

펄프공정으로부터 배출되는 리그닌 추출물의 금속이온 분리를 위한 세라믹 분리막 개발

신민창·최영찬*·박정훈†

동국대학교 공과대학 화학생명공학과, *한국에너지기술연구원 청정연료연구실
(2017년 3월 30일 접수, 2017년 4월 28일 수정, 2017년 4월 28일 채택)

Development of Ceramic Membrane for Metal Ion Separation of Lignin Extract from Pulp Process

Min Chang Shin, Young Chan Choi*, and Jung Hoon Park†

Department of Biochemical & Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea

*Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), Daejeon 34129, Korea

(Received March 30, 2017, Revised April 28, 2017, Accepted April 28, 2017)

요약: 본 연구에서는 펄프공정으로부터 배출되는 리그닌 추출물 내의 금속이온분리를 위한 연구를 진행하였다. α -Alumina 분말에 DMAc (N,N-dimethylacetamide) 용매와 PESf (Polyethersulfone) 고분자를 혼합하고 PVP (Polyvinylpyrrolidone) 분산제를 첨가하여 슬립 캐스팅 방법으로 분리막을 제조하였다. 분리막은 CFP (Capillary Flow Porometer) 장치를 통해 기공크기를 측정하고 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 장치를 이용하여 실제 분리막 표면과 단면을 관찰하였다. 플럭스는 분리 실험장치를 이용하여 시간당 여과된 무게를 측정하여 계산하였다. 기공크기측정은 0 psi에서 30 psi까지 서서히 증가하는 승압조건에서 진행하였다. 분리막의 기공크기는 0.4 μm 크기를 가지며 플럭스는 분리막의 파울링에 의해 초기 플럭스 값인 $6.36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 에서 $1.98 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 으로 감소하여 3시간 이후부터 일정해지는 것을 확인하였다. 투과 실험 후 막 오염물질은 간단한 세척을 통해 제거 가능하였다. 분리실험을 통해 초기 리그닌 추출물 내에 포함되어 있던 Na는 69%만큼 줄었고, Fe는 87%, K는 95%, Ca는 93%, Mg는 96%만큼 제거됨을 보였다.

Abstract: In this study, a study was carried out for the separation of metal ions in lignin extract discharged from the pulp process. alumina powders were mixed with DMAc (N, N-dimethylacetamide) solvent and PESf (Polyethersulfone) polymer, PVP (polyvinylpyrrolidone) dispersant was added and slip casting method was used to prepare the membrane. The membrane was measured for pore size through a CFP (Capillary Flow Porometer) device and the surface and cross-section of the membrane were observed through a FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). The flux was calculated by measuring the filtered weight per hour using a separation experiment device. Pore size measurements were performed under increasing pressure from 0 psi to 30 psi. The pore size of the membrane was 0.4 μm and the flux decreased from the initial flux value of $6.36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ to $1.98 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ due to the fouling of the membrane. After the permeation experiment, membrane contaminants were removed by simple washing. Separation experiments showed that Na contained in the initial lignin extract was reduced by 69%, Fe was removed by 87%, K by 95%, Ca by 93% and Mg by 96%.

Keywords: α -alumina membrane, metal ion separation, lignin extract, solid-liquid separation

1. 서론

액체 분리 기술은 산업의 규모가 커지고 방대해져 환경문제가 중점이 되면서 공정의 부산물을 친환경적으로 분리하고 재활용하는 기술이 요구된다. 현재 많이

쓰이는 기술은 가열하거나 냉각하여 상 변화에 의한 분리를 하거나 혹은 흡착물질을 혼합하여 특정물질을 흡착시켜 침전시키는 방법으로 분리한다. 하지만 상 변화 분리의 경우 많은 에너지가 소모되고 분리 효율 또한 낮아 공정에서 요구되는 성능을 충족시킬 수 없으며,

†Corresponding author(e-mail: pjhoon@dongguk.edu, <http://orcid.org/0000-0002-8410-8005>)

흡착을 통한 침전의 경우 고체가 포함된 용액에서는 침전물과 고체의 분리가 어려워 부산물의 재활용에 어려움이 있다[1-4]. 근래에 들어서 분리막을 이용한 분리기술이 개발되고 발전되면서 친환경적이고 효율적인 기술로 떠오르고 있다. 막을 이용한 분리 기술은 목표대상의 상 변화 없이 기공 크기에 따라 선택적으로 분리가 가능하며 친환경적이다. 분리막은 크게 두 종류로 유기막과 무기막이 있다. 유기막은 고분자를 막 형태로 만든 것으로 액체 분리에 높은 효율을 보이며 다양한 방법으로 손쉽게 제조할 수 있기 때문에 여러 분야에서 사용된다. 하지만 고분자 특성상 열적, 화학적 안정성이 낮고 민감한 구조 변화 때문에 가혹한 조건에서 사용하기가 어려워 특정조건에서는 분리막 이용에 제약이 걸린다. 이러한 유기막의 문제점을 해결하고자 무기물질을 원료로 하여 만든 무기막의 기술이 연구되고 있다. 무기막 소재로 제올라이트, 금속산화물, 합금, 카바이드 등을 사용하는데 이들은 열적 안정성과 화학적 안정성이 높아 운전조건이 가혹한 공정에서도 막 분리 기술을 이용할 수 있다. 이와 관련하여 최근 펄프공정에서 배출되는 리그닌 추출물로부터 리그닌 및 셀룰로오스 계열의 유기물을 회수하여 이를 수분이 다량 함유된 저급석탄과 혼합하여 열효율을 높이는 하이브리드 석탄이 개발되고 있다[5-7]. 이 기술은 저급석탄과 유기물이 포함된 용액을 혼합함으로써 친수성을 가지는 유기물이 저급석탄의 기공 내에 차 있던 수분에 의해 기공 안까지 스며들게 하고 이를 탄화시켜 최종적으로 저급석탄 내 기공 안쪽에 탄소입자가 자리 잡게 하는 방법이다. 이 방법을 통해서 저급석탄의 기공 내의 수분 대신 탄소가 자리 잡게 되고 이로 인해 하이브리드석탄의 표면은 소수성으로 개질된다. 소수성으로 개질된 하이브리드석탄은 이후 외부의 수분으로부터 안전하게 보관할 수 있으며 수분 대신 탄소가 안착된 하이브리드석탄의 연소효율은 향상되어 이산화탄소의 배출량을 감소시키는 효과를 볼 수 있다[8]. 그러나 펄프공정에서 배출되는 리그닌 추출물에서 회수되는 용액에는 다량의 나트륨 이온 및 미량의 알칼리금속이 여전히 남아있어 이 용액으로 제조된 하이브리드석탄을 사용하여 연소 시 연소기에 슬래깅과 부식을 유발하여 연소기의 장기 운용이 어려워지고 연소기의 잦은 교체로 인한 경제적인 문제점이 생긴다[9]. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 무엇보다도 리그닌 추출물 내의 금속이온을 제거할 필요가 있다. 한편 리그닌 추출물에 포함된 40% 이상의

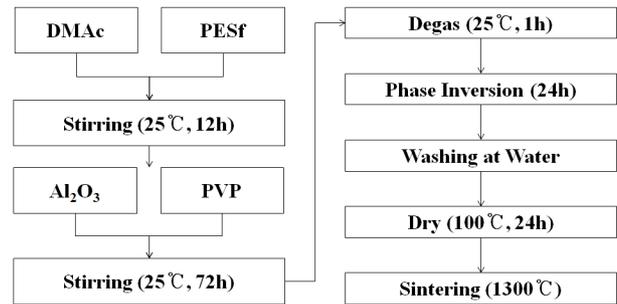


Fig. 1. Process of alumina ceramic membrane fabrication.

고형과 다량의 금속이온들은 펄프공정에서 재이용될 수 있다. 이에 따라 펄프공정에 재이용될 수 있는 금속이온 및 고형물질과 하이브리드 석탄에 사용될 유기물을 분리하는 방법으로 본 연구에서는 분리막을 사용하고자 한다. 하지만 리그닌 추출물은 180°C 이상의 고온과 pH 13 이상의 고염기성 조건에서 배출되기 때문에 고분자 분리막을 사용할 시에는 분리막이 변형되거나 손상되어 분리 성능이 떨어져 장기적인 이용에 한계가 있다. 본 연구에서는 고온, 고염기 조건에서 강한 내구성을 보이는 세라믹 막을 제조하여 분리 실험을 진행하였다.

2. 실험

2.1. α -Al₂O₃ 세라믹 분리막 제조

알루미나 세라믹 분리막 제조법을 Fig. 1에 간략하게 나타내었다. 세라믹 분리막 도프 용액을 제조하기 위해 용매로 N,N-dimethylacetamide (DMAC, 99.5%, SAMCHUN Pure Chemical CO., LTD, Korea)를 사용하였으며, 고분자로 Polyethersulfone (PESf, Ultrason® E6020P, BASF, Germany)를 사용하였다. 알루미나는 0.5 μ m 크기의 입자를 갖는 분말을 Kceracell에서 구입하여 사용하였으며, 분산제로 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma Aldrich, U.S.A)를 사용하였다. PESf와 DMAC용액을 교반기에 넣고 150 rpm 속도로 상온에서 12시간 동안 교반하였다. 이후 PESf가 용해된 고분자 용액에 알루미나 분말과 PVP를 넣고 상온에서 72시간 교반하여 하얀색의 도프 용액을 완성하였다[10]. 도프 용액을 스테인리스 용기에 옮겨 담은 뒤 진공 펌프(IDP3, Varian, U.S.A)를 통해서 1시간 동안 탈포 과정을 거쳐 교반 중 생성된 기포를 제거하였다. 기포가 제거된 도프 용액을 유리판에 방사하였으며, 응고제로 증류수를 사용하였다. 이후 24시간 동안 물에 담가두어 상전이 과정을 거친

Table 1. Thermal Cycle Conditions for the Preparation of Al₂O₃ Membrane

Segment	Temperature		Speed (°C/min)	Time (h)
	Initial (°C)	Final (°C)		
I	20	600	2	2
II	600	600		
III	600	1000	5	2
IV	1000	1000		
V	1000	1300	5	4
VI	1300	1300		
VII	1300	20	5	

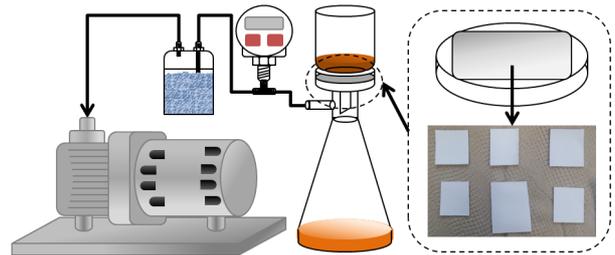
다음 물로 세척 한 뒤 100°C 조건의 오븐에서 24시간 건조하였다. 마지막으로 소결로에서 1300°C에서 4시간 동안 소결하여 알루미나 세라믹 분리막을 제조하였으며 자세한 소결 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분리막의 특성분석

알루미나 세라믹 분리막의 기공 크기를 측정하기 위해 분석 장치 크기에 맞게 시편을 준비하고 Capillary Flow Porometer (CFP, CFP-1100A)를 이용하여 분리막의 기공 크기를 측정하였다. 조건은 다음과 같이 Wet curve 형성을 위해 표면장력이 15.9 dynes/cm인 Galwick 용액을 사용하였으며, 이후 분리막 내의 Galwick 용액이 완전히 제거된 후 dry curve 형성을 위해 질소(동아 산업가스, 99.99% 고순도 질소)를 사용하였다. 측정 시 주입되는 가스의 압력은 0 psi에서 30 psi까지 순차적으로 증가하는 조건으로 설정하였다. 분리막의 표면과 단면분석은 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JSM-7610F)을 이용하여 5.0 kV의 전자빔을 이용하여 측정하였다.

2.3. 리그닌 추출물 분리 실험

리그닌 추출물 분리실험은 진공펌프를 이용하여 감압 조건에서 행하였으며, 장치와 분리막 사이의 실링을 위해 에폭시 접착제를 이용하여 분리막 이외에 새어나갈 수 있는 요소를 완전히 제거하였다. 분리실험에 사용된 리그닌 추출물은 펄프공정 중 흑액과 펄프가 혼합되어 있는 용액으로부터 NaOH로 처리하여 펄프를 걸러낸 뒤 나온 용액으로 고형과 액체의 혼합물이며, 대략 40%의 고형이 섞여있다. 액체의 주성분은 물이며, 각종 금속이온과 염소이온이 혼합되어있고, 고형은 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스 등의 유기물과 각종

**Fig. 2.** Process of lignin filtration and alumina membrane.

금속이온이 뒤섞여있다. pH 값은 13.08로 고염기성이다. 장치는 Fig. 2와 같이 설치하여 실험을 진행하였다. 분리실험은 1시간 단위로 5번 진행하여 각각의 플럭스를 간단한 식을 이용해 계산하였으며, 분리실험 전 리그닌 추출물과 분리실험 후 여과된 추출물을 Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS, NexION300) 분석을 통해 각각에 들어있는 Na, Ca, K, Fe, Mg 금속 이온의 양을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 분리막 특성

완성된 세라믹 분리막은 평판형태로 제조되었다. CFP장치를 통해 제조된 분리막의 기공크기를 측정할 결과 bubble point에서의 기공크기는 1.088 μm로 최대 기공크기였으며, 평균 기공 크기는 0.4 μm로 측정되었다. Fig. 3에서는 SEM을 통해 실제 제조된 평판형 알루미나 분리막의 표면을 관찰하였다. 알루미나 분리막의 표면에서 0.2-0.5 μm 크기의 기공이 관찰되며, 단면에서 스펀지 구조가 확인되었다. 분리장치를 통해 리그닌 추출물 분리실험을 진행하여 Fig. 4에서 나타난 사 진처럼 액상과 고상으로 분리되었다.

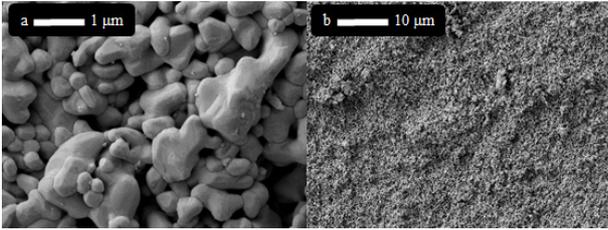


Fig. 3. SEM Image of Al₂O₃ ceramic membrane (a) surface and (b) cross-section.



Fig. 4. Liquid and solid of lignin extract after separation.

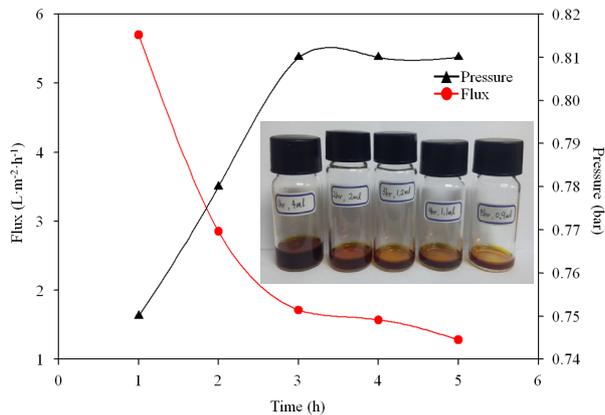


Fig. 5. Flux and pressure graph of lignin filtration according to permeation time.

플럭스 측정은 가로, 세로 27 mm 크기의 분리막을 진공압력(IDP-3 Dry Scroll Vacuum Pump) 조건에서 1 시간 단위로 총 5시간 측정하였다. 시간에 따른 플럭스와 압력 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. 1시간 후에 측정된 플럭스는 6.36 kg · m⁻² · h⁻¹ 값으로 가장 높게 측정 되었으며 이후 점차 감소하다가 3시간 후부터 1.98 kg · m⁻² · h⁻¹ 값을 가지며 일정하게 유지되었다. 반대로 압력은 증가하였으며, 마찬가지로 3시간이 지난 후부터 일정하게 변한 것을 알 수 있다. 플럭스 감소의 원인은 리그닌 추출물 속에 포함되어있는 유기물에 의한 것으로 파울링이 발생해 리그닌 추출물의 투과량이 줄어들

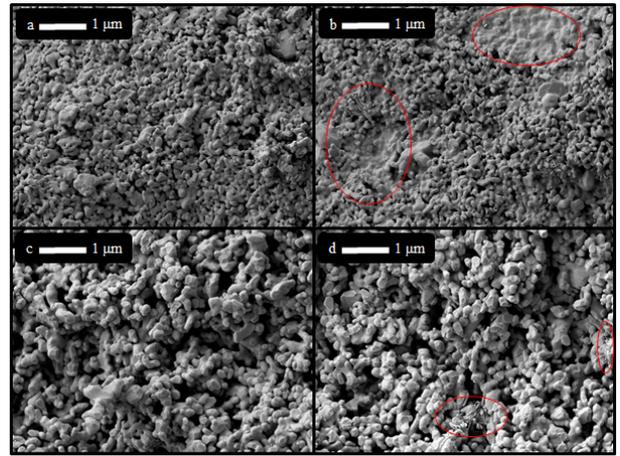


Fig. 6. SEM Image of (a), (c) surface and cross-section of membrane before permeated experiment and (b), (d) surface and cross-section of membrane after permeated experiment & washing.

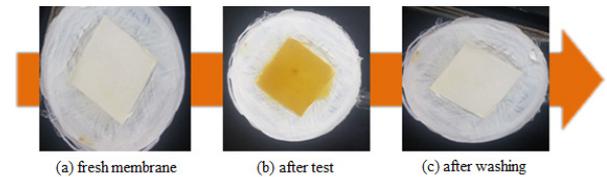


Fig. 7. Regeneration of membrane.

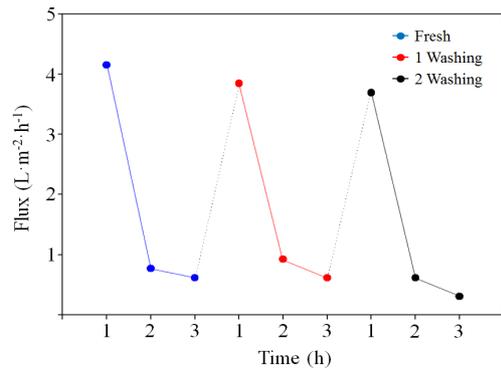


Fig. 8. Flux graph according to washing frequency.

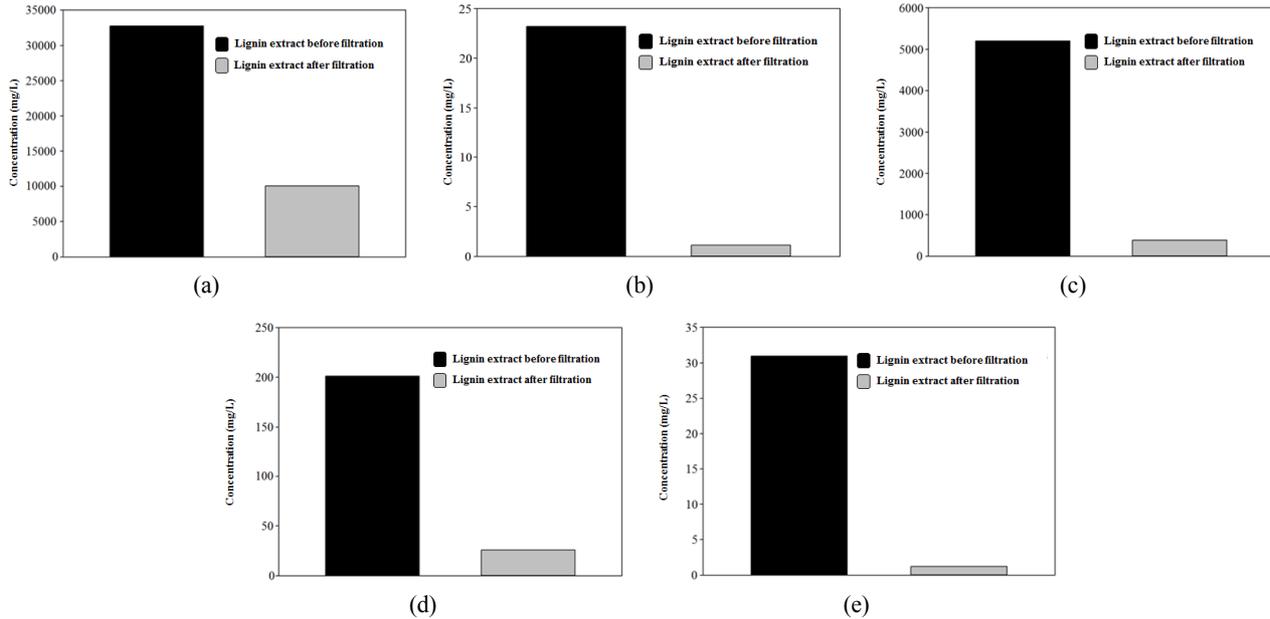
으므로 플럭스 값이 감소되었다. 파울링은 분리막의 기공 크기보다 큰 물질에 의한 기공 막힘 현상으로 본 연구의 실험에서도 이러한 기공 막힘에 의해 분리막 기공 내에 유기물이 쌓여있음을 확인하였다.

3.2. 분리막의 재생

파울링은 막의 성능을 저하시켜 분리 능력을 떨어뜨릴 뿐만 아니라 기공에 쌓인 물질에 의해 막이 오염되어 막 자체의 변질이 발생할 수 있다. 특히 고분자 분

Table 2. The Amount of Metal Ions Before and After the Filtration Experiment

mg/L	Na	Fe	K	Ca	Mg
Lignin extract before filtration	32744.07	23.22	5201.28	201.24	30.96
Lignin extract after filtration	10057.01	1.12	383.35	26.04	1.23

**Fig. 9.** Graph of mass per unit volume of metal ion. (a) Na, (b) Fe, (c) K, (d) Ca and (e) Mg.

리막의 경우 이러한 오염에서 제한적이며, 미생물에 의한 오염까지 발생할 수 있어 장기 운용에 어려움이 있다[12]. 하지만 본 연구에서 제조된 세라믹 분리막은 물로 간단한 세척을 통해 분리성능을 회복시켰다. 하지만 세척으로도 일부 파울링 원인 물질이 제거되지 않아 세척 후의 분리막은 처음의 성능까지 회복되지는 않았다. 분리막을 사용한 뒤 세척 후에도 여전히 일부 유기물이 남아있는 것을 Fig. 6을 통해 확인할 수 있다. Fig. 7은 투과 실험 전, 투과 실험 후, 그리고 세척 후의 과정을 보여주며, 세척 횟수에 따른 플럭스 그래프는 Fig. 8에 나타내었다.

3.3. 금속이온 제거특성

여과 실험 전과 여과 실험 후 여과액의 금속 이온량을 Table 2에 나타내었다. Na은 초기 리그닌 용액에 포함된 양에서 69%만큼 줄었고, Fe은 87%, K은 95%, Ca은 93%, Mg은 96%만큼 제거되었다. 많은 양의 금속이온이 걸러진 물질에 남아있고 일부의 금속이온들이 여과액에 남아있음을 알 수 있다. 이는 분리막을 이

용해서 1차적으로 대부분의 금속이온을 분리하는 데 있어서 효과적임을 보여주며, 고형물질을 동시에 걸러내어 다시 펄프공정에 재이용할 수 있다[13]. 각각의 이온마다 금속이온의 양을 나타낸 그래프를 Fig. 9에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄분말을 사용하여 세라믹 분리막을 제조하였다. 그리고 제조된 분리막을 통하여 물리적 특성과 리그닌 추출물 내 금속이온 분리실험을 진행하여 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CFP장치를 통한 기공크기 측정 결과 평균 0.43 μm 크기의 기공을 측정하였으며, 0.1 μm 이하의 기공 크기를 측정하는데 있어서 장치 특성상 높은 압력이 요하게 되는데 30 bar 이상에서는 분리막이 손상되어 기공크기 측정에 어려움이 있었다.

2. 분리실험 장치를 통한 플럭스 측정 결과 초기 플럭스 값은 $6.36 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 으로 가장 높게 나타났

며, 3시간 후 $1.98 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 까지 내려간 뒤 거의 일정해졌다. 플럭스 값이 감소한 이유는 리그닌 추출물 내 유기물이 막 기공에 막히는 파울링 현상에 의한 것이었으며, 물에 의한 세척으로 막 기공에 끼인 유기물을 제거함으로써 플럭스 값이 재생되는 것을 확인하였다.

3. 리그닌 추출물과 여과 실험 후 여과된 액으로부터 ICP-MS 분석 결과 Na는 32744.07 mg/L 에서 10057.01 mg/L 로 69% 줄었고, Fe는 23.22 mg/L 에서 1.12 mg/L 로 87% 줄었고, K는 5201.28 mg/L 에서 383.35 mg/L 로 95% 줄었고, Ca는 201.24 mg/L 에서 26.04 mg/L 로 93% 줄었으며, Mg는 30.96 mg/L 에서 1.23 mg/L 로 96% 줄어들었다.

금속이온이 제거된 이유는 금속이온의 일부가 투과 압력보다 작은 힘으로 유기물과 단순 결합되어있어 투과 실험 중에 분리막을 투과하게 되고, 일부는 투과압력보다 강한 힘으로 유기물에 흡착되어 유기물이 기공을 투과하지 못할 때 금속이온도 같이 투과되지 못하는 것으로 추정된다. 다만, 이에 대한 정성, 정량적 데이터가 부족하여 금속이온의 분리 메커니즘에 대한 연구가 더 진행되어야 한다.

감 사

본 연구는 환경 정책에 입각한 공공 기술 개발 사업으로 환경부의 지원을 받아 수행되었음을 알려드립니다(과제번호 : 2016000160004).

Reference

1. T. C. Merkel, H. Lin, X. Wei, and R. Baker, "Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes", *J. Membr. Sci.*, **359**, 126 (2010).
2. M. T. M. Pendergast and E. M. V. Hoek, "A review of water treatment membrane nanotechnologies", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1946 (2011).
3. G. Ciardelli, L. Corsi, and M. Marcucci, "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry", *Resour. Conserv. Recycl.*, **31**, 189 (2001).
4. F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *J. Environ. Manag.*, **92**, 407 (2011).
5. D. W. Lee, J. S. Bae, Y. J. Lee, S. J. Park, J. C. Hong, B. H. Lee, C. H. Jeon, and Y. C. Choi, "Two-in-One fuel combining sugar cane with low rank coal and its CO₂ reduction effects in pulverized-coal power plants", *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 1704 (2013).
6. J. S. Bae, D. W. Lee, Y. J. Lee, S. J. Park, J. H. Park, J. C. Hong, J. G. Kim, S. P. Yoon, H. T. Kim, C. Han, and Y. C. Choi, "Improvement in coal content of coal-water slurry using hybrid coal impregnated with molasses", *Powder Technol.*, **254**, 72 (2014).
7. S. J. Park, D. W. Lee, Y. J. Lee, J. S. Bae, J. C. Hong, J. G. Kim, J. H. Park, J. H. Park, J. S. Shin, and Y. C. Choi, "Hybrid fuel preparation combining glycerol-derived hydrogel and coal and its characterization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16206 (2013).
8. J. S. Bae, D. W. Lee, Y. J. Lee, S. J. Park, J. H. Park, J. G. Kim, C. Han, and Y. C. Choi, "An investigation of the evaporation behavior of bioliquid in the pores and its application to hybrid coal combining biomass with coal", *Appl. Therm. Eng.*, **90**, 199 (2015).
9. J. Wang, C. Li, K. Sakanishi, T. Nakazatob, H. Taob, T. Takanohashia, T. Takaradac, and I. Saito, "Investigation of remaining major and trace elements in clean coal generated by organic solvent extraction", *Fuel*, **84**, 12 (2005).
10. J. W. Che, H. J. Lee, and J. H. Park, "Preparation and characterization of α -alumina hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **26**, 212 (2016).
11. W. J. Koros, Y. H. Ma, and T. Shimidzu, "Terminology for membranes and membrane process", *Pure Appl. Chem.*, **68**, 1479 (1996).
12. I. S. Chang, P. L. Clech, B. Jefferson, and S. Judd, "Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment", *J. Environ. Eng.*, **128**, 1018 (2002).
13. I. Chung, "The present and the future of anaerobic treatment of pulp & paper wastewater", *Prospect. Ind. Chem.*, **7**, 3 (2004).