

## 피혁분의 효율적인 탈 크롬 방법에 관한 연구

윤선규·박성하·이상섭\*·나정원\*\*·고명한\*\*\*

대전산업대학교 화학공학과, \*단국대학교 공업화학과, \*\*한국원자력연구소, \*\*\*봉림테크노연구소  
(1998년 12월 23일 접수, 1999년 11월 4일 채택)

### Effective Chrome Removal Process from Shaving Dust

Sun-Gyu Yun, Sung-Ha Park, Sang-Seob Lee\*, Jung-Won Na\*\*, and Myung-Han Ko\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-172, Korea

\*Department of Industrial Chemical Engineering, Dankook University, Chonan 300-714, Korea

\*\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353, Korea

\*\*\*Bong Lim Techno R&D Center, Taejon 306-020, Korea

(Received December 23, 1998; accepted November 4, 1999)

**요약:** 본 연구에서는 피혁분에서 크롬을 제거하여 여러 면으로 활용 가능한 단백질자원을 얻고자 하였다. 피혁분은 크롬이 콜라겐사이에 가교결합을 하여 크롬-콜라겐염(Cr-collagenate)을 형성하므로 1단계 공정에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액에 침지(steeeping)하여 팽윤(swelling)-팽창(plumping)시켜,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 크롬을 용출시켰다. 2단계 공정에서  $\text{NaOH}$  용액으로 팽윤-팽창시키고  $\text{H}_2\text{O}_2$  용액으로 용해도가 큰 Cr(VI)으로 산화하여  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 용출시켜 탈 크롬을 마무리하였다. 1단계 공정에서 3%- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액, 0.8%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 2단계 공정에서 0.1%- $\text{NaOH}$  용액, 3%- $\text{H}_2\text{O}_2$  용액, 1%- $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액으로 순차적으로 침지하여 효율적으로 완전 탈 크롬을 할 수 있었다. 완전 탈 크롬된 피혁분에는 수분 10.68%일 경우, 조 단백질이 79.81% 함유하였으며, 각 공정의 침지용액들은 3회까지 반복 사용하여도 완전히 크롬을 제거할 수 있었다.

**Abstract:** In this study it was focused that if the chrome could be removed in the shaving dust, the reusable protein resource could be recycled from the shaving dust. As the chrome forms a Cr-collagenate by cross linking of collagen in the shaving dust, the dust was steeped for swelling and plumping by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution and then chromium in dust was resolved out by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution in the first stage process. In the second stage one, dust was swelled and plumped by  $\text{NaOH}$  solution and then the chromium in dust was oxygenated to a hexavalent chrome, which has high solubility in  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution. And then the chromium was removed by the steeping of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution as the last process. The first stage process was consisted of the sequential steeping of 3%- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and 0.8%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In the second stage the total chrome was effectively removed by the sequential steeping of 0.1%- $\text{NaOH}$ , 3%- $\text{H}_2\text{O}_2$  and 1%- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In the completely dechromated dust, the humidity was measured as 10.68% and the crude protein was contained by 79.81%. Steeping solutions were reused 3 times for chrome removal process, the chrome was entirely removed in shaving dust.

**Keywords:** shaving dust, chrome removal, steeping

### 1. 서 론

우리 나라의 피혁산업은 1983년 이후 매년 30% 이상의 양적인 큰 성장을 거듭하여 1989년에는 1580만두를 처리하는 피혁생산 대국으로 부상하였으나, 1990년대 초부터 피혁제조기술, 인건비 문제 등으로 일부 공장의 해외이전이 이루어졌으며, 1998년 1월 현재 국내에는 피혁공장 36업체가 가동중이다. 전세계 우피(牛皮)의 약 90%는 크롬탄닝(chrome tanning)을 하며, 피혁 공장에서 많은 양의 폐수와 가죽 폐기물이 발생되고 있다[1]. 작은 제혁 공정에서 원료피 중량의 50%가 제품으로 사용되고 나머지 50%는 피혁조각(scrap)과 피혁분(shaving)층으로 폐기됨을 지적하였다. 또한 크롬탄닝 후 그 폐액의 활용에 대하여 연구하였는데, 재 사용되는 폐액에 잔존하는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 함량에 대하여도 검토하였다[2]. Heidermann은 피혁분과 피혁 부스러기 중 일부는 피혁판지로 활용될 수 있으

며, 피혁분은  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ 와 같은 강산화제를 사용하여 탈 크롬할 수 있으나 여러 번 반복해야 하며 탈 크롬이 완전하지 못함을 밝히고 있다. 그는 또한 산 처리하여 탈 크롬하는 방법도 제시하고 있으나 크롬의 극히 일부만이 용해 제거된다고 하였다[3]. Gratacos는 전처리 용수, 슬러지(sludge), 산침지 용액과 크롬 무두질 용액 및 분할(splitting)과 다듬기(trimming)공정의 폐기물 재사용 방법에 대해서 서술하고, 크롬 탄닝처리된 가죽 폐기물의 탈 크롬에 대하여 분쇄 후 알칼리성에서의  $\text{H}_2\text{O}_2$  처리로 불용성 Cr(III)을 수용성 Cr(VI)로 산화시켜 회수하는 방법을 제시하고 있다[4]. 손井은 탄닝공정의 폐수에 알칼리를 첨가하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 침전 분리하여 재사용하는 방법을 연구하였으나, 궁극적인 크롬공해 문제의 해결점은 비크롬탄닝공정으로 해결됨을 밝히고 있다[5]. Panswad 등은 크롬 폐기물이 자연 생태계에 끼치는 나쁜 영향에 대해서 언급하고 무두질 폐액에  $\text{MgO}$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 을 여러 가지 조제방법으로 사용하여 응고시킨 후 크롬 슬러지를  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 용해시켜 크롬을 회수하는 방법에 대하여 연구하였다[6].

이와 같이, 피혁 폐수의 크롬회수 및 재사용에 대한 연구는 상당

† 주 저자 (e-mail: yunshop@edunet4u.net)

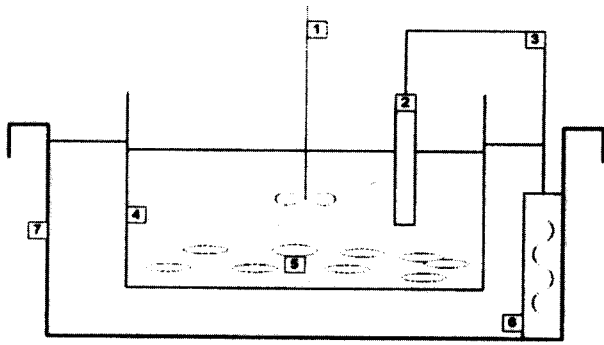


Figure 1. Experimental apparatus for chrome removal on shaving dust.

- 1. Agitator
- 2. Thermometer
- 3. Thermo Controller
- 4. Steeping Vessel
- 5. Shaving Dust
- 6. Heater
- 7. Water Bath

히 진척되어 있으나, 피혁분을 포함한 고품 폐기물의 처리는 크롬을 제거하는 탈 크롬 공정을 거쳐야 하는 어려움이 있어 연구의 필요성이 강조되고 있다. 피혁 제조 공정 중 발생하는 크롬을 포함한 고품 폐기물 중 깎아내기공정에서 발생하는 피혁분은 연간 5만여 톤 이상 많은 양이 발생되고 있으나, 기존의 개발된 탈 크롬 방법은 부분 탈 크롬되거나 반복공정과 분쇄, 고해공정이 수반되며, 부대설비가 과다하여 현재 대부분이 재활용되지 못하고 크롬이 가득 섞여 화학적으로 결합된 채로 야적, 방치후 토양 매립되거나, 소각되는 실정에 있다[7]. 본 연구에서는 피혁분을 분쇄, 고해하지 않고 상온에서 2단계 5공정의 약품 용액 침지만으로 완전 탈 크롬하여 다용도로 활용 가능한 콜라겐(collagen)을 함유한 단백질을 회수하기 위하여, 사용한 침지용액의 높은 효율을 얻을 수 있는 농도를 실험 결정하였고, 완전 탈 크롬 된 피혁분의 단백질 함량을 분석하였으며, 침지 용액의 재사용에 대하여 실험 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

타닝에 사용된 약제중 크롬은 약 70%가 착물을 형성하여 결합하며, 약 10%는 결합하지 않은 상태로 가죽 내에 존재하고, 나머지 20%는 폐액으로 배출된다[8]. 시료는 (주)동성에서 발생된 피혁분(shaving dust)을 사용하였으며, 시료의 수집 시기는 1997년 12월부터 1998년 2월까지 하였고 정선된 띠모양 시료만을 선별하였으며, 실험 전에 진공 건조 시켜 보관하였다.

본 실험에 사용한 시약으로는 Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 純正化學株式會社(JUNSEI Chemical Co.)에서 제조한 試藥特級(guaranteed reagent)을 사용하였다.

### 2.2. 실험 방법

실험장치는 Figure 2에서 보는 바와 같이 항온조(water bath)에 20 L 아크릴 용기를 침지조(steeeping vessel)로 설치하였고, 침지조에는 페달형 교반기와 온도조절장치와 연결된 온도계를 설치하였다. 실험온도는 콜라겐의 용해온도인 30 ℃보다 낮게 25 ℃로 설정하였으며, 교반 속도는 피혁분에 손상이 가지 않게 30 rpm으로 시간당 5분씩 교반하였다. 피혁분의 탈크롬은 Figure 2에서 보듯이 1단계와 2단계로 나누어 진행되며 모두 10개 작업공정으로 나누어 진행하였다. 시료는 약 24시간 동안 물에 담그기(soaking)를 한 후, 1단계 공정에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 용액으로 알칼리 침지하고, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 사용하여 산침지를 하여 Cr(III)을 용출시켰다. 잔류 크롬은 산

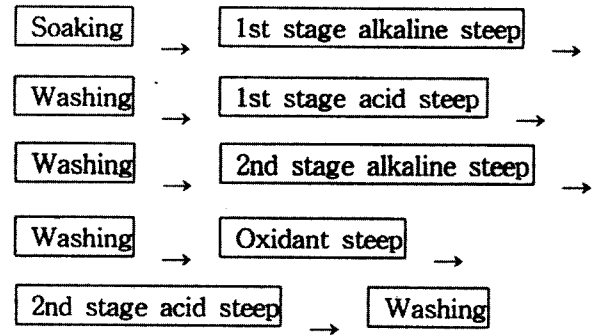


Figure 2. Schematic diagram of chrome removal process on shaving dust.

과 접촉이 어렵거나 단백질 분자에 강하게 고착된 것으로 보고, 완벽한 탈 크롬 효과를 얻기 위하여 2단계 공정에서 강알칼리인 NaOH를 사용하여 다시 알칼리 침지를 하여 강하게 고착된 크롬 콜라겐 착물 결합을 파괴시켰다. 그리고 용출이 용이한 상태로 변화시키기 위하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화제용액에 침지하여 Cr(III)을 Cr(VI)로 산화한 후, 다시 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액을 사용하여 2차 산 침지를 실시하여 크롬을 완전히 용출시켰다. 침지용액은 6단계의 농도별로 나누어서 1시간에서 24시간 침지 처리한 후 세척하고 크롬 잔량을 분석하여 탈 크롬 효과를 조사하였으며, 최적농도를 찾기 위하여 각 단계의 공정별로 농도를 1단계 높일 때의 탈 크롬 효율이 높은 농도를 찾아 결정하였다.

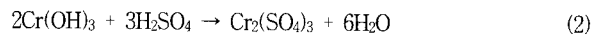
전처리 공정으로 피혁분을 1차 알칼리 침지 공정 전에 약품 침투가 용이하게 하여 탈 크롬 효율을 높이기 위하여 24시간 동안 물에 담그기를 하였다[9,10].

### 2.3. 1단계 공정

1) 알칼리 침지: 피혁분을 물에 담가 어느 정도 팽윤시켰지만, 보다 화학약품의 침투를 용이하게 하고 피혁분으로부터 탈 크롬 효과를 높이기 위하여 1~6% Ca(OH)<sub>2</sub> 용액으로 24시간 동안 처리하여 피혁분 섬유를 충분히 팽윤시켰으며, 피혁분에 Cr-collagenate 착물이나 유리 크롬염 상태로 고착된 크롬의 일부를 (1)식과 같은 화학반응을 통하여 콜라겐 섬유로부터 용출 탈리시켰다.

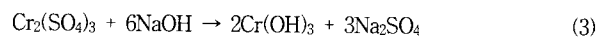


2) 산 침지: 1차 알칼리 침지 처리를 통하여 콜라겐 조직 표면에 고착된 Cr(OH)<sub>3</sub> 등과 같은 염 등을 (2)식과 같은 화학반응을 통하여 용출시키기 위하여, 0.2~1.2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하여 2시간 동안 침지 처리하였다.



### 2.4. 2단계 공정

1) 알칼리 침지: 1차 산 침지 처리를 한 후에도 콜라겐과 강한 착물을 형성하여 고착된 크롬은 제거되지 않으므로, Ca(OH)<sub>2</sub>보다 강알칼리인 NaOH 용액을 사용하여 (3)식과 같은 화학반응으로 Cr-collagenate 착물 결합을 파괴[11-13]시키고자 하였다. 2차 알칼리 침지는 0.02~0.12% NaOH 용액을 사용하여 2시간 동안 처리하였다.

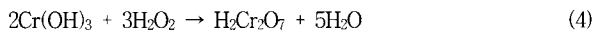


2) 과산화물의 침지: 1차 산 침지 및 2차 알칼리 침지 후 피혁분 조직 내에 고착되어 있는 잔존 크롬은 물에 대한 용해도가 낮고 침출이 어려운 Cr(OH)<sub>3</sub> 상태이므로, (4)식과 같은 화학반응을 이용

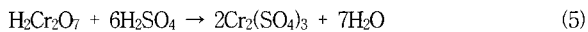
Table 1. Analysis Instrument for using Experimental Analysis

Analysis field	Analysis instrument
Chrome	Perkin-elmer 2380 atomic absorption spectrophotometer
Moisture	Ohyo PD2 300WMD electronic balance
Crude protein	Kjetec auto 1030 analyzer
Crude fat	Labconco soxhlet extractor 6 unit
Crude ash	Muffle furnace
Crude fiber	Labconco hot extractor 6 unit
Protein SEM	JSM-5200 SEM

하여 강산화제인  $H_2O_2$  용액을 사용하여 Cr(III)염 형태를 Cr(VI) 상태로 산화시켜서 피혁분으로부터 크롬을 제거율을 높이고자 하였다. 과산화물 침지는 1~6%  $H_2O_2$  용액을 사용하여 1시간 동안 처리하였다.



3) 산침지: 2차 알칼리 침지 및 과산화물 침지를 거친 피혁분을 중화처리하고, 과산화물의 침지 조작에서도 침출되지 않고 잔존하는 미량의 크롬을 완전히 용출 제거하기 위하여 0.2~1.2%  $H_2SO_4$  용액을 사용하여 (5)식과 같은 화학반응으로 2시간 동안 처리하였다.



4) 잔류크롬 및 일반성분 분석방법: 피혁분 시료 및 탈 크롬과정의 피혁분에 대한 잔류 크롬분석, 완전 탈 크롬된 피혁분의 수분, 조 단백질, 조 지방, 조 회분, 조 섬유 등의 분석은 Table 1의 분석 기기를 사용 분석하였다.

5) SEM사진 비교: 실험이 끝난 후 탈 크롬 전의 피혁분과 완전 탈 크롬된 피혁분을 SEM으로 촬영하여 1000배로 비교 관찰하였다.

6) 침지용액의 재사용 실험: 본 연구의 탈 크롬 공정에 사용하였던 약품의 재사용 가능성을 알아보기 위하여  $Ca(OH)_2$ ,  $H_2SO_4$ , NaOH 및  $H_2O_2$  침지용액을 1~10회까지 재 사용하면서 잔류 크롬을 조사하여 탈 크롬 효율을 검토하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

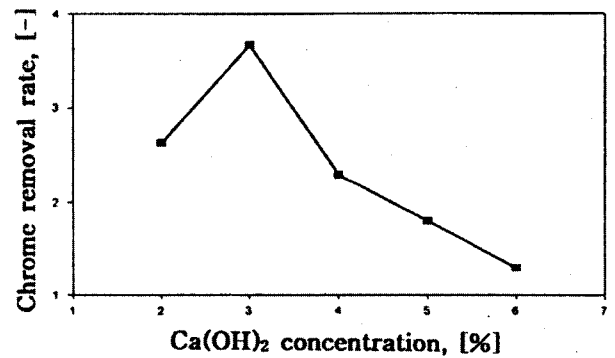
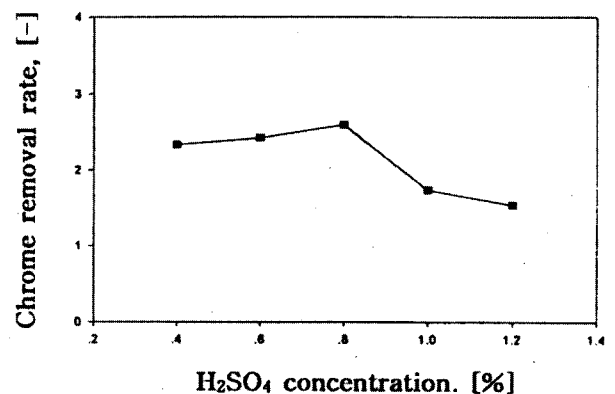
#### 3.1. 시료 피혁분의 크롬 함량

탈 크롬 전의 피혁분의 크롬 함량은 30126 ppm이었으며, 소수점 이하의 값은 절사하였다. 이 크롬 함량수치는 침지용액의 최적 농도 결정에서 2단계 5공정의 탈 크롬 효율을 계산하는 기준 값으로 사용하였다.

#### 3.2. 침지용액의 최적 농도 결정

##### 3.2.1. 1단계 공정

1)  $Ca(OH)_2$  용액의 농도 결정:  $Ca(OH)_2$  용액의 농도가 1%에서 6%로 높아 갈수록 피혁분의 탈 크롬 효과가 높아짐을 알 수 있었고, 피혁분은 팽윤도가 커지면서 탈 크롬되어 청회색이 옅은 회색으로 변화하였음을 육안으로 관찰할 수 있었다. Figure 3에서 보듯이 농도를 2%에서 3%로 1% 높였을 때 탈크롬효율이 농도값으로 미분한  $dr/dc$ 가 최대값을 나타내어 탈 크롬효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다. 피혁분의 1차 알칼리 침지에 의한 팽윤 현상은 원피 단백질의 석회 담그기에서 보듯이 알칼리에 의해서 폴리펩타이드 사슬간의 수소결합이 깨어지고 또한 섬유를 결속시켜주는 알부민(albumin)과 글로불린(globulin) 등의 단백질이 제거됨으로써 섬유 다발이 미세한 섬유(fibril)로 쪼개지는 섬유분리가 일어나게 된다

Figure 3. Chrome removal rate with concentration of  $Ca(OH)_2$  solution in 1st stage steeping process.Figure 4. Chrome removal rate with concentration of  $H_2SO_4$  solution in 1st stage steeping process.

[11,13]. 민병옥은 원피가 석회 담그기에서 섬유분리가 일어나는 정도를 알아보기 위하여,  $Ca(OH)_2$  농도에 따른 석회 담그기에서 24시간 동안의 원피의 팽윤도를 측정하였으며, 3%- $Ca(OH)_2$  용액에서 팽윤도가 30%로 최대치를 나타낸다고 하였는데[11], 이것은 팽윤도와 탈 크롬 효율의 상관 관계를 잘 나타내주고 있다고 볼 수 있다. 그러므로 석회 담그기에 의한 피혁의 팽윤현상은 알칼리 성분인 피혁 조직 내부로의 침투를 쉽게 하므로 피혁조직 내에 존재하는 미반응 크롬염들이 용액 내로 쉽게 용출되며, 알칼리 농도가 증가 할 수록 알칼리 성분에 의한 크롬-콜라겐염(Cr-collagnate)이 많이 분해되므로  $Ca(OH)_2$ 의 농도가 증가함에 따라서 크롬 제거율이 약간씩 증가되는 것으로 판단된다.

2)  $H_2SO_4$  용액의 농도결정: 3%- $Ca(OH)_2$  용액으로 침지 처리한 피혁분을 시료로 사용하였으며,  $H_2SO_4$  용액의 농도를 0.2~1.2%까지 변화시키면서 1차 산침지 처리를 한 결과 피혁분은 백색을 띄었으며, 침지용액은 청남색을 띄어 탈 크롬이 이루어졌음을 육안으로 알 수 있었다.

Figure 4에서 알 수 있듯이 0.6%에서 0.8%로 0.2% 높였을 때  $dr/dc$ 가 최대값을 나타내므로 탈 크롬 효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다.

1차  $Ca(OH)_2$ 용액 침지를 거친 피혁분에는 알칼리 용액에서 용출되지 않고 피혁 조직 내에  $Cr(OH)_3$  형태로 고착되어 있거나 미분해된 크롬-콜라겐염이 다량 존재할 것이다. 이러한  $Cr(OH)_3$  침전물은 산 침지 공정을 거치면서 황산에 의해서 다시  $Cr(OH)SO_4$ 으로 용해되며, 크롬-콜라겐염 착물은 산에 의해서 파괴되어 피혁 조직으로부터 탈리되어 쉽게 용출되는 것으로 판단된다. 특히 황산의 농도가 증가하면  $H^+$ 의 활동도가 증가하여 피혁분으로부터

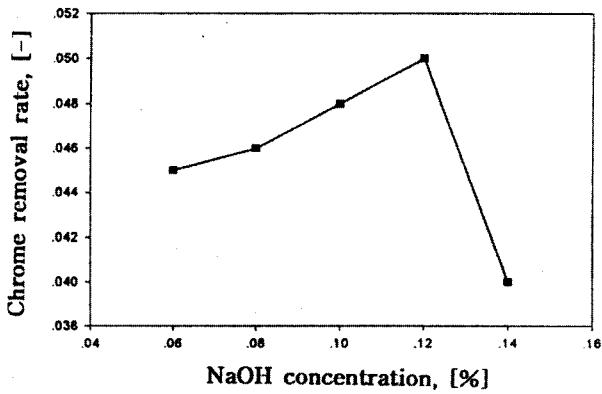


Figure 5. Chrome removal rate with concentration of NaOH solution in 2nd stage steeping process.

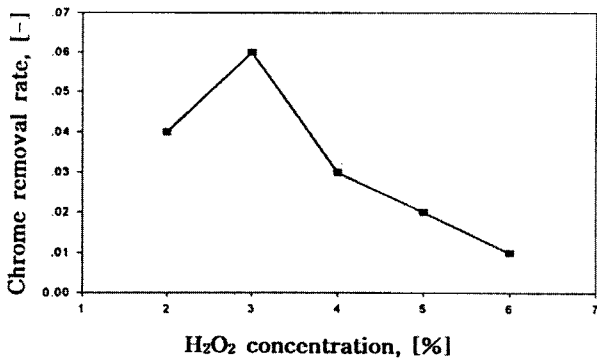


Figure 6. Chrome removal rate with concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution in 2nd stage steeping process.

크롬의 제거효율이 증가되는 것으로 사료된다.

3.2.2. 2단계 공정

1) NaOH 용액의 농도결정: 0.8%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 침지 처리한 피혁분을 시료로 사용하였으며, NaOH용액으로 2차 알카리 침지 처리하여도 피혁분이나 침지용액의 눈으로 볼 수 있는 특별한 변화는 나타나지 않았다. Figure 5에서 알 수 있듯이, 0.08%에서 0.1%로 0.02% 높일 때 dr/dc가 최대값을 나타내어 탈 크롬 효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다. Fritsch는 석회 담그기 공정에서 알카리의 종류를 달리하여 원피의 팽윤도를 조사한 결과 Ca(OH)<sub>2</sub> 보다 NaOH에 의한 팽윤효과가 더 크다고 하였다[14]. 그러나 강알칼리에 의한 단백질의 분해 작용도 수반되므로[11,12] 0.1% 부근의 묽은 농도에서 침지하여 강하게 결합된 Cr(OH)SO<sub>4</sub> 또는 Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 형태의 크롬 착물을 Cr(OH)<sub>3</sub>으로 용출하였다. 이와 같이 Ca(OH)<sub>2</sub> 보다 강알칼리인 NaOH를 사용하여 피혁분을 처리하면, 피혁분의 팽윤이 커지며, 알칼리 이온에 의한 크롬 콜라겐 염의 파괴가 보다 많이 일어나므로 피혁분으로부터 크롬의 제거가 용이해진 것으로 판단된다.

2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액 농도 결정: 0.1%-NaOH 용액으로 처리한 피혁분 시료로 사용하였으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액으로 침지하면 Cr(III)가 산화되어 용해도가 큰 Cr(VI)로 되어 용출되어 침지용액은 옅은 황색을 띄었다. Figure 6에서 보듯이, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액의 농도를 2%에서 3%로 1%높였을 때 dr/dc가 최대값을 나타내어 탈 크롬 효과가 가장 큰 것을 알 수 있었다. 이와 같이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액 처리에 의해서 피혁분으로부터 크롬 제거율이 크게 향상되는 이유는 용해도가 낮은 Cr(OH)<sub>3</sub> 침착물이 수용성인 H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 같은 Cr(VI) 화합물로 변

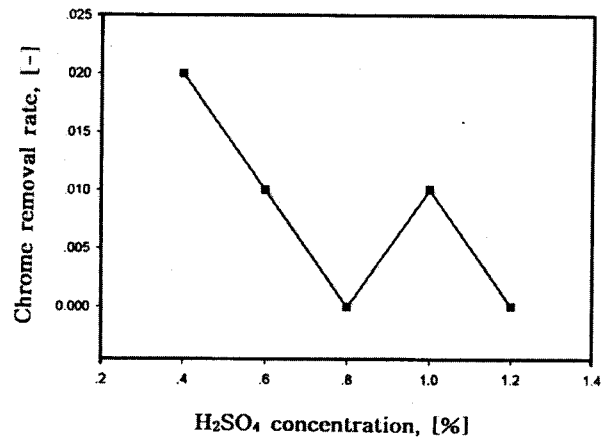


Figure 7. Chrome removal rate with concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution in 2nd stage steeping process.

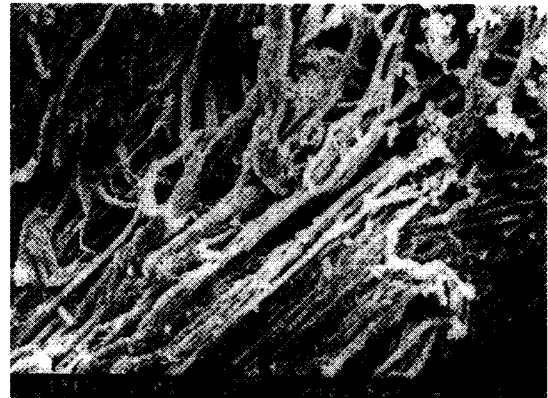


Figure 8. Photograph (1000×) of shaving dust before chrome removal.

하여 용출되기 때문으로 보인다.

3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 농도 결정: 3%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액으로 처리한 피혁 분을 시료로 하였으며, 2차 산 침지 처리하여 피혁분의 단백질에 결합된 미량의 Cr(VI)을 용출시켰으나, 침지용액의 색 변화를 육안으로는 관찰할 수 없었다. Figure 7에서 보듯이 0.4%에서 dr/dc값이 최대가 되나 1%일 때 완전탈크롬이 이루어졌다.

4) 완전 탈크롬된 피혁분의 일반성분 분석: 수분함량이 10.68% 일 때 조단백질이 79.81% 함유되어 있었고, 그밖에 조지방 1.90%, 조섬유 2.01%, 조회분 2.84%, NFE(nitrogen free extract) 2.76% 함유되어 있었다. 우피 단백질에는 콜라겐이 약 62.1% 함유되어 있으므로, 본 연구에서 얻어진 완전 탈 크롬된 피혁분에는 48.68%의 콜라겐이 함유되어 있다고 볼 수 있다.

3.3. SEM사진 비교관찰

피혁분 시료가 2단계 5공정의 침지로 어떻게 변화하였는가를 100배 SEM사진으로 관찰하였다. Figure 8에서 보듯이 탈 크롬 전의 피혁분의 SEM사진은 미세섬유가 트리플 헬릭스 상으로 꼬여 있는 섬유다발(fiber bundle)을 뚜렷하게 관찰할 수 있었으나, Figure 9에서 보듯이 완전 탈 크롬된 피혁분의 SEM사진에서는 섬유 상이 보이지 않고 다공성 상을 나타내었는데, 그것은 2회의 알칼리 침지, 2회의 산침지, 1회의 과산화물 침지과정에서 겔(gel)화된 형상으로 볼 수 있다[15,16].

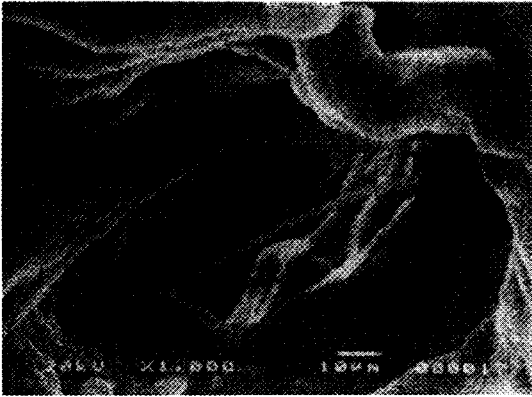


Figure 9. Photograph (1000×) of shaving dust after chrome removal.

#### 3.4. 약품의 재사용에 따른 탈 크롬 효과

탈 크롬 작업에 사용되었던 약품을 재사용하여, 피혁 분의 탈 크롬 효과를 검토하여 본 결과, 3회까지는 완전 탈 크롬 효과를, 4회부터는 크롬이 미량 검출되기 시작하여 9회부터 크게 증가하기 시작하였다. 9회까지는 99.5% 이상의 만족할만한 탈 크롬 효과를 얻을 수 있었으나, 10회 재사용부터 크롬 제거율은 99% 이하로 나타났다.

#### 4. 결 론

제혁 공정중 두께조절 및 평활 작업인 shaving 공정에서 발생하는 피혁분(shaving dust)은 단백질 자원으로 재활용 가치가 높지만 크롬이 상당량(약 3%) 함유되어 있어 문제점으로 지적되어 왔다. 본 연구에서는 피혁분을 2단계, 5공정으로 낮은 농도의 약품용액 침지만으로 완전 탈 크롬하기 위한 최적농도를 결정하고, 완전 탈 크롬된 피혁분의 일반 성분을 분석하였으며, 완전 탈 크롬을 위한 침지용액의 재사용 회수를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 피혁분의 완전 탈 크롬을 위한 침지용액의 최적 농도는 1단계 공정에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액은 3.0%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액은 0.8%로 2단계 공정에서  $\text{NaOH}$ 용액은 0.1%,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 용액은 3%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액은 1.0%로 결정하였다.

2) 완전 탈 크롬된 피혁분에는 수분 10.68% 함유되었을 경우, 조단백질이 79.81% 함유되어 있어, 단백질 자원으로의 활용이 기대된다.

3) 탈 크롬 작업에서 사용되었던 침지용액들은 3회까지 반복 사용하여도 완전 탈 크롬되었다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Hammond, *The Leather Manufacturer*, 111, 19 (1993).
2. 郭一淳, “皮革製造에 있어서 크롬텐닝 廢液의 再使用에 관한 經濟性 研究”, 석사학위논문, 연세대학교 (1984).
3. E. Heidemann, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 86, 331 (1991).
4. E. Gratacos, *The Leather Manufacturer*, 110, 8 (1992).
5. 今井哲夫, *皮革科學*, 40, 69 (1994).
6. T. Panswad, O. Chavalparit, Y. Sucharitham, and S. Charoenwisedsin, *Water. Sci. Technol.*, 31, 73 (1995).
7. 민병권, 김인석, 한국신발연구소, 23 (1991).
8. L. Wolfhard, *J.A.L.C.A.*, 75, 378 (1980).
9. 韓恒洙, 製革技術, 東星技術研究所, 87 (1988).
10. 송계원, 이무하, 채영석, “피혁과 모피의 과학”, 선진문화사 (1990).
11. 민병욱, “Liming 조건에 따른 牛皮蛋白質의 膨潤現象 機作과 가죽의 性質變化에 관한 研究”, 박사학위논문, 서울대학교 (1991).
12. M. M. Taylor, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 81, 119 (1986).
13. H. Herfeld and B. Schubert, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 64, 198 (1969).
14. A. Fritch, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 33, 655 (1938).
15. R. S. Bear, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 66, 1297 (1986).
16. G. C. Nutting and R. Borasky, *J. Am. Leather. Chem. Assoc.*, 43, 96 (1948).