

FC 精细化工品生产工艺与技术

# 皮革用化学品

## 生产工艺与技术

宋小平 韩长日 © 主编



 科学技术文献出版社  
SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS



## 图书在版编目 (CIP) 数据

皮革用化学品生产工艺与技术 / 宋小平, 韩长日主编. —北京: 科学技术文献出版社, 2017. 10

ISBN 978-7-5189-3211-5

I. ①皮… II. ①宋… ②韩… III. ①皮革制品—生产工艺 IV. ①TS56

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 196671 号

编 者 宋小平 韩长日

## 皮革用化学品生产工艺与技术

策划编辑: 孙江莉 责任编辑: 李 鑫 责任校对: 张叫咏 责任出版: 张志平

出 版 者 科学技术文献出版社  
地 址 北京市复兴路15号 邮编 100038  
编 务 部 (010) 58882938, 58882087 (传真)  
发 行 部 (010) 58882868, 58882874 (传真)  
邮 购 部 (010) 58882873  
官 方 网 址 www.stdp.com.cn  
发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销  
印 刷 者 虎彩印艺股份有限公司  
版 次 2017年10月第1版 2017年10月第1次印刷  
开 本 787×1092 1/16  
字 数 450千  
印 张 19.5  
书 号 ISBN 978-7-5189-3211-5  
定 价 98.00元

版权所有 违法必究

购买本社图书, 凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

## 前 言

精细化工品的种类繁多，生产应用技术比较复杂，全面系统地介绍各类精细化工品的产品性能、生产方法、工艺流程、技术配方（原料）、生产设备、生产工艺、产品标准、产品用途、安全与贮运，将对促进我国精细化工的技术发展、推动精细化工产品技术进步，以及满足国内工业生产的应用需求和适应消费者需要都具有重要意义。在科学技术文献出版社的策划和支持下，我们组织编写了这套《精细化工品生产工艺与技术》丛书。《精细化工品生产工艺与技术》是一部有关精细化工品生产工艺与技术的技术性系列丛书。将按照橡塑助剂、纺织染整助剂、黏合剂、皮革用化学品、造纸用化学品、电子与信息工业用化学品、农用化学品、表面活性剂、化妆品、涂料等分册出版。旨在进一步促进和发展我国的精细化工产业。

本书为精细化学品生产工艺与技术丛书的《皮革用化学品生产工艺与技术》分册，介绍了皮革鞣剂、皮革加脂剂、皮革涂饰剂、皮革色料及其他皮革添加剂的生产工艺与技术。对各种皮革用化学品产品的产品性能、生产方法、工艺流程、技术配方、生产设备、生产工艺、产品标准、产品用途都做了全面而系统的阐述。本书对于从事皮革用化学品研究与开发、精细化学品研制与开发的科技人员、生产人员，以及高等学校应用化学、精细化工等相关专业的师生都具有参考价值。全书在编写过程中参阅和引用了大量国内外专利及技术资料，书末列出了主要参考文献，部分产品中还列出了相应的原始研究文献，以便读者进一步查阅。

值得指出的是，在进行皮革用化学品的开发生产中，应当遵循先小试、再中试，然后进行工业性试产的原则，以便掌握足够的工业规模的生产经验。同时，要特别注意生产过程中的防火、防爆、防毒、防腐蚀及环境保护等有关问题，并采取有效的措施，以确保安全顺利地生产。

本书由宋小平、韩长日主编，参加本册编写的有宋小平、韩长日、李小宝、文丽君和张绪元等。

本书在选题、策划和组稿过程中，得到了科学技术文献出版社、国家自然科学基金（21362009、81360478）、国家国际科技合作与交流专项（2014DFA40850）、海南省高等学校科研项目 Hnky2017-87、海南科技职业学院和海南师范大学的支持，孙江莉同志对全书的组稿进行了精心策划，在此，一并表示衷心的感谢。

限于编者水平，疏漏和不妥之处，在所难免，恳请广大读者和同仁提出批评与建议。

编者

2017年5月

## 目 录

第一章 皮革鞣剂	1
1.1 复鞣剂 DOX	1
1.2 铬鞣剂	3
1.3 高吸收铬鞣剂	6
1.4 KMC 系列铬鞣剂	7
1.5 铝鞣剂	9
1.6 锆鞣剂	12
1.7 钛鞣剂	14
1.8 KRI-A 鞣剂	15
1.9 铬-锆鞣剂	17
1.10 铬-铝鞣剂	19
1.11 多功能鞣剂 HS	21
1.12 金属络合鞣剂 H	23
1.13 橡碗栲胶	26
1.14 落叶松栲胶	29
1.15 柚柑栲胶	32
1.16 杨梅栲胶	34
1.17 合成鞣剂 1 号	36
1.18 117 合成鞣剂	38
1.19 合成鞣剂 ST	40
1.20 合成鞣剂 DDS	42
1.21 3 号合成鞣剂	44
1.22 合成鞣剂 D	46
1.23 4 号合成鞣剂	48
1.24 白色革鞣剂 SB	50
1.25 加脂型鞣剂	52
1.26 CAR 系丙烯酸树脂复鞣剂	54
1.27 APU 型聚氨酯复鞣剂	56
1.28 CPU 型聚氨酯复鞣剂	57
1.29 双氰胺树脂鞣剂	59
1.30 三聚氰胺树脂鞣剂	61
1.31 KS-1 合成鞣剂	64
1.32 改性木素磺酸合成鞣剂	66

1.33	PR-1 复鞣剂	69
1.34	丙烯酸-顺酐共聚物复鞣剂	70
1.35	合成鞣剂 777 号	72
1.36	合成鞣剂 NDD	74
1.37	防水加脂复鞣剂 WPT-S	76
1.38	戊二醛	77
1.39	改性戊二醛	79
<b>第二章 皮革加脂剂</b>		<b>82</b>
2.1	皮革加脂剂 1 号	82
2.2	L-4 加脂剂	85
2.3	非离子型加脂剂	86
2.4	SQ-1 复合加脂剂	88
2.5	乙二醇二油酸酯	90
2.6	加脂剂 L-2	93
2.7	亚硫酸鱼油	94
2.8	丰满猪油	96
2.9	亚硫酸化蓖麻油 WF-10	98
2.10	亚硫酸化植物油	99
2.11	亚硫酸化羊毛脂	101
2.12	磷酸化加脂剂	103
2.13	复合磷脂加脂剂	104
2.14	结合型加脂剂 SCF	106
2.15	复配型阳离子加脂剂	108
2.16	阳离子加脂剂 PIF	110
2.17	CNS 复合加脂剂	112
2.18	SE 加脂剂	114
2.19	两性加脂剂 XQ-F3	116
2.20	两性加脂剂 DLF-5	117
2.21	合成牛蹄油	119
2.22	合成加脂剂	121
2.23	加脂剂 L-3	123
2.24	丰满鱼油	124
2.25	硫酸化蓖麻油	126
2.26	软皮白油	128
2.27	改性猪油加脂剂 CES	129
2.28	改性菜油加脂剂	131
<b>第三章 皮革涂饰剂</b>		<b>134</b>
3.1	GMA-L 有机硅微乳滑爽剂	136

3.2	皮革滑爽剂 HF .....	139
3.3	阳离子型有机硅滑爽剂 .....	141
3.4	增稠剂 AWC-01 .....	143
3.5	增稠剂 PAE .....	145
3.6	皮革顶层涂饰漆 .....	146
3.7	阳离子丙烯酸树脂成膜剂 .....	148
3.8	RA-CS 丙烯酸树脂乳液 .....	150
3.9	改性丙烯酸树脂乳液 .....	152
3.10	丙烯酸树脂填充乳液 SCC .....	154
3.11	丙烯酸底层涂饰树脂 .....	157
3.12	丙烯酸上层涂饰树脂 .....	158
3.13	改性丙烯酸树脂填充剂 .....	160
3.14	皮革涂饰剂 DUA .....	162
3.15	PUL 聚氨酯乳液 .....	165
3.16	PU-1 聚氨酯乳液涂饰剂 .....	169
3.17	溶剂型聚氨酯涂饰光亮剂 .....	171
3.18	阳离子聚氨酯皮革涂饰剂 .....	172
3.19	蓖麻油改性聚氨酯涂饰剂 .....	175
3.20	SC 系列聚氨酯涂饰剂 .....	176
3.21	聚氨酯防水光亮剂 NS-01 .....	178
3.22	有机氟改性聚氨酯涂饰剂 .....	180
3.23	丁二烯树脂成膜剂 .....	181
3.24	光亮剂 776 号 .....	182
3.25	水乳型改性硝化纤维素光亮剂 .....	185
3.26	乳液型硝化棉光亮剂 .....	188
3.27	溶剂型改性硝化棉光亮剂 .....	190
3.28	皮革消光补伤剂 XG-461 .....	192
3.29	蜡乳液 .....	194
3.30	高细度颜料膏 .....	198
3.31	改性乳酪素 .....	201
3.32	丙烯酸树脂涂饰剂 RAF .....	204
3.33	J <sub>1</sub> 型丙烯酸涂饰剂 .....	210
<b>第四章 皮革色料 .....</b>		<b>213</b>
4.1	直接红朱 F .....	213
4.2	直接耐晒嫩黄 RS .....	215
4.3	活性黄 X-RN .....	217
4.4	酸性红 B .....	219
4.5	酸性橙 II .....	221
4.6	直接耐晒蓝 GC .....	223

4.7	酸性翠蓝 2GF	226
4.8	碱性艳蓝 R	229
4.9	直接紫 4RB	231
4.10	直接耐晒灰 LRN	233
4.11	酸性黑 10B	236
4.12	直接藏青	241
4.13	甲苯胺紫红	243
4.14	大红粉	245
4.15	紫色淀	247
4.16	颜料永固橘黄 G	248
4.17	铅铬黄	251
4.18	氧化铁黑	254
4.19	钼铬红	256
4.20	镉红	258
<b>第五章 其他皮革添加剂</b>		261
5.1	皮革防霉剂 B-3CL	261
5.2	皮防 1 号	263
5.3	防霉剂 DHA	264
5.4	月桂酸 5-氯苯酯	267
5.5	异噻唑啉酮	268
5.6	渗透剂 T	271
5.7	防水剂 CA	274
5.8	防水剂 YS-501	275
5.9	柔软剂 ES	276
5.10	柔软剂 RS	279
5.11	柔软剂 101	281
5.12	柔软剂 DMD	283
5.13	柔软剂 TC	285
5.14	浸水剂 DLA-1	287
5.15	胰酶	291
5.16	脱脂剂	294
5.17	2,2-二羟甲基丙酸	295
5.18	脱毛剂	297
5.19	草酸锶	299
5.20	渗透剂 JFC	300
<b>参考文献</b>		303

# 第一章 皮革鞣剂

皮革工业是我国轻工行业中一个传统的、历史悠久的产业。皮革是由动物生皮经过一系列物理与化学的加工处理而成的。鞣剂是将生皮制成革的重要添加剂。生皮是由胶原纤维所组成的，通过在胶原之间引入一些化学制剂，使其与皮蛋白的活性基团发生作用，在胶原分子间形成新的交联键，赋予其结构稳定性，从而使胶原纤维具有耐化学物质、耐微生物和耐湿热稳定性，这就是鞣制作用。能与生皮产生鞣制作用的化学制剂称为鞣剂。

鞣剂按化学结构与性质可分为无机鞣剂和有机鞣剂 2 类。无机鞣剂又称矿物鞣剂，主要有铬鞣剂、锆鞣剂、铝鞣剂、多金属复配鞣剂等；有机鞣剂包括植物鞣剂、芳香族合成鞣剂、树脂鞣剂、醛鞣剂、油鞣剂等。鞣剂按用途可分为预鞣剂、主鞣剂和复鞣剂 3 类。

鞣剂的发展方向：首先，开发绿色制革工艺产品，即绿色环保型新鞣剂，如无铬鞣法中的改性植物鞣剂、改性淀粉鞣剂、合成树脂鞣剂、新型高分子鞣剂，以及钛鞣剂、硅酸盐鞣剂；其次，高吸收、高活性铬鞣助剂，以提高皮革对铬鞣剂的吸收率，增强皮革纤维对铬的固定使用，提高铬的利用率，减少铬对水质的污染；最后，发展多功能（加脂、防水功能等）、可生物降解的合成鞣剂。

## 1.1 复鞣剂 DOX

复鞣剂 DOX (Retanning agent DOX)，又称改性噁唑烷 (Modified oxazolidine)，由噁唑烷与聚丙烯树脂鞣剂复配而成。

### 1. 产品性能

浅黄色透明稠状液体，阴离子型复鞣剂，有轻微毒性，对眼的刺激性小，兼具有噁唑烷和丙烯酸树脂鞣剂两者的特点。与其他鞣剂有很好的配伍性，能明显改善羧酸型树脂鞣剂的浅色效应，同时加强噁唑烷鞣剂的填充增厚使用。故使成革染色色调明快，粒面毛孔清晰，手感丰满有弹性，可提高粒面的外观质量。

### 2. 生产方法

乙二醇胺与甲醛缩合环化，得噁唑烷。得到的噁唑烷与丙烯酸树脂鞣剂复配，得到复鞣剂 DOX。

### 3. 工艺流程



图 1-1

#### 4. 技术配方 (kg/t)

甲醛 (30%)	243.5
二乙醇胺 ( $\geq 98\%$ )	257
聚丙烯树脂鞣剂	500

#### 5. 主要设备

原料贮槽	丙烯酸树脂鞣剂贮槽
反应釜	复配釜
成品贮槽	

#### 6. 生产工艺

首先, 将 257 kg 98% 的二乙醇胺加入釜中, 边搅拌边慢慢升温, 达到 40 °C 即可; 其次, 缓慢地滴加甲醛水溶液, 共滴加 243.5 kg 30% 的甲醛。滴加完毕继续反应 1 h 左右; 再次, 静止过夜, 取样检查为淡黄色透明液体, 减压蒸馏脱水, 至噁唑烷含量  $\geq 65\%$ 。

接着将 500 kg 丙烯酸鞣剂打入配料釜中, 边搅拌边升温, 达到  $\geq 40$  °C 即可; 最后将上述制好的噁唑烷打入配料釜中, 使二者充分搅拌均匀, 冷却至室温, 过滤得复鞣剂 DOX。

#### 7. 说明

制备噁唑烷的甲醛也可使用多聚甲醛。操作工艺为: 在反应器中加入 105 份二乙醇胺和 50 份水。在搅拌下加入 30 份多聚甲醛, 用 60~70 °C 的水浴加热, 充分搅拌至固体物消失、反应液成均相后, 继续搅拌 0.5 h; 然后在室温下放置 24 h。将反应液减压蒸馏, 在 2.63 kPa 压力下, 60~100 °C 加热蒸出水, 至噁唑烷含量为 65%。若在 2.63 kPa 的压力下收集 118~120 °C 的馏分, 则得纯噁唑烷。

#### 8. 产品标准

外观	浅黄色透明稠状液体
活性物	$\geq 50\%$
pH	7 $\pm$ 0.5
水分	$\leq 50\%$
稳定性	$\geq 1$ 年

#### 9. 产品用途

主要用于猪、牛、羊皮服装革、手套革及其他轻革的复鞣。

#### 10. 安全与贮运

生产中使用甲醛和二乙醇胺, 操作人员应穿戴劳保用品, 车间内保持良好的通风状态。使用塑料桶包装, 贮存于阴凉干燥处, 贮存期为 1 年。

## 11. 参考文献

- [1] 任龙芳, 赵永霞, 张嘉瑜, 等. 端羟基超支化聚(胺-酯)复鞣剂的合成与应用性能研究[J]. 陕西科技大学学报: 自然科学版, 2017, 35 (2): 6-11.
- [2] 付海宏, 曾军, 乔平. 新型皮革复鞣剂的制备及应用[J]. 西部皮革, 2015 (8): 25-31.

## 1.2 铬鞣剂

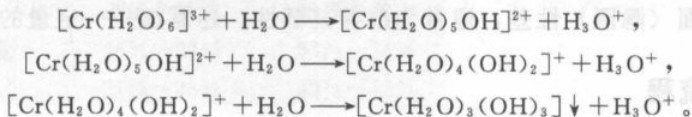
铬鞣剂 (Chrome tanning agent), 又称碱式硫酸铬 (Basic chromium sulfate); 铬粉 (Chrome powder); 铬盐精。其中主要成分的分子式为  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ , 分子量为 165.06。

### 1. 产品性能

无定形墨绿色粉末, 略带有糖的气味, 易溶于水, 易吸潮。

铬鞣剂中的主要成分为碱式硫酸铬, 其中的起主要作用的为三价铬。 $\text{Cr}^{3+}$  配位数为 6, 外层电子构型为  $3d^3 4s^0 4p^0$ , 可提供 6 个空轨道, 属于  $d^2 sp^3$  杂化, 所形成的络合物一般为内轨型。在中心  $\text{Cr}^{3+}$  周围含有 6 个配位体形成单核铬配合物, 其空间构型为正八面体。配位体可以是水分子、羟基、硫酸根、羧酸根等。

$\text{Cr}^{3+}$  在水溶液中易发生水合作用、水解作用和配聚作用。三价铬与水分子发生水合生成六水合铬配合物, 加碱、加热和稀释有利于六水合铬配合物水解:



由铬配合物的水解作用所形成的羟酸位铬配合物中的羟基氧原子具有多对未共用电子对, 它可以同时与 2 个以上的铬原子发生配位作用, 将两个铬配合物连接起来, 即形成了含有 2 个或 2 个以上铬核的多核铬配合物, 这就是羟配聚铬配合物。含羟基的碱式铬配合物可通过配聚作用形成多核铬配合物而使分子变大, 从而可在生皮胶原中产生交联结构, 增加蛋白质结构的稳定性而起到鞣制作用。铬配合物分子的大小及其鞣性与配合物中羟基的数量有关。因此, 对制革生产而言, 铬鞣剂(液)中所含羟基的数目是一个非常重要的指标。铬配合物中羟基的数目常用 Schoremmer 碱度 (Schoremmer Basicity) 表示, 其含义是铬配合物中所含羟基的物质的量 (摩尔数) 与铬物质的量 (摩尔数) 的 3 倍之比的百分数, 即

$$\text{碱度}(B) = \frac{\text{铬配合物中羟基的物质的量}}{\text{铬配合物中铬的物质的量} \times 3} \times 100\% \quad (1-1)$$

因此, 改变铬鞣剂的生产配方可以制备碱度不同的产品。碱度不同的铬鞣剂可用于不同的鞣制阶段, 如高碱度鞣剂可用于轻革的复鞣。

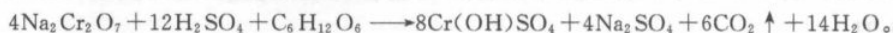
### 2. 生产原理

铬鞣剂通常是由重铬酸盐在酸性条件下加还原剂配制而成的, 常用的还原剂有二

氧化硫、葡萄糖、硫代硫酸钠、亚硫酸盐、蔗糖、木屑和萘磺酸等。在铬鞣中，使用的碱式硫酸铬的碱度常以 33%~45% 为宜。

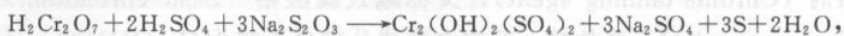
### (1) 用糖作还原剂

在我国配制铬鞣液时，葡萄糖是使用最为普遍的还原剂。在酸性条件下，葡萄糖可把重铬酸盐还原成三价的碱式铬盐。



### (2) 用硫代硫酸钠作还原剂

用硫代硫酸钠作还原剂配制铬鞣液，还原反应是在酸性条件下进行的，同时发生如下 3 种反应：



### (3) 用二氧化硫气体作还原剂

用二氧化硫作还原剂，铬鞣液中除含碱式硫酸铬外，只有中性硫酸盐，不含任何其他副产物，故铬鞣液性质稳定，碱度一般固定在 33.3% 左右。



先将重铬酸盐溶于 3 倍重的温水中，然后慢慢通入  $\text{SO}_2$ ，反应 2 h 后，将溶液煮沸以除去多余的  $\text{SO}_2$ ，即制得碱度为 33.3% 的铬鞣液。工业生产上配制时是在吸收塔内进行还原反应，采取  $\text{SO}_2$  气体与红矾液逆流循环的方式，反应效率高，可以实现连续化生产。

此方法只能生产碱度为 33.3% 的铬鞣液（或铬粉），如生产其他碱度规格的铬鞣液（或铬粉），还需要进行碱度调整。另外，此方法配制的铬鞣液（或铬粉）中不含有机酸，自蒙固（隐匿）性差，通常为改善其鞣性，还需加入一定量的有机酸盐。

## 3. 工艺流程

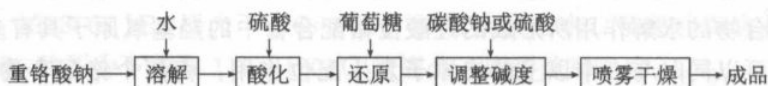


图 1-2

## 4. 技术配方 (kg/t)

重铬酸钠 (红矾钠 ≥ 98%)	500
硫酸 (≥ 98%)	450
葡萄糖	125

## 5. 主要设备

溶解槽	硫酸槽
反应釜	产品贮槽
喷雾干燥塔	

## 6. 生产工艺

先将 100 kg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶于 300 kg 80 °C 的水中，使红矾溶解；然后缓慢加入

93.9 kg 98%的硫酸中，并在不断搅拌下，将其缓慢地加入由 25 kg 葡萄糖溶于 100 kg 水形成的葡萄糖溶液中。此时反应剧烈，并产生大量气泡使液面升高。反应过程中的颜色由红橙色逐渐变为黄色，最终变为深绿色。所制得的铬鞣液碱度约为 40%。最后，放料于贮槽中，调整碱度，经喷雾干燥得成品。

## 7. 说明

① 铬鞣是一个十分复杂的多相体系，有简单的单核铬合物，也有最复杂的多核铬合物，最多的是二硫酸基二羟基合二铬络合物。

② 铬鞣剂（液）的碱度与配制方法有关。用  $\text{SO}_2$  还原红矾时，可直接获得碱度为 33.3% 的铬鞣液；用有机还原剂，如葡萄糖、木屑等还原时，铬鞣剂（液）的碱度由加入反应体系中的硫酸量决定。由于配制铬鞣液时产生有机酸、硫酸量的误差及操作控制条件的差异等因素影响，所配制的铬鞣液的碱度会与理论值要求有一定的差别，应根据生产情况，先进行分析，再加以调整。碱度低则应加碱将其升高，碱度高则应加酸将其降低。理论上，所需加的碱与酸的量<sup>①</sup>有下列关系：把碱度提高 1%（即提高 1 度），需加碳酸钠的量为铬鞣液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量为 2.09%，碳酸氢钠的量为铬鞣液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量的 3.32%。把碱度降低 1%（即降低 1 度），需加硫酸（100%）的量为铬鞣液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量的 1.93%，盐酸（30%）的量为铬鞣液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  量的 4.08%，甲酸（85%）的量为铬鞣液中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的 2.14%。

## 8. 产品标准

指标名称	特级	普通级
外观	墨绿色粉末	墨绿色粉末
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量	26%~27%	33%~34%
碱度	21%~23%	38%~42%

## 9. 产品用途

可用于各种皮的铬鞣和复鞣。铬鞣（主鞣）用量一般为裸皮重的 5.5%~7.5%，复鞣用量一般为削匀蓝湿皮的 3.0%~5.0%。

## 10. 安全与贮运

三价铬化物属低毒物，六价铬化合物毒性大，具有强烈的腐蚀性和刺激性，操作人员应穿戴劳保用品。使用双层塑料编袋包装。存放于阴凉、干燥处，注意密封，防止受潮。

## 11. 参考文献

- [1] 郑玉成，刘文涛，李国英. 利用回收铬泥制备铬鞣剂研究[J]. 皮革科学与工程，2015，25（6）：11-15.
- [2] 陈苗苗，强西怀，陈渭，等. 环保无铬鞣剂 F-90 与铬结合鞣制研究[J]. 中国

<sup>①</sup> 此处所涉及的质量均为物质的质量。

皮革, 2016, 45 (2): 32-36.

[3] 余灯华, 刘勇, 郭祥. 含铬废弃物制备铬鞣剂的进展[J]. 中国皮革, 2014, 43 (13): 42-45.

## 1.3 高吸收铬鞣剂

### 1. 产品性能

高吸收铬鞣剂又称交联型铬粉, 为淡绿色精粉状物。与皮胶原亲合力强, 溶液中的铬易被皮吸收。使用时无须添加蒙固剂, 有自动调整碱度的功能。

### 2. 生产原理

重铬酸钠经葡萄糖还原后, 经喷雾干燥得到的非自碱化蒙固铬粉中, 加入二元羧酸交联剂或多羧络合剂, 促使皮对铬鞣剂的吸收与固定, 以获得高吸收的铬鞣效果。向铬鞣体系中引入二元羧酸或多羧络合剂的方法很多种, 其中比较简便、安全的方法就是将二元羧酸或多羧络合剂预与一定量的铬盐一起制成高吸收铬粉。交联型铬粉刚溶于水时分子较小, 在鞣制过程中分子水解配聚, 逐步变大, 并产生交联, 具有强烈的固定铬的作用, 有助于铬的吸收。

### 3. 工艺流程

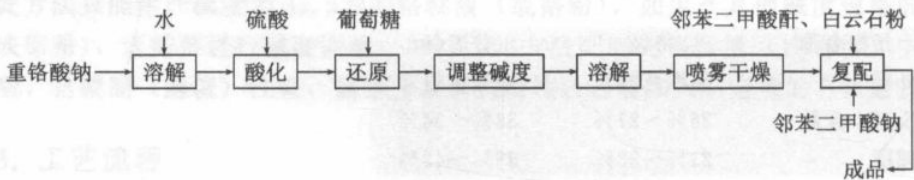


图1-3

### 4. 技术配方 (质量, 份)

重铬酸钠	200
硫酸 (98%)	190
葡萄糖	50~60
乙酸钠 (100%)	12
甲酸钠 (100%)	4
邻苯二甲酸酐	45.3
邻苯二甲酸钠	173.6
白云石 (120 目左右)	135.8

### 5. 主要设备

溶解槽	硫酸贮槽
反应釜	陈化槽
喷雾干燥塔	球磨机
混合器	

## 6. 生产工艺

首先将红矾钠在一溶解槽中用 2~3 倍的水溶解, 同时在另一溶解槽中用 2~3 倍的水将葡萄糖溶解。然后把红矾溶液放入反应釜内, 搅拌升温, 并缓慢加入经过计量槽计量后的硫酸。当其温度升至 60℃ 时, 缓慢加入糖液进行还原。随着反应的进行, 铬液逐渐从橘红色变为砖红色、橙色、橄榄色到绿色, 反应即达到终点。加入甲酸钠和乙酸钠, 在 80~90℃ 下反应 2 h, 放料于贮槽。

待铬鞣液静置陈化后, 分析并进行碱度调整。喷雾干燥可获得碱度为 33% 的非自碱化蒙固铬粉。

再将事先用球磨机(或粉碎机)粉碎成粉状的邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酸钠与铬粉、白云石混合均匀, 即得高吸收铬鞣剂。

## 7. 产品标准

外观	淡绿色粉状物
含固量	≥93%
碱度	31%~35%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量	10%~13%
pH (10%的水溶液)	3.8~4.2

## 8. 产品用途

在制革生产中, 高吸收铬粉一般与非交联型的标准铬粉结合使用于主鞣中, 当标准铬粉完全渗透裸皮后, 加入这种高吸收铬粉效果最佳。在该高吸收铬鞣法体系中, 不仅铬的吸净率高, 而且铬的多点结合率也高, 鞣制时可减少铬鞣剂的用量。因此, 高吸收铬鞣剂是一种实用的清洁铬鞣剂。

## 9. 安全与贮运

本产品中三价铬合物属低毒物, 生产中使用的重铬酸钠(红矾钠)为六价铬化合物, 毒性很大, 具有刺激性和腐蚀性, 操作人员须穿戴劳保用品。产品采用纸桶包装, 贮存于干燥、阴凉处。

## 10. 参考文献

- [1] 常沛仰. 快吸收铬鞣剂清洁铬鞣技术[J]. 西部皮革, 2012 (8): 26-31.
- [2] 李晨英, 陈华林, 罗荣, 等. 超支化聚合物在高吸收铬鞣剂中的应用展望[J]. 中国皮革, 2012 (17): 48-53.

## 1.4 KMC 系列铬鞣剂

KMC 系列铬鞣剂 (Chrome tanning agent KMC series), 是以有机酸蒙固的自碱化铬鞣剂。

## 1. 产品性能

外观为绿色粉末状。具有很强的蒙圈作用，配制成鞣液的组分多，分子大小、电荷和组分百分含量分布均匀。鞣制时具有良好的缓冲性能，不需要提碱，使用操作简便。鞣后的蓝皮粒面细、弹性好、颜色浅淡，均匀一致。同时，铬可以被裸皮吸收较完全，铬盐与纤维结合更好，废液中铬含量更少，有利于制革厂的污水处理。

## 2. 生产原理

先将重铬酸钠用葡萄糖还原后，再加入有机酸与铬配位，配成铬鞣液；接着将铬鞣液再浓缩、喷雾干燥成粉状铬鞣剂；最后加入碱化剂，混合均匀后即得。

## 3. 工艺流程



图1-4

## 4. 技术配方 (质量, 份)

### (1) 配方一 (碱度为 40%)

红矾钠	100
葡萄糖	25~30
硫酸 (98%)	93
乙酸钠 (100%)	6
甲酸钠 (100%)	2
白云石 (120 目左右)	22~26

### (2) 配方二 (碱度为 33%)

红矾钠	100
葡萄糖	25~30
硫酸 (98%)	100
乙酸钠 (100%)	6
甲酸钠 (100%)	2
白云石 (120 目左右)	22~26

## 5. 生产工艺

首先，将红矾钠用其质量 2~2.5 倍量的水溶解后放入反应釜中，缓缓加入浓硫酸；其次，将葡萄糖溶解配成糖液，将糖液在 90~120 min 内慢慢加入反应釜中，同时打开冷凝水，还原反应的温度维持在 90~105℃，待加完糖液后继续反应 20~30 min；还原反应过程完成后，接着加入甲酸钠与乙酸钠，在 80~90℃ 下反应 2 h 后，即可放入贮液罐中，静置陈化 10~15 h 后，进行喷雾干燥（进口温度低于 300℃）；最后，在得到的非自碱化铬粉中，加入 100 目的白云石，混合均匀即得 KMC 系列铬鞣剂。