

폐수로부터 연속한외여과법에 의한 단백질의 분리, 회수에 관한 연구

II. 폐수 시액의 물성과 삼투압, 경막물질 이동계수 및 겔농도와의 관계

공재열

부산수산대학 생물공학과

A Study on Recovery of Protein Concentrated from Cheese Whey Solution by the Continuous Ultrafiltration

II. Relationship among the osmotic pressure, the coefficient of mass transfer, gel concentration of waste cheese whey

Jai-Yul Kong

Dept. of Biological Science and Technology, National Fisheries University of Pusan, Pusan, 608-737, Korea

Abstract

Tubular ultrafiltration membranes were used to investigate mass transfer characteristics of waste cheese whey. The effects of bulk coconcentration and flow velocity on permeate flux, mass transfer coefficient and apparent rejection coefficient were measured. Mass transfer coefficient was increased linearly with increasing flow velocity, and following relationship between mass transfer coefficient(k) and linear velocity(u) was obtained.

$$k=0.87 \times 10^{-5} u^{1.1} \text{ (cm/s)}$$

It is interesting to note that plots for all linear velocity tend to converge to the same point for zero permeating flux, and the maximum bulk concentration that can be achieved with cheese whey extracts was 38(w/v %).

In general, membrane rejection coefficient increased with increasing flow velocity and the rejection coefficients of cheese whey solution and that of lactose in cheese whey solution were obtained 0.40~0.65, 0.15~0.30, respectively.

서론

고분자 용질을 포함한 용액의 한외여과에 있어서는 용매 및 용질의 투과유속은 막차체이외에 농도 분리 현상 및 고분자 용질에 의한 겔층 형성의 영향을 받으므로 막을 사이에 둔 공급액측과 투과액측과의 압력차를 일정하게 유지해도 처리용액의 종류 및 막면에 있어서의 유속에 따라 변화한다.

실용적인 막의 개발과 함께 용매인 물의 막투과 속도 및 용질의 분리에 관한 기초연구가 이루어져, 막투과로 인한 농도분극현상(濃度分極現象) 및 겔층 형성을 고려한 막투과이론에 대한 해석에까지 이르

게 되었다.¹⁻⁶⁾ 즉, 투과저항(透過抵抗)에 영향을 주는 이러한 현상이 존재하기 때문에 투과유속(透過流束)은 막부근의 흐름상태에 영향을 받는다고 할 수 있다. Porter 등(1971)⁷⁾과 Blatt 등(1970)⁸⁾은 흐름이 층류일 경우에 투과유속은 막면의 전단속도(剪斷速度)의 1/3승에 비례하고, 흐름이 난류일 경우에는 2/3승에 비례하며, 흐름이 난류상태일 경우에는 전단속도의 영향을 보다 많이 받는다고 보고하고 있다. 또한 Cheryan(1978)⁹⁾과 Yan 등(1979)¹⁰⁾은 물질이동계수에 대한 액유속의 영향에 대해서도 보고한 바 있다.

그러므로 한외여과법에 있어서는 투과율은 흐름의

상태외에 처리용액의 성질 및 물성, 용액의 겔농도와 경막물질이동계수에 의해 결정되어 지므로 이들 인자들의 해명은 최적조작에 있어서 필수요건이 아닐 수 없다.

따라서 본 연구의 목적은 액투과유속에 미치는 이들 인자들의 영향에 대해서 측정, 상호관계를 밝히고자 하였다.

재료 및 방법

막투과 이론 및 분리법

전분의 막투과 이론으로부터 농도 분극층에서의 고분자용질의 투과유속(J_s)과 체적유속(J_v)은

$$J_s = C_s J_v - D \frac{dC_s}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

$$J_v = k \ln \frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} \dots\dots\dots (2)$$

로 되며 여기서 gel층을 형성하는 비투과성 고분자용질에 대해서는 $C_3=0$, $C_2=C_g$ 로 되고, $C_1=C_b$ 로 바뀌어 다음식이 성립한다.

$$J_v = k \ln \frac{C_g}{C_b} \dots\dots\dots (3)$$

(3)식에서 경막물질 이동계수 k 에는 경계층 중의 용질의 확산계수 D 와 경계층의 두께 δ 가 관계하고 있으며, 점성과 막주위의 흐름의 상태, 즉 관내 선속도의 영향을 받는 정수이다. 투과유속이 없는 보통의 원관류에 대해서는 경막물질이동계수 k 를 포함하는 (4)식의 상관식^{11,12)}으로부터 k 에 대한 영향 인자를 알 수 있다.

$$\left(\frac{k \cdot di}{D}\right) = A_0 \left(\frac{di \cdot \rho}{\mu}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{0.33} \dots\dots (4)$$

단, A_0, α : 상수 [-]

di : 내경 [cm]

ρ : 밀도 [g/cm³]

μ : 점도 [g/cm.s]

한편 막의 분리도를 나타내는 평가기준으로서 다음의 두 식으로 정의되는 값이 있다.

$$R_{exp} = \frac{C_1 - C_3}{C_1} \dots\dots\dots (5)$$

$$R = \frac{C_2 - C_3}{C_2} \dots\dots\dots (2)$$

단, R_{exp} : 겔보기 저지율 [-]

R : 저지율 [-]

여기서 (2)식을 적용하는 한편 R_{exp} 와 R 사이에는

다음의 (7)식이 성립하며 이것은 역침투막의 경우의 저지율 R 을 측정가능한 R_{exp} 로 부터 추정하는 경우에 사용되는 관계식이다.

$$\ln \frac{1 - R_{exp}}{R_{exp}} = \ln \frac{1 - R}{R} + \frac{J_v}{R} \dots\dots\dots (7)$$

한외여과법의 경우에는, 위에서 서술한 저지율 R 은 막과 겔층 양쪽을 합하여 저지율로 풀이하고 있다.

재료 및 방법

전보와 동일하게 공시(供試)한 cheese whey 용액을 사용하였으며 당, 단백질, 지방의 정량에는 각각 안드론 황산법(Anthrone sulfuric acid method), 자외선 스펙트럼법(Ultraviolet spectrometry), 속스래법(Soxhlet extract method)을 사용하였다. 미생물 오염도는 평막형 모듈을 사용, 인위적으로 효모를 오염시켜 모듈 출구 농축액중의 균농도를 경시적으로 측정하였다.

결과 및 고찰

Gel 농도

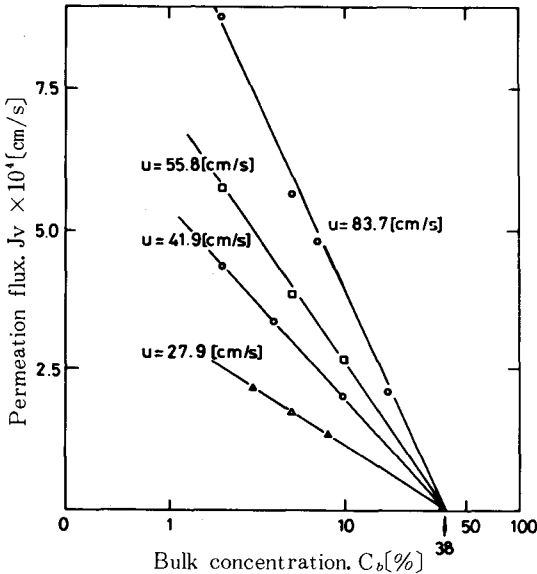
측정한 투과유속의 정상치(定常値)를 종축에, 공급액농도를 횡축에 프롯트한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

온도, 유량, 압력을 일정하게 하여 얻어진 직선이 횡축과 만나는 점 즉, 투과유속의 정상치 $J_{w\infty}=0$ 에 상당하는 점에서 공급액농도 C_b 는 겔농도 C_g 이다. 그림에서 겔농도는 섭씨 및 관내선속도의 크기에 관계없이 조작온도 32°에서 38[w/v %]로서, 분획분자량 100,000인 막을 이용한 Cheese whey의 농축한계(濃縮限界) 예상치는 38%임을 알 수 있었다. 다른 연구자들의 보고에 의하면 human albumin, gelatin, bovine serum 등의 단일성분 용액의 농축한계 예상치는 25~45%이며 이는 단백질의 종류, 공존물 및 온도 등의 영향을 받고 있기 때문이라고 보고하고 있다.

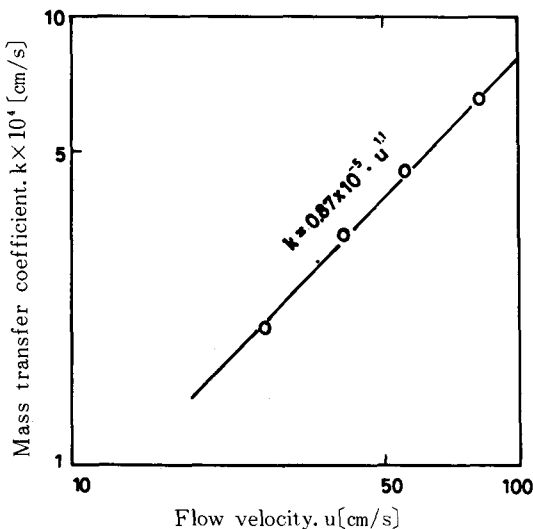
경막물질 이동계수

(2)식으로부터 겔층을 형성하는 비투과성 고분자용질(非透過性 高分子溶質)에 대하여서는 $C_2=D$, $C_2=C_g$, $C_1=C_b$ 로 바꾸어 쓸 수 있으므로 이들 관계

식으로 부터 경막물질이동계수 k 를 구하여 Fig. 1의 각 유량값에 대한 의존성을 조사하면 Fig. 2로 나타내어지고, 이 그래프로 부터 $k=0.87 \times 10^{-5} u^{1.1}$ [cm/s]의 관계식을 얻었다. 다른 연구자의 보고에 의하면 경막물질이동계수 k 는 식염의 경우 u 의 0.승, Saccharose 는 0.875승에 비례한다고 기술하고 있다.



($\Delta P = 7 \times 10^3$ G/cm², T = 32°C, M. W cut-off = 10⁵)
Fig. 1. Effect of bulk concentration on permeation flux with cheese whey solution.



($\Delta P = 7 \times 10^3$ G/cm², T = 32°C, M. W cut-off = 10⁵)
Fig. 2. Effect of flow velocity on mass transfer coefficient with cheese whey solution.

Fig. 3은 평막형 모듈(막면적 180cm²×12매, 薄層型)을 사용하여 인위적으로 빙효모를 오염시켜 측정된 모듈 출구 농축액 중의 균농도와 경과시간과의 관계를 나타낸 것이다. 이 실험은 전순환방식을 사용하였으며 모듈 입구부근에 채균필터(除菌 filter)를 부착하여 막면에 무균상태의 시료액이 공급되도록 하였다. Fig. 3으로 부터 유속(流速)이 클수록, 균이 장치내에 머무는 시간이 짧아지며 경막물질이동계수, 전체적유속도 증가하므로 막모듈내의 오염을 방지하기 위하여 일정유속(一定流速)이상으로 운전하는 것이 좋다는 것을 알 수 있다.

분리도

Fig. 4는 투과유속이 정상상태인 경우 whey의 저지율 Rexp를, Fig. 5는 유당용액의 Rexp를 나타낸 것이다. whey 고형분 중에 다량으로 존재하는 유당(乳糖)의 걸보기 저지율 Rexp는 0.15~0.30 [평균

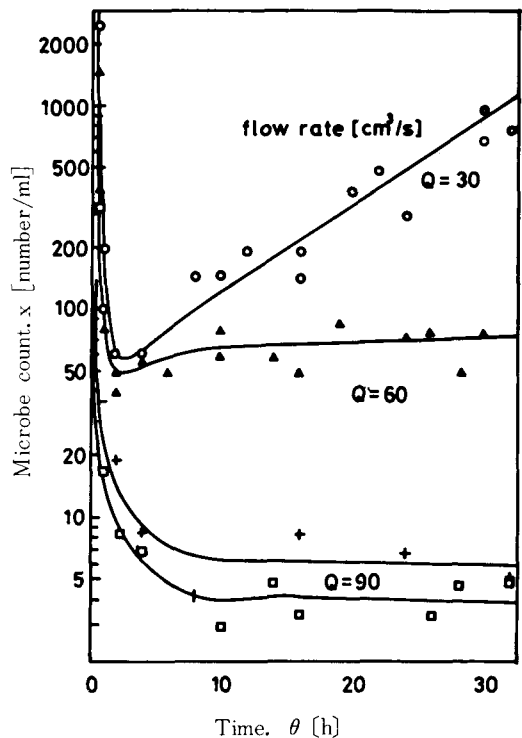


Fig. 3. Change of microbe count in concentrate. (6.9~8.3°Bx clarified orange juice, 32°C, 20kg/cm²) (flow rate Q is converted to velocity approximately : 6.34, 12.7 and 19.0cm/s respectively.)

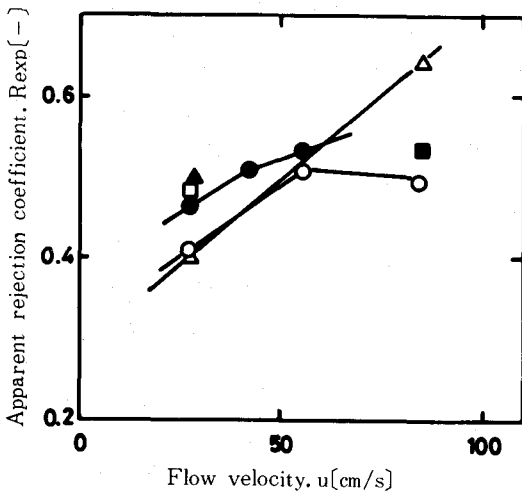


Fig. 4. Rejection coefficient of lactose measured using cheese whey powder solution.

● : 10% whey solution ■ : 7% whey solution
 △ : 5% whey solution ● : 3% whey solution
 ○ : 2% whey solution ▲ : 0.1% whey solution
 □ : 0.3% whey solution
 ($\Delta P=7 \times 10^5 \text{ G/cm}^2$, $T=32^\circ\text{C}$, $M.W_{\text{cut-off}}=10^5$)

0.22]인데 반하여 whey용액의 Rexp는 0.40~0.65 [평균 0.53]로서 단백질의 저지율에 가까운 값을 나타내었다. 이러한 차이는 막면상에 겔층이 형성되어 있는 경우와 형성되어 있지 않는 경우의 차로써, 본질적으로는 투과하기 쉬운 유당은 겔층이 형성되면 투과저항이 커져서 저지율도 커지게 되어있다. 즉, 겔층의 형성은 단백질분자와 유당을 분리 시키는데 바람직스럽지 못하다. 또한 단백질의 분리에 대해서는 겔보기 저지율 $R_{\text{exp}}=0.45\sim0.74$ [평균 0.55]으로 분자량 100,000인 막으로는 유청단백질(乳清蛋白質)의 회수에 대하여 충분하다고 볼 수는 없다. 왜냐하면 유청단백질 중의 50%를 차지하는 β -lactoglobulin의 분자량이 36,000이고, 12%를 차지하는 α -lactoalbumin의 분자량이 14,436으로써 막의 분획분자량보다 작아서 투과해 버리기 때문이다.

요 약

32°C에서 분획분자량 100,000인 막을 사용하여 Cheese whey를 농축시켰을 때 그 농축한계는 38%로 이는 보통의 폐액중의 whey농도의 약 6배의 농

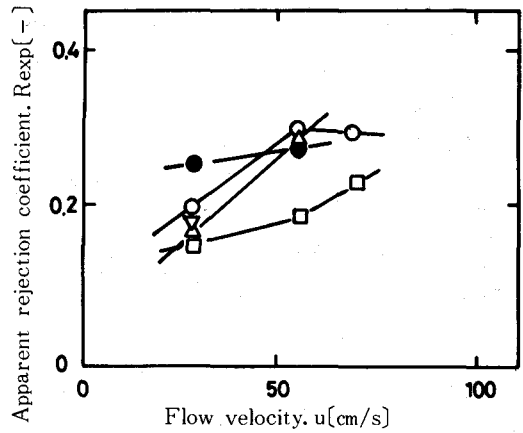


Fig. 5. Rejection coefficient of lactose measured using lactose solution.

□ : 8%—lactose solution ○ : 5%—lactose solution
 ● : 3.3%—lactose solution △ : 1%—lactose solution
 ▽ : 2%—lactose solution
 ($\Delta P=7 \times 10^5 \text{ G/cm}^2$, $T=32^\circ\text{C}$, $M.W_{\text{cut-off}}=10^5$)

도에 해당한다. 겔층의 형성은 농축효과를 저하시킬 뿐만 아니라 저분자용질과 고분자용질과의 분리도 나쁘게 한다. 한외여과가 고분자 용질의 분리를 대상으로 하는 이상 겔층의 형성은 피할 수 없으므로 운전시간의 합리적인 관리가 필요하다고 생각된다. 투과유속이 큰 한외여과인 경우, 경막물질이동계수는 온도 32°C에서 관내선속도의 1.1승에 비례하는 결과를 얻었으며 종래의 보고치에 비하여 관내선속도의 영향이 큰 것으로 나타났다.

본 연구의 일부는 1987년도 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 것임을 밝히고 지면을 빌어 사의를 표합니다.

문 헌

- Sherwood, T.K., Brian, P.L.T. and Fisher, R. E.F. : Salt concentration of phase boundaries in desalination by reverse osmosis. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 4, 113(1965).
- Kimura, S. and Sourirajan, S. : Analysis of data in reverse osmosis with porous cellulose acetate membranes used. *AIChE. J.*, 13, 497(1967).
- Kozinski, A.A. and Lightfoot, E.N. : Protein ultrafiltration : A general example of boundary

- layer filtration, *AIChE. J.*, **18**, 1030(1972).
4. Friedman, M.H. : Transport through a growing boundary layer to a permeable wall, *AIChE. J.*, **22**(2), 407(1976).
 5. Brian, P.L.T. : Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **4**, 439(1965).
 6. Carter, J.W., Hoyland, G. and Hasting, A.P. M. : Concentration polarisation in reverse osmosis flow systems under laminar conditions, Effect of surface roughness and fouling, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1651(1974).
 7. Porter, M.C. and Michaels, A.S. : Membrane ultrafiltration, *Chem. Tech. Jan.*, **56**.
 8. Blatt, W.F., Dravid, A.N., Michaels, A.S. and Nelson, L. : *Membrane science and technology*. Plenum Press(1970).
 9. Cheryan, M. : Mass transfer characteristics of hollow fiber ultrafiltration of soy protein systems, *J. Food process Eng.*, **1**, 269(1977).
 10. Yan, S.H., Hill, C.G.Jr. and Amundson, C.H. : Ultrafiltration of whole milk, *J. Dairy Sci.*, **62**, 23(1979).
 11. Lawhon, J.T., Mulsow, D., Cater, C.M. and Mattil, K.F. : Production of protein isolates and concentrates from oilseed flour extracts using industrial ultrafiltration and reverse osmosis systems, *J. Food Sic.*, **42**, 389(1977).
 12. Hensley, D.W., Lawhon, J.T., Cater, C.M. and Mattil, K.F. : A study of factor affecting membrane performance during processing of cottonseed protein extracts by ultrafiltration, *J. Food Sci.*, **42**, 812(1977).
 13. Covacevich, H.R. and Kosikowsk, F.V. : Skim milk concentration for cheese making by alternative ultrafiltration procedures, *J. Food Sci.*, **42**, 1359(1977).
 14. Peri, C., Pompei, C. and Rossi, F. : Process optimization in skim milk protein recovery and purification by ultrafiltration, *J. Food Sci.*, **38**, 135(1973).
 15. Kissinger, J.C. and Willits, C.O. : Preservation of reverse osmosis membranes from microbial attack, *Food Tech.*, **24**, 481(1970).
 16. Lawhon, J.T., Hensley, D.W., Mulsow, D. and Mattil, K.F. : Optimization of protein isolate production from soy flour using industrial membrane systems, *J. Food Sci.*, **43**, 361(1978).
 17. Lawhon, J.T., Lin, S.H.C., Cater, C.M. and Mittil, K.F. : Fractionation and recovery of cottonseed whey constituents by ultrafiltration and reverse osmosis, *Cereal Chem.*, **52**(1), 34(1975).
 18. Pompei, C., Resmini, P. and Peri, C. : Skim milk protein recovery and purification by ultrafiltration, *J. Food Sci.*, **38**, 867(1973).
 19. Crocco, S.C. : Ultrafiltration excels in whey protein recovery, *Food Eng.*, **47**(11), 59(1975).
 20. Lim, T.H., Dunkley, W.L. and Merson, R.L. : Role of protein in reverse osmosis of cottage cheese whey, *J. Dairy Sci.*, **54**, 306(1971).
 21. Porter, M.C. : Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 234(1972).
 22. Chapman, H.R., Bines, V.E., Glover, F.A. and Skudder, P.J. : Use of milk concentrated by ultrafiltration for making hard cheese, soft cheese and Yoghurt, *J. Dairy Tech. Soc.*, **27**, 151(1974).
 23. Covacevich, H.R. and Kosikowski, F.V. : Mozzarella, cottage and Cheddar cheese from ultrafiltered retentates concentrated to maxima, *J. Dairy Sci.*, **58**, 793(1975).
 24. McDonough, F.E. and Mattingly, W.A. : Pilot-plant concentration of cheese whey by reverse osmosis, *Food Tech.*, **24**, 194(1970).

(Received October 19, 1988)