

접선류 방식의 막분리 공정에 있어서 분리기구 해석에 관한 연구

이 기 정 · 허 병 기 · 목 영 일

아주대학교 공과대학 화학공학과

* 인하대학교 공과대학 생물공학과

A Study on Separation Mechanisms in Tangential Flow Membranes

Kee Jeung Lee, Byung Ki Hur* and Young Il Mok

Department of Chemical Engineering, Ajou University.

* Department of Biochemical Engineering, Inha University.

ABSTRACT

The experimental study reported herein was to investigate to separation characteristics of a tangential flow membrane in a continuous recycle situation. Physical and dynamic analyses are performed on the membrane system in order to relate relevant variables to the capacity of separation. The results of separation process may be summarized by a proposed equation: $Sh = A(R_c S_c d_h / L)^{1/3}$. It was shown also by the analyses that effective separation of sugar and cell was attainable by means of tangential membranes, thereby enhancing ethanol productivity in fermentation with continuous cell and substrate recycle.

서 론

생물공정의 생성물 분리방법으로는 침전·원심분리·증발·증류등이 있으나 원리 및 공정이 간편할뿐만 아니라 생성물을 균일한 크기로 분리할수 있는 장점을 갖고 있는 여과막을 사용할 경우에 시스템에 따라서는 상기 방법들보다 제품양산에 유리한 경우가 많다. 특히 여과막 시스템은 공정 도중에 상변화(Phase Change)가 수반되지 않아 가열이나 분리후 추가공정이 필요하지 않으므로 에너지 절약적 측면에서 더욱 유리하다. 또한 접선류 방식의 이러한 시스템은 단백질·바이러스·고분자물질의 농축·정제 및 배양공정중의 균체의 분리등 다양한 응용이 가능하다는 장점을 갖고 있다(1-6).

기존의 여과공정은 여과시간이 지남에 따라 막위에 퇴적하는 불용물을 밀어낼 수 있도록되어 있으며 여과에 영향을 미칠수 있는 변수를 적절히 조정함으로써 여과효율을 높일수 있을 뿐만 아니라(10, 11) 여과막의 사용기간을 대폭 연장할수 있다(1). Margaritis와 Wilke(12)등은 접선류 여과에 의한 미생물 재순환법을 발효공정에 응용했으며, 최근 많은 연구자들이 여러 시스템에 접선류 여과의 적용을 시도하고 있다(13-16). 미생물 재순환 연속 발효에 있어서 접선류 분리막을 이용한 연속식 재순환 공정은 한편으로는 연속적으로 생성물을 분리·회수함으로써 생성물에 의한 효소저해를 우회할 수 있고, 또 한편으로는 미생물 재순환에 의한 미생물 재이용을 가능케하며, 희석속도(Dilution Ratio)가 클경우 생기는 미생물의 워쉬아웃(Wash Out)을 지연시켜 줌으로서 수율(Yield)과 생산성(Productivity)을 높일 수 있다(17-21).

본 연구는 이같은 분리막에 대한 물리적·유체역학적 해석을 통해서 분리특성을 명확히 규명하고, 연관 변수간의 함수관계를 도출·수식화함으로써 분리시스템의 성

능을 예측 또는 설계하는데 그 목적을 두고 있다. 또한 본 연구의 결과는, 미생물 재순환 연속 발효공정에 있어서 효과적으로 미생물과 당을 재순환하고 에탄올을 분리함으로써 에탄올의 생산성을 높이기 위한 미생물 재순환 연속 발효공정의 기초공학적 설계에 응용될 수 있을뿐만 아니라 단백질·바이러스·및 고분자의 농축·정제공정을 해석하는데 좋은 기초자료가 될 것으로 기대된다.

재료 및 방법

사용시료

여과장치의 정량적, 정성적 해석을 위하여 Tabel 1과 2의 순수 Glucose 용액과 순수 Inulin 용액을 이용했다.

Table 1. Components of Glucose Solution.

Component	Content (Wt%)
Glucose	10 & 15
Ethanol	5
Sodium Azide	0.1

Table 2. Components of Inulin Solution

Component	Content (Wt%)
Inulin	1, 2, 3 & 5
Ethanol	5
Sodium Azide	0.1

Inulin 은 Fructose 가 $\beta(2\rightarrow1)$ 연결로 이어진 D-fructofuranose 의 연쇄상중합체로 말단기는 Glucose 환분자가 비환원성인 Sucrose 의 형태로 결합되어 있다. 이러한 Inulin 은 흡수성이 크며 뜨거운 물에 쉽게 용해되고, 산이나 효소의 처리에 의하여 쉽게 가수분해 되는 비발효성 당이다.

장치

여과장치는 Millipore 사의 랩 카세트 시스템 (Lab Cassette System) 을 사용하였으며, 이들 장치의 여과막의 구성은 여과막 2개와 그 사이에 Filtrate Separator 1개로 되어있는 패킷(packet)과, 패킷-패킷 사이에 Re-

tentate Separator 1개로 되어있다(Fig. 1). 여과막은 면적이 패킷당 460cm²이며, 공칭분획분자량(NMWL)이 1000 NMWL 인 한외여과막을 사용하였다.

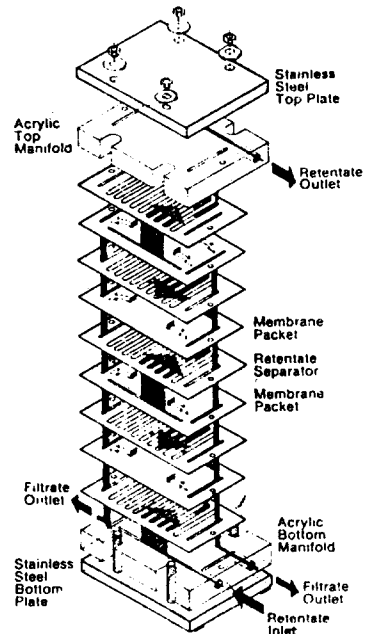


Fig. 1. Tangential Flow Path of Lab Cassette System.

이들에 대한 여과원리는 Fig. 1에 예시되어 있는 것처럼 공급액(원액)의 흐름방향은 분리막과 평행적으로 되어있고, 투과액의 흐름방향은 공급액의 흐름방향과 직교하고 있다. Fig. 2는 한외여과 장치를 이용한 재순환식 막분리 공정도이다. 여과액의 화학적 내성은 pH 2 내지 pH 10정도의 수용액에 대해서도 사용 가능하며, 연

Table 3. Experimental Conditions

EXPERIMENTAL CONDITIONS
Concentration = 1, 2, 3, 5% Inulin solution and 10, 15% Glucose solution
Temperature = 30°C
Channel Height = 0.8 mm & 1.6 mm
Membrane Type = NMWL 1000, 4PK & 2PK
Membrane Area = 460 cm ² /pk
Recirculation Rate = 2, 4, 6, 8 & 10 m/sec
Transmembrane Pressure = 0.4 - 3.4 kgf/cm ²

속 사용시 최고 온도는 50°C를 초과하지 않는것이 좋다. 또한, 최대 한계압력이 100 psig (7 kg_t/cm²)이고, 적합한 압력으로 5내지 40 psig 정도로 조업하는 것이 좋다. Table 3은 본 연구에서 수행한 실험조건을 나타내고 있다.

분석방법

여과액 및 재순환의 총당은 Anthrone 법으로 분석하였다. Anthrone 시약은 Anthrone (9, 10-Dihydro-9-Oxanthracene) 0.2g에 증류수 15 ml를 가한 후 진한황산 95 ml를 서서히 냉각하면서 가하여 준비하였다. 분석 방법은 여과액 및 재순환액의 총당이 10내지 50 μg 포함하도록 증류수로 희석하고, 이 용액 1.9 ml에 Anthrone 시약 4.1 ml를 냉각시켜 주면서 서서히 가한후 95°C항온수조에서 10분간 가열하였다. 그 다음 실온으로 즉시 냉각시킨후 분광광도계 (Shimadzu, UV 12-2)를 이용 620 nm에서 흡광도를 측정하여 10, 20, 30, 40, 50 μg Fructose를 사용하여 작성한 표준곡선으로부터 당농도를 구하였다.

여과액 및 재순환액의 알콜정량은 Gas Chromatography를 이용하였다. 에탄올 표준용액은 2, 4, 6, 8, 10% 에탄올 용액 각각에 동량의 2%부탄올 용액을 가하여 준비하였고, 주입량은 1 μl로 하였다.

사용된 Gas Chromatography는 Yanaco 사의 Flame Ionization Detector 형의 G3800이며, 조작조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Operating Conditions of Gas Chromatography for Ethanol Analysis.

Colum: SE30
Oven Temperature: 90°C
Injector, Detector Temperature: 200°C
Carrier Gas: Nitrogen

실험방법

여과 시스템에 대한 분리특성을 알아보기 위해서 다음 두가지 공정에 대해 재순환률(Recirculation Rate)을 변화시켜 가면서 실험을 수행했다. 첫째, 순환공정(Recycle Process)에 대한 실험으로 Retentate와 Filtrate 모두를 순환시키고, 일정농도의 원액에 대해 Retentate 되는 양과 Filtrate 되는 양을 각각 측정함으로써 막투과량을 산출했다.

둘째, 농축공정(Concentration Process)에 대한 실험으로 Retentate 되는 양만을 순환시키고, 일정농도의 원액에 대해 시간에 따른 농축정도를 알아보기위해 일정시간 간격으로 sample을 취해 당분석을 하였다.

또한, 여과막의 패킷수와 Retentate Separator의 수를 변화시켜 가면서 실험을 반복 수행했다. 이것은 이러한 변화가 막분리특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위한 것이다.

결과 및 고찰

순환공정

일정농도의 원액에 대해 여과액(Filtrate)과 순환액(Retentate) 모두를 순환시키는 순환공정에 대한 실험결과는 다음과 같다.

Fig. 3에 의하면 15% Glucose 용액에 대한 여과액과 순환액의 당농도는 시간에 따라 모두 원액(공급액)과 거의 같은 값을 나타내고 있다. 따라서 공칭 분획 분자량이 1000인 한외여과막은 Glucose (MW=180)에 대해 배제능력이 전혀 없음을 알수있다. Fig. 4는 시간에 따른 여과액 및 순환액의 알콜농도가 원액(5%)의 농도와 거의 같다는 것을 보이고 있다. 본 연구의 결과에 의하면 10% Glucose 용액에 대해서도 여과액 및 순환액 중의 Glucose와 Ethanol의 농도가 원액(공급액)과 동일한 조성비로 나타났다. 이러한 결과에 의하면 NMWL(공칭분획분자량) 1000인 한외여과막은 Ethanol과 Glucose 분자에 대해 배제능력이 없음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Inulin 용액인 경우, 막투과압력(Transmembrane Pressure, T. M. P)이 여과량(vol/

- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 1. Water Bath | 7. U.F. Filter Unit |
| 2. Feed Solution | 8. Pressure Control Valve |
| 3. Air Filter | 9. Three-Way Valve |
| 4. Peristaltic pump | 10. Retentate |
| 5. Flow meter | 11. Filtrate |
| 6. Pressure Gauge | 12. Cock |

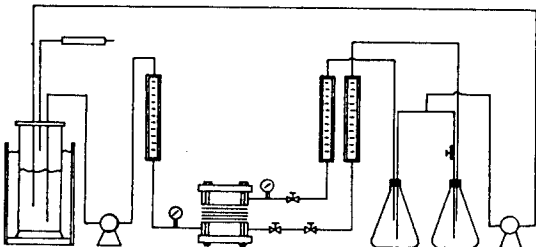


Fig. 2. Schematic Representation of Membrane Separation Recycle System With Ultra-filtration Unit.

time)에 미치는 영향을 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 막투과압력이 증가할수록, Retentate Separator가 적을수록(: Channel Height가 낮을수록 선속도가 증가하므로 농도분극과 젤층의 형성을 저하한다.) 여과막이 많을수록 여과량이 증가되는 성향을 나타내었다. 동일한 막투과압력에 대해서는 2pk-2, 4pk-2, 4pk-1와 같은 순으로 여과량이 증가되는 경향을 알 수 있다. Fig. 6은 막투과유속(Flux)과 막투과압력 사이의 관계를 보

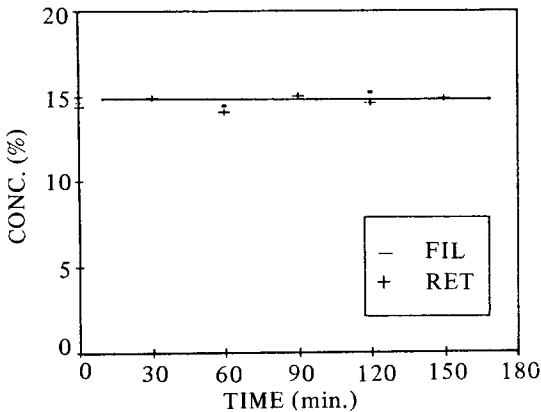


Fig. 3. Conc. vs. Time Relationships for 15% Glucose Solution. Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 0.8 mm (4pk-1) Recirculation Rate = 4 ml/sec, T.M. P = 1 Kg/cm², T = 30°C.

ALCOHOL ANALYSIS

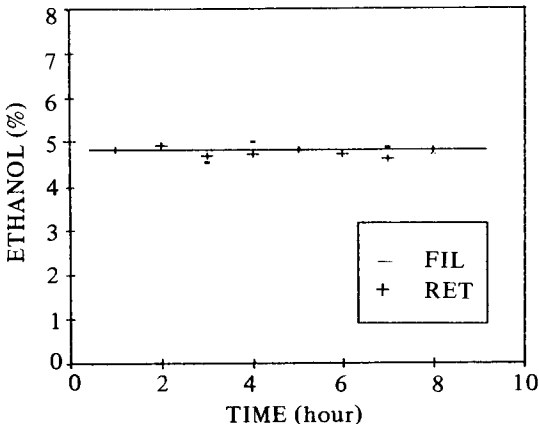


Fig. 4. Ethanol vs. Time Relationships for 15% Glucose Solution. (including 5% ethanol) Membrane Type = 4pk, Channel Height = 0.8 mm (4pk-1) Recirculation Rate = 4 ml/sec, T.M. P = 1 Kg/cm², T = 30°C.

여주고 있다. 4pk-2와 2pk-2가 유사한 투과유속을 나타내었으며 막투과압력이 증가하면 점차적으로 한계유속에 접근함을 알 수 있었다. 반면에 4pk-1은 막투과압력 증가에 따라 막투과유속이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Channel Height = 0.8 mm인 경우에는 한계유속이 나타나지 않았으나, Channel Height = 1.6 mm인 경우 젤층 형성으로 인한 한계유속현상이 발생되는 것으로 해석할 수 있다.

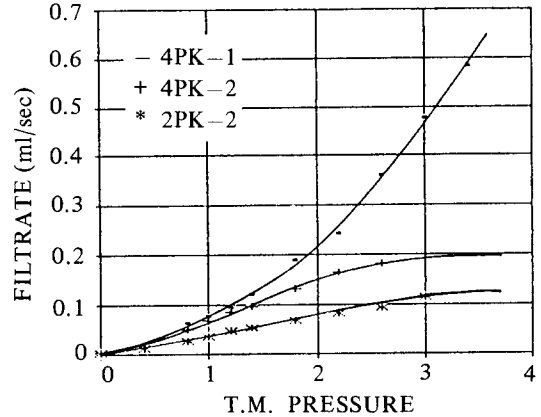


Fig. 5. Effects of Transmembrane Pressure on Recirculation Process with Packet Number & Retentate Separators. : for 2% Inulin Solution, Recirculation Rate = 6 ml/sec, Membrane Type = 2 & 4 packet & Channel Height = 0.8, 1.6 mm (4pk-1, 4pk-2, 2pk-2), Temp. = 30°C.

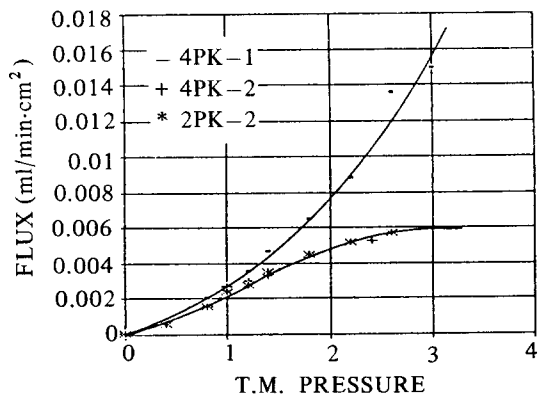


Fig. 6. Flux vs. T.M. Pressure Relationships for 2% Inulin Solution. : Membrane Type = 2,4 packet & Channel Height = 0.8, 1.6 mm (4pk-1, 4pk-2, 2pk-2), Recirculation Rate = 4 ml/sec.

Fig. 7은 1%와 5% Inulin 용액에 대해서 재순환량 (Recirculation)에 따른 막투과유속의 변화경향을 보여 주고 있다. 1%인 경우에는 재순환량이 4 ml/sec 일때 가장 큰 막투과유속을 보이고 5% 용액인 경우에는 재순환량이 증가함에 따라 막투과유속도 점차 증가함을 알 수 있다. 또한 동일한 재순환량일때 막투과압력이 높을 수록 막투과유속은 큰값을 나타내고 있으나 5% 용액의 경우 T. M. P = 2kgf/cm²인 경우 재순환량에 따른 투과 유속의 상승폭은 매우 낮음을 알 수 있다.

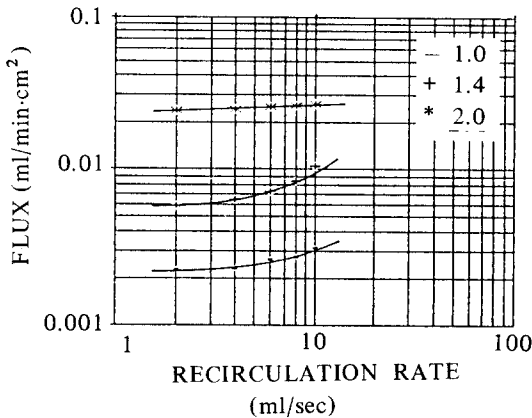


Fig. 7. Dependence of Flux on Recirculation Rate. : for 5% Inulin Solution, T.M. P = 1.0, 1.4, 2.0 Kgf/cm², Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 0.8 mm (4pk-1)

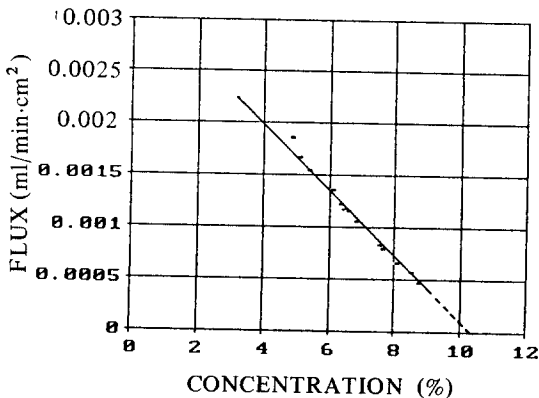


Fig. 8. Flux vs. Concentration with Time. Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 1.6 mm (4pk-1) Feed Solution's Conc. = 1, 2, 3 & 5% Inulin Sol, T = 30°C, Transmembrane Pressure (T.M. P) = 1 Kgf/cm².

농축공정

일정농도의 원액(공급액)에 대해서 여과액을 제외한 Retentate 되는 양만을 순환시키는 농축공정에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

Fig. 8에 의하면 시간에 따라 점차적으로 원액이 농축 되어서 막투과유속의 감소현상이 발생됨을 알 수 있다. 각각의 원액 농도에 대해 시간에 따른 Retentate 농도와 막투과 유속사이의 Fig. 8과 같은 함수관계로부터 정상 상태 농도를 외삽함으로써 여과액의 겔층 농도를 추정할

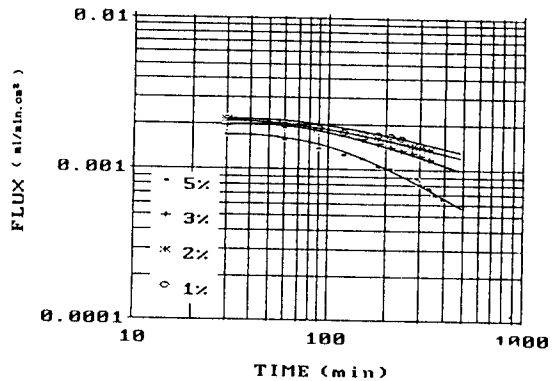


Fig. 9. Flux vs. Time with Concentration. Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 1.6 mm (4pk-1). Feed Solution's Conc. = 1, 2, 3 & 5% Inulin Sol, T = 30°C, Transmembrane Pressure (T.M. P) = 1Kgf/cm².

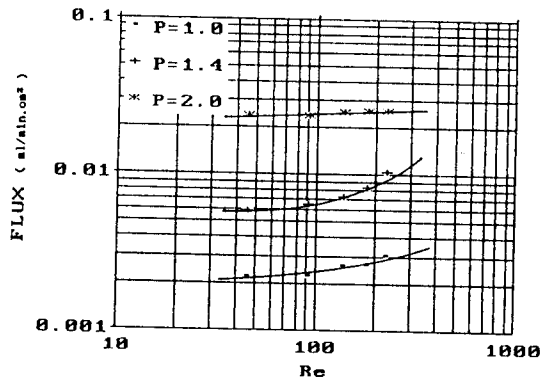


Fig. 10. Ultrafiltration flux vs. NRe with T.M. Pressure. : for 5% Inulin Solution, T.M. P = 1.0, 1.4 & 2.0 Kgf/cm², Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 1.6 mm (4pk-1)

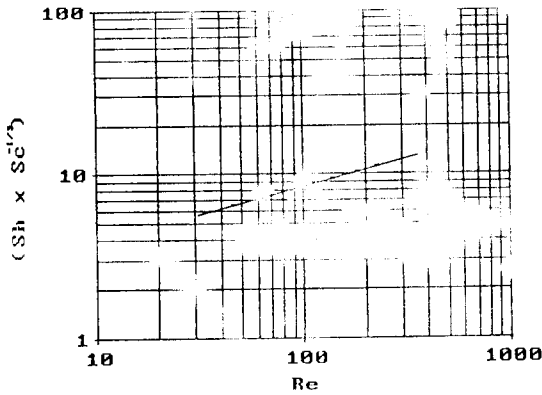


Fig. 11. $(Sh \times Sc^{-1/3})$ vs. N_{Re} in Laminar Flow. : for 5% Inulin Solution, T.M. P = 1.0, 1.4 & 2.0 Kgf/cm², Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 1.6 mm (4pk-1)

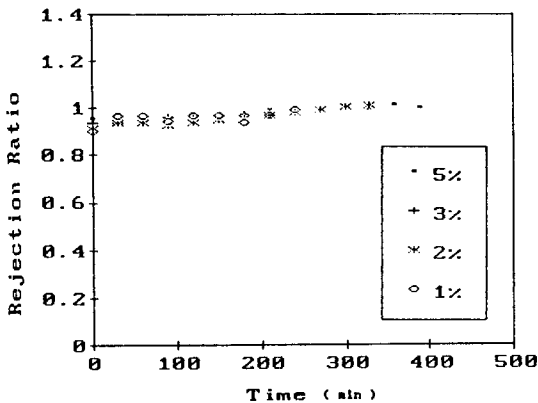


Fig. 12. Rejection Ratio vs. Time with Concentration. Membrane Type = 4 packet & Channel Height = 1.6 mm (4pk-1), Feed Solution's Conc. = 1, 2, 3 & 5% Inulin Sol, T = 30°C, Transmembrane Pressure (T.M. P) = 1Kgf/cm²

수 있다. 이 결과로부터 5% Inulin 수용액인 경우 $C_g = 10.33\%$, 3%인 경우 $C_g = 7.86\%$, 2%인 경우 $C_g = 6.84\%$, 1%인 경우 $C_g = 3.17\%$ 의 값을 얻었다. Fig. 9는 시간에 따른 막투과유속(Flux)의 변화를 보여주고 있으며, 각각의 원액이 농축됨에 따라 유속이 감소함을 알 수 있다. Fig. 10은 5% Inulin 용액이 4pk-1 및 재순환량(Recirculation) = 4 ml / sec 인 조건하에서 막투과압력에 따른 Re 수와 막투과유속 (Flux)과의 관계를

보여주고 있다. 이 결과는 Re가 2100보다 작은 값을 나타내므로 흐름이 층류이며, 막투과압력이 2 kgf/cm²일 때 보다는 1.4 또는 2.0 kgf/cm²일 때 막투과유속이 Re 수에 더 민감함을 알 수 있다. Fig. 11은 무차원군인 $(Sh \times Sc^{-1/3})$ 과 Re 수의 상관 관계를 말해 주는 것으로 $Sh = A (R_e \cdot S_c \cdot d_h / L)^{1/3}$ 의 함수관계를 잘 증명해 주었다 (for $100 < R_e \cdot S_c \cdot d_h / L < 5000$). Fig. 12는 배제율과 시간 사이의 함수관계를 나타내고 있다. 조업초기의 순배제율이 0.95 정도였으나 일정시간 후에는 배제율이 0.99 값을 나타냈다. 이것은 Inulin 용액에 대해서 순환공정 및 농축공정이 정상상태에 도달하게 되면 순배제율이 0.99 정도임을 말해주며, 거의 Inulin 분자의 99% 정도를 배제시킨다는 것을 알 수 있다.

결론

분리막 시스템의 분리특성과 분리막의 물리적 특성, 흐르는 유체의 물리적 유체역학적 특성 사이의 함수관계에 관한 연구로부터 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

1. 순환공정에 있어서, NMWL 1000인 한외여과막은 Glucose-물-에탄올 용액으로부터 Glucose 및 에탄올에 대한 배제능력이 없었다.
2. Inulin 용액에 대한 순환공정에서 동일한 한외여과막을 사용하였을 경우, 막투과압력(T. M. P. ΔP)을 크게 하고 한외과기구의 Channel Height를 작게 할수록 막투과유속은 증가하였다.
3. Inulin의 순환공정 및 농축공정에 있어서 Channel Height를 높일수록 선속도의 감소로 막투과유속이 감소하였으며, 여과막의 수(packet의 수)를 증가할수록 비례하여 여과량은 증가하였다. 또한 Channel Height가 0.8 mm인 경우에는 한계 유속현상이 나타나지 않았으나, Channel Height가 1.6 mm인 경우에는 겔층형성에 의한 한계 유속현상이 나타났다.
4. 농축공정에 있어서 원액농도에 따라 다소 차이는 있으나 조업초기 여과막의 배제율은 0.95정도이나 정상상태에 도달하게 되면 대부분 0.99의 배제율에 접근함을 알 수 있다.
5. 실험을 통하여 얻은 연관 변수들간의 정량적 수식값인 무차원군 $(Sh \times S_c^{-1/3})$ 와 Re 수의 상관관계가 이론식에서 제시한 $Sh = 1.62 (R_e \cdot S_c \cdot d_h / L)^{1/3}$ 의 함수관계와 잘 일치하였다.

감사

본 연구는 동력자원부 대체에너지 기술개발 사업 연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다. 이에 심심한 감사

를 드립니다.

- Sh = Sherwood number = kdh/D
 Re = Reynold number = Udh/ν
 Sc = Schmidt number = ν/D
 dh = equivalent hydraulic diameter
 L = channel length
 U = average velocity of fluid
 ν = kinematic viscosity = μ/ρ
 μ = viscosity of fluid
 ρ = density of fluid

참고문헌

1. M. C. Porter and L. Nelson(1972), *Recent Development in Separation Science*, Vol. II, N. N. Li, Ed., CRC, 227.
2. C. Pompei, P. Resmini and C. Pri(1973), *J. Food Sci.*, **38**, 867.
3. Thomos D. Brock(1986), *membrane Filtration*, Worziia Pub., U. S.
4. 강영권, 목영일(1988), "접선류 분리막을 이용한 미생물 재순환 연속 에탄올 발효", *아주대학교 논문집*.
5. K. J. Lee, M. Lefebvre, D. E. Tribe and P. L. Rogers(1980), *Biotechnol. Letters*, Vol. 2, No.2, 487.
6. T. J. O'Sullivan, A. C. Epstein, S. R. Korchin and N. C. Beaton(1984), Dorr-Oliver Inc. Stamford, Conn. 06904, CEP January.
7. Clyde Orr(1977), *Filtration*, Marcel Dekker, Inc., New York & Basel, 475.
8. S. W. Weller and W. A. Steiner(1950), *J. Appl. Phys.*, **21**, 279.
9. Wang Shu-Sen(1988), *J. Membrane Sci.*, **39**, 187.
10. Alan V. Quirk and John R. Woodrow(1984), *Enzyme Microbiol. Tech.* Vol. 6, 201.
11. Georges Befort(1989), *J. Membrane Sci.*, **40**, 123.
12. A. Magaritis and C. R. Wilke(1970), *Adv. Appl. Microbiol.*, **12**, 121.
13. Y. Nishizwo, Y. Mitani, M. Tamai and S. Nagai(1983), *J. Fement. Tech.*, Vol. 61, No. 6, 599.
14. Alan V. Quirk and John R. Woodraow(1983), *Biotech. Letters*, Vol. 5, No. 4, 277.
15. M. Lopez-Leiva and V. Gekas(1986), *Process Biochemistry* **27**.
16. G. Shulz and S. Rippenger(1989), *J. membrane Sci.*, **40**, 173.
17. T. K. Ghose and C. R. Wilke(1979), *Biotech. Bioeng.*, **21**, 1387.18. G. R. Cysewski and C. R. Wilke(1978), *Biotech. Bioeng.*, **20**, 1421.
19. E. J. Rosario, K. J. Lee and P. L. Rogers(1979), *Biotech. Bioeng.*, **21**, 1477.
20. 강영권, 목영일 (1987), *한국 생물 공학회지*, **1**(2), 49
21. 목영일, 김철호, 최기련, 허병기(1989), 88학년도 대체에너지 기술개발사업-연구 보고서, 동력자원 연구소.

(Received November 24, 1989)