

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING

BLINDERN

O - 108/65.

Undersøkelse av avløpsvann

fra

Oskar Biong Lærfabrikk A/S.

Saksbehandler: Cand.real. R.T. Arnesen.

Rapporten avsluttet 3. mars 1966.

INNLEDNING.

I november 1965 fikk instituttet en henvendelse fra Oskar Biong Lærfabrikk A/S om å undersøke avløpsvannet fra bedriften. Foranledningen til henvendelsen var at bedriften hadde fått klage fra Oslo kommune over at det fra bedriften ble sluppet ut kjemikalier som var skadelig for kloakkledningen.

Oskar Biong Lærfabrikk har i mange år ligget i Vaterland i Oslo, men da dette strøk ble sanert, ble bedriften tildelt tomt i Østre Aker vei hvor de har bygget nye fabrikklokaler.

Ved en henvendelse til Oslo vann- og kloakkvesen opplyste siv.ing. Hallberg at kloakkledningen som tar imot avløpsvannet fra Biongs Lærfabrikk var så sterkt opptøret at den antakelig må skiftes ut i nær fremtid.

Avløpsvann fra garverier har vanligvis et meget høyt innhold av løste og suspenderte organiske og uorganiske stoffer, og skaper ofte problemer ved den videre behandling. Utslippene har ofte meget varierende sammensetning og veksler mellom sterkt sur og sterkt alkalisk reaksjon.

Garving av lær ved Oskar Biong Lærfabrikk A/S foregår etter to hovedmetoder. Den ene der det benyttes vegetabiliske garvestoffer, og den andre hvor det benyttes treverdige kromsalter til garveprosessen. Den vegetabiliske prosess er ikke vurdert særlig inngående i denne undersøkelsen, men det er i litteraturen¹⁾ nevnt at denne metoden neppe skaper spesielle problemer i forhold til kromgarving.

En prosess som imidlertid er felles for de to garvemetoder, er avhåring som foregår i sterkt alkaliske og sulfidholdige bad. Avløpsvannet fra denne del av prosessen kan ventes å gi alvorlige problemer, og er derfor undersøkt inngående.

Fabrikken har gitt følgende opplysninger om forbruk av kjemikalier ved garvingen:

Natriumsulfid (Svovelnatrium):	Ca. 15 tonn/år.
Svovelsyre:	Ca. 3000 l/år.
Kromgarvestoff som inneholder 25% Cr ₂ O ₃ :	Ca. 40 tonn/år.
Vanlig koksalt:	Ca. 30 tonn/år.
Total mengde huder som garves:	Ca. 700 tonn/år.
Totalt vannforbruk pr. år:	Ca. 27 000 m ³ .

PRØVETAKING.

Undersøkelsen av avløpsvannet strakte seg over en periode på 7 døgn fra 9/12 - 15/12 1965. I denne perioden ble pH i avløpsvannet målt kontinuerlig, mens det i tidsrommet fra kl. 6.00 til kl. 21.00 ble samlet inn vannprøver med automatisk prøvetaking. Vannprøvene ble tatt med 70 sek. intervaller ca. 45 ml i hvert uttak (2 liters prøve hver time). Prøvetakeren var plassert ved utløpet av fabrikkens sedimenteringstank, og vannprøvene skulle derfor være representative for det som slippes ut fra fabrikkens til det kommunale kloakknnett. Prøvene ble samlet opp i 2 liters plastflasker, som var plassert i kjøleskap, og hver flaske representerte en blandprøve fra 1 times drift. Flaskene ble oppbevart i kjøleskap under hele prøvetakingsperioden.

I undersøkelsesperioden inngikk en lørdag og en søndag hvor det ikke var noen drift. Lørdag den 11/12 ble det samlet inn vannprøver, men analyser ble bare foretatt på blandprøver fra denne dag. Søndag ble det ikke samlet inn vannprøver, men pH og temperatur ble registrert kontinuerlig.

Mengden av avløpsvann ble på grunn av praktiske vanskeligheter ikke registrert, men det ble hver dag foretatt avlesninger av bedriftens vannforbruk. Det er derfor antatt at avløpsmengden pr. døgn svarer til vannforbruket. I undersøkelsesperioden var forbruket av kjemikalier:

Kalk:	150 kg
Natriumsulfid:	300 "
Svovelsyre:	144 "
Kromgarvestoff:	1200 "
Koksalt:	1200 "
Behandlet mengde huder:	14400 " .

KJEMISKE ANALYSER.

Analysene som ble utført på prøvene, tok først og fremst sikte på å bestemme de stoffene som kunne være skadelige for kommunens kloakkledninger og renseanlegg. Dette er i første rekke innhold av sulfid og krom, dessuten sulfat, samt særlig høye eller lave pH-verdier. Det ble i tillegg til dette foretatt endel målinger som skulle gi et inntrykk av avløpsvannets mer generelle karakter. Endel av analysene ble foretatt direkte

på de enkelte vannprøver, mens endel ble foretatt på blandprøver som ble laget ved å blande 100 ml fra hver flaske hver enkelt dag.

ANALYSEMETODER.

Samtlige enkeltprøver ble analysert på sulfid. Det ble bestemt totalt sulfidinnhold ved at prøven ble gjort sur med saltsyre og H_2S gass ble drevet ut ved gjennombobling med CO_2 . H_2S gass ble samlet opp i en kadmiumacetatløsning, og det utfelte kadmiumsulfid ble bestemt ved tilsetning av iod og tilbake-titrering med natriumthiosulfat.

Endel enkeltprøver samt blandprøvene ble analysert på tungmetaller. Enkeltprøvene ble valgt ut fordi det ble antatt at det her dreide seg om prøver med høyt innhold av løste kromsalter. Tungmetaller ble bestemt gravimetrisk ved utfelling av hydroksyder ved pH 7. Disse hydroksydene ble glødet ved ca. $1000^{\circ}C$. Etter glødingen hadde residuet i de fleste prøvene en sterk grønnfarge, noe som tydet på at det vesentlig var Cr_2O_3 . Resultatene er derfor tatt som et mål for krominnholdet i prøvene, men også andre metaller som f.eks. jern og aluminium vil være inkludert i analyseresultatet. Det kan derfor antas at disse analyseresultater er maksimalverdier for oppløste kromsalter i prøver tatt ut i undersøkelsesperioden.

Alle de andre analysene som er foretatt, er utført på blandprøver.

pH ble målt potensiometrisk med glasselektrode. I tillegg til måling av pH på blandprøvene ble pH i avløpsvannet registrert kontinuerlig på skriver.

Den spesifikke elektrolytiske ledningsevne som er et mål for vannets innhold av oppløste salter, ble målt med platina-elektroder og en Philips direkte-avlesende målebro PR 9501.

Inhof er et mål for sedimenterbare stoffer i avløpsvannet. Den bestemmes ved å la avløpsvannet sedimentere i 2 timer og måle volumet av de faste stoffer som er bunnfelt.

Dikromat-tall eller kjemisk oksygenforbruk er et mål for avløpsvannets innhold av oksyderbare stoffer, først og fremst organiske. Prøvene ble først gjort sure med svovelsyre, og kokt for å drive ut sulfider som vil interferere ved analysen.

Så ble prøven kokt med kalium-dikromatløsning, og forbruket av dikromat ble bestemt ved titrering med en toverdigg jernløsning.

Klorid ble bestemt ved titrering med sølvnitratløsning.

Sulfat ble bestemt turbidimetrisk etter felling med bariumklorid.

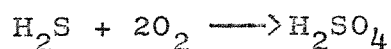
Analyseresultatene er samlet i tabell 1 og 2. pH og sulfidkonsentrasjonens variasjon med tiden er tegnet på fig. 1 - 5.

DISKUSJON.

pH i avløpsvannet varierte i undersøkelsesperioden innenfor vide grenser. Den maksimale pH-verdi som ble registrert var 9,70, mens minimumsverdien var 4,50. Avløpsvann med pH-verdi over 6,0 blir i litteraturen betraktet som uskadelig for betongrør²⁾. Dette vil si at avløpsvannet fra Biongs Lærfabrikk vil kunne gi skader på kloakkrørene i de perioder hvor pH i avløpsvannet i undersøkelsesperioden var lavere enn 6,0. Disse perioder var imidlertid korte og vil antakelig kunne unngås ved forholdsvis enkle tiltak.

Analyser av sulfat er bare foretatt på blandprøver, og det er funnet verdier omkring 2 g/l. Det må derfor antas at sulfatkonsentrasjonen ved enkelte utslipp ligger høyere. En slik sulfatkonsentrasjon vil kunne gi skadevirkning på betongrør, idet det vanligvis antas en skadegrense på ca. 300 mg sulfat/l for betong, selv om forskningsresultatene på dette området differerer noe³⁾.

Sulfidkonsentrasjonen i avløpsvannet varierte meget i undersøkelsesperioden, men det ble ikke funnet prøver som var fri for sulfid. Sulfid vil være meget skadelig for betong, selv i små konsentrasjoner, idet H₂S gass drives ut av vannet. H₂S gass reagerer med luftens oksygen, og det dannes fri svovelsyre:



Svovelsyren reagerer videre med kalsiumforbindelser i betong og danner bl.a. kalsiumsulfat. Denne reaksjon fører til at betongrøret brytes i stykker. Det kan ikke settes noen bestemte grenser for sulfidkonsentrasjon som er uskadelig, og avløpsvannet bør helst være helt fritt for sulfid.

Innholdet av treverdige krom i avløpsvannet varierer noe, men ligger på ca. 100 mg Cr_2O_3 /l som maksimalverdi. De relativt høye verdier for tungmetaller som er funnet i blandprøvene den 13/12 og 14/12, skyldes antakelig at de utfelte hydroksyder ikke er fullstendig sedimentert i sedimenteringskummen, noe som også stemmer med de høye Imhoftall for disse dager. Ufortynnet vil konsentrasjonen av krom kunne virke skadelig i et biologisk renseanlegg, men allerede ved en relativt moderat fortynning vil det ifølge litteraturen ikke være skadevirkninger. Ved en utjevning av pH vil det være svært lite oppløst krom i avløpsvannet, idet krom vil felles ut som hydroksyd, og holdes tilbake ved en effektiv sedimentering.

Fortynningen av avløpsvannet før det når Bekkelaget renseanlegg vil være meget stor. Regner vi med en vannføring på 300 l/sek gjennom renseanlegget, vil den midlere fortynning av avløpsvannet fra Oskar Biong Lærfabrikk A/S være:

$$\frac{140\ 000}{300 \cdot 3600 \cdot 12} \approx 1 : 93$$

Det antas da at avløpsvannet fordeles over 12 driftstimer. Det kan nevnes at vannføringen gjennom Bekkelaget renseanlegg i middel ligger betydelig over 300 l/sek.

Avløpsvannet inneholder store mengder organiske stoffer, men disse vil ikke skape problemer, og vil avbygges på samme måte som vanlig husholdningskloakk i et biologisk renseanlegg. Andre stoffer som benyttes under garveprosessen, vil neppe skape problemer hverken for kloakkrør av betong eller ved den biologiske rensing av avløpsvannet.

KONKLUSJON.

Avløpsvannet fra Oskar Biong Lærfabrikk A/S er karakteristisk for garverier av denne type, og skiller seg i sammensetning ikke vesentlig fra avløpsvannet fra garverier som er beskrevet i litteraturen. Vannforbruket er imidlertid relativt lavt idet det gjennomsnittlige vannforbruk pr. kg huder ved Oskar Biong Lærfabrikk A/S ligger på ca. 49 l/kg. Litteraturen oppgir et vannforbruk fra 40 til 283 l/kg huder for tilsvarende bedrifter i utlandet⁴⁾.

Avløpsvann fra garverier har en ubehagelig lukt og avgir giftige gasser som vil kunne skape vanskeligheter ved arbeid i kloakkledningene. De store konsentrasjoner av uorganiske

salter vil kunne virke forstyrrende på prosessene i et biologisk renseanlegg. Avløpsvannet vil også p.g.a. sitt store innhold av alkalier, syrer, sulfider og sulfater kunne virke sterkt korrosivt på de materialer avløpsvannet kommer i kontakt med i kloakkledninger og renseanlegg. I litteraturen er avløpsvann fra garverier beskrevet å være meget vanskelig å rense, og det er vanlig at renseprosessen foretas i flere trinn. Det første trinn i rensingen vil da ta sikte på å gjøre avløpsvannet fritt for stoffer som kan skade prosessen ved en videre biologisk rensing der de organiske stoffer i avløpsvannet brytes ned. Ved Oskar Biong Lærfabrikk vil innhold av organiske stoffer spille mindre rolle, idet disse vil bli fjernet ved Bekkelaget renseanlegg. Det vil derfor først og fremst være aktuelt med en rensing som kan fjerne innholdet av sulfider og dessuten utjevne pH i avløpsvannet slik at pH aldri synker under 6. Ved en slik utjevning vil en samtidig få en utfelling av kromsalter i avløpsvannet, slik at krominnholdet vil bli ubetydelig. Det vil også være aktuelt med en utjevning av avløpsvannmengden på en slik måte at konsentrasjonen av sulfat i avløpsvannet kan holdes på et lavest mulig nivå.

Det er i litteraturen beskrevet mange metoder for rensing av avløpsvann fra garverier. Endel av disse metodene går ut på å nøytralisere avløpsvannet med røkgass. Røkgassen bobles da gjennom avløpsvannet, og idet pH senkes vil også endel sulfid drives ut som H_2S gass. Denne rensemetode fører til at sulfider istedenfor å være en forurensning i avløpsvannet blir en luftforurensning. Det har vært forsøkt å oksydere den avdrevne H_2S gass ved hjelp av svovelbakterier, noe som under spesielle betingelser kan gi tilfredsstillende resultater⁵⁾.

Det er også forsøkt å redusere sulfidmengden ved å boble oksygen gjennom avløpsvannet. Dette vil oksydere sulfidet til thio-sulfat, men for at en slik oksydasjon skal gå kvantitativt, må avløpsvannet ha en relativt lang oppholdstid ved gjennombobling av luft. En oksydasjon av sulfid kan også oppnås med klor, men det vil kreves relativt store klormengder, og metoden har vært lite benyttet i praksis⁴⁾.

Den rensemetode som har den største effektivitet når det gjelder fjerning av sulfider, består i å tilsette avløpsvannet jernsalter. Jernet danner da tungtløselige sulfider som kan fjernes ved sedimentering. Den teoretisk nødvendige mengde

jern (II) sulfat som kreves for en fullstendig utfelling av 1 kg H_2S , er 4,46 kg. Det vil imidlertid være mulig å nedsette forbruket av jernsalter ved samtidig å lufte avløpsvannet. Jernionene vil da virke katalytisk på oksydasjonen av sulfid til svovel. Samtidig vil det dannes jernhydroksyd som bedrer sedimenteringsegenskapene for det utfelte jernsulfid⁵⁾. Det er viktig at jernsulfidet holdes tilbake ved sedimentering, da det ellers kan utvikles hydrogensulfid dersom det kommer i kontakt med sure avløpsvann. Den store mengde jernsalter som forbrukes, gjør at metoden er forholdsvis dyr i drift, men ved å behandle bare det avløpsvannet som er sterkt forurenset av sulfid, vil en kunne holde utgiftene nede. En maksimal utnyttelse av de sulfidholdige bad vil også minske utgiftene ved en slik rensemetode. Det utfelte jernhydroksyd vil også ha en gunstig virkning på andre suspenderte stoffer i avløpsvannet. Rensing ved tilsetning av jernsalter vil gi avløpsvannet en tilfredsstillende kvalitet for videre behandling i det kommunale kloaknett.

LITTERATURLISTE.

1. G. Bianucci and G. de Stefani: Tannery Wastes.
Effluent and water treatment journal 1963, 18 - 22.
2. C. Carril Carvajal: Tuyeaux en Beton.
Revue des materiaux de construction No 545, 143-150.
3. I. Biczók: Betonkorrosion - Betonschutz p. 142.
Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften,
Budapest 1960.
4. S. Velten: Problematisches bei der Reinigung von Leder-
abwasser.
Wasser, Luft und Betrieb 1964, 136.
5. A. Hamm: Abwasserbeseitigung bei Lederfabriken.
Münchener Beiträge zur Abwasser - Fischerei - und
Flussbiologie Band 11. (Neuere Behandlungs-
verfahren von Industrieabwässern.) p.p. 247 - 253.

Tabell 1.

Analyseresultater for blandprøver Oskar Biong Lærfabrikk A/S.

Prøve dato 1965	pH	El. ledn. e. $\kappa_{20} = n \cdot 10^{-6}$	Imhof 2 t ml/l	Dikromattall mg O/l	Klorid mg Cl/l	Sulfat mg SO ₄ /l	Krom mg Cr/l	Sulfid mg H ₂ S/l
10/12	6,90	17 000	4,0	1 547	5 300	1 740	7,7	97,7
11/12	6,80	14 400	0,7	2 018	4 460	1 640	20,5	32,2
13/12	7,45	18 800	165	4 650	6 250	1 700	43,4	96,3
14/12	8,22	16 800	188	5 719	5 240	1 920	85,5	80,3
15/12	7,14	19.900	22	2 143	6 395	2 040	17,8	160,1

1) Resultatene er gjennomsnitt av resultater for enkeltprøver.

Tabell 2.

Analyseresultater for enkeltprøver Oskar Biong Lørfabrikk A/S.

Dato 1965	Klokkeslett	Sulfid mg H ₂ S/l	Krom mg Cr/l	Dato 1965	Klokkeslett	Sulfid mg H ₂ S/l	Krom mg Cr/l
9/12	7.00- 8.00	13,8		13/12	15.00-16.00	59,40	
"	8.00- 9.00	3,29	38,66	"	16.00-17.00	78,63	
"	9.00-10.00	9,87		"	17.00-18.00	28,92	
"	10.00-11.00	9,17	58,0	"	18.00-19.00	6,41	
"	11.00-12.00	11,25		"	19.00-20.00	13,20	
"	12.00-13.00	10,73	121,31	14/12	6.00- 7.00	37,4	
"	13.00-14.00	7,97		"	7.00- 8.00	97,6	
"	14.00-15.00	10,73		"	8.00- 9.00	184,1	
"	15.00-16.00	9,00		"	9.00-10.00	83,4	
"	16.00-17.00	8,14		"	10.00-11.00	99,4	
10/12	6.00- 7.00	5,89		"	11.00-12.00	53,6	
"	7.00- 8.00	38,80		"	12.00-13.00	6,59	
"	8.00- 9.00	77,24		15/12	6.00- 7.00	101,1	
"	9.00-10.00	87,81		"	7.00- 8.00	350,0	
"	10.00-11.00	114,14		"	8.00- 9.00	342,2	
"	11.00-12.00	122,10		"	9.00-10.00	370,0	
"	12.00-13.00	122,27		"	10.00-11.00	176,2	
"	13.00-14.00	145,83		"	11.00-12.00	172,0	
"	14.00-15.00	115,01		"	12.00-13.00	75,7	
"	15.00-16.00	116,04		"	13.00-14.00	66,8	
"	16.00-17.00	117,25		"	14.00-15.00	9,0	
"	17.00-18.00	115,52		"	15.00-16.00	60,1	
"	18.00-19.00	86,25		"	16.00-17.00	112,3	
"	19.00-20.00	103,40		"	17.00-18.00	129,8	
13/12	6.00- 7.00	44,0		"	18.00-19.00	115,6	
"	7.00- 8.00	106,50					
"	8.00- 9.00	148,78					
"	9.00-10.00	166,61					
"	10.00-11.00	176,14					
"	11.00-12.00	123,84					
"	12.00-13.00	126,45					
"	13.00-14.00	122,28					
"	14.00-15.00	106,00					

