

制革清洁生产技术

石 碧 陆忠兵 编著



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

制革清洁生产技术

石碧 陆忠兵 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

制革清洁生产技术/石碧, 陆忠兵编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 2
ISBN 7-5025-5135-2

I. 制… II. ①石…②陆… III. 制革-清洁-工艺
IV. TS54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 005096 号

制革清洁生产技术

石碧 陆忠兵 编著

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 字数 267 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5135-2/X·367

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

制革工业是我国具有综合优势的传统产业。随着世界产业结构的调整,近十多年来,我国皮革工业发展迅速,皮革产量已约占世界总产量的30%。制革工业在我国国民经济建设特别是出口创汇方面发挥着重要的作用。但是,我国皮革工业的持续发展正面临着环境污染问题的严峻挑战。因此,在制革领域研究和实施清洁生产技术具有重大的现实意义。

实现制革清洁生产的关键是立足于在生产过程中消除或削减污染。因此,本书着重介绍清洁生产工艺,而未涉及终端治理技术。制革的主要污染产生于准备工段和鞣制工段,因此这两个工段的清洁生产技术构成了本书的主要内容。

本书涉及的技术内容约有1/3是作者所在单位近年的研究工作和应用实践积累,其他内容则是在大量分析国内外研究成果的基础上筛选出的有价值的清洁技术。在内容的筛选上力求注重两点:①所论述的技术已经获得实际应用,有显著的环境效益;②所论述的技术虽然尚未广泛应用,但理论基础扎实、方案合理,代表着制革清洁生产技术的发展方向,具有重要的应用前景。

值得说明的是,多数清洁生产技术都是相对的,开发和实施制革清洁生产技术、不断满足社会对环境的要求是一项长期的任务。因此,本书介绍的清洁技术不可能是标准的、一劳永逸的技术。实际上,作者撰写该书的目的一方面是为同行提供技术选择,另一方面则是希望对国内外已有的先进制革清洁生产技术进行系统的总结,使同行能够在此基础上少走弯路,创造更新、更清洁的技术。

在完成本书稿之时,作者十分感谢为本书的完成提供资料的同行。同时,也十分感谢科技部国家高技术研究发展计划(863计划)环境污染防治技术主题的专家和领导,在他们的倡导下,国家

863 计划设立了“制革工业清洁生产技术”研究课题(2001AA647020),作者正是在执行该课题的过程中产生了撰写该书的强烈愿望。

制革清洁生产涉及多学科知识,对其深刻的理解需要深厚的理论基础和丰富的实践经验。特别应说明的是,由于皮革的质量受整个工艺过程中多种因素的影响,本书所列出的技术实例仅供读者参考。限于作者水平,本书可能存在疏漏和不妥之处,敬请读者指教。

编著者

2003 年 12 月

于四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室

内 容 提 要

本书系统地介绍了制革生产的清洁工艺，包括原皮保藏、制革准备工段清洁技术、清洁化铬鞣技术、少铬鞣法、白湿皮技术、无铬鞣法，内容涉及作者近年的研究成果，应用实践积累，国内外已经获得实际应用、有显著环境效益的清洁技术，国内外虽未广泛应用，但理论基础扎实、方案合理、代表制革清洁生产技术的发展方向、具有重要应用前景的清洁技术。

本书图表丰富，内容翔实，对皮革企业的科研、生产人员具有实际指导意义，对环保等科研人员也有参考价值。

目 录

第 1 章 原皮保藏	1
1.1 少盐保藏法	2
1.2 KCl 保藏法	4
1.3 干燥法	5
1.4 冷冻法	6
1.5 辐射法	7
1.6 鲜皮制革	7
参考文献	8
第 2 章 制革准备工段清洁技术	10
2.1 改进的灰碱法脱毛	10
2.1.1 废碱液循环利用法	12
2.1.2 变型少浴灰碱法脱毛	18
2.1.3 保毛脱毛法	19
2.2 酶脱毛	33
2.2.1 酶脱毛机理	35
2.2.2 酶制剂的开发	36
2.2.3 酶脱毛实施方法	44
2.3 氧化脱毛	59
2.3.1 过氧化氢氧化脱毛最佳工艺条件的研究	60
2.3.2 过氧化氢氧化脱毛与常规硫化物脱毛的比较	74
2.3.3 过氧化氢氧化脱毛机理	82
2.4 其他脱毛方法	91
2.4.1 使用有机硫化物脱毛	91
2.4.2 有机胺脱毛	95
2.4.3 其他脱毛方法	95

2.5 清洁脱灰技术	97
2.5.1 二氧化碳脱灰	98
2.5.2 无铵盐脱灰	103
参考文献	105
第3章 清洁化铬鞣技术	110
3.1 常规铬鞣技术的优化	110
3.1.1 铬鞣工艺条件的优化	111
3.1.2 铬鞣方式的优化	116
3.2 无盐浸酸和不浸酸铬鞣	120
3.2.1 无盐浸酸	121
3.2.2 不浸酸铬鞣	131
3.3 高吸收铬鞣技术	139
3.3.1 高吸收铬鞣助剂的使用	139
3.3.2 高 pH 值铬鞣	155
3.3.3 其他高吸收铬鞣技术	161
3.4 铬的循环利用	172
3.4.1 铬鞣废液直接循环利用	172
3.4.2 铬回收利用技术	183
参考文献	192
第4章 少铬鞣法和白湿皮技术	198
4.1 少铬鞣法	198
4.1.1 植物单宁-铬结合鞣法	198
4.1.2 铬与非铬金属的结合鞣法	209
4.1.3 其他有机鞣剂-铬结合鞣法	222
4.2 白湿皮技术	226
4.2.1 铝盐预鞣白湿皮生产技术	227
4.2.2 有机鞣剂预鞣白湿皮生产技术	232
4.2.3 采用含硅化合物的白湿皮生产技术	239
参考文献	245
第5章 无铬鞣法	249

5.1 使用其他金属替代铬	249
5.2 植-金属结合鞣法	257
5.3 植-醛结合鞣法	266
参考文献	285
附录 各国污水排放至水体和下水道的污染限制	288

第1章 原皮保藏

制革的原料皮从动物身上剥下来后，往往还需要经过一段时间的保存和运输后才能投入生产。原料皮不可避免地带有大量微生物，加上原料皮的主要成分是蛋白质、水、脂类等，为微生物的生长繁殖提供了丰富的养料，如果不采取有效保护措施，在适宜条件下，原料皮容易遭到微生物和其自身“自溶酶”的作用而腐烂。因此，在原料皮的保存中进行防腐处理非常必要。而且好的防腐措施更有利于原料皮的利用和提高成品质量，增加经济效益。

原料皮防腐处理的基本原理是在生皮内外形成一种不适合细菌生长繁殖的环境。常见的方法有盐腌法、干燥法、冷冻法等。传统的干燥法主要通过自然干燥将生皮内水分降至 14%~18%，从而达到抑制微生物生长繁殖的目的，其操作简单，成本低，但原料皮纤维受损大，浸水困难，成革质量差。冷冻法保存无污染，皮质好，但由于冷冻保藏要求建立专门的仓库，能耗大，运输成本高，解冻后细菌繁殖快而未能被广泛采用。盐腌法具有操作简便，成本低廉，适用范围广，贮存期长，保存质量较好等优点，是目前各个国家原料皮保藏和防腐最为流行和普遍的方法。但这种方法需要使用大量的食盐（生皮鲜重的 30%~40%），带来了大量的盐污染，制革厂盐污染 70%来自使用的盐腌原料皮^[1,2]。近年来，由于人们环保意识的逐渐加强，各国政府对污水排放也制定了愈来愈严格的标准，印度、意大利、西班牙等国已严格控制含盐废水的排放标准，盐腌法因其盐污染，继铅污染和有机溶剂污染之后也引起人们的重视。因此使用清洁化的原皮保藏防腐技术替代盐腌法，减少或消除盐污染，对于实现制革业的清洁生产具有重要的意义。

经过科技工作者多年的努力，提出了许多现代原料皮保存技术，但不论哪种方法都是以保证生皮不变质的同时尽量不污染环境

为目的，尽管有的不太成熟或成本太高，但都为寻找更加高效、环保的方法提供了参考。

1.1 少盐保藏法

传统的盐腌法是盐污染的主要来源，但盐腌法花费少、效果明显等优点也是很突出的，要完全取消盐腌法目前还是很困难的。采用食盐和其他试剂（如杀菌剂、防霉剂）结合使用的保藏方法，既可以减少食盐用量，降低盐污染，经济效益方面也是可行的。在原料皮的短期保藏方面，Hughes 研究了采用 4.5% 硼酸与饱和氯化钠溶液结合使用的方法^[3]；Cordon 等提出了采用杀藻铵（benzalkonium chloride）0.1%~0.4% 和盐共同作用^[4]；Venkatachalsm 探索了在牛皮的长期保藏中使用 5% 的食盐和杀菌剂的情况^[5]。这几种方法尽管可达到防腐的目的，但因操作困难或成本太高，不太可能在工业规模推广。而且使用这些方法时，要注意选用高效、低毒、专门的防腐剂，否则可能给环境造成新的污染。国外大多数皮革化工公司都有专门的防腐剂产品，被制革厂熟悉并使用的主要防腐剂如：TFL 公司的 Aracit K（无机和脂肪族有机物的复合物）、Aracit DA、Aracit KL（有机硫化物）等，可应用于原料皮的短期防腐和浸水工序的防腐，并能与浸水酶相溶；德国 Carpetex 公司的 Uberol8000 防腐剂（不同灭菌剂的混合物，不含酚，对碱和普通盐稳定），Bayer 公司的 CismollanBH02（表面活性剂和杀菌剂的复合物）等，主要应用于浸水过程中^[6]。国内在这方面的专用产品较少，还需要加大开发力度。

盐腌法主要是通过脱水作用来抑制细菌的生长繁殖和酶的活力，因此使用其他的脱水剂应该也能达到相应的目的。印度中央皮革研究所 Kanagaraj 等最近提出一种使用硅胶和少量食盐（用量均为生皮鲜重的 5%）及 0.1% 的杀菌剂 PCMC（对氯间甲酚）用于原料皮短期保存的方法。硅胶是一种很强的脱水剂，而分散于皮内的食盐能够促进脱水作用，从而抑制细菌的生长，起到防腐作用，

在室温（实验温度 31℃）可以保藏至少 2 周。从对比实验来看，这种方法杀菌效果、保藏原料皮的收缩温度、物理性能等测定结果与传统的盐腌法接近，而污水中 COD、BOD 等则明显降低，见表 1-1 和表 1-2^[7]。

表 1-1 不同方法保藏的坯革物理性能比较^[7]

参 数	实 验 1		实 验 2		实 验 3		最低要求
	盐法	对比	盐法	对比	盐法	对比	
抗张强度/kgf·cm ⁻²	222	206	218	202	217	215	200
断裂伸长率/%	47.5	44.2	43	44	42.5	41	40~65
撕裂强度/kgf·cm ⁻¹	32	32	32	30	30	30	30
裂面压力/kgf	20	18.5	20	20	20	19.7	20
粒面崩裂高度/mm	10	8.5	10	9	9.5	9	7

注：1kgf=9.80665N。

表 1-2 浸水工艺废水分析^[7]

单位：kg/t

项 目	BOD ^①		COD ^②		TDS ^③		TSS ^④		氯 离 子	
	盐法	对比	盐法	对比	盐法	对比	盐法	对比	盐法	对比
实验 1	6.48	2.34	34.2	7.2	288	63.3	18.1	14.4	199	15.3
实验 2	8.2	7.9	17.1	18.2	276	66.1	16	14.5	194	14.3
实验 3	9.5	10	25	24	266	72	21	23	196	17

①生化需氧量；②化学需氧量；③总溶解固体量；④悬浮固体物总量。

注：实验 1 用 5%的硅胶、5%的食盐和 0.1%的 PCMC 对山羊皮保藏；实验 2 用 5%的硅胶、5%的食盐对山羊皮保藏；实验 3 用 5%的硅胶、5%的食盐和 0.1%的 PCMC 对牛皮保藏。

该方法中使用的硅胶的制备方法为：用浓硫酸处理偏硅酸钠，然后在 pH=5.5 的条件下沉淀，干燥，粉碎至 0.01mm 左右的粒径即可。可以说，这种硅胶是一种绿色材料，对环境几乎不造成任何附加污染，容易实现工业生产，成本亦不太高。因此，用硅胶和食盐结合使用（加少量杀菌剂）的保藏方法是一种可行的清洁化方

法，适用于原料皮的短期保藏。

由南非 RUSSELL 等人研制的 LIRICURE 工艺是一种把杀菌剂粉末涂在肉面后，折叠堆置的少盐保藏法，现已申请专利 (SAPatent No. 95/0559)。杀菌剂由 25% 的 EDTA (乙二胺四乙酸) 钠盐、40% 的 NaCl、35% 的中粗锯木屑组成，皮中的水分可起到稀释、扩散杀菌剂的作用，处理后的皮张重量轻，易于码垛运输。这项少盐工艺已通过工厂试验证实是可行的。虽然 LIRICURE 工艺的成本比传统的盐腌法略高，但可以减少 20% 的盐用量，相应的皮中盐含量减少 30%~40%，粒面无损伤，无“红热”发生。再考虑到污水处理及环境效益，LIRICURE 工艺是一种值得考虑的清洁方法，只是在室温下的保存期不如盐腌法长，适用于短期保藏^[2,8,9]。需要注意的是如果有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子存在（硬水中含量较高），会削弱 EDTA 钠盐的抑菌效果。

1.2 KCl 保藏法

NaCl 是制革废水中最难去除的成分之一，直接排放会造成土壤的盐碱化，使作物无法生长。但 KCl 却是植物生长所需要的肥料，因此如果可以使用 KCl 替代 NaCl 的话，则废水可排放到土壤中供给植物生长所需的 K^{+} ，直接被作物吸收。这项技术最早是由加拿大化学家 Joe Gosselin 提出。不过要实现用 KCl 替代 NaCl，首先要解决这样一个问题：使用 KCl 保藏，原料皮的质量能否得到保证，如果可以，那么最优化的条件又是什么。Bailey 在用 KCl 替代常规盐腌法方面做了大量的工作，指出用 KCl 替代食盐在工艺方面完全是可以实现的，操作方法与普通盐腌法基本相同，但 KCl 溶液的浓度至少在 4mol/L 以上，而且需要结合适当的机械作用以确保皮内 KCl 的浓度也达到一定程度。使用 KCl 处理，生皮的保存期可达 40 天以上，并且未发现嗜盐菌，避免了红热现象的发生，鞣制得到的蓝皮的手感、抗张强度、收缩温度等性能基本与常规食盐处理的皮无明显差别，成革的柔软度更好^[2,10]（见表1-3）。

表 1-3 KCl 和 NaCl 保藏的原料皮的成革物理性能比较^[10]

指 标	防 水 革		牛 软 革		苯 胺 革		白鞋面革	
	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl
抗张强度/kgf·cm ⁻²	148	122	149	150	118	117	161	159
撕裂强度/kgf·cm ⁻¹	18.6	17.5	25.5	27.0	19.1	17.0	29.8	26.3
伸长率/%	67.3	63.1	59.9	70.7	49.9	50.4	59.6	52.9

注：1kgf=9.80665N。

不过要全面实现用 KCl 替代 NaCl 还有很多工作要做，首先是成本问题，KCl 的价格显然比 NaCl 高得多，并且 KCl 的溶解度受温度影响较大，为保证所需浓度，要用低压蒸汽保持温度在 21℃。此外，尽管 KCl 可用作化肥，但植物的吸收并非无限的，排放多少才能保证不出现负效应仍需要进一步研究。如果把少盐法和 KCl 替代法结合使用，即用少量的 KCl，再辅以硅胶或其他无污染的脱水剂以及微量杀菌剂，既可以降低成本，又可达到清洁防腐保藏的目的。

1.3 干 燥 法

传统的干燥法受气候影响大，皮张多有伤害，如掉毛、伤面等，一般方法干燥时间长，曝晒则皮易胶化变质，干皮回水困难^[11]，但这种方法操作简单，易于实施，成本低廉，原料皮重量轻，清洁无污染，因此在原料皮保藏方面仍然占有一席之地。针对传统干燥法的缺点，Waters 等提出了一种改进的快速干燥法，可用于绵羊毛皮的长期保存。车间温度基本恒定在 26℃ 左右，在干燥过程中通过去湿作用使相对湿度由 35%~45% 降低到 22%~25%，去湿过程约需要 8h，然后保持在这种湿度水平上继续干燥。车间两端分别安置大型风扇，用来促进空气流通。对于去过肉的生皮，干燥 21h 即可使水分降至 10%~15%，干燥效果较均匀，皮张之间以及皮张不同部位之间差别很小。但对于未去肉的生皮，相

同条件下差别较大，水分含量范围在 10%~48% 之间，特别是颈部水分含量较高。传统的搭杆干燥法皮张边缘易卷曲，影响干燥效果，使原料皮质量下降，即使对于经过去肉处理的生皮也易产生这种缺陷。而绷板干燥则可以避免这方面的问题，对于去肉的生皮，可以使皮和毛被得到均匀一致的干燥效果。绷板干燥的劳动强度较大，费用相对较高，但干燥速度快，效果好。因此，使用这种方法时最好先去肉，并采用绷板干燥的方法，这样处理的原料皮可以在常规条件下保存 2 年，不需要其他的冷冻设备，而且干皮回水速度比传统干燥法快，约 2h 即可接近盐腌皮的水平，如果再使用少量润湿剂，回水效果更好。成革的物理机械性能等方面与使用盐腌法保藏的原料皮得到的皮革差别很小^[12]。

1.4 冷 冻 法

生皮从动物体上剥离后迅速降低皮张温度，并于冷藏室内保存，从而可以抑制生皮中细菌的生长繁殖，达到防腐保存的目的。应该说冷冻法是一种清洁的保藏方法，消除了盐污染，且保存的生皮与鲜皮性能相近，有很好的生态效益。但一般的冷冻法，如通冷气法，常需要特殊的冷藏库及连续生产线，投资成本高，适用范围受到限制。澳大利亚一家工厂将皮挂于传送带上通过冷空气降温，48min 内皮张冷却到 5℃ 后可贮存 5 天，每小时可以处理 300 张皮^[2]。

如果保藏期很短，可以使用加冰法，即把刚剥下的皮与小块冰在容器中充分混合，可使皮张温度在 2h 内降到 10℃，可贮存 24h 而无需进一步处理。这种方法比较简单，成本仅为盐腌法的 1/10，在瑞士、德国、奥地利等国已得到大规模使用^[2]，但保藏期太短，只适合少量加工。

使用干冰冷冻保藏技术最早由新西兰学者提出，与加冰法相比，皮张的温度可在短时间内降到更低温度（-35℃），无回湿和普通冰融化流水的问题，冷却均匀，至少可保存 48h。每千克皮约

需 60g 干冰处理，不增加皮革重量，易于搬运，成本也是可以接受的。但在操作时应注意避免 CO₂ 引起的窒息，同时也要考虑制冷条件和贮存时 CO₂ 高压的处理^[2,13,14]。

1.5 辐 射 法

使用一定能量的高速电子射线照射，可以杀死材料表面的细菌，因此可以使用辐射法对原料皮进行灭菌处理，从而达到防腐的目的，并能很好地保持鲜皮特性。整个过程包括两个主要步骤，首先用一种专门的、可与辐射起协同效应的化学溶液浸泡，其次用 10MeV 的电子射线照射生皮。经过处理后的皮张如果密封于塑料袋中不与外界接触，可保存 6 个月左右。如果堆置于木板上，应避免粘上污垢并于 4℃ 保存。通常用这种方法处理保存的皮与鲜皮在成革外观、抗张强度等方面无明显区别，面积比盐腌皮略大。因此辐射法的应用可有效地避免盐的使用，并能达到长期保存的目的，同时因照射可在几秒内完成，所以处理时间短，效率高，是一种“绿色”技术。但是由于设备的特殊性，投资大，同时还需要灭菌包装或冷藏库，故只适于规模较大的工厂使用^[2,15]。

1.6 鲜 皮 制 革

如果直接用鲜皮制革，就基本不存在盐污染的问题，而且可以减少原料皮保藏过程中受到的伤害，提高成革质量，这已在德国 Moller 公司的实践中得到证实。同时，浸水工艺得到简化，缩短了工期。目前，在盐污染给制革厂或原皮商带来的环保压力日益增加的情况下，鲜皮制革得到更多的关注。美国几家大型制革厂已有 60% 左右的原料皮是鲜皮^[16]，阿根廷多数大制革厂也有 75% 的原皮是直接来自屠宰厂的鲜皮^[1]。

Bailey 在联合国工业发展组织研究报告中介绍了用片鲜皮制革的方法^[17]：鲜皮洗涤、浸水后直接去肉，剖层。除去制革用以外，

更多的胶原蛋白可以被用在食品方面，还可以得到质量较好的可用于工业的油脂。同时由于片鲜皮降低了皮的厚度，利于化工材料的渗透，因此后续工序的化工材料用量减少，经济效益、生态效益更加显著。但鲜皮制革也受到以下条件制约：生皮每天的供应量应稳定有规律，生皮的质量、重量应均匀，屠宰厂与加工厂不应距离太远，以减少运输时间。总的说来，鲜皮制革需要将技术和商业运作结合起来，通过多方面的合作和科学的管理，才能达到既减少了污染又取得较高经济效益的目的。

在这方面，美国的 Monfont 公司是一个成功的范例^[18]。它在肉联厂附近建起一家蓝皮厂，并且与 Buckman Lab 联合起来，由 Monfont 提供原皮，Buckman 提供技术和先进的化学品，原皮无需任何处理直接从屠宰厂进入制革厂，从而从根本上改变了工艺，降低了成本，为客户提供各种类型的蓝皮，极大地提高了产品的附加值。这种供皮商与化工商合作的方式，既能保证生皮来源又有先进材料和技术的支持，经济效益、社会效益大幅提高，充分说明了这种方法的先进性和可行性。随着畜牧业的规模化、机械化的提高，生皮的数量、质量也将有所保障，这种多方面合作的方法就会在更广泛的范围内普及。

综上所述，虽然上面所列举的清洁化技术中有些方法成本或投资较高，有些方法适用规模小或者只能在一定程度上替代盐腌法，但不管怎样，任何一项技术的推广普及都需要时间让人们认识接受，而且随着人们生态环境意识的提高，盐腌法在原料皮保存中的主导地位已经动摇，更科学、有效，更有利于环境保护的生皮保存技术才是今后制革业的惟一需要。

参 考 文 献

- 1 Aloy Michel. Alternative Technologies for raw hide and skins preservation. *Leather Ware*, 1997, 12 (2): 20
- 2 于淑贤. 现代生皮保藏技术文献综述. *中国皮革*, 1999, 28 (17): 23~26
- 3 Hughes I R. Temporary preservation of hides using boric acid. *J. Soc. Leather Tech. Chem.*, 1974, 58: 100~103