

天然纤维 清洁加工技术

赵欣 宋旭梅 曹向禹 编著

东北林业大学出版社

天然纤维清洁加工技术

赵 欣 宋旭梅 曹向禹 编著

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

天然纤维清洁加工技术/赵欣, 宋旭梅, 曹向禹编著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2004. 1

ISBN 7-81076-592-2

I. 天... II. ①赵... ②宋... ③曹... III. 天然纤维—加工—无污染技术 IV. TS 102

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 062495 号

责任编辑: 张红梅

封面设计: 彭 宇



NEFUP

天然纤维清洁加工技术

Tianran Xianwei Qingjie Jiagong Jishu

赵 欣 宋旭梅 曹向禹 编著

东北林业大学出版社出版发行
(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 850 × 1168 1/32 印张 9.625 字数 239 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 7-81076-592-2

TS·8 定价: 26.00 元

前 言

经过近半个世纪的努力，特别是在改革开放以来，中国皮革工业已发展成为一个较完整的工业体系。目前，全国有皮革企业1.6万家，其中：制革企业2300家，制鞋企业7200家，皮衣企业1700多家。毛皮及制品企业1200多家，皮箱企业523家，皮包企业1501家，年出口创汇200亿~300亿美元，稳居轻工行业出口创汇首位，传统皮革工业的发展虽然创造了显著的经济效益，但是未能有效地利用资源，产生的大量污染物造成了严重的环境污染，破坏了人类的生存环境。因此，随着人们对皮革产品使用性能要求的提高，以及环境保护法规的实施，对传统的皮革生产方法提出了新的挑战，切实可行的清洁工艺技术将是制革工程技术人员所面临的新课题，皮革工业污染必须进行治理，皮革工业必须走可持续发展的道路，这是毋庸置疑的。

为此，我们编写了《天然纤维清洁加工技术》一书。本书比较系统地阐述了原料皮的低污染储存、清洁脱毛工艺、清洁浸灰碱工艺、清洁脱灰技术、清洁脱脂工艺技术、清洁浸酸鞣制工艺、无污染染料与清洁染色加脂工艺、皮革固体废弃物的资源化与综合利用等目前国内外制革清洁化工艺的实用新技术、方法和理论。本书自始至终以实例为主，强调实用性和可操作性，不仅包括本专业的学科理论，同时也包含了相关专业的知识，充分体现了各学科间的相互融合，相互贯通，力求使本书内容尽可能全面、实用。愿这本书能为制革工业的同行提供一定的帮助，能为我国制革清洁化生产技术的革新起到抛砖引玉的作用。

由于本书作者的水平有限，不足之处在所难免，敬请广大读者给予批评指正。

编 者

2003 年 10 月

目 录

1	原料皮的低污染储存及短期保鲜	(1)
1.1	原料皮储存过程中出现的问题	(1)
1.2	原料皮的防腐	(3)
1.3	传统的原料皮保藏技术	(5)
1.4	减少盐污染的处理方法	(10)
1.5	原料皮短期保藏技术	(12)
2	清洁脱毛工艺技术与理论	(23)
2.1	概述	(23)
2.2	碱免疫保毛脱毛方法及其脱毛废液循环使用	(34)
2.3	小液比保毛脱毛法	(39)
2.4	酶法脱毛	(43)
2.5	二氧化氯水溶液氧化脱毛法	(48)
2.6	少硫化钠酶脱毛工艺的研究	(54)
2.7	过氧化氢脱毛	(62)
2.8	几种脱毛清洁工艺技术的优劣势对比	(65)
2.9	脱毛清洁工艺的环境效益	(66)
3	清洁浸灰碱工艺技术与理论	(68)
3.1	传统工艺技术	(68)
3.2	无灰脱毛糊系统	(73)
3.3	常规脱毛法浸灰废液循环	(75)
3.4	小液比保毛脱毛法浸灰碱废液循环	(83)
3.5	浸免疫脱毛浸灰碱废液的循环	(85)
3.6	3 种方法比较	(91)

3.7	碱性酶在浸灰过程中的应用	(93)
4	清洁脱灰技术与理论	(98)
4.1	对脱灰技术的了解	(98)
4.2	不产生 NH_3 的传统脱灰方法	(102)
4.3	CO_2 脱灰技术——最新的无氨氮排放的 脱灰技术	(104)
4.4	CO_2 超临界流体应用于脱灰的研究	(110)
4.5	各种脱灰技术的优缺点对比	(110)
5	脱脂工艺技术与理论	(112)
5.1	常规脱脂技术简介	(112)
5.2	消除或大幅度降低脱脂污染的关键	(114)
5.3	脂肪酶脱脂	(115)
5.4	磷脂酶协助脱脂的机理	(118)
5.5	其他脱脂技术	(120)
5.6	各种脱脂方法的优、劣势对比	(124)
6	清洁浸酸鞣制工艺技术和理论	(126)
6.1	浸酸的作用	(126)
6.2	传统浸酸技术对环境的影响	(128)
6.3	清洁化浸酸技术	(129)
6.4	鞣制的一般介绍	(137)
6.5	铬污染对环境造成的影响	(139)
6.6	清洁化鞣制技术	(141)
7	无污染染料与清洁染色加脂工艺	(223)
7.1	有毒染料	(223)
7.2	有毒染料的替代	(227)
7.3	染色皮革及其制品中禁用染料的检测方法	(242)
7.4	无污染皮革专用染料的生产及应用	(245)
7.5	清洁化染色技术	(252)

7.6 皮革加脂的清洁化	(259)
8 皮革固体废弃物的资源化与综合利用	(261)
8.1 概述	(261)
8.2 从铬革废弃物中回收铬和胶原方法	(262)
8.3 胶原在食品工业中的应用	(267)
8.4 胶原在医药中的应用	(270)
8.5 胶原在化妆品中的应用	(272)
8.6 胶原在皮革化工中的应用	(273)
8.7 皮革固体废弃物在制浆造纸中的应用	(278)
8.8 制革废弃物在饲料和肥料中的应用	(282)
8.9 皮革废弃物开发纺织“绿色纤维”	(284)
8.10 制革废弃物的其他用途	(285)
8.11 毛的综合开发利用	(287)
参考文献	(290)

1 原料皮的低污染储存及短期保鲜

1.1 原料皮储存过程中出现的问题

1.1.1 鲜皮

(1) 鲜皮的主要成分为蛋白质，并含有 65% 左右的水和一定量的游离脂肪及脂肪细胞。因此，鲜皮是细菌生长和繁殖的营养基体。

(2) 绵羊皮的带菌情况：在绵羊皮的毛被上，每克毛被含有大约 30 万个细菌；在皮板的肉面上，每克皮板含有大约 60 万个细菌。

绝大多数的细菌依附在皮板的肉面上，当皮板的温度低于 20℃ 时，24 h 之内几乎没有细菌能够从肉面进入真皮，随着温度、湿度升高，细菌的繁殖速率加快，在几小时之内细菌就可从肉面进入真皮层。

(3) 细菌向绵羊皮内的渗透更为容易。因为绵羊皮厚度小，单位质量的皮板中含有的细菌数相对更多；绵羊皮的纤维组织的结构相对疏松，更有利于细菌向真皮层内渗透与扩散。

(4) 表皮细胞是防止细菌渗透的保护层。

(5) 细菌分泌出的酶会降解皮胶原蛋白质，导致表皮脱落，使粒面层或整个真皮层的纤维变得空松，影响成革的质量。

(6) 真皮层内的细胞也可产生酶，导致皮纤维的胶解；真皮

层内脂肪的水解所产生的脂肪酸也可以加快胶原蛋白质的水解。

(7) 测定鲜皮的可溶性氮含量可以帮助了解鲜皮的腐败程度。可溶性氮含量较高时,表明鲜皮已经出现腐败,必须进行防腐处理或尽快加工处理。

1.1.2 盐皮

(1) 一些细菌能够在低浓度盐溶液(盐含量 $<10\%$)中生存,嗜盐菌在饱和盐溶液($30\% \sim 33\%$)中也可以生存。这些细菌在盐腌保藏中很容易出现,并且对成品革的质量影响很大。

(2) 红热病:来源于海洋生物的嗜盐菌,它是一种喜氧细菌。它在盐干皮或盐湿皮的表面分泌出一种以红色为主的颜料物质,也有一些紫红色的颜料物质。这些细菌在原料皮表面上生长的过程中,造成原料皮表面产生麻点和斑点,严重影响了原料皮的质量。研究结果表明(Miss Ann, BLC),出现红斑点处,真皮中的活细胞已经不存在,可能是嗜盐菌分泌出的酶类或酸类对真皮的细胞组织产生了作用,紫红色斑点处真皮的损伤程度更大。当NaCl含量为 $13\% \sim 15\%$,嗜盐菌可以正常地生长,NaCl含量为 35% 时仍可以生长。在湿热的条件下,红热菌的生长速度更大,对原料皮的危害更为严重。

(3) 红热病的防治方法:切断红热菌的引入来源,杀死出现的红热菌是防治红热病的最基本办法。具体的办法有:使用湖盐或矿盐而不使用海盐,避免引入红热菌;减少盐的循环使用次数,避免造成嗜盐菌在盐中的积累;对含有嗜盐菌的盐进行高温熔炼,或者在盐中加入杀菌剂(硼酸或多聚亚硫酸盐)后再使用。这种办法的成本较高,一般情况下不予采用。

1.1.3 原料皮保藏中出现腐败现象的表征

(1) 气味;

- (2) 掉毛;
- (3) 油臭;
- (4) 温度升高;
- (5) 变色;
- (6) 真皮受损;
- (7) 松皮;
- (8) 强度降低;
- (9) 溃洞。

应该特别注意的是,有些原料皮在盐腌之前已经出现腐败。但是经过盐腌后,皮因失水而变得紧实,嗅不出臭味,几乎无法检验出其腐败情况。但是,在其浸水后就会发现原料皮出现了溃洞和其他腐败表征。一般情况下,需要长期保藏的原料皮,应该在保藏之前抽样测定原料皮的可溶性氮含量,以便正确判断原料皮的防腐情况。

1.2 原料皮的防腐

原料皮防腐的关键因素在于终止和降低原料皮中细菌的生长速度和降解酶的活性。其方法原理与食品的防腐原理类似,一般有以下两个方面:

- (1) 杀死细菌和酶,例如:采用杀菌剂;
- (2) 降低细菌和酶的生长速度和活性,例如:采用降低温度等办法。

1.2.1 降低原料皮的湿度

随着原料皮中水分的降低,细菌的生长速度急剧减弱。

盐腌和干燥保藏都是为了降低原料皮的湿度,使细菌无法生存。降低湿度保藏原料皮是可逆的保藏方法,当原料皮的湿度再

次增大时，细菌的繁殖又会活跃起来。

采用不同的降低原料皮湿度的办法，对原料皮在防腐和储存中有不同的影响，但最终对成品质量没有成明显的影响。

在温暖的气候中，自然干燥是一种传统的防腐办法，干燥过程中应该喷洒一定量的巴氏液以防止各种虫蛹对原料皮的侵害。

1.2.2 降低原料皮的温度

根据 Arrhenius 方程，降低温度 10°C ，细菌和酶的生物活性降低 $1/2$ ($S = Ke^{b/t}$)。用于原料皮保藏降低温度的方法有以下 3 种：

- (1) 加冰；
- (2) 冷藏；
- (3) 冷冻，可以长期保藏，但此法在商业中使用成本较高。

采用加冰和冷藏的办法，在温度低于 2°C 的条件下，原料皮可以保藏 21 d，保藏期超过 21 d，应根据地理环境和原料皮类型，采用冷冻或盐腌、自然干燥等长期保藏方法。

1.2.3 使用杀菌剂

杀菌剂是杀细菌剂和杀真菌剂的总称。使用杀菌剂保藏原料皮比盐腌法更适合于原料皮在 3 ~ 21 d 的短期保鲜，在此过程中不会产生盐对环境的污染。杀菌剂法不适于原料皮的长期保藏，只适于短期、临时或在紧急情况下对原料皮进行处理，杀菌剂法还可以应用于杀死那些对盐有抵抗作用的细菌。

杀菌剂法的缺点在于成本较高、对人的健康和安全有害、对环境有影响及潜在的残留问题等。

1.3 传统的原料皮保藏技术

1.3.1 自然干燥

自然干燥法是将皮张水分降为 14% ~ 18%，以达到抑制微生物的生长、繁殖目的来保存原料皮的一种最普遍的传统方法。干燥的防腐原理是：鲜皮在干燥过程中，水分被除去，使细菌的生长繁殖活动逐渐减弱直至停止，从而达到防腐的目的。常见的干燥方式主要有：

搭竿、搭绳法：将皮挂晾于竿或绳上进行自然干燥。此法的优点是简便易行，但缺点是皮的平整性差。

撑平干燥法：该方法又可分为广撑、净撑和毛撑。用该方法干燥的皮较平整，但其干燥质量受环境条件影响大，毛撑质量一般较差。

地面干燥法：该方法又可分为一般干燥、缩板和皱缩 3 种方法。这是一种最为流行的干燥法，干燥效果受环境条件影响大，以皱缩板的质量为最差，多有腐烂。

钉板干燥：该方法是将皮钉在木板上进行自然干燥，其干燥质量一般较好，但方法不当则多有变形。

传统的自然干燥方法为了杀死虫蛹使用了巴氏杀菌剂。在原料皮的浸水操作中，其废水中的巴氏杀菌剂残留物会引起环境问题（特别是在欧洲），会致使皮革制品不能向一些国家出口（例如，英国）。

自然干燥法的另一个缺点是原料皮在浸水过程中极难回软。这是因为在干燥过程中纤维间质使胶原纤维产生了“混凝土效应”，浸水液很难从皮的两侧表面向皮内渗透，延长了生产周期。

1.3.2 盐处理保藏

盐处理保藏即盐腌法是指使用粒状食盐或盐水处理鲜皮，以达到防腐目的的一种目前最为普遍、流行的方法。盐腌法的防腐原理是：采用高浓度的食盐。一方面可以使鲜皮脱水并被食盐饱和，在皮内造成高渗透压的条件，使得生皮纤维内的水分向外渗透而脱水，同时盐与皮蛋白质的活性基也起了变化，当皮中的水转变为饱和食盐水后，皮就算腌制好了。生皮脱水后就形成了一种不利于细菌生长、繁殖的条件，从而抑制了细菌的生长、繁殖。另一方面，微生物在饱和食盐水这种高渗透压溶液中，其菌体内的水分向外渗透，这种情况，无论对微生物本身来说还是对其生存所需的环境来说都是极为不利的。因而，细菌的生长、繁殖得到了抑制。所以盐腌法可以用于生皮的防腐保存。

盐腌法又分为撒盐法、浸盐法和盐干法 3 种方法，其中浸盐法还可分为盐水浸泡法和封闭式大垛堆皮法。

撒盐法：鲜皮经去肉、洗净沥水后，用皮重 35% ~ 50% 的食盐均匀地撒在皮的肉面上后，初腌 6 ~ 10 d，再倒垛腌制、保存。此方法简便易行、成本低、短期保存效果好，但占地面积大，均匀性差，生皮易产生红斑、掉毛、甚至烂面等缺陷。耗盐量大，盐的利用率低，产生大量旧盐。旧盐未经处理再利用将影响皮的质量。此法已经较少采用。

盐水浸泡法：此法适用于猪皮。鲜皮经去肉、洗净、沥水后称重，在浓度高于 25% 的食盐水中浸泡 16 ~ 24 h，或在转鼓中用饱和食盐水处理 8 h 左右后，沥水，再撒盐保存。此时撒盐量只需 15% 即可。此法简便易行，防腐效果优于撒盐法。但劳动强度大，生皮易产生红斑。需要使用次氯酸钠对盐水进行消毒，大多数的盐水皮在腌制之前要进行去肉操作，通过去肉可以去除污物，减少了对盐水的污染，干燥后皮板更为紧实。

盐水再利用的循环次数不能过多，不能无限循环下去。废盐水再利用前，应该按以下方法进行处理：

调节废盐的 pH 值：调节废盐的 pH 值离开适于细菌生存的中性 pH 值范围。可以加入 2% ~ 3% 的碳酸氢钠、硼酸或硫酸氢钠；加入 2% 的焦亚硫酸钠，可以调节 pH 值，并且放出二氧化硫，二氧化硫也具有消毒作用；还可以加入 0.2% ~ 0.3% 的 Sandocide (Sandox) 或 0.2% ~ 0.3% 的 Busan30。

加热处理：将废盐水进行加热灭菌处理，同时使废盐水中的蛋白质产生絮凝，通过过滤将其分离除去。此法的灭菌效率高，但是耗能多，悬浮分离的设备投资大。

化学絮凝和气浮：此法可以除去 95% 以上的细菌，可以节约 20% 的食盐；设备投资较小，设备和设施的结构简单。

盐水皮法的控制因素：

(1) 浓度差：盐水的过饱和程度大，渗透速率大。

(2) 温度：浓度差较大时，温度对渗透的影响显著。

(3) 机械作用时间：对渗透的影响不大（见图 1-1）。

(4) 转鼓类型、液比、转速、皮张厚度等综合因素：对于木制转鼓，液比为 1.5，转速 8 r/min 为宜。

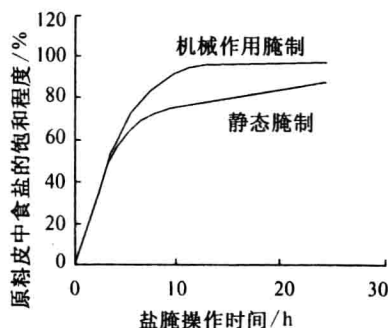


图 1-1 机械作业对盐腌的影响

封闭式大垛堆皮法：此法适用于猪皮。其工艺流程为：鲜皮 → 去肉 → 水洗 → 沥水 → 初腌 → 起堆 → 腌皮 → 淋盐水 → 拆堆。

初腌：按撒盐法腌制 5~7 d。

起堆：划出堆皮线，在堆线范围内先撒上一层食盐厚约 1 cm，再在堆线上平摆上猪皮，肉面向上，猪皮的 1/4 在堆线内，3/4 在线外作为包边用。在堆线内依次铺满皮。

腌皮：第一层铺好后，在皮的肉面撒上一层盐（新盐、旧盐不限），再喷洒 20%~30% 盐水于皮上，铺第二层皮，再撒盐并喷洒盐水，如此循环操作，皮堆铺到一定高度（约 0.5 m）后，将做包边用的猪皮拉上来包边（此为 1 层）。接着，再按上述方法操作，堆至 4~5 层。在皮堆的顶层上，要把四周的皮堆得比中间高 5 cm 左右，以便储存盐水。

淋盐水：在每年天热的时候（一般为 5~10 月份）的每天上午在皮堆顶上及四周淋饱和食盐水，顶上的盐水即留于顶面的凹处，然后慢慢地下浸到底部，由四周流出。由于仓库地面有许多沟道，可以让流出的盐水从沟道流入储液池，经过滤后，可做化盐水用。这种盐水一般半月废弃一次。

拆堆：在投产拆堆半月前停止淋盐水，把包边的皮扯开，半月后逐张依次把皮从顶上扯下，用木棍把多余的盐敲下，收集起来以做化盐水之用。

盐干法：此法是将盐腌过的皮经干燥至水分 18%~20% 而成干皮。这种干皮叫盐干皮。与淡干皮相比，盐干皮具有以下优点：水分变化时，生皮不会迅速腐烂，由于盐的脱水作用，盐腌后的生皮更易干燥，不会产生硬化、折断和虫蚀等缺陷。但盐干皮吸湿性大，给保存和运输带来一定的困难，适合于含脂肪量较低的牛、羊皮，而不适合于猪皮。

盐腌法对原料皮有好的防腐效果，但是，该法使用大量食盐，导致氯离子对环境的严重污染，按照清洁化制革的观点，盐腌法应在逐渐淘汰之列。

盐腌法的优缺点（见表 1-1）。

表 1-1 原料皮盐腌法的优缺点

考察因素	优 点	缺 点
成本	相对低	比鲜皮制革或杀菌并短期保鲜法高
设备投资	盐湿皮法无需投资	盐湿皮法和自动盐腌法需要投资
保藏时间	可以长期保藏 3~24个月	处理和储藏条件的不同对原料皮质量有影响
可靠性	正确操作条件下 非常可靠	会产生红热病
对皮的影响	易回鲜，可除去部分盐溶性纤维间质	脱水程度较大，加工时需要充分回鲜
操作难度	易操作	浸水时需将皮中盐含量降至2%以下， 用水量较大
环境与安全	易控制，无毒	氯的污染受到全球的关注；一些杀菌剂有毒性

从上表中可以看出，盐腌法的优点在于原料皮可以长期保藏，保藏过程中可以除去部分糖醛酸（纤维间质）。加工时容易回水，容易操作，可以大幅度降低浸水工段的用水量。盐湿皮还可以防止像盐干皮上出现的盐斑。盐腌法的缺点是盐用量大，对环境造成严重的污染，在腌制操作中原料皮有可能被脏物或动物粪便所交叉污染。盐腌皮在浸水工序中必须将皮中盐浓度降低至2%以下，否则在脱毛时会出现护毛现象。盐腌法容易产生原料皮的红热病。

盐对环境的污染是很严重的，氯化钠对水产物和植物的生长有影响，大多数淡水生物不能在含盐（即使含盐量较低）的水中生存。许多国家如澳大利亚、德国、荷兰，已经采取措施限制排放含盐废水及转移废盐。

盐腌过程中还应该注意，许多细菌在低浓度的盐溶液中有