

轻革少铬鞣制资料综述

张永吉

中国皮革工业科技情报站编印

一九七八年八月

目 录

前言	1
多金属络合鞣剂 (或复合鞣剂)	2
一、铝铬络合鞣剂的制备和应用	3
(一) 应用亚铬酸盐与硫酸铬 (或铬明矾) 制备铝铬络合鞣剂	
(二) 应用氯化铬与氯化铝制备铝铬络合鞣剂	
(三) 铬盐与高碱度铝盐络合鞣剂着绒皮革	
(四) 铬盐与高碱度铝盐络合鞣剂着手套革	
二、应用碱式铬铝络合鞣剂鞣皮革	6
三、应用铝铬络合鞣剂鞣黄牛皮皮革	7
(一) 铝铬鞣剂的配制	
(二) 铝铬鞣黄牛皮皮革工艺要点	
四、复合鞣剂 — Er	8
五、铝铬铝多金属络合鞣剂的制备和应用	10
(一) $Al-Cr$ 络合物的制备	
(二) $Zr-Al-Cr$ 络合物的制备	
(三) 鞣革实例	
六、铝铬络合物的形成和稳定性	11
铬鞣及其与其它鞣剂的结合鞣法	11
一、铬正皮革的少浴连续化铬鞣法	13
二、铬—植结合鞣牛油性革	14
三、绵羊手套革和衬里革的亚铬酸预处理铬鞣法	15
四、应用硫酸铬、硫酸钠及非胶凝二氧化硅混合鞣革	15
高碱度铝盐鞣剂	
铁鞣及其与其它鞣剂的结合鞣法	17

一、铁-铬鞣制	19
二、铁-木质素磺酸鞣制	20
三、铁-硅鞣制	20
四、铁-铝-铬鞣制	20
五、铁-多聚磷酸鞣制	21
硅鞣法	21
六、概 说	21
一、硅鞣实例	23
(一) 硅-铬鞣猪皮革	
(二) 硅-铬鞣白色鞋皮革	
(三) 硅-铝鞣中牛皮革	
(四) 铬鞣后硅复鞣	
钛鞣法	25
二、钛鞣剂的制备	25
(一) 应用二氧化钛制备钛鞣剂	
(二) 钛络鞣剂的制备	
(三) 直接用易溶于水的水合水基硫酸钛作为鞣剂	
三、鞣革实例	26
有机鞣剂及其与无机鞣剂的结合鞣法	28
四、醛类鞣剂及其与无机鞣剂的结合鞣法	28
(一) 鞋皮革的甲醛预处理结合鞣法	
(二) 醛与碱式铝盐的结合鞣法	
(三) 甲醛与丙二酸鞣革的收缩温度试验	
(四) 戊二醛在皮革鞣制中的作用	
(五) 应用丙烯醛与甲醛的结合产物鞣革	

二、烷基磺酰氯与烷基苯磺酸盐磺剂	34
(一) 烷基磺酰氯磺剂	
(二) 烷基苯磺酸盐磺剂	
三、脲醛树脂磺剂	38
四、应用合成磺剂复鞣鞋里革和球类用革	42
其它磺剂磺法	43
一、多聚偏磷酸	43
二、四(羟甲基)氯化磷与矿物或有机磺剂助结合磺法	44
三、碱式锌化合物	45
四、接枝共聚磺法	46

前 言

用铬盐来鞣革，已近100年的历史了。由于铬盐鞣革本身的特性（尤以收缩温度为其区别于其它矿物或有机鞣剂鞣革所不及）和长期使用的习惯性，迄今，以鞋面革为代表的轻型革类，采用的鞣剂几乎全为铬盐。铬化合物有毒，已列为公害的主要项目之一。铬盐除用于鞣革外，还广泛地用于陶瓷、药剂、印染、火柴、电镀、香料及颜料等工业。目前铬盐主要依靠进口，供应有时比较紧张。为了贯彻“独立自主、自力更生”的方针，並作好环境保护工作，在制革工业中，研究、应用少铬鞣剂轻革，愈来愈引起人们的重视。

少铬鞣剂就是采用少量的铬盐与其它鞣剂的结合鞣剂，例如应用多金属络合物（有的是混合物）一次鞣成或树脂鞣剂与铬盐的结合鞣剂等。无铬鞣剂就是采用除铬盐以外的单一鞣剂或混合鞣剂。

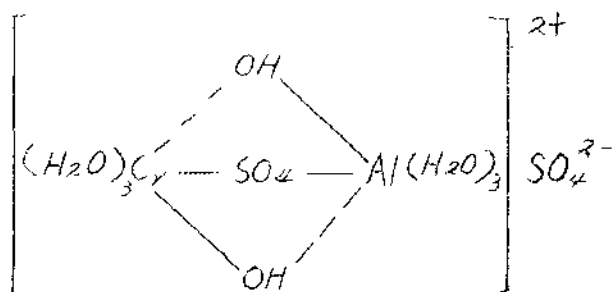
无论采用少铬或无铬鞣剂，都要达到轻革产品的某些固有物理性能和使用要求。至于在什么情况下采用少铬鞣剂，什么情况下采用无铬鞣剂？要视成革的用途而定。在现阶段，如用于模压、注塑、硫化制鞋工艺的鞋面革和衬里革，收缩温度要求高，可采用少量铬盐的结合鞣剂或多金属络合鞣剂；用于胶粘、缝线等制鞋工艺的鞋面革和衬里革以及球类用革，可采用除铬盐以外的其它鞣剂，或将铬盐降低到最低限度的结合鞣法。

随着人们的生活水平的日益提高，当前用天然皮革做的皮鞋供不应求，硅皮革的生产也不能满足制鞋工业的需要。在制鞋工业中，硅皮革的生产无疑占主要地位，要充分利用现有的废皮资源，次皮作好皮，一张变多层，变一用为多用，以增加硅皮革的产量。在这种情况下，铬盐的供应不足，更应突出。

关于采用少铬鞣制皮革是一项新的研究课题，本文就国内外有关这方面的资料，作一综合介绍，选引四十多条鞣剂和鞣制实例，有的比较成熟，有的尚在试验阶段。由于技术水平所限，加以时间仓促，阅读的资料不多，搜集很不全，错误之处，请读者批评指正。

多金属络合鞣剂（或复合鞣剂）

两个或两个以上的同一或不同的金属离子通过配位基（常见的有 O 、 OH 、 NO_2 、 NH_2 、 SO_4 、 $HCOO$ 和 CH_3COO 等）联结成一个整体的络合物，叫做多核络合物。有的金属离子还能与非金属的硅和磷形成多核络合物。显然，多金属络合物是多核络合物的一种。由多种金属盐鞣剂形成的络合物，叫做多金属络合鞣剂，例如铝盐和铬盐通过羟基、硫酸根的配聚作用，就形成两种金属离子的双核络合物，其图式如下：



这种络合物在水溶液中很稳定，这是在鞣制过程中，铝铬络合物与胶原牢固结合的原因。

多金属络合物的形成是有条件的，如各种金属之间的比例、溶液的浓度、温度以及碱度等，不见得完全形成络合物。因此，多金属络合鞣剂，有时又叫做多金属复合鞣剂。多金属络合鞣剂溶液在正常PH值范围内，不应有浑浊和沉淀，鞣革性能良好，可用无铬无汞测定法加以研究。

应用多金属络合鞣剂，皮革具有两种或两种以上金属鞣剂按先后顺序结合鞣剂的优点，亦即能以一种鞣剂的优点弥补另一种鞣剂的缺点；一次鞣或简化多次结合鞣剂的烦琐工艺；并能提高皮革的收缩温度，是不用或少用铬盐鞣革的一项技术措施。

近年来，各厂倾向于采用多金属络合鞣剂，为此，将口内这方面的部分资料作一介绍。

一、铝铬络合鞣剂的制备和应用

由铝铬两种金属离子形成的双核络合物可用下述事实来说明⁽¹⁾⁽²⁾：(1)将高碱度的硫酸铝溶液蒸发干燥获得的盐不溶于水，而同样碱度的铝和铬盐(1:1)的混合物溶液蒸发干燥获得的盐则溶于水。(2)含2.16%铝的鞣皮在使用铬盐补充鞣制后，就损失原吸收铝的53%，当用水洗革样时又洗去铬鞣后剩余的44%；而在铬鞣开始2~3小时后，接着把铝盐加于铬液中，或将铝盐和铬盐于同一浴中鞣制时，则胶原固定的铝盐就变为牢固。(3)铝盐碱化到碱度为2~3%时就会呈现稳定的沉淀；而有铬化合物存在时，就具有颇大的耐碱化作用。(4)用铝铬混合鞣剂时，胶原吸收铬盐的速度和强度都要增加，因而鞣制时间也要缩短；同时废液中氧化铬的含量要比常规溶液减少15~20%。

采用铝铬络合鞣剂鞣制轻革，一般能减少红矾用量25~30%。鞣后耐沸水试验，制成的革，特别是腹部部位较为丰满。起口

根据各样草的效 果，现将几种铬络络合鞣剂的配制和应用介绍如下：

(一) 应用重铬酸钠与硫酸铝（或铝明矾）制铬络络合鞣剂

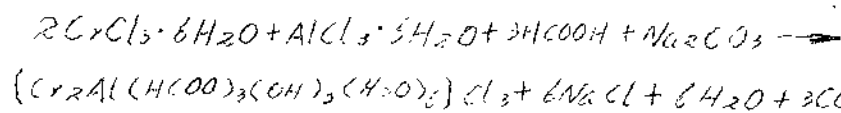
例1 将100公斤重铬酸钠和70公斤硫酸铝（或用铝明矾，按称成氧化铝当量）放在预先盛有100—180升热水的窖中，充分搅拌，使铬盐和铝盐全部溶解，再将20公斤的浓磷酸加入溶液中，搅匀。然后慢慢加入25—30公斤葡萄糖浆或明胶液。还原温度保持在100℃以内，搅匀静置1—2天后使用。

用此法制铬络络合鞣剂鞣制时，在保证质量的情况下，可节约30—35%。

例2 将重铬酸钠与硫酸铝（或铝明矾）按 $Cr_2O_3:Al_2O_3=1:1$ 计称混合，加入硫酸后直到呈中性还原。在这种鞣液中含有一元的铝络络合物，由于铝盐水解时呈酸性，铬盐的用量比计称的要少15—20%，鞣制时，在鞣液中加入每一克分子添加0.5克分子的甲酸钠，则可以增加鞣剂的收敛强度、成型性以及铝和铬的络合量。

(二) 应用氯化铬与氯化铝制铬络络合鞣剂

根据国外的资料介绍，铬络络合鞣剂，大多数采用氯化铬（ $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ）、结晶氯化铝（ $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ）、1—3碳原子的羧酸或其钠盐（如 $HCOOH$ 、 CH_3COOH 、 CH_3COONa 等）和碱性盐（ Na_2CO_3 ）来制备。其反应原理如下：



氯化铬和结晶氯化铝的配比对鞣剂的性质有一定的影响。鞣剂用于主鞣时，铬的比例较大（如铬：铝=2:1的克分子比），

反之，用于复鞣时铝的比例较大（如铬：铝 = 1:4 的克分子比）。
试用于主鞣的制备方法 [3] 举例如下：

在 50°C 水浴下，分别将氯化铬 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 522 克，结晶氯化铝 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 241 克，水 400 毫升加入三颈瓶中，开始搅拌，待其溶解，徐徐加入含量为 85% 的甲酸 162 克，搅拌 30 分钟后，慢加滴加无水碳酸钠 374 克，水 1600 毫升而配成弱碱液（约 3.4 ~ 4 小时加完），再搅拌 0.5 小时，静置过夜即成，该鞣剂为兰绿色液体，含氯化铬 25%，氧化铝 1.6%， pH 值 2.8，碱度 45%（理论值）。

用上述鞣剂试用证明，有较好的鞣性，皮革耐沸水，皱纹清晰、丰满、手感好，皮板不松，染色后的色调较铬鞣剂鲜艳、光泽好。

（三）铬盐与高碱度铝盐络合鞣剂铬皮皮革 [3]

在铬鞣 1 小时后加入液体高碱度铝鞣剂 ($\text{Al}_2\text{O}_3 7\%$ ，碱度为 65%)，用量为裸皮量的 5%，以后各工序如常，磨皮后绒毛细致，染色效果有所加强。铬皮革的绒毛细致和革的骨节坚实有关，可以认为碱式铝盐有使革身紧实的作用。染色效果加强则是由于铝是一种良好的媒染剂。试用结果，当红矾用量减少 1% 时，鞣制效果并无变化，收缩温度和正常生产相同。

（四）铬盐与高碱度铝鞣剂络合鞣剂铬手套革 [4]

在铬鞣过程中，按 $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 25:1$ 添加 65 ~ 70% 碱度的铝鞣剂，主鞣时红矾用量降为 3%，皮液中的三氧化二铬含量由大液量铬鞣的 5 克/升降为小液量铬鞣的 2.4 克/升，配复鞣如在一起比原工艺共降低红矾用量 36%。成革质量基本符合要求，绒毛细致、紧密，手感较好，批与批色泽接近，收缩温度达到 110°C ，革中 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 的总和为 62%。建议将三氧化铝与红矾混匀在一起配成铝络液，直接用于鞣制手套

いふ一

革，这样可以克服因高碱度铝盐刻而使革身紧密到不用（因为手套革不要革身过分紧密），显然里可行的。

培盐与高碱度铝盐结合鞣剂对革身鞣制工艺如下：

浸酸前同常法操作。浸酸时间为5小时，pH值为3.2~3.6。

鞣制：留少许浸酸液，先将3%红矾钠溶液（碱度30%，一次加入，转动2.5小时后，加入65~70%碱度的铝盐剂、含 Al_2O_3 8%）8%，再转1~1.5小时，将1.7%~1.8%的小苏打分四次加入，间隔30分钟，加完后加温水使达40~45℃，继续转动3~4小时。后期补水至液比1.5~2.0。

之后，出鼓搭马——挑盐——析水——脱水——剖层——转锯末——削皮——称重。

复鞣：在原液浴液中进行，用红矾%（按制外法量），碱度30%，小苏打0.3~0.4%进行复鞣。

二、应用碱式铝盐络合鞣剂鞣制鞋面革(5)

往0.9升2克分子的硫酸氧铝酸溶液（760*克 $H_2ZrO(SO_4)_2$ = 252克/升 ZrO_2 ）中加入0.1升2克分子的氯化铝溶液（483克 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ = 102*克/升 Al_2O_3 ），在搅拌下往混合物中加入0.5升2克分子的 Na_2CO_3 溶液（212克/升 Na_2CO_3 ）和0.5升4克分子的有机酸钠盐溶液（272克/升甲酸钠，或208克/升醋酸钠，或384克/升丙酸钠，或448克/升乳酸钠，或376克/升丙烯酸钠，或432克/升甲基丙烯酸钠），生成的络合物按分子比，

*注：将二氯化铝或氯化铝和硫酸一起加热，冒烟完毕，即得硫酸铝，它是一种白色粉末，溶于水要释出大量热，所以大量的硫酸中结晶出二硫酸基铝络合物，简称硫酸氧铝酸（ $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ），它则2克分子为710克，原文（760克 $H_2ZrO(SO_4)_2$ = 252克/升 ZrO_2 ）应为（710克 $H_2ZrO(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ = 214克/升 ZrO_2 ）；（483克 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ = 102克/升 Al_2O_3 ）应为（483克 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ = 114克/升 Al_2O_3 ）结晶。

Zr:Al 为 9:1, 此外还含有 1 OH 基/1 克分子金属和 1 酸根/1 克分子金属。

脱去后胎生皮 100 份, 在 2 份浓硫酸、6 份 NaCl 和 94 份水组成的溶液中进行浸酸。1 小时后把 60 份 (按体积计) 上述鞣液加到浸酸液中, 转动 6 小时, 继用 61 份白云石将 pH 值提高到 4.2~4.6, 转动后过夜, 次日搭马。成革为白色, 耐煮沸, 易染成鲜艳的颜色。

三. 应用锆铬络合鞣剂鞣制黄牛皮白革⁽⁶⁾

采用锆铬络合鞣剂鞣制黄牛皮白革, 经试验认为, 超过了纯铬鞣革的水平。其优点是:

不松白: 用纯铬鞣剂鞣制鞋白革时, 腹股部位和个别大肚皮, 成品易松白, 甚者会出现两层皮现象。采用锆铬络合鞣剂鞣制时, 成品比较丰满。基本上克服了松白和两层皮现象。

丰满不折白: 用锆铬络合鞣剂鞣制的牛皮革不但丰满, 而且有弹性, 不折白。

耐温: 经反复证明, 用锆铬络合鞣剂鞣制的牛皮革, 虽然含铬量较低 (经分析 Cr_2O_3 为 2.5% 左右), 但成革的收缩温度比纯铬鞣的高, 均在 112°C 以上, 有的甚至达到 120°C。

(一) 锆铬鞣剂的配制

红 矾	100 斤
硫酸锆	100 斤
硫 酸	16 斤
粉	23 斤

用两倍水将红矾溶解后加入硫酸, 然后加入硫酸锆 (因硫酸锆在 pH 值高的情况下容易产生沉淀, 故最后加入), 将红

— 8 —

矾和硫酸铬溶化均与后，将已溶化的水慢慢加入，直至完全还原为止。鞣液经化验后即可使用。

二、铬铬鞣黄牛皮革的主要步骤

浸酸前各操作同常法。

浸酸：液比 0.5 ~ 0.7，食盐 5%，硫酸 0.7 ~ 0.8%，时间 20 分钟。

铬铬鞣：在原浸酸液中进行。一次加入按白矾 0.5% 的铬液（碱度 13 ~ 16%），草酸 0.2%（如碱度低时可以不加），小苏打 0.6 ~ 0.8%，总时间 8 ~ 9 小时。

转动 3 小时后加热水（第一次水要 30%，温度 60 ~ 62℃，转动 1 小时；第二次水要 30%，温度 63 ~ 66℃，转动 1 小时），然后加小苏打（分三次加入，间隔 30 分钟），再转动 1.5 ~ 2.0 小时，打鼓静置，次日转动 5 ~ 10 分钟出鼓，并检查切口、pH 值和收缩温度。

静置、挤水、刮片、水洗后再铬复鞣。

铬复鞣：液比 0.7，硫酸铬 4%，醋酸 0.5%。加入醋酸转动 2 分钟后加入硫酸铬，转动 1 小时。

以后操作同常法。

四、复合鞣剂——ZK (7)

该鞣剂是一种以铬铝铬为主的多元金属络合鞣剂，适用于牛皮革脱毛的鞣制工艺。

铬盐鞣剂的特性是成革耐沸水、柔软、牢度好，铬盐鞣剂可以使成革粒面清晰、细致。由于铝化合物仅与胶原的羧基反应，没有“缝合”作用，它的鞣剂不牢固。但是铝盐和铬盐络合成稳定的化合物，能改善鞣剂性能，铝化合物能和胶原的氨基和胍基结合，它有提高成革粒面紧密、细致的特性，并由

于络盐分子的聚集体较络盐分子大，因而络鞣剂有一定的填充效果。

为了克服酶脱毛工艺易造成松口的现象，进行络铝络和其它鞣剂的多次鞣制，以期互为补充。但这样势必造成工艺烦琐。基于铬铝络三种金属离子相近配位原理，利用制备络鞣剂还原反应的条件，将铬铝络一起反应配制成一种多金属络合鞣剂。并加入合成鞣剂NF，借助于磺酸基极易进入络络合物内球取代无机酸根而生成稳定络合体的特性，以进一步提高鞣剂的性能。这样简化工艺，并能充分发挥多种鞣剂的作用。

通过大、中、小型的制首和鞣革试验，证明EK是稳定的复合鞣剂，安有多性特征的特征，而且可以通过调查制备组份来加以控制，是一种比较希望的新型鞣剂。送交鞣革试验较好的三个配方如下表：

材料 \ 配方 编号	EK-1	EK-2	EK-3
红矾钠	100	100	100
铝明矾	20	25	30
硫酸铬	60	51	43
水	250	250	250
硫酸66°Be	80	85	90
葡萄糖	30	30	30
合成鞣剂NF	5	9	15
原液pH值	2.5	2.2	2.0
1:10 pH值	3.1	2.6	2.7

五、锆铝铬多金属络合鞣剂的制备和应用⁽⁸⁾

这里美国专利 3423162 介绍的方法。这种络合物鞣剂最好是以高浓度或粉状形式来使用，特别适用于无铬或少铬鞣剂。皮革必须进行浸酸，最后的 pH 值控制在 2.0 ~ 2.5 之间。

(一) Al-Cr 络合物的制备

1) 份工业硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 与含 Cr_2O_3 18%、碱度为 33% 的硫酸铬 7 份混合，用 15 份热水溶解，再 4 份计好的碳酸钠溶于 13 份水中，调至总碱度到 50%。再将 1 份无水醋酸钠用 2 份水溶解，在 $50^\circ C$ 下加到混合物中。形成络合物在反应 5 小时后用喷雾法进行干燥。粉状产品大约含 4% Al_2O_3 和 7% Cr_2O_3 。

(二) Zr-Al-Cr 络合物的制备

800 份工业硫酸铝（含 SiO_2 15%，其中每分子 ZrO_2 约有 1 分子硅酸和 1 分子硫酸钠，碱度约 25%），与 200 份按上述方法制备的铝铬络合物混合，用 1:2 的热水搅拌并加热到 $40^\circ C$ 。溶液在 $80^\circ C$ 下延烧 15 分钟，再将反应物冷却到 $40^\circ C$ ，最后喷雾干燥。得到的产品含金属氧化物的比例如下：

$$ZrO_2 : Al_2O_3 : Cr_2O_3 = 100 : 4 : 7$$

上已提到的份数均以重量计。

(三) 鞣革实例 —— 制造白色小牛皮（全粒白革、绒白革、正绒白革）

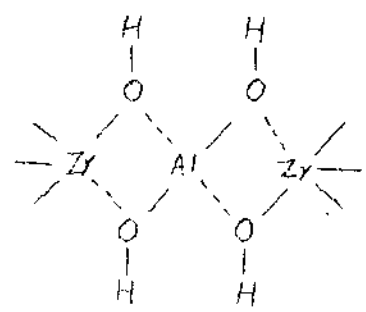
皮革通常用氯化钠和硫酸进行浸酸，最终的 pH 值在 2.7 ~ 3.2 之间。倒去浸酸液，从鼓内加入 18% 的上述络合鞣剂（以粉状或用 1:1 的水调成糊状加入），转动 2 ~ 3 小时，直至完全鞣透。前与后，用蚁酸钙和小苏打或其它一般中和剂，在少量的液体中进行脱酸，直到用溴甲酚绿检查革的切口呈蓝绿色

绿色为止，然后用 2-6% (以总油脂计) 的普通白色革加脂剂进行加脂，并干燥之。在制操作同前法。

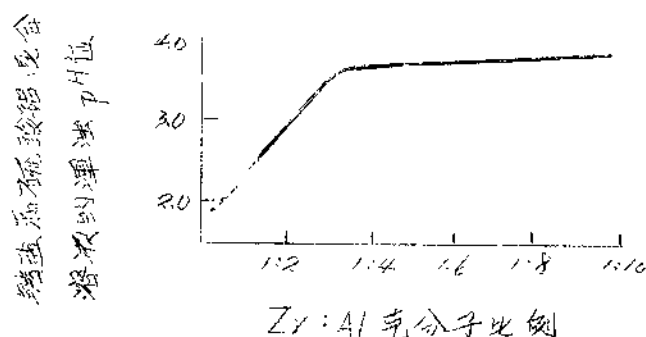
应用铝铝盐的结合物鞣剂，比已知到用其中一种盐剂鞣剂或两种结合鞣的好处更多，其特点是三种盐能被皮革充分地吸收，成革的总氧化物含量超过 13% (与鞣剂用量有关)，耐沸水；粒已坚实、细致；手感、丰满度、弹性较好。

六、铝铝结合物的形成和稳定性

铝盐和铝盐结合鞣：无论是否依次进行或混合进行，都在预先盐处理或轻微鞣以后，这样不降低成革质量，并能简化鞣制过程。实践表明，在 pH 3.5 时铝铝在同一浴中进行鞣制是可行的。由于铝盐的存在，提高了铝盐耐水洗的作用。铝盐和铝盐在溶液中混合时会形成如下图式的多核络合物 (9)：



应用硫酸氧铝酸钠 ($\text{Na}_2\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (以下简称铝盐) 和硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 进行研究 (9) 表明，后者对铝具有强烈的稳定作用。将铝盐和硫酸铝的 0.2M 溶液 (以铝和铝计) 按不同克分子比例混合，铝的稳定度用添加 0.1N NaOH 溶液对混合液开始变浑浊的 pH 值来判断，如下图：



锆盐和硫酸铝混合液的浑浊 pH 与锆和铝比例之关系图

从上图得出结论：在 pH 2 时，氢氧化锆就开始从锆盐溶液中沉淀，添加硫酸铝溶液就提高锆对溶液的稳定性。锆对沉淀的稳定性在 Al:Zr = 4:1 时最大，比例小，稳定效果不够；继续提高比例 10:1，混合液开始浑浊的 pH 不变。

可见，在提高锆盐和硫酸铝混合液的 pH 值时，为了使锆盐对沉淀有足够的稳定性，铝和锆的比例必须不小于 4:1。可以认为，混合液碱化时，有铝和锆的多核络合物的生成，这是因为在 0.2 M 的溶液里，释云氢氧化锆的 pH 为 2.0；释云氢氧化铝的 pH 为 4.0~4.1。

稳定的效应示现在新配制的或陈旧而稀薄的锆盐溶液中：当硫酸铝溶液加入到陈旧而稀薄的锆盐溶液中时，效应就减小。显然，在陈旧而稀薄的锆盐溶液中，锆的配聚和聚合过程较为强烈。这两个过程都要降低锆对铝的反应力。

此外，为了解决红矾供应不足，有的地区，将生产红矾时萃取后的滤渣（废渣），加硫酸溶解后，再用还原剂还原制备的鞣液，用于鞣制皮革，效果较丰满。废渣中除钼以外，还含有大量的铝和硅，不仅有铝锆的鞣制效果，还有多性能的鞣

制作用。

铬鞣及其与其它鞣剂的结合鞣法

铬鞣——即存在于不同组份的酸性溶液中的含铬离子，在 pH 值为 1~3 的范围内，会使生皮经历具有皮革特性的复杂形式的复杂历程。

在皮革工业中，首次用铬盐鞣革始于 1837 年。近四十年来，由于各口制革工作者的研究试验，使得这一鞣法在理论上和工艺上都获得了显著的进步，但对铬离子的复杂结构及其与胶原恰当的结合特性的真正了解还是在近 20 年来的事情。根据大多数研究者的意见，铬化合物与胶原的羧基无明显的作用，铬化合物主要与胶原的氨基起反应。

铬盐为发汗中的无机鞣剂之一。我国自 1960 年以后，开始生产含硅的铬鞣剂 ZS 和不含硅的硫酸铬钠复盐，用于各型皮革的制造，取得一定的成就。

铬盐分子在溶液中的聚集体较铬盐大，故铬鞣特别适用于组织结构松软的原料皮（如水牛皮、牦牛皮、绵羊皮及某些山羊皮）及皮的较松软的部位，如颈肩和肚皮。铬鞣革的体积成型性好，骨节紧实，绒毛细致，机械性能优良，收缩温度为 21℃ 左右，耐光，耐老化，色洁白，并可染成各种色调的皮革。现将铬鞣正白革、绒白革、衬里革、手套革的制皮率例如下：

一、铬正白革的小浴连续氧化铬鞣法

软化前的各准备操作同常法。

浸酸：液比 0.5~0.7，食盐 5%（对裸皮重计，下同），浓硫酸 1.0~1.2%，时间 15~20 小时，要求浸透，pH 值 2.5~3.0。

铬鞣：将醋酸 5~35~30% 和按氧化铬 2.5~4% 计称的粉状硫酸铬一次加入，转动 1.5~2 小时后，pH 值为 2.0 左右，继