

## 세라믹막을 이용한 포도당 정제 및 농축 공정의 특성

이용택<sup>†</sup> · 이수은

경희대학교 환경 · 응용화학부  
(2000년 7월 10일 접수, 2000년 12월 4일 채택)

### Characteristics of Glucose Purification & Concentration Process Using a Ceramic Membrane

Yong-Taek Lee<sup>†</sup> and Soo-Eun Lee

College of Environment & Applied Chemistry, KyungHee University  
(Received 10 July 2000; accepted 4 December 2000)

#### 요 약

세라믹막을 이용하여 포도당 정제를 수행하였으며, 영향인자인 온도와 선속도, 포도당 농도 그리고 막간압력을 변화시키면서 플럭스의 변화를 살펴 보았다. 플럭스는 원액의 온도, 막간압력 그리고 선속도가 증가할수록 증가하였고, 농축비(retentate) 16-18배에서 급격한 플럭스의 감소를 알 수 있었다. 이때 diafiltration의 필요성을 느낄 수 있었고 막간의 압력은 1 bar에서 2 bar사이에서 적당한 플럭스를 유지할 수 있었다. 막의 세척시에는 cross flow의 방법보다 cross flow와 dead end flow를 병행하여 수행한 것이 더 좋은 플럭스 회복을 보였다.

**Abstract** – The optimal conditions of glucose syrup purification & concentration(retentate) using a ceramic membrane were investigated. The effects of operating parameters on flux were investigated by changing cross flow velocity, the transmembrane pressure(TMP) and volumetric concentration factor(VCF). The permeate flux increased with the increase of feed temperature, cross flow velocity and transmembrane pressure. The permeate flux abruptly decreased at 16 to 18 of VCF and it needs to be diafiltered. TMP was maintained between 1-2 bar to keep the moderate flux. Cleaning by the combination of cross flow with dead-end flow was better in the flux recovery than that by cross flow only.

Key words: Ceramic Membrane, Glucose, Transmembrane Pressure, Volumetric Concentration Factor, Diafiltration

#### 1. 서 론

식품과 음용수 산업에서 막은 중요한 분리기술로서 자리잡고 있다. 막 분리기술은 정밀여과 공정을 이용하여 주류의 제균처리, 식품제조용 용수처리가 가능하고, 한외여과 공정을 이용하여 맥주에 함유된 단백질의 제거 및 농축, 생균제조, 분획우유를 이용하여 치즈 제조, 동물 혈액으로부터 유용성분 분리, 효소의 고정화 등에 사용되고 있다. 또한 전기투석법은 염도가 낮은 간장제조, 분유의 탈염, 치즈웨이 등에서의 탈염에 쓰이고 역삼투막 공정은 주스, 커피 농축, 저알콜 맥주 제조, 치즈 웨이로부터 단백질 및 유당의 분리, 전분 폐수 처리 등에 사용되고 있다[1-3].

현재 포도당을 비롯한 전분 및 전분당 공정은 다른 식품공정과 달리 물성변화를 가져오기 때문에 이를 예측하고 제어하기 위해서는 자동화 공정을 필요로 한다. 그러나 단순히 기계설비 혹은 제어계측적 측면에서 공장 자동화에 접근하기에는 투자비 과다 지출로 인하여 핵심공정의 개선이 절실히 요구되고 있다.

특히 포도당의 분리 공정을 살펴볼 때 기존의 계당공정(포도당 정제)

은 당화-정제(rotary vacuum filter)-탈색(carbon filter)-ion exchange로 이루어져 있다. 이 공정 중에서 정제공정은 반드시 수작업이 필요한 상태이고 자동화가 불가능하다. 또한 탈색공정을 하기 위하여 구조로 코팅 카이본필터를 사용해야 하므로 정제 후에 품질이 낮고 작업 환경과 작업성이 나쁘며 폐기물 처리에도 문제가 있다[4-8]. 더군다나 최종제품이 액상일 경우 미생물의 번식을 막기 위하여 살균 공정을 필요로 하기 때문에 열처리가 반드시 수반되나 원료에 함유된 영양성분이 열처리에 의해 파괴되는 물론 많은 에너지 비용과 시설비 및 운영비를 필요로 한다[9].

이에 반해 분리막을 이용한 포도당 정제에서는 온도를 높이고 가능한 점도를 낮추어 투과율을 높여야 하기 때문에 분리막 재료로서 열충격에 대한 저항성이 강한 세라믹 막의 필요성이 요구된다. 세라믹 막은 화학적 안정성이 우수하여 연속세척이 가능하므로 비용절감의 효과를 들 수 있다. 높은 조압압력 하에서도 막의 기계적 강도가 커서 막의 미세구조가 변형 또는 파괴되지 않기 때문에 어느 정도 일정한 투과율과 분리효율을 유지시킬 수 있는 장점이 있다[9, 10].

본 연구는 이러한 정제 및 탈색공정을 세라믹막을 이용하여 단축시킴으로써 폐기물 발생을 줄이고 자동화에 따른 연속운전으로 인하여 인건비 감소 및 생산성 향상을 가져오고자 한다. 우선 pilot scale의 세라

<sup>†</sup>E-mail: yongtlee@khu.ac.kr

막막을 이용하여 포도당 정제시 transmembrane pressure(TMP)와 선속도 및 원액의 온도에 따른 플럭스의 변화를 살펴보고, 농도를 변화시키면서 플럭스에 대한 영향을 살펴보았다. 또한 맴브레인 세척방법에 따른 flux 회복을 위한 방법을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

실험에 쓰인 포도당은 95DE(dextro equivalence)이며 인천소재 S사로 부터 제공을 받았다. Dextrose equivalence(DE)는 starch 분자가 basic glucose 분자로 전환하는 정도를 의미한다. 포도당 원액은 약 70 °C이며 60시간이상 당화된 것을 사용했으며 Brix는 32-34%, suspended solids는 3.75 g/kg이었다.

정제공정에 사용한 막은  $Al_2O_3$ 를 지지체로 한 관형 세라믹막으로서 그 모듈을 Fig. 1에 나타내었다. Pore size는 0.1  $\mu m$ , 막표면적 2.16  $m^2$ , 관형막의 내경은 6 mm, 7 channel의 관형막을 각각 장착시킬 수 있는 pilot-scal장치[ORELIS 2KBX-07](France)를 이용하여 실험하였다.

### 2-2. 장치 및 방법

본 실험에서 사용한 장치 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 포도당 원액의 온도는 steam양을 65-75 °C에서 조절하였으며 가능한 70 °C를 유지하였다.

Feed tank에서는 부력을 이용한 밸브가 tank로 유입되는 원액의 양을 자동적으로 제어하여 만일에 대비하여 원액이 흘러 넘치지 않도록 하였다. 모든 압력 게이지와 유량 게이지는 센서를 이용한 디지털 방식으로 되어있고 각각의 실험 데이터는 control box와 연결된 컴퓨터로 입

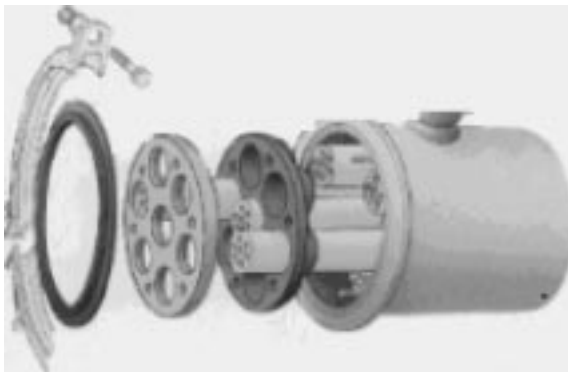


Fig. 1. Monolithic membrane module.

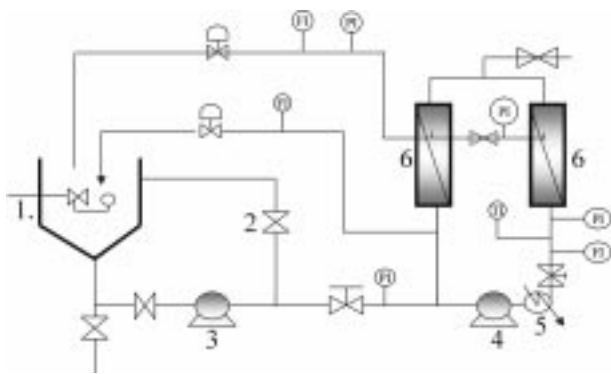


Fig. 2. Schematic diagram of concentration system using ceramic membrane.

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 1. Feed          | 4. Circulation pump |
| 2. By-pass valve | 5. Chilled water    |
| 3. Feed pump     | 6. Ceramic membrane |

력과 동시에 필요에 따라 출력이 가능하게 하였다. 그리고 by-pass valve를 이용하여 맴브레인에 유입되는 feed의 유량을 제어하였으며 포도당 원액의 온도는 chilled water를 이용해 조절하였다. 또한 feed 펌프외에 circulation 펌프를 이용하여 원액의 일부를 순환하였으며 crossflow velocity는 5 m/s, TMP는 1.0에서 2.0 bar를 유지하고 농축비(VCF)를 1 배에서 30배로 변화시키면서 22시간 동안 운전하였다. TMP는 시간의 흐름에 따라 일정한 플럭스의 유지를 위해서 주기적으로 증가시켰다.

### 2-3. TMP와 선속도의 결정

한외여과법 및 정밀여과법 등의 막분리에 있어서 분리 구동력은 압력차(transmembrane pressure; TMP)이다. 이러한 압력차는 선속도와 막 투과 flux를 결정하는데 있어서 온도와 함께 중요한 요소중의 하나이다.

분리막 모듈에서 선속도에 의한 높은 전단율은 막표면에 퇴적하는 물질을 제거하기 때문에 flux의 향상이나 fouling의 제어에 중요한 역할을 한다. 낮은 선속도에서는 막표면에 퇴적된 층이 두꺼워지며 이에 의한 cake load의 증가로 flux저하가 커지게 된다. 따라서 높은 선속도는 농도분극에 의한 fouling을 줄일 수 있는 효과적인 방법이다[10].

본 연구에서는 분리막에 걸리는 일정한 압력과 선속도 조절을 위해 outlet valve와 input valve를 이용하였으며 선속도는 막모듈로 들어가는 유입유량을 유입수에 직각인 모듈의 면적으로 나누어 준 값으로 계산하였다.

### 2-4. 막 세척 목적과 방법

#### 2-4-1. 목적

막의 세척은 system을 운전하면서 세라믹막 활성 표면에 부착된 경계층과 지지층의 세척을 위해서 시행되었다. 포도당의 정제시 표면에 부착된 경계층의 구성성분은 당과 단백질, 지방류의 유기물로서 이를 제거하기 위하여 NaOH의 유기물 가수분해반응의 화학적 메커니즘을 이용하였다. 또한 NaOH의 OH 이온 유기물 분해능력의 극대화와 미생물 오염방지 목적으로 NaOCl을 첨가하여 사용하였다. 공정 용수나 제품용수에 포함되어 있는 무기물류는 막 지지층에 침착할 수 있는데 이를 제거하기 위하여 무기물의 용해력이 일반 산중 가장 좋다고 알려진 질산을 사용하였다. 이렇게 정기적으로 세척을 하는 것은 막의 여과능력을 극대화 시키고 회복률을 높여 장기적으로 안정하게 사용하기 위함이다.

#### 2-4-2. Clean-in-place(CIP)

막의 세척방법은 다음과 같은 순서로 시행하였으며 세척시 막의 역투과수가 dead zone을 발생시키지 않게 하기 위해 세척 공정시 cross flow와 dead end flow를 병행하여 시행하였다. Table 1은 세척방법의 순서를 나타낸 것이며 Table 2는 세척방법에 따른 플럭스 회복률을 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. TMP와 선속도의 영향

Fig. 3은 cross filtration 형태의 여과방식을 이용하였을 때 선속도에

Table 1. Method of clean-in-place(CIP)

Process	Flushing agent	Operating time
Syrup recovery	-	5 min
Desweetening	-	15 min
Precleaning	NaOH	10-15 min
Washing	-	15-20 min
Basic cleaning	NaOH+NaOCl	25 min
Washing	-	25 min
Acid cleaning	HNO <sub>3</sub>	15 min
Washing	-	20 min

Table 2. Flux recovery depending on clean-in-place(CIP) process

	Cross flow	Dead-end-flow & cross flow
Standard water flux	6,900 l/m <sup>2</sup> /hr(at 4 bar, 25 °C, 6 mm channel)	
Water flux after CIP	4,560	5,527
%	66	80

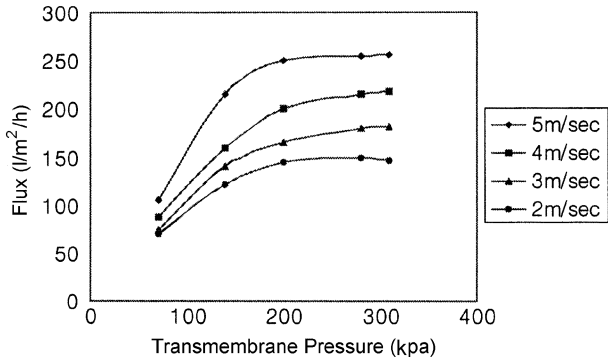


Fig. 3. Flux as a function cross-flow velocity.

따른 플럭스의 변화를 나타낸 곡선이다. 선속도를 2, 3, 4 및 5 m/s로 선택하여 운전한 결과 TMP 및 선속도가 증가함에 따라 플럭스가 증가하는 경향을 나타내었고 TMP 200 kpa 이상에서는 거의 일정한 형태를 보이고 있다. 압력에 의한 일정 유속 현상은 막 경계층에서 형성되는 농도 분극 및 cake층에 의한 수리학적 저항의 증가에 기인하는 것으로 알려져 있다[11, 12]. Cross filtration 형태의 여과방식은 여과되는 유체의 난류정도에 따라 그 효율성이 좌우되므로 여과효율을 위해 가능한 더 빠른 유체의 흐름을 찾게 된다. 또한 난류의 형성은 유체의 유속과 관 내의 직경에 의한 레이놀드효과 등과 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다[9]. 본 실험에 있어서 효율적인 플럭스를 얻기 위한 선속도는 5 m/s인 것으로 나타났으며 5 m/s 이상에서는 플럭스의 증가가 거의 없을 뿐 아니라 높은 동력비를 가져온다. 이러한 높은 선속도는 막 모듈에서의 높은 전단율을 가져오고 이러한 높은 전단율은 막표면에 퇴적되는 물질을 제거하여 fouling을 줄일 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2. 온도의 영향

일반적으로 플럭스에 대한 온도의 영향은 아주 큰 의미를 지니고 있다고 알려져 있다[13]. Fig. 4는 선속도와 TMP를 일정하게 하고 온도에 따른 포도당의 flux변화를 나타낸 곡선이다. 그 결과 온도가 증가함에 따라 flux가 증가하는 경향을 보이고 있으며 이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 원액의 점도 또는 용액속에 포함되어 있는 부유물질의 용해도가 증가하는 것에 기인한다[14, 15]. 포도당 정제공정에서 원액의

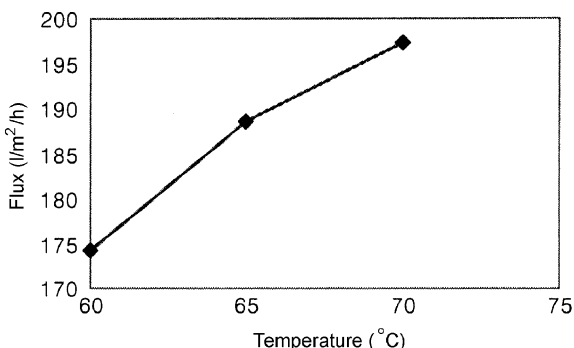


Fig. 4. The effect of temperature on flux.

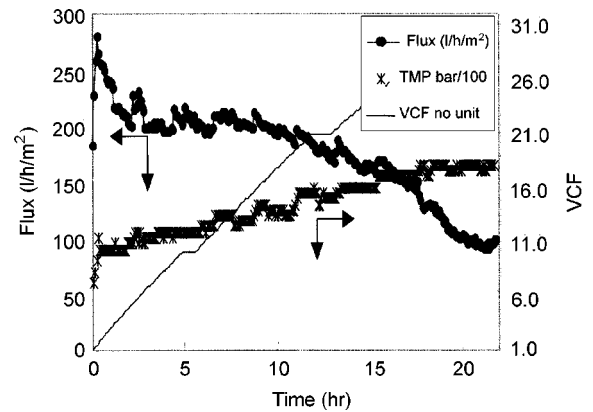


Fig. 5. Flux change at different concentration ratios.

온도가 70 °C 이상인 경우 원액의 성상이 변화(포도당의 갈변)하여 제품의 질이 저하된다고 알려져 있다. 이와같이 포도당의 정제공정에서 일정한 온도를 선택함에 따라 가능한 적은 막면적으로 flux를 증가시킬 수 있으며 전체 공정에서 경비를 절감할 수 있다.

### 3.3. 농축비(retentate)에 따른 flux변화

7 channel의 세라믹막 모듈을 이용하여 포도당의 flux변화 및 TMP의 변화를 측정하여 그에 따른 농축비(retentate) 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 농축비에 따른 flux의 변화는 TMP가 증가함에 따라 증가하는 경향을 알 수 있었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 전반적으로 flux는 포도당의 농축배율의 증가와 운전시간에 따라 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 또한 농축배율이 증가함에 따라 flux가 감소할 때 TMP를 0.1 bar 단위로 증가시킴으로 인하여 flux도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 농축비(VCF)가 약 18배(운전시간 9시간에 해당)를 전후로 해서 flux의 하향곡선 그래프의 기울기가 급격히 커지며 TMP가 증가하더라도 flux는 더 이상 증가하지 않았다. 이러한 현상은 유체 저장 모델의 식으로 표현될 수 있으며 농축배율의 상승이 원액의 점도 및 부유물질(suspended solids)을 증가시킬 뿐 아니라 입자 상호 결합 및 막 표면과의 상호 작용으로 막의 저항(resistance of membrane) 및 비가역적 오염(resistance due to irreversible fouling) 때문에 생기는 저항을 상승시켜 flux를 감소시키는 것으로 보고되어 있다[16-21].

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_p)} \quad (1)$$

여기서 J: flux

$\mu$ : viscosity resistance of membrane

$R_m$ : resistance of membrane

$R_p$ : resistance due to concentration of polarization

Fig. 5에서도 feed액의 부유물질 농도증가에 따라 flux의 급격한 변화가 확인되었으며 농축액의 부유물질이 63 g/kg 부근에서 나타나기 시작하여 약 160 g/kg에서 fouling이 일어났다[22, 23]. Fig. 6은 농축비의 증가에 따른 부유물질(suspended solids)의 증가 곡선을 나타낸 것이고 이것을 수식화하면 다음과 같다.

$$\text{Suspended solids(g/kg)} = 4.5678(X) - 1.0334 \quad (2)$$

여기서 X는 VCF

이러한 결과로 인하여 feed의 농도가 증가할수록 fouling이 빠르게 일어나기 때문에 feed의 농도를 선택하여 운전하는 것이 경제적인 측면에서 중요하다 할 수 있다.

Fig. 7은 농축비에 따른 flux변화 및 TMP변화를 나타낸 Fig. 5와는 달

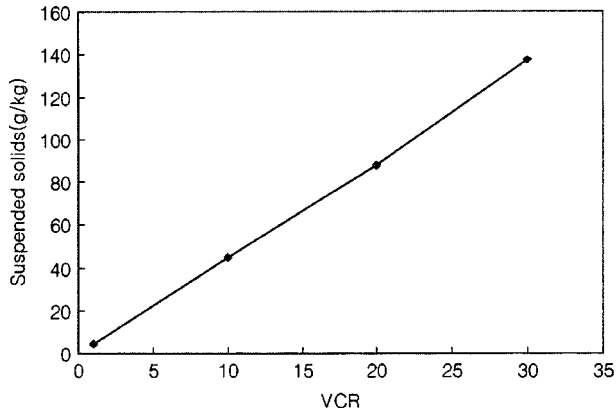


Fig. 6. Suspended solids of concentrates and clarified syrup for all volume concentration ratios.

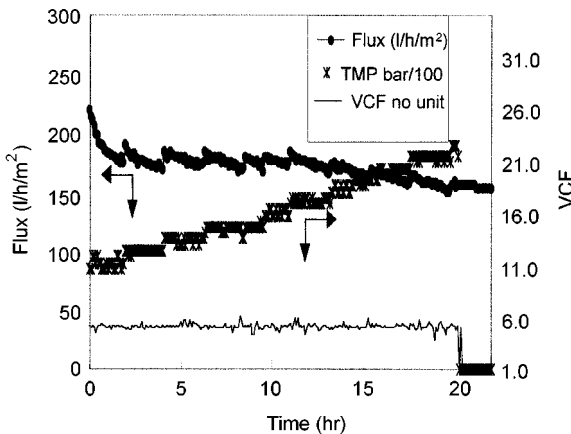


Fig. 7. Flux change at constant concentration (VCF5).

리 일정한 농축비(5배)에 있어서의 flux변화와 TMP를 나타내어 비교하였다. 그 결과 운전시간이 경과함에 따라 flux가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 15시간 이후로 TMP가 증가하더라도 flux가 조금씩 감소하고 있으나 flux의 감소 정도는 Fig. 5에 비해 그다지 크지 않으므로 농축비 5배에서 운전하더라도 flux가 매우 안정적인 것을 알 수 있다. 이것은 농축비가 특정한 범위를 넘지 않은 상태에서 운전할 경우 농도가 낮은 원액 주입의 필요성(diafiltration)과 운전시간 지속 및 세척(cleaning)의 시기와 횟수를 결정하는데 중요하다고 할 수 있다.

### 3-4. Diafiltration

Fig. 8은 Fig. 5와 같이 농축비에 따른 포도당의 flux변화와 TMP의 변화를 알아보고 운전시간 15시간 이후에 flux가 급격히 떨어졌을 때 diafiltration을 한 결과이다. 일반적으로 저분자 물질을 농축액으로부터 제거하거나 투과액측으로부터 회수할 경우 diafiltration공정을 도입한다. 그 결과 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 diafiltration을 한 후 flux가 농축비 5배의 수준으로 회복한 것으로 보아 일정한 유량으로 장기운전을 하기 위해서는 꼭 필요한 공정으로 판단된다. 이와 같은 실험자료를 바탕으로 pilot scale 운전시 농축률에 따르는 flux의 양과 TMP 변화에 대한 상관관계를 밝힘으로써 diafiltration 공정을 사용할 시기와 flux 저하없이 원액을 안정적으로 장기간 농축할 수 있는 최적의 공정을 설계할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 세라믹막을 이용하여 포도당 정제 분리 공정에서의 공

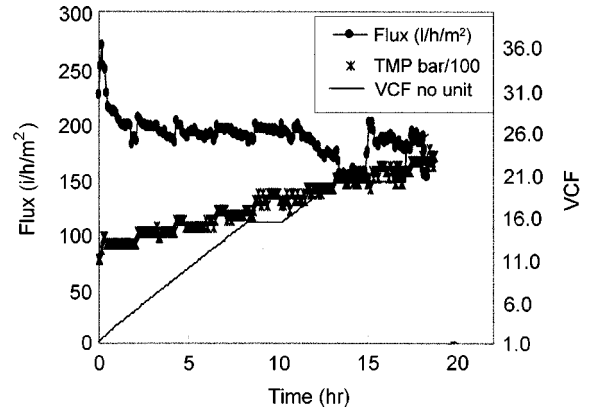


Fig. 8. Flux change with different diafiltration.

정조건으로 TMP, 전속도, 원액의 농도와 온도를 달리하면서 플럭스에 대한 영향과 특성을 이론 및 실험을 통해서 살펴보았다. TMP는 1 bar에서 2 bar로 점차적으로 증가시켰고 효율적인 flux를 얻기 위한 전속도는 5 m/s이다. 원액의 온도에 대한 영향은 70 °C에서의 플럭스가 60 °C보다 약 13% 정도 더 많은 플럭스를 나타내었다. 세척 후 water flux는 cross flow보다 dead end와 cross flow를 병용해서 하는 것이 더 나은 것으로 확인되었다.

## 감 사

본 논문은 경희대학교와 경기도의 제6차 산학 컨소시엄 일환으로 수행된 결과이며 지원해 주신 (주)한택에 감사 드립니다.

## 참고문헌

- Brown, H. R.: *Macromolecules*, **22**, 2859(1989).
- Lee, Y. and Char, K.: *Macromolecules*, **27**, 2603(1994), *ibid.*, **31**, 7901(1994).
- Sundararaj, U. and Macosko, C. W.: *Macromolecules*, **28**, 2647(1995).
- Orr, C. A. et al.: *Macromolecules*, **30**, 1243(1997).
- Lyu, S., Cernohous, J. J., Bates, F. S. and Macosko, C. W.: *Preprint* (1998).
- Helfand, E. and Tagami, Y.: *J. Chem. Phys.*, **56**, 3592(1972), *ibid.*, **57**, 1812(1972).
- Wilemski, G. and Fixman M.: *J. Chem. Phys.*, **58**, 4009(1973), *ibid.*, **60**, 866(1974).
- Doi, M.: *Chem. Phys.*, **9**, 455(1975), *ibid.*, **11**, 107 and 115(1975).
- de Gennes, P. G.: *J. Chem. Phys.*, **76**, 3316(1982), *ibid.*, **76**, 3322(1982).
- O'Shaughnessy, B. and Sawhney, U.: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3444(1996), *Macromolecules*, **29**, 7230(1996).
- Fredrickson, G. H.: *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3444(1996).
- Fredrickson, G. H. and Milner, S.: *Macromolecules*, **29**, 7386(1996).
- Carmesin, I. and Kremer, K.: *Macromolecules*, **21**, 2819(1988), Deutsch, H. P. and Binder, K.: *J. Chem. Phys.*, **94**, 2294(1991).
- Mueller, M., Binder, K. and Oed, W.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2369(1995).
- Schmid, F. and Mueller, M.: *Macromolecules*, **28**, 8639(1995).
- Mueller, M.: *Macromolecules*, **30**, 6353(1997).
- Werner, A., Schmid, F., Mueller, M. and Binder, K.: *J. Chem. Phys.*, **107**, 8175(1997).

18. Guegan, P., Macosko, C. W., Ishizone, T. and Nakahama, S.: *Macromolecules*, **27**, 4993(1994).
19. Werner, A., Schmid, F., Binder K. and Mueller, M.: *Macromolecules*, **29**, 8241(1996).
20. Metropolis, M., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087(1953).
21. Mueller, M. and Binder, K.: *Macromolecules*, **28**, 1825(1995).
22. Broseta, D., Fredrickson, G. H., Leibler, L. and Helfand, E.: *Macromolecules*, **23**, 132(1990).
23. Semenov, A. N.: *Macromolecules*, **27**, 2732(1994).
24. Paul, W., Binder, K., Heermann, D. W. and Kremer, K.: *J. Phys. II(Paris)*, **1**, 37(1991), Deutsch, H.-P. and Binder, K.: *Macromolecules*, **25**, 6214(1992), *J. Phys. II(Paris)*, **3**, 1049(1993).