

制革工业译文选

沈瑞麟 赵顺生
金宗党 吕精庸 译
沈征佛 郎仁金
王树声 周国华

*

轻工业出版社出版

(北京永安路173号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第118号

中国财政经济出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米1/32·4²⁰/32印张·1插页·100千字

1966年5月第1版

1966年5月北京第1次印刷

印数: 1~1,200 定价: (科六)0.60元

统一书号: 15042·1270

制 革 工 业 译 文 选

沈瑞麟 赵顺生
金宗党 吕绪庸
沈征梯 邱仁金
王树声 周国华

译

轻 工 业 出 版 社

1966年·北京

序 言

解放以来，我国制革工业的广大工人和技术人员，高举毛泽东思想的伟大红旗，活学活用毛主席著作，充分发挥了敢想敢干的革命精神，在党的自力更生，奋发图强的方针指引下，广泛探讨和研究皮革生产的新工艺、新技术、新材料和新设备，正在实现制革工业生产技术的机械化和自动化。

为了促进制革工业生产技术的发展，我们选编了国外的十八篇文章，它反映了国外皮革生产和科学研究中一些新的动态，可供读者参考。

编 者

1965年8月17日于北京

目 录

序 言.....	(2)
氧化脫毛法	
W.克雷格	(5)
論酶脫毛的机理	
O.格里姆, H.脫萊別茲吉	(11)
有孢子需氧細菌的育种及其在制革工业中 的应用試驗	
E.И.克伐斯尼柯夫等	(17)
不用石灰的脫毛方法	
Г.Р.沃利佩尔特, B.Д.扎哈罗夫	(22)
浸酸带来的問題及其避免方法	
G.奧托	(28)
底革速鞣法	
O.馬尔茲	(37)
以栗木浸膏为鞣料的底革速鞣法	
A.西蒙齐尼	(52)
捷克斯洛伐克底革生产的新方法	
M.舒比契克	(57)
底革結合鞣法	
G. H. W.亨夫霍烏斯	(67)
用鉻代硅酸盐混合鞣剂鞣制底革	
M.И.奥夫魯茲基等	(74)

双氰胺树脂对提高底革耐磨性的效用

H.H.索洛欽科, H.H.斯特拉霍夫 (78)

面革铬鞣的新方法

P.J.范弗列末伦 (82)

冰冻预鞣法

R.J.达维德桑 (88)

铬鞣革松面的缺点

A.杜奥涅 (102)

改进皮革涂染的质量

B.Φ.庫納紹夫 (109)

加里宁“红十月”制革厂的化学站

A.H.庫彼洛娃, И.Н.沃罗包諾夫 (115)

铬革干燥室

J.B.阿格勃黎特 (121)

关于制革厂湿活操作实现机械化、合理化和

自动控制的探讨

H.海費特等 (127)

氧化脱毛法

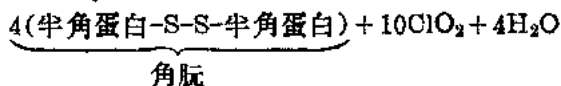
W. 克雷格

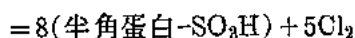
近年来，随着制革新工艺、现代化机械设备以及各种新型助剂的应用，皮革制造技术发生了许多重大的变化。为使世代相传的制革工艺适应目前工业时代的要求，进行相应的改革是完全必要的。

在制革工业中，鞋面革制造技术的进步最为显著。尤其是铬鞣、复鞣、染色、加油等化学过程，以及干燥、削匀、刮软、磨面和整理操作，都实现了机械化操作。与此相反，灰-水车间却仍沿用着古老的传统方法，所需加工时间很长。此外，这些操作极其繁重，而且很不经济。

氧化脱毛从根本上区别于现行脱毛法的原理。这一新方法能以单一操作过程代替浸灰、脱灰、酶软和浸酸等工序。其原理为：借助一种特殊的氧化剂——Imrapell CO 的作用，使毛和表皮层的角蛋白以及大部分天然脂肪转变成水溶性物质，从而易将其除去。氧化脱毛和常用的浸灰法不同，它是在酸性介质内进行的，而且不用石灰、硫化钠或硫氢化钠，也不用酶脱毛剂或酶软化剂。

在酸性溶液中，Imrapell CO 放出二氧化氯。二氧化氯首先使角蛋白的双硫桥键裂解，转变成半角蛋白。自由的硫氢基进而被氧化，形成水溶性半角蛋白磷酸这一化学过程可用下式表明：





半角蛋白磺酸

角蛋白转变成水溶性半角蛋白后，表皮和毛即能通过鼓转操作予以除去。同时，大部分天然脂肪被皂化，形成易于乳化的氯化脂肪酸。角蛋白的氧化约需15~20小时。Imprapell CO 分解出二氧化氯时，不得添加强酸，而应添加作用较温和的酸，如羟基醋酸。

一、漂白作用

氧化时放出的氯，主要被真皮的胶原所吸收。用 Imprapell CO 脱毛的裸皮，按干物质计算约含有 2% 的结合氯。氯同胶原的作用，实际上可看成是一种鞣制作用，它能赋予粒面以细致和平滑的外观。氯有强烈的漂白作用，甚至黑白两色的皮脱毛后，色泽也变得很浅淡。

在整个脱毛过程中，皮张并不发生膨胀。这对于改进皮革的外观是极为有益的。经氧化脱毛的裸皮，生长痕和血管痕显著减轻，并且不会发生正常浸灰时通常引起的粒面皱缩，裸皮因膨胀而同鼓壁摩擦产生的损伤也大为减少。氧化脱毛之所以能防止裸皮膨胀，是由于氧化剂以及氯所形成的盐类大大提高了溶液中电解质的浓度。

氧化脱毛时所形成的半角蛋白磺酸，对铬鞣液有强烈的蒙圈效果。这种效果可用下列事实证实：首先，为半角蛋白蒙圈的铬鞣液，具有较高的沉淀点；其次，经氧化脱毛的铬鞣革，颜色比较均匀浅淡。

氧化剂 Imprapell CO 的用量，要同所采用的原皮相适应，以保证在脱毛终结后不残剩多余的氧化能力。为确保操

作安全，铬鞣前应以10%碘化钾溶液检查残余氧化能力，必要时可用硫代硫酸钠加以除去。如果在铬鞣过程中还有过剩的氧化能力，则铬鞣剂的三价铬势必被氧化成六价的重铬酸盐，这不仅会引起鞣剂损失，而且将引起成革抗张强度降低。氯和硫代硫酸钠反应时所析出的胶体硫，能赋予成革良好的柔软性和丰满性。

二、半角蛋白磺酸的检查方法

氧化脱毛时所形成的可溶性半角蛋白磺酸，可用下列实验证实：

为碱还原和溶解而生成的半角蛋白，同硝酸银或醋酸铅能生成深黑色的银盐或铅盐；而氧化脱毛所生成的半角蛋白，则形成白色的半角蛋白磺酸的银盐或铅盐。具体操作方法如下：取5克经充分水洗的羊毛，置于60克/升 Imprapell CO和15克/升羟基醋酸（57%）溶液中处理数天，间歇地稍加搅拌。之后水洗，并用浓氢氧化钠溶液煮沸10分钟，使羊毛纤维溶解。所获得的溶液用水稀释，并以醋酸酸化。为检查溶液中的硫氢基，可加入数滴硝酸银或醋酸铅试剂，结果微呈混浊；另取5克羊毛，不经氧化剂氧化，而直接用氢氧化钠溶液煮沸，酸化，加入硝酸银或醋酸铅试剂后，立即变成深黑色。

氧化脱毛后，一般不需再进行酶软，因为氯能引起胶原纤维结构适当疏松，但不引起它的分解。在胶原的各种氨基酸中，只有酪氨酸能为氯所侵蚀。

氧化脱毛的实际操作是很简单的。原皮正常浸水后，进行去肉。在转速较低的转鼓内，加入15~18°C的50%水（对去肉皮重量计），之后将皮投入转鼓，添加7% Imprapell CO，

1.5~2.0%的羟基醋酸(浓度57%),转动20小时。脱毛裸皮的pH约为3~3.5。一般不必浸酸,可直接铬鞣。为了保证操作安全,可用10%碘化钾溶液检查脱毛液的残余氧化能力。加入试剂后,如溶液变为棕色,则必需添加0.2~0.5%硫代硫酸钠继续转动,直到碘化钾的显色反应消失为止。

铬鞣可在脱毛液内进行,亦可新配鞣液。前者操作简单迅速,能节省用水,废液较少,并可利用半角蛋白磺酸的蒙固作用。如另配新鞣液,则会引起裸皮轻微的酸膨胀,其成革较为柔软、丰满。在实际生产中应根据具体情况来决定。

三、氧化脱毛的控制

影响氧化脱毛的因素有:pH值、温度和机械处理。

在氧化脱毛的整个过程中,pH应保持在3~3.5之间。最初用羟基醋酸调整,隔4~6小时后,检查脱毛液的pH,必要时用稀硫酸加以调整。含有大量天然脂肪的原皮,由于会消耗较多的酸,所以应更加注意检查脱毛液的pH值。

温度对氧化脱毛的影响:氧化脱毛的初始温度应保持在15~18°C之间,脱毛终结时不超过35°C,否则将会使胶原发生膨胀或受到损伤。转动过程中产生的摩擦热和反应热,常会使脱毛溶液的温度上升。反应热是化学分解所放出的热量;而摩擦热则同转鼓的转速、液体系数以及原皮重量有关。如果原皮过少,液体系数过大,而转鼓转速又偏低,则可能使溶液温度偏低。在这种情况下,虽然原皮不会受到损伤,但脱毛速度却异常缓慢。

机械处理对氧化脱毛的影响:机械作用亦同原皮重量、液体系数以及转鼓转速有关。具有两种转速的转鼓,其一3~5转/分钟,其二10~12转/分钟,特别适于调整温度和机械

摩擦。在脫毛刚开始的2小时和结束前的2小时，采用较高的转速；而在中间的16小时内，则采用较低的转速。随后的鉗鞣，亦可在同一转鼓内以较高转速进行。若转鼓只有一种较高的转速，液体系数应由50%增至70~80%，以便使温度保持在允许的范围內。

此外，脫毛作用也同原皮种类及其脂肪含量有关。经验证明，毛被较厚的幼动物皮，比年老动物皮需较多的氧化剂和较长的脫毛时间。脂肪含量较高的原皮（如猪皮和绵羊皮），显然，会比牛皮消耗更多的氧化剂。

另一值得注意的因素是转鼓的性状。使用多年，表面已形成沉积物的旧转鼓，含有大量石灰、硫化钠、鉗鞣质、染料以及脂肪物质等，用这种转鼓进行氧化脫毛时，会消耗较多的氧化剂，并需较长的脫毛时间。为此，在氧化脫毛前，可先用硫酸和Imprapell CO对旧转鼓进行处理。污水处理是制革厂一个很重要的问题。灰-水车间所生成的污水，由于它的碱度较高，且含有有害的硫化钠，所以更难处理。在这一点上，氧化脫毛具有独特的优点，它所生成的污水大约只有原皮重量的50~100%；而普通浸灰、脫灰、酶软、浸酸以及洗滌所生成的污水竟高达3000%。更重要的是，氧化脫毛的污水中不含任何有害物质。氧化剂本身并不进入污水，因为它在脫毛终结时业已耗尽，或者已被硫代硫酸钠分解。

四、氧化脫毛的意义

原皮经氧化脫毛后，直接进入鞣制，从而可以节省浸灰、脫灰、酶软、浸酸等操作过程，这是皮革生产实现自动化和合理化的一个重要步骤。氧化脫毛不仅能节省时间和很好地解决制革厂的污水问题，并且所获得的裸皮粒面平滑细致，

成革质量显著提高。此外，它所需的辅助材料也大大减少。经氧化脱毛的裸皮，在贮存过程中能防止细菌生长。由于天然脂肪分解的结果，并由于在整个氧化脱毛过程中裸皮不发生膨胀，因而成革的纤维结构较为紧密。所有鞋面革的制造均可采用氧化脱毛。氧化脱毛法也适用于植物鞣革。经氧化脱毛的底革，其耐磨性显著提高。但对要保存粗毛或绒毛的原料皮，则不宜采用氧化脱毛。

未经稀释的氧化剂，决不能和浓的酸类混合，否则由于分解作用过于激烈，将会引起着火或爆炸。此点务需特别注意。在氧化脱毛开始后的最初数小时内，转鼓中剧烈地产生黄棕色的气体（二氧化氯或氯），如大量吸入后，会侵蚀人的呼吸管道。所以在脱毛开始后的20小时内，不可打开转鼓。为检查脱毛液的温度和pH，可安装一种从转鼓的轴孔连续地抽出少量脱毛液的装置，检查完毕后，脱毛液自动再回流入转鼓。比较更加简单和经济的办法，是在转鼓壁上开一个约半吋的小孔，转鼓转动时，用木塞将小孔堵住。取样时，转鼓暂停，去掉木塞，取样完毕后再立即堵上。

综上所述，氧化脱毛是一种不容忽视的新的脱毛方法，它对促使皮革生产、实现新的变革都具有重大的意义。

〔赵顺生摘译自英国《皮革》杂志(Leather), 1964, 154, №4105, 379—380, 385〕

論 酶 脫 毛 的 机 理

О. 格里姆, Н. 脫萊別茲喜

本文所介绍的一种酶脫毛方法,是在原料皮的肉面噴洒粉状酶制剂。采用这种方法脫毛时,除去大部分羊毛比较容易,惟残毛需用新配硫化钠浸灰,或经一种专门的脫毛机处理,方可完全除淨。

皮革工业中应用酶脫毛,能解决皮革厂的污水问题。在这些污水中,含有硫化钠以及浸灰过程中所形成的毛纤维的水解产物等。

很久以前,人们就知道利用原料皮携带的细菌所分泌的酶,进行所谓“发汗法”脫毛。但是,这种脫毛方法难于控制细菌的种类和繁殖量。

诚然,许多研究工作者对酶脫毛怀着巨大的兴趣,但迄今为止,尚未获得广泛采用。仅少数工厂在连续生产中运用了这种脫毛方法。

试验表明,在酶脫毛过程中起主要作用的是蛋白酶,但也可以配合应用一些诸如果胶酶、淀粉糖化酶和淀粉酶之类的其它种类的酶。从植物原料中提取酶来脫毛,并没有什么实际意义。已见文献报道的植物酶有木瓜酶,无花果蛋白酶(Фицин)以及鳳梨酶等。用动物酶脫毛之前,需对原料皮进行碱处理,所以在现代条件下,几乎很少从动物胰脏中提取酶制剂来脫毛。

酶脫毛的方法有许多种。其中较为简单的一种,就是将浸水原皮浸于酶溶液中。这种方法的脫毛效果随酶溶液浓度

的提高而增加。在酶制剂用量相同的情况下，提高酶的浓度能加快脱毛速度。此外，浸水原皮还可利用粉状酶制剂进行脱毛。粉状酶制剂一般直接撒在皮张的肉面上，这种脱毛方法目前还常常用手工操作，但已具备实现机械化的可能性。机械化酶脱毛按如下方法进行：原料皮（绵羊皮）经充分浸水后，铺放在橡胶传送带 1 上（见图 1），经一对辊 2 挤压除去多余

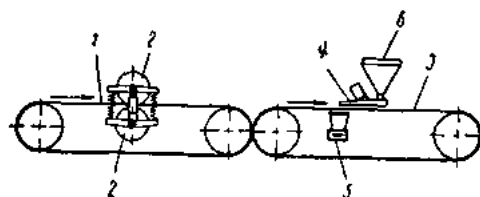


图 1 橡胶传送带

的水份，之后转移到另一条由金属网构成的传送带 3 上。当原料皮从电磁分配槽 4 的下面经过时，粉状酶制剂便不断均匀地落到皮张上。在金属

传送带之间，设有一专门的收集槽 5，使落下的酶制剂重新返回电磁分配槽的漏斗 6。采用上述机械设备，能使粉状酶制剂比手工操作更为均匀地分布在原料皮上。粉状酶制剂必须撒在原料皮的肉面上，因为酶从肉面能更快地向皮组织渗透。

图 2 所示为电磁分配槽的外形。

经辊 2 挤压后的原料皮，其所含的水份需保



图 2 电磁分配槽的外形

证酶能顺利向皮组织渗透，并使之在其中发生作用。酶对基层细胞的作用，首先发生在表皮下面的粘液层里。粘液层被蛋白酶溶解后，表皮即可同乳头层分离。



图 3

从图 3 中可以清楚地看到绵羊皮的表皮同乳头层分离的情形。酶透过表皮进入乳头层后，便向毛球的外膜渗透。毛与真皮的联结渐被削弱，最后很容易从毛囊中脱落出来。

继续延长酶的作用时间，则会引起基层细胞和毛根的角质蛋白发生溶解，这是我们所不希望的。因此，对于酶脱毛来说，没有必要应用具有角质蛋白活性（即能破坏毛的角质蛋白）的酶。由放线菌株的培

养物所获得的酶制剂，其蛋白酶的脱毛能力较对角质蛋白的作用能力为强。应用蛋白分解酶进行脱毛，可以获得优质的羊毛；而用角质蛋白酶脱毛，则会削弱毛纤维中的角质蛋白。

从图 3、4 和 5 上，可以看到新鲜的绵羊皮及山羊皮经酶处理后表皮与乳头层分离后的情形。

绵羊皮和山羊皮经酶脱毛后，皮张上可能留有残毛，这是由于如下两种原因所造成的：第一种情况是毛同真皮的联结没有减弱。这主要是由于皮上残留有肉膜或脂肪，妨碍酶向皮组织渗透。因此，原料皮预先在肉类联合加工厂仔细去肉，是十分必要的。具有伤线的原料皮（例如刀伤、擦伤，刺



图 4

伤，斑痕以及粪污所引起的微生物感染等），酶脱毛较为困难。第二种情况是毛同真皮的联结尚未完全松开，不能为脱毛机所推下。在这种情况下，必须用超过常量的石灰和硫化钠

予以补充处理，使毛干的底部溶解，以便从皮张上完全除去。通常所说的皮上留有残毛，即意味着皮张上剩有纤细的绒毛和衰弱的毛，要消除它们是比较困难的（参见图 5 和图 6）。

牛皮经酶较长时间的作用后，毛与真皮的联结即已减弱，然后在脱毛机的一对辊筒的作用下，便能将毛脱下。尽管毛根已经疏松，但消除残毛仍然是比较困难的，而采用镊子，则很容易将其除去。由此看来，为了充份地消除已经疏松的残毛及绒毛，就需要配备专门的机器。

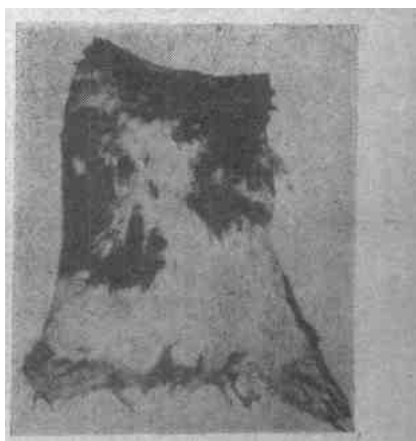


图 5

用普通方法保藏的绵羊皮，脱毛后亦会留下残毛，通过补充浸灰后，毛根即被破坏。以山羊皮和牛皮制造鞋面革

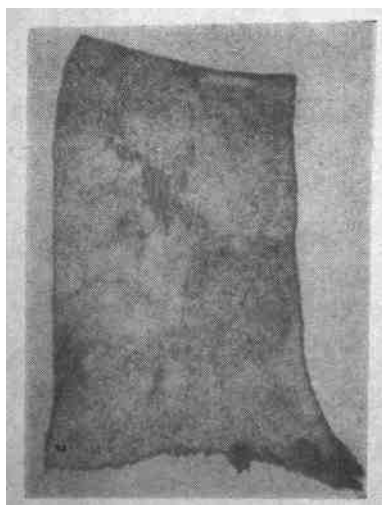


图 6

时，为适当疏松皮组织的纤维结构，予以补充浸灰是完全必要的。在这种情况下，于浸灰液中添加少量的硫化钠，即可将残毛除去。

用以制造鞋底革的原皮经酶脱毛后，不需补充浸灰。因为对于底革来说，没有必要去消除残毛。消除底革上的残毛，仅仅改善了它的外观；而为了达到这一目的，就必须补充浸灰，这无疑会或多或少地损害皮组织的结构。所以，制造底革的

原料皮酶脱毛后，不应当再进行补充浸灰。尽管保留了一些残毛会影响外观，但这可以避免皮革受到损伤。权衡利弊，还是得当的。

目前，大多数制革工作者的总的倾向是，原料皮经酶脱毛后不进行补充浸灰。必须指出，用氧化钙进行浸灰，不会产生大量的工业污水，这种污水只要经酸中和后，便可应用于其它皮革生产过程。氧化钙能同碳酸化合。按照以往的方法浸灰，最少要使用3%的硫化钠，但补充浸灰却只需要0.6~0.7%就已足够。原料皮吸收了少量的硫化钠后，就足以使为数不多的残毛被氧化除去。

研究工业污水的组成具有很大的意义。在这些污水中，98%的角质蛋白都是由于皮组织受到碱的水解后产生的。这些角质蛋白的水解产物，常使得废水的污秽情况极为严重。

用氧化鈣和硫化鈉溶液浸灰，可以实现如下两种作用：第一种作用是脫毛；另一作用是松散胶原结构，以保证获得优质的皮革。如果脫毛是借助于酶的作用而实现的，那么随后即可以进行正常的浸灰。显然，对于制革工作者来说，无疑希望在酶的作用下，上述两种作用能在同一过程中完成。但是，由于脫毛后皮张上留有残毛，便妨碍这一统一过程的实现。因此，寻求解决这个问题的最好的办法，是将灰-水车间从浸水到软化的整个化学过程，都统一在酶处理过程中。

工业污水的净化问题，也要求摒弃有损羊毛质量的浸灰方法。应用蛋白分解酶进行脫毛，既可使毛同真皮的联结松开，又不致影响毛纤维的质量。

〔王树声摘譯自苏联《制革制鞋工业》杂志 (Кожевенно-обувная промышленность), 1964, №12, 26—29; 原载西德《皮革》杂志 (Das Leder), 1964, 15, №1, 1—4〕