

牛皮鞣制生产工艺参考

为了帮助读者更加全面、系统地了解牛皮皮革产品生产工艺的设计原理与方法，了解牛革产品的生产工艺及牛皮制革的一般工艺方法，明晰制革生产过程中所用的皮革化工材料与成革性能之间的关系，本章在着重对若干典型牛革产品的制作工艺进行系统介绍的基础上，结合所学到的知识对牛革生产工艺进行剖析，并对各种牛革的生产工艺进行了点评，以便读者能够举一反三，从中获得应有的启发。

9.1 黄牛服装革(garmentleather)黄牛服装革属于软革类，是以黄牛皮为原料，经过一系列物理、化学方法加工而成的，可用于制作大衣、夹克、皮裤、皮裙等的一类皮革的总称。通常，黄牛服装革都是经铬鞣或以铬鞣为主的结合鞣方法制成，一般有正面和绒面两种。

9.1.1 基本性能要求一般来说，黄牛服装革的总体性能要求是:(1)丰满、柔软，有较大的延伸性;(2)耐洗、耐汗，耐脱色性能好;(3)卫生性能好，即透气和透水汽性好;(4)薄而轻，黄牛服装革最大的缺点在于革身较重，影响了穿着的舒适性。所以要求黄牛服装革革身要薄、重量要轻。对于具体某一皮革品种来说，还有一些特殊的性能要求。例如，我们要求正面服装革:粒面光滑细致，涂层薄而坚牢,耐水性好，延伸性较大，耐候性良好;苯胺服装革:色泽鲜艳柔和，粒纹清晰，真皮感强;绒面服装革:绒毛细、短、密，均匀且有丝光感。

9.1.2 黄牛服装革的生产工艺及点评(本工艺规程适用于盐湿黄牛皮)1.工艺流程:分类组批 清割 点数称重 预浸水 主浸水 机器去肉 修边 点数称重 浸灰脱毛 水洗 灰皮去肉 打底 点数称重 复灰 水洗 脱灰 水洗 软化 水洗 浸酸 铬鞣 出鼓搭马 静置 挑选分类 挤水平展 剖层 削匀 修边 称重 回软 水洗 复鞣 水洗 中和 水洗 染色加油 水洗 填充 水洗 出鼓搭马 静置过夜 挂晾 回潮 静置过夜 摔软 绷板干燥 抛光 修边 净面 封底 喷底浆 手工修边 通烫 摔软 喷面浆 喷光亮剂 喷固定剂 摔软 出鼓搭马 冷绷 通烫 喷手感剂 成品。

2.工艺操作规程(1)分类组批:按照《黄牛皮分类组批办法》进行。具体规定如下:

按路别分:南皮和北皮。

按面积分:小皮 < 2.5m²/张;中皮:2.5 ~ 3.5 m²/张;大皮 3.5 m²/张。

按重量分:重量的分类往往因原料皮状态的不同而有所差异。国产黄牛皮重量(磅别)分类标准列于表9-1。

(2)清割:割去头、尾、蹄及烂边、须边等无用物。

(3)点数称重:准确点数称重，作为以下各工序的计料依据。

(4)水洗:视原料皮状况闷流洗结合，水洗40min~60min。

(5)预浸水 技术规定:液比1.5~2.0，常温，渗透剂JFC 0.2%，斯姆蓝BH - C(Bayer产品) 0.1%。

操作方法:按规定调好液比、内温，加入渗透剂JFC，转10min，停30min。再加入斯姆蓝BH - C，间歇转动，转动10min，停30min，反复3~5次。然后控干废液。

(6)水洗:流水洗30~40min。

(7)主浸水 技术规定:液比1.5~2.0，常温，纯碱0.5~0.8%，斯姆蓝BH - C 0.05%，渗透剂JFC0.2%。

操作方法:按规定调好液比、内温，加入纯碱、斯姆蓝BH - C、渗透剂JFC，转20min，停40min，反复2~4次。以后间歇转动，每小时转2min~5min，反复8~12次。然后停鼓过夜，次日转动10min，水洗。注意:主浸水时间应根据原皮状况确定，浸水终点应检查浸水程度。

(8)水洗:流水洗10min。

[点评]对于生产黄牛服装革来说，浸水操作十分重要。本工艺所介绍的是针对盐湿黄牛皮的浸水工艺操作，实际上，盐干黄牛皮的浸水方案可以参考盐湿黄牛皮的浸水工艺方案制订。

快速浸水工艺是制革浸水的发展方向。通过实施快速浸水工艺，可以加速浸水过程，缩短生产周期;可以实现均匀、深透的浸水，为后续工序奠定良好的基础，可以快速、有效地除去可溶性蛋白质和其它污物等。现有的快速浸水工艺一般采取两项技术措施：一是加入各类助剂，主要是应用较为广泛的、可加速浸水的表面活性剂，能抑制或杀灭浸水液中的有害细菌的防腐剂，以及可有效地除去胶原纤维间质，有利于消除颈纹、腹纹的酶制剂。酶制剂在浸水中的应用不仅有利于加速浸水，而且有助于胶原纤维的分离和松散；二是适当加强机械作用。值得一提的是，机械作用对浸水质量的影响不可低估。在浸水过程中，可使用水池、划槽、悬挂式木转鼓以及倾斜转鼓等不同设备。近些年来，淡干黄牛皮已经越来越少，故水池浸水很少采用，现在黄牛皮浸水过程中，使用较多的是划槽浸水。划槽浸水结束后，水洗，去肉，再采用悬挂式木转鼓浸水(也可以继续采用划槽浸水)。此外，在浸水过程中，

对生皮施以一些机械操作，诸如刮打、去肉以及转鼓摔软等，可以加速浸水过程。

按照清洁生产的要求，制革工业用水量大的问题必须尽快解决。可以说，制革用水量居高不下，已经成为制革清洁生产的瓶颈，到了非解决不可的时候了。黄牛皮制革，如何节水?笔者认为，应该抓住浸水这个环节，实行浸水废液的净化回用。采取适当的技术措施，加速浸水过程，也是节水措施之一。当然，在后续的一些工序，也要注意节水问题。

(9)去肉:在去肉机上进行，采用一次两刀法去肉。要求肉膜去净，不带浮肉。

(10)割边:割去须边、烂边等无用物。

(12)浸灰脱毛 技术规定:液比0.3~0.5，内温24~26℃，石灰精粉2.0%，NaHS 1.0%，斯姆蓝FR62-C 1.0%，NaHS 0.5%，纯碱0.5%，斯姆蓝BH-C 0.2%，石灰精粉2.0%，纯碱0.25%，石灰精粉2.0%，斯姆蓝FR62-C 0.5%，水(26~28℃)50%，水(26~28℃)50%，水(26~28℃)50%。

操作方法:按规定调好液比、内温，加入石灰精粉、硫化钠，转15min。加入斯姆蓝FR62-C、NaHS、纯碱以及斯姆蓝BH-C,转15min，停45min，测pH12.6。加入石灰精粉和纯碱，转15min，停45min。加入石灰精粉和斯姆蓝FR62-C，转动10min，停50min。分三次补水。第一次，补26~28℃水，转10min，停50min;第二次，补26~28℃水，转10min，停30min;第三次，补26~28℃水，转5min，停55min。以后间歇转动，转动5min，停55min，如此重复操作15h，停鼓过夜，次日转动15min，总时间22h~24h。

(14)去肉:在去肉机上进行，去净肉膜。

(15)剖层: 技术规定:剖层厚度:0.60mm~0.65mm。

操作方法:在剖层机上剖层，要求厚度均匀一致，不得出现挖伤、破洞等伤残。

(16)称重:准确称重，作为以下各工序的计料依据。

(17)复灰 技术规定:液比1.2~1.5，内温24~26℃，石灰精粉5.0%，EA加酶浸灰助剂(四川大学研制)0.8%~1.0%，渗透剂JFC 0.2%。

操作方法:按规定调好液比、内温,加入石灰精粉、EA加酶浸灰助剂和渗透剂JFC,转120min。以后间歇转动,转动5min / 60min,反复5~8次,复灰总时间18h~24h(冬高夏低)。次日转30min,水洗。

(18)水洗:流水洗60min。

[点评]目前,大规模应用于黄牛皮制革中的脱毛方法主要有:浸灰(碱)脱毛、浸灰(碱)保毛脱毛,而滚酶堆置脱毛以及氧化脱毛则较少应用。

制革业有句行话叫“好皮出在灰缸”,现代制革工艺学认为,准备是基础也是关键。在黄牛皮制革的准备工段中,灰碱处理是至关重要的。

现代浸灰的工艺原则可以概括为:少浴脱毛,抑制膨胀,轻碱重灰,均匀缓和。良好的浸灰应当是在生皮内各个层次上均匀吸收碱的基础上,再逐渐加大水量,使生皮均匀适度地膨胀。

无论是传统的浸灰脱毛法,还是现代保毛脱毛法、变型少浴灰碱脱毛法,都不可避免地存在硫化物的污染问题。近些年来,为了减轻或消除硫化物的污染,皮革科技工作者做了大量研究工作,研究开发出一系列新技术、新材料,在这里,笔者向大家推荐几个具有工业化应用价值的无污染或少污染的脱毛技术。

第一项脱毛清洁生产术:变型少浴灰碱脱毛法灰碱脱毛法是一种已被广泛应用的脱毛方法。在灰碱脱毛过程中,生皮的膨胀程度主要取决于石灰和硫化钠的用量。灰和碱用量越大,则生皮膨胀就越剧烈,成革松面的可能性也越大。另一方面,灰和碱的用量越大,脱毛越容易,灰碱对环境的污染越大。笔者曾运用系统工程和正交设计法对灰碱脱毛进行了较为系统的研究,提出了“变型少浴灰碱脱毛法”,并得到定型工艺如下。

技术规定:液比0.3~0.5,温度22~24,片状硫化钠(60%)2.0%~2.2%,石灰精粉4%,渗透剂JFC0.2%,液碱(30%)0.6%~0.8%。

操作方法:按规定调好液比及内温后,加入片状硫化钠和渗透剂JFC,转动60min,检查脱毛情况,毛完全脱净后,补常温水,扩大液比至2.0~2.5,加入石灰精粉和液碱(用5倍水稀释后在转动中从转孔轴加入),转动60~90min,以后间歇转动,即:转动3min/60min×(4~6次),次日转动15min后水洗。

根据党南(Donnan)隔膜平衡理论,静电排斥理论和离子保护作用等三种理论,变型少浴灰碱脱毛法的机理可表述为:初期,在无浴/少浴的条件下,相对浓度较高的硫化钠液快速将毛完全水解,并迅速渗透至生皮的内层,在生皮内外产生较大的渗透压,使得生皮胶原纤维间形成较多的“通道”。后期,

补水扩大液化时，渗透压进一步增大，水分子迅速、顺畅地进入生皮内层，进入胶原纤维间，使生皮的重量和体积增加，从而发生充水膨胀现象。由于采用变型少浴灰碱脱毛法时，裸皮的膨胀是“抑制性膨胀”，所以可以通过补水次数、补水量来控制生皮的膨胀程度。

实践证明，采用变型少浴灰碱脱毛法生产黄牛正面服装革，不仅可以节约硫化钠35%~40%，大大减轻硫化钠对环境的污染，而且生皮膨胀均匀、充分、适度，所得成革柔软、丰满、弹性好，松面率低、利用率高。

研究表明，在浸灰浴中加入一定量的浸灰助剂有利于胶原纤维缓和、均匀而充分地分离和松散，可以缩短浸灰时间，减少皮胶原损失，克服传统浸灰工艺容易造成的肿胀、灰皱(生长痕)明显及浸灰材料渗透差等缺陷。浸灰助剂的品种很多，不同种类的浸灰助剂具有不同的功能，可以根据工艺需要选用。

第二项脱毛清洁生产技术的浸灰、复灰、废液的循环利用灰碱法脱毛所存在的硫化钠和石灰对环境的污染问题，一直困扰着制革行业。制革科技工作者在减轻硫化钠对环境污染方面作了大量工作。屈惠东介绍了一种废碱液回收装置，研究了牛皮制革浸灰废液回收并直接进行循环利用的工艺技术。丁绍兰等也研究了常规脱毛法浸灰脱毛废液的循环利用。张铭让、潘君等人在已有研究的基础上，通过工艺条件的优化与控制，材料和加料方式的选择以及前后工艺平衡等方面的系统研究，建立了封闭式浸灰废液循环系统和复灰废液循环系统。研究表明，应用这两个系统，可以大大减轻硫化钠和石灰对环境的污染，且完全能够保证成革质量不受影响。

“三大循环”是指浸灰废液循环利用、复灰废液循环利用和铬鞣废液的循环利用。已有的浸灰、复灰废液循环利用系统，其循环利用次数都是有限的，一般为2周左右。作者的研究证实，单纯的浸灰、复灰废源的循环利用次数以1周为佳。

为了实现浸灰、复灰废源的无限次循环利用，实现硫化钠、石灰的“零排放”，最大限度地减少石灰和硫化钠的用量，笔者将“变型少浴灰碱脱毛法”与浸灰、复灰废液循环利用联用，建立了“三大循环”联用系统。

改进后的新体系吸收了浸灰-复灰废液循环利用技术的长处，同时，也在相当程度上体现了传统工艺的作用，秉承了“好皮出在灰缸”的古训。更为重要的是，这种结合与联用实现了浸灰-复灰废液的循环利用，根除了石灰、硫化钠对环境的污染。按照这一系统运行，带毛生皮首先进入浸灰浴(新灰)，经变型少浴灰碱法脱毛后，再进入复灰浴(老灰)，不同的是，复灰的作用有所加强。这样，可使皮胶原纤维真正得到充分、适度地分离和松散。无论是浸灰浴还是复灰浴，其废液均进入同一储存池。

研究表明，改进后的工艺，所得成革丰满、柔软、弹性好，且基本不松面，其原因是，长时间的复灰操作，加强了对生皮胶原内类粘蛋白的水解作用，胶原纤维得到充分的分离和松散。由于Ca(OH)₂的作用较为缓和，故使得这种对胶原的水解作用来得缓和而均匀。这种水解作用与不同批次的旧灰液有缓冲协同作用的结果，就是对胶原纤维缓慢、温和、均匀而细腻的水解作用，这是生产高档皮革的重

要基础。业化应用。保毛脱毛法的基本原理是先用石灰乳预处理，使毛的角蛋白的胱氨酸转变为硫氨酸而产生碱免疫作用。由于毛干胱氨酸含量高，毛根胱氨酸含量低，故毛干的护毛作用强，而毛根则相对较弱。这样，当随后按照传统的灰碱法进行脱毛时，加入石灰、硫化钠后毛根就很容易从皮上脱落而毛干保存完整，从而达到保毛脱毛的目的。与传统的灰碱法脱毛相比，采用保毛脱毛法不仅可以减少硫化物用量，而且可以显著降低废水COD值。

目前，流行的保毛脱毛有3种，即石灰、硫化物保毛脱毛法，有机硫化物-硫化物保毛脱毛法和酶辅助低灰保毛脱毛法。

按照现代制革的观点，轻碱重灰是生产高档黄牛软革重要方法。浸灰和复灰，是两个相互关联而又功能不尽相同的工序，浸灰不能代替复灰，复灰不可忽视浸灰，浸灰和复灰各有侧重，不可偏废，同时，又要相互补充，综合平衡。从理论上讲，在复灰过程中，由于Ca(OH)₂的作用，使粘蛋白、类粘蛋白得以水解，胶原纤维之间、胶原纤维束之间的粘接不复存在，由于胶原纤维的进一步消解，胶原纤维得到更深层次的分离和分散，这种作用为后续酶软化适度地破坏胶原纤维的立体网状结构打下了基础。Ca(OH)₂对胶原纤维的消解是缓和的、均匀而且精细的，这正是我们所希望的。

(19)脱灰 技术规定:液比0.8~1.0，内温28~32，Decaltal N(BASF产品)0.2%，硫酸铵1.0%，Decaltal N(BASF)0.3%。

操作方法:按规定调好液比、内温，加入Decaltal N(BASF)、转动20min。加入硫酸铵和Decaltal N(BASF)，转动60min。转动60min，用酚酞指示剂检查臀部切口应无色。

(20)水洗:流水洗40min。

(21)软化 技术规定:液比1.0~1.2，内温26~28，焦亚硫酸钠0.1%，Oropon OO胰酶制剂1.5%，Borron T 0.2%。

操作方法:按规定调好液比、内温，加入焦亚硫酸钠0.1%，转动10min，再加入Oropon oo胰酶制剂1.5%，转动240min，最后加入BorronT转动20min。终点pH8.0~8.5，检查软化程度，达到要求后水洗。

(22)水洗:流水洗40 min。

(23)浸酸 技术规定:液比:0.6~0.8，常温，食盐8%，明矾1%，甲酸0.5%(1:10)，硫酸0.9%(1:10)。

操作方法:调好液比、内温,加入食盐、明矾,转动10min;测浴液浓度,要求达8波美以上。从转鼓轴孔加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸和硫酸(先加甲酸,后加硫酸),转动20min,停10min,重复3~4次,停鼓过夜。次日转动30min,进行下道工序的操作。

质量要求:浸酸全透,无酸肿、酸烫现象,浸酸终点pH2.5~3.0。

注意事项:甲酸、硫酸均应先稀释好后在转动中从转鼓轴孔加入;稀释酸和加酸过程中都应注意安全;加料漏斗不得漏酸液;浸酸时,特别要注意防止转鼓漏液。

(24)油预鞣 技术规定:在浸酸废液中进行,阳离子加脂剂1%。

操作方法:浸酸结束后,控去2/3废液,然后,在剩下的浸酸废液中进行油预鞣。打开鼓门,加入阳离子加脂剂,转动30min即可。

(25)铬鞣 技术规定:在油预鞣浴中进行。Relugan GT-50(BASF产品) 0.5%,ChromitanFM(BASF)6.0%,醋酸钠0.5%,小苏打2.0%~2.4%。

操作方法:油预鞣结束后,先加入Relugan GT-50 (BASF),转动20min,再加入ChromitanFM(BASF)和醋酸钠,转动180min;检查鞣透情况,鞣透后,加入小苏打液。小苏打事先用20倍温水溶解完全,然后分6~8次缓慢加入,间隔30min。加完小苏打后,转动中补热水(60~65℃)150%~200%,使液比达2.0~2.5,内温38~42℃,转动180min~210min。取样检测终点pH3.6~3.8、坯革收缩温度95℃以上。

(26)静置:蓝湿革出鼓后,搭马静置48h以上。

(27)挑选分类:按照《黄牛蓝湿革挑选分类办法》(各厂可以根据自身实际情况制订)执行。

(28)挤水:利用进口通过式挤水机挤水,视坯革水分含量酌情挤1~2次。要求坯革水分含量50%~55%。

(29)摔皮:将挤水后的坯革放入转鼓中,通过转鼓的摔打作用,消除褶皱,并使坯革柔软,水分含量均匀。

(30)削匀 技术规定:削匀厚度0.55mm~0.60mm(单层)。

操作方法:将皮肉面向上铺平整,先削臀部,然后由臀部到颈部削一道。

质量要求:厚度均匀一致,符合工艺要求;无削匀伤;无跳刀、削薄现象。

注意事项:按照机器性能要求调试好机器;严格控制供料速度,禁止高速操作;切削要控制好切削量,做到少量切削、多次切削;要勤磨刀。

(31)修边:修去无用边角,直口剪成圆口。

(33)漂洗 技术规定:液比:2.5~3.0,内温35~40,平平加0.2%,甲酸0.3%。

操作方法:调好液比、内温,加入平平加,转动10min。转动中从转鼓轴孔缓缓加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸,转动30min~40min,排水。

(34)复鞣 技术规定:液比1.2~1.5,内温35~40,改性戊二醛2.5%~4.0%,KMC铬鞣粉剂3%~4%,Tannesco HN 3.0%,转60min,Neutrigan P41.0% 操作方法:调好液比、内温,先加入改性戊二醛,转动30min,再加入KMC铬鞣粉剂和TannescoHN,转动60~90min。最后加入Neutrigan P4,转60min,测pH3.8~3.9,排水。

(35)水洗:流水洗10 min。

(36)中和 技术规定:液比1.2~1.5,内温35~40,NeutriganP4 1.0%,TamolM1.5%,小苏打0.2%。

操作方法:调好液比、内温,加入Neutrigan P4和TamolM,转动40min。然后分两次在转动中从转鼓轴孔中加入事先用10~15倍温水溶解完全的小苏打液,间隔20min,加完小苏打后转动60min,测pH5.0左右。

(37)水洗:流水洗10min。

(38)染色加油 技术规定:液比0.5~0.8,内温22~25,工业氨水(30%)(1:5)0.5%,染料(按照具体颜色确定配方)x%,IrgantanAM liq. 4.0%,Coripol CCK(1:4) 6.0%,ChromapolUFB/W(1:4)4.0%,甲酸(85%)(1:10)2.0%。

操作方法:调好液比、内温,在转动中从转鼓轴孔中加入事先用5~8倍冷水稀释过的工业氨水,转动10min。然后加入染料和IrgantanAM liq,转动30min,调节温度,扩大液比至1.2~1.5,内温50~55,然后加入CoripolCCK(1:4)、ChromapolUFB/W(1:4),转动20min。转动中分两次从转鼓轴孔缓缓加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸,间隔10min,转动20min。测pH3.5~3.6,排液。

(39)顶染 技术规定:液比1.0~1.2,内温45~50,甲酸(85%)(1:10)0.5%,Sellafix WS(1:3)1.0%,染料(按照具体颜色确定配方)1.0%,甲酸(85%)(1:10)1.0%,甲酸(85%)(1:10)0.5%,Tetrapol SAF0.3%。

操作方法:调好液比、内温,在转动中从转鼓轴孔中加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸,转动10min。加入Sellafix WS(1:3),转动10min,然后加入染料转动30min,在转动中从转鼓轴孔中加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸,调节温度,扩大液比至1.2~1.5,内温50~55,再从转鼓轴孔中加入事先用8~10倍冷水稀释过的甲酸,转动10min。最后加入TetrapolSAF,转动10min。

(40)水洗:流水洗10min,共两次。

(41)挂晾干燥:在烘房里将坯革逐张挂晾整齐,烘房温度控制在35~40,缓慢干燥,干燥总时间14h~18h。坯革水分含量18%~22%,烘干达到要求后,摘皮静置12h以上。

(42)喷水回潮:用喷枪将35~40的热水均匀喷于干坯革的肉面,喷完后,用塑料薄膜盖严。回潮时间20h~28h。回潮后的坯革水分含量达到28%~35%。

(43)转鼓摔软:在摔软木转鼓中进行,摔软时间8h~12h。

(44)出鼓搭马。

(45)绷板干燥:在自动绷板机上进行。要求坯革整张绷平,无荷叶边。绷板干燥后,坯革水分含量14%~18%。

(46)修边:修去烂边、须边及死折,保持皮形完整。

(47)封底 技术规定(封底液配方) EUDERM COMPACT PO~C 150份;水 660~700份;BAYDERMBOTTOM 10UD 70~90份;甲氧基丙醇 50份;染料水 30份。

操作方法:轻喷1遍,挂晾干燥。

(48)喷底浆 技术规定(底浆A配方) EUDERM BLACK D-C 80份;EUDERM NAPPA SOFT S-C100份;EUDERM MATTING AGENT SN-C 40份;水 150份;PRIMAL SB-100150份;BAYDERM BOTTOM 10UD 100份;RM 1020 15份。

操作方法:在喷浆干燥机上进行,轻喷1遍。

(49)通烫:在通过式烫平机上进行。温度70~75,压力6Mpa。

(50)转鼓摔软:在摔软转鼓中进行,时间40min~60min。

(51)喷中层浆EUDERM WAX CL-C 70份;EUDERM COMPACT PO-C 40份;水200份;(52)顶层涂饰 技术规定ISODERM LA 83 DP 3001 300份;ISODERM BASE SG-C100份;水 500份。

(53)通烫:在通过式烫平机上进行,温度85~90,压力6Mpa。

(54)喷手感剂手感剂配方:PRIMAL BINDER C-7 50份;PRIMAL 191 25份;ADDITIVE 2229W15份;(55)修边:修去无用边角,修整皮形。

(56)检验分级:

(57)量尺:

(58)包装:

(59) 入库。 =