

폴리만뉴로닉산 생산공정에서 분리막공정 적용에 관한 연구

전용보¹, 김정², 신명교³, 배우근¹

- ¹ 우) 426-791 경기도 안산시 상록구 사1동 1271 한양대학교 토목환경공학과
² 우) 330-825 충남 천안시 입장면 홍천리 35-3 한국생산기술연구원 청정화학공정팀
³ 우) 459-050 경기도 평택시 칠괴동 584-1 (주)케이비퍼

(접수일자 : 2003. 8. 5 / 채택일자 : 2003. 9. 1)

A study on the application of membrane process in the production of polymannuronic acid

Yong-Bo Jun¹, Gyung-Su Kim², Myung-Kyo Shin³, Woo-Kun Bae²

¹ 1271 Sa-1 dong, Sangnok-gu, Ansan-si, Kyeonggi-do, 425-791, Korea

Dept. of Civil and Environmental Engineering, Univ. of Han Yang

² 35-3, Hongchon-ri, Ibjang-myun, Chonan-si, Chungcheongnam-do, 330-825, Korea

Dept. of Cleaner & Chemical Team, Korea Institute of Industrial Technology

³ 584-1, Chilgoi-dong, Pyongtaek-si, Kyeonggi-do, Korea, KBP Co., Ltd.

요 약

생물산업(bio industry)은 90년대 이래로 연평균 32%의 고성장을 하고 있다. 환경문제와 연계한 무역장벽을 극복하기 위해서는 제품생산과정에서 발생하는 오염물을 최대한 감소시키고 재활용하는 등 기업에서의 청정생산기술의 개발 및 적용을 위한 노력이 절실히 필요한 때이다. 본 연구는 폴리만뉴로닉산 생산공정에서 발생하는 공정수에 대해 경제적이면서 효율적인 처리수의 재이용 방안을 강구하기 위하여 분리막 시스템의 효율성을 검토하였다. 분리막공정의 개별 적용시 U/F 10k는 40%, U/F 1k는 60%, N/F는 80%의 농축이 가능하였고 U/F 1k와 N/F를 연속적용시 90%까지 농축 가능하였다. 탈수후 여액에서 폐기되는 제품의 손실량이 많았으나, 분리막 공정의 도입으로 인하여 폐액으로부터 제품의 회수를 통하여 약 25%의 생산수율을 향상할 수 있었다.

ABSTRACT : Bio industry had rapidly grown up to about 32% annually mean since '90. To overcome a trade barrier related with environmental issues, which were needed to reduce and reuse pollutants generated from the manufacturing process of product to develop and apply cleaner technology. In this paper, the usefulness of membrane process were surveyed for economical and effective treatment of waste water which were discharged from the production of polymannuronic acid. Concentration efficiencies for U/F 10k, U/F 1k, and N/F were 40%, 60%, and 80% by batch operation. Concentration efficiencies for a combination process of U/F 1k and N/F were 90% by continuous operation. There were a lot of loss of product, which could improve 25% of productivity with recovering product by introducing membrane process.

Key word : Bio industry, Polymannuronic Acid, Membrane Process, U/F, N/F

1. 서 론

생물산업(bio industry)은 생명공학기술을 바탕으로 하는 산업으로 90년대 이래로 연평균 32%의 고성장을 하고 있으며 2005년에는 14조원으로 연평균 30% 이상 성장할 것으로 예측되고 있다[1]. 한편, 주요 선진국들은 산업화과정에서 유발되는 환경문제와 무역을 연계하여 개도국을 비롯한 후진국들에게 새로운 무역장벽으로써 압력을 행사하려는 상황이므로 이를 극복하기 위해서는 제품생산과정에서 발생하는 오염물을 최대한 감소시키고 재활용하는 등 기업에서의 청정생산기술의 개발 및 적용을 위한 노력이 절실히 필요한 때이다[2]. 청정생산기술(cleaner technology)은 원료로부터 제품생산까지의 전과정에서 에너지 및 자원사용과 환경오염을 최소화할 수 있는 총비용 측면에서의 경제적인 기술로서 오염발생지에서도 생성 및 배출을 최소화하여 원천감소하고 공정내, 공장내, 그리고 근접지에서 재활용하며 환경영향을 최소화하도록 처리하는 것이다[3, 4, 5]. 최근 정부의 강력한 규제와 대내외 환경의 변화에 따라서 생물산업분야에서도 청정생산에 대한 많은 관심과 열의를 가지고 주요공정을 청정생산체제로 전환할 필요가 있다[1].

비열량원(non-calory source)으로서 영양적 가치가 크게 없는 것으로 여겨져 왔던식이섬유가 근래에는 중요한 생리적 기능을 가지는 것으로 인정되어 식품제조 및 가공에 이용되고 있으며, 최근에는 수용성식이섬유의 폴레스테를 저하효과와 그 기작의 연구에 많은 관심이 모아지고 있다. 해조류의 세포막 또는 세포간물질로 함유되어 있는 다당류인 폴리만뉴로닉산(polymannuronic acid)은 독특한 물리화학적 성질을 가지고 있어 식품공업, 직물공업, 의약품, 용수처리, 도료 공업 등에 널리 이용되고 있으며, 또한 새로운 용도 개발을 위한 연구도 많이 진행되고 있다[6]. 다음의 Fig. 1.에 폴리만뉴로닉산의 구조도를 나타내었다.

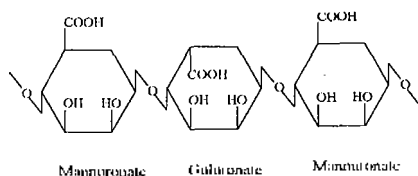


Fig. 1. Structure diagram of polymannuronic acid.

폴리만뉴로닉산의 생산공정은 가수분해반응, 분리공정, 침전공정, 탈수공정, 중화공정, 탈수공정, 건조공정을 거쳐 분쇄하여 최종적으로 제품을 생산하는 방식이다(Fig. 2). 폴리만은 콜레스테롤 조절 물질로서 다시마, 미역 등의 갈조류에서 유효성분만을 분리, 정제한 무색, 무미, 무취의 백색분말형태인 고기능성 천연 생물신소재이며 건강보조식품 및 기능성 식품의 원료로 사용된다.

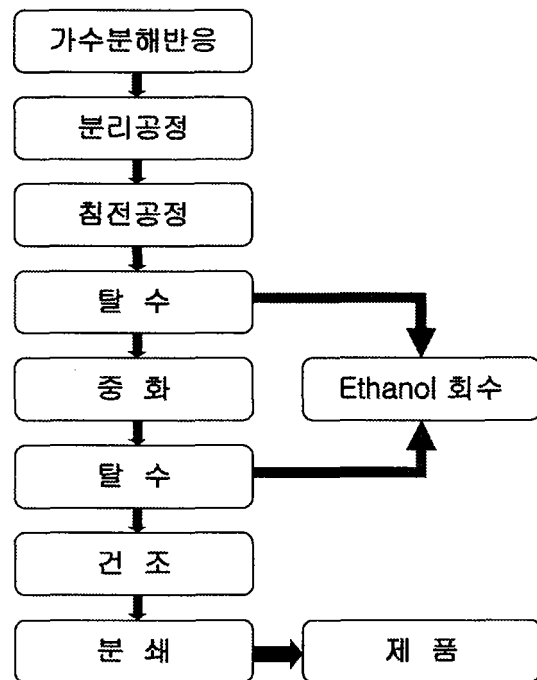


Fig. 2. Schematic diagram of typical polymannuronic acid manufacturing process.

가수분해 공정은 분자량이 150~200만 daltons을 가지는 주원료를 산분위기에서 가열하여 분자량이 3~5만 daltons 정도의 범위로 저분자화 시키는 공정으로 유기산을 이용하여 반응액의 pH를 조절하며 이때 이성질체로 존재하는 poly-M과 poly-G는 pH에 의한 용해도 차에 의하여 G-분획이 침전한다. 침전된 poly-G는 원심분리공정에서 회수하고 얻어진 상층액을 유기용매와 반응시키면 백색의 poly-M 분획이 침전되는데 탈수공정에서 poly-M 분획을 얻고, 생성된 여액은 증류탑을 이용하여 유기용매를 회수한다. 제품의 적절한 pH 유지와 유기산 냄새를 제거

하기 위하여 탈수후 poly-M 획분에 소량의 물을 첨가하여 최소한의 유동성을 가질 수 있도록 재 용해한 후에 적절하게 중화제를 첨가하여 pH를 6.5-7.0로 중화한다. 중화액에 에탄올을 50%가 되게 첨가하여 poly-M 분획을 침전시키고 난 후 탈수공정에서 여액 속에 녹아 있는 염을 제거한다. 최종적으로 얻어진 Poly-M 분획을 건조하고 분쇄기를 이용하여 분쇄한 후 마그네트 선별을 거쳐 최종제품을 생산한다.

생산공정에서 발생하는 폐수는 BOD, COD_{Cr} 부하량이 매우 높은 고농도폐수로 일반적인 수처리 방법을 적용하기 힘든 특성을 나타내서 현재 위탁처리를 하고 있으며 비용부담이 상당히 크다. 이를 재이용하기 위하여 중화반응전의 탈수여액을 증류공정을 거친 후 가수분해 반응을 실시해 본 결과 고분자량을 가진 주원료를 가수분해하여 저분자화 시키는 것이 어렵다. 이는 여액속에서 유기용매 침전시 회수되지 않은 분자량이 매우 작은 폴리만뉴로닉산이 가수분해를 방해하는 경향이 있기 때문이다.

폴리만뉴로닉산 생산공정에서의 청정기술 적용을 위하여 분리막공정(membrane process)을 적용하는 생산방법의 변경을 고려하였다. 공정폐액을 분리막처리를 하려함은 제품의 생산 수율을 향상시킴과 동시에 발생할 폐수의 양을 줄이기 위함이다. 공정개선으로 생산수율을 향상시키면서 폐수발생량을 저감함으로써 폐수처리비용을 절감할 수 있다. 탈수공정의 여액을 전량 중화처리할 경우 중화공정에서 다량의 알칼리를 사용하게 되어 고농도의 폐액을 다량 배출하게 된다. 또한 공정폐액에 포함되어 있는 제품의 원료인 다량의 폴리만을 폐기하는 결과를 초래한다. 따라서 탈수공정의 여액을 에탄올 회수후 분리막공정을 적용함으로써 잔존 제품 원료를 회수하고 투과수는 가수분해반응의 공정수로 재이용함으로써 전체 공정에서의 폐수발생량을 대폭 저감할 수 있을 것이다[7, 8, 9].

본 연구에서는 폴리만뉴로닉산 생산공정에서 발생하는 공정수에 대한 U/F(ultra filtration), N/F(nano filtration) 등의 박분리 시스템의 효율성을 검토하고 공정을 개선할 수 있는 기본 자료를 도출하여 경제적이며 효율적인 처리수의 재이용 방안 모색 및 공정의 최적화를 도모하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 실험재료

본 연구에서는 K업체에서 발생하는 폴리만뉴로닉산의 가수분해공정에서 발생하는 poly-M과 poly-G를 포함하는 공정폐액을 대상으로 실험을 진행하였다. 분리막의 파울링을 최소화하기 위한 전처리후 U/F 및 N/F 공정을 적용하여 각각의 운전조건을 달리해 가면서 실험하였다. 제품 제조 공정중 폐수 발생은 에탄올 증류후 발생하는 폐수가 주류를 이루고 있으며 폴리만뉴로닉산의 공정 특성상 다른 공정에서는 폐수가 발생하지 않는 것으로 나타났다. 공정폐액의 분석결과를 다음 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 가수분해후 공정폐액의 증류후 성상은 일반적으로 높은 농도를 갖는 것으로 알려진 것처럼 COD_{Cr} 값으로 대략 206,800mg/ℓ, BOD는 134,500, TS는 6,230 mg/ℓ 이었다.

Table 1. Analytical results of wastewater generated in the distillation process for the production of polymannuronic acid

Item	COD _{Cr}	BOD	T-N	NH ₃ -N	SS	TS
Concentration (mg/L)	206,800	134,547	238	34	39	6,226

2.2 실험장치 및 실험방법

폐수 재사용 가능성 검토 및 유효물질 조절을 위해 분리막공정을 적용하였는데 분리막공정은 고분자 재료의 물질선택성을 이용한 분리기술로서 상수 중의 유기물질 제거와 폐수중의 유기물을 회수하는 자원의 재활용 측면, 수자원의 부족현상을 해결하기 위한 폐수의 재사용 측면에서 효과적인 공정이다. U/F 방식은 낮은 압력차(0.1-1bar)를 이용하여 Sieving에 의하여 부유물질을 분리하는 공정이고, N/F 방식은 중간 압력차(1-10bar)를 이용하여 용해, 확산에 의하여 콜로이드, 중·고분자유기물을 분리하는 공정이며 R/O(reverse osmosis) 방식은 높은 압력차(10-100bar)를 이용하여 용해, 확산에 의하여 용액의 탈염수용액중 유기물을 분리하는 공정이다. 나

노여과는 R/O와 U/F의 처리범위의 중간인 3-20A 사이의 용존분자와 이온을 분리할 수 있는 막으로서 구동력은 압력차를 이용한다. 나노여과막은 R/O막을 개량한 것으로서 보통 배제율은 95% 이상이며 유기 용매는 200에서 500의 MWCO(molecular weight cutoff)를 나타낸다. 분리막공정의 주요 특징은 응용 범위가 넓고 상변화를 수반하지 않는 분리공정으로 공정에 약품의 첨가가 없어 순수물질의 분리가 가능하며 공정설계가 단순하고 설비가 정형화 되어있다. 그러나 다른 공정과 비교시 유입수의 수질에 따라서 운전이 제한적일 수가 있고, 농축수에 대한 최종처리

가 필요하며 초기투자비가 타 공정과 비교시 다소 많이 든다는 점은 극복해야할 사항들이다[10, 11].

본 연구에서는 U/F 시스템과 N/F 시스템의 Lab Scale 규모의 장치를 폴리만뉴로닉산 제조공정에서 발생하는 폐액의 재활용성을 검토할 목적으로 사용하였다. 여액속에 녹아있는 폴리만의 회수 방법은 폴리만 자체가 천연다당류의 바이오폴리머류이므로 폴리머류의 회수에 유리한 membrane을 적용하였다. Table 2, 3에 실험간 사용한 제조사에서 제시하는 분리막의 운전 특성을 정리하였다. U/F는 10k와 1k의 두 가지 모듈을 사용하였다. U/F 10k 모듈은

Table 2. Characteristics of U/F Module

Item	U/F 10k Module	U/F 1k Module
Filter Description	Pellicon 2 Mini Filter Module Biomax-10	Prep/Scale Spiral Wound TTF-2 Filter Module
Width, Diameter(cm)	5.6	5.8
Length(cm)	21.0	23.4
Height(cm)	1.5	1.5
Filtration Area(m ²)	0.1	0.23
Configuration	cassette	spiral wound cartridge
Prefiltration(μ m)	100	100
Operating Temperature Range($^{\circ}$ C)	4 - 50	4 - 50
Operating Pressure(bar)	7 at 30 $^{\circ}$ C(100psi)	0-5.5(80psi)
Filter Type	Ultrafiltration	Ultrafiltration
Filter Material	polyethersulfone	regenerated cellulose
Filter Brand Name	Biomax	PL Series

Table 3. Characteristics of N/F Module

Item	N/F Module
Filter Description	Helicon RO-4 Filter Module Nanomax 50
Diameter(cm)	4.6
Length(cm)	30.5
Filtration Area(m ²)	0.4
Configuration	spiral wound cartridge
Prefiltration Requirements(μ m)	0.2
Operating Temperature Range($^{\circ}$ C)	4 - 50
Operating Pressure(bar)	41(600psi)
Filter Type	Reverse Osmosis
Filter Material	Polyamide
Filter Brand Name	Nanomax

cassette 형으로서 재질은 polyethersulfone, 여과면적은 0.1m²이고 4°C - 50°C의 범위에서 운전가능하다. U/F 1k 모듈은 spiral wound cartridge 형으로서 재질은 regenerated cellulose, 여과면적은 0.23m²이고 4°C - 50°C의 범위에서 운전가능하다. 실험에 사용한 N/F 모듈은 spiral wound cartridge 형으로서 재질은 Polyamide, 여과면적은 0.4m²이고 4°C - 50°C의 범위에서 운전가능하다.

실험장치는 분리막 모듈에 맞게 제작된 Millipore사의 장치로서 U/F 10k와 U/F 1k는 Proscale을 N/F는 Prolab을 사용하였다. Fig. 3에 실험에 사용한 Lab Scale U/F 시스템과 N/F 시스템의 처리흐름도를 나타내었다. U/F 10k, U/F 1k, N/F의 분리막 모듈 형태가 각각 다르기에 실험장치의 형태는 상이하지만 처리 원리는 동일한 관계로 다음의 그림으로 개략적인 설명할 수 있다. 유입 시료는 집수조에 저류된 후 펌프의 압력으로 분리막으로 이송되며 이때 투과수와 배제수로 구분된다. 투과수는 계량후 배출되며 배제수는 운전모드에 따라서 원 집수조로 재이송되거나 다음 단계의 탱크로 넘어간다. 폴리만뉴로닉산 공정폐액은 점도가 150~200 cP, 분자량이 3~5만 daltons 정도의 범위로 저분자화된 상태이므로 U/F 실험은 별도의 전처리 없이도 가능하다. 유량, 압력 등의 변화에 따른 샘플의 투과 플럭스 및 농축정도를 측정하였다.

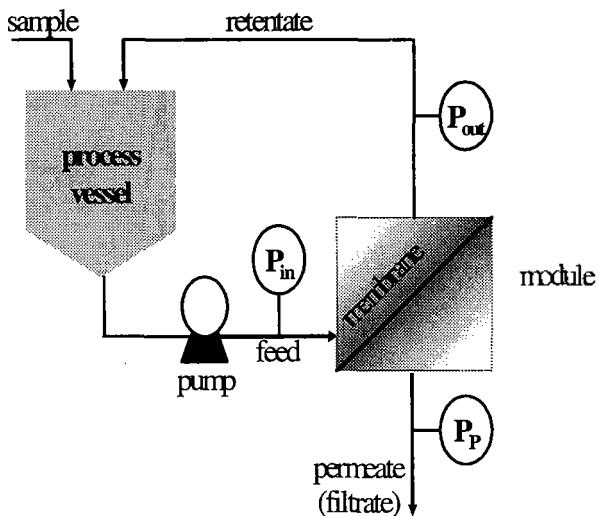


Fig. 3. Schematic diagram of membrane system.

분리막공정은 운전시간에 따라서 분리막의 성능이 감퇴되는데 주된 원인은 내부적으로는 분리막의 노화를 외부적으로는 처리과정에서 발생하는 fouling 형상을 들 수 있다. 노화는 막자체의 변질에 의해 생기는 불가항력적인 막 성능의 저하현상이고 fouling은 막자체의 변질이 아닌 외부적인 요인에 의해 생기는 막성능 저하로 그 원인에 따라 세척에 의해 성능이 회복가능하다. 세정 방법은 온수를 이용한 세정 방법과 NaOH용액을 이용한 세정방법을 실험간에 각각 적용하였다[12].

본 연구에서는 U/F 10k, U/F 1k, N/F에 대하여 분리막 모듈을 각각 적용한 실험과 U/F 1k 및 N/F를 직렬로 배치한 연속실험을 실시하였다. 연속 실험에서 공정폐액은 1단계에서 U/F 1k를 통과하며 분획분자량이 감소한 후 N/F를 통과하며 poly-M의 회수 효율을 높이고 투과수는 알긴산 가수분해 반응의 공정수로 이용 가능한 수질을 확보할 수 있다. 그 결과 여러 형태의 분리막을 연속으로 적용하는 것과 최적의 형태의 분리막 한가지를 적용할 때의 처리효율을 검토하였다.

수질분석은 수질오염공정시험법에 의해 COD_{Cr}와 TS를 측정하였다[13].

3. 결과 및 고찰

3.1 분리막의 결정

Table 4에 알긴산 가수분해공정에서의 COD_{Cr}에 대한 환경물질수지식을 얻기 위한 실험결과를 정리하였다. 여기서, 실험편의상 polymannuronic acid (alginic acid) 대신에 이것의 Na염인 sodium alginate시료의 혼합비는 제품생산시 주원료의 혼합비에 근거하여 선정하였다. Alginate를 중류수에 60,000ppm으로 제조하였을 경우 COD_{Cr}는 31,600mg/L이고 0.4M 아세트산을 용매로 사용하여 alginate를 60,000ppm으로 제조하였을 경우에는 68,100mg/L이었으며 이때 순수한 0.4M 아세트산의 농도는 28,700mg/L 이었다. 에탄올은 그 자체만으로도 높은 COD_{Cr} 값을 나타내는데 가수분해 반응후 분리공정에서 50%의 에탄올이 첨가된다. 이상의 실험결과에서 공정폐액에 대한 COD_{Cr}의 대부분은

에탄올임을 알 수 있었다.

Table 4. Characteristics of COD_{Cr} in each sample

Sample	COD _{Cr} (mg/L)
Alginate(6g) + D/W(100mL)	31,600
Alginate(6g) + Acetic Acid 0.4M (100ml)	68,100
Acetic Acid 0.4M	28,700
Acetic Acid 0.4M(100mL) + Ethanol 50%(100mL)	471,000
Ethanol 50%(200ml)	866,000

다음은 분리후 에탄올 증류를 실시한 공정폐액을 대상으로 U/F 및 N/F를 적용한 실험결과이다. 실험장치로서 U/F는 Proscale을 N/F는 Prolab을 사용하였다. 실험에 사용한 분리막 모듈의 특성은 Table 2, 3에 각각 정리하였다. 본 실험에서는 처리 원수를 U/F 10k, U/F 1k, N/F 분리막 모듈을 각각 적용하여 농축실험을 하였다. 초기 샘플량은 5L이었고 농축액량은 U/F 10k는 2L, U/F 1k는 3L, 그리고 N/F는 4L로 나타났다. 운전온도는 14℃에서 35℃까지 변화하였다. 운전압력은 U/F 10k와 U/F 1k는 최대 40psi, N/F는 최대 250psi까지 변화하였다. 운전시간은 U/F 10k는 18min, U/F 1k는 45min, 그리고 N/F는 15min이 소요되었다.

농축액에서의 COD_{Cr} 변화를 다음 Fig. 4.에 나타내었다. COD_{Cr} 증가의 원인은 용매성분인 에탄올 등은 농축이 되지 않으므로 주로 여액속의 폴리만이 증가함에 의한 것이다. 샘플 원액에서의 COD_{Cr}는 206,800mg/L이었는데 분리막 모듈의 분획분자량이 작아짐에 따라서 U/F 10k는 209,600mg/L, U/F 1k는 222,160mg/L, 그리고 N/F는 224,300mg/L으로 증가하였다. 농축액에서의 TS 변화를 다음 Fig. 5.에 나타내었다. COD_{Cr}와 마찬가지로 TS의 원인물질은 폴리만 제품 자체이므로 농축이 잘되면 제품생산수율이 좋아지게 된다. 원액에서의 TS는 11,343mg/L이었는데 U/F 10k는 13,240mg/L, U/F 1k는 13,874mg/L, 그리고 N/F는 14,646mg/L으로 증가하였다. 이상의

결과에서 COD_{Cr}와 TS성분은 N/F에서 농축액이 가장 높은 값을 나타내기에 공정폐액에 포함되어 있는 폴리만 제품을 회수하기 위해서는 N/F 시스템을 도입하는 것이 효과적임을 예상할 수 있다.

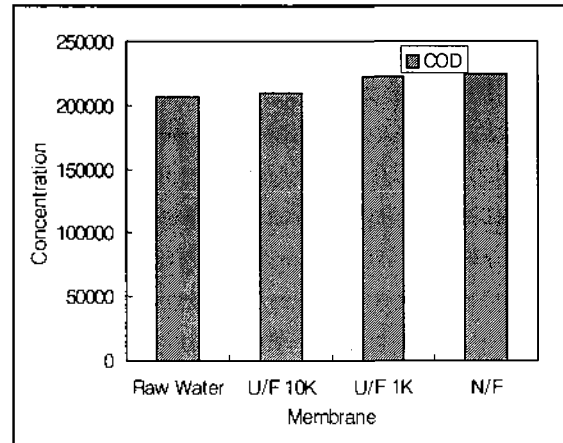


Fig. 4. Variation of COD_{Cr} in retentate.

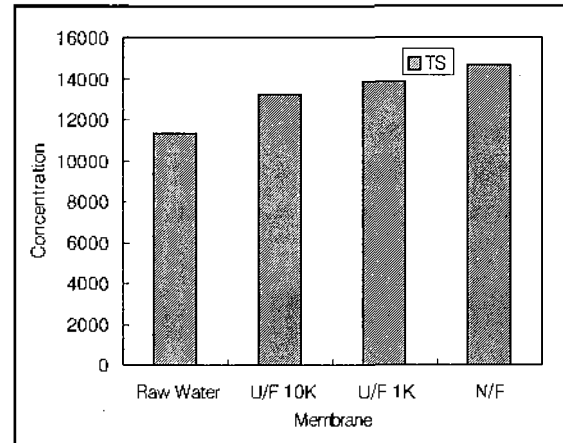


Fig. 5. Variation of TS in concentration solution.

다음의 Fig. 6에서 투과액에 대한 COD_{Cr} 변화를 확인하였다. 샘플 원액에서의 COD_{Cr}는 206,800 mg/L이고, U/F 10k는 194,200mg/L, U/F 1k는 186,000mg/L, 그리고 N/F는 141,600mg/L으로 관찰되었다. 투과액의 TS 변화는 다음 Fig. 7에 나타내었다. 원액에서의 TS는 11,343mg/L이고, U/F 10k는 9,883mg/L, U/F 1k는 7,546mg/L, 그리고 N/F는 6,388mg/L로 감소하였다.

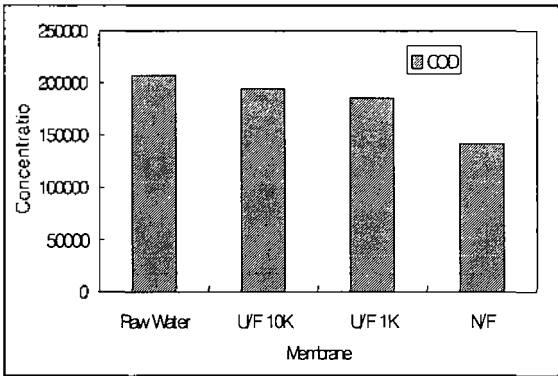


Fig. 6. Variation of COD_{Cr} in permeate.

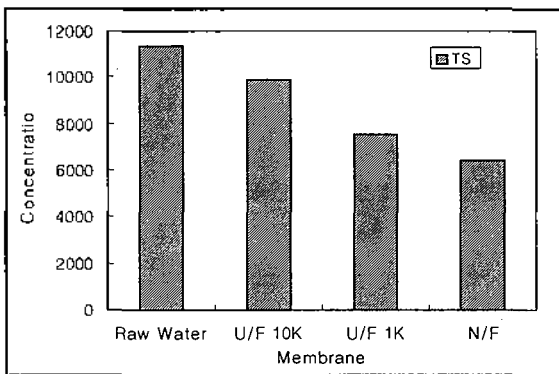


Fig. 7. Variation of TS in permeate.

다음은 분리후 에탄올 증류를 실시하지 않은 공정폐액을 대상으로 U/F 및 N/F를 연속으로 적용한 실험결과이다. 본 실험에서는 처리 원수를 U/F 1k와 N/F 분리막 모듈을 각각 적용하여 농축실험을 하였으며 초기 샘플량은 4L이었고, 농축액량은 U/F 1k에서 2L이고 N/F는 1L로 나타났다. N/F가 1L인 것은 U/F 1k를 적용한 후의 농축액을 처리대상으로 하였기 때문이다. 운전온도는 14℃에서 43℃까지 변화시켰다. 운전압력은 U/F 1k에서 최대 25psi, N/F는 최대 250psi까지 변화하였다. 운전시간은 U/F 1k에서 49min이고 N/F는 9min이 소요되었다.

연속운전간 COD_{Cr} 변화를 다음 Fig. 8에 나타내었다. 투과액과 농축액의 결과를 함께 정리하면, 샘플원액의 COD_{Cr}는 758,400mg/L으로서 에탄올 50%를 용매로 사용하였기 때문에 높은 값을 나타낸다. 농축액의 U/F 1k는 760,800이고 N/F는 614,400mg/L이고 투과액의 U/F 1k는 747,200mg/L이고 N/F는

576,000mg/L이었다.

TS 변화를 다음 Fig. 9에 나타내었다. 투과액과 농축액의 결과를 함께 정리할 경우, 시료원액의 TS는 7,597mg/L이고 농축액에서 U/F 1k는 9,550mg/L이고 N/F는 6,777mg/L이었고 투과액의 U/F 1k는 7,037이고 N/F는 3,870mg/L이었다. 이상의 결과에서 COD_{Cr}와 TS성분은 U/F 1k와 N/F를 거치면서 점차적으로 처리되는 경향을 보인다. 각 분리막 모듈의 개별실험결과와 연속실험결과를 비교해보면 N/F의 개별 적용시 COD_{Cr} 제거율은 31.5%, TS는 43.4%이었고 U/F 1k를 거친후 N/F를 적용한 실험에서는 COD_{Cr} 제거율이 24.1%, TS는 49.1%이었다. 여기서, TS에 대해 비교해보면 두 방식에서 약 5.7% 차이가 있다. 따라서 U/F시스템과 N/F시스템을 모두 설치할 때의 비용과 N/F만을 설치할 때의 생산수율을 고려해보면 N/F 시스템만 도입해도 충분할 것으로 예상된다.

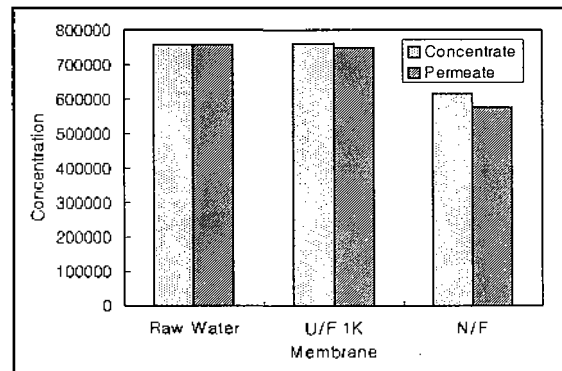


Fig. 8. Variation of COD_{Cr} with continuous operation.

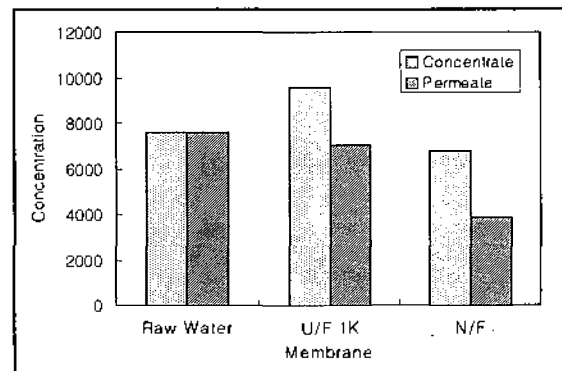


Fig. 9. Variation of TS with continuous operation.

3.2 분리막의 투과특성

다음은 분리후 에탄올 증류를 실시한 공정폐액을 대상으로 U/F 시스템과 N/F 시스템의 투과플럭스 변화에 대한 실험결과이다. 분리막 모듈은 U/F 10k와 N/F를 대상으로 하였다. U/F 10k를 적용한 실험에서 운전시간은 25min, 운전온도는 25 ~ 35℃, 운전압력은 8.1 ~ 27psi로 적용하였다. 샘플 폐액은 초기 3.0L에서 운전을 시작하여 0.6L로 농축되면서 실험이 종료되었다.

다음 Fig. 10은 운전시간에 따른 투과플럭스의 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서 플럭스의 감소는 운전시간과 관련이 있으며 새로운 분리막의 사용시 운전초기에 플럭스의 급격한 감소가 있다. 본 실험은 0.1N-NaOH 용액과 증류수로 재생한 분리막을 사용하여 안정적인 값을 얻을 수 있도록 하였다. 운전초기 5min 경과시 Flux는 10.2LMH, 15min 경과시 4.5LMH에서 25min 경과시 2.2LMH까지 감소하였다.

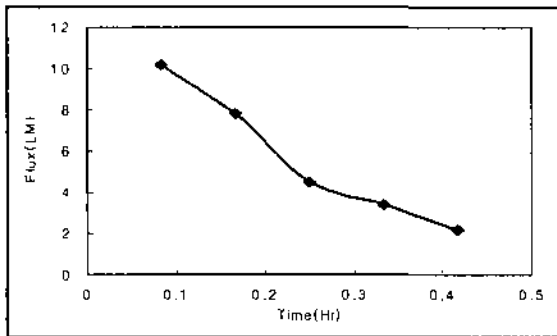


Fig. 10. Variation of flux with time.

다음 Fig. 11은 운전시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것이다. 운전압력은 TMP(Trans-Membrane Pressure)로서 다음의 식에 의하여 계산한다. TMP는 운전초기 5min 경과시 17psi, 15min 경과시 21psi, 그리고 25min 경과시 27psi로 증가하였다.

$$TMP = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_p$$

- P_{in} : inlet pressure(feed)
- P_{out} : outlet pressure(retentate)
- P_p : permeate pressure(filtrate), often = 0

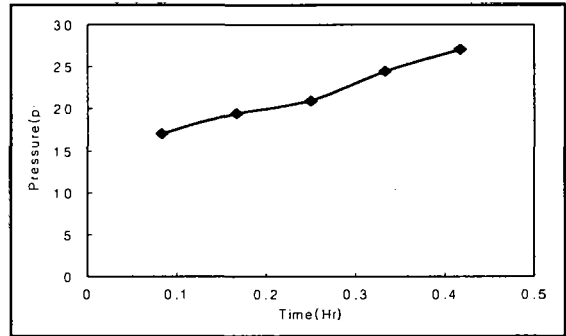


Fig. 11. Variation of pressure with time.

다음 Fig. 12은 운전시간에 따른 농축배수의 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서 시스템은 농축모드로 운전이 되는데 투과수는 시스템에서 배출되고, 배제된 물질은 농축된다. 시스템은 최적의 조건에서 운전되어야 하는데 운전시간의 경과에 따라서 농축배수가 증가하는 경향을 보인다. 운전초기 샘플폐액의 농도가 5min 경과시 1.4배, 15min 경과시 3.0배에서 25min 경과시 5.6배의 농축을 나타내었다. 농축증가시 flux는 감소하게 되며 농축배수는 시간의 경과에 따라서 비례적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

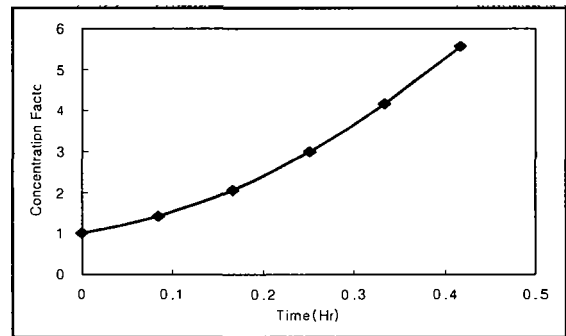


Fig. 12. Variation of concentration with time.

다음은 N/F를 적용한 실험으로 운전시간은 50min, 운전온도는 21.5 ~ 35.8℃, 운전압력은 15 ~ 24bar 로 적용하였다. 샘플 폐액은 초기 5.0L에서 운전을 시작하여 0.5L로 농축되면서 실험이 종료되었다.

새로운 분리막은 시료의 투과능을 평가하기 이전에 증류수로 충분히 세척되어야 한다. NWP (Normalized Water Permeability) 측정을 위하여 시스템 집수조를 증류수로 채운후 5-10분간 물을 순환

시키면 압력과 온도 조건이 안정된다. 이때 투과수(permeate)의 유량, 유입압력, 유출압력 그리고 물의 온도를 측정하며, NWP는 다음의 식에 의하여 계산한다. 본 실험전후에 NWP를 측정한 결과, 실험전 NWP는 14.2LMH/bar (TMP 4.1bar)이고 투과특성 실험후 분리막을 0.1N-NaOH 용액으로 세정한 후 재측정한 결과 13.5LMH/bar(TMP 4.1bar)로 나타났다. 분리막 모듈의 NWP는 적어도 원래의 NWP의 80%는 유지하여야 하며 반복사용시 10% 이상의 변동이 없어야 바람직한 분리막 모듈로 평가된다. NWP는 분리막의 사용전 측정한 투과능과 연속적인 시료의 투과능 측정시 값을 비교하여 세정효율을 나타내는 것이다.

$$NWP = \frac{R \times TCF}{A \times \left[\frac{P_{in} + P_{out}}{2} - P_p \right]}$$

(NWP : LMH/bar 25 °C)
 A = Total filter area in m²
 R = Permeate flow rate in l/h
 TCF = Temperature correction factor

다음 Fig. 13.는 N/F 분리막 모듈에서 운전시간에 따른 농축배수의 변화를 나타낸 것이다. 이 실험에서 시스템은 농축모드로 운전이 되며, 10min 경과시 1.1배, 30min 경과시 1.9배에서 50min 경과시 9.0 배의 농축률 나타내었다. 운전종료시 샘플원액의 90%가 투과수로 배제되었으며 10%만이 농축액으로 남아 폴리만 제품 회수가 용이할 것으로 예상된다.

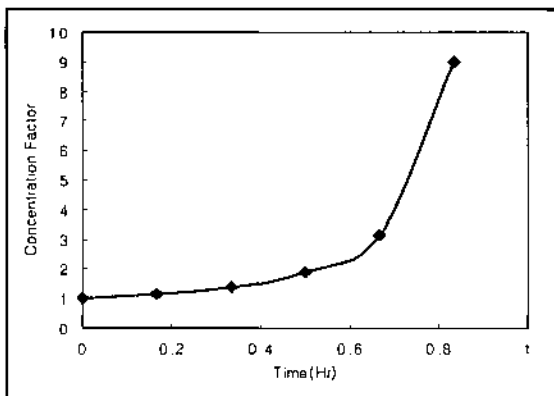


Fig. 13. Variation of concentration with time.

3.3 폴리만뉴로닉산 생산공정에서의 청정기술 적용

기존공정에서 1·2차 탈수 여액을 통합하여 증류시스템을 운영할 경우에 유기용매를 회수한 후의 여액은 직접 반응수로 재사용하게 된다. 이때, 증화공정시 발생하는 여액에 녹아 있는 염류가 원료의 용해도를 저하하고 가수분해 반응을 방해하였다. 그러나, 본 연구는 1·2차 탈수 여액을 분리 저장한 후 증류공정을 거친 1차 탈수여액만을 분리막공정을 거쳐 잔존 제품은 회수하고 투과수는 반응수로 재이용하는 방법을 시도하였다. 청정생산공정의 도입으로 폐수발생량을 80% 정도 저감할 것으로 예상되며, N/F 시스템의 도입비용을 고려하더라도 폐수 위탁 처리 비용의 절감을 감안하면 충분한 경제성이 있을 것으로 추정된다.[14, 15]. 다음 Fig. 14에 이와 같은 청정생산 개념을 접목한 제품제조공정의 개략도를 정리하였다.

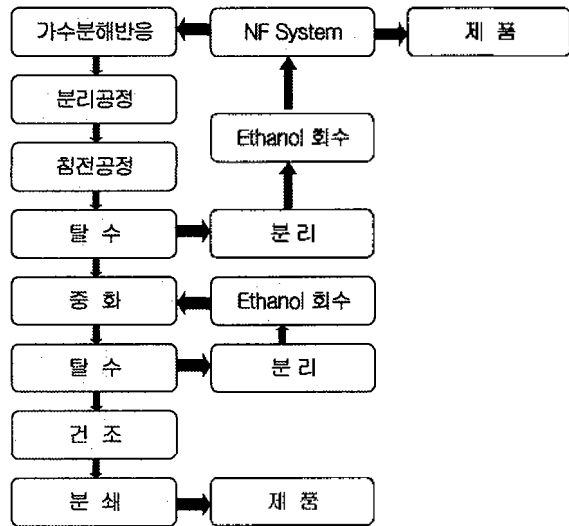


Fig. 14. Schematic diagram of polymannuronic acid manufacturing process after introduction of cleaner production.

4. 결론

본 연구는 폴리만뉴로닉산 생산공정에서 발생하는 공정수에 대해 경제적이며 효율적인 처리수의 재

이용 방안을 강구하기 위하여 분리막 시스템의 효율성을 검토하였다.

1. 분리막공정의 개별 적용시 U/F 10k는 40%, U/F 1k는 60%, N/F는 80%의 농축이 가능하였고 연속 적용시 N/F는 90%까지 농축 가능하였다.
2. 탈수후 여액과 함께 폐기되는 제품의 손실량이 많았으나, 분리막 공정의 도입으로 인하여 폐액으로부터 제품의 회수를 통하여 약 25%의 생산수율을 향상할 수 있었다.
3. 증류후 여액은 고농도폐수로 위탁처리시 고비용이 소요되나 청정기술을 접목한 신공정을 도입함으로써 반응수 및 증화수로 재이용하여 비용절감이 예상된다.

사 사

본연구는 국가청정생산지원센터에서 지원하는 청정생산이전확산사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 김주한, 이항구, 이상연, 정은미 : "생물산업발전을 위한 기반구축방안", 산업연구원, (1998).
- [2] 통상산업부 : "선진 청정기술의 사례분석 및 국내적용 청정기술의 도출", (1997).
- [3] Kunitoshi Sakurai : "Cleaner Production For Green Productivity Asian Perspectives, Asian Productivity Organization Tokyo", (1995).
- [4] Thomas E. Higgins : "Pollution Prevention Handbook", Lewis Publishers (1995).
- [5] Paul L. Bishop : "Pollution Prevention : Fundamentals And Practice", Mcgraw-Hill, (2000).
- [6] Aspinall G. O. : "The polysaccharide", Academic Press, New York, Vol. II.
- [7] Nancy J. Sell : "Industrial Pollution Control", Van Nostrand Reinhold, (1992).
- [8] Thomas T. Shen : "Industrial Pollution Prevention", Springer-Verlag (1995).
- [9] Nelson Leonard Nemerow : "Zero pollution for industry", John Wiley & Sons, Inc., (1995).
- [10] Munir Cheryan, Ph.D. : "Ultrafiltration handbook", Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, (1986).
- [11] Erik R. Christensen, Kurt W. Plaumann : "Ultrafiltration of industrial and municipal wastewaters", Journal WPCF, Vol. 53, No. 7, (1981).
- [12] 감미희, 박진용 : "제지폐수 재활용을 위한 탄소계 세라믹 한외여과장치에서 물 역세척의 막오염 제어효과", Membrane Journal Vol.11, No.4, pp190-203, (2001).
- [13] 환경부 : 수질오염공정시험법, (2000).
- [14] Frederick W. Pontius : "Water quality and treatment", American Water Works Association, 4th edition.
- [15] Daniel W. Bromley : "The Handbook of Environmental Economics" (2000).