

制革工业中的绿色化学与技术

张铭让 林 炜

(四川联合大学皮革工程系 成都 610065)

摘 要 论述了中国制革工业研究和实施绿色化学与技术的重要性。概述了国内外在绿色皮革化学品的开发和应用, 清洁的制革生产以及制革废弃物利用方面的研究成果, 并提出了今后的发展方向。

关键词 制革工业 绿色化学与技术 清洁生产

Green Chemistry and Technology in Leather Industry

Zhang Mingrang Lin Wei

(Leather Engineering Department of Sichuan Union University,
Chengdu 610065, China)

Abstract The necessity of research and development in green chemistry and technology in China's leather industry is discussed. The progress in the development and application of green leather chemicals, green leather manufacturing and utilization of its wastes is reviewed, and the future development work is proposed.

Key words leather industry; green chemistry and technology; cleaner production

一、引言

当今,“可持续发展”作为指导各国经济、社会发展的一项总体战略,已逐渐为人们所认识并深入人心。随着环境污染、资源枯竭、生态破坏以及诸多全球性环境问题日益受到重视,“绿色化学与技术”的研究和实施正在全球兴起,并被认为是实现可持续发展的重要途径。制革工业是我国国民经济中的重要工业部门之一,近几年,年生产猪皮革8000多万张,牛皮革3000多万张,羊皮革5000多万张,年出口创汇达80多亿美元^[1]。尤其猪皮制革是我国特色,猪革质量被公认为世界一流水平。但是,制革工业在迅速发展的同时,也带来严重的环境污染和生态破坏。面临可持续发展问题对制革工业的挑战,制革中的绿色化学与技术的研究和应用就成为实现制革工业可持续发展的唯一选择。为此,要求制革工业必须改变传统的生产方式和经营观念,走清洁生产(cleaner production)之路,即从产品设计、材料选择到生产工艺、生产设施、市场利用、废物产生及处理都要有环境意识,都要有可持续发展的思想。以牺牲环境为代价换取暂时发展的传统模式是不能持久的,它有害于人类的长远利益。

二、机遇与挑战并存的我国制革工业现状

中国皮革工业经过几个“五年计划”特别是“六五”以来的建设和发展,已经基本形成了包括科研、开发、生产、应用的完整工业体系,有制革、制鞋、毛皮、皮件四个主体行业及皮革化工等配套行业。作为皮革工业中心环节的制革工业是轻工业生产的污染大户。80年代后期以来,随着世界产业结构的调整及世界皮革工业重心的转移,我国已发展成为世界皮革工业关注的加工中心和商贸中心。这为我国充分利用丰富的原皮资源、提高制革工艺技术水平、发展制革工业生产、增加出口创汇提供了很好的机遇;但是,随之而来的严重污染并不容我们乐观。70年代以来,发达国家就不断将污染性工业向发展中国家转移。环境污染问题无疑成为制约我国皮革工业持续发展的决定因素。作为发展中国家,我们面临着发展经济和保护环境的双重任务,可谓机遇与挑战并存。

三、制革污染的来源及排污量估算

制革污染来自两方面:一是由于原料皮上除去的油脂、肉渣、毛和边脚余料等,腐烂变质和化学水解产生的氨基酸、多肽和蛋白质造成的;二是由于制革生产过程中使用的化工材料带来的,如:硫化碱、工业盐、石灰、红矾、染料及各类酸和高聚物等有害物质。

根据BLC(英国皮革协会)资料,制革工业中只有20%的原料皮转变成革,其余的形成废物或副产品,如表1所示^[2]。如果把衬里革不算为废物,则转变成革利用的原皮为3115%。

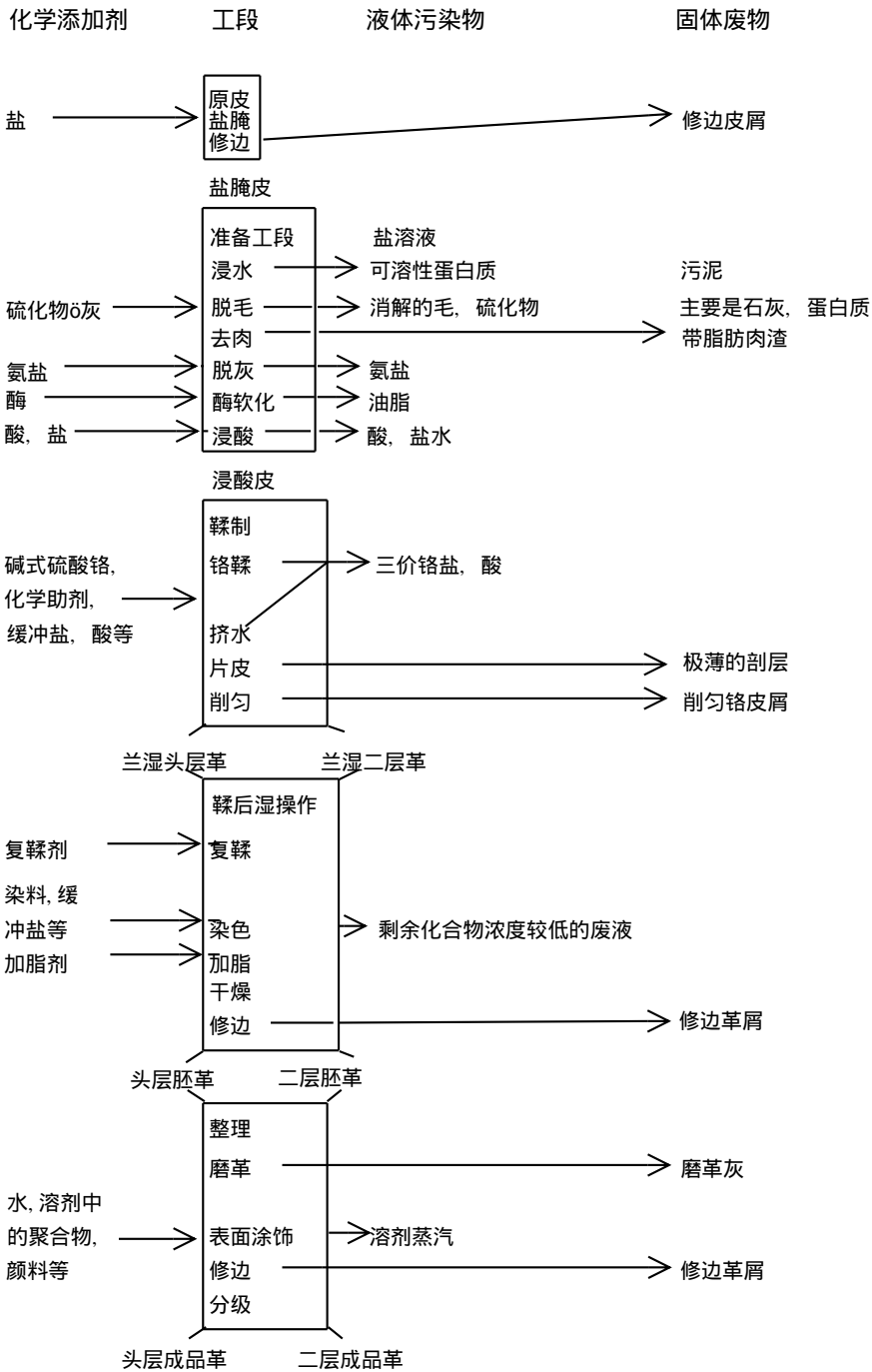
表 1 1吨原料皮制成革产生的污水和固体废物及副产物量

1 吨 原料皮	50m ³ 污水中含有		固体废物和副产品	
	COD	235 - 250kg	未鞣制的	
	BOD	约 100kg	原皮边角料	120kg
	悬浮物	约 150kg	肉渣	70—230kg
	铬	5 - 6kg	鞣制的	
	硫化物	约 10kg	衬里革	115kg
			修边 + 削匀革屑	100kg
200kg 革			染色 δ 涂饰的	
			磨革灰	2kg
			修边革屑	320kg

表 2 列出了制革过程中各阶段加入的化学添加剂,以及由原皮本身和化学添加剂形成的液体污染物和固体废物^[3]。

制革中70%—80%的污染源(主要是COD、固体悬浮物、硫化物)来自制革准备工段。据统计,我国皮革行业年排放污染物:铬3500吨,硫5000吨,悬浮物12万吨,化学耗氧量(COD_{Cr})15万吨,生化需氧量(BOD₅)8万吨^[4]。实际还不止这个数字。这些废水、污泥和固体废物的排放造成了江、河、湖、海甚至地下水的水质污染,使旅游风景区、经济渔业区、自然生态保护区等地的生态破坏,阻碍了当地的经济的发展,破坏了居民的生活环境。

表2 制革过程中加入的化学添加剂和产生的废物



四、粗放型工业带来严重后果

制革是劳动密集型产业, 我国目前生产设备普遍还比较落后, 自动化程度不高, 而且皮革工业发展尚存相当的盲目性。近几年, 大大小小的乡镇企业、个体企业蜂拥而起, 河北蠡县、无极、辛集, 河南桑坡, 浙江温州等市县几乎家家制革、制鞋、制皮件。从实际情况看, 不少

这种企业生产的皮革和制品质量较低,管理、技术、设备等方面还落后于整个行业的发展,不仅抢占原材料资源,而且造成严重的浪费和污染。这种以自然资源的高投入、高消耗为特征的短期粗放型经济行为可以取得一时的发展,带来经济的繁荣,但却造成了地球不可再生资源的浪费,并对环境造成污染。据说河北蠡县、无极、辛集等地的地下水已不能饮用,甚至这一地区的鸡蛋无人敢吃;淮河流域的水污染也造成对农业灌溉的威胁。环境污染已到了非治理不可的地步。

五、制革工业中的绿色化学与技术

11 经济代价昂贵的末端治理

传统工业污染的末端治理存在着投入高、费时费力、与企业经济利益无直接关系的弊病,所以企业缺乏治理污染的积极性。据作者在日本、韩国考察了解,仅终端治理的一级处理站投资建设费用就高达 115 万元/吨,日常运转费用为 14—20 元/吨(折合人民币)。据统计,我国制革行业每年排放废水 7 000 万吨^[1],若采用终端治理来解决废水污染,那么建立一级废水处理站需投资 10 500 亿元人民币,一年的日常运转费用为 918—1410 亿元人民币。作为发展中国家,我们不具备发达国家的经济和技术优势,环境投入有限,显然走末端治理的道路是我们国家和企业无法承受的。因此,应用绿色化学与技术努力降低自然资源的消耗,把环境保护和资源利用统筹考虑的可持续发展模式取代传统工业模式成为必然选择。

21 开发绿色皮革化学品

制革工业生产过程的化工材料(包括通用的与专用的两类)是造成污染的重要原因之一。最严重的污染源有:原皮防腐保藏用的工业盐,脱毛浸灰用的硫化物、石灰,传统铬鞣工艺排放的含铬废液,染色加脂废液,以及涂饰过程排放的有毒有机溶剂、甲醛等污染物。因此,开发无污染或低污染绿色皮革化学品是减少制革污染的重要途径,也是当今皮化材料发展的主导方向。

(1) 近期建议

绿色皮革化学品的研制、生产到实际应用,这一工作进展难度较大,甚至需要以绿色化学的基础研究为源头,组织跨学科、跨部门的联合科技攻关。因此建议近期取代或减少使用部分严重污染性皮化材料,使用对环境影响小的防腐剂保藏鲜皮,如次氯酸钠、氯化苄烷胺、异噻唑衍生物等;选用易生物降解的烷氧基聚氧乙烯基醚类为基础的表面活性剂取代非生物降解的脱脂剂、渗透剂等;使用易于生物降解的以天然产物为基础的加脂剂产品;对氨盐、食盐应尽可能减少使用;对易挥发性有机溶剂、有毒染料等应予禁止。

作为鞣革关键材料的铬鞣剂,尽管它的毒性几乎从它开始用于制革时起就被人们所认识(尤其是六价铬被认为是致癌物质),但因其鞣革性能优越,在目前还不能完全被取代或消除。对于用其它无机鞣剂如:铁盐、铝盐、钼盐、钛盐等代替铬盐鞣制的工作中,发现它们在单独使用时都有其局限性,因而在生产中未得以实际应用。普遍采用改善铬鞣剂性能的手段提高铬的吸收和固定,或应用少铬鞣剂鞣制以达到减轻甚至消除铬污染的目的。国内在这方面研制成功并普遍应用的材料有:

Cr₂Zr₂A₁ 异核配合鞣剂^[5]。四川联合大学研制成功,目前仍是国内外皮化行业唯一的商品化异核多金属配合鞣剂,对提高革的丰满性和解决软革松面问题效果很好。可节约代替红矾 60% 以上,废液中铬含量大大降低。

蒙囿铬鞣剂 $KMC^{[6]}$ 、高吸收铬鞣剂 KRC 和蒙囿高吸收铬鞣剂 $KMRC$ 。四川联合大学研制成功,后两种是目前国内外唯一的两种可单独使用的高吸收铬鞣剂。具有良好的缓冲性,铬吸收率高,成革柔软丰满,废液中 Cr_2O_3 含量降为 $0.13g/l$ 左右。Bayer 公司的 Bay 2 chrom C 系列也属高吸收铬鞣剂,但必须与其它鞣剂结合使用。

(2) 研制与开发绿色皮革化学品

与国外相比,虽然我国的某些皮化产品性能优越,甚至是独一无二的,但整体水平较落后,皮化材料的系列性、配套性差。目前国内还没有形成跨学科、持续开发高档皮化材料的实力雄厚的研究队伍。作者认为,无污染或低污染的绿色皮革化学品应该是下世纪制革生产中应用的主要材料。为此建议:

研究开发无毒少毒的防腐剂代替目前使用的工业盐防腐;

研究开发无毒少毒脱毛剂或对皮胶原无损伤的酶制剂代替目前使用的 Na_2S 、 $NaHS$ 脱毛,以消除硫化物污染;

研究开发鞣性优良而无毒或少毒的鞣剂和复鞣剂;

研究开发易于生物降解的以天然产物为基础的加脂剂品种;

研究开发水基涂饰材料,完善这类水基材料的使用性能以及普遍存在的水乳液不稳定、难贮存等缺点,消除易挥发有机溶剂的污染;逐步取消甲醛固定剂;

在部分偶氮染料被禁用后,急须开发一批低污染皮革专用染料;同时,需要开发与之配套的无公害的匀染剂和固色助剂,以提高染料的上染率。

为促使铬鞣剂在革内渗透、分布均匀,及提高铬的吸收和固定,研究开发助鞣剂和多功能复鞣剂系列产品大有可为。这类材料能有效地提高铬与皮胶原羧基的多点结合率,从而可以减少铬鞣剂用量,并大幅度降低废水中的铬含量。

3.1 研究和实施清洁工艺技术

制革工业清洁生产首先是指避免产生废物,其次最低限度地使用化学品和能源,使在产品的生产周期中,减少对人类和环境的危害。

(1) 国内外研究成果概述

国外在制革生产中的主要清洁技术归纳如表 3^[7]。

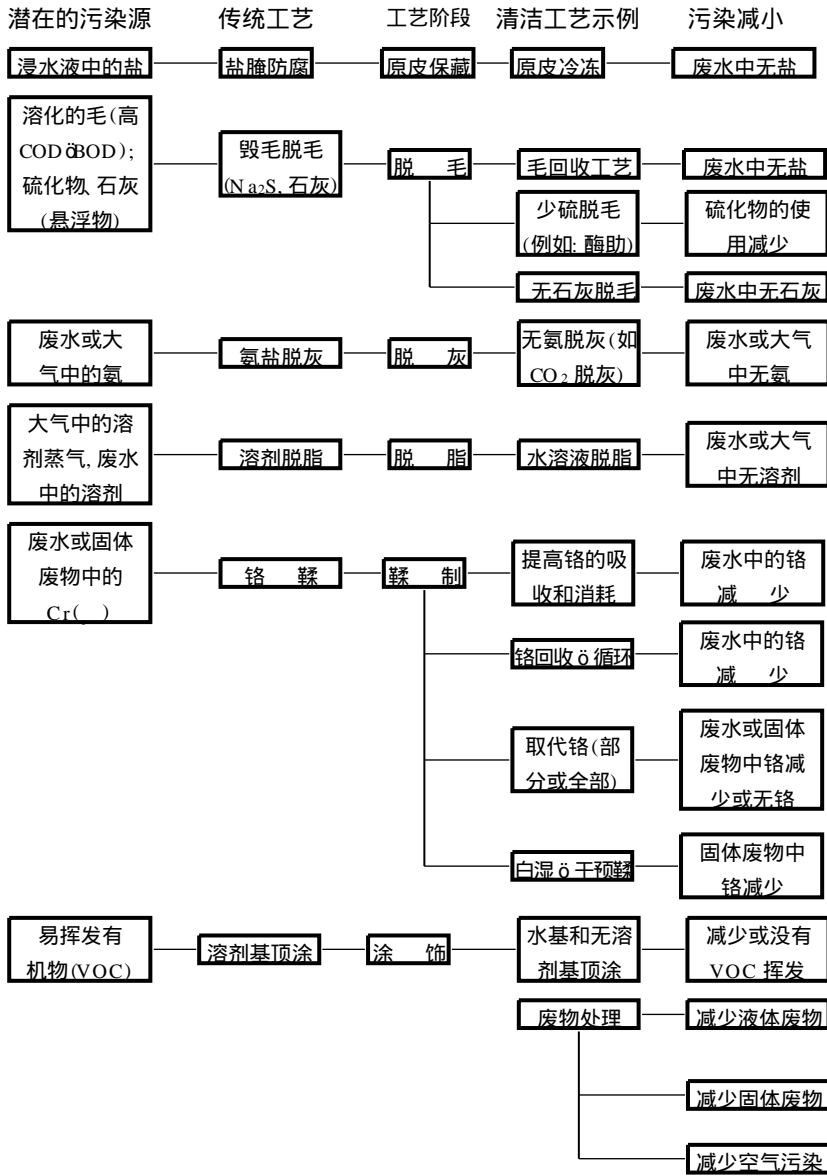
值得注意的是,上述清洁生产技术有些尽管在技术上已比较成熟,但由于根深蒂固的习惯和不愿意改变现状及其它一些原因,因此并未普遍推广。从长远观点看,清洁生产是设计和操作制革生产,以及开发和生产产品的最有效途径。

(2) 研究和推广切实可行的清洁工艺技术

四川联合大学研究成功的脱毛浸灰液、复灰液有限循环利用技术、稀土铬鞣液循环利用技术、稀土助染助鞣工艺技术被认为是在生产过程中减少或消除污染的行之有效的工艺技术,且可使资源得到充分利用。被列为国家重点推广计划项目和国家经贸委工业性试验项目。

脱毛浸灰液循环利用。灰碱法(石灰-硫化物系统)是制革厂普遍使用的脱毛方法,这一高污染作业占制革厂有机废物量的 50% 以上。由于使用硫化物烂毛造成的有毒 S^{2-} 污染,及毛和皮蛋白溶解产生的大量有机废物造成制革废水 COD 值很高,污染很大,国内外科研工作者都尝试过其它脱毛方法,如保毛脱毛法、酶助脱毛法等。但应用在实际生产中,还存在设备、能耗和革质量等问题,故未能推广使用。现在我国正逐步完善酶脱毛工艺技术,可大幅

表 3 制革厂的清洁生产和废物处理



度减少硫化物的污染。

脱毛液循环利用技术是采用回收脱毛浸灰液, 经沉淀、过滤除去泥渣后, 清液补充硫化钠和其它化工辅料, 循环使用。该技术应用于脱脂拔毛猪皮的烂毛工艺, 废液中Na₂S可回收60%以上, 废液排放量减少60%, 综合废水中S²⁻排放含量达到国家标准。

复灰液循环利用。制革厂复灰工艺过去是一次性使用复灰液(猪、牛皮)或者分老、中、新灰使用三次(羊皮), 然后就排放掉, 污染和浪费都很大。采用循环使用复灰液技术, 可节约石灰60% - 80%, 废液量减少80%, 且有利于革质量的提高。因为废灰液中溶解的氨基酸、蛋白质与Ca²⁺络合, 减缓了Ca²⁺对胶原纤维的作用, 皮蛋白水解损失少, 故对边腹部起保护作用, 松面率减小。经济和环境效益都很显著。

新型废铬液循环利用。铬鞣液中铬的消耗一般约占加入量的 65%—75%。未使用的铬若随废水排放出去,不但带来严重的污染,而且造成铬资源的浪费。国内外对“无铬鞣法”进行过大量研究,到目前为止,较为成功的是植 2 铝结合鞣法,四川联合大学石碧等对植 2 改性戊二醛结合鞣法和铬与栲胶或改性戊二醛结合鞣法进行了深入研究,以期分别建立成革性能与铬鞣法相近的无铬鞣法或少铬鞣法^[7]。四川联合大学研究成功的新型废铬液循环使用技术(即稀土铬鞣液循环利用技术),是将铬鞣废液用于浸酸、鞣制一套工艺中,反复使用,解决了前人在使用中产生的革颜色变深变暗,粒面变粗,革身变薄等问题。在四川、河南等地制革厂应用表明,该工艺不仅大幅度减少废液中的铬污染,而且可节约红矾 25%—35%,节约食盐 70% 以上,经济效益显著,被认为是一项少污染、高效益的清洁工艺技术。

稀土助染助鞣工艺技术^[8,9]。我国在 70 年代末 80 年代初开始了稀土在皮革中的应用研究,取得一定成果。但因许多关键技术未被解决,在应用中出现了不少问题,如色花等,致使这一应用一度停止。四川联合大学从 1984 年开始了与制革性能有关的稀土盐性质的研究,解决了一系列关键技术问题。现在稀土助染助鞣工艺技术,节约红矾 30%—50%,节约染料 15%—50% (依染色品种而异),鞣液中 Cr_2O_3 含量由纯铬鞣的 3—8g/ö1 降为 1g/ö1 左右,废染液的色度由 1 500 降为 100,经济效益和环境效益显著。

铝预鞣白湿皮技术。该技术是为节约代替铬盐,将裸皮先实施铝预鞣,然后进行片、削操作,退鞣脱铝后再铬鞣的技术。四川联合大学张廷有等的研究表明,该法可节约铬盐用量 40%,废液中铬含量大大降低,且片、削后的废弃物没有铬污染,综合利用价值高^[10]。但近年来认为铝盐本身也是一种污染源,因此对退鞣脱下的铝盐的处理或回收利用应予以研究。

CO_2 脱灰。该技术是取代传统的氨盐脱灰的一种可行方法。在西欧,环境部门对排放到空气中的氨性氮(NH_3)的限制是低于 4×10^{-5} ;德国对污染水排放口处氨盐浓度的限制标准是 5—10mg/ö1;其它国家对污水中氨盐的限制标准虽然还未提出,但是这种限制肯定会加强。BLC 作了 CO_2 脱灰在工业规模的应用实验,已取得有意义的进展。但关于这种不同于常规工序的变化对革质量的影响究竟如何,还处于研究之中。我国研究工作者也正在进行 CO_2 在制革中应用的研究,还没有工业化应用的报道。

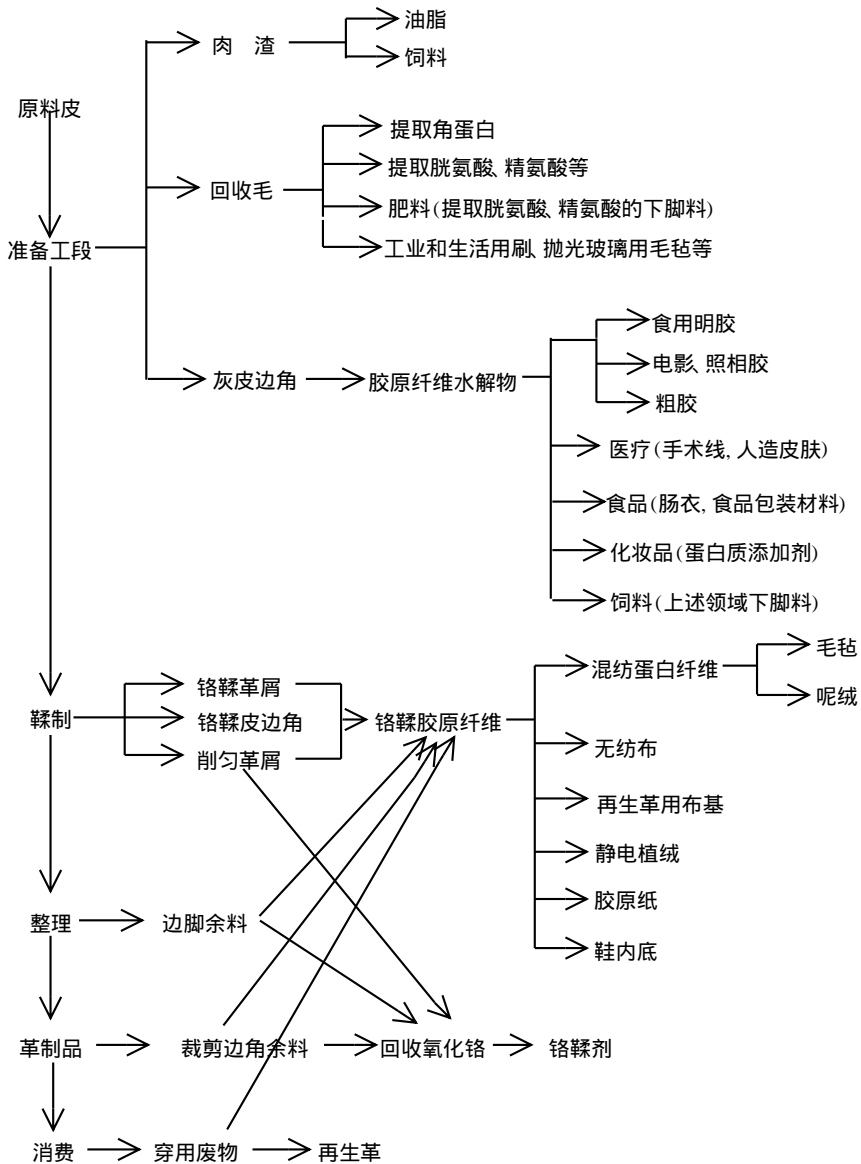
水资源的循环利用。制革工业是耗水大户,1 吨原料皮制成革大约需消耗 30—50 吨水。据统计,我国制革工业年排放废水 7 000 万吨,约占全国工业废水排放量的 0.13%^[11]。因此,国际皮革工艺师和化学师协会联合会特别强调制革生产湿操作工序水的循环利用。尤其在缺水国家,水资源的充分有效利用显得更为可贵。主要湿操作工序,如脱毛、复灰、铬鞣工段,通过废液的循环利用,不仅可以节约用水,而且充分利用了化工材料,减少了污染,经济和环境效益都很显著。此外,一些洗皮废水和清洗地面的废水,耗用量很大,应考虑清浊分流,分别处理,循环利用。

减少或消除电解质污染。制革中的电解质,除原料皮防腐用的氯化钠外,还有其它盐类物质,如鞣剂、染料、酶制剂中的硫酸盐等。过去,电解质对环境的潜在影响常被人忽略;现在证明,电解质不仅对环境有害,而且不易去除。目前,我国制革厂使用的原料皮绝大部分是盐湿皮或盐干皮。据统计,生皮仓库中的猪皮每张需用 2 千克食盐^[11]。盐皮制革使 70% 的氯化钠进入废水,造成 Cl^- 污染,土质变坏,破坏生态环境。现在许多制革厂在盐皮浸水前都有刮肉膜的工序,可以减少一部分盐进入废水;但由于这些废盐中含有较多的油、毛、血、细菌等,还不能直接利用。可考虑经碱洗后回收用于浸酸。

41 重视制革废弃物回收利用的研究与应用

皮革废弃物占原皮重的 65% 左右, 其中, 固体废弃物主要是片、削、修边下来的边脚余料; 另外, 废液和污泥中含有生皮受酸、碱、酶水解作用产生的氨基酸和蛋白质。这些废弃物可回收用于提取胶原蛋白营养物、化妆品和食品的添加剂和医用及工业用材料。回收利用是降低或消除环境污染, 变废为宝, 综合开发利用资源的有效途径, 并产生显著经济效益和环境效益。日本因为资源有限, 工业原料主要依靠进口, 所以对废弃物资源化这一课题研究得深入细致。我国在这方面的研究起步较晚, 但已给予足够重视。作者也已就回收利用制革下脚料开展了研究。国内外在这方面主要的研究及利用可归纳如表 4^[12]。关于制革废弃物回收利用的详细情况, 作者已在另一篇文章中介绍^[13]。

表4 皮革废弃物回收利用示意图



51 加强质量管理, 实现制革生产自动化

制革生产管理不严格, 自动化程度不高是造成革质量不稳定和不必要污染的重要因素。在制革生产中, 一方面要消除抛洒、剂量过度造成的浪费, 一方面要充分利用可回收使用的皮革化学品, 如食盐等; 同时加强管理, 废液清浊分流, 充分循环使用, 使对环境的影响降低到最低限度。在机械设备方面, 不能盲目引进, 要结合工厂实际改进更新设备, 对有利于节约能源, 计量准确的装置, 如自动进水控温设备, 及回收磨革粉尘、回收有机溶剂等的清洁生产设备要尽早实现自动化。

五、结 语

我国皮革工业的发展将会同发达国家一样, 受到越来越严厉的环境保护政策的制约, 为了使经济发展与保护环境有机协调, 皮革工业也必须主动进行这场全球性的绿色工业革命, 走可持续发展之路。制革中的绿色化学与技术的意义在于: 通过使用少污染或无污染皮革化学品和清洁生产工艺技术, 在生产过程中减少或消除大部分污染源; 同时由于高吸收材料和循环工艺的使用, 化工辅料的用量减少, 废液排出量减少。在此基础上, 回收利用制革下脚料和废弃物, 可最大限度降低污染, 提高综合效益。人类发展的道路必将是一条绿色长廊。

参 考 文 献

- [1] 徐永, 四川皮革, 1997, (5), 6- 9; 1997, (6), 6- 91
- [2] Alexander K, in *Abstracts of Papers Presented at the International Cleaner Technology Seminar*, Birmingham, United Kingdom, 1995, 1- 7.
- [3] 冈村浩等, 新版皮革科学, 明诚企画株式会社, 日本东京, 1991, 2921
- [4] 高忠柏, 中国皮革, 1997, 26(2), 211
- [5] 张铭让, 中国皮革, 1990, 19(8), 221
- [6] 李国英, 张铭让, 皮革科学与工程, 1992, 12, 13
- [7] 石碧, 曾少余等, 中国皮革, 1996, 25(10), 6- 111
- [8] 张铭让, 李国英等, 中国皮革, 1996, 25(12), 61
- [9] 张铭让, 林炜等, 中国皮革, 1997, 26(3), 131
- [10] 张廷有, 陈华林等, 中国皮革, 1997, 26(4), 291
- [11] 王光辉, 中国皮革, 1990, 19(3), 101
- [12] 冈村浩等, 新版皮革科学, 明诚企画株式会社, 日本东京, 1991, 2851
- [13] 林炜, 张铭让, 中国化学会第五届应用化学年会论文集(上), 上海华东理工大学, 1997, 1281