

# Die Bindung von Polyphosphaten aus dem Jahre 1997

Untersuchungen zur Auszehrung polyphosphathaltiger Flotten in der Lederherstellung

Dr. Thomas Stoffe und Gerhard Moog Herrn Prof. Dr. Herfeld zum 90. Geburtstag gewidmet

Bei der Beschleunigung und Optimierung von Nassarbeiten im Gerbprozess spielen die Polyphosphate eine wichtige Rolle. Andererseits ist der Eintrag von  $P_2O_5$  in die Gerbereiabwässer ein aktuelles Diskussionsthema. In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie hoch die Auszehrung aus den Flotten der einzelnen Arbeitsgänge ist und ob eine Verschleppung von Polyphosphaten in nachfolgende Arbeitsgänge oder das Abwasser stattfindet. Angestrebt wird eine hohe Auszehrung der Flotten unter normalen Bedingungen der Lederherstellung. Es wurden keine künstlich optimierten Bedingungen geschaffen. Die Aufnahme von Polyphosphaten aus den Flotten wurde als Abnahme des  $P_2O_5$ -Gehaltes bestimmt. Dabei wurden die in den Rezepturen vorgegebenen Einwirkungszeiten berücksichtigt, um praxisnahe Bedingungen zu schaffen.

## Polyphosphate binding

Investigations into the exhaustion of polyphosphatecontaining liquors in leather production

Polyphosphate play a major role in accelerating and optimizing wet operations in the tanning process. On the other hand, however, the discharge of  $P_2O_5$  into waste water from tanneries is a problem of topical discussion. How high ist the exhaustion from the liquors in the individual operations, and are polyphosphates carried along into sub-sequent operations or into the waste water? A high exhaustion of the liquors under normal conditions of leather production is the object to be achieved. No artificially optimized conditions were created. The uptake of polyphosphates from the liquors was determined as the reduction of the  $P_2O_5$  content The reaction times laid down in the recipes were taken into consideration in order to simulate practical conditions.

## Die Funktionen der Polyphosphate im Gerbprozess

Polyphosphate werden vor allem im Prozessabschnitt der Wasserwerkstatt eingesetzt. Sie erfüllen aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften unterschiedliche Funktionen. Die drei wichtigsten sind die Komplexierung von Calcium-Ionen, die Dispergierwirkung und die Reaktion mit den Proteinen der Hautsubstanz. Sie sollen im folgenden näher beschrieben werden.

### 1. Calcium-Komplexierung

Wasserlösliche Polyphosphate, vor allem Natrium-Polyphosphate, werden beim Auflösen dissoziiert und bilden Polyanionen. Sie haben die Fähigkeit mit mehrwertigen Kationen wie z. B.  $Ca^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  Komplexverbindungen nach folgendem Schema zu bilden:

Bedeutung hat diese Eigenschaft vor allem in der Weiche. Durch Bindung von Calcium-Ionen wird das Wasser enthärtet, wodurch eine bessere Rehydratation der Haut ermöglicht wird. Darüberhinaus wird

das Ablösen von Schmutzresten erleichtert. Da Calcium-Ionen auch eine Rolle bei der Blutgerinnung spielen, wird durch deren Komplexierung außerdem noch die Entfernung von Blutflecken verbessert.

## 2. Dispergierwirkung

Die Dispergiereigenschaft von Polyphosphaten wird im Äscherprozess genutzt. Bei der Herstellung der Kalksuspension werden die Polyphosphat-Anionen an der Oberfläche der Kalkteilchen adsorbiert. Sie bewirken, dass sich keine Agglomerate bilden und der Kalk in Schwebelage gehalten wird. Der Mechanismus der Dispergierung wird in folgendem Schaubild verdeutlicht:

Die Vorteile der feinen Verteilung der Kalkpartikel sind damit verbunden, dass aufgrund der größeren Oberfläche die Äscherwirkung effektiver ist und sogar Partikel in die Hautoberfläche diffundieren können. Zusätzlich verhindert der Dispergiereffekt, dass sich Kalkablagerungen auf der Hautoberfläche bilden können.

### Abbildung 1, 2 und 3

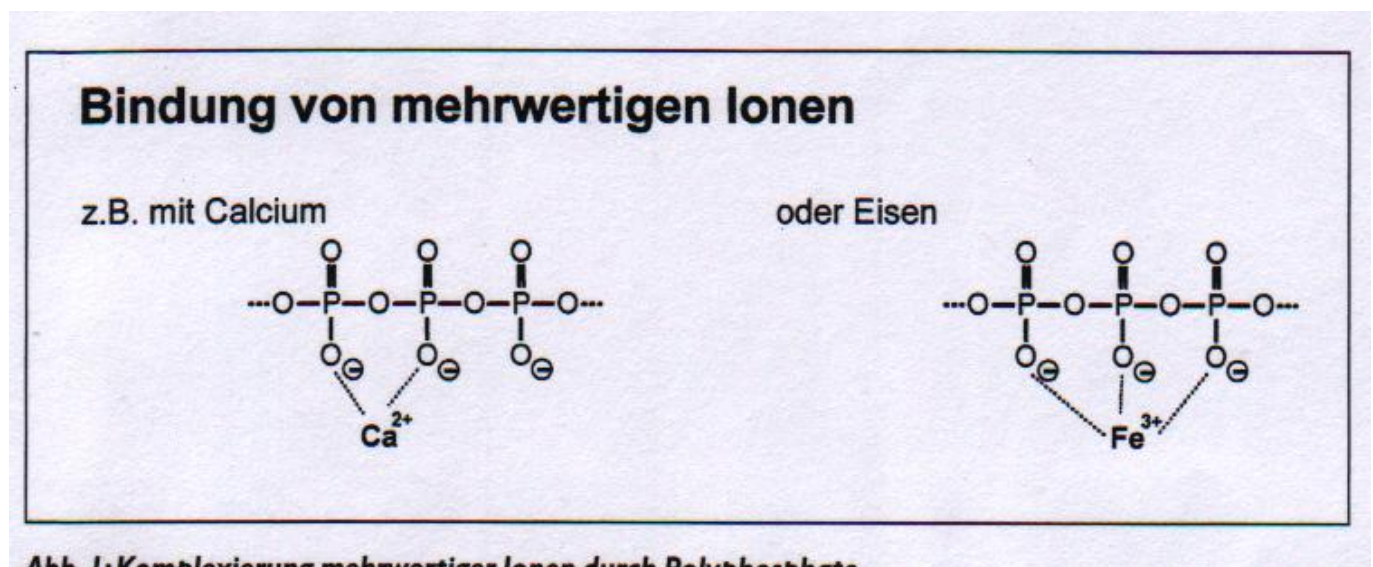


Abb. 1: Komplexierung mehrwertiger Ionen durch Polyphosphate

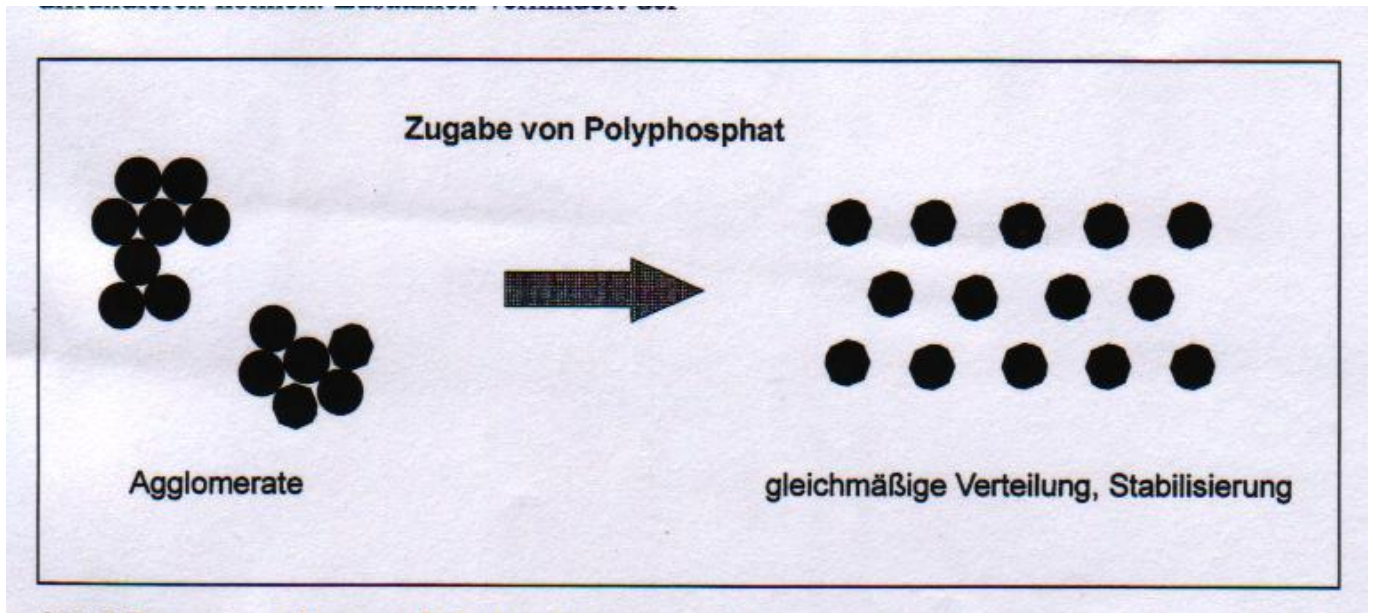


Abb. 2. Dispergierwirkung von Polyphosphaten

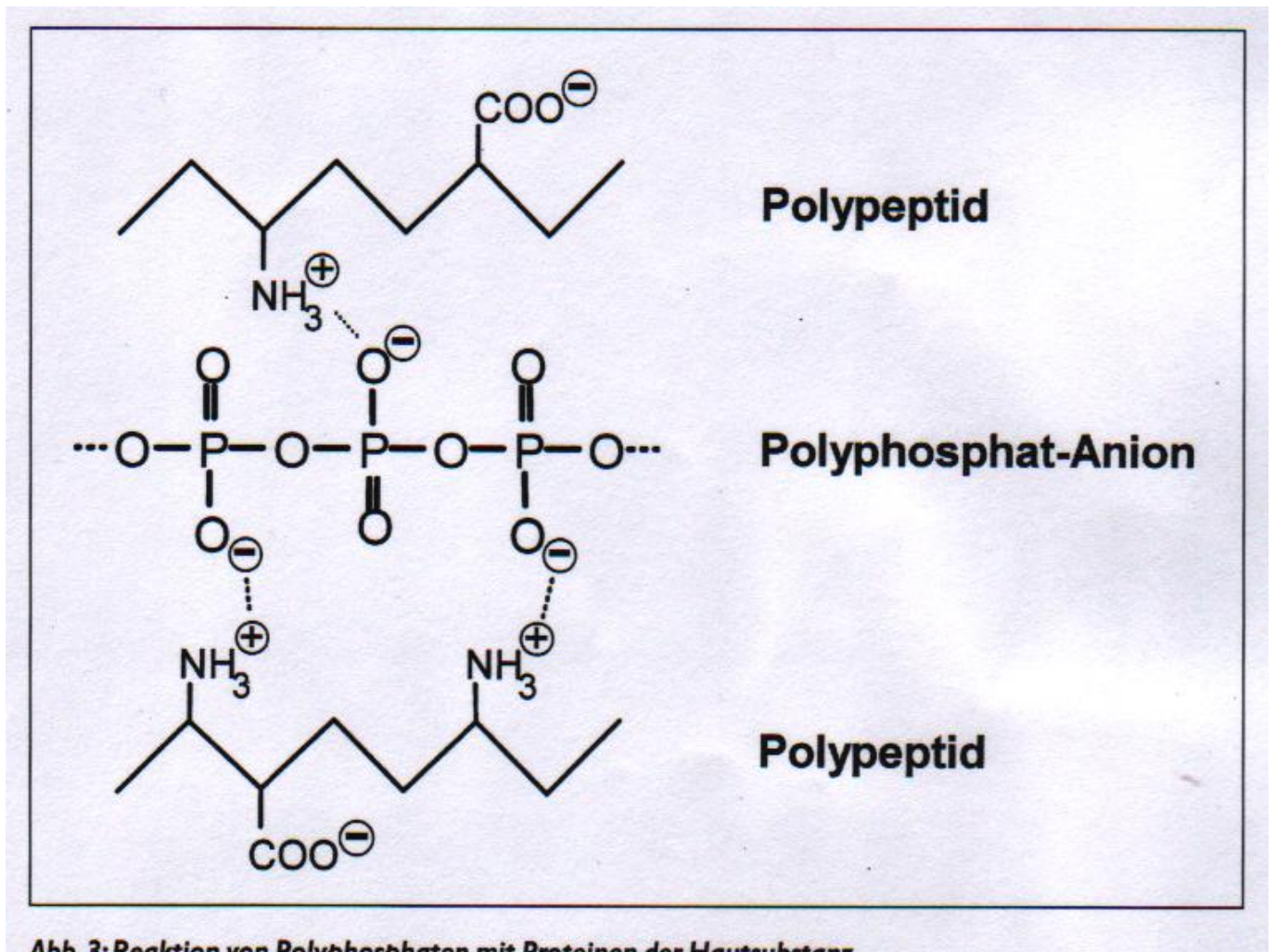


Abb. 3: Reaktion von Polyphosphaten mit Proteinen der Hautsubstanz

Abb. 3: Reaktionen von Polyphosphaten mit Proteinen der Hautsubstanz



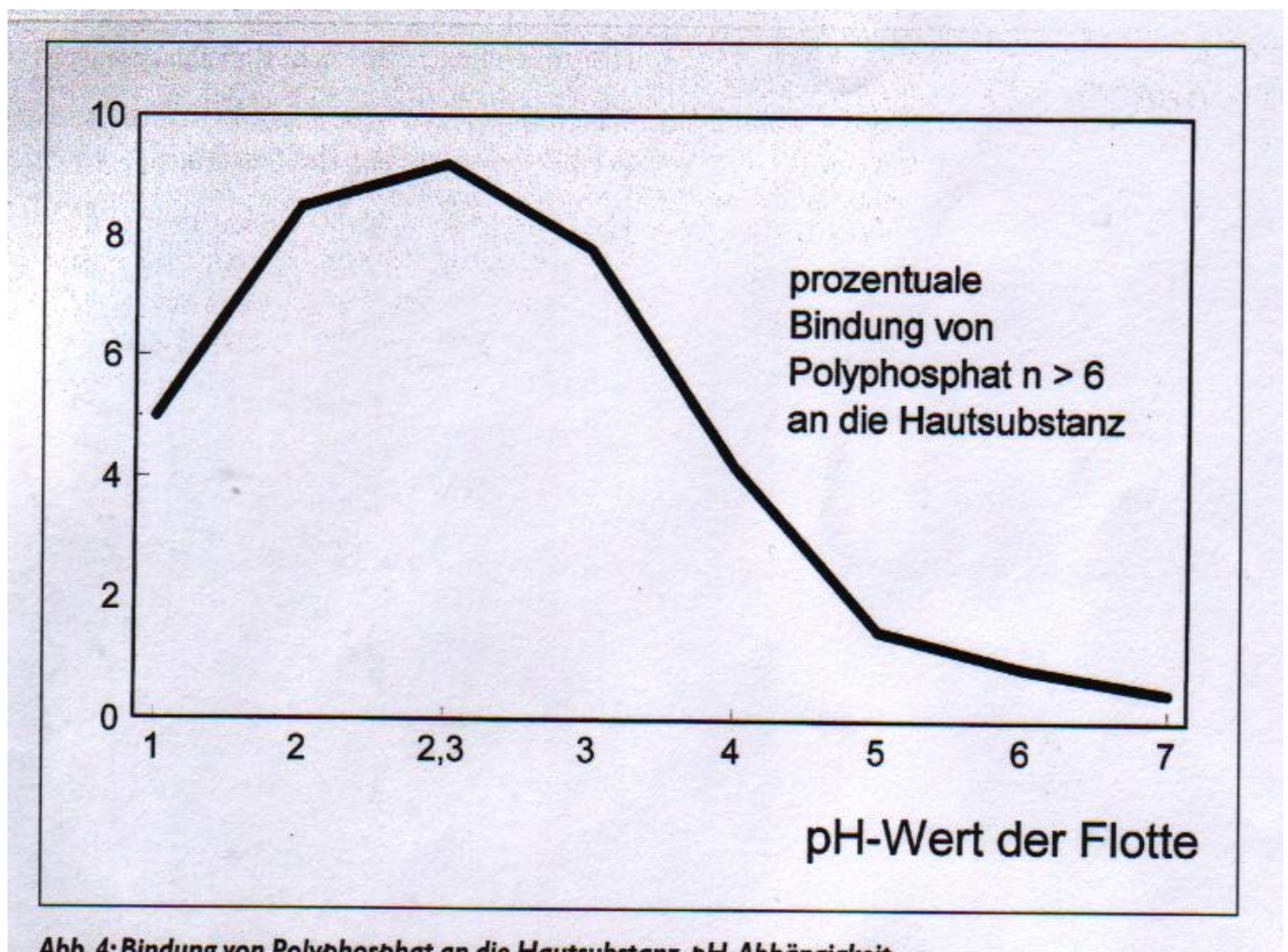
### 3. Reaktionen mit der Hautsubstanz

Die Polyphosphate wirken nicht ausschließlich auf zugegebene Gerbereihilfsmittel oder auf Störionen, die mit dem Prozesswasser eingetragen werden, sondern reagieren auch mit den Proteinen des Kollagens nach folgendem Schema:

Es tritt eine ähnliche Verknüpfung der Polypeptidketten ein, wie sie von Gerbstoffen bekannt ist. Chemisch betrachtet, kann man durchaus von einem Gerbvorgang sprechen. Aus ledertechnischer Sicht ist es eher eine leichte Gerbung mit folgenden Merkmalen:

- Verbesserung der Widerstandsfähigkeit
- keine Säureschwellung
- Ansteigen der Schrumpfungstemperatur
- Bildung eines dichteren Narbens
- Erhöhung der Festigkeit

#### Abbildung 4



#### Abb. 4 Bindung von Polyphosphat an die Hautsubstanz, pH-Abhängigkeit

Zudem ist dieser Vorgang, gemessen an der Bindung des Polyphosphats an die Hautsubstanz,

abhängig vom pH-Wert des Mediums. Abbildung 4 zeigt, unter welchen Bedingungen Polyphosphat gebunden wird.

Diese Wirkung macht man sich in der Vorgerbung zunutze, wobei vorwiegend langkettige Polyphosphate mit saurem Charakter eingesetzt werden.

Im Hinblick auf die durchgeführte Untersuchung vermuteten wir, daß sich diese Abhängigkeit auch in den einzelnen Prozessstufen zeigt. Überraschenderweise konnte aber beobachtet werden, daß bei kleinen Einsatzmengen mehr Polyphosphat gebunden wird als ursprünglich erwartet. Offensichtlich ist die Affinität der Haut gegenüber den Polyphosphaten so hoch, dass unterhalb eines Konzentrationsschwellenwertes fast die gesamte Additivmenge gebunden wird.

## Versuchsdurchführung

In die Standardarbeitsweise des Lederinstitutes Gerberschule Reutlingen zur Herstellung von Rindbox wurde in einigen Teilarbeitsgängen durch Zugabe entsprechender Handelsprodukte eine definierte Menge an Polyphosphaten eingebracht. Die Restflotte dieser Teilprozesse, sowie nachfolgende Restflotten wurden auf Ihren  $P_2O_5$ -Gehalt untersucht. Dies wurde nach üblichem Aufschluss der unfiltrierten Flottenproben photometrisch vorgenommen.

Da pro Partie nur in einem einzigen Teilschritt Polyphosphat zugesetzt wurde, war es möglich, über mehrere Restflotten hinweg den Verbleib der Phosphate zu verfolgen. Als Probenmenge wurde jeweils 11 entnommen. Der Zeitpunkt der Probennahme wurde in den Arbeitsprotokollen vermerkt, er lag in der Regel am Ende der Reaktionszeit. In Tabelle 1 sind die Arbeitsgänge und die eingesetzten Produkte nach Art und Menge, sowie die weiteren Restflotten aufgelistet, aus denen Proben entnommen wurden.

### Versuch 1

2 g/l GERMOL in der Weiche

Probe: 1/1 Restflotte Weiche

1/2 Restflotte Äscher

1/3 Waschflotte nach dem Äscher

1/4 Restflotte Beize

1/5 Waschflotte nach der Beize

1/6 Restflotte Chromgerbung

### Versuch 2

0,2 % CORIAGEN CRH im Äscher

Probe: 2/1 Restflotte Äscher

2/2 Waschflotte nach dem Äscher

2/3 Restflotte Beize

2/4 Waschflotte nach der Beize

2/5 Restflotte Chromgerbung

### **Versuch 3**

0,1 % CORIAGEN CRH in die 3. Waschflotte

Probe: 3/1 Restflotte 3. Waschen nach dem Äscher

3/2 Restflotte Beize

3/3 Waschflotte nach der Beize

3/4 Restflotte Chromgerbung

### **Versuch 4**

2% CORIAGEN V in Vorgerbung für veget. Gerbung

Probe: 4/1 Restflotte Coriagenbad

4/2 Restflotte synth. Vorgerbung

### **Versuch 5**

1% CORIAGEN CRH in Nachgerbung

Probe: 5/1 Restflotte Neutralisation vor Coriagenzugabe

5/2 Restflotte Nachgerbung, Färbung Luganilblau

5/3 Restflotte nach dem Absäuern

## **Abbildung 5:**

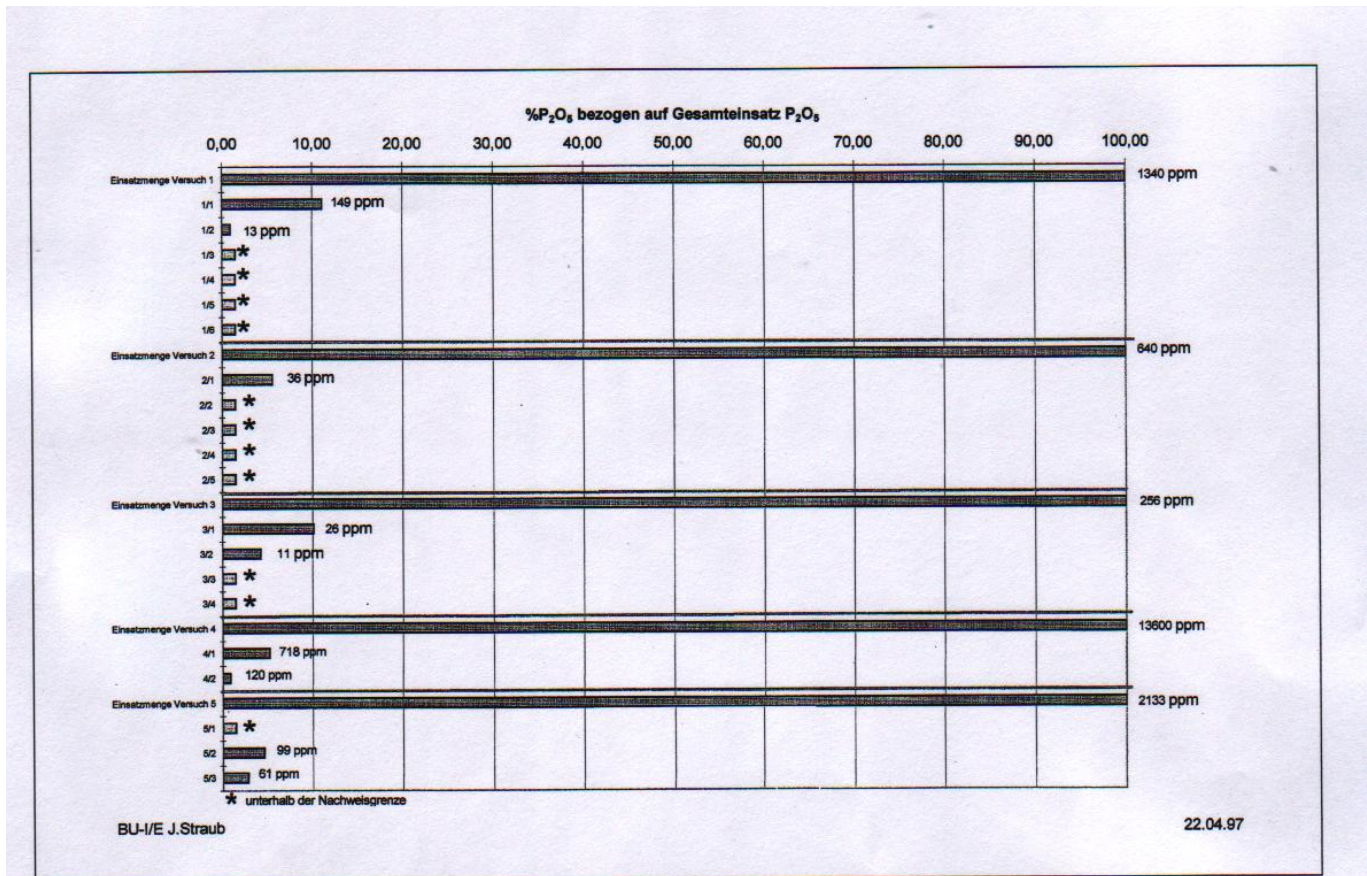


Abb. 5: Einsatzmengen von Polyphosphaten und  $P_2O_5$ -Konzentrationen in den Restflotten (hellrote Balkenwerte =  $P_2O_5$ -Werte unterhalb der Nachweisgrenze).

**Abb.5: Einsatzmengen von Polyphosphaten und  $P_2O_5$ -Konzentrationen in den Restflotten (hellrote Balkenwerte= $P_2O_5$ -Werte unterhalb der Nachweisgrenze)**

## Ergebnisse und Diskussion

Die in den Flottenproben ermittelten  $P_2O_5$ -Gehalte sind in Abbildung 5 dargestellt. Dabei ist die jeweilige Einsatzmenge auf die Wassermenge bezogen als 100 % gesetzt worden. So ergibt sich in der Weiche eine Konzentration in der Flotte von 1340 ppm, die nach Ablauf der gesamten Weichdauer auf 149 ppm absinkt. Das entspricht 11,2 % der Konzentration unmittelbar nach Zugabe und Auflösen des Produktes Germol.

In den Häuten und im anhaftenden Wasser an den Oberflächen wurde ein Teil dieser 149 ppm in den nächsten Prozess, den Äscher, verschleppt. Am Ende des Äschers ergab sich in dieser Restflotte noch ein Gehalt von 13 ppm oder 0,95% der ursprünglichen Konzentration.

In darauffolgenden Waschwasser war der  $P_2O_5$ -Gehalt bereits unter die Nachweisgrenze gesunken und auch zu einem späteren Zeitpunkt blieben die Phosphatgehalte unter der Nachweisgrenze trotz erheblicher pH-Verschiebungen.

Die Aufnahme von nahezu 90 % der eingesetzten  $P_2O_5$ -Mengen in der Weiche weist auf eine intensive Reaktion mit der nativen Haut im neutralen pH-Bereich bei Temperaturen um 25 °C hin. Die übliche Angebotsmenge von 2 g Germol pro 1 Weichflotte erweist sich als ausreichend, ohne Überangebot.

In Versuch 2 wurde 2 % Coriagen CR11 - bezogen auf das Gewicht der grüntfleischten Häute - der Äscherflotte zugegeben mit der Absicht, die Kalksuspension länger in Schwebelage zu halten und so eine

gleichmäßigere Wirkung zu erzielen. Setzt man auch hier die Eingangskonzentration von 640 ppm = 100 % ein, so enthält die Äscher-Restflotte am nächsten Morgen nur noch 36 ppm oder 5,7 % der ursprünglichen Konzentration. Bereits die erste Waschflotte nach dem Äscher lag unter der Nachweisgrenze für  $P_2O_5$ . Hier war entweder die Verdünnung so groß oder die Bindung wurde durch die Waschflotte so gesteigert, dass auch in den folgenden Restflotten kein  $P_2O_5$  mehr nachgewiesen werden konnte.

In Versuch 3 wurde der letzten Waschflotte nach dem Äscher 0,1 % Coriagen CR II zugesetzt, um die Bildung von Kalkschatten durch  $CaCO_3$  an der Blößenoberfläche zu verhindern. Bei einer Anfangskonzentration von 256 ppm = 100 % zeigt dieses Washwasser nach nur 20 Minuten eine Abnahme auf 26 ppm oder 10,2 %. In der Restflotte der Beize wurden noch 11 ppm oder 4,3 % der eingesetzten Menge gefunden. Hier war bei pH ca. 8 und 30-35 °C die Bindung nicht so ausgeprägt wie im Äscher bei pH 12,5, jedoch war bereits im Washwasser nach der Beize der  $P_2O_5$ -Gehalt unter der Nachweisgrenze. Auch unter diesen Bedingungen konnte eine sehr gute Auszehrung festgestellt werden.

Versuch 4 zeigt den Einsatz von 2 % Coriagen V neu zur Stabilisierung der Blöße vor der pflanzlich / synthetischen Gerbung in einem beschleunigten ruhenden Gerbsystem. Nach Zusatz des Polyphosphates wurde durch Zugabe von Schwefelsäure in mehreren Anteilen der pH-Wert von ca. 8 auf 4,5 abgesenkt. Damit sollte eine gute Bindung unterstützt werden.

Bei einer Anfangskonzentration von 13.600 ppm = 100 % wurden am nächsten Morgen noch 718 ppm oder 5,3 % der Anfangskonzentration gefunden. In der Restflotte der synthetischen Vorgerbung, durchgeführt in 300 % neuer Flotte, fanden sich 120 ppm oder 0,9 % der eingesetzten  $P_2O_5$ -Menge. Dies darf als sehr gute Auszehrung angesehen werden. Die Einsatzmenge von 2,0 % wird gerechtfertigt.

In Versuch 5 wurde 1 % Coriagen CR II in der Nachgerbung von Chromleder eingesetzt, um die Diffusion der Nachgerbstoffe zu fördern und so zur Egalität beizutragen. Zur Kontrolle wurde die Flottenprobe 5/1 unmittelbar vor Zugabe des Polyphosphates entnommen. Das Ergebnis „unter der Nachweisgrenze,“ sichert die folgenden Messungen ab. In der Restflotte von Nachgerbung und Färbung war der Anfangsgehalt von 2.133 ppm = 100 % schon auf 99 ppm oder 4,7 % gesunken. Das Absäuern dieser Flotte auf pH 3,8 ergab eine Verminderung auf 61 ppm oder 2,8 % des Anfangswertes und somit eine sehr hohe Auszehrung.

## Schlussfolgerung

Durch die hier beschriebenen Versuche und ihre systematische Auswertung konnten Zahlenwerte für die Auszehrung polyphosphathaltiger Flotten in der Lederherstellung aufgestellt und gesichert werden.

Die hohe Auszehrung unter sehr verschiedenen Bedingungen zeigt, daß bei Einsatz von Polyphosphaten als Gerbereihilfsmittel der Phosphateintrag in das Abwasser einer Lederfabrik relativ gering ist.



## Danksagung

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche und Umsetzung der Ergebnisse sei an dieser Stelle den Herren Thomas Schauwecker, Jürgen Sträub (beide BK Giulini Chemie) und Herrn Werner Herrmann (Lederinstitut Gerberschule Reutlingen) recht herzlich gedankt.

## Literatur:

1. Autorenkollektiv, Phosphat-Symposium, Sonderdruck Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen 1956.
  2. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim 1991.
  3. Rieß, C: Die Verwendung polymerer Phosphate bei der Chromlederherstellung, Das Leder, 1954, 211.
- 

## Veröffentlichung:

G. Moog, T. Staffel, Die Bindung von Polyphosphaten, Leder + Häutemarkt 49, 5/1997, Nr. 9, S. 10-14

---

## Kategorien:

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

---

## Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

## Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](https://lederpedia.de) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

*Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie*

---

From:

<https://lederpedia.de/> - **Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon**

Permanent link:

[https://lederpedia.de/veroeffentlichungen/die\\_bindung\\_von\\_polyphosphaten\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1997](https://lederpedia.de/veroeffentlichungen/die_bindung_von_polyphosphaten_aus_dem_jahre_1997)

Last update: **2019/05/09 13:56**

