

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIËNE  
BILTHOVEN

rapport nr. 776202002

**AFVAL UIT DE LEDERINDUSTRIE**

M.A.A. Suppers, J.R.K. Smit  
en H.E. Elzenga

november 1994

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Afvalstoffen in het kader van het project "Monitoring, preventie en hergebruik van industrieel afval" (projectnummer: 776202); mijlpaal 7.

## **VERZENDLIJST**

- 1 Directeur directie Afvalstoffen; Mr. W.J.K. Brugman
- 2-6 Ing. M.M.J. Alessie
- 7 Drs. M.M. de Hoog
- 8 Dr.Ir. B.C.J. Zoeteman
- 9 Directie Voorlichting en Externe Betrekkingen, VROM
- 10 Bedrijfschap voor de Lederindustrie
- 11 TNO - Instituut voor Leder en Schoenen
- 12 P. Bergelt
- 13 Ir. J.I.A. Koene
- 14 Ir. R. Glaser
- 15 Ir. G. Onderlinden
- 16 Ing. R.P.J.M. Salden
- 17 Drs. R.C. König
- 18-21 Lederfabrikanten
- 22 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse Bibliografie
- 23 Directie Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne
- 24 Ir. N.D. van Egmond
- 25 Ir. F. Langeweg
- 26 Ir. A.H.M. Bresser
- 27 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 28-43 Afdeling Afvalstoffen/LAE
- 44-46 Auteurs
- 47-48 Bibliotheek RIVM
- 49 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 50-75 Reserve exemplaren

# INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	I
INHOUDSOPGAVE	II
SUMMARY	III
SAMENVATTING	1
1. INLEIDING	2
2. WERKWIJZE	3
3. GLOBALE BESCHRIJVING LEDERINDUSTRIE	4
3.1. algemeen	4
3.2. doorzet van huiden	5
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	7
4.1. procesbeschrijving en afvalstoffen	7
4.2. afvalstofhoeveelheden	8
4.3. chroomvrachten	9
4.4. vergelijking met cijfers uit [SPIN 92]	10
4.5. afvalpreventie- en hergebruiksmogelijkheden	12
5. CONCLUSIES	17
6. LITERATUURVERWIJZINGEN	19
BIJLAGE I De opeenvolgende stappen in het looiproces	21
BIJLAGE II Berekening van chroomvracht in chroomhoudende leerafvallen uit de lederindustrie	25

## SUMMARY

This report describes the results of a study to investigate the amounts of solid waste, the amounts of chromium III in these wastes, and the potential for quantitative and qualitative waste reduction in the Dutch leather industry (for the year 1992.)

The main results concerning the amounts are summarized in Table S1.

**Table S1 Amounts of waste and chromium III from Dutch leather industry (1992)**

waste material	amount (1000 tonnes)		chromium content (tonnes)
	wet	dry matter	
untanned residues	14.1	5.6	0
tanned residues	5.5	3.6	103
sludge from chromium precipitation	3.3	1.2	110
sludge from sewage treatment	12.5	3.2	0

The prevention options that are found can be categorized as follows:

- \* detanning of chrome splittings;
- \* chrome tanning with high exhaustion;
- \* reuse of chromium after precipitation and recovery from waste water;
- \* tanning with alternative tanning agents (e.g. vegetable or titanium III and aluminium III).

On the basis of opinions derived from experts from inside and outside the leather industry, and numerous case studies carried out in other countries, it may be concluded that options from the second and third category seem to offer the best opportunities for reducing the amounts of chromium containing sludge. The technical as well as the financial hinderances are in these cases expected to be relatively small.

## SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft de resultaten van een studie naar de afvalstoffensituatie van de Nederlandse lederindustrie (basisjaar 1992). Op basis van informatie die afkomstig is van onder andere de bedrijven, de Milieudienst Tilburg, de literatuur en het bestand gevaarlijke afvalstoffen van het Landelijk Meldpunt Afvalstoffen is allereerst een schatting gemaakt van de hoeveelheden chroomvrije en chroomhoudende leerafval en de hoeveelheden chroomslib en zuiveringsslib. Tevens zijn de chroomvrachten berekend die met het afval worden afgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in tabel S1.

Tabel S1 Hoeveelheid afval en chroomvracht uit de lederfabrikage in 1992

afvalstof	hoeveelheid (kton)		chroomvracht (ton)
	nat	droge stof	
chroomvrij afval	14,1	5,6	0
chroomhoudend leerafval	5,5	3,6	103
chroomslib	3,3	1,2	110
zuiveringsslib	12,5	3,2	0

Op basis van de literatuur en de "databank schone technieken" van het bedrijf voor de Lederindustrie zijn vervolgens preventie- en hergebruikmogelijkheden geïnventariseerd. Daarbij is de aandacht met name gericht geweest op mogelijkheden om de hoeveelheden chroom die met het afval worden afgevoerd te reduceren. De mogelijkheden kunnen als volgt worden gecategoriseerd:

- \* opties met betrekking tot ontchroming van wet-blue reststoffen;
- \* opties met betrekking tot het gebruik van looistoffen met een hoger uitnutting;
- \* opties met betrekking tot intern hergebruik van chroom in het afvalwater;
- \* opties met betrekking tot andere looistoffen.

De gevonden opties zijn aan een aantal deskundigen uit de branche voorgelegd om na te gaan in hoeverre deze door de branche als kansrijk worden gezien om te worden geïmplementeerd. Op basis van dit commentaar en beschrijvingen van in het buitenland opgedane ervaringen kan worden geconcludeerd dat de opties met betrekking tot respectievelijk het gebruik van looistoffen met een hoger uitnutting en intern hergebruik (na precipitatie) van chroom in het afvalwater het meest kansrijk lijken te zijn. Zowel de technische als de financiële belemmeringen zijn hier het kleinst.

## 1. INLEIDING

In januari 1994 is door het RIVM het rapport "Preventie van Industrieel Afval" [PIA 94] uitgebracht. Het rapport is een verslag van een verkennende studie naar het potentieel aan kwantitatieve preventie aan industrieel afval. Per bedrijfsklasse werd getracht inzicht te verkrijgen in de afvalproductie en het afvalpreventie-potentieel op basis van de huidige stand van de technologie.

De leder-, schoen- en lederwarenindustrie (SBI 24) is een van de klassen die onderzocht is in het kader van het PIA onderzoek. Om de afvalstofhoeveelheden met betrekking tot de lederindustrie (SBI 24.1) te berekenen is daarbij gebruik gemaakt van kentallen uit de literatuur en productiecijfers van het CBS. De gebruikte kentallen dateren echter uit 1984, en bovendien gelden ze voor een proces waarvan niet zeker werd geacht dat het in Nederland in alle gevallen op de voorgestelde wijze wordt uitgevoerd. In het kader van de totstandkoming van het genoemde rapport ontbrak het aan tijd om actief deskundigen te raadplegen. Mede vanwege het geplande overleg in 1996 tussen de rijksoverheid en de branche in het kader van het doelgroepenbeleid wordt een beter en actueler inzicht in de hoeveelheden en de bestemming van afvalstoffen en de chroomvracht die hiermee vrijkomt, alsmede in de mogelijkheden om preventie en hergebruik te realiseren, noodzakelijk geacht. Daartoe is de studie opgezet waarover hier wordt gerapporteerd.

## 2. WERKWIJZE

De lederindustrie is een bedrijfsklasse met een redelijk uitontwikkelde en - zij het in algemene termen - goed beschreven technologie (o.a. in [INFO 88] en [SPIN 92]). In dit rapport zal daarom niet diep op de procesvoering worden ingegaan, maar zal het accent liggen op de afvalsituatie van deze bedrijfsgroep (basisjaar 1992) en op de mogelijkheden tot afvalpreventie en -hergebruik. Met name de chroomproblematiek, voortvloeiend uit het gebruik van chroom(III)-zouten voor de looiing, zal in dat verband aandacht krijgen.

De gegevens met betrekking tot afvalhoeveelheden zijn uit verschillende bronnen betrokken. Voor zover het niet-chroomhoudend (leer)afval betreft is de informatie betrokken van de bedrijven die ruwe huiden verwerken tot voorgeloid leer (3 bedrijven); voor het chroomhoudend leerafval (komt vrij bij ca. 33 bedrijven) is gebruik gemaakt van gegevens uit het meldingenbestand voor gevaarlijk afval van het Landelijk Meldpunt Afvalstoffen (LMA)<sup>1</sup>. Met betrekking tot slib zijn de cijfers voor het chroomhoudend deel gebaseerd op gegevens van de Milieudienst Tilburg (het betreft de hoeveelheid die op de stortplaats 'de Spinder' is gestort<sup>2</sup>); voor het niet-chroomhoudende deel zijn de gegevens afkomstig van de slibenquête die jaarlijks door het CBS onder bedrijven uit de industrie gehouden wordt. Gegevens ten aanzien van de chroomgehalten van leerafvallen en chroomhoudend slib zijn respectievelijk afkomstig van Bayer - een belangrijke leverancier van chroomzouten aan de Nederlandse leerlooierij-industrie - en van de afdeling Meetmethoden van het Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies van het RIVM. Op basis van deze gegevens zijn de chroomvrachten berekend die jaarlijks met het afval uit de leerindustrie worden gestort.

Mogelijkheden tot preventie en hergebruik van afval zijn afkomstig uit de literatuur en de "databank schone technieken" van het Bedrijfschap voor de Lederindustrie. Om een indruk te krijgen van de aan- of afwezigheid van belemmeringen voor implementatie van de gevonden schonere technieken, zijn deze voor commentaar voorgelegd aan deskundigen van enkele bedrijven uit de industrie.

De bedrijfsbezoeken hebben ook het oogmerk gehad om een beeld te krijgen van de economische situatie van de lederindustrie. Tevens zijn daartoe jaarverslagen van de lederindustrie en CBS-gegevens bestudeerd.

---

<sup>1</sup> Chroomhoudend afval met een Cr<sup>3+</sup>-gehalte > 0.5 % wordt beschouwd als "gevaarlijk afval" in het kader van het hoofdstuk Afvalstoffen van de Wet Milieubeheer.

<sup>2</sup> De Spinder is de enige stortplaats in Nederland die een ontheffing heeft om chroomhoudend afval te storten.

### 3. GLOBALE BESCHRIJVING LEDERINDUSTRIE

#### 3.1 Algemeen

De lederindustrie is volgens de Standaard Bedrijfs Indeling (1974) van het CBS onderdeel van de bedrijfsklasse leder-, lederwaren- en schoenindustrie. De SBI-code is 24.1. De industrie is sterk geconcentreerd in midden-Brabant (omgeving Tilburg) en in mindere mate in de Gelderse Achterhoek.

Het produkt uit de lederindustrie (leer) dient als grondstof voor de lederwaren- en schoenindustrie (SBI-codes 24.2 en 24.3). Daarnaast wordt leer verwerkt in de kleding- en meubelindustrie (SBI-codes 23.13 en 25.7). Er bestaat een levendige im- en export in leer: een aanzienlijk deel wordt geëxporteerd naar het buitenland, terwijl een eveneens aanzienlijk deel van het leer dat in Nederland verwerkt wordt afkomstig is uit het buitenland.

Alle in Nederland verwerkte huiden worden met chroom gelooïd, en ook het geïmporteerde leer is hoofdzakelijk met chroom gelooïd. Voor het nalooien worden echter ook wel plantaardige of synthetische looistoffen gebruikt.

Bij slechts 3 bedrijven uit de lederindustrie worden voor de produktie van leer ruwe huiden als grondstof gebruikt. Deze bedrijven produceren de halffabrikaten "wet-blue" en "crust"<sup>3</sup>. De bewerking van ruwe huiden tot wet-blue of crust levert, onder andere vanwege het feit dat daarbij chroom wordt gebruikt, in verhouding tot de volgende stappen uit het leerbereidingsproces de grootste milieubelasting op. Mede daarom hebben de meeste lederfabrikanten deze processtap uitbesteed. Zij beperken zich tot het verwerken van wet-blue en crust tot leer.

De meeste lederfabrikanten werken in loondienst; zij produceren in opdracht van afnemers, waarbij de eisen die aan de produkteigenschappen gesteld worden van geval tot geval kunnen verschillen. Hierdoor stellen de afnemers indirect ook eisen aan de te volgen procedure: om een constante kwaliteit van het eindprodukt te halen moet iedere batch op dezelfde manier bewerkt worden. Andere hoeveelheden chemicaliën of tijden dat een huid zich in een bepaalde processtap bevindt, kan een produkt opleveren met afwijkingen in bijv. kleur, scheursterkte of soepelheid. Ook voor bedrijven die wet-blue bewerken is het belangrijk te weten hoe de huiden gelooïd zijn. In het licht hiervan mag duidelijk zijn dat de speelruimte om voor andere -schonere - processen te kiezen, zonder dat daarover overeenstemming met de afnemers bereikt is, uiterst beperkt is.

Het leveren van een constante kwaliteit is een sterk punt van de Nederlandse lederindustrie.

---

<sup>3</sup> Wet-blue is de met chroom gelooïde huid. Het bevat ongeveer 60% vocht [SPIN 92]. Crust is leer dat tevens nagelooïd en gedroogd is. Dit bevat ongeveer 15% vocht.

Desondanks wordt door de Nederlandse lederindustrie aangegeven dat het moeilijk is om te concurreren met bedrijven in het buitenland. Naast de arbeidskosten, die in Nederland in vergelijking hoog zijn, en de harde gulden, zijn de - soms ingrijpende - milieubeschermdende maatregelen die de bedrijven ingevolge hinderwet- en lozingsvergunningen<sup>4</sup> moeten nemen, reden dat de produktiekosten hoog zijn en de produkten relatief duur.

Genoemde aspecten hebben er toe bij gedragen dat de omvang van de klasse de laatste jaren sterk is afgenomen (tabel 1). Deze dalende lijn zet zich ook dit jaar voort. Er is geen zicht op dat de situatie zich in de komende jaren zal verbeteren.

**Tabel 1 Omvang van de Nederlandse lederindustrie in een aantal jaren [LEDERIND 92]**

jaar	aantal bedrijven	aantal werknemers
1986	40	1092
1990	34	818
1992	33	853

Ondanks het inkrimpen van de klasse is de afzet van licht leder<sup>5</sup> de laatste jaren gestegen. Met name de export (voornamelijk naar landen uit de Europese Unie) is gegroeid. De afzet in Nederland staat echter steeds meer onder druk. Een reden hiervoor is dat, ten gevolge van de gestegen import van schoenen, de produktie van lederen schoenen in Nederland in 1992 ten opzichte van 1991 met 20 % is gedaald. Bovendien is, ondanks de gestegen afzet, de omzet uitgedrukt in gulden gedaald.

### 3.2 Doorzet van huiden

Door de Nederlandse fabrikanten werden in 1992 de volgende hoeveelheden huiden en leer ingewerkt [LEDERFAB 94]:

**Tabel 2 Doorzet van huiden en leer in 1992**

grondstof	hoeveelheid (kton)	opmerkingen
ruwe (natgezouten) kalfs- en runderhuiden	26,2	alles wordt chroomgeloid
split (geloid/ongeloid)	3,6	
croupons/dossets/halzen/liezen	p.m.	wordt niet chroomgeloid [BAYER 94]
geloid leer ("crust")	5,2	

Van de 26.2 kton ruwe huiden, die zoals gezegd door 3 bedrijven worden voorgeloid, wordt ca. 20 % door diezelfde bedrijven nageloid en gefinished. Het overige deel wordt bij andere

<sup>4</sup> Met name ten aanzien van de uitstoot van koolwaterstoffen en de lozing van een aantal stoffen (waaronder chroom) worden relatief strenge eisen gesteld. Ook de lasten die het storten van gevaarlijk en niet-gevaarlijk afval met zich meebrengt zijn hoger dan in veel van de andere landen waar leer geproduceerd wordt.

<sup>5</sup> Licht leder wordt voor alle toepassingen gebruikt, behalve voor zoolleer en tuigleer.

bedrijven in binnen- en buitenland verwerkt. Circa 80 % van de ruwe huiden wordt met het conventionele proces geloid, waarbij een overmaat chroom wordt toegepast. Voor de overige 20 % wordt gebruik gemaakt van chroomloostoffen met hoge uitnutting.

o

## 4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

### 4.1. Procesbeschrijving en afvalstoffen

Het looien van huiden is noodzakelijk om deze bestand te maken tegen bederf en hoge temperaturen.

Hoewel in de praktijk elk bedrijf zijn eigen produktspecialiteit(en) en zijn eigen recepturen heeft, zijn er in meer globale termen in het leerlooiproces wel enkele stappen aan te geven die in alle gevallen worden doorlopen. Deze stappen zijn de nathuisbewerking, het looien tot "wet-blue" en de nabewerking tot leer (nalooien/finishen). In deze paragraaf worden deze stappen kort beschreven; in bijlage I wordt een meer uitgebreide beschrijving gegeven.

*de nathuisbewerking;*

Tijdens de nathuisbewerking worden de ruwe huiden schoongemaakt en geconditioneerd om vervolgens gelooïd te worden. In Nederland wordt ca. 80 % van de ruwe huiden voor het looien gesplit [LEDERFAB 94].

*het looien;*

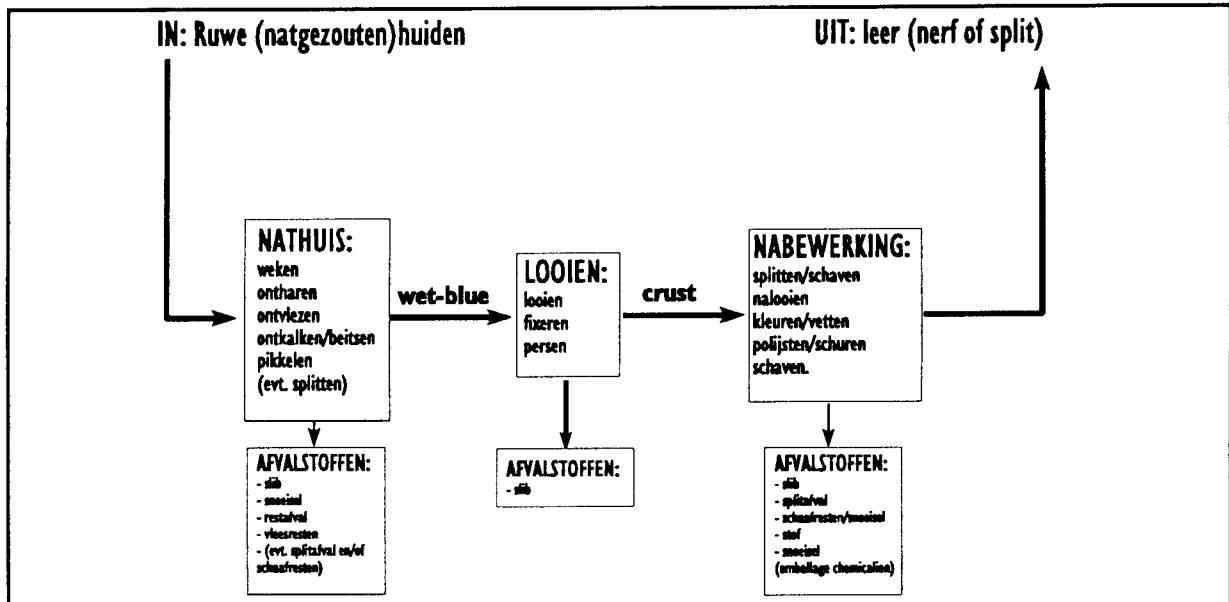
In de looistap vindt de eigenlijke conservering plaats. Er is een grote variëteit aan looistoffen, waarbij chroom echter de meest gebruikte is. Indien met chroom gelooïd wordt, wordt het halffabrikaat wet-blue genoemd.

Soms worden combinaties van een aantal looi- en nalooistoffen gebruikt.

*de nabewerking;*

In deze fase wordt het wet-blue tot leer verwerkt. Het wet-blue wordt nagelooïd en vervolgens gefinished om het zo de gewenste eigenschappen zoals kleur en soepelheid te geven. Door veel bedrijven uit de lederindustrie wordt nagelooïd en gedroogd leer (crust) als grondstof gebruikt. Dat wil zeggen dat zij zowel het looien tot wet-blue als het nalooien niet zelf doen. Evenals bij het looien luistert de receptuur die bij de nabewerking wordt gebruikt zeer nauw.

In figuur 1 wordt een schematische weergave gegeven van de verschillende processtappen en de daarbij vrijkomende afvalstoffen.



figuur 1: het looiproces

In tabel 3 wordt voor de in figuur 1 onderscheiden afvalstoffen de bestemming gegeven.

Tabel 3 bestemming van afvalstoffen uit het leerlooiproces.

afvalstroom	componenten	bestemming
<u>nathuisbewerking</u>		
zuiveringsslib	zuiveringsslib	storten (IBC)
chromvrij afval	snoeisel	''
	haren, vuil e.d.	''
	splitafval	''
	vleesresten	ongekalkt: verwerking tot diervoeder gekalkt: verwerking tot lijm
<u>looien tot wet-blue</u>		
chromslib	o.a. chroomzouten	storten als gevaarlijk afval
<u>nabewerking</u>		
chromslib	o.a. chroomzouten	storten als gevaarlijk afval
chromhoudend leer-afval	splitafval ('chromlappen')	'' ''
	schaafresten	'' ''
	stof	'' ''
	snoeisel	'' ''

## 4.2. Afvalstofhoeveelheden

De gegevens met betrekking tot afvalhoeveelheden zijn van verschillende bronnen afkomstig. Voor zover het niet-chroomhoudend (leer)afval betreft is de informatie afkomstig uit de bedrijven die ruwe huiden verwerken tot voorgeloid leer [LEDERFAB 94]; voor het chroomhoudend leerafval is gebruik gemaakt van gegevens uit het meldingenbestand voor gevaarlijk afval van het Landelijk Meldpunt Afvalstoffen [LMA 92]. Met betrekking tot

chromslib zijn de cijfers gebaseerd op gegevens van de Milieudienst Tilburg [SPINDER 92]: het betreft hier de hoeveelheid die op de stortplaats de Spinder is gestort. Gezien de veel geringere hoeveelheden in de meldingen aan het LMA (1,6 kton tegen 3,3 kton volgens de Milieudienst Tilburg) lijken de meldingsgegevens niet correct. De reden hiervoor kan zijn dat bedrijven hun afgifte aan de Spinder niet onder de juiste afvalstofcode melden of dat het slib gemengd met ander chroomhoudend afval wordt afgevoerd. In het laatste geval zouden de cijfers voor het gemelde chroomhoudende leerafval te hoog zijn. Echter, behoudens in één geval (zie voetnoot 6) zijn hiervoor in de meldingen geen aanwijzingen gevonden.

Voor het (niet-chroomhoudende) zuiveringsslib zijn de gegevens afkomstig van de slibenquête die jaarlijks door het CBS gehouden wordt [CBS-SLIB 92].

Gegevens ten aanzien van de chroomgehalten van leerafvallen en chroomhoudend slib zijn respectievelijk betrokken van [BAYER 94] en [RIVM 92].

Tabel 4 Totale hoeveelheid afval uit de lederfabrikage in 1992

afvalstof	hoeveelheid (kton)		Cr <sup>3+</sup> -gehalte (%) (op droge stof)
	nat	droge stof	
chromsvrij afval (afval uit nathuis)	14,1	5,6	0
chromhoudend leerafval (afval uit nabewerking)	5,5 <sup>6</sup>	3,6	
w.v. split- en schaafafval	2,2	0,9	2,3
w.v. snoeisel en schuurstof	3,2	2,7	3,0
chromslib	3,3 <sup>7</sup>	1,2	9,2
zuiveringsslib	12,5 <sup>8</sup>	3,2	0

### 4.3. Chromvrachten

Uitgaande van het chroomgehalte van slib [RIVM 92] en het droge stof gehalte van slib

<sup>6</sup> Opgemerkt wordt dat onder de categorie "chromhoudende leerafvallen" (afvalstofcode 517906) feitelijk 5,94 kton is gemeld. Echter, op basis van gegevens die door één bedrijf rechtstreeks aan de onderzoekers zijn verstrekt, kan geconcludeerd worden dat dit bedrijf niet alleen haar leerafvallen maar ook haar chromslib (0,47 kton, code 516121) onder code 517906 heeft gemeld. De in tabel 4 gegeven hoeveelheid is hiervoor gecorrigeerd.

<sup>7</sup> Door het CBS [CBSSLIB 92] worden voor de categorie "fysisch-chemisch afgescheiden slib" enigszins hogere waarden gegeven: 4,6 kton nat slib, met daarin 1,7 kton droge stof. Navraag bij het CBS leerde echter dat het daarbij niet alleen gaat om slib dat door middel van precipitatie wordt afgescheiden (chromslib), maar ook om slib ten gevolge van de flocculatie/coagulatie van zuurstofbindende stoffen (dat vanwege de lage conc. Cr<sup>3+</sup> geen gevaarlijk afval is).

<sup>8</sup> Deze hoeveelheid is berekend door de totale hoeveelheid (biologisch, fysisch-chemisch en fysisch afgescheiden) slib, opgegeven door het CBS, te verminderen met de hoeveelheid chromslib die opgegeven is door de Milieudienst Tilburg. Het aandeel biologisch, fysisch-chemisch en fysisch afgescheiden slib bedraagt (na correctie voor chromslib) respectievelijk 9,4 kton (2,6 kton droge stof), 1,3 kton (0,5 kton d.s.) en 1,8 kton (0,1 kton d.s.).

[LEDERFAB 94] kan berekend worden dat met het chroomslib een chroomvracht van 110 ton is gestort. De berekening van de chroomvracht die met de chroomhoudende leerafval is gestort is problematischer; niet al het leerafval heeft namelijk hetzelfde chroomgehalte (zie tabel 4), en ook de droge stofgehalten zijn verschillend. Op basis van de meldingen aan het LMA kan echter een schatting gemaakt worden van het aandeel schaaftresten en splitafval enerzijds en het aandeel snoeisel en schuurstof anderzijds. Op basis van nat gewicht en de droge stofgehalten (scaaftresten en splitafval: 40%; snoeisel en schuurstof: 85%) kan dan berekend worden dat de chroomvracht die met het chroomhoudend leerafval in 1992 is gestort ongeveer 103 ton heeft bedragen. In bijlage II wordt een meer uitgebreide verantwoording van deze berekening gegeven.

In totaal bedraagt de chroomvracht die met de slibben en leerafval die afkomstig zijn uit de lederindustrie is gestort dus 213 ton.

Overigens is dit slechts een gedeelte van de totale hoeveelheid chroom die jaarlijks op de stortplaats de Spinder terecht komt. Ook de lederwaren- en schoenindustrie bieden namelijk hun chroomhoudende afval op deze stortplaats aan. Volgens opgave van de Milieudienst Tilburg [SPINDER 92] heeft de totale hoeveelheid leersnippers en schaaftsel in het jaar 1992 8.000 ton bedragen. Daarvan is 5.500 ton afkomstig van de lederindustrie, en dus 2.500 ton van de lederwaren- en schoenindustrie<sup>9</sup>. Met een droge stofgehalte van 85% [UNEP 87] en een chroomgehalte van 3% (op basis van droge stof) komt dit neer op een chroomvracht van 64 ton.

#### **4.4. Vergelijking met cijfers uit [SPIN 92]**

De resultaten uit deze studie corresponderen niet met de afvalgegevens uit [SPIN 92], een publikatie van het RIVM van twee jaar geleden. Hier wordt een korte bespreking gewijd aan deze verschillen; waar mogelijk worden de verschillen verklaard. Overigens wordt begin 1995 een geactualiseerde versie van [SPIN 92] uitgebracht; hierin zullen de gegevens met betrekking tot afval in overeenstemming zijn gebracht met de gegevens die in het voorliggende rapport zijn vermeld.

In [SPIN 92] worden voor zover het leerafval betreft geen totale hoeveelheden afval vermeld, maar alleen afvalkenticellen. Deze zijn overgenomen uit [PELCK 84] (het betreft dezelfde kenticellen als die in [UNEP 87] zijn gegeven). De afvalkenticellen hebben betrekking op nat gewicht, en gelden voor de produktie van leer uit ruwe huid. De kenticellen, geldend per 1000 kg ruwe huid, zijn weergegeven in tabel 5.

---

<sup>9</sup> De op basis van de meldingen aan het LMA berekende hoeveelheid komt hier dicht bij in de buurt: 2.200 ton.

Tabel 5 Afvalhoeveelheden per 1000 kg ruwe huid en chroomgehalten in [SPIN 92] (overgenomen uit [PELCK 84])

afvalstof	hoeveelheid (kg)	droge stof (%)	chroomgehalte (% in droge stof)	chromvracht (kg)
<u>ongeloid</u>				
-snoeisel	120	-	-	-
-vleesresten	70-230	-	-	-
<u>geloid</u>				
-splitafval	115	40	3	1,4
-schaafresten en snoeisel	100	40	3	1,2
<u>geverfd/gefinished</u>				
-schuurstof	2	85	3	0,05
-snoeisel	32	85	3	0,8
<b>totaal</b>	<b>439-599</b>			<b>3,45</b>

Bij een verwerkte hoeveelheid ruwe huiden van 26,2 kton (zie tabel 2) zou de hoeveelheid afval tussen de 12,1 en 15,7 kton liggen, en de chromvracht in leerafval 90 ton bedragen. De hoeveelheid leerafval is lager dan in deze studie op basis van informatie van bedrijven die ruwe huiden verwerken en het LMA is verkregen (19,6 kton; zie tabel 4). Bovendien ligt de verhouding tussen chromvrij en chromhoudend leerafval sterk anders: volgens [SPIN 92] zou de hoeveelheid chromvrij afval 5,0 tot 9,2 kton bedragen (in deze studie 14,1 kton), en de hoeveelheid chromhoudend leerafval 6,5 kton (in deze studie 5,5 kton). Ondanks het feit dat in [SPIN 92] hogere waarden voor zowel de hoeveelheid chromhoudend leerafval als het gemiddelde chroomgehalte zijn gehanteerd (zie tabel 4), is de chromvracht lager dan de hoeveelheid die in deze studie is ingeschat (90 versus 103 ton). De reden hiervoor is dat in deze studie - op basis van meldingen aan het LMA - het aandeel schuurstof en snoeisel (met een droge stofgehalte van 85%) in de totale hoeveelheid chromhoudend leerafval hoger is ingeschat dan in [SPIN 92], en het aandeel splitafval en schaafristen (met een droge stofgehalte van 40%) daarin juist lager. Met andere woorden: het gemiddelde droge stofgehalte dat in deze studie voor de totale hoeveelheid chromhoudend leerafval is gehanteerd, is hoger.

De in deze studie berekende cijfers worden betrouwbaarder geacht. Het belangrijkste argument hiervoor is dat hierin de resultaten grotendeels zijn gebaseerd op gegevens die direct of indirect (d.w.z.: via het LMA) afkomstig zijn van de ontdoeners zelf, terwijl in [SPIN 92] gebruik is gemaakt van kentallen die gelden voor een "gemiddeld" proces. In de praktijk zijn ten opzichte hiervan grote variaties mogelijk. Een belangrijk aspect waarin de praktijk verschilt van het in [PELCK 84] gegeven proces, is dat in Nederland niet 100%, maar slechts 20% van de ruwe huiden na het voorlooien worden gesplit<sup>10</sup>.

Ook de chromvracht die volgens [SPIN 92] met het chromslib wordt gestort (9,0 ton in 1990)

<sup>10</sup> Dit is dan ook waarschijnlijk de reden dat in deze studie het aandeel van splitafval en schaafristen in de totale hoeveelheid chromhoudend leerafval lager uitvalt dan in [SPIN 92], en het aandeel van snoeisel en schuurstof juist hoger.

wijkt af - en in dit geval zeer sterk - van de hoeveelheid die in deze studie is ingeschat (110 ton in 1992). De verklaring hiervoor is dat in het SPIN-rapport gerekend is met veel lagere droge stof- en chroomgehalten (respectievelijk 10% en 2%) dan hier is gedaan (respectievelijk 36% en 9%). Het droge stofgehalte dat in [SPIN 92] is gehanteerd lijkt juist te zijn voorzover het vloeibaar chroomslib betreft; echter, verreweg het grootste gedeelte van het chroomslib dat wordt gestort bestaat uit steekvast slib. Volgens [LEDERFAB 94] heeft steekvast slib een droge stofgehalte van 40%.

Het chroomgehalte dat in [SPIN 92] wordt gehanteerd (2% Cr<sup>3+</sup>), is overgenomen uit een TNO-rapport uit 1987<sup>11</sup>. Navraag bij de heer Koene van TNO Apeldoorn (één van de opstellers van genoemd rapport) leerde echter dat dit gehalte geldt voor chroomslib van bedrijven die alleen nalooien; het slib van bedrijven die wet-blue en/of crust produceren kan chroomgehalten tot 12% bevatten. Aangezien het grootste deel van het chroomslib dat gestort wordt afkomstig is van bedrijven van de laatstgenoemde categorie, zal het in deze studie gehanteerde chroomgehalte (9,0%) meer in overeenstemming met de werkelijkheid zijn.

#### **4.5 Afvalpreventie- en hergebruiksmogelijkheden**

##### **Inleiding**

De hoeveelheid leerafvallen (m.u.v. chroomslib) wordt volledig bepaald door de kwaliteit van de ingekochte grondstoffen (ruwe huiden, wet-blue of crust) en de gewenste kwaliteit en dikte van het eindprodukt. Aangezien de eigenschappen van het eindprodukt worden gedicteerd door de afnemers, zou alleen inkoop van hoogwaardiger grondstoffen (met minder onbruikbare delen en minder vleesresten) in aanmerking komen als preventiemogelijkheid. In de praktijk zal het er echter waarschijnlijk op neerkomen dat de grondstoffen van mindere kwaliteit dan binnen andere bedrijven uit de lederindustrie (in binnen- of buitenland) een bestemming zullen vinden, met als gevolg een verschuiving van de afvalproblematiek. De mogelijkheden om kwantitatieve preventie te bereiken ten aanzien van de leerafvallen zijn dus nagenoeg nihil.

Wel zijn er mogelijkheden tot ontchroming van de chroomhoudende leerafvallen, eventueel gevolgd door hergebruik. Hiermee zijn echter op praktijkschaal nog geen ervaringen opgedaan.

Ten aanzien van zuiveringsslib en chroomslib komt wel een aantal opties in aanmerking om kwantitatieve preventie te bereiken. Door een andere techniek van ontharen toe te passen (haarsparend ontharen) is de vuillast van het afvalwater uit het nathuis aanzienlijk te verminderen. Daardoor zou de hoeveelheid zuiveringsslib kunnen afnemen. Voor de afgevangen haren dient dan echter wel een nuttige bestemming te worden gevonden. Is dit niet het geval, dan dient het haarafval gestort te worden, en wordt de reductie van de hoeveelheid zuiveringsslib

---

<sup>11</sup> Chroomhoudende slibben van de lederindustrie; J.I.A. Koene en S.H. Dieleman; TNO; 1987.

grotendeels teniet gedaan<sup>12</sup>. Wellicht kan de hoeveelheid (biologisch) zuiveringsslib ook gereduceerd worden door overschakeling op zuiveringstechnieken met een lage slibproductie. Te denken valt daarbij aan laagbelaste aerobe zuiveringsinstallaties, eventueel in combinatie met de zogenaamde aerobe Circox-technologie<sup>13</sup>. Deze technieken produceren ten opzichte van een hoogbelaste aerobe zuiveringsinstallatie respectievelijk circa 50 en 90% minder slib [BECO 93]. Of deze technieken echter voor de zuivering van afvalwater uit de lederindustrie geschikt zijn (of eventueel zelfs al in gebruik zijn<sup>14</sup>), is in het kader van deze studie niet onderzocht. Ten aanzien van de (kwantitatieve) preventie van chroomslib komen de opties respectievelijk neer op een vermindering van het chroomgebruik bij het looien, op intern hergebruik van neergeslagen chroomzouten of op het gebruik van alternatieve looistoffen.

De in het kader van dit onderzoek geïnventariseerde opties zijn afkomstig uit de literatuur en de "databank schone technieken" van het bedrijfschap voor de Lederindustrie. De opties zijn voorgelegd aan deskundigen van de bezochte looierijen om beoordeeld te worden op de toepasbaarheid in Nederland.

Hieronder worden de opties kort uiteengezet en besproken.

#### Opties met betrekking tot ontharen

In het conventionele proces worden de haren met behulp van natriumsulfide en kalk gedenatureerd. Het afvalwater wordt daardoor belast met gedenatureerde eiwitten en dient biologisch gezuiverd te worden.

Er komen twee technieken in aanmerking waarbij de haren intact worden gelaten en fysisch (met zeven) uit het afvalwater kunnen worden afgescheiden (zogenaamde haarsparende ontharingsprocessen [SPIN 92], [DBANK 94]). Bij de ene techniek worden de haren geïmmobiliseerd alvorens natriumsulfide en kalk worden toegevoegd. De chemicaliën kunnen vervolgens alleen maar ingrijpen op de haarzakjes zodat de haren in hun geheel loslaten.

De andere techniek komt neer op biotechnologisch ontharen in plaats van met chemicaliën. Ook daarbij worden de haren intact gelaten.

Volgens het commentaar van de lederfabrikanten [LEDERFAB 94] is met name de eerste techniek goed uitvoerbaar, maar niet altijd zonder meer te implementeren. De zuiveringsinstallatie moet namelijk ingericht zijn op het transport van hele haren. In de meeste gevallen zal daartoe een technische aanpassing noodzakelijk zijn om deze techniek toe te kunnen passen. Ten aanzien van de tweede techniek geldt hetzelfde bezwaar, en bovendien is dit proces

---

<sup>12</sup> In het verleden was er voor intacte haren een afzetmarkt, o.a. als vulmiddel voor kussens e.d. [LEDERFAB 94]; deze is echter inmiddels verdwenen.

<sup>13</sup> Een dergelijke combinatie is onlangs in gebruik genomen bij de Grolsche Bierbrouwerij in Enschede [Miliem 94]

<sup>14</sup> Het zou dan gaan om laagbelaste aerobe installaties; de Circox-techniek wordt nog slechts op zeer bescheiden schaal toegepast.

volgens de geraadpleegde deskundigen zeer moeilijk te beheersen. Met name bestaat de mogelijkheid dat de huid ook aangetast wordt.

#### Opties met betrekking tot ontchroming van wet-blue reststoffen

Op semi-technische schaal is aangetoond dat chroomhoudend splitafval ontchroomd kan worden tot een restchroomgehalte van 0,3% door middel van het door TNO ontwikkelde loog-zuur procédé [TNO 90]. Chroomhoudend schaafsel komt hiervoor niet in aanmerking omdat het ontwateren problemen oplevert.

Het resulterende chroomgehalte ligt beneden de grenswaarde voor gevaarlijk afval (0,5%). Op deze wijze behandeld splitafval zou in principe dus als bedrijfsafval gestort mogen worden.

Volgens de onderzoekers is het materiaal echter mogelijkwijs geschikt als diervoeder. Het eiwitgehalte en de enzymatische afbreekbaarheid is in dat opzicht gunstig, maar een probleem is het hoge zoutgehalte. Volgens de [LEDERFAB 94] heeft een bedrijf contacten gelegd omtrent deze materie naar de diervoederindustrie maar toonde deze geen interesse.

Toepassing in de huidlijmfabrikage komt vanwege het (relatief) hoge chroomgehalte voor fabrikanten niet in aanmerking. Hoewel de lijn van goede kwaliteit is, is deze vanwege de aanwezigheid van chroom groen gekleurd.

Tenslotte dient opgemerkt te worden dat de kosten relatief hoog zijn: ca. 600 gulden per ton. Hoewel zoals gezegd ontchroomd leerafval geen gevaarlijk afval meer is, zijn volgens [LEDERFAB 94] de storkosten hiervoor gelijk aan die voor chroomhoudend leerafval, zodat hierdoor geen besparing op storkosten valt te verwachten.

#### Opties met betrekking tot het gebruik van looistoffen met een hoger uitnutting

Er bestaan chroomlooistoffen die een betere fixatie van de chroomzouten in de huid geven, en daarmee een lagere chroombelasting van het afvalwater [BAYER 94].

Volgens het commentaar van de lederfabrikanten [LEDERFAB 94] wordt deze techniek al voor een deel (ca. 20 %) van de huiden met succes toegepast. Bij één fabrikant is daarbij ontchroming van het effluent zelfs niet meer nodig. Een aantal fabrikanten ondervindt echter problemen met het looien van dikkere huiden (dikker dan 2 mm), omdat het chroom niet ver genoeg in de huid doordringt. Het gevolg is dat bij verhitting van het leer (bijv. bij assemblage van schoenen) het leer zal krimpen<sup>15</sup>. Dit probleem geldt echter voor een relatief klein deel van de huiden die worden verwerkt, omdat in Nederland 80% van de huiden tot dunnere leersoorten (voornamelijk meubelleer) wordt verwerkt. Er ligt in principe dus nog een aanzienlijk potentieel (circa 60% van de huiden) voor het gebruik van hoog-uitnuttende looistoffen.

Het grootste probleem bij de implementatie is volgens de lederfabrikanten echter dat deze manier

---

<sup>15</sup> Volgens [BAYER 94] zijn er in het buitenland echter wel fabrikanten die in staat zijn dikkere ledersoorten te fabriceren met deze methode. Het commentaar van [LEDERFAB 94] hierop is dat de kwaliteitseisen t.a.v. leer in het buitenland waarschijnlijk lager liggen.

van looien door sommige opdrachtgevers niet gewenst is, omdat nalooi- en finishprocedures moeten worden aangepast aan de looiprocedure.

#### Opties met betrekking tot intern hergebruik van chroom in het afvalwater

In de "databank voor schone technieken" van het bedrijf voor de Lederindustrie [DBANK 94] worden diverse gevallen beschreven waarin het chroom in het effluent intern werd hergebruikt, hetzij door het chroom met behulp van basen hieruit te laten neerslaan en vervolgens met zuur weer op te lossen, hetzij door het effluent na suppletie weer in te zetten als looivloeistof. Met name de eerste methode wordt wereldwijd al op vrij grote schaal commercieel toegepast (enkele honderden bedrijven). Er worden reducties van het chroomgehalte in het effluent van 50 tot 75% geclaimd, en terugverdiertijden van 1 tot 2 jaar. Bovendien blijkt in de meeste gevallen dat de kwaliteit van het geproduceerde wet-blue en leer niet onderdoet voor die van produkten die met 'verse' chroomzouten zijn geproduceerd, althans bij de produktie van onder andere meubelleer. Of dit ook het geval is bij de produktie van bijvoorbeeld schoenleder valt uit de beschrijvingen niet op te maken.

In Nederland is door DHV en TNO al in 1989 een laboratorium-/bureaustudie uitgevoerd naar de mogelijkheden van terugwinning en intern hergebruik van chroom uit chroomhoudend water door middel van een 'crystalactor' [TNO/DHV 89]. Ook daar waren de resultaten wat betreft chroomreductie in het effluent en verwachte terugverdiertijden gunstig. Meer recent is in het kader van een samenwerkingsverband tussen het ministerie van VROM en de Griekse pendant daarvan bij een Griekse leerlooierij een succesvol experiment uitgevoerd met het hergebruik van uit het effluent teruggewonnen chroom [GERMAN 91]. De recovery bedroeg ca. 95-98%, terwijl de reductie van chroom in het effluent ca. 99.9 % bedroeg, resulterend in een chroomgehalte in het behandelde water van niet meer dan 2 mg/l<sup>16</sup>. De produkteigenschappen van het leer dat met het teruggewonnen chroom bereid is, namen niet af. Voor een installatie met een capaciteit van meer dan 12 m<sup>3</sup> per dag is de terugverdiertijd minder dan een jaar (in Griekenland).

Over de tweede methode, het rechtstreeks hergebruiken van looivloeistoffen (na suppletie) worden minder gunstige resultaten gerapporteerd. Door een van de bezochte looierijen en een in de databank genoemd bedrijf zijn met deze techniek proeven genomen. Het resultaat was echter dat na een aantal cycli de produkteigenschappen van het leer zodanig slechter werden, dat er problemen ontstonden met de afnemers. De experimenten zijn uiteindelijk stopgezet en de techniek werd niet geïmplementeerd.

Ondanks de positieve resultaten die in het buitenland op commerciële, en in Nederland op experimentele schaal met intern hergebruik van chroom in het effluent zijn behaald, blijkt uit het commentaar van de geraadpleegde deskundigen uit de lederindustrie [LEDERFAB 94] dat

---

<sup>16</sup> De Nederlandse norm voor de lozing van afvalwater is 2 mg Cr<sup>3+</sup>/l.

er binnen de branche een zekere terughoudendheid bestaat ten aanzien van deze methode. Als bezwaren werden geuit dat er een aparte installatie moet worden gebouwd - waarvoor investeringen moeten worden gepleegd en die in bedrijf gehouden moet worden - en dat het teruggewonnen chroom waarschijnlijk minder zuiver zou zijn dan ingekocht chroom, met nadelige gevolgen voor de kwaliteit van de produkten. Met name ten aanzien van de in [GERMAN 91] beschreven methode wordt opgemerkt dat dit geen alternatief voor Nederland. Gesteld wordt - overigens zonder aan te geven waarom - dat de werkwijze in verband met terugwinning van chroom zodanig is dat er een situatie ontstaat die in strijd is met de ARBO-wet. Bovendien zou het leer van een dusdanig lage kwaliteit zijn dat het in West-Europa onverkoopbaar is. Ook de crystalactor is volgens [LEDERFAB 94] overigens geen alternatief (dit wordt verder niet onderbouwd), en wordt nergens toegepast.

#### Opties met betrekking tot alternatieve looistoffen

In principe kunnen huiden ook geloid worden met plantaardige of synthetische looistoffen of met titanium- of aluminiumzouten of -complexen. In de databank voor schone technieken van het bedrijfschap voor de Lederindustrie wordt een aantal beschrijvingen gegeven van gevallen waarin op bedrijfsschaal proeven zijn genomen met vooral aluminium- en titaniumzouten en met titaan/aluminiumcomplexen. In een aantal gevallen wordt geclaimd dat er geen negatieve effecten zijn geconstateerd ten aanzien van de kwaliteit van het produkt (wet white); in een aantal andere gevallen wordt echter gesteld dat het leer stugger is dan wanneer het met chroom geloid is.

Desgevraagd was het commentaar van de Nederlandse lederfabrikanten dat overstappen op andere recepturen of looistoffen diverse problemen kan opleveren. Nalooiers en finishers die hun proces afgestemd hebben op het gebruik van chroomgeloidde huiden zouden hun procesvoering moeten aanpassen. Ook dan heeft het produkt niet altijd de gewenste kleur en soepelheid (chromogeloid leer geeft namelijk een "vollere" kleur). De fabrikanten verwachten dat afnemers van wet-blue op zoek zullen gaan naar bedrijven die wel deze grondstof kunnen leveren.

Het gebruik van plantaardige looistoffen (eventueel in combinatie met aluminiumzouten) levert een stuggere leersoort op, zodat het slechts voor een beperkt aantal toepassingen in aanmerking komt (zool- en tuigleer).

## 5. CONCLUSIES

De mogelijkheden om kwantitatieve preventie te bereiken ten aanzien van het niet chroomhoudend deel zijn nagenoeg nihil.

Hoewel er wel mogelijkheden lijken te zijn om de hoeveelheden chroomslib en chroomhoudende leerafval (verregaand) te reduceren, geldt voor een aantal van deze mogelijkheden dat nog (aanzienlijke) knelpunten weggenomen moeten worden voordat implementatie op grote schaal zal (kunnen) plaatsvinden. Deze belemmeringen kunnen van bedrijfsculturele, financiële en/of technische aard zijn.

Voor het verminderen van de hoeveelheid chroom die samen met chroomhoudende leerafval vrijkomt, komen vooralsnog alleen het ontchromen van deze reststoffen en het gebruik van andere looistoffen als opties in aanmerking. Zoals gezegd is het ontchromen van leerafval echter nog niet op praktijkschaal bewezen, en bovendien naar verwachting relatief duur.

Ten aanzien van het gebruik van andere looistoffen wordt door de leerindustrie gesteld dat het produkt een andere kwaliteit heeft dan door de afnemers wordt gewenst, en in ieder geval procesaanpassingen vereist bij de bedrijven die nalooien en finishen. In hoeverre deze problemen onoverkomelijk zijn, kan hier niet beoordeeld worden; het is in dit licht echter niet te verwachten dat de bedrijven op korte termijn eigener beweging op grote schaal gebruik zullen gaan maken van alternatieve looistoffen.

Voor het verminderen van de hoeveelheid chroomslib komen, naast het gebruik van andere looistoffen (zie boven), twee opties in aanmerking die als kansrijk beschouwd mogen worden. Ook hier moeten echter nog enkele knelpunten worden weggenomen voordat implementatie op grote schaal kan plaatsvinden.

Tegen het gebruik van chroomhoudende looistoffen met een hogere uitnutting worden door de fabrikanten als bezwaren genoemd dat deze stoffen niet geschikt zijn voor dikkere huiden, en dat nalooi- en finishprocedures moeten worden aangepast. Het eerste bezwaar zou echter maar voor een klein deel van de huiden van toepassing zijn, omdat in Nederland 80% van de huiden worden verwerkt tot meubelleer (dun leer). Het probleem dat nalooi- en finishprocedures moeten worden aangepast, lijkt overkomelijk gezien het (financiële) voordeel dat veel minder chroomslib ontstaat, en soms zelfs ontchroming van het effluent achterwege kan blijven. Omdat de voordelen echter bij de producenten van wet-blue en crust tot uiting komen, en de nadelen bij de afnemers hiervan, zal goed overleg noodzakelijk zijn voordat de producenten op ruimere schaal kunnen overgaan tot het gebruik van looistoffen met een hogere uitnutting. Een branchegewijze of een gezamenlijke aanpak voor de bedrijfskolom zou een mogelijke oplossing kunnen bieden.

Een eveneens kansrijk alternatief (eventueel in combinatie met het gebruik van hoog uitnuttende looistoffen) lijkt te liggen in het hergebruik (na precipitatie) van chroom in het effluent. Uit de

eerder genoemde database blijkt dat chroomrecycling wereldwijd al op vrij grote schaal door bedrijven wordt toegepast. De terugverdientijden die worden gerapporteerd zijn dusdanig gunstig dat op dat vlak weinig problemen zijn te verwachten. Ook de kwaliteit van het wet-blue of leer dat met het gerecyclede chroom wordt bereikt levert volgens de geraadpleegde literatuur weinig knelpunten op. Dit laatste wordt echter door een van de geraadpleegde lederfabrikanten bestreden, althans voorzover het de in [GERMAN 91] en [TNO/DHV 89] beschreven methodes betreft. Ook de benodigde investeringen maken dat de branche nog vrij afwijzend tegenover deze optie staat.

## 6. LITERATUURVERWIJZINGEN

- BAYER 94 Informatie uit de folders "chromproducte" en "Baychrom C-verfahren" aangevuld met telefonische informatie van Dhr. P. Bergelt van Bayer; 1994.
- BECO 93 Eindrapportage "Inventarisatie van preventiemogelijkheden voor industrieel afval", studie verricht t.b.v. [PIA 94]; BECO Milieumanagement & Advies; september 1993; niet gepubliceerd.
- CBSSLIB 92 Door het CBS (per fax) verstrekte gegevens ten aanzien van de hoeveelheid zuiveringsslib uit de lederindustrie voor het jaar 1992 (te publiceren in het Kwartaalbericht Milieu van het CBS); oktober 1994.
- DBANK 94 Gegevens uit de "databank schone technieken" aanwezig bij het bedrijf voor de Lederindustrie; 1994.
- GERMAN 91 Commission of the European Communities (CEC); Demonstration project: Recycling of chromium as tanning agent; Athens/Waalwijk; 1991.
- INFO 88 Informatiebundel leder-, schoen- en andere lederwarenindustrie; Werkgroep Lederindustrie; Handhaving milieuwetten; Ministerie van VROM 1988/27; 1988.
- LEDERFAB 94 Gegevens n.a.v. bedrijfsbezoeken en telefonische gesprekken met lederfabrikanten; 1994.
- LEDERIND 92 Jaarverslag 1992: Bedrijfschap voor de lederindustrie.
- LMA 92 Meldingenbestand gevaarlijk afval over het jaar 1992; onder vertrouwelijkheid ter beschikking gesteld door het Ministerie van VROM; Landelijk Meldpunt Afvalstoffen.
- PELCK 84 Milieu en de lederindustrie; H.H.A. Pelckmans; TNO; 1984.
- PIA 94 Preventie van industrieel afval; een verkenning van het potentieel aan kwantitatieve preventie van industrieel afval; H.E. Elzenga, J.R.K. Smit, H. Verhagen; RIVM; januari 1994.
- RIVM 92 Uitloging van zware metalen en anionen uit afvalstoffen in relatie tot bodem- en grondwater bescherming; grenswaarden C2-, C3- en C4 afvalstoffen; Th. Aalbers; RIVM-rapportnr. 771401002; 1992.
- SPIN 92 Procesbeschrijving lederfabricage (SPIN-rapport), Bles G.A.B.M., S.H. Dieleman, J.H.J. Hulskotte, M.W. van Schijndel; RIVM-rapportnr. 736301127; augustus 1992.
- SPINDER 92 Stortgegevens 1992 van stortplaats "de Spinder" te Tilburg, verstrekt door de Milieudienst Tilburg.

- TNO 90            Ontchroming van wetblue reststoffen van de lederindustrie volgens het loog-zuur procédé; J.I.A. Koene, S.H. Dieleman en M.T. van Vliet; TNO-ILS; Waalwijk; 1990.
- TNO/DHV 89      Terugwinning van chroom d.m.v. kristallisatie in een Crystalactor; DHV; Amersfoort; 1989.
- UNEP 87           Pollution abatement and control in the leather industry; UNEP Industry and Environment; April/May/June 1987.
- UNEP/IEO 91     Tanneries and the environment: a technical guide....; Paris; 1991.
- MilieuM 94       Grolsch zuivert afvalwater zonder stankoverlast; D. Bolier; Milieumarkt; november 1994; p. 43 e.v..

**overige geraadpleegde literatuur**

- AHP 88            Alaska Health Project (EPA); "Waste Reduction Assistance Program (WRAP) on-site consultation audit report: fur dressing/tanning shop."; Anchorage (Alaska); july 1988.
- ILSR 89           Institute for local self-reliance; Proven profits from pollution prevention: cases 59-61.; Washington; 1989.
- MilieuM 92       De reuzenstap van de leerindustrie; Milieumarkt; februari 1992.

## **BIJLAGE I De opeenvolgende stappen in het looiproces**

In deze bijlage wordt het looiproces per processtap in het kort uiteengezet.

### **De nathuisbewerking**

Tijdens de nathuisbewerking worden de ruwe huiden schoongemaakt en geconditioneerd om vervolgens gelooid te kunnen worden. De volgende stappen worden uitgevoerd tijdens de nathuisbewerking:

#### **Weken:**

De (gezouten) huiden worden teruggebracht op het oorspronkelijke vochtgehalte. Tevens worden vuilresten, bloed, mest e.d. verwijderd. Niet-gezouten huiden (rechtstreeks van de slachterij) hoeven uiteraard niet op het oorspronkelijke vochtgehalte teruggebracht worden. Een uitzondering hierop vormen de niet-gezouten huiden die gekoeld opgeslagen zijn geweest; deze drogen namelijk iets uit.

#### **Ontharen en kalken:**

Door de huiden te behandelen met kalk en natriumsulfide worden de haren van de huiden verwijderd en wordt de huidstructuur geopend zodat de huid water opneemt en zwelt. Door haarsparend te ontharen (zie paragraaf 4.5) kunnen de haren fysisch/chemisch uit het afvalwater worden afgescheiden zodat het effluent minder belast wordt en makkelijker te behandelen is.

#### **Ontkalken:**

De sterk alkalisch reagerende huiden worden zwak alkalisch gemaakt om het looien niet te verstoren. Tevens wordt sulfide verwijderd om te voorkomen dat in de volgende processtappen het giftige waterstofsulfide gas gevormd kan worden.

#### **Beitsen:**

De nerf van de huid wordt geopend en enzymatisch gereinigd van grond, haren en pigmenten. Door deze stap wordt het eindproduct iets zachter.

#### **Pikkelen:**

De laatste stap in de nathuisbewerking is het stellen van de pH van de huid op een lage waarde waardoor de huid beter toegankelijk wordt voor de looistoffen. Tevens wordt de huid gesteriliseerd met behulp van fungiciden/bactericiden.

## **Het looien**

Door huiden te looien, met natuurlijke of synthetische stoffen, wordt de collageenstructuur van de huid gestabiliseerd. Er is een grote variëteit aan looistoffen, waarbij driewaardige chroomzouten de meest gebruikte zijn. Soms worden combinaties van een aantal looistoffen gebruikt.

### **Chroomlooien:**

Het grootste deel van de in Nederland gelooide huiden wordt gelooid met zouten van driewaardig chroom. De looiing begint bij lage pH en wordt door toevoeging van base omhoog gebracht (afstompen). De reactie van de chroomzouten met de huidvezels zorgt ervoor dat de huidvezels resistent worden tegen bacteriële afbraak en hoge temperaturen kunnen weerstaan.

Het produkt van chroomlooien wordt wet-blue genoemd.

### **Plantaardig looien:**

Voor de produktie van stuggere ledersoorten wordt wel gelooid met plantaardige looistoffen (bast of hout van bomen).

### **Looien met titanium- of aluminiumzouten of met titanium/aluminiumcomplexen:**

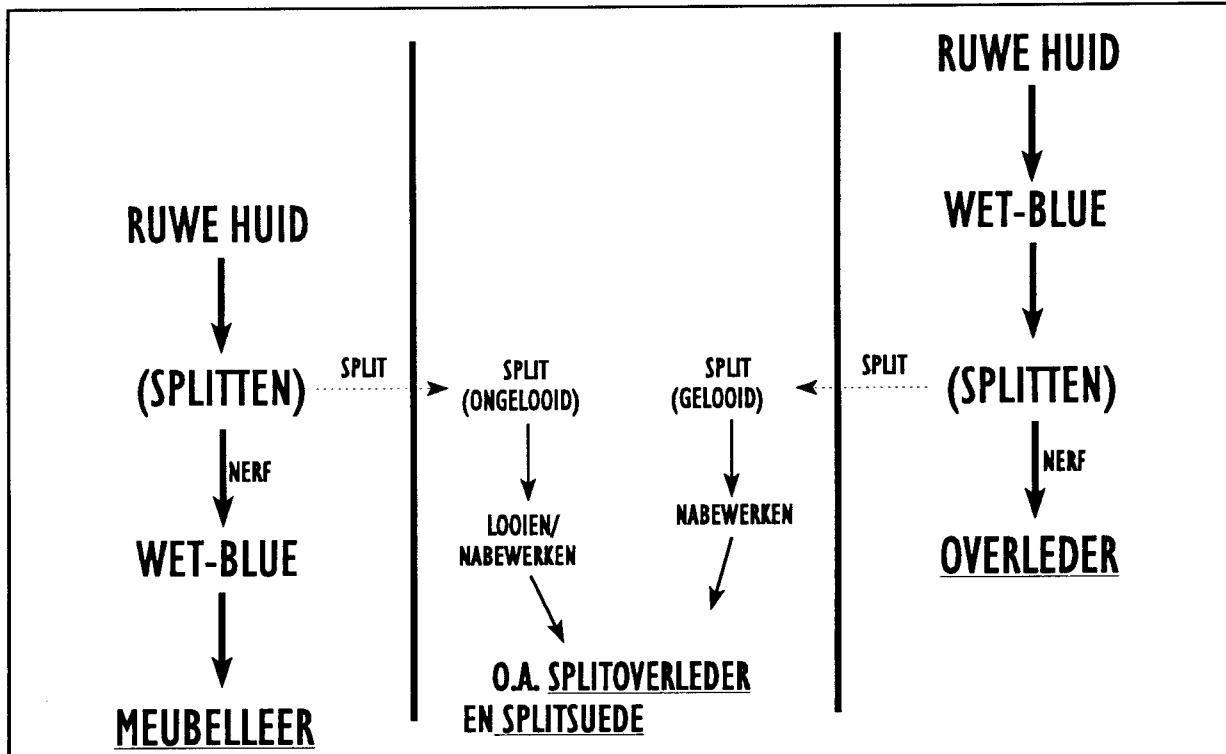
Met name in het buitenland worden huiden soms met genoemde stoffen (voor)gelooid, soms in combinatie met plantaardige looistoffen of chroom. Waarschijnlijk gebeurt dit echter op zeer bescheiden schaal, en gaat het vaak om proefnemingen. In het algemeen moeten de nalooi- en finishprocedures worden aangepast om het produkt, wet white, tot leer te verwerken.

## **Nabewerking (nalooien/finishen)**

In deze fase wordt het wet-blue tot leer verwerkt. Het wet-blue wordt nagelooid en gefinished om het zo de gewenste eigenschappen zoals kleur, scheursterkte en soepelheid te geven. Ook hier luistert de receptuur die gebruikt wordt zeer nauw. Veel lederfabrikanten beperken zich slechts tot deze fase van de produktie.

Om het leer op de gewenste dikte te brengen wordt de huid in twee of meer lagen gespleten (=splitten). De bovenste laag wordt nerf genoemd, de onderste split. Afhankelijk van de

toepassing (zie figuur 2) kan deze stap ook plaatsvinden in de nathuisbewerking<sup>17</sup>. In Nederland is dit zelfs bij 80% van de verwerkte huiden het geval. De definitieve, exacte dikte-instelling vindt vervolgens plaats door schaven. Deze stap vindt zo laat mogelijk in het productieproces plaats, dat wil zeggen na het voorlooien, maar vóór het nalooien.



figuur 2: het splitsen in het proces in relatie tot het eindprodukt.

#### Nalooien:

Ook hierbij wordt meestal chroom gebruikt, maar ook combinaties van verschillende looistoffen worden wel toegepast.

#### Finishen:

De huiden worden geperst om een groot deel van het water te verwijderen en vervolgens gedroogd. Vervolgens wordt het oppervlak behandeld. Voor deze behandeling worden pigmenten of kleurstoffen, opgelost in een oplosmiddel (meestal water, maar soms ook

<sup>17</sup> Voor de productie van meubelleer wordt de huid voor het looien gesplit. De huid wordt dan gesplit na het kalken (en voor het looien), waardoor het chroom beter in de huid door kan dringen zodat het eindprodukt een soepele leersoort is. Bij voldoende dikte kan het split tot leer verwerkt worden. Het split wordt dan op dezelfde manier bewerkt als het nerfleer. Splitleer wordt gezien als een kwalitatief mindere leersoort.

een organisch oplosmiddel) op het leer aangebracht. Hiervoor zijn verschillende methoden te gebruiken.

## **Waterzuivering**

Bij de fabricage van leer wordt veel water verbruikt (28-44 m<sup>3</sup> per ton huid [SPIN 92]). Als dit water het afvalstadium bereikt is het sterk vervuild met chemicaliën, bloed en zand van de ruwe huiden. Ook bevat het water vaak een grote zoutvracht. Alvorens het geloosd mag worden op het riool of oppervlaktewater moet het water daarom eerst gezuiverd worden. De waterzuivering is aangepast aan het proces. Aerobe zuivering en voorzuiveringsstappen (zoals chroomprecipitatie) zijn stappen die vrijwel in iedere zuivering opgenomen zijn.

In de voorzuivering wordt gesuspendeerd materiaal, zoals vuil en haren, door middel van fysisch-chemische zuivering verwijderd. Chroom uit de looistap wordt door middel van reactie met kalk neergeslagen. Het neerslag wordt afgescheiden, ingedikt en vervolgens gestort als gevaarlijk afval. De waterfracties uit de individuele voorzuiveringsstappen komen in een aerobe zuiveringsinstallatie bij elkaar. Hier wordt het water verder gezuiverd totdat voldaan wordt aan de wettelijke gestelde lozingseisen.

## BIJLAGE II Berekening van chroomvracht in chroomhoudende leerafval uit de lederindustrie

Volgens [LMA 92] is in 1992 door bedrijven uit de lederindustrie 5.468 ton chroomhoudend leerafval gemeld. Voor de berekening van de chroomvracht hierin is het noodzakelijk dat bekend is welk aandeel hiervan heeft bestaan uit schaafresten (en splitafval) enerzijds en welk deel uit snoeisels en schuurstof anderzijds. Dit omdat schaafresten (en splitafval) een chroomgehalte hebben van 2,3% (op basis van droge stof) bij een droge stofgehalte van 40% [SPIN 92], terwijl snoeisels en schuurstof een chroomgehalte hebben van 3,0% (op basis van droge stof) bij een droge stofgehalte van 85% [UNEP 87]. Echter, een deel van de meldingen geeft wel uitsluitsel over de aard van het afval, een klein deel (ca. 20%) echter niet.

Om toch in een eerste benadering de chroomvracht te kunnen berekenen wordt daarom uit [LMA 92] de verhouding tussen schaafresten (+ splitafval) en snoeisels + schuurstof, berekend voor het deel waar dit onderscheid op basis van de meldingen wel gemaakt kan worden, van toepassing verklaard op het deel van de meldingen waaruit niet blijkt tot welk van de twee categorieën de afvalstof behoort.

Op basis hiervan berekend worden dat van de 5.468 ton chroomhoudend leerafval die in 1992 op de Spinder is gestort 2.223 ton heeft bestaan uit split- en schaaafafval, en 3.245 ton uit snoeisels en schuurstof.

De chroomvrachten van beide categorieën, berekend als 'hoeveelheid (nat gewicht) \* droge stofgehalte \* chroomgehalte (op droge stof)', bedroegen daarmee:

split- en schaaafafval:  $2.223 * 0,40 * 0,023 = 20,5$  ton

snoeisel en schuurstof:  $3.245 * 0,85 * 0,030 = 82,7$  ton

totaal 103,2 ton