

## 나노여과를 이용한 발효유산 정제에서의 hardness ( $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ ) 제거

강상현, 이은교, 정용호, 장용근

한국과학기술원 화학공학과 바이오시스템 연구실

전화 (042)869-3967, 팩스 (042)869-8800

### Abstract

The rejection of hardness in a lactate fermentation broth was investigated by NTR-729 nanofiltration membrane. Firstly, a method for determining membrane surface charge was proposed on the basis of the rejection data for NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  solutions. It was found that the NTR-729 membrane was negatively charged. The rejection of  $Mg^{2+}$  ions in model solution of lactate was over 80% with lactate concentrations. But the rejection of  $Mg^{2+}$  ions in fermentation broth of lactate was about 40%. This results was caused by anions paired with  $Mg^{2+}$  ions. It was found that the repulsive force of monovalent anions with membrane was almost few through an experiment of a mixed solution of NaCl/  $Na_2SO_4$ . So the rejection of  $Mg^{2+}$  ion in a fermentation broth was lower than that in a model solution because  $Mg^{2+}$  ions permeated to the membrane with various monovalent anions.

### 서론

나노여과(nanofiltration, NF)막은 역삼투(reverse osmosis, RO)막과 한외여과(ultrafiltration, UF)막의 중간적인 성격을 띠고 있는 압력구배 막공정의 하나로 200-500 Da의 분획분자량과 70-200 psi의 조업압력을 갖는다<sup>(1)</sup>. 나노여과막의 작은 분획분자량은 호수로부터 식용수를 생산하기 위한 박테리아의 제거, 산업 폐수의 재활용을 위한 염료 제거 등의 산업분야에 응용을 가능케 한다.

분획 분자량과 함께 나노여과막이 가진 가장 큰 특징 중의 하나는 극성 분자들에 대해 다양한 배제율(rejection)을 나타낸다는 것이다. 이것은 막 표면의 전하에 의해서 나타나는 현상으로 이가 이온에 대해서는 95%이상의 배제율을 나타내고 일가 이온에 대해서는 막의 특성에 따라 다양한 배제율을 나타낸다<sup>(2)</sup>.

이러한 나노여과의 특성을 이용하여 유산발효액으로부터 유산(lactate)을 효과적으로 정제하고자 하였다. 나노여과에 의해서 정제된 유산용액은 물분해 전기투석을 이용해 acidification 되는데, 이때 정제용액내의 hardness ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ )가 문제가 된다. 따라서 나노여과를 이용하여 이러한 hardness들이 효과적으로 제거될 수 있는

지를 살펴보았다.

### 재료 및 방법

나노여과장치로는 일본 Nitto-Denko사의 모델 C10-T를 사용하였고 막으로는 역시 동회사의 제품인 NTR-729를 사용하였다. 모듈은 평판형이고 막면적은  $60 \text{ cm}^2$ 이었다. 압력의 영향을 살펴본 실험을 제외하고는 120 psi의 일정 압력하에서 실험하였고, 유량은  $0.4 \text{ L/min}$ 로 유지하였다.

유산의 분석은 UV detector (@210)를 이용한 HPLC (Hitachi Co., 일본)를 사용하였고, 이온의 분석은 Ion Chromatography (Waters Co., 미국)를 사용하였으며, detector로는 동회사의 제품인 conductivity meter를 사용하였다. 분석 column으로는 양이온의 경우 IC-PAK Cation M/D column (Waters Co., 미국)을, 음이온의 경우에는 역시 동회사의 제품인 IC-PAK HR column을 사용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 이온 투과 특성을 통한 막표면 전하의 예측

작은 크기의 이온에 대한 다양한 분리능을 가지고 있는 나노여과막은 막 표면의 전하가 분리 특성을 결정하는 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 분리에 이용되고 있는 막의 정전기적 특성을 파악하는 것은 용액의 분리 특성을 해석하는데 있어 매우 중요하다.

양전하 또는 음전하를 띤 막에 대한 여러 가지 이온들의 투과 특성에 관한 몇몇 연구 결과가 보고되었다<sup>(3)</sup>. 본 연구에서는 이것을 역으로 이용하여 같은 몰농도로 4 종류의 염( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) 각각에 대한 실험을 행한 후, 그 결과를 해석하여 나노여과막이 가지고 있는 정전기적 특성을 규명하고자 하였다. Fig. 1.에서 볼 수 있듯이 같은 몰농도에서의 배제율과 flux가 이온 종류에 따라 다른 결과를 나타내었다. 이것은 막이 가지고 있는 전하와 이온들 사이의 반발력과 투과도 차이에 의한 것인데,  $\text{MgSO}_4$ 가  $\text{NaCl}$ 보다 높은 배제율을 보이는 이유는 막이 가지고 있는 전하가 일가 이온보다는 이가 이온을 더 많이 반발한다는 것을 의미한다. 또한, 같은 이가 양이온을 가진  $\text{MgSO}_4$ 와  $\text{MgCl}_2$ 의 경우에  $\text{MgSO}_4$ 가 더 높은 배제율을 보이는 현상으로부터 막표면 전하에 의한 이가 양이온의 반발은 크게 작용하지 않는다는 것을 알 수 있으며, 같은 이가 음이온을 가진  $\text{MgSO}_4$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 경우에 모두 높은 배제율을 보이는 것으로 보아 막 전하와의 반발이 이가 음이온에 의해 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서 이가 음이온에 있어 큰 배제율을 보이는 NTR-729 나노여과막은 음전하를 띠고 있음을 예측할 수 있었다<sup>(4)</sup>.

#### 모델유산 및 발효유산 용액내의 hardness 제거

나노여과에 의한 유산용액내 hardness의 제거효율을 관찰하기 위해 모델 유산의 농도를 0.1, 0.5, 1.0 M로 변화시키면서 0.01 M  $MgSO_4$ 의 배제율을 관찰하였다. Fig. 2.에서 보듯이 유산의 농도가 증가함에 따라  $Mg^{2+}$  이온의 배제율은 약간 감소하였지만, 약 80 %의 배제율을 유지하였다.

$Mg^{2+}$  이온 이외에도 많은 다른 이온들을 가지고 있는 실제 발효액을 정제했을 경우의 hardness 제거율을 살펴보았다 (Table 1). 그 결과, 모델용액과는 다르게 hardness의 배제율이 40 % 정도로 낮아졌다.

이러한 차이가 나는 이유는  $Mg^{2+}$  이온과 짝을 이루고 있는 음이온의 차이에 있다. Fig. 1.에서 같은 농도의  $MgSO_4$ 와  $MgCl_2$ 의 배제율이 서로 다를 수 있다. 이는 음전하를 띠고 있는 NTR-729 막이 일가 음이온보다는 이가 음이온을 더 잘 배제하기 때문이다. 따라서  $SO_4^{2-}$  이온과 짝을 이루고 있는 경우에는 그 배제율이 높지만, 발효액처럼 여러 종류의 이온들이 혼합되어 있는 경우에는 막과의 약한 반발력을 가진 일가 음이온들과 이온평형을 이루며  $Mg^{2+}$  이온이 투과할 수 있게 되어 배제율이 낮아진다.

#### 혼합용액내의 이온들의 상호 영향

여러 종류의 이온들이 혼합되어 있는 이온들이 나노여과막을 통과할 때의 상호영향을 더 자세히 알아보기 위하여  $NaCl/Na_2SO_4$  용액의 상대 농도비를 변화시켜 가면서 각 이온들의 배제율을 관찰하였다 [Fig 3]. 각 염의 농도비를 0.00/0.05, 0.02/0.04, 0.04/0.03, 0.06/0.02, 0.08/0.01, 0.10/0.00 로 바꾸어 실험하되  $Na^+$  이온의 농도는 항상 0.1 M이 되게 하였다.

$SO_4^{2-}$  이온의 농도가 증가할수록  $SO_4^{2-}$  이온의 배제율은 높게 유지되고,  $Na^+$  이온의 배제율은 증가,  $Cl^-$  이온의 배제율은 감소하였다. 이것은 각 이온들이 염의 형태로서가 아니라, 개별적인 이온의 성질을 가지고 막을 투과한다는 것을 의미하고 이것은 이온의 투과가 이온 평형에 근거하여 결정된다는 것을 의미한다. 다시 말해 높은 배제율을 유지하는  $SO_4^{2-}$  이온의 양이 많아질수록 이것과 이온평형을 이루기 위해 투과하지 못하는  $Na^+$  이온의 양도 많아지게 된다. 따라서  $Na^+$  이온의 배제율은  $SO_4^{2-}$  이온의 농도가 증가할수록 커지게 된다. 한편 막과의 반발력이 없는  $Na^+$  이온은 일정한 양만큼 막을 투과하려 하므로  $SO_4^{2-}$  이온과 평형을 이루고 남는 양이 반발력이 약한  $Cl^-$  이온과 평형을 이루며 막을 투과하게 된다. 따라서  $Cl^-$  이온의 배제율은 농도가 작아짐에도 불구하고 감소하게 되는 것이다. 위의 결과로부터 알 수 있는 사실은 일가 음이온의 반발력은 거의 무시할 수 있다는 것이다. 따라서 발효액내의  $Mg^{2+}$  이온의 배제율이 모델용액보다 낮아지는 이유는 용액 내에 다량 포함되어 있는 일가 음이온들이  $Mg^{2+}$  이온과 이온평형을 이루며 막을 투과하기 때문이다.

요약

발효액으로부터 유산을 정제하기 위해서 나노여과를 이용할 때, hardness의 제거효율은 발효액내 이온성분의 분포와 밀접한 관련이 있다. 특히 음전하를 띠고 있는 막의 경우, 용액내 이가 음이온에 의해서 모든 이온들이 영향을 받으며 일가 음이온의 반발력은 거의 없는 것으로 관찰되었다. 따라서 발효액내 일가 음이온의 양을 줄이거나 더 높은 전하밀도를 가진 막을 사용한다면 나노여과를 이용하여 발효액내 hardness를 효과적으로 제거할 수 있으리라 생각된다.

참고문헌

1. Cheryan. M., "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook" (1998), *Technomic Publishing Co., Inc.*, New Holland Avenue., 4, 4-5
2. B. M. Watson and C. D. Hornburg, "Low energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies" (1989), *Desalination*, 72, 11-22
3. G. M. Rios and S. J. Sarrade, "Investigation of ion separation by microporous nanofiltration membranes" (1996), *AIChE Journal*, 42, 2521-2528
4. 강상현, 이은교, 장용근, "나노여과의 이온 분리 특성에 관한 연구" (1999), *HWAHAK KONGHAK*, 37, 713-718

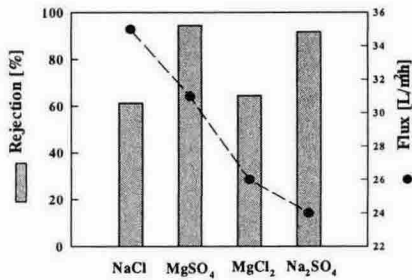


Fig. 1. Flux and Rejection for various salt solutions at 0.06M.

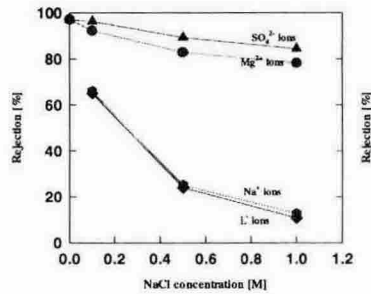


Fig. 2. Rejection of ions in mixed solutions of NaCl and MgSO<sub>4</sub>.

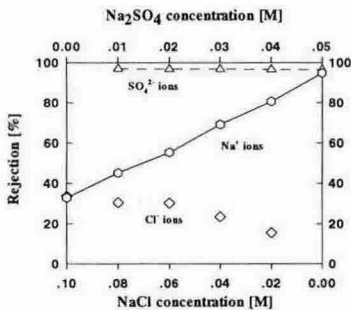


Fig. 3. Rejection of ions in mixed solutions of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Table 1. Recovery of lactate from fermentation broth

experiment	1	2
Lactate feed concentration [g/L]	87.2	89.5
lactate rejection [%]	3.6	4.9
Mg <sup>2+</sup> feed concentration [ppm]	98.1	99.8
Mg <sup>2+</sup> rejection [%]	43.5	45.3
Ca <sup>2+</sup> feed concentration [ppm]	44.3	45.5
Ca <sup>2+</sup> rejection [%]	35.4	40.0
flux [L/m <sup>2</sup> h]	2.83	2.67