

制革实用技术问答——蓝湿革回水

Practical technology discussion of leather manufacture: Wet blue rewetting

内容来源于徐洪营、李彦春、于志淼、靳丽强编写的《制革实用技术问答与经验分享》一书
本栏目由山东黎宁科技新材料有限公司特约支持

问题 1: 蓝湿革挤水削匀后检查有轻微松面,但革坯回水充水后变得紧实了,手感发滑,好像有酸肿发生;此后不管怎么处理,成品革都松面,退鞣、加元明粉脱水、加氯化铵脱碱等许多方法用尽都没效果。

观点 1: 用元明粉处理铬粉含量少的蓝湿革对松面的改善不大,但手感和毛孔清晰度提升不少。

观点 2: 这种情况应该是蓝湿革假鞣,还在酸皮状态。应首先考虑加盐和酸退鞣重新鞣制,然后再往下做。对于假鞣的蓝湿革可以重新鞣制或重铬复鞣,为后续材料吸收增加结合点,同时采取油预鞣,有助于鞣制材料的渗透和吸收。

问题 2: 蓝湿革(头层、二层)回水,盐和脱脂剂先加与后加有什么区别?利弊如何?加盐的目的是什么?

观点 1: 二层皮有的没鞣透,加盐起到保护作用,而且是要先加盐再投皮。

观点 2: 加盐可以帮助回水,低浓度有助于回湿,高浓度就脱水了。但要加脱脂剂的话,可以先加脱脂剂转动一定时间后再加盐效果好些。

观点 3: 二层皮建议先加盐,再加脱脂剂,防止由于皮没有鞣透造成破损。头层皮盐先加、后加或者与脱脂剂一起加影响不大。

观点 4: 回水结束要求充分水洗,把皮里的盐洗净,避免后期影响化料吸收,或者成品革因气候问题产生盐霜。

观点 5: 加盐会形成渗透压差,盐吸收得快些,也有助于渗透和防止酸肿。

观点 6: 如果脱脂剂是阴离子的表面活性剂,加盐会使溶液黏度增加,但是对回湿、渗透、去污作用好像没有影响。

观点 7: 阴离子脱脂剂不太适合在蓝湿革上使用,现在普遍使用非离子脱脂剂。

观点 8: 回湿是否加盐关键是要明白加盐的目的是什么。如果是因为蓝湿革或者二层革存放太久,或者皮面污染较大,需要消斑退鞣,那么加盐是为了防止后期的酸肿。一般情况下,不赞成在回湿工序加盐,有以下几个原因:第一是加盐后需要大量的水去漂洗;第二是做出来的革坯一般都会偏扁薄,丰满度差些;第三,如果漂洗不彻底,后期容易形成缓冲液,不利于提碱和固定。回湿加脱脂剂,不如加一些亲水的回湿剂或者稳定性好的合成加脂剂,更加利于快速安全地回水。

问题 3: 牦牛皮做水染革,为了防止色花,用高锰酸钾漂洗有必要吗?

观点 1: 高锰酸钾的用量一定要少,否则革面会有金属光。

观点 2: 由于原料皮自身的因素造成的色花(如原皮板质瘦弱、毛色、腌制存放不良造成的蓝湿革色泽差异);因为浸水、浸灰、软化不到位,不能很好地去除皮垢或者浸水剂、浸灰助剂选择不当、质量不好造成色花;蓝湿革的污染、霉斑、铬斑等也会造成色花。

观点 3: 如果从蓝湿革开始,建议退鞣,双氧水漂洗、加酸性酶软化,充分多次水洗,再加亚硫酸钠处理后,进行铬复鞣。

观点 4: 牦牛皮色素比较重,从原料皮至蓝湿革时对其处理较好。脱灰软化后加 0.5% 的双氧水转 10 min 再水洗、浸酸。但如果反应不完全,容易引起黄变。蓝湿革处理办法不多,只是改善而已。高锰酸钾有一些效果,但是不明显,有时用到 1.5% 左右效果不明显。牦牛生长在高寒地带,浑身毛被相对细密,

但是背脊线附近的毛一般较粗,分布稀疏且容易脱落,裸露在外的皮肤经受高原地区的日晒、风吹、雨淋,革的颜色自然就会偏深。一般做蓝湿革时,河北无极当地的制革厂都加去斑剂,是为了去除色素,但如果反应不完全就容易出现色花。

问题 4:蓝湿革回湿完排出的水有点泛红是什么原因?

观点 1:革里的三价铬不是很容易就能被氧化为橙红色六价铬的。

观点 2:查一下是否用了氧化剂,回湿工段有氧化剂的溶液才会变红;再查一下革的颜色,是否也跟着变红了,如有轻微变红,加 0.5% 草酸即可消除红色了。一般蓝湿革被污染或者转鼓里有铁锈,容易出现红色,大多是铁离子或者螯合物的颜色。

问题 5:为何蓝湿革复鞣时出现难回水的情况?

观点 1:原料皮浸水不充分,浸灰时石灰用量不足是因素之一。现在的原料皮不如从前,易出现回水不足,后续活性基团打不开造成蓝湿革回水难。另外就是皮质弱,铬鞣时加了填料,造成回水难。解决方法:在蓝湿革漂洗时,加甲酸和盐进行回湿,较高温、长时间作用。对于因皮质弱、初鞣加填料造成的回水难,先小中和再降低 pH 进行铬复鞣。

观点 2:复鞣时难回水可以从两个方面分析原因,一是蓝湿革表面张力低,造成表面张力过低的原因主要是油脂或硅类添加剂的存在;第 2 个原因主要是前期添加了蛋白类、丙烯酸类等成膜性助鞣剂,这部分材料以包覆的状态存于革纤维外,导致深度润湿困难。复鞣回水时可以通过添加碳氢类表面活性剂及加强机械作用延长时间来解决。

观点 3:是不是回湿时加的盐或者酸有质量问题,或者用量不恰当,造成 pH 不适,铬复鞣时加铬粉快、提碱快、温度高也有关系。先用草酸漂洗,再换水用甲酸钠、强力脱脂剂处理一下可以解决这个问题。

问题补充:原料皮到蓝湿革没加任何填料,蓝湿革表面像有一层塑料,有人见到过类似情况吗?

观点 4:估计是发生了轻微酸肿,这种蓝湿革丰满有塑胶感。放久了要想回湿到跟新蓝湿革一样,基本做不到,回水时加点酶更好,不过要把握好度,看做什么风格的革,加入酸、碱确实能回水透。

观点 5:回水困难,可以使用以下方法解决:先用脱脂剂、草酸、回湿剂,40℃,两倍水,转 1 h,检查革的状态;然后排水,调温,1.5 倍水先中和一下,再降 pH,再铬复鞣,这时候基本回水就到位了。

问题 6:为了使蓝湿革颜色均匀一致,无极当地生产的蓝湿革如何退鞣?

观点 1:草酸+硫酸处理。

观点 2:用 5% 的盐,1.5% 的硫酸(分 3 次加入),再加 3% 的草酸,转 2 h,一般就这样退鞣,退鞣后同酸皮差不多。这里指无极当地生产的蓝湿革。

观点 3:为了使革的颜色一致,漂洗重一点,加一点白单宁就可以,没必要大力度退鞣。

观点 4:蓝湿革颜色在一个等级色差以内都没关系,经过漂洗、漂白等一系列工艺设计是可以染出一致的颜色,个别过鞣严重的挑出来。具体步骤如下:加草酸调 pH 值至 1.8~2.0,退鞣 3 h 左右,然后去酸、铬复鞣,这样皮革强度不会受到多大影响。

质量好的草酸用量 5% 以上,革的 pH 值就到 1 以下了,一般情况下,要完全把铬退下来,至少需要 1.5%~2.0% 的草酸,我们以前做缩纹革一般都要加到 2.0%~2.2%,最多加到 2.5%,而且还要过夜,出来的皮就是酸皮了,呈乳白半透明的状态。

问题 7:澳大利亚生皮油脂含量大,怎样防止蓝湿革出现油斑?

观点 1:蓝湿革漂洗回水时,加强脱脂,可以采用油脂分散剂、含溶剂的脱脂剂配合脱脂。

观点 2:原料皮加脂肪酶与脱脂剂配合,剖层后脱脂剂与乳化剂配合,但不要脱脂太重,脱脂太干净皮容易空松,脱脂不干净又容易发霉和产生油霜,怎么掌握平衡点靠经验了。

建议脱脂剂加入的量:预浸水 0.2%,主浸水 0.2%~0.3%,浸灰 0.15%,主脱灰 0.2%,预鞣同盐一起加入 0.15%,后期加入非离子脱脂剂。

问题 8:绵羊服装革染色革坯有油花怎么解决?

观点 1:适当加强脱脂,加脂时加油脂分散剂,干洗或者回鼓处理。

观点 2:盐含量过高、酸的 pH 过低造成的。出鼓前,闷洗一两次。

问题 9: 蓝湿革放一段时间发红是什么原因?

观点: 蓝湿革存放后发红通常是发霉所致, 严重的加去斑剂、氧化剂、防霉剂漂洗。另外, 无极当地的工厂初鞣时, 如果用的是低档鞣剂, 蓝湿革会慢慢显现铁锈色。酸皮发红, 是因为油脂腐败霉变。

解决方法: 亭江皮革化工公司有专门的消斑剂, 轻的霉斑可以漂洗掉。

问题 10: 蓝湿革夹生怎么处理?

观点: 一般前期处理较轻又鞣透了的蓝湿革的皮面纤维短且光滑, 对这种情况要加强中和处理, 在材料的选择上以柔和的材料为主, 太紧实的材料少用或者不用, 这样才能做出理想的丰满度和紧实度。遇见这种蓝湿革, 要重回水。不用担心革身骨松, 就怕回水不到位。回水到里外一致, 然后再继续做, 否则坯革不吃料。如果蓝湿革始终回湿回不软, 革身板硬、不均匀, 基本上都是准备工段处理不到位造成的, 这

时候可以考虑加脱灰剂处理后小浸酸。这种处理方式也适合有硬心、脱灰不透的蓝湿革。如果回湿后革面紧内空, 一般就是鞣制时加了蛋白类或者树脂类的材料, 这时只需在前面小中和一下, 让革面上的材料渗透进去就可以按常规的工艺进行了。

造成蓝湿革夹生、后期革坯硬且松有以下几个原因: 第一, 热带产的原料皮部位差比较大, 浸水、浸灰、软化等工序处理不到位, 这在云南皮、缅甸皮上常常出现。第二, 前期处理过重, 脱灰、软化处理轻, 造成后面鞣制不透, 这种情况在南美皮上比较常见。第三, 前期处理过重, 想在鞣制时弥补, 加入了一些蛋白类和树脂类的材料, 这样掩盖了蓝湿革的缺陷, 误导了后期工程师设计工艺的方向。这种一般是在购买蓝湿革的工厂容易出现的问题。其实不管哪种情况, 在蓝湿革回湿时, 我们要有一个准确的判断, 才能正确地设计工艺, 选择合适的材料。



(上接第 51 页)

[23] 于品一, 丛玉红, 候国生. 用硫酸亚铁酸洗废液处理制革废水的工艺[J]. 黑龙江环境通报, 2006, 30(3): 49-50.
Yu P Y, Cong Y H, Hou G S. Process of treating tannery wastewater with ferrous sulfate acid washing waste liquor[J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2006, 30(3): 49-50.

[24] 周芬, 汪晓军, 朱官平, 等. 混凝-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气生物滤池处理制革废水[J]. 现代化工, 2011(8): 74-77.
Zhou F, Wang X J, Zhu G P, et al. Coagulation-hydrolysis acidification/contact oxidation-ozone aerated biological filter for the treatment of tannery wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2011(8): 74-77.

[25] 赵玉梅. 制革废弃物—毛的综合开发利用[J]. 甘肃科技, 2002, 18(4): 9.
Zhao Y M. Tannery waste-comprehensive development and utilization of wool[J]. Gansu Science and Technology, 2002, 18(4): 9.

[26] 马建中, 麻冬, 吕斌, 等. 制革废弃油脂制备乙醇-柴油乳化剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011(10): 73-77.
Ma J Z, Ma D, Lv B, et al. Study on the preparation of ethanol-diesel emulsifier from waste tannery oil[J]. Petroleum

Refining and Chemical Industry, 2011(10): 73-77.

[27] 徐娜, 章川波, 强西怀, 等. 制革污泥固化用建材初探[J]. 中国皮革, 2009, 38(13): 32-34.
Xu N, Zhang C B, Qiang X H, et al. Preliminary study on building materials for solidification of tannery sludge[J]. China Leather, 2009, 38(13): 32-34.

[28] 杜毅, 李中付, 陈忠涛, 等. 利用制革污泥制备陶瓷色料[C]//2016 中国硅酸盐学会陶瓷分会学术年会.
Du Y, Li Z F, Chen Z T, et al. Preparation of ceramic pigment from tannery sludge [C]//2016 China Ceramic Society Ceramics Branch Academic Annual Meeting.

[29] 杨永泰, 钟敏华, 廖丽华. 塑料制革工艺废气的有机污染及其对环境的影响[J]. 环境科学导刊, 2001(z1): 74-77.
Yang Y T, Zhong M H, Liao L H. Organic pollution of waste gas from plastic tanning process and its impact on the environment[J]. Guide Journal of Environmental Science, 2001(z1): 74-77.

[30] 花莉, 李蕊, 马宏瑞. 生物滴滤塔处理制革恶臭气体工艺条件的研究[J]. 中国皮革, 2012, 41(3): 4-7.
Hua L, Li R, Ma H R. Study on the technological conditions of the biological trickling filter tower to treat the malodorous gas from leather making[J]. China Leather, 2012, 41(3): 4-7.