

宝斯卡铬鞣废液循环鞣制的牛蓝湿革特征研究

李闻欣¹, 惠田甜¹, 韩茜¹, 强西怀^{1*}, 章川波¹, 张壮斗²

(1. 陕西科技大学轻工科学与工程学院 陕西 西安 710021; 2. 宝斯卡化工有限公司 河南 商丘 476000)

摘 要: 采用黄牛酸皮为试验原料,按照宝斯卡铬鞣废液循环工艺进行 30 次鞣制试验,对鞣制后的蓝湿革进行分析检测,结果表明:每次废液循环工艺鞣制的蓝湿革的 T_s 、粒面颜色和平细度以及革纤维的分散程度均趋于一致;每次循环鞣制过程中铬鞣剂的吸收程度也趋于平衡,而且铬鞣剂在纤维中的渗透性和分布状态均无明显差异;TG-DSC 综合热分析结果证明了循环工艺得到的蓝湿革的热稳定性与常规铬鞣工艺鞣制的蓝湿革相近。说明宝斯卡铬鞣废液循环工艺所得到的黄牛蓝湿革品质稳定、性能优良,该循环工艺技术具有一定的科学性和合理性。

关 键 词: 黄牛酸皮; 铬鞣; 废液循环鞣制; 蓝湿革; 特征分析

中图分类号 TS 55 文献标识码 A DOI: 10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2018-006-008

Characteristics of cattlehide wet blue leather tanned by BIOSK chrome tanning recycling waste liquids

LI Wenxin¹, XI Tiantian¹, HAN Qian¹, QIANG Xihuai¹,
ZHANG Chuanbo¹, ZHANG Zhuangdou²

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. BIOSK Chemicals Co., Ltd., Shangqiu 476000, China)

Abstract: The BIOSK chrome tanning effluent recycling experiment was carried out 30 times using acid cattlehide. The wet blue leathers obtained were detected and analyzed respectively. The results show that the T_s of wet blue leathers, the color and fineness of grain, and leather fibers dispersion degree are consistent of each recycling experiment. The absorption degree of chrome tanning agent in each recycling tanning process almost tend to balance and there is no obvious differences between permeability and distribution state of the chrome tanning agents in the fibers. TG and DSC thermal analysis results show that the thermal stability of the circular process of wet blue leathers are similar to the wet blue leather tanned by conventional chrome tanning process. The wet blue leathers obtained by the BIOSK chrome tanning effluent recycling process are quality stable and have excellent performance. This technology has a certain scientific and technical rationality.

Key words: pickled cattlehide; chrome tanning; waste liquid recycling tanning; wet blue leather; characteristics analysis

收稿日期: 2018-02-26; 修订日期: 2018-05-22

第一作者简介: 李闻欣(1968-),女,博士,副教授, liwx@sust.edu.cn,主要从事制革清洁生产与环保技术研究

* 通讯联系人: 强西怀(1963-),男,教授, qiangxihuai@163.com,主要从事皮革绿色化学品及制革清洁生产技术研究

前言

铬鞣革具有柔软、强度高、丰满、耐水洗、耐储存、不易脱鞣等优良性能被广泛用于各种皮革制品的生产,所以铬鞣是目前国内外制革生产主要的鞣制方法,在常规铬鞣法中铬盐的有效利用率比较低,一般只有60%~80%的铬鞣剂保留在蓝湿革的胶原结构中,其鞣制后废液中的 Cr_2O_3 含量基本都在2~5g/L^[1-4]。近年来,国内外常见的关于铬鞣废液再利用的方法主要有:直接循环法、药剂法、加碱沉淀法、离子交换法和萃取回收法^[5],这些方法各有特点。其中铬鞣废液直接循环利用的方法成本低廉、操作简便,但是由于循环废液中食盐和有机物的积累或浸酸不到位等原因,会导致皮纤维在浸酸铬鞣过程中分散欠佳、鞣剂渗透受阻、分布不均匀、蓝湿革收缩温度不高、颜色发暗、丰满度欠佳、鞣后的蓝湿革质量不稳定等缺陷,而且循环次数很有限,很难被多数企业放心接受,使得铬鞣废液直接循环利用的工艺方法一直未能广泛应用。宝斯卡铬鞣废液循环利用工艺(以下简称“宝斯卡循环工艺”)针对上述铬鞣废液直接循环工艺存在的主要缺陷,在技术方法方面进行了调整与改进,经过近几年的研究与推广应用,在相关企业的大生产中取得了良好效果,实践证明该铬鞣废液循环利用工艺技术是可行的。为了阐释宝斯卡铬鞣废液循环工艺技术的科学性和合理性,笔者已对大生产中循环利用操作液的特征进行了系统分析研究,发现鞣制废液各项主要指标在循环过程中具有逐渐趋于稳定的特性,并对这种循环工艺技术进行了效益评估,其节水、节省化工材料和减排的效果十分显著^[6]。因此,本文进一步研究宝斯卡废液循环鞣制所得蓝湿革的质量特征,以黄牛酸皮为研究对象,依据宝斯卡循环工艺技术进行铬鞣废液循环试验,经过30次铬鞣循环试验后,通过检测蓝湿革的 T_s 、颜色、粒面平细度、纤维分散度及铬鞣剂的渗透情况,并结合TG-DSC综合热分析对蓝湿革进行表征^[7],试验结果及其变化规律进一步表明了宝斯卡铬鞣废液循环工艺技术方法鞣制的蓝湿革性能可靠、品质稳定,具有良好的推广应用前景。

1 试验部分

1.1 主要试验材料及仪器

黄牛酸皮 河北黄骅德富皮革制品有限公司;

益生宝 D、提碱剂、防霉剂 河南宝斯卡化工有限公司;

AB 铬粉 土耳其劲山集团;

所有工艺试剂均为工业级。

MH-YDI 数字皮革测厚仪、MSW-YD4 皮革收缩温度测定仪 陕西科技大学阳光电子研究所;

FEI Q45+EDAX Octane Prime 环境扫描电子显微镜+能谱仪,美国 FEI 和 EDAX;

STA449F3 同步热分析仪 德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 试验工艺方案

将黄牛酸皮按图1所示进行分割编号打孔标记并称重,按相应工艺进行牛皮铬鞣废液循环鞣制试验,编号与循环鞣制次数相对应。

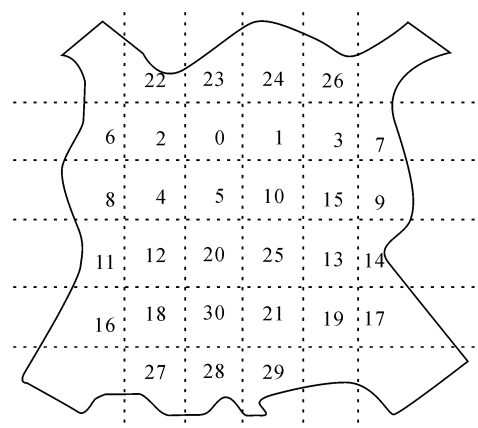


图1 黄牛酸皮取样分割示意图

Fig. 1 The diagram of acid cattlehide sample segmentation

按常规铬鞣工艺进行铬鞣试验(记第0次),其鞣后废液全部收集,用于次日进行铬鞣废液循环试验(记为第1次),结束时收集废液用于第3d鞣制(记为第2次),依次类推。依据宝斯卡铬鞣废液循环工艺技术共进行30次铬鞣废液循环利用试验,选择其中有代表性的循环废液及对应的鞣制的蓝湿革样进行分析检测。

1.3 铬鞣废液中 Cr_2O_3 含量的测定

对循环试验中收集的第0、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30次的铬鞣废液中 Cr_2O_3 的含量采用EDTA配合比色法进行测定^[8]。

1.4 收缩温度测定

使用 MSW-YD4 皮革收缩温度测定仪测定所有循环试验鞣制的蓝湿革的 T_s 。

1.5 革样粒面颜色对比

将第 0、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30 次按试验工艺鞣制的蓝湿革样放置在自然光下观察蓝湿革粒面的颜色。

1.6 革纤维微观形态观测

对鞣制的第 0、1、2、3、4、5、10、15、20、25、30 次的蓝湿革样进行取样,将皮革样品冷冻干燥,对纵切面进行切片,并对纵切面和粒面喷金。通过扫描电子显微镜(SEM)观察鞣制后革样的粒面平细程度及第 0、2、3、5、15、20、25、30 次革样纵切面的胶原纤维分散状态。

1.7 革样 EDAX 能谱分析

对鞣制的第 0、5、10、15、20、30 次蓝湿革样进行取样,将皮革样品冷冻干燥,对纵切面进行切片,采用环境扫描电镜 Q45 + EDAX 对皮革样品纵切面进行能谱面扫描,考察铬鞣剂的渗透和分布。

1.8 革样的 TG-DSC 热分析测试

对鞣制的第 0、5、10、15、20、30 次蓝湿革取样,将样品真空干燥后,取 5~8mg 样品进行综合热分析。热分析由德国 NETZSCH 公司的同步热分析仪(STA)进行测试。测试条件为 N_2 氛围,气流速度 50mL/min,升温速率 $10^\circ C/min$,升温范围 $40\sim 600^\circ C$ 。

2 结果与讨论

2.1 循环次数对蓝湿革 T_s 的影响

生皮经合适的鞣剂进行鞣制后,胶原纤维进行了化学交联变性,表现体现为胶原纤维的耐湿热稳定性的提高,在制革行业中通常采用收缩温度的变化来判断鞣制后胶原纤维的耐湿热稳定性能,以确定其可加工性^[9]。蓝湿革收缩温度(T_s)是评判铬鞣效果好坏的一个重要标准,也是表征铬鞣后胶原结构稳定性的重要参数,可以间接反映出铬鞣剂在胶原纤维分子间的渗透、结合与交联程度,多点结合越多,交联程度越

大,收缩温度表现越高。循环试验鞣制的蓝湿革 T_s 结果如图 2 所示。由图 2 可知:0 到 30 次铬鞣循环后蓝湿革的收缩温度基本保持在 $110\sim 120^\circ C$ 之间,说明宝斯卡铬鞣废液循环工艺鞣制的蓝湿革效果良好,耐湿热稳定性趋于一致,铬鞣废液循环鞣制次数几乎对鞣后的蓝湿革收缩温度不产生影响。

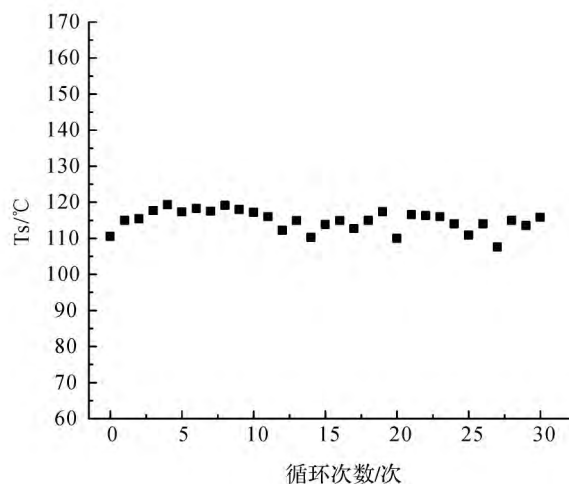


图 2 蓝湿革收缩温度

Fig. 2 The T_s of wet blue leather

2.2 循环次数与废液中 Cr_2O_3 含量的关系

在循环鞣制过程中,蓝湿革中没有被吸收的铬鞣剂会残留在废液中,分析废铬液中的铬含量可以间接地了解铬鞣剂被皮胶原纤维的吸收程度。每次循环鞣制的铬鞣废液检测结果如图 3 所示。

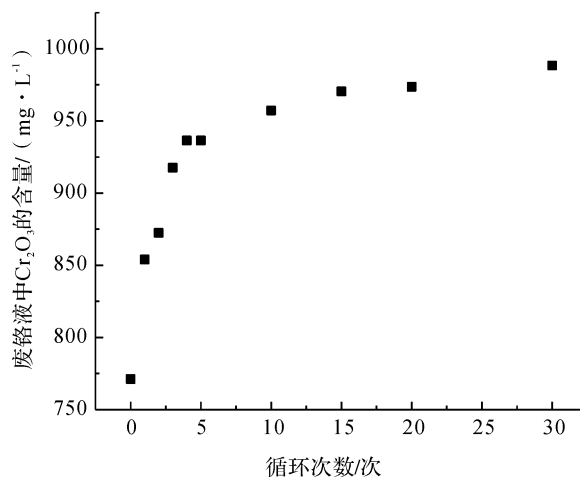


图 3 铬鞣废液的 Cr_2O_3 的含量

Fig. 3 The contents of Cr_2O_3 in chrome tanning waste liquids

从图3可以看出:随着铬鞣废液循环次数的增加,铬鞣废液中 Cr_2O_3 的含量总体呈增长趋势,其中0到5次循环所得废液中的 Cr_2O_3 含量增长幅度较大,10到30次循环所得废液中的 Cr_2O_3 含量基本趋稳,在980mg/L左右,说明该废液循环工艺在循环到10次后对铬鞣剂的吸收情况保持稳定,即铬鞣剂的吸收程度趋于平衡。

2.3 循环次数对革粒面颜色的影响

由于铬鞣剂品质及鞣制工艺条件控制等因素的影响,鞣后的蓝湿革有一定的表面颜色差异。从试验结果看出:0到4次循环试验的蓝湿革呈湖蓝、颜色浅淡明亮,随着铬鞣废液循环次数的增加,在循环5次后,蓝湿革的湖蓝颜色特征明显,随着循环次数增加,革样颜色基本趋于一致。在宝斯卡铬鞣废液循环工艺中添加益生宝D和专用防霉剂,由于益生宝D具有分散和乳化铬鞣废液中残余油脂成分的作用,避免了废液中的油脂因在蓝湿革表面的沉积导致粒面颜色发暗的弊端;同时添加的多功能防霉剂也杜绝了废液体系中和蓝湿革表面微生物的生长与繁殖,从根本上消除了废液在多次循环过程中产生异味的根源。

因此,在宝斯卡铬鞣废液循环工艺中通过添加这2种专用助剂,既可以使该循环工艺方法进行长时间多次循环,又能够保持每次循环鞣制的蓝湿革粒面颜色的一致性。

2.4 循环次数对革粒面平细度的影响

扫描电镜分辨率高,具有电子场深大、放大倍数范围宽、可实时对焦等特点,所成图像富有立体感、真实感,因此采用扫描电镜观测鞣制的蓝湿革粒面的表面形貌^[10]。从图4的蓝湿革SEM图可以看出:在同一放大倍数下,蓝湿革均保持了粒面饱满与毛孔清晰的特点,由于试验用黄牛酸皮的不同部位差异所致,毛孔粗细略有差别,宏观状态下观测铬鞣废液循环次数对蓝湿革的粒面平细程度几乎无影响,因此可以看出宝斯卡铬鞣废液循环鞣制所得蓝湿革的粒面平细度与色泽符合质量要求。

2.5 循环次数对革纤维分散程度的影响

通过扫描电镜(SEM)观测循环工艺所得蓝湿革的纵切面,可以观测蓝湿革的纤维分散程度及状

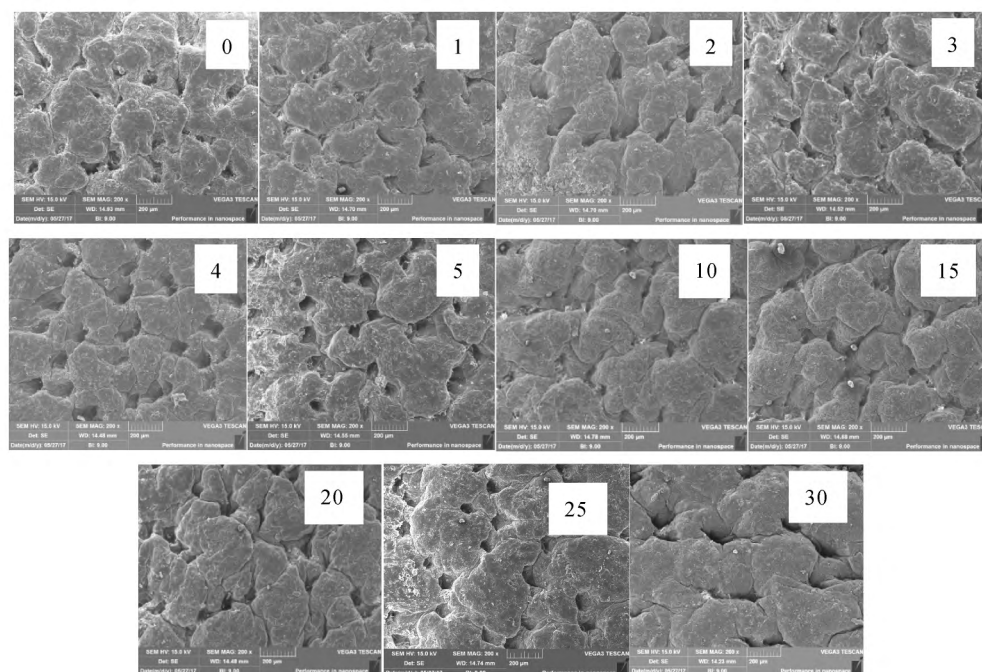


图4 蓝湿革粒面的SEM图

Fig. 4 The SEM figures of wet blue leathers grain

态^[10] ,其鞣制的蓝湿革纤维分散程度分析结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出:不同循环次数所得蓝湿革在微观状态下胶原纤维束较粗大,且编织致密程度和分散程度基本趋于一致,说明在这种循环工艺中铬鞣剂分子在胶原纤维间的分布与结合状态较均匀,而且这种铬鞣纤维微观分散状态的相似性与图 2 中显示的铬鞣胶原纤维的收缩温度变化规律存在相关性。

2.6 循环次数对铬鞣剂渗透性的影响

借助扫描型电子显微技术和能谱仪对蓝湿革断面铬元素分布情况进行分析,可以直接说明铬鞣剂在革纤维中的渗透和分布程度,从 EDAX 分析结果可知

(如图 6 所示):不同循环次数的铬鞣废液循环鞣制得到的蓝湿革断面中的铬元素分布比较均匀,说明循环次数基本不影响铬鞣剂在革中的渗透性,也从另一角度验证了该试验循环工艺中铬鞣剂能够在胶原纤维中渗透分布均匀并交联结合。

2.7 TG-DSC 分析

热重分析显示了在程序控温下样品质量损失率与温度的相关性,DSC 描述了样品与参比物温差为零时输入的能量与温度的关系^[11]。对循环鞣制的 0、5、10、20、30 次试验革样进行综合热分析,其 TG 和 DSC 分析结果见图 7、图 8 和表 1。

从图 7 和表 1 的热失重数据可看出:每次革样的 TG 曲线类似为一组平滑的反 S 曲线,且不同循环次

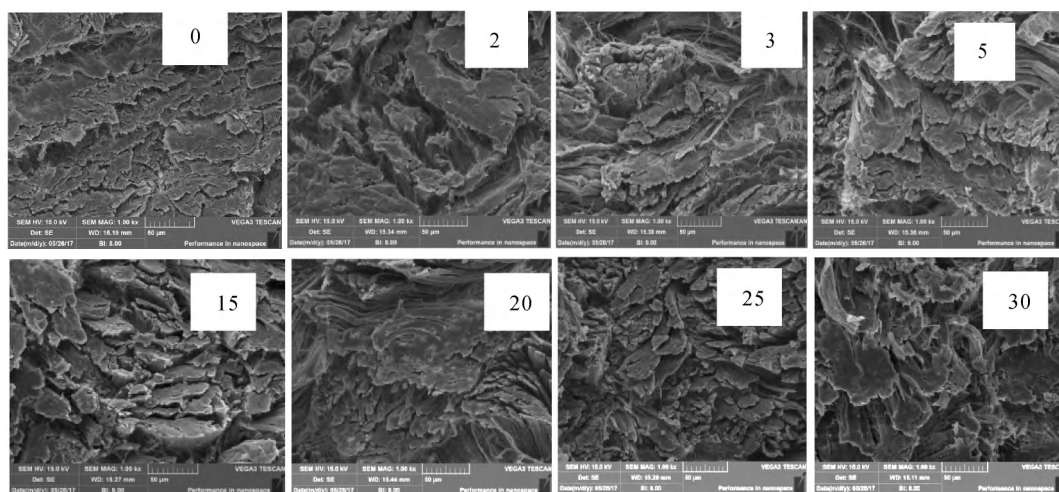


图 5 蓝湿革纵切面 SEM 照片

Fig. 5 The SEM photos of wet blue leathers longitudinal section

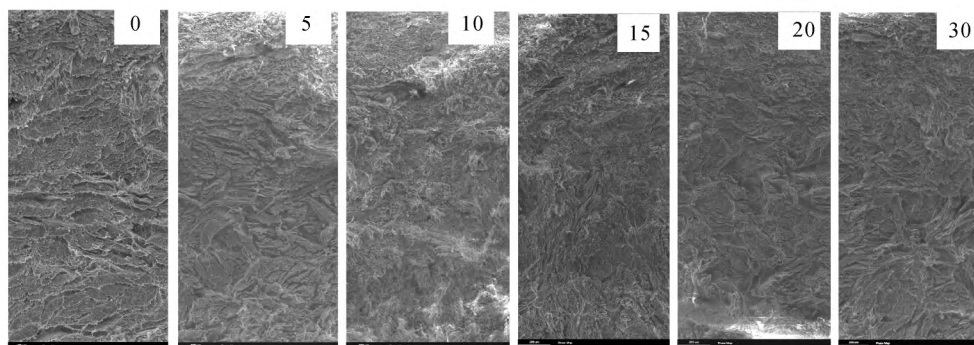


图 6 蓝湿革断面铬分布能谱图

Fig. 6 EDAX images of wet-blue leathers

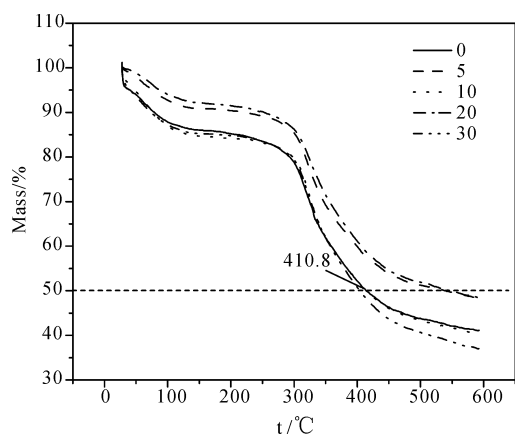


图7 不同循环次数革样的TG图

Fig. 7 TG curves of the leather samples under different recycling times

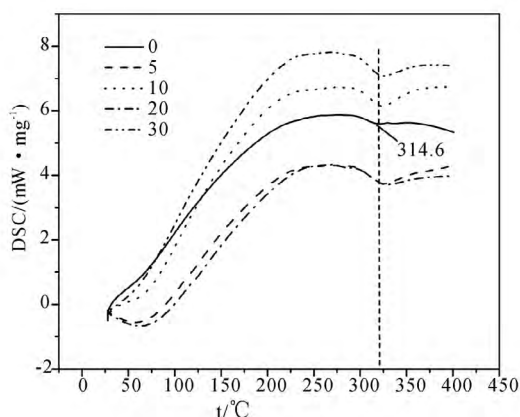


图8 不同循环次数革样的DSC图

Fig. 8 DSC curves of the leather samples under different recycling times

数鞣制得到的革样的TG变化趋势差异不大。在100°C内为皮革纤维内部可挥发性小分子物质的蒸发；在230~500°C范围内，蓝湿革纤维因受热导致内部部分化学键断裂，迅速分解，质量急剧减小；在500°C以上，主要是一些炭化残渣在高温下降解，试样质量变化较平缓^[11]。当失重率为50%左右时，各革样质量损失较快。0次铬鞣（常规铬鞣）革样的分解温度最低，而循环鞣制的革纤维分解温度均高于常规铬鞣革，失重率也低于常规铬鞣革样，说明在铬鞣剂分子渗透分布和交联程度方面，循环铬鞣工艺优于常规工艺。

从图8蓝湿革样的DSC分析结果可知：各次蓝湿革样的吸热曲线趋势相近，结合图7和表1数据也显

示出0次的常规铬鞣革的 $\Delta_{\max}/^{\circ}\text{C}$ 为314.6°C，比其它每次循环鞣制的革样数值均低，这一数值反应了革样分解的难易程度。数值越大，分解需要吸收的热量越多，热稳定性越好^[11]，进一步说明了多次循环鞣制的革样的热稳定性与常规鞣制的革相近。

表1 各革样的特征DSC数据及TG数据

Table 1 The DSC and TG data of all the samples

循环次数/次	0	5	10	20	30
Mass 50%	410.5	539.9	438.7	545.9	410.8
DSC $\Delta_{\max}/^{\circ}\text{C}$	314.6	328.3	325.1	329.3	324.1

3 结论

(1) 宝斯卡铬鞣废液循环鞣制的黄牛蓝湿革收缩温度高，在循环鞣制中对铬鞣剂的吸收程度趋于平衡，蓝湿革粒面的颜色、平细度以及纤维分散状态也基本趋于一致。

(2) EDAX和TG-DSC分析结果显示不同次循环鞣制中铬鞣剂在纤维中渗透性和分布状态均无明显差异，循环工艺得到的蓝湿革的热稳定性与常规铬鞣工艺鞣制的蓝湿革相近。

(3) 宝斯卡铬鞣废液循环工艺所得到的黄牛蓝湿革品质稳定、性能优良，该循环工艺技术具有一定的科学性和合理性，有推广应用的实用价值。

参考文献

- [1] 王未肖, 哈婧, 李朝阳. 铬鞣废液直接循环利用技术的研究与应用[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2010, 30(4): 389-393.
- [2] 胡书祥, 周建, 张文华. 铬鞣废液处理的研究现状与发展趋势[J]. 西部皮革, 2011, 33(6): 31-35.
- [3] Esmaeili A, Mesdaghi A, Vazirinejad R. Chromium (III) removal and recovery from tannery waste water by precipitation-process[J]. American Journal of Applied Sciences, 2005, 2(10): 1471-1473.
- [4] 李闻欣. 皮革环保工程概论[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2015: 8-10.
- [5] Silambarasan S, Aravindhan R, Raghava R J. 石永固, 编译. 限制铬鞣过程中的用水量[J]. 西部皮革, 2015, 37(16): 51-54.
- [6] 李闻欣, 刘晨茜, 强西怀等. 铬鞣废液封闭循环工艺操作液特征分析及效益评估[J]. 中国皮革, 2017, 46(11): 1-6.

- [7] 陈兴幸,张辉,强西怀. 两步法铬鞣的鞣革性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2016, 26(5): 38-42.
- [8] 罗晓民,丁绍兰,周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
- [9] 贺贤贤,曾睿,李志强. 动物皮纤维织态结构对收缩温度的影响[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22(2): 47-49, 54.
- [10] 陈苗苗,强西怀,陈渭. 环保无铬鞣剂 F-90 与铬结合鞣制研究[J]. 中国皮革, 2016, 45(2): 31-36.
- [11] 程凡,姜凌云,龚英,等. 不同复鞣革热解性能 TG-DSC 分析[J]. 皮革科学与工程, 2012, 22 (3): 17-20.

(上接第 32 页)

从表 5 可以看出: 对坯革的抗张强度和撕裂强度等力学性能影响较为显著的是 MGSR-2, 随后是 MGSR-1、MGSR-4 和 MGSR-3, 这也与它们的分子质量大小的排序一致, 这主要归功于 MGSR 上大量的活性基团磺酸基与皮胶原纤维中的三价铬离子反应, 使 MGSR 与皮胶原产生更强络合, 有效地提高了坯革的抗张强度与撕裂强度。

3 结论

本文制备了 MGSR, 并对其作为复鞣剂进行了研究, 得出如下结论:

(1) MGSR 在氯化钠、硫酸钠、戊二醛、甲醛、丙烯酸、噁唑烷、阴离子加脂剂溶液中稳定性良好; 对合成单宁的稳定性较差, 在 pH 值为 8.5 时, 已产生沉淀; 对阳离子加脂剂敏感, pH 值在 2.5~10.5 均会产生沉淀。

(2) 采用 MGSR 进行复鞣, 坯革的抗张强度和撕裂强度等力学性能及增厚率均有所提高, 坯革柔软度会随着 MGSR 分子质量的增加而有所下降, 同时, MGSR 各批次的分子质量差别对坯革的收缩温度和

得革率影响较小。

参考文献

- [1] 薛秀坤,谷裕,李艳,等. 无甲醛的三聚氰胺氨基树脂的制备[J]. 山西化工, 2017, 2: 1-3.
- [2] 吕斌,聂军凯,高党鸽,等. 功能型氨基树脂鞣剂的合成及应用进展[J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(4): 19-26.
- [3] 谢衡,石碧. 氨基树脂复鞣剂的研究进展及展望[J]. 中国皮革, 2013, 42(21): 43-46.
- [4] 王冠中,杨文堂,李刚,等. 超低游离甲醛氨基树脂鞣剂 DF-850 的合成[J]. 皮革与化工, 2012, 29(6): 8-10.
- [5] 白雪,陈意,范浩军,等. 基于原位缩聚的氨基树脂鞣剂的鞣性研究[J]. 中国皮革, 2012, 41(21): 34-37.
- [6] Li B, Li J X, Li L X, et al. Synthesis and application of a novel functional material as leather flame retardant [J]. The Journal of the American Leather Chemists Association, 2014, 109(7): 239-245.
- [7] 谢衡,孙青永,廖学品,等. 无甲醛氨基树脂复鞣剂的应用性能研究[J]. 中国皮革, 2014, 43(13): 17-21.
- [8] 王玉增,李建波,单志华. 密胺-醇胺树脂的结构及其鞣革功能研究[J]. 中国皮革, 2016, 45(2): 28-31.
- [9] 王全杰,古路路,段宝荣. 皮革用戊二醛及改性戊二醛[J]. 中国皮革, 2011, 40(3): 27-31.