

上海市治理三废技术小丛书

重革“无浴”鞣制新工艺

上海益民制革厂



上海人民出版社

《上海市治理三废技术小丛书》之十

重革“无浴”鞣制新工艺

上海益民制革厂

上海人民出版社

《上海市治理三废技术小丛书》之十

重革“无浴”鞣制新工艺

上海益民制革厂

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1 字数 17,000

1975年10月第1版 1975年10月第1次印刷

统一书号: 15171·204 定价: 0.08 元

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

治理三废,保护环境,造福人民

——丛书出版说明——

党中央、毛主席历来十分重视环境保护的工作,谆谆教导我们,在进行经济建设的同时,要充分注意环境的保护和改善,要开展综合利用,并为我们制订了:“全面规划,合理布局,综合利用,化害为利,依靠群众,大家动手,保护环境,造福人民”的方针。

在资本主义国家中,生产处于无政府状态,资本家为了追逐高额利润,不顾人民死活,任意破坏自然资源,肆意排放“三废”,污染环境,对人类和自然界带来了极大的危害。因此,在资本主义社会,尤其是在一些号称发达的帝国主义和社会帝国主义国家,环境污染已成为严重公害和无法根治之症。城市毒雾重重,江湖污浊秽臭,土地浸蚀荒芜,海岸油渍层层,人民健康和生命受到严重威胁。革命导师恩格斯早就指出:“要消灭这种新的恶性循环,要消灭这个不断重新产生的现代工业的矛盾,又只有消灭工业的资本主义性质才有可能”。(恩格斯:《反杜林论》)

我们是无产阶级专政的社会主义国家,国家利益同人民的利益在根本上是一致的,工业发展是在统一的国家计划下进行的。这就为防止和消除工业三废污染,保护和改善环境,提供了优越的条件。上海自解放以来,在毛主席的革命路线指引下,工业迅猛发展,而环境的保护工作也越来越得到各方面的重视。伟大的无产阶级文化大革命和批林整风、批林批孔运动使蕴藏在群众中的极大的社会主义积极性得到了进一步的发挥。在工业生产大发展的同时,积极搞好环境保护,这不仅是一项重要的政

治任务，也是一项为子孙后代造福的大事。

抓治理三废工作，首先要抓两个阶级、两条路线、两种思想的斗争。刘少奇、林彪一伙的反革命修正主义路线在工业企业中的流毒必须继续批判。在刘少奇、林彪一伙贩卖的“利润挂帅”、“爬行主义”“洋奴哲学”、“上智下愚”等影响下，少数部门和单位的三废治理工作受到了阻碍。我们必须坚持不懈地开展群众性的革命大批判，坚决相信广大劳动人民有无穷的智慧和力量，贯彻执行中央关于保护和改善环境的方针，就一定能把治理三废工作卓有成效地开展起来。

大搞综合利用是消除三废污染的积极措施，要大搞技术革新和技术革命，改革工艺，改进设备，化被动为主动，化不利为有利，尽可能把三废消灭在生产过程之中。这就要求我们深入发动群众，认真调查研究，大胆设想，勇于实践。现代工业的发展过程，就是人类不断认识、改造自然界的过程。对于三废的治理，只有我们暂时还没有能掌握和解决的问题，而决不存在我们无法解决的问题。只要我们坚定信心，发动群众，刻苦钻研和不断实践，就一定能够克服种种困难，在治理三废和保护环境这条战线上，夺取一个又一个的胜利。

近年来，在中共上海市委的正确领导下，上海市工交、卫生、科研等有关单位在治理三废方面取得了一些经验。为了配合这一工作的开展，及时传播一些成功的经验，起到宣传、推广和交流的效果，我社在有关部门的支持下，组织出版这一套《上海市治理三废技术小丛书》。在这套书中，有的是专题性的经验，有的是综合性的经验；有的是一个单位写的，有的是多个单位经验的汇编。我们希望广大的工农兵和科技人员对我们的工作不断提出宝贵意见，使这一套丛书能够出好。

一九七四年八月

前 言

在毛主席无产阶级革命路线指引下，我国社会主义建设事业欣欣向荣，突飞猛进。制革行业与其它各行各业一样，也有了很大发展。随着制革生产的迅速发展，工厂排放的废水也会相应增加，让这些废水任意泛滥，就要危害人民健康，影响工农联盟，阻碍多快好省地建设社会主义。我国是社会主义国家，认真做好“三废”治理工作，是我们区别于资本主义制度的一个重要标志，做好这项工作，对于巩固无产阶级专政，建设社会主义具有重大的意义。

经过无产阶级文化大革命和批林批孔运动，我厂重革生产产量翻了一番，然而废水相应地增加了许多，尤其是鞣制工序中有色有害废水增加了一倍。如对这些废水放任自流，排入江河，势必污染水质，危及人民的健康。去年，在学习了上级领导有关指示以后，我们认识到搞不搞“三废”治理，不单纯是个技术问题和经济问题，而是一个路线问题，是一个关系到能不能巩固无产阶级专政的大问题；社会主义的企业，必须对人民的健康负责。有了这个认识，在厂党总支领导下，我们发动群众，依靠群众，联系“三废”治理中两条路线斗争的实际，狠批林彪效法孔老二“克己复礼”的反动纲领，决心贯彻中央关于保护和改善环境的方针，打一场治理“三废”的人民战争。

为了从根本上消除重革鞣制的废栲水问题，我们组织了“三结合”攻关小组，认真学习了毛主席的光辉著作《矛盾论》，用毛泽东思想指导“三废”治理工作。我们从改革工艺着手，采用

“无浴”鞣制新工艺，将废栲水消灭在生产过程之中。过程中，党总支两名领导干部自始至终和群众一起搞试验题就在现场及时解决，广大工人和技术人员，为了使“无新工艺早日上马，从根本上消除废栲水，发扬了“星期日”精神，星期天也坚持搞试验。在兄弟单位的大力协全厂职工的积极配合和共同努力下，经过五个多月的奋“无浴”鞣制新工艺获得了成功，并于去年十一月初全生产。半年来的投产实践证明，新工艺完全可靠，产品质量提高，该工艺既能生产黄牛、水牛皮革，同时也能生产猪化指标一般均能达到部颁标准（见附录一）。其最大特节约栲胶的情况下，能提高成革的鞣制系数。

重革“无浴”鞣制新工艺投产后，不仅基本上消灭了害的废栲水，而且大大减轻了劳动强度，提高了劳动生变了重革生产的落后面貌。

在战三废战斗中，我们发动群众，调查研究，大胆设实践，取得了较好的效果。但是我们的工作距离党和求还相差很远，还要继续努力，搞好这方面的工作。

本书就“无浴”鞣制的机理，控制条件，操作工艺和等作一简要的介绍，供兄弟单位参考。由于我们水平有不多，如有错误缺点，深望同志们批评指正。

目 录

言

植物鞣“无浴”快速鞣制机理	1
影响“无浴”鞣制的因素	4
“无浴”鞣制工艺	9
“无浴”鞣制注意事项	10
新、老工艺经济效果对比	11
重革生产废水处理方向	12
一: “无浴”鞣制成品理化指标	12
二: 黄牛底革、水牛皮革、轮带革、油仁革 准备工艺	13
浸水工艺	13
酶法脱毛工艺	15
三: 黄牛底革、水牛皮革、轮带革、油仁革 整理工艺	17

一、植物鞣“无浴”快速鞣制机理

重革植物鞣制的过程是用复杂的有机鞣质使皮变成革的过程。鞣革过程分为二个阶段进行,先是鞣质扩散进入裸皮内,然后与胶原的内部表面发生热力学吸附作用、胶体的凝结作用和

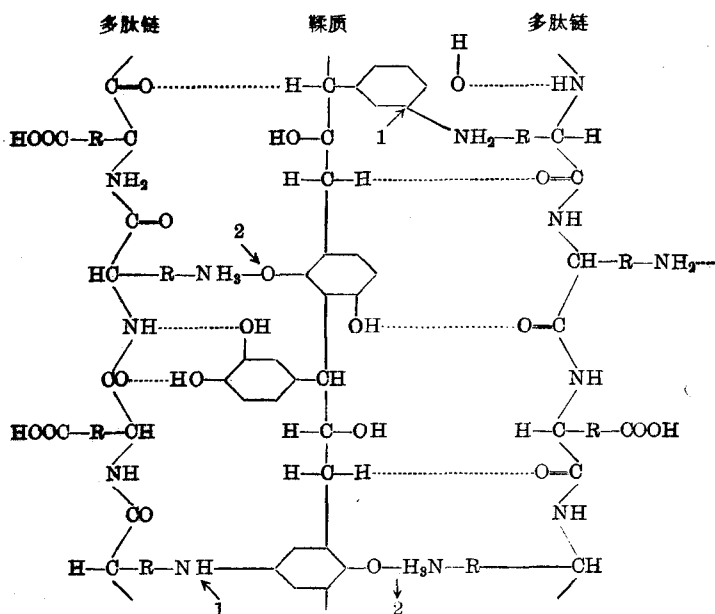


图1 鞣质与多肽链结合形式

图上箭号表示:

1—鞣质和多肽链以共价键结合的形式;

2—鞣质和多肽链以电价键结合的形式;

虚线表示鞣质和胶原多肽链间的氢键结合。

化学的主价和副价结合作用。鞣质与胶原的多肽链以共价键、电价键和氢键等形式结合(见图1),而使皮变成革。

根据植物鞣剂与胶原结合的这个理论,为了加速重革鞣制速度,缩短冗长的生产周期,能从两方面着手:

1. 提高鞣质渗入裸皮的渗透速度。
2. 增加鞣质与胶原的结合。

提高渗透速度和增加鞣质结合,是整个鞣制过程中的一对主要矛盾,它的存在和发展,规定或影响着其他矛盾的存在和发展。然而,在鞣制过程发展的二个阶段中,每个阶段只有其中一个主要矛盾起着决定性作用。随着过程的发展,矛盾就会发生转化。矛盾的主要方面逐渐转化为非主要方面,而矛盾的非主要方面则转化为主要方面。矛盾的这种转化,促使事物的性质发生变化。在鞣制的初期,鞣质与裸皮一开始接触,加速渗透的过程是矛盾的主要方面,增加结合的过程是矛盾的非主要方面。随着时间的增长,鞣质不断渗入裸皮的深处,进而与胶原的官能团相结合,这时,增加结合就成了矛盾的主要方面,加速渗透则成了矛盾的非主要方面。在实际生产过程中,渗透与结合是相互依赖、相互影响的。鞣质渗透速度加快,鞣质与裸皮的结合量就会自然地增加,由于结合量的提高,鞣质被裸皮吸着,自由扩散的许多鞣质微粒逐渐减少,渗透速度也就相应降低。因此,不能孤立地看渗透与结合的作用,也不能单独地看影响它们的因素。基于这一基本认识,进一步分析提高鞣质渗入裸皮的速度的因素(增加鞣液浓度,对裸皮进行预处理,加强机械作用,改变鞣液的pH值)和增加鞣质与胶原的结合的因素(鞣剂的性质,鞣质的浓度,操作液的温度和pH值),就不难得出经过某种特殊预处理的裸皮,采用高浓度的鞣液是达到快速鞣制目的的关键。采用高浓度鞣液鞣制,规定了在鞣制全过程中,必须施以强

烈的(不是过分的)机械作用,较快地提高鞣制过程的温度。在鞣制中赋予一定的 pH 值,在鞣制的各个不同阶段,选用不同性质的鞣剂。

采用高浓度鞣剂鞣制机理在于:

裸皮经过浸酸预处理,除去了大部分酸溶性纤维间质,扩大了纤维与纤维间的空隙;同时使胶原纤维分离,胶原纤维的官能基团进一步暴露,这样,既有助于鞣质的渗透,也能增加鞣质与皮的结合。但是,虽然浸酸裸皮可以达到适应高浓度鞣剂的鞣制需要,可惜这种方法制成的革,无论是外观,或者是内在质量(化学和物理-机械性能)的某些方面,都达不到规定标准的质量要求。为此还需要补充一个特殊的预处理——去酸。

用硫代硫酸钠去酸之后的裸皮,不仅具有与高浓度鞣剂鞣制相适应的酸碱值,而且由于裸皮中含有一定数量的胶体硫,它能给予成革粒面细致,色泽浅淡,富有弹性等特点,为后工序的鞣制和保证产品的质量起到了特殊的效果。

在鞣制过程中,由于植物鞣质具有无限溶解的特性,在高浓度情况下,鞣质的扩散速度随其溶液浓度的增加而增加,所以高浓度的鞣液可以加速鞣制过程,这是一方面。另一方面,在高浓度情况下,鞣质的动电位差(ζ 电位)明显下降,鞣液的电导率 ρ 显著增加,而动电位差 ζ 与电导率 ρ 都与鞣液的收敛性有一定的关系。试验表明:在干物质为 270 克/升的鞣液中,鞣质动电位差 ζ 明显下降,鞣液的收敛性大大减弱,鞣质与皮质的结合作用不剧烈,在皮表面上不形成过鞣,而能迅速透入裸皮,进行正常的结合。鞣液的电导率 ρ 随鞣液浓度的增加而增加。由于电导率 ρ 的大小,一般能说明鞣液的纯度,当电导率 ρ 大时,鞣液的纯度低,收敛性弱,即非鞣质的活度相对的加强,在鞣制过程中,非鞣质的透入速度比鞣质快。首先透入皮内和蛋白质

的氨基结合,随着时间的增加,鞣质微粒也透入皮内,并且取代非鞣质所占据的位置而与氨基结合,从而有效地避免了鞣质与皮结合过快而造成皮表面过鞣的现象,达到速鞣目的。

二、影响“无浴”鞣制的因素

1. 预处理

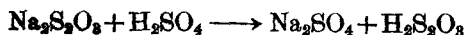
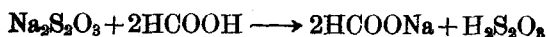
鞣前预处理对鞣制过程和成革质量都有很大影响。“无浴”鞣制对预处理的方法也有一定的要求。如果预处理不当,就会影响鞣制过程的顺利进行和产生革面发粗,“外熟内生”(表面过鞣)等质量问题。为了达到较理想的预处理,曾采用浸醛-去醛、浸芒硝、浸酸-去酸三种预处理作对比,效果见表1。

表 1

项 目	浸醛-去醛	浸 芒 硝	浸酸-去酸
鞣制速度	慢	一般	快
革 面	粗	细致,有反拷	细致
切 口	生心	枯燥	良好
革 身	偏硬	偏松	丰满

由表1可见,三种预处理以浸酸-去酸预处理为最佳。

浸酸的作用在于除去酸溶性纤维间质,分离胶原纤维,改变裸皮电化学性质。所有这些对植物鞣快速鞣制都是十分必要的。用有机酸浸酸比无机酸浸酸要好。单用无机酸也可以。浸酸后的去酸有很多方法,但以硫代硫酸钠去酸为好,它按下式去酸:



硫代硫酸钠去酸后,生成胶体硫S和产生 SO_2 。S有轻微的鞣制作用。S存积在皮纤维间,能给予成革以弹性,能对鞣质的结合起缓冲作用。 SO_2 能调节鞣液的酸碱值,对鞣质有漂白作用,使成革色泽浅淡。所以,我们认为硫代硫酸钠是一种良好的去酸剂,它对成革有特殊的作用。

2. 鞣液的浓度

在“无浴”鞣制过程中,有必要加入适量的水。如果开始鞣制时不加水,将粉状栲胶直接加入转鼓进行鞣制,结果粉状栲胶吸收裸皮中少量水份,粘度极大,成糊状物依附在皮表面上,影响鞣液渗透和结合,造成鞣制速度减慢,成革板硬,粒面粗皱。在鞣制中,使用适量的水,不断降低栲胶粘度,不仅有利于渗透和结合,而且能够加速鞣制,使成革粒面变细,身骨丰满。根据“无浴”鞣制的机理,所用水量必须保证鞣液的干物质不低于270克/升,不能因为要防止粘度过高而加过量的水,以致一种倾向掩盖了另一种倾向,造成不是“表面过鞣”,就是不必要地延长鞣制时间。

3. 鞣液的性质和配比

鞣液的本性由鞣质的分散度、鞣质的收敛性、纯度与非鞣质的含量等所决定的。鞣质在鞣液中的分散度不同,微粒大小不一。分散度大的鞣质渗透速度快,与皮结合力小。分散度小的鞣质渗透速度慢,与皮结合力强。收敛性大的鞣质与皮结合力强,结合量大。收敛性小的鞣质与皮结合力弱,结合量小。非鞣质由于粒子小,能迅速透入皮中,使皮纤维中的空隙增大,能为后的大分子鞣质的渗透和结合开创条件。为要达到成革粒面细致,色泽浅淡,革面清晰,身骨丰满等目的,就得选用以不同配比组成的不同性质的栲胶。在来源多、质量好的几种栲胶中,落叶松栲胶纯度较低,收敛性较弱,颜色较浅;橡碗栲胶纯度高,收

敛性强,颜色深;柚柑栲胶的纯度、收敛性、颜色,介于两者之间。因此,在鞣制时,先加落叶松栲胶,后加柚柑栲胶,再加橡碗栲胶是合适的。但是无论选用何种国产栲胶,它们都应该是冷水栲。即事先用2.5~3.5%亚硫酸钠处理过的(一般栲胶厂已经处理)、在冷水中能很快溶解的粉状栲胶。选用上述三种栲胶,以如下配比,效果较好。

落叶松栲胶(含量53~58%)用皮重5~7%

柚柑栲胶(含量65%±)用皮重30~33%

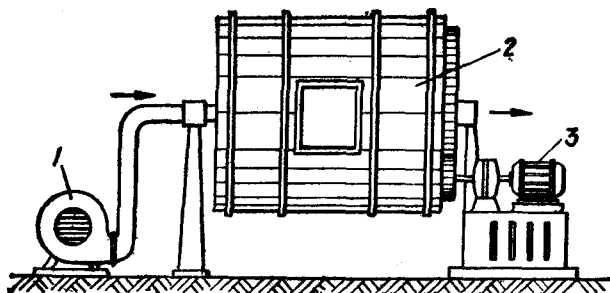
橡碗栲胶(含量68%±)用皮重5%

4. 温度

温度对皮革制造过程中加快鞣质渗透速度,增加鞣质与胶原的结合都是一个重要因素。增加温度,鞣质在鞣液中产生高度分散作用,微粒变小,粘度降低,促使鞣质迅速透入裸皮中。与此同时,鞣质被裸皮的吸收及结合的速度,随着温度的升高而增加,低温时增大得慢,高温时增大得多。因此,在鞣制过程中适当地提高温度,可以加快鞣制速度。在鞣制时,鼓内温度不应超过生皮纤维的收缩温度,一般控制在35~40℃范围内。超过这个范围,就有可能引起裸皮的收缩而影响成革的质量。但是在“无浴”鞣制情况下,鞣制是在短时间内完成的。由于采用的是连续转动的方法,皮与转鼓不断摩擦,温度上升很快,要是在整个鞣制过程中,不采取降温措施,温度就会不可避免地超过40℃,为了控制操作温度,保证产品质量,必须采取降温措施。这个措施可以通过鼓风装置来实现(见图2)。风由转鼓轴孔的一端进入,另一端排出。当温度超过规定范围时,立即启动鼓风机降温。

5. pH值

鞣液的pH值无论对鞣质的渗透速度或是对鞣质与皮质的



箭头表示进风出风方向。

图 2

1—鼓风机；2—转鼓；3—电动机

结合都有很大的影响。当提高鞣液 pH 值时，鞣质的微粒变小，于是渗透速度增加。同时，使鞣质微粒的负电荷增加，引起裸皮的正电荷减少，使裸皮和鞣质的结合降低。这就是说，提高鞣液 pH 值，有利于鞣质的渗透，不利于鞣质与皮质的结合。这就需要对具体情况作具体分析，不能生搬硬套 pH 值先高后低的公式，要学会全面地看问题，要结合实际，选择一个恰当的 pH 值范围。在“无浴”鞣制以前，裸皮经过浸酸-去酸预处理，pH 值在 8.0~8.2 之间。如果鞣制一开始采用过高的 pH 值，就会引起粒面收缩，造成粗面等质量问题。试验表明，“无浴”鞣制的 pH 值，以开始为 3.2~3.4，结束为 4.0 左右为宜。

6. 机械作用

鞣制中利用转动设备的机械作用，将增加鞣制的速度。因在转鼓中半制品被带上落下，有一定的位能使裸皮弯折，这种机械作用强迫鞣液进入裸皮的毛细管和纤维间的空隙内。当裸皮不断弯折和伸张时就产生象海绵一样的吸收和压出作用。机械作用还能进一步松散裸皮构造，使鞣质更容易地透入胶原内的结构中，因此采用转鼓鞣制，在很大程度上可以强化鞣透作用。

但是,采用通常转速为 13 转/分的转鼓鞣制,在“无浴”情况下,容易擦伤皮表面和造成革面粗糙,为此,必须减慢转鼓的转速,一般控制在 3~4 转/分为宜。在传动装置中,如能采用摆线针轮减速器,可以直接启动,节约用电,效果更好。

7. 旧栲水利用

新工艺投产后,老工艺留下来的旧栲水数量很大,必须加以利用。这些旧栲水浓度和 pH 值都不一致,而这两个因素对鞣革都有影响,使用时必须加以调节,否则将影响成革的质量。为此,我们对浸酸-去酸裸皮曾做过一些旧栲水利用对比试验,情况见表 2。

表 2

控制条件		编 号		
		1	2	3
旧栲水	用量	3 倍	1.5 倍	不用旧栲水
	浓度	40°BKr	40°BKr	
	pH 值	4.5±	3.0~3.2	
时间		1~1.5 小时	15 分钟	
质量情况		鞣质渗透慢,粒面粗,切口有生心	鞣质渗透快,粒面细,切口无生心	

试验表明以编号 2 较为理想。

综上所述,在“无浴”鞣制中,各个影响因素都有它们内在的联系,在这些复杂因素情形下,要善于分析研究,抓住问题的主要矛盾和实质所在,掌握所有条件的优缺点,以及相互影响关系,分清什么是主要的,什么是次要的,并且结合生产实际灵活应用,这样才能不断提高皮革鞣制速度,缩短生产周期,才能把