

锆-铝-钛鞣黄牛革全生命周期评价

袁琳琳¹, 姚庆达², 但年华¹, 王璐¹, 但卫华^{1, 2*}

(1. 制革清洁技术国家工程研究中心(四川大学) 四川 成都 610065;

2. 福建省皮革绿色设计与制造重点实验室 福建 晋江 362271)

摘 要: 根据生命周期评价(LCA)的原理及理论框架,采用亿科 eFootprint 数据平台,以全球变暖潜值(GWP)、水资源消耗(WU)等因素作为环境影响评价指标,对锆-铝-钛鞣黄牛革的产品加工过程进行了全生命周期评价。并将其与铬鞣黄牛革全生命周期评价进行对比,为制革清洁化生产提供数据支撑。继续完善制革行业 LCA 数据库,促进我国制革行业的全生命周期绿色管理。

关 键 词: 生命周期评价; eFootprint; 多金属锆-铝-钛鞣; 制革清洁生产

中图分类号 TS 54 文献标志码 A DOI: 10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2022-001-002

Life Cycle Assessment Evaluation of Zr-Al-Ti Combined Tanned Cattle Leather

YUAN Lin-lin¹, YAO Qing-da², DAN Nian-hua¹, WANG Lu¹, DAN Wei-hua^{1, 2}

(1. National Engineering Research Center of Clean Technology in Leather Industry,

Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Fujian Key Laboratory of Green Design

and Manufacture of Leather, Jinjiang 362271, China)

Abstract: Based on the principles and theoretical framework of LCA, this paper adopts Eke's eFootprint data platform, and uses global warming potential (GWP), water consumption (WU) and other factors as environmental impact assessment indicators. The product processing process of Zr-Al-Ti tanned cattle leather were evaluated throughout the life cycle. And compare it with the LCA results of chrome tanned cattle leather to provide data support for the green leather production. This can improve the LCA database of the leather industry, and contribute to the green management of the life cycle assessment of the leather industry in my country.

Key words: life cycle assessment; eFootprint; Zr-Al-Ti tanning; green leather production

引 言

皮革加工是我国重要的支柱产业,同时也是国家重点监控的 13 类污染行业之一。皮革加工生产工艺过程繁琐,投加化学原料多,导致皮革加工企业污染具有种类繁多、成分复杂、难以净化处理的特点^[1-2]。

铬鞣法是目前制革业采用的主要鞣制方法。但是常规的铬鞣工艺中铬的有效利用率只有 60%左右,其余则残留在废水中,同时会产生其他的污染物,因此通过引用新化料或新工艺来减少铬鞣剂的使用是非常有必要的^[3-4]。采用多金属鞣制的方法,将锆-铝-钛

收稿日期: 2021-03-12; 修订日期: 2021-07-11

基金项目: 生态制革技术研究(2020QT-GXB2025-17-2); 泉州市科技计划项目(2020C038R)

第一作者简介: 袁琳琳(1995),女,硕士,1015682903@qq.com。

* 通讯作者: 但卫华(1956),男,教授, danweihua_scu@126.com,主要从事制革清洁技术开发与产业化研究。

3 种金属离子以一定比例配伍使用,既可以减少铬鞣剂对环境的影响,又可以弥补单独使用铝鞣液、铬鞣液和钛鞣液的不足。因此,本文将对锆-铝-钛鞣进行科学且深入地研究和探讨。

生命周期评价方法(Life cycle assessment, LCA)是一个非常有效的“全程量化”工具,可以有效评估制革化学用品和生产工段对环境产生的影响^[5],并寻求更加有效地降低污染和清洁环保的生产方式,本文采用亿科 eFootprint 数据平台^[6],对锆-铝-钛鞣黄牛革的产品加工过程进行了全生命周期评价。并将其与铬鞣黄牛革全生命周期评价进行对比^[7],为我国制革清洁化生产提供了重要的数据支撑。

1 生命周期评价方法及其在皮革工业中的应用概况

生命周期评价方法起步于 19 世纪 70 年代,在近 50 年的发展中,衍生出 Gabi、SimaPro、eFootprint 等多款数据库软件^[8]。国内外学者、企业、政府等专家人士在各个领域展开了针对 LCA 方法的研究和讨论。

在皮革领域,徐晓颖等人^[9]采用 GaBi4 模拟传统铬鞣工艺和改性戊二醛鞣工艺,利用生命周期评价(LCA)法对其结果进行评价。结果表明,就鞣革工艺、电力、热能及废水处理而言,2 种鞣革工艺对 9 个环境类别的贡献都较为显著,传统铬鞣工艺的贡献高于改性戊二醛鞣工艺,表明改性戊二醛鞣工艺较传统铬鞣工艺对环境更为友好。

Rosa、Roberto 等人^[10]旨在提出基于天然化合物的创新脱脂配方,对实验室制备的脱脂剂 EDF20 进行定量环境评估。通过使用软件 EATOS 进行了初步环境评估,应用了生命周期评价方法,提供可信赖的数据,评估与脱脂剂生产相关的整个环境和人类健康影响,并且减少脱脂工序产生巨大影响的环境负荷。

Colantoni 等人^[11]应用德国 GEMIS 软件,通过生命周期评价(LCA)方法评估豆类酶法生产蛋白水解产物和皮革废物化学水解获得的蛋白水解产物,研究了上述 2 个不同的生产过程的能源使用 and 环境影响。结果发现,通过豆类酶法生产蛋白水解产物比通过皮革废物化学水解生产的蛋白水解产物更环保。

袁琳琳等人^[12]利用亿科 eFootprint 数据库,对铬鞣黄牛革进行了全生命周期的评价,结果发现,鞣前

处理及鞣制单元过程对各项指标影响最大,为重点改进过程。在此单元过程中,除原料皮外,铬粉对各项环境影响指标的贡献值都很高,其 PED(初级能源消耗)、GWP(气候变化)、AP(酸化潜值)和 RI(可吸入无机物)的贡献值分别为 3.78%、4.73%、4.10%、10.44%,因此开展无铬鞣相关研究是非常有必要的。

基于铬鞣黄牛革生命周期数据,本文采用亿科 eFootprint 数据平台,对锆-铝-钛鞣黄牛革的产品加工过程进行了全生命周期评价,并将其与铬鞣黄牛革全生命周期评价进行对比。

2 锆-铝-钛鞣黄牛革的生命周期模型

已有的研究表明,除了牛原皮和电力对各项指标的影响较大之外,铬鞣剂是贡献值很高的一个因素。因此,若能减少铬鞣剂的使用,就能够减少其对各项指标的影响。目前降低铬鞣剂使用量、减少重金属铬的排放主要有 2 种方法,一种是用其他化学品替代铬鞣剂,如使用有机鞣剂和无铬多金属配合鞣剂^[13]等;另一种是采用优化工艺的方法,如利用高吸收铬鞣的方法来提升铬的吸收率,降低废液中的铬浓度^[14]。

在众多的无铬鞣法中,无铬多金属配合鞣剂鞣凭借其多种优势^[15],脱颖而出。多金属配合鞣剂是由 2 种或 2 种以上的金属离子配位而成的配合物^[13]。铝、钛、锆都具有一定的鞣性,但是单一金属的鞣性都有可取之处,同时又都有一定的缺陷^[16]。因此将 3 种金属离子以一定比例配伍使用,既可以弥补铝鞣革不耐水洗的不足,又可以克服铬鞣革板硬以及铬鞣液、钛鞣液不稳定的缺陷^[17]。

杨义清等人^[18-19]利用锆-铝-钛配合鞣剂制备黄牛鞋面革,运用正交设计法对鞣制工艺条件进行优化。研究发现,当戊二醛预处理用量为 2%,锆-铝-钛配合鞣剂用量为 10%时,所得坯革革身柔软丰满,颜色均匀,物理机械性能、感官性能接近铬鞣革,并且鞣制废液不含重金属铬,与常规铬鞣工艺相比,鞣制废液中 COD 和色度等污染物含量都大幅度降低,具有显著的环境友好优势。因此,本文通过建立锆-铝-钛鞣黄牛革的生命周期模型,进一步探究锆-铝-钛鞣革工艺对生命周期评价各项指标的影响。

2.1 铬-铝-钛鞣目标与范围的定义

本研究的数据集名称为“黄牛革-铬-铝-钛鞣工艺-中国-2020 ”,功能单位为生产 1 m² 厚度为 1.3~1.5 mm 的黄牛革。因采用行业、技术和多家企业资料,故而本文的数据代表行业平均水平。产品的系统边界被界定为包括所有上游原材料生产、能源生产、产品生产和原材料的运输和废弃处置过程,属于从“摇篮到坟墓”的类型。

2.2 铬-铝-钛鞣清单数据收集与建模

将铬-铝-钛鞣黄牛革的生产过程划分为鞣前及鞣制处理、湿态染整和干态整饰处理、污水污泥处理 3 个单元过程。与铬鞣黄牛革的生命周期模型相比,铬-铝-钛鞣黄牛革的生命周期模型中不含 HLS 铬粉,同时,甲酸和硫酸的使用量也有所降低。铬鞣剂被替换为戊二醛和铬-铝-钛配合鞣剂,详见表 1、表 2 和表 3。

表 1 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 的清单数据表(鞣前及鞣制处理)

消耗名称	消耗量	消耗类型	上游数据来源
牛原皮	1 m ²	原材料/物料	实景过程数据
浸灰剂	0.05 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
浸水剂	0.041 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
脱灰剂	0.059 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
防霉剂	0.005 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
甲酸	0.014 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
硫酸	0.028 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
杀菌剂	0.016 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
小工业盐	0.17 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
硫氢化钠	0.082 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
硫酸钠	0.049 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
小苏打	0.005 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
甲酸钠	0.02 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
纯碱	0.018 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
石灰	0.174 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
电力	0.976 kWh	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1

表 2 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 的清单数据表(湿态染整和干态整饰处理)

消耗名称	消耗量	消耗类型	上游数据来源
戊二醛	0.10 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8
有效铬	0.20 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
有效铝	0.17 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
有效钛	0.37 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8
加脂剂	0.147 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
丙烯酸	0.115 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
中和单宁	0.011 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
拷胶	0.13 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
填料	0.159 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
染料	0.039 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
小苏打	0.008 kg	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
甲酸	0.05 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
甲酸钠	0.028 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
水溶性涂饰树脂	0.073 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
涂饰手感剂	0.041 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
(涂饰用)油脂	0.006 kg	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
电力	3.3 kWh	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1

表 3 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 的清单数据表(污水污泥处理)

消耗名称	消耗量	消耗类型	上游数据来源
石灰	204.659 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
硫酸亚铁	146.603 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
片碱	16.202 g	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
甲醇	0.254 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
聚丙烯酰胺	2.737 g	原材料/物料	Ecoinvent 3.1.0
盐酸	0.365 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
次氯酸钠	1.232 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
液碱	0.355 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
聚合氯化铝	0.357 g	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1
电力	0.854 kWh	原材料/物料	CLCD-China-ECER 0.8.1

主要原料的数据库来源于 CLCD 0.8、Ecoinvent 3.1 数据库;主要背景数据集包括 Ecoinvent 3.1-red meat, live weight-cattle for slaughtering, live weight to

generic market for red meat , live weight (Global)
CLCD0.8-金属铬 ,CLCD0.8-全国平均电网电力-全国平均电网电力传输(中国) ,收集到的清单数据如表 1 所示。

2.3 锆-铝-钛鞣黄牛革的 LCA 结果分析

2.3.1 LCA 结果分析

对收集到的数据进行整理 ,利用 LCA 软件建立生命周期模型 在 eFootprint 上建模计算 1 m² 锆-铝-钛鞣黄牛革 得出的 LCA 数据分析清单结果 ,如表 4 所示。根据表格数据可以看出 ,采用锆-铝-钛鞣工艺后 ,相比于铬鞣黄牛革的全生命周期评价^[16] ,除了非生物资源消耗潜值(ADP) 略有上升外 ,其他指标均有不同程度的下降。初级能源消耗值(PED) 从 1 640 MJ降低为 1 550 MJ ,气候变化(GWP) 从 8.560 kg降低为 8.020 kg ,酸化效应(AP) 从 0.823 kg SO₂eq 降低为 0.777 kg SO₂ eq ,效果较为明显。

表 4 锆-铝-钛鞣黄牛革与铬鞣黄牛革的 LCA 数据比较表			
环境影响类型指标	单位	铬鞣 LCA 结果	锆-铝-钛鞣 LCA 结果
初级能源消耗(PED)	MJ	1.64×10 ³	1.55×10 ³
非生物资源消耗潜值(ADP)	kg Sb eq	4.90×10 ⁻¹	3.96×10 ⁻¹
气候变化(GWP)	kg CO ₂ e	8.56×10 ¹	8.02×10 ¹
臭氧层消耗(ODP)	kg CFC-11 eq	3.62×10 ⁻⁶	3.57×10 ⁻⁶
酸化效应(AP)	kg SO ₂ eq	8.23×10 ⁻¹	7.77×10 ⁻¹
可吸入无机物(RI)	kg PM _{2.5} eq	1.13×10 ⁻¹	9.87×10 ⁻²
光化学臭氧合成(POFP)	Kg NMVOC eq	2.38×10 ⁻¹	2.30×10 ⁻¹
富营养化潜值(EP)	kg PO ₄ ³⁻ eq	6.17×10 ⁻¹	6.13×10 ⁻¹

2.3.2 单元过程结果对比分析

对锆-铝-钛鞣黄牛革的鞣前及鞣制处理、湿态染整与干态整饰及污水/污泥处理 3 个加工单元过程的 LCA 结果贡献进行分析 ,结果如表 5 所示。由表可知 ,各项指标贡献率最大的仍为鞣前处理及鞣制过程。如表 6 所示 ,我们将铬鞣黄牛革和锆-铝-钛鞣黄牛革的单元过程数据进行对比分析可知 ,采用锆-铝-钛鞣后 ,湿态染整和干态整饰过程各项数据均有降

低 ,GWP 贡献值从 9.12%降低为 8.21% ,PED 贡献值从 8.08%降低为 7.06%。但鞣前及鞣制和污水/污泥处理过程的各项指标数据却有所上升。其原因可能是采用锆-铝-钛鞣后 ,生产过程耗水量变大所导致的。

表 5 锆-铝-钛鞣黄牛革的不同单元过程结果分析比较表					
%					
过程名称	GWP	PED	ADP	AP	RI
鞣前处理及鞣制	90.60	92.23	89.46	93.87	87.01
湿态染整和干态整饰	7.95	6.91	10.16	4.53	9.45
污水/污泥处理	1.46	0.88	0.38	0.67	2.87

表 6 铬鞣、锆-铝-钛鞣的单元过程结果对比分析						
%						
过程名称	PED	ADP		GWP		
类别	铬鞣	锆-铝-钛鞣	铬鞣	锆-铝-钛鞣	铬鞣	锆-铝-钛鞣
鞣前处理及鞣制	91.25	92.23	98.96	89.46	89.79	90.60
湿态染整和干态整饰	7.93	6.91	0.90	10.16	8.85	7.95
污水/污泥处理	0.83	0.88	0.03	0.38	1.37	1.46

2.3.3 过程累积贡献分析

(1) 鞣前及鞣制处理的 LCA 累计贡献
在鞣前及鞣制处理过程中 ,以 ADP(非生物资源消耗潜值) 、GWP(气候变化) 、PED (初级能源消耗) 、AP(酸化) 、RI(可吸入无机物) 5 个指标进行计算 ,由表 7 可知 ,牛原皮对 PED、GWP、ADP、AP 和 RI 的贡献最高 ,分别为 92.23%、90.60%、89.46%、93.87%和 87.01%。甲酸和硫酸的使用量降低 ,甲酸的 PED 贡献值为 0.07% ,GWP 的贡献值为 0.05%。对于硫酸而言 ,其贡献度与铬鞣工艺相差不大^[16]。
(2) 湿态染整和干态整饰的 LCA 累计贡献
在湿态染整和干态整饰中 ,以 ADP(非生物资源消耗潜值) 、GWP(气候变化) 、PED (初级能源消耗) 、AP(酸化) 、RI(可吸入无机物) 5 个指标进行计算 ,由表 8 可知 ,采用锆-铝-钛鞣后 ,钛的使用对环境几乎没有影响。相比于铬鞣黄牛革的全生命周期评价^[16] ,锆-铝-钛鞣黄牛革的 PED 总贡献值从 6.50%降低为 1.42% ,GWP 的贡献值从 7.79%降低

表 7 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 累计贡献表(鞣前及鞣制处理)

过程名称	GWP	PED	ADP	AP	RI
鞣制及鞣前处理	90.60	92.23	89.46	93.87	87.01
牛原皮	88.18	90.48	86.75	92.36	82.90
电力	1.25	0.86	0.30	0.68	1.56
甲酸钠	0.03	0.04	0.13	0.02	0.03
小工业盐	0.04	0.02	0.01	0.01	0.11
浸水剂	0.25	0.29	0.78	0.15	0.23
硫酸	0.02	0.01	0.05	0.08	0.04
纯碱	0.04	0.03	0.01	0.08	0.12
硫酸钠	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03
石灰	0.30	0.09	0.03	0.05	1.29
硫化氢钠	0.20	0.18	0.98	0.16	0.21
脱灰剂	0.15	0.10	0.11	0.19	0.38
防霉剂	0.02	0.03	0.07	0.01	0.02
甲酸	0.05	0.07	0.19	0.02	0.03
杀菌剂	0.01	0.01	0	0.01	0.02
小苏打	0.01	0.01	0	0.04	0.04
浸灰剂	0.01	0.01	0.04	0	0.01

表 8 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 的累计贡献表(湿态染整和干态整饰)

过程名称	GWP	PED	ADP	AP	RI
湿态染整和干态整饰	7.95	6.91	10.16	4.53	9.45
中和单宁	0.07	0.09	0.26	0.03	0.06
涂饰手感剂	0.17	0.17	0.44	0.08	0.12
电力	4.16	2.84	1	2.25	5.18
染料	0.08	0.14	0.52	0.05	0.08
(涂饰用) 油脂	0.12	0.04	0.06	0.25	0.15
填料	0.16	0.14	0.31	0.10	0.17
丙烯酸	0.29	0.36	1.05	0.10	0.34
戊二醛	0.09	0.17	0.99	0.05	0.07
铝鞣剂	0.43	0.26	0.38	0.22	1.13
铬鞣剂	1.25	0.99	2.36	0.84	1.36
钛鞣剂	0	0	0	0	0
甲酸钠	0.04	0.06	0.18	0.03	0.04
甲酸	0.19	0.24	0.65	0.09	0.11
小苏打	0.02	0.01	0.01	0.07	0.06
加脂剂	0.19	0.43	0.32	0.10	0.14
水溶性涂饰树脂	0.55	0.50	1.46	0.20	0.31
栲胶	0.14	0.47	0.17	0.07	0.13

为 1.77% ,AP 的贡献值从 6.29%降低为 1.11% ,RI 的贡献值从 14.11%降低为 2.56% ,详见表 9。

表 9 铬鞣/铬-铝-钛鞣黄牛革的 LCA 对比分析表(湿态染整和干态整饰)

过程名称	化学用品	GWP	PED	ADP	AP	RI
铬鞣	HLS 铬粉	4.73	3.78	0.50	4.10	10.44
	铬鞣剂	3.06	2.72	0.38	2.19	3.67
	总和	7.79	6.50	0.88	6.29	14.11
	戊二醛	0.09	0.17	0.99	0.05	0.07
	有效铬	0.43	0.26	0.38	0.22	1.13
铬-铝-钛鞣	有效铝	1.25	0.99	2.36	0.84	1.36
	有效钛	0	0	0	0	0
	总和	1.77	1.42	3.73	1.11	2.56

(3) 污水/污泥处理的 LCA 累计贡献

在污水/污泥处理过程中 ,该过程对各项指标的贡献都较小 ,其对 GWP、PED、ADP、AP 和 RI 的贡献值分别为 1.46%、0.88%、0.38%、0.67%和 2.87% ,与铬鞣黄牛革的全生命周期模型相差不大。

表 10 铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 累计贡献表(污水/污泥处理)

过程名称	GWP	PED	ADP	AP	RI
污水/污泥处理	1.46	0.88	0.38	0.67	2.87
电力	1.08	0.74	0.26	0.58	1.34
石灰	0.34	0.10	0.04	0.06	1.49
次氯酸钠	0	0	0	0	0
硫酸亚铁	0	0	0	0	0
聚丙烯酰胺	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01
液碱	0	0	0	0	0
片碱	0.03	0.02	0.04	0.02	0.03
聚合氯化铝	0	0	0	0	0
甲醇	0	0	0	0	0
盐酸	0	0	0	0	0

2.4 数据适用范围

(1) 中国市场 90%左右(2020 年) 的 黄 牛 革 都 是 采 用 铬-铝-钛鞣鞣法生产 ,在此情况下高档黄牛革均可采用本数据集所建立的 LCA 模型。

(2) 但黄牛革受牛皮种类的影响较大,其他牛革,例如使用牦牛、犏牛、水牛等作为原料生产的皮革,其 LCA 结果有显著不同,应该另行收集数据。

(3) 其他不采用铬-铝-钛鞣工艺的黄牛革,与上述 LCA 模型存在较大差异,需要另行开展 LCA 研究。

3 皮革生产改进意见

根据铬鞣黄牛革 LCA 数据模型分析,牛原皮对各项指标的影响最大,均超过 90%,其次为铬鞣剂的使用,其他化料如硫酸钠、石灰、食盐等也对生产过程产生影响。在铬-铝-钛鞣黄牛革的 LCA 模型中,量化了铬鞣工艺与铬-铝-钛鞣工艺之间的数据差异。铬-铝-钛鞣黄牛革的 LCA 各项数据的降低,有力地证明了铬-铝-钛鞣对环境保护的贡献。根据上述 LCA 结果和其他分析论证,提出了一些皮革生产的改进、优化方案。

3.1 无铬鞣剂

3.1.1 多金属鞣剂

多金属具有协同鞣制作用,鞣制时各种金属离子结合而形成多元异核金属配合物,通过优势互补而体现出优良的鞣革性能^[18]。王康建等人^[20]通过不浸酸鞣革工艺,运用铬-铝-钛配合鞣剂,成功制得黄牛鞋面革,其物理机械性能^[21]、化学性能^[22]、生态感官性能^[23]满足鞋面革的轻工业行业标准。黄秦等人^[24]探究了油脂类、醛类及鞣制助剂类 3 类材料对铬-铝-钛配合鞣剂少铬鞣工艺的影响。根据对 COD 值的监控,发现阳离子加脂剂和改性戊二醛较适用于少铬鞣工艺。与铬鞣相比,多金属铬-铝-钛鞣制备工艺更符合生态设计理念,鞣制及复鞣废液中的 COD、色度等污染物的含量得到有效降低,具有良好的生态性和环保性。这对提升制革行业清洁生产水平和促进制革技术进步都具有重要意义。

3.1.2 有机鞣剂

大力发展无铬少铬鞣技术,有机鞣剂是少铬鞣技术中不可分割的一个重要部分^[25]。雷明智等人^[26]使用有机膦盐鞣剂预鞣,制出的白湿革色泽洁白,耐黄变、容易染色且耐撕裂性能优良,产品丰满、柔软细致,粒面紧实,不松面,不裂面,物理机械性能等指标接近或达到铬鞣革的性能。王伟杰等人^[27]以绿茶副茶为原料,用乙醇水溶液浸提制备茶多酚。用 10% 茶叶提取物与 2% 硫酸铝(以 Al_2O_3 计)进行结合鞣制,

制得的成革收缩温度可达 $98.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。有机鞣剂使成革性能满足需求者要求,在一定程度上减少了铬的用量,减轻了环境污染^[28]。随着环保意识的加强,此类鞣法将有着非常广阔的前景。

3.2 通过引进新工艺优化生产方案

3.2.1 无盐浸酸

浸酸工序通过添加中性盐来抑制胶原在酸性介质中的膨胀,但中性盐的积累及其难处理的特点使水土渐渐盐化,生物电解质平衡失调^[29]。夏福明等人^[30]发现选择适当的芳磺酸浸酸,如 2-萘磺酸,可以在较高 pH 值下进行铬鞣,实现无盐浸酸和高吸收铬鞣,并能改善皮革的性能。张春晓等人^[31]合成了一种以萘二磺酸为主要成分的无盐浸酸剂 PCH。在实现无盐浸酸的同时,铬的吸收率显著提高,废液中铬含量降低。使用少盐或无盐浸酸,可以显著降低鞣革废水中食盐的含量,提高铬的利用率,减少制革废水对环境的污染。

3.2.2 高吸收铬鞣法

高吸收铬鞣助剂的使用能够在不改变铬鞣工艺的条件下,尽可能提高蓝湿革的铬吸收率,提高胶原纤维的交联度、交联的均一度等。金勇等人^[32]合成了分子链上同时带有醛基、羧基的醛酸型高分子铬鞣助剂,其高分子链上含有众多活性基团能与皮胶原发生共价键交联、氢键作用,其聚电解质的特性还能与皮胶原发生电荷作用。张磊等人^[33]制备出水溶性非线型共聚物 PMAAs。发现该高吸收铬鞣助剂在浸酸工序加入时效果最佳,当质量分数为 1.5% 时,铬吸收率最高可达 96.57%,且皮革粒面细致,鞣后皮革性能明显提高。因此,高吸收清洁化铬鞣技术在利用铬鞣法优点的基础上,可以有效地降低或避免铬鞣带来的污染,从而促进皮革工业的可持续发展^[34]。

4 结论与展望

皮革行业需求巨大,沙发革、多功能皮革等需求仍在不断增加。但制革生产过程及废弃处置过程中,会消耗大量的电力、燃气等能源,同时还会产生大量的废弃物,对环境造成较大的影响。为了量化制革生产全生命周期对环境的影响,对制革生产的整个生命周期进行评估是十分有必要的。本文基于铬鞣黄牛革全生命周期评价结果,通过建立铬-铝-钛鞣黄牛革生命周期模型,对比铬-铝-钛鞣与铬鞣模型之间

的数据差异,为制革清洁化生产提供数据支持,结论如下。

(1) 制定制革数据库建立方法: 针对制革行业 LCA 研究的性质,提出了制革材料及产品的 LCA 研究及数据库建立方法。该方法基于已发布的 LCA 通用标准和方法步骤,并对制革行业涉及较多的问题进行深入研究,提出铬鞣黄牛革的分类方法。基于技术代表性分类要求,提出了铬鞣黄牛革数据库的分类方法步骤,并创建了铬鞣黄牛革数据库常用的分类表,为制革生产数据库的建立打下基础。

(2) 建立铬-铝-钛鞣黄牛革数据库: 结果发现,对于铬鞣黄牛革的全生命周期评价,其气候变化值(GWP)为 8.56 kg,初级能源消耗值(PED)为 1 640 MJ,酸化效应值(AP)为 0.823 kg SO₂ eq。将铬鞣改为铬-铝-钛鞣后,单位皮革的气候变化值降低为 8.02 kg,初级能源消耗值降低为 1 550 MJ,酸化效应值降低为 0.777 kg SO₂ eq,节能减排效果明显。

(3) 未来制革生产新化料和新工艺: 基于制革材料及产品 LCA 研究及数据库建立方法,调查了多种制革生产的生命周期过程。基于铬鞣黄牛革和铬-铝-钛鞣黄牛革 LCA 结果,提出了引进新化料和新工艺的方法,以做到更大程度的清洁生产。本研究为建立制革行业 LCA 数据库提供了参考示例,为制革行业 LCA 研究提供了基础数据库支持。

参考文献:

- [1] 赵浩然.皮革加工工艺污染物排放特征研究[D].哈尔滨:黑龙江大学,2018.
- [2] 廖学品.对皮革行业“污染”的重新认识[J].中国皮革,2020,49(5): 63.
- [3] Gangopadhyay S, Lahiri S, Gangopadhyay P K. Chrome-Free Tannage by Sequential Treatment with Synthetic Resins and Aluminium or Titanium [J]. Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, 2000, 84(2): 88-93.
- [4] 焦利敏.鞣制技术研究进展[J].中国皮革,2020,49(10): 26-32,37.
- [5] 平旭彤.浅析生命周期评价软件 eBalance 的使用[J].科技创新与应用,2015(23): 27-28.
- [6] 刘阳,王玲,符永高,等.基于 eFootprint 软件的空调生命周期碳足迹分析[J].家用电器,2018(1): 18-21.
- [7] 王洪涛.势在必行的生命周期评价[J].高科技与产业化,2014(5): 54-57.
- [8] Moltesen, Andreas, Herrmann, et al. Does it Matter Which Life Cycle Assessment (LCA) Tool you Choose? - a Comparative Assessment of SimaPro and GaBi [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 86: 163-169.
- [9] 徐晓颖,石佳博,王坤余.基于 LCA 法对比传统铬鞣工艺和改性戊二醛鞣工艺[J].皮革科学与工程,2015,25(1): 5-12.
- [10] Rosa R, Pini M, Neri P, et al. Environmental Sustainability Assessment of a New Degreasing Formulation for the Tanning Cycle within Leather Manufacturing [J]. Green Chemistry, 2017, 19(19).
- [11] Colantoni A, Recchia L, Bernabei G, et al. Analyzing the Environmental Impact of Chemically - Produced Protein Hydrolysate from Leather Waste vs. Enzymatically - Produced Protein Hydrolysate from Legume Grains [J]. Agriculture, 2017, 7(8).
- [12] 袁琳琳,但卫华.高档黄牛革的全生命周期评价[A].中国皮革协会科技委员会、中国皮革协会皮革化工专业委员会、中国化工学会精细化工专业委员会.2020 第三届皮革科学技术会议论文摘要集[C].2020: 11.
- [13] 胡杨,但卫华,贾淑平,等.多金属配合鞣剂性能表征方法[J].中国皮革,2010(17): 2-50.
- [14] 李国英,罗怡,张铭让.高吸收铬鞣机理及其工艺技术(I)高吸收铬鞣机理探讨[J].中国皮革,2000,29(1): 20-22,30.
- [15] 杨义清,王小卓,牛泽,等.基于铬-铝-钛配合鞣剂的不浸酸鞣制工艺研究[J].中国皮革,2019,48(5): 11-18,23.
- [16] 袁琳琳,姚庆达,但年华,等.铬鞣黄牛革全生命周期评价[J].皮革科学与工程,2021,31(4): 11-16.
- [17] 贾淑平,但卫华,但年华,等.Zr-Al-Ti 多金属配合鞣液结构性能的研究[A]. proceedings of the 2010 年全国皮革化学品会议论文集[C].
- [18] 杨义清,梁永贤,牛泽,等.基于铬-铝-钛配合鞣剂的黄牛鞋面革预处理及鞣制工艺探究[J].皮革与化工,2017(5): 5-14.
- [19] 杨义清,吴义兴,温会涛,等.铬-铝-钛鞣牛鞋面革生态工艺设计与优化[J].西部皮革,2019,41(3): 36-42.
- [20] 王康建,何青,但卫华,等.铬-铝-钛鞣黄牛鞋面革的制备及性能表征(I)一制备工艺[J].中国皮革,2014,43(1): 6-10.
- [21] 王康建,李峰,但卫华,等.铬-铝-钛鞣黄牛鞋面革的制备及性能表征(II)一物理-机械性能表征[J].中国皮革,2014,43(7): 21-24,29.
- [22] 王康建,黄秦,但卫华,等.铬-铝-钛鞣黄牛鞋面革的制备及性能表征(III)一化学分析与阻燃性能表征[J].中国皮革,2014,43(13): 22-26.

(下转第 17 页)

氮、OPP 等环保材料 ,同时考虑材料的耐光、耐热等因素。总之 ,一个满意的成品革风格工艺 ,其设计要有合理的思路与合适的化工材料 ,以及正确的整理操作 ,才能完成^[8]。具体工艺流程见表 6。

表 6 耐摔型黄牛纳帕革加脂工艺						
工序	化工材料	用量 /%	温度 /℃	时间 /min	pH	备注
加脂	FB	2		20		
	94-S	3				
	505	2				
	CK	3				
	MK	2				
	LC-13	3				
	甲酸	1.5		20+20	3.3~3.5	排水
水洗	水	200	25	10		排水

将按上述工艺加工的坯革出鼓后静置 10 h 以上 ,然后按挤水伸展→真空(38 ℃ ,360 s)→挂晾干燥(水分 14%~16%)→烘干(水分 8%~10%)→回湿→(背面喷水) ,静置 4 h 以上→打软→鼓软进行整饰处理。试验结果表明 ,比较松的蓝湿革 ,通过试验工艺 ,即回湿后初次中和 ,填充部分复鞣剂 ,再铬复鞣过夜 ,二次中和 ,再填充 ,加脂 ,固酸 ,革坯经摔软后紧实度

达到满意的效果。

7 结 论

通过设计的二次中和、二次复鞣(填充) 工艺 ,完全可以使松面蓝湿革加工成较为紧实、耐摔、性能优良的纳帕革。

(衷心感谢中国皮革制鞋研究院丁志文博士和四川大学温会涛博士对此文的悉心指导!)

参考文献:

[1] 冯岱.饱满紧实型黄牛纳帕鞋面革复鞣工艺技术要点[J].中国皮革 ,2020 ,49(7) : 63-64.

[2] 袁兵.蓝湿革回湿浅论[J].中国皮革 ,2020 ,49(4) : 51-52.

[3] 宗岩燕 ,葵勇.电子束辐射对鲜皮、盐腌皮及兰革的微生物控制及物理性能的影响[J].西部皮革 ,1989(3) : 22-25 ,29.

[4] 温会涛 ,但晔 ,常赛 ,等.蓝湿革酶回软工艺设计及其效果研究[J].皮革与化工 ,2020 ,37(6) : 1-11.

[5] 李奇军 ,余跃 ,王亚楠 ,等.铬复鞣对 TWLZ 鞣制白湿革染色性能的影响[J].皮革科学与工程 ,2021 ,31(4) : 1-5.

[6] 高孝忠.鞣后湿加工对成革性能的影响[J].北京皮革 ,2020 (5) : 40-44.

[7] 谈敦旭 ,戚玉良 ,白涛 ,等.复鞣剂和加脂剂在白湿革复鞣中对皮革性能的影响[J].中国皮革 ,2019 ,48(10) : 13-17 ,23.

[8] 李汉彬.皮革加脂技术的应用研究[J].西部皮革 ,2016 ,38(2) : 1.



(上接第 13 页)

[23] 王康建 ,李峰 ,但卫华 ,等.锆-铝-钛鞣黄牛鞋面革的制备及性能表征(IV) —生态和感官性能表征[J].中国皮革 ,2015 ,44(1) : 18-23.

[24] 黄秦 ,杨义清 ,但年华 ,等.不同预鞣方案对锆-铝-钛配合鞣剂少铬鞣工艺的影响[J].中国皮革 ,2016 ,45(7) : 1-7.

[25] 杜光伟 ,彭章义.有机鞣剂及其进展[J].皮革与化工 ,2000 ,29(4) : 3-5.

[26] 佚名.黄牛箱包革无铬鞣生产工艺研发[J].皮革与化工 ,2017 ,34(5) : 33-37.

[27] 王伟杰 ,王亚楠 ,张文华 ,等.绿茶副茶中茶多酚的提取及其在鞣制中的应用[J].中国皮革 ,2014 ,43(1) : 11-14.

[28] 陈宗良 ,李闻欣.金属配合物鞣剂与有机鞣剂结合鞣的研究进展[J].皮革与化工 ,2008 ,25(3) : 13-18.

[29] 宋寒冰 ,李会芳 ,罗建勋.一种无盐免浸酸少铬鞣技术的研究[J].西部皮革 ,2016 ,38(19) : 34-38.

[30] 夏福明 ,黄陈璘 ,虞德胜 ,等.一种无盐浸酸剂的合成及其在无盐高 pH 值铬鞣中的应用[J].皮革科学与工程 ,2018 ,28(3) : 5-10.

[31] 夏福明 ,刘晋明 ,张春晓 ,等.基于芳香族磺酸的无盐浸酸和高 pH 值铬鞣技术研究简[J].皮革科学与工程 ,2018(1) : 11-18.

[32] 张彪 ,苗青 ,金勇.铬鞣高吸收助剂的研究进展[J].皮革科学与工程 ,2009 ,19(6) : 28-34.

[33] 张磊 ,兰云军.非线型共聚物高吸收铬鞣助剂的制备及应用[J].精细化工 ,2012 ,29(4) : 369-373 ,405.

[34] 袁绪政 ,王学川.高吸收清洁化铬鞣技术[J].皮革与化工 ,2009(1) : 20-23.