



可持续鞣制：铬鞣和无铬鞣制

Marc Hombeck博士
朗盛皮革业务部新业务主管

2012年9月6日，上海

LANXESS
Energizing Chemistry

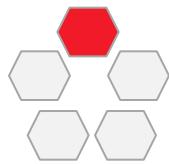
可持续鞣制要求 – 铬鞣和无铬鞣制

简介

- 鞣制是皮革生产中的关键工艺；
鞣制化学品好比“操作系统”
- 鞣制（纤维交联）需要反应化学品
- 可持续性的五个具体要求

铬鞣和无铬鞣制的性能特征不同：
根据应用选择鞣制方式





铬盐 (CTS)

– 朗盛确保 “六价铬含量0ppm”

铬鞣：铬盐操作

铬鞣：全球最常见的制革工艺

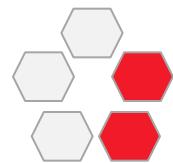
铬生产总量中仅5%用于皮革鞣制

铬盐操作评估：

- 风险评估证明在鞣制工艺中操作安全
- 潜在问题：铬盐供应商需确保产品不含六价铬
- 朗盛拥有自己的铬矿，实现后向整合
- 朗盛有能力并且致力于在铬盐中实现完全避免六价铬
- 每个批次都进行检测和审批，确保六价铬含量为“0ppm”



铬鞣：可以实现化学品的不可逆固定和高吸收



不可逆鞣制和充分化学反应

固定评估

- 铬与胶原蛋白的不可逆反应
- 在皮革中避免出现六价铬：
 - 使用碘值低高性能加脂剂
 - 还原矩阵结构的皮坯

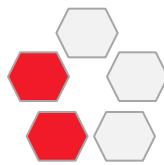
反应完成评估

- 铬盐与胶原羧基快速反应
- 通过温度、pH值和特殊化学品 / 工艺实现铬的高吸收
- 辅助基础设施：较少铬鞣溶液、污水沉淀和铬循环利用



LANXESS

铬鞣：降解和水管理



安全降解产品、减少水污染

降解评估

- 铬自身无法降解，因而必须通过有效管理和回收利用
- 削匀屑回收：通过水解或热解回收，然后沉淀和重复使用铬
- 朗盛铬技术中心（Chrome Competence Center）正在研发一种削匀屑处理工艺，将来还会研发皮革回收的工艺

水管理

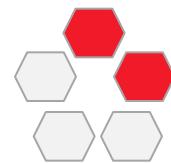
- 铬鞣过程中消耗的水量相当低

铬鞣是最常见的鞣制；
智能工艺管理确保高度的可持续生产



LANXESS

X-Tan®是创新的白湿革鞣制系统



X-Tan®：操作和固定

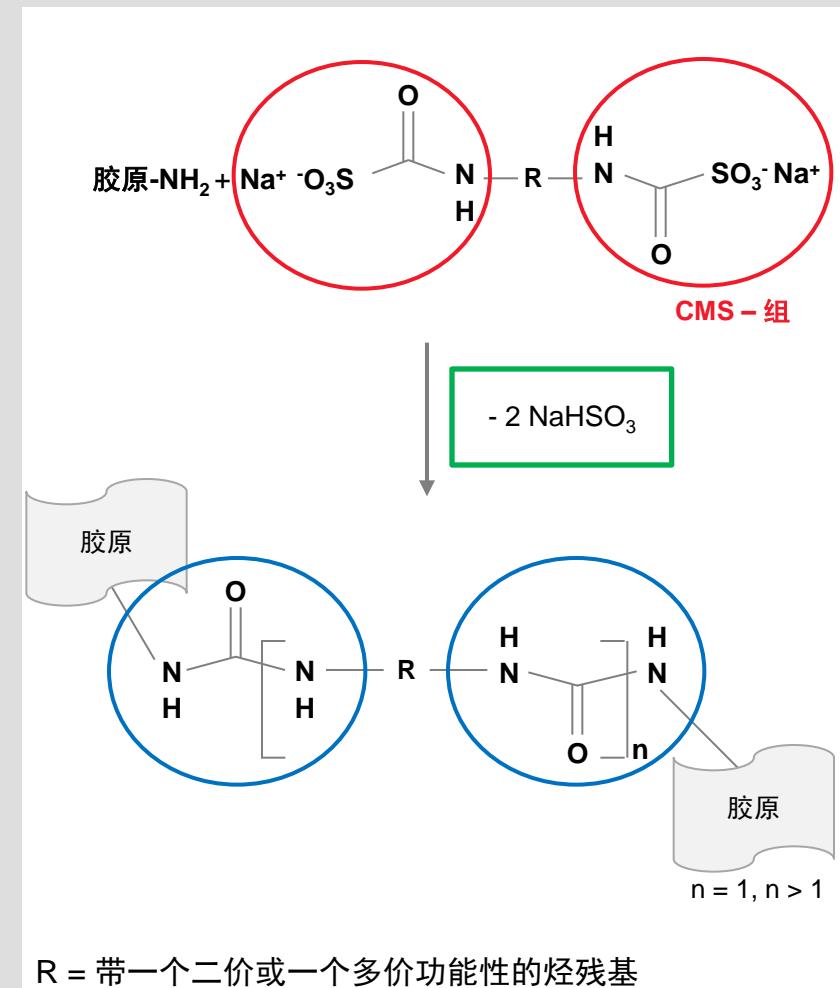
- 从可持续角度而言，传统的白湿革鞣制系统依然有着提升的空间
- X-Tan®：聚甲氨酰磺酸钠（PCMS）的创新鞣制

不可逆制革评估

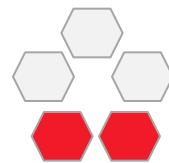
- 风险评估证明在制革工艺中的操作安全

不可逆制革评估

- 非常快速、完全与胶原蛋白中的氨基反应
- 不可逆反应：**CMS**与胶原中的赖氨酸在**重亚硫酸钠**释放下反应，实现交联（形成稳定的无毒氨基脲化合物）



PCMS与一般降解产品充分反应



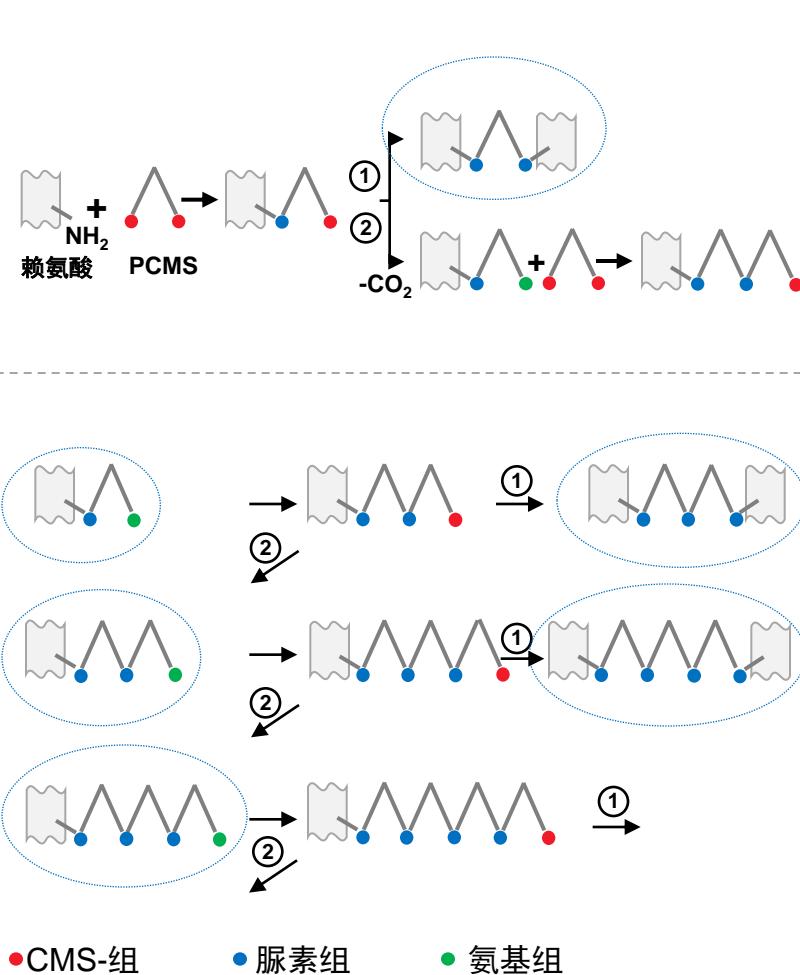
X-Tan®：吸收和降解

吸收评估

- PCMS充分反应
 - 1. Rxn与氨基（胶原）反应产生脲素键
 - 2. Rxn与水反应有可能令氨基释放出二氧化碳
- 与氨基反应比与水反应快约1000倍
- 当没有直接赖氨酸可供时，链可能会延长
- 交联链长遵循统计混合模型理论

降解评估

- 与水降解产生无毒的有机胺和聚脲化合物

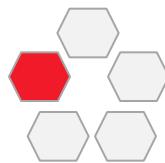


● CMS-组

● 脲素组

● 氨基组

X-Tan® – 无需浸酸步骤， 改善水质量

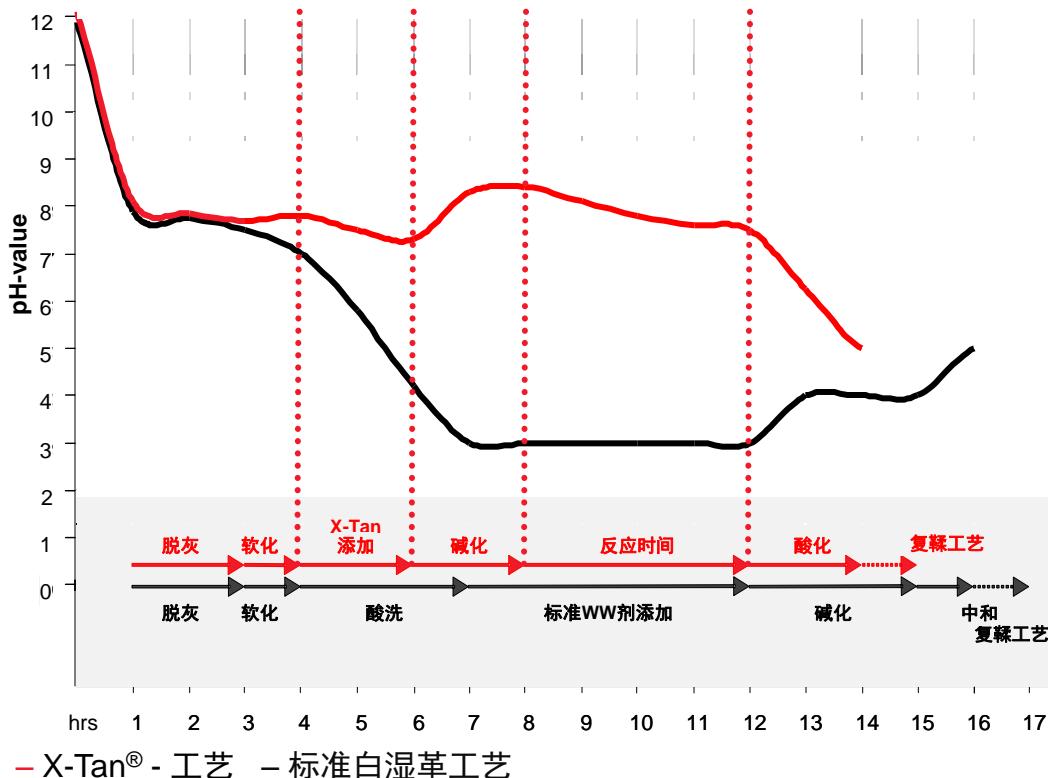


与传统白湿鞣制系统制革工艺比较

水评估

- 工艺的主要区别：
 - X-Tan®工艺的时间明显更短
 - X-Tan®制革工艺pH值在中碱性之间
 - X-Tan®制革工艺：无需浸酸
- 废水所含盐分大大减少
- 能量消耗降低10%

X-Tan®与标准白湿工艺比较 pH-值变化 / 过程



LANXESS

X-Tan® – 可持续性和性能优势相得益彰

X-Tan®与传统白湿制革比较的主要产品优势

可持续性	操作	性能
100%转化	安全、简单	白度
<ul style="list-style-type: none">▪ X-Tan®充分反应▪ 削匀屑 / 污水包含无毒物质▪ 能源消耗减少10%	<ul style="list-style-type: none">▪ X-Tan®工艺操作简单，控制简便（开/关）▪ 无致敏鞣剂▪ 工艺时间缩短10%▪ 潜在提高皮革得革率	<ul style="list-style-type: none">▪ 与传统白湿革相比，白度更纯粹▪ 亮丽的色彩▪ 染色：表面一致统一、截面均匀渗透
洁净废水	稳健	强韧与柔美
<ul style="list-style-type: none">▪ 无可吸收有机卤化物 (AOX)▪ X-Tan®工艺无需浸酸，从而大大减少盐分含量，特别是氯化物	<ul style="list-style-type: none">▪ X-Tan®工艺具备出众的渗透性，即使在中性pH值下对于厚裸皮也不存在问题▪ 采用X-Tan®制作的白湿革可轻松削匀	<ul style="list-style-type: none">▪ 高度抗撕裂性和良好的触感▪ 良好的耐高温收缩性能和优异的储存运输稳定性▪ 皮革具有生物降解能力

LANXESS

LANXESS 朗盛

Energizing Chemistry



现代汽车皮革

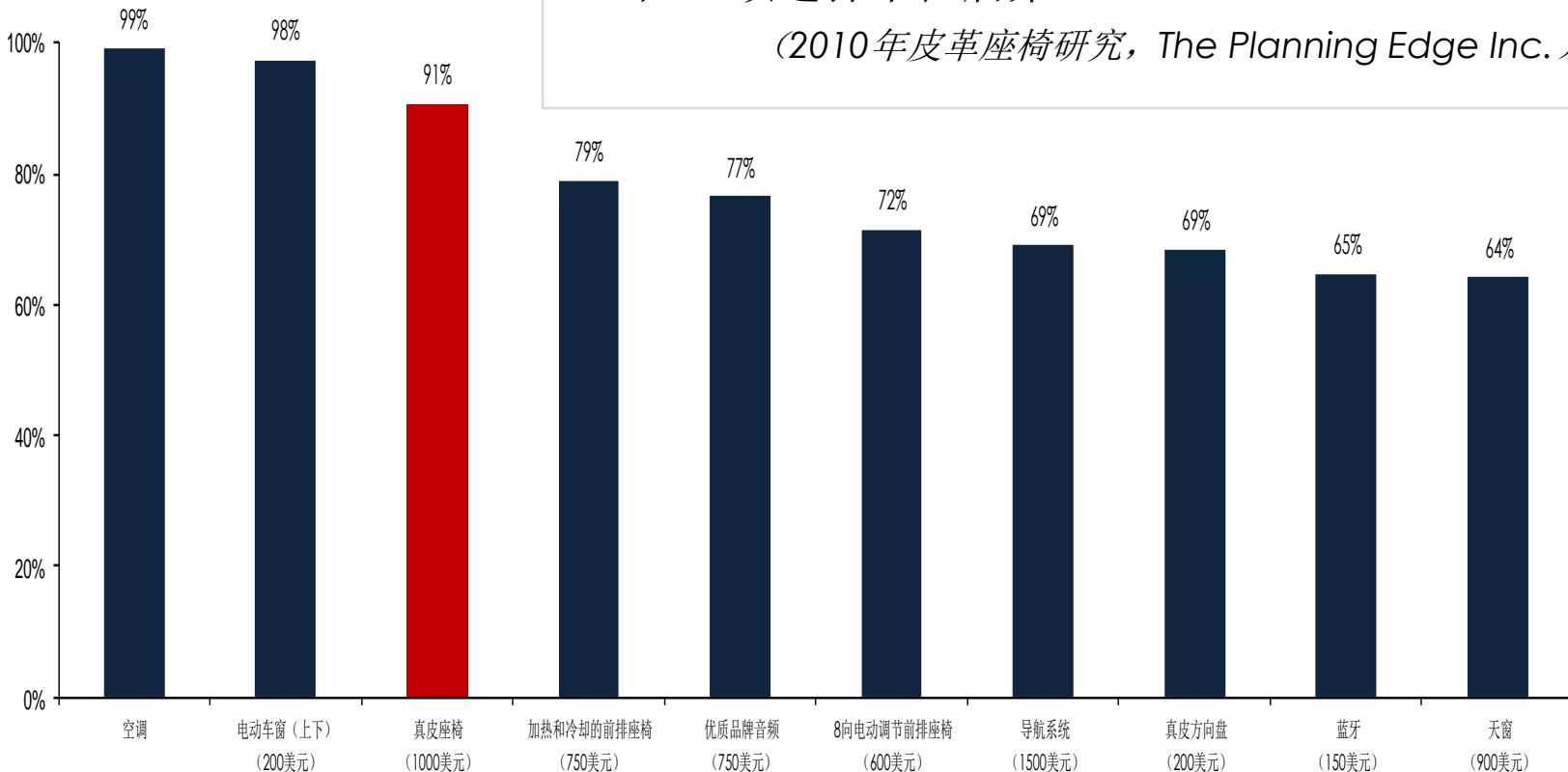
挑战与机遇



机遇：消费者需要皮革吗？

91%的参与者明确表示，希望自己的下一辆车装有
真皮座椅
→ 在30项选择中位居第三

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)





机遇：对皮革的青睐

- 80%参与者认为乙烯基和聚氨酯是合成材料
- 形象
 - 乙烯基 = 价格便宜、实用、普通、简单
 - 皮革 = 高品质、有吸引力、舒适、柔软
- 91%装有皮革座椅的豪华车车主对座椅材料感到满意，而在非豪华车车主中，这一比例是62%

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)



中国的奢侈品市场不断增长

中国成为仅次于日本的世界第二大奢侈品市场

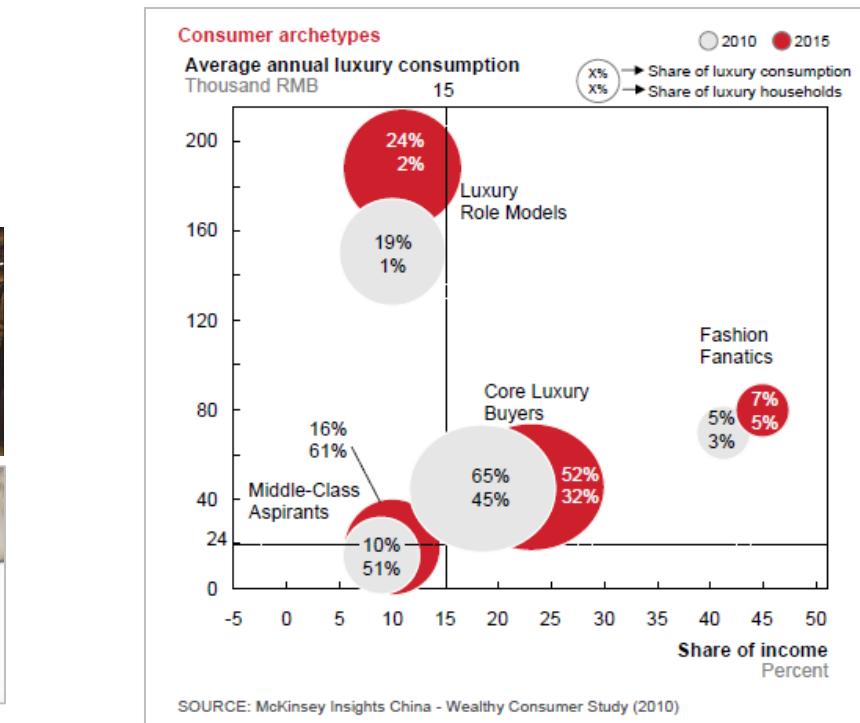




中国奢侈品市场

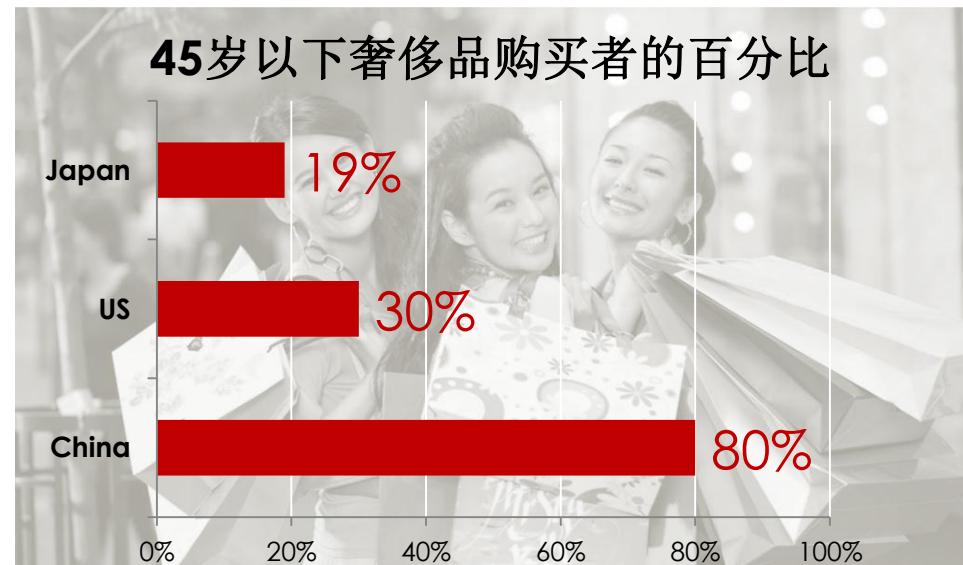
消费市场不断增长，归为以下四类

- 核心奢侈品买家
- 奢侈品标杆族
- 时尚狂热爱好者
- 有抱负的中产阶级



中国的奢侈品消费者

- 与其他奢侈品市场相比，中国奢侈品消费群体年龄呈现显著年轻化
- 炫耀趋势下降，转向保守和低调
- 期望的产品属性
 - 正宗 → 这是购买的意义所在
 - 知名品牌
 - 高品质
 - 传统
 - 手艺
 - 创新设计





机遇：最终消费者重视哪些因素？

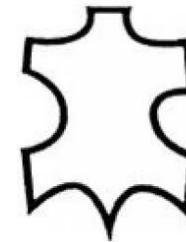
- 购买车辆时，消费者最看重的座椅材料因素
 - 96%回答：“耐用性”
 - 91%回答：“防污性”
 - 91%回答：“清洁能力”
 - 这些因素也是消费者认为最“未得到满足”的需求
- 转售价值：72%的人表示，了解皮革座椅能够增加转售价值会对他们购买皮革的决定产生影响

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)



机遇：最终消费者重视哪些因素？

- 标签：62%消费者表示，“真皮座椅”的座椅标签会影响他们的购买决定
- 69%认为皮革是最环保的座套材料



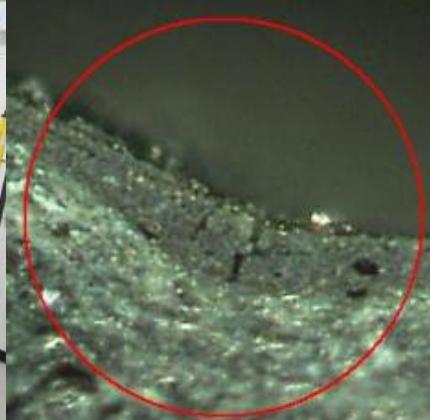
(2010年皮革座椅研究, *The Planning Edge Inc.*)



挑战：经久耐用的皮革



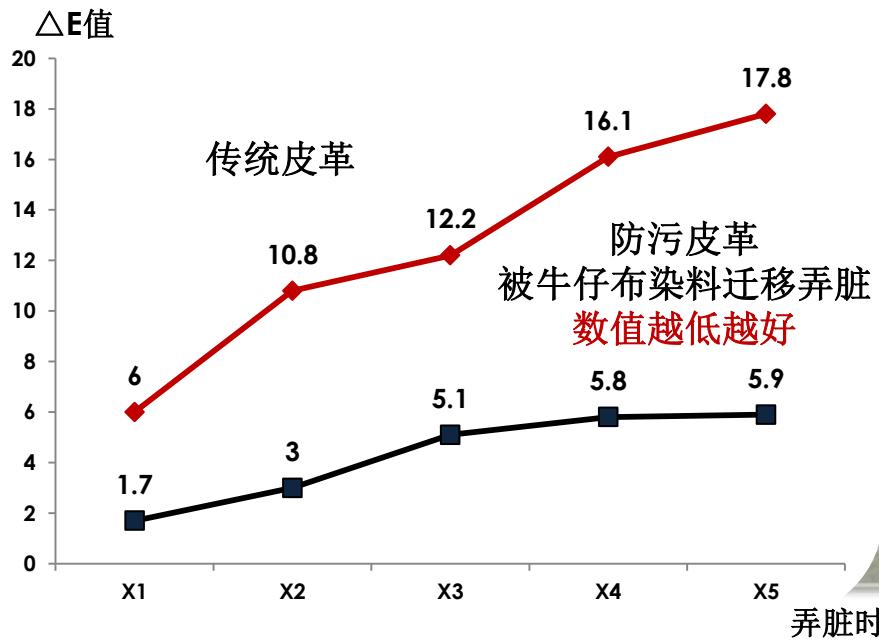
- 在整个寿命期间外观得到改进，对浅色尤其重要
- 图示为一些典型的破损，包括挠曲开裂和磨损
- 投资研发和整饰技术



防污皮革

优点

- 皮面保持清洁的时间更长
 - 针对牛仔布染料迁移的防污性能高出最多至**65%**
- 易于清洁
 - 针对牛仔布染料迁移的污渍可清洁性高出最多至**75%**
 - 针对碳污渍的可清洁性高出最多至**85%**





皮革供应链面临的挑战

- 保持奢华的形象 – 使入门级车型车主能够负担得起皮革的同时避免商品化的陷阱
- 产品安全性 – 车内空气质量 – 低VOC排放、低气味、低雾化、低致敏等等
- 绿色工艺 – 资源中性的工业生态学
- 对天然痕迹持机会主义妥协观点，以避免不必要的材料损失





皮革设计

通过创新技术和表面效果实现传统品牌的差异化



定制镂空 • 刺绣 • 复古绗缝 • 珍珠亮面

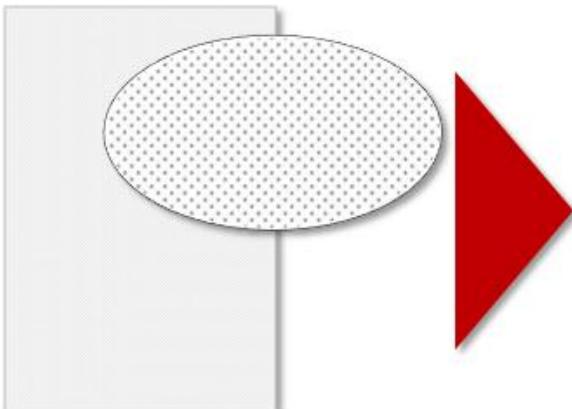
定制激光雕印 • 镶边 • 数码印制



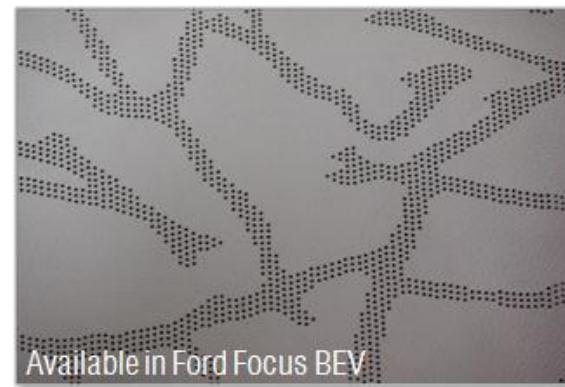
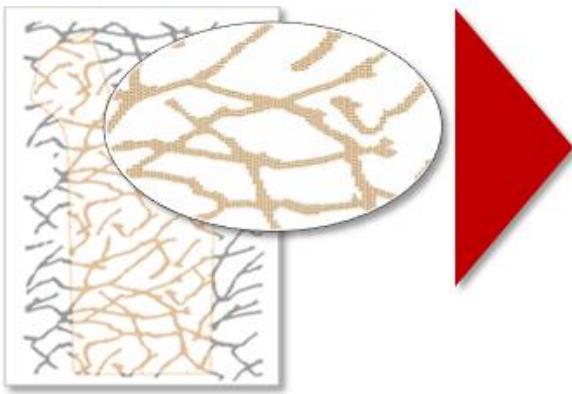
通过设计实现差异化

- CAD辅助环境使创意设计成为现实

标准镂空



定制镂空





总结

- 皮革被定位为豪华内饰
 - 随着亚洲地区日益富裕，重视品牌的奢侈品消费者要求高品质
 - 建议品牌应该专注于高品质皮革
- 全球皮革生产商将一如既往聚焦工艺创新、机械创新和化学创新，以减少宝贵的资源消耗量



总结

- 皮革在整个产品周期中的耐用性是基础
 - 降低VOC
 - 包括防污在内的功能性提升具有用武之地
- 在保持功能性能的同时，需要通过更多的设计功能来实现汽车内饰中皮革和座椅质量的差异化



中华人民共和国国家标准

GB/T 22886—2008

皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度

Leather—Tests for colour fastness—Colour fastness to water spotting

(ISO 15700:1998, MOD)

2008-12-30 发布

2009-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

数码防伪

前　　言

本标准修改采用 ISO 15700:1998《皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度》(英文版)。

ISO 15700:1998 所使用的方法基于国际皮革工艺师和化学师联合会(IULTCS)的方法标准 IUF 420。

本标准与 ISO 15700:1998 的技术性差异主要表现在：

- a) 规范性引用文件中将国际标准引用的 ISO 标准, 改写为引用我国的相关标准并增加了对相关行业标准的引用, 便于我国使用;
- b) 删除规范性引用文件和原理中的说明性引用文件 ISO 105-A01:1994《纺织品 色牢度试验 第 1 部分: 试验通则》;
- c) 增加了对试样空气调节和试验条件的规定, 便于统一操作;
- d) “试验报告”中增加“试验人员”。

本标准还进行了以下编辑性修改：

- a) 删除了 ISO 标准的前言;
- b) 将“本国际标准”一词改为“本标准”;
- c) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:国家皮革质量监督检验中心(浙江)、浙江卡森实业股份有限公司、海宁市三星皮业有限公司。

本标准主要起草人:朱广忠、周晓松、俞立峰、祝妙凤、程伟。

皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度

1 范围

本标准规定了一种对由水滴引起皮革表面物理变化的评估方法。

本标准适用于各种皮革。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 250 纺织品 色牢度试验 评定变色用灰色样卡(GB/T 250—2008,ISO 105-A02:1993, IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

FZ/T 01024 试样变色程度的仪器评级方法(FZ/T 01024—1993,neq ISO 105-A05:1996)

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(QB/T 2706—2005,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 2707 皮革 物理和机械试验 试样的准备和调节(QB/T 2707—2005,ISO 2419:2002,MOD)

3 原理

两滴蒸馏水被分开滴在皮革上,30 min 后,用滤纸吸去其中一滴剩余的水分并观察是否有任何物理变化。另一滴水滴自然蒸发,用变色用灰色样卡评定皮革表面的颜色变化。

由于漆革和其他具类似涂层的皮革不透水,水滴应滴在皮革的反面进行测试。

4 装置和材料

4.1 刻度移液管,0.5 mL。

4.2 水,符合 GB/T 6682 的三级水。

4.3 变色用灰色样卡,符合 GB/T 250 的规定。

注:如果有符合 FZ/T 01024 的评定变色的合适的仪器,可以用来代替肉眼评定。

5 试样和试验条件

5.1 按 QB/T 2706 的规定,取大小至少为 100 mm×50 mm 的试样。

5.2 按 QB/T 2707 的规定进行空气调节,所有操作均应在标准空气条件下进行。

6 程序

6.1 将试样的测试面朝上放在平台上。

6.2 用刻度移液管(4.1)在试样表面滴两滴相距约 50 mm 的水滴(每滴约 0.15 mL)。

6.3 30 min 后,用滤纸轻轻吸去其中一滴水滴的残余水分(若有的话),观察滴过水滴的皮革部位的任何物理变化。

用以下术语来描述物理变化的程度:轻微、中等、严重。

注:可能观测到的物理变化,包括膨胀和失去光泽。为检测这些变化,可以从不同的方向来观察皮革表面。

6.4 让试样放置 16 h 后,可按 GB/T 250 用肉眼,也可按 FZ/T 01024 用仪器,来评定皮革被滴过第二滴水滴的部位的变色程度。

为了评估皮革表面的永久变色程度,对皮革表面进行轻微的人工处理,再用变色用灰色样卡来评定其变色程度。(人工处理通常根据这类皮革的最终用途,例如:用一种透明的鞋用油蜡轻擦鞋面革,轻微地拉软家具革、手套革和服装革,轻微地刷绒面革)

7 漆革和其他具类似涂层的皮革

漆革和其他具类似涂层的皮革的耐水渍色牢度的测试靠弄湿该试样的内表面进行。用蒸馏水小面积地弄湿,必要时靠在水中擦拭来帮助弄湿,例如用一把刮勺。继续加水直到水透至涂层或产生明显膨胀为止。当产生这种情况时,等待 30 min,再按 6.3 来评估皮革表面产生的物理变化。

注:这类皮革在使用时从背面弄湿后会在涂层下产生环形记痕或斑点,但是按照本标准,在皮革的涂层面施加水滴不可能产生这样的影响,因为漆革的涂层面是不透水的。

8 穿着(磨损)的影响

在特殊情况下,在经受模拟穿着的处理后再测试可能会更有意义。例如:皮革样品在做耐水渍色牢度测试前,可以先在一台合适的机器上经受反复的曲折处理。

9 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本标准编号;
 - b) 对试验皮革类型的描述;
 - c) 指明测试皮革的哪一面;
 - d) 在滴过水的皮革上产生的物理影响以及每种影响的严重程度;
 - e) 人工处理前和处理后试样的变色牢度级数以及评定方法(见 6.4,肉眼法或仪器法);
 - f) 如果适用,在模拟穿着前和穿着后试样的变色牢度级数;
 - g) 与本标准规定的方法的任何偏离;
 - h) 试验人员、日期。
-

中华人民共和国
国家标准
皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度
GB/T 22886—2008

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 6 千字
2009 年 4 月第一版 2009 年 4 月第一次印刷

*
书号: 155066 · 1-36540 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权所有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 22886-2008

【皮鞋工艺几千年的发展史,从皮革材料到制作方法,从手工工艺到机器工艺,发生了巨大而深刻的变化;皮鞋材料的历史,从兽皮到皮革鞣制,从葛麻织物到棉布织物,从硫化橡胶到合成塑料,使皮鞋工艺在不同鞋材料的不断发展中催生了缝纫、模压、胶粘、注塑等工艺的创新而发生了深刻而巨大的变化。】

中国鞋史系列篇之——

皮鞋工艺之材料史

文 北京 / 全岳

《中国鞋履文化辞典》,既是鞋文化之大典,也是鞋工艺之大典。鞋工艺虽为制鞋之法,但其发展史却蕴含深厚的鞋文化。特别是皮鞋工艺,在布鞋、胶鞋、布胶鞋、塑料鞋等鞋类中最为复杂,在鞋文化中也格外精彩。

皮鞋工艺的发展,经历了从古到今、从无到有、从简到繁、从粗到精、从手工到机器的漫长历史过程,对推动人类服饰文明进步和精神文明的进步做出了重要贡献。

没有皮革等品种各异的鞋材料,就没有结构复杂的皮鞋工艺。

皮鞋工艺几千年的发展史,从皮革材料到制作方法,从手工工艺到机器工艺,发生了巨大而

深刻的变化。与此同时,皮革与非皮革材料在皮鞋工艺的进步中功不可没。

皮鞋材料的历史,从兽皮到皮革鞣制,从葛麻织物到棉布织物,从硫化橡胶到合成塑料,使皮鞋工艺在不同鞋材料的不断发展中催生了缝纫、模压、胶粘、注塑等工艺的创新而发生了深刻而巨大的变化。

皮革材料,在皮鞋工艺中可谓重中之重,在鞋履文化中可谓精彩绝伦。

最古老的皮革材料,是兽皮。古之先贤,对皮革材料多有论述。最早记载兽皮应用的先贤,是战国末期的思想家韩非子。他在其代表作《五蠹》中说:“古者丈夫不耕,草木之实足食也;妇

人不织,禽兽之皮足衣也。”。这段话的意思是说,古时候的男子不用种地,野草树木的果实就可满足食用;妇女不用纺织,禽兽的皮就可满足穿戴。

“禽兽之皮足衣也”,言简意赅地诠释了远古先民的衣饰材料:古时候的禽兽之皮,足够穿衣穿鞋。韩非子说的“古者”,当属远古时期。那时的先民“山居则食鸟兽,衣其羽皮”、“饮血茹毛,而衣皮革”,把自然形态的兽皮、鸟羽披围在身,聊以改善赤身裸体的状态。北京猿人遗址证明,那时所猎取的对象主要是赤鹿、野牛、野猪、狐狸、野兔等。特别是距今两万年前发明了骨针之后,把兽皮拼接缝制成衣成鞋将成为可能。但用于制鞋之前



的兽皮是未经处理的生皮，而生皮的特性是很容易腐朽，即使干燥时也十分坚硬，根本无法缝制和穿用。只有将生皮加工处理成熟皮的“革”之后，才有使用价值。

先民把生皮加工成熟皮的方法虽无实证，但通过考古发现的远古时代的石斧、石铲、石凿、刮削器等不同工具中不难想象，先民把兽皮去毛去肉、酶化成革的加工过程。著名历史文物研究家沈从文先生考证说：“比如像现在某些少数民族那样，借助唾液浸润酶化，用口咬嚼的办法来鞣制和半鞣制兽皮。然后用石片的锋刃加以裁割，用骨椎、骨针缝缀成稍微合体又利落的鹿皮衣……”可见，对兽皮的应用何等艰辛！

人类何时开始把兽皮用于护足之物？

古人造字时，把去毛的兽皮写作“鞣”，把兽皮做的鞋写作“鞮”“鞮”。由此不难看出，兽皮之“革”的古老历史。

在考古中，“鞮”也可见其蛛丝马迹。一是辽宁凌源牛河梁红山文化遗址中，发现一件距今5500年前的裸形少女红陶塑像，其足下赫然着有逼真的短靿靴造型。这只“短靴”形象被认为是最早远的“鞮”的前身。二是青海乐都出土的一只距今3400年前的彩陶靴，其造型几乎和现代橡胶雨靴一模一样，与牛河梁陶塑靴型也完全一致，专家认为靴面所显示的条带和三角纹饰，显然是仿照皮革实物而来。三是新疆

楼兰孔雀河出土的距今约4000年的被称为是“天下第一靴”羊皮女靴实物，再次见证了人类应用皮革的历史。

人类何时开始把生皮加工成皮革？

最早文献记载有关皮革加工的文字是周公编纂的《周礼》：

《周礼》记载说：“掌皮，下士四人，府二人，史四人，徒四十人。”这里说的“掌皮”，是掌管皮革的朝廷官员。掌管的工作是“秋敛皮，冬敛革，春献之，遂以式法。颁皮革于百工，共其毳为毡，以待邦事，岁终，则会其财賚。”这段话的意思是，掌皮要在秋天收购生皮，冬天收取皮革，春天将优质革进贡。同时，他还要将皮革分发于百工制作包括像毛毡、皮鞋一类的革制品，到了年末再集中盘点。可见，掌皮这个官员，对皮革加工的所有环节都事无巨细，亲自负责。

掌皮这个官衔，到了战国的时候分别细化成“函人、鮑人、鞚人、韦人、裘人”等五个不同的官职。皮革官员职称的“复杂”化，仅仅是皮革业大发展的一个缩影。战国时的《考工记》这样写道：“攻皮之工，函、鮑、鞚、韦、裘。”用现在的话说，函人，是铠甲革的官员；鮑人，是管理鞣制革的官员；鞚人，是管理鼓皮革的官员；韦人，是管理生皮革的官员；裘人，是管理毛皮革的工

官员。由此可见，皮革的品种的多样化。

单就管理鞣制皮革的鮑人而言，他不但是皮革官员，还是皮革的专家，是他最早规范了检验皮革的程序。他说：“皮革富有弹性，渗进鞣剂就会结实耐用；涂上油脂，就会柔滑丰满而光亮；把革卷紧，两边不歪不斜，它的厚薄就是均匀的；拉伸开来，歪斜而不平直，阔革只能当狭革使用。”其实，这些工艺方面的技巧，西周的掌皮也必须了如指掌，否则他就当不了朝廷的命官。

此后两千多年来，皮革加工工艺日臻成熟。《中国鞋履文化辞典》对皮革这样诠释道：

“经脱毛和鞣制等物理、化学加工所得到的已经变性、不易腐烂的动物皮，再经修饰和整理，即为成革，又称皮革。皮革是由天然蛋白质纤维空间紧密编织构成的。革的表面有一种特殊的粒面层，具有自然的粒纹和光泽，手感舒适。革具有较高的物理机械性能，如抗张强度、耐撕裂强度、耐曲折、耐摩擦、耐绷裂等；一定的弹性和可塑性，易于加工成型用于生产革制品，在使用过程中不易变形；易于保养，使用中能长久保持其天然外观；湿热稳定，耐老化性好，耐腐蚀，对一些化学品具有抵抗力；有优良的透气（汽）、吸湿（汗）、排湿性能，因而穿着卫生、舒适。根据皮革用途的不同，按其厚薄、密度、柔软度分为轻革和重革。就皮鞋产品的部件而言，

轻革可用于鞋帮、鞋里、鞋衬、鞋垫等，重革可用于内底、外底、鞋跟等。就皮鞋的品种而言，可选择不同的牛皮革、羊皮革、猪皮革、毛皮革等。”

到了二十世纪八十年代之后，随着制鞋发达国家先进技术和设备的引进，皮革材料的质量也有了大幅度提高。比如鞋面革的柔软度、薄厚精度、美观度的提高，令皮鞋的舒适度更有了质的飞跃。

没有皮革代用品材料，就没有皮鞋产业的快速发展。

随着科学技术的进步和皮鞋市场需求的日益增长，皮革材料一度发生供不应求的现象，于是诸如人造革、合成革、橡胶、硬质塑料等皮革材料的代用品开始了蓬勃发展的新气象。

人造革，即人工制造的仿皮革。以纤维织物为底基，以合成树脂为主要原料为面层，采用涂覆工艺所制成的外观类似皮革的复合材料。

合成革，也是人工制造的仿皮革。以无纺布为底基，经新型树脂材料浸涂后，呈现立体交叉结构的拟革制品。由于具有较好的透气性，比人造革更加近似于天然革。

硫化橡胶，是现代皮鞋的外底的材料，是现代皮鞋工艺的最大亮点之一，用天然橡胶、合成橡胶制作的成型外鞋、组合外底几乎全面颠覆了所有传统的皮底皮鞋产品。橡胶鞋底之所以在现代制鞋工艺中大量应用，在于其

耐磨、耐水、耐油、耐热、耐压、耐冲击及弹性好、易定型等优异性能。硫化橡胶的应用，于是成型底皮鞋、组合底皮鞋、模压底皮鞋等产品风靡皮鞋市场。

硬质塑料，在替代木质鞋跟方面被大量采用。特别是应用在高跟鞋之后，不但节约了大量重革和木材，更重要的是塑料跟对提高鞋跟与内底连接牢固度，有了大大提高，此前采用的木跟，特别是木高跟掉跟的质量问题大为降低。

除了橡胶外底外，合成内底革、内底硬纸板等材料也全面替代了皮革内底材料。特别是弹性硬纸板在内底部件中的应用，曾在鞋界掀起过轩然大波。弹性硬纸板在西方发达国家早已成为久经考验的内底材料，但在国内应用初期，此材料的核心技术尚不过关，制作的皮鞋一旦遇水遇湿便会“散架”，被消费者戏称为“纸皮鞋”，成为当时极其严重的质量问题和社会问题。

尽管人造革和合成革在补充天然革方面发挥了积极作用，在某些皮鞋产品的面革和辅料方面有大量采用，但仍无法与优异性能的天然皮革相媲美，高端皮鞋产品所应用的高端鞋材仍非天然皮革莫属。

自从进入二十一世纪以后，奢侈类皮鞋产品日趋增多，匠心之作的高端皮革材料仍任重而道远。

（下期刊载《皮鞋工艺结构演变简史》）

【皮鞋工艺几千年的发展史,从皮革材料到制作方法,从手工工艺到机器工艺,发生了巨大而深刻的变化;皮鞋材料的历史,从兽皮到皮革鞣制,从葛麻织物到棉布织物,从硫化橡胶到合成塑料,使皮鞋工艺在不同鞋材料的不断发展中催生了缝纫、模压、胶粘、注塑等工艺的创新而发生了深刻而巨大的变化。】

中国鞋史系列篇之——

皮鞋工艺之材料史

文 北京 / 全岳

《中国鞋履文化辞典》,既是鞋文化之大典,也是鞋工艺之大典。鞋工艺虽为制鞋之法,但其发展史却蕴含深厚的鞋文化。特别是皮鞋工艺,在布鞋、胶鞋、布胶鞋、塑料鞋等鞋类中最为复杂,在鞋文化中也格外精彩。

皮鞋工艺的发展,经历了从古到今、从无到有、从简到繁、从粗到精、从手工到机器的漫长历史过程,对推动人类服饰文明进步和精神文明的进步做出了重要贡献。

没有皮革等品种各异的鞋材料,就没有结构复杂的皮鞋工艺。

皮鞋工艺几千年的发展史,从皮革材料到制作方法,从手工工艺到机器工艺,发生了巨大而

深刻的变化。与此同时,皮革与非皮革材料在皮鞋工艺的进步中功不可没。

皮鞋材料的历史,从兽皮到皮革鞣制,从葛麻织物到棉布织物,从硫化橡胶到合成塑料,使皮鞋工艺在不同鞋材料的不断发展中催生了缝纫、模压、胶粘、注塑等工艺的创新而发生了深刻而巨大的变化。

皮革材料,在皮鞋工艺中可谓重中之重,在鞋履文化中可谓精彩绝伦。

最古老的皮革材料,是兽皮。古之先贤,对皮革材料多有论述。最早记载兽皮应用的先贤,是战国末期的思想家韩非子。他在其代表作《五蠹》中说:“古者丈夫不耕,草木之实足食也;妇

人不织,禽兽之皮足衣也。”。这段话的意思是说,古时候的男子不用种地,野草树木的果实就可满足食用;妇女不用纺织,禽兽的皮就可满足穿戴。

“禽兽之皮足衣也”,言简意赅地诠释了远古先民的衣饰材料:古时候的禽兽之皮,足够穿衣穿鞋。韩非子说的“古者”,当属远古时期。那时的先民“山居则食鸟兽,衣其羽皮”、“饮血茹毛,而衣皮革”,把自然形态的兽皮、鸟羽披围在身,聊以改善赤身裸体的状态。北京猿人遗址证明,那时所猎取的对象主要是赤鹿、野牛、野猪、狐狸、野兔等。特别是距今两万年前发明了骨针之后,把兽皮拼接缝制成衣成鞋将成为可能。但用于制鞋之前



的兽皮是未经处理的生皮，而生皮的特性是很容易腐朽，即使干燥时也十分坚硬，根本无法缝制和穿用。只有将生皮加工处理成熟皮的“革”之后，才有使用价值。

先民把生皮加工成熟皮的方法虽无实证，但通过考古发现的远古时代的石斧、石铲、石凿、刮削器等不同工具中不难想象，先民把兽皮去毛去肉、酶化成革的加工过程。著名历史文物研究家沈从文先生考证说：“比如像现在某些少数民族那样，借助唾液浸润酶化，用口咬嚼的办法来鞣制和半鞣制兽皮。然后用石片的锋刃加以裁割，用骨椎、骨针缝缀成稍微合体又利落的鹿皮衣……”可见，对兽皮的应用何等艰辛！

人类何时开始把兽皮用于护足之物？

古人造字时，把去毛的兽皮写作“鞣”，把兽皮做的鞋写作“鞮”“鞮”。由此不难看出，兽皮之“革”的古老历史。

在考古中，“鞮”也可见其蛛丝马迹。一是辽宁凌源牛河梁红山文化遗址中，发现一件距今5500年前的裸形少女红陶塑像，其足下赫然着有逼真的短靿靴造型。这只“短靴”形象被认为是最早远的“鞮”的前身。二是青海乐都出土的一只距今3400年前的彩陶靴，其造型几乎和现代橡胶雨靴一模一样，与牛河梁陶塑靴型也完全一致，专家认为靴面所显示的条带和三角纹饰，显然是仿照皮革实物而来。三是新疆

楼兰孔雀河出土的距今约4000年的被称为是“天下第一靴”羊皮女靴实物，再次见证了人类应用皮革的历史。

人类何时开始把生皮加工成皮革？

最早文献记载有关皮革加工的文字是周公编纂的《周礼》：

《周礼》记载说：“掌皮，下士四人，府二人，史四人，徒四十人。”这里说的“掌皮”，是掌管皮革的朝廷官员。掌管的工作是“秋敛皮，冬敛革，春献之，遂以式法。颁皮革于百工，共其毳为毡，以待邦事，岁终，则会其财賚。”这段话的意思是，掌皮要在秋天收购生皮，冬天收取皮革，春天将优质革进贡。同时，他还要将皮革分发于百工制作包括像毛毡、皮鞋一类的革制品，到了年末再集中盘点。可见，掌皮这个官员，对皮革加工的所有环节都事无巨细，亲自负责。

掌皮这个官衔，到了战国的时候分别细化成“函人、鮑人、鞚人、韦人、裘人”等五个不同的官职。皮革官员职称的“复杂”化，仅仅是皮革业大发展的一个缩影。战国时的《考工记》这样写道：“攻皮之工，函、鮑、鞚、韦、裘。”用现在的话说，函人，是铠甲革的官员；鮑人，是管理鞣制革的官员；鞚人，是管理鼓皮革的官员；韦人，是管理生皮革的官员；裘人，是管理毛皮革的工

官员。由此可见，皮革的品种的多样化。

单就管理鞣制皮革的鮑人而言，他不但是皮革官员，还是皮革的专家，是他最早规范了检验皮革的程序。他说：“皮革富有弹性，渗进鞣剂就会结实耐用；涂上油脂，就会柔滑丰满而光亮；把革卷紧，两边不歪不斜，它的厚薄就是均匀的；拉伸开来，歪斜而不平直，阔革只能当狭革使用。”其实，这些工艺方面的技巧，西周的掌皮也必须了如指掌，否则他就当不了朝廷的命官。

此后两千多年来，皮革加工工艺日臻成熟。《中国鞋履文化辞典》对皮革这样诠释道：

“经脱毛和鞣制等物理、化学加工所得到的已经变性、不易腐烂的动物皮，再经修饰和整理，即为成革，又称皮革。皮革是由天然蛋白质纤维空间紧密编织构成的。革的表面有一种特殊的粒面层，具有自然的粒纹和光泽，手感舒适。革具有较高的物理机械性能，如抗张强度、耐撕裂强度、耐曲折、耐摩擦、耐绷裂等；一定的弹性和可塑性，易于加工成型用于生产革制品，在使用过程中不易变形；易于保养，使用中能长久保持其天然外观；湿热稳定，耐老化性好，耐腐蚀，对一些化学品具有抵抗力；有优良的透气（汽）、吸湿（汗）、排湿性能，因而穿着卫生、舒适。根据皮革用途的不同，按其厚薄、密度、柔软度分为轻革和重革。就皮鞋产品的部件而言，

轻革可用于鞋帮、鞋里、鞋衬、鞋垫等，重革可用于内底、外底、鞋跟等。就皮鞋的品种而言，可选择不同的牛皮革、羊皮革、猪皮革、毛皮革等。”

到了二十世纪八十年代之后，随着制鞋发达国家先进技术和设备的引进，皮革材料的质量也有了大幅度提高。比如鞋面革的柔软度、薄厚精度、美观度的提高，令皮鞋的舒适度更有了质的飞跃。

没有皮革代用品材料，就没有皮鞋产业的快速发展。

随着科学技术的进步和皮鞋市场需求的日益增长，皮革材料一度发生供不应求的现象，于是诸如人造革、合成革、橡胶、硬质塑料等皮革材料的代用品开始了蓬勃发展的新气象。

人造革，即人工制造的仿皮革。以纤维织物为底基，以合成树脂为主要原料为面层，采用涂覆工艺所制成的外观类似皮革的复合材料。

合成革，也是人工制造的仿皮革。以无纺布为底基，经新型树脂材料浸涂后，呈现立体交叉结构的拟革制品。由于具有较好的透气性，比人造革更加近似于天然革。

硫化橡胶，是现代皮鞋的外底的材料，是现代皮鞋工艺的最大亮点之一，用天然橡胶、合成橡胶制作的成型外鞋、组合外底几乎全面颠覆了所有传统的皮底皮鞋产品。橡胶鞋底之所以在现代制鞋工艺中大量应用，在于其

耐磨、耐水、耐油、耐热、耐压、耐冲击及弹性好、易定型等优异性能。硫化橡胶的应用，于是成型底皮鞋、组合底皮鞋、模压底皮鞋等产品风靡皮鞋市场。

硬质塑料，在替代木质鞋跟方面被大量采用。特别是应用在高跟鞋之后，不但节约了大量重革和木材，更重要的是塑料跟对提高鞋跟与内底连接牢固度，有了大大提高，此前采用的木跟，特别是木高跟掉跟的质量问题大为降低。

除了橡胶外底外，合成内底革、内底硬纸板等材料也全面替代了皮革内底材料。特别是弹性硬纸板在内底部件中的应用，曾在鞋界掀起过轩然大波。弹性硬纸板在西方发达国家早已成为久经考验的内底材料，但在国内应用初期，此材料的核心技术尚不过关，制作的皮鞋一旦遇水遇湿便会“散架”，被消费者戏称为“纸皮鞋”，成为当时极其严重的质量问题和社会问题。

尽管人造革和合成革在补充天然革方面发挥了积极作用，在某些皮鞋产品的面革和辅料方面有大量采用，但仍无法与优异性能的天然皮革相媲美，高端皮鞋产品所应用的高端鞋材仍非天然皮革莫属。

自从进入二十一世纪以后，奢侈类皮鞋产品日趋增多，匠心之作的高端皮革材料仍任重而道远。

（下期刊载《皮鞋工艺结构演变简史》）



中华人民共和国国家标准

GB/T 22886—2008

皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度

Leather—Tests for colour fastness—Colour fastness to water spotting

(ISO 15700:1998, MOD)

2008-12-30 发布

2009-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

数码防伪

前　　言

本标准修改采用 ISO 15700:1998《皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度》(英文版)。

ISO 15700:1998 所使用的方法基于国际皮革工艺师和化学师联合会(IULTCS)的方法标准 IUF 420。

本标准与 ISO 15700:1998 的技术性差异主要表现在：

- a) 规范性引用文件中将国际标准引用的 ISO 标准, 改写为引用我国的相关标准并增加了对相关行业标准的引用, 便于我国使用;
- b) 删除规范性引用文件和原理中的说明性引用文件 ISO 105-A01:1994《纺织品 色牢度试验 第 1 部分: 试验通则》;
- c) 增加了对试样空气调节和试验条件的规定, 便于统一操作;
- d) “试验报告”中增加“试验人员”。

本标准还进行了以下编辑性修改：

- a) 删除了 ISO 标准的前言;
- b) 将“本国际标准”一词改为“本标准”;
- c) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国皮革工业标准化技术委员会(SAC/TC 252)归口。

本标准起草单位:国家皮革质量监督检验中心(浙江)、浙江卡森实业股份有限公司、海宁市三星皮业有限公司。

本标准主要起草人:朱广忠、周晓松、俞立峰、祝妙凤、程伟。

皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度

1 范围

本标准规定了一种对由水滴引起皮革表面物理变化的评估方法。

本标准适用于各种皮革。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 250 纺织品 色牢度试验 评定变色用灰色样卡(GB/T 250—2008,ISO 105-A02:1993, IDT)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008,ISO 3696:1987,MOD)

FZ/T 01024 试样变色程度的仪器评级方法(FZ/T 01024—1993,neq ISO 105-A05:1996)

QB/T 2706 皮革 化学、物理、机械和色牢度试验 取样部位(QB/T 2706—2005,ISO 2418:2002,MOD)

QB/T 2707 皮革 物理和机械试验 试样的准备和调节(QB/T 2707—2005,ISO 2419:2002,MOD)

3 原理

两滴蒸馏水被分开滴在皮革上,30 min 后,用滤纸吸去其中一滴剩余的水分并观察是否有任何物理变化。另一滴水滴自然蒸发,用变色用灰色样卡评定皮革表面的颜色变化。

由于漆革和其他具类似涂层的皮革不透水,水滴应滴在皮革的反面进行测试。

4 装置和材料

4.1 刻度移液管,0.5 mL。

4.2 水,符合 GB/T 6682 的三级水。

4.3 变色用灰色样卡,符合 GB/T 250 的规定。

注:如果有符合 FZ/T 01024 的评定变色的合适的仪器,可以用来代替肉眼评定。

5 试样和试验条件

5.1 按 QB/T 2706 的规定,取大小至少为 100 mm×50 mm 的试样。

5.2 按 QB/T 2707 的规定进行空气调节,所有操作均应在标准空气条件下进行。

6 程序

6.1 将试样的测试面朝上放在平台上。

6.2 用刻度移液管(4.1)在试样表面滴两滴相距约 50 mm 的水滴(每滴约 0.15 mL)。

6.3 30 min 后,用滤纸轻轻吸去其中一滴水滴的残余水分(若有的话),观察滴过水滴的皮革部位的任何物理变化。

用以下术语来描述物理变化的程度:轻微、中等、严重。

注:可能观测到的物理变化,包括膨胀和失去光泽。为检测这些变化,可以从不同的方向来观察皮革表面。

6.4 让试样放置 16 h 后,可按 GB/T 250 用肉眼,也可按 FZ/T 01024 用仪器,来评定皮革被滴过第二滴水滴的部位的变色程度。

为了评估皮革表面的永久变色程度,对皮革表面进行轻微的人工处理,再用变色用灰色样卡来评定其变色程度。(人工处理通常根据这类皮革的最终用途,例如:用一种透明的鞋用油蜡轻擦鞋面革,轻微地拉软家具革、手套革和服装革,轻微地刷绒面革)

7 漆革和其他具类似涂层的皮革

漆革和其他具类似涂层的皮革的耐水渍色牢度的测试靠弄湿该试样的内表面进行。用蒸馏水小面积地弄湿,必要时靠在水中擦拭来帮助弄湿,例如用一把刮勺。继续加水直到水透至涂层或产生明显膨胀为止。当产生这种情况时,等待 30 min,再按 6.3 来评估皮革表面产生的物理变化。

注:这类皮革在使用时从背面弄湿后会在涂层下产生环形记痕或斑点,但是按照本标准,在皮革的涂层面施加水滴不可能产生这样的影响,因为漆革的涂层面是不透水的。

8 穿着(磨损)的影响

在特殊情况下,在经受模拟穿着的处理后再测试可能会更有意义。例如:皮革样品在做耐水渍色牢度测试前,可以先在一台合适的机器上经受反复的曲折处理。

9 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- a) 本标准编号;
 - b) 对试验皮革类型的描述;
 - c) 指明测试皮革的哪一面;
 - d) 在滴过水的皮革上产生的物理影响以及每种影响的严重程度;
 - e) 人工处理前和处理后试样的变色牢度级数以及评定方法(见 6.4,肉眼法或仪器法);
 - f) 如果适用,在模拟穿着前和穿着后试样的变色牢度级数;
 - g) 与本标准规定的方法的任何偏离;
 - h) 试验人员、日期。
-

中华人民共和国
国家标准
皮革 色牢度试验 耐水渍色牢度
GB/T 22886—2008

*
中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码：100045

网址 www.spc.net.cn

电话：68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*
开本 880×1230 1/16 印张 0.5 字数 6 千字
2009 年 4 月第一版 2009 年 4 月第一次印刷

*
书号：155066·1-36540 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权所有 侵权必究
举报电话：(010)68533533



GB/T 22886-2008



现代汽车皮革

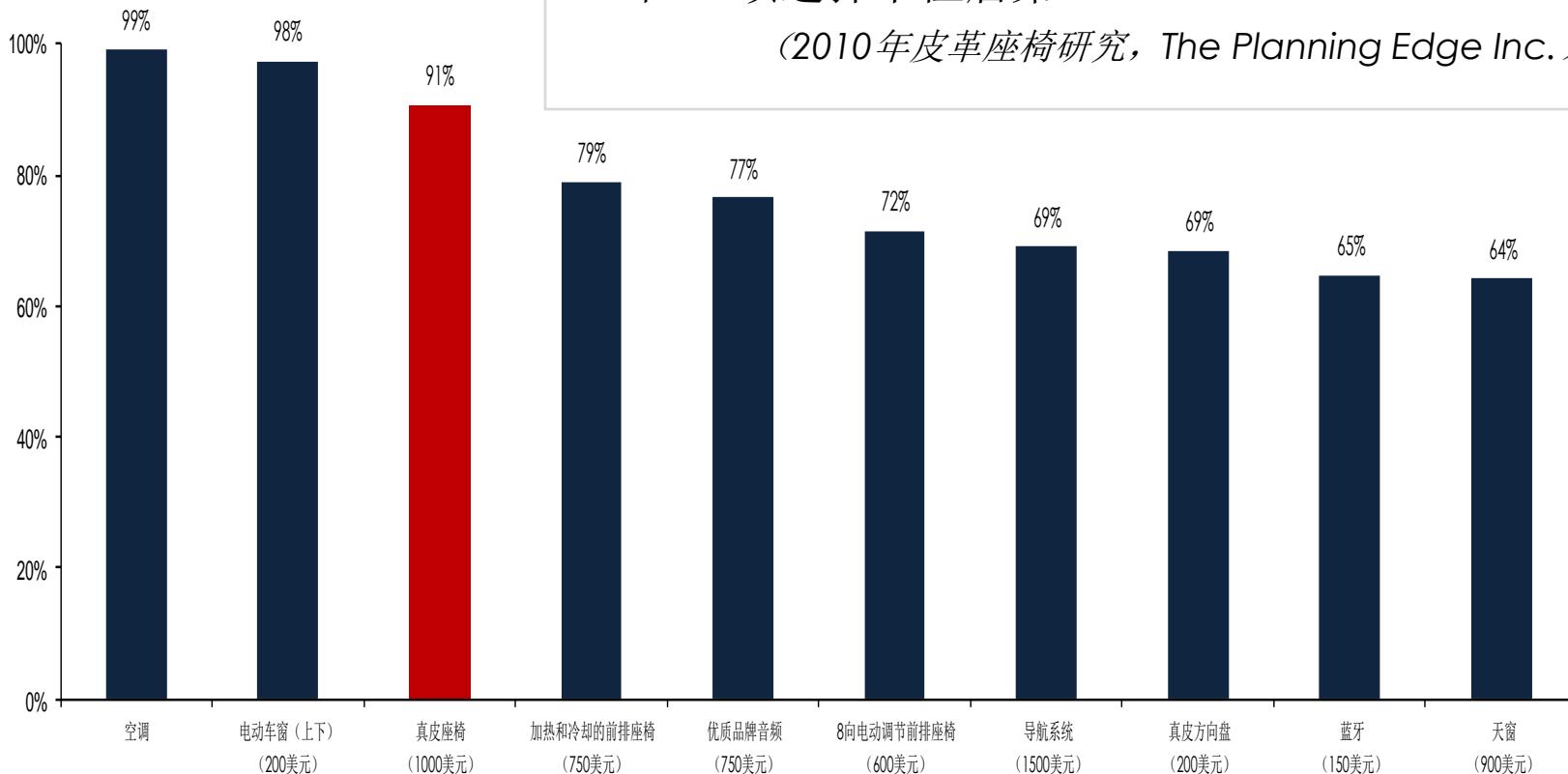
挑战与机遇



机遇：消费者需要皮革吗？

91%的参与者明确表示，希望自己的下一辆车装有
真皮座椅
→ 在30项选择中位居第三

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)





机遇：对皮革的青睐

- 80%参与者认为乙烯基和聚氨酯是合成材料
- 形象
 - 乙烯基 = 价格便宜、实用、普通、简单
 - 皮革 = 高品质、有吸引力、舒适、柔软
- 91%装有皮革座椅的豪华车车主对座椅材料感到满意，而在非豪华车车主中，这一比例是62%

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)



中国的奢侈品市场不断增长

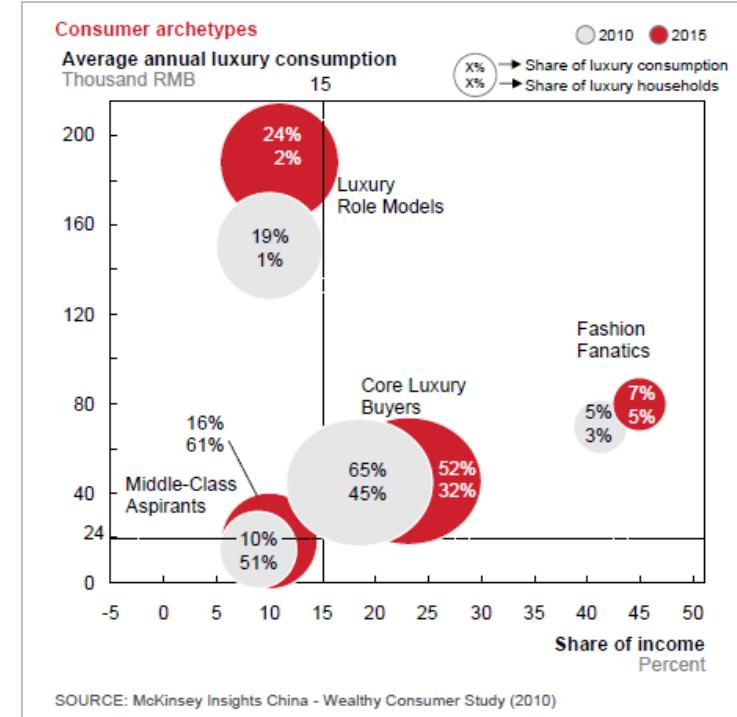
中国成为仅次于日本的世界第二大奢侈品市场



中国奢侈品市场

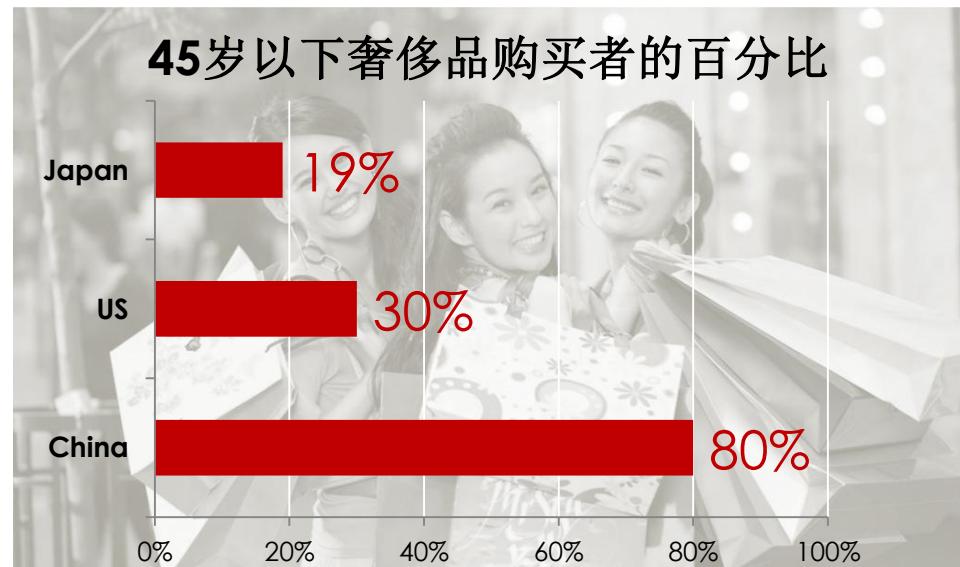
消费市场不断增长，归为以下四类

- 核心奢侈品买家
- 奢侈品标杆族
- 时尚狂热爱好者
- 有抱负的中产阶级



中国的奢侈品消费者

- 与其他奢侈品市场相比，中国奢侈品消费群体年龄呈现显著年轻化
- 炫耀趋势下降，转向保守和低调
- 期望的产品属性
 - 正宗 → 这是购买的意义所在
 - 知名品牌
 - 高品质
 - 传统
 - 手艺
 - 创新设计





机遇：最终消费者重视哪些因素？

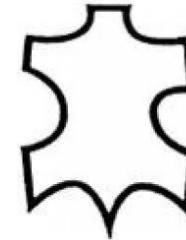
- 购买车辆时，消费者最看重的座椅材料因素
 - 96%回答：“耐用性”
 - 91%回答：“防污性”
 - 91%回答：“清洁能力”
 - 这些因素也是消费者认为最“未得到满足”的需求
- 转售价值：72%的人表示，了解皮革座椅能够增加转售价值会对他们购买皮革的决定产生影响

(2010年皮革座椅研究, The Planning Edge Inc.)



机遇：最终消费者重视哪些因素？

- 标签：62%消费者表示，“真皮座椅”的座椅标签会影响他们的购买决定
- 69%认为皮革是最环保的座套材料



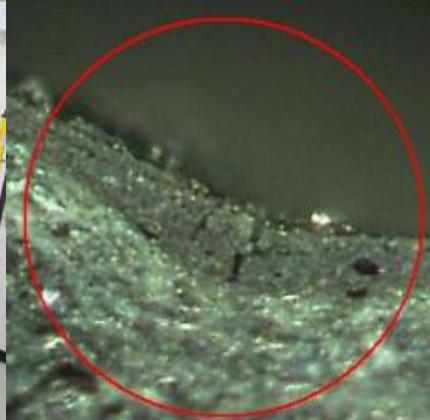
(2010年皮革座椅研究, *The Planning Edge Inc.*)



挑战：经久耐用的皮革



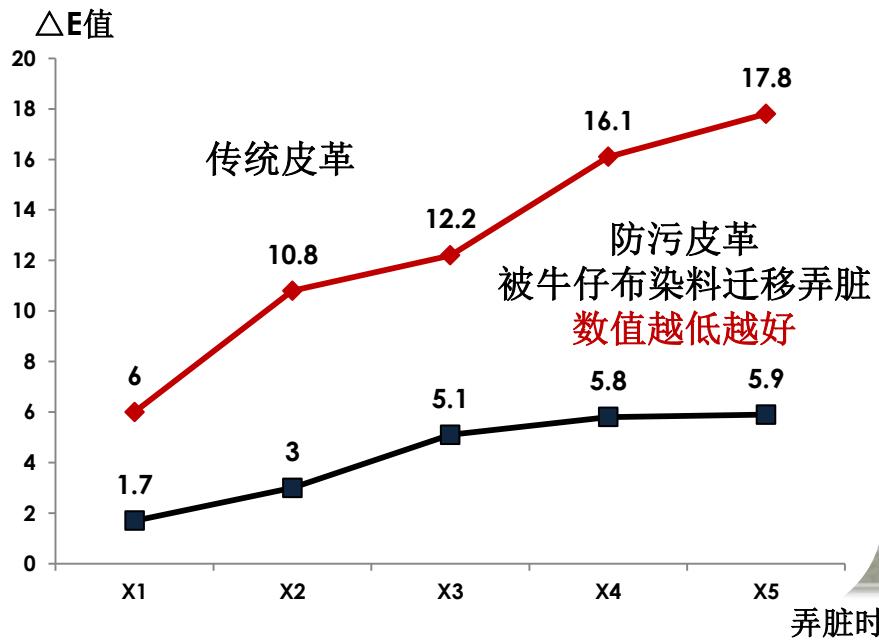
- 在整个寿命期间外观得到改进，对浅色尤其重要
- 图示为一些典型的破损，包括挠曲开裂和磨损
- 投资研发和整饰技术



防污皮革

优点

- 皮面保持清洁的时间更长
 - 针对牛仔布染料迁移的防污性能高出最多至**65%**
- 易于清洁
 - 针对牛仔布染料迁移的污渍可清洁性高出最多至**75%**
 - 针对碳污渍的可清洁性高出最多至**85%**





皮革供应链面临的挑战

- 保持奢华的形象 – 使入门级车型车主能够负担得起皮革的同时避免商品化的陷阱
- 产品安全性 – 车内空气质量 – 低VOC排放、低气味、低雾化、低致敏等等
- 绿色工艺 – 资源中性的工业生态学
- 对天然痕迹持机会主义妥协观点，以避免不必要的材料损失





皮革设计

通过创新技术和表面效果实现传统品牌的差异化



定制镂空 • 刺绣 • 复古绗缝 • 珍珠亮面

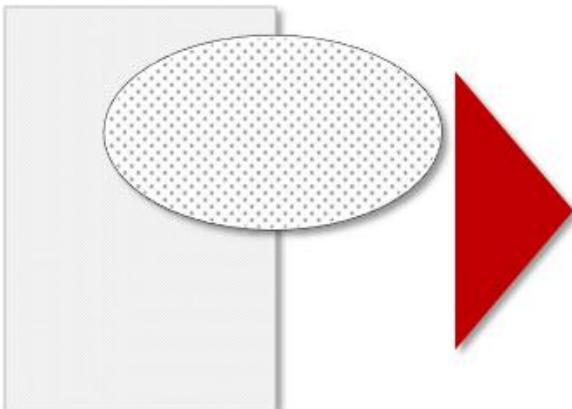
定制激光雕印 • 镶边 • 数码印制



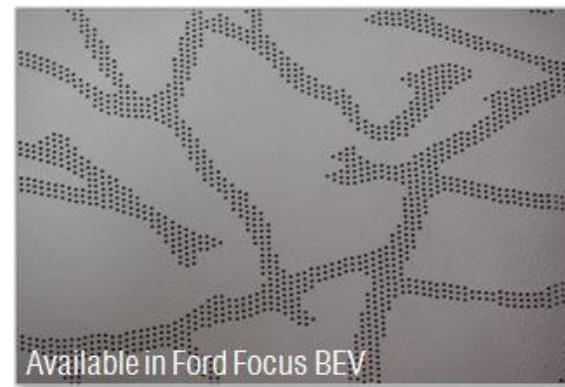
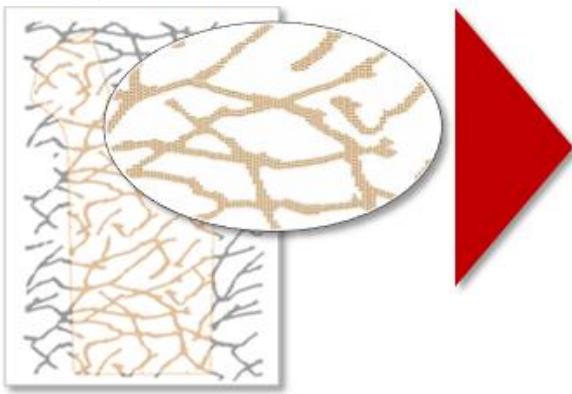
通过设计实现差异化

- CAD辅助环境使创意设计成为现实

标准镂空



定制镂空





总结

- 皮革被定位为豪华内饰
 - 随着亚洲地区日益富裕，重视品牌的奢侈品消费者要求高品质
 - 建议品牌应该专注于高品质皮革
- 全球皮革生产商将一如既往聚焦工艺创新、机械创新和化学创新，以减少宝贵的资源消耗量



总结

- 皮革在整个产品周期中的耐用性是基础
 - 降低VOC
 - 包括防污在内的功能性提升具有用武之地
- 在保持功能性能的同时，需要通过更多的设计功能来实现汽车内饰中皮革和座椅质量的差异化



可持续鞣制：铬鞣和无铬鞣制

Marc Hombeck博士
朗盛皮革业务部新业务主管

2012年9月6日，上海

LANXESS
Energizing Chemistry

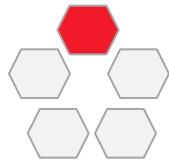
可持续鞣制要求 – 铬鞣和无铬鞣制

简介

- 鞣制是皮革生产中的关键工艺；
鞣制化学品好比“操作系统”
- 鞣制（纤维交联）需要反应化学品
- 可持续性的五个具体要求

铬鞣和无铬鞣制的性能特征不同：
根据应用选择鞣制方式





铬盐 (CTS)

– 朗盛确保 “六价铬含量0ppm”

铬鞣：铬盐操作

铬鞣：全球最常见的制革工艺

铬生产总量中仅5%用于皮革鞣制

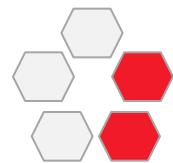
铬盐操作评估：

- 风险评估证明在鞣制工艺中操作安全
- 潜在问题：铬盐供应商需确保产品不含六价铬
- 朗盛拥有自己的铬矿，实现后向整合
- 朗盛有能力并且致力于在铬盐中实现完全避免六价铬
- 每个批次都进行检测和审批，确保六价铬含量为“0ppm”



LANXESS

铬鞣：可以实现化学品的不可逆固定和高吸收



不可逆鞣制和充分化学反应

固定评估

- 铬与胶原蛋白的不可逆反应
- 在皮革中避免出现六价铬：
 - 使用碘值低高性能加脂剂
 - 还原矩阵结构的皮坯

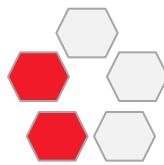
反应完成评估

- 铬盐与胶原羧基快速反应
- 通过温度、pH值和特殊化学品 / 工艺实现铬的高吸收
- 辅助基础设施：较少铬鞣溶液、污水沉淀和铬循环利用



LANXESS

铬鞣：降解和水管理



安全降解产品、减少水污染

降解评估

- 铬自身无法降解，因而必须通过有效管理和回收利用
- 削匀屑回收：通过水解或热解回收，然后沉淀和重复使用铬
- 朗盛铬技术中心（Chrome Competence Center）正在研发一种削匀屑处理工艺，将来还会研发皮革回收的工艺

水管理

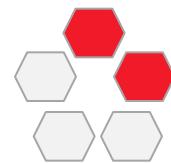
- 铬鞣过程中消耗的水量相当低

铬鞣是最常见的鞣制；
智能工艺管理确保高度的可持续生产



LANXESS

X-Tan®是创新的白湿革鞣制系统



X-Tan®：操作和固定

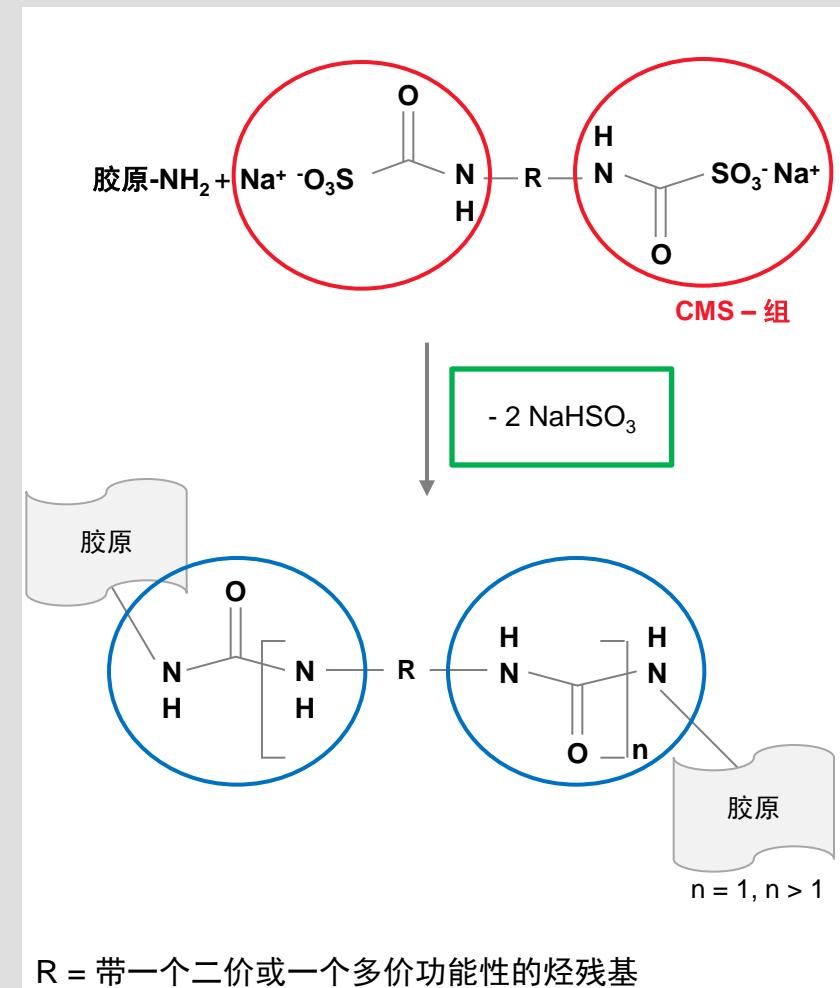
- 从可持续角度而言，传统的白湿革鞣制系统依然有着提升的空间
- X-Tan®：聚甲氨酰磺酸钠（PCMS）的创新鞣制

不可逆制革评估

- 风险评估证明在制革工艺中的操作安全

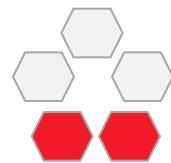
不可逆制革评估

- 非常快速、完全与胶原蛋白中的氨基反应
- 不可逆反应：**CMS**与胶原中的赖氨酸在**重亚硫酸钠**释放下反应，实现交联（形成稳定的无毒氨基脲化合物）



LANXESS

PCMS与一般降解产品充分反应



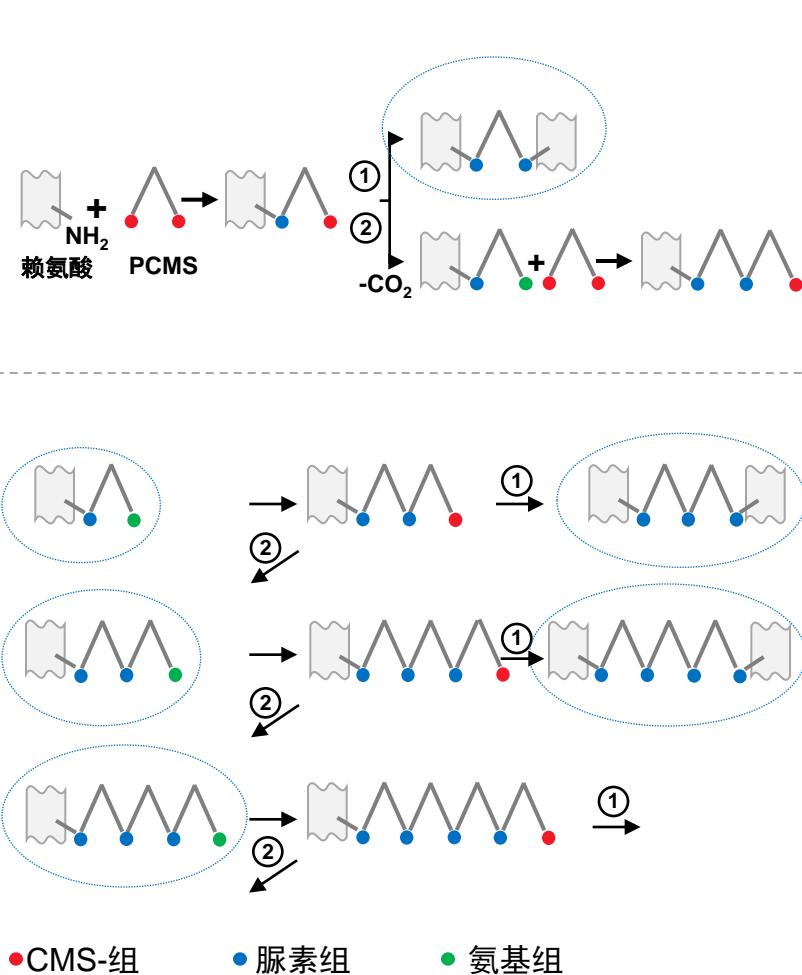
X-Tan®：吸收和降解

吸收评估

- PCMS充分反应
 - 1. Rxn与氨基（胶原）反应产生脲素键
 - 2. Rxn与水反应有可能令氨基释放出二氧化碳
- 与氨基反应比与水反应快约1000倍
- 当没有直接赖氨酸可供时，链可能会延长
- 交联链长遵循统计混合模型理论

降解评估

- 与水降解产生无毒的有机胺和聚脲化合物

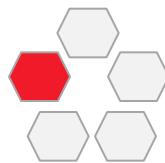


● CMS-组

● 脲素组

● 氨基组

X-Tan® – 无需浸酸步骤， 改善水质量

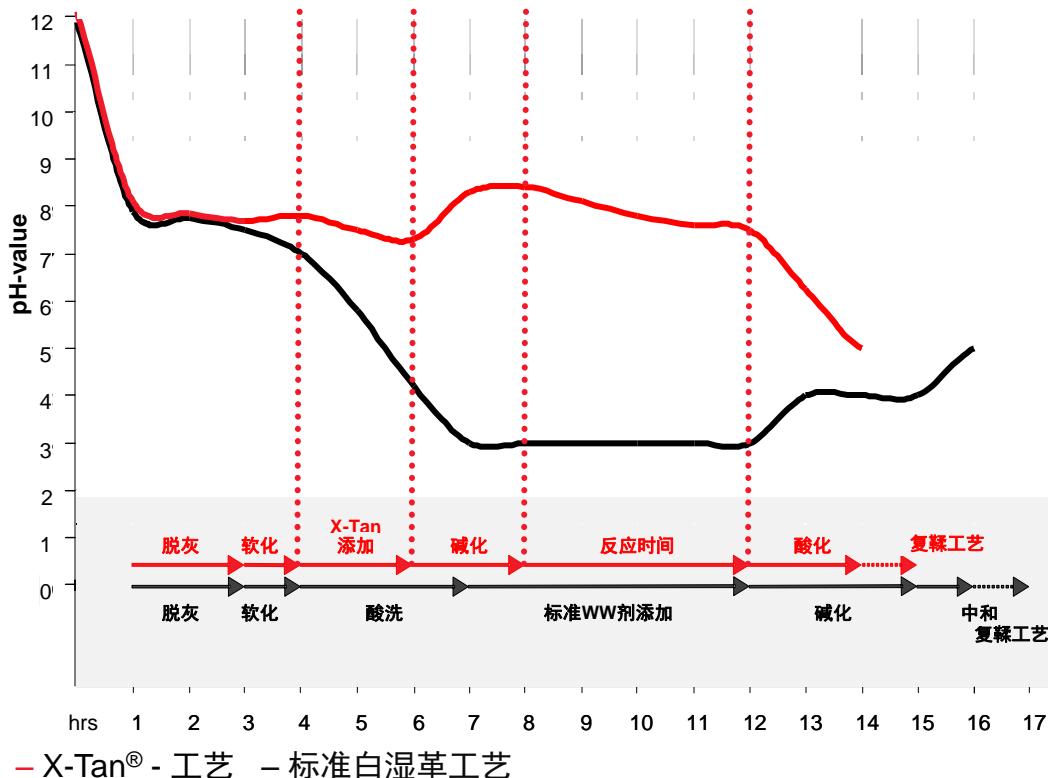


与传统白湿鞣制系统制革工艺比较

水评估

- 工艺的主要区别：
 - X-Tan®工艺的时间明显更短
 - X-Tan®制革工艺pH值在中碱性之间
 - X-Tan®制革工艺：无需浸酸
- 废水所含盐分大大减少
- 能量消耗降低10%

X-Tan®与标准白湿工艺比较 pH-值变化 / 过程



LANXESS

X-Tan® – 可持续性和性能优势相得益彰

X-Tan®与传统白湿制革比较的主要产品优势

可持续性	操作	性能
100%转化	安全、简单	白度
<ul style="list-style-type: none">■ X-Tan®充分反应■ 削匀屑 / 污水包含无毒物质■ 能源消耗减少10%	<ul style="list-style-type: none">■ X-Tan®工艺操作简单，控制简便（开/关）■ 无致敏鞣剂■ 工艺时间缩短10%■ 潜在提高皮革得革率	<ul style="list-style-type: none">■ 与传统白湿革相比，白度更纯粹■ 亮丽的色彩■ 染色：表面一致统一、截面均匀渗透
洁净废水	稳健	强韧与柔美
<ul style="list-style-type: none">■ 无可吸收有机卤化物 (AOX)■ X-Tan®工艺无需浸酸，从而大大减少盐分含量，特别是氯化物	<ul style="list-style-type: none">■ X-Tan®工艺具备出众的渗透性，即使在中性pH值下对于厚裸皮也不存在问题■ 采用X-Tan®制作的白湿革可轻松削匀	<ul style="list-style-type: none">■ 高度抗撕裂性和良好的触感■ 良好的耐高温收缩性能和优异的储存运输稳定性■ 皮革具有生物降解能力

LANXESS

LANXESS 朗盛
Energizing Chemistry

中等职业学校皮革工艺专业教学标准（试行）

一、专业名称（专业代码）

皮革工艺（071000）

二、入学要求

初中毕业或具有同等学力

三、基本学制

3年

四、培养目标

本专业坚持立德树人，面向制革企业、皮革检验、科研单位等，培养从事皮革工艺、生产管理工作，德智体美全面发展的高素质劳动者和技能型人才。

五、职业范围

本专业坚持立德树人，面向各相关行业和企业，培养从事皮革加工、新产品研发、工艺制作等工作，以及从事行业、企业的一般管理和技术工作，德智体美全面发展的高素质劳动者和技能型人才。

序号	对应职业(岗位)	职业资格证书举例	专业(技能)方向
1	皮革加工	皮革加工工	制革工艺方向
2	毛皮加工	毛皮加工工	毛皮工艺方向

说明：可根据区域实际情况和专业（技能）方向取得1或2个证书。

六、人才规格

本专业毕业生应具有以下职业素养、专业知识和技能：

（一）职业素养

1. 具有良好的职业道德，能自觉遵守行业法规、规范和企业规章制度。
2. 具有较强的安全生产意识，吃苦耐劳、爱岗敬业、诚实守信的工作态度。
3. 具有团队协作精神、创新精神和环保意识。
4. 具有一定的自主学习能力和可持续发展能力。

(二) 专业知识和技能

1. 掌握表面活性剂的主要性能，能够灵活运用表面活性剂在皮革加工中的应用。
2. 掌握有机化合物的结构和性质，掌握有机化合物性质上的特点。
3. 掌握原材料及生产过程的分析检验，能够熟练进行皮革组织切片及在皮革工业中应用电子显微镜。

专业（技能）方向——制革工艺

1. 掌握各种制革工艺方法和要求，能根据各道加工工序的技能要求检验皮革加工生产质量。
2. 了解常见原料皮的组织结构，掌握原料皮的加工整理方法。
3. 掌握简单的设备操作，能对常见的故障进行维修。
4. 了解常见皮革的结构特点，掌握各种皮革的鞣制方法，掌握各种鞣制工艺方式。

专业（技能）方向——毛皮工艺

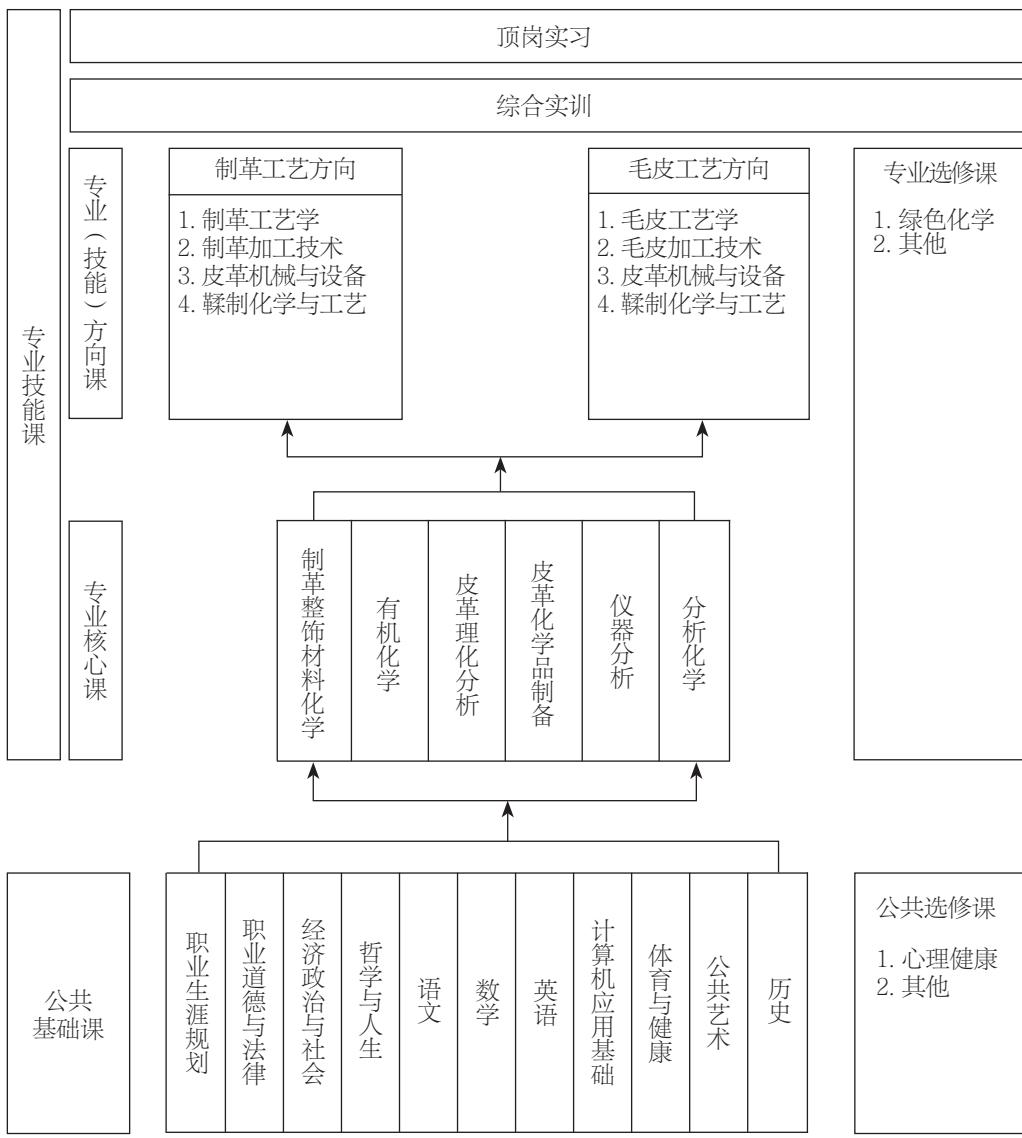
1. 掌握各种毛皮工艺方法和要求，能根据各道加工工序的技能要求检验毛皮加工生产质量。
2. 了解常见原料皮的组织结构，掌握毛皮的加工整理方法。
3. 掌握简单的设备操作，能对常见的故障进行维修。
4. 了解常见毛皮的结构特点，掌握各种毛皮的鞣制方法，掌握各种鞣制工艺方式。

七、主要接续专业

高职：皮革工艺专业

本科：轻化工程专业

八、课程结构



九、课程设置及要求

本专业课程设置分为公共基础课和专业技能课。

公共基础课包括德育课、文化课、体育与健康、公共艺术、历史，以及其他自然科学和人文科学类基础课。

专业技能课包括专业核心课和专业选修课，实习实训是专业技能课教学的重要内容，含校内外实训、顶岗实习等多种形式。

(一) 公共基础课

序号	课程名称	主要教学内容和要求	参考学时
1	职业生涯规划	依据《中等职业学校职业生涯规划教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	32
2	职业道德与法律	依据《中等职业学校职业道德与法律教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	32
3	经济政治与社会	依据《中等职业学校经济政治与社会教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	32
4	哲学与人生	依据《中等职业学校哲学与人生教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	32
5	语文	依据《中等职业学校语文教学大纲》开设，并注重在职业模块的教学内容中体现专业特色	162
6	数学	依据《中等职业学校数学教学大纲》开设，并注重在职业模块的教学内容中体现专业特色	144
7	英语	依据《中等职业学校英语教学大纲》开设，并注重在职业模块的教学内容中体现专业特色	144
8	计算机应用基础	依据《中等职业学校计算机应用基础教学大纲》开设，并注重在职业模块的教学内容中体现专业特色	108
9	体育与健康	依据《中等职业学校体育与健康教学指导纲要》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	144
10	公共艺术	依据《中等职业学校公共艺术教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	36
11	历史	依据《中等职业学校历史教学大纲》开设，并与专业实际和行业发展密切结合	36

(二) 专业技能课

1. 专业核心课

序号	课程名称	主要教学内容和要求	参考学时
1	制革整饰材料 化学	了解表面活性剂的主要性能；掌握表面活性剂的结构与性能的关系；掌握表面活性剂的制备及其在制革上的应用；掌握皮革复鞣材料的应用	108
2	有机化学	了解有机化合物的结构和性质；掌握有机化合物性质上的特点；掌握立体化学相关知识；掌握有机化学在制革中的应用	108
3	皮革理化分析	了解原材料及生产过程的分析检验；掌握皮革组织切片技术及电子显微镜在皮革工业中的应用；掌握皮革和毛皮成品的分析检验方法；掌握成品革和毛皮的化学分析方法	72

续表

序号	课程名称	主要教学内容和要求	参考学时
4	皮革化学品制备	了解皮革复鞣剂的应用；掌握皮革加脂剂的应用；掌握各种皮革涂饰材料的性能；掌握简单化学品的制备方法	72
5	仪器分析	了解化学仪器分析的内容；掌握化学仪器分析方法；掌握化学分析和仪器分析的具体应用	72
6	分析化学	了解物质的存在形态，掌握鉴定物质的化学组成的方法；掌握测定物质的有关组分的含量、确定物质的结构	72

2. 专业（技能）方向课

（1）制革工艺

序号	课程名称	主要教学内容和要求	参考学时
1	制革工艺学	了解常见皮革的结构特点；掌握各种制革工艺方法和要求；能根据各道加工工序的技能要求检验皮革加工生产质量；会常见的制革机械操作方法	108
2	制革加工技术	了解常见原料皮的组织结构；掌握原料皮的加工整理方法；掌握各种典型原料皮的加工；掌握常规原料皮的鞣制加工方法	108
3	皮革机械与设备	了解常见的皮革机械设备工作原理，掌握简单的设备操作，能对常见的故障进行维修	72
4	鞣制化学与工艺	了解常见皮革的结构特点；掌握各种皮革的鞣制方法；掌握各种鞣制工艺方式；具备对产品进行性能分析、检测和质量控制的能力	72

（2）毛皮工艺

序号	课程名称	主要教学内容和要求	参考学时
1	毛皮工艺学	了解常见毛皮的结构特点；掌握各种毛皮工艺方法和要求；能根据各道加工工序的技能要求检验毛皮加工生产质量；会常见制革机械操作方法	108
2	毛皮加工技术	了解常见毛皮的组织结构；掌握原料皮的加工整理方法；掌握各种典型毛皮的加工方法；掌握常规毛皮的鞣制加工方法	108
3	皮革机械与设备	了解常见的毛皮机械设备工作原理，掌握简单的设备操作，能对常见的故障进行维修	72
4	鞣制化学与工艺	了解常见皮革的结构特点；掌握各种毛皮的鞣制方法；掌握各种鞣制工艺方式；具备对毛皮产品进行性能分析、检测和质量控制的能力	72

3. 专业选修课

(1) 绿色化学。

(2) 其他。

4. 综合实训

综合实训是实现培养目标的重要教学环节，对于培养学生严谨求实的工作作风和认真负责的做事态度，提高学生适应社会、自我发展的能力具有重要的意义。皮革工艺专业为强化技能训练、进一步提升专业知识与技能的综合应用能力、取得职业资格证开设综合性实训项目。

5. 顶岗实习

顶岗实习是本专业学生职业技能和职业岗位工作能力培养的重要实践教学环节，要认真落实教育部、财政部关于《中等职业学校学生实习管理办法》的有关要求，保证学生顶岗实习的岗位与其所学专业面向的岗位群基本一致。在确保学生实习总量的前提下可根据实际需要，通过校企合作，实行工学交替、多学期、分阶段安排学生实习。

十、教学时间安排

(一) 基本要求

每学年为 52 周，其中教学时间 40 周（含复习考试），累计假期 12 周，周学时一般为 28 学时，顶岗实习按每周 30 小时（1 小时折合 1 学时）安排，3 年总学时数为 3 000~3 300。课程开设顺序和周学时安排，学校可根据实际情况调整。

实行学分制的学校，一般 16~18 学时为 1 学分，3 年制总学分不得少于 170。军训、社会实践、入学教育、毕业教育等活动以 1 周为 1 学分，共 5 学分。

公共基础课学时约占总学时的 1/3，可以根据行业人才培养的实际需要在规定的范围内适当调整，但必须保证学生修完公共基础课的必修内容和学时。

专业技能课学时约占总学时的 2/3，在确保学生实习总量的前提下，可根据实际需要集中或分阶段安排实习时间。行业企业认知实习应安排在第一学年。

课程设置中应设选修课，其学时数占总学时的比例应不少于 10%。

(二) 教学安排建议

课程类别	课程名称	学分	学时	学期					
				1	2	3	4	5	6
公共基础课	职业生涯规划	2	32	√					
	职业道德与法律	2	32		√				
	经济政治与社会	2	32			√			
	哲学与人生	2	32				√		
	语文	9	162	√	√	√			
	数学	8	144	√	√				
	英语	8	144	√	√				
	计算机应用基础	6	108	√					
	体育与健康	8	144	√	√	√	√		
	公共艺术	2	36		√				
	历史	2	36			√			
	小计	51	902						
专业技能课	专业核心课	制革装饰材料化学	6	108			√	√	
		有机化学	6	108			√	√	
		皮革理化分析	4	72	√	√			
		皮革化学品制备	4	72	√	√			
		仪器分析	4	72	√	√			
		分析化学	4	72	√	√			
		小计	28	504					
	制革工艺	制革工艺学	6	108			√	√	
		制革加工技术	6	108			√	√	
		皮革机械与设备	4	72			√	√	
		鞣制化学与工艺	4	72			√	√	
		小计	20	360					
	毛皮工艺	毛皮工艺学	6	108			√	√	
		毛皮加工技术	6	108			√	√	
		皮革机械与设备	4	72			√	√	
		鞣制化学与工艺	4	72			√	√	
		小计	20	360					
	综合实训		8	144			√		
	顶岗实习		60	1 080				√	√
	专业技能课小计		116	2 088					
	合计		167	2 990					

说明：

(1) “√” 表示建议相应课程开设的学期。

(2) 本表不含军训、社会实践、入学教育、毕业教育及选修课教学安排，学校可根据实际情况灵活设置。

十一、教学实施

(一) 教学要求

1. 公共基础课

公共基础课的教学要符合教育部有关教育教学的基本要求，按照培养学生基本科学文化素养、服务学生专业学习和终身发展的功能来定位，重在教学方法、教学组织形式的改革，教学手段、教学模式的创新，调动学生学习的积极性，为学生综合素质的提高、职业能力的形成和可持续发展奠定基础。

2. 专业技能课

专业技能课按照相应职业岗位（群）的能力要求，强化理论实践一体化，突出“做中学、做中教”的职业教育教学特色，提倡项目教学、案例教学、任务教学、角色扮演、情境教学等方法，利用校内外实训基地，将学生的自主学习、合作学习和教师引导教学等教学组织形式有机结合起来。要保证学生有充分的动手训练时间，有意识地强化企业工作规范及安全生产知识，培养学生良好的团队合作精神及成本控制和环境保护意识。

(二) 教学管理

教学过程中应重视学生理论知识的应用，确保所学的知识能和企业行业相联系；注重学生实际动手能力的培养，具备实际解决问题的能力；重视教学手段现代化的理论研究与实践运用，特别是在实践上推进教学手段的现代化进程。

十二、教学评价

本专业技能类课程的考试以检查学生技能学习情况为目的，根据课程特点，采用以学生技能学习过程和最终技能掌握情况结合的方式来评价学生的专业课程成绩，主要考查学生的动手能力、解决问题和处理问题的能力。

十三、实训实习环境

本专业应配备校内实训实习室和校外实训基地。

(一) 校内实训实习室

校内实训实习建议设置皮革加工实训室，主要设施设备及数量见下表。

序号	实训室名称	主要工具和设施设备	
		名称	数量(生均台 / 套)
1	皮革工艺实训室	熨平机	1
		压花机	1
		抛光机	1
		磨革机	1
		不锈钢控温试验转鼓	1
		简易片皮机	1
		摔软转鼓	1
		喷涂台机及喷涂集尘器	1
		去肉机	1
		双辊式挤水机	1
		削匀机	1
		干燥设备	1
		耐水洗脱色试验机	1
		撕裂强度试验机	1

说明:

1. 主要工具和设施设备的数量按照标准班 40 人 / 班配置。
2. 大部分设备两个方向可以混用。

(二) 校外实训基地

根据皮革工艺的专业(技能)方向,建立对应的校外实训基地,保证专业(技能)实践课程的实施及质量。

十四、专业师资

根据教育部颁布的《中等职业学校教师专业标准》和《中等职业学校设置标准》的有关规定,进行教师队伍建设,合理配置教师资源,专业教师学历职称结构应合理,至少应配备具有相关专业中级以上专业技术职务的专任教师两人;建立“双师型”专业教师团队,其中“双师型”教师应不低于 30%;应有业务水平较高的专业带头人。

专任教师应具有对应专业或相关专业本科以上学历,具备良好的师德和敬业精神,熟悉教学规律,关注皮革行业及职业教育的发展动态,积极开展课程教学改革,推进一体化教学,适应产业行业发展和教学需求。应结合专业技能方向教学的需求,根据办学规模,配备相应的专任教师。

十五、其他

日本现代皮革工艺与蒙古族 皮革艺术的结合探索

——以八尾绿先生指导作品展为例

□王鹏瑞

摘要：内蒙古是皮革工艺的故乡，早在四世纪末的柔然时代即已产生，到了辽代和蒙古汗国时期已相当成熟，但近现代却出现了衰退的迹象。日本著名皮革工艺大师八尾绿先生近年来多次到内蒙古传授皮革造型技艺。她试图将日本现代皮革工艺和蒙古族皮革艺术相结合，探索既有蒙古族特色又有现代品格的皮革造型艺术之路，让古老的皮革艺术焕发新的生机。

关键词：日本现代皮艺；蒙古族皮艺；结合探索

中图分类号：J529 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-840X(2006)05-0068-03

2005年9月，在内蒙古美术馆举办了一个别开生面的展览，展览展出了十四位内蒙古艺术家在日本彩季会皮革工艺研究所所长、日本著名皮革工艺大师八尾绿先生指导下完成的皮革造型艺术作品四十余件，这些作品题材内容丰富、表现形式多样、造型语言独特、制作工艺精良，受到观众的广泛好评，也引起美术界、设计界的普遍关注。

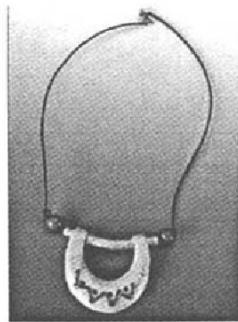
八尾绿先生1932年出生于日本，1953年开始从事皮革造型艺术研究，1960年组织成立日本彩季会皮革工艺研究所，并每年组织彩季会皮革造型艺术展，1980年她发起组织设立“日本皮革工艺会”，是日本现代著名的皮革工艺大师。在半个多世纪的艺术生涯中，八尾绿先生创作了大量皮革造型艺术作品，培养了众多的皮革工艺人才，成就卓著。八尾绿先生和中国人民有着良好的感情。

2002年6月，为纪念中日友好三十周年，她曾携带日本艺术家创作的皮革工艺作品二百四十余件，在内蒙古博物馆举办了为期一周的展览，展览取得了空前的成功。在此后的三年多时间里，为了传授日本的皮革造型工艺，八尾绿先生以她年逾七旬的身体，数十次往返于中日两国之间，潜心教学，为内蒙古培养了近二十位皮革工艺人才，并自费为学员们提供材料和工具，自费为他们举办展览。其无私的敬业精神令内蒙古的同道和学员们深为感动。

皮革造型工艺是游牧民族最为古老的民族工艺之一，在内蒙古有着悠久的历史，早在四世纪末至五世纪初的柔然时代即已产生^[1]。到了辽代和蒙古汗国时期，生活于漠北草原的游牧民族不但已自己熟皮、加工皮革、做皮囊、制作鞍具和布利阿尔靴等生活



《惜别》 八尾 绿



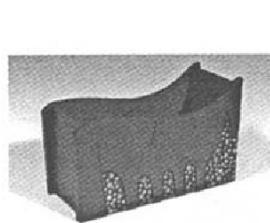
《饰品》八尾 绿

用品，还将剪皮艺术运用于生产、生活用品的装饰之中。他们用皮剪成鸟、云纹、盘肠回纹、交叉图案等贴绣缝缀于鞍韂上，醒目大方，富有装饰感；流行于辽和蒙古汗国时期的“革囊盛乳”习俗，就是以皮革为材料，运用传统的工艺方法制成造型独特的皮囊，用来盛乳及酒等饮品。皮囊上面常常用剪皮贴花来装饰，极富美感。皮囊壶的造型曾被宋辽时期的瓷器器型所吸收，也可看出当时皮革造型工艺已相当成熟并达到一定的审美高度；古代武士的“弓衣”和“箭筒”更为讲究，多为剪皮装饰，纹样也丰富多彩；摔跤服“卓铎格”，也是剪皮贴花装饰。总之，蒙古族的剪皮艺术应用范围很广，这种明显受汉族剪纸艺术影响的剪皮艺术，说明辽和蒙古汗国时期与中原汉族的交流与往来，说明汉族民间艺术对蒙古族民间艺术的亲密渗透关系——蒙古族的剪皮艺术，从图案造型、审美趣味上都与汉族的剪纸艺术有诸多的一致性。

显然，内蒙古传统的皮革工艺多为生活日用品，绝少独立的艺术作品。但日本的现代皮革造型艺术则不同，以八尾绿先生为代表的日本现代皮革造型艺术家，成功地将现代的工艺手段和设计理念运用于皮革造型艺术，创作了许多风格独特、富有现代精神的独立的艺术作品，为古老的皮革工艺走向现代做出了成功的探索。

从八尾绿先生指导作品展上可以看出，内蒙古的作者都在自觉地将八尾绿先生传授

的日本现代皮革工艺和蒙古族的传统皮革工艺相结合，积极探索既具有现代精神，又具有内蒙古民族文化特征的形式语言，使作品在不失皮革工艺自身魅力的同时，尽可能多地反映出草原文化和地域文化的形态特征。无疑，这种探索是十分可贵的。



《双马》 高文亮



《高原印象》 高文亮

首先，展出的作品大多十分重视皮革的材料特性和质感效果，尽可能地体现了材料自身的魅力。在造型方面，许多作品积极借鉴蒙古族民间美术的营养以及雕塑、绘画和工艺美术的形式语言，使之转换为皮革的造型语言，给人以新颖、独特的视觉感受。在色彩处理上，许多作品直接使用皮革的自然本色，追求返朴归真的艺术效果，给人以淳朴、率真的感觉。也有一些作品用色



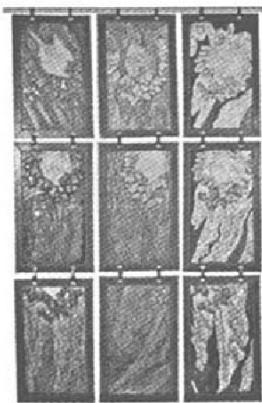
《博克》 曹莉

大胆、夸张、强烈，富有现代感。在工艺制作上，多数作品在继承传统技艺的同时，积极学习运用日本现代皮艺丰富的工艺手段。在设计理念上，多数作者注重把草原文化和地域文化的精神内涵和视觉符号包孕在现代的形式之中，使作品符合现代人的审美需求，尽显时代气息。

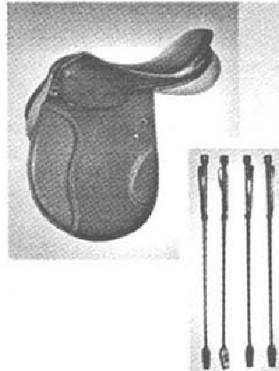
展览中首先引起笔者关注的是内蒙古大学艺术学院几位教师的作品。高文亮的《双马》独具匠心地将蒙古马的造型融入一个实

用器的框架结构中，构思巧妙，造型语言简洁大方、自然流畅、富有装饰感，是一件既有草原文化特征，又充满现代感的作品。高文亮的皮画作品以风景写生为素材，运用丰富多变的皮革造型手段，把内蒙古西部的自然景色表现的富有韵味和情调。曹莉的《博克》成功地将蒙古族摔跤服的造型演绎为一个适用器，自然贴切，生动传神，加之活泼的色彩点缀，使人产生对摔跤手的联想，体现了女性艺术浪漫生动的独特个性。此外侯军的《动物造型系列》、张瑞龙的皮画《梦夜》等也是可圈可点的佳作。

蒙古族女青年阿茹娜，2000年曾赴日本彩季会皮革工艺研究所进行为期二年的学习，在八尾绿先生的悉心指导下，她刻苦学习皮革工艺，回国后成立了“阿茹娜”皮革造型研究所，从事皮革工艺作品的研究开发。此次展出的她的壁挂作品《种语》，2002年曾在第二十三届日本皮革工艺展上荣获东京都劳动经济局大奖。



《种语》 阿茹娜



《马具》 孙邦力

作品尺幅巨大（180cm×110cm），采用四方连续形式，将九块具有统一造型元素，又有不同变化的皮革装饰图案并置悬挂在一起，造成夺目的视觉效果，十分大气。作品造型手段丰富，细节处理生动耐看，工艺制作精良，堪称皮革壁挂中的精品。从内蒙古走出去的孙邦力先生，目前在北京专门从事马具用品的设计、生产，他展出的几件马具用品，在传统马具的基础上大胆改进创新，造型简洁生动，制作工艺精湛，使游牧民族这一古老的生活用品具有了鲜明的现代精神和独特的艺术品格。

皮革造型这一原本就来源于游牧民族的古老工艺，是人类最早认识并运用于生活中的技艺之一，它的历史几乎是与人类文明同步。但由于种种历史的原因，近百年来，我国的皮革造型艺术并没有得到充分发展。这个本来具有少数民族特色和优势的工艺种类，已呈现逐步萎缩和消亡的迹象。近年，内蒙古自治区提出了建设民族文化大区的发展战略，弘扬优秀民族文化，挖掘和研究民族传统艺术，拓展民族特色产业是民族文化大区建设的重要内容。内蒙古是皮革工艺的发源地之一，就地取材的制革业在内蒙古也颇负盛名，这是我们的优势。内蒙古大学艺术学院从振兴民族艺术的长远目标出发，去年成立了皮革造型艺术研究所，八尾绿先生被聘为客座教授。一年来，研究所已经开展了大量工作，他们潜心研究蒙古族传统皮革造型艺术，虚心向八尾绿先生学习新的工艺方法和设计理念，不断接受新观念，开拓新视野，努力探索具有民族特色和现代精神的皮革造型艺术表现形式，试图走出一条现代皮革工艺和优秀民族文化相结合的新路子。

（责任编辑 林 艺）

参考文献：

- [1] 阿木尔巴图. 蒙古族美术研究 [M]. 沈阳：辽宁民族出版社，1997.

[作者简介：王鹏瑞，男，内蒙古大学艺术学院副教授。呼和浩特 010010]

附件 2

环 境 保 护 技 术 文 件

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术 指南

**Guideline on Available Technologies for Pollution
Prevention and Control for Tanning of Hides and Fur
Industry**

(征求意见稿)

环 境 保 护 部

前言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，防治环境污染，完善环保技术工作体系，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为皮革及毛皮加工工业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由环境保护部科技标准司组织制订。

本指南起草单位：中国皮革和制鞋工业研究院、华南理工大学。

本指南由环境保护部解释。

1 总则

1.1 适用范围

本指南适用于以原皮（牛皮、羊皮、猪皮、水貂等）为原料，采用铬鞣剂鞣制工艺的制革、毛皮加工企业和集中加工区，采用其他鞣剂和鞣制工艺的制革及毛皮加工企业和集中加工区的污染防治技术可参照采用。

1.2 术语和定义

1.2.1 原皮

制革的基本原料取自各种动物（主要是家畜）的皮，包括制革加工前未经或已经防腐处理的皮。

1.2.2 盐湿皮

用大量盐腌透的湿皮，保存期较长。

1.2.3 鞣制

胶原蛋白与鞣质相结合，性质发生根本改变的过程，即由皮变成革。

1.2.4 鞣剂

能进入到皮组织中去，而且能改变皮的性质，使皮变成具有柔软性、弹性、强度好、耐水、耐热、耐腐蚀、有化学稳定性的革的物质。

2 生产工艺和污染物排放

2.1 生产工艺简介

2.1.1 皮革加工工艺

牛皮、猪皮、羊皮革（以铬盐为鞣剂）加工生产工艺及产污节点见图1。

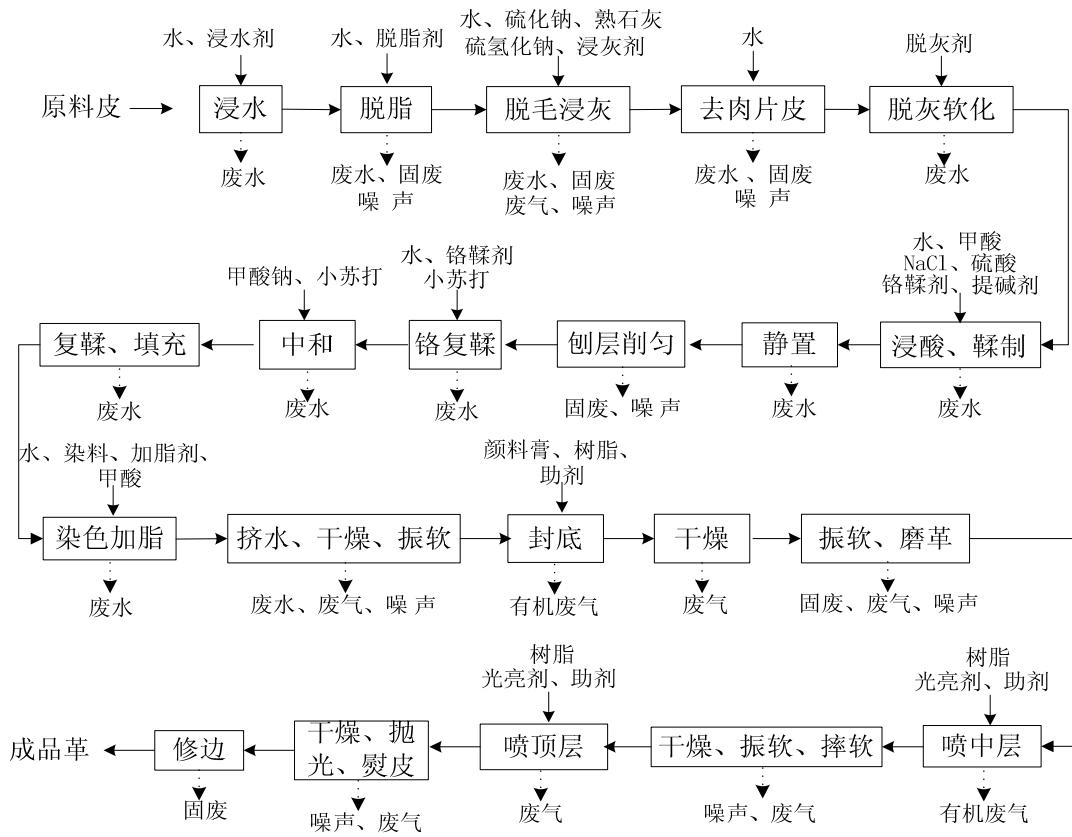


图1 轻革加工工艺流程及主要产污节点图

2.1.2 毛皮加工工艺

毛皮生产工艺及产污节点见图2。

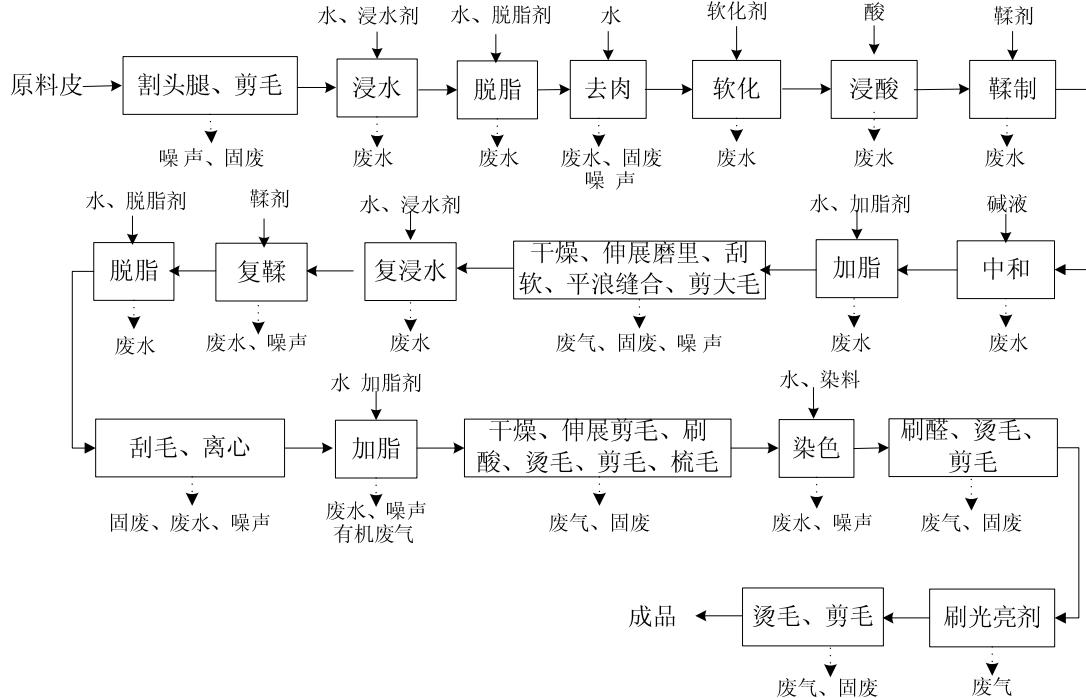


图2毛皮加工工艺流程及主要产污节点图

2.2 主要污染物的产生与排放

2.2.1 水污染物

皮革的生产要经过浸水、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、中和、加脂、染色等多种复杂的物理化学过程，制革废水组分复杂，浓度高，色度大，有一定的毒性，属于污染较严重且较难处理的工业废水。毛皮加工过程大体与制革相似，毛皮加工不涉及浸灰、脱毛、脱灰等工序。毛皮各工序废水中主要污染源和制革废水相似。废水中主要污染源见表 1。

表 1 制革各工序的污水来源和污染物特性

工段		内 容
准 备 工 段	污水来源	水洗、浸水、脱脂、脱毛浸灰、脱灰、软化等工序（毛皮加工不涉及脱毛浸灰、脱灰）
	主要污染物	废水：包含污血、蛋白质、油脂、脱脂剂、助剂等有机物和盐、硫化物、石灰、 Na_2CO_3 、硝酸盐等无机物；固废：大量的毛发、泥沙等固体悬浮物
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、 S^{2-} 、pH、油脂、总氮、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 60%~70% 污染负荷占总排放量的 70%左右，是制革污水的主要来源
鞣 制 工 段	污水来源	浸酸和鞣制工序
	主要污染物	废水：包含无机盐、三价铬、悬浮物等 固废：包含含铬污泥
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、Cr、pH、油脂、总氮、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 8%左右
复鞣、 染色、 加 脂 工段	污水来源	中和、复鞣、染色、加脂、喷涂、除尘等工序
	主要污染物	废水：包含色度、有机化合物（如表面活性剂、染料、各类复鞣剂、树脂）、悬浮物
	污染物特征指标	COD_{Cr} 、 BOD_5 、SS、Cr、pH、油脂、氨氮
	污染负荷比例	污水排放量约占制革总水量的 20%~30%左右

2.2.2 大气污染物

大气污染物主要产生于磨革、涂饰、干燥和脱毛工序。制革行业的大气污染物主要可以分为涂饰有机废气（VOC）、磨革粉尘、总颗粒物、恶臭废气（ H_2S ）等。

涂饰有机废气：制革生产过程中在后整饰阶段产生的有机废气，主要是各类涂饰剂树脂内所含的挥发性有机物、有机稀释剂、有机清洗剂等。

磨革粉尘：在皮革生产的打软、磨皮、摔软等工序产生粉尘等。

恶臭：原皮在存放过程中，由于细菌的存在，造成蛋白质腐败，其中氨基酸被氧化成甲基吲哚，脱氨放出氨气，水解生成硫醇，散发出臭味。另外，制革脱毛废水中硫化物含量较高，当pH值低于9.0时，硫化物以 H_2S 气体形式散发在空气中，是强烈的神经性毒物，少量时刺激呼吸系统的粘膜，高浓度时会导致人畜死亡， H_2S 气体与空气混合还会产生爆炸。

其他一些恶臭废气主要来自皮革加工过程和污水处理设施运行过程产生的异味和恶臭。

2.2.3 固体废物

固体废物主要产生于刮肉、片皮和削匀、铬沉淀及废水处理等过程。制革、毛皮加工过程中产生的固体废物包括废毛、无铬皮固废、含铬皮固废、含铬污泥及综合污泥。.

2.2.4 噪声

制革、毛皮加工过程产生的噪声为机械的撞击、摩擦、转动等运动引起的机械噪声以及气流的起伏运动或气动力引起的空气动力性噪声，主要噪声源有：转鼓、去肉机、磨革机、抛光机、污水系统中鼓风机、喷浆机、挤水机、剖层机、削均机、真空干燥机、挂晾干燥机、滚涂机、压花机、循环过滤器等。一般情况下，在采取噪声控制措施前，各主要噪声源源强均大于80dB(A)。

3 生产过程污染预防技术

3.1 有害化学原料替代技术

皮革、毛皮加工过程中用到多种化学材料，使用更为清洁的化学原料替代有害原料，可减轻皮革、毛皮加工工业对人类健康和环境的不利影响。有害化学原料替代技术见表2。

表2 清洁化学原料替代技术

工序	有害化学原料	清洁技术
浸水、浸灰、脱脂、染色等	烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)	以脂肪醇聚氧乙烯醚或支链脂肪醇聚氧乙烯醚替代APEO
脱脂	有机卤化物	使用非卤化溶剂，如线性烷基聚乙二醇醚、羧酸、烷基醚硫酸、烷基硫酸盐，采用水相脱脂系统；对卤化溶剂采用封闭系统，溶剂回用，减排技术和土壤保护等措施
脱灰	铵盐	使用硼酸，乳酸镁，和有机酸如乳酸、甲酸、醋酸等，以及有机酯降低废水中铵盐的污染，但废液中COD _{Cr} 和BOD ₅ 会增加
鞣制、铬复鞣	铬鞣剂	使用钛盐（仅用于预鞣以及复鞣）、铝盐、锆盐等非铬金属鞣剂替代或部分替代铬鞣剂；植物单宁与非铬金属鞣剂/醛类化合物结合替代或部分替代铬鞣剂
鞣后各工序	有机卤化物 禁用染料 未吸收的油脂、染料	使用不含有有机卤化物的加脂剂、染料、防水剂、阻燃剂等；使用与铬具有高亲和及高吸收的复鞣剂以减少向污水的排放量；使用氮含量及盐含量低的复鞣剂；使用高吸收加脂材料（如乳液加脂剂）；采用低盐配方、易吸收、液态的染料，停止使用含致癌芳香胺基团的染料
涂饰	溶剂型涂饰材料	使用清洁的涂饰材料，如，高吸收染色材料和固色材料、水基涂饰材料、涂饰层高效交联材料、环保型胶黏剂和整饰剂等
各工序	杀菌剂、杀虫剂等	使用环境友好杀菌剂、杀虫剂代替
湿整饰工序	络合剂，如乙二胺四乙酸(EDTA)和次氨基三乙酸(NTA)	使用生物降解性好的络合剂

3.2 原皮保藏和浸水清洁工艺

3.2.1 少盐原皮保藏技术

少盐原皮保藏技术是采用食盐和脱水剂结合使用或采用食盐和杀菌剂、抑菌剂结合使用的保藏方法，达到中短期保藏的目的。

该技术可有效降低原皮保藏中食盐的使用量，适用于短期保存原料皮。

3.2.2 干燥处理技术

干燥处理技术即直接晾晒原皮，或使用干燥器及其他机械方式。此过程可以配合使用环境友好的杀菌剂。

该技术处理过程中不使用盐和其他化学品，无环境污染，成本较低。但受气候条件限制，仅适于湿度较低而气候温暖地区的企业采用。

3.2.3 低温处理技术

低温处理技术是使用低温冷藏，保藏温度为2℃左右，可以使原皮保存3周以上，也可以配合使用杀菌剂，并与常规盐腌工艺结合使用。

该技术可以基本消除浸水废液中盐的排放，但需设置冷藏库，能耗较大，且运输成本增大。该技术适用于屠宰场与制革厂距离较近、原皮购销渠道固定、原皮能在短期内投入生产的生产企业。

3.2.4 转笼除盐技术

转笼除盐技术是盐腌皮浸水前在转笼（用纱网做的转鼓）中转动，使皮张外的食盐脱落，回收的食盐可以重新使用。

该技术可以去除和回收盐腌皮上多余食盐，可节约盐的使用量，减少污水中盐的排放量。回收盐再利用前需进行处理，且原皮的品质可能会受影响。适合以腌制方法保存的皮革、毛皮。

3.3 脱毛浸灰工序清洁技术

3.3.1 保毛脱毛技术

保毛脱毛技术，也称“免疫”法脱毛技术，即首先对毛干进行护毛（也称“免疫”）处理，再通过控制碱和还原剂对毛的作用条件，使脱毛作用主要发生在毛根，毛较完整地从毛囊中脱除，再使用循环过滤系统将毛回收利用。

该技术能有效减少废水中COD_{Cr}、BOD₅、悬浮物、有机物等的排放，降低后期污水处理成本，废毛可被加工为蛋白填充剂回用于制革。该技术适用于安装有循环过滤设备的企业。

3.3.2 低硫脱毛技术

低硫脱毛技术是指用含硫有机物，代替或部分替代无机硫化物进行脱毛。

该技术可减少硫化物用量及废水中污染物的排放量，适用于保毛脱毛工艺或毁毛脱毛工艺。

3.3.3 脱毛浸灰液直接循环利用技术

脱毛浸灰液直接循环利用技术是收集含硫化物的保毛脱毛浸灰废液，过滤并调节浴液化学成分后，重新用于另一次脱毛浸灰作业。

该技术可减少50%~70%硫化物污染，废水中的BOD₅、COD_{Cr}也大大降低，浸灰废液回收率50%~70%。蛋白质、中性盐等会在循环液中累积，要求严格的过程控制。

该技术适用于处理制革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

3.3.4 浸灰废液全循环利用技术

在密闭容器中，加入酸性材料使硫化物转化为硫化氢气体逸出，并用碱性材料吸收，重新用于保毛脱毛的浸灰阶段，同时回收废液中的蛋白质，将废液回用于预浸水工序，将回收的硫化钠回用于脱毛工序，回收的蛋白质制备成蛋白填料后回用于复鞣工序，使浸灰废液完全得到回收利用。

该技术省去了反应釜中的搅拌装置，提高了硫化氢气体的回收率及容器的密封性能。硫化物回收利用率达到99%以上，节水30%以上。

该技术适用于处理制革生产中以硫化物为脱毛剂的脱毛浸灰废水。

3.4 浸酸工艺

3.4.1 浸酸废液循环利用

浸酸废液收集、过滤，并适当调整后，回用于下次浸酸过程。

该技术可大大节省食盐的用量，同时减小酸的消耗。

3.4.2 无盐/少盐浸酸技术

采用非膨胀酸或酸性辅助性合成鞣剂替代或部分替代浸酸，不会引起裸皮的膨胀，不需加入食盐。

该技术可使浸酸后裸皮粒面平滑细致，有利于对酸皮进行削匀和剖层，铬鞣时有利于铬的渗透和吸收，有效减小盐对环境的影响。

3.5 鞣制工艺

3.5.1 高吸收铬鞣技术

通过优化工艺参数，采用小液比工艺，延长处理时间，添加助鞣剂等方法提高传统铬鞣工艺中铬的吸收率。

该技术不需引入新的工艺及设备，可将铬吸收率提高至90%左右。结合助鞣剂，铬吸收率可达到95%以上。采用该工艺可降低铬粉用量，减少含铬废水和污泥产生。

3.5.2 铬鞣废液直接循环利用技术

鞣制、复鞣工序在鞣制结束后，将废铬液单独全部收集，过滤并调节组成后回用于浸酸工序或鞣制工序。

该技术可使杂质（蛋白、油脂）和化学品会在循环中累积，因此回用次数有限。该工艺不能解决鞣制后清洗废水中铬的问题。

3.5.3 铬鞣废液全循环利用技术

通过过滤、沉淀、水解、氧化和还原等技术措施，去除废液中的固体杂质、水溶性杂质、以及与铬盐结合的杂质，重新恢复铬盐的鞣性。

该技术与未经再生处理直接回用铬鞣剂相比，鞣后皮革具有收缩温度高、蓝湿革外观浅淡等优点。该技术铬的回用率达到99%以上，可以完全解决铬盐污染的问题。

3.5.4 白湿皮技术

在铬鞣前先用铝、钛、硅、醛等非铬鞣剂进行预鞣，然后剖层削匀后再进行铬鞣，或者完全用非铬鞣剂代替铬鞣。

该技术可消除铬污染，剖层削匀精度较高，产生固体废物中不含铬。白湿皮预鞣还可以提高后续铬鞣工序中铬的吸收率。

3.5.5 植鞣技术

完全用植物鞣剂（栲胶）或与少量其他鞣剂结合鞣制。

该技术可消除铬污染，但完全的植鞣工艺在产品性能方面很难达到铬鞣皮革的品质。

3.5.6 无铬鞣技术

该技术使用铝、锆、钛等矿物鞣剂或其他有机无铬鞣剂代替铬鞣。

该技术可完全消除铬污染。目前用单独使用非铬矿物鞣剂无法获得铬鞣革的品质，需要配套助剂的开发及平衡鞣制前后工艺。

3.6 涂饰工艺

该技术除了使用清洁的涂饰材料外，还可以采用高体积低压（HVLP）系统、泡沫喷涂系统、辊涂等清洁的涂饰方法。

3.7 节水工艺技术

3.7.1 闷水洗工艺

该技术将制革工序中流水洗改为闷水洗或闷水、流水交替进行。

该技术用水量可以减少 25%~30%，而且对产品质量有益而无害。

该技术适用于新建及已有制革、毛皮加工企业。

3.7.2 采用小液比工艺

该技术采用新型节水设备，如倾斜转鼓或星形分隔转鼓等。

该技术可有效降低液比，节水分别可达 30%~40% 以及 40%~50%。结合闷水洗，可节水 70%以上。

3.7.3 工序合并工艺

该技术将复鞣、中和、染色、加脂在同浴中一次完成。

该技术与传统工艺相比，此工序可减少废液排出量 50%左右。

3.7.4 过程废水回用技术

该技术将制革加工过程中湿整饰工序的废水过滤收集处理后回用到指定工序。各工序产生的废水分开收集并分别处理。包括：（1）盐腌皮的浸水废水回用于浸酸；（2）制革生产中保毛脱毛浸灰废液回用；（3）软化、浸酸废液工序内部循环使用；（4）铬鞣、复鞣废液处理后工序内部循环使用或回用于浸酸；（5）复鞣染色前脱脂工序的废水用于浸水和地面清洁；（6）浅色的染色废水循环用于深色染色；深色废水进行脱色后用于染色或铬复鞣；（7）对多组分加脂废液工序内部循环使用。

该技术可节水 30%以上，循环使用的最后废水进行终水处理。各工序可因需要废水收集、处理和调控设备，使用时需考虑额外的投资及运行费用。

3.8 工艺过程污染预防新技术

3.8.1 热处理盐回收技术

该技术将盐腌皮上的盐抖落下来，再次使用。热处理法能有效杀灭回收盐中的细菌并分解有机污染物，从原皮上回收的盐经热处理杀菌及干燥后还能用于冬天路面防滑，减少精盐的使用量。在不改变传统原料皮保藏方法的基础上，对盐进行再利用，可以大大减少废水中盐的排放量。但同时也会增加能源消耗，且需要配备相关的操作设备，如储水池，给料箱、热处理系统（温度 110°C 到 140°C）及干燥设备，而且将盐抖落的过程中可能引起皮的擦伤。

3.8.2 超临界液体脱脂

当气体被压缩到具有液体密度的超临界状态时，开始表现出显著的萃取性，该类物质成为超临界液体。初步研究表明：脂肪和油脂可采用超临界液体从毛皮中提取出来，为皮革生产提供清洁高效的脱脂效果。在 CO₂ 在超临界条件 (31.1°C, 73.8bar) 下可以允许在皮革未被鞣制的状态下将油脂从中萃取出来，从而大大减少了有机溶剂和清洗剂的使用。另外这个过程没有废水产生，并可在干净及不改变油脂化学性质的状态下，将其回收利用。

该技术所采用的超临界 CO₂ 液体既不产生废水、有毒废物又不会产生挥发性气体，被认为是具有前途的环境友好型技术。此外，超临界液体也可以用于皮革染色，并具有较好的染色效果，降低制革染色废水的排放量。

3.8.3 非铬鞣制技术

3.8.3.1 铁鞣

该技术使用混合二价铁络合物作为鞣剂，将铁及其络合物鞣剂鞣制，再与铝鞣剂和植物鞣剂结合，所处理的皮革的收缩温度可达到 89°C 以上。同时还有研究采用铁与其他金属（如铬、锌、铝）的多金属络合鞣剂混合后用于皮革鞣制工序，可大大提高铬吸收率，减少六价铬的排放。

3.8.3.2 有机物鞣制

有机鞣剂中有机物易被分解及去除，其中新型两性有机复合物无铬鞣剂，可在鞣制过程中，既和胶原的氨基结合，也与羧基结合，释放出氢离子，而使浴液的 pH 值自动降低，简化了制革的生产工序：裸皮软化后直接鞣制、前期不浸酸、后期不提碱，并在鞣制过程中不使用铬鞣剂，避免了浸酸、提碱过程中盐及铬鞣过程中铬的污染。

3.8.4 连续复鞣及染色

在半连续式装置中实现复鞣、染色、填充等工序的连续运行，具有铬鞣效果好、耗水量低、排污量少的优点。连续复鞣及染色装置由三个不同构件组成：（1）用于复鞣/填充的滚轧机。由于其独特设计，该设备有助于化学物质渗透进入皮革，还能将过量的化学物质挤压出来用于后续的复鞣。另外由于存在两个浸渍水槽，皮革能在设备两边同时加工，提高了鞣制及染色效率；（2）用于控制压力、湿度和温度的稳定室。稳定室可调节控制最佳状态，有助于化学物质的分散；（3）能使皮革在短时间内（数秒）完成染色的浸染系统。

该技术的滚轧机和浸染系统均以短时间水洗模式运作，耗水量少，废水排放量低，而且挤出来的多余化学品可以循环利用，但废水中化学物质浓度较高。此外，还需配备传感器用于监测主要运行参数（温度，pH值和电导率）以维持设备运行稳定。

3.8.5 整饰

3.8.5.1 粉末涂饰

粉末涂料是一种细粉状的固体，主要成分有树脂、粘结剂、色素、助流剂和其他添加剂。粉末涂饰工艺是先将粉末涂料涂于皮革或镀膜皮革上，再进行烘烤，直到溶解并形成光滑的薄膜。粉末涂料的主要应用技术包括静电喷涂、流化床预热沉积以及静电流化床沉积。

由于皮革不耐高温，导电导热性能均不好，粉末涂料暂不适用于皮革。

3.8.5.2 非有机溶剂涂饰

4 末端污染治理技术

4.1 水污染治理技术

4.1.1 废水分质预处理技术

4.1.1.1 脱脂废水预处理技术

脱脂废水预处理包括酸提取和浮选法等工艺。

酸提取处理脱脂废水包括破乳、皂化、酸化和水洗工序，在酸性条件下破乳，使油水分離、分层，将分离后的油脂层回收，经加碱皂化后再经酸化水洗，最后回收得到混合脂肪酸。

浮选法是投加化学药剂将废水中部分乳化油破乳，通过微小气泡携油上浮出，并在水体表面形成含油泡沫层，然后通过撇油器将油去除。

4.1.1.2 含硫废水预处理技术

含硫废水预处理包括催化氧化、化学絮凝和酸化法等工艺。

锰盐催化氧化法是通过空气中的氧，锰盐作为催化剂，在碱性条件下将S²⁻氧化成无毒的存在方式：硫酸根、硫代硫酸根或单质硫。常用催化剂有硫酸锰、氯化锰和高锰酸钾等。

化学絮凝法是向脱毛液中加入可溶性化学药剂，使其与废水中的S²⁻起化学反应，并形成难溶解的固体生成物，进行固液分离而除去废水中的S²⁻。常用的沉淀剂有亚铁盐、铁盐等。

酸化吸收法是在酸性条件下产生极易挥发的H₂S气体，再用碱液吸收硫化氢气体，生成硫化碱回用。参见3.3.4。

4.1.1.3 脱灰软化废液预处理技术

脱灰软化废液调节pH值10.0~11.0，采用空气吹脱法处理，氨氮去除率70%~80%。

采用上述预处理技术，可减轻后续生化处理的难度和负荷，处理后废水一般合并入综合废水进行后续处理。

4.1.1.4 含铬废水预处理技术

参见3.5.2和3.5.3

4.1.2 生化处理技术

4.1.2.1 好氧生物处理技术

(1) 氧化沟工艺

氧化沟工艺是活性污泥法的一种改型，其曝气池呈封闭的沟渠型，污水和活性污泥的混合液在其中进行不断的循环流动。

该技术构筑物简单，运行管理方便，处理效果稳定，出水水质好，并可实现脱氮。

(2) 序批式活性污泥法（SBR 工艺）

SBR法是序批式活性污泥法，属好氧活性污泥处理工艺。废水分批进入池中，在活性污泥的作用下得到降解净化。沉降后，净化水排出池外。整个运行过程可分为进水期、反应期、沉降期、排水期和闲置期。

该工艺技术可有效降解有机物，具有良好的脱氮功能。该技术适用于皮革及毛皮加工企业综合废水处理。但处理周期较长，且在进水流量较大时，其投资会相应的增加。

(3) 生物接触氧化

该技术利用池内好氧型的微生物，以污染物作为营养物质，在新陈代谢过程中，将污染物分解消化，使污水得到净化。

该技术占地面积小，不需要设污泥回流系统，但总体去除效果不理想，且耗电量较大，目前小水量制革废水的处理中应用较多。

4.1.2.2 厌氧—好氧生物组合处理技术

“上流式厌氧污泥床（UASB）+好氧”处理工艺

UASB是上流式厌氧污泥床，属厌氧活性污泥处理工艺。厌氧处理后的废水进入曝气池，将残余的还原性有机物生物氧化。

该技术可使用95%以上的硫化物得到回收，同时， COD_{Cr} 去除率达到98%以上，采用UASB可以降低后续处理过程的污染负荷，减少运行成本和减少污泥的产生量。由于废水中大量硫化物存在，设备投资成本较高。

4.1.2.3 厌氧—好氧生物脱氮系统（A/O 工艺）

(1) A/O工艺

A/O 工艺法称为缺氧-好氧生物法，A 段为厌氧/兼氧行处理，O 段则相当于传统活性污泥法。

该工艺流程简单，装置少，建设费用低。除了可去除废水中的有机污染物外，还可同时去除氨、氮和磷。但缺氧池抗冲击负荷差，出水 COD 浓度偏高。

(2) 二级 A/O 工艺

第一级的功能以去除有机物为主要功能，第二级采用生物膜法以去除氨氮为主要功能。

该技术针对氨氮浓度高的制革废水，处理效果稳定，氮去除效率高，能承受水量水质冲击负荷，可操作性强。

(3) A²/O 工艺

在 A/O 工艺中缺氧池前增加一个厌氧池，利用厌氧微生物先将复杂的复杂有机物降解为小分子，使废水的可生化性显著提高，从而大幅度降低进入后续 A/O 系统的有机物浓度，第二段 A²/O 采用活性污泥工艺。

该工艺可同时实现有机物降解和氨氮硝化反硝化过程；但占地面积大，工艺流程长，运行费用较高。

(4) A/O² (厌氧/好氧-好氧) 工艺

A/O² 又称为短流程硝化-反硝化工艺，其中 A 段为缺氧反硝化段，第一个 O 段为亚硝化段，第二个 O 段为硝化段。

该工艺能有效去除酚、氰及有机污染物，但占地面积大，工艺流程长，运行费用较高。

(5) O-A/O (初曝-厌氧/好氧)

由两个独立的生化处理系统组成，第一个生化系统由初曝池 (O) + 初沉池构成，第二个生化系统由缺氧池 (A) + 好氧池 (O) + 二沉池构成。

该工艺降解有机污染物能力强，抗毒害物质和系统抗冲击负荷能力强，产泥量少。

4.1.3 深度处理技术

4.1.3.1 膜处理技术

(1) 膜生物反应器 (MBR) 强化废水生化处理技术

MBR 是高效膜分离技术与活性污泥法相结合的新型污水处理技术。内置中空纤维膜，利用固液分离原理，取代常规的沉淀，过滤技术，有效去除固体悬浮颗粒和有机颗粒以及难降解物质。

该技术用于皮革及毛皮加工企业综合废水处理，进水使用范围大，产泥量小，有机物及氨氮去除率高，成本相对较低。

(2) 膜处理技术

①微滤技术

该技术是在静压差作用下，小于微滤膜孔径的物质通过微滤膜，而大于微滤膜孔径的物质则被截留到微滤膜上，使大小不同的组分得以分离。微滤膜孔径为 0.2μm 或 0.2μm 以下。

该技术能耗低、效率高、工艺简单、操作方便、投资小。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业二级处理后废水的深度处理。

②超滤技术

该技术以超滤膜为过滤介质，只允许水、无机盐及小分子物质透过膜，而阻止水中的悬浮物、胶体、蛋白质和微生物等大分子物质通过。截流相对分子质量 500~500,000 左右，相应孔径大小的近似值约为 0.002~0.1μm。

该技术设备体积小，结构简单，易于操作管理，投资费用低。适用于皮革及毛皮加工企业各工序废水以及综合废水回用或排放前的深度处理。

③反渗透技术

该技术是在高压下，借助反渗透膜的选择截留作用来除去水中的无机离子，由于反渗透，只允许水分子通过，而不允许钾、钠、钙、锌、病毒、细菌通过。

该技术能耗少，设备紧凑，占地少，操作简单，适用性强，易于实现自动化，除盐率可达98%以上。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业处理后废水排放或回用前的除盐处理。

4.1.3.2 深度脱氮技术

(1) 曝气生物滤池

该技术是生物反应器内装填高比表面积的颗粒填料，提供微生物膜生长的载体，废水由下向上或由上向下流过滤层，滤池下设鼓风曝气系统，使空气与废水同向或逆向接触，通过生物膜的生物氧化降解、生物絮凝、物理过滤和生物膜与滤料的物理吸附作用，以及反应器内食物链的分级捕食作用，使污染物得以去除。对污水中的有机物、氨氮和SS等均有很好的去除效果。

该技术工艺简单、占地面积小，基建费用低。

该技术适用于制革废水深度脱氮处理。

(2) 人工湿地—生态植物塘

该技术是利用基质—微生物—植物—动物这个复合生态系统的物理、化学和生物的三重协调作用，通过过滤、吸附、共沉、离子交换、植物吸附和微生物分解等多种功能，实现对废水的高效净化。对总氮的去除率可达到60%以上， BOD_5 的去除率在85%以上， COD_{Cr} 去除率可达到80%以上。

该技术主要适用于生物处理效果好，出水氨氮在每升几十毫克左右的企业，进一步去除氨氮和 COD_{Cr} 。

该技术占地面积大，系统运行受气候影响较大，仅适合在南方地区应用。

4.1.3.3 深度物化处理技术

(1) 臭氧氧化技术

催化氧化技术，主要包括碱催化氧化、光催化氧化和多相催化氧化。

该技术毒性低，无污泥产生，处理时间短，所需空间小，操作简单，用于废水预氧化可提高后续处理（特别是好氧生物处理）的能力，还可有效降低废水色度。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业排放废水生物处理前的预处理，以及二级处理后的深度处理。

(2) 芬顿氧化技术

亚铁离子作为与过氧化氢链式反应，催化产生具有极强氧化能力的羟基自由基($\cdot OH$)，进攻有机物分子，加快有机物和还原性物质的氧化和分解。氧化作用完成后调节pH呈中性或微碱性，铁离子形成铁盐絮状沉淀，可将溶液中剩余有机物和重金属吸附沉淀下来。

该技术操作过程简单，投资及运行成本较低， COD_{Cr} 去除率60%~90%，

该技术适用于皮革及毛皮加工企业排放中段废水的预处理，以及二级处理后的深度处理。

4.2 固废治理及资源化技术

4.2.1 污泥治理与资源化利用技术

4.2.1.1 含铬污泥处理技术

(1) 生物淋滤

通过嗜酸性硫杆菌为主体的复合菌群的生物氧化作用。使污泥中还原性硫(包括单质硫, 硫化物或硫代硫酸盐等)被氧化而导致污泥酸化, 污泥中难溶性的重金属主要是铬在酸性条件下被溶出进入液相, 再通过固液分离脱除固相中铬, 而液相中的铬可回收利用。

经除铬后的污泥臭气显著减少。污泥中铬去除率可达90%以上, 除去铬后的污泥可做堆肥等资源化利用, 铬资源也得到了综合利用。

该技术适用于适于大型制革企业或相关专业污水处理厂含铬污泥处置及利用前的脱铬处理。

(2) 利用铬泥制备再生铬鞣剂技术

以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶残渣作为原料, 用双氧水在碱性条件下将铬泥中的三价铬氧化成六价铬, 然后用硫酸调节 pH, 去除铬络合结构中存在的有机酸和蛋白多肽等杂质, 使回收的铬盐重新获得良好的鞣性, 达到铬鞣剂的再生与应用。

该技术 对铬泥的利用率为 30%, 充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物, 再回收过程中实现“零排放”, 防止铬金属对环境造成危害。本技术生产的再生铬鞣剂符合生产应用的要求。

该技术适合于以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶后的残渣。

4.2.1.2 综合污泥治理技术

综合污泥是废水经处理后产生的包括原始污泥, 脱毛及酸化去除硫化物得到的污泥及经生化处理后得到的污泥。

(1) 污泥卫生填埋

填埋是目前废物处置最普便的方式, 废渣经脱水、灭菌处理后, 直接运送至垃圾填埋场进行与生活垃圾一起填埋或单独填埋。

(2) 污泥干化焚烧技术

污泥的比重大, 含水率大, 多采用多层式焚烧炉、旋窑式焚烧炉及流动床式焚烧炉。而废皮屑之比重小, 含水率低, 采用固定床式或机械炉床式焚烧炉即可。

该技术通过燃烧可回收能量用于供热或发电, 并破坏污泥及废渣中所带病原体并完全氧化有毒有机物。但成本较高, 会造成空气污染。且废渣中的Cr(~~错误! 未找到引用源。~~)会转化成Cr(~~错误! 未找到引用源。~~), 造成二次污染。

该技术适于大型皮革及毛皮加工企业及相关污水处理厂脱水污泥及废渣的最终处理。

4.2.2 固体废物的资源化利用技术

4.2.2.1 蛋白填料制备技术

该技术将保毛脱毛法回收的废牛毛、废灰碱皮渣、废铬渣经过一系列预处理、水解、改性处理后再经浓缩干燥即得制革用蛋白填料。将制备蛋白填料用于制革的复鞣填充。

该技术适用于皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用。

4.2.2.2 利用无铬皮革固体废物生产再生胶原皮技术

该技术将不含铬皮革废物经过预处理、酸膨胀、解纤打浆、过滤、胶原纤维脱水、铺网滤水、干燥交联等步骤后得到再生胶原皮。

该技术对无铬皮固体废物的利用率为 95%，可以有效的将皮革不含铬固体废物资源化利用。该技术适合牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮。

4.2.2.3 利用含铬皮革固体废物生产再生真皮纤维革技术

该技术将削匀皮革屑开纤和解纤后得到皮革纤维，再在真皮纤维的水分散液中加入加脂剂和染料，然后加入胶粘剂和絮凝剂，持续得到真皮纤维浆料并使用连续生产线进行持续铺网，经过滤水、真空脱水、挤水、微波干燥、烘干后得到再生真皮纤维革坯，革坯再经过熨压、磨革、移膜和压花后得到再生真皮纤维革产品。

该技术对含铬皮固废的利用率为 99%，充分利用了制革加工过程中产生的削匀革屑，防止革屑中的重金属对环境造成危害。本技术生产的再生真皮纤维革可以在某些领域代替二层皮革。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物。

4.2.2.4 利用带色皮革废物制备超微皮粉及其应用技术

皮革废物经过切粒处理、纤维松散、水分调节、超微粉碎和表面改性后得到超微皮粉产品。制备的超微皮粉可以应用于合成革的湿法移膜层，将天然皮革的成分引入到合成革中，提高合成革的吸湿透湿性能；也可应用于皮革的涂饰工序，提高皮革涂层的透湿性能和手感。

该技术具有不会产生二次污染、皮革废物的应用范围广等优点，使用该技术对带色皮革固废的利用率为 99%，染色后坯革的修边废物、皮革制品裁剪余料和旧皮革可有效得到资源化利用。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

4.2.2.5 利用皮革废物生产胶原蛋白复合纤维技术

该技术提取皮革废物中的胶原蛋白，经过纯化改性后，与聚乙烯醇共混制备纺丝液，再经纺丝和后处理生产聚乙烯醇-胶原蛋白复合纤维；提取皮革废物中的胶原蛋白，经过纯化改性后与聚丙烯腈共混制备纺丝液，再经纺丝和后处理生产聚丙烯腈-胶原蛋白复合纤维。

该技术制备的胶原蛋白复合纤维具有吸湿保湿性能好、舒适性好和染色性能好等优点。使用该技术对带色皮革固废的利用率为 30%，对皮革固体废物进行了有效的资源化利用。

该技术适合牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬、不含铬及带色固体废物的再利用。

4.3 大气污染物净化技术

4.3.1 有害气体净化技术

4.3.1.1 VOCs 治理技术

(1) 溶剂吸收技术

该技术以液体溶剂作为吸收剂，吸收废气中的有害成分，主要针对皮革生产中产生的水溶性有机溶物，如硫化氢、氨气、甲醛等。大部分粉尘、气溶胶等也同时被过滤除去。常用装置包括文氏洗涤塔、板式洗涤塔和填充洗涤塔等。

该技术适于皮革及毛皮加工企业排放废气中氨气、硫化氢、二氧化硫等有害气体及甲醛等水溶性有机溶剂的治理，吸收效率60%~96%。

（2）活性炭吸附-催化燃烧技术

该技术主要采用活性炭吸附浓缩技术，首先将有机物吸附在吸附剂上，然后使用热空气流对吸附剂进行脱附再生，脱附后的有机成分被浓缩，然后用催化剂将有机废气在较低的温度（250~400℃）下分解转化成无害物质。

该技术适用于处理皮革及毛皮加工企业排放的低浓度VOCs，净化率在95%以上。

（3）生物膜技术

该技术主要是利用微生物的新陈代谢作用，对多种有机物和某些无机物进行生物降解，将其转化为CO₂、H₂O等无机物。主要处理工艺包括：生物滤塔、生物洗涤塔和生物滴滤塔。

该技术工艺设备简单、操作方便，适用于皮革及毛皮加工企业排放低浓度废气的处理。

4.3.1.2 高级氧化技术

目前主要用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理，但应用并不广泛。

（1）低温等离子体技术

该技术当外加电压达到气体的放电电压时，产生包括电子、各种离子、原子和自由基在内的混合体，它们和废气中的污染物作用，使之分解，达到降解污染物的目的。目前在皮革厂污水处理场多采用双介质阻挡放电装置。

该技术安全可靠、操作简单、运行费用低、治理效率高、技术先进。

该技术适用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理。

（2）光量子除臭技术

光量子除臭技术即特种光量子恶臭气体处理技术。该技术通过激发光源产生不同能量的光量子，在大量携能光量子的轰击下使恶臭物质分子解离和激发，同时氧气和水分及外加的臭氧在光量子的作用下产生大量的新生态氢、活性氧和羟基氧等活性基团，一部分恶臭物质也能与活性基团反应，最终转化为CO₂和H₂O等无害物质，从而达到去除恶臭气体的目的。

该技术设备体积小、占地面积少、能耗低、自控便捷，具有较大的潜力。

该技术适用于皮革污水处理厂恶臭气体的治理。

（3）三相多介质催化氧化废气处理技术

该技术是将吸收氧化液（以水为主，混配有氧化剂）呈发散雾化状喷入催化填料床，在填料床液体、气体、固体三相充分接触，并通过液体吸收和催化氧化作用将气体中异味物质吸收或氧化。

该技术效率高、易操控，适用于皮革污水处理厂恶臭气体治理。

4.3.2 除尘技术

皮革及毛皮加工企业常采用的除尘设备主要包括：机械式除尘器、湿式洗涤器和过滤式除尘器。常见除尘器的技术参数总结于下表3。

表3 常见类型除尘器技术参数

类别	除尘设备	捕集粒径 (μm)	除尘效率 (%)	运行费用
机械式除尘器	旋风除尘器	> 5	70% ~ 92%	中
	多管除尘器	> 5	90% ~ 97%	中
湿式除尘器	文丘里洗涤器	> 5	90% ~ 99.8%	高
	水膜除尘器	< 5	85% ~ 99%	中
过滤式除尘器	袋式除尘器	< 5	90% ~ 99.9%	少

4.4 末端治理污染防治新兴技术

4.4.1 膜分离在制革生产中的应用

膜分离技术可分离废水中的污染物和水，因此可回收利用脱脂工序产生的油脂和水，浸水和浸灰工序的水以及并绵羊毛皮鞣制废液中的铬等。利用膜技术回用生产过程中的废物，可以减少约 80% 的化学物质消耗、净水消耗及废水产生量。

该仍未完全成熟，膜污染、膜材损耗、高能耗及运行成本限制了其进一步的发展及实际应用。为解决此问题，应有效而低成本地在进入膜分离处理单元前降低废水中污染物浓度，并开发低能耗的低压膜分离技术以减低运行成本。

4.4.2 干法去除制革业挥发性有机化合物

该技术包含以下几步：① 收集需处理的含挥发性有机化合物的气体流。② 在收集的装置中引进具有吸收能力的固体，使其悬浮在流体中。③ 用离心分离器处理混合物，分离清洁空气。④ 加热使吸附材料再生。⑤ 回收的吸附材料重复用于上述步骤。挥发物的干消除技术具有广泛的适应性，通过使用具有不同性质的固体吸附材料，可用于不同成分的流体处理。

该技术可有效去除皮革整理工序中排放的挥发性有机化合物并通过改变固体吸附剂的性能来处理各种成分不同的废气，在处理大多数挥发性化合物时，处理效率达 85%，应用范围广。但会产生一定量的二次污染，包括无法再生的固体吸附剂和脱附的挥发性有机化合物。

4.4.3 制革废物气化

该技术是将含有有机成分的物质转换成可燃气体，其基本原理是通过加热和部分燃烧将物质的能量从固体或液体能转换成气体能。制革产生的可气化的废物有：污水处理厂的污泥，去肉、削匀、修边产生的废料，货板、塑料容器等。

该技术将原料被加工成干燥的块状物后输入气化器，在高温减压及缺氧的条件下反应，产生的可燃气体主要由一氧化碳，氢气，甲烷（体积 30% 以上）和一定量二氧化碳，氮气，大分子碳氢化合物组成。再通过废气处理设施提炼可燃气体，从中除去的微量元素或其他杂质也能够循环使用或回收。获得的可燃气体能够用于高效燃气涡轮机及内燃机发电，作为原材料加工出氢气或合成气体用于石油化工工业，生活及生产燃料。

该技术适用于所有类型皮革厂产生的各种废料，能高效解决废物问题，在热处理过程中会产生少量固体废物，但是投资成本高，仍需进一步提高才能推广。

4.4.4 从废弃动物脂肪中提取生物柴油

生物柴油是从可再生生物资源例如植物和动物油脂中获得的一种替代燃料。生物柴油可以通过各种化学途径从植物油，动物脂肪，用过的食用油中获得。制革业存在大量废弃的动物脂肪，从中提炼生物柴油，能够取代一部分石油柴油。

该技术已在中试试验中，主要实施技术的障碍是从肉屑中分离脂肪时会生成蛋白质，这些蛋白质的利用或者废弃将是一个难题。

5 皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术

按整体性原则，从设计时段的源头污染预防到生产时段的污染防治，依据生产工序的产污环节和技术经济适宜性，确定可行技术组合。

皮革及毛皮加工工业污染防治可行技术组合见图 3。

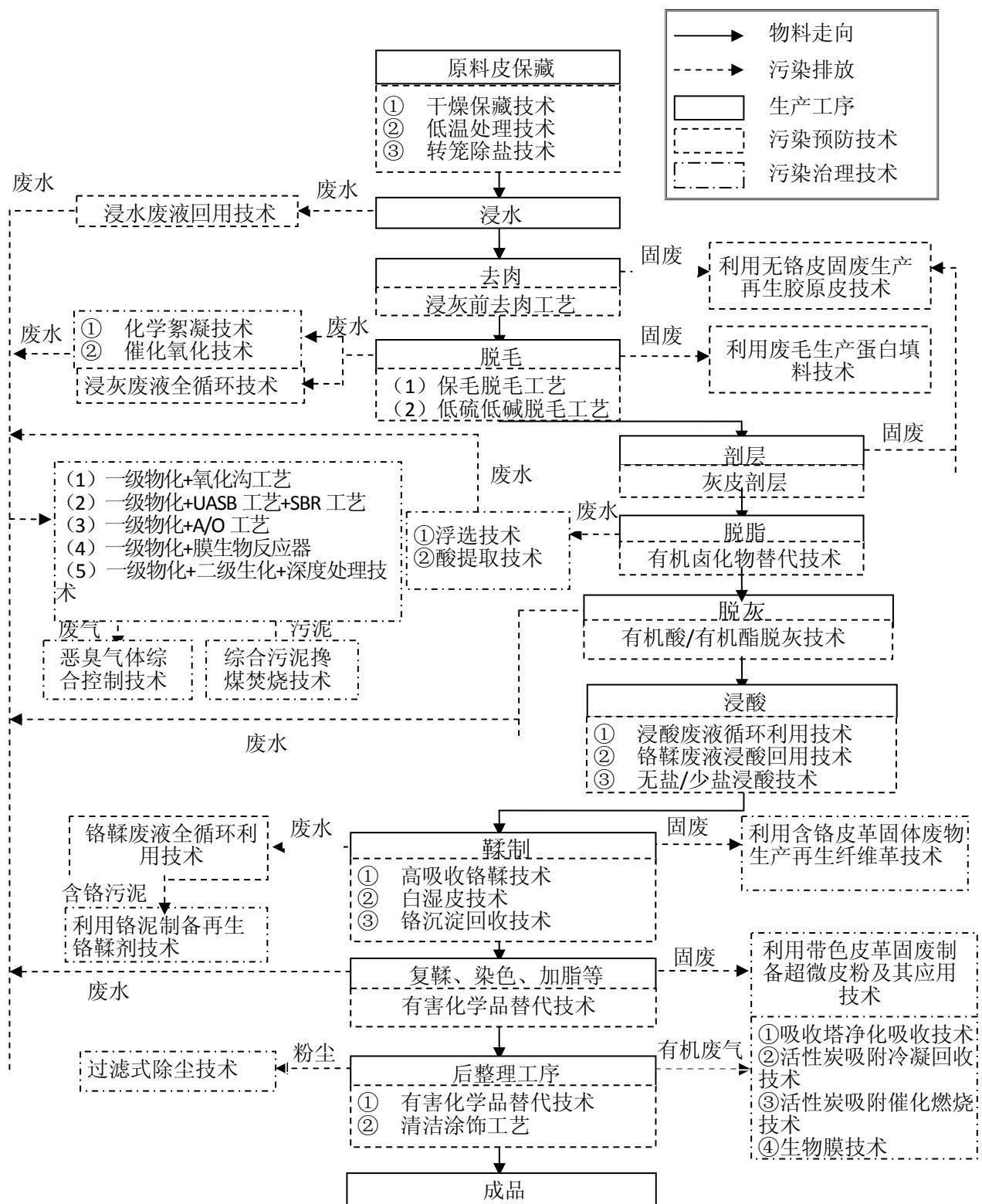


图3 皮革及毛皮加工业污染防治可行性技术组合

5.1 工艺过程污染预防可行性技术

皮革及毛皮加工行业中工艺过程清洁生产可行性技术总结于表 4。

表4 工艺过程污染防治可行性技术

工序	BAT 技术	主要技术指标	技术适用性
原皮保藏	干燥保藏技术	使用低毒性、对环境影响小的杀虫剂和抑菌剂	新建及已有企业
	低温处理技术	鲜皮低温冷藏保存，适用于短期保存	
	转笼除盐技术	盐腌皮在多孔倾斜转鼓（如用纱网做的转鼓）转动，直至两次称重相差不超过 1%	
浸水	毛皮生产浸水废液回用于浸酸	可减少食盐的用量	新建及已有企业
去肉	浸灰前去肉，节省浸灰时的用水和化学品消耗	原皮经充分清洗、浸水后，进行机械去肉处理	新建及已有企业
脱毛	保毛脱毛技术，	降低工序废水中 COD _{Cr} 、BOD ₅ 、SS、总氮、硫化物的排放	新建及已有企业
	低硫脱毛技术，	使用有机硫制剂、酶制剂等减小硫化物用量	
	浸灰废液全循环利用技术	悬浮物含量降低了 51.2%，硫化钠回收率达到 99%以上，COD _{Cr} 的去除率达到 90.4%，氨氮的去除率达到 80.5%。将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序，实现了浸灰废液的全循环	
剖层	灰皮剖层技术	降低后续工序化学品用量及含铬固废产出量	新建及已有企业
脱脂	有害化学原料替代技术	用羟乙基乙醇酯代替壬基酚酯作为表面活性剂，以减少可吸收性有机卤化物的排放量	新建及已有企业
		采用循环闭合工艺，减少有机溶剂排放	
脱灰	无铵盐脱灰技术	包括（1）CO ₂ 脱灰；（2）用硼酸、乳酸镁、乳酸、甲酸、醋酸或者有机酸代替铵盐脱灰	新建及已有企业
浸酸	无盐/少盐浸酸技术	用小液比浸酸法以减少水和盐的用量；用不膨胀的磺酸聚合物进行浸酸；用芳香族磺酸替代部分盐	新建及已有企业
	浸酸废液循环利用	循环利用浸酸液以减少盐的污染及水的排放量	
	铬鞣废液浸酸回用	循环利用浸酸液以减少盐的污染及水的排放量，和铬鞣废液全循环利用技术一起实现	
鞣制	高吸收铬鞣技术	优化工艺参数，结合铬鞣助剂，以及铬鞣液循环技术，提高铬鞣工序中铬的利用率	新建及已有企业
	铬鞣废液全循环利用技术	减排总铬 99.9%，减排含铬污泥 100%，铬鞣废液循环利用率为 97%	
	铬沉淀回收技术	铬吸收率从 70%提高至 85%，碱沉淀法的铬回收率达到 99.7%，铬粉用量从 50kg/t 原皮降至 29.55kg/t 原皮，总铬排放量从 0.82kg/万张降至 0.432kg/万张	
	白湿皮技术	可将铬粉用量从灰皮重的 8%降至 5%	
复鞣、	有害化学原料替	使用含少量自由酚基及自由甲醛的合成鞣剂，减	新建及已

加脂、染色	代技术	少单体含量 使用与革具高亲合及高吸收的复鞣剂，减少污水中的排放量	有企业
		应用氮含量和盐含量低的复鞣剂	
		使用高吸收加脂材料（如乳液加脂剂）	
		采用低盐含量的配方、易吸收、液态的染料，禁用含致癌芳香胺基团的染料	
涂饰	有害化学原料替代技术及清洁工艺替代技术	使用清洁涂饰材料（高吸收染色材料和固色材料、水基涂饰材料、涂饰层高效交联材料、环保型胶粘剂和整饰剂等）和清洁涂饰工艺（高体积低压（HVLP）系统、泡沫喷涂系统、辊涂等）	新建及已有企业
湿操作工序	节水工艺技术	以闷水洗代替流水洗	新建及已有企业
		改进设备，采用小液比工艺	
		过程废水回用技术	

5.1.1 有害化学原料替代技术

参见 3.1

5.1.2 原皮保藏和浸水清洁工艺

5.1.2.1 干燥保藏技术

(1) 可行工艺参数

原皮可通过以下四种方式干燥：①地面干燥；②日晒干燥；③撑平干燥；④阴干。可配合喷洒杀虫剂。

(2) 污染物消减与排放

不使用盐，浸水废液中无盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

适宜气候条件下成本很低。适于湿度较低和气候温暖地区。

5.1.2.2 低温处理技术

(1) 可行工艺参数

可采用制冷盘、冰块、干冰及冷藏库等措施降温，保藏温度取决于所需的保存期限。保藏期限：3~21天。

(2) 污染物消减与排放

几乎可以完全消除浸水废液中盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

当屠宰场与企业距离较近，原皮购销渠道固定，原皮能在短期内投入生产时，可采用此短期保藏技术。经济成本与采用的制冷工艺有关。采用该工艺，也会增大运输成本。

5.1.2.3 转笼除盐技术

(1) 可行工艺参数

盐腌皮在多孔倾斜转鼓（如用纱网做的转鼓）转动，直至两次称重相差不超过 1%。

(2) 污染物消减与排放

可回收约 2% 的食盐，减少废水中盐的排放。

(3) 技术适用性及经济性

减少食盐用量 30%，降低后期中性盐处理难度和成本。回收盐使用前需进行处理。

5.1.3 去肉工序清洁工艺

5.1.3.1 浸灰前去肉技术

(1) 可行工艺参数

原皮经充分清洗、浸水后，进行机械去肉处理，机械操作过程与浸灰后去肉相同。

(2) 污染物消减与排放

产生废渣不含任何化学品，工序排放废水中油脂更易于去除。能减少 10~20%的准备工段化学品消耗，节水 10~20%，而且后续脱毛浸灰工序的废水排放也会减少。

(3) 技术适用性及经济性

设备投资和运行成本与浸灰后去肉相当。

5.1.4 脱毛浸灰工序清洁工艺

5.1.4.1 保毛脱毛工艺

(1) 可行工艺参数

①加入石灰（或NaOH）1.0~1.5%以及各种助剂（皮重的1.0~1.5%），溶液用量为皮重的70~100%，免疫时间45~90min；

② 加入NaHS/Na₂S脱毛，废毛过滤回收；

③ 补充石灰浸灰，水洗。

(2) 污染物消减与排放

总固体量降低30%，SS降低70%，BOD₅、COD_{Cr}以及有机氮降低50%以上，氨氮降低25%，硫化物减小50~60%。毛回收量：30~50kg/吨原牛皮，>100kg/吨羊皮。

(3) 技术适用性及经济性

转鼓应配备循环过滤装置。但后期污水处理成本降低，废毛可进一步回收利用。

5.1.4.2 低硫低碱脱毛工艺

(1) 可行工艺参数

①水，100%；脱脂剂0.4%；硫氢化钠1%，转动10min；

②加入氢氧化钠，0.7%；转动120min；

③加入石灰，1.5%；15%水稀释，转动60min，停30min；

④加入75% 水，转动30min，过夜；

(2) 污染物消减与排放

比传统技术减少了 60%的硫化物的排放，减少了 60%的碱度的排放，减少了 27%的 COD 的排放。

(3) 技术经济适用性

低硫低碱脱毛工艺适用于牛皮毁毛脱毛工艺。同传统的技术相比，低硫低碱脱毛浸灰技术可以节约 9.8%的化料费用。

5.1.4.3 浸灰液全循环利用技术

(1) 可行工艺参数

在浸灰废液1~5次循环后通过处理回收废液中的硫化钠和蛋白质后，再将废液回用于制革的预浸水工序，将回收的硫化钔回用于脱毛工序，并将回收的蛋白质制备成为蛋白填料后回用于制革的复鞣工序，从而使浸灰废液完全得到回收利用。

(2) 污染物消减与排放

浸灰废液中悬浮物含量降低了51.2%，硫化钠除去率达到99%以上， COD_{Cr} 的去除率达到90.4%，氨氮的脱除率达到80.5%。此外，将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序。

(3) 技术经济适用性

通过本技术回收的蛋白质经过纯化和改性后可以回用于制革生产的复鞣填充工序，也可以作为肥料原料；回收的硫化钠除去率高，可直接回用于制革的脱毛工序。将处理后的浸灰废液上清液回用于浸水工序，实现浸灰废液全循环。

5.1.5 灰皮剖层工艺

(1) 工艺参数

以浸灰后剖层处理替代铬鞣后剖层。

(2) 污染物消减与排放

产生废料不含铬，易于回收利用。

(3) 技术经济适用性

可减少后续工序中水和化学品的消耗，节约成本。固废不含铬，处理费用更低。适用于新建和已有皮革及毛皮加工企业。

5.1.6 清洁脱灰工艺

5.1.6.1 有机酸/有机酯脱灰技术

(1) 可行工艺参数

有机酸/有机酯脱灰技术，具体工艺条件取决于使用的无氨脱灰助剂（无机酸、有机酸、碳酸酯、非膨胀酸等）。

(2) 污染物消减与排放

消除废水中铵盐的污染，但会使废液 COD_{Cr} 和 BOD_5 值增加。

(3) 技术经济适用性

适用于裸皮的脱灰处理。无氨脱灰剂的价格较高，但废液中氨氮含量大大降低，减少了制革废水氨氮中的治理费用。

5.1.7 清洁浸酸工艺

5.1.7.1 浸酸废液循环利用

(1) 可行工艺参数

将全部浸酸废液从鼓内排出并收集，过滤并调整组后，用于下批皮料的浸酸。

(2) 污染物消减与排放

盐用量最高可节省80%，酸的消耗量减少10%~25%，节省甲酸比硫酸多。

(3) 技术经济适用性

适用于已有和新建皮革及毛皮加工企业，尤其适宜采用浸酸/鞣制分浴处理系统的企业。

5.1.7.2 铬鞣废液浸酸回用

如果实施铬管理系统，在浸酸工序中也可回用铬鞣废液，会降低盐的用量及排放，具体内容参见5.1.8.2。

5.1.7.3 无盐/少盐浸酸技术

(1) 工艺参数

常用的非膨胀性酸有砜酸聚合物、茶磺酸、磺基苯二甲酸、羟基芳香酸等。

少盐浸酸：用非膨胀酸代替部分无机酸，食盐用量为裸皮重的3%~5%。

无盐浸酸：砜酸聚合物直接浸酸，也可先用中性砜浸透裸皮后，再加酸酸化。

(2) 污染物消减与排放

食盐用量从6%~8%降至0~5%，但芳香磺酸可能会导致废酸液中COD_{Cr}增加。

(3) 技术经济适用性

成本略高于常规浸酸工艺。

5.1.8 清洁鞣制工艺

5.1.8.1 高吸收铬鞣技术

(1) 可行工艺参数

铬鞣前充分浸灰，并进行灰皮剖层；采用小液比浸酸、铬鞣；添加助鞣剂。

(2) 污染物消减与排放

铬吸收率80%~98%，可减少铬粉用量30%~50%，废水及污泥中铬排放降低。

(3) 技术经济适用性

需安装（自动）调控设备控制pH、温度等；复鞣的效率较低，铬吸收率60%~70%；节约的铬粉成本可抵消较高的运行费用。

5.1.8.2 铬鞣废液全循环利用技术

(1) 可行工艺参数

①再生铬鞣剂的制备

铬泥的氧化：在温度为60℃条件下，加入以铬泥重量计10%的氢氧化钠，边搅拌边滴加60%的双氧水，反应时间为1h，约70%的三价铬被氧化为六价铬，最后加入18%硫酸；

铬泥的还原：另取3倍的铬泥，在微沸的条件下，逐渐加入到被氧化的铬泥中，反应时间为2h，检测没有六价铬时，过滤。

②铬鞣剂的回用

将制备的铬鞣剂回用于制革鞣制或复鞣工序。

③上清液的回用

将处理后的上清液回用于浸酸工序。

(2) 污染物消减与排放

减排总铬99.9%，减排含铬污泥100%，铬鞣废液循环利用率为97%。

(3) 技术经济适用性

经过该技术再生处理后得到的铬鞣剂与未经再生处理直接回用铬鞣剂相比，具有收缩温度高（即鞣性强）、蓝湿革外观浅淡等优点。

5.1.8.3 铬沉淀回收技术

(1) 可行工艺参数

- ① 除固体物杂质：铬鞣废液收集后，先进入格栅池以除去固体物杂质，要求粗滤网网眼为1cm，细滤网网眼为1mm；
- ② 碱化处理：将废铬液进入碱化装置，采用蒸汽加热废液至30℃，每立方米废液加入氧化镁等碱性物质2.0kg充分搅拌碱化120分钟；
- ③ 快速沉淀：废铬液通过管道混合器与少量聚丙烯酰胺等絮凝剂混匀，进入沉淀池，沉淀在二十分钟内快速沉降，沉淀体积小于总体积15%；
- ④ 回收：除去沉淀池上层60%清液，将剩余清液和沉淀絮状物注入离心机回收氢氧化铬沉淀。

(2) 污染物消减与排放

铬回收彻底，废液中Cr³⁺去除率95%以上。

(3) 技术适用性及经济性

该技术成熟，操作简便，但设备投资较高，沉淀周期长，加碱和加酸易造成二次污染。适用于皮革及毛皮加工企业铬鞣和含铬复鞣废液预处理。

5.1.8.4 白湿皮技术

(1) 可行工艺参数

- ① 白湿皮预鞣可采用铝盐预鞣，或铝盐与聚丙烯酸酯、戊二醛衍生物、钛盐、硅类化合物的结合预鞣。部分预鞣剂最低用量为：三氧化二铝1.25%，戊二醛1.0~1.5%，二氧化钛0.75%。其他工序操作和要求与常规方法相同，鞣制工序也可采用植鞣等其他鞣制工艺。

- ② 白湿皮主鞣工艺取决于成革的需求品种。可以采用合成鞣剂、植物丹宁鞣剂和聚合物鞣剂。推荐采用戊二醛进行鞣制。

(2) 污染物消减与排放

消除铬污染。若采用白湿皮预鞣，可将铬粉用量从灰皮重的8%降至5%。剖层、削匀、修边等操作产生的固体废物不含铬，易于回收利用。

(3) 技术经济适用性

该技术增加了额外的处理工序，处理时间较长，且需要额外化学品的投入，从而导致生产成本增加。但同时也会降低废水和污泥的处理费用。技术适用于新建和已有皮革及毛皮加工企业，但后续的鞣制、染色、干燥、剖层等工艺必须做某些修改。

5.1.11 节水工艺

5.1.11.1 过程废水回用技术

(1) 可行工艺参数

- ① 废液收集并清除固体物杂质：将湿整饰阶段中非铬复鞣、中和、染色、加脂、水洗工序的废水收集进混合池，并将收集的废水进入格栅池除去固体物杂质；
- ② 废水处理：将收集废水进行处理，使废水中COD_{Cr}小于800mg/L，BOD₅小于500mg/L，色度小于50倍；
- ③ 温度调节：将处理后废水制冷到20±2度；

④ 回用于准备工段：将经上述步骤处理后废液回用到准备工段，如水洗、浸水、脱毛浸灰等工序。

(2) 污染物消减与排放

每投产 1t 原料皮，可节约新鲜水量 30t，减排废水量 30t。

(3) 技术经济适用性

循环使用的最后废水进行终水处理。过程废水回用原则上适用于所有新建及已有制革企业，各工序可因需要废水收集、处理和调控设备，使用时需考虑额外的投资及运行费用。

5.2 废水分质预处理的可行性技术

制革工序中的脱脂废液、浸灰脱毛废液及铬鞣废液是污染物含量较高的废水，一般采用预处理后再排入综合废水。废水分质预处理的可行性技术总结于表 5 中。

表 5 废水分质预处理的可行性技术

BAT 技术		主要技术指标	技术适用性
脱脂废液处理可行性技术	浮选技术	油脂去除率和 COD _{Cr} 去除率在 85% 左右，总氮去除率 15% 以上	适用于皮革及毛皮加工企业脱脂废液的预处理
	酸提取法	出水油的质量浓度小于 0.1 g/L。回收油脂可达 95%，COD _{Cr} 去除率 90% 以上	适用于含油脂废水的预处理
脱毛废液处理可行性技术	化学絮凝法	硫化物去除率在 95% 以上，硫化物可达标排放	适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。
	催化氧化法	硫化物去除率在 80% 以上	适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理
含铬废液处理可行性技术	浸灰废液全循环利用技术	悬浮物含量降低了 51.2%，硫化钠回收率达到 99% 以上，COD _{Cr} 的去除率达到 90.4%，氨氮的脱除率达到 80.5%。将去除硫化钠、蛋白质和氨氮后的清液回用于预浸水工序，实现了浸灰废液的全循环	适用于新建和已有皮革加工企业浸灰脱毛废液预处理
含铬废液处理可行性技术	含铬废液全循环利用技术	减排总铬 99.9%，减排含铬污泥 100%，铬鞣废液循环利用率为 97%	适用于新建和已有皮革加工企业铬鞣废液的预处理

5.2.1 脱脂废液处理可行性技术

5.2.1.1 浮选技术

(1) 可行工艺参数

最小液体表面负荷率为 $10\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，流速控制在 0.002-0.01m/s，停留时间为 2-10min，去油周期一般为 2-5 天。

(2) 污染物消减与排放

去除脱脂废水中的脂肪、油脂和动物脂，油脂去除率和 COD_{Cr} 去除率在 85% 左右，总氮去除率 15% 以上。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

适用于皮革及毛皮加工企业脱脂废液的预处理。

5.2.1.2 酸提取技术

(1) 可行工艺参数

脱脂废水出鼓后，由集液槽收集，经分隔沟排入集水池，在集水池入流出放置格栅或滤床，经过滤后的脱脂废液上层清液由机泵提升至后处理工序的酸化槽中进行破乳，酸化 pH 为 4.0，破乳温度为 60℃，后经过分离操作，将油脂分离开来。

(2) 污染物消减与排放

一般进水油的质量浓度为 8~10g/L，出水油的质量浓度小于 0.1 g/L。回收油脂可达 95%， COD_{Cr} 去除率 90% 以上。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

适用于含油脂废水的预处理，是目前皮革及毛皮加工企业最广泛接受的油脂回收方法。

5.2.2 脱毛废液处理可行性技术

5.2.2.1 化学絮凝法

(1) 可行工艺参数

将脱毛废液先用硫酸调节 pH 值为 8.0~9.0，加入铁盐（硫酸铁或氯化铁），在 pH 值大于 7.0 条件下，与 S^{2-} 起反应形成难溶解的固体硫化铁。静置澄清后，上层清液进入水处理系统，污泥则进入污泥浓缩干化系统。

(2) 污染物消减与排放

硫化物去除率在 95% 以上，硫化物可达标排放。

(3) 二次污染及防治

处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

操作简单，处理彻底。但该方法会生产大量黑色污泥，易造成二次污染；对高浓度含硫废水，药剂消耗量大，处理费用较高。适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。

5.2.2.2 催化氧化法

(1) 可行工艺参数

当废液中硫化物浓度低于 1000mg/L 时，催化剂用量应控制在 30mg/L~100mg/L 之间。硫化物浓度较高时，催化剂用量一般在 300 mg/L~500 mg/L，催化剂以溶液状态加入，分别在曝气 15min 后分两次加入。采用鼓风曝气和机械曝气进行连续式或间歇式曝气。所需空气量由废水中 S^{2-} 浓度决定。曝气时间一般为 3.5~8h。

(2) 污染物消减与排放

硫化物去除率在 80% 以上。

(3) 二次污染及防治

该技术处理后废水合并入综合废水进行后续处理。

(4) 技术适用性及经济性

该技术投资费用低，处理后污泥量小。适用于制革企业灰碱脱毛废液预处理。

5.3 废水综合处理可行性技术

皮革及毛皮加工行业综合废水采用预处理 + 物化处理（一级）+ 生化处理（二级）+ 深度处理（三级）的组合处理工艺。

综合废水处理采用的可行技术总结于表 6 中。

表 6 综合废水处理可行性技术

BAT 技术		主要技术指标	技术适用性
(一) 物化 处理	气浮	SS 去除率 50%~60%， COD _{Cr} 去除率 15%~20%	新建及已有企业废水达标排放或回用
	混凝沉淀	SS 去除率 45%~65%； COD _{Cr} 去除率 10%~20%； BOD ₅ 去除率 10%~15%	新建及已有企业废水达标排放或回用
生化 处理 (二级)	氧化沟	COD _{Cr} 去除率 >87%， BOD ₅ 去除率 >95%， SS 去除率 >95%， 氨氮去除率 >60%， S ²⁻ 去除率 >99%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业氧化沟工艺改造
	UASB+SBR	COD _{Cr} 去除率 >95%， BOD ₅ 去除率 >98%， SS 去除率 >90%， 氨氮和总氮去除率 >80%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业 SBR 工艺改造。
	A/O 工艺	COD _{Cr} 去除率 >95%， BOD ₅ 去除率 >96%， SS 去除率 >94%， 氨氮和总氮去除率 >90%	新建企业综合废水生化处理，或已有企业的 A/O 工艺改造
	膜生物反应器	COD _{Cr} 去除率 >95%， BOD ₅ 去除率 >98%， SS 去除率 >98%， 氨氮去除率 >98%， 总氮去除率 >85%	新建企业综合废水生化处理
深度 处理 (三级)	人工湿地	氨氮去除率 >70%， COD _{Cr} 去除率 >50%	新建及已有企业废水达标排放或回用
	高级 氧化 氧化	COD _{Cr} 去除率 60%~90%	新建及已有企业综合废水的预处理，以及达标排放或回用前的深度处理
	微滤	与混凝沉淀工艺组合使用， SS 去除率 >90%	新建及已有企业废水达标排放或回用
	超滤	SS 去除率 >95% 以上	新建及已有企业各工序废水以及综合废水回用或排放前的深度处理
	反渗透	除盐率可达 98% 以上	新建及已有企业废水排放或回用前的除盐处理
	消毒	宜采用紫外线法和氯化法	新建及已有企业废水达标排放或回用

5.3.1 综合废水生化处理可行性技术

5.3.1.1 氧化沟工艺

(1) 可行工艺参数

氧化沟： BOD₅ 污泥负荷 0.15~0.2 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)， TN 负荷一般小于 0.05 kg/(kg·d) (TN/MLSS)， TP 负荷一般为 0.003~0.006 kg/(kg·d) (TP/MLSS) 之间，污泥浓度一般为 2000~4000 mg/L，水力停留时间为 6~8 h(其中厌氧:缺氧:好氧=1:1:(3~4))，而污泥回流比

一般介于 25%~100% 之间，污泥龄一般为 15~20 d。对于溶解氧浓度，好氧段为 2 mg/L 左右，缺氧段一般 < 0.5 mg/L，厌氧段一般不超过 0.2 mg/L。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 87%，BOD₅ 去除率大于 95%，SS 去除率大于 95%，S²⁻去除率大于 99%，氨氮去除率大于 60%。产出废水应进行脱氮深度处理。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需按危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水一般生化处理，或已有企业氧化沟工艺改造。

5.3.1.2 UASB+SBR 工艺

(1) 可行工艺参数

UASB：进水 COD_{Cr} 负荷一般为 6~15 kg/(m³·d)，当为颗粒污泥时，允许上升流速为 0.25~0.30 m/h(日均流量)，当为絮状污泥时，允许上升流速为 0.75~1.0 m/h(日均流量)。

SBR：推荐采用 DAT-IAT 工艺，BOD₅ 污泥负荷为 0.02~0.10 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，平均污泥浓度为 2,000~5,000 mg/L，需氧量为 1.5~2.5 kg/kg(O₂/ BOD₅)，污泥产量为 0.75 kg/kg(MLSS/SS) 左右。IAT 池和 DAT 池回流活性污泥混合液最大回流比 200%。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 95%，BOD₅ 去除率大于 98%，SS 去除率大于 90%，氨氮和总氮去除率大于 80%。产出废水应进行脱氮深度处理。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需按危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水处理，或已有企业 SBR 工艺改造。

5.3.1.3 A/O 工艺

(1) 可行工艺参数

① A²/O 工艺（水解酸化+A/O 工艺）

水解酸化：水力停留时间 10~12h。

A/O 工艺：有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，内循环比 200% 左右，污泥回流比 50~100%。污泥浓度 3500~4000 mg/L，污泥龄≥25d。

② 二级 A/O 工艺：

两级 A/O 工艺串联使用，DO 值：A1 池 0.3~0.5 mg/L，O₂ 池 2.0~3.0 mg/L，A2 池 0.5 mg/L 左右，O₂ 池 3.0~4.0 mg/L。第一、二级硝化液回流比：200~250%。pH：O 池 6.5~8.5，A 池 7.5~8.5。第一、二级污泥回流比 85% 和 15% 左右。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 95%，BOD₅ 去除率大于 96%，SS 去除率大于 94%，氨氮和总氮去除率大于 90%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需按危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建皮革及毛皮加工企业综合废水生化处理，或已有企业的 A/O 工艺改造。

5.3.1.4 膜生物反应器

(1) 可行工艺参数

预处理杂物及悬浮颗粒物，防止机械设备和管道或膜被磨损或污堵，油含量大于50mg/L时，应设置除油装置；宜进行好氧预处理（接触氧化）提高可生化性。

膜分离操作条件：运行压力：外置式0.5 MPa，浸没式<0.05MPa。运行温度：15~35℃。MLSS：浸没式MBR好氧区（池）控制在3000mg/L~20000mg/L。反应池进水pH值：6~9。化学清洗频率：1~3月/次。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr}去除率大于 95%，BOD₅去除率大于 98%，SS 去除率大于 98%，氨氮去除率大于 98%，总氮去除率大于 85%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需按危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。膜清洗使用化学药品不当，可能会引起二次污染。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业综合废水二级生化处理。

5.3.2 综合废水深度处理可行性技术

5.3.2.1 人工湿地

(1) 可行工艺参数

潜流式人工湿地系统，潜流系统设计分成为平流或垂直流。垂直流分为上流式和下流式。在系统中，污水在湿地床的表面下流动，可以充分利用填料表面生长的生物膜、丰富的植物根系及表层土和填料截留等作用，提高处理效果和处理能力；保温性好，处理效果受气候影响较小，且卫生条件较好。

(2) 污染物消减与排放

总氮的去除率 60%以上，BOD₅去除率在 85% 以上，COD_{Cr}去除率 80% 以上。

(3) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的 COD_{Cr} 和氨氮深度处理。

5.3.2.2 臭氧-曝气生物滤池

(1) 可行工艺参数

臭氧接触时间：10~30min，臭氧投放量：> 50mg/L

曝气生物滤池：有机负荷≤0.08 kg/(kg·d) (BOD₅/MLSS)，内循环比 200%左右，污泥回流比 50~100%。污泥浓度 3,500~4,000 mg/L，污泥龄≥25d。

(2) 污染物消减与排放

COD_{Cr} 去除率大于 60%，氨氮和总氮去除率大于 90%。

(3) 二次污染及防治

废水处理产生污泥需按危险废物集中处理。废水处理过程中会产生硫化氢、氨等恶臭气体，可通过加装密闭罩、设置安全距离等措施减少对人群的影响。

(4) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的 COD_{Cr} 和氨氮深度处理。

5.3.2.3 超滤+反渗透工艺

(1) 可行工艺参数

超滤产水指标：SDI<3、浊度<0.2NTU、胶体脱除率 99%、悬浮物脱除率 100%，有机物脱除率 30~70%、超滤水利用率>92%。

反渗透产水指标：脱盐率>97%、反渗透水利用率>75%、pH<6~9、悬浮物≈0

(2) 技术适用性及经济性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业二级生化处理后综合废水的脱盐深度处理。

5.4 固体废物利用与治理可行性技术

5.4.1 污泥处理可行性技术

皮革及毛皮加工工业污泥处理的可行性技术总结于表 7 中。

表 7 污泥处理可行性技术

可行性技术	主要技术指标	技术适用性
利用铬泥废物生产铬鞣剂技术	铬回收率达 99%以上	含铬污泥处理
焚烧技术	根据污泥性质，可选择多层次焚烧炉、旋窑式焚烧炉及流动床式固定床式或机械炉床式焚烧炉即可	综合污泥及脱铬污泥处理

5.4.1.1 利用铬泥制备再生铬鞣剂技术

(1) 可行工艺参数

① 铬泥的氧化：在温度为 60℃ 条件下，加入以铬泥重量计 10% 的氢氧化钠，边搅拌边滴加 60% 的双氧水，反应时间为 1h，约 70% 的三价铬被氧化为六价铬，最后加入 18% 硫酸；

② 铬泥的还原：另取三倍的铬泥，在微沸的条件下，逐渐加入到被氧化的铬泥中，反应时间为 2h，检测没有六价铬时，过滤。

③ 铬液的干燥：将过滤的铬液在 90 度环境下保温 12h，然后过滤，喷雾干燥，得到再生铬鞣剂。

(2) 污染物消减与排放

该技术可使铬泥的利用率达到 30%，充分利用了制革生产过程中产生的含铬废物，再回收过程中实现“零排放”，防止铬金属对环境造成危害。

(3) 技术适用性及经济性

该技术生产的再生铬鞣剂符合生产应用的要求，适合于以碱沉淀法处理铬鞣废水得到的铬泥和皮革含铬废物提胶后的残渣。

5.4.1.2 综合污泥掺煤焚烧技术

(1) 可行工艺参数:

利用锅炉烟道尾气烘干污泥: 将含水率80%左右的制革污泥, 用输送带送至污泥暂存罐, 然后将污泥用输送带送至污泥烘箱。污泥烘箱箱体为耐火砖砌成, 内设多层链条履板, 履板用铸铁板制成。在污泥送入的同时, 20 t/h锅炉烟道尾气从烘箱底部送入。锅炉烟道尾气温度约300℃。污泥在烘箱内的停留时间为4 h。烘干后的污泥含水率约为60%。烘箱尾气用引风机引入花岗岩水膜除尘器经碱水喷淋脱硫和除尘。干污泥掺煤焚烧: 将烘干后含水率约为60%的制革污泥和锅炉用烟煤, 以1:4的比例掺和, 送入燃煤锅炉焚烧。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对综合污泥的利用率为99%, 利用燃煤锅炉的烟道尾气对制革污泥进行烘干, 既是能源综合利用, 又实现污泥减量化。

(3) 技术适用性及经济性

本技术适用于低铬或无铬综合污泥的再利用。

5.4.2 固体废物处理与利用可行性技术

表 8 固体废物处理与利用可行性技术

BAT 技术	主要技术指标	技术适用性
蛋白填料制备技术	根据所用废毛、废灰碱皮渣、制革废渣不同, 采用不同处理方法, 用活泼酯接枝改性, 活泼酯用量为 1%左右, 金属离子用量 0.4%左右	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用
利用无铬皮革固废生产再生胶原皮技术	通过洗涤、切碎、酸膨胀、解纤打浆、过滤、脱水、铺网滤水、干燥交联等工序生产, 该技术对无铬皮固体废物的利用率为 95%	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮
利用削匀革屑生产再生真皮纤维革技术	通过开纤、解纤、染色加脂、混胶和铺网、干燥、后整理等工序生产, 该技术对含铬皮固废的利用率为 99%以上	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物
利用皮革废物制备超微皮粉及其应用技术	通过切粒、纤维松散、水分调节、超微粉碎、表面改性、干燥等工序生产, 技术对带色皮革固废的利用率为 99%以上	适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业, 牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革

5.4.2.1 蛋白填料制备技术

(1) 可行工艺参数

① 以废毛为原料时, 生产过程采用废毛回收工艺; 废毛预处理过程, 无机酸用量 0.5% 左右、还原剂用量 0.4%左右; 废毛水解工艺条件, 水解时间 12h, 液比 12、水解温度 50℃、水解剂用量 12%。

② 以废灰碱皮渣为原料时, 使用螯合剂和无机酸两种脱钙剂预处理; 水解工艺条件, 水解时间 6h、液比 4、水解酶用量 10%;

③ 以制革废渣为原料时，以尿素+碱 c 对胶原纤维进行分散和胶溶处理；水解工艺条件，水解时间 10h、液比 4、水解温度 90℃、水解剂用量 20%，

④ 活泼酯接枝改性，活泼酯用量 1%左右；金属离子改性，金属离子用量 0.4%左右。

(2) 污染物消减与排放

回收利用固体废物，减小铬污染，以及废液中 COD_{Cr}、氨氮的排放。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业废毛、皮渣、废铬渣等固体废物的资源化利用。

5.4.2.2 利用无铬皮革固废生产再生胶原皮技术

(1) 可行工艺参数

取带毛动物皮或其修边废物 100kg，并作为以下用料基础。

浸水和脱脂：水 300%，脱脂剂 1~3%，洗涤 10-24h，控干，去肉。

脱毛浸灰：水 100%，硫化钠 1~3%，作用 30min；加入石灰 2~5%，作用 1h；加入水 200%，作用 15~20h，控干，去肉。

洗涤：水 300%，洗涤 15min，控干。按同样方法再洗涤 2 遍，控干。

脱灰软化：水 100%，硫酸铵 2~3%，脱脂剂 1~3%，胰酶 0.1%~0.3%，作用 1~3h，控干。

洗涤：水 300%，洗涤 15min，控干。

切碎：将皮切成小于 3×3cm 的小块、再使用绞肉机绞碎。

酸膨胀：水 300%，甲酸 2~4%，将 pH 值调整为小于 3，作用 0.5~2h。

解纤打浆：在双辊开炼机上将皮压碎，再在打浆机中加入 5 倍的水，在 1000 转/分以上的转速下打浆 1~3min，得到皮纤维浆料。

过滤：使用真空抽滤的方法滤除颗粒直接在 1mm 以上的未解纤皮颗粒。

脱水：使用硫酸钠和氢氧化钠使滤液中的盐浓度达到 5%以上，pH 值 6.2~6.4，消除胶原纤维的膨胀状态并使纤维脱水，作用 30min 以上。

铺网滤水：将胶原纤维浆料在网上铺平滤水（通过控制单位面积上的铺浆量控制再生皮的厚度），真空抽滤，挤水成型。

干燥交联：将成型的胶原纤维干燥，并在浓度为 2%的甲醛溶液中浸泡 1h，再干燥，得到胶原纤维再生皮。

以灰皮废物为原料时可参考该工艺执行。

(2) 污染物消减与排放

使用该技术对无铬皮固体废物的利用率为 95%，可以有效的将皮革不含铬固体废物资源化利用。

(3) 技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮、马皮等带毛动物皮、脱毛灰皮或宠物胶裁截废料。动物皮可以为全皮、头层皮、二层皮、三层皮

5.4.2.3 利用削匀革屑生产再生真皮纤维革技术

(1) 可行工艺参数

① 废革屑的开纤：使用 4 目的筛网对开纤得到的纤维绒进行分筛，未过筛的废革屑继续进行开纤。

② 真皮纤维绒的解纤：将开纤后得到的真皮纤维绒与水以干基重量计 1:50 混合打浆，得到真皮纤维水分散液。

③ 真皮纤维的染色加脂：在真皮纤维的水分散液中加入以纤维干基重量计 0.6wt% 的酸性染料和 12wt% 的合成加脂剂，并搅拌 25min，使真皮纤维均匀着色和加脂。

④ 通过式混胶和铺网：在搅拌容器中持续通入染色加脂后的真皮纤维分散液、胶乳 7wt% 和絮凝剂 0.05wt%，并持续流出真皮纤维浆料，浆料在搅拌容器中的停留时间为 5min。

⑤ 干燥：采用通过式微波加热干燥的方法除去纤维中的水分，然后通过烘道干燥，得到干燥后的再生真皮纤维革坯。

⑥ 后整理：将再生真皮纤维革坯在 100 个大气压的压力下熨平 10 分钟，再使用 100 号砂纸磨革，并采用湿法移膜方法在再生革表面覆盖一层聚氨酯膜、压花。

（2）污染物消减与排放

使用该技术对含铬皮固废的利用率为 99%，充分利用了制革加工过程中产生的削匀革屑，防止革屑中的重金属对环境造成危害。

（3）技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮生产皮革过程中产生的所有含铬固体废物。

5.4.2.4 利用皮革废物制备超微皮粉及其应用技术

（1）可行工艺参数

① 以猪皮鞋里革修边废物为原料，将其切割成为 10mm×10mm 以下的颗粒。

② 将颗粒浸泡于 8 倍的水中，加入硫酸：4%，40℃，18h，氢氧化钠中和到 pH 值为 6，控去水分。

③ 干燥，使水分含量 14% 左右。

④ 使用研磨式超微粉碎机对皮革原料进行粉碎，得到颗粒大小在 50 μm 以下的皮粉。

⑤ 将皮粉浸泡于 5 倍重量的二甲基甲酰胺中，加入马来酸酐：10%，60℃，2h，过滤除去溶剂。

⑥ 将改性后的皮粉干燥到水分含量 15% 以下，得到表面改性皮粉。

（2）污染物消减与排放

使用该技术对带色皮革固废的利用率为 99%，染色后坯革的修边废物、皮革制品裁剪余料和旧皮革可有效得到资源化利用。

（3）技术经济适用性

适用于新建及已有皮革及毛皮加工企业，牛皮、猪皮、羊皮染色后坯革的修皮废物以及皮革制品裁剪余料及废旧皮革。

5.5 大气污染物治理可行性技术

大气污染物减排首先应从清洁生产入手，在皮革及毛皮的生产保藏过程中，以及固废和废水的处理中减少粉尘、VOCs 和恶臭气体的产生。对各工序及废水处理单元产生的废气，分类收集进行尾端处理。大气污染物尾端治理可行性技术总结于表 9 中。

表 9 大气污染物尾端治理可行性技术

可行性技术	主要技术指标	技术适用性
过滤式除尘技术	除尘效率 99.9%。回收粉尘作为固废综合利用。	有机粉尘处理
溶剂吸收塔	甲醛去除率 95%以上	水溶性 VOCs 处理
活性炭吸附-催化燃烧技术	净化率 95%以上	气量大，浓度低的 VOCs 处理
生物膜技术	投资和运行费用较低，无二次污染，净化率	浓度低，气量大，成分复杂的 VOCs 处理
恶臭气体综合控制技术	生产设备及废水处理各池体密封，并设置密封管道、风机，收集恶臭气体至二级吸收塔。1号吸收塔中使用酸性氧化吸收液，中和处理氨气；2号吸收塔中使用碱性氧化吸收液中和处理硫化氢气体。	恶臭气体（氨气、硫化氢等）处理

5.6 噪声治理可行性技术

皮革及毛皮加工业噪声排放按《GB 12348-2008 工业企业厂界环境噪声排放标准》的规定执行。厂区内外加强绿化，生产中尽量采用低噪声设备。高噪声设备治理的可行技术见表 10。

表 10 高噪声设备治理的可行技术

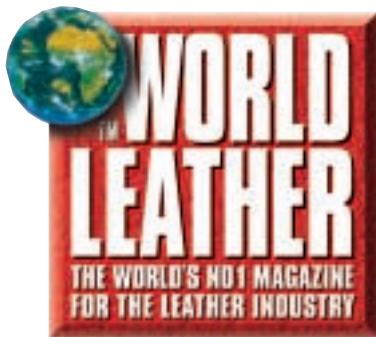
可行技术	高噪声设备	预计降噪水平
电机隔声罩;减振;进风口处设消声器	泵类	15dB(A)以上
消声	空压机	20dB (A)以上
消声、减振	鼓风机	20dB (A)以上

5.7 技术应用中的注意事项

- (1) 对各重要操作参数进行严格管理，制定严格操作规程，进行岗位培训。
- (2) 加强车间现场环境管理，各种污染物应严格分离，严禁乱倒、乱排；
- (3) 加强企业员工的技能培训，使企业员工应做到三熟三能：熟悉设备、工艺和基本原理，熟悉操作和事故处理，熟悉本岗位的规程和制度；能准确地进行操作和分析状况，能及时发现和排除故障，能掌握一般的维修技能。
- (4) 加强原料皮的检验工作，杜绝不合格产品进厂，减少废物产生量；
- (5) 加强鞣制工序的管理，制定严格的操作规程，保证鞣制剂合理投放；
- (6) 增加检测计量自控仪器，加强计量管理；
- (7) 合理布置车间布局、节省管线、缩短工艺流程；
- (8) 对含铬废水、含硫废水和脱脂废水单独预处理，达标后再与其它废水混合处理。
- (9) 对进出废水系统的 COD_{Cr}、重金属铬和氨氮等水质指标和水量进行监测，并对数据进行整理分析，建立技术档案，根据水质水量的变化及时调整运转工况。
- (10) 建立集中排水排污通报签字制度，以减少车间集中排水排污对废水处理的影响，提高废水处理的稳定性。
- (11) 对进入生化系统的制革废水中硫化物、硫酸盐、铬、中性盐、氨氮等水质指标进行监测，降低其对生化系统的抑制作用。
- (12) 废水管线和处理设施需进行防渗处理，防止有害污染物进入地下水；生产区和污

水治理区初期雨水进行收集并治理。

- (13) 加强环保设施的运行管理，制定环境事故风险预案，严禁非正常排放。
- (14) 实现污污分流、雨污分流，以节省污水治理费用；
- (15) 加强原料皮仓库运行管理，缩短原料皮露天堆置时间，削减恶臭气体排放；对原料库安装通风换气系统，集中收集室内排放气经活性炭吸附处理后排放。
- (16) 建立封闭式牛皮边角贮存仓库，及时清运车间的牛边角料，对制革车间及边角料仓库安装排风系统，排放废气经活性炭吸附处理后排放。
- (17) 加强管理和监控，保证污水处理站正常运行，减少恶臭气体的产生量。
- (18) 垃圾及污泥及时运至临时堆场堆存。
- (19) 在临时堆场、原料皮仓库、晾晒场及厂界密植抗污能力强的树木，形成防护林带，以阻隔臭味向外扩散。
- (20) 考察工厂位置，参照《制革厂卫生防护距离标准》(GB18082-2000)，设置合适卫生防护距离。
- (21) 蓝湿皮削匀边角料、磨革革屑、修边下脚料等含铬革屑废物按危险废物管理，可将其作为再生革原料或提取胶原蛋白及降解产物，同时回收铬；
- (22) 一般固体废物，包括生活垃圾、生产原料包装物，这部分固体废物由环卫部门负责处理；
- (23) 喷涂废气吸收塔废液主要污染物为染料、油脂、有机化合物（如表面活性剂、酚类化合物、有机溶剂）等、喷涂涂料散落于喷枪柜内形成的废物，废水处理站的污泥和鞣含铬废水碱沉淀污泥，交由有资质的单位进行回收利用或处置处理，确保危险废物得到无害化处理，不会对环境产生二次污染及明显不利影响。
- (24) 锅炉除尘器下灰及炉渣作为建筑材料由专门厂家回收；
- (25) 污泥、废渣等不得露天堆放，存放场应进行防止水、油类等液体渗透处理，且周围应有对油类、液体的截流、收集设施。
- (26) 根据相关政策、标准规定，明确园区与企业污染治理责任，保证污染物达标排放；
- (27) 园区内企业持续开展清洁生产。



第一部分

原料及防腐處理

皮張的結構

先對一張皮的結構某些細節有所瞭解，對於懂得製革的原理是有幫助的(見圖文說明1)。

粒面層

粒面的表面有硬的外層稱之為表皮層其中包括皮上的毛(爬蟲類與魚的皮上有鱗)。毛及其有關的表皮層埋入毛囊，深入到粒面層與真皮網狀層的交界處。對於除裘皮與帶毛皮以外的所有類型皮革來說，在製革的第一階段就是要用化學方法除去毛與表皮層。

粒面的基本物質是一種稠密交織的纖維組織，由蛋白質膠原組成。粒面所提供的細緻結實而又易受損傷的結構是每種皮革類型具有良好質量與有特征外觀的關鍵。

真皮網狀層

真皮網狀層支撐住粒面層並且比較厚。其結構是多纖維進行強有力交織，但比較粗，它由膠原組成，但也有血管、汗腺到達其與粒面層交界處，此外還含油脂與非纖維性蛋白質。

此層組織的稠密度與交織度因皮張的不同部位而有差異。纖維編織的角度又對皮革的軟硬與強性等特性有極大影響並為皮革提供基本強度與牢度，不過在製革加工中，這些性能也得到修正與改進。

肉面層

肉面層組織對製革廠毫無用處，在鞣制前將其刮除。

皮張結構上的差別

各張大皮或小皮由於動物品種、地理氣候條件、牧養

導言

本文各章節在於使人們增長對一個複雜而變化的行業的見識。每一家製革廠都是根據客戶的要求、能採購到的原料皮、本廠設施的局限性以及目前日益嚴格的環保限制情況下來開發技術工藝的。在實際製革中，“課本上的規則”總要通過實際需要與技術上的獨創性加以修改，這一原則對所有類型皮革都是適用的。

成革的外觀主要是顏色與表面紋理結構是按照當時的時尚決定的，因此整理塗飾操作變化較快以適應市場要求。不過即使是歷史上製革的早期，隨著化學品的應用、生產技術的採用與改進機器設備，發生的變化也不少。目前變化較大的除了客戶需求外，還有皮革規格、政府立法與環保的要求，因此生產工藝還要不斷改革。

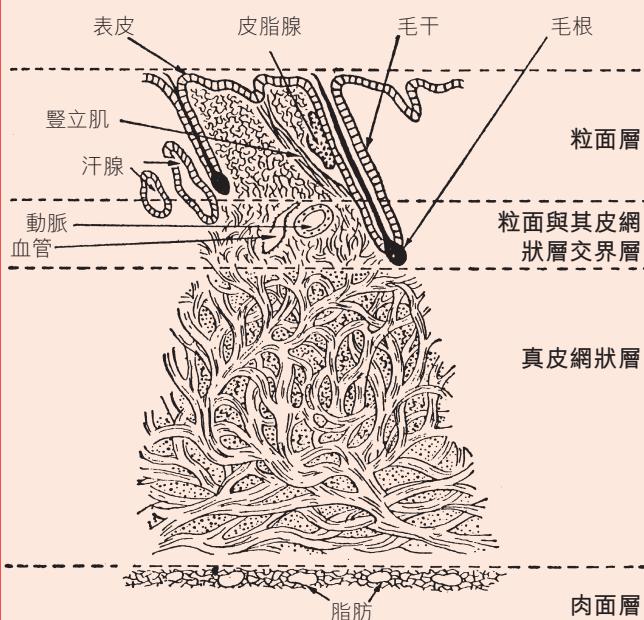
在九個部分的章節中，以製革技術工藝為主題。不過另外還有許多有關問題需要探討，因而以所附圖文說明的方式介紹。如果正文中提到的某一論題是在其他部分章節中有詳細論述，則在該正文中會附註所參照的章節。

最後必須講明：應用於製革的工藝技術一定要根據現有原料皮的特征以及適應用戶最終用途來決定。因此本材料僅能提供對製革基本要點的概述，以作為行業各級機構新參加工作人員的入門介紹。

狀況、飼料種類、牧養季節與時間長短、性別以及年齡而有相當大的差別。即使同一張皮上結構也有差異，例如皮心(臀部)較厚而且纖維結構編織較密，而腹肷部則較薄而不緊密並較易伸展開。大牛皮所含天然脂肪少，而其含量又按照飼養不同而異。綿羊與豬皮內所含天然脂可高達皮重的百分之三十，而且在脫去脂後會使結構內留下削弱強度的空檔。

贊助商



圖文說明1**皮張的橫截面**

皮張截面由三個主要層組成：粒面、真皮網狀層與肉面。

引自：J.H.Sharphouse:皮革技術人員手冊。

說明2**製革用原料皮的買賣**

製革廠除如本文所述購買防腐處理的原料皮外，目前愈來愈有轉向購買半加工處理皮張的做法。最通常的原料是呈藍濕皮(鉻鞣皮)(見第四部分)與坯革(塗飾前乾燥狀態)(見第八部分)的狀態形式。有些皮革作為原料出售已呈部分植鞣與乾燥(植鞣坯革)(見第四部分)狀態。綿羊皮可以加工到浸酸皮狀態(見第四部分)時出售。還有的皮張處於其他狀態下出售，有些皮往往已部分鞣制或進行了穩定其性質的處理，可在未來進一步加工成革。

對皮張的防腐處理

活著動物的皮是具有抗腐性的，但隨著屠宰而立即停止，馬上就會發生細菌侵襲或皮上物質的分解。因此在理想條件下，剝下的皮應直接進行防腐處理。

較長時間防腐：鹽濕皮與干板皮

由於細菌隨溫度升高而活躍，最理想的條件是用涼水噴灑使皮張降溫，然後用鹽濕法防腐處理，即是將皮醃上鹽並堆垛存放。鹽吸收皮內水分形成少量鹽漬水充走，形成皮上部分呈干態。鹽量越多，形成皮內水分流失越多，從而抑止細菌活動，也就防止皮張受細菌侵害。

另一種優質防腐技術是使皮張在濃鹽水液中流轉，此法需專用設備，但在美國盛行，稱為鹽水漬法。

但在許多場合屠宰後只是將皮張簡單用水沖去血污後立即用鹽醃，也可能立即由收皮商人取走在別處用鹽醃並分檔分級。宰後拖延防腐處理增加了皮張腐爛損傷的危險，特別是有價值但又易損的粒面。

另有一種防腐法，通過於不易供應鹽的熱帶國家，將皮張在框架上撐開並陰干，稱之為晾干。由於皮內缺水分抑制了細菌，皮張可長期保存而不壞。如果皮直接曬乾而且乾燥過快，皮內蛋白質起化學變化，以致製成的革既薄又硬。如晾幹過慢，會發生皮質部分分解，既使外表生成小凹斑，又使皮革不牢固。晾干法的皮質量比鹽醃法差。

短期防腐與對生皮防腐處理

由於鹽造成污水的環境問題，目前正設法採用短期防腐法，主要是直接對鮮皮應用冰來冷卻。其他技術還包括應用殺菌劑，用含殺菌劑的冰處理皮張，冷空氣冷卻與冷凍法運皮以及用幅射法殺菌等。但為了保持原料皮質量，所有上述防腐法都還需要製革廠用良好存放生皮條件來支撐。

合理化建議包括製革廠與大的屠宰場合作以減少防腐處理與運輸的開支，還可以防止由於生皮皮質惡化造成的損失。某些情況下可直接將剝皮生產線上的皮直接運到製革廠立即用鹽水漬或在廠內加工成藍濕皮，採用這些方法後，由剝皮到生皮防腐或加工處理之間時間的耽擱可以減少到不到一小時。

製革的基本原料

製革所用基本原料是皮張，它是肉類行業的副產品。以下幾個要素可降低其質量：

動物的牧養

對動物的不良牧養會使活著的動物皮上有不少傷殘。餵養不良、疾病、感染、糞結、烙印標記、刮破、抓傷與擦傷都會減少皮張潛在質量與裁切率。如果皮革帶有這些傷殘，在市場需求與出路方面都會受到影響。

動物運輸與宰前管理

皮張的傷殘如抓擦或碰傷也有可能是運到屠宰場途中不良條件造成。有的皮革上可以發現有變退色與血筋痕，這大多是宰前動物之間擠壓造成皮張上血量增加所致。

動物屠宰

屠宰程序中動物的肢體是後腿掛起並用刀從喉頭切開放血的，這一操作使肉與皮的色澤有所改善，並且也迅速去除動物身上易於腐爛的物質。然後按照皮上確切部位描刀剖開以有助於將皮從肢體上剝下，同時又保持均勻的皮外形。剝皮法用手工與機器都有。小皮用機器剝皮由於用力過度易造成皮上的剝皮傷，而手工剝皮需要在皮上側面割開以便於將皮與肉和油脂分開。剝皮傷可以包括過深的描刀傷與削去真皮的淺描刀傷，在肉面特別顯著，甚至皮的邊緣造成小洞。剝皮傷太深會使最後成革可利用的厚度減少並嚴重影響革的價值。

第二部分

鞣前準備工作 (1)

浸水工序

製革的頭道工序是對皮張進行浸水，其目的在於：

- 使皮張蛋白質結構重新吸水以恢復其防腐處理前的狀態。
- 去除皮張上的鹽及糞血等污物。

浸水時間因皮張防腐處理狀況而異，鹽濕皮只要數小時，而某些晾干皮要數天。為防止浸水中皮一張發生腐爛，可使用殺菌劑，而利用洗滌潤濕劑、鹼與精選的酶製劑（見圖文說明4）可加速浸水過程。

脫毛與浸灰工序

溶毛法

在皮張處於鹼性條件下時，所使用的化學品硫化鈉與氫硫化鈉可以分解角蛋白（毛的主要成分）。而在有控制條件下，皮張的主要結構膠原保持完好無損，因此就有可能安全地將皮上的毛除去，而不致于引起較敏感的粒面層遭受損壞。

如果皮上的毛毫無商業價值用途，可以將脫毛與浸灰工序合在一起進行。在皮張處於轉鼓浴水中轉動時，加進硫化鈉與氫硫化鈉，隨後用石灰作為鹼性物來源進行處理。皮上的毛很容易地分解於溶液中，通常稱之為毀毛法。

回收有價值的毛與羊毛

如果皮張上的毛具有價值（如綿羊皮的羊毛與供制刷子用的豬皮上的鬃毛），則脫毛與浸灰就分開進行。

在此情況下，在皮張的肉面塗上硫化鈉與石灰調制的鹼性漿液以去除皮上的毛。硫化鈉溶液滲透皮張結構到達毛根與表皮部位，使之分解，而留下完好無損的毛干。然後可以用手工或機器撥毛，再將毛洗淨、乾燥並出售。此時再對皮張進行浸灰並用化學方法去除皮上的小毛。

保毛法

為了減少三廢的環保原因，也可以用一種脫毛與浸灰相結合的工藝以代替簡單的溶毛法，使從皮上去除的毛大部分保持完好無損。這種工藝實施的方法多少與溶毛法有點相似，但首先用化學劑料對毛作鹼預處理以起到保護毛干的作用，然後通過浸灰脫毛工藝做到只讓毛根消解，而脫下來毛進入溶液中，通過改裝的轉鼓或生皮加工器上的特殊過濾裝置使毛過濾出來，所回收的毛中一部分已消解或纏在一起並且無多大價值，可以與其他有機物一起堆肥，當然目前正在設法使其成為能增值的有用物質。

贊助商

圖文說明3

用於濕加工的容器

為了使皮張加工良好，應使水、化學品、皮張之間有均勻接觸。有如圖的幾種容器供選用：



池槽：有時也用於皮革加工。



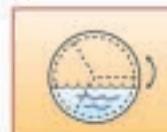
劃槽：供大皮與易受損傷的小皮作為轉動加工用。



轉鼓：皮革加工的主要容器。



生皮加工器(螺旋轉鼓)：也用於加工皮張。



三分漏轉鼓往往與轉鼓在染色與加脂工序中一起使用（見第七部分）。

浸灰工藝

浸灰對所生產的皮革的品質有決定性影響。最廣泛應用的浸灰劑是消石灰，因為只有它最易溶於水。石灰的用量往往比較大，這樣溶液內才能保持飽和的溶液，使溶液一直保持其鹼度。

浸灰可以達到以下幾個作用：

- 皮張產生鹼膨脹，以打開膠原纖維結構，並調節皮張使之處於可接受鞣制時所用化學品的狀態。
- 使處於膠原結構內部的未成為纖維結構的蛋白質、絡合的糖類以及其他結合於皮層內的物質消解。在鞣制前不去除這些物質，就會使最後的成革硬化。同時纖維結構內的天然油脂有一部分水解，有利於這些油脂的去除。

在浸灰過程中皮上的浮肉也變得膨脹，有利於以後階段在去肉操作（見第三部分）中將其去除。

添加硫鈉與氫硫化鈉通常是浸灰工藝的一部分。硫化鈉與水結合產生氫硫化鈉與氫氧化鈉（苛性鈉），前者如前所述可以去除表皮層與毛，後者使溶液更具鹼性並使浸灰過程加快。

通常浸灰時鹼性作用較少或浸灰時間較短時，最終的成革品質就愈硬。浸灰時間較長或鹼性作用較強，則皮革更柔軟與有彈性。

實施浸灰工藝時，可在池槽或劃槽中用化學品處理皮張，但通常是使用轉鼓。使用何種容器部分地取決於所浸灰的皮張類型而定。通常浸灰時操作一天即可，但時間長短取決於皮張的類型與所需製成皮革類型而定。

第三部分

鞣前準備工作 (2)

去肉操作

脫毛與浸灰工藝完畢後，皮張進行水洗，然後從加工器內取出，大皮往往為了易於操作而沿背脊線剪切成兩張半張皮，但正常情況仍保持整張完整。

此時的皮張仍處於鹹膨脹狀態並且很滑手，易於利用一台去肉機將從皮張剝下來時起仍殘留在皮肉面的浮肉與皮下組織刮去。這一操作使皮張上不屬於膠原蛋白質的部分清除干淨，既更便於對厚皮進行剖層。片皮也更好為鞣制工藝做好準備。



去肉

灰皮去肉不僅從粒面層壓出皮上殘渣與污物，還使整張皮普遍鬆散。但是去肉也可以在動物皮剝下之後與防腐處理之前的階段里進行或在浸水後與浸灰脫毛之前實施。對於皮張內天然油脂含量特別多的豬皮與綿羊皮來說，需要用機械方法去除其油脂，因而去肉工序特別重要。在此情況下，甚至可以在浸酸皮狀態(見第四部分)下進行去肉。



片皮

片皮操縱

片皮即剖層的目的在於調整皮張的厚度，原因在於所需厚度與原料皮厚度不一致，或是每批皮各張厚度不一致，或是同一張皮上在皮心與肩頸腹部之間厚度差別較大。處於浸灰後階段就可以進行灰皮片皮。將皮張送入片皮機，運動的帶刀就可以將皮剖開成二層，頭層皮就是所需厚度的皮張。

頭層皮是皮張最重要部分，而下面一層通常稱之為肉面剖層皮，其厚度在各部位是不均勻的，可利用於分開另行加工以製成質量較次的工業用手套革、鞋襪里革、反絨革與貼膜革。片皮還引起頭層皮結構的鬆散，以致面積增大，另外，皮張片薄後在後續工序中所用的化學品會更易滲透，這不僅可縮短加工處理時間，還會減少化學品用量與三廢的量。

但皮張的片皮往往不在灰皮狀態進行而是放到鞣後實施。藍濕皮片皮的精確性要高一些。

在加工用作書封革與油鞣革(鹿皮)的綿羊皮時，片皮還可以在浸酸皮狀態下進行。某些時候，一些牛皮革在處於坯革狀態時為了調整到所需成革的厚度，還需在進行整理塗飾前進行干皮片皮。

脫灰與軟化

這兩工序往往在脫毛浸灰工序之後一起進行。

為了消除皮張的鹹膨脹狀態，必須進行脫灰，它還可溫和地將皮張內纖維結構之間的殘余蛋白質進一步清除，否則這些膠性物質就會在皮張進行乾燥時將纖維結構膠著

說明4：

製造業中對●的應用

酶在製造業中的用途具有巨大潛力，因為它可以對一些非常具體規定的有機組分進行認定並實施消解與起限制或改性的作用。有了它，原來化學處理加工就從原來的困難與無效用狀態變為能有效利用能源、對物質起生物化學作用而又能儘量減少對環境有影響的狀態。

酶又在皮革製造加工中確立了其用途。它通過對皮張內非結構性的填塞於纖維之間的蛋白質進行消解來幫助浸水、浸灰而主要是軟化等工序的實施。它對皮張的其他用途還包括使皮內脂肪細胞裂解以去除皮內油脂。最近又應用於清除鉻鞣革粒面層內未鞣制的組分以使膠原纖維鬆散與得革面積加大以及在動物屠宰前對動物毛層包蓋的糞塊進行分解。目前應用的焦點集中于在脫毛中的使用。

在一起並使製成的革變硬。它還是皮張從強鹹性(高pH)浸灰狀態轉變為酸性(低pH)狀態過程的一部分。常用於此工藝的化學品是硫酸銨，不過為了減少廢水中含氮的量，許多製革廠改用了二氧化碳。

軟化是一種使用酶製劑的清除皮張內殘余物質的溫和清潔作用形式並有助於皮張的纖維鬆散，從而使製成的革更柔軟。有一些胰蛋白酶或細菌蛋白酶的專用酶製劑(見圖文說明4)在脫灰狀態的pH水平時能起最好作用並可用以清除降解的殘余蛋白質。

常規的做法是使對皮張的脫灰與軟化要透徹進行，但有時往往使脫灰軟化限於皮張的外層，以致使成革很硬。

有時在脫灰與軟化後還用手工或機械操作清理皮張粒面，稱之為推濟淨面，用以清除皮上的殘余毛根、色素與殘余蛋白質，使粒面非常干淨。

脫脂

在加工處理皮內天然油脂多的皮張如綿羊皮與豬皮時，有必要盡多地從皮內去除更多油脂。多階段去肉(如剝皮後鮮皮去肉、浸水皮去肉與灰皮去肉)與在浸水、浸灰、脫灰與軟化時使用的洗滌劑類化學品有助於去除油脂。就在最近已經採用專用的酶於這些工序中以分解皮內脂肪細胞膜，從而也有助於油脂的去除。

在浸酸工序(見第四部分)之後，在加工非常多油脂的皮張過程中，可以在溶液中加石蠟油後轉動轉鼓處理皮張以使半固體的脂軟化，再用洗滌劑使油脂乳化於水。由於造成廢水污染，此操作是難於實施的，因而更通用的是水液脫脂。做法是利用部分鞣制法(見第四與第五部分)提高皮的收縮溫度，以使攝氏45度的溫水即可用來使脂溶解，再用乳化劑很易於使其分散，然後從皮上將其洗淨。

贊助商

ROTTA

第四部分

鞣制 (1)

鞣木 劑的目的在於更改皮張膠原的化學結構使之具有抗腐爛與對熱與濕條件下穩定性不變的性能。常用的鞣劑有許多種，根據達到各種不同皮革的質量要求的目的，可以單獨使用，也可以幾種結合使用(見圖文說明5)。

浸酸工序

皮張在脫灰與軟化之後呈中等鹼性(約pH8.5),但差不多所有鞣制法需要皮張處於中等酸性狀態。如果達不到這種狀態，就會使鞣劑很快在皮張表面固定，從而造成革的生心。不過，不同的鞣法所需的pH或酸度的水平也不一樣。

因此需將皮張在鞣前進行浸酸工序的預處理，通常使用硫酸與甲酸，以保證以後進行有控制的鞣制。此時還需要浸酸液中加食鹽以防止皮張的酸膨脹。

浸酸通常在轉鼓中進行，但需帶毛的綿羊皮或裘皮則放在割槽中處理以防止毛的氈化。如果綿羊皮使用非常酸性的浸酸法，其浸酸皮可以防腐保存很長一段時期，因而浸酸綿羊皮有時可以出售。

鉻鞣

鉻鞣劑的主要成分是硫酸鉻並以不同的鹽基度供應。鉻鹽的鹼性越大，它更能快速與皮膠原結合，而它在鞣制結束前對皮的滲透程度越小。也就是說鹽基度越大，製成的革越膨松與柔軟。為此，在鞣制操作中可以對鉻鞣劑進行隱匿，隱匿劑是其他化學品，通常是有機酸鹽如甲酸鹽，這樣即可製成更輕軟的革，在鞣制中化學反應性要慢一些。

同時，皮張愈具酸性，鉻與膠原間的反應也就慢些，鉻在固定之前滲透進皮層纖維結構也就更深些。但在鉻深入纖維結構(這通常是酸性條件與隱匿作用的結果)後，可以有控制地添加中等鹼度的鹼性劑使鞣制系統的酸性要少一些，這就增加了鉻化合物與膠原羧基間的反應，使鉻固定下來。製成的革稱之為藍濕皮，呈淺藍色，可抗腐爛，收縮溫度達攝氏100底，而且具有多種用途。

從開始脫灰一直到鞣制結束為止化學處理過程的時間長度通常為十五小時左右。

植鞣

植物鞣劑是大樹與樹叢的木材、樹皮、樹葉與果實粉碎之後用水洗提萃取而得的栲膠。不同的栲膠有不同的來

圖文說明5

各種不同鞣制方法的通常性能

鞣制法	通常性能
鉻鞣	多種用途皮革。鞣成的皮青綠色、較薄，如乾燥後不再加工時呈硬性。收縮溫度高(這對構制鞋靴成型是緊要的)，染色性能好。不易於吸水。
植鞣	顏色從米色直至深棕色，但隨著老化而加深。收縮溫度約為攝氏85度。具有良好的成型後不變形與耐汗的性能，皮革有吸水性，但在乾燥時有溫暖與天然的手感。
合成鞣劑鞣	與植鞣法類似，但皮較薄些並且顏色淺。在老化時顏色不會加深，但染色性能差。
鱈魚油鞣	綿羊皮以及某些野生動物皮(如鹿皮)製造油鞣革(鹿皮)，其特點為黃色、很柔軟，有彈性，吸水性很強，收縮溫度攝氏50度。
戊二醛鞣	呈淡黃、淺棕以至本色顏色。收縮溫度攝氏75底。成型後極易變型，但耐汗性極好。主要用於實施鞣制工藝合理化的一部份進行預鞣或製成“白濕皮”。
銑鞣與鋯鞣	極少使用，目前只用於製造專門用途的白色革。可能較薄與硬。收縮溫度為攝氏65至85度。

源，因而每種類型植物鞣質有其獨特品質，這也使製成的革在顏色、膨脹度、緊密度與硬實度方面有所差異。我們也可對栲膠進行化學改性，通常是亞硫酸化，以增加鞣質的溶解度並使革的顏色淺一些。

通常為使皮革具有所需性能常將幾種栲膠混在一起使用。最常用的栲膠是荊樹皮，其次是堅木與栗木，當然還有許多別的種類可用。

栲膠溶液具有膠體性質，含有不同大小粒子的鞣質。小一點的分子群對皮張的滲透要快些並能促使較大的粒子分散。小粒子分子群鞣性弱，使成革較薄，而大粒子儘管滲透慢，卻使革更豐滿結實。

植鞣是對鞋底革鞣制的常用方法。過去的鞣法是將皮張在有稀釋栲膠液的吊鞣池中懸掛，逐步增加溶液的濃度直至鞣制完畢為止。這種傳統做法竟要花費一年的時間。目前應用的技術可使時間縮短到約十天。但鞣制類似這樣的皮革如用鼓鞣法還可大大縮短時間。

用於鞋面革與鞋里革的皮革可以通常用合成鞣劑預鞣，然後放在轉鼓的栲膠液內，利用轉動轉鼓進行鞣制直至栲膠滲入膠原並固定為止。如用薄的皮張，可只花較少的八小時。

贊助商

BASF

第五部分

鞣制 (2)

特殊加工處理皮張用的預鞣

皮張除了可以用第四部分所述的主要鞣制技術外，還可以在浸酸後利用較少量的淺色鞣劑進行預鞣或使皮質穩定化。這些劑料通常是改性戊二醛，但也可以包括多磷酸鹽，某種形式的矽以及特種合成鞣劑與樹脂，其目的在於提高纖維結構的收縮溫度，使之足以在鞣制前將皮張削勻到精確的厚度並使皮張具有中等程度的抗腐爛性。這種預鞣的皮張常稱為白濕皮。

這一預處理所提供的皮張不呈現強烈的特性，因而它可以利用任何方式使用合成鞣劑或植鞣劑以及一些助劑的結合鞣以使皮革具有一些非常特殊的性能（第七部分的圖文說明8）。牛皮、羊皮及其他類型的優質皮張可利用此技術加工處理，但其主要出路還在於作為無鉻皮革用於汽車裝璜。不過，這一技術也可用於製造全鉻鞣革與植鞣革。這一合理化技術促進化學品的更好利用與固體廢物利用有更廣闊出路，開創了相當符合環保利益的道路（見圖文說明6）。

擠水、鉻革（藍濕皮）片皮與削勻

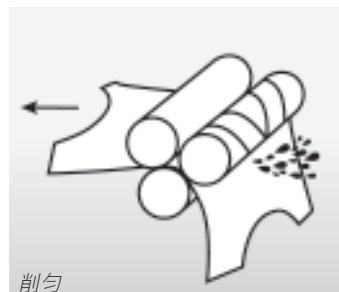
在鞣制與部分鞣制後將皮革從加工容器中取出，利用擠水操作從皮張上擠去多餘的水分。擠水通常是一種通過式的擠壓操作，但對於小的皮張與帶毛綿羊皮來說可以使用一種自旋轉的摔干法。然後將仍然潮濕的皮張進行檢驗、分檔並按其可能達到的厚度與質量暫定其檔次。

在灰皮階段（第三部分）往往省掉片皮工藝以使皮張處於最大程度的厚度狀態，從而在鞣制後階段則具有多方面適用的性能。在此經過挑選分檔情況下，對藍濕皮狀態的革進行片皮，所片得的頭層即粒面層皮在整張上只有極小的厚度差異。隨後所片得頭層皮的厚度再次通過一種精密的稱之為削勻的操作稍加削減，也就是利用裝在一根轉動軸上的非常鋒利螺旋刀的操動削薄皮革的裡面一側。

通過這樣削里使粒面頭層皮的厚度非常均勻，精密度達到允差0.1毫米。但如果是鞣制好的薄型小皮張，往往不用片皮而直接削勻。此時的皮張可準備染色復鞣與加油軟化的加工處理。



擠水



削勻

圖文說明6

加工工藝的控制、環境保護與可持續發展

工藝控制

加工工藝的持續一致的達到皮革均勻一致性的關鍵，其主要控制要素是：溫度、酸堿度（pH）、所用化學品量、加工工藝中用水量或溶液的液比、機械操作以及處理時間。對以上要點的重視保證對化學品的最有效利用，但皮張對化學品的吸收又受到皮張本身條件的限制。水溫超過攝氏38度就損害皮張，而在浸灰與脫毛時高度堿性條件（pH12.4）又使溫度不得超過攝氏29度。與此類似的是：在浸酸、鞣制與皮革加工的其他領域都有溫度的限制。

清潔工藝

溶毛法正在為保毛法所替代。後者可使脫下來的毛成為密集的固體廢物進行處理，用作堆肥或作為新的原材料，從而使其不進入污水進行處理。

新型酶製劑的應用可使反應加快並減少所使用的化學品量。原來在脫灰時傳統使用銨鹽所產生的環境問題由於改用二氧化碳而得到克服。原來那些比較易於生物降解的化學品現在找到了更多的用途。由於使用不用鹽的其他防腐處理方法、浸酸液的循環再用以及使用了一些已去除中性鹽成分的化學品，廢水內各種鹽類的含量水平也已降低。溶劑差不多均已為水基系統劑料替代，特別在塗飾工序中。由於應用控制用水法、清潔工藝與循環回用等方法，節約了相當數量的水，有些化學品實施了回收使和也減少了浪費。鉻鞣治水可以循環用於下一次鞣浴中以利用殘余鉻劑料。相類似的是，現在已能做到循環回用浸灰液於下一批皮張，並且通過膜濾法的進展，可將此種回用措施應用於其他領域。物料的再生利用也成為可能，殘余鉻鞣料可將其沉淀，然後加工成為新的鞣料。

環境保護

對處理製革污水來說，現在已經建立了物理、化學與生物等各種處理系統，其餘的問題也正在密切注意解決。未來的目標是要使廢物處理成為一個閉合的回路，在這個回路中甚至於從污水處理廠出來的水也完全回用於製革加工處理。毛與未鞣的碎皮屑包括預鞣皮的削勻屑與污水處理產生的污泥殘渣目前應用於有商業價值的堆肥。這樣的利用也擴展到處於使用壽命終端的皮革製品上，並且也促使無鉻皮革的開發。至於鉻鞣皮與植鞣皮的修邊屑與削勻屑正在轉變為再生革與一些水解物。對固體廢物的氣化與熱解也在試行，所釋放的能源可用於發電，至於固體廢物中所含化學物質如鉻，可以從殘渣灰分中重新處理提煉，也可以包於熔渣中作為建築材料中的骨料或填土深埋。

對最佳可用技術工藝（BAT）的利用正在使製革向著可持續發展的目標前進（可參見第六部分的圖文說明7）。

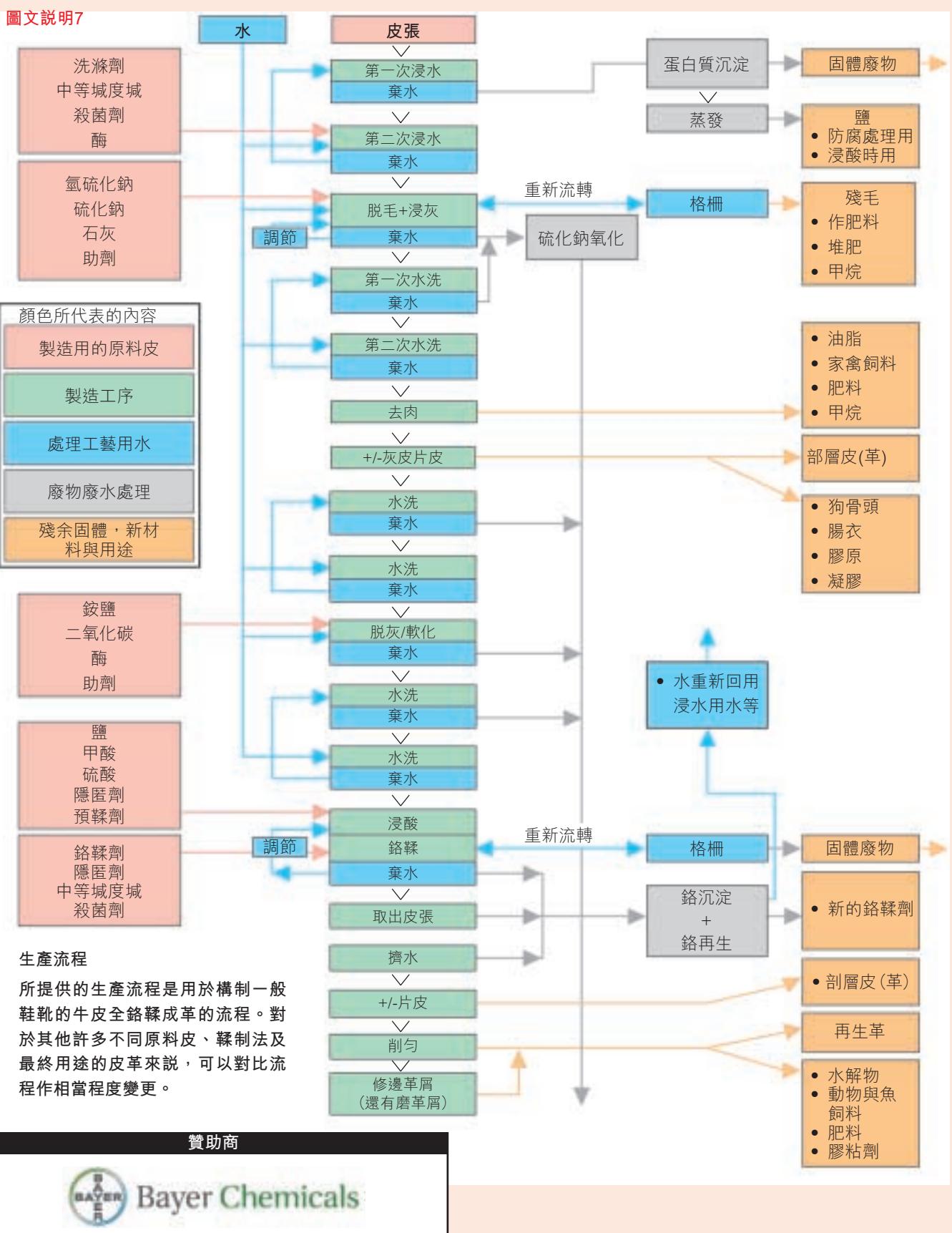
贊助商



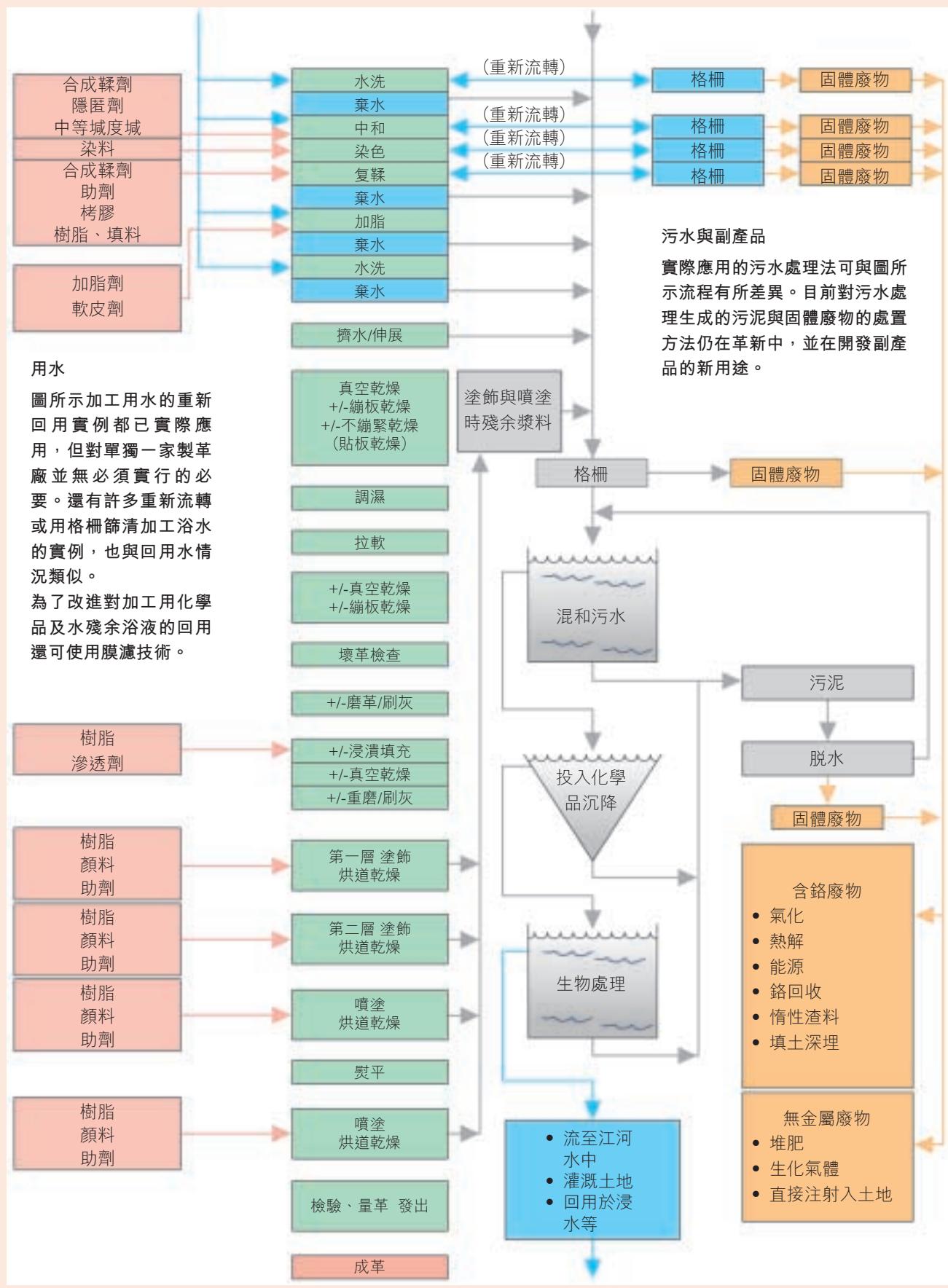
第六部分

生產流程與所用化學料

圖文說明7



圖文說明7(續)



第七部分

复鞣、染色與加油軟化

要 在鞣制操作中就使皮革具有其最後用途的恰當確切的性能是不易做到的。這對鉻鞣革來說，特別如此。因此通常的做法是進一步對削勻皮進行濕加工處理以使皮革的性能得到開發。

中和

這一處理使皮革為染色、复鞣與加油軟化作為準備。這一加工程序往往有些複雜，在其第一階段，為皮革加進中等鹼度的鹼以減少皮革的中等酸度(pH)，其目的在於在以後的工序中反應活性的化學品與劑料得以深入滲透入皮纖維結構內。而利用如甲酸鹽這樣的隱匿劑以及稱之為輔助性合成鞣劑的低分子量太小的專業生產化學品也可以使皮革的反應活性改進提高。

染色工藝

染料有許多類型，但最常用的是陰離子性染料。酸性染料與直接染料用於滲透、表面染色與經選擇的堅牢度性能，而1:2預金屬鉻合染料主要提高耐光堅牢度。

所有以上這些種類的染料可以包括整個染色的系列顏色，從而使製革人員得以按照皮革小樣精確地仿制同樣顏色的革。染色時可以用預溶解或干粉的形式將染料加進加工容器中。染色工藝可以在經過中和的皮革上進行，也可以在皮革進行適當的复鞣之後進行。染色中可以按照所需顏我的飽和度或染料滲透入皮革的染透度來將染料分成數次加進。染料通常由酸化或使用專用的固色劑來固定的。有時在染料中也加進一些專用顏料，主要是用於黑色革或白色革。

至於對帶毛綿羊皮與毛皮的染色則另有專用的染料供應。

复鞣工藝

使用經過精選的劑料應用於經中和的皮革使之結合到皮革之中並使皮革結構進行改性。通常用的這種劑料是植鞣劑、合成鞣劑、丙烯酸樹脂以及填料。這些劑料都能為最終成革提供非常特定的具體性能，而且通常是幾種不同的复鞣劑結合在一起使用。這些劑料相結合的效應可以使皮革手感更柔軟與豐滿(特別在較空松的肚檔部位)，以使皮革厚度豐滿度齊整，也提高了耐磨革性能。复鞣劑還可以選擇性地填充粒面層與網狀層接壤處以改進皮革的粒面皮紋與緊密程度。用了复鞣劑，可以改變原來鉻鞣革淺藍色的特征，還可使整個粒面均勻一致，便於以後進行整飾。

皮革加油軟化

有多種化學品可用以對皮纖維進行加脂油調并使皮質軟化，可用以防止在乾燥時皮革纖維粘結一起造成硬化。

加脂工藝

加脂劑是一種經過化學處理的油，在水中會乳化以滲

入皮內對皮層纖維結構進行潤滑。滲透愈深入，製成的革愈柔軟，但由此也有更大的粗面(粒面皮紋不細緻)的傾向。不過，上述製革性能主要取決所使用加脂劑的原料油品質而定(如合成油、魚油、植物油、動物油、牛油，甚至其他動物脂)。這些原料油的化學處理常見的是礦化或亞硫酸化；可使加脂劑有良好的自乳化性。

如果所進行的鉻鞣使皮革已經處於柔軟與有彈性狀態，它在加脂時所用加脂劑的量就不需要象用於較硬實的鉻鞣革那麼多。至於植鞣革用的加油劑料與鉻革相比就更少了。

用聚合物使皮柔軟化

高分子量水溶性丙烯酸聚合物經過改性可以用以使皮柔軟化。它經過化學處理提高活性，可以膠原相結合，使皮具有良好的耐光堅牢度、耐熱性以及其他更好的物理性能。在實際應用中，它往往與減少了用量的加脂劑結合使用。

提高防水性

具有長分子側鏈的改性丙烯酸聚合物對於經過適當制備的皮革可以起軟皮作用并使皮具有防水性能。這種聚合物在制備時往往在其結構中摻入矽酮油，但在謹慎控制的條件下可以形成水乳液並能深入滲透皮層結構。皮張進行酸化時使乳液的活性暫時抑制，而使皮革防水性具體實現的方法則是利用鉻固定。

皮革的其他特殊效應與加工工藝的調整

還可以在复鞣染色加油軟化階段使皮革具有其他特殊效應的性能。例如供重型步行靴用的鞋面革在加工時可將熱的蜡與脂加進轉鼓旋轉以使其滲入皮革。有些革可以達到整個皮層截面完全染透，也可以在染色時達到雙色效應。如果將染色的皮革處理到乾燥狀態，進行挑揀分檔，可以回濕并重新染色，有可能達到非常均勻的染色。

上面所述四大工序的次序也可以變動。加脂可在复鞣中或复鞣前進行。有時中和與染色在同一浴中做，還可以包括复鞣劑一起加進。這幾道工序都分別用自己的浴水，也可使用幾道工序，各自添加多種不同性質作用的化學科。

圖文說明8

對預鞣皮張進行加工

在對預鞣皮張削勻至所需厚度之後(見第五部分)可以對其用結合鞣工藝來完成鞣制，這一工藝內還可包括染色與皮的柔軟化。如預鞣的革(即白濕皮)要製成無鉻汽車裝璜革，往往使用高用量的專用合成鞣劑與丙烯酸樹脂，還加進栲膠植鞣料、加脂劑及高分子聚合物軟皮劑。整個結合鞣中化學品總量相當大，但由於皮張結構相對較薄而使化學品快速滲透，加工處理時間比一般鞣制時要短。

加工中植鞣栲膠用量大而其他化學成分用量少時，生成的革會具有典型植鞣革特征。

如將預鞣革快速鉻鞣可製成全鉻鞣革，後面隨之進行傳統复鞣與皮軟化。

贊助商



ZSCHIMMER & SCHWARZ

第八部分

乾燥與塗飾前預整理操作

在 复鞣染色與皮柔軟化工藝之後，將皮革從加工容器內取出，堆垛或搭馬以防止皮皺折並使皮上的水滴下並排出。為了做好乾燥工序的準備，用機械方法去除皮上多餘的水分。較厚的大皮有時進行擠水操作（見第五部分）以擠去水分，小皮有時用離心機脫水。隨之進行皮的伸展，該操作是在機器的旋轉輶上裝有純的螺旋角形的刀片，對濕的皮革起伸展作用以去除皺折紋。

但最常用的方法都是用擠水伸展聯合機進行輕度擠水並實施伸展。



皮革的乾燥

對皮革進行乾燥所使用的技術以及有關的機械操作，需與使用於早先濕加工階段的技術相和諧適應以製成得到良好平衡的革。對乾燥操作，應考慮以下幾個主要因素：

- 乾燥速度過快會使皮革較硬，較慢則皮革更柔軟與柔和。
- 在乾燥中對皮革施加的繩緊張力愈大，皮革越硬實。
- 在乾燥前或乾燥中皮革受壓而壓緊的力愈大，皮革越硬實。
- 乾燥條件愈溫和愈能有助於改進粒面紋細緻緊密性。
- 在乾燥中對皮革保持張緊可以提高得革率。

掛晾乾燥

這種乾燥是無張緊繩力的懸掛方式，乾燥速度緩慢，可使皮革非常柔軟與粒紋緊密，但得革面積大為降低。



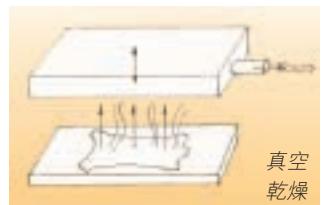
繩板乾燥

如果製成的革需要硬一些並有使所成的型得以保持不變則可在張力繩開條件下進行乾燥。做法可以是利用夾子將皮革四週邊角拉伸固定於一隻金屬絲框架上，稱之為繩板，並放入烘間內。繩的越開與乾燥愈快，則皮革越硬實。

真空乾燥

將皮革粒面朝下放在一塊光滑齊平加了熱的不銹鋼板上，再以一隻機械性的罩蓋在上以形成對空氣密封的性能，下面使和真空泵以減少空氣壓力，促使水分迅速沸化，從而在降低溫度情況下水分蒸發到外面。

用這種乾燥法生產的皮革面平整光滑。不過，最好真空乾燥溫度較低（攝氏45度），否則皮革會很硬很薄。因此正當的做法是用真空法部分對皮進行乾燥，然後再用不繩開方式掛晾乾燥或輕度繩板乾燥以完成整個乾燥過程。



貼板乾燥

有一種方法用於某些質量差的牛皮比較成功，名為貼板乾燥。在皮革粒面塗一層膠粘劑料並貼在玻璃板上，利用粘性托住皮革，然後利用玻璃下裝置進行乾燥，利用裝置烘箱溫度與濕度的調節來謹慎控制乾燥的速度，待皮革烘干後，它自然會從玻璃板框上剝離開來。

調濕與拉軟

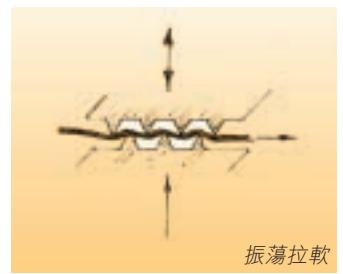
皮革進行乾燥後常放置一至兩天以達到均衡。在這一段“陳化”期間纖維結構得到鬆散，遊離的水分與油脂在皮內遷移。所用加脂劑與軟皮劑的性能對於它們在乾燥時與陳化期間遷移的程度是有相當大影響的。

乾燥工藝促使皮結構聚集一起，形成了纖維的粘結，因此差不多所有類型皮革都需一道機械性柔軟化工序。先將皮革輕微回潮，通常是噴些水，然後堆垛放置以便讓水分透過皮層以達到均衡。這一操作稱為調濕，通常是增加皮革含水量以達到25-30%，以便於機械軟化。

機械軟化操作的進行要利用一台拉軟機，以此來施加強烈的曲撓與伸展作用於皮革。這種曲撓使皮革纖維從粘結情況下鬆開，從而為最後成革提供所需柔軟度。

在進行拉軟操作時，革內所含水分起纖維潤滑劑的作用並有助於防止拉軟對皮革結構的損害。拉軟後進行一次慢速乾燥，可以繩開伸展進行，也可不必張緊繩開進行，往往利用真空乾燥機使皮革面光滑齊正，並使革含水量減至約16%。

在上述操作後通常要對皮革進行檢查並按照其粒面質量、柔軟度、顏色以及是否合乎客戶要求的規格分檔。這稱之為壞革挑選分檔，此時皮革即做好了塗飾工藝的準備。



贊助商

第九部分

皮革塗飾

對 皮革進行塗飾的目的在於增強其外表的美觀並為其在用作服裝、鞋靴、皮件或裝璜家具時提供高度粒面層的保護。

全粒面與修面革

如果粒面質量良好，可以直接在其表面塗上塗飾劑，這種塗飾有時可在進行真空乾燥以使粒面平整後進行。這類革稱之為全粒面，通常是很薄的塗層以使粒面原有天然特性不受遮蓋而完全顯露。

供鞋面革或汽車裝璜革用的牛皮如果粒面質量差一些往往先進行磨面以形成均勻性得到改進的表面并稱之為修面革。磨面是將皮革粒面貼靠在蓋有砂皮紙的旋轉軸筒上，該操作將粒面的頂層以及許多表面不平整處磨去，形成一平坦光滑面以便塗飾。

用刷灰機或吹風器將皮革表面由於磨面而生成的革塵革屑去除。

通常應用一種不著色的軟性丙烯酸樹脂于磨面的粒面上使其深入滲透于粒面層并填滿粒面與真皮網狀層交界處以改進粒紋的緊密細緻性，這一工藝稱之為浸漬填充。在乾燥後進行熨平與非常輕微重磨面，即形成均勻表面，可便於塗上厚的塗層。不過浸漬填充也用於改進全粒面革質量，只是塗飾層很薄。

正絨革是在粒面磨絨的，而反絨革則在肉面磨絨。砂皮紙的粗細在很大程度上決定纖維絨毛的長度與粗細。油鞣革(鹿皮)則接受一種類似的處理稱之為干磨，這種干磨也用於服裝革的肉面以進行軟化處理與清拭。

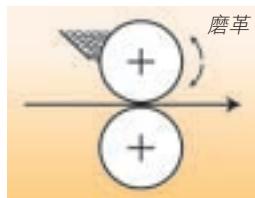
苯胺塗飾與顏料著色塗飾

許多類型皮革的整理塗飾技術相當簡單：反絨革與正絨革可以用特種染料液噴塗以配制出某種與底色相配的顏色并可再用抗水劑處理以防止水滴對絨面的滲透。如皮革表面紋理結構需要蜡狀感覺，可用油蜡與脂的摻合物處理使革面有特殊手感。至於鞋底革可以輥壓以壓緊皮纖維。

苯胺塗飾形成一層含有染料的透明塗層，染料是用以調整原來粒紋的色澤。這種塗飾旨在保持皮革的天然外觀以便能觀察到皮革原有粒紋，所以一般在塗飾配方中不使用顏料這種不溶性著色劑。

有些皮革儘管具有合理的優良質量但卻不完全適用這種透明塗飾，可以在塗飾配方中加進少量超細粒子的顏料。這種塗飾配方可部分遮蓋皮上少量傷殘，但仍保持表面天然外觀。稱之為半苯胺或有苯腰成分的塗飾。

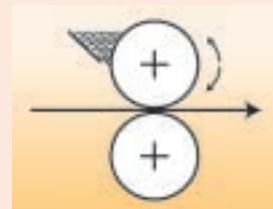
重塗飾通常應用於質量差的全粒面及修面革。所形成

**圖文說明9****塗飾的機械使用**

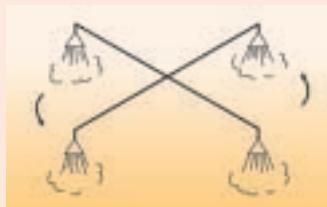
有時候塗飾劑是利用花費勞力的手工拭塗法塗到放置於平台桌上的皮革上。不過，差不多所有塗飾劑的應用都使用兩種類型的精密機器以達到精確的塗布。

輥印塗飾機

該機操作原理是將所施加的塗飾劑轉移到一根刻有花紋的輥筒，以便塗到皮革表面。用一根進料傳送帶，將皮送到彫花輥處，塗飾劑施加的量由刻紋深度與對刮刀位置的設定以及頂輥轉動的方向而定。至於塗飾所需的特殊效應如色彩漸變效應、粒紋突出處雙色效應與云彩效應等可用順向輥塗法取得(也可用噴塗法)。

**噴塗機**

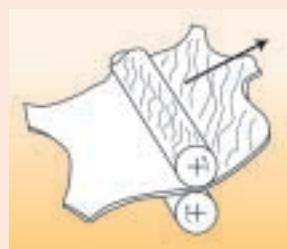
機上裝有一系列噴鎗，下面皮革在傳送，機上有微處理機裝置以保證只有在皮革放置於噴鎗範圍之下方，噴鎗才會操作。該系統在其旋轉臂上裝有4根、8根或12根噴鎗，也可能是任復式在直線上來回的2根或4根鎗。噴塗機的進料系統與機器的操縱控制器可以保證已有一個工藝過程可再度重複進行的性能。



輥塗與噴塗部是進料通過式系統，每塗飾階段的皮張均以通過一條有控制的烘道乾燥來完成作業。塗飾與乾燥操作也可合理化改進。往往流水線上不只是一台塗飾設備，而在乾燥烘道出口取皮處與推皮機相連接，便於堆垛。

熱輥熨壓與衝頭熨壓

熱輥熨壓是在塗飾過程中用以熨壓皮革粒面，所塗飾的熱塑性塗膜通過熨壓而軟化流動，從而在皮革粒面形成平整光滑的表面。衝頭熨壓則使用很大一塊加熱的板，已成為熨皮的一種備用技藝，缺點是熱輥熨壓是通過式，衝頭熨壓不具備通過式的優點。不管是光滑的熱輥也好，熨平的熱板也好，都可以換成雕紋的輥或板，此時許多系列花紋可以印壓到皮革粒面上。



的塗層主要是顏料與成膜粘合劑，因而遮蓋性良好。粘合劑粘住了顏料并使塗層與粒面層粘起來，從而提供保護層。

贊助商

圖文說明10

皮革的規格

對各種皮革來說有許多不同用途，而每種不同用途又要求具有其自己的規格。儘管對這些用途的規格已經制訂出許多買賣雙方同意的標準與規格上的限制，往往在個別的皮革製品廠家那裡又提出對其所需皮革額外的要求。這些額外要求大部分是符合所製造皮件的傳統價值觀的，包括所制皮件需達到的性能在內，但越來越多的是針對消費者或市場經營者所關切與需求所提出的新要求。

不過，現在的皮革正在日益增加它在製品中充當多種織物結構一部分的用途。例如在服裝方面皮革要與多種織物結合，要求皮革的顏色堅牢度與顏色不遷移性與織物一致，這種與其他材料的協同性對皮革性能又增加了新的要求。

在汽車行業，皮革現在是汽車裝璜方面基本用料了，而且與其他皮革代用品材料直接有競爭。在此情況下，汽車裝璜革的性能不僅首先要大大滿足與皮革有競爭性材料所提供的物理性能的要求，而且還要符合小汽車這種高檔產品買主的異乎尋常的要求，但這些高要求性能並不首先直接與汽車裝璜皮件的價值有關聯。

圖文說明11

塗飾工藝的變化

塗飾工藝技術總是要迅速變化的，想要使剛確立的塗飾技術普遍推廣化往往難免落後于時代。例如，時尚的速度以及激烈的競爭要求鞋面革更柔軟并著重于其粒面紋路結構與手感方面的性能。要使這種軟性與較厚的皮革既有厚的塗飾又不損害其皮紋緊密細緻性是不可能的。為使這種革具有高價值天然外觀而進行較薄塗飾，就要求皮革染色的精確度與染色的配色質量達到以前只有優質服裝革才達到的標準。但是，我們對一貫是厚塗飾的傳統鞋面革總是有原來標準的，現在要讓鞋面革的輕塗飾也去符合這個舊標準，不是對皮革與塗飾的原有工藝技術的新挑戰嗎？

再如現在製造的汽車裝璜革，其質量要求水平已經達到迄今為止原來被認為是非常極端水平的地步。汽車革是汽車設備一部分，要求它與多種織物材料座椅結構完全相配，這種汽車工程上的要求促使我們進行一種能使汽車革高度耐用、精確配色與完全均勻質量的塗飾工藝技術。

塗飾工藝技術

不過大多數不同的塗飾技術工藝的使用與開發都為了適應確切的市場需求，客戶已經規定了皮革的標準小樣，最後成革在顏色、粒面紋理與塗飾層亮度方面必須與之適配。我們需要符合良好的標準：塗層必須能在干濕條件下保持穩定性並具有耐碰擦性，必須能在皮革伸展時具有相應的彈性，而且總是能與鞋靴、服裝、皮件、家具和汽車製造以及消費者用途的要求相適配。

在適當準備後，用輥塗機或噴塗機將第一層水溶性塗飾劑塗上粒面。將其乾燥以形成均勻塗層，再塗上第二或還有第三層。乾燥後，將塗層用熱輥壓或熨平，使表面平整光滑。

每一層塗飾劑形成每一塗層，塗層的性能也由於配方不同而異。通常第一層較軟與粘著力優良，越向上，各層逐步變硬，所以頂塗層可以提供良好耐磨損性能。可以在各層之間各熨平一次，熨平方式也可不同，這也便於頂塗層之後進行壓花紋以使皮革產生許多效應，使粒面有不同紋理結構。

改進耐磨性的頂塗層通常是噴塗的。有時，專為頂層噴塗的蜡或矽酮可以提高粒面表面撫摸的手感特性。各塗飾層可能還在配方中加進許多助劑以有助於塗飾操作並使塗層具有某特殊性能。

能適應消費者需要的各種塗飾劑

塗飾劑是由各專業化學品供應商製造的。現有的成膜粘合劑有蛋白質以及以聚氨酯、丙烯酸與丁二烯為材料的樹脂。聚氨酯是耐久性很強的，主要用於家具裝璜革、服裝革與高性能鞋面革。硝化纖維塗飾劑也可用以形成較硬耐磨的高光澤頂塗層。這些塗飾劑曾是溶劑溶解型的，現在多數已由於環保原因為專用水溶性塗飾劑所替代。

交聯系統劑料也已高度開發，有催化劑在經過高溫或陳化條件活化後加進其中。樹脂與催化劑間的反應改進了塗飾劑的性能，使之具有高度耐干濕磨擦性。

微沫塗飾劑也已問世。該塗飾劑中含有丙烯酸與聚氨酯，其微沫也是用機械生成的，由於其含水量低，可以在應用比較大量塗飾劑時不致對皮革造成弄濕的效果，因而使皮革保持柔軟手感，另一種應用方法是使用化學方法生成的微沫作為交聯塗飾劑塗特別厚的塗層以對皮革表面高度遮蓋並具有耐磨性。

檢查皮革是否符合標準並發貨

皮革製造的最後階段是與標準小樣相對比以進行檢驗，看是否符合標準，然後按質量分檔分級。有些皮革製品商例如汽車用革供應商為汽車業提供的是截切好并分檔分級的皮革組件，但通常各種成革先進行量革以計算所出售皮革的面積，然後發出貨物。

本材料共九個部分，其第一章在《世界皮革》2002年4月號刊登，到2003年4月號最後一章結束。最近幾個月來讀者對此提出許多要求，為此預期不久將來本文將以多種語言文字的版本刊印問世。