrieben angewandt werden.

Für den Standort neu anzulegender Gerbereien können die Möglichkeiten einer solchen Vorbehandlung im Schlachthaus von entscheidender Bedeutung sein.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Nach in den USA gemachten Erfahrungen kann das Hautgewicht durch diese Behandlung um 18-24% gesenkt werden (3-4% Dung, 5% Beschneide- und 10-15% Entfleischabfälle). Werden 35% Salz auf dieses reduzierte Gewicht berechnet, beträgt das Salzgewicht nur 884 kg statt 1000 kg ohne Vorbehandlung. Die Chloridmenge im Abwasser beträgt dann 108 kg anstatt 122 kg (beide Zahlen basieren auf 1140 kg Frischgewicht) [tan/tm/17/Frendrup]. Daraus resultiert eine Reduktion des Salzverbrauchs um ungefähr 12%.

Medienübergreifende Aspekte: Mit dieser Technik fällt die organische Fracht im Schlachthaus und nicht in der Gerberei an. Rohe Beschneide- und Entfleischabfälle können sofort zurückgenommen und im Schlachthaus wieder verwendet werden.

Chemikalien werden eingespart und infolge dessen nicht in das Abwasser oder den festen Abfall verlagert. Das zu transportierende Gewicht ist geringer.

Referenzanlage: Diese Technik wird erfolgreich in sehr großen Schlachthäusern in den USA eingesetzt.

Ökonomische Aspekte: Um diese Vorbehandlung kosteneffizient zu machen, muss eine große Anzahl von Tieren ähnlichen Gewichts vorhanden sein. Für Schlachthäuser gibt es teilweise spezifische Vorschriften, die diese Vorbehandlung verbieten, z.B. in Deutschland [tan/tm/06/Europa].

Referenzliteratur: tan/tm/18/UNEP, tan/tm/06/Europa, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/58/BLC

Anwendung von Bioziden

Durch den Einsatz anorganischer oder organischer Biozide kann der Salzverbrauch gesenkt werden. Biozide können durch Sprühen, Eintauchen der Haut oder mechanische Systeme wie Fässer oder Mixer aufgebracht werden.

Die Vor- und Nachteile dieser Technik für die Umwelt müssen bewertet werden. Eine Anwendung ist sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen möglich.

Medienübergreifende Aspekte: Ein Vergleich von Salzfrachten im Abwasser und Einsatz von Bioziden muss den Energiebedarf berücksichtigen. Die Nebenprodukte wie Beschneide- und Entfleischabfälle können Biozide enthalten und dürfen daher nicht in der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden.

4.2.1.3 Rückgewinnung von Salz

Beschreibung: Salz kann durch Abschütteln des Überschusses rückgewonnen werden; das kann entweder manuell oder mit Hilfe geeigneter Fässer geschehen. In beiden Fällen werden ca. 8% des Salzgehaltes der Haut entfernt, was 5% der gesamten Salzfracht der Gerberei entspricht.

Bedingt durch die Kontamination des Salzes (Bakterien, organisches Material) kann eine Wiederverwendung problematisch sein; das Salz kann zu schmutzig sein, um ohne Hitzesterilisation im Pickel wieder verwendet zu werden. Das mechanische Abschütteln des Salzes kann die Häutequalität beeinträchtigen, weil die Salzkristalle während der Fassbewegung Kratzer oder Reibstellen auf dem Narben verursachen können. Salz hat einen niedrigen Preis, daher ist ein Wiedereinsatz gebrauchten Salzes auf Grund der hohen Kosten nicht effektiv. Aus all diesen Gründen ist es oft schwer, eine Akzeptanz für diese Technik in Gerbereien zu erreichen. Anwendbar ist sie sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Die Salzemission ist insgesamt auf das in der Rohhaut gelöste Salz beschränkt. Ungefähr 5% des Salzes in den Abwasserströmen wird rückgewonnen. Obwohl das zur Zeit ökonomisch nicht machbar ist, kann das Salz vor seiner neuerlichen Verwendung in der Gerberei, entweder für die Konservierung oder in einem Prozessschritt, sterilisiert, gewaschen und getrocknet werden.

Medienübergreifende Aspekte: Der Hauptnachteil ist das Problem des Deponierens von festem Salz. Das Deponieren von festem Salz ist wegen der hohen Löslichkeit umweltverträglich nicht möglich und in allen EU-Mitgliedsstaaten konsequent verboten.

Ökonomische Aspekte: Die Kosten für die Salzurückgewinnung sind im Vergleich zu den Kosten von frischem Salz außerordentlich hoch.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup

4.2.1.4 Reduktion des Wasserverbrauchs in der Weiche und Wiederverwendung von Salzlaken

Beschreibung: Einige Prozessflotten können wieder verwendet werden, so z.B. das Wasser am Ende der Beize, das zum Spülen und Kühlen der Häute vor dem Pickel eingesetzt werden kann. Dieses Wasser könnte auch für die Schmutzweiche verwendet werden, um den Wasserverbrauch zu reduzieren.

Auch Pickelflotten und Restflotten von hochauszehrender Chromgerbung können wieder verwendet werden, wodurch Salzverbrauch und Emissionen in der Gerberei gesenkt werden (siehe Abschnitte 4.3.2.2, 4.3.2.3 und 4.3.4.3).

Um die aufgefangenen Flotten vor ihrer Wiederverwendung behandeln zu können, müssen Tanks und entsprechende Pump- und Dosiersysteme installiert werden. Die Wasserbehandlung kann das Abtrennen von absetzbaren Stoffen (z.B. mit groben Filtern), die Erhöhung der Konzentration von Wirkstoffen, die Zugabe von Bakteriziden oder frischem Wasser, die Fällung und Wiedergewinnung von Prozesschemikalien, z.B. Chrom beinhalten.

Werden Weichflotten in der Schmutzweiche wieder verwendet, muss der Bakterienkontamination unbedingt Aufmerksamkeit geschenkt werden, und ein Zusatz von Natriumhypochlorit oder Bakteriziden kann notwendig werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Der Wasserverbrauch kann entsprechend dem Anteil wieder verwendeten Wassers gesenkt werden.

Für die Referenzanlage in St. Croce (siehe auch Äscher in Abschnitt 4.2.3.3 und Pickel in Abschnitt 4.3.2.2) wird von 200% Wassereinsparung bezogen auf das Hautgewicht berichtet.

Eine Kombination der Wiederverwendung von Weiche-, Äscher- und Pickelflotten führt in St. Croce zu einer Verminderung von 24-31% bei absetzbaren Stoffen, 25-26% CSB, 98-99% Chrom, 50-57% Sulfid und 40% Chlorid.

Medienübergreifende Aspekte: Bei einer Bewertung der Verlagerungseffekte müssen Biozide betrachtet werden, besonders im Hinblick auf das Abwasser, die Abwasserbehandlung und Auswirkungen auf die Nutzung von Entfleischabfällen in der Talgindustrie [tan/tm/35/BLC].

Referenzanlage: St. Croce, Italien [tan/tm/43/World Leather November 1996].

Ökonomische Aspekte: Etwa 200 Millionen ITL (ungefähr 100 000 €) konnten bei der Abwasserbehandlung dank geringeren Wasserverbrauchs und der Abnahme an absetzbaren Stoffen eingespart werden.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/43/World Leather November 1996

4.2.2 Grümentfleischen

Beschreibung: Das Entfleischen von Häuten nach der Weiche liefert chemikalienfreie feste Reststoffe und erlaubt eine raschere und gleichmäßigere Penetration von Chemikalien in die Haut. Leider ist dieser Prozess schwer durchführbar und birgt Risiken für die Haut, weil Dickenunterschiede wegen ungleicher Haarlängen oder anhaftendem Dung von der Entfleischmaschine nicht erkannt werden. Grümentfleischen erfordert eine Maschine, deren Messer exakt eingestellt sein müssen, um ein nochmaliges Entfleischen nach dem Äscher zu vermeiden.

Grümentfleischen kann auch dann schwierig oder fast unmöglich sein, wenn Dung und Schmutz nicht ausreichend durch Waschen entfernt wurden. In so einem Fall kann das maschinelle Entfernen von Dung erforderlich werden. Haftet eine große Menge getrockneten Dungs an der Haut, kann dessen Entfernung die Häute schädigen [tan/tm/17/Frendrup].

Das Grümentfleischen der Häute kann auch am Schlachthof erfolgen (siehe Beschneideabfälle, S. 15), aber nur dann, wenn die Häute sorgfältig sortiert werden, um Partien gleicher Größe und Dicke zu erhalten. Der Arbeitsgang kann auch nach der Schmutzweiche durchgeführt werden. Wenn bis zu Wet blue gearbeitet wird, kann das Entfleischen auch vor der Weiche stattfinden.

Wird beim Grümentfleischen die Fleischseite nicht sauber genug, kann nochmaliges Entfleischen nach dem Äscher notwendig werden. Mit einem solchen zusätzlichen Arbeitsgang wird das Grümentfleischen zu einer unerwünschten Technik mit signifikanten Nachteilen. Die Einführung des Grümentfleischens kann die Prozessdauer verlängern, denn die Häute müssen zwischen Weiche und Äscher ausgeladen werden. Die Falzspäne werden getrennt von anderen Abfallfraktionen gelagert und können wie Beschneideabfälle von Rohhäuten behandelt werden.

Von dem beim Grümentfleischen verwendeten Wasser kann das Naturfett leichter abgeschöpft werden, wenn kaltes Wasser verwendet wird. Eine Wiedergewinnung wird ungern durchgeführt, da zum Verdunsten des Wassers mehr Energie eingesetzt werden muss. Entfleischabfälle können zu Talg gearbeitet werden, wenn die Gerberei über eine entsprechende Einrichtung verfügt.

Die Technik kann sowohl in bestehenden als auch in neuen Betrieben eingesetzt werden. Ein Nachrüsten ist sicherlich ökonomisch besser möglich, wenn Prozessschritte geändert werden, weil für das Grümentfleischen neue Maschinen installiert werden müssen. Der Referenzbetrieb in Deutschland gibt an, dass Investitionen in Millionenhöhe (DM) für Prozessänderungen und neue Maschinen erforderlich sind.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte und medienübergreifende Aspekte: Anhaftender Dung kann das Grümentfleischen behindern, wenn er nicht vorher durch kräftiges Waschen entfernt wird. Größere Mengen können aber auch so nicht entfernt werden und der Einsatz einer speziellen Vorrichtung zum Dungenfernen vor der Weiche kann notwendig sein.

Die Entfleischabfälle können verkauft werden, es kann aber auch in der Gerberei die Möglichkeit zur Talggewinnung bestehen. Wenn zwischen Grümentfleischen und Entfleischen im Äscher entschieden wird, sollten die Produktspezifikationen des Tierkörperverwerter in Betracht gezogen werden. Obwohl die Qualität von rückgewonnenem Talg aus grünen Häuten besser ist als aus geäscherten, kann ein eventueller Biozideinsatz problematisch sein.

Beim Grümentfleischen (und wenn kein zusätzliches Entfleischen erforderlich ist) sind Chemikalien- und Wasserverbrauch in der Wasserwerkstatt um 10-20% niedriger [tan/tm/58/BLC]. Infolge dessen ist auch das Abwasservolumen vom Enthaaren/Äschern niedriger.

Grümentfleischen führt zu schnellerer und gleichmäßigerer Chemikalienaufnahme in die Haut.

Referenzanlage: Fa. HELLER-Leder, Deutschland

Ökonomische Aspekte: Der Investitionsbedarf für die Änderung von Prozessschritten und neue Maschinen erreicht mehrere Millionen (DM). Geringere Kosten für Chemikalien und höhere Erlöse für die Entfleischabfälle stellen keine ausreichende Rückzahlung der Investitionskosten dar. Der Referenzbetrieb teilt auch mit, dass der Markt für grünentfleischte, geäscherte Haut nicht so gut ist wie für konventionelle eingearbeitete Häute.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/03/UwHB-Stoffe, tan/tm/02/HMIP

4.2.3 Enthaaren und Äschern

Die folgenden Tabellen zeigen Abwasserfrachten von konventionellen und durchschnittlichen Enthaarungs-/Äscherprozessen für Rinderhäute. Auch Schaffelle können durch Abziehen der Wolle "enthaart" werden, aber dafür stehen so gut wie keine Daten zur Verfügung; wenn nicht anders angegeben beziehen sich alle Zahlen auf Rinderhäute.

Typische Abwasserfrachten pro Tonne (geweichte) Rohhaut: Äscher und Enthaarung		
	Konventionelle Technologie ¹⁾	Mittelwert ²⁾
Wasservolumen, m ³ /t	12	9
Feststoffe, kg/t	187	150
Absetzbare Stoffe, kg/t	93	66
BSB ₅ , kg/t	50	40
CSB, kg/t	130	100
Gesamt-Stickstoff, kg/t	5.8	5.8
Ammon-Stickstoff, kg/t	0.4	0.4
Sulfid (S ²⁻), kg/t	8.5	5
Chlorid (Cl ⁻), kg/t	15	15
Naturfett und Öl, kg/t	5	5
Bemerkungen:		
¹⁾ Haarzerstörender Prozess, mit hohen Chemikalienmengen durchgeführt (5 % Kalk, 1.6 % S ²⁻)		
²⁾ Haarzerstörender Prozess mit geringem Chemikalieneinsatz (2 % Kalk, 0.8 % S ²⁻)		

Tabelle 4.7: Abwasserfrachten von Äscher- und Enthaarungsprozessen

Quelle: tan/tm/17/Frendrup

Von Italien stammen Mittelwerte zu verschiedenen Ledertypen aus Rinderhäuten sowie zur Einarbeitung von Ziegenfellen und – in geringerem Maße – zu Schaffellen.

	CSB (kg/t)	S ²⁻ (kg/t)
Rinderhäute	80 - 100	5 - 12
Getrocknete Ziegen- und Schaffelle	200 - 350	10 - 25

Tabelle 4.8: Abwasserfrachten konventioneller Äscher- und Enthaarungsprozesse

Quelle: tan/tm/39/Italien

Techniken zur Emissionsminderung sind:

- Haarerhaltende Technologien,
- Reduktion des Sulfidverbrauchs,
- Kreislaufführung gebrauchter Sulfidflotten,
- Entfernen von Sulfid aus dem Abwasser.

Diese werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

4.2.3.1 Haarerhaltende Technologien

Beschreibung: Für Rinderhäute wurden haarerhaltende Prozesse entwickelt [tan/tm/03/UwHB-Abfall; tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/02/HMIP, tan/tm/12/Ullmann, tan/tm/28/BASF, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/09/UNIDO]. Durch Einstellen der Alkalität und Reduktion des Wirkstoffs wird das Haar aus dem Haarfollikel herausgelöst, ohne dass der Haarschaft oder das Haar zerstört wird. Zur Abtrennung der Haare von der Flotte wird ein Filter verwendet. Der feste Abfall wird deponiert oder – wo möglich – anderweitig als Rohmaterial verwendet. Dieser Teil gelangt nicht in das Abwasser und führt zu einer Reduktion von festen Reststoffen und des BSB. Haare verursachen eine hohe organische Fracht, woraus eine hohe Schlammmenge resultiert.

Verschiedene kommerzielle haarerhaltende Systeme werden angeboten. Obwohl sie nicht für alle Arten Rohware und Lederarten geeignet sind, werden doch schon Leder mit hoher Qualität hergestellt [tan/tm/45/World Leather, November 1999; Carlos S. Cantera, CITEC]. In Italien wird diese Technik bei

Rinderhäuten für Schuhoberleder, Lederwaren und Polsterleder angewendet, nicht aber für Sohlenleder (Rind) oder Ziegenfelle [tan/tm/39/Italien].

Eine haarerhaltende Technologie für Schaffelle, Schwöde genannt, ist das Aufbringen einer halbflüssigen Paste auf der Fleischseite. Diese Paste enthält inertes Material (Kaolin o.a.), Sulfid und Kalk. Die Behandlung wird bei 30°C durchgeführt und dauert einige Stunden.

Der haarerhaltende Äscher ist für Rinderhäute gut bekannt, erfordert aber genaue Prozessführung und Kontrolle. In mehreren europäischen Gerbereien wurde diese Technik eingeführt, z.B. bei der Firma HELLER-Leder in Deutschland. Die Enthaarung wird dort in zwei Schritten durchgeführt. Während normalerweise in einem Schritt Calciumoxid und Natriumsulfid zugegeben werden, werden dort im ersten Schritt 2/3 des Calciumoxid- und Natriumsulfidangebots plus Thioglycolsäure zugesetzt. Die Thioglycolsäure verhindert die Zerstörung der Haare. Nach diesem ersten Schritt werden die Haare mit Hilfe eines Rotationsfilters aus der Flotte entfernt. Das letzte Drittel des Chemikalienangebotes wird anschließend zugegeben, um die Enthaarung zu vollenden. Der Hauptgrund für die Einführung dieser Technik war in dieser Gerberei die mögliche Schlammreduzierung um 15-30%.

Die Firma Elmo Calf AB in Schweden hat Ende 1998 das haarerhaltende Verfahren in ihrer gesamten Produktion eingeführt. Die Bauern in der Umgebung nutzen die Haare als Dünger. Der Hauptgrund für die Abtrennung der Haare über Rotationsfilter war die Senkung des CSB- und des Stickstoffgehalts im Abwasser. Aus den geäscherten Fleischspalten wurde früher Fett gewonnen, auch das führte zu N-Emissionen ins Abwasser. Im Moment wird die Hälfte der geäscherten Spalte in eine Biogasanlage abgegeben. Es besteht die Absicht, das gesamte geäscherte Spaltmaterial dafür zu verwenden, um die N-Emissionen noch weiter zu senken. Diese beiden Maßnahmen – haarerhaltender Äscher und Biogasproduktion aus Spalten – haben die Emission von organischem Stickstoff um 50% und die N_{gesamt} -Emission im Abwasser um 20%, d.h. von 15 kg auf 12 kg N_{gesamt} /t Rohhaut gesenkt.

Diese Techniken können sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Allerdings müssen die Gefäße angepasst werden, um die Gewinnung der Haare zu ermöglichen. Bei manchen Gefäßen kann die Anpassung schwierig sein.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Tabelle 4.9 zeigt Beispiele zur Emissionsreduzierung im Zusammenhang mit haarerhaltenden Verfahren aus verschiedenen Quellen, mit und ohne Kreislaufführung und Filtrieren der Flotte.

Emissionsminderung im Abwasser aus Enthaarung/Äscher	1	2	3
Absetzbare Stoffe		- 80 %	
BSB		- 60 %	
CSB	- 60 %	- 65 %	- 30 – 40 %
Gesamt-Stickstoff	- 35 %	- 57 %	
Sulfid	- 50 %	- 92 %	- 30 – 40 %
Ammonium-Stickstoff		- 25 %	- 20 – 30 %
Bemerkungen: (1) tan/tm/35/BLC; tan/tm/28/BASF (2) tan/tm/17/Frendrup: Haarerhaltender Prozess, mit und ohne Kreislaufführung und Filtrieren der Flotte (3) tan/tm/39/Italien: Haarerhaltender Prozess, mit Kreislaufführung und Filtrieren der Flotten			

Tabelle 4.9: Emissionsminderung bei haarerhaltender Technologie im Vergleich zu konventioneller

Das Schlammvolumen aus der Abwasserbehandlung ist um 15-30% geringer (Mitteilung der deutschen Referenzgerberei). Frendrup [tan/tm/17/Frendrup] berichtet von der Verminderung der Schlamm Trockenmasse auf 100-110 kg pro Tonne Rohhaut.

Die erhaltene Haarmasse bewegt sich zwischen 30-50 kg Trockenmasse /t Rohhaut (Rind) und mehr als 100 kg/t Kalb-, Schaf- oder Ziegenfell [tan/tm/17/Frendrup]. Es ist zwar schwer, eine wirtschaftliche Verwendung für das Haar zu finden, aber es kann als Füllmaterial oder Dünger (langsame Stickstoff-Freisetzung) verwendet werden. Siehe auch Abschnitt 4.7.1.

Medienübergreifende Aspekte: Positive Umweltauswirkungen sind:

- Verminderung der organischen Fracht im Abwasser,
- Verringerung des Schlammvolumens zur Deponierung oder Behandlung,
- Einsparung von Chemikalien zur Abwasserbehandlung.

Wenn es keine Möglichkeit für eine Rückgewinnung gibt, muss zwischen Einsparung für Abwasserbehandlung, Deponierung von Haar (getrennt von Schlämmen aus der Abwasserbehandlung) und verschiedene Chemikalien einerseits und dem Prozess ohne Haarentfernung (hoher BSB-Wert im Abwasser, hohes Schlammvolumen) andererseits abgewogen werden. Als Beispiel dient Abbildung 3.1. Angenommen im haarerhaltenden Verfahren fallen 500 kg Schlamm (40 % Trockenmasse) und 75 kg Haar (auch 40 % Trockenmasse = 30 kg getrocknetes Haar) pro Tonne Rohhaut an. Das führt zu 10 % Abnahme des Schlammvolumens, d.h. 50 kg müssen weniger deponiert werden. Allerdings müssen in Ermangelung anderer Wege 75 kg Haar deponiert werden. Bei einer Schlammreduzierung von 30% (150 kg weniger) und 125 kg Haar (beide mit 40% Trockenmasse; 50 kg Haar erhalten) ist die zu deponierende Masse um 25 kg/t Rohhaut geringer, wenn der Prozess haarerhaltend durchgeführt wird.

Eine haarerhaltende Technologie kann dann nicht sinnvoll einsetzbar sein, wenn einerseits die Deponie die einzige Option für das erhaltene Haar ist und andererseits bei Haarzerstörung der Abbau der hohen organischen Fracht **und** der Schlammanfall kein Problem darstellen, weil der Schlamm behandelt werden kann und z.B. als Dünger eingesetzt wird. Man muss unter Berücksichtigung der jeweiligen Vorteile sorgfältig abwägen.

Referenzanlagen: Igualada (Spanien), Swewi (Dänemark), Fa. HELLER-Leder (Deutschland), Elmo Calf AB (Schweden).

Ökonomische Aspekte: Für die Verwendung des rückgewonnenen Haars gibt es einige wenige Möglichkeiten (siehe Abschnitt 4.7.1). Der Markt ist für die ökonomische Machbarkeit entscheidend und besteht allgemein z.B. für Schafwolle und Ziegenhaar [tan/tm/09/UNIDO]. Werden im haarerhaltenden Verfahren Enzyme eingesetzt, sind die Haare für die Filzproduktion unbrauchbar.

Die Technik erfordert bei bestehenden Betrieben hohe Investitionskosten.

Für den haarerhaltenden Prozess geeigneter Kalk ist teurer.

Referenzliteratur: tan/tm/35/BLC, tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/39/Italien, tan/tm/74/Deutschland, tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/28/BASF, tan/tm/02/HMIP, tan/tm/12/Ullmann, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/43/World Leather November 1998.

4.2.3.2 Reduzierung des Sulfidverbrauchs

Beschreibung: Ein vollständiger Ersatz von Sulfiden als Enthaarungsmittel ist gegenwärtig in der Praxis nicht möglich, wohl aber eine beträchtliche Verminderung [tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/28/BASF]. Die Verwertung von Schafwolle als Nebenprodukt steht einer Reduzierung des Sulfideinsatzes entgegen.

Enzyme und Amine können zur Förderung des Enthaarens und Reduzierung des Sulfideinsatzes verwendet werden [tan/tm/16/Spainien, tan/tm/18/UNEP-Tan, Deutschland (Kommentare)]. Die Haare lassen sich dann mechanisch leichter entfernen.

Zur Verbesserung der Haarentfernung werden Sulfide mit Enzymen kombiniert. Das Haar muss kontinuierlich entfernt werden, damit es nicht in der Flotte gelöst wird. Viele Gerber verwenden keine Enzyme, da das Risiko der Narbenschädigung besteht. Für Schaffelle ist in der Schwöde gegenwärtig kein partieller Ersatz von Sulfiden durch Thiole, Amine oder Enzyme möglich.

Der Prozess muss von chemischen Analysen begleitet werden.

Die Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: CSB und Sulfid können jeweils um 40-70% vermindert werden [tan/tm/39/Italien].

Medienübergreifende Aspekte: Beim Einsatz von Enzymen kann sich der Wasserverbrauch erhöhen, weil ein zusätzlicher Spülvorgang erforderlich ist, um die Enzymaktivität zu blockieren, und das Haar ist für eine Filzproduktion nicht geeignet.

Eine Deponierung des anfallenden festen Abfalls ist problematisch.

Sulfide bieten den Vorteil, nicht nur das Haar anzugreifen, sondern auch die Faserstruktur zu öffnen, was für die Gerbung notwendig ist. Enzyme verfügen nicht über diese Eigenschaft.

Ökonomische Aspekte: In Deutschland (1999) kostet 1 kg Enzymprodukt 2-3 DM (ungefähr 1 – 1,5 EUR); Sulfid dagegen 0,30 – 0,40 DM (ungefähr 0,15 – 0,20 EUR)

Referenzliteratur: tan/tm/39/Italien, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/28/BASF

4.2.3.3 Kreislaufführung gebrauchter Sulfidflotten

Beschreibung: Suspensierte und gelöste Feststoffe beeinträchtigen die Kreislaufführung [tan/tm/17/Frendrup; tan/tm/58/BLC; tan/tm/16/Spanien]. Große Feststoffpartikel können mit Sieben, durch Zentrifugieren und/oder Sedimentieren abgetrennt werden (haarerhaltende Systeme, Abtrennung von Teilchen >1mm). Danach müssen die Flotten analysiert und ihre Konzentration eingestellt werden, bevor sie wieder eingesetzt werden.

Alkalistabile Enzyme können am Ende des Enthaarungsprozesses zugesetzt werden, um die Flotte zu klären (Verhinderung von Trübungen), doch muss dafür gesorgt werden, dass die Enzymaktivität vor dem Wiederverwenden der Flotte gestoppt wird. Kreislaufführung erfordert chemische Analysen und Prozesskontrolle.

Diese Technik wird seit über 10 Jahren in Gerbereien eingesetzt [tan/tm/17/Frendrup: Frankreich (jetzt aber geschlossen), Australien]. Die Flotte kann höchstens 10mal verwendet werden.

Neben Laboranalysen und Prozesskontrolle ist gut geschultes Personal notwendig. Die Lederqualität kann beeinträchtigt werden, wenn der Prozess nicht sorgfältig überwacht wird. Der Erfolg des Enthaarens kann durch organische Substanzen und Salze der eingesetzten Chemikalien, die sich in den wieder verwendeten Flotten anreichern, verringert werden. Für Leder mit sehr hoher Qualität ist eine Kreislaufführung nicht möglich, bei Schaffellen dagegen allgemeine Praxis.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Die wichtigste Auswirkung ist eine Reduzierung der Abwasserfracht und des Wasserverbrauchs. Daher können Chemikalien zur Abwasserbehandlung eingespart werden und die anfallende Schlammmenge wird reduziert. Zwischen 50 und 70% der Flotten (und Chemikalien) können im Kreislauf geführt werden (Mitteilung Italien).

Emissionsminderung im Abwasser	1	2	3	4
CSB im Gesamtabwasser	15 – 40 %	40 %	30 – 40 %	
Gesamt-N im Gesamtabwasser	15 – 40 %		35 %	
Sulfid im Abwasser	50 – 70 %			
Feststoffe gesamt	50 %	50 %		
Sulfidangebot	20 – 40 %		40 %	20 – 50 %
Kalkangebot	20 – 40 %		50 %	40 – 60 %
Wasservolumen	70 %			
Bemerkungen: (1) tan/tm/58/BLC (2) tan/tm/16/Spanien (3) tan/tm/38/Dänemark (4) tan/tm/18/UNEP-Tan				

Tabelle 4.10: Emissionsminderung im Gesamtabwasser durch Kreislaufführung gebrauchter Sulfidflotten

Die nächste Tabelle wurde in Abschnitt 4.2.3.1 bereits vorgestellt

Emissionsminderung im Abwasser von Äscher/Enthaaren	1	2	3
Absetzbare Stoffe		80 %	
BSB		60 %	
CSB	60 %	65 %	30 – 40 %
Gesamt-Stickstoff	35 %	57 %	
Sulfid	50 %	92 %	30 – 40 %
Ammonstickstoff		25 %	20 – 30 %
Bemerkungen: (1) tan/tm/35/BLC; tan/tm/28/BASF (2) tan/tm17/Frendrup: Haarerhaltender Prozess, mit Kreislaufführung und Filtrieren der Flotte (3) tan/tm/39/Italien: Haarerhaltender Prozess, mit Kreislaufführung und Filtrieren der Flotte			

Tabelle 4.11: Emissionsminderung bei haarerhaltender Technologie im Vergleich mit konventionellen Techniken

Medienübergreifende Aspekte: Kalk- und protein- sowie fetthaltiger Schlamm kann nach weiterer Behandlung recycelt, aber im Prozess nicht wieder verwendet werden (siehe Abschnitt 4.7), auch seine Ablagerung ist schwierig.

Die Flotte muss vor einer Kreislaufführung eventuell erwärmt werden. Die Energie dafür und die elektrische Energie für den Prozess werden durch Energieeinsparung in der Abwasser- und Schlammbehandlung ausgeglichen.

Nach jedem Kreislauf erhöht sich die Proteinkonzentration, deshalb können Geruchsprobleme auftreten.

Referenzanlage: Für die Referenzanlage St. Croce, Italien (vgl. Weiche in Abschnitt 4.2.1.4 und Pickel in Abschnitt 4.3.2.2), wird von 200 % Wassereinsparung auf Hautgewicht bezogen berichtet. Ausführliche Daten siehe auch Abschnitt 4.2.1.4.

Ökonomische Aspekte: Chemische Analysen, Prozesskontrolle und gut ausgebildetes Personal sind für einen umweltverträglichen und kosteneffizienten Prozess erforderlich.

Für die Flotte muss ein Behälter installiert werden, der die Analysen und die Wiederverwendung der Flotte ermöglicht.. Das Nachrüsten vorhandener Fässer kann kostspielig sein.

Referenzliteratur: tan/tm/35/BLC; tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/16/Spanien, tan/tm/39/Italien, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/43/World Leather November 1996

4.2.3.4 Vermeidung von H₂S-Emissionen

Beschreibung: Es ist allgemeine Praxis, sulfidhaltiges Abwasser aus der Wasserwerkstatt zum Sulfidabbau separat zu behandeln, um der Bildung toxischen Schwefelwasserstoffs vorzubeugen, der beim Mischen saurer Abwässer mit sulfidhaltigem entstehen kann. (Siehe auch Sulfid-Emissionsprobleme bei der Entkalkung.) Die Behandlung zur Vermeidung einer Schwefelwasserstoffbildung kann in den Prozessgefäßen oder im separat gesammelten Abwasser aus der Werkstatt durchgeführt werden.

Restsulfide in der Entkalkungs- oder Pickelflotte können durch Zugabe von Wasserstoffperoxid, Natriummetabisulfit oder Natriumbisulfit leicht im Fass oxidiert werden. Die katalytische Oxidation von Sulfiden in der Vegetabilgerbung kann auch durch Zugabe der gebrauchten Gerbbühe erreicht werden.

Sulfidentfernung im Abwasser wird durch katalytische Oxidation zu Thiosulfaten und in geringen Mengen zu Sulfat (Belüftung in Anwesenheit von Mangansalzen) durchgeführt. Thiosulfat zerfällt dann in Schwefel und Sulfit und bildet mit diesen Stoffen ein Gleichgewicht. Wasserstoffperoxid ist teuer und wird meist in Kombination mit Belüftung in Anwesenheit von Mangansalzen oder Eisen(II)-salzen verwendet, um Geruchsbildung zu vermeiden.

Sulfide können auch durch Fällung mit Eisen(II)-salzen und anschließende Belüftung entfernt werden. Dabei entstehen Eisen(III)-hydroxid und Schwefel; der schwarze Schlamm färbt sich braun und setzt sich schnell ab. Mit dem Hydroxidschlamm setzt sich auch ein Großteil der organischen Stoffe ab. Eisensalze können entweder zur Behandlung von Mischabwasser oder der Teilströme verwendet werden. Diese Fällung führt zu einem hohen Schlammvolumen und bei ungenügendem Absetzen zur Braunfärbung des Abwassers.

Sulfidoxidation im Fass kann zwar vollständig verlaufen, aber eine Kombination mit Sulfidoxidation in einer speziell dafür vorgesehenen Behandlungsanlage kann erforderlich sein.

Durch Belüftung können die Probleme mit Sulfiden vermieden werden. Die Belüftung kann durch Einblasen von Luft am Boden eines hohen Turms über einen Satz von Düsen oder alternativ über Oberflächen- und Bodenbelüfter erfolgen. Oberflächenturbinebelüfter sind einfach, robust und verstopfen nicht, erzeugen aber viel Lärm. Mangansalze können den einzelnen Partien manuell zugesetzt werden. Auch vollautomatische Systeme zur Sulfidoxidation sind verfügbar.

Durch Hilfsmittel oder eine begrenzte Kerosinzugabe kann das Schäumen reduziert werden.

Die katalytische Oxidation von Sulfiden zu Sulfat ist nicht irreversibel; es werden reversible Verbindungen gebildet, die mit der Zeit wieder zu Sulfiden reduziert werden. Aus diesem Grund wird diese Reaktion für Lagunen für nicht geeignet gehalten. Bei der katalytischen Sulfidoxidation können aminhaltige flüchtige Verbindungen entstehen, die die Ursache für Geruchsprobleme sind.

In der Vegetabilgerbung sollten Aluminiumsalze verwendet werden, weil Eisen mit pflanzlichen Gerbstoffen zu Schwarzfärbung führt.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Die Natriumsulfidkonzentrationen im Teilstrom liegen zwischen 0,6 und 8 g/l. Eine sorgfältige Steuerung des Ablaufs macht Sulfidwerte von 0,5 mg/l im gereinigten Abwasser möglich.

Die deutsche Referenzgerberei, die eine katalytische Sulfidoxidation mit Mangansulfat durchführt, erreicht im Teilstrom Sulfidkonzentrationen <2 mg/l [tan/tm/74/Deutschland].

Medienübergreifende Aspekte: Nach der Sulfidoxidation können die Proteine gefällt und die gebrauchten Flotten bei haarerhaltendem Äscher in Wasch- oder Entkalkungsbädern verwendet werden.

Sulfidoxidation führt zur Bildung von Sulfat. Die Einleitung von Sulfat in die Kläranlage muss eventuell begrenzt werden, weil Sulfate die aus Beton gefertigten Klärbecken schädigen können. Eisensalze verursachen eine Schwarzfärbung des Abwassers und erhöhen das Volumen des anfallenden Primärschlamms. Unter anaeroben Bedingungen kann sich Sulfat in Sulfid umwandeln.

Referenzanlage: Die meisten Gerbereien oxidieren bereits Sulfid im Abwasser.

Kosten und Wirtschaftlichkeit: Eine Kreislaufführung nach der Sulfidoxidation als Wasch- oder Entkalkungsflotte zum Waschen und Entfernen von Proteinen wird für zu teuer gehalten.

Referenzliteratur: tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/58/BLC, tan/tm/74/Deutschland.

4.2.4 Spalten geäschelter Häute

Beschreibung: In den meisten Fällen ist Spalten nach dem Äscher umweltfreundlicher als Spalten nach dem Gerben (blue-splitting).

Im Vergleich zum Spalten von gegerbtem Material oder Crust weist das Spalten geäscherten Hautmaterials einige Vorteile auf:

- Verglichen mit dem Spalten von Wet blue ist die Flächenausbeute wegen der maximalen Lockerung der Häute besser [tan/tm/09/UNIDO].
- Der Chemikalienverbrauch in nachfolgenden Prozessen ist geringer.
- Durch die Reduktion der Gesamtdicke der Haut ist die Prozessdauer kürzer.
- Auf Fleischspalt und Narbenspalt können unterschiedliche Gerbungen durchgeführt werden
- Reduzierung von festem gegerbtem Abfall.
- Bei der Verwendung geäscherten gespaltenen Hautmaterials für die Herstellung von Polster- und Autoleder kann der Vorteil der umweltfreundlicheren CO₂-Entkalkung genutzt werden, denn die Entkalkungsmittel penetrieren in die gespaltene Haut besser.

Andererseits sind geäscherte Häute oft schwerer zu handhaben als gegerbte Häute oder Crustleder und sie lassen sich nicht so genau spalten wie gegerbtes Material. Ein anderer Nachteil ist, dass die Handhabung von Blößen mit einem pH-Wert von 12 mehr Gefahren für das Personal birgt als die Handhabung von Wet blue.

Rinderhäute für die Herstellung von Möbel- oder Autoleder werden typischerweise nach dem Äscher gespalten. Die resultierenden Spalte haben wegen der unterschiedlichen Schwellung im Äscher eine ungleichmäßige Dicke und müssen zum Erzielen der gewünschten Endstärke noch zusätzlich gefalzt werden. Bei der Herstellung von standigem Leder z.B. für Schuhe wird eher im Wet blue gespalten.

Der Fleischspalt des geäscherten Materials kann entweder zu Leder gearbeitet oder zur Herstellung von Kollagenprodukten (Gelatinespalt: Gelatine, Wursthüllen, Hundefutter) verwendet werden. Nationale Vorschriften können die Verwendung von grünen und geäscherten Spalten beschränken, wenn diese Bakterizide, Enzyme oder andere Chemikalien außer Sulfid und Kalk enthalten.

Das Spalten von geäschertem Material oder Pickelblöße, gegerbtem Material oder Crust erfordert unterschiedliche Spaltmaschinen.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Der Verbrauch aller Chemikalien und von Wasser ist geringer, weil nur Teile der Haut behandelt werden. Die Einsparungen an Chemikalien in den Prozessen zwischen Äscher und Falzen sind dem Gewicht des Spaltabfalls direkt proportional [tan/tm/35/BLC].

Medienübergreifende Aspekte: Die Abfallfraktion und die folgenden Optionen der Abwasserbehandlung werden von der Verfahrenswahl beeinflusst, also ob das Material geäschert oder gegerbt gespalten wird. Die Verwendungsmöglichkeiten für gegerbte Spalte, die zu dünn sind um zu Leder gearbeitet zu werden, sind eingeschränkt; und meist müssen diese deponiert werden. Sie können aber für die Herstellung von Dünger oder Lederfaserstoffen verwertet werden, wenn der entsprechende Marktzugang vorhanden ist. In einigen

Mitgliedsstaaten können Verwendungswege für Spalte vorhanden sein, die mit chromfreien Gerbstoffen gegerbt werden.

Häute, die geäschert gespalten werden, erfordern möglicherweise intensiveres Falzen als gegerbte Leder. Das könnte zu einem höheren Anfall an Falzspänen führen. Wenn eine einheitliche und genaue Dickeneinstellung gefordert wird, ist demnach das Spalten im Äscher keine umweltfreundlichere Lösung. Wenn die Häute sehr dünn sind, kann darüber hinaus das Spalten im Äscher zu Ausbeuteverlusten führen. In solchen Fällen kann Spalten von Wet blue zu weniger Abfall führen, da die Spalte zu Leder weiter gearbeitet werden können.

Referenzanlage: Allgemein eingeführt in ganz Europa.

Kosten und Wirtschaftlichkeit: Weil wet blue ein handelbares Zwischenprodukt ist und möglicherweise ein anderer Kunde ungespaltene Haut braucht, sind die Möglichkeiten für manche Gerbereien begrenzt, das Spalten im Äscher einzuführen.

Die Investitionskosten für eine neue Spaltmaschine für geäschertes Material können bei GBP 200000 (1999) (EUR 130000) liegen.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/09/UNIDO.

4.3 Gerbprozesse

4.3.1 Entkalkung und Beize

Beizmittel werden häufig in Pulverform eingesetzt. Der Umgang mit diesen Chemikalien erfordert verstärkten Arbeitsschutz, denn Enzyme können schwere Gesundheitsschäden verursachen, wenn sie eingeatmet werden.

4.3.1.1 CO₂-Entkalkung und Verminderung von Ammoniak

Beschreibung: Kohlendioxid-Entkalkung wird allgemein als praktikable, umweltfreundliche Technik angesehen; die die Umweltbelastung dieses Prozesses wesentlich reduziert. Ein vollständiger Ersatz von Ammoniumsalzen ist bei Rinderhäuten zwar möglich, die Entkalkung kann sich aber bei dickeren Häuten deutlich verlangsamen. Reicht CO₂ allein nicht aus, können ammoniumsalzfreie Hilfsmittel wie z.B. organische Säuren eingesetzt werden. Diese Technik wird bereits angewendet [tan/tm/50/Finnland].

Kohlendioxid ist in Wasser gut löslich und bildet Kohlensäure (schwache Säure), die die gewünschte langsame pH-Senkung bewirkt. Vom Gefäßtyp hängt ab, wie das Kohlendioxid in die Flotte eingeleitet wird. In Fässern kann CO₂ als Gas über eine Düse injiziert oder – vorzugsweise – wenn das Fass mit einer Rezirkulationsvorrichtung versehen ist, dort eingeleitet werden, wodurch eine bessere Durchmischung gewährleistet wird. In Mixer kann Kohlendioxid direkt über eine Lanze eingeleitet werden. In grubenähnliche Gefäße wird CO₂ über ein Rohr eingeleitet [tan/tm/35/BLC, tan/tm/03/UwHB-Abfall]. Der typische CO₂-Verbrauch beträgt 0,75-1,5 Gew. %. Bei dicken oder ungespaltenen Häuten ist der Verbrauch höher und zusätzliche Chemikalien oder eine Verlängerung der Prozessdauer sind notwendig. Bei höheren Temperaturen (32-35°C) läuft die Entkalkung schneller ab, zu hohe Temperaturen können aber die Haut schädigen [tan/tm/50/Finnland].

Die Vorteile der CO₂-Entkalkung liegen darin, dass nur wenig Kontrolle erforderlich ist und das Gas leicht in die Prozessgefäße injiziert werden kann.

H₂S-Freisetzungen kann durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid (0,1-0,2%) oder mit Natriumbisulfit (billiger) vorgebeugt werden. Allerdings setzt Natriumbisulfit Schwefeldioxid frei. Wasserstoffperoxid kann Holz angreifen, es wird deshalb durch Natriumbisulfit ersetzt [tan/tm/17/Frendrup]. Zur automatischen (stöchiometrischen) Dosierung von Wasserstoffperoxid ist ein System entwickelt worden, das sowohl eine H₂S-Entwicklung als auch eine Überdosierung von H₂O₂ vermeidet. Luftfilter mildern Geruchsprobleme.

Im Allgemeinen muss die Entkalkungsdauer verlängert werden [tan/tm/16/Spanien, tan/tm/17/Frendrup]. Bei dicken, ungespaltenen Häuten kann man Beschleuniger [tan/tm/09/UNIDO] oder eine geringe Menge Ammoniumsalze oder organische Säuren verwenden.

Wenn CO₂ als Entkalkungsmittel verwendet wird, kann der pH am Ende etwas niedriger sein (pH 6,7 – 6,9) als bei Ammonsalzen (pH 8,8 – 9,2). Bei sorgfältiger Kontrolle der CO₂-Entkalkung kann der pH am Ende auch zwischen 8,8 und 9,2 liegen. Wenn der pH-Wert am Ende des Prozesses nach oben oder unten von dem für die optimale Aktivität der Beizenzyme empfohlenen pH abweicht, kann in der Beize eine Anpassung durch Verwendung unterschiedlicher Beizenzyme mit optimaler Aktivität im niedrigeren pH-Bereich erforderlich werden [tan/tm/35/BLC].

Die Technik kann sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen für Rinderhäute und in geringerem Maß auch für Schaffelle eingesetzt werden. Bei Schaffellen muss in vorhergehenden Prozessen eine hohe Menge Sulfid angeboten werden, weshalb CO₂-Entkalkung problematisch ist. Die freigesetzte größere Sulfidmenge kann nicht durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid kompensiert werden, die notwendigen Mengen und Kosten sind hoch.

Außer einer möglichen Anpassung des Beizprozesses sind in den späteren Schritten keine Prozessänderungen notwendig. Die Technik ist leicht zu handhaben und kann automatisiert werden. CO₂-Entkalkung erfordert die Installation von Drucklagertanks für CO₂-Gasflaschen und eine Wärmekammer, die von geübtem Personal regelmäßig überprüft werden müssen. Die Technik kann für die Herstellung aller Ledertypen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: CO₂-Entkalkung kann die Stickstoffemissionen eliminieren und die BSB-Fracht senken. Im Vergleich zu konventionellen Techniken mit Stickstoffemissionen von 3,8 kg N/t kann mit Kohlendioxid-Entkalkung 0,02 kg N/t oder weniger erreicht werden. Eine 20 - 30 % ige Abnahme der Gesamt-Stickstoffemissionen und eine 30 – 50 % BSB-Reduktion können im Abwasser der Lederherstellung erreicht werden [tan/tm/50/Finnland]. Zum Vergleich siehe auch Tabelle 3.33.

In Kombination mit haarerhaltender Technologie können Ammoniumeinleitungen von weniger als 750 mg/kg eingearbeitete Haut [tan/tm/09/UNIDO] erreicht werden.

Medienübergreifende Aspekte: Wenn der pH-Wert am Ende der Entkalkung niedriger ist als nach Ammoniumsalz-Entkalkung, besteht das Risiko der H₂S-Bildung. Daher müssen Vorsorgemaßnahmen für den Fall der H₂S-Freisetzung ergriffen werden (siehe Sulfidbehandlung im Äscher).

Die Qualität des Endprodukts ist die gleiche oder besser als mit konventionellen Methoden. Die eingesetzte Chemikalienmenge wird reduziert. Ein Nachteil beim konventionellen Entkalcken ist der Zusatz von Säure in konzentrierter Form, wodurch der pH-Wert lokal stark sinkt, was infolge des Öffnens der Poren zu einer groben Oberfläche führt. Bei CO₂ kommt es nicht dazu, da keine plötzliche pH-Abnahme eintritt, weil es kontinuierlich in niedrigen Dosen oder intermittierend bis zum gewünschten pH-Wert zugegeben wird. Das führt zu einer saubereren Haut ohne vergrößerte Poren. Dadurch werden die Farbstoffe im Färbeprozess besser gebunden. CO₂-Entkalkung verbessert das Entfetten, wodurch weniger oder mildere Tenside verwendet werden können [Tan/tm/50/Finnland].

Referenzanlage: Kohlendioxid-Entkalkung wird in verschiedenen Anlagen in Europa eingesetzt. In Australien haben die meisten Wet blue-Gerbereien diese Technik für ungespaltene Häute eingeführt, wobei mit 1% Ammoniumsalz ergänzt wird. In Finnland setzen neun Betriebe dieses Verfahren ein, zwei von ihnen das AGA-Verfahren; Lapuan Nahka Oy in Lapua und Geson Ab in Kronoby [tan/tm/50/Finnland].

Ökonomische Aspekte: Die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses wird im Vergleich zu Ammoniumsalzen durch verlängerte Laufzeiten und die Kosten für CO₂ und alternative Beize beeinträchtigt [tan/tm/17/Frendrup]. Kosteneinsparungen sind besonders bei der Abwasserbehandlung von Ammonium und CSB möglich. Aus Australien wird berichtet, dass die Einsparungen für Chemikalien zu einer raschen Amortisation der Kapitalaufwendungen führen.

Die Kosten für den laufenden Prozess können etwas höher sein als für die konventionelle Entkalkung. Eine Gerberei, die täglich 25 t Rohhaut einarbeitet, hat einen Investitionsbedarf von 50000 USD (ungefähr 50000 EUR).

Nach einer finnischen Quelle [tan/tm/50/Finnland] erfordert CO₂-Entkalkung nur geringe Kapitalinvestitionen für ein Betonpodest für den Container, Rohrleitungen zu den Gefäßen und eine Einrichtung für die Kontrolle der CO₂-Einleitung in die Gefäße. Der Container wird geleast. Die Prozesskosten sind denen für die konventionellen Entkalkungsmethoden vergleichbar. Hohe Einsparungen können allerdings durch den Ersatz der üblichen organischen Säuren mit CO₂ erzielt werden. Wie weit die Kosten gesenkt werden können, hängt wesentlich von der Größe der Gerberei, den bis dahin üblichen Chemikalien und ihren Kosten sowie der Art des Kohlendioxidangebots ab. Die Prozesskosten erhöhen sich nicht. Die Amortisationsdauer wird auf 1-2 Jahre geschätzt.

Referenzliteratur: tan/tm/35/BLC, tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/16/Spanien, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/43/World Leather November 1996, tan/tm/50/Finnland.

4.3.1.2 Substitution von Ammoniumsalzen durch organische Säuren

Beschreibung: Borsäure, Magnesiumlactat, organische Säuren wie Milchsäure, Ameisen- und Essigsäure oder Ester organischer Säuren können ammoniumhaltige Mittel ersetzen. Der Vorteil ist eine Reduzierung der Ammoniumfracht im Abwasser.

Die Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Positive Auswirkungen auf die Hautqualität sind zu beobachten.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Reduzierung von Stickstoff im Abwasser.

Medienübergreifende Aspekte: Diese Mittel erhöhen die CSB-Fracht des Abwassers [tan/tm/17/Frendrup]. Für einen Vergleich von Ammoniumersatz im Abwasser mit CSB-Werten und Wirkungen der verschiedenen erwähnten Ersatzstoffe stehen keine Angaben zur Verfügung.

Im Folgeprozess ist es möglich, weniger Beizmittel einzusetzen.

Ökonomische Aspekte: Die anorganischen Ammoniumsalze sind billig und effektiv (ca. 10 DM /t Haut, 1999; das sind ungefähr 5 EUR /t Haut). Organische Mittel sind teurer (ungefähr 50 - 70 DM /t Haut, 1999; das sind ungefähr 25 - 35 EUR /t Haut). Die ökonomische Machbarkeit muss so für jeden Einzelfall analysiert werden.

Referenzliteratur: tan/tm/28/BASF S. 1/7

4.3.2 Der Pickel

4.3.2.1 Optimieren der Flotte

Beschreibung: Eine kurze Flotte reduziert den Salzverbrauch für das Pickeln, den Wasserverbrauch und damit das anfallende Abwasservolumen. Die Flotte kann auf 50 – 60 % reduziert werden, was einen Wasserbedarf von 0,5 – 0,6 m³ pro Tonne entfleischte Haut bedeutet [tan/tm/09/UNIDO]. Italien gibt als Eckwert 100 % Pickelflotte an, es werden aber auch 50-80% Flottenvolumen erreicht. Spanien berichtet über ein erreichbares Flottenvolumen von 60%, um den Salzverbrauch zu reduzieren.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Nicht alle vorhandenen Prozessgefäße wie z.B. Haspeln oder Fässer mit schwachen Motoren sind für das Kurzflottensystem geeignet. Auch sind einige Ledertypen für Prozesse mit sehr kurzen Flotten nicht geeignet, da sie durch die mechanische Bewegung geschädigt werden können.

Referenzliteratur: tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/58/BLC

4.3.2.2 Kreislaufführung der Pickelflotte

Beschreibung: Eine Kreislaufführung der Pickelflotte senkt die Salzmenge und das Abwasservolumen. Ein geeigneter Tank oder Container dient dem Sammeln und der Lagerung der Pickelflotte. Bevor die Flotte wieder verwendet werden kann, müssen verschiedene Analysen und Einstellungen, z.B. des Salz- und Säuregehaltes durchgeführt werden. Wird ein Fungizid verwendet (z.B. TCMTB), muss Fungizid zusätzlich zugesetzt werden, um einen wirksamen Schutz vor Schimmelbefall zu erreichen. Die Anzahl der möglichen Kreislaufzyklen kann erhöht werden, wenn vor der Wiederverwendung und Lagerung der Flotte Fett entfernt wird und größere Teilchen abfiltriert werden.

Der Prozess erfordert genaue analytische Kontrolle durch geübtes Personal. Bei ungenügender Kontrolle und zu starker mechanischer Einwirkung kann die Qualität des Leders, besonders von Anilinleder, beeinträchtigt werden.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden, am besten dann, wenn Pickeln und Gerben in getrennten Flotten durchgeführt werden. Bei Rinderhäuten wird die Pickelflotte im Gerbprozess wieder eingesetzt (z.B. Deutschland und Spanien). Hierbei könnte im Falle hochauszehrender Chromgerbung die gebrauchte Chromflotte dem Pickel zugegeben werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte:

Salzeinsparungen bis zu 80% sind möglich. Die Verminderung des Säureverbrauchs liegt zwischen 10 und 25%, wobei mehr Ameisensäure als Schwefelsäure eingespart wird.

Referenzanlage: Für die Referenzanlage St. Croce, Italien (vgl. Weiche in Abschnitt 4.2.1.4 und Äscher in Abschnitt 4.2.3.3) werden 50 % Wassereinsparung auf Hautgewicht angegeben. Ausführliche Angaben zu Umweltleistungen und wirtschaftlichen Einsparungen sind in Abschnitt 0 dargestellt.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/16/Spanien, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/43/World Leather November 1996

4.3.2.3 Wiederverwendung von Chromgerbflotten im Pickel

Beschreibung: Gebrauchte Flotten vom folgenden Chromgerbprozess können im Pickel verwendet werden, wenn die Auszehrung des Chrombads hoch genug ist (siehe Abschnitt 4.3.2.2). Der Vorteil besteht in einer Reduktion von Salzverbrauch und -fracht im Abwasser. Weitere Einzelheiten siehe Chromgerbung in Abschnitt 4.3.4.3.

Referenzliteratur: tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/28/BASF

4.3.2.4 Salzfreier/salzarmer Pickel

Beschreibung: Salzfreie Systeme auf der Grundlage nichtschwellender polymerer Sulfonsäuren sind verfügbar [tan/tm/28/BASF]. An anderer Stelle [tan/tm/30/Renner] wird die Möglichkeit eines partiellen Ersatzes von Salz durch aromatische Sulfonsäuren angegeben.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Chlorid und Sulfat im Abwasser sind bis auf 1kg/t Rohhaut gesenkt.

Die Auszehrung im folgenden Gerbprozess wird verbessert.

Medienübergreifende Aspekte: Die Bewertung von (aromatischen) Sulfonsäuren in Bezug auf ihre Umweltrelevanz verglichen mit Salz ist unklar; wahrscheinlich erhöht sich der CSB-Wert.

Referenzliteratur: tan/tm/28/BASF, tan/tm/30/Renner, tan/tm/17/Frendrup

4.3.3 Entfetten

Techniken für Emissionsminderungen beim Entfetten sind:

1. Ersatz von Tensiden auf NPE-Basis durch solche auf Basis ethoxylierter Alkohole,
2. Ersatz halogener organischer Lösemittel durch nichthalogenierte, die nicht zum AOX beitragen,
3. geschlossene Maschinen (Trockenreinigungsmaschinen) mit entsprechenden Emissionsminderungsmaßnahmen für organische Lösemittel (siehe auch 3.7.4.3).

Um Schlussfolgerungen ziehen zu können, ob der Ersatz von organischen Lösemitteln in der Entfettung durch wässrige Entfettungssysteme zu besserer Umweltverträglichkeit führt, reichen die vorliegenden Informationen nicht aus. Ohne weitere Informationen ist es schwer, die Umweltauswirkungen organischer Lösemittel mit denen von Tensiden zu vergleichen.

4.3.3.1 Wässriges Entfetten von Schaffellen mit organischen Lösemitteln und nichtionischen Tensiden

Zum Entfetten enthaarter Schaffelle in Fässern verwendet diese traditionelle Methode Petroleum oder Benzin in Kombination mit einer geringen Menge an nichtionischen Tensiden (siehe auch Abschnitt 3.7.4.3).

Waschwässer vom Entfetten mit organischen Lösemitteln enthalten sowohl ungefähr 5-10% Salz als auch Spuren organischer Lösemittel, das Wasservolumen kann zwischen 300 und 600% bezogen auf das Gewicht der Pickelblößen betragen. Dieses Abwasser ist sehr schwer zu behandeln.

Die Petroleum-/Benzinmenge kann 20% bezogen auf das Äschergewicht ausmachen. Nicht mehr als 60% Petroleum können nach Destillation im Kreislauf geführt werden. 20-40% gelangen in die Kanalisation und können sehr gefährlich werden. Die Menge an Nonylphenoethoxylaten ist relativ niedrig (2 – 3 % insgesamt).

Diese Technik des wässrigen Entfettens mit organischen Lösemitteln und Tensiden, wurde in Spanien vor 10 Jahren durch wässriges Entfetten mit nichtionischen Tensiden ersetzt [AIICA].

Referenzliteratur: tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/09/UNIDO, AIICA

4.3.3.2 Wässriges Entfetten von Schaffellen mit nichtionischen Tensiden

Das wässrige Entfetten erfordert die Verwendung mehrerer Flotten (insgesamt bis zu 1000%) mit warmem Wasser (bis zu 60°C) sowie den Einsatz von 3-10% nichtionischer Tenside, je nachdem welches Tensid verwendet wird. Diese Entfettungsart wird bei enthaarten Schaffellen eingesetzt, siehe auch Abschnitt 3.7.4.3.

Es muss darauf geachtet werden, dass die Tenside biologisch leicht abbaubar sind und für die Umwelt kein unannehmbares Risiko darstellen. Nonylphenoethoxylate (NPE) werden in Gerbereien in ganz Europa noch verwendet, wenn sehr fetthaltige Felle entfettet werden müssen. Bis heute gibt es dafür keinen Ersatz, der einen Restfettgehalt von 2-5% erreicht (Italien).

Entfetten in wässrigem Medium erfordert exakte Prozesskontrolle und analytische Messungen, um sicherzustellen, dass der Gehalt an Naturfett am Ende des Prozesses unter 5% und der Gehalt an freien Fettsäuren unter 1% liegt. Höhere Anteile freier Fettsäuren können zu Fettausschlägen auf dem Leder führen. Ein Fettgehalt von unter 2% im Halsbereich, wesentlich für die Herstellung von Anilinleder, ist nur unter Einsatz von NPEs erreichbar (Spanien).

Wird das Entfetten in einem Mixer durchgeführt, besteht die Gefahr, dass die Felle sich verwickeln, so schlechter entfettet werden und zu ungleichmäßiger Vorgerbung führen.

Wird Leder hydrophobiert, müssen Tenside vollständig von der Oberfläche entfernt werden, da hohe Tensidkonzentrationen zu Problemen führen können.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte:

Siehe Abschnitt 3.7.4.3. Wenn die erste Flotte (1,5 - 2 l/Fell) durch Brechen der Fettemulsion und Temperaturerhöhung auf bis zu 90°C separat behandelt wird, können 60-80% des CSB eliminiert werden. Wenn nach dieser Behandlung eine übliche chemisch-physikalische Behandlung durchgeführt wird, betragen die erreichten Werte (vor der biologischen Behandlung) 190 µg/l NP and 250 mg/l NPE. Bei der biologischen Abwasserbehandlung werden Werte von 25 µg/l NP und 6 mg/l NPE erreicht. Ungefähr 90 % der NP and 98 % der NPE können in der biologischen Abwasserbehandlung eliminiert werden. Berücksichtigt man, dass NP Abbauprodukte von NPEs sind, ist die Abbaurate für NP sogar noch höher. Die Daten zeigen, dass NP in einem gewissen Maß in einer dafür vorgesehenen Abwasserbehandlungsanlage abgebaut werden können.

Medienübergreifende Aspekte:

Beim Entfetten mit Lösemitteln kann die Fett-in-Lösemittel-Emulsion abgetrennt und als Teilstrom behandelt werden. Beim Entfetten in wässrigem Medium bildet sich eine Fett-in-Wasser-Emulsion, die zu einer hohen CSB-Fracht im Abwasser führt. Fettemulsionen können gebrochen werden, um Fett von Wasser zu trennen und den CSB des Abwassers zu senken, wie oben erklärt.

Beim Entfetten mit Lösemitteln haben sich geschlossene Arbeitsgefäße als ausreichend für leicht zu erreichende und zuverlässige Ergebnisse erwiesen, und die Toleranz gegenüber wechselnden mechanischen Einflüssen scheint größer zu sein als bei wässrigen Methoden. Wie bereits früher erwähnt stehen nicht genug Angaben für die Schlussfolgerung zur Verfügung, ob die Substitution von Lösemitteln durch wässrige Entfettungsmittel, besonders wenn NPEs verwendet werden, zu größerer Umweltverträglichkeit führt.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, AIICA

4.3.3.3 Optimieren der Verwendung organischer Lösemittel bei der Trockenentfettung von Schaffellen

Beschreibung: Zum Entfetten von Schaffellen mit Wolle werden verschiedene chlorierte aromatische und aliphatische Verbindungen verwendet. Je nach Lösemittel oder Mischung sind die wichtigsten Punkte, die betrachtet werden müssen, die Toxizität, Entflammbarkeit, Vorbeugung von Explosionen und Emissionen in Luft (VOC) und Boden.

Das Trockenentfetten von Schaffellen mit Wolle wird üblicherweise in geschlossenen Maschinen mit Minderungstechniken für Emissionen in Luft und Wasser (z.B. Aktivkohlefilter) durchgeführt und das gebrauchte Lösemittel wird automatisch destilliert und wieder verwendet. Allerdings entstehen immer diffuse Emissionen. Ein gewisser Anteil chlorierter Lösemittel kann rückgewonnen werden, aber es fallen immer Reste (gefährlicher Abfall) mit Fett, Lösemittel und Wasser an, die schwer aufbereitet werden können.

Die Destillation kann bei Verwendung von nur einem Lösemittel leicht durchgeführt werden, sie wird aber zunehmend schwieriger oder sogar unmöglich, wenn Mischungen organischer Lösemittel vorliegen.

Lösungen zum Ersatz chlorierter Lösemittel beim Entfetten wurden entwickelt, aber in Portugal ist ihre Leistung in einigen Fällen (z.B. Australische Merino-Schaffelle) nicht ausreichend, um ökonomisch durchführbar zu sein. Mit Systemen auf wässriger Basis ist es wegen der Menge an Naturfett im rohen Fell sehr schwer, ausreichende Ergebnisse beim Entfetten zu erzielen. In Portugal wird zum Entfetten von Merino-Schaffellen Perchlorethylen verwendet. Dort wurde ein CRAFT-Projekt mit dem Ziel gestartet, organische Lösemittel zum Entfetten von Wollschaffellen zu ersetzen. Das Projekt läuft über 21 Monate, Ergebnisse sollten Ende 2000 vorliegen. Auf jeden Fall wird Perchlorethylen in Portugal in speziellen Anlagen eingesetzt, in denen das Lösemittel im Kreislauf geführt wird, nachdem es vom Fett getrennt wurde (Wiederverwertung des Fettes ist ebenfalls möglich).

Wichtigste erreichbare Emissionswerte:

Über 80% des organischen Lösemittels können in geschlossenen Systemen rückgewonnen werden. Die Reste können für weitere Verarbeitung, z.B. die Produktion von Talg oder Fettlickern für die Lederindustrie gesammelt werden [tan/tm/09/UNIDO]. Wenn die Entfettungsanlage gut geplant ist und gewartet wird, entstehen keine oder sehr geringe Emissionen von organischen Lösemitteln (Kommentare von Portugal).

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden.

Medienübergreifende Aspekte:

Reste organischer Lösemittel mit Fett fallen an. Ist keine Kreislaufführung oder Wiederverwertung der enthaltenen Stoffe möglich, müssen sie verbrannt werden. Nichthalogenierte Lösemittel können in verschiedenen Verbrennungsanlagen behandelt werden, halogenierte dagegen nur in technisch ausgereiften Anlagen.

Lagerung und Umgang mit halogenierten und nichthalogenierten Lösemitteln erfordert spezielle Vorrichtungen und Vorsorgemaßnahmen. Diese Maßnahmen haben das Ziel, Emissionen in Luft und Boden zu reduzieren, um einer Kontamination von Boden und Grundwasser vorzubeugen und einen Schutz vor Feuer und Explosion zu gewährleisten. Boden- und Grundwasserkontaminationen mit halogenierten Lösemitteln sind in vielen Mitgliedsstaaten sogar bei sehr kleinen Anlagen anzutreffen, was die Ursache für schwerwiegende Umweltbedenken und für extrem hohe Sanierungskosten ist.

Referenzliteratur: tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/09/UNIDO, AIICA

4.3.3.4 Abtrennung von Naturfett aus Schaffellen und seine Wiederverwertung als technisches Fett

Beschreibung: Es ist vorteilhaft, Entfettungsbäder von anderen getrennt zu sammeln. Das Fett kann für die Produktion von technischem Fett wieder verwertet werden. Die getrennte Behandlung kann auch für die Behandlung des Abwassers von Vorteil sein, weil Fett, organische Lösemittel und Tenside den CSB erhöhen.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden.

4.3.4 Gerbung

Die Gerbung kann mit verschiedenen Gerbstoffen durchgeführt werden. Ungefähr 90% der Leder werden allerdings mit Chromsalzen gegerbt. Ein anderer gut bekannter Prozess ist die Vegetabilgerbung. Im Folgenden werden Techniken zur Verbesserung der Chromgerbung beschrieben; für die Vegetabilgerbung stehen Daten nur beschränkt zur Verfügung.

In der Beschreibung der Techniken wird die Vegetabilgerbung aus zwei Gründen nicht als Alternative zur Chromgerbung angesehen. Zum einen handelt es sich um zwei völlig verschiedene Prozesse, in denen unterschiedliche Produkte hergestellt werden. Zum zweiten wurden diesbezügliche Untersuchungsergebnisse von Trommer und Kellert im Juni 1999 im Leder&Häute Markt veröffentlicht [tan/tm/54/Trommer]. Anhang I.1 enthält eine englischsprachige Zusammenfassung dieses Projekts. In diesem Forschungsprojekt wurden Umweltauswirkungen verschiedener Gerbmethoden untersucht; vier Standardprozesse für Möbelleider wurden in halbtechnischem Maßstab verglichen. Folgender Schluss wurde gezogen:

"Die Ökobilanz zeigt, daß der Verzicht oder das Hinzufügen eines bestimmten Hilfsmittels (Gerbstoff) kein hinreichendes Kriterium für eine umweltfreundliche beziehungsweise umweltschädliche Gesamteinschätzung des Produktes oder des Prozesses ist. Das Projekt verdeutlicht weiter, daß ökologische Verbesserungen niemals gleichzeitig auf allen Gebieten (Abwasser, Schlamm, Abfall) erreicht werden können. In der Qualitäts- und Kostenbeurteilung zeigte keines der geprüften alternativen Verfahren Vorteile gegenüber der Kontrollgruppe. Ebenso waren keine durchschlagenden Verbesserungen in der Wirkung der getesteten umwelttechnischen Maßnahmen erkennbar. Bei den umfangreichen experimentellen Arbeiten wurden Nachteile der alternativen Gerbarten sichtbar, wie sie für die Chromgerbung nicht bekannt sind. In der Praxis kann davon ausgegangen werden, daß einem chromgegerbten Leder, welches im Sinne von 'Best Available Techniques' nach den modernsten Verfahren, einschließlich aller umwelttechnischen Maßnahmen, hergestellt wurde, durchaus das Prädikat umweltschonend zugebilligt werden kann. Für beliebige Lederartikel stellt somit die Angabe der Gerbart für sich allein noch kein ökologisches Qualitätskriterium dar. Soll neben der Prüfung auf Gebrauchswert, Hygiene und Schadstoffe auch ein Prädikat der Umweltverträglichkeit vergeben werden, ist eine unabhängige Bewertung der konkreten Technologien und Produktionsbedingungen unvermeidlich."

In diesem BVT-Merkblatt ist ein Vergleich der Chromgerbung mit anderen mineralischen Gerbstoffen nicht möglich, weil die Umweltauswirkungen der letzteren nicht im Detail untersucht wurden.

Folgende Techniken werden im Zusammenhang mit der Chromgerbung diskutiert:

1. Erhöhung der Effizienz der Chromgerbung
2. Hochauszehrende Chromgerbmethoden
3. Kreislaufführung gebrauchter Chromflotten
4. Chromrückgewinnung durch Fällung und Abtrennung
5. Vorgerbung mit chromfreien Mitteln – Wet white

Auch die Vegetabilgerbung und die Verwendung anderer Gerbstoffe wird diskutiert.

Die folgenden Tabellen zeigen Emissionsdaten für die Chrom- und die Vegetabilgerbung. Quelle: tan/tm/17/Frendrup.

	Konventionelle Technologie ¹⁾	Mittelwerte ²⁾	Verfügbare Technologie ³⁾
Wasserverbrauch, m ³ /t	4	1	0.5
Feststoffe gesamt, kg/t	225	175	80
Absetzbare Stoffe, kg/t	7	7	7
BSB ₅ , kg/t	3	3	3
CSB, kg/t	7	7	7
Gesamt-Stickstoff, kg/t	1	1	0.5
Ammonium-N, kg/t	0.5	0.5	0.1
Chrom (Cr), kg/t	9	5.2	0.1
Chlorid (Cl), kg/t	70	60	28
Sulfat (SO ₄ ²⁻) kg/t	45	30	16
Fett und Öl, kg/t	1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾	1.5 ⁴⁾
Bemerkungen:			
1) Gerbung in separater Flotte. Lange Flotte, hohes Chromgerbstoff-Angebot.			
2) Gerben in kurzer Flotte, gutes Management			
3) Salzfrier Pickel. Hochauszehrende Chromgerbung			
4) Wenn der Gerbflotte Fett zugegeben wird, kann die Fracht höher sein.			

Tabelle 4.12: Abwasserfrachten vom Chromgerbprozess mit Pickel pro Tonne Rohhaut

Quelle: tan/tm/17/Frendrup

	Konventionelle Technologie ¹⁾	Mittelwerte ¹⁾	Verfügbare Technologie ²⁾
Wasserverbrauch, m ³ /t	5	3 - 4	3 - 4
Feststoffe gesamt, kg/t	200 - 300	110 - 200	65 - 100
Absetzbare Stoffe, kg/t	100 - 125	10 - 15	10 - 15
BSB ₅ , kg/t	40 - 75	40 - 75	25 - 35
CSB, kg/t	120 - 220	120 - 220	70 - 110
Chlorid (Cl), kg/t	50	50	4 ³⁾
1) Grube			
2) Fass			
3) Salzfrier Pickel			

Tabelle 4.13: Abwasserfrachten in der Vegetabilgerbung (Pickel, Gerbung, Waschen und Bleichen) pro Tonne Rohhaut

Quelle: tan/tm/17/Frendrup

4.3.4.1 Erhöhung der Effizienz der Chromgerbung

Die Chromaufnahme in die Haut hängt von vielen Faktoren ab. Fördernde Maßnahmen können bereits in den vorhergehenden Prozessstufen ergriffen werden. So führt ein intensives Äschern zu einer Erhöhung der Anzahl von Gruppen, die die Chromkomplexe binden können. Spalten nach dem Äscher dient der Chrompenetration und reduziert das notwendige Chemikalienangebot (siehe Abschnitt 4.2.4).

Der nächste Schritt ist die Sicherung einer hohen Effizienz im Prozess. Die 'klassische' Chromgerbung in langen Flotten ist durch eine schlechte Auszehrung charakterisiert. 30-50% des eingesetzten Chroms gehen mit dem Abwasser verloren [tan/tm/17/Frendrup]. BLC gibt an, dass im Mittel 40 % des angebotenen Chroms ins Abwasser gelangen können [tan/tm/58/BLC].

Für die Verbesserung der Auszehrung der konventionellen Chromgerbung sind folgende Punkte relevant:

1. Das Chromangebot in der konventionellen Gerbung muss optimiert werden, um den möglichen Verlust zu verringern.
2. Prozessparameter wie Flottenlänge, pH und Temperatur müssen optimiert werden, um die Chromaufnahme zu steigern.
3. Kurze Flotten machen eine Reduzierung des Chromangebots möglich, indem ein geringes Angebot mit hoher Konzentration kombiniert wird.
4. Für die Penetration und Reaktion des Chroms mit dem Substrat muss genügend Zeit gelassen werden.

Auch ohne Einsatz neuer Chemikalien oder Technologien lässt sich die Chromaufnahme signifikant erhöhen (verglichen mit ungefähr 60% in den normalen Prozessführungen) [tan/tm/35/BLC]:

- 80 % Chromaufnahme können durch Modifizierung physikalischer Parameter des Gerbvorgangs (Temperaturerhöhung von 20 auf 50 °C, pH-Erhöhung von 3,5 auf 4,5) erzielt werden.
- Bis zu 90 % Chromaufnahme ist durch Modifizierung sowohl der physikalischen als auch der chemischen Parameter (Flottenlänge, Chromangebot) möglich.

Um die Steuerung der Prozessparameter zu verbessern, muss eine (automatische) Prozesssteuereinheit installiert werden. Die offensichtlichen Vorteile sind Reduzierung des Gerbstoffverbrauchs und des Abwassers; Einsparungen bei Abfall- und Abwasserbehandlung.

Referenzliteratur: tan/tm/35/BLC, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/58/BLC

4.3.4.2 Hochauszehrende Chromgerbung

Beschreibung: Rezepturen für die hochauszehrende Chromgerbung setzen oft Markenprodukte ein. Es gibt zwei Typen von hochauszehrenden Systemen:

1. Die Gerbstoffe sind so modifiziert, dass zuerst ein Pulver mit niedriger Basizität in den Hautquerschnitt eindringt. Danach wird ein pulverförmiger Chromgerbstoff mit hoher Basizität zugegeben und die Temperatur wird erhöht.
2. Spezielle Hilfsmittel (aromatische Dicarbonsäuren, z.B. Adipin- oder Phthalsäure, Aldehyddicarbonsäuren wie z.B. Glyoxalsäure) sind verfügbar, die die Anzahl von Bindungsplätzen für die Bindung von Chrom an das Kollagen erhöhen.

Die Technik kann sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen eingesetzt werden. Es kann aber die Installation von Steuerungselementen für den pH-Wert und die Temperatur erforderlich sein. Auch müssen Möglichkeiten vorhanden sein, um die Temperaturerhöhung in der Flotte zu steuern. Einige Ledertypen können nicht mit hochauszehrenden Prozessen hergestellt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Siehe Tabelle 4.13. Zum Erreichen höherer Auszehrung ist eine kurze Flotte erforderlich; diese Flottenlänge kann für die Herstellung feiner Lederarten, die durch die größere mechanische Wirkung geschädigt werden können, ungeeignet sein. Der Chromverbrauch ist um mindestens 10% niedriger (bei gleichen Chromgehalten im Leder) [tan/tm/38/Dänemark]. Die Auszehrung hängt vom gewählten Prozess ab und kann 80-98 % erreichen (mit guter Fixierung) [tan/tm/09/UNIDO]. Italien berichtet von einer Reduzierung des Chromgehalts im Abwasser von 50 – 80 % [tan/tm/39/Italien].

Es soll erwähnt werden, dass auch bei guter Flottenauszehrung von bis zu 90% nicht fixiertes Chrom in den folgenden Stufen abgegeben werden kann. Eine gute Fixierung ist daher wichtig.

Die Effizienz von Chromnachgerbung ist im Allgemeinen niedriger als die der Gerbprozesse und die Auszehrung liegt bei rund 60-70%. Bei Anwendung hochauszehrender Chromgerbung machen die Gesamtverluste allgemein einen geringeren prozentualen Anteil des Chromangebots aus.

Bei konventioneller Chromgerbung werden 2 – 5 kg Chromsalz/t Rinderhaut (8 - 12 kg/t getrocknete Ziegen- und Schaffelle)) über die gebrauchten Flotten abgegeben. Mit hochauszehrender Chromgerbung kann diese Menge auf 0,05 – 0,1 kg / t Rinderhaut gesenkt werden.

Das Auswaschen von Chrom aus Leder kann durch Gewährleistung einer guten Fixierung reduziert werden, z. B. durch Einsetzen von Syntanen am Ende des Prozesses und durch Vervollständigung der Chromgerbung außerhalb des Gerbgefäßes (Altern).

Wenn sich die Chromauszehrung erhöht, vermindert sich die Chromkonzentration im Schlamm und den Abwässern.

Natriumsulfat oder -chlorid sind oft Stellmittel zur Verdünnung des Handelsprodukts. Bei geringerem Chromeinsatz verringert sich auch die Freisetzung dieser Salze.

Medienübergreifende Aspekte: Die für hochauszehrende Chromgerbstoffe verwendeten Maskierungsmittel erschweren die Fällung von Chrom als Chromhydroxid. Chrom kann nicht vollständig gefällt werden [tan/tm/44/Abwasser; Urhan und Knödler p. 213, tan/tm/37/Deutschland], wenn aromatische Dicarbonsäuren (z.B. Phthalsäure) verwendet werden.

Die Chromextraktion aus Hydrolysaten von Chromfalspänen ist wegen der Anwesenheit komplexierender Substanzen schwieriger [tan/tm/37/Deutschland]. Andererseits wird unbeabsichtigtes Auswaschen von Chrom aus Chromlederabfall verhindert.

In Portugal wird in der Region Alcanena eine zentrale Chromrückgewinnungsanlage betrieben, die die gesamten Chromflotten aller Gerbereien der Region behandelt. In diesem speziellen Fall, und das kann auch in anderen Fällen so sein, in denen hochauszehrende Chromgerbung angewendet wird, würde das rückzugewinnende Chrom die Kosten für Lagerung, Transport und den Rückgewinnungsprozess nicht rechtfertigen.

Referenzanlage: Verschiedene Anlagen in Europa

Ökonomische Aspekte: Einsparungen bei Chrom können leicht höhere Kosten für andere Chemikalien nach sich ziehen [tan/tm/18/UNEP-Tan], verglichen mit einem konventionellen Gerbprozess mit einer Wirksamkeit von 70%.

Referenzliteratur: tan/tm/38/Dänemark, tan/tm/37/Deutschland, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/44/Abwasser; Urhan und Knödler p. 203 – 215, tan/tm/58/BLC, tan/tm/17/Frendrup.

4.3.4.3 Kreislaufführung und Wiederverwertung von Chromflotten

Beschreibung: Die Reduzierung der Chromemissionen ins Abwasser infolge Kreislaufführung von Chromflotten hängt von der Wirksamkeit der Gerbprozesse ab, im Mittel jedoch können 50% der gebrauchten Flotten recycelt werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten für die Kreislaufführung gebrauchter Gerbflotten:

1. Kreislaufführung der Gerbflotten im Pickelprozess
2. Kreislaufführung der Gerbflotten im Gerbprozess (und der Pickelflotten im Pickel)

Für beide Optionen werden Lagerbehälter und Filtereinrichtungen für die Flotten benötigt. Die Flotten können vor dem Ableiten bis zu 10mal im Kreislauf geführt werden. Die Chromflotte baut ein Volumen auf (statt abgeleitet zu werden).

Prozesssteuerung und –überwachung sind für die Berechnung und Einstellung der Flottenstärke (Salzgehalt, pH usw.) und die Feststellung von Verunreinigungen notwendig.

Modifizierung des Gerbprozesses, wie Verringerung der Menge der zugesetzten Maskierungsmittel und Salze, kann notwendig sein.

1. **Kreislaufführung der Gerbflotten im Pickel:** Wenn die Gerbung in der Pickelflotte stattfindet, kann die ausgezehrte Flotte nur teilweise für die nächste Partie verwendet werden. Dafür muss die Pickelflotte filtriert und nach 24 Stunden in einem Tank mit Pickelsäure gemischt werden. Die Häute laufen im Fass zuerst nur in einer Salzlösung, dann wird die Pickel/Chromflotte zugesetzt. Nach der Standarddauer des Pickels wird frischer Chromgerbstoff zugegeben.
2. **Kreislaufführung der Gerbflotten im Gerbprozess:** Wenn die Flotten in der Gerbung rückgeführt werden, werden die Häute am Ende des Prozesses aus dem Fass genommen, so dass ca. 60% der Flotte wieder verwendet werden können. Zur Gerbung wird den abgetropften Pickelblößen (die ungefähr 20% Restflotte enthalten) frischer Chromgerbstoff zugesetzt, danach die Flotte.

Dabei kann es zu Qualitätsverlusten kommen. Die Farbe des Wet blue kann sich verändern und demzufolge kann ein Einfluss auf die Färbung nicht ausgeschlossen werden. Verunreinigungen (Eiweiß, Fett) und Tenside, Maskierungsmittel und andere Prozesschemikalien können sich anreichern, deshalb müssen Steuerung und Überwachung sorgfältig durchgeführt werden.

Die Techniken sind leicht anzuwenden, flexibel und für die meisten Ledertypen anwendbar. Sie sind in den europäischen Gerbereien nicht allgemein eingeführt, weil Qualitätsverluste des Leders befürchtet werden. Eine Erhöhung der Auszehrung im Chromgerbprozess scheint gegenüber der Kreislaufführung der Flotten bevorzugt zu werden.

Die Verwertung der Gerbflotte im Pickel ist möglich, wenn Pickel und Gerbung in derselben Flotte durchgeführt werden [tan/tm/35/BLC]. Wo die Auszehrung der Chromflotte über 80% beträgt, kann eine direkte Kreislaufführung der gebrauchten Flotte ökonomisch nicht sinnvoll sein.

Die Technik kann sowohl bei bestehenden als auch bei neuen Anlagen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte:

Die Effektivität der Kreislaufführung ist von der Effektivität des Gerbprozesses abhängig.

1. Verwertung der Gerbflotten im Pickel:

Im Mittel können 50% der Gerbflotte (nicht aber Waschflotte oder Flotte vom Abwelken) wieder verwendet werden, was bis zu 20% des Angebots an frischem Chromgerbstoff entspricht [tan/tm/35/BLC, tan/tm/17/Frendrup].

Das in der gebrauchten Flotte vorhandene Salz erlaubt eine Reduktion von 40% Salz im Pickel.

Der Chromgehalt im Abwasser kann um 50 % (40 – 50 % Reduktion von 5,9 auf 2,8 – 3,5 kg Cr / t Rohhaut im Abwasser [tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/18/UNEP-Tan]) gesenkt werden.

2. Kreislaufführung der Gerbflotten im Gerbprozess:

Das Angebot an frischem Chromgerbstoff kann für Rinderhäute um 25% und für Schaffelle bis zu 50% gesenkt werden. Chrom im Abwasser kann um 60% gesenkt werden.

Medienübergreifende Aspekte: Chromfreie Vorgerbung ist nicht möglich.

Wenn eine gut funktionierende Chromrückgewinnungsanlage vorhanden ist, die alle anfallenden Chromflotten verarbeitet, kann sich die Kreislaufführung von Flotten erübrigen.

Wenn hochauszehrende Chromgerbung nicht durchführbar ist, kann die Kreislaufführung von Flotten eine gute Alternative sein.

Referenzanlage: Dieses Verfahren wird in Australien und Nordamerika in einigen Gerbereien durchgeführt. In Deutschland wurde sie zur Herstellung von Leder minderer Qualität verwendet, wird heute aber nicht mehr genutzt.

Kosten und Wirtschaftlichkeit: Laufende Kosten und Kapitaleinsatz sind gering [tan/tm/17/Frendrup]. Die Wirtschaftlichkeit hängt vom Auszehrungsgrad der Chromgerbung und dem anfallenden Flottenvolumen ab. Je geringer die Auszehrung und je höher das Flottenvolumen, umso größer ist die Wirtschaftlichkeit.

Referenzliteratur: BLC BAT, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/18/UNEP-Tan

4.3.4.4 Chromrückgewinnung durch Ausfällen und Abtrennen

Beschreibung: Chrom kann bei konventioneller Chromgerbung aus gebrauchten Flotten rückgewonnen werden (Gerb- und Abwelkflotte); wird aber bei hochauszehrender Gerbung nicht rückgewonnen (Konzentration zu niedrig). Die Flotten werden in einem Behälter gesammelt und Chrom durch Zugabe von Alkali gefällt. Der Niederschlag wird vom Überstand getrennt und danach mit konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst (für 1 kg Cr_2O_3 als Niederschlag werden ungefähr 1,9 kg H_2SO_4 gebraucht). Der Überstand wird allgemein in den Abwasserkanal geleitet. Der Niederschlag sollte so bald wie möglich aufgelöst werden, da die Löslichkeit mit der Zeit abnimmt.

Jedes Alkali kann verwendet werden, aber je stärker es ist, umso größer ist die Fällungsgeschwindigkeit. Deshalb können folgende Möglichkeiten aufgewiesen werden.

- Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat (starke Alkalien) führen zu schnellem Absetzen und voluminösem Schlamm.
- Eine rasche Fällung unter Zusatz von Flockungsmitteln wie Polyelektrolyten hat den Vorteil, dass nur einfach entwässert werden muss.
- Eine langsame Fällung, z.B. mit Magnesiumoxid (als Pulver, pH 8) ergibt einen dichteren Schlamm, der ein Dekantieren ermöglicht. Für 1,0 kg Cr_2O_3 in der gebrauchten Flotte sind 0,25 – 0,4 kg MgO erforderlich, abhängig von Basizität und Maskierung. Ein weiterer Vorteil von MgO ist, dass auch ein Überschuss nicht zu einem pH-Anstieg über 10 führt, so dass das bei höheren pH-Werten eintretende Auflösen von Chromhydroxid vermieden wird.

Verunreinigungen und Prozesschemikalien können sich anreichern, daher ist erhöhte Prozesskontrolle erforderlich; Verunreinigungen müssen eventuell nach dem Auflösen des Chromschlammes beseitigt werden. Das mit rückgewonnenem Chrom hergestellte Wet blue kann eine leichte Farbänderung aufweisen, organische Verbindungen führen zu einem Graustich. Die Nachteile sind nicht so ausgeprägt wie bei der Kreislaufführung der Flotte, weil eine gewisse Konzentration an organischen Stoffen (Fett, Maskierungsmittel oder Hilfsmittel für die hochauszehrende Chromgerbung, vegetabile oder synthetische Gerbstoffe, geringe Mengen an Bioziden) das Fällern und Wiederauflösen⁸ nicht stört. Auf diese Art gewonnenes Chrom ähnelt in der Qualität frischem Chromgerbstoff und daher wird dieses System gegenüber direkter Flotten-Kreislaufführung bevorzugt.

Wenn die Gerbung des Narbenspalts mit pulverförmigem Chromgerbstoff durchgeführt wird, kann die Chromlösung für das Gerben der Fleischspalte verwendet werden [tan/tm/17/Frendrup].

⁸ Verunreinigungen und Prozesschemikalien können den Gerbvorgang und die Flottenverwertung stören, siehe auch [tan/tm/17/Frendrup].

Diese Technik kann auch für die Behandlung des Abwassers aus dem Chromgerbprozess eingesetzt werden, das getrennt von allen anderen Abwässern in der Gerberei gesammelt werden muss. Sie basiert auf der Rückgewinnung von Chrom aus dem Abwasser und seiner Wiederverwertung im Produktionsprozess.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Sie ist von jeglichen örtlichen Bedingungen unabhängig und kann in jeder Gerberei eingeführt werden, die Chromgerbung durchführt, obwohl die Industrie die Meinung vertritt, dass Chromrückgewinnung keine Lösung für einzelne Betriebe, insbesondere nicht für bestehende sowie kleine und mittlere Betriebe ist.

Vom chemischen Gesichtspunkt ist die Chromrückgewinnung ein einfacher Prozess mit ausgezeichneten Ergebnissen für die Umwelt, benötigt aber sorgfältige analytische Begleitung und eine spezielle Ausstattung, wie:

- Einen separaten Tank zum Auffangen der gebrauchten Chromflotten,
- Möglichkeit zur Bestimmung des Chromgehalts, der Azidität und Basizität,
- einen Tank mit Rühr- und pH-Kontrolleinrichtung, um die richtige Menge Alkali für die Fällung zuzusetzen,
- einen Nachklär tank zum Absetzen des Chromhydroxid-Niederschlags,
- eine Filterpresse für den Chromschlamm,
- einen Tank mit Rühr- und Heizwerk für das Wiederauflösen des Chromhydroxids mit konzentrierter Schwefelsäure.

Wenn eine zweite Fällung erforderlich ist, bei der in der Chromflotte vorhandene Fette und andere Chemikalien an Aktivkohle adsorbiert werden, werden mehr Filterpressen, mehr Chemikalien, mehr Zeit gebraucht und die Folge sind höhere Kosten.

Italien und Portugal haben je eine zentrale Chromrückgewinnungs-Anlage. Die Anlage in Italien, Consorzio Recupero Cromo SpA, erhält täglich 400 - 500 m³ gebrauchte Flotte von ungefähr 250 Gerbereien. Daraus werden pro Tag 2000 kg Cr₂O₃ gewonnen, die in den Gerbereien wiederverwertet werden. Meist wird eine Mischung aus 1 Teil rückgewonnenem Chrom und 2 Teilen frischem Chromsalz hergestellt. Die treibende Kraft für die Errichtung dieser Anlage war primär ökonomischer Art, weil Energie gespart wird, indem Neutralisation und Filtration ohne Heizung stattfinden und weil durch die Wiederverwertung von Chrom in den zur Kooperative gehörenden Gerbereien weniger Chrom aus Chromit erzeugt werden muss. Der zweite Grund ist der Schutz der Umwelt durch Vermeidung von chromhaltigem Schlamm.

In Deutschland haben vier von sieben Betrieben mit konventioneller Chromgerbung eine Einrichtung für Chromrückgewinnung. Die drei Firmen ohne Chromrückgewinnung begründen dies damit, dass die von ihnen geforderte hohe Lederqualität mit rückgewonnenem Chrom nicht erreicht werden kann. Gerbereien mit hochauszehrender Chromgerbung haben keine Einrichtung zur Rückgewinnung.

Eine der Gerbereien arbeitet folgendermaßen: Die chromsulfathaltige Restflotte wird so konzentriert wie möglich gesammelt. Mit Magnesiumoxid wird der pH-Wert auf 8,5-9 erhöht. Nach mehrstündigem Rühren und Zugabe eines Polyelektrolyten setzen sich das unlösliche Chromhydroxid und Magnesiumsulfat ab. Der Überstand hat eine Chromkonzentration von 1 - 10 mg Cr/l und muss vor dem Einleiten in die Kanalisation mit Kalkmilch und Eisen(III)-chlorid behandelt werden. Der verbleibende Schlamm wird mit Schwefelsäure aufgelöst, wobei sich Chromsulfat und Magnesiumsulfat bilden. Nach 24stündigem Rühren liegt der pH bei ungefähr 2, wodurch das Lösen von Magnesiumsulfat verhindert wird. Der Chromoxidgehalt liegt bei 20 g Cr₂O₃/l und diese Lösung kann im Gerbprozess für alle Ledertypen eingesetzt werden, wenn nicht mehr als 20% (als Oxid berechnet) zugegeben werden. Bestimmte Ledertypen (z.B. Spalte) können mit 100 % rückgewonnenem Chrom gegerbt werden. Die treibende Kraft für die Einführung der Chromrückgewinnung sind regionale Vorschriften.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Für die Chromfällung wurden Wirkungsgrade von 95-98%, 99 und 99,9% berichtet. Aus den Niederlanden sind Werte von 1-2 mg Cr/l bekannt, die als Gesamtchrom in einer Tagesmischprobe nach Sedimentation oder Flotation des chromhaltigen Teilstroms vor der Vermischung gemessen wurden. Die gleichen Werte werden von einigen deutschen Gerbereien erreicht (siehe Anhang II). Elmo Calf AB in Schweden erreicht normalerweise Chromkonzentrationen von <1 mg/l nach der Fällung im Teilstrom. Nach dieser internen Maßnahme werden 0,4 kg Chrom pro Tonne Rohhaut in die externe Kläranlage eingeleitet. Der größte Anteil im Abwasser stammt von der Nasszurichtung, deren Abwasser die Chromrückgewinnungs-Anlage nicht durchläuft.

Nach Angaben aus Großbritannien enthält die Gerbrestflotte 3000 - 6000 mg/l Chrom. Durch Chromfällung werden 99,9% entfernt, was einer Chromkonzentration im Teilstrom von 3 - 5 mg/l und am Ende im Gesamtabwasser (durch Verdünnung) von weniger als 1 mg/l entspricht. Seitens dieser Gerbereien wird die Ansicht vertreten, dass niedrigere Werte nur – theoretisch – durch den Einsatz von Membranen erreicht werden können, was aber zusätzliche Kosten verursacht.

Die rückgewonnene Chromsulfatlösung kann in der Gerbung eingesetzt werden und ersetzt bis zu 35% “frischen” Chromgerbsalzes [tan/tm/41/Griechenland, tan/tm/30/Renner].

Durch den Betrieb der Anlage zur Chromrückgewinnung hat die deutsche Referenzgerberei die Chromemissionen von 25% auf ungefähr 1-2% gesenkt.

Durch die Verbesserung der Chromauszehrung nimmt die in das Abwasser eingeleitete Chrommenge ab. Infolge dessen ist weniger Chrom im Schlamm enthalten und es gelangt weniger Chrom in die Umwelt. Es wird kein zusätzliches Abfallvolumen erzeugt.

Das Chromangebot beträgt 7% Gerbstoff bezogen auf das Gewicht des Rohmaterials. Bei einer Produktionskapazität von 6 t/Tag beträgt der Verbrauch an Chromgerbstoff 420 kg/Tag. Täglich können daher 126 – 147 kg Chromgerbstoff eingespart werden. Auf ein Jahr bezogen (250 Arbeitstage/Jahr) bedeutet das eine Einsparung von 31500 – 36750 kg.

Die Zahlen in Tabelle 4.14 beziehen sich für einen konventionellen Prozess auf lange Flotte und für gutes Management auf kurze Flotte und selbstabstumpfenden Gerbstoff.

Chrombilanz					
kg / t Rohhaut	tan/tm/17/Frendrup				
	Konventionell	Gutes Management	Hoch- auszehend	Kreislauf- führung	Rückgewin- nung durch Fällung
Verbrauch	21.5	15.5	10	12.4 – 13.1	
Leder und Lederabfall	13	9.6	9.6		
Abwasser (von Gerbung, Waschen, Abwelken)	7.5	5.2	0.1	2.8 – 3.5 (Gesamt- einleitung)	0.5 (Gesamt- einleitung)
	30 – 50 % Cr Verlust im Abwasser				
Abwasser (Nasszurichtung)	1	0.7	0.3		

Tabelle 4.14: Chromreduzierung mit Hilfe verschiedener Techniken

Medienübergreifende Aspekte: Chromrückgewinnung erfordert die Verwendung von Alkalien, Säuren und Hilfsmitteln. Als Folge erhöht sich die Menge von Neutralsalzen im Abwasser.

Referenzanlage: In Europa sind mehrere zentrale Chromrückgewinnungsanlagen für Gerbereizentren in Betrieb, um die ökonomischen Vorteile nutzen zu können, z. B. Consorzio Recupero Cromo SpA, in Italien. Aber auch einzelne Gerbereien haben Rückgewinnungsanlagen installiert, z.B. in Deutschland, Italien und Schweden. Eine vollstufige Anlage für diese Technik wurde 1990 bei der Firma GERMANAKOS LEATHER

INDUSTRY S.A. – Athen, Griechenland als Demonstrationsprojekt (ACE-Programm 1989) eingerichtet, finanziert von der Europäischen Kommission, den Umweltministerien Griechenlands und der Niederlande, dem griechischen Lederinstitut (ELKEDE) und der Firma selbst. Vor kurzem wurde die Technik mit ähnlich guten Ergebnissen in indischen Gerbereien (April 1998) als Teil eines UNIDO-Projekts und eines indischen Ingenieurbüros (SVV Engineering) in Pallavaram (Madras) eingeführt.

Ökonomische Aspekte: Eine langsame Fällung hat den Vorteil, dass keine Investitionen für Filter notwendig sind. Allerdings ist sie technisch nicht immer möglich, da Fett- und Proteinverunreinigungen die Fällung stören können. Die Wirtschaftlichkeit hängt von der Auszehrung der Chromgerbung und der Menge der anfallenden Chromflotten ab. Allgemein gilt: Je geringer die Auszehrung und je höher das Flottenvolumen, umso größer ist der ökonomische Nutzen.

Eine Umfrage zu den Kosten in Italien hat ergeben, dass die Installation der gesamten (oben erwähnten) Ausrüstung für die Chromrückgewinnung durch Fällung für eine einzige mittlere bis große Gerberei ungefähr 520000 EUR (geschätzt) kosten kann. Die Arbeitskosten sollten auf der Basis von 75% der Arbeitszeit eines Technikers und für alle analytischen Bestimmungen vor und nach der Rückgewinnung berechnet werden. Die gleiche Umfrage hat auch gezeigt, dass das rückgewonnene Chrom allgemein für die Herstellung von Ledern verwendet wird, die stark zugerichtet werden und keinen besonderen Gerbprozess erfordern.

Unter griechischen Bedingungen (Bezugsjahr 1990 - 91) sind die jährlichen Einsparungen beträchtlich und die Amortisationsdauer liegt zwischen 1,3 und 1,6 Jahren. Anhang 1.2 enthält Betriebs- und Wirtschaftsdaten. Für Indien (Referenzjahr 1994) wird die Effizienz der Chromrückgewinnung mit 95 – 98 % angegeben. Die Amortisationsdauer beträgt in einer indischen Gerberei mit einer Kapazität von 10 m³/Tag 1 Jahr und ungefähr 1,6 Jahre bei einer anderen indischen Gerberei mit einer Kapazität von 7 m³/Tag. In Nicaragua beträgt die Amortisationsdauer für die Chromrückgewinnungsanlage einer Gerberei weniger als 2 Jahre (Referenzjahr 1995) [tan/tm/76/Nl].

Referenzliteratur: tan/tm/41/Griechenland, tan/tm/24/Spanien-Cr, tan/tm/39/Italien, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/35/BLC, tan/tm/30/Renner, tan/tm/07/Zimpel, tan/tm/12/Ullmann, tan/tm/76/Nl.

4.3.4.5 Chromfreie Vorgerbung – Wet white

Beschreibung: Die Vorgerbung verändert die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Leder und kann ein Mechanismus zur Verbesserung der Chromaufnahme bzw. des Chromangebots sein. Bestimmte Vorgerbrezepturen können mit chromfreien Gerbstoffen kombiniert werden, um chromfreie Leder herzustellen. Man nimmt an, dass bei Vorgerbung und strenger Kontrolle der Bedingungen der Chromgerbung (Temperaturerhöhung bis zu 60°C, Abstumpfen bis auf pH 4,2) das Chromangebot von 8 auf 5% gesenkt werden kann, auf geäscherte Blöße bezogen.

Manche Vorgerbstoffe können die Schrumpfungstemperatur von Kollagen signifikant erhöhen. Das vorgegebte Material kann gespalten und gefalzt werden, was außerdem die notwendige Chromgerbstoffmenge senkt. Die Vorgerbung soll auch die Lederqualität verbessern, besonders im Hinblick auf die Narbenfestigkeit.

Pickel und Vorgerbung können kombiniert werden, obwohl das Pickeln nicht immer nötig ist. Die Vorgerbung kann ohne allzu starke Beeinflussung der gewünschten Ledereigenschaften durchgeführt werden, um damit die weiteren Prozesse flexibel gestalten zu können. Auf die Vorgerbung können Gerbprozesse mit Chrom- oder Vegetabilgerbstoffen oder Harzen folgen (siehe Abschnitt 3.1.4). Vorgerbstoffe sind Aluminiumsalze, manchmal kombiniert mit Polyacrylaten, Glutaraldehyd, Syntane, Titansalze oder kolloidale Silikate. Die minimale Einsatzmenge beträgt 1,25 % Aluminiumoxid, 1,0 – 1,5 % Glutaraldehyd oder 0,75 % Titanoxid [tan/tm/17/Frendrup].

Zirkonium ist seit vielen Jahren im Handel, wird aber nicht in größerem Maße eingesetzt, wahrscheinlich wegen schwer einzuhaltender Anwendungsbedingungen.

Chromfreie Vorgerbung kann dann nicht anwendbar sein, wenn der Charakter der Chromgerbung im Endprodukt erhalten bleiben soll oder wenn die Vorgerbung eine unerwünschte Verfärbung ergibt. Die Farbe des Wet blue kann je nach verwendeter Vorgerbung verändert sein. Das kann zu Schwierigkeiten führen, weil die Spezifikationen oft bestimmte Farben erfordern. Die Färbeprozesse müssen dann an die verschiedenen Nuancen der Haut angepasst werden. Wenn Häute und Felle in diesem Stadium gehandelt werden, ist es in der Praxis oft schwer, die verschiedenen Schattierungen des Wet blue zu sortieren und jeweils separate Färbungen durchzuführen.

Um die gewünschte Stärke zu erreichen, muss das Spalten im Wet white sorgfältiger eingestellt werden als nach der Gerbung.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Die nachfolgenden chemischen und mechanischen Prozesse müssen entsprechend modifiziert werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Vorgerbung mit chromfreien Gerbstoffen kann zur Verbesserung der Chromaufnahme und zur Reduzierung des Chromeinsatzes verwendet werden, wobei die Umweltauswirkungen der Vorgerbstoffe sorgfältig geprüft werden müssen. Es ist bekannt, dass z.B. Aluminium höhere Umweltrisiken birgt als Chrom, weil es leichter löslich ist [tan/tm/17/Frendrup].

Die Auszehrung in der anschließenden Chromgerbung erhöht sich von 93% auf 97%. In einem Fall wurde das Chromangebot sogar von 15 kg Cr/t Rohhaut bei konventioneller Gerbung auf 6,5 kg Cr/t Rohhaut nach Vorgerbung gesenkt [tan/tm/17/Frendrup]. Der Preis dafür ist aber die Notwendigkeit Vorgerbstoffe einzusetzen.

Ein Vorteil ist eine Senkung des Gerbstoffangebots, weil abfällige Teile nicht mehr in den Gerbprozess gelangen.

Die Abfälle (oder Nebenprodukte mit Marktwert) vom Spalten und Falzen (Falzspäne, Staub) sind nach diesem Vorgerbschritt chromfrei, was sich in manchen Fällen als vorteilhaft für die Wiederverwertung, die stoffliche Verwertung oder das Deponieren dieser Abfälle erweist. In anderen Fällen, z.B. in Großbritannien akzeptieren die Hersteller von Speisegelatine nur chromgegerbtes Leder. Die Vorteile werden so auch von lokalen Bedingungen beeinflusst.

Falzspäne und Beschneideabfälle, die hauptsächlich organisches Material sind, haben sich als Dünger von hohem Wert erwiesen, vergleichbar mit chromgegerbten Falzspänen und Beschneideabfällen.

Medienübergreifende Aspekte: Chromfreie Beschneideabfälle können nicht zur Herstellung von Lederfaserstoff eingesetzt werden, da sie faulen und klebrig werden.

Für weitere Diskussion der Verlagerungseffekte siehe Abschnitt 4.3.4.7.

Ökonomische Aspekte: Die Wet white-Technologie erfordert andere Prozesse und längere Prozessdauer mit zusätzlichen Kosten für Chemikalien.

Zirkonium ist teurer als Chrom und schwerer zu überwachen.

Referenzliteratur: tan/tm/35/BLC, tan/tm/03/UwHB-Tech, tan/tm/02/HMIP, tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/28/BASF, tan/tm/17/Frendrup

4.3.4.6 Vegetabilgerbung

Beschreibung: Die Vegetabilgerbung ist gut bekannt und kann für zahlreiche Ledertypen eingesetzt werden. Es gibt verschiedene vegetabile Gerbsysteme, und die mit ihnen hergestellten Leder haben keine Eigenschaften, die dem Chromleder vergleichbar sind, z.B. hohe Temperaturbeständigkeit, Flexibilität usw. Einige Lederqualitäten wie technische Leder, künstlerische Einbrennleder usw. können nur mit dieser Gerbart hergestellt werden.

Systeme mit hoher Auszehrung des Gerbbads (~ 95 %) sind verfügbar [tan/tm/17/Frendrup].

Gerben in kurzer Flotte

Fassgerbung kann mit sehr kurzen Flotten durchgeführt werden; dabei penetrieren die Gerbstoffe rasch in die Haut und die Gerbdauer verkürzt sich. Fassgerbung für Sohlenleder stellt ein geschlossenes System dar und führt zu einem geringen Abwasservolumen.

Das LIRITAN-System

Das Hautmaterial wird gepickelt und mit Schwefelsäure und Polyphosphaten vorgegerbt; danach wird es in den Farbengang und schließlich in Gerbgruben gebracht. Die Dauer dieses Prozesses variiert von 7 bis zu 21 Tagen und es fällt nur eine minimale Menge an Gerbbrühe an. Es wird angenommen, dass 87% des eingesetzten Gerbextrakts aufgenommen werden [tan/tm/06/Europa, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/58/BLC].

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Siehe Tabelle 4.13. Der Restflottenanfall ist sehr gering (<10 % des Hautgewichts) und die Chemikalien werden gut ausgezehrt [tan/tm/06/Europa].

Vegetabile Gerbsysteme mit der geringsten Umweltauswirkung sind die, bei denen ein Minimum an Abwasser mit geringer Gerbstoffkonzentration anfällt, wie z.B. das Liritan-System [tan/tm/58/BLC].

Vegetabile Gerbstoffe enthalten 60 bis 72% polyphenolische Wirkstoffe und 28 bis 40% nichtgerbende Substanzen wie z.B. Zucker, Salze, Klebstoffe und unlösliche Stoffe. Die meisten der nichtgerbenden Bestandteile gelangen in das Abwasser. Das Abwasser enthält Sulfide, Salze (Sulfate), einen sehr hohen CSB- und BSB-Wert und ist braun gefärbt.

Das Abwasser enthält sulfonierte Phenole, deren spezifische Überwachung zurzeit nicht für notwendig erachtet wird. Daher bestehen außer für CSB und BSB keine besonderen Mindestanforderungen.

Es ist keine spezielle Vorbehandlungsmethode speziell für vegetabile Gerbflotten bekannt, die den hohen CSB-Wert senkt. Das Abwasser wird daher immer zusammen mit anderen Flotten behandelt und (nach Homogenisierung und Neutralisation wenn erforderlich) in das Belebungsbecken eingeleitet.

Abfälle wie Spalte, Falzspäne und Schleifstaub können wiederverwertet und leicht deponiert werden, da sie keinerlei Mineralien enthalten. (Siehe Abschnitt 4.7.1 für Verwertung und Wiederverwertung des Abfalls).

Medienübergreifende Aspekte: In einer Gerberei wurde eine partielle Fällung von Gerbstoffen durchgeführt. Dieser Versuch zeigte, dass der für die Neutralisation verwendete Kalk die Flockung der Vegetabilgerbstoffe in der Vorreinigung verbessert. Wegen der hohen organischen Belastung erhöht sich das Schlammvolumen in der Abwasserbehandlungsanlage.

Die Folgen der Produktion von Gerbextrakten aus Bäumen des Regenwaldes für die Umwelt sind nicht klar. Soweit bekannt ist, stammen alle vegetabilen Gerbstoffe außer Quebracho aus erneuerbaren Quellen.

Referenzanlage: Grubengerbung ohne Ableiten von Abwasser ist von 10 Gerbereien in Europa bekannt [tan/tm/06/Europa]. Der Liritan-Prozess wird in Süd-Afrika durchgeführt

Referenzliteratur: tan/tm/03/UwHB-Tech, tan/tm/06/Europa, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/58/BLC.

4.3.4.7 Andere Gerbmaterialeien

Für eine Diskussion verfügbarer Techniken zur Substitution von Gerbstoffen sind die wichtigsten Umweltgesichtspunkte in Abschnitt 3.1 dargelegt. Besonders sorgfältig müssen die Auswirkungen der Abwassereinleitungen betrachtet werden. Wenn nur die direkten Umweltauswirkungen der Gerbstoffe berücksichtigt werden, kann auf Grund der gegenwärtig zur Verfügung stehenden Daten kein Gerbstoff bevorzugt werden.

Die Umweltbelastung von möglichen Alternativen wurde noch nicht ausreichend geprüft. Eine umfassende Bewertung organischer Gerbstoffe muss nicht nur das Verhalten der Ausgangsverbindungen berücksichtigen, sondern auch ihre Abbauraten, Abbauprodukte und freien Monomere.

Syntane und Harze

Syntane und Harze werden in Kombination mit pflanzlichen Gerbstoffen verwendet, um die Penetration der Gerbstoffe zu verbessern [tan/tm/09/UNIDO].

Für Syntane sind Alternativen mit einem niedrigen Phenol- und Formaldehydgehalt, für Harze mit einem niedrigen Formaldehydgehalt und für Acrylsäurekondensate mit einem geringen Gehalt an Acrylsäuremonomeren verfügbar.

Die vorhandenen Daten zur (Öko-)toxizität sind für eine umfassende Bewertung der Syntane nicht ausreichend.

Aldehyde

Aldehyde werden in Kombination mit Vegetabilgerbstoffen verwendet. Glutardialdehyd ist ein häufig verwendeter Vertreter. Elmo Calf AB in Schweden führte diese Gerbmethode 1999 ein. Diese Gerberei erhöhte stufenweise den Anteil chromfreier Produkte, und heute werden nahezu 20 - 30 % der Produktion mit Glutardialdehyd gegerbt. Es wurden Maßnahmen ergriffen, um mögliche negative Auswirkungen auf die kommunale Kläranlage feststellen zu können; bis jetzt sind keine negativen Einflüsse bekannt. Für eine Empfehlung sind aber die Informationen über mögliche Umweltauswirkungen noch zu gering. Als Substitut für Formaldehyd wird Oxazolidin eingesetzt, über dessen Umweltauswirkungen aber noch nichts bekannt ist.

Andere mineralische Gerbstoffe

Aluminium, Zirkonium und Titan können als Salze zur Gerbung verwendet werden. Die Kenntnisse zum Umweltverhalten dieser Metallsalze sind in Abschnitt 3.1.4 zusammengefasst.

Aluminium hat den Vorteil kostengünstig zu sein. Die Umweltvorteile müssen zwischen einer Reduzierung von Chrom gegenüber einem Ansteigen von Aluminium im Abwasser und in Abfällen abgewogen werden. Die Risiken, die Aluminium in der Umwelt darstellt, könnten größer sein als die von (dreiwertigem) Chrom [tan/tm/17/Frendrup]. Die Vorteile und Risiken im Zusammenhang mit anderen Gerbstoffen (Aldehyde, Vegetabilgerbstoffe) sind unklar. In verschiedenen Mitgliedsstaaten ist Aluminium in der Diskussion. In einigen Mitgliedsstaaten bestehen Mindestanforderungen an das Abwasser (Frankreich 5 mg/l, Italien 1 mg/l für das Einleiten in Oberflächengewässer und 2 mg/l für das Einleiten in kommunale Behandlungsanlagen).

Bei Aluminiumgerbung kann wegen des typischen harten Griffs des Leders ein höheres Fettlickerangebot erforderlich sein (10-20% Erhöhung).

Mit **Zirkonium** gegerbtes Leder ist weiß, fest und stabil, doch die Anwendung ist schwierig und die Prallheit der Blöße erlaubt nur eingeschränkte Verwendung. In Kombination mit Chrom- oder Aluminiumsalzen kann diese Technik das Angebot dieser beiden Metalle reduzieren. Zirkonium wird auch in Kombination mit Glutaraldehyd verwendet. Die Umweltrisiken von Zirkonium sind noch nicht genügend untersucht. Es ist teuer.

Titan kann nur in der Vor- und der Nachgerbung eingesetzt werden. Die Umweltrisiken von Titansalzen sind noch nicht eingehend geprüft worden. Ein Nachteil für die Umwelt ist die Erhöhung der Stickstofffracht im Abwasser, da Titan als Ammoniumtitanylsalz verwendet wird [tan/tm/17/Frendrup].

Referenzanlage: Elmo Calf AB, Schweden

Referenzliteratur: tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/17/Frendrup

4.4 Prozesse der Nasszurichtung

Tabelle 4.15 zeigt typische und mögliche Emissionen in das Abwasser von Prozessen der Nasszurichtung bei der Einarbeitung gesalzener Rinderhäute. Techniken zur Reduzierung der Emissionen werden in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Parameter	Konventionelle Nasszurichtung (kg pro Tonne Rohhaut)	Verfügbare Nasszurichtungsprozesse (kg pro Tonne Rohhaut)
Feststoffe	65	30
CSB	20 - 30	13
Gesamt-Stickstoff	0.8 - 1.0	-
Ammon-Stickstoff	0.6 - 0.8	-
Chrom	1.0	0.1 - 0.4
Chlorid	2.0 - 5.0	-

Tabelle 4.15: Emissionen in das Abwasser von Prozessen der Nasszurichtung

Quelle: tan/tm/11/Nordiske Seminar, tan/tm/30/Renner, tan/tm/58/BLC

4.4.1 Chromfixierung, Neutralisation und Nachgerbung

Chrom und Nachchromieren

In Nasszurichtungsprozessen werden beträchtliche Mengen an organischen Substanzen (CSB) und Chrom freigesetzt. Das nicht fixierte Chrom kann bei einer typischen Folge von Nasszurichtungsprozessen zu Konzentrationen von bis zu 1600 mg Cr/l im Mischabwasser führen.

Eine Reduzierung der Chromeinleitung kann entweder durch hochauszehrende Chromgerbverfahren oder durch genügend Zeit zum Altern der gegerbten Leder vor der Nasszurichtung erreicht werden.

Neutralisation

Die Anwendung folgender Salze in der Neutralisation wird als verfügbare Technik angesehen:

- Natriumbicarbonat
- Natriumformiat
- Natriumacetat
- Borax
- Neutralisierende Syntane.

Neutralisationsmittel müssen so dosiert werden, dass der pH-Wert der Flotte und der des Leders am Ende des Prozesses nahe beieinander liegen, damit kein oder nur sehr wenig ungenutztes Salz in das Abwasser gelangt.

Der Einsatz von Ammoniak und Ammoniumsalzen sowie Salzen, die Schwefeldioxid frei setzen können (Natriumbisulfit, Natriumthiosulfat) wird als weniger umweltfreundlich betrachtet, dennoch sind diese Chemikalien für manche Ledertypen erforderlich.

Nachgerbung

Bekannte in der Nachgerbung eingesetzte Stoffe sind:

- Synthetische Substanzen mit einem niedrigen Gehalt an freiem Phenol/Formaldehyd (Reduzierung des Gehalts an Monomeren),
- Gut aussehende Nachgerbstoffe mit hoher Affinität zum Ledersubstrat, wodurch das Chemikalienangebot gesenkt wird und weniger Stoffe ins Abwasser gelangen,
- Mittel mit einem niedrigen Gehalt an anorganischen Salzen,
- Flüssige Nachgerbstoffe mit niedrigem Salzgehalt.

Wie auch bei anderen Flüssigprodukten sind leichteres Dosieren und Handhabung sowie Vermeidung von Staubbildung und Salzreduzierung wichtige Vorteile. Ein potenzieller Nachteil von derartigen Flüssigformulierungen können darin enthaltene Hilfsmittel wie Tenside sein.

Nachgerbstoffe (und Fettlicker) sind die Hauptquelle für CSB im Abwasser der Nasszurichtung. Darüber hinaus sind Wasser- und Energieverbrauch wichtige Parameter für die Wahl des Nachgerbprozesses.

Wegen des breiten Spektrums an eingesetzten Chemikalien ist die Wiederverwendung von Nasszurichtungsflotten schwierig.

Prozessparameter wie Höhe des Chemikalieneinsatzes, Reaktionsdauer, pH-Wert und Temperatur müssen während der einzelnen Nasszurichtungsschritte optimiert werden, um den Chemikalienabfall und die Umweltbelastung zu minimieren.

4.4.2 Färbung

Verfügbare Techniken und Technologien, um Umweltauswirkungen von Farbstoffen und Färbeprozessen zu vermindern, sind:

- Minimierung des Einsatzes von eingesetzten Chemikalien, sowohl von Farbstoffen als auch von Färbereihilfsmitteln,
- Wahl von Farbstoffen und Hilfsmitteln mit geringen Umweltauswirkungen, d.h. schlecht aussehende Farbstoffe durch gut aussehende, Farbstoffe mit hohen Salzgehalten durch solche mit geringem Salzgehalt zu ersetzen usw.,
- Ammoniak als Penetrationshilfsmittel zu vermeiden, denn Ammoniak kann in fast allen Fällen vollständig ersetzt werden,
- zur Reduzierung von Staubemissionen Pulverfarbstoffe durch Flüssigfarbstoffe zu ersetzen.

Sorgfältige Lagerung und Entsorgung von Chemikalien ist eine Frage von Einhaltung einer guten Organisation und verantwortungsbewusstem Management. Emissionen können vor, während und nach dem Färbeprozess auftreten. Farbstoffstaub kann beim Einwiegen und dem Mischen von Farbstoffen in die Luft gelangen. Am Ende des Färbeprozesses kann die gebrauchte Flotte in die Abwasserbehandlungsanlage geleitet werden. Die Auszehrung dieser Flotte hängt in hohem Maße vom Ledertyp, der Art der Nachgerbung, dem Farbstofftyp, dem Farbstoffangebot und der angewendeten Färbetechnik ab.

Ammoniak kann durch andere Penetrationshilfsmittel vollständig ersetzt werden. So kann die Penetration des Farbstoffs in das Substrat z. B. mit einem neutralisierenden Syntan, natürlichen oder synthetischen anionischen Nachgerbstoffen, durch kurze und kalte Färbebäder, pH-Kontrolle des Lederquerschnitts vor der Färbung und – wenn nötig – durch Erhöhung der Penetrationsdauer unterstützt werden. Der Einsatz von Flüssigfarbstoffen kann zu folgenden Problemen führen:

- Höhere Kosten für Flüssigfarbstoffe aufgrund höherer Herstellungskosten (z. B. Lösen, Zugabe von Tensiden und Emulgatoren usw.),
- Probleme wegen des Lagerraums, der für das Vorhalten einer adäquaten Auswahl von Farbstoffen für die gesamte Farbpalette der Gerberei erforderlich ist,
- Mangelnde Haltbarkeit von Farbstoffen über die gesamte Lagerdauer bis zu ihrer Verwendung,
- Die üblichen Färbeprozesse müssen für den Einsatz von Flüssigfarbstoffen modifiziert werden, was beträchtliche Mehrkosten verursachen kann.

4.4.2.1 Farbstoffe für mehr Sicherheit am Arbeitsplatz

Zum Schutz der Arbeiter vor gesundheitlichen Beeinträchtigungen durch Staubemissionen wurden Flüssigfarbstoffe und solche mit geringer Staubentwicklung entwickelt. Zur Reduktion von Staubemissionen siehe Abschnitt 4.8.

Zu schwer löslichen oder unlöslichen Substanzen werden Hilfsmittel zugegeben. Im Falle von Flüssigfarbstoffen sind das Stoffe, die entweder das Lösen oder Dispergieren von Farbstoffen in Wasser unterstützen. Eine sorgfältige Auswahl dieser Stoffe ist besonders wegen Verlagerungseffekten in das Abwasser erforderlich (vergleiche Abschnitt 4.1.1).

Flüssigfarbstoffe bestehen allgemein aus folgenden Substanzen:

- Wasser und Farbstoff,
- Verdünnungs- und Füllmittel (Kreide, Syntane, Polymere usw.),
- Tenside (hauptsächlich zum Dispergieren wasserunlöslicher Farbstoffe),
- Entschäumer (gewöhnlich in Verbindung mit einem Tensid).

Die Farbstoffhersteller geben im Allgemeinen keine Informationen zur genauen Zusammensetzung des Flüssigfarbstoffs, folglich ist es ziemlich schwierig, die Umweltauswirkungen von Flüssigfarbstoffen zu bewerten.

4.4.2.2 AOX-freie Farbstoffe

Eine geringe Anzahl von Farbstoffen für die Lederindustrie enthält organisch gebundene Halogene und kann zu AOX-Emissionen führen. Wo es möglich ist, sollten halogenhaltige Farbstoffe ersetzt werden, um AOX zu vermeiden.

Die Verwendung von Vinylsulfon-reaktiven Farbstoffen wird als allgemeine Praxis angesehen und senkt die AOX-Fracht [tan/tm/58/BLC].

Chemikalien, die im Färbeprozess eingesetzt und vom Leder nicht aufgenommen werden, gelangen in das Abwasser. Sie leisten so einen Beitrag zum CSB und AOX, färben das Abwasser oder müssen als Einzelsubstanzen in Bezug auf ihre Umweltbelastung bewertet werden. Für viele der eingesetzten Substanzen ist keine Bewertung verfügbar.

4.4.2.3 Metallhaltige Pigmente und Farbstoffe

Metallkomplex-Farbstoffe enthalten Metallionen wie z. B. Chrom, Eisen, Kobalt und Kupfer und werden in der Lederindustrie wegen ihrer Echtheitseigenschaften eingesetzt. Eine Substitution von metallhaltigen Farbstoffen mit sauren Farbstoffen ist wohl möglich, aber die Echtheiten des hergestellten Leders werden dadurch verschlechtert.

Gegenwärtig stehen keine umfassenden Informationen über die Auswirkungen von Metallkomplex-Farbstoffen, metallfreien Farbstoffen und Hilfsmitteln auf Gesundheit und Umwelt zur Verfügung. Metallkomplex-Farbstoffe für die Zurichtung werden im Wesentlichen in organischen Lösemitteln, in einer Mischung aus Wasser und Lösemitteln oder nur in Wasser gelöst. Ein Wechsel zu Lösemittel/Wasser basierten oder wasserlöslichen Farbstoffen kann den Verbrauch an organischen Lösemitteln senken.

In Pigmenten werden Kupfer, Bleichromat und Bleimolybdat, Titan und Eisen verwendet. Pigmente mit Cadmium und Blei werden in europäischen Gerbereien nicht eingesetzt, und es muss betont werden, dass jegliche Verwendung vermieden werden sollte [tan/tm/35/BLC, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/28/BASF].

Organische Pigmente können Metallkomplex-Farbstoffe ersetzen, aber sie müssen im Hinblick auf ihre potenzielle Umweltbelastung sorgfältig ausgewählt werden. Organische Pigmente sind teurer und zeigen eine geringere Leistung. Deshalb werden sie auch nicht als direkte Ersatzstoffe für anorganische Pigmente betrachtet.

4.4.2.4 Hilfsmittel

Kombinationen von Syntanen und Mineralgerbstoffen [tan/tm/28/BASF] werden als Fixiermittel, zum Egalisieren von Farbschattierungen und zur Erhöhung der Farbtiefe eingesetzt (vergleiche Abschnitt 4.3.4.7). Auch Nachgerbstoffe können als Hilfsmittel verwendet werden.

4.4.3 Fettlickern

Fettlicker sind besonders bei der Herstellung weicher Leder, die hohe Mengen Fettlicker erfordern, eine wesentliche Ursache für die Abwasserbelastung. Verbesserungen sind durch eine höhere Fettungsmittelauszehung möglich, die den CSB-Wert im Abwasser senkt.

Eine sorgfältige Auswahl des Fettlickertyps kann ebenfalls die Fracht an organischen Lösemitteln (Fettlicker auf Lösemittelbasis) oder chlorierten organischen Verbindungen (chlorierte Fettlicker) senken, die den AOX-Wert erhöhen.

Eine Auszehung von 90 % des Angebots wird als erreichbar angesehen, auch ist eine sorgfältige Auswahl von Fettlickern ohne organische Lösemittel und ohne AOX verursachende Verbindungen möglich [tan/tm/58/BLC].

4.4.4 Trocknung

Beschreibung: Das Trocknen von Leder gehört zu den energieintensivsten Prozessen in der Gerberei (neben der Abwasserbehandlung). Natürliches Trocknen an der Luft verbraucht keine Energie, ist aber nicht unter allen Bedingungen durchführbar, da es lange dauert und günstige klimatische Bedingungen voraussetzt.

Andere Trockentechniken sind die Hängetrocknung, Vakuumtrocknung, Spannrahmentrocknung, Klebetrocknung oder Hochfrequenz-/Mikrowellentrocknung unter Vakuum.

Eine Studie, in der die Klebetrocknung mit der Hängetrocknung verglichen wurde, kam zu dem Ergebnis, dass erstere ungefähr 2,9 kg Dampf, die zweite dagegen ungefähr 2,5 kg Dampf zum Verdunsten einer Wassereinheit benötigt. Die schlechtere Leistung der Klebetrocknung wurde mit 30% Wärmeverlust durch Lecks und ungenügende Isolierung der Anlage erklärt. Energieeinsparungen waren durch die Verbesserung der Isolierung, die Reduzierung der Wärmeverluste und eine Optimierung des gesamten Prozesses möglich.

Energie kann auch durch Wärmepumpen mit Wärmerückführung eingespart werden. Wärmeverluste können von und für andere Prozesse genutzt werden. Außerdem wurden Niedertemperaturtrockner (LTD) mit geringem Energieverbrauch entwickelt, die allerdings in einigen Fällen den Trockenprozess verlängern (z.B. können diese Trockentunnel die ganze Nacht brauchen, um die Leder zu trocknen, verglichen mit 4 Stunden bei konventioneller Hängetrocknung, haben aber die dreifache Kapazität).

Beträchtliche Reduzierungen im Energiebedarf können durch Optimierung der mechanischen Entwässerungsprozesse vor dem Trocknen erreicht werden.

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC

4.5 Zurichtung

4.5.1 Mechanische Zurichtarbeiten

Beschreibung: Das Millen erfordert den Schutz des Arbeitsplatzes vor Staubemissionen. Lederstaub enthält viele Chemikalien, die in der Lederherstellung verwendet werden. Untersuchungen in Gerbereien haben gezeigt, dass Staubemissionen zu einer höheren Chrombelastung der Arbeiter führen können als die Chromgerbung selbst. Techniken für das Auffangen von Staub werden in Abschnitt 4.8 beschrieben.

Diese Techniken können sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Schleifstaubkonzentrationen liegen zwischen 0,1 mg/m³ und 30 mg/m³, je nach Anlage. Die Gefährlichkeit des Staubs hängt im Wesentlichen von seiner chemischen Zusammensetzung, der Partikelgröße und der Art des Kontakts ab.

Medienübergreifende Aspekte: Die Kreislaufführung gereinigter Luft kann Energie für das Heizen des Arbeitsplatzes sparen.

Wenn Gaswäscher eingesetzt werden, muss der anfallende Schlamm deponiert werden. Kreislaufführung des Waschwassers senkt den Wasserverbrauch.

Der in Filtern gesammelte Staub kann für die Herstellung von Lederfaserstoffen verwendet werden. In den meisten Fällen wird er allerdings deponiert.

Vor der Deponierung kann eine weitere Behandlung von Staub erforderlich sein.

Referenzliteratur: tan/tm/43/World Leather, Oktober 1998, tan/tm/43/World Leather, April 1997

4.5.2 Aufbringen einer Oberflächenschicht

Es bestehen wesentliche Unterschiede zwischen Plüschen, Gießauftrag, Walzenauftrag und Spritzen der Leder. Einige der Unterschiede sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Parameter	Spritzen	Walzenauftrag	Gießauftrag
8 Stunden-Durchsatz	2000 - 2500 Hälften	600 - 800 Hälften	1000/1200 Hälften
Kosten der Maschine*)	200 000 - 500 000 USD	150 000 USD	70 000 - 80 000 USD
Abfallanfall	40 % - 60 %	10 %	10 %
*) USD entspricht ungefähr dem EUR (Jahr 2000)			

Tabelle 4.16: Zurichttechniken

Quelle: [tan/tm/58/BLC]

Plüschen

Plüschen ist die älteste Zurichtmethode und stellt die Applikation von Harzen oder wässrigen Zurichtmassen mit Hilfe eines Systems von Bürsten und Plüschbrettern dar. Diese Methode führt zu relativ geringer Umweltbelastung.

Schaumzurichtung

Der Einsatz dieses Systems ging vor einigen Jahren zurück, weil als Treibmittel halogenierte Lösemittel verwendet wurden. Nun wird diese Technik wieder eingesetzt, denn jetzt ist es möglich, Schaum mit Luft als Treibmittel zu produzieren. Dieses Mikroschaumsystem hat eine Leistung von 100 – 400 g/m² Zurichtmasse, weshalb dicke Filme in einer einzigen Anwendung aufgetragen werden können.

Nach Schaumzurichtung ist das Hochfrequenztrocknen am besten geeignet, denn damit kann ein Überhitzen des Leders vermieden werden. Es kann auch konventionell getrocknet werden, das erfordert aber sorgfältige Kontrolle.

Der Energieverbrauch ist beim Trocknen dem zu verdunstenden Wasser proportional. Schaumzurichtungen ermöglichen beträchtliche Energieeinsparungen, da 90% weniger Wasser verdunstet werden.

Schaumzurichtung kann nicht bei allen Ledertypen durchgeführt werden. Sehr vorteilhaft ist sie bei geschliffenem und imprägniertem Leder, für vollnarbige Leder und Spalte dagegen nicht ideal.

Gießauftrag

Beschreibung: Auf dem Leder entsteht ein fließender Gießvorhang, der sich auf der Lederoberfläche absetzt. Diese Technik wird ausschließlich für das Aufbringen von starken Zurichtungen eingesetzt.

Diese Technik kann sowohl für bestehende als auch neue Anlagen eingesetzt werden, erfordert aber spezielle Einrichtungen. Sie kann mit dem Walzenauftrag verglichen werden, ist aber kein Ersatz für eine Spritzzurichtung.

Medienübergreifende Aspekte: Diese Technik kann für Zurichtungen mit einem hohen Gehalt an organischen Lösemitteln eingesetzt werden.

Referenzanlage: Mehrere Betriebe in Europa.

Ökonomische Aspekte: Kosten für die Maschine: 70 - 80 000 USD (ungefähr dasselbe in Euro)

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC

Transferbeschichtung

Beschreibung: Das ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem mit einem Transferpapier gearbeitet wird. Für das Beschichten von Ledern minderer Qualität und das Erzeugen spezieller Effekte wird dieses Verfahren eingesetzt. Weil Leder keine Standardflächen aufweisen, kann bis zu 30% Abfall anfallen.

Medienübergreifende Aspekte: Das Transferpapier muss deponiert werden.

Walzenauftrag

Beschreibung: Die Zurichtung wird hier mit Hilfe von Rasterwalzen auf die Oberfläche des Leders appliziert, dem Drucken vergleichbar. Unterschiede bestehen bezüglich der Rastergröße, der Rotationsrichtung und der Geschwindigkeit von Förderband und Walzen.

Dieser Prozess ist speziell, jedoch nicht ausschließlich für das Zurichten großer Lederstücke geeignet, aber Stabilität, Weichheit und Dicke des Leders sind wichtige Parameter. Geschwindigkeit, Viskosität der Zurichtmasse und das Abstreifen der Walzen müssen sehr sorgfältig eingestellt werden, um die gewünschte Qualität zu erhalten. Die Technik kann für sehr dünne Leder möglicherweise nicht geeignet sein.

Obwohl Forschung und Entwicklung weitergehen, wird die Walzenauftragstechnik als allgemeine Praxis angesehen, da sie von vielen Gerbereien eingesetzt wird. Spezielle Anlagen für die heiße und kalte Anwendung von Ölen, Wachsen und Mikroschaumprodukten sind auf dem Markt und werden in mehreren Gerbereien Europas genutzt. Die jüngsten Entwicklungen haben das Ziel, das Spektrum der mit Walzenauftrag zuzurichtenden Leder zu erweitern, so z.B. das Gleichlaufverfahren für Möbelleder und die Zurichtung von weichen Ledern.

Zum Trocknen kann die gleiche Trockeneinheit wie bei der Spritzzurichtung verwendet werden.

Diese Technik ist nicht so flexibel wie die Spritzzurichtung.

Diese Technik kann sowohl in bestehenden als auch in neuen Anlagen eingesetzt werden.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: Eine sehr geringe Menge Abfall (überwiegend Textilien vom Reinigen) mit 3 – 5 % der eingesetzten Zurichtchemikalien fällt an, verglichen mit bis zu 70 % beim konventionellen Spritzen [tan/tm/17/Frendrup p. 41, tan/tm/09/UNIDO: konventionell 25 – 30 %].

Eine beträchtliche Reduzierung von organischen Lösemittel- und Partikelemissionen wird erreicht.

Referenzanlage: In Europa werden 40 % aller Zurichtungen mit Hilfe des Walzenauftrags durchgeführt [tan/tm/09/UNIDO p. 49].

Ökonomische Aspekte: Die Kosten für die Anlage betragen 150000 USD (ungefähr das gleiche in Euro)

Referenzliteratur: tan/tm/09/UNIDO, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/58/BLC

Spritzzurichtung

Beschreibung:

HVLP-Spritzpistolen (High-volume low-pressure [tan/tm/58/BLC, tan/tm/39/Italien])

Diese Geräte arbeiten mit einem hohen Luftvolumen bei niedrigem Druck. Deshalb ist der „Rückprall“ im Vergleich zu konventionellen Spritzverfahren stark vermindert. Für manche Artikel wie Ober- und Bekleidungsleder sind die Leistungen der HVLP-Spritzpistolen nicht befriedigend, hauptsächlich werden sie für Möbelleder benutzt.

Airless-Spritzpistolen

In diesem System wird die Zurichtmasse ohne Luft aus der Pistole aufgetragen, so dass während des Spritzens nur ein geringfügiges Trocknen erfolgt.

Beide Techniken können sowohl für bestehende als auch für neue Anlagen eingesetzt werden. Bestehende Anlagen können angepasst werden, aber Kosten und Aufwand dafür hängen vom bereits vorhandenen System ab.

Wichtigste erreichbare Emissionswerte: HVLP- und Airless-Spritzpistolen verbessern die Spritzeffizienz auf bis zu 75 % gegenüber nur 30% beim konventionellen Spritzen [tan/tm/58/BLC].

Medienübergreifende Aspekte: Abhängig von den jeweiligen Inhaltsstoffen des Abwassers muss eine spezielle Abwasserbehandlung durchgeführt werden. Die Abluftreinigung erfordert Energie und führt zu einer zusätzlichen Abfallfraktion.

Wegen der Toxizität der organischen Lösemittel sind Arbeitsschutzmaßnahmen erforderlich. Der Einsatz dafür geeigneter Techniken verbessert die Arbeitsbedingungen.

Lagerung und Umgang mit organischen Lösemitteln machen in erster Linie den Schutz von Arbeitsplätzen, Boden und Grundwasser notwendig und erfordern die Durchführung geeigneter Vorsorgemaßnahmen.

Ökonomische Aspekte: Kosten für die Maschine: 200 000 - 500 000 USD (ungefähr das gleiche in Euro).

Referenzliteratur: tan/tm/58/BLC, tan/tm/39/Italien, tan/tm/18/UNEP-Tan, tan/tm/17/Frendrup, tan/tm/03/UwHB-Luft

Substitution lösemittelhaltiger Zurichtmassen durch wässrige Zurichtung

Siehe Abschnitt 4.1.4.

4.6 Abwasserbehandlung

Vorschriften in den Mitgliedsstaaten (siehe Anhang III) unterscheiden zwischen indirekter und direkter Einleitung und legen Emissionsgrenzwerte und/oder Umweltqualitätsstandards zur Einhaltung im Hinblick auf überwachte Stoffe, Konzentrationen und Frachten fest. Abwasser von Gerbereien muss behandelt werden, um die Einleitungswerte zu erfüllen. Wegen der Vielzahl von Ansätzen in den Mitgliedsstaaten, eine Gebühr für die Abwassereinleitung festzusetzen, werden Abwasserbehandlungstechniken in den Gerbereien angewendet oder das Abwasser wird in externen Firmen behandelt.

Die Schadstofffracht muss in Verbindung mit dem Produktionsvolumen betrachtet werden. Obwohl die Konzentration der Schadstoffe höher ist, wenn weniger Wasser verwendet wird, ist die Behandlung der Schadstofffracht dann oft leichter und/oder die Gesamtmenge an Verunreinigungen bedeutend niedriger.

Das Abwasser kann kontinuierlich oder in Chargen behandelt werden. Die Abwasserbehandlung führt zu Schlämmen, die entsprechend ihren Inhaltsstoffen behandelt und deponiert werden (siehe Abfall, S. 1).

Um die Abwasserbehandlung so effektiv wie möglich zu gestalten, ist eine Trennung in Teilströme für eine Vorbehandlung der konzentrierten Abwässer, besonders für sulfid- und chromhaltige Flotten sinnvoll. Die Abwässer enthalten eine hohe organische Fracht, die über die Parameter BSB, CSB, gesamte, gelöste und suspendierte Feststoffe überwacht wird. Die Optimierung der Teilstromtrennung und der kombinierten Behandlung kann in bestehenden Anlagen wegen hoher Kosten schwierig sein und hängt auch von den technischen und lokalen Bedingungen ab [tan/tm/11/Nordiske Seminar].

Außer Maßnahmen zur Wassereinsparung sind folgende Maßnahmen für die Abwasserbehandlung zur Senkung der Umweltauswirkungen zu nennen:

- Es ist allgemeine Praxis, sulfidhaltige Ströme vor dem Vermischen mit sauren Teilströmen zu oxidieren, weil sich bei einem pH-Wert unter 9,0 toxisches Schwefelwasserstoffgas bilden kann (siehe Abschnitt 4.2.3.4).
- Weil die Chromfällung am effektivsten im Teilstrom durchgeführt werden kann, ist es in der konventionellen Chromgerbung Praxis, die chromhaltigen Teilströme von den chromfreien zu trennen. Das gefällte Chrom wird normalerweise rückgewonnen und im Gerbprozess wieder verwendet. Wo eine Teilstromtrennung nicht möglich ist, werden die chromhaltigen Abwässer mit anderen Abwasserströmen gemischt, wodurch die Effizienz der Abwasserbehandlung steigt, weil Chrom dazu neigt, während der Vorbehandlung mit Proteinen auszufallen.
- Die Abwässer von Gerbereien können in ihrer Zusammensetzung sehr stark variieren. Um den starken Schwankungen in Volumen und Zusammensetzung entgegen zu wirken, müssen die Abwasserbehandlungsanlagen sorgfältig überwacht und gesteuert werden, um die Effektivität der Behandlung zu optimieren.
- Wieweit die Abwasserbehandlung vor Ort durchgeführt wird, hängt von Abmachungen mit städtischen oder zentralen Kläranlagen ab. In einigen Fällen wird das Abwasser außerhalb der Gerberei behandelt.

Neben Sulfid und Chrom können die Abwässer prozessspezifische Verunreinigungen enthalten.

- Hohe Salzgehalte werden in der Weiche, im Pickel, der Neutralisation und dem Färbeprozess freigesetzt. Abwasser aus dem Äscher und der Entkalkung hat einen hohen Sulfid- und Stickstoffgehalt und ist alkalisch.
- Tenside können aus jeder Art Nassprozess stammen. Außer einer Umweltbelastung können sie bei der Abwasserbehandlung zu Schaumbildung führen. Der Einsatz von Entschäumern kann dann erforderlich sein.
- Biozide können bei der Konservierung, in der Weiche, dem Pickel, der Gerbung und in Nasszurichtprozessen verwendet werden.
- Lösemittel (halogenierte und nichthalogenierte) können vom Entfetten, Färben, Fettlickern (und der Zurichtung) herrühren. Werden halogenhaltige Lösemittel verwendet, enthält das Abwasser AOX. AOX kann auch nach der Verwendung von Natriumhypochlorit in der Weiche und einigen anderen in der Weiche und der Färbung eingesetzten Mitteln nachgewiesen werden.
- Komplexbildner werden in Gerb- und Nasszurichtungsprozessen eingesetzt.
- Andere, z.B. Metalle in Farbstoffen und Zurichtmitteln, Antimon in Fettlickern, als Entschäumer verwendete aromatische und aliphatische organische Substanzen, Färbereihilfsmittel, Vernetzer, Binder usw.

4.6.1 Senkung des Wasserverbrauchs und prozessintegrierte Maßnahmen

Das Wassermanagement einer Gerberei hängt primär vom produzierten Ledertyp, sekundär von den örtlichen Bedingungen ab, d.h. der Verfügbarkeit, Qualität und den Kosten für das frische Wasser, darüber hinaus aber auch von den Kosten und gesetzlichen Anforderungen für die Abwasserbehandlung und -einleitung.

Der erste Schritt einer effizienten Abwasserbehandlung besteht in einer Optimierung des Wasserverbrauchs und einer Reduzierung der im Produktionsprozess und in der Abwasserbehandlung eingesetzten Chemikalien. Beide Faktoren reduzieren die notwendige Größe der Anlage und den Energiebedarf. Obwohl eine Reduzierung des Wasserverbrauchs nicht die Schadstofffracht senkt, können doch konzentriertere Ströme oft leichter und effizienter behandelt werden. Als Folge davon werden die Kosten in vielen Fällen geringer.

Ein Wasserverbrauch von 40 - 50 m³/t Rohhaut kann bei effizienter technischer Kontrolle und Betriebsweise der Gerberei bis auf 12 – 30 m³/t (für Rinderhäute [tan/tm/04/Österreich]) gesenkt werden. Die ökonomische Durchführbarkeit einer solchen Änderung hängt wesentlich von den Wasserkosten ab. In Deutschland benötigen einige Gerbereien 15-20 m³/t, eine Gerberei (Firma Gmelich und Söhne) sogar nur 9 m³/t. Für das Arbeiten von Kalbfellen werden ungefähr 40 m³/t und manchmal mehr Wasser benötigt.

Die Effizienz des Wasserverbrauchs kann gesteigert werden durch [tan/tm/18/UNEP-Tan]:

- (a) Erhöhte Volumenkontrolle des Prozesswassers,
- (b) Waschen von Partien gegenüber Spülen mit fließendem Wasser,
- (c) Anpassung der bestehenden Anlagen für die Verwendung kurzer Flotten,
- (d) Einsatz moderner Anlagen für kurze Flotten,
- (e) Wiederverwendung von Abwasser in weniger kritischen Prozessen,
- (f) Kreislaufführung einzelner Prozessflotten,
- (g) Wartung.

4.6.1.1 Erhöhte Volumenkontrolle des Prozesswassers

In Gerbereien mit einem mangelhaften Umgang mit Wasser werden nur 50% des verbrauchten Wassers tatsächlich in den Prozessen verwendet; die andere Hälfte geht durch unnötiges Laufenlassen des Wassers, überlaufende Gefäße, Lecks, ständig tropfende Wasserhähne und zu häufiges Waschen von Fußböden und Fässern verloren.

Maßnahmen gegen den unwirtschaftlichen Verbrauch von Wasser schließen ein Trainingsprogramm für die Beschäftigten, klar formulierte Praxishinweise an das Maschinenpersonal, Informationen über die Reinigungszyklen sowie die Installation grundlegender technischer Ausrüstung wie Wassermessgeräte und relativ einfache Federventile ein.

4.6.1.2 Waschen oder Spülen von Partien

Der Wasserverbrauch für Waschprozesse unterscheidet sich zwischen verschiedenen Gerbereien deutlich. Das Spülen, d.h. das Material befindet sich in einem Fass mit Gitteröffnung und wird ständig mit fließendem Wasser gespült, ist eine der Hauptquellen für Wasserverluste. Die Kontrolle von Flussrate und Zeit ist hierbei minimal. Waschen von Partien führt häufig zu einer Wasserersparnis von über 50% des Gesamtwasserverbrauchs. Vorteilhaft ist weiterhin eine größere Einheitlichkeit des Endprodukts.

Die Anwendung von sog. Kaskadensystemen kann den Verbrauch bedeutend reduzieren. Sie können angewendet werden:

- nach Entkalkung und Beize
- nach der (Chrom-)Gerbung
- nach der Färbung.

4.6.1.3 Anpassung bestehender Einrichtungen an kurze Flotten

Mit kurzen Flotten zu arbeiten führt zu einer Senkung des Wasserverbrauchs und der Verkürzung der Prozessdauer sowie zu Chemikalieneinsparung, weil die Stoffkonzentrationen höher sind und eine stärkere mechanische Wirkung zu beobachten ist. Durch die Anpassung der Einrichtung kann die Flottenlänge für bestimmte Prozessschritte 40-80 % anstatt 100-250 % betragen.

Mit einer Kombination aus Waschen von Partien und kurzen Flotten können im Vergleich zu konventionellen Prozessen Einsparungen von bis zu 70% erzielt werden. Dabei müssen aber die möglichen Folgen für die Anlage und die Häute berücksichtigt werden. Kurze Flotten können die Abnutzung der Fässer und des Antriebs erhöhen. Wasser dient während des Prozesses auch als Kühlmittel, deshalb ist das Hautmaterial größerer Reibung und mechanischem Zug ausgesetzt.

Allgemein sind Fässer wassersparender als Haspeln oder Gruben, die 300-1000 % Flotte benötigen. Allerdings können nicht alle Ledertypen in Fässern hergestellt werden und manche Gerbereien können vom Vorteil dieser Möglichkeit zur Senkung des Wasserverbrauchs keinen Gebrauch machen, so z.B. müssen langhaarige Felle in Haspeln gearbeitet werden.

Die Prozesseffizienz wird durch Optimierung der mechanischen Bewegung, gleichmäßige Verteilung der Chemikalien und Kontrolle der Dosierung, des pH-Wertes und der Temperatur erreicht. Die Installierung von Vorrichtungen und der notwendige Zugang sind für die Zuführung von Wasser und die schnelle vollständige Entnahme von Flotten wesentlich. Diese sind wiederum grundlegende Parameter sowohl für die Qualität als auch die effektive Nutzung der Anlage.

4.6.1.4 Einsatz moderner Anlagen für kurze Flotten

Die Installierung moderner Maschinen kann den Wasserverbrauch zusätzlich zur Chemikalieneinsparung um 50 % senken (verglichen mit dem konventionellen Prozess). Je nach Wasserkosten sind die hohen Kosten für die Maschinen häufig mit Wasser- und Chemikalieneinsparungen und einem geringeren Chemikalieneinsatz zu rechtfertigen. Die meisten Anlagen erreichen bereits einen effizienten Ablauf, es kann aber eine geringfügige Nachrüstung erforderlich sein, um eine Kreislaufführung zu ermöglichen.

4.6.1.5 Wiederverwendung von Abwasser in weniger kritischen Prozessen

Je nach Verschmutzung der Rohhäute können Flotten der Hauptweiche in die Schmutzweiche geführt werden. Auch Waschwässer von der Entkalkung und Beize können in der Weiche verwendet werden. Ein Teil des zweiten Waschwassers nach dem Äscher kann in der neuen Äscherflotte, aber auch zusammen mit gebrauchten Flotten vom Pickel und der Chromgerbung und einigen Waschwässern in der Weiche wieder verwendet werden.

Der Wasserverbrauch kann bedeutend gesenkt werden, aber Restchemikalien und andere Inhaltsstoffe des Waschwassers können Schwierigkeiten in dem Prozessschritt verursachen, in dem sie wieder verwendet werden oder können die Häute schädigen. Die technische Ausrüstung für das Sammeln, Reinigen und Überwachen ist zwar vorhanden, aber der zusätzliche Aufwand bedeutet, dass die Gerber sich wirklich auf diese Art der Kreislaufführung von Wasser festlegen müssen.

4.6.1.6 Kreislaufführung einzelner Prozessflotten

Kreislaufführung einzelner Prozessflotten wird in den entsprechenden Kapiteln diskutiert. Siehe auch Abschnitte 4.2.1.4, 4.2.3.3, 4.3.2.2, 4.3.2.3, 4.3.4.3 und 4.3.4.6.

4.6.1.7 Wartung

Lecks in Rohrleitungen und Prozessgefäßen können zu Wasserverlusten führen. Um sie so gering wie möglich zu halten, müssen regelmäßige Wartungsprogramme abgearbeitet werden.

Außer dem Absetzen von Feststoffen kann rohes Gerbereiabwasser zahlreiche Probleme im Abwasserkanal verursachen. Calciumcarbonat verursacht Krustenbildung, ein hoher Sulfidgehalt führt zu Korrosion und Sulfate greifen Beton an. Es ist daher wichtig, für den Bau der Kanäle Material zu verwenden, das für Gerbereiabwasser am besten geeignet ist.

Es ist vorteilhaft, den Kanal für Oberflächenwasser (Regen usw.) vom übrigen Kanalsystem zu trennen, wenn dieses Wasser nicht mit Chemikalien aus den Gerbprozessen belastet ist. Vorsorgemaßnahmen vor solchen Kontaminationen beinhalten eine strenge Trennung von gebrauchtem Wasser aus den Produktionsprozessen und den Schutz der Produktionsflächen vor Regen.

4.6.2 Abwasserbehandlungsanlage

Das Ziel aller Maßnahmen ist die Verminderung potenziell gefährlicher Stoffe, bevor das Abwasser in die Umwelt gelangt. Die Abwasserbehandlung weist Unterschiede zwischen Gerbereien auf, besteht aber generell aus einer Auswahl der folgenden Prozesse:

- Mechanische Behandlung,
- physikalisch-chemische Behandlung
- biologische Behandlung und
- Schlammbehandlung.

Anhang II enthält Daten der Zentralkläranlagen 'Cuoiodepur' und 'FIC S.p.A', beide in Italien, und drei Beispiele für Abwasserbehandlungsanlagen in einzelnen Gerbereien: der Firma Gmelich und Söhne, Bader GmbH & Co. und Bayern-Leder GmbH, alle Deutschland.

Wie umfassend die Abwasserbehandlung in der Gerberei sein muss, hängt von der örtlichen Situation ab. Ein Vorteil der gemeinsamen Behandlung von kommunalem und Gerbereiabwasser ist der leichtere Abbau bestimmter Stoffe wie z.B. Ammoniumverbindungen und ein Ausgleichen der stark unterschiedlichen Abwasserinhaltsstoffe. Andererseits können manche Stoffe in einer speziellen Abwasserbehandlungsanlage effektiver abgebaut werden. Die Verdünnung persistenter Stoffe im kommunalen Abwasser könnte die Schlammqualität beeinflussen, was die Möglichkeiten für eine Schlammbehandlung einschränkt. Wenn die Einzeleinleitungen nicht überwacht werden, kann eine besondere Quelle persistenter Substanzen kaum verfolgt werden. Manche Stoffe können den Abbau im Klärwerk stören oder das Beckenmaterial angreifen.

Wenn eine Abwasserbehandlungsanlage für Gerbereien geplant wird, müssen folgende Fragen beantwortet werden, um ein Optimum an Abbauleistung zu gewährleisten:

- Zahl der eingearbeiteten Häute oder Felle,
- Wasserverbrauch [m^3/kg Haut],
- Leistung [m^3/Tag] der Abwasserbehandlungsanlage und ihre potenzielle Kapazität,
- Typ und Menge in kg/m^3 der zur Abwasserbehandlung benötigten Chemikalien,
- Schema des Behandlungssystems (Vorbehandlung, physikalisch-chemische, biologische, spezielle Behandlung, Schlammbehandlung) und Überwachungs- und Kontrolleinrichtungen,
- Überwachung der Parameter, Häufigkeit und Methode,
- Energiebedarf [W/m^3 Abwasser],
- Kosten (Kapital, Betrieb, Chemikalien),
- Schlammdeponierung / Behandlungsmöglichkeit,
- Leistung,
- Mögliche Probleme / Grenzwerte (z.B. Geruchskontrolle und -vermeidung).

Ein Überblick über die Wirksamkeit der Kombination von Abwasserbehandlungsmaßnahmen wird in Tabelle 4.17 gegeben. Die Maßnahmen werden in den folgenden Abschnitten detaillierter diskutiert.

Parameter	CSB		BSB ₅		Absetzbare Stoffe		Chrom		Sulfid		N _{gesamt}		Schlamm
% oder mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	kg TS / t Rohhaut
VORBEHANDLUNG													
Fettabscheidung (Flotation)	20 - 40												
Sulfidoxidation (Äscher- und Waschlotten)	10									10			
Chromfällung								5 - 10 1 - 2 ^{*)}					
PRIMÄRE BEHANDLUNG													
Mischen + Sedimentieren	25 - 35		25 - 35		50 - 70			20 - 30			25 - 35		80
Mischen + Chemische Behandlung + Sedimentieren	50 - 65		50 - 65		80 - 90			2 - 5		2 - 10	40 - 50		150 - 200
Mischen + Chemische Behandlung + Flotation	55 - 75		55 - 75		80 - 95			2 - 5		2 - 5	40 - 50		150 - 200
BIOLOGISCHE BEHANDLUNG													
Primär oder chemisch + verlängerte Belüftung	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50		<1		<1	50	150	130 - 150
Primär oder chemisch + verlängerte Belüftung mit Nitrifikation und Denitrifikation	85 - 95	200 - 400	90 - 97	20 - 60	90 - 98	20 - 50		<1		<1	80 - 90	30 - 60	130 - 150
Primär oder chemisch+ belüftete fakultative Lagunen	80 - 90	300 - 500	85 - 95	60 - 100	85 - 90	80 - 120		<1		<1	50	80	100 - 140
Anaerobe Behandlung (Lagune oder UASB** mit 66 % kommunalem Abwasser)	65 - 75	500 - 700	60 - 70	150 - 200	50 - 80	100 - 200		<2	0		20 - 30		60 - 100

Diese Daten repräsentieren typische Werte für die Leistung der Abwasserbehandlung konventioneller Prozessflotten bei der Herstellung zugerichteter Leder aus Rohware

*) Werte aus den Niederlanden, gemessen als Gesamtschwebstoffe in einer Tagesmischprobe, nach Sedimentation oder Flotation separater Chromteilströme vor dem Vermischen

** Upward anaerobic sludge blanket (anaerob betriebenes aufwärts durchströmtes Schlammsschwebbett)

Tabelle 4.17: Leistung der Abwasserbehandlung

Quelle: tan/tm/43/World Leather November 1996

4.6.2.1 Mechanische Behandlung

Die mechanische Behandlung umfasst die Arbeiten für eine erste Behandlung des Rohabwassers. Durch die Abtrennung des Primärschlamms können der Gehalt an Feststoffen und organischen Substanzen im Rohabwasser und die anschließend in die biologische Stufe eingebrachte Fracht reduziert werden.

Die Vorbehandlung erfolgt mit einem **Rechen** zur Beseitigung von grobem Material, z.B. Hautstücken und Lederfasern, die Rohrleitungen und Pumpen verstopfen können. Solche Rechen erfordern eine regelmäßige, möglichst automatische Reinigung und Wartung. Das entfernte Material ist konzentrierter und leichter zu behandeln. Bis zu 30-40% grober absetzbarer Stoffe (darin Haare und nichtemulgiertes Fett) können mit Hilfe exakt geplanter Rechen aus dem Rohabwasser entfernt werden [tan/tm/18/UNEP-Tan p. 47, tan/tm/58/BLC].

Die mechanische Behandlung kann auch das Skimmen von Fetten, Naturfett und Ölen sowie das Absetzen (Sedimentation) beinhalten.

Ein vorhergehendes Absetzenlassen des unbehandelten Abwassers kann bis zu 30 % des CSB entfernen, dadurch werden Flockungsmittel eingespart und die anfallende Schlammmenge reduziert [tan/tm/18/UNEP-Tan p. 47].

4.6.2.2 Physikalisch-chemische Behandlung

Physikalisch-chemische Behandlung umfasst Sulfidoxidation im Teilstrom der Wasserwerkstatt, Chromfällung, Homogenisieren der Ströme, physikalisch-chemische Behandlung für die CSB-Entfernung und Homogenisieren [tan/tm/03/UwHB-Abwasser S. 20].

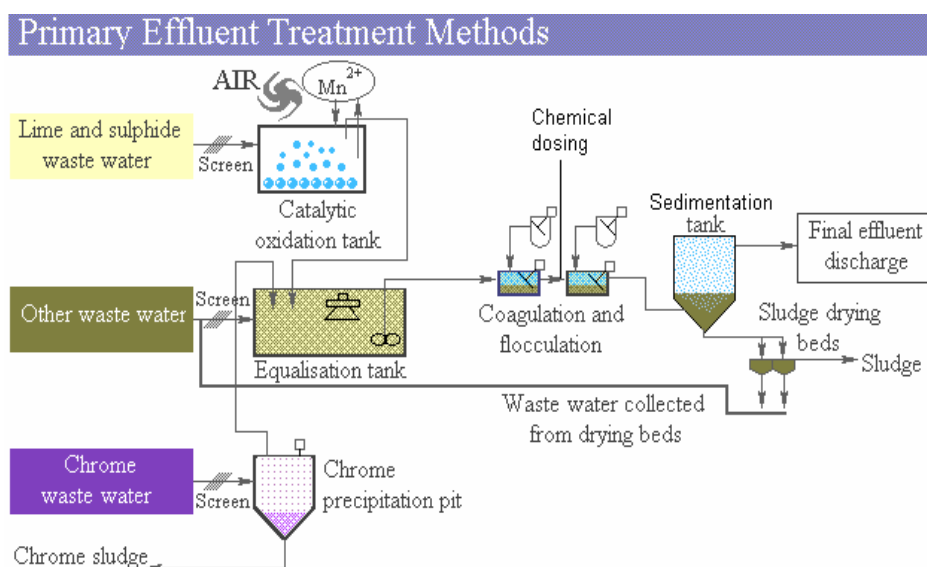


Abbildung 4.1: Typisches Schema für die physikalisch-chemische Behandlung

Lime and sulphide waste water = Kalk- und sulfidhaltiges Abwasser, screen = Rechen, AIR = Luft, Catalytic oxidation tank = Becken für katalytische Sulfidoxidation, Other waste water = Anderes Abwasser, Equalisation tank = Ausgleichbecken, Chemical dosing = Chemikalienzugabe, Coagulation and flocculation = Fällung und Flockung, Sedimentation tank = Absetzbecken, Final effluent discharge = Ableitung des gereinigten Abwassers, Sludge drying beds = Schlamm-trockenbett, Sludge = Schlamm, Waste water collected from drying beds = Ablauf vom Schlamm-trockenbett, Chrome waste water = chromhaltiger Abwasserstrom, Chrome precipitation pit = Chromfällungstank, Chrome sludge = Chromschlamm

Sulfide

Sulfide gehören zu den charakteristischen Inhaltsstoffen des Abwassers vom Äscher und den Folgeprozessen in der Wasserwerkstatt. Eine pH-abhängige unbeabsichtigte Bildung von Schwefelwasserstoff muss verhindert werden. Dazu kann es bei der Vermischung von sauren mit alkalischen sulfidhaltigen Teilströmen oder möglicherweise in der Denitrifikationsstufe kommen. Für die weitere Behandlung und die Schlammbehandlung ist es wichtig, Sulfide im Abwasser aus dem Äscher vollständig zu oxidieren. Schwefelwasserstoff kann auch von anaeroben Bakterien aus Sulfat in der Abwasserbehandlung gebildet werden, und es müssen Vorsorgemaßnahmen ergriffen werden, um H_2S aus dem Gas zu eliminieren.

Die Verhinderung von Sulfidfreisetzungen wird in Abschnitt 4.2.3.4 beschrieben.

Der durch Flockung und Absetzen vor oder nach der Sulfidbehandlung des Wasserwerkstatt-Teilstroms entstehende proteinreiche Schlamm kann landwirtschaftlich verwertet werden. Ein zusätzlicher Vorteil ist das geringere Schlammvolumen nach der (on- oder off-site stattfindenden) biologischen Behandlung.

Wenn das sulfidhaltige Abwasser mit Abwasser von der Vegetabilgerbung gemischt wird, ist bei guter Belüftung Sulfidoxidation möglich.

Bei der Sulfidbehandlung können wegen der Freisetzung von H_2S Geruchsprobleme auftreten. Auch wenn das Sulfid z.B. vorher oxidiert wurde, kann die Nitrifikation zu einer Rückbildung von Sulfid führen. Eine sorgfältige Steuerung der Denitrifikation ist deshalb notwendig. Die Durchführbarkeit der Denitrifikation muss sorgfältig geprüft werden. Die Verwendung von (Bio-)filtern kann erforderlich sein.

Chromfällung

Die Chromfällung ist eine relativ einfache Technik und kann am effektivsten an Teilströmen nach dem Rechenvorgang durchgeführt werden. Die Fällung wird durch Anhebung des pH-Wertes auf über 8 durch Alkalien wie Calciumhydroxid, Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydroxid und Natriumaluminat erreicht. Chrom und andere Metalle werden als schwer lösliche Hydroxide gefällt. Der für die Fällung erforderliche pH-Wert hängt vom Typ des zu behandelnden Abwassers ab.

Die Fällung kann durch den Einfluss von organischen Restgehalten, Maskierungsmitteln, Komplexbildnern, Fetten oder Farbstoffen erschwert werden und so ein nicht ausreichendes Resultat ergeben [tan/tm/44/Abwasser, Urban und Knödler, p. 212; tan/tm/15/Reemtsma, p. 9].

An der Oberfläche suspendierter Feststoffteilchen und Kolloide (Lederfasern usw.) können Chromsalze adsorbiert sein und verschlechtern die Fällung so, dass die Emissionsgrenzwerte nicht erfüllt werden. Ein zusätzlicher Filter vor dem Einleiten kann notwendig sein.

Volumenausgleich

Die Homogenisierung von Abwasserströmen ist notwendig, um Stoßbelastungen auszugleichen. Die Homogenisierung wird am besten nach der Vorbehandlung der Teilströme, wie Sulfidoxidation und Chromfällung, durchgeführt..

Die Abwässer verschiedener Prozessschritte unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und fallen zu verschiedenen Tageszeiten an. Um das auszugleichen und eine Homogenisierung zu erreichen, müssen Tanks das Abwasser von mindestens einem Tag aufnehmen können.

Das Mischen von Abwässern kann zu einer Mitfällung von Schadstoffen führen, so dass sich die CSB-Entfernung verbessert. Die Mischungen müssen gut gerührt werden, damit sich die Feststoffe nicht absetzen und aerobe Bedingungen bestehen bleiben. Mechanische Rührer oder ein Belüftungssystem müssen installiert werden. Das Einblasen von Luft verbessert auch die Flockung. 30 Watt/m³ gelten als typischer Energiebedarf [tan/tm/18/UNEP-Tan] (Deutschland: 10 - 20 Watt/m³).

CSB-Entfernung

Ein prozentual hoher Anteil an CSB und absetzbaren Stoffen kann nach der Fällung und Flockung entfernt werden. Um die Eliminierung zu optimieren, muss der pH auf einen Wert eingestellt werden, bei dem Fällung und Flockung besonders effektiv sind.

Nach der pH-Einstellung und der notwendigen Absetzdauer können dem Abwasser Flockungsmittel wie Aluminiumsulfat, Eisensulfat oder Polymere zugesetzt werden. Dadurch entstehen Flocken, die sich gut absetzen und je nach Vorbehandlung aus den Fällungsmitteln sowie organischen und anorganischen Restgehalten des Abwassers bestehen. Wurde zu einem früheren Zeitpunkt keine Chromfällung durchgeführt, wird nun Chromhydroxid gebildet und mit dem Primärschlamm abgetrennt. Eisensulfat kann Sulfide entfernen, aber die oben erwähnten Nachteile (siehe Sulfid Seite 114) müssen berücksichtigt werden. Polymere Flockungsmittel verbessern die Flockung, erhöhen aber auch das Schlammvolumen beträchtlich. Optimale Dosierung und Flockungsbedingungen müssen durch Versuche gefunden werden.

Flotation ist eine Methode zur Entfernung von absetzbaren Stoffen und anderem Material aus dem Mischabwasser. Es beruht auf einem der Sedimentation entgegengesetzten Prinzip, setzt feine Luft- oder Gasbläschen ein, um die suspendierten Stoffe an die Oberfläche zu bringen, wo sie entfernt werden können.

Am häufigsten wird Flotation mit Luft angewendet (DAF). Luft wird unter Druck in einem Sättigungsgefäß mit einem Teil des behandelten Abwassers gelöst. Wenn anschließend der Druck in dem Gefäß reduziert wird, bilden sich feine Luftbläschen, die beim Aufsteigen suspendierte Feststoffe mit an die Oberfläche reißen. Periodisch wird diese "Decke" mit einem Schaber von der Oberfläche entfernt.

Die Flotation beruht wie die Sedimentation auf einer chemischen Konditionierung des eingespeisten Stroms mit Koagulierungs- und Flockungsmitteln, um die Abtrennung von Feststoffen zu erleichtern. Der pH-Wert des eingespeisten Stroms muss eventuell eingestellt werden, darauf folgt die Dosierung eines geeigneten Koagulierungsmittels. Auch ein geeigneter Polyelektrolyt kann als Flockungshilfsmittel für eine optimale Phasentrennung besonders von kolloidalen Stoffen erforderlich sein. Dieser Zusatz erfolgt kurz bevor das Abwasser in den Flotationstank geleitet wird.

4.6.2.3 Biologische Behandlung

Gerbereiabwasser ist nach mechanischer und physikalisch-chemischer Behandlung allgemein biologisch gut abbaubar. Eventuell müssen geringe Phosphatmengen zugesetzt werden, um die biologische Aktivität zu erhalten. Aerobe biologische Behandlung entspricht dem Standard für diese Anlagen, ihre Größe und Auslegung hängen von der örtlichen Situation ab, d.h. ob sie in der Gerberei oder außerhalb durchgeführt wird. Wichtig für Gerbereiabwasser ist eine verlängerte Reaktionszeit. Stichproben zeigen, dass im Abwasser noch ungenügend abgebaute Substanzen oder neu gebildete vorhanden sind.

Anaerobe Behandlung führt zu weniger Schlamm als die aerobe. Bei anaerober Behandlung von Wasserwerkstattabwasser wird ein CSB-Abbau von 40-62 % angegeben. Die biologische Behandlung kann in Verbindung mit physikalisch-chemischer Vorbehandlung eine CSB-Entfernung von bis zu 95% erzielen.

Möglichkeiten für die biologische Behandlung sind:

- Biofilter,
- Belebtschlammverfahren (konventionell),
- Belebtschlamm (Oxidationsgraben),
- Lagunen (belüftet, fakultativ oder anaerob).

Biofilter können als flexibles Modularsystem eingebaut werden, aber bei hohen BSB-Frachten und Abwasser mit einem hohen Gehalt an absetzbaren Stoffen können die Filterbetten leicht verstopfen, denn Bakterien wachsen unter diesen Bedingungen besonders schnell. Das bedeutet, dass häufige Spülzyklen nötig sind. Biofilter sind für eine Reduktion der organischen Fracht wenig geeignet, sie können aber für die Nitrifikation effizient eingesetzt werden.

Das **Belebtschlammverfahren** nutzt die Stoffwechselaktivität von suspendierten Mikroorganismen. Sie setzen gelöste, biologisch abbaubare Substanzen in Kohlendioxid und Belebtschlamm um. Andere Substanzen wie z.B. Metalle werden am Schlamm adsorbiert.

Niederlastsysteme wie Oxidationsgräben sind für Gerbereiabwasser besonders geeignet. Im Vergleich zu Hochlastsystemen sind die lange Aufenthaltsdauer von mindestens 4 Tagen und die geringere organische Fracht besser geeignet, die hohe Variabilität der Abwässer und eine Stoßbelastung zu verkraften. Außerdem ist der Schlammanfall geringer.

Wenn der Oxidationsgraben richtig betrieben wird, kann ein Einleitwert von unter 20 mg/l BSB erreicht werden. Der Energiebedarf beträgt ungefähr 1 kWh/kg eliminierten BSB₅.

Konventionelle Hochlastverfahren stellen eine Alternative dar. Die Oxidation findet in einem kontinuierlich belüfteten Tank statt. Eine Aufenthaltsdauer von 6 bis 12 Stunden ist allgemein ausreichend. Der Energiebedarf einer solchen Anlage liegt bei 0,3-0,5 kWh/kg eliminierter BSB₅.

Ein modifiziertes erweitertes Belüftungssystem mit Niederfracht-Belebtschlamm erfordert eine längere Aufenthaltsdauer und bietet somit Schutz vor Stoßbelastung. Die Aufenthaltsdauer liegt zwischen einem und drei Tagen und folglich ist der Energiebedarf höher als 1 kWh/kg eliminierten BSB₅.

Lagunen verursachen niedrige Kosten und haben einen geringen Wartungsbedarf, haben aber deutliche Nachteile wie unangenehmer Geruch, luftseitige Emission gefährlicher Stoffe, Akkumulation von gefährlichen Stoffen, Deponierung von akkumuliertem Material und sind mit möglichen Boden- und Grundwasserkontaminationen behaftet. In Europa werden sie nicht betrieben.

Nitrifikation and Denitrifikation

Diese Behandlung wird nach und nach in Ländern mit strengen Einleitwerten für (Ammonium-)Stickstoff eingeführt. In der Denitrifikationsstufe kann es zu Geruchsproblemen kommen, weil bei mangelhafter Steuerung Schwefelwasserstoff rückgebildet werden kann. Der Ammoniumgehalt im Abwasser rührt hauptsächlich vom Einsatz ammoniumsalzhaltiger Entkalkungsmittel, vom Färbeprozess und den in der Wasserwerkstatt ausgewaschenen Proteinen her.

Stickstoffverbindungen können in einem Belebtschlammssystem ausreichender Größe und mit ausreichender Schlammaufenthaltsdauer abgebaut werden (Nitrifikation). Die Denitrifikation kann durch die Schaffung anoxischer Zonen erreicht werden. Die Anwesenheit von Sulfid kann die Denitrifikation stören.

In Deutschland führen zwei Firmen Nitrifikation/Denitrifikation im Belebtschlammverfahren durch, z. B. die Firma Bader. Der Prozess ist allerdings schwer steuerbar und wird rasch gestört. Bei störungsfreiem Verlauf kann eine Stickstoffeliminierung von 70 % erreicht werden.

Wegen der schwierigen Steuerbarkeit kann dieser Prozess nicht als allgemeine Praxis für einzelne Betriebe angesehen werden.

4.6.2.4 Nachklärung – Sedimentation und Schlammbehandlung

Für eine Gesamteinschätzung des Abfalls müssen zum einen der in der Gerberei und zum anderen der in der kommunalen oder anderen externen Abwasserbehandlungsanlage anfallende Schlamm berücksichtigt werden. Die in der Gerberei durchgeführte Fällung entfernt nicht nur Schwermetalle, sondern auch organische Stoffe, die einen hohen CSB-Wert verursachen können. Um suspendierte Feststoffe zu entfernen, werden (vertikale) Sedimentationstanks oder Flotation eingesetzt. Die Trennung des Belebtschlamm vom gereinigten Überstand erfolgt normalerweise durch kontinuierliches Absetzenlassen in einem Nachklärbecken.

Primärschlamm enthält nur 3-5 % Feststoffe und kann gepumpt werden oder sich durch die Schwerkraft absetzen.

Durch **Sedimentation** wird die feste von der flüssigen Phase getrennt. Zur Vermeidung von Turbulenzen und Verstopfungen ist die Absetzdauer wichtig. Wenn die Abtrennung von Feststoffen unvollständig ist, können suspendierte Teilchen in das gereinigte Wasser gelangen, was zum Überschreiten von Einleitgrenzwerten führen kann.

Zur Volumenreduzierung des Schlamm wird oft **entwässert**. Schlämme können mit Hilfe von Filter- oder Bandpressen, Zentrifugen und durch Wärmebehandlung entwässert werden. In den meisten Fällen müssen Flockungsmittel zugesetzt werden. Filterpressen erzeugen Filterkuchen mit einem Trockensubstanzgehalt von bis zu 40 %, Bandpressen erreichen dagegen bis zu 20-25 %. Durch Zentrifugieren werden Trockensubstanzgehalte von 25 – 45 % erreicht. Wärmebehandlung führt zu einem Trockensubstanzgehalt von bis zu 90 %.

Vor dem Entwässern können Schlammeindicker eingesetzt werden. Der Energiebedarf ist ein sehr wesentlicher Faktor.

Schlamm unterliegt während der Behandlung und der Lagerung einem Abbau, bei dem es potenziell zu Störungen und zur Gefahr der Schwefelwasserstoffbildung kommen kann. Um das zu vermeiden, kann eine weitere Schlammbehandlung erforderlich werden.

4.6.3 Spezielle Behandlungen

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Nach der Schlammabtrennung werden die verbleibenden halogenierten Kohlenwasserstoffe durch Strippen und mit Hilfe von Aktivkohle aus dem Abwasser entfernt, bevor es eingeleitet wird. Das Strippen allein ist oft nicht effektiv genug und wird durch Adsorption an Feststoffe verbessert.

Die Belüftung von Abwasser mit halogenierten Kohlenwasserstoffen kann zu unkontrollierter, diffuser Abgabe dieser Stoffe beim Strippen führen.

Biozide und andere spezifische organische Verbindungen

Speziell angepasste biologische Abwasserbehandlung kann zu einem Abbau spezifischer organischer Verbindungen wie Bioziden und halogenierten Verbindungen führen. Allerdings erfordern diese Behandlungen hochkomplizierte Prozesssteuerung und -management. Manche Verbindungen sind nicht abbaubar, weshalb Filtration über Aktivkohle oder Membrantechniken eingesetzt werden müssen.

Salz

Gegenwärtig sind keine Informationen über Techniken wie Umkehrosmose und Evaporation für die Endbehandlung hoher Salzkonzentrationen verfügbar, wenn die Einleitgrenzwerte durch primäre Maßnahmen nicht erfüllt werden können.

4.7 Abfallwirtschaft

Für ein optimiertes Abfallbehandlungssystem sind prozessintegrierte Maßnahmen wesentlich. Diese Maßnahmen wurden oben beschrieben, aber eine End-of-pipe- Behandlung ist trotzdem noch notwendig.

Ähnlich wie bei der Reduzierung von Abwasser sind die primären Maßnahmen:

- Reduktion des Einsatzes von Prozesschemikalien und besonders Fällungsmitteln bei der Abwasserbehandlung,
- Trennung spezifischer Restfraktionen und der Teilströme im Interesse einer effizienten Behandlung,
- Prozessoptimierung und Einführung von Maßnahmen für Wiederverwendung und Kreislaufführung,
- Verringerung des zu behandelnden Abwassers.

Verschiedene feste und flüssige Abfallfraktionen müssen berücksichtigt werden. Einen hohen Anteil haben organische Fraktionen wie Haare oder Wolle, Beschneide- und Entfleischabfälle, Spalte, Falzspäne, Fett und Naturfett. Solange diese Fraktionen nicht oder kaum mit Chemikalien kontaminiert sind, ist eine Wiederverwendung möglich, die sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile hat. Wiederverwendung von Proteinen oder Fett oder die Herstellung anderer Rohmaterialien ist möglich. Die weitere Verarbeitung kann außerhalb der Gerbereien in anderen Industriezweigen oder in Anlagen erfolgen, die von mehreren Gerbern on site oder in kleintechnischem Maßstab betrieben werden.

Zahlreiche Abfälle werden gegenwärtig deponiert (siehe auch Kapitel 3). Diese Möglichkeit wird in naher Zukunft entsprechend der Umweltgesetzgebung auf nationaler und EU-Ebene, aber auch durch abnehmende Kapazitäten eingeschränkt.

4.7.1 Organische Abfallfraktionen

Ungegerbte und gegerbte Haut- und Fellreste werden hauptsächlich in Tierkörperverwertungsanlagen oder in anderen Prozessen aufgearbeitet, um die Inhaltsstoffe zu trennen [tan/tm/02/HMIP].

- Gelatine und Leim können aus rohen Beschneide- und Entfleischabfällen und aus Spalten hergestellt werden; in einigen Mitgliedsstaaten werden Wursthüllen hergestellt.
- Talg kann aus rohen Beschneide- und Entfleischabfällen und Spalten in Tierkörperverwertungsanlagen rückgewonnen werden. Geäscherte Beschneide- und Entfleischabfälle sowie Spalte erfordern eine Vorbehandlung.
- Nur in Ausnahmefällen wird Fett abgetrennt und wieder verwendet.
- Rückgewinnung von Eiweiß (Proteinhydrolysat), z.B. aus Spalten für Düngemittel.
- Rückgewinnung von Kollagen, z.B. aus geäscherten Beschneideabfällen und Spalten. Kollagen wird verschiedentlich als Zusatz zu Fleisch- und Backwaren, in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten und als Zusatz zu Gummiprodukten verwendet.
- Gegerbte Abfälle können zur Herstellung von Lederfaserstoffen verwendet werden.

Organischer Abfall und Schlämme aus der Abwasserbehandlung können kompostiert, in der Landwirtschaft verwertet, anaerob behandelt, deponiert und thermisch behandelt werden [tan/tm/03/UwHB-Stoffe].

Einige Behandlungsarten, z.B. die Hydrolyse von Entfleischabfällen; werden in den Gerbereien durchgeführt; zu Emissions- oder Verbrauchsniveaus sind keine Informationen vorhanden.

Es werden auch Techniken eingesetzt, die die Möglichkeit weiterer Abfallbehandlung offen lassen. Diese Zusammenhänge werden bei den einzelnen Prozesseinheiten diskutiert. Behandlungsmöglichkeiten für die einzelnen Abfallarten werden im Folgenden zusammengefasst:

Haare / Wolle

Möglichkeiten für einen haarerhaltenden Äscher, d. h. Schutz der Haare vor Zerstörung und Verringerung der Abwasserbelastung sind im Kapitel 'Haarerhaltende Technologien' beschrieben (Seite 106). Gibt es keine Optionen für eine Wiederverwendung, müssen die Haare deponiert werden. In einigen Fällen wird das Haar nicht abgetrennt und dann gemeinsam mit Schlämmen aus der Abwasserbehandlung des Wasserwerkstatt-Teilstroms deponiert.

Haarreste werden auch in haarerhaltenden Technologien teilweise zerstört. Je nach Spül- und Reinigungsprozessen haften Chemikalienreste an den Haaren. Nach dem Waschen müssen daher Sulfide durch Oxidation entfernt werden. Haarreste können gepresst werden, um ihr Volumen vor weiterer Behandlung oder Deponierung zu reduzieren. Möglichkeiten für eine Rückgewinnung und Verwendung von Haaren sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst [tan/tm/03/UwHB-Abfall, tan/tm/43/World Leather November 1998, tan/tm/17/Frendrup]. Wegen ihres Stickstoffgehalts können Haare auch als Dünger verwendet werden. Wenn keine andere Möglichkeit besteht, werden Haare deponiert.

Haare
Füllmaterial
Proteinhydrolysat
Vergärung
Kompostierung

Tabelle 4.18: Techniken für die Behandlung von Haaren

Schafwolle kann in der Textilindustrie genutzt werden, z.B. für die Herstellung von Decken.

Beschneide- / Entfleischabfälle / Spalte / Falzspäne

Für die weitere Behandlung dieser Abfälle sind verschiedene Möglichkeiten verfügbar. Deren Auswahl hängt vom eingesetzten Prozess und ihrer Kontamination mit Prozesschemikalien wie Kalk, Sulfid und insbesondere Chrom ab. Für die Wiederverwendung und Verwertung von Abfällen müssen Absprachen mit anderen Industriezweigen getroffen werden.

Entsorgungswege für Beschneide- und Entfleischabfälle, Spalte und Falzspäne unterscheiden sich von Gerberei zu Gerberei, sie hängen von den verfügbaren Rückgewinnungsanlagen und der anfallenden Abfallmenge ab. Vom ökonomischen Gesichtspunkt müssen die Nachfrage nach Nebenprodukten und das Kosten/Erlös-Verhältnis im Vergleich mit dem Deponieren berücksichtigt werden. In Großbritannien z.B. wird ein großer Teil der Gerbereiabfälle deponiert, weil die Gerbereien über das ganze Land verstreut sind und die kommunalen Abfallbehandlungsanlagen im Vergleich zum Deponieren nicht wirtschaftlich sind. Die Deponiekosten sind in Großbritannien weit niedriger als in anderen europäischen Ländern, weil sie in großer Zahl zur Verfügung stehen. Rohe Abfälle dürfen in Deutschland nicht deponiert werden.

In Italien ist es ökonomisch effizient, zentrale Abfallbehandlungsanlagen zu errichten, weil sich eine große Anzahl von Gerbereien (Cluster) in dem gleichen Gebiet befindet.

Gegerbter Abfall kann zu Dünger gearbeitet werden. Wo die gegerbten Abfälle keinen Marktwert haben, werden sie deponiert. Thermische Behandlung wird noch nicht durchgeführt, befindet sich aber in der Anwendungsentwicklung.

Beschneideabfälle können in verschiedenen Prozessstufen anfallen (Rohhaut, nach dem Entfleischen und Äschern, nach dem Spalten und Falzen, vor und nach der Zurichtung) und sind daher kontaminiert. Beschneideabfälle nach dem Entfleischen, Spalte und Falzspäne werden wie die entsprechenden Abfälle aus diesen Prozessen behandelt. Häute mit Produktionsfehlern können als Produkt minderer Qualität verkauft oder wie Beschneideabfälle behandelt werden.

Während der BSE-Krise durften in Großbritannien keine Nebenprodukte von einheimischen Rindern für die Herstellung von Nahrungsmitteln oder Tierfutter, Kosmetika oder Pharmazeutika verwendet werden; alle Nebenprodukte von ungegerbten Häuten von Tieren, die gemäß dem Entwurf „Über-30-Monate“ und „Selektives Schlachten“ geschlachtet wurden, mussten gekennzeichnet, separat behandelt und anschließend vernichtet werden. Jedes Tier, das unter BSE-Verdacht stand oder BSE hatte, wurde einschließlich der Haut vollständig vernichtet.

Rohe Beschneideabfälle	Gegerbte Beschneideabfälle
Herstellung von Hautleim/Gelatine, Talg	Herstellung von Lederfaserstoffen aus unzugereichten Abfällen
Tierfutter	Patchwork, kleine Lederartikel usw.
Vergärung	

Tabelle 4.19: Techniken für die Behandlung von ungegerbten und gegerbten Beschneideabfällen

Entfleischabfälle fallen entweder vor (grün) oder nach dem Äschen an. Der Sulfid- und Kalkgehalt sowie der hohe pH-Wert dieses geäscherten Materials verschlechtern die Akzeptanz dieser Abfälle (wegen ihres Chemikaliengehalts werden sie in der Praxis oft zurückgewiesen) und ihre Verarbeitung ist erschwert. Der traditionelle Weg ist die Tierkörperverwertung und die Herstellung von Tierleim.

Entfleischabfälle
Herstellung von Hautleim
Proteinhydrolysat
Fettrückgewinnung
Biogaserzeugung
Kompostierung

Tabelle 4.20: Techniken für die Behandlung von Entfleischabfällen

Das **Spalten** der Häute kann entweder an geäschertem oder gegerbtem Material erfolgen (siehe Abschnitt 4.2.3.4). Je nachdem wo das Spalten im Prozess stattfindet, kann weitere Verarbeitung möglich sein.

Tabelle 4.21 fasst die Behandlungsmöglichkeiten für ungegerbte und gegerbte Spalte und Falzspäne zusammen [tan/tm/11/Nordische Seminar; tan/tm/16/Spain: Kompostieren und anaerobe Behandlung zusammen mit anderen Abfallfraktionen; tan/tm/39/Italien]. Je nach Qualität können ungegerbte Spalte für die Herstellung von Hautleim, Gelatine und Wursthüllen verwendet werden.

Ungegerbte Spalte	Gegerbte Spalte und Falzspäne
Weiterverarbeitung zu Leder	Herstellung von Lederfaserstoffen
Herstellung von Hautleim/Gelatine	
Herstellung von Wursthüllen	
Proteinhydrolysat	Proteinhydrolysat
Kollagenrückgewinnung	Kollagenrückgewinnung
Biogaserzeugung	
Kompostierung	Kompostierung

Tabelle 4.21: Techniken für die Behandlung von ungegerbten und gegerbten Spalten und Falzspänen

Falzspäne fallen in unterschiedlichen Größen an. Die meisten Verwertungswege für Falzspäne sind die gleichen wie die für gegerbte Spalte [tan/tm/03/UwHB-Abfall; tan/tm/02/HMIP].

Chromgegerbte Spalte und Falzspäne können hydrolysiert werden und ergeben chromhaltigen Schlamm, Fett und Proteinhydrolysat. Abnehmer dieser Hydrolysate setzen sie in verschiedenen chemischen und technischen Produkten ein [tan/tm/03/UwHB-Abfall; tan/tm/16/Spanien; tan/tm/39/Italien].

Bestimmte gegerbte Lederabfälle sind biologisch abbaubar, so z.B. Falzspäne von Wet white und vegetabil gegerbtem Leder. Das ermöglicht eine Verwertung als Bodenverbesserer⁹ und Dünger.

Staub

Lederstaub von Mill- und Schleifprozessen wird generell deponiert oder thermisch behandelt. In den meisten Fällen enthalten die feinen Fasern Gerb- und Nachgerbstoffe.

Fette, Naturfett, Öl

Fette, Naturfett und Öl sind Nebenprodukte der Häute oder restliche Prozesschemikalien vom Entfetten oder Nasszurichtungsprozessen, besonders vom Fettlickern, die vom Abwasser getrennt werden.

Naturfett vom Trockenentfetten der Schaffelle kann aus organischen Lösemitteln rückgewonnen werden und auf dem Rohstoffmarkt verkauft werden. Wurde wässriges Entfetten entweder in einer Lösemittlemulsion oder lösemittelfrei (Verwendung von Tensiden) durchgeführt, können die Emulsionen gebrochen werden. Für rückgewonnenes Fett vom wässrigen Entfetten mit Tensiden wurde bis jetzt noch kein Markt gefunden.

Fett von Häuten wird im Allgemeinen im Fettabscheider abgetrennt. Dieses Fett hat keinen Marktwert.

Fette und Naturfett können anaerob umgesetzt werden. Werden diese Reste nicht stofflich verwertet oder wieder verwendet, liefern sie bei thermischer Behandlung und Vergärung eine gute Energieausbeute.

Fette, Naturfett, Öl
Rohstoffmarkt (Fett von Entfettung mit Lösemitteln)
Anaerobe Vergärung
Thermische Behandlung

Tabelle 4.22: Techniken für die Behandlung von Fetten, Naturfett und Öl

Grobes Material von der Abwasserbehandlung

Mit dem Abwasser eingetragene Feststoffe werden vor der Abwasserbehandlung mit Hilfe von Filtern oder Sieben abgetrennt. Außer organischen Substanzen enthalten diese Stoffe nicht aufgenommene Prozesschemikalien. Dieses grobe Material kann normalerweise wegen anderer Verunreinigungen nicht wieder verwendet werden und wird deponiert.

Schlämme aus der Abwasserbehandlung

Unterschiedliche Schlammarten stammen aus der primären (physikalisch-chemischen) und sekundären (biologischen) Abwasserbehandlung. Die weitere Behandlung dieser Schlämme hängt von ihrer Belastung ab und kann folgende Möglichkeiten einschließen.

⁹ Chromgegerbter Abfall wird in Italien, USA und bald auch in Frankreich für die Düngerproduktion verwendet. Chromgegerbter Abfall wird auch in Handelsdünger eingearbeitet, so in Großbritannien. Quelle: BLC.

Schlämme aus der Abwasserbehandlung
Kompostierung
Landwirtschaftliche Nutzung
Tiefbau
Anaerobe/aerobe Umsetzung
Thermische Behandlung

Tabelle 4.23: Techniken für die Behandlung von Schlämmen aus der Abwasserbehandlung

Verfügbare Techniken für die Schlammablagerung hängen von der Zusammensetzung des Schlammes ab und müssen unter Berücksichtigung nationaler Verordnungen und Strategien von Fall zu Fall betrachtet werden. Im Hinblick auf die landwirtschaftliche Verwertung setzen viele Mitgliedsstaaten Grenzwerte für Chrom fest; siehe auch Anhang III.

4.7.2 Andere Abfälle

Andere Abfälle erfordern für eine Verwertung oder Wiederverwendung in den Prozesseinheiten weitere (externe) Behandlung, außer den bereits beschriebenen Möglichkeiten. Das betrifft Salz, organische Lösemittel und Prozesschemikalien, Hilfsmittel, Reinigungsmittel, Schlämme aus der Zurichtung, Feststoffe aus der Abluftbehandlung (Aktivkohle, Schlämme von Gaswäschern) und Verpackungsmaterial.

Salz	Konservierungssalz kann in fester Form rückgewonnen werden. Deponieren ist schwierig, in vielen Mitgliedsstaaten nicht erlaubt und nach Umweltgesichtspunkten nicht günstig. Salz gelangt ins Abwasser. Das kann in Gebieten mit hoher Abwassersalinität problematisch werden. Prozessintegrierte Maßnahmen im Äscher, der Weiche und dem Pickel werden in den Kapiteln diskutiert, die Techniken für die Festlegung von "BVT" vorstellen.
Organische Lösemittel	Organische Lösemittel, die in der Gerberei nicht rückgewonnen werden können, müssen in externen Anlagen rückgewonnen oder thermisch behandelt werden.
Chemikalien	Verbrauchte Chemikalien erfordern je nach Gehalt spezifische Behandlung [tan/tm/03/UwHB-Stoffe].
Zurichtschlämme	Schlämme aus der Zurichtung erfordern je nach Art spezifische Behandlung.
Schlämme von Gaswäschern	Die Inhaltsstoffe von Schlämmen aus der Gaswäsche hängen von der Art der gereinigten Gase ab. Je nach Zusammensetzung wird eine spezifische Behandlung durchgeführt.
Andere Abfälle von der Abluftbehandlung	Aktivkohlefilter werden hauptsächlich für die Verringerung von organischen Lösemitteln verwendet (in Wasser und der Luft). Die Filter können mehrere Male durch Desorption gereinigt werden. Nach Überschreiten der Regenerationskapazität müssen sie in einer Verbrennungsanlage entsorgt werden.
Verpackungsmaterial	Verpackungsmaterial wie Paletten, Kunststoff usw. als Abdeckung von Häuten während des Transports oder Chemikaliencontainer können an den Lieferanten zurückgegeben werden. Ein kleiner Teil dieses Abfalls kann seinem Inhalt entsprechend entsorgt werden.
Abwasser und Müll	Wie jede andere Industrie liefert auch die Gerberei gewöhnlichen Abfall wie er in Büros, bei der Gebäudeinstandhaltung und in Haushalten anfällt sowie haushaltsähnliches Abwasser. Dafür werden die normalen kommunalen Dienstleistungen genutzt.

Tabelle 4.24: Abfallbehandlung und Entsorgungswege für andere Abfallfraktionen

4.8 Abluft

Luftseitige Emissionen können in verschiedenen Prozessstufen entstehen und beinhalten unterschiedliche Substanzen und Teilchen [tan/tm/02/HMIP].

Geruch

Gerüche können bei Abbauprozessen von Häuten oder angesammeltem Abfall entstehen, von Prozessen in der Wasserwerkstatt oder mangelhaft gesteuerten Abwasserbehandlungsanlagen herrühren.

Gerüche sind nicht zwangsläufig schädlich oder toxisch, stellen aber eine Belästigung für betroffene Nachbarn dar, die sich beschweren. Neben dem natürlichen, spezifischen Geruch von Rohhäuten kann Fäulnisgeruch durch den bakteriellen Abbau organischer Substanz auftreten. Ureigenes Interesse der Gerber ist, die Häute vor jeglichem Fäulnissschaden zu schützen (das in Häute und Felle investierte Kapital ist hoch). Die Gerüche können an der Quelle vermieden werden, indem die Rohhäute und –felle richtig gelagert und konserviert werden. Schutz vor Gerüchen von Abfall, aus der Wasserwerkstatt und der Abfallbehandlung erfordert gutes Management. Anforderungen an die Verminderung von nichttoxischen Gerüchen liegen in hohem Maße im Ermessen der vollziehenden Behörde, da sie nicht immer quantifiziert werden können.

Gerüche können auch von toxischen Substanzen wie z.B. Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Ammoniak, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen oder organischen Säuren stammen. Diese Emissionen müssen verringert werden.

Die Emissionen verschiedener Prozessschritte können durch primäre Maßnahmen, die in den einzelnen Kapiteln dargestellt sind, verringert werden. End-of-pipe – Behandlung vermindert nicht nur Gerüche, sondern entfernt gleichzeitig Schadstoffe und wird in den entsprechenden Kapiteln diskutiert.

Organische Lösemittel

Die beste Möglichkeit, VOC-Emissionen zu verringern, ist die Verwendung wässriger Systeme und lösemittelarmer Zurichttechniken, weil Abluftreinigungstechniken nur eingeschränkt anwendbar und effektiv sind..

Minderungsmaßnahmen sind für den Schutz der Umwelt und des Arbeitsplatzes wichtig, es muss aber berücksichtigt werden, dass sie das Problem von der Luft in das Wasser oder den Boden verlagern. Die Rückgewinnung von organischen Lösemitteln sollte vor allen anderen Lösungen Priorität behalten. Wiedergewinnung und –verwendung von organischen Lösemitteln sind auch nur dann möglich, wenn eine beschränkte Anzahl von Lösemitteln eingesetzt wird.

Hohe Sicherheitsstandards sind bei Lösemitteln wie Dimethylformamid, Dichlormethan und besonders Formaldehyd wegen möglicher gesundheitlicher Belastung erforderlich. Mit der Emissionsminderung von organischen Lösemitteln sind auch die Gerüche geringer.

Zur Verminderung von VOC-Emissionen stehen verschiedene End-of-pipe – Methoden zur Verfügung:

- Gaswäsche,
- Adsorption,
- Biofilter,
- Entfernung durch Tieftemperaturtechnik,
- Verbrennung.

Gaswäsche ist eine Standardtechnik für Abluftreinigung, aber Staub und Aerosole werden hauptsächlich gefiltert. Wasserlösliche Lösemittel (z.B. Formaldehyd) lösen sich in gewissem Maße bei der Gaswäsche; der Großteil der in der Gerberei verwendeten Lösemittel wird nicht gefiltert. Die Lösemittel werden nicht im Kreislauf geführt, sondern gelangen in das Abwasser. Die Wirksamkeit kann nur auf bestimmte Lösemittel bezogen werden, da ihre Löslichkeit zwischen 60 and 96 % [tan/tm/02/HMIP] schwanken kann. Abwasser und Schlämme von der Gaswäsche müssen behandelt und dann entsorgt werden [tan/tm/09/UNIDO].

Adsorptionstechniken z.B. mit Aktivkohle wirken nur, wenn sich das Konzentrations-/Volumen-Verhältnis innerhalb bestimmter Grenzen bewegt und relativ konstant bleibt, während die Adsorptionseinheiten beladen werden (Desorption durch weniger beladene Abluftströme). Adsorption an Aktivkohle ist Standardtechnik für die Verminderung von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Manche organischen Lösemittel können durch Desorption rückgewonnen werden. Nach dem Absinken der Adsorptionskapazität muss das Adsorptionsmaterial entsorgt werden. Für halogenierte Kohlenwasserstoffe sind Aktivkohlefilter die einzige Möglichkeit zur erforderlichen Verminderung.

Formaldehyd muss oxidiert werden, um eine entsprechende Verminderung zu erreichen. Mit Hilfe von Permanganat in der Gaswaschlösung kann Formaldehyd zu CO_2 und Wasser oxidiert werden [tan/tm/03/UwHB-Abluft]. Der Einsatz von Formaldehyd als Fixierungsmittel ist nicht zu empfehlen. Für die meisten Anwendungen sind Alternativen zu Formaldehyd auf dem Markt.

Unter den biologischen Filtersystemen werden zunehmend Biofilter eingesetzt. Sie entfernen Gerüche und können zur Oxidation von Alkoholen, Ketonen, Estern und Ethern verwendet werden. Im Interesse einer zuverlässigen Wirkung erfordern Biofilter eine sorgfältige Kontrolle der Prozessparameter. Sie können nicht eingesetzt werden, wenn sich die Zusammensetzung der Abluftströme ändert oder die Konzentrationen hoch sind.

Organische Lösemittel können durch Kondensation, vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen (Gefrieren) entfernt werden. Diese Technik erfordert eine hohe Schadstofffracht im Gasstrom und ist nur eingeschränkt wirksam. Die Wirksamkeit hängt vom Dampfdruck der Lösemittel (oder der Mischungen) ab. Das Kondensat kann wieder verwendet oder muss entsorgt werden.

Verbrennung (katalytisch oder thermisch) ist eine zuverlässige, aber teure Methode zur Verminderung von organischen Lösemittlemissionen oder Gerüchen. Der Lösemittelgehalt in der Abluft muss ein bestimmtes Limit überschreiten, damit die Verbrennung technisch möglich ist [tan/tm/09/UNIDO].

Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid

Wenn alle Primärmaßnahmen für eine Ammoniak- und Schwefelwasserstoffverminderung ergriffen worden sind, werden die Substanzen im Allgemeinen durch gute Ventilation oder Gaswäsche entfernt; Ammoniak wird mit sauren Lösungen und Schwefelwasserstoff gemeinsam mit Schwefeldioxid mit alkalischen Lösungen wie z.B. Natriumhydroxid, Wasserstoffperoxid oder Natriumhypochlorit behandelt.

Bei der Abwasserbehandlung freigesetzter Schwefelwasserstoff lässt sich mit Hilfe von Biofiltern vermindern.

Feststoffpartikel

Staub kann nicht nur bei mechanischen Operationen wie dem Millen, Schleifen und Stollen entstehen, sondern auch beim Umgang mit pulverförmigen Chemikalien. In Beizmitteln kann Sägemehl als Träger verwendet werden. Buchensägemehl muss durch andere Sägemehle ersetzt werden, weil es karzinogen ist [tan/tm/03/UwHB-Abluft]. Bei den genannten Prozesseinheiten wird die Luft über ein Filtersystem gereinigt [tan/tm/02/HMIP; tan/tm/03/UwHB-Abluft]. Parameter zum Bewerten von Partikelemissionen sind Konzentration, Expositionsdauer, chemischer Gehalt und Partikelgröße.

Um Staub effektiv zu vermindern und diffusen Emissionen vorzubeugen, ist es wichtig, dass:

- Staub bereits an seiner Quelle vermindert wird,
- Arbeiten und Maschinen mit Staubentwicklung zur Rationalisierung der Staubsammlung im gleichen Bereich gruppiert werden,
- ein zentrales Staubsammelsystem bevorzugt wird, das geringere Anfangs-, Betriebs- und besonders Energiekosten verursacht als eine Anzahl von Einzelkollektoren,
- Staubsammelsysteme kundenorientiert geplant und gebaut werden. Ventilatoren müssen dem Zweck und der zu erwartenden Belastung angepasst sein, bevor sie für niedrigen Energieverbrauch und Geräuschpegel dynamisch eingerichtet werden. Die Rohre müssen für den gewünschten Saugdruck am Maschinenverdeck und einen gleichmäßigen Luftstrom ausgelegt sein. Druckabfall an Ventilator und Kollektor muss sorgfältig ausgeglichen werden.
- die Staubextraktion mit entsprechender Raumbelüftung versehen ist.

Ausrüstungen für eine Staubverminderung sind in Tabelle 4.25 zusammengefasst.

Eine wirksame Staubminderungs Vorrichtung kann das Staubbiveau so weit senken, dass keine zusätzliche Schutzvorrichtung eingerichtet werden muss. Wenn zusätzlicher Schutz erforderlich ist, muss sichergestellt werden, dass der Staub durch Absaugung an der Quelle und allgemeine Ventilation vermindert wird, die benutzten Filter lungenschädigenden feinen Staub zurückhalten und die Schutzmasken richtig passen. Alle Staubsammelsysteme erfordern sorgfältige Wartung und Kontrolle ihrer Wirksamkeit.

Zentrifugen	Zentrifugen erlauben ein sehr wirksames Sammeln der meisten groben und feinen Staubteilchen und sind in Anschaffung und Betrieb teuer. Sie können auch in Kombination mit Wäschern oder Taschenfiltern eingesetzt werden.
Wäscher	Wäschersysteme können Venturi-Wäscher, Sprühwäscher, statische/mobile Festbettwäscher oder Zyklonwäscher sein. Das Wasser kann recycelt und der Schlamm muss deponiert werden. Nasswäscher werden speziell dann eingesetzt, wenn organische Lösemittel und/oder gleichzeitig Gerüche entfernt werden müssen.
Taschenfilter	Taschenfilter können eine ausgezeichnete Lösung darstellen, allerdings ist die Auswahl des Typs und des Filtermaterials für die Wirksamkeit wichtig. Taschenfilter müssen automatisch gereinigt werden können, um den Filterkuchen vom Stoff zu entfernen. Damit sich das Filtergut nicht verfestigt, muss Feuchtigkeit vermieden werden. Staub wird deponiert oder thermisch behandelt.
Kombination von Sammelsystemen	Eine Kombination verschiedener Systeme kann die Wirksamkeit bei niedrigen Kosten verbessern, wenn sie an die besondere Situation angepasst ist.
Ventilatoren	Zentrifugalventilatoren werden oft benutzt, aber ihre Wirksamkeit beträgt nur 50% oder weniger. Sie erfordern größere Motoren, haben einen höheren Energieverbrauch und damit höhere Anschaffungs- und Betriebskosten. Ventilatoren können eine nützliche Option in Kombinationen darstellen.

Tabelle 4.25: Techniken für Staubsammlung

4.9 Energie

Die Reduktion des Energieverbrauchs richtet sich auf die Minimierung von Verlusten, z.B. den Einsatz von Wärmepumpen beim Trocknen, die Senkung des (Warm-) Wasserverbrauchs und eine Optimierung des Energieeinsatzes durch Erhöhung der Effektivität (z.B. in der Trocknung) und Wahl der geeigneten Maschinengröße. Darüber hinaus ist auch die Wahl der Energiequelle wichtig, z.B. Brennstoffe und erneuerbare Energie, so wie die Berücksichtigung der Energierückgewinnung bei aerober/anaerober Vergärung und thermischer Behandlung der in der Gerberei anfallenden Abfälle [tan/tm/03/UwHB-Energie].

Eine ganze Reihe von Energiesparmöglichkeiten wird unten genannt; ihre Relevanz für einzelne Gerbereien hängt von bereits eingeführten Maßnahmen und vom Klima ab [tan/tm/17/Frendrup].

Rohrleitungen für Dampf und Wasser mit Temperaturen über 30°C müssen dicht und gut isoliert sein. Nicht nur sichtbare Dampflecks müssen repariert werden, sondern auch die unsichtbaren Teile des Systems sind zu kontrollieren.

Das Dampfkondensat sollte rückgewonnen werden.

Der Verbrauch von warmem Wasser sollte minimiert werden; jegliche Verschwendung ist gleichzeitig Energieverschwendung.

Kurze Prozessflotten führen zu einem leicht höheren Energiebedarf für die Bewegung der Gefäße, dem steht aber eine kürzere Prozessdauer gegenüber.

Alle Tanks mit warmem Wasser sollten abgedeckt werden.

Das nicht verschmutzte Kühlwasser vom Vakuumtrockner sollte der Bereitstellung von warmem Wasser dienen. 10 – 20 % des Energiebedarfs des Vakuumtrocknens können auf diese Art rückgewonnen werden.

Das Anbringen von Kontrollvorrichtungen für Wasserhähne (warm und kalt), Abluftreinigung, Zurichtsyste und Lichtschalter sind im Vergleich zur möglichen Einsparung nicht teuer. Wasser und Maschinen sollten nicht länger als wenige Minuten laufen, wenn keine Notwendigkeit besteht. Unnötige Beleuchtung oder Belüftung sollte während der Abend- und Nachtstunden ausgeschaltet sein. Kein Verbrauch ohne Produktion (mit Ausnahme der Raumheizung), das sollte das Leitprinzip sein.

Mit Wärmeaustauschern kann Energie von Bädern der Abfallnachbehandlung, vom Kondensat der Vakuumtrockner, vom verdunsteten Wasser bei Hochfrequenz Trocknung oder verbrauchter Luft beim Trocknen, hier sogar bis zu 75 % der Abwärme, rückgewonnen werden.

Die Erzeugung von thermischer Energie mit Hilfe von Wärmepumpen ist normalerweise nur auf der Grundlage der Preisrelation von

$$\frac{\text{GJ (elektrisch)}}{\text{GJ (thermisch)}} < 2 - 2.5$$

ökonomisch.

In Frankreich wurde ein System für den Einsatz von Wärmepumpen in Trocknern entwickelt [B. Vulliermet: Improvement of mass and energy balances in the tanning industry. JALCA, 1980].

Temperatur und Feuchtigkeit müssen während der Trocknung sorgfältig kontrolliert werden. Das Entfernen der größtmöglichen Wassermenge bereits beim Abwelken kann beim Trocknen zu Energieeinsparungen von 0,5 - 1 GJ/t Rohhaut führen. Die Wärmeverluste können minimiert werden, wenn die Trockentemperatur niedrig ist und die Trockendauer und die Luftmenge zum Trocknen ebenfalls ein Minimum erreichen (allerdings müssen die Ledereigenschaften vorrangig betrachtet werden).

Um Energieverluste beim Wiederaufheizen von Trocknern zu vermeiden, sollten diese nach Möglichkeit kontinuierlich betrieben werden. Wärmekapazität und –übertragung neuer Anlagen sind so niedrig wie möglich.

Die folgenden Zahlen für den Energiebedarf verschiedener Trocknungsmethoden mit und ohne Einsatz von Wärmepumpen stammen aus der Literatur [H. Pfisterer: Energieeinsatz in der Lederindustrie, Vol 9, 1986]:

Verschiedene Trocknungs- methoden	MJ/kg verdunstetes Wasser	
	Ohne Wärmepumpe	Mit Wärmepumpe
Theoretisches Minimum	2.48	
Spannrahmentrocknung	8.17	
Klebetrocknung	6.37	
Kammertrocknung	5.83	1.62
Vakuumtrocknung	7.20	1.37
Durchlauftrocknung	5.22	1.12
Hochfrequenzrocknung	6.84	-

Tabelle 4.26: Energiebedarf verschiedener Trocknungsmethoden

Ohne den Einsatz von Wärmepumpen wird im Wesentlichen thermische Energie verbraucht. Die einzige Ausnahme ist das Hochfrequenztrochken, bei dem ausschließlich elektrische Energie verbraucht wird. Wegen hoher Kosten für die elektrische Energie und die Investitionen hat diese Methode nur begrenzte Akzeptanz gefunden.

Es ist offensichtlich, dass das natürliche Trocknen von Leder den geringsten Energiebedarf aufweist.

Für das Trocknen der Zurichtung stellt Infrarottrocknung eine energiesparende Methode dar.

Der Einbau von Vorwärmern zur Verringerung von Verlusten über den Kamin im Kesselhaus kann nur empfohlen werden, wenn Treibstoff mit geringem Schwefelgehalt, besonders Gas, verwendet wird (sonst entstehen Korrosionsprobleme). Kontrolle und Wartung der Boiler kann Energie an der "Quelle" sparen. Andere Energiespartechnologien für Boiler sind:

- Brenner mit digitaler Verbrennungsregulierung/Boiler-Aussteuerungskontrolle,
- Abgasvorwärmer,
- Kondensatvorwärmer,
- Sauerstoffabgleichkontrolle,
- Arbeitsfolgeregler,
- automatische Durchflussventile,
- Wärmerückgewinnung vom Boilerabgas,
- Kondensatrücklaufsysteme,
- Abgasabsperr-Drosselklappe.

Das Leerlaufen von Maschinen oder Elektromotoren ist immer zu vermeiden.

Die Kapazität der installierten Elektromotoren muss an den Bedarf angepasst sein. Viele Motoren erreichen die beste Wirtschaftlichkeit bei 75% ihrer Maximalleistung (das muss für einzelne Motoren nachgeprüft werden). Auch die Einstellung der Frequenz von Elektromotoren erzielt geringeren Energieverbrauch.

Bei Kompressoren oder Pumpen sind kleinere Einheiten (z.B. eine Einheit für die Grundanforderungen und eine zusätzliche für den Spitzenbedarf) in der Energienutzung dank der größeren Flexibilität wirtschaftlicher als eine große Einheit.

Kompressoren liefern die bei weitem teuerste Energieform. 5 m³ komprimierte Luft sind für 1 m² Leder erforderlich, was einem Energiebedarf von 0,35 – 0,40 GJ/t Rohhaut entspricht.

In der Praxis ergeben sich 10 – 30 % Verlust hauptsächlich durch undichte Stellen. Eine Überholung des Systems kann in vielen Fällen 0,10 GJ/t Rohhaut einsparen.

Die Nutzung von Verlustwärme des Kompressors für das Wärmen von Wasser oder die Raumheizung kann 80 – 90 % des gesamten Energieverbrauchs des Kompressors rückgewinnen.

Sehr wichtig ist die Kompressoreinstellung, weil der Energieverbrauch für den Leerlauf oder eine niedrige Leistung fast so hoch ist wie für die maximale Leistung.

Was über die Einstellung, optimale Leistung und Flexibilität von kleinen Einheiten gesagt wurde, ist auch für Pumpen gültig. Der Pumpenfluss ist über die Anzahl der Umwälzungen zu regulieren. Jeglicher unnötige Widerstand im System muss beseitigt werden.

Die Wände der Spritzkabinen müssen gut in Stand gehalten und so gut wie möglich abgedichtet werden, um Energieverluste zu minimieren. Die Luftgeschwindigkeit muss im offenen Bereich mindestens 0,5 m/s betragen. Der Verlust an Warmluft und Energie für die Belüftung sind dem offenen Bereich (und der Laufzeit) proportional.

3 GJ/Tonne Rohhaut können durch Vergärung von Leimleder und Klärschlamm gewonnen werden. Auch die Verbrennung von Fett aus Entfleischabfällen kann 50 – 70 % des Gesamtbedarfs an Wärmeenergie decken. Eine englische Schaffellgerberei gewinnt 20 % ihres Bedarfs an Wärmeenergie aus dem Verbrennen von Fett aus den Schaffellen.

4.10 Lärm, Vibrationen

Für die Praxis empfehlenswert sind, in der angegebenen Reihenfolge:

- Vermeidung von Lärm an der Quelle. Präventive Wartung und Austausch veralteter Einrichtungen können den erzeugten Lärm bedeutend reduzieren.
- Verlagerung von mit Lärm verbundenen Arbeiten in geschlossene Bereiche und/oder Verwendung von Maschinenabdeckungen,
- Tragen von Schutzausrüstung durch das Personal.

4.11 Überwachung

Im Zusammenhang mit den Anforderungen für das Einleiten von Abwasser existieren Normen für Analysen- und Messmethoden, so für die Parameter CSB, BSB, absetzbare Stoffe, Gesamtstickstoff nach Kjeldahl, Ammonium-Stickstoff, Gesamtchrom, Sulfid, Chlorid, AOX, Leitfähigkeit, pH-Wert und Temperatur. Diese Parameter sind auch in Betriebsgenehmigungen für Gerbereien festgesetzt oder durch die Anforderungen der Abwasserbehandlungsanlage bestimmt, in die die Gerberei ihr Abwasser einleitet.

Eine Überwachung des Wasserverbrauchs führt zu einem besseren Verständnis der Bereiche, in denen der Verbrauch besonders hoch ist und hilft Stellen zu finden, an denen eine Minimierung von Abwasser möglich ist.

Gasförmige Emissionen von Bedeutung sind Staub, VOC, Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus verschiedenen Prozessstufen und der Abwasserbehandlungsanlage.

Staubemissionen erfordern keine häufige Überwachung, wenn Techniken zur Verminderung korrekt eingesetzt werden. Die Funktion eines Staubfilters kann sehr einfach durch Messen der Druckabnahme über dem Filter kontrolliert werden.

Bei Verwendung organischer Lösemittel sind eine regelmäßige Messung der Emissionskonzentrationen und eine Bestandsaufnahme der organischen Lösemittel wichtig.

Schwefelwasserstoff und Ammoniak erfordern regelmäßige Überwachung und Verminderung.

Für andere gasförmige Emissionen kann eine spezifische Überwachung erforderlich sein, z.B. wenn Energie durch Verbrennung erzeugt und Abwasserbehandlung durchgeführt wird.

Der Schutz vor gasförmigen Emissionen am Arbeitsplatz ist sehr wichtig für die Gesundheit der Arbeitskräfte und für den Unfallschutz. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, organische Lösemittel und Staub müssen überwacht werden.

Die **Abfallfraktionen** der einzelnen Prozesse müssen nach Art, Menge, Gefährlichkeit und Verwertungs- oder Entsorgungsweg dokumentiert werden.

Die Aufnahme des Chemikalienbestands ist ein wesentlicher Teil guter Betriebsweise und wichtig für gutes Umweltmanagement hinsichtlich Emissionen und Notfallprogrammen bei Unfällen (siehe Abschnitte 4.1 und 5.2).

Der Energiebedarf muss für elektrischen Strom, Wärme (Dampf und Heizung), Druckluft, insbesondere für die Einheiten mit dem höchsten Verbrauch wie Abwasserbehandlung und Trockner aufgezeichnet werden (siehe Abschnitt 5.7).

Lärm erfordert Überwachung und entsprechende Vorsorgemaßnahmen am Arbeitsplatz. Außerhalb der Gerberei sollten periodisch Messungen stattfinden.

4.12 Stilllegung von Anlagen

Wenn ein Betrieb geschlossen wird, müssen Vorkehrungen und Maßnahmen getroffen werden, um Umweltschäden während und nach der Schließung zu vermeiden. Das Ziel ist, Auswirkungen auf die Umwelt insgesamt, besonders aber auf die unmittelbare Umgebung, vorzubeugen. Es müssen Maßnahmen ergriffen werden, um das Gebiet einer Wiederverwendung zuführen zu können (das hängt auch von Verwaltungsentscheidungen über die Flächennutzung ab). Sie beinhalten die Betriebsschließung selbst, den Abbruch von Gebäuden und Einrichtungen, Entfernen von Resten usw. vom Betriebsgelände, mögliche Kontamination des Grund- und Oberflächenwassers, der Luft oder des Bodens.

Gesetzliche Vorschriften für die Altlastbeseitigung unterscheiden sich in den Mitgliedsstaaten sehr stark und alle Vorschriften und Pflichten, die in einer Genehmigung niedergelegt sind, hängen wesentlich von der örtlichen Umgebung und den anzuwendenden Vorschriften, besonders im Hinblick auf die Verantwortlichkeit ab.

So können im vorliegenden Dokument nur allgemeine Richtlinien zu möglichen Auswirkungen und Maßnahmen zu deren Vermeidung in drei Stufen aufgezeigt werden:

- Welche Bedingungen in der IVU-Genehmigung für die Produktion am Standort festgelegt werden können, um negative Langzeitauswirkungen auf die Umwelt während des Betriebs und nach seiner Schließung zu vermeiden,
- was konsequenterweise während des Betriebs beachtet werden muss,
- welche Voraussetzungen für eine endgültige Schließung berücksichtigt werden müssen und welche Kontaminationen verursacht werden können.

Wegen der in Gerbereien eingearbeiteten großen Rohmaterial- und anfallenden Abfallmengen kommt dem Schutz von Boden und Grundwasser vor Kontaminationen hohe Priorität zu, was Auslaufen und Lagerung von Substanzen, Arbeitsprozesse und Betriebsschließung betrifft.

Genehmigung und Betrieb

Die Bedingungen der IVU-Genehmigung und Vorschriften für den Betrieb sind zum großen Teil in den Abschnitten 5.1.1 zu Betrieb und Wartung und 5.1.2 zum Unfallschutz enthalten. Außerdem ist es allgemeine Praxis, nicht nur in Lagerräumen pflegeleichte Fußbodenoberflächen zu verwenden, die leicht von ausgelaufenen Substanzen zu reinigen und nur begrenzt durchlässig sind. Lagertanks für Prozessflotten,

Chemikalien und Abwasser, Becken und Kanalisation für Abwasser und Abfallbehälter sind meist undurchlässig, um eine Verunreinigung von Boden und Oberflächengewässer zu vermeiden.

Ende der Betriebstätigkeit

Die Altlastbeseitigung kann umfassen:

- Reinigung; Abbau der Einrichtung; Reinigung und Abbruch von Gebäuden,
- Wiederverwendung, Behandlung und Entsorgung von Material aus der allgemeinen Reinigung, Abbruch der Anlage, Gebäudeabbruch und Abbau von Umwelteinheiten,
- Übersicht über mögliche Kontaminationen,
- Regelung des Verkehrs bei Transport- und Abbrucharbeiten.

Der erste Schritt einer Betriebsschließung ist eine allgemeine Reinigung, die das Entleeren von Flüssigkeiten, Chemikalien und Resten aus Containern und Prozesseinheiten, von Flotten aus Kanälen und Rückhaltegefäßen, das Auflösen von Lagern und Reinigen der Einrichtung, des Lagers und der Gebäude einschließt. Die einzelnen Komponenten werden abgebaut und nach dem Material sortiert. Eine Trennung des spezifischen Abfalls aus der Reinigung und dem Abbruch der Gebäude ermöglicht eine optimierte Verwertung und Entsorgung. Im Allgemeinen ist hier mit großen Abfallmengen zu rechnen.

Rückstände von der allgemeinen Reinigung sind für Wiederverwendung, Verwertung, thermische Behandlung oder Entsorgung ähnlich den von Prozessen stammenden zu sortieren. Das beim Abbau oder Abbruch von Anlagen und Gebäuden anfallende Material kann ebenfalls in wieder verwendbares und verwertbares sowie zu entsorgendes Material getrennt werden. Durch gute Organisation lassen sich lange Lagerzeiten vermeiden.

Gerbereitypische Kontaminationen von der Reinigung und Demontage sind nicht bekannt. Es können gefährliche Abfälle von Chemikalienresten, mit Chemikalien verunreinigte Abfälle oder Einrichtungen und solche vom Gebäudeabbruch anfallen.

Chemikalien und Ausrüstungen können an Dritte verkauft werden. Alle Materialien, die nicht verwertet werden können, müssen klassifiziert werden. Sie werden über einen zugelassenen Entsorger oder über Entsorgungsanlagen entsorgt.

Zuletzt sind alle Anlagen für Verminderungen der Umweltbelastung, die während der Betriebsschließung noch gebraucht wurden, abzubauen und zu entsorgen.

Luftbelastungen können wegen unsachgemäßer Abfallablagerung, der Ausbreitung staubhaltigen infektiösen Materials oder toxischer Substanzen und Gerüchen oder der Freisetzung von z.B. Schwefelwasserstoff auftreten. Diese Auswirkungen können jedoch leicht verhindert werden und eine Langzeitwirkung ist unwahrscheinlich.

Standortspezifische Langzeitkontamination in Gerbereien, besonders des Bodens (und des Grundwassers) und des Oberflächengewässers ist möglich durch:

- organische Lösemittel,
- Öl,
- Chrom,
- Inhaltsstoffe des Abfalls
- infektiöses Material.

Derartige Kontaminationen können schon früher verursacht worden sein, als man die möglichen Umweltauswirkungen noch nicht verstand. Halogenierte Kohlenwasserstoffe vom Entfetten und andere (nichthalogenierte) organische Lösemittel können schwere Schäden an Boden und Grundwasser verursachen. Besonders mit halogenierten Kohlenwasserstoffen wurde oft sorglos umgegangen, da sie keine akute Toxizität aufweisen. Abfall, der unsachgemäß auf Gerbereigelände abgelagert wurde, kann Kontaminationen durch infektiöse Stoffe oder Prozesschemikalien verursacht haben.

Eine Übersicht über diese möglichen Kontaminationen muss unbedingt erstellt werden, um schädliche Langzeitwirkungen zu vermeiden.

Lokale Umweltauswirkungen von Abbrucharbeiten und Transportfahrzeugen, besonders auf unbefestigten Wegen, sind vor allem Staubemissionen, Emissionen von Verbrennungsmotoren (Verkehr und Maschinen), Lärm und Erschütterungen. Maßnahmen zur Verminderung der Auswirkungen all dieser Tätigkeiten müssen auf lokaler Ebene getroffen werden.

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird die Aufmerksamkeit des Lesers noch einmal auf das Vorwort dieses Dokuments und insbesondere den fünften Absatz des Vorworts zum BVT-Merkblatt: “Wie dieses Dokument zu verstehen und anzuwenden ist” gelenkt. Die Techniken und die damit verbundenen Emissionen und/oder Verbrauchsniveaus oder -bereiche, die in diesem Kapitel präsentiert werden, sind durch einen iterativen Prozess bewertet worden, der die folgenden Schritte umfasst:

- Erkennen der Schlüsselthemen für den Umweltbereich des Sektors; für Gerbereien sind das Abwasser, fester Abfall, Luftverunreinigung, Schutz von Boden und Gesundheit sowie Sicherheitsaspekte,
- Prüfung der Techniken, die für die genannten Themen besonders relevant sind,
- Erkennen der besten Leistungsniveaus im Umweltbereich auf der Basis der in der Europäischen Union und weltweit verfügbaren Daten,
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Leistungsniveaus erreicht werden; Kosten, medienübergreifende Aspekte, treibende Kräfte bei der Einführung entsprechender Techniken,
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der mit ihnen verbundenen Emissionen und/oder Verbrauchswerte für diesen Sektor gemäß Artikel 2(11) und Anhang IV der Direktive.

Die sachkundige Entscheidung durch das Europäische IPPC-Büro und die entsprechende Technische Arbeitsgruppe (TWG) haben eine Schlüsselrolle bei jedem dieser Schritte und der Art, wie die Informationen hier präsentiert werden, gespielt.

Auf der Grundlage dieser Bewertung werden in diesem Kapitel Techniken und so weit wie möglich Emissions- und Verbrauchsniveaus vorgestellt, die mit dem Einsatz einer BVT verbunden sind, die für den Sektor als Ganzes für geeignet gehalten werden und in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung einzelner Anlagen in diesem Sektor widerspiegeln. Wo Emissions- oder Verbrauchsniveaus “verbunden mit den besten verfügbaren Techniken” vorgestellt werden, handelt es sich um eine Umweltleistung, die als Ergebnis der Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Sektor erwartet wird. Dabei ist nicht zu vergessen, dass im Sinne der Definition der BVT Kosten und Vorteile gegeneinander abgewogen werden. Auf keinen Fall handelt es sich um Emissions- oder Verbrauchsgrenzwerte und sie sollten auch nicht als solche verstanden werden. Es kann in einigen Fällen technisch durchaus möglich sein, bessere Emissions- oder Verbrauchswerte zu erreichen, aber wegen entstehender Kosten oder medienübergreifender Aspekte können sie nicht für einen ganzen Sektor als BVT-geeignet angesehen werden. Die Beurteilung kann sich in manchen Fällen ändern, wenn spezielle treibende Kräfte vorhanden sind.

Emissions- und Verbrauchsniveaus von BVT müssen zusammen mit anderen spezifizierten Bezugsbedingungen (z.B. Durchschnittsperioden) betrachtet werden.

Das Konzept der “mit BVT verbundenen Niveaus”, wie oben beschrieben, muss von dem an anderen Stellen des Dokuments benutzten Begriff “erreichbares Niveau” unterschieden werden. Wo ein Niveau mit einer bestimmten Technik oder einer Kombination von Techniken als “erreichbar” beschrieben wird, bedeutet das, dass dieses Niveau über eine wesentliche Periode in einer gut gewarteten und gut geführten Anlagen- oder Prozesseinheit erwartet werden kann, die diese Techniken einsetzt.

Wo verfügbar, wurden Angaben zu den Kosten zusammen mit der Beschreibung der Techniken im vorhergehenden Kapitel mitgeteilt. Sie stellen einen groben Anhaltspunkt zur Größenordnung der Kosten dar. Die Kosten für den Einsatz einer Technik hängen auf jeden Fall stark von spezifischen Merkmalen wie z.B. Steuern, Gebühren und den technischen Eigenschaften der betroffenen Anlage ab. Solche standortabhängigen Faktoren können im vorliegenden Dokument nicht eingehend untersucht werden. Wenn Angaben zu den betreffenden Kosten fehlten, wurden Schlussfolgerungen zur ökonomischen Machbarkeit aus Beobachtungen an bestehenden Anlagen gezogen.

Die allgemeinen BVT in diesem Kapitel sollen Referenzen darstellen, mit denen die gegenwärtige Leistung einer bestehenden Anlage oder ein Vorschlag zu einer Neuinstallation vergleichend beurteilt wird. Auf diese Art unterstützen sie die Erarbeitung von entsprechenden auf BVT basierenden Bedingungen für die Installation oder die Festlegung allgemeiner bindender Regeln nach Artikel 9(8). Es ist zu erwarten, dass neue Anlagen so geplant werden, dass sie die BVT-Niveaus erfüllen oder sogar noch mehr leisten. Auch bestehende Einrichtungen werden sich in die Richtung der BVT-Niveaus bewegen oder diese übertreffen, vorausgesetzt die Techniken sind in Einzelfällen technisch und ökonomisch anwendbar.

Wenn auch die BVT-Merkblätter keine gesetzlich bindenden Standards festlegen, sind sie doch gedacht als Information für die Führungskräfte der Industrie, der Mitgliedsstaaten und der Öffentlichkeit über erreichbare Emissions- und Verbrauchsniveaus, wenn spezielle Techniken eingesetzt werden. Die entsprechenden Grenzwerte für jeden spezifischen Fall müssen unter Berücksichtigung der Ziele der IVU-Richtlinie und der örtlichen Bedingungen festgelegt werden.

Die Zusammenfassung von BVT, wie sie hier folgt, ist für bestehende und für neue Anlagen anwendbar. Die Einführbarkeit einer Technik ist allerdings nicht nur von der Tatsache abhängig, ob eine Anlage neu ist oder bereits besteht. Andere zu betrachtende Faktoren sind z.B. Kosten, die in keinem Verhältnis zu kleineren Anlagen stehen, Grenzen einiger Techniken, verfügbarer Platz und die Infrastruktur eines Standorts. Die Infrastruktur kann Abwasserbehandlungsanlagen, Abfallbehandlung und Deponien mit einschließen.

Wegen der großen Variationsbreite von Rohware und Produktspezifikationen in der Lederindustrie ist es manchmal schwer, BVT zu verallgemeinern. Darüber hinaus haben viele BVT einen Einfluss auf die gesamte Produktionslinie, erfordern potenziell Prozessanpassungen oder -änderungen. Eine andere Grenze für Verallgemeinerungen kann durch lokale Umwelanforderungen gesetzt sein. Eine ausführliche Bewertung und schließlich die Auswahl der jeweiligen Techniken ist nur von Betrieb zu Betrieb möglich.

5.1. Management und gute Betriebsweisen

5.1.1 Betrieb und Wartung

Voraussetzung für gute Umweltleistungen ist Verantwortungsbewusstsein im Management der Gerberei. Technologie allein ist nicht ausreichend, sie muss durch gute Betriebsweisen ergänzt werden.

Ein Schlüssel für gute Leistungen ist die Kenntnis der In- und Outputs der Prozesse bezüglich der Eigenschaften und Mengen der verwendeten Materialien und ihrer potenziellen Umweltauswirkungen. Kriterien für eine bessere Umweltleistung können dann ebenso berücksichtigt werden wie technologische Kriterien, die sich auf die Qualität des Endprodukts beziehen.

Durch die Auswahl geeigneter Techniken, gute Wartung und Produktionsüberwachung und gut ausgebildetes Personal lassen sich Verluste, Unfälle, Wasserverschwendung und Chemikalieneinsatz reduzieren.

BVT ist Vorkehrungen für die Trennung von Abfallströmen schaffen, um Möglichkeiten für eine Kreislaufführung bestimmter Ströme zu eröffnen. Diese Maßnahmen beinhalten auch entsprechende Schulungen des Personals.

5.1.2 Unfallverhütung

Umgang mit Chemikalien und deren Lagerung sollen so erfolgen, dass Risiken durch Auslaufen oder Unfälle minimiert werden. Als BVT ist anzusehen:

- Chemikalien vorschriftsmäßig zu lagern. Grundlegende Forderungen sind: Getrennte Lagerung von Chemikalien, die miteinander reagieren und zu gefährlichen Emissionen führen können; Kennzeichnung und Benutzung entsprechender Container; gute Belüftung der Lagerräume und Bodenschutz, besonders für halogenierte und halogenfreie organische Lösemittel und Abfall, der diese Stoffe enthält.
- Maßnahmen wie Information und Schulung des Personals durchzuführen; technische Vorsorgemaßnahmen für die Sicherheit und den Schutz von Personen zu treffen sowie durch gute Organisation den Umgang mit potenziell gefährlichen Stoffen auf ein Minimum zu senken:
 - Der Umgang mit Chemikalien und Unfälle können zu unvorhergesehenen chemischen Reaktionen wie z.B. Freisetzung von Sulfiden führen.
 - Der Freisetzung schädlicher Stoffe muss vorgebeugt werden. Organische Lösemittel und andere Stoffe sind nach Möglichkeit zu ersetzen.
 - Es ist sicher zu stellen, dass die Sicherheitsdatenblätter für alle verwendeten und gelagerten Chemikalien und Produkte vorhanden und gut zugänglich sind.
- Erste-Hilfe-Material zur Verfügung zu stellen und Fluchtpläne auszuarbeiten.
- Pläne für den Fall einer möglichen Überlastung der Abwasserbehandlungsanlage zu erstellen.
- End-of-pipe Verminderungsmaßnahmen zu überwachen.
- Reinigungsmaterial, das beim Auslaufen von Chemikalien verwendet werden kann, schnell greifbar zu haben.
- Ausreichende Auffangbehälter für Reinigungswasser bereit zu stellen.
- Nachweise über Unfälle und Vorkommnisse zu führen.

5.2 Substitution von Chemikalien

Für die Substitution von Chemikalien ist BVT:

- statt als gefährliche Stoffe bekannte weniger gefährliche Stoffe als Agentien und Hilfsstoffe einzusetzen,
- eine Bestandsaufnahme von Input und Output der Chemikalien anzufertigen und ihr Verhalten in den einzelnen Prozessen und den Freisetzungen zu prüfen,
- geeignete Parameter zu messen, um Emissionen in die Umwelt zu überwachen,
- verantwortliches Management auszuüben; dazu gehören die Kenntnis der eingesetzten Prozesschemikalien (einschließlich konfektionierter Produkte), Schulung der Mitarbeiter, Information und Vorsorgemaßnahmen für Arbeitskräfte und Umwelt.

Tabelle 5.1 enthält in der linken Spalte eine Liste der zu ersetzenden Stoffe, in der rechten dagegen die entsprechenden BVT-Ersatzstoffe.

STOFF	BVT-ERSATZSTOFF
Biozide	• Produkte mit der niedrigsten Umweltbelastung und der niedrigsten Toxizität, in der niedrigsten Dosis eingesetzt, z.B. Natrium- oder Kalium-dimethylthiocarbamat
Halogenierte organische Verbindungen	• Können in fast jedem Fall vollständig ersetzt werden. Das betrifft Produkte für Weiche, Entfetten, Fettlickern, Farbstoffe und spezielle Nachgerbstoffe. - Ausnahme: Reinigen von Merino-Schaffellen
Organische Lösemittel (nichthalogeniert) Hauptgebiete sind Zurichtung und Entfetten von Schaffellen.	Zurichtung: • Wässrige Zurichtssysteme - Ausnahme: Wenn sehr hohe Anforderungen an den Topcoat bezüglich Reibechtheit, Knickbeständigkeit und Wasserdurch-lässigkeit gestellt werden • Zurichtssysteme mit niedrigem Gehalt an organischen Lösemitteln • Niedriger Gehalt an Aromaten Schaffell-Entfettung: • Einsatz eines einzelnen organischen Lösemittels und nicht eines Gemischs, um Wiederverwendung nach Destillation zu ermöglichen
Tenside APEs wie z.B. NPEs	• z.B. Alkoholethoxylate, wo möglich
Komplexbildner EDTA und NTA	• EDDS und MGDA wo möglich
Ammoniumhaltige Entkalkungsmittel	• Teilweiser Ersatz durch CO₂ und schwache organische Säuren
Gerbstoffe - Chrom - Syntane und Harze	• 20 – 35 % des eingesetzten Chroms können durch Rückgewinnung ersetzt werden • Produkte mit niedrigem Gehalt an Formaldehyd, Phenol und Acrylsäure-Monomeren
Farbstoffe	• Staubarme Pulver- oder flüssige Farbstoffe • Hochauszehrende Farbstoffe mit niedrigem Salzgehalt • Ersatz von Ammoniak durch Hilfsmittel wie Farbstoffpenetratoren • Ersatz halogenhaltiger Farbstoffe durch Vinylsulfon-reaktive Farbstoffe
Fettlicker	• AOX-freie Fettlicker - Ausnahme: Waterproof-Leder • Anwendung in lösemittelfreien oder zumindest lösemittelarmen Produkten • Hochauszehrende Fettungsmittel, um den CSB so weit wie möglich zu senken
Zurichtsubstanzen für Topcoats, Binder (Harze), Vernetzer	• Binder auf Basis von Polymeremulsionen mit niedrigem Monomergehalt • Cadmium- und bleifreie Pigmente und Zurichtssysteme
Sonstige: - Hydrophobierungsmittel - Bromierte und Antimon haltige Flammenschutzmittel	• AOX-freie Substanzen - Ausnahme: Waterproof-Leder • Anwendung in lösemittelfreien oder zumindest lösemittelarmen Produkten • Frei von Metallsalzen - Ausnahme: Waterproof-Leder • Flammenschutzmittel auf Phosphatbasis

Tabelle 5.1: BVT für die Substitution von Chemikalien

5.3 Prozessintegrierte BVT-Maßnahmen

Mit dem Einsatz von BVT vorzugsweise im Prozess und weniger als End-of-pipe Behandlung können Verbesserungen im Hinblick auf:

- Chemikalienverbrauch,
- Substitution gefährlicher Stoffe durch weniger gefährliche,
- Wasser- und Abfallmanagement,
- Luftemissionen,
- Energieeinsparung

erzielt werden.

Daher ist es bei der Auswahl von BVT ganz wesentlich, dass die genutzten Anlagen wie z. B. Gerbfässer, Vorrichtungen für die Dosierung von Chemikalien und Ausrüstungen für die Prozesskontrolle auf ihre Effektivität und Kompatibilität mit o.g. Punkten geprüft werden. Diese Voraussetzungen werden auch in Abschnitt 5.1 diskutiert.

Tabelle 5.2 Prozessintegrierte Maßnahmen, beschreibt BVT – wo möglich – für jede einzelne Prozesseinheit in einer Gerberei. In zwei Fällen konnte innerhalb der Arbeitsgruppe kein Konsens erreicht werden und die unterschiedlichen Ansichten werden am Ende der Tabelle mitgeteilt.

	PROZESSEINHEIT	BVT ist:
WASSERWERKSTATT	Konservierung und Weiche	- Frische Häute einzuarbeiten soweit verfügbar Ausnahmen: - Wenn lange Transportzeiten erforderlich sind (max.. 8 - 12 Std. für frische, ungekühlte Häute; 5 - 8 Tage mit Kühlkette von 2 °C) - Für bestimmte Endprodukte - Schaffelle, Kalbfelle - Weitgehende Verminderung der Salzmengen.
	Enthaarung und Äscher	- Haarerhaltender Äscher, kann bei bestehenden Betrieben ökonomisch strittig sein, wenn keine Verwertungsmöglichkeit für die Haare besteht. - Reduzierung des Sulfidverbrauchs durch Enzymeinsatz; für Schaffelle ungeeignet - Kreislaufführung von gebrauchten Flotten nur bei geschwödeten Schaffellen
	Spalten	- Spalten geäschter Haut Ausnahmen: - Wenn das Ausgangsmaterial Wet blue ist - Wenn standigeres Leder hergestellt wird (z.B. Schuhoberleder) - Wenn im Endprodukt eine gleichmäßigere und genauere Dickeneinstellung gefordert wird - optimale Spaltnutzung
GERBUNG	Entkälken und Beizen	Ammoniumsalze teilweise durch CO₂ zu ersetzen und/oder schwache organische Säuren zu verwenden
	Entfetten von Schaffellen	- Optimieren des Nassentfettens durch Verwenden von Tensiden, mit oder ohne organische Lösemittel - Einsatz geschlossener Maschinen mit Verminderungsmöglichkeit für Luft- und Wasserbelastung, wenn organische Lösemittel zur Trockenentfettung von Fellen verwendet werden
	Pickeln	- Pickelflotten teilweise zu recyceln oder wieder zu verwenden (*) geteilte Ansichten s. unten - Flottenlängen von 50 – 60 % (auf Entfleischgewicht) bei Schaf und Rind zu verwenden, um den Salzverbrauch zu senken
	Gerben (**) geteilte Ansichten, s. unten	- Erhöhung der Effektivität des Chromgerbprozesses durch sorgfältige Steuerung von pH, Flottenlänge, Temperatur, Laufzeit und Fassgeschwindigkeit in Kombination mit Chromrückgewinnung durch Fällung von Restflotten mit Cr_{gesamt} > 1 g/l (**) - Einsatz hochauszehrender Verfahren, wo Chromrückgewinnung nicht möglich ist (**) - Die Auszehrung vegetabler Gerbbrühen nach dem Gegenstromprinzip (Gruben) oder durch Kreislaufführung (Fassgerbung) zu maximieren.
(NASS)ZURICHTUNG	Nachgerbung, Chromfixierung und Neutralisation	- Erhöhung der Auszehrung eingesetzter Chemikalien und der Fixierung von Gerbstoffen im Leder - Verminderung des Salzgehaltes der gebrauchten Flotten
	Färbung	Erhöhung der Auszehrung von Farbstoffen
	Fettung	Erhöhung der Auszehrung von Fettlickern
	Trocknung	Optimierung der mechanischen Entwässerung vor dem Trocknen wo möglich
	Auftragen einer Oberflächenschicht	- Einsatz des Walzenauftrags - Einsatz des Gießverfahrens - Einsatz von HVLP-Spritzpistolen - Einsatz von Airless-Spritzpistolen Ausnahmen für alle vier o.g. Techniken: - Für sehr dünne Zurichtung z.B. bei Anilin- und anilinähnlichem Leder
(*) Geteilte Ansichten zum Pickel: Die Mehrheit der Mitglieder der Arbeitsgruppe stimmte darin überein, dass eine partielle Kreislaufführung oder Wiederverwendung der Pickelflotte BVT ist. Die Repräsentanten eines Mitgliedsstaats und einige Fachvertreter unterstützten das nicht voll, da ihrer Meinung nach folgende Ausnahme gemacht werden muss: - Partielle Kreislaufführung oder Wiederverwendung der Pickelflotten nicht für Leder hoher Qualität (**) Geteilte Ansichten zur Gerbung: Repräsentanten eines Mitgliedsstaates und Industrievertreter der Arbeitsgruppe unterstützten diese BVT nicht voll. Sie vertraten die Meinung, dass eine separate Behandlung von chromhaltigen Flotten gegenwärtig für einen großen Teil der europäischen Gerbereien ökonomisch nicht möglich ist, besonders wenn keine gemeinschaftliche spezialisierte Anlage zur Behandlung zur Verfügung steht. Nach ihrer Meinung ist BVT: - Erhöhung der Effizienz der Chromgerbung durch sorgfältige Steuerung des pH-Wertes, der Flottenlänge, Temperatur, Laufzeit und Fassgeschwindigkeit - Chromrückgewinnung durch Fällung Ausnahmen: - Wenn keine gemeinschaftlichen spezialisierten Anlagen zur Verfügung stehen - Wenn das rückgewonnene Chrom nicht wieder verwendet werden kann, um Leder mit hohen Qualitätsanforderungen herzustellen Einsatz hochauszehrender Gerbverfahren: Ausnahme: Herstellung von Leder mit hohen Qualitätsanforderungen.		

Tabelle 5.2: Prozessintegrierte BVT-Maßnahmen

5.4 Wasser-Management und Abwasserbehandlung

BVT für Wasser-Management und Abwasserbehandlung umfasst:

- Verminderung des Wasserverbrauchs,
- gute Betriebsweisen,
- prozessintegrierte Maßnahmen (aufgelistet in Tabelle 5.2) und schließlich
- Abwasserbehandlung.

Innerhalb dieser Gebiete ist BVT:

GUTEBETRIEBS WEISENUND PROZESS- INTEGRIERTE MASSNAHMEN	Verbesserung der Anpassung des Wasserverbrauchs an die Erfordernisse des Prozesses
	Waschen in der Partie statt Spülen mit fließendem Wasser
	Anpassung vorhandener Ausrüstung, um kurze Flotten zu verwenden
	Einsatz moderner Ausrüstung für kurze Flotten
	Wiederverwendung von gebrauchtem Wasser in weniger kritischen Prozessen
	Recyceln oder Wiederverwenden von Prozessflotten wo möglich (s. Tab. 5.2)
ABWASSERBEHANDLUNG	Sulfidhaltiges Abwasser aus der Wasserwerkstatt getrennt zu führen und auf einem hohen pH-Wert zu halten, bis das Sulfid entfernt ist. Der damit verbundene Emissionswert beträgt in einer Stichprobe nach der Behandlung 2 mg S ²⁻ /l im Teilstrom. Nachdem Sulfid entfernt worden ist (betriebsintern oder in einer gemeinschaftlich genutzten dafür vorgesehenen Behandlungsanlage), kann das Abwasser gemischt werden. (***) geteilte Ansichten, s. unten
	Chromhaltigen Teilstrom (z.B. vom Gerben und Abwelken) mit einer Cr _{gesamt} -Konzentration >1 g/l separat zu erfassen und das Chrom zurückzugewinnen. Chromrückgewinnung kann im Betrieb oder außerhalb durchgeführt werden (****)
	Chromhaltiges Abwasser mit einer Cr _{gesamt} -Konzentration <1 g/l in Kombination mit anderen Strömen (betriebsintern oder extern) zu behandeln (****)
	Mechanische Behandlung durchzuführen (betriebsintern oder extern)
	Biologische Behandlung durchzuführen (betriebsintern oder extern)
	Nachklärung (Sedimentation) und Schlammbehandlung (betriebsintern oder extern) durchzuführen
(***) Geteilte Ansichten zur Sulfid- und Chrombehandlung: Die Industrievertreter unterstützen den Schluss, dass eine getrennte Behandlung sulfidhaltiger Teilströme BVT ist, sind aber der Meinung, dass eine gemischte Behandlung – betriebsintern – von sulfid- und chromhaltigem Abwasser ebenfalls BVT ist. Dazu werden folgende Argumente gebracht: • Niedrigere Kosten • Geringerer Chemikalieneinsatz • Die Technik ist einfach und zuverlässig • Emissionswerte für das Gesamtabwasser – abhängig vom Mischungsverhältnis – in Höhe von 2 mg S²⁻/l und 1 mg Cr_{gesamt}/l können erreicht werden (z.B. betragen diese Werte bei einer Mischung aus 50% chromhaltigem und 50% sulfidhaltigem Teilstrom 1 mg S²⁻/l und 0,5 mg Cr_{gesamt}/l). (****) siehe geteilte Ansichten zur Chromrückgewinnung in Bemerkung (**) in Tab. 5.2 und siehe geteilte Ansichten zur getrennten Behandlung in Bemerkung (***) in dieser Tabelle.	

Tabelle 5.3: BVT für Wasser-Management und Abwasserbehandlung

Bei allen in Tabelle 5.3 erwähnten Techniken muss auf lokaler Ebene entschieden werden, ob die primäre, sekundäre oder sogar tertiäre Behandlungsstufe umweltfreundlicher und ökonomisch effizient betriebsintern oder in einer gemeinschaftlich betriebenen dafür vorgesehenen Abwasserbehandlungsanlage durchgeführt wird. So kann es für eine Gerberei effizient sein, das Abwasser teilweise im Betrieb zu behandeln und es dann in eine kommunale Kläranlage einzuleiten. Die Entfernung spezieller Substanzen wie Biozide, halogenierte organische Verbindungen, Netzmittel und andere Prozesschemikalien aus dem Abwasser, die eine spezifische Behandlung erfordern, muss ebenfalls von Fall zu Fall entschieden werden.

5.5 Abfallmanagement und -behandlung

Für Abfallmanagement und -behandlung haben folgende Punkte in der angegebenen Reihenfolge Priorität:

- Vermeidung,
- Verminderung,
- Verwertung,
- Kreislaufführung/Rückgewinnung,
- thermische Behandlung für bestimmte Abfallarten.

Deponieren von Abfall ist nicht BVT, aber in einigen Fällen die einzig mögliche Alternative.

Der Produktion in Gerbereien ist die Erzeugung einer großen Abfallmenge, insbesondere organischen Abfalls eigen. Sowohl organische Abfallfraktionen als auch andere Reststoffe können in hohem Maße durch die Anwendung von BVT in den Prozesseinheiten vermieden und vermindert werden (siehe Abschnitte 5.1 und 5.3). Es gibt zahlreiche Alternativen für Wiederverwertungen, die betriebsintern oder extern durchgeführt werden. Das Potenzial für eine Kreislaufführung sollte durch Gewährleistung einer Teilstromtrennung ausgenutzt werden. Die gleiche Bedeutung hat der Handel von Abfall als Nebenprodukt und eine Kooperation unter den Gerbern, um Kreislaufführung und Wiederverwendung ökonomisch vertretbar zu gestalten.

Abfall, der in einer Gerberei anfällt, muss so behandelt und gelagert werden, dass Sickerwasser, Geruchsprobleme und luftseitige Emissionen vermieden werden.

Tabelle 5.4 enthält in der ersten Spalte Möglichkeiten für Wiederverwendung, Kreislaufführung, Rückgewinnung und Behandlung und in der zweiten Spalte die zugehörigen Abfallarten. BVT ist es, Möglichkeiten für die Durchführung dieser Maßnahmen zu erkennen und sicherzustellen, dass entsprechende Schritte unternommen werden.

Verwertung/Recycling / Rückgewinnung/Behandlung	Abfallart
Lederherstellung	Spalte
Lederfaserstoffe	Alle gegerbten Abfälle, z.B. Spalte, Falzspäne, Beschneideabfälle
Kleine Lederartikel usw.	Spalte und gegerbte Beschneideabfälle
Füllmaterial, Wolle	Haare und Wolle
Gelatine und/oder Hautleim	Kantierleimleder, grüne und geäscherte Beschneideabfälle und Spalte
Wursthüllen	Ungegerbte Spalte
Fettrückgewinnung	Ungeäscherte Beschneide-, ungeäscherte und geäscherte Entfleischabfälle
Proteinhydrolysat	Haare, grüne und geäscherte Beschneideabfälle, grüne und geäscherte Entfleischabfälle, grüne, geäscherte und gegerbte Spalte und Falzspäne
Kollagen	Geäscherte Beschneideabfälle und Spalte
Landwirtschaft und Düngemittel	Haare wegen ihres Stickstoffgehalts, Rückstände von Kompostierung und Biogaserzeugung, Klärschlämme. Die gesetzlichen Anforderungen für deren landwirtschaftliche Ausbringung erfordern eine differenzierte Abfalltrennung und Behandlung der einzelnen Fraktionen.
Kompostierung	Haare, grüne und geäscherte Entfleischabfälle, grüne, geäscherte und gegerbte Spalte und Falzspäne, Fett, Naturfett und Öl, Klärschlämme
Vergärung	Haare, ungeäscherte Beschneideabfälle, ungeäscherte und geäscherte Entfleischabfälle, Fett, Naturfett und Öl, Klärschlämme
Thermische Behandlung	Fette, Naturfett, Gemische halogenfreier organischer Lösemittel und Öl
Kreislaufführung organischer Lösemittel	Organische Lösemittel (keine Gemische)
Regeneration von Abluftreinigungsfiltern	Aktivkohlefilter
Wiederverwendung und Recycling von Verpackungsmaterial durch Rückgabe an den Lieferanten im Rahmen eines geeigneten Recycling-Systems	Container, Paletten, Kunststoffverpackungen, Pappe

Tabelle 5.4: BVT für das Abfallmanagement

5.6 Verminderung der Luftbelastung

BVT ist, durch Prozesssteuerung der Entstehung von Gerüchen vorzubeugen, Rohware und Abfälle sachgerecht zu handhaben und zu lagern. In einigen Fällen wird die Anbringung von Filtern erforderlich sein, z.B. für Abwasserbehandlungsanlagen oder VOC-Ableitungen.

BVT ist, die Freisetzung von z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, VOC und Staub zu vermeiden, wie in den Tabellen 5.1, 5.2 und/oder 5.3 erwähnt. Zusätzlich sind folgende End-of-pipe-Maßnahmen für eine Verminderung von insbesondere Schwefelwasserstoff, Ammoniak und VOC als BVT anzusehen:

- Gaswäsche z.B. zur Verminderung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus Entkalkungs-, Pickel- und Färbeprozessen,
- Gaswäsche, Absorption, Biofilter, Entfernung durch Ausfrieren oder Verbrennung, um VOC von der Entfettung, Trocknung und Zurichtung zu vermindern,
- Gaswäsche, Absorption oder Biofilter, um verschiedene Freisetzungen aus dem Abwasser zu vermindern.

Es gibt Techniken, die für die gleichzeitige Verminderung von Freisetzungen mehrerer Stoffe geeignet sind, z.B. Gaswäsche für die Entfernung von Aerosolen, organischen Lösemitteln und Gerüchen.

5.7 Energie

BVT ist, den Energieverbrauch für Elektrizität, Wärmeerzeugung (Dampf und Wärme) und Druckluft, besonders für die Einheiten mit dem höchsten Verbrauch wie Abwasserbehandlung und Trocknung aufzuzeichnen.

Die Betreiber brauchen daher ein System für die Überwachung der Energienutzung und -leistung, dessen Umfang der Energienutzung angepasst sein sollte. Zu betrachtende Punkte sind:

- Aufzeichnung der aktuellen Energienutzung, getrennt nach Energietyp und hauptsächlichen Endnutzungen auf einer spezifizierten und geeigneten regelmäßigen Basis (z.B. stündlich, täglich, wöchentlich usw.),
- Erarbeitung eines Energieleistungs-Indikators (Energieleistung in der Vergangenheit oder bezogen auf einen Indikator von Produktion/Außentemperatur/Gebäudebelegung usw.),
- Überwachung der Energieleistung einschließlich der Mechanismen, die den Betreiber auf signifikante Abweichungen von der erwarteten Energieleistung aufmerksam machen,
- Geeignete Untersuchungen und Korrekturen als Reaktion auf Abweichungen durchführen und aufzeichnen,
- Weitergabe prägnanter, geeigneter und rechtzeitiger Informationen zur Energieleistung an alle Personen, die für das Energiemanagement verantwortlich sind,
- Festlegung, Überprüfung und Korrektur von Leistungszielen.

5.8 Stilllegung von Anlagen

Im Allgemeinen enthalten BVT für die Stilllegung von Gerbereien alle Vorkehrungen und Maßnahmen, die in Betracht gezogen werden müssen, um Umweltbelastungen während und nach dem Schließungsprozess vorzubeugen. Das Ziel ist, Auswirkungen auf die Umwelt insgesamt, besonders aber auf die unmittelbare Umgebung vorzubeugen. Um das Gebiet einer Wiederverwendung zuführen zu können (unter Berücksichtigung von Verwaltungsentscheidungen über die Flächennutzung), müssen Maßnahmen ergriffen werden. Diese beinhalten die Betriebsschließung selbst, den Abbruch von Gebäuden und Einrichtungen, die Entfernung von Resten usw. vom Betriebsgelände, der Kontamination des Oberflächenwassers, des Grundwassers, der Luft oder des Bodens.

6 EMERGING TECHNIQUES

In this section, promising new pollution prevention and control techniques are presented that are under development. Techniques considered as emerging techniques are those currently being researched that look promising for future applications, even if they do not run at full scale in any tannery yet or there is not enough information available on full scale operations.

Information will include a description of the technique, the potential efficiency, a preliminary cost estimate, if data are already available, an assessment of the status of development, and if available, a reference [tan/tm/49/BLC-emtech].

In Table 6.1 an overview for emerging techniques considered in the document is given.

Process steps	Specific processes
Substitution of salt in curing	Flo-ice process Curing through irradiation
Unhairing & liming	Substitution of sulphides (mercaptanes, etc.)
Degreasing	Application of supercritical fluids
Tanning	Thru-blu process Iron as a tanning agent Organic tanning Vegetable tanning
Post-tanning	Research if any emerging techniques are to be included in the BREF
Finishing	Electrostatic finishing Organic solvent free finishing Substituting acrylate diluent monomers
Membrane techniques	Application of membrane techniques in various process steps
Use of enzymes	Use of enzymes in various process steps
Waste treatment	Thermal treatment

Table 6.1: Overview for emerging techniques considered in the document

6.1 Curing

6.1.1 Short-term preservation with flo-ice

Process description

Flo-ice is produced by a cooling system which uses a 3 – 5 % brine solution to create a liquid at a temperature between 0 and –10 °C. Alternatively, the suspension of microscopic ice crystals can be made in another anti-freeze solution such as glycol. The technology is widely applied in the fish industry as a means to preserve fish. Flo-ice has been researched as a method to preserve hides and skins for short periods of time. Results of the research show that Flo-ice can preserve hides and skins up to three days at temperatures below 10 degrees when stored in a container at ambient temperature. A change in the application rate and the salt content can extend the time of preservation.

Liquid will run off after application to the hides, just as is expected when icing is carried out. However, the run off can be collected, filtered and re-used.

Environmental advantages and disadvantages

The use of flo-ice results in a reduction of salt in the effluent treatment plant, as only 3 – 5 % salt is used for preservation instead of more than 20 % in traditional salting.

The energy required to produce flo-ice is equivalent or lower compared to the energy required to produce flake ice.

Economic parameters

The process requires investment in a flo-ice generator. Costs are approximately EUR 50000 for a portable unit with a daily capacity of 10 tonnes of raw hides. Hides or skins to which flo-ice is applied need to be contained in water-tight containers.

Status of development

The use of flo-ice in the leather industry was the subject of an EU funded Life programme, which was completed in late 1997. It is not known whether this research is being exploited further for its application in the leather industry by the suppliers of the flo-ice equipment.

References

Tan/tm/53/Life

6.1.2 Curing through irradiation of hides

Process description

A Canadian invention claims that fresh hides can be sterilised by means of high speed electrons within hours after flaying. Once the hides are sterile they will retain the properties of 'fresh' green hides for up to six months. This would enable 'fresh' hides to be transported over long distances without the need for salting.

After green fleshing, hides are dipped into a solution with a low concentration of a proprietary product, which produces a strong synergism when combined with radiation. The hides are then wrung and wrapped in a thermoplastic film in which they enter the electron beam chamber. After irradiation the hides are packed in sealed boxes. The process uses the ionising form of radiation generated in an electron beam. The electrons interact with biological tissues much the same as gamma rays but differ in their penetration characteristics.

Environmental advantages and disadvantages

This method eliminates the use of salt.

Economic parameters

The process requires high capital expenditure, and needs to be installed at an abattoir.

Status of development

The patent for this process was awarded in 1993. Progress on developments after this date have not been identified.

Although it is claimed that the patented technology is available on the market and has been improved since 1992, the technology is not yet in use.

References

Irradiation curing of hides becomes a reality. *Leather*, September 1992, p139-145.

6.2 Unhairing and liming

6.2.1 Substitution of sulphides

Process description

The following alternatives to sulphides that are reducing agents under alkaline conditions can be used as depilatory (unhairing) agents:

- thiols
- low molecular weight amines

The hair-destroying component is an organic compound with a reducing effect. Any excess amounts of the compound not used during the unhairing process are immediately oxidised by atmospheric oxygen, so that no harmful substances are brought into the effluent.

Proprietary formulations are available on the market. It is known that these chemicals are used in tanneries outside Europe, but it is not clear how widely these agents have been adopted as alternatives to sulphides in European tanneries.

Environmental advantages and disadvantages

Reduction of sulphide in effluent. Modifications of this process exist whereby only part of the sulphide is replaced for cost reasons.

Proprietary products may contain chemicals that might be toxic to humans and aquatic life.

Economic parameters

Proprietary products are generally more expensive than traditional unhairing chemicals.

Status of development

Available on the market, though not known whether it is used as a complete replacement or partial replacement by tanneries.

6.3 Degreasing

6.3.1 Application of supercritical fluids in leather processing

Process description

Supercritical fluids begin to exhibit significant solvent properties when they are compressed to liquid-like densities and initial trials have shown that fats and oils can be extracted from animal material by this means. It may be possible that supercritical fluids offer the potential for clean, efficient, degreasing systems for use in leather production.

In addition to supercritical fluid extractions, the technique can also be used to impregnate a substrate with chemicals. Possible applications, which are being investigated, include dyeing of leather.

Environmental advantages and disadvantages

The condition required to produce supercritical CO₂ (31.1°C and 73.8 bar) would permit extraction of skins in an untanned state, thereby eliminating the need for organic solvents and detergents. In addition there would be no waste water generated from the process and the fat would be recovered in a clean, chemically unchanged state as a commodity product. Supercritical CO₂ produces neither toxic waste nor volatile emissions, and is therefore considered environmentally acceptable.

Economic parameters

The process requires high capital expenditure, and may be prohibitively expensive in the short term.

Status of development

Research carried out on laboratory scale in several European leather research institutes.

References

Leather and supercritical fluids, G.Gavend, Industrie du Cuir, August/September 1995, p. 82-87.

6.4 Tanning

6.4.1 Thru-blu process

Process description:

This technique requires the modification of chrome complexes in order to increase the exhaustion of the chrome tanning process. Commercial, sulphur dioxide reduced, 33 % basic chromium sulphate liquor contains 11 – 15 % Cr_2O_3 which is made up of anionic, non-ionic and cationic complexes and about 10 % sodium sulphate. The exhaustion of conventional chrome tanning processes can be increased by removing the non-ionic complexes or by complexing the chrome with polymeric agents like polyamide to produce a more reactive tanning agent. The Thru-blu process is a modification of the chrome tanning process which allows for a facilitation of the absorption of the non-ionic and anionic chrome complexes, by starting the tanning at a high pH (after deliming and bating). Due to the residual acidity of the basic chrome tanning agent, the pH will drop to 3 to 4, at which level the cationic complexes are absorbed by the pelt to obtain a high chrome absorption. Since the pH drops gradually from a high level to a low level, basification and masking is not necessary. The tanning is carried out with a combination of polyamide and a chrome tanning agent.

Environmental advantages and disadvantages

The exhaustion of the thru-blu tanning process is up to 99 %. A reduction of chemical consumption is achieved as no pickling is required and no basification and masking agents are needed. Consequently, cost savings in tanning and effluent treatment can be achieved.

Status of development

The process described is covered under a pending patent application. Trials have been conducted on laboratory and small scale in New Zealand.

Reference

Minimising the environmental impact of chrome tanning: the "thrublu" Process, DasGupta S, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, Vol 82, Jan/Feb 1998, p15-21

Lasra's "Thrublu" process: Minimising the environmental impact of chrome Tanning, DasGupta S, Leather Manufacturer, Vol 115, Dec. 1997, p. 11-13 & 23

Lasra's "Thrublu" Process: Part Two, DasGupta S, Leather Manufacturer, Jan.1998, p. 18-24 & 39

6.4.2 Iron tanning

Process description

The use of iron salts as tanning agents was reported as early as the eighteenth century. However, their application in tanning is limited due to the inherent disadvantages of the tanning process and the resulting leathers. However, research is being carried out using mixed ligand complexes of iron (II) as tanning agents. Leather has been tanned with these iron complexes on their own, and in combination with aluminium and vegetable tannins. The combination tannages resulted in leathers with shrinkage temperatures up to 89°C. Further research has also been carried out creating heterocomplexes between iron salts and tanning agents such as chromium, zirconium and aluminium. However the use of iron as tanning agents still requires further research in order to find a practical application in tanneries.

Environmental advantages and disadvantages

Not clearly defined. Heterocomplexes of tanning agents incorporating iron salts are claimed to achieve high-exhaustion of the chrome in the tanning process.

Status of development

Laboratory experiments are carried out.

References

Iron complexes as Tanning Agents, S. Balasubramanian, R. Gayathri, JALCA, Vol. 92, 1997, p. 218-224.

Investigation into Iron Tannage, C. Gaidau, F. Platon, N. Badea, Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, July-August 1998, No 4, Vol. 82, p. 143-146.

6.4.3 Organic tanning

Process description

The development of synthetic organic tannages is stimulated in response to market pressures and environmental regulations calling for alternatives to chrome tanning. Research is undertaken to use melamine-formaldehyde polymer resins, either on its own or in combination with vegetable tanning agents to obtain a leather which has similar properties to chrome tanned leather.

Environmental advantages and disadvantages

Alternative to chrome as a main tanning agent.

Status of development

Laboratory research undertaken by several European leather technology research organisations.

6.4.4 Vegetable tanning

Process description

Currently, no developments have been identified in this area which may classify as emerging techniques. The use of extracts with low salt concentration and rapid vegetable tanning (2 days) are already available on the market and implemented in European tanneries. Further development is hampered by the fact that there is little research being conducted in this field, due to the small market share of vegetable tanning agents.

6.5 Finishing

6.5.1 Electrostatic spraying

Process description

Powder coating is a solid system in the form of fine powders whose typical contents are resins, crosslinking agents, pigment, flow agents and other additives. It is applied on the leather and the coated leather then undergoes stoving. The powder melts and flows until a smooth film is formed. The most likely application technique for powder coating includes electrostatic spraying, fluidised bed deposition with pre-heated object and electrostatic fluidised bed deposition.

Powder coating is generally seen as unsuitable for leather because leather cannot withstand the high temperatures in the stove and because the methods for applying the powder are not applicable for leather, which is neither electrically conductive nor a good conductor of heat. However, low temperature formulations are becoming available, and some research is being carried out to develop the technique for the leather industry.

Environmental advantages and disadvantages

Elimination of organic solvent use.

Status of development

Scoping studies are being carried out.

References

Powder coating for leather finishing, J.F. Ding, M Tozan, G.E. Attenburrow, In: IULTCS Congress Proceedings, 11 - 14 September 1997, London.

6.5.2 Organic solvent-free finishing

Process description

The use of organic solvents in top coats and special effects finishes is still common in Europe. However, the range of organic solvent-free (aqueous-based) and low-solvent finishes is increasing continuously. Whereas the range of aqueous-based and low-solvent systems is considered BAT, top coat formulations which are completely free of organic solvents are not yet widely available or being used for upholstery leather for automotive and furniture use. Acrylates and polyurethanes have been identified as being particularly suitable to create organic solvent-free finishes.

A problem associated with solvent-free finishes is that the finish may form droplets on the leather due to its poor flow properties. Organic solvents reduce the surface tension of water thus giving the finish improved flow properties. Auxiliaries have been developed which improve the properties of the finish, and a number of technologies are emerging allowing for a (near) elimination of solvents in urethane dispersions and acrylic emulsions.

An example of the solvent-free finish formulations is the development of hybrid acrylic polyurethane polymers. These hybrid polymers offer the possibility of totally solvent-free finishing systems.

Whereas several solvent-free finishes are now available from a wide range of chemicals suppliers, developments are continuing to improve the technical performance of these finishes.

Environmental advantages and disadvantages

No use of VOCs and no emissions of VOCs.

Potentially toxic cross-linkers required to improve the performance of the finish.

Status of development

Several formulations are already available on the market.

References

Advances in Aqueous Polymers for Surface Coating, Leather, July 1997, p. 33-36.
The Best of Both Worlds, L. van der Heijen, Leather, October 1995, p. 28-29

6.5.3 Substituting monomers

Process description

Acrylic acid, phenol and formaldehyde are monomers that may be found in retanning agents. Chemical suppliers are developing formulations that have no presence of these monomers, though no information is available as to the state of this work. Most chemical suppliers are reluctant to disclose information about on-going research for reasons of competition.

6.6. Application of membrane techniques in various process steps

Process description

Due to the rapid development in the range and performances of membranes, and the continuous reduction of their cost, the application of membrane technology in the leather industry is being investigated by several leather institutes in Europe. Some full scale applications of ultrafiltration have now been found in tanneries such as in effluent treatment, separating oily water emulsions from aqueous degreasing processes, and recycling waste liquors from the soaking and liming processes. Also, cross-flow microfiltration has been implemented in a tannery for recycling the chrome liquor of a wool-on sheepskin tanning process.

Another particular application of membranes is the membrane bioreactor (MBR) for enhanced biological effluent treatment. The process relies on membrane filtration to effectively separate the biomass instead of conventional settling, thus enabling a process to operate at much higher mixed liquor concentrations (up to 20 - 40 g/l MLSS). The MBR can be fitted with a hollow fibre membrane to supply bubbles of dissolved oxygen to the biological treatment plant in a highly efficient manner.

Three tanneries in Europe operate MBR systems in order to concentrate the activated sludge to increase effectivity and reduce volume. They are: Jules V. Paermentier, Oeselgem, Belgium; Lederfabriek P. Driesen, Dongen, Netherlands; Bayern-Leder GmbH & Co KG, Neutraubling, Germany.

The principal reason for using this system is to meet discharge limits by reducing suspended solids, COD and BOD levels. The system can also reduce levels of specific substances that might be a problem - such as chromium or insecticide residues.

This system is a secondary treatment: it is particularly relevant where discharges are direct to the aquatic environment; it is less relevant where discharge is to sewer.

Despite the above-mentioned applications of membranes, many of these systems are still not fully technically proven for further adaptation. Further research is now being carried out to investigate the economic and technical feasibility of several membranes for the following applications:

- recovery and recycling of spent tannery liquors, in particular lime-sulphide liquors
- recovery of oils and recycling of surfactants from aqueous degreasing
- application of dynamically-formed membranes for treating 'difficult' effluents, in particular for reducing colour, toxins, hard COD and fine suspended solids
- enhanced biological effluent treatment using membranes for biomass filtration and oxygenation, including inoculation with specialist micro-organisms for the degradation of persistent organic compounds.

Environmental advantages and disadvantages

Up to 80 % reduced chemical and water consumption and effluent generation when applied for the recycling of process liquors. When applied for the treatment of effluent, enhanced performance whilst minimising sludge generation.

Economic parameters

Capital costs and energy consumption may be high.

Status of development

Research is on-going on pilot-plant and full-scale basis in several countries in Europe and elsewhere.

References

- Membrane Technologies for the Treatment of Tannery Residual Floats, M. Aloy and B. Vulliermet, Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 82, 1998.
- Membrane technologies and the leather industry. S. Barefield and F. Turan, World Leather, Vol. 10, Nov. 1997.
- Integration of ultrafiltration into unhairing and degreasing operations. A. Cassano, E. Drioli and R. Molinari, Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, Vol. 82, 1998.
- Weitergehende biologische Behandlung von Gerbereiabwasser einschliesslich Kreislaufführung des Brauchwassers, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Professor Dr. Ing. Kh Krauth, Dipl. Ing. K.F. Staab, Dezember 1999

6.7 Use of enzymes in various process steps

Process description

The use of neutral and alkaline stable enzymes in tanneries is common in soaking, unhairing, and bating. Further research has been carried out to develop an application for lipases in the degreasing of sheepskins, though their use has not been fully exploited due to technical limitations.

Research is currently being carried out in the following areas:

- application of cellulase type enzymes to degrade dung present on hides and skins
- application of specific protease and keratinease enzymes which can be used to develop a sulphide-free unhairing process
- application of lipases in the post-soaking stage after unhairing and fleshing to disperse and remove natural lipid
- application of acid active lipase and protease enzymes in pickling and wet blue stage to re-bate and degrease hides and skins.

Environmental advantages and disadvantages

Enzymes can be utilised as powerful biological catalysts to replace or reduce the amount of chemicals required in processing leather. Also, the use of enzymes may reduce the pollution load of effluent, for example when enzymes are used for a hair-save process. Enzymes are not persistent and can be readily inactivated and biodegraded. As an example, the use of proteolytic enzymes during unhairing has been demonstrated to reduce the input of sodium sulphide by as much as 50 %. The use of lipases for degreasing would eliminate the need to apply organic solvents in the degreasing process (solvent degreasing) or the use of pre-tanning agents and surfactants (aqueous degreasing).

Economic parameters

Enzymes may be expensive, though they can potentially be applied in all existing processes.

Status of development

The main problems associated with the application of enzymes in various process steps are:

- a lack of product knowledge on specific enzymes and innovative applications
- a lack of sufficiently pure preparations
- a limitation in the activity range of currently used enzymes, especially with regard to the pH
- a risk of damaging the valuable grain enamel
- enzymes are expensive and their benefits can be difficult to quantify.

6.8 Waste treatment

6.8.1 Thermal treatment

Thermal treatment involves pyrolysis or incineration. Up to now incineration (pilot) plants are installed off-site only. Incineration at low temperatures and low oxygen prevents the oxidation of trivalent to hexavalent chrome. The chrome found in the ash can be recycled in the metallurgic industry. A pilot plant exists in Denmark, but has been closed down. In autumn 2000 a plant of this kind was put into use in a Norwegian tannery.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN

7.1 Zeitlicher Ablauf der Arbeiten

Die Arbeiten an diesem BVT-Dokument begannen mit einer Auftaktsitzung am 5. und 6. Februar 1998. Der Technischen Arbeitsgruppe (TWG) gingen zwei Entwürfe zur Beratung zu, wobei der erste Entwurf der Kapitel 1 bis 6 im Januar 1999 versandt wurde. Aufgrund eines Wechsels des Bearbeiters kam es danach zu einer ca. dreimonatigen Unterbrechung der Arbeiten. Der zweite Entwurf stand ab Juni 2000 zur Verfügung. Die Arbeiten wurden mit einer zweiten Zusammenkunft der Technischen Arbeitsgruppe vom 20. bis 22. November 2000 abgeschlossen. Nach der zweiten Sitzung der Arbeitsgruppe standen zu den überarbeiteten Kapiteln 1 bis 6, dem neuen Kapitel 7 (Schlussfolgerungen und Empfehlungen), dem Glossar und der Zusammenfassung noch einmal kurze Zeit für einen Informationsaustausch zur Verfügung. Danach wurde der endgültige Entwurf verfasst.

7.2 Informationsquellen

Als Informationsquellen wurden bei der Erstellung dieses BVT-Merkblatts zahlreiche Berichte aus der Branche, von Behörden sowie von der Hilfsmittelindustrie verwendet. Dabei können die Dokumente tm/09/Unido, tm/17/Frendrup und tm/03/BLC als allgemeine Bausteine für den ersten Entwurf betrachtet werden. Das Kapitel 6 (Neue Verfahren) beruht hauptsächlich auf Informationen von BLC Leather Technology Centre Ltd.

Die wichtigsten Informationsquellen für den zweiten Entwurf waren tm/58/BLC, tm/17/Frendrup sowie selbstverständlich die Anmerkungen zum ersten Entwurf. Zudem wurden Informationen vorgelegt, die stärker auf einen bestimmten Umweltaspekt abzielten, wobei es vornehmlich um die Chromgerbung im Vergleich zur Vegetabilgerbung sowie um die Beschaffenheit und Behandlung des Abwassers ging.

Der größte Teil der übermittelten Informationen galt dem Prozess der Lederherstellung im Allgemeinen. Zur Leistungsfähigkeit von Verfahren, die bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigen sind, wurden nur sehr wenige detaillierte Informationen übermittelt. Insbesondere fehlen Informationen über erreichte Emissions- und Verbrauchswerte und zur Wirtschaftlichkeit.

7.3 Grad der Übereinstimmung

Dieses BVT-Merkblatt wird von der Mehrheit der TWG-Mitglieder mitgetragen, bei drei BVT-Schlussfolgerungen mussten jedoch die folgenden Meinungsverschiedenheiten festgehalten werden:

1. Die Mehrheit in der Technischen Arbeitsgruppe stimmte darin überein, dass eine teilweise Kreislaufführung oder Wiederwendung von Pickelflotten BVT ist; Fachvertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter aus der Industrie stimmten dem jedoch nicht in vollem Umfang zu. Sie sind der Ansicht, dass eine teilweise Kreislaufführung oder Wiederverwendung von Pickelflotten BVT ist, mit der Ausnahme der Herstellung hochwertiger Leder.
2. Fachvertreter aus einem Mitgliedstaat und einige Fachvertreter aus der Industrie tragen die vorliegende BVT-Schlussfolgerung zur Chromrückgewinnung nicht in vollem Umfang mit. Sie sind der Ansicht, dass eine getrennte Behandlung von chromhaltigen Flotten für einen großen Teil der europäischen Lederindustrie gegenwärtig wirtschaftlich nicht vertretbar ist, insbesondere wenn keine gemeinsame Spezialbehandlungsanlage zur Verfügung steht.
3. Die Industrie trägt die Schlussfolgerung mit, dass die getrennte Behandlung von sulfidhaltigem Abwasser BVT ist. Ihrer Ansicht nach ist jedoch auch die gemeinsame Behandlung von sulfid- und chromhaltigem Abwasser in unternehmenseigenen Anlagen BVT.

Ein weiterer erwähnenswerter Punkt sind die zwischen den Behörden und der Industrie bestehenden Meinungsverschiedenheiten zur Toxizität der Chrom-(III)-Salze, die beim Gerben eingesetzt werden. Während die Industrie die Ansicht vertritt, dass der Chrom-(III)-Gerbstoff nicht toxisch sei und insofern mit Kochsalz verglichen werden könnte, sind die Behörden der Meinung, dass dreiwertiges Chrom als toxisch zu betrachten ist, insbesondere für Wasserorganismen. Beide Meinungen werden in den für die Abfassung dieses Merkblatts verwendeten Referenzunterlagen gestützt.

7.4 Empfehlungen für die künftige Arbeit

Zum gegenwärtigen Emissions- und Verbrauchsniveau sowie zur Leistungsfähigkeit von Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind, wurden wenig Daten und Informationen ausgetauscht.. Dies betrifft insbesondere das Niveau der erreichbaren Emissions- und Verbrauchswerte sowie Wirtschaftlichkeitsaspekte. Für künftige Überarbeitungen des BVT-Merkblatts sollten alle Mitglieder der TWG und die sonstigen Interessierten damit beginnen bzw. fortfahren, Daten dieser Art für sämtliche Verfahren der Lederherstellung und für die eingesetzten Chemikalien zu sammeln. Die Daten sind in Form von Konzentrations- und Frachtwerten auszudrücken und gegebenenfalls auf die Menge des eingesetzten Rohmaterials bzw. des Fertigprodukts zu beziehen.

Zudem mangelt es an Angaben zu Referenzanlagen und zum erreichten Stand; für die Überarbeitung des vorliegenden Dokuments sollten diese Angaben jedoch bereitgestellt werden. Abgesehen von den oben genannten unvollständigen Daten im Allgemeinen fehlen Daten und Informationen zu folgenden spezifischen Bereichen:

- Menge chromhaltiger und chromfreier Abfälle und Schlämme aus der Abwasserbehandlung
- Beschreibung von Technologien (einschließlich Angaben zu ihrer Leistungsfähigkeit und den Kosten) wie Umkehrosmose und Verdampfung für die abschließende Behandlung bei hohen Salzgehalten, bei denen primäre Maßnahmen zur Sicherung der Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nicht ausreichen
- Einsatzmöglichkeiten und Bedeutung von Ersatzstoffen für:
 - (schwer-)metallhaltige Farbstoffe
 - Natriumchlorid (für die Konservierung)
 - Sulfid als Enthaarungshilfsmittel
 - Pickelsalze
- Angaben zu erfolgten Stilllegungen von lederherstellenden Betrieben
- Umweltverhalten von Entfettungssystemen auf Lösemittel- und auf wässriger Basis
- Herkunft, Menge und Art der Rückstände in Abfällen von Schaffellen sowie von frischen und mit Salz behandelten Rinderhäuten. Der Zustand der Haut oder des Fells ist genau anzugeben, z. B. unbehandelt, gesalzen usw., dazu gehört auch die Angabe des Feuchtigkeitsgehalts des Abfalls (insbesondere bei Klärschlamm). Angaben zum Verbringungsort der Abfälle wären ebenfalls hilfreich.
- Menge und Art der Emissionen in die Luft. Zur Ermittlung der Wirksamkeit der Luftreinhalte-technik müssen die Abluftdaten vor und nach der Behandlung erfasst werden
- Bezüglich der Energie: Ermittlung des anteiligen Verbrauchs in verschiedenen Stufen des Prozesses, z. B. mechanische Prozesse und dafür vorgesehene Maschinen, Trocknen, Heizen, Warmwasserversorgung, Beleuchtung, Abwasserbehandlung und sonstige Umweltschutzmaßnahmen, sowie ungefähre Ermittlung der Verluste beispielsweise beim Luftaustausch, durch Abwärme, Warmwasserableitungen und unangemessene technische Ausstattung
- Umfassende Emissions- und Verbrauchsdaten für alle eingesetzten mineralischen Gerbstoffe, wie Chrom, Aluminium und Zirkonium, sowie Angaben über die Auswirkungen dieser Gerbstoffe auf die Umwelt
- zu Farbstoffen: Bestandteile, die üblicherweise anhand von Summenparametern überwacht werden, z. B. organische Halogenverbindungen (AOX), oberflächenaktive Stoffe und aromatische Verbindungen, oder Färbung des Abwassers
- zur Zurichtung: Angaben zu Luftemissionen, Abwasser, Abfall und Energieverbrauch, aber auch zu lösemittelfreien Zurichtmitteln. Die Technische Arbeitsgruppe hat vorgeschlagen, die Hersteller von Beschichtungsmitteln aufzufordern, sich mit dem Problem des Auftrags sehr dünner Schichten mit hochwirksamen Spritzmaschinen zu befassen.

Teilweise befinden sich entsprechende Forschungsprojekte in der Planung oder sind bereits angelaufen. Beispielsweise ist in den Niederlanden eine Art „Ökobilanzuntersuchung“ im kleintechnischen Maßstab geplant. Das Ziel dieses Projekts ist es, die Umweltverträglichkeit der Chromgerbung mit der Umweltverträglichkeit der Gerbung mit anderen mineralischen Gerbstoffen, z. B. Aluminium, Zirkonium und Titan zu vergleichen. Bei einem italienischen Projekt wird der Einsatz von Membrantechniken für eine maximale Rückgewinnung aus der Endlauge bei der vegetabilen Gerbung untersucht.

Zur Ermittlung der Umweltverträglichkeit wird in den Niederlanden zur Zeit eine Methode für die vergleichende Bewertung von Chemikalien entwickelt. Diese Benchmarkingmethode wird wahrscheinlich Bestandteil des horizontalen BVT-Merkblatts zu medienübergreifenden und ökonomischen Aspekten.

Von der Technischen Arbeitsgruppe wird empfohlen, bei der Überarbeitung des vorliegenden BVT-Merkblatts zu einer lederartbezogenen Betrachtungsweise (Rinderhäute/Schaffelle) unter Bezugnahme auf das Endprodukt überzugehen. Es wird geraten, die Überarbeitung im Jahre 2004 oder 2005 zu beginnen.

7.5 Themenvorschläge für künftige Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

Folgende Themen könnten für künftige Forschungs- und Entwicklungsvorhaben in Betracht gezogen werden:

Wasser und Klärschlamm:

- Entwicklung von modernen Abwasserbehandlungsanlagen, die zu einer Rückführung von Wasser in einem offenen oder geschlossenen Kreislauf führen
- Zum Entfetten von Schaffellen werden NPE eingesetzt, da bis heute für das Entfetten sehr fettiger Schaffelle keine gleichermaßen leistungsfähige Alternative gefunden worden ist. Um einen geeigneten Ersatzstoff zu finden, sind weitere Forschungsarbeiten notwendig.
- Besteht zum Einsatz von NPE keine Alternative, so sind Forschungsarbeiten zur Überwachung und zur Senkung der NPE-Mengen im Abwasser erforderlich.
- Die Durchführbarkeit des Denitrifikationsschritts in betriebseigenen Abwasserbehandlungsanlagen muss sorgfältig untersucht werden, weil die Denitrifikation zur Neubildung von Sulfiden führen kann und deshalb eine genaue Kontrolle und ein entsprechendes Management erforderlich sind.
- Bei der Verarbeitung von gesalzenen Häuten oder Fellen stellt der hohe Salzgehalt im Abwasser ein Problem dar. Es sind Forschungsarbeiten über Verfahren zur Belastungsverringerung in Form einer kostengünstigen Abtrennung von Salz erforderlich. Die Abscheidung von Sulfaten sollte ebenfalls berücksichtigt werden.
- Enzymatische Enthaarung von Rinderhäuten- und Schaffellen zur Vermeidung des Einsatzes von haarzerstörendem Natriumsulfid, das wesentlich zur CSB-Belastung während der Lederherstellung beiträgt
- Verringerung, Wiederverwendung und Behandlung des Schlammes aus der Abwasserbehandlung von lederherstellenden Betrieben

Feste Abfälle:

- Vermeidung, Wiederverwendung und Verwertung von Abfällen (z. B. Kollagen und Keratine), beispielsweise mit Hilfe der Biotechnologie
- thermische Behandlung von Lederabfällen

Luft:

- Verringerung von Geruchsemissionen
- Entwicklung von Technologien für den Einsatz von Spritzmaschinen mit hoher Effizienz beim Auftragen sehr dünner Schichten auf Anilinleder

Boden:

- Einschätzung der Langzeitauswirkungen von kontaminierten Standorten auf die Umwelt, beispielsweise auf das Grundwasser
- Entwicklung von Sanierungstechnologien für kontaminierte Standorte

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Technologien, neue Abwasseraufbereitungstechniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können potentiell einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (s.a. Vorwort).

REFERENCES

Tan/tm/1/HMIP	Pollution Control in the Treatment and Processing of Animal and Vegetable Matter. DoE Report No: DoE/HMIP/PR/93/058, 1993	Her Majesty's Inspectorate of Pollution, department of the Environment UK (by Bradbury LTD)	1993
Tan/tm/2/UK guidance	Chief Inspectors's Guidance to Inspectors - Processing of Animal Hides and Skins, Process Guidance Note IPR 6/7, 1995	HMIP – Her Majesty's Inspectorate of Pollution -UK	1995
Tan/tm/3/UwHB	Umwelthandbuch für die ledererzeugenden Betriebe, Hans Andres, November 1995, draft version		1995
Tan/tm/4/Austria	BAT – Documentation of Tanneries & Leather factories in Austria	Hans Andres	1997
Tan/tm/5/Austria BK	Branchenkonzept für die ledererzeugenden Betriebe Österreichs, Arbeitsgemeinschaft Lederwirtschaft (ARGELE), Bundeskammer der gewerblichen Wirtschaft, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie	Umweltbundesamt	1992
Tan/tm/6/Europe	European BAT documentation OE 013868/LR/sh		1992
Tan/tm/7/Zimpel	Industrielle und gewerbliche Abwassereinleitung in öffentliche Abwasseranlagen	Jörg Zimpel et.al.	1997
Tan/tm/8/ TEGEWA	Zur Nomenklatur der Textilhilfsmittel, Leder- und Pelzhilfsmittel, Papierhilfsmittel und Tenside	TEGEWA, Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfs	1987
Tan/tm/9/ UNIDO	Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies	Higham, R.D.	1994
Tan/tm/10/ UNIDO/UNEP	Audit and Reduction Manual for Industrial Emissions and Wastes	UNIDO - UNEP	1991
Tan/tm/11/Nordiske Seminar	Possibilities for a Reduction of the Pollution Load from Tanneries	Rydin, S.; Frendrup, W.	1993
Tan/tm/12/Ullmann	Leather	Heidemann, E.	
Tan/tm/13/ Ullmann-fur	Furs	Nungesser, T.	

References

Tan/tm/14/ Germany-dyes	Textilfärberei und Farbstoffe	Ebner, G.; Schelz, D. Springer-Berlin Heidelberg	1989
Tan/tm/15/ Reemtsma	Wirkung einer anaerob-aeroben biologischen Behandlung auf gelöste organische Stoffe in Gerbereiabwasser	Reemtsma, T.	1994
Tan/tm/16/ Spain	Aplicaciones del Manual Media a Sectores Industriales - Sector de Curtidos de Pieles Animales	various	1997
Tan/tm/17/Frendrup	Willy Frendrup: Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing	Danish Technological Institute	1999
Tan/tm/18/ UNEP-Tan	Tanneries and the Environment (Technical Guide)		1991
Tan/tm/19/	Textilhilfsmittel	Heimann, S. et al.	
Tan/tm/20/	Procedure for the Evaluation of Substances and Preparations in the Context of the Pollution of Surface Waters Act	Niebeek, G.	1997
Tan/tm/21/	Biocides in Cooling Water Systems (final report)	CES (UK)	1994
Tan/tm/22/	The Evaluation of Substances and Preparations in the Context of the Pollution of Surface Waters Act	Benschop, P.	1997
Tan/tm/23/ PANORAMA	Panorama of EU Industry	DG III Industry and Eurostat	1997
Tan/tm/24/Spain-Cr	La recuperación del cromo de los baños de curtición, Recrisa: Una realidad	López Sivera, E.	1988
Tan/tm/25/	Estabilización del Pelo Recuperado de las Pieles Vacunas y sus Aplicaciones	A.I.I.C.A (E)	1988
Tan/tm/26/	Información Técnica	A.I.I.C.A. (E)	1988
Tan/tm/27/Finland	The Finnish Background Report for the EC Documentation of BAT for Tanning Industry	Kustula, V.; Salo, H.; Witick, A.; Kaunismaa, P.	1998
Tan/tm/28/BASF	The ecological aspects of leather manufacture	BASF	1997
Tan/tm/29/UBA	Recycling von Gerbereiabwasser	UBA (D)	1994

Tan/tm/30/Renner	Abwasser aus der Zellstoffindustrie und der Lederherstellung	Renner, G.	1995
Tan/tm/31/	Environmental Contaminants Encyclopedia Chromium (In General) Entry	Irwin, R.J.;	1997
Tan/tm/32/	Environmental Contaminants Encyclopedia Chromium III (Trivalent Chromium) Entry	Irwin, R.J.	1997
Tan/tm/33/	Environmental Contaminants Encyclopedia Chromium VI (Hexavalent Chromium) Entry	Irwin, R.J.	1997
Tan/tm/34/	Umweltbeeinträchtigende Stoffe im Abwasser der Leder-, der Pelzveredlungs- und der Lederfaserwerkstoffindustrie	Pauckner, W.; Rein, E.; Herfeld, H.P.	1988
Tan/tm/35/BLC	BAT in Tanneries (draft)	BLC Leather Technology Center by Scheijgrond, J.W.	
Tan/tm/36/UK	Current Practices in UK Tanneries		1998
Tan/tm/37/Germany	Stand der Technik der Lederherstellung in Deutschland (State of the art and future processes in German tanneries)	UBA (D)	1997
Tan/tm/38/Denmark	Preliminary Danish contribution to the draft BAT notes on tanneries	Friis, J	1998
Tan/tm/39/Italy	Italian BAT Contribution	Stazione Sperimentale (I)	1998
Tan/tm/40/Portugal	Resposta ao questionário da DG Industria	APIC (P)	1998
Tan/tm/41/Greece	candidate BAT from Greece	Tsotsos, D.	1998
Tan/tm/42/Unido-Mass	Mass Balance in Leather Processing	Buljan, J.; Reich, G.; Ludvik, J.	1998
Tan/tm/43/World Leather	Various articles of World Leather 1996/97/98	Sources/authors are mentioned as a footnote in the document	1996, 1997, 1998
Tan/tm/44/Abwasser	Various articles of various authors in: Sfb 193-Biologische Abwasserreinigung 5, p. 159-243	Authors are mentioned as a footnote in the document	1995
Tan/tm/45/Leather	Various articles of "Leather Technology"	Sources/authors are mentioned as a footnote in the document	1998

References

Tan/tm/46/FAO	Wold Statistical Compendium for Raw Hides and Skins, Leather and Leather Footwear 1979 - 1997	Food & Agricultural Organisation of the UN, Rome	1998
Tan/tm/47/	Dissolved Organics in Tannery Waste waters and their Alteration by a Combined Anaerobic and Aerobic Treatment	Reemtsma, T.; Jekel, M.	1997
Tan/tm/48/	Microbial Transformations and Biological Effects of Fungicide-Derived Benzothiazoles Determined in Industrial Waste water	Reemtsma, T.; Fiehn, O.; Kalnowski, G.; Jekel, M.	1995
Tan/tm/49/BLC-emtech	Emerging Techniques for Tanneries	Scheijgrond, J.-W.	1998
Tan/tm/50	BAT Candidate for tanning Industry: Deliming Using Carbon Dioxide. Origin: University of Jyväskylä (SF).	Kustula, V.; Weaver, A.	1998
Tan/tm/51	Pollution Control in the Treatment and Processing of Animal and Vegetable Matter. DoE, 1993	Bradbury Ltd	1993
Tan/tm/52/Handbook	Leather Producers' Association (UK)	Sharphouse, J.H.	1971
Tan/tm/53	Demonstration project for the extensive introduction of clean technologies, conservation of raw materials and optimisation of production processes in tanneries - final report	BLC Leather Technology Centre (UK)	1997
Tan/tm/54	Ökologischer Vergleich verschiedener Gerbarten (Wissenschaft & Technik)	Trommer, B.; Kellert, H.-J.	1999
Tan/tm/55/EPA	Air Emissions and Control Technology for Leather Tanning and Finishing Operations US EPA	Mitsch, B.F.; Howle, R.H.; McClintok, S.C.	1993
Tan/tm/56	Sperimentazione Prodotti Chimici in Fase Acquosa nella Rifinitura delle Pelli	CO.VI.AM. Concerchie Vicentine per l'Ambiente	1999
Tan/tm/57	R&D of new technologies for: hides mechanical dehairing; production of stabilised hides after deliming/bating phase	Hellenic Leather Center S.A.	1999

Tan/tm/58/BLC	BLC Information Document -No 200- Best Available Technologies	R.P. Pearson, M.D. Maguire, R.J.Bowden	1999
Tan/tm/59	Lederfabricage	RIVM, RIZA (NL)	1995
Tan/tm/60	Lederindustrie	InfoMil (NL)	1996
Tan/tm/61	Untersuchungen zum Einsatz von Konservierungsmitteln in der Chromgerbung und ihrer quantitativen Verteilung im Wet- blue. Das Leder, Heft 9	Hauber, C.; Germann, H.-P.	1996
Tan/tm/62	Maßnahmen zur Vermeidung, Verminderung und verwertung von Reststoffen aus der Lederindustrie, Pelzveredlung und Lederfaserstoffherstellung	Umweltministerium	1995
Tan/tm/63	Zur Nomenklatur der Textilhilfsmittel, Leder- und Pelzhilfsmittel, Papierhilfsmittel und Tenside	TEGEWA, Verband der Textilhilfsmittel-, Lederhilfs	1987
Tan/tm/64/LAWA	Stellungnahme der LAWA zu Kapitel 4 des BREF-Entwurfs	Lindemann, Zimpel	1999
Tan/tm/65/Ohio	Flame Resistance of Leather	Kadir Donmez, W.E. Kallenberger	1992
Tan/tm/66/	Assessment of Procedures for Reducing VOC Emissions from Leather Finishing Operations; Information Document ID-162.	D.R. Corning, N.J. Cory, F. Turan	
Tan/tm/67	La toxicité des effluents de tannerie e mégisserie; Technique- Technology	Michel Aloy; Arlette Vulliermet, CTC	1993
Tan/tm/68	Ermittlung der Lösungsmittlemission bei der Leder-zurichtung; Das Leder nr.40	G. Schmid, W. Pauckner	1989
Tan/tm/69	Teilstrombehandlung sulfid- und chromhaltiger Gerbereiabwässer; Das Leder nr.5	G. Renner, H.P. Germann	1995
Tan/tm/70	Aufbereitung von Salzlake aus der Hautkonservierung	Prof.Dr.Ing. Ch. Mostofizadeh	
Tan/tm/71	Wasserseitige Emission aus der lederherstellenden Industrie	Lindemann, Zimpel	2000
Tan/tm/72	Verschiedene Unterlagen über Komplexbildner	Authors: various	

References

Tan/tm/73	Abwasserreinigung der Firma Bayern-Leder-GMBH & Co.	I-T-G Ingenieurgesellschaft für Umwelttechnologie	1997
Tan/tm/74	Information of reference tanneries in Germany	W. Genest	2000
Tan/tm/75	Centralized plant for the recovery of basic chromium sulfate from tannery effluent, Italy	E.C. Directorate-General for Energy	1982
Tan/tm/76/Nl	Information about chrome recovery Installations in India and Nicaragua	Several authors, source: Netherlands	1994-1995
Tan/tm/77/Reich	Ökologische Aspekte wichtiger Gerbverfahren	Reich, G.	2000
IARC	Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans: wood, leather and some associated industries		
Stern, 1987	Mortality of chrome leather tannery workers and its chemical exposures in tanneries' Scand J. Work Environ Health, 13, 108 - 117	Stern F.B. et al	1987
Pippard, 1985	Mortality of tanners', British Journal of Industrial Medicine, 42, 285 - 287	Pippard E.C. et al	1985
Chattopadhyay, 2000	The Environmental Impact of Waste Chromium of Tannery Agglomerates in the East Calcutta Wetland Ecosystem, 84, 94 - 100	Chattopadhyay B. et al	2000
Rutland, 1991	Environmental Computability of Chromium-containing Tannery and Other Leather Product Wastes at Land Disposal Sites, JALCA, 86, 346 - 375	Rutland F.	1991
Donmez, 1989	Soil Leachate: Determination of Hexavalent Chromium', JALCA, 86, 110 - 121	Donmez L.H. & Kallenberger W.E.	1989
Font, 1998	Waste Management Research 16:2, 139-149	R. Font, V. Gomis, J. Fernandez & M.C. Sabater.	1998
Slooff, 1989	Basisdocument Chroom, rapport nr. 758701001 Rijksinstituut voor volksgezondheid en milieuhygiene Bilthoven	W. Slooff, R.F.M.J. Clevers, J.A. Janus, P. van der Poel (eds.)	1989

GLOSSAR

Abkürzungen und chemische Formeln, die im Merkblatt verwendet werden		
Deutsche Abkürzung	Englische Abkürzung	Erläuterung
Al	Al	Aluminium
AOX	AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen. Die Gesamtkonzentration aller halogenhaltigen Verbindungen (außer fluorhaltigen), die im Wasser enthalten sind und an Aktivkohle adsorbiert werden können, wird in $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Chlor angegeben.
APE	APE	Alkylphenolethoxylate
BVT	BAT	Beste Verfügbare Techniken
BSB	BOD	Biochemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge gelösten Sauerstoffs, die von Mikroorganismen zum Abbau organischer Substanz erforderlich ist. Die Maßeinheit ist $\text{mg O}_2/\text{l}$. In Europa wird der BSB üblicherweise nach 3 (BOD_3), 5 (BOD_5) oder 7 (BOD_7) Tagen gemessen.
BVT-Merkblatt	BREF	BVT-Merkblatt
Bronopol	Bronopol	2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol
BSE	BSE	Bovine Spongiforme Enzephalopathie
FCKW	CFC	Chlorfluorkohlenwasserstoffe
CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	Dichlormethan oder Methylenchlorid
Cl	Cl^-	Chlorid
CO_2	CO_2	Kohlendioxid
CSB	COD	Chemischer Sauerstoffbedarf: Die Menge an Kaliumdichromat in Sauerstoff ausgedrückt, die für die Oxidation von organischen Substanzen im Abwasser bei ca. 150°C erforderlich ist. Die Maßeinheit ist $\text{mg O}_2/\text{l}$.
Cr	Cr	Chrom
Cr_2O_3	Cr_2O_3	Chromoxid
Cu	Cu	Kupfer
DAF	DAF	Öl/Wasser-Trennanlage
DM	DEM	Deutsche Mark
DDT	DDT	Chlorhaltiges organisches Pestizid, das in den meisten europäischen Ländern verboten ist. Das als Pestizid genutzte Isomer ist p,p'-DDT: 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
GD	DG	Generaldirektorat (der Europäischen Kommission)
TS	DS	Trockensubstanz
	DSP	Dinatriumphthalat
DTPA	DTPA	Diethylene-triamin-pentaacetat
EG	EC	Europäische Kommission
EC_{50}	EC_{50}	Wirksame Konzentration 50. Die Konzentration eines Stoffes, bei der bei 50% der Prüforganismen eine erkennbare Wirkung zeigen. Wirkungen können Immobilisierung von Daphnien, Hemmung von Wachstum, Zellteilung oder Biomasseproduktion, bei Algen auch der Chlorophyllbildung sein.
EDDS	EDDS	Ethylenediamin-disuccinat
EDTA	EDTA	Ethylendiamin-tetraacetat
EU	EU	Europäische Union
EUR	EUR	Euro (Währung)
H_2O_2	H_2O_2	Wasserstoffperoxid

H₂S	H₂S	Schwefelwasserstoff
H₂SO₄	H₂SO₄	Schwefelsäure
HCH	HCH	Hexachlorcyclohexan (Pestizid)
HVLP	HVLP	High Volume Low Pressure
IVU	IPPC	Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
ITL	ITL	Italienische Lira
	IUE	Internationale Umweltkommission
LAS	LAS	Lineare alkylierte Benz sulfonsäuren
LC₅₀	LC₅₀	Letale Konzentration 50. Die niedrigste Konzentration einer Substanz in Wasser oder der Umgebungsluft in Milligramm pro Liter, die ausreicht, um den Tod von 50% der Prüforganismen in einer bestimmten Periode (z.B. 96 Stunden bei Fischen, 48 Stunden für Daphnien) zu verursachen.
LD₅₀	LD₅₀	Letale Dosis 50. Die niedrigste Dosis einer Substanz in Milligramm Testsubstanz pro Kilogramm Körpergewicht, die an Prüforganismen wie Ratte und Maus verabreicht wird und innerhalb einer bestimmten Periode (nicht länger als 14 Tage) den Tod von 50% der Testpopulation verursacht.
LOEC	LOEC	Niedrigste beobachtete Wirkungskonzentration. Die niedrigste experimentell bestimmte Konzentration einer Testsubstanz, bei der erkennbare Wirkungen festgestellt werden.
LTD	LTD	Niedertemperatur-Trocknen
MBR	MBR	Biomembranreaktor
MGDA	MGDA	Methyl-glycin-diacetat
MgO	MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mn	Mangan
MS	MS	Mitgliedsstaaten (der Europäischen Union)
	MLSS	Feststoffkonzentration im Belebtschlamm
MBT	MBT	Methylen-bis-thiocyanat
N_{ges}	N-tot	Gesamtstickstoff
NaHS	NaHS	Natriumhydrogensulfid
Na₂S	Na₂S	Natriumsulfid
NH₃	NH₃	Ammoniak
NH₄ -N	NH₄ -N	Ammon- Stickstoff
NOAC	NOAC	Höchste Konzentration eines Stoffes, die keine erkennbaren akuten Wirkungen an Versuchsorganismen zeigt
NOEC	NOEC	Höchste Konzentration eines Stoffes, die keine erkennbaren Wirkungen an Versuchsorganismen zeigt
NP	NP	Nonylphenol
NPE	NPE	Nonylphenol-ethoxylat
NTA	NTA	Nitrilo-triacetat
P	P	Phosphor
PAK	PAH	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD/F	PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine / polychlorierte Dibenzofurane
PCP	PCP	Pentachlorphenol
PDTA	PDTA	Propylen-diamin-tetraacetat
pH	pH	Angabe der Azidität oder Alkalinität einer Lösung, von 0 to 14. Neutrale Lösungen haben einen pH von 7. Säuren haben einen pH kleiner als 7, Basen (Alkalien) größer als 7
	QAC	Quaternäre Ammoniumverbindungen
S²⁻	S²⁻	Sulfid
KMU	SMEs	Kleine und mittlere Unternehmen
SO₄²⁻	SO₄²⁻	Sulfat
	SS	Absetzbare Stoffe

TCMTB	TCMTB	Thiocyanomethylthiobenzothiazol
	TDS	Gelöste Stoffe
THP	THP	Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphonium-Verbindung
TKN	TKN	Gesamtstickstoff nach Kjeldahl. Nach der Kjeldahl-Methode wird gebundener Stickstoff in organischen und anorganischen Stoffen bestimmt.
TOC	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
	TS	Gesamtfeststoffe
TWG	TWG	Technische Arbeitsgruppe
UK	UK	Vereinigtes Königreich
USA	USA	Vereinigte Staaten von Amerika
USD	USD	US-Dollar
USSR	USSR	Union der Sowjetischen Sozialistischen Republiken
VOC	VOC	Flüchtige organische Verbindungen
Zr	Zr	Zirkonium

Einheiten			
°C	Grad Celsius	m	Meter
cm	Zentimeter	m²	Quadratmeter
d	Tag	m³	Kubikmeter
g	Gramm	mg	Milligramm
GJ	Gigajoule	MJ	Megajoule
h	Stunde	mm	Millimeter
ha	Hektar	Nm³	Normal m ³ (m ³ bei 273K, 101.3kPa, trocken)
J	Joule	s	Sekunde
K	Kelvin	sq ft	Quadratfuß = 0.092 m ²
kg	Kilogramm	t	Tonne (1000kg)
kPa	Kilopascal	t/d	Tonne pro Tag
kWh	Kilowattstunde	t/yr	Tonnen pro Jahr
		yr	Jahr

In der Lederherstellung häufig verwendete Fachbegriffe		
Deutscher Begriff	Englischer Begriff	Erläuterung
Anilinleder	Aniline leather	Ein Leder, das nur mit Anilinfarbstoffen (im Fass) gefärbt wurde, wenig oder gar nicht zugerichtet, um ein natürliches Aussehen des Leders zu erreichen
Beize	Bating	Prozessschritt zwischen Äscher und Pickel. Aufgabe der Beize ist die Reinigung des Narbens, Reduzierung der Schwellung der Haut, Anpeptieren der Haut und Entfernung von Proteinabbauprodukten
Wasserwerkstatt	Beamhouse/ Limeyard	Bereich einer Gerberei, in dem die Häute vor dem eigentlichen Gerbprozess geweicht, gewaschen, geäschert, entfleischt und enthaart werden
Rind	Bovine	Bullen, Kühe, Kalb und Büffel
Salzlaken-konservierung	Brining	Konservierung von Häuten durch Waschen und Weichen in konzentrierter Salzlauge

Schleifen	Buffing	Schleifen der Lederoberfläche. Wird auf der Fleischseite geschliffen, erhält man „Veloursleder“. Schleifen der Narbenseite ergibt einen „korrigierten Narben“ oder Nubukleder.
Kalbhaut (-fell)	Calf skin	Fell eines jungen unreifen Rindes, das ein bestimmtes Gewicht nicht überschreitet.
Kollagen	Collagen	In Fasern strukturiertes Protein in der Lederhaut (Corium) von Häuten oder Fellen, das zu Leder gegerbt wird.
Konditionieren	Conditioning	Zuführen einer bestimmten Menge Feuchtigkeit zum getrockneten Leder, dem damit eine gewisse Weichheit verliehen wird.
Crust (-leder)	Crust leather	Leder, das nach dem Gerben, Nachgerben und Färben ohne jede Zurichtung getrocknet wurde (Halbfertigprodukt)
Konservierung	Curing	Verhinderung der Fäulnis von Häuten und Fellen vom Zeitpunkt des Hautabzugs im Schlachthaus an bis zum Beginn der Wasserwerkstattarbeiten
Entfetten	Degreasing	Entfernen des Naturfetts aus der Haut, so weit wie möglich
Entkälken	Deliming	Entfernen von Äscherkalk aus der Haut vor dem Gerben durch anorganische oder organische Säuren oder deren Salze
Entwollen	Dewooling	Abtrennen der Wolle von Schaffellen
Fass	Drum	Zylindrisches, geschlossenes Gefäß, das sich auf einer Achse dreht.
Färben	Dyeing	Erzielen der gewünschten Farbe des Leders durch natürliche oder synthetische Farbstoffe.
Fetten (Fettlickern)	Fatliquoring	Aufnahme von Fett durch das Leder, um ihm Flexibilität und Undurchlässigkeit zu verleihen
Pelzzurichter	Fellmongeries	Gerbereien, die z.B. Ziegen- und Schaffelle arbeiten
Zurichtung	Finishing	a) Mechanische Zurichtarbeiten, um das Aussehen und den Griff der Leder zu verbessern, z.B. Konditionieren, Stollen, Schleifen, Millen, Polieren, Bügeln/Prägen b) Aufbringen einer pigmentierten oder fixierenden Oberflächenschicht auf das Leder
Entfleischen	Fleshing	Entfernen von Unterhautbindegewebe, Fett und Fleisch von der Haut mit Hilfe eines mit Schneideblättern ausgerüsteten Zylinders
Maschinenleim leder	Fleshings	Abschnitte von Unterhautbindegewebe, Fett und Fleisch vom Entfleischen
Flotte	Float (liquor)	Eine Lösung aus Prozesschemikalien, in die Häute, Felle und Leder eingetaucht sind.
Narben	Grain	Kann bedeuten: a) die äußere oder Narbenseite einer Haut oder eines Fells nach dem Spalten b) das auf der Oberfläche von Haut oder Fell nach Entfernung der Haare oder Wolle sichtbare Muster
Grünentfleisch en	Green fleshing	Entfleischen vor dem Äscher und dem Enthaaren
Haut	Hide	Die Haut eines größeren Tieres wie Kuh und Pferd
Leder	Leather	Allgemeiner Begriff für eine Haut oder ein Fell, dessen Faserstruktur mehr oder weniger intakt ist und die behandelt wurde, damit sie nicht faulen kann.
Flottenlänge	Length of (liquor) float	Flottenvolumen in Prozent auf das Gewicht von Haut, Fell oder Leder bezogen
geäscherte Haut oder Fell	Limed hide or skin	Haut oder Fell nach der Entfernung von Haar, Epidermis und Unterhautbindegewebe. Blöße ist die Bezeichnung für Häute und Felle nach dem Äscher.
Entfleischen im Äscher	Lime fleshing	Entfleischen nach dem Äscher und dem Enthaaren

Äscher	Liming	In diesem Prozess findet eine kontrollierte alkalische Hydrolyse von Kollagen statt, um Haare oder Wolle, Epidermis und Unterhautbindegewebe zu entfernen und dem späteren Leder eine bestimmte Flexibilität zu verleihen.
Mineralgerbung	Mineral tanning	Gerbprozess, in dem als Gerbstoffe Mineralsalze wie Aluminium-, Chrom- oder Zirkoniumsalze verwendet werden.
Neutralisieren	Neutralisation	Einstellen eines pH-Wertes, der für die Nasszurichtungsprozesse von gegerbtem Material geeignet ist.
Schaf	Ovine	Rohware vom Schaf
Schwöde	Painting	Enthaaren von Fellen durch pastöses Material (Schwöde), das auf die Fleischseite aufgebracht wird. Die Schwöde besteht aus Wasser, Kalk, Natriumsulfid und einem Verdicker.
Pickelblöße	Pickled pelt	Haut oder Fell nach dem Pickeln, das in diesem Zustand gehandelt werden kann.
Pickeln	Pickling	Auf die Beize folgender Prozess, bei dem Haut oder Fell in eine Lösung aus Salz und Säure eintauchen, um sie sauer zu stellen.
Prägen	Plating/ embossing	Prägen eines Musters auf Leder
Nachgerbung	Retanning	Ein Fell oder eine Haut, die in einem ersten Prozess durch ein oder mehrere Gerbmittel mehr oder weniger komplett gegerbt wurde und dann in einem zweiten Prozess mit ähnlichen oder üblicherweise anderen Gerbstoffen nachgergerbt wird.
Spülen	Rinsing	Spülen bedeutet kontinuierlichen Zu- und Abfluss von Wasser in ein Gefäß nach jeder einzelnen Behandlung. Wird normalerweise wegen des hohen Wasserverbrauchs nicht durchgeführt.
Falzspäne	Shavings	Lederpartikel, die bei der Dickeneinstellung von Leder mit Hilfe eines mit Schneideblättern ausgerüsteten Zylinders anfallen.
Weiche	Soaking	Erster Prozess der Lederherstellung, in dem die Häute rehydriert und gewaschen werden.
Fell	Skin	Haut eines kleinen Tieres wie Kalb (Kalbfell), Schwein oder Schaf (Schaffell) usw.
Spalt	Split	Durch horizontales Spalten von Häuten und Fellen gewonnen
Spalten	Splitting	Das horizontale Spalten von Häuten und Fellen in einen Narbenspalt und, wenn die Haut dick genug ist, in einen Fleischspalt. Wird auf Spaltmaschinen durchgeführt, die mit Bandmessern ausgerüstet sind. Gespalten werden kann sowohl die geäscherte als auch die grüne Haut.
Stollen	Staking	Mechanisches Weichmachen und Dehnen von Leder
Gerben	Tanning	In diesem Prozess wird die Kollagenfaser durch Gerbstoffe stabilisiert, so dass sie nicht mehr empfindlich gegenüber Fäulnis ist.
Beschneiden, Beschnitt	Trimming	Abschneiden von Rändern der Häute und Felle wie Beine, Schwanz, Euter usw. beim Sortieren. Dieser Prozess kann auch in anderen Stufen des Gerbprozesses durchgeführt werden.
Beschneideabfall (ungegerbt: Leimleder)	Trimnings	Reste vom Beschneiden der Häute und Felle.
Polsterleder	Upholstery leather	Bezeichnung von Leder für Sitzmöbel, in Flugzeugen, Bussen und Autos
Grube, Haspel	Vat	Tank oder Grube
Pflanzliche Gerbung, Vegetabilgerbung	Vegetable tanning	Gerbung ausschließlich mit vegetabilen Gerbstoffen, die aus Holz, Borke, Blättern, Wurzeln usw. extrahiert werden.
Wet blue	Wet-blue	Haut oder Fell, das nach den üblichen Wasserwerkstattarbeiten chromgerberbt wurde, daher blau gefärbt ist und feucht bleibt. Dieses Halbfertigprodukt kann in diesem Zustand gelagert oder exportiert werden.

Wet white	Wet-white	Haut oder Fell, das nach den üblichen Wasserwerkstattarbeiten mit chromfreien Gerbstoffen (vor)gegerbt wurde und daher weiß ist.
------------------	------------------	--

Sources: tan/tm/18/Unido, tan/tm/28/Basf, tan/tm/6/Europe, Ullmann

ANNEX I: REFERENCES / DETAILED DATA

I.1 Environmental comparison of different ways of tanning

This text is an unofficial translation made by the EIPPCB on July 28, 1999. It is the translation of Section 5 of the article: "Ökologischer Vergleich verschiedener Garbarten" by Bernard Trommer and H.J. Kellert. Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie gGmbH, Freiberg, Deutschland.

Source: [tan/tm/59/Trommer] Leder&Häute Markt, Juni 1999.

Summary:

For an environmental comparison of different ways of tanning, four representative standard processes were tested for upholstery leather manufacture on a semi-technical scale.

As a comparison and control group, conventional chromium tanning served as Technology I. Technology II represented the wet-white processes using synthetic tanning agents. Technology III represented combination tanning based on pre-tanning with glutardialdehyde and chromium re-tanning. For technology IV a vegetable tanning process with Mimosa (wattle) extract was used. To compare the tanning types, more than 100 environmental, technical, economic and quality parameters were experimentally determined and evaluated. The results of this comparison can be summarised as follows:

Technology I proved to be efficient and cost-effective and caused a comparatively small load in waste water, sludge and waste per produced leather surface. The leather quality stood out significantly against the other technologies. A number of possible techniques for the recovery and recycling of production residues were investigated. A disadvantage of technology I is the contamination of the sludge with chromium and the associated problems for agricultural use, combustion or landfill.

Technology II caused the smallest salt load in the waste water of all technologies. Heavy metals and sludge did not appear to be a problem. The general organic load (BOD, COD) was clearly higher than that from the control group. The aquatic toxicity of the raw waste water was particularly high in the post-tanning/wet finishing. Significant environmental nuisances were caused by substances characterised by the parameters phenol index and aldehydes. The leather quality was unsatisfactory for some parameters. The leather showed the lowest contraction temperature. For the disposal of the leather waste thermal processes are mainly used. High leachate values may mean that agricultural use and normal landfilling are not possible. Compared with the control group no existing practical solutions were found for the recovery of the leather waste.

Technology III is a compromise between chromium tanning and alternative technologies and needs the least reagents, but it uses more process water than the control group. The raw waste water of the post-tanning/wet finishing contained the least aquatic toxicity of all the tested wet finishing liquor-baths. The leather quality was satisfactory. The contraction temperature came the nearest to the control group. Technology III provided splits (after tanning) with acceptable leachate values. For the disposal of the leather waste, landfilling, thermal treatment and agricultural use appeared to be feasible options. The possibilities for the recycling of leather waste are as unclear as with technology II. Significant, compared with the other processes, was the organic load by aldehydes.

Technology IV caused the highest costs of tanning chemicals, was the most expensive technology (water consumption, process time), and produced by far the highest loads in waste water, sludge and leather waste. The leather quality clearly dropped compared to the other processes. All raw waste water was organically highly loaded, according to the sum parameters. In the waste water treatment the sludge problem was particularly notable compared with the

other technologies. Also the leachate of the splits (after tanning) showed critical values. This technology has the advantages of the absence of heavy metals in the leather, waste water, sludge and waste as well as the possibility of using the leather waste as a raw material for new products. Agricultural use and the possibility of thermal treatment of all the waste are also positive indicators. During waste water treatment with the activated sludge process, positive synergistic effects occurred in nitrification with the combined treatment of Beamhouse- and tanning- waste water.

The environmental audit shows that the withholding or addition of a certain auxiliary material (tanning material) is not a sufficient criterion for an environmentally friendly or environmentally harmful evaluation of the product or the process. The project goes on to make it clear that environmental improvements can never be reached in all areas (waste water, sludge, waste) at the same time. In the judgement of quality and cost, none of the tested alternatives showed advantages in comparison with the control group (chromium tanning process). Likewise no striking improvements in the effect of the tested environmental measures were recorded. With extensive experimental work, disadvantages of the alternative ways of tanning became visible that are not experienced with chromium tanning. It can be assumed in practice that chromium tanned leather, which is produced according to the "Best Available Techniques ", with the most modern processes, including all the environmentally-friendly technical measures available, may carry the designation 'environmentally beneficial'. So, for any given leather article, knowledge in headline terms of the type of tanning used is not, in itself, a reliable indicator of its biological quality. An independent investigation of the detailed technologies applied and the manufacturing conditions prevailing will also be necessary if an environmental impact assessment is to be made in addition to an assessment of hygiene, pollutants and utility value.

I.2. Chrome recovery technique

[tan/tm41/Greece]

Introduction

A technique has been successfully applied in a Greek tannery which can be considered as a candidate BAT due to its simplicity and attractive environmental performance.

It is independent of any local conditions and can be introduced in any tannery using chromium as tanning agent. It is based on the recovery of chromium from the effluents and its recycling into the production process.

Applicability

This technique has been installed on full-scale at the premises of GERMANAKOS LEATHER INDUSTRY S.A. - Athens, Greece in 1990 as a demonstration project financed by European Commission (ACE-programme 1989), the Greek and the Dutch Ministry of Environment, the Hellenic Leather Center (ELKEDE) and the company itself. Know-how has been provided by the Dutch research institute TNO-Waalwijk, which had developed this technique on a pilot scale and acted as technical consultant/project leader during project's implementation.

The technique is used for the treatment of effluents from the chromium tanning process, which have to be separately collected from all other effluents in the tannery.

It is a simple method with excellent environmental results and acceptable investment/operational costs.

Recently it has also been applied with the same good results in Indian tanneries (April 1998) in the framework of a project conducted by UNIDO and an Indian engineering company (SVV Engineering) at Pallavaram (Madras).

Description of the technique

After chrome tanning, liquors are collected in a pit, on the top of which a sieve is installed for the removal of coarse particles. After the collection has finished (batch process), the liquors are transferred from the pit into a treatment tank where MgO is added under continuous stirring (3 - 5 hours), in order to transform soluble Cr $3\pm$ salts to settleable Cr(OH)₃- sludge.

After sedimentation of Cr(OH)₃ overnight, the clear supernatant is decanted through a pipe into the sewerage network of the tannery. The sludge is then mixed (1 - 2 hours) with H₂SO₄ and the recovered chromium sulphate solution can be recycled into the tanning process by replacing up to 35 % of the "fresh" added chrome tanning salt without any negative impact on the final leather quality.

Right after pickling, the recycled chrome liquor is added from the storage tank into the tanning drum through the hollow axle, whereas the additional amount of "fresh" chrome tanning salt is added through the drum's door.

Technical characteristics of the recycling system

Item	Function	Characteristics
gutter	collection of liquors from tanning drums	fiberglass / polyester, movable
pit	storage of collected liquors	concrete
sieve	sieving of coarse particles	stainless steel with holes (mesh size: 10 mm)
feedpump	feeding treatment tank from pit, feeding storage tank from treatment tank	Mohno type
treatment tank	recovery of chromium sulfate solution (settling - redissolving)	reinforced fiberglass polyester, with mechanical stirrer (80 rpm) – flexible decantation pipe
storage tank	storage of recovered chromium solution	reinforced fiberglass polyester
dosing unit	automatic dosing of conc.sulphuric acid	Small tank with dosing pump (4 l/min)

Chemical analysis - quantitative data

Waste water quantity (batch)	8 - 9 m ³
MgO	65 kg
H ₂ SO ₄ (98 %)	58 l
pH	3.5 - 4.0
Cr – conc.of tanning effluents	4000 - 4500 mg/l
Cr – conc. of treated tanning effluents	0.6 - 2.0 mg/l
Cr – conc. of recycled Cr - solution	25 - 45 g/l
pH of recycled Cr - solution	1.8 - 3.0

Ph-vsicochemical background

The recycling of chrome from tanning liquors is based on the principle of precipitation as Cr(OH)₃ and redissolving with H₂SO₄.

Cr is transferred into insoluble Cr(OH)₃ by raising pH up to 9 with the addition of an alkali. In this process pH control is essential and sludge volume and settling time are related to the type of alkali. The precipitation with MgO gives a low sludge volume (8 %) and a short settling time (1 hour). As a consequence, filtration / dewatering of sludge is avoided, so that the clear supernatant can be simply decanted.

Another advantage of the use of MgO is that any excess addition will not cause pH raising beyond 10, so that any sludge redissolving at higher pH level is avoided.

Environmental performance

Emission value for trivalent chromium is set in Greece at a level of maximum 2 mg/l. Lower values (0.5 mg/l) are set for hexavalent chromium which is currently not applied in Greek tanneries.

A removal efficiency of 99 % has been achieved by applying the chrome recycling system, so that the initial concentration of 4500 mg/l of the separated Cr - tanning effluents can be reduced to 45 mg/l, which after mixing with the other effluents meets the desired level of 2 mg/l.

Monitoring requirements

Due to the fact that this technique is focusing entirely on Cr 3+ reduction, monitoring effluent analysis is limited to the supervision of the Cr 3+ - content of the supernatant. During treatment (addition of MgO) pH - control is needed, in order to maintain optimum flocculation / settling conditions of the Cr(OH)₃ - sludge.

Economical evaluation

The addition of chrome tanning agent is 7 % to raw material weight. By a usual production capacity of 6 tonne/day, the total consumption of chrome tanning agent is 420 kg/day.

Taking into consideration that an average quantity of 30 – 35 % of "fresh" chrome can be replaced by the recycled solution, daily savings are 126 - 147 kg. On annual basis (250 working days/year) a total quantity of 31500 - 36750 kg of chrome tanning agent is saved.

The actual operational data are as follows

frequency of treatment	125 batches/year (1 batch/ 2 days)
labour	750 hours/year (6 hours/ 2 days)
energy	12500 kWh/year
MgO	8125 kg/year
H ₂ SO ₄	7250 kg/year

Based on Greek conditions (reference year: 1990 - 91) the economical figures are as follows:

Investment Costs (tanks, pump etc.)	7200000 Gdrs
Running Costs / year	
labour (1450 Gdrs/hour)	1087500 Gdrs
energy (21 Gdrs/Kwh)	262500 Gdrs
MgO (46 Gdrs/kg)	373750 Gdrs
H ₂ SO ₄ (17 Gdrs/l)	123250 Gdrs
Total	1847000 Gdrs

Annual savings of chrome tanning agent (200 Gdrs/kg Salchromo F40)	6300000 - 7350000 Gdrs
Net savings (annual savings - running costs)	4453000 - 5503000 Gdrs / year
Pay-back period	1.6 (max.) – 1.3 (min.) years

References

- TNO - Institute, Waalwijk, The Netherlands: A survey of the TNO-system for the reduction of the quantity and the polluting load of tannery waste water (1980)
- Report of the Commission of E.U. concerning the project ACE 88/GR 004/A 21 (16.7.92)
- Advertising leaflet of SVV Engineering Industries Hosur - 635136, Tamilnadu, India (project nr. MS/IND/90/244)

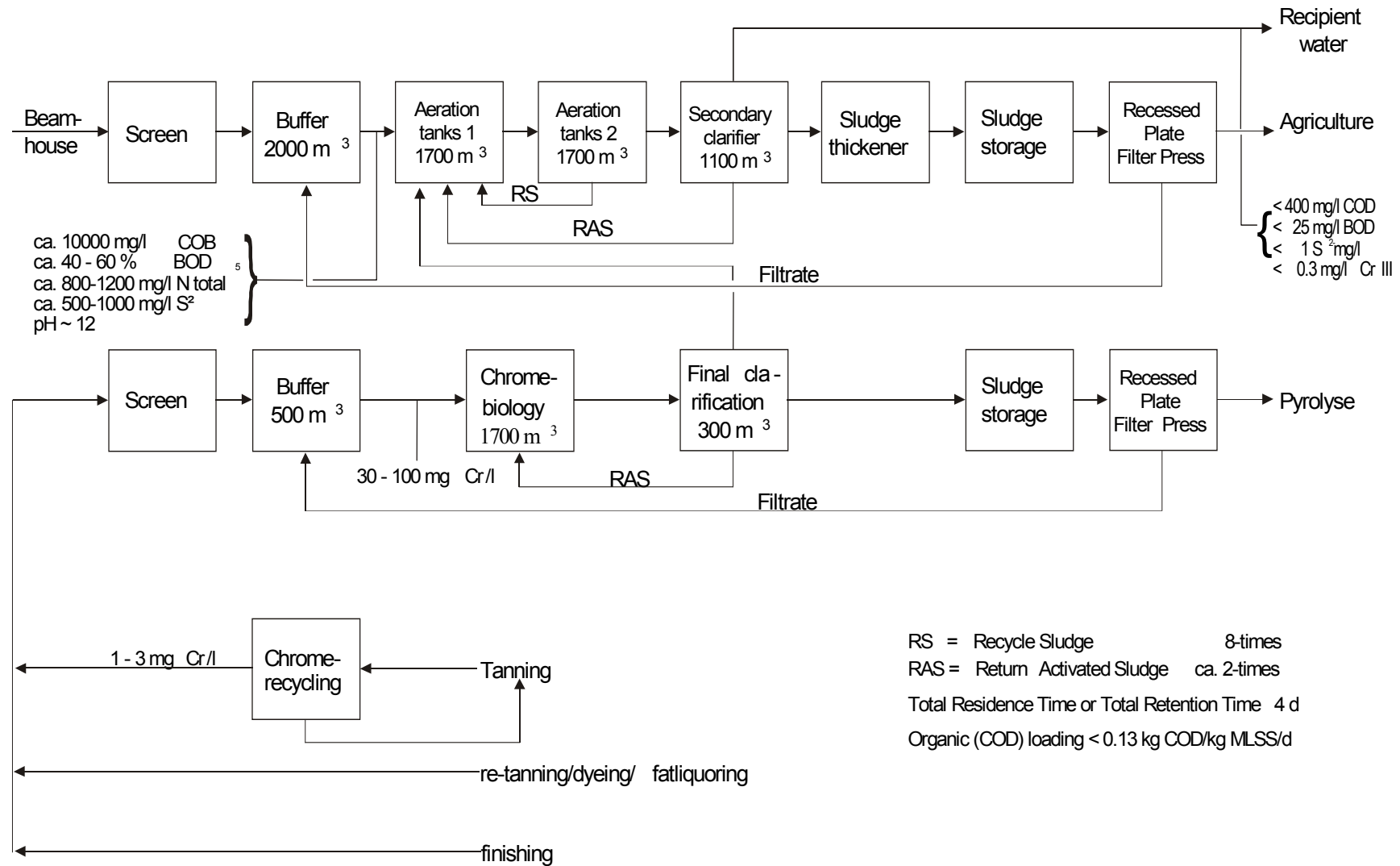
I.3. Input/output overview for Elmo Calf AB, Sweden

Table: Input/output overview for Elmo Calf AB per tonne raw hide treated, year 1999.

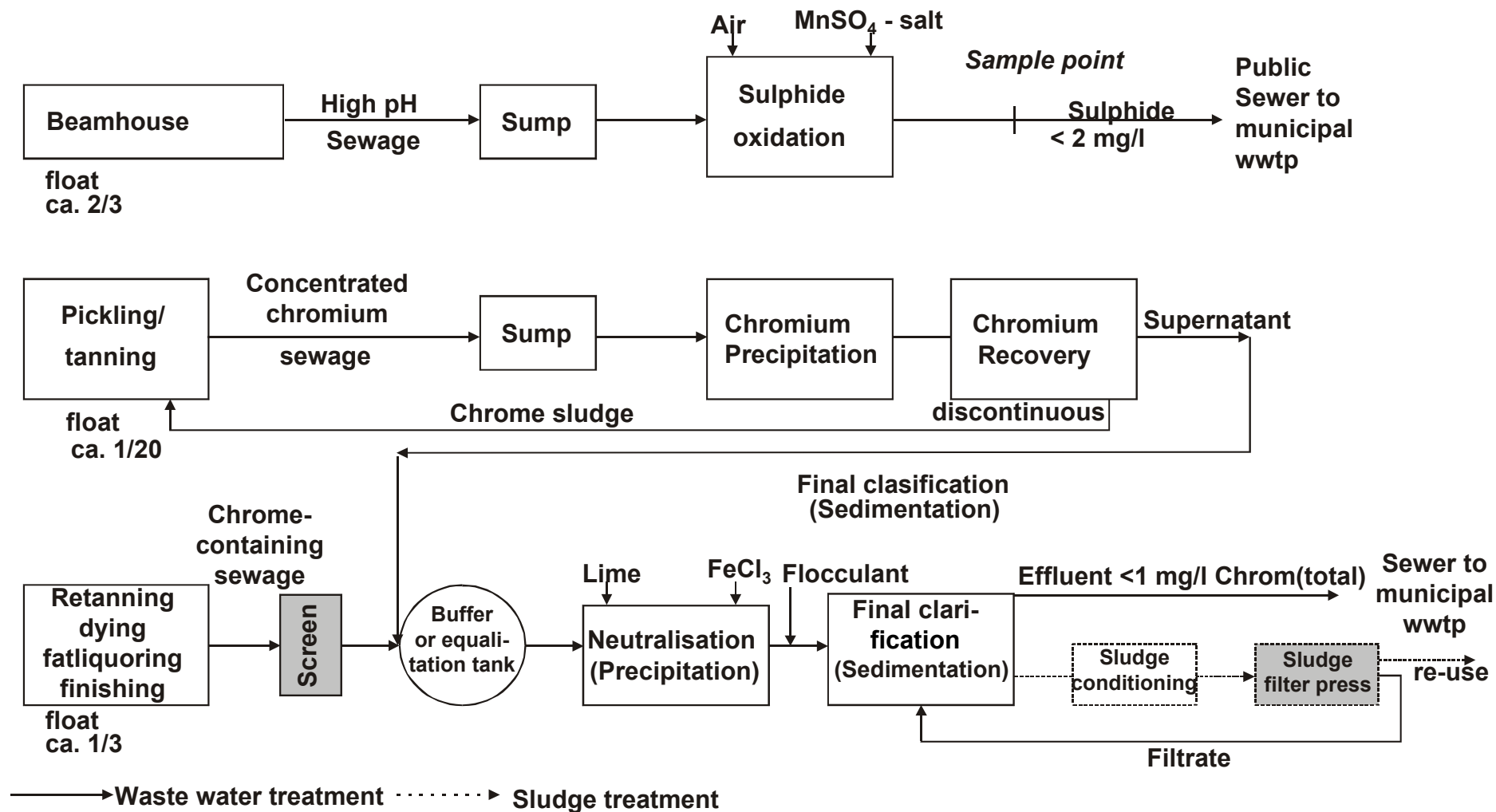
Annual production	11700 tonne raw hide 2.4 million m ² finished products, (automotive and furniture use)
	Discharge per tonne raw hide
Water (discharge to the municipal sewage treatment plant)	20 m ³ COD 270 kg BOD ₇ 120 kg Chrome 0.4 kg Sulphide 0.02 kg Total nitrogen 12.3 kg
Chemicals	470 kg
Energy	11.3 GJ - Electric energy 3.0 GJ - Thermal energy 8.3 GJ
Air	VOC 3.6 kg NH ₃ 0.7 - 1.0 kg H ₂ S 0.05 kg
Waste	Hair 0.2 kg Untanned 360 kg Tanned 140 kg Sludge from treatment plant 185 kg dry matter (42.6 % dry matter content)
Outlet from treated water (municipal sewage treatment plant with more then 90 % of the load coming from Elmo Calf AB)	COD 27 kg BOD ₇ 3 kg Chrome 0.007 kg Chrome reduction in average 98.5 % Total nitrogen 9.4 kg

ANNEX II: WASTE WATER TREATMENT PLANTS

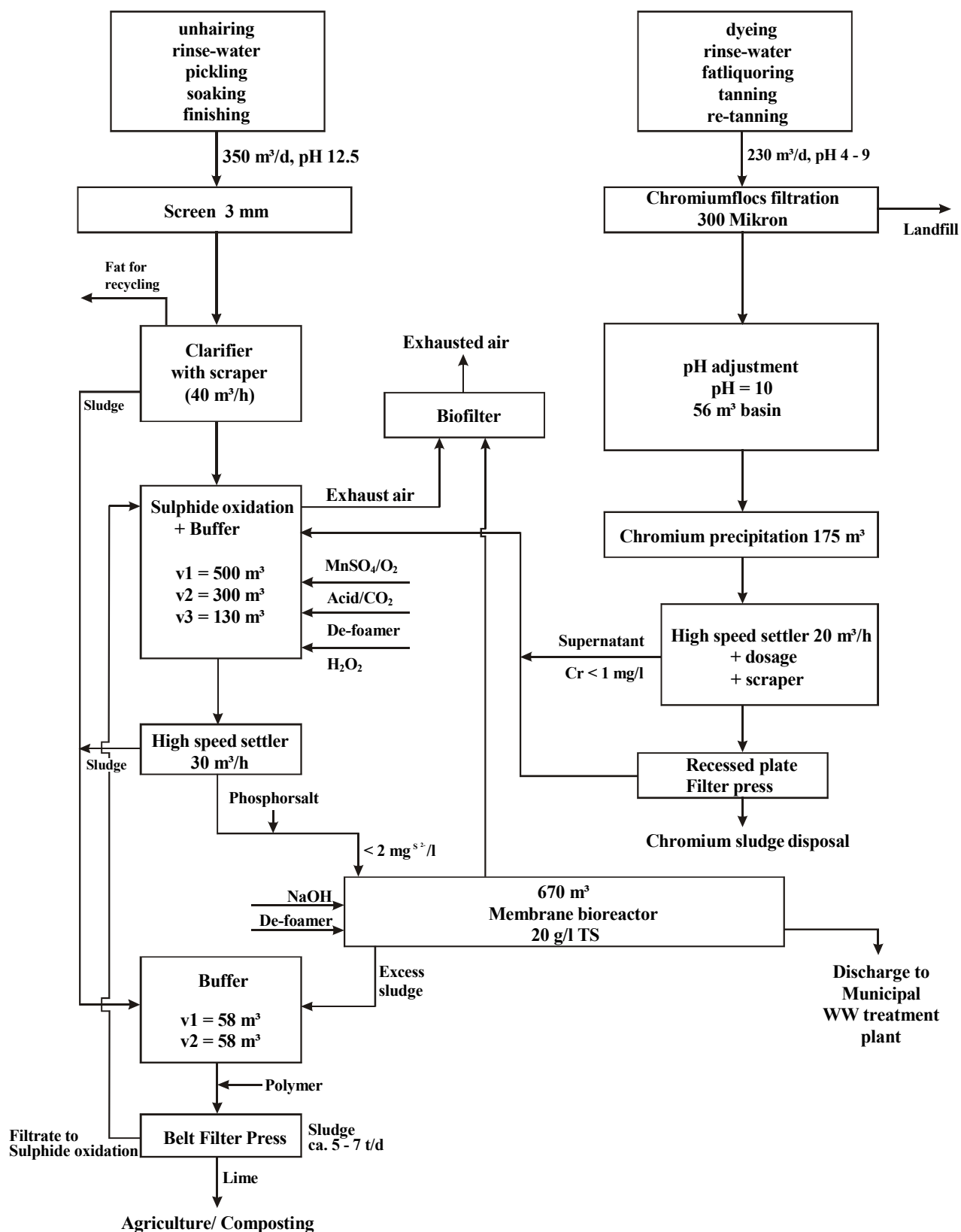
II.1 Bader GmbH & Co., Ichenhausen



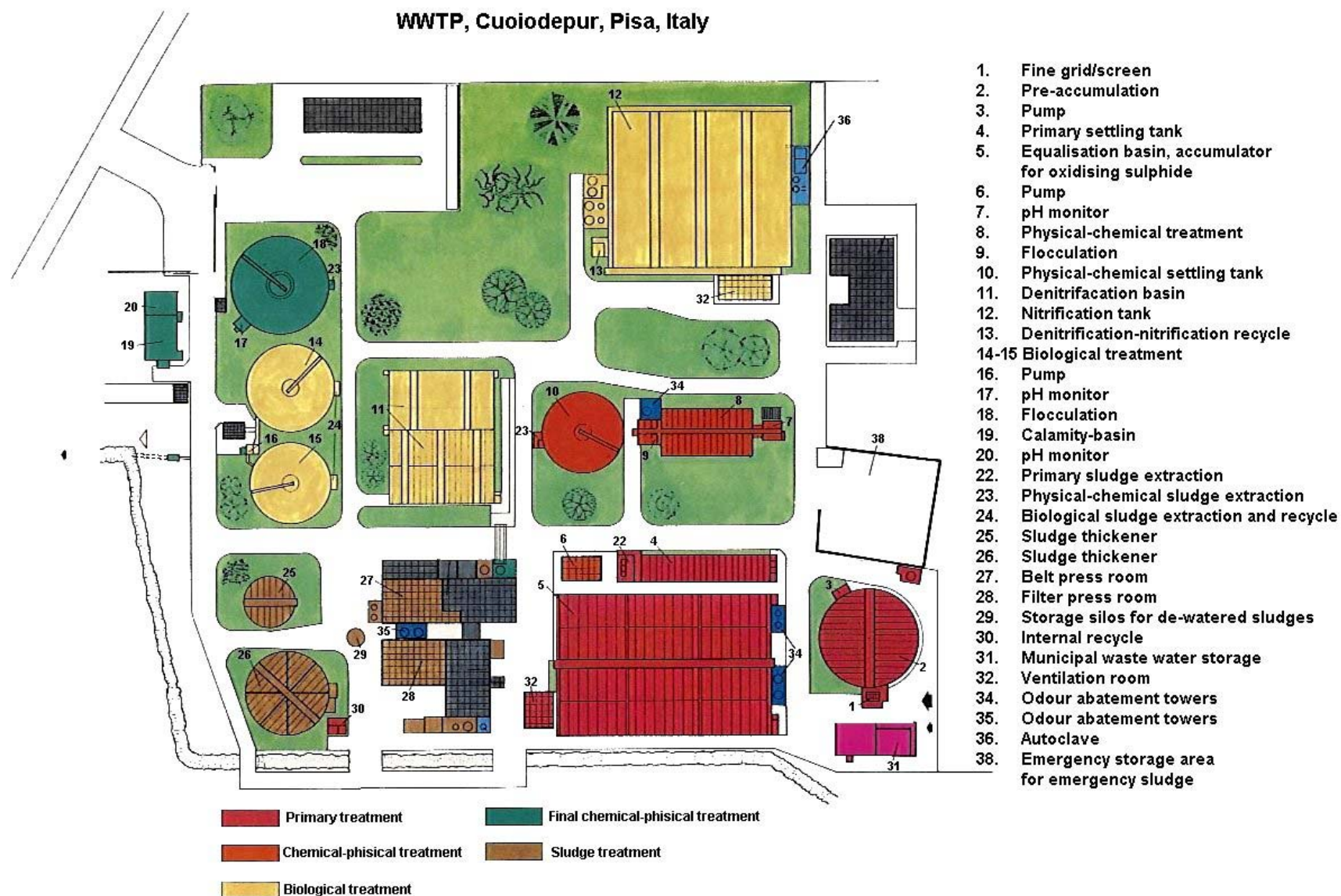
II.2. Firma Gmelich und Söhne, Grossbottwar. Conventional tanning of bovine hides to upholstery leather



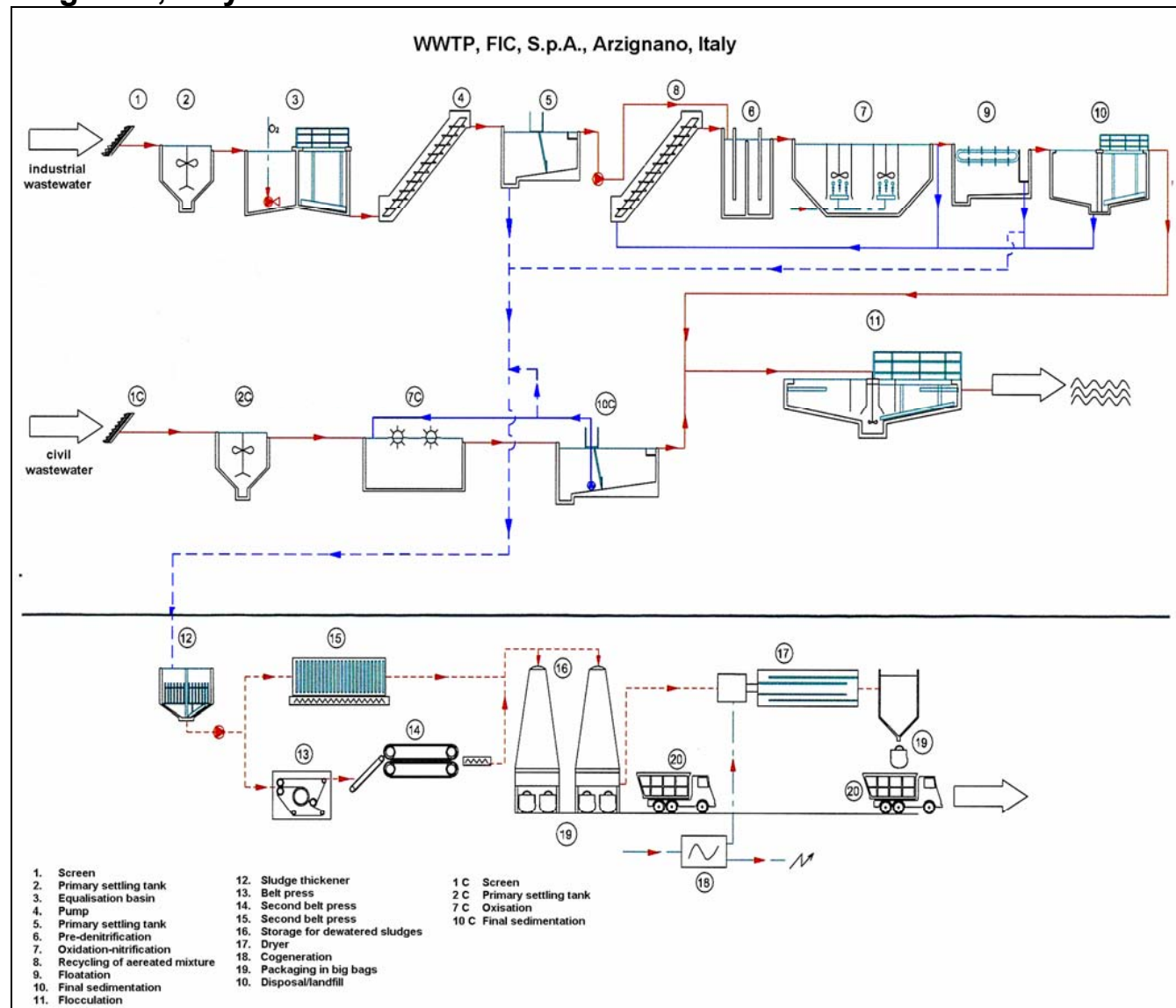
II.3. Bayern-Leder-GmbH, Neutraubling



II.4. Cuoidepur, Pisa, Italy



II.5. FIC, S.p.A., Arzignano, Italy



ANNEX III: LEGAL FRAMEWORK IN MEMBER STATES

Comparison of discharge standards for tannery waste waters for several countries [tan/tm18/Unido]

Parameter (mg/l unless other)	Austria	Brazil	Denmark	France	Germany	Hungary	India	Italy	Japan	Netherlands	Switzerland	UK	USA
pH units	6.5 - 8.5	5.0 - 9.0	6.5 - 8.5	5.5 - 8.5	6.5 - 8.5	5.0 - 10.0	5.5 - 9.0	5.5 - 9.5	5.0 - 4.0	6.5 - 9	6.5 - 8.5	6.0 - 9.0	6.0 - 9.0
Temperature °C	30	40	30	30	<30		30	25		30			
BOD ₅	25	60		40 - 200	25**		30	40	160	10	20	20 - 130	40
COD	200				250***	50 - 150	250	160	160				
Susp. solids			30	30 - 100			100	80	300	10 - 30	20	30 - 50	60
Sulphide	0.1	1.0	2.0	2.0	2.0*	0.01 - 5	2.0	1.0			0.1		
Chrome (III)				1.0		2.0 - 5.0	2.0				2.0	2.0 - 5.0	
Chrome (VI)	0.1			0.1	0.5*	0.5 - 1.0		0.2			0.1	0.1	
Chrome total	1.0		0.2		1.0*			2.0	2	0.16			1.0
Chloride								1200		200 - 400	200		4000
Sulphate			300				1000	1000		100 - 200			
Ammonia			2.0	15 - 80	10	2.0 - 3.0		15				100	
TKN			5.0	10 - 60						10			
AOX	0.5				0.5								
Oil/grease		20	5			8 - 50		20	50		20		

* in separate effluent, before mixing with effluent from other processes in the tannery. In case of combined treatment the limit is lower according to the mixing rate

** 25 or reduction by 97.5 %

*** 250 or reduction by at least 90 %

Comparison of discharge standards for sewer systems for several countries [tan/tm18/Unido]

Parameter (mg/l unless other)	Austria	Brazil	Denmark	France	Germany	Hungary	Italy	Netherlands	New Zealand	Switzerland	UK	USA
pH units	6.0 - 9.5	5.0 - 9.0	6.5 - 9.0	6.5 - 9.0		6.5 - 10.0	5.5 - 9.5	6.5 - 10.0	6.0 - 9.0	6.0 - 9.5	6.0 - 10.0	6.0 - 10.0
Temperature °C	30	40	35	30	<35			30	55	40	40	
BOD ₅	no limits			1000	no limits		250	no limits				
COD	no limits				no limits		500			3000 - 6000		
Susp. solids				500		75	200	100 - 200		500 - 1000		
Sulphide	2.0	5.0			2.0*	1.0	2.0	2.0	1.0 - 5.0	1.0	5.0	24
Chrome (III)		5.0				5.0				2.0	10 - 20	8 - 19
Chrome (VI)	0.1				0.5*	1.0	0.2	0.0				
Chrome total	3.0		2.0		1.0*		4.0	2.0	5.0 - 50			
Chloride							1200	600				
Sulphate						400	1000	300		300	1000 - 1200	
Ammonia						200	30					
TKN					no limits							
Oil/grease		100			100	60	40	20 - 200				

* in separate effluent, before mixing with effluent from other processes in the tannery. In case of combined treatment the limit is lower according to the mixing rate

Comparison of sludge re-use standards in several countries [tan/tm18/Unido]

Parameter	Belgium	Denmark	England & Wales	France	Germany	Holland	Norway	Sweden	Switzerland	USA
Maximum permissible soil concentration (mg Cr/kg)	150	100	600	150	100	100*				
Maximum permissible sludge concentration (mg Cr/kg DS)	500	100		2000	900	500	200	150	1000	1000
Suggested annual loading limit for Cr (kg/ha/yr)	2.0			6.0	2.0	1.0	0.4	1.0	2.5	20 - 120
Maximum recommended metal loading (kg/ha)			1000	360	210	100	4			100 - 600
Maximum sludge solids loading (t/ha)					167	200		5 in 20	5 yrs	
Suggested maximum annual sludge solids application		1.5		3.0	1.7	2 (arable) 1 (grass)		2	1	2.5 (t/ha)
Minimal application period (years)		20	30		100	100		10	5	
Minimal soil pH			6.5**	6.0						6.0
* Varies according to clay content, eg $50 + (2 \times \% \text{ clay}) = \text{max. permissible soil Cr concentration}$										
** The pH quoted is for arable land; for grassland, minimal pH is 6.0										