CLEAN TECHNOLOGY, SUMMER. 2004. 6(2) pp. 111-120

피혁 폐수의 오염 저감을 위한 피혁 준비 공정 기술 보급

(Hair saving liming agent 제조 기술 및 공정 적용 기술 보급)

윤종국† · 조도광 · 박재형 · 백인규 · 김한도*

우)614-100 부산시 부산진구 담감동 786-50 한국신발피혁연구소,
*우)609-735 부산시 금정구 장전동 산30번지 부산대학교 섬유공학과

(접수일자 : 2004. 5. 20 / 채택일자 : 2004. 6. 8)

The technical transfer on manufacture technique of environmental-friendly leather for improved effluent in beamhouse process

*Jous-Kuk Yun†, Do-Kwang Cho, Jae-Hyung Park, In-Kyu Baek, Han-Do Kim**

† Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Leather Chemical Research Team 786-50 DangKam-Dong, Pusanjin-Ku, Pusan 614-100, Korea
**Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735*

요 약

피혁 탈모 공정 폐수의 질소감소 및 황화물 감소, COD, BOD의 오염부하를 감소할수 있는 탈모공정 처리용 환경 친화적 피혁용 약품을 제조 하였다. 본 연구에서 개발한 Hair saving 공정처리제는 Urea, Mercaptan을 기본 물질로 하는 Liming agent와 Unhairing assist 제품을 제조하였다. Hair saving 공정에 처리한 결과 기존의 Hair burning 방법에 비해 회수된 모의 양이 약 2배 정도 증가하였다. 혁의 품질 및 생산성 평가의 지표인 수율을 좌우하는 Grain상태, 수축현상(Drawing)의 개선이 가능하였다. Wet Blue 및 완성원단에서의 인장, 인열 등의 물성과 Softness 및 Touch 등의 가죽 본래의 천연감도 증대되는 효과가 있었다. 또한, 탈모공정후 배출 배수에서의 COD, T-N 농도가 약 50% 이상 감소 가능한 것을 확인 가능하였다.

ABSTRACT : Manufacturing with a chemical for eco-friendly leather for nitrogen decrease of leather falling hair process waste water and the falling hair process that a number to decrease with sulfuration water decrease, a pollution load of COD, BOD. In this study manufactured liming agent and the unhairing assist product which did urea, mercaptan by basic matter. As a result of having dealt in hair saving process, compared, and was recalled by the existing hair burning process recovered hair, increased by approximately 2 times. Grain state to influence the yield that was quality of leather and an index of productivity evaluation, an improvement of contraction phenomenon (drawing) were possible. Is increased going seal, tear strength property of matter and softness and touch leather native nature in wet blue. Also, it is possible confirmation with decrease being more possible than about 50% COD, T-N density in a hair saving waste water.

keyword : hair saving process, recovered hair, decrease T-N, eco-friendly leather

† corresponding author : jkyun@kifit.re.kr

1. 서 론

1-1. 청정 기술 보급 사업의 개요

청정 기술 이전 확산 사업은 제조 공정상의 청정화를 도입하기 위하여 국내외 전문 기관이 보유하고 있는 기술, 기법 및 인프라를 활용하여 기술 이전 대상 사업장으로의 공정 진단, 지도, 기술 보급 등의 지원으로 생산성 향상 및 환경 오염 부하 저감을 동시에 실현토록 지원하는 사업으로 본 사업에서는 기존 피혁 준비 공정의 오염을 감소시켜 피혁 제조 공정을 청정화 하기 위한 방안의 일환으로 피혁 폐수 및 폐기물에서 질소저감 및 황화물 감소, COD, BOD 등의 오염부하를 극소화 할 수 있는 준비공정 처리용 환경 친화적 피혁 약품의 제조 및 적용 공정에 관한 내용중 탈모처리제(Hair saving liming agent)를 이용한 적용 공정 기술 보급에 관한 내용을 소개하고자 한다.

1-2. Hair saving 기술보급의 필요성

피혁의 제조 공정은 복잡하고 여러 단계로 나누어져 있기 때문에 오염원의 종류가 다양하고 공정별 배출되는 양도 크게 차이가 난다. 특히 준비 공정의 석회탈모 공정에서 발생하는 질소분, 털 석회, 염, 황화물, Sludge, 기타 고형물 등은 전체 피혁 공정의 배수 오염원으로 가장 큰 요인이 되고 있어 이를 해결하기 위한 방안으로 기존 Hair destroying method에 비해 COD, BOD, T-N, CaO 양을 모든 항목에서 50% 이상 감소 효과가 있는 다양한 Hair saving 방법을 강구하고 있으나 각 적용 방법에 따른 System의 개량이 필요하며, 또한 약제의 특성에 따른 공해방지 설비의 구비 및 털 회수장치 설치 등으로 인한 비용의 증대 문제와 적용 Recipe의 변경으로 인한 공정 복잡성으로 인해 그다지 활성화 되어 있지는 않다. 그러나 각 단위 사업장별 또는 공단 입주 업체의 최종 배출 폐수에서의 T-N 총량에 대한 규제치를 60ppm이하로 제한하고자하는 환경부의 강력한 방침과 더불어 피혁 생산량에서의 우위가 아니라 고기능성, 고품질, 친환경 피혁 제조 기술의 보유로 전세계 피혁 시장에서의 주도적 역할을 하기 위하여 피혁 제조시 환경오염 방지를 위한 청정피혁공정으로의 전환은 필수 상황이고 보면 기존 피혁 제품의 물성

Table.1 제혁 공장에서 배수 오탁 부하의 공정별 배출량

공 정	전증발 잔유물		유기물※		전질소		COD	
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%
수적	28.7	45	3.7	20	0.3	16	4.5	30
탈모 석회적	12.5	20	7.5	41	0.8	44	6.4	43
그외의 준비공정	9.9	16	4.5	25	0.6	3.0	3.0	20
침산 - 가지	12.4	19	2.5	14	0.1	1.0	1.0	7
전 공 정	64.5	100	18.2	100	1.8	100	14.9	100

단, kg은 원료피 100kg당 발생된 양, %는 전 공정의 부하량에 대한 것을 나타내었음

※유기물은 전증발 잔유물의 강열감량(强熱減量)으로 표시하였음

※ 원료피 330kg의 측정치임.

Table.2 Hair burning 탈모 방법과 Hair saving 탈모 방법의 분석 Data 비교

	COD (mg O2/ ℓ)	Sulphide (mg/ ℓ)	Separated Hair(% dry hair on salted weight)	Sediment (ℓ/t salted weight)
Hair burn system	39,000~41,000	1,800~2,000	~0.5%	700~750
Hair separation during process	21,000~23,000	800~1,000	3~5%	30~40
Hair separation at the end of process	23,000~25,000	900~1,100	2~4%	60~70

변화 없이 우수한 Hair saving 공정을 진행할 수 있는 환경친화적 탈모 처리제 적용공정 기술의 관련 기업으로의 기술 보급은 무엇보다 선행되어야 할것으로 판단된다.

2. 본 론

2-1. Hair saving 공정처리제의 특성

Hair saving 공정 처리 약제로서는 크게 2가지로 기존 탈모 공정에 적용 가능한 알칼리성 환원 성분으로 작용하여 모근을 변화하고 은면의 때나 오염을 제거하는 역할을 하는 석회조제(Liming agent)와 탈모 작용을 도와주는 촉매 역할을 하며 완충 작용으로 혁의 얇은 부위나 Belly, Flank area의 면손상을 방지 및 적은양의 유화물 적용 가능으로 피에 손상을 줄여 혁의 품질을 향상시키는 탈모 조제(Unhairing assist)가 있다

Table. 3 Hair saving 공정처리제 사용 가능 원료

Liming agent	Unhairing assist
- Mercapto ethanol - Salts of mercaptoacetic acid(Thioglycolic acid) - Formaidinesulphinic acid	- Mixture of alkyl amine - Sodium salt of polycarboxylic acid - Hydroxy ethylated fatty amine - Hydroxy ethylated synthetic fatty alcohol and organic solvent

Table. 4 개발 Hair saving agent의 특성

Property	Characteristics
Chemical nature	Organic compound with reducing effect, free of sodium sulphide
Appearance	brown liquid
Solid content	approx. 21.0
pH value	approx. 12
solubility	easily soluble in water
Storage stability	A shelf life of at least one year(tightly sealed at 0℃~40℃)
Application	In hair saving liming process, it is added together with the lime, which is used to immunize the keratin by increasing the pH

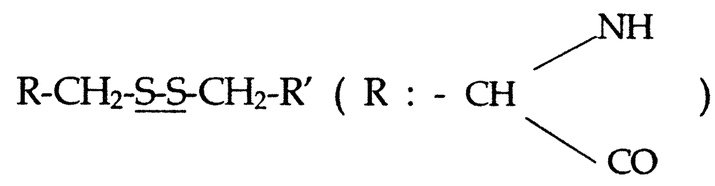
Table. 5 개발 Hair unhairing assistant의 특성

Property	Characteristics
Chemical nature	A pure aliphatic amine
Appearance	blue liquid
Solid content	approx. 30.0
pH value	approx. 10
solubility	easily soluble in water
Application	By using this product the amount of sodium sulphide and/ or hydrosulphide in the liming process(hair save/burn) can be reduced.

2-2. Hair saving에 관한 mechanism

(1) 케라틴(keratin)에 대한 화학작용[1,2,3]

케라틴은 모(hair)를 이루고 있는 구성성분으로 Disulfide결합(S-S Linkage)하고 있으며 이 결합은 환원, 산화, 또는 가수분해에 의해 절단되어 가용화가용이하여 진다.



(가) 환원 : $R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{2\,[H]} \rightarrow 2RCH_2\text{-}SH$

(나) 산화 : $R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{6\,[O]} + \mathbf{2e} \rightarrow 2RCH_2\text{-}SO_2^-$

(다) 가수분해 : $R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{HOH} \rightarrow RCH_2\text{-}SH + HOS\text{-}CH_2R'$

$RCH_2\text{-}SOH \rightarrow RCHO + H_2S$

(라) Mercaptan의 작용

$R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{RSH} \leftrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}R + HS\text{-}CH_2\text{-}R'$

$R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}R + \mathbf{RSH} \leftrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}SH + R\text{-}S\text{-}S\text{-}R$

(마) 유화물의 작용

$R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{2Na_2S} \rightarrow 2R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}Na + Na_2S_2$

$R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + \mathbf{2NaHS} \rightarrow 2R\text{-}CH_2\text{-}SH + Na_2S_2$

(바) 면역현상(Immunization)

알칼리의 가수분해에 의해 파괴된 케라틴의 disulfide bond가 Ca^{2+}의 존재로 새로운 결합을 형성하여 케라틴은 다시 안정한 물질이 된다.

$$R\text{-}CH_2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}R' + HOH \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}SH + HOS\text{-}CH_2\text{-}R'$$

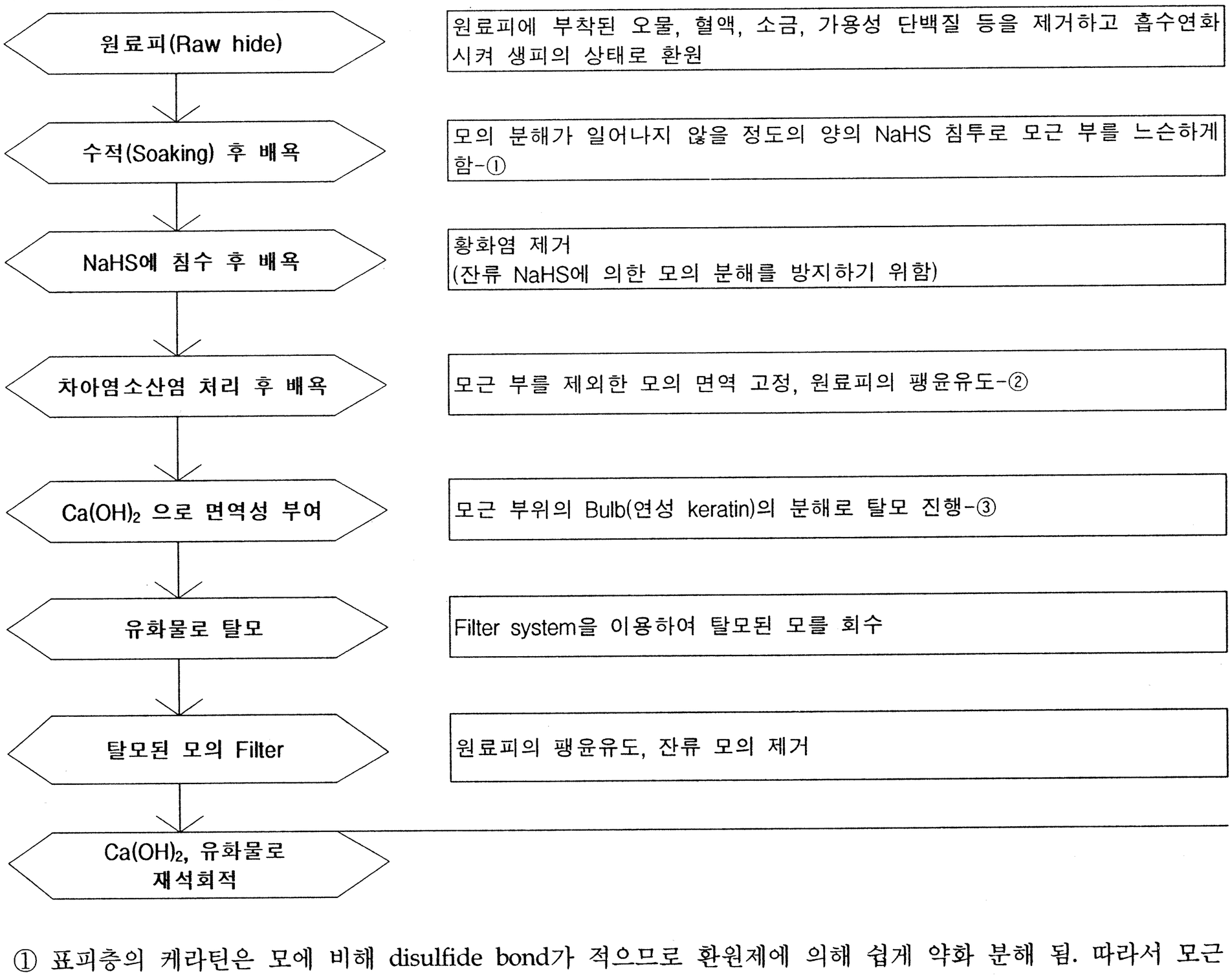
$$R\text{-}CH_2\text{-}SH + Ca^{2+} + HOS\text{-}CH_2\text{-}R' \rightarrow \underline{R\text{-}CH_2S\text{-}Ca\text{-}SCH_2\text{-}R'} + H_2O$$

안정한 물질

3. 적용 공정

Hair saving 방법에 대해서는 여러 가지 방법이 발표되어 있으나 알카리 전처리에 의해 유화물에 대한 저항성(면역)을 어느정도 부여하여 모의 용해를 방지한 다음 우화물을 첨가하는 Sirolime 탈모법과 Blair 탈모법이 있다.[4,5,6,7] Sirolime 탈모법은 처리 과정이 다소 복잡한 대신에 회수된 모가 원형을 거의 그대로 유지하고 있기 때문에 후처리가 용이하다. 이에 반해서 Blair 탈모법은 처리 과정이 간단한 대신에 회수된 모가 다소 파괴가 진행되어 (때로는 Slurry 상태) 후처리가 어려워지는 경우가 있다. 이러한 이유로 본 사업에서 기술 보급하고자 하는 탈모 공정은 각 공정상의 장·단점 파악과 적용 Tannery의 현실에 적합한 적용 공정의 기술을 보급하고자 한다.

(1) Sirolime Hair saving system



① 표피층의 케라틴은 모에 비해 disulfide bond가 적으므로 환원제에 의해 쉽게 약화 분해 됨. 따라서 모근부가 느슨하게 되어 $Ca(OH)_2$ 의 침투를 용이하게 함.

② $Ca(OH)_2$에 의한 모의 면역고정으로 불용화, 화학적으로 불안정한 모근 부의 bulb는 면역고정이 제대로 되지 않음.

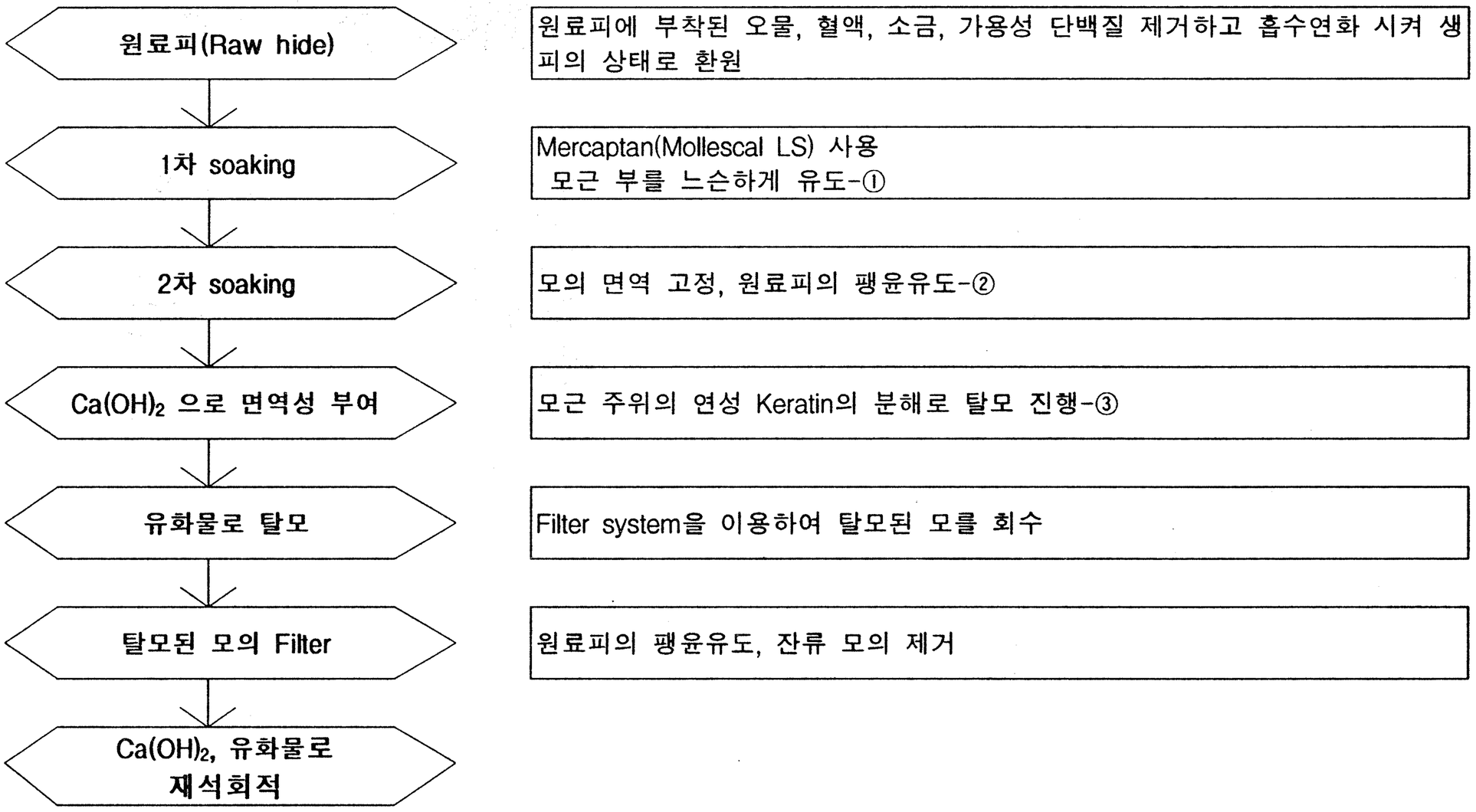
③ 유화물(Na_2S, NaHS)로서 모근 부위의 Bulb 분해에 의한 탈모 진행.

(2) Blair Hair saving system

① 수적 후 전 처리 없이 $Ca(OH)_2$에 의한 모의 면역고정 유도.

② $Ca(OH)_2$와 유화물(Na_2S, NaHS)로서 모근 부위의 Bulb 분해에 의한 탈모 진행.

(3) BASF hair saving system



① Mercaptan으로 표피층의 케라틴을 분해하여 모근 부를 느슨하게 함.

② $Ca(OH)_2$에 의한 모의 면역고정으로 불용화, 화학적으로 불안정한 모근부의 bulb는 면역 고정이 제대로 되지 않음.

③ 유화물(Na_2S, NaHS)로서 모근 부위의 Bulb 분해에 의한 탈모 진행.

(4) Hair filter system

Hair saving 공정중 발생되는 털의 효율적 제거를 위해 다음과 같은 다양한 방법의 Hair filter system을 도입하여 적용한 결과를 토대로 저비용 고효율의 털 회수 장치에 관한 내용을 다음과 같이 나타내었다.

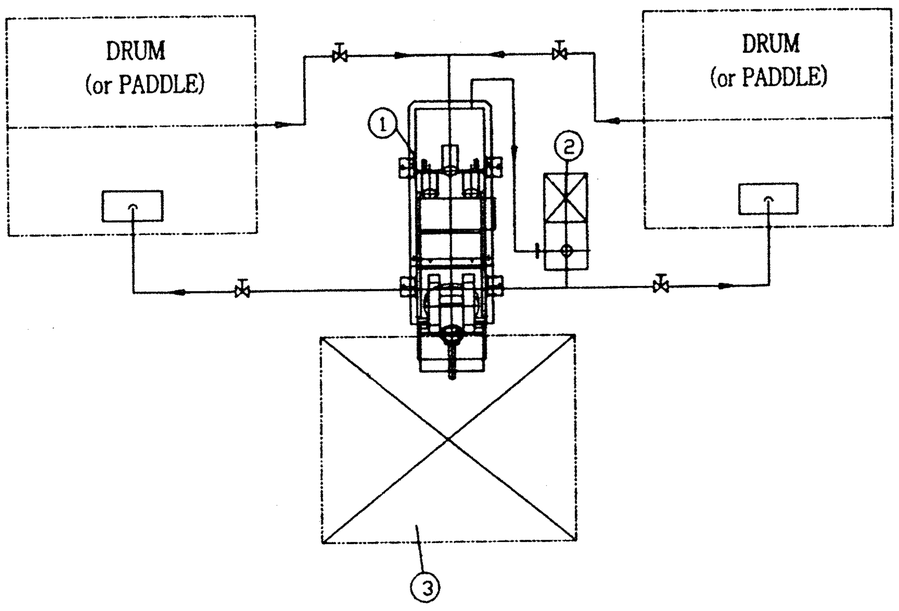


Fig. 1 Hair filter system 개략도

Fig 1은 Hair filter system의 운영 개략도를 나타낸 것으로 세부 구성은 다음과 같다. ①Filter 장치, ②이송펌프, ③회수털 보관함를 살펴보면 원피 종류별 사용되는 탈모 방식의 차이에 관계없이 털의 회수 및 여액 이송이 용이하다는 것이 가장 큰 특징이다. 우피 탈모시 일반적으로 Paddle을 사용하지만 특별히 은면에 대한 상처를 줄이기 위하여 Drum 방식을 이용하여 탈모를 진행하고, 돈피의 경우 대부분 Drum 방식을 이용한 탈모를 진행하고 있다. 본 연구에 적용된 filter system(Fig 2)은 Paddle이나 Drum 방식에 상관없이 적용가능한 호환성을 지니고 있으며 회수된 털은 다른 처리 과정을 거치지 않으면 고형 폐기물로 처리되어야 하는데, 본 system은 털의 filter 뿐만이 아니라 탈수(Fig 3, Fig 4)까지도 동시에 이루어지는 기계적 특성을 지니고 있어 고형 폐기물의 양을 2/3이상 감소 시킬수 있었다.

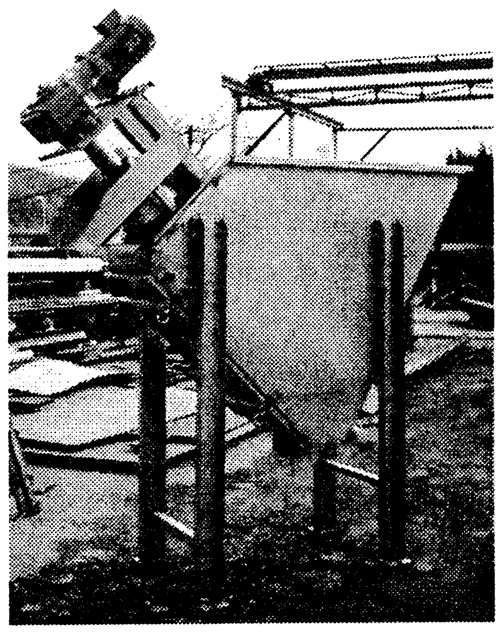


Fig. 2 Hair filter ass'y

Fig. 3 Hair filter 장치를 이용한 털의 회수

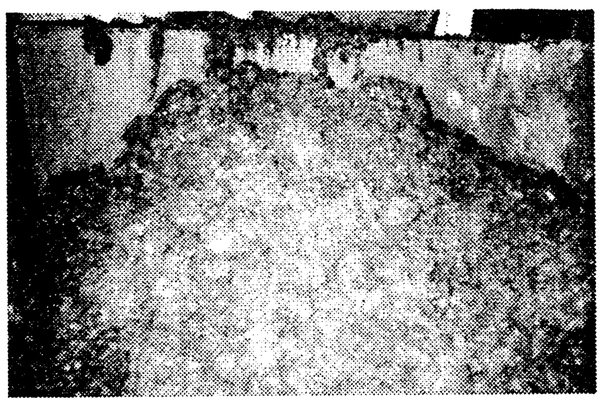


Fig. 4 Filter후 탈수된 회수털

4. Hair saving 공정처리제 적용 공정 결과

본 연구에서 개발된 Hair saving 공정 처리제를 우피와 돈피 제조의 탈모 공정에 현장 적용하여 적용 공정에서의 문제점, 탈모 공정 이후 공정별 혁의 처리 효과 및 배출 배수에서의 환경영향평가등을 다음과 같이 나타내었다.

Table. 6 Hair saving 적용 공정 (우피)

Process	Chemicals	Temp(℃)	Time (min)	Check
Pre soaking	200% Water 0.1% Eusapon W 0.1% Bactericide	26℃	60	
Drain				
Main soaking	150% Water 0.25% Wetting agent 0.15% Degreasing agent 0.15% Soaking enzyme **0.4% Hair saving의 Liming agent** 0.1% Bactericide 0.4% Na_2CO_3	26℃	270	pH 9.5
Drain(Temp 28℃)				
Liming	60% Water **0.8% Hair saving의 Liming agent** 0.4% Liming enzyme 1.5% Lime 0.8% NaHS 0.7% Na_2S 0.2% Degreasing agent	28℃	40 40 30/30	시간엄수
	50% Water **Filter hair** 1.8% Lime 0.3% Na_2S 0.03% Slip agent 0.3% Na_2CO_3 30% Water	28℃ 26℃	1hr 20 10/50×2 5/55×14	Slow pH 12.5
Washing×2	150% Water	25℃		

Table. 7 개발 Hair saving 공정 처리제 적용 효과 (우피)

구분		Hair destroying	개발 제품
회수된 모의 양(%dry hair on salted weight)		2.5	5.4
Pelt	Grain sate	부분 미탈모	Cleaner
	Natural Fat(%)	1.9	0.85
	Drawing	Normal	Reduce
Wet blue	Tensile strength(kg/mm^2)	1.59	1.61
	Tear strength(kg/mm)	2.20	2.07
	Elongation rate(%)	51	48
	Softness(mm)	5.8	6.1
Finished leather	Grain state	Normal	Tight grain
	Touch	Soft	Soft
	Pocket	Normal	Small Pocket
	Yield(ft^2/kg o m^2/kg)	1.30	1.38

Table. 8 Hair saving 적용 공정 (돈피)

Process	Chemicals	Temp(℃)	Time (min)	Check
Pre soaking	150% Water 0.25% Wetting agent 0.15% Degreasing agent 0.15% Soaking enzyme 0.1% Bactericide 0.4% Na_2CO_3	27℃	30 15/45 O/N	pH 9.5
Drain				
Drain(Temp 28℃)				
Liming	60% Water **0.8% Hair saving의 Liming agent** 0.4% Liming enzyme 1.5% Lime 0.8% NaHS 0.7% Na_2S 0.2% Degreasing agent	28℃	40 40 30/30	시간엄수
	50% Water **Filter hair** 3.6% Lime 0.3% Na_2S 0.03% Slip agent 0.3% Na_2CO_3 50% Water	27℃	1hr 20 10/50×2 5/55×14	Slow
Washing×2	150% Water	25℃		

Table. 9 개발 Hair saving 공정 처리제 적용 효과 (돈피)

구분		Hair destroying	개발 제품
회수된 모의 양(%dry hair on salted weight)		0.2	1.31
Pelt	Grain sate	부분 미탈모	Cleaner
	Natural Fat(%)	4.58	4.23
	Drawing	Normal	Reduce
Wet blue	Tensile strength(kg/mm^2)	2.68	2.74
	Tear strength(kg/mm)	2.28	2.33
	Elongation rate(%)	75	76.71
	Softness(mm)	5.8	6.1
Finished leather	Grain state	Normal	Tight grain
	Touch	Soft	Soft
	Pocket	Normal	Small Pocket

Hair saving 적용 공정후 우피와 돈피의 표면 상태를 확인하기 위하여 Crust 상태에서의 표면을 SEM으로 비교 관찰해본 결과 Hair destroying 공정으로 제조된 Crust는 Hair saving 공정으로 제조된 Crust에 비해 모공이 막혀 있으며 상대적으로 많이 open 된 것을 알 수 있었다. 이는 털을 녹이는 Hair destroying method와 털을 회수하는 Hair saving method의 가장 두드러지는 차이점으로 모공이 깨끗한 Hair saving leather의 가죽 은면은 더욱 부드러우며 수율도 향상되는 장점이 있었다.

5. 결 론

본 연구에서 개발된 Hair saving 공정처리제는 Urea, Mercaptan base의 Liming agent와 Unhairing assist 제품으로 이를 Hair saving 공정에 처리한 결과 합리적 적용 공정과 털 히수 장치의 효율적 운용으로 기존의 Hair burning 방법에 비해 회수된 모의 양이 약 2배 정도 증가하였고 혁의 품질 및 생산성 평가의 지표인 수율을 좌우하는 Grain상태, 수축현상(Drawing)의 개선이 가능하였고 아울러 wet Blue 및 완성원단에서의 인장, 인열 등의 물성과 Softness 및 Touch 등의 가죽 본래의 천연감도 증대되는 효과가 있었다. 이상의 물리적 특성 결과로부터 기존 공정과 비교하여 동등 이상의 물성 부여가 가능한 적용 공정임을 확인 가능하였고 아울러 피혁 폐수의 오염 저감을 위한 피혁 준비 공정 기술 보급의 핵심 공정 중의 하나인 탈모 공정의 Hair saving 공정 도입으로 배출 배수에서의 환경영향평가지수인 COD, T-N 등에서도 약 50%이상의 오염원 농도 감소 효과를 확인가능하였다. 따라서 Hair saving 공정이 피혁 제조 공정 특성에 따른 합리적인 적용으로 피혁 제조 산업의 친환경 산업으로 인식되는데 큰 기여를 할것으로 판단된다.

Table. 10 Hair saving 공정 처리제 적용 가죽의 시각적 분석

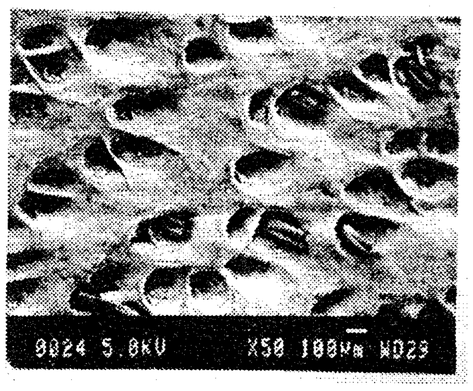
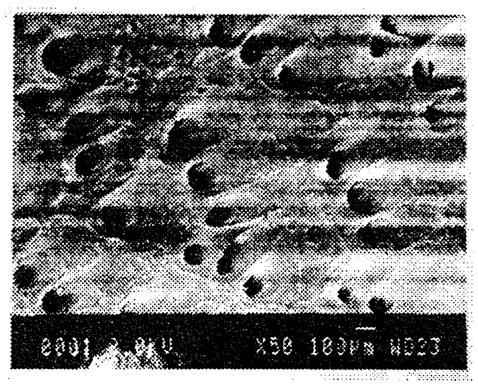
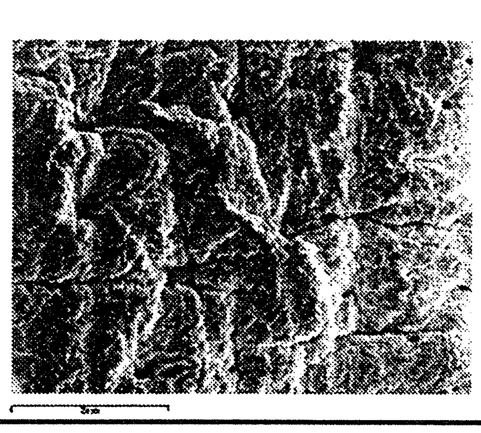
	모공의 상태
Hair destroying	
Hair saving (우피)	
Hair saving (돈피)	

Table. 11 Hair saving과 Hair destroying system의 폐수 환경 영향 평가 (우피)

	Hair saving system	Hair destroying system
COD(mg O2/L)	16,000~27,000	42,000
Total Nitrogen(mg N/L)	1,700~1,900	3,500
Separated Hair (% dry hair on salted weight)	3~5	~0.5

Table. 12 Hair saving과 Hair destroying system의 폐수 환경 영향 평가 (돈피)

	Hair saving system	Hair destroying system
COD(mg O2/L)	10,891	16,000~27,000
Total Nitrogen(mg N/L)	1,500~2,000	3,000~3,500
Separated Hair (% dry hair on salted weight)	1.31	~0.2

Table. 13 기존 적용 공정 대비 장·단점 비교

	Hair saving system	Hair destroying system
장점	· 모의 분해가 억제되고 유화물의 사용량이 감소함(20%)에 따라 폐수의 COD, Sulphide Nitrogen의 함량이 50%이상 감소 효과 · 모근이 깨끗이 제거되고 주름이 많이 펴져 수율의 증대 · 회수된 모의 재이용 가능	· 적용 공정이 간단 · 온도 25℃ 유지 · 기존 설비로 적용 가능(비용의 절감)
단점	· 모회수장치 등의 부대설비로 인한 비용의 증대 · 적용 recipe 변경으로 인한 system의 개량 · 온도 26~27℃ 유지	· 모의 분해와 유화물 사용량의 증가에 따른 폐수 오탁 부하가 심함

◆ 본 기술 이전 사업은 산업자원부 한국생산기술연구원 국가청정생산지원센터에서 환경친화적 국내 피혁산업을 활성화하고자 시행하는 국가사업의 일환으로 수행되고 있으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] Thomas Feigel : World Leather November. pp31~35(1998)

[2] N. H. Leon, B. Sc., F.R.I.C : Textile progress 7, 1(1975)

[3] Jurgen Christner : JALCA 83, 183(1998)

[4] A. Marsal, J. M. Morera, E. Bartoli, M. D. Rorras : JALCA 94, 1(1999)

[5] H. A. M. EL Baba, A. D. Covington, D. Davighi : J Soci Leath Tec Chem 84, 48(1999)

[6] I. G. Mason : J Soci Leath Tec Chem 68. 93(1999)

[7] J. Buljan : UNIDO (2000)