

doi:10.19677/j.issn.1004-7964.2022.02.011

## 少灰浸灰——一种清洁实用的浸灰技术

杨天琦<sup>1</sup>, 杨学昆<sup>2</sup>, 雷超<sup>2</sup>, 孙青永<sup>3</sup>, 曾运航<sup>1\*</sup>, 石碧<sup>1,2</sup>

(1. 四川大学制革清洁技术国家工程实验室, 四川 成都 610065; 2. 四川大学皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065; 3. 四川德赛尔新材料科技有限公司, 四川 德阳 618000)

**摘要:**用0%~6%石灰以及0.8% NaOH对硫化钠脱毛裸皮进行浸灰处理,以考察石灰用量对裸皮表面防滑性能、胶原纤维分散程度和废水污染负荷的影响。结果表明,石灰由于溶解度低,在裸皮表面形成了均匀的颗粒状覆盖层,赋予了裸皮优良的表面防滑性能,便于工人抓皮和片皮操作。当石灰用量大于3%时,浸灰裸皮的表面防滑性能得到明显提升。3%石灰处理的裸皮纤维的分散程度和浸灰废水的总有机碳、总氮及溶解性总固体浓度与0.8% NaOH处理的对照组相当。由此可见,少灰浸灰是一种清洁实用的浸灰方式。

**关键词:**浸灰;石灰;氢氧化钠;表面摩擦系数;纤维分散

**中图分类号:**TS 541 **文献标志码:**A

## Low-lime——A Clean and Practical Liming Technology

YANG Tianqi<sup>1</sup>, YANG Xuekun<sup>2</sup>, LEI Chao<sup>2</sup>, SUN Qingyong<sup>3</sup>, ZENG Yunhang<sup>1\*</sup>, SHI Bi<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Sichuan Decision New Material Technology Co, Ltd, Deyang 618000, China)

**Abstract:** Pelts unhaired with Na<sub>2</sub>S were limed by using 0%–6% lime and 0.8% NaOH to investigate the effect of lime dosage on the anti-slip performance of pelt surface, the dispersion degree of hide collagen fibers, and the pollution loads of wastewater. Results showed that the lime formed uniform and granular coating on the pelt surface due to its low solubility, thereby endowing the pelt with excellent anti-slip performance that is convenient for workers to grab and split limed pelts. When the dosage of lime was more than 3%, the anti-skid performance of pelt surface was markedly improved. The dispersion degree of hide fibers and the concentrations of total organic carbon, total nitrogen and total dissolved solids in liming effluent by using 3% lime were similar to those of control group by using 0.8% NaOH. These results indicate that low-lime liming is a clean and practical liming method.

**Key words:** liming; lime; sodium hydroxide; surface friction coefficient; fiber dispersion

### 前言

浸灰工序是制革过程中去除皮上毛和表皮以及分散胶原纤维的重要步骤,其顺利进行对后工序中材料在皮内的快速渗透和均匀作用至关重要,因此常有“好皮出在灰缸里”的说法<sup>[1]</sup>。目前常用的浸灰材料包括硫化物和石灰,其中硫化物主要起去除

毛和表皮以及膨胀裸皮的作用,石灰则通过破坏胶原的部分次级键使皮胶原纤维得到良好的分散,且石灰的Ca<sup>2+</sup>对皮有一定的压缩作用,可防止皮张过度膨胀<sup>[2-3]</sup>。虽然石灰因价格低廉、作用温和、操作安全等优点成为了主要的浸灰材料,但是由于溶解度较低且用量大,部分石灰在浸灰浴液中处于未溶解的状态,易与皮降解物形成难处理的石灰淤泥<sup>[4-5]</sup>。因此,为降低甚至消除石灰浸灰带来的污染,无灰/少灰纤维分散材料及浸灰工艺受到了制革研究人员和制革企业的关注。

经过多年研究开发,已报道的清洁浸灰材料主要包括NaOH<sup>[6-7]</sup>、硅酸钠<sup>[8-9]</sup>、α-淀粉酶<sup>[6]</sup>、蛋白酶<sup>[10]</sup>、

收稿日期:2021-09-02

基金项目:国家自然科学基金(21878193)

第一作者简介:杨天琦(1997-),女,硕士研究生,ytq9877@163.com。

\*通信联系人:曾运航(1985-),女,教授,zengyunhang@scu.edu.cn,主要研究方向为制革生物技术和制革清洁技术。

氯化钙<sup>[11]</sup>和有机胺<sup>[12]</sup>等。皮革化工企业推出有浸灰酶<sup>[13]</sup>、无灰浸灰剂 / 膨胀剂和少灰浸灰剂 / 膨胀剂等清洁浸灰产品。上述清洁浸灰材料均能在一定程度上降低石灰污染, 但会同时提高生产成本, 甚至影响浸灰效果。例如, 实践证明大多数无灰浸灰材料处理得到的浸灰裸皮皮面发滑, 不利于工人进行抓皮和片皮操作; NaOH 等强碱类物质对皮的膨胀作用强烈<sup>[14]</sup>, 酶制剂在水解非胶原蛋白的同时也容易水解破坏胶原纤维, 应用这些材料一旦控制不当, 就可能造成革空松、松面。由此可见, 现有清洁浸灰材料的实用性能亟待改善。

制革企业的应用实践表明, 用适量的石灰浸灰可以使胶原纤维分散良好且有利于工人抓皮和片皮操作。虽然完全弃用石灰能更有效地降低浸灰过程的污染, 但综合考虑浸灰效果和环境效益, 少灰浸灰工艺也不失为一种清洁实用的浸灰方法。本文用 NaOH 和不同用量的石灰对脱毛牛皮进行浸灰处理, 系统比较了典型浸灰材料对裸皮表面防滑性能、纤维分散程度及废水污染负荷的影响, 评价了少灰浸灰的实用性, 以期为更合理地选用浸灰材料及工艺提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料和试剂

常规浸水牛皮; 硫化钠, 工业级, 成都建鑫化工有限公司; 石灰, 工业级, 成都建鑫化工有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司; 其它用于制革工艺的材料均为工业级, 用于分析检测的试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器

GSD 型热泵循环不锈钢控温试验转鼓 (Φ400 mm × 200 mm), 无锡市新达轻工机械有限公司; MC-200 型摩擦磨损试验机, 北京冠测精电仪器设备有限公司; Phenom Pro 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱分析仪 (EDS), 复纳科学仪器 (上海) 有限公司; AUTOPOREIV 9500 型压汞式孔隙分析仪 (MIP), 美国麦克仪器公司; Lambda 25 型紫外可见分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司; LGJ-20 型冷冻干燥机, 北京四环起航科技有限公司; LG-18 型高速冷冻离

表 1 浸灰工艺  
Tab. 1 Liming process

工序	材料	温度/°C	用量/%	时间/min	备注
浸灰	水	22	80		
	硫化钠		0.8	30/30	
	硫化钠		0.8	30/30	
	硫化钠		0.8	20/40	
	石灰或 NaOH		X	15/25×5	
水洗	水	150		30/30	
	水	22	150	10	10/60×5 停鼓过夜, 次日转 30 min 控水, 取样

注: 浸灰材料用量以浸水牛皮的质量为基准。

离心机, 四川蜀科仪器有限公司; Liqui TOC 型总有机碳 / 总氮 (TOC/TN) 分析仪, 德国 Elementar 公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 浸灰裸皮的制备

在浸水牛皮的适当部位取七块皮样, 每块约 800 g, 编号 1~7 号, 按照表 1 中的工艺进行浸灰处理。1 号为空白组, 不加浸灰材料处理; 2 号为对照组, 用 0.8% NaOH 处理; 3~7 号为实验组, 分别用 1%、2%、3%、4% 和 6% 石灰处理。

#### 1.3.2 浸灰裸皮表面摩擦系数的测定

将浸灰裸皮样品置于摩擦磨损试验机的夹具中, 使之处于试验环上方 (见图 1)。测试时, 裸皮样品保持静止, 试验环以 200 r/min 转动, 加载负荷 196 N。按照公式 (1) 计算裸皮表面的摩擦系数  $\mu$ <sup>[15]</sup>。

$$\mu = \frac{M}{r \times F} \quad (1)$$

式中  $M$ ——摩擦力矩, N·cm;

$r$ ——圆环半径, cm;

$F$ ——试验负荷, N。

需要说明的是, 为了模拟制革厂中工人对浸灰

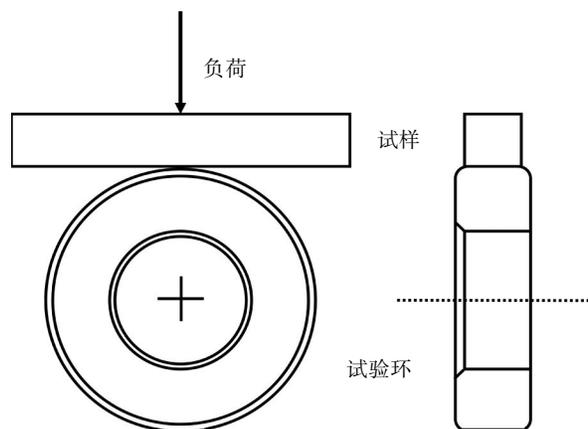


图 1 摩擦系数测试示意图<sup>[15]</sup>  
Fig.1 Schematic diagram of friction coefficient test<sup>[15]</sup>

裸皮的抓皮操作,本实验将水洗出鼓的浸灰裸皮直接用于表面摩擦系数的测试。考虑到实际操作中工人戴手套接触浸灰裸皮同一部位的时间较短,且试验环与裸皮之间摩擦过久会生热损伤裸皮表面,因此本实验仅选取试验环转动前 10 s 的数据分析裸皮表面的摩擦系数。

### 1.3.3 浸灰裸皮的形貌、表面元素及孔隙率分析

将浸灰裸皮冷冻干燥后,用 SEM 观察裸皮表面及断面的形貌,并用 EDS 分析裸皮表面的元素组成和含量。此外,按照文献所述方法<sup>[16]</sup>用 MIP 分析裸皮的孔隙率及孔径分布特征。

### 1.3.4 浸灰废水中总蛋白质和羟脯氨酸浓度的测定

将浸灰废水用离心机以 2000 r/min 离心 5 min,然后取上清液用 Folin—酚试剂法测定其中的蛋白质含量<sup>[17]</sup>。另取浸灰废水用 100 目滤布过滤,再将滤液在 110 °C 下用 10 倍体积的 6 mol/L 盐酸水解 10 h,之后用氯胺 T 法测定水解液中的羟脯氨酸浓度<sup>[18]</sup>。最后,计算得到浸灰废水中总蛋白质和羟脯氨酸的浓度。

### 1.3.5 浸灰废水中污染负荷的测定

取浸灰废水用 100 目滤布过滤后,将滤液稀释至适当浓度,再用 TOC/TN 分析仪测定稀释液的 TOC 和 TN 浓度,并计算浸灰废水的 TOC 和 TN 浓度。根据国家标准 GB/T 14415-2007《工业循环冷却水和锅炉用水中固体物质的测定》和 GB/T 11901-89《水质、悬浮物的测定:重量法》分别检测浸灰废水的溶解性总固体(TDS)和悬浮物(SS)含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸灰材料对裸皮表面防滑性能的影响

浸灰工序完成后,裸皮出鼓由工人进行剖层/片皮。此时,浸灰裸皮是否便于工人师傅抓握,对于剖层后裸皮的均匀性及厚度的准确性具有重要的影响。摩擦系数是指两物体表面之间的摩擦力与作用在其表面的正压力的比值<sup>[19-20]</sup>。一般来说,物体的表面摩擦系数越大,其防滑性能越好。制鞋、地板制造、轮胎制造等行业均利用产品的表面摩擦系数来评价产品的表面防滑性能<sup>[21-22]</sup>。因此,本节通过测定不同浸灰材料作用后裸皮表面的摩擦系数,分析典型浸灰材料石灰和 NaOH 对裸皮表面防滑性能的影响。

由图 2 可以看出,不加浸灰材料处理的空白组和用 NaOH 处理的对照组的裸皮表面摩擦系数最

表 2 浸灰裸皮表面元素的原子百分比

Tab. 2 Atomic percentages of elements on the surfaces of limed hides

组别	浸灰裸皮表面元素的原子百分比/%					
	C	O	N	Ca	S	Na
空白	61.05	19.55	7.54	—	6.78	5.08
0.8% NaOH	39.58	32.43	8.89	—	2.11	16.59
1% 石灰	26.73	34.38	13.26	12.25	8.82	4.56
2% 石灰	22.92	34.32	17.33	15.96	6.23	2.33
3% 石灰	20.24	35.28	12.33	21.81	5.56	4.78
4% 石灰	16.42	33.42	15.17	24.50	6.23	4.26
6% 石灰	11.23	34.31	17.22	30.38	4.03	2.83

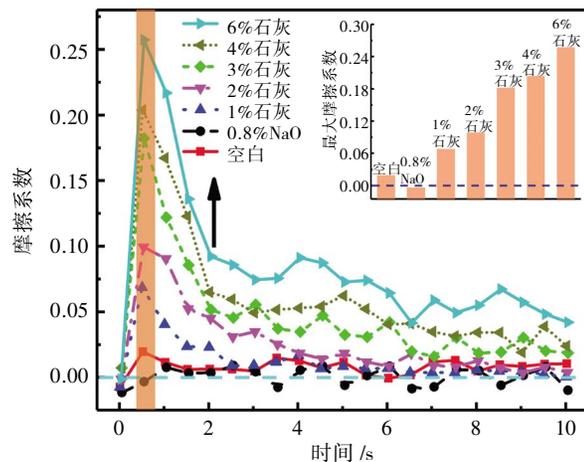


图 2 浸灰裸皮的表面摩擦系数

Fig. 2 Surface friction coefficients of limed hides

小,说明  $\text{Na}_2\text{S}$  脱毛以及 NaOH 膨胀后裸皮的防滑性能最差。使用石灰可以明显增加裸皮表面的摩擦系数,且随着石灰用量的增加,裸皮表面的摩擦系数增大。由此可见,石灰能够提升裸皮表面的防滑性能,该实验结果与实际生产中工人抓皮的感受是一致的。在浸灰过程中使用石灰更有利于工人进行抓皮和片皮操作以及精准控制裸皮的厚度。

物体的防滑性能通常与其表面形貌密切相关。为了进一步分析石灰处理的裸皮为何具有更高的表面摩擦系数和防滑性能,我们继续用 SEM 观察了不同浸灰裸皮的表面形貌,结果如图 3 所示。空白组和对照组的裸皮表面光滑,而在实验组中,随着石灰用量的增加,裸皮表面的沉积物增多、粗糙度增大。表 2 中的 EDS 分析结果表明,在浸灰过程中不使用石灰,就只有钠盐以及皮和毛蛋白质的水解产物附着于裸皮表面,不仅不能增加裸皮表面的粗糙度,反而会对裸皮表面起到润滑作用,这应该是空白组和对照组裸皮表面摩擦系数小的原因。裸皮表面 Ca 的原子百分比随着石灰用量的增加而增大,与裸皮表面的摩擦系数有着显著的正相关性。

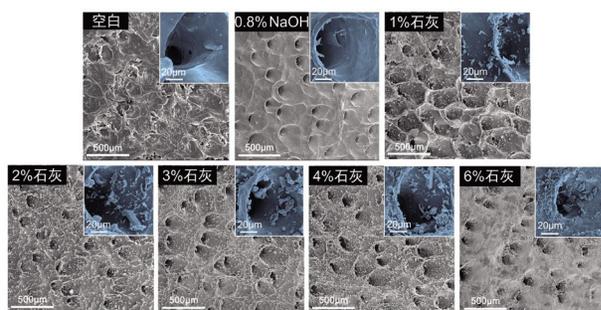


图 3 浸灰裸皮表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of surfaces of limed hides

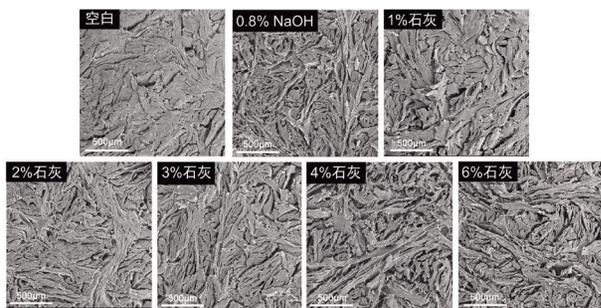


图 4 浸灰裸皮断面的 SEM 图

Fig.4 SEM images of longitudinal sections of limed hides

当石灰用量增至 3% 时,裸皮表面 Ca 的原子百分比大于 20%, 此时裸皮的表面摩擦系数明显高于 2% 石灰处理的裸皮;3% 和 4% 石灰处理裸皮的表面钙含量及摩擦系数相差不大。综合考虑裸皮表面的防滑性能和环境影响,建议石灰用量在 3% 以上即可。此外,用石灰处理的裸皮表面的颗粒沉积物应该是以物理沉积或化学结合形式附着在裸皮表面的  $\text{Na}_2\text{S}$  及其氧化物、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$ <sup>[23]</sup>。石灰溶解度较低,能够在裸皮表面形成较均匀的钙盐沉积物,从而增加裸皮表面的粗糙度,正是采用石灰浸灰更利于提高裸皮表面防滑性能的原因。

## 2.2 浸灰材料对裸皮胶原纤维松散程度的影响

浸灰材料对胶原纤维的良好分散是后续化工材料在皮内快速渗透和均匀作用的基础<sup>[24]</sup>。本节用 SEM 观察了不同浸灰裸皮断面的胶原纤维形貌,并用 MIP 测定了裸皮的孔隙率和孔径分布,定性和定量表征了裸皮胶原纤维的分散程度。图 4 和图 5 中的结果表明,空白组裸皮的胶原纤维编织最紧密,孔隙率为 65.70%,孔径 18~120  $\mu\text{m}$  的孔隙占比最高;NaOH 处理的裸皮胶原纤维分散较好,孔隙率为 72.08%;当石灰用量从 1% 增至 4% 时,浸灰裸皮的孔隙率从 69.28% 升至 75.55%,孔径 18~120  $\mu\text{m}$  的孔隙比例逐渐减少,孔径 5~18  $\mu\text{m}$  的孔隙比例逐渐

增大。但是,6% 石灰处理裸皮的孔隙率(73.56%)反而低于 4% 石灰处理裸皮的孔隙率,其原因应该是当石灰用量增至 6% 时,不溶于水的石灰增多,堵塞了纤维间隙,造成裸皮的孔隙率下降。3% 石灰处理的裸皮(孔隙率 72.46%)与 0.8% NaOH 处理的裸皮的纤维分散程度接近,说明与 NaOH 相比,石灰对胶原纤维的分散作用更缓和。

从图 6 中浸灰废液的蛋白质和羟脯氨酸浓度可以看出,空白组浸灰废液的蛋白质浓度已经高达 1822 mg/L,废液中的蛋白质主要是  $\text{Na}_2\text{S}$  溶于水生成的  $\text{NaHS}$  和 NaOH 水解皮和毛蛋白质得到的降解物。对照组废液中的蛋白质和羟脯氨酸浓度明显高于空白组,这是因为 NaOH 碱性强,不仅对纤维间质的水解程度大,还可能造成部分胶原纤维的过度水解<sup>[14]</sup>。实验组废液中的蛋白质和羟脯氨酸浓度随着石灰用量的增加而逐渐升高,这是因为石灰通过电荷作用和胶溶作用促使纤维间质溶出及胶原纤维分散,作用相对缓和<sup>[2]</sup>,因此废液中蛋白质和羟脯氨酸浓度的增速较缓。

总的来说,NaOH 与石灰都能良好地分散胶原纤维,但石灰的分散作用更加缓和,当石灰用量高于 3% 时,胶原纤维的分散程度已经较好。

## 2.3 浸灰材料对废水污染负荷的影响

随着人们环保意识的增强,制革企业越来越关注浸灰材料的环境效益。本节用 TOC、TN、TDS 和 SS 等指标评价了 NaOH 和石灰浸灰对废水污染负荷的影响。结果表明,随着石灰用量的增加,废水中的 TOC、TN、TDS 和 SS 浓度均呈现出增大的趋势。但有

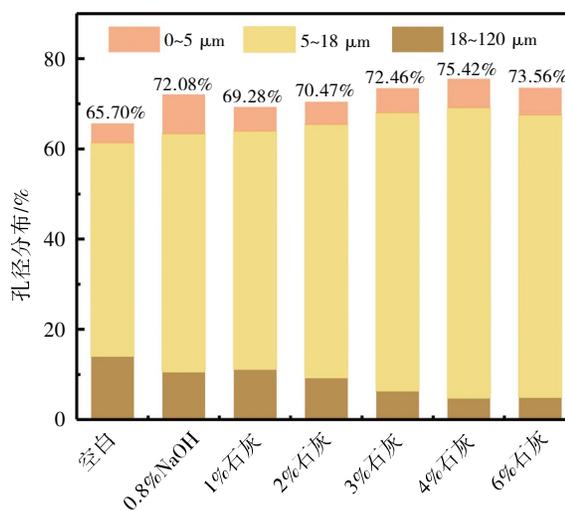


图 5 浸灰裸皮的孔径分布

Fig.5 Pore size distributions of limed hides

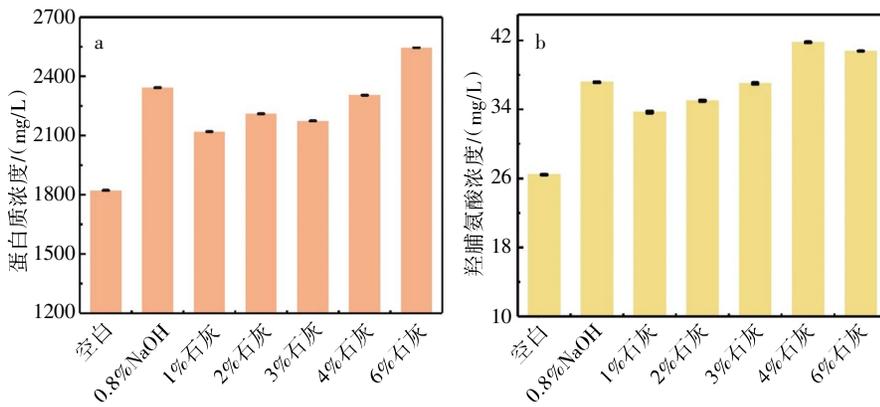


图 6 浸灰废水的蛋白质(a)和羟脯氨酸(b)浓度

Fig.6 Concentrations of protein (a) and hydroxyproline (b) in liming effluent

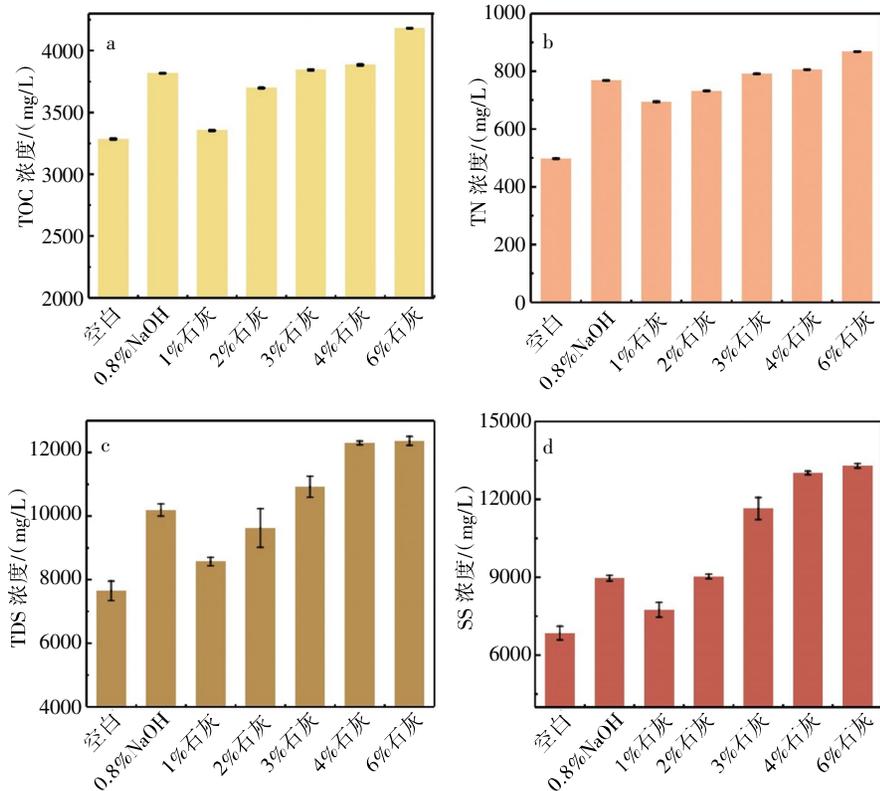


图 7 浸灰废水的 TOC(a)、TN(b)、TDS(c)和 SS(d)浓度

Fig.7 Concentrations of TOC (a), TN (b), TDS (c) and SS (d) in liming effluent

趣的是,用 NaOH 浸灰的对照组废水的 TOC、TN 和 TDS 浓度与用 3%石灰的实验组差别不大。这可能是因为 NaOH 碱性强,对皮蛋白质以及废液中毛的降解程度更大(图 6(a)),所以造成废液的 TOC 和 TN 浓度较高。废液中的 TDS 主要包括溶于水的蛋白质、蛋白质降解物及盐,因此 NaOH 浸灰废液的 TDS 浓度也较高。废液中的 SS 包括不溶于水的毛、表皮、纤维间质、皮屑、石灰等。因为石灰的溶解度低,所以随着石灰用量的增加,浸灰溶液中不能溶解的石灰明显增多。当石灰用量为 2%时,浸灰废液的 SS 浓度与

NaOH 浸灰组相当;当石灰用量增至 3%时,废液的 SS 浓度明显高于 NaOH 浸灰组。

另外,尽管浸灰过程使用石灰形成的石灰淤泥难以处理,但是石灰作为一种污泥脱水剂,能够改善制革污泥的脱水性,并且石灰能够与废水中的硫形成热稳定的硫化物和硫酸盐,降低含硫气体的排放<sup>[25,26]</sup>。综上可知,使用少量石灰浸灰并不会造成比用 NaOH 浸灰明显严重的环境污染。

### 3 结论

石灰因为溶解度较低,能够在浸灰裸皮表面形成均匀的钙盐沉积物,增加裸皮的表面粗糙度。当石灰用量高于 3%时,裸皮表面的摩擦系数和防滑性能显著提升,便于工人进行抓皮和片皮操作以及精准控制裸皮厚度。与 NaOH 相比,石灰对胶原纤维的分散作用缓和,浸灰过程用少量石灰(皮重 3%)处理裸皮可以获得与无灰膨胀剂 NaOH 处理裸皮相当的 TOC、TN 和 TDS 等废水指标。综合石灰的浸灰效果和环境效益,以及清洁浸灰材料的发展现状来看,使用少量石灰辅以适当的清洁浸灰材料应该是一种更为清洁实用的浸灰方法。

### 参考文献:

- [1] 制革化学与工艺学(上)[M].北京:科学出版社,2005.
- [2] 韩茂清,单志华.少灰、无灰浸灰研究现状[J].皮革科学与工程,2006,16(6):48-51.
- [3] 李书卿,文浩,马林,等.外界条件对石灰分散胶原的影响[J].皮革科学与工程,2014,24(3):33-37.
- [4] 李书卿,陈慧,单志华.胶原组织的非灰松散[J].中国皮革,2008,37(13):5-7.
- [5] 林炜,穆畅道,唐建华.制革污泥处理与资源化利用[J].皮革科学与工程,2005,15(4):57-61.
- [6] Thanikaivelan P,Rao J,Nair B,et al.Zero dis- (下转第 83 页)