



ORIGINAL PAPER

원저

피혁 폐수의 오염 저감을 위한 피혁 준비 공정 기술 보급(Carbonate계 Nitrogen-free deliming agent 합성 및 적용연구)

윤종국, 박재형, 조도광, 백인규, 김한도*

한국신발피혁연구소, 부산대학교 섬유공학과*

(2004년 8월 23일 접수, 2004년 9월 17일 채택)

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

Jong-Kuk Yun, Jae-Hyung park, Do-kwang Cho, In-Kyu Paik, 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, Korea

ABSTRACT

A study was made on the synthesis of a carbonate base nitrogen-free deliming agent using a non-phosgene compound applicable to the deliming process, which is one of the biggest sources of pollutant increasing the T-N concentration in the effluent from the leather making processes. And also studied on the possibility of using the agent in the deliming process. Through measurement of T-N, BOD, COD and SS in the effluent after the agent is used, contents of Ca and Cr and TS in the leather after the deliming process were measured, by which deliming efficiency, influences to the physical properties of the chromium tanned leather and reducing effects of T-N, BOD, COD and SS concentrations in the effluent could be confirmed. Thus an eco-friendly study has been conducted.

Keywords : Deliming process, Nitrogen free deliming agent, Eco-friendly leather manufacture process.

초 록

피혁 제조 공정별 발생 폐수중 T-N 농도를 증가시키는 오염원이 가장 많이 배출되는 공정중 하나인 탈회공정에 적용 가능한 Non-phosgene 화합물을 이용하여 Carbonate계 비질소계 탈회제의 합성 및 적용 공정 연구를 통하여 배출 배액에서의 T-N, BOD, COD, SS의 측정결과 탈회후 혁에서의 Ca함량, Cr함량, TS를 측정하여 탈회효율 및 크롬 탄닌혁의 물리적 특성에 미치는 영향과 배출 배액에서의 T-N, BOD, COD, SS의 농도감소효과를 확인하여 친환경 피혁제조공정 확립을 위한 기초 연구를 진행하였다.

주제어 : 탈회공정, 비질소계 탈회제, 친환경 피혁 제조 공정

1. 서론

피혁제조 공정별 배출되고 있는 다양한 종류의 폐수중 준비공정(Beamhouse process)의 오염부하물질중 발생량이 가장 많은 질소화합물은 폐수 처리 방법중 생물학적 방법 적용시 처리 효율에 심각한 영향을 대표적인 물질로 알려져있다. 질소 화합물의 발생원은 털을 용해하고 용해물, 가죽으로부터 용출된 단백질 혹은 유제나 조제에 포함되어 있는 질소가 있지만 주로 탈회, 효해 공정으로부터의 Ammonium 화합물에 기인하고 있다. 피혁 제조 공정중 탈회 공정에서 발생하는 암모니아성 질소는 강한 알칼리성의 자극취가 발생하고 인(P)과 같이 하천 등 수역 지역에서 부영양화의 원인이 되므로 수생 생물의 치명적인 호흡독 작용의 유발과 호수의 해조류 증가와 바다에서의 적조 발생 원인이 되기 때문에 배출량을 감소케 하도록 규제하고 있다. 현재 일반적으로 탈회 공정시 사용되는 탈회제의 구성 성분은 Ammonium염 이외에Weak organic acid(Boric acid, Lactic acid), Mineral acid 및 Hydrochloric acid, Sulfuric acid 등이 이용되나 무기산의 경우 탈모 후 단백질이 Alkali 팽윤에서 산팽윤으로 급격히 전환되므로 거의 사용되지 않으며 주로 Ammonium 염과 함께 Lactic acid 및 Acetic acid와 같은 유기산들을 혼합 사용한다. 탈회 작업시 대부분 이용되고 있는 Ammonium 염은 탈회 효과는 뛰어나지만 작업 장내 Ammonia gas(NH₃)가 다량 발생되며 또한 탈회 액의 배출시 총질소량에 대한 환경 문제를 야기할 수 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 현재 사용되고 있는 질소계 탈회제[NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄]를 대체하여 배출되는 질소 성분을 감소시킬수 있는 비질소계 탈회제(Nitrogen free deliming agent)의

적용이 가장 효율적인 방법중의 하나이다. 이에 본 연구에서는 Carbonate계 비질소계 탈회제(Nitrogen free deliming agent)를 제조하여 피혁제조공정중 탈회공정에 적용하여 혁내의 Ca(OH)₂의 효율적 제거에 의한 탈회효과와 혁의 물리적 특성에 미치는 영향 및 T-N, BOD, COD, SS등 환경영향평가지수의 감소 효과를 확인하여 친환경 피혁제조공정 확립을 위한 기초 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

Carbonate계 비질소계 탈회제를 합성하기 위해 다음과 같은 3 가지 방법(Urea-Diol method, DMC-Diol method, Hexachloro-acetone-Diol method)을 이용하였다. 위의 3 가지 합성 방법중 urea와 diol을 이용하는 방법 (Urea-Diol method)이 상업적으로 가장 경제적이다. 그러나, 반응 부산물인 암모니아를 원활히 제거해 줄 수 있는 설비가 요구된다는 단점이 있다. Urea-Diol method 반응 도중 원활히 제거되지 않고 잔존하는 암모니아는 정반응 (Propylene carbonate 생성 반응)을 느리게 할뿐만 아니라 side reaction의 주원인이 된다. 그리고 hexachloroacetone을 이용하는 방법은 지나치게 빠른 반응 속도를 보므로, 낮은 온도에서의 반응 조절이 필요하며 또한 완전한 반응 종결이 거의 불가능하다. 왜냐하면, 1 당량 이상의 hexachloroacetone이 사용될 경우 diol과 ring을 형성하기 보다는 glycol bis (trichloroacetate)와 같은 부산물들의 형성이 증가하기 때문이다. 마지막으로 dimethyl carbonate (DMC)를 이용하는 방법은 가장 좋은 수율로 순수한 carbonate 화합물을 얻을 수 있다. 단, 경제적

[Table.1] Deliming Mechanism

질소계 탈회제	비질소계 탈회제
$Ca(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$ $Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$	$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$ $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$ $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$

인 측면을 고려할 때 출발 물질 (DMC)의 단가가 비싸다는 단점이 있다. 이 3 가지 방법의 장단점을 고려하여 propylene carbonate의 수득율을 극대화하기 위해서 반응 조건 (온도, 압력) 및 반응물의 몰 비를 달리하면서 실험을 진행하였다.

2-1. Urea-Diol method

암모니아 포집 트랩과 환류 냉각기가 장착된 3구 플라스크에 413.4 part의 urea와 576.3 part (10% excess)의 propylene glycol과 10.3 part의 금속 촉매를 첨가하여 반응을 진행시킨다. 이때 반응 온도는 145 ~ 175 °C를 유지하며 6 hr 이상 교반하여 준다. 반응 부산물인 암모니아 가스를 제거해 주기 위해서 반응을 진행하는 동안 감압 조건 또는 질소를 순환시켜 준다. 반응 초기에 반응물은 불투명한 백색의 suspension 상태에서 반응이 진행되면서 투명한 상태로 변화한다. 반응이 완료되면 촉매에 대한 1 당량 (equiv.)의 황산을 첨가하여 중화한 후 감압 증류하여 순수한 propylene carbonate를 얻을 수 있다. 이때 부산물인 암모니아 가스가 생성 즉시 원활히 제거되지 않을 시에는 더 이상의 정반응이 진행되지 않으며, 또한 side reaction의 주 원인이 된다.

2-2. DMC-Diol method

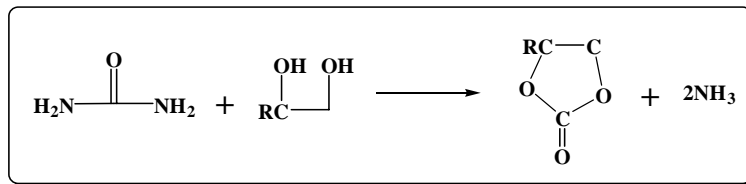
3구 플라스크에 539.6 part의 dimethyl carbonate와 434.2 part (5% excess)의 propylene glycol과 26.2 part의 금속 촉매를 첨가하여 반응을 진행시킨다. 이때 반응 온도는 145~175 °C를 유지하며 6 hr 이상 교반하여 준다. 반응 부산물인 methanol을 원활히 제거해 주기 위해서 감압이나 질소 purge와 같은 방법을 행한다. 원활한 methanol의 제거가 이루어지지 않으면 반응의 상평형에 의한 완전한 반응 종결을 이룰 수 없다. 반응이 완료되면 촉매에 대한 1 당량 (equiv.)의 황산을 첨가하여 중화한 후 감압 증류하여 순수한 propylene carbonate를 얻을 수 있다.

2-3. Hexachloroacetone-Diol method

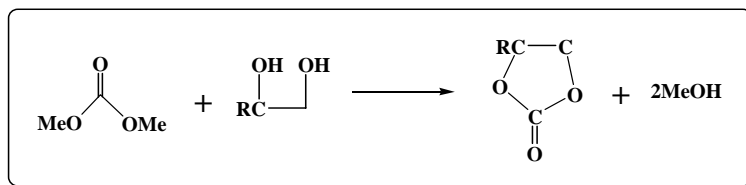
3구 플라스크에 hexachloroacetone (PG에 대한 1당량 미만)과 propylene glycol을 첨가한 후, 촉매를 첨가하여 반응을 진행시켰다. side reaction으로 인한 반응물의 손실을 최소화하기 위해서 반응물의 몰비와 온도 조건 (rt, -19 °C)을 변화시키면서 실험을 진행하였다.

3. 적용 공정

본 실험에서는 우피와 돈피 제조 적용 공정을 기본으로 다음과 같이 질소계 탈회제와 비질소계 탈

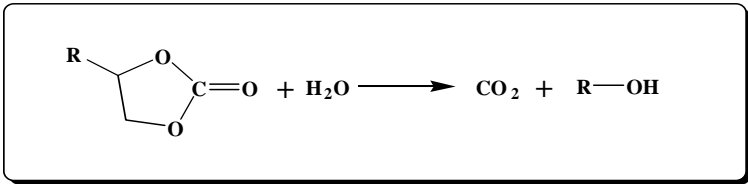


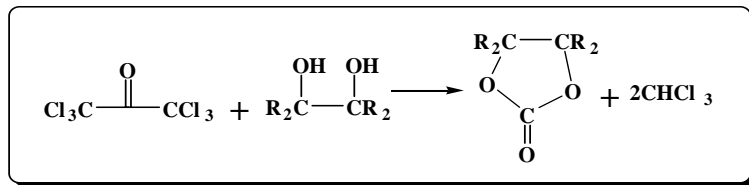
[Fig.1] Urea-Diol reaction mechanism.



[Fig.2] DMC-Diol reaction mechanism.

[Table.2] Property of Carbonate base Nitrogen free Deriming and Deliming Mechanism

Proper쇼	Deliming agent
Appearance	Yellowish, clear liquid
pH of 10% solution	6
Basis	Carboxylic acid ester
Solubility	Water & Polar solvent : Soluble Nonpolar solvent : Insoluble
Reaction Mechanism	



[Fig.3] Hexachloroacetone-Diol reaction mechanism.

[Table.3] Deliming Agents

Agent	EX-1	EX-2
Deliming agent	NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄	NFDA(Carbonate계 비질소 탈회제)

[Table.4] Application to Cowhide Process

Process	사용량 (%)	Chemical	Run (min)	pH
Deliming Bating	2	Deliming agent	90	8.3-8.5
	0.5	Enzyme		
Drain & Rinse				
Pickling	150	water		2.8-3.0
	7	NaCl	10	
	0.4	HCOOH(1:10)	20	
	0.8	H ₂ SO ₄ (1:10)	1/3×15+overnight	
Drain & Rinse				
Tanning	3.5	Cr	30	3.8-4.0
	3.5	Cr	30	
	0.5	Tan base	480+overnigt	
Drain & Rinse				
Neutral-ization	1.0	HCOONa	10	6.5
	2.0	NaHCO ₃	1/2×30	
Drain & Rinse				
Retanning & Dyeing ⇒ Fatliquoring				

[Table.5] Application to Pighide Process

Process	사용량 (%)	Chemical	Run (min)	pH
Delimiting Bating	3.2	Delimiting agent	90	9.5
	1.2	Enzyme		
Drain & Rinse				
Pickling	80	water		2.8-3.0
	9	NaCl	10	
	1.2	HCOOH(1:10)	20	
	0.8	H ₂ SO ₄ (1:10)	1/3×15+overnight	
Drain & Rinse				
Tanning	7.5	Cr	120	3.8-4.0
	0.5	Tan base	480+overnigt	
Drain & Rinse				
Neutral-ization	1.0	HCOONa	10	6.5
	2.0	NaHCO ₃	1/2×30	
Drain & Rinse				
Retanning & Dyeing ⇒ Fatliquoring				

[Table.6] Results After Delimiting(Cowhide)

Agent	H ₂ O(%)	Delimiting agent(%)	Final pH	P.P 관통도(%)	Ca 함량(%)	Cr 함량(%)	TS
EX-1	200	2	8.8	100	0.73	2.90	105
EX-2	200	2	8.5	100	0.70	2.92	106

[Table.7] Results After Delimiting(Pighide)

Agent	H ₂ O(%)	Delimiting agent(%)	Final pH	P.P 관통도(%)	Ca 함량(%)	Cr 함량(%)	TS
EX-1	200	3.2	8.8	100	0.78	3.40	104
EX-2	200	3.2	8.8	100	0.41	3.32	102

회제를 이용하여 Delimiting, Bating, Pickling 및 tanning 공정순으로 적용 실험을 진행 하였다.

4. 적용 시험 결과

질소계 탈회제인 NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄와 Carbonate계 비질소 탈회제(NFDA)를 우피의 경우 Limed pelt 무게 대비 2%, 돈피의 경우 3.2%를 처리한후 탈회속도, Ph 변화, 탈회후의 Ca 함량

및 탈회 배액의 환경영향평가, Cr tanngg 후의 wet blue 상태에서의 Cr 함량및 TS를 측정된 결과를 다음과 같이 나타내었다.

5. 결론

합성된 Carbonate계 비질소 탈회제(NFDA)와 질소계 탈회제[NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄]를 이용하여 우피와 돈피의 탈회공정 적용시험결과 탈회속도에

[Table.8] Environmental Assessment of Effluent After Deliming Process(ppm) Cowhide

Agent	T-N	COD	BOD	SS
EX-1	3488.048	6151.7	3961.1	410.0
EX-2	395.136	5216.2	4123.1	443.3

[Table.9] Environmental assessment of Effluent After Deliming Process(ppm) Pig hide

Agent	T-N	COD	BOD
EX-1	2150	7900	9100
EX-2	320	4300	6000

서는 약간의 차이를 보였다. 탈회 과정중의 급격한 pH 변화가 없어 pelt 은면의 평활성이나 유연성등에도 영향을 미치지 않았다. Deliming 시간에 따른 pH 변화에서는 대체로 pH변화가 8.0내외에서 안정적인 것으로 나타났으며 Phenolphthalein을 이용한 침투도 측정에서는 Carbonate계 비질소계 탈회제의 처리시 침투 속도가 빠른 것으로 나타나 탈회가 빠르게 이루어짐을 확인 하였다. 기존의 질소계 탈회제인 Ammonium 염으로 탈회시와 같이 비질소계 탈회제로 탈회시에도 Ca 함량 및 유지분 함량이 낮은 결과를 나타내어 탈회 및 탈지 효과가 우수한 것으로 나타났고 Crust혁에서의 물리적 강도 및 유연도 시험에서도 유사한 결과를 나타내었다.

이는 Carbonate계 비질소 탈회제는 ammonium salt와는 달리 분해되어 알코올과 이산화탄소로 분해되어 탈회공정에서의Ca²⁺를 효율적으로 제거가 가능하기 때문으로 판단된다.

이상의 결과로부터 기존의 질소계 탈회제와비교하여 비질소계 탈회제를 적용하여제조된 가죽의 물성 및 특성이유사한 결과를 나타내었으며 비질소계 탈회제의 적용시 발생하는 문제점인 암모니아 가스의 발생억제와 배출되는 배액에서의 Total nitrogen의 수치를 약 90% 감소, BOD, COD 수치를 25%, 60%정도로 감소시킬 수 있는 효과를 확인 가능하였다.

사사

본 사업은 산업자원부 한국생산기술연구원 국가청정지원센터에서 환경친화적 피혁산업의 활성화를 위하여 시행하는 국가사업의 일환으로 수행되고 있으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Taisuke ITAYA, Takehiko IIDA, and Hiromi EGUCHI, Chem. Pharm. Bull, 41, 2, pp 408~410 (1993)
2. Anne-Marie Cromwick, Gregory A. Birrer, and Richard A. Gross, Biotechnology and Bioengineering, vol. 50. No. 2 (1996)
3. Sidney W. Fox and Kaoru Harada, S. W. Fox and P. G. Homeyer, Am. Naturalist, vol. 89, p 163 (1985)
4. Rointan F. Bunshah, Handbook of Hard Coatings.
5. 한광동 외 2인 공저, 피혁공업화학, p 385 (1999)
6. 안태완, 고분자 화학, (1996)
7. Donald E. Hudgin, Handbook of Polycarbonate science and Technology. 