Less Chemical-Higher Yield 탈산공정을 위한 수력 공동현상 유도 나노리엑터

Controlled Hydrodynamic Cavitation-assisted Nanoreactor for Less Chemical-Higher Yield in Neutralization of Vegetable Oil Refining Process

김지인[1]*
Ji-In Kim[1]*

[1]드스멧 발레스트라 한국지사
[1]Desmet Ballestra Group Korea Representative

Abstract

The production of high quality oil to meet new standard needs a 'next generation' innovative oil refining tool in paradigm shift. 'Nanoneutralization' using controlled hydrodynamic cavitation-assisted Nanoreactor is successfully being introduced and commercialized into edible oil industry and it plays a key driver for sustainable development of food processing. This emerging technology using bubble dynamics as a consequence of Bernoulli's principle by hydrodynamic cavitation in Venturi-designed multi-flow through cell is radically changing the conventionally chemical-oriented neutralization. Nanoneutralization derived by the creation of nanometer-sized bubbles formed through scientifically structured geometric channels under high pressure has been proven to improve mass transfer and reaction rate so substantially reduce the chemicals required for refined vegetable oil and to increase oil yield while even improving oil quality. More researches on science behind this revolutionary technology will help us to better understand the principle and process hence makes its potential applications expandable in extraction, refining and modification of fats and oils processing.

Key words: bernoulli, bubble dynamics, cavitation, nanoreactor, neutralization

* Corresponding author: Ji-In Kim
Desmet Ballestra Group Korea Representative
205-203, Pangyoro-30, Sungnam, 13484, Korea
Tel: 82-031-265-1750
Fax: 82-031-263-2269
email: desmetkorea@yahoo.com
Received May 14, 2018; revised June 6, 2018; accepted June 7, 2018

I. 서론

대부분의 식물유는 최종 용도 즉, 식용 혹은 기능성 유지소재로 더욱 적합하도록 하기 위해서는 정제하여야 한다. 분리 혹은 제거하여야 할 주요 성분은 인지질(phosphatides 혹은 phospholipids)과 유리지방산(free fatty acids)이다. 통상적으로, 산과 가성소다 등의 화학첨가제를 첨가하는 화학탈산(chemical neutralization)을 통해 이 성분들을 분리, 제거한다.

그 동안 화학탈산에서 비교적 중요한 진전이 있었다. 공정 중 화학첨가제를 혼합하는 과정에 강력한 혼합장치(ultra high shear mixer)를 사용하고 검(gums)을 특이적으로 공격할 수 있는 효소기술(enzymatic degumming)를 도입함으로써 정제공법의 효율이 실질적으로 많이 개선되었다. 오늘날, 현대적인 화학탈산 플랜트에서 인(phosphorus) 함량은 5 ppm 이하 그리고 유리지방산 함량은 0.05% 이하의 기름 품질을 보장한다. 또한, 컴퓨터제어 계장 사용과 고성능 원심분리기의 개발로 인해 운전의 고도 제어가 실현됨에 따라 운전비용을 절감하고 기름 수율을 개선하는 단계에 이르고 있다. 그러나 1842년에 실용화된 후 여전히 화학첨가제의 고부하에 의존하는 화학탈산의 기본 개념은 1932년 이후 원심분리기(disc bowl self-cleaning centrifuges)가 도입된 이래 현재에 이르기까지 근 90여년에 걸쳐 혁신적인 변화가 없었던 보수적인 공정기술에 해당한다(Dijkstra and Segers, 2007).

이러한 기술적 정체 구도를 극복하기 위해 베르누이 원리(Bernoulli's principle)에 기초하여 벤튜리관(Venturi tube)에서 발생하는 수력 공동현상(hydrodynamic cavitation)을 이용, 식물유의 화학탈산 공정에서 요구하는 화학첨가제의 사용량을 획기적으로 줄이면서 기름 수율을 현저히 높일 수 있는 친환경 지속가능 신생기술 '나노탈산(Nanoneutralization)'을 소개한다.

II. 탈산공정(Neutralization)

Fig. 1에서와 같이, 식물유의 통상적인 정제공정은 화학정제공법(chemical refining) 혹은 물리정제공법(physical refining)을 통해 수행된다.

화학정제공법의 화학탈산공정에서는 인산과 가성소다를 첨가하여 비수화성 인지질(nonhydratable phospholipids), 유리지방산, 기타 불순물 등을 제거한다. 화학정제공법은 인지질 함량이 높고 유리지방산 함량이 낮은 '소프트 오일(soft oils: 대두유, 채종유, 해바라기유 등)' 정제에 널리 채택되고 있다. 화학정제공업의 주요 폐기물은 소위 '비누분(soapstock 혹은 scum)' 으로 지방산-비누, 염, 인지질, 불순물 그리고 포획된 일부 중성유로 구성된다. 일반적으로, 비누분에 황산을 첨가하여 유용 가치가 낮은 산성유(acid oil)과 처리비용이 높은 산성수(acid water)인 폐수로 분획한다.

물리정제공법에서는 탈취공정(deodorization process)의 스팀증류(steam distillation)에 의해 유리지방산을 제거한다. 물리정제공법은 화학정제공법과는 달리 주로 인지질 함량이 낮고 유리지방산 함량이 높은 팜유, 팜핵유, 야자유 등의 '하드 오일(hard oils)'

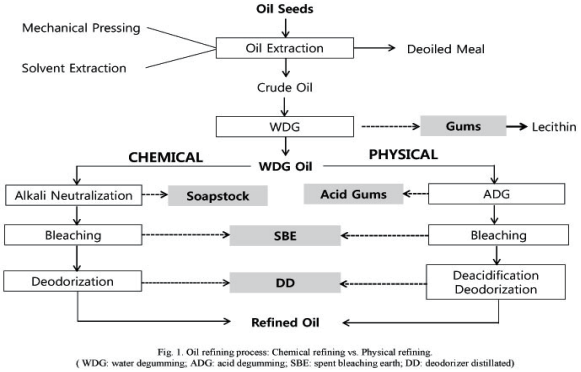

Fig. 1. Oil refining process: Chemical refining vs. Physical refining.
(WDG: water degumming; ADG: acid degumming; SBE: spent bleaching earth; DD: deodorizer distillated)

Fig. 1. Less Chemical-Higher Yield 탈산공정을 위한 수력 공동현상 유도 나노 리엑터

정제에 선호되는데 수율 향상, 화학첨가제 배제 그리고 폐기물 감량을 바라는 정제업체에게는 매력적인 장점을 제공한다.

한편, 발생된 폐기물의 처리비용을 수반하는 화학정제공법에 대한 부정적인 시각과 엄중한 환경규제 등으로 인해 소프트 오일에 대해서도 물리정제공법을 적용하기 위한 시도가 정제업체에 의해 이루어지고 있다(Balicer et al., 1983; Cimolik et al., 2000; Farr, 2012). 그러나, 이러한 시도는 원유에 대한 완벽한 탈검 선행이 필수적으로 요구되어 처리하고자 하는 유종의 종류와 품질에 따라 제한적으로 적용되는 단점이 있다. 하지만, 화학정제공법은 원유의 다양한 품질에 유연하게 대응할 수 있으며 균일한 양질의 정제유를 얻을 수 있다. 또한, EFSA(European Food Safety Authority, 2013)에서 인체에 대한 독성물질로 규정한 3-MCPD(3-monochloropropanediol)와 GE(glycidyl esters)가 팜유의 물리정제공법 중 고온의 탈취공정에서 에스터 형태로 급격하게 생성됨이 보고되면서, 저감 전략의 일환으로 상대적으로 저온 탈취에 의존하는 화학정제공법으로 회귀하는 경향을 보이고 있다(Lecocg, 2014; Kellens and De Greyt, 2016; Espinosa, 2017). 이러한 장점으로 인해 많은 정제업체들이 여전히 선호하는 화학정제공법이 현장에서 퇴출되지 않을 것으로 전망된다.

따라서, 화학정제공법을 유력하고 지속적인 정제기술로 정착시키기 위해 통제 수력 공동현상(controlled hydrodynamic cavitation)에 기반하는 화학탈산 강화 방안에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다(Hendrix, 2013; Kellens, 2016).

III. 공동현상(Cavitation)

1. 공동기포의 생성

공동현상이란 일정한 실온에서 압력이 감소함으로써 액체가 나노 크기의 공동기포(cavities)로 기화되는 상 전환으로 정의된다(Brennen, 1995). 유체의 운동방식을 기술하는 아래의 베르누이 식(Bernoulli's equation)에 따르면, 액체의 속도가 증가하면 액체의 압력은 감소한다(Fig. 2).

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho_1 V_1^2 = P_2 + \frac{1}{2}\rho_1 V_2^2 = C\,(\text{constant}) \quad \cdots\cdots(1)$$

여기서 V는 액체의 속도, P는 액체의 압력 그리고 ρ는 액체의 밀도이다.

즉, 액체가 관로의 횡단면이 감소되다가 다시 확장되는 축류부(vena contracta)를 관류하는 경우에 횡단면이 감소되는 부분에서는 액체의 속도가 느려지면서 압력이 상승하게 되고 횡단면이 확장되는 부분에서는 액체의 속도는 빨라지고 액체의 압력이 낮아진다. 축류부 전후 양측 압력의 차이에 의해 수많은 나노 크기의 공동기포들이 생성되고 팽창된 후 압축으로 內爆(implosion)되어 붕괴되는 수력 공동현상이 발생한다. 달리 설명하면, 액체의 속도가 일정 속도 이상으로 높아지고 액체의 압력이 고유의 기화압력(vapor pressure)보다 낮아지면 액체는 기화하여 공동기포를 생성하고 소멸된다. 여기서 내폭이란, 방사상으로 에너지가 발산하는 外爆(explosion)과는 달리 기포 내부의 낮은 압력과 기포 외부의 높은 압력의 차이로 인해 압축되어 발생하는 붕괴의 현상이다.

공동현상의 개시를 무차원의 캐비테이션수(cavitation number: C_V)로 Fig. 2의 벤튜리 튜브에서 수식화 하여 아래의 식으로 기술할 수 있다(Franc, 2006).

$$C_V = \frac{2(P_1 - P_2)}{\rho \cdot V^2} \quad \cdots\cdots(2)$$

여기서 P_1은 액체의 정수압, P_2는 액체의 기화압력, V는 축류부에서 액체의 평균 유속 그리고 ρ는

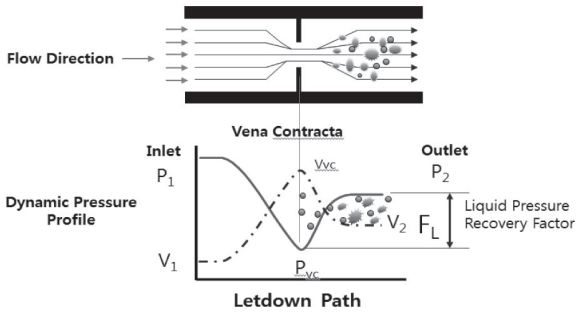

Fig. 2. Pressure and velocity profiles caused by vena contracta of restriction in a line (Skousen, 2004).

공동현상을 개시하는 시점의 C_V를 캐비테이션 개시수(cavitation inception number: C_{Vi})라 한다. 이상적인 조건에서 C_{Vi} = 1 일 때 공동현상이 개시되며, C_{Vi} 〈 1이면 고도의 공동현상이 발생한다.

한편 공동기포를 생성하기 위해서는 기름, 물, 계면활성제 그리고 에너지가 필요하다. 여기서 에너지란 기름과 물이 접하는 계면의 확장에 요구되는 에너지 $\Delta A\gamma$를 말한다. ΔA는 벌크 기름의 면적 A_1과 기포 면적 A_2의 차이며, 이때 $A_2 \rangle\rangle A_1$ 이며 γ는 계면장력을 가리킨다. γ는 양의 값을 갖기 때문에 계면 확장에 필요한 에너지는 양의 값을 크게 가져야 한다. 이 에너지 항에서 분산 엔트로피 $T\Delta S$(이 값 역시 양의 값을 갖는다)의 에너지량이 작아 계면 확장에 충분한 에너지로 작용할 수 없기 때문에 공동기포를 생성하기 위한 자유에너지(free energy) ΔG는 양의 값을 가져야 하며 이를 아래의 상관식으로 나타낸다.

$$\Delta G = \Delta A\gamma - T\Delta S \cdots\cdots (3)$$

따라서, 공동기포는 비자발적으로 생성되기 때문에 에너지를 투입하여야 한다. 공동기포 형성에 필요한 에너지는 기포 내외 간의 압력 차 ΔP는 아래의 식으로 기술할 수 있다.

$$P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \cdots\cdots (4)$$

여기서 P는 액체의 압력이며 R_1과 R_2는 공동기포의 곡률 반경을 나타낸다. 완전 구형의 공동기포에서는 R_1=R_2=R 이기 때문에 위의 식은 아래의 식으로 정리된다.

$$\Delta P = P_2 - P_1 = \frac{2\gamma}{R} \cdots\cdots (5)$$

식(5)에서와 같이, 공동기포가 작을수록 내폭으로 인해 유리되는 에너지는 커진다. 따라서, 공동기포를 쪼개기 위해서는 강한 변형(deformation)이 있어야 하며, ΔP가 커질수록 변형이 증가한다. 또한, 공동기포가 변형되기 위해 필요한 응력(stress)는 크기가 작은 공동기포일수록 커진다. 일반적으로, 응력은 교반을 통해 주변의 액체에 의해 전달되기 때문에 작은 공동기포를 생성하기 위해서는 더욱 많은 에너지를 필요로 한다. 계면활성제는 공동기포의 생성에 주요한 역할을 하는데, 계면장력을 낮추어 ΔP 값을 작게 함으로써 공동기포를 쪼개는데 필요한 응력을 감소시키고 새롭게 형성된 공동기포간의 합체(bubble coalescence)을 방지한다.

수 마이크로 크기의 기포는 비교적 쉽게 생성되어 Ultraturrax 혹은 Silverson Mixer 같은 고속 교반장치로도 해당 크기의 기포를 형성할 수 있다. 그러나 나노 크기의 공동기포 생성은 어렵고 다량의 계면활성제 혹은 그 이상의 에너지를 요구한다.

2. 공동기포의 내폭

공동기포가 생성되어 성장하면서 액체가 점유하는 공간의 일부를 공동기포가 차지함으로써 액체 흐름에 저항을 유발하여 압력이 높아진다. 공동기포가 저속 및 고압 환경에 재위치 하게 되면 임의의 임계값에서 내폭하게 된다.

공동기포의 내폭은 용매와 용존 기체의 이화학적 특성, 온도 그리고 압력 등의 외부인자들에 의해 결정된다. 공동기포의 단열 내폭을 가정할 때, 공동

기포가 내폭되는 시점의 기포 크기의 비(R_{min}/R_{max}) 그리고 공동기포 내부에 발생하는 최대 온도(T_{max})와 최대 압력(P_{max})은 아래의 식으로 각각 주어진다

$$\frac{R_{min}}{R_{max}} \approx \left[\frac{P}{P_m(\gamma-1)}\right]^{\frac{1}{3(\gamma-1)}} \quad \cdots\cdots(6)$$

$$T_{max} \approx T_o\left[\frac{P_m(\gamma-1)}{P}\right] \quad \cdots\cdots(7)$$

$$P_{max} \approx P\left[\frac{P_m(\gamma-1)}{P}\right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \cdots\cdots(8)$$

여기서 R_{max}와 R_{min}은 내폭 직전 공동기포의 최대 반경과 최소 반경, P는 R_{max}에서 공동기포 내부 기체의 기화압력, P_m은 공동기포의 내폭 시 액체의 압력, γ는 용존 기체(vapor/gas)의 열용량 비(C_p/C_V: 단열압축 과정에서 방출되는 열의 척도) 그리고 T_o는 액체의 온도이다.

식(7)과 식(8)은 액체의 표면장력, 점도를 무시하고 공동기포 내부는 이상기체로 채워져 있다고 가정하여 성립한다. 만약 공동기포 내부가 기체와 증기(vapor)로 채워져 있다고 한다면, 공동기포는 요동으로 내폭하게 되며 내폭 중 생성된 에너지의 일부가 증기의 응축에너지로 전환될 수 있기 때문에 내폭 시의 최대 압력과 최대 온도는 낮아질 수 있다.

그리고 내폭 시간(τ_m) 역시 동일한 가정에 의해 아래의 식으로 주어진다(Hagenson, 1997).

$$\tau_m \approx 0.915R_{max}\left(\frac{\rho}{P_m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(1+\frac{P}{P_m}\right) \quad \cdots\cdots(9)$$

한편, 공동현상으로 반응 혼합물에 전달되는 에너지는 열의 형태로 소산되는데 아래의 식으로 기술된다(Hagenson, 1997).

$$E_{diss} = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{t=0} m_{solvent}C_{P,solvent} + \left(\frac{dT_V}{dt}\right)_{t=0}(A_{ws}x_w)\rho_{vessel}C_{P,vessel}$$

여기서 $m_{solvent}$와 $C_{P,solvent}$는 각각 용매의 질량과 열용량, ρ_{vessel}과 $C_{P,vessel}$ 은 각각 장치 재질의 밀도와 장치의 열용량, dT_V는 장치의 벽 온도, A_{WS}는 장치의 습윤 면적 그리고 x_W는 장치의 벽 두께이다. $(dT/dt)_{t=0}$와 $(dT_V/dt)_{t=0}$는 각각 공동현상에 노출되는 시간(t) 대 반응 혼합물과 장치의 온도 상승에 대한 작도의 기울기 값에서 초기의 값에 해당한다.

이 식에 따르면, 공동현상으로 인해 전달되는 이론적 에너지의 57.5%만이 반응 혼합물로 전달되고 나머지 42.5%는 장치 요인으로 전달되는 것으로 밝혀졌다(Doraiswamy and Hagenson, 1998)

3. 공동기포의 극한 환경

2002년 중수소화 아세톤(deuterated acetone)에서 일어나는 초음파 공동현상에서 중성자 방출(nuclear emission)을 탐지하였다는 주장이 제기되었다(Taleyarkhan et al., 2002). 핵융합 반응에 필요한 온도는 10^6-10^7 K인데 기포 붕괴로 인해 이와 비슷한 열을 발생한다는 것이다. 이러한 연구결과는 실험실 조건의 공동현상을 통해 인공적으로 태양을 만들 수 있다는 것을 의미한다. 그러나 재현 실험에 실패하여 저온 핵융합(cold fusion)의 실현 가능성에 대해서는 현재까지 논란이 지속되고 있다(Ritter, 2016).

일반적으로 공인되는 공동기포의 내폭은 국지적이고 급격한 고온(~3,000-6,000 K) 및 고압(~1,000 atm) 환경의 고 에너지장을 생성하며, 고압 및 고온의 환경은 100 m/s 이상의 국지적인 제트류(jet stream)를 형성한다(ICA, 2001). 한편, 공동기포의 내폭은 충격파(shock waves)를 수반하여 격렬한 전단효과(shearing effect)를 발생하고 상당한 량의 에너지를 유리하여 기체상 내부 및 기체상과 액체상의 계면에 위치하는 원자, 분자 그리고 라디칼(radicals)의 활성화를 통해 화학반응을 개시하고 촉

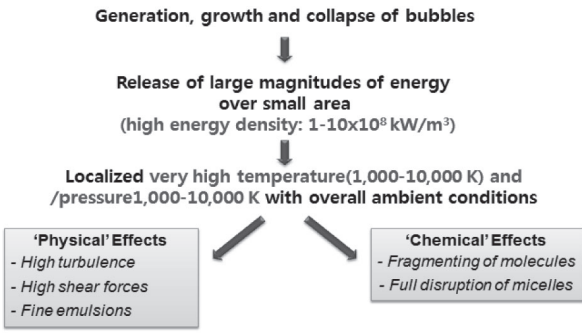

Fig. 3. Physico–chemical effects by cavitation (Svenson, 2011).

진한다(Fig. 3).

공동현상으로 생성되는 개별 공동기포는 각각 독립된 미소 반응기로 작용하며, 공동기포가 내폭하면서 발생하는 에너지는 액체의 물리화학적 성질을 급속히 변화시킨다. 이러한 열역학적 현상은 물질 전달 및 열 전달 프로세스를 개선함으로써 화학, 제약, 에너지, 식품 및 기타 산업에서 용액, 유화액, 분산액을 제조하는데 활용할 수 있다. 즉, 공동기포의 내폭 에너지를 활용하여 다양한 개별 성분들로 구성된 혼합 액체의 화학적 조성과 물리적 구조를 변화시킴으로써 액체의 균질성, 점성, 기타 물성을 개선하여 더욱 유용한 물질로 개질할 수 있으며 공정집적화(process intensification)가 가능해진다.

공동현상을 기반으로 하는 공정집적화의 장점은 반응시간 단축, 반응수율 향상, 기존 경로 대비 온화한 반응조건 수용(상온, 상압), 반응유도시간 단축, 반응경로 전환에 의한 선택성 증가, 반응촉매의 효율 개선 그리고 고반응성 라디칼 생성에 의한 화학반응의 개시 등이다(Gogate, 2008; Jadhav et al., 2017).

4. 공동기포의 발생원

공동현상은 다양한 방식 즉 수력, 초음파 및 레이저를 이용하여 유도할 수 있으며 스팀보다 온도가 낮은 액체에 스팀을 분사하여 발생할 수도 있다. Fig. 4에서와 같은 방식으로 발생하는 수력 공동현상과 초음파 공동현상은 매우 유사한 공동기포의 내폭 효과를 실현하며, 내폭에 필요한 최소의 압력 에너지는 아래의 식으로 각각 기술된다(Arrojo, 2008).

$$P_{min}(UC) = P_{ext} - \sqrt{I2c\rho} \quad \cdots\cdots(10)$$

$$P_{min}(HC) = P_{in} - \frac{1}{2}\rho(V_{max}^2 - V_{in}^2) - k \quad \cdots\cdots(11)$$

여기서 P_{min}(UC)와 P_{min}(HC)는 초음파 공동현상과 수력 공동현상에 필요한 각각의 최소 압력에너지, P_{ext}는 액체에 작용하는 외부 압력, I는 초음파 강도, c는 액체에서의 소리 속도 그리고 ρ는 액체의 밀도, P_{in}은 액체의 유입 압력, V_{max}는 액체의 최대 유속, V_{in}은 액체의 유입 유속 그리고 k는 압력손실이다. 따라서, 초음파 공동현상에서는 초음파 강도의 크기 그리고 수력 공동현상에서는 압력에너지의 크기가 각각의 공동기포 생성에 결정적인 영향을 미친다.

초음파(20 KHz)에 의해 생성되는 공동현상은 최적의 방식으로 유도되는 공동화라 할 수 없다. 이 방식의 단점은 에너지 밀도와 체류시간이 대량처리에 적합하지 않기 때문에 연속공정에 효과적으로 대응할 수 없다는 점이다. 예를 들면, 물에서 공동기포 생성을 유도하는 초음파 강도의 역치는 0.3 W/cm² 이상의 고 에너지를 필요로 한다(Gordon et al., 2016). 다른 단점으로, 초음파 공동현상은 방사원에서 거리가 멀수록 감쇄 효과가 발생하여 처리 효

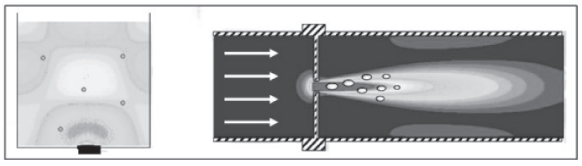

Fig. 4. Thermal gradient in pressure field of ultrasound cavitation and hydrodynamic cavitation (Pandit, 2018).

Table 1. Comparison of reaction yield between the conventional mixing and cavitational mixing (Gogate et al., 2006)

Technique	Time (minutes)	Yield (%)	Yield/kJ of energy (kg/kJ)
Acoustic	10	99	8.60×10^{-5}
Hydrodynamic	15	98	3.37×10^{-3}
Conventional			
– with agitation	180	98	2.27×10^{-5}
– under reflux	15	98	7.69×10^{-6}

율은 용기의 크기에 결정되어, 용기가 클수록 효율이 저하되는 단점을 갖는다. 뿐만 아니라, 액체의 개질 효과가 균일하지 못하며 초음파의 주파수와 간섭 패턴으로 인해 지나치게 높은 강도의 영향을 받는 특정 부위가 발생할 수 있다. 그러나 수력 공동화는 초음파 공동화에서와는 달리 특정한 크기의 용기 선정이 불필요하다. 각 혼합 방식에 의한 반응 수율의 비교를 Table 1에 나타냈다(Gogate et al., 2006).

현재로서는 산업공정의 에너지 비용이 급속도로 증가하고 있기 때문에 수익을 최대로 하기 위해서는 공정시간을 단축하고 에너지 소비를 절감하는 공정집적화가 어느 때보다 절실한 시기이다. 따라서, 최소의 공정시간과 공정비용으로 대상 액체의 대량처리를 실현할 수 있는 고효율 다단류 수력공동화 발생장치(flow-through hydrodynamic cavitation devices)의 필요성이 대두된다.

최근 들어 초음파 공동화 장치의 한계를 극복하기 위해 수력 공동화 장치에 대한 연구 개발이 급속도로 진행되고 있으며(Carpenter, 2016), 수력 공동현상을 기반으로 하는 반응장치가 개발되어 특허로 출원되고 있다(Gordon et al., 2010; 2016; 2018; Kozyuk et al., 2008; 2016; 2017).

IV. 나노리엑터(Nanoreactor)

1. 나노리엑터의 구조

수력 공동현상을 기반으로 하는 나노리엑터는 연쇄적으로 연결되는 공동 챔버 내부를 통과하는 액체에서 다중 공동현상을 발생하는 장치이다(Gordon et al., 2010). 다중 공동현상 발생장치 설계로 인해 복잡계 액체의 개질을 신속하게 수행할 수 있다. 고압 펌프를 이용하여 액체를 나노리엑터로 이송하는데, 펌프의 인입 압력과 첨가제 및 운전조건에 따라 공동기포의 생성 시간, 생성 위치 그리고 크기를 의도적으로 제어한다. 이를 통제 수력공동화(controlled hydrodynamic cavitation)라 한다.

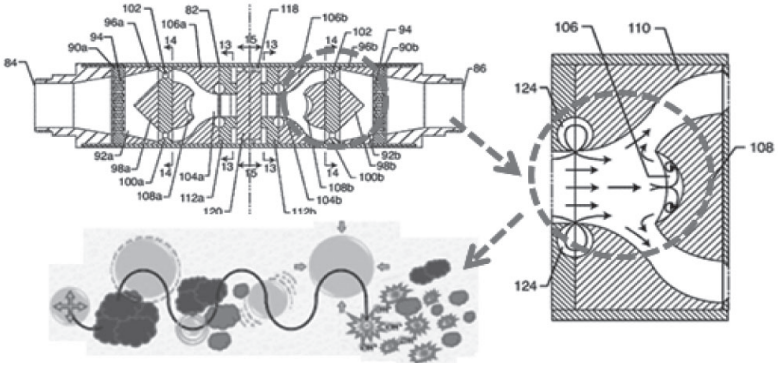

Fig. 5. Internal structure of Nanoreactor and cavitation inside the reactor (Gordon, 2010; Kim, 2014).

원유를 고압 펌프를 통해 장치로 공급하면 정교하게 설계된 장치 내부의 기하학적 다단 구조 즉, 복수개의 채널을 갖는 다중 제트노즐(multi-jet nozzle)의 맥압장(pulse pressure field)에서 액체의 공동현상이 발생하면서, 각 단계에서 극적인 유속 증가와 압력 감소가 실현된다. 생성된 기포는 각 단계의 축류부에서 확장 단면적을 갖는 atomizing cone 으로 유입되어 내폭함으로써 공동현상은 소멸된다(Gogate, 2011). 나노리엑터 내부에서 전개되는 일련의 공동현상을 Fig. 5에 도식으로 나타냈다.

2. 나노리엑터의 기능

나노리엑터의 내부에서 일어나는 물리화학적 현상에 관해서는 충분한 이해가 아직은 부족한 실정이지만, 여러 문헌과 특허를 통해 연구 성과, 총론 그리고 상세 기술이 활발하게 보고되고 공개되고 있다(Gogate, 2008; 2011; Kellens, 2012; Svenson, 2012; Hendrix, 2013; Kim, 2013; 2014; Aval, 2016). 현재까지 밝혀진 사실은 나노리엑터에서 수력 공동현상이 발생한다는 점이다.

과학적으로 설계된 기하학적 구조의 나노리엑터 내부에 형성된 고압장으로 원유를 가압 이송하면 연쇄 구조의 각 단계를 거치면서 극적인 압력 감소가 일어나 공동현상이 발생한다. 즉, 기름에 함유된 수분이 각 단계에서 기화되어 기포를 생성하고 기포가 재압축을 거치면서 붕괴되어 충격파가 형성된다. Shestakov et al.(2013)에 따르면, 충격파가 수분의 3차원적 수소결합 네트워크를 파괴하여 결합성 물분자(nH_2O)를 유리형 물분자($(H_2O)_n$)으로 전환하면서 수화열(Q = 25 kJ/mole)을 발생한다(Fig. 6). 또한, Fig. 7에서와 같이 비수화성 인지질에 약한 결합력으로 결합되어 있는 칼슘 혹은 마그네슘의 염 결합(salt linkage)을 물리적으로 깨뜨리고 염이 떨어져 나간 인지질을 유리형 수분이 shell 형태

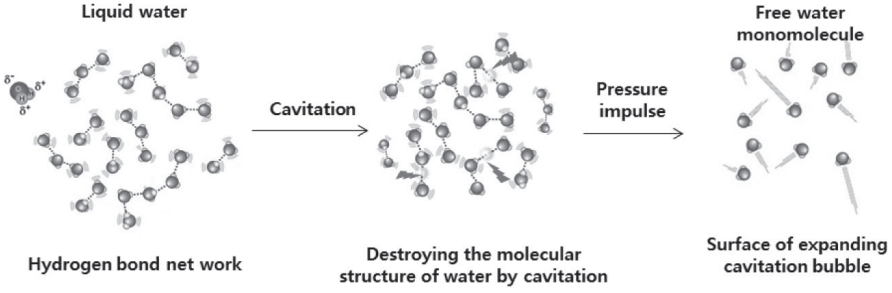

Fig. 6. Schematic representation of hydrogen–bonded network destruction due to cavitation effect.

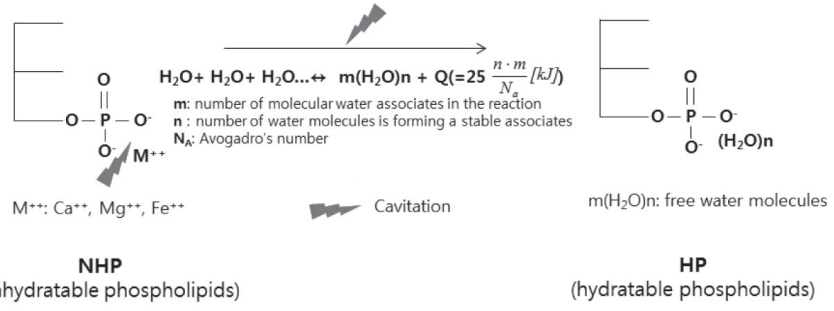

Fig. 7. Dissociation of metal ions from NHP and hydration with free water molecules by means of cavitation.

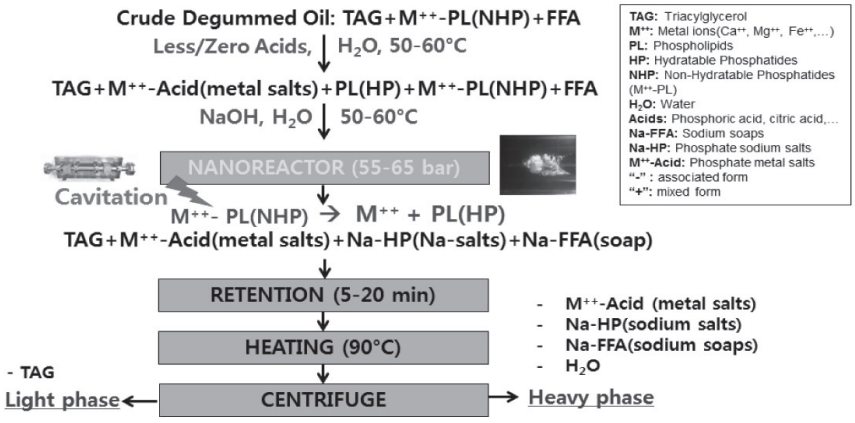

Fig. 8. Possible mechanism of action of Nanoreactor in Nanoneutralization (Kim, 2014).

로 둘러싸고 수화성 인지질로 전환시킴으로써 탈검 효율이 개선된다(Gordon et al., 2010; Ashokkumar et al., 2012; Krasulya et al., 2015). 나노리엑터를 채택한 나노탈산의 작용 메커니즘 가설을 Fig. 8에 도식으로 나타냈다.

한편, 나노리엑터의 반응속도론은 아래의 식으로 설명할 수 있다.

$$r = -dC_A/dt = k_{sl}a(C_A^* - C_A) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(12)$$

여기서 r 는 반응속도, k_{sl} 는 고-액 경막에 작용하는 난류의 영향을 받아 증가하는 물질전달계수, a 는 제트류에 의한 반응입자 간의 충돌로 인해 증가하는 반응계면 그리고 $(C_A^* - C_A)$는 기화로 인해 반응물의 농도가 높아지면서 증가하는 반응추력(농도 기울기)으로, 모두 공동현상으로 인해 양의 영향을 받는다(Thompson and Daraiswamy, 2000; Zimmerman et al., 2008).

V. 나노리엑터 부가 화학탈산: 나노탈산 (Nanoneutralization)

1. 나노탈산의 공정

나노탈산은 기존의 화학탈산공정에 나노리엑터를 부가 설치하여 운전 효율성을 높이기 위해 두 개의 컨트롤 루프(control loops)로 구성된다(De Gryet, 2012). 하나는 고압 펌프의 가변 구동부로, 공정에 매우 중요한 운전인자인 규정 차압을 유지하도록 펌프의 임펠라 회전속도를 조절한다. 다른 하나는 고압 펌프로 기름을 공급하는 써지 탱크(surge tank)의 레벨 트랜스미터(level transmitter)로, 반송 라인에 설치되어 있는 유량 조절밸브의 개폐를 통해 써지 탱크의 규정량을 유지하도록 한다. 기존의 전형적인 화학탈산공정에 나노리엑터를 부가한 나노탈산공정을 Fig. 9에 나타냈다.

종래의 산 처리에서 요구되는 공정온도인 80-90°C 대신 40-60°C에서도 운전이 가능하다. 나노리엑터 전단의 유체 압력을 100 barg까지 올릴 수 있으나 통상의 운전압력은 60-70 barg이며 토출 압력은 3-4 barg이다. 전형적인 나노탈산의 운전조건을 Table 2에 나타냈다.

2. 나노탈산의 운전 실례와 편익 평가

나노탈산이 화학첨가제 사용량을 획기적으로 절감할 수 있는 신기술로 입증되고 있다(Kellens, 2012; Kim, 2014)

Table 2. Typical process conditions of Nanoneutralization (Hendrix, 2013)

Operating parameter	Process condition
Temperature	45-75℃, Also cold processing (10℃) gives good result
Pressure	55-75 barg, No risk for emulsion formation (〉200 barg)
Maturation time	5-20 min, Longer maturation time not recommended
Energy consumption	2.5-4 kW/ton, Slightly higher than for Ultra High Shear Mixers (*Silverson*, *IKA*,...)

종래의 화학탈산에서는 비수화성 인지질과 결합하고 있는 금속이온인 칼슘 이온(Ca^{++})과 마그네슘 이온(Mg^{++})을 화학적으로 분리하기 위해 산(주로, 인산)을 첨가하는데, 나노탈산에서는 이러한 산 첨가는 거의 불필요해진다. 이로 인해 과량의 인산 혹은 구연산을 중화할 필요가 없어 유리지방산을 중화하는데 요구되는 가성소다 량을 당량 수준으로 낮출 수 있다. 과량의 가성소다 첨가를 배제함으로써 기름의 비누화(saponification)를 줄이고 원심분리기의 분리 효율을 개선할 수 있다. 원심분리기에서 경액과 중액 간의 분리선(separating line) 경계가 더욱 뚜렷해지고 경계층이 얇아져 원심분리기 운전이 훨씬 용이해지기 때문이다. 이로 인해 중성유가 비누분으로 손실되는 양을 줄이고 기름 수율을 높일 수 있다. 원심분리기의 분리효율이 높아지면 탈산유에 잔존하는 비누분이 감소하여 탈색(bleaching)에 앞서 실행하는 수세 단계(washing stage)에서 수세 차수를 줄이거나 우회할 수 있어 수세수 사용량과 폐수 발생량을 저감할 수 있다. 따라서, 수세를 대신하기 위해 첨가하는 실리케이트 하이드로젤(silicate hydrogel)의 사용량을 줄일 수 있다. Table 3에 나노탈산의 "less chemical & no water-wash" 중화 효과를 요약하여 기술하였다. 이러한 친환경적 편익효과로 인해 화학첨가제 사용이 줄어듦에 따라 약 59%의 온실가스 저감화에 따른 탄소 거래의 또 다른 경제적 혜택도 부가적으로 누릴 수 있다(Kim, 2014).

한편, 기존 화학탈산공정의 나노리엑터 채택이 수익 개선이라는 측면에서 추진되고 있으나 상위 개념의 중요성은 원유의 다양한 품질수준을 유연하게 대응할 수 있다는 점이다. 이로 인해 정제공정의 운전을 용이하게 수행할 수 있고 정제유의 품질을 일정하게 유지할 수 있다(Table 4). 특히, 현재 식품안전성과 관련한 이슈화의 대상인 식용유지 정제공

Table 3. Nanoneutralization explaining beneficial effects (Hendrix, 2013)

Benefits	Proven saving	Explanation
Less phosphoric acid	90% less	Nanoreactor destroys typical PL structure. As a result, nonhydratable PL become more hydratable with nearly no acid.
Less caustic soda	Min. 30% less	Less caustic required for neutralization of phosphoric acid. Less excess caustic for FFA neutralization due to better mixing effect
No water wash Less silica	Min. 50% less silica	Better phase separation because of less salts/soaps(less acid and caustic) gives lower soap content in once-refined oil(after first centrifuge).
Increased oil yield	0.2-0.4%	Less excess caustic gives less oil saponification and less neutral oil entrainment in soapstock. Refining losses: (FFA+PL+MIU) x 1.35

PL: phospholipids; FFA: free fatty acids; MIU: moisture impurities and unsaponifiable

Table 4. An industrial data of Nanoneutralization of soybean oil (De Greyt, 2011)

Feedstock	Water–degummed soybean oil (120–170 ppm P; 0.45–0.55 FFA)	
	Nanoneutralization	Classic caustic refining
Process parameters		
- Phosphoric acid (ppm)	0-100	850-900
- NaOH (% 16.6° Be)	0.7	1.2
- Pressure (barg)	65	Low
- Temperature (℃)	50	70-80
Refined oil quality		
- Phosphorus content (ppm)	1-3	6-8
- Ca^{++} & Mg^{++} (ppm)	〈 1	〈 3
- FFA (%)	〈 0.03	〈 0.05
- Soaps (ppm)	〈 100	200-300
- Trans Fatty acids (%)	0.53	0.57
- Color (R-5 1/4")	1.2	1.2
- Tocopherols (ppm)	815	792
- OSI (hr at 97.8℃)	15.5	15.7

OSI: Oxidative Stability Index

정 중 고온가열 과정에서 생성되는 공정오염물질인 3-MCPD esters와 GE 를 저감할 수 있다는 연구 결과가 최근에 보고되어 더욱 관심의 대상이 되고 있다(Ramli et al., 2011).

VI. 향후 전망

정제공정의 비용 절감과 더불어 식용유지의 안전성을 확보하려는 식용유지 제조업체들이 종래 정제기술의 안전성을 개선하고 더 나아가 새로운 정제기술을 개발하려는 시도가 다양한 경로를 통해 진행되고 있다.

이러한 가운데 나노탈산에서 얻어진 효과가 기대 이상으로 실현됨에 따라 현재 활용분야 확대를 위한 노력의 일환으로 Fig. 10에서와 같은 다양한 유지공정에서의 적용 가능성에 대한 심층적 연구가

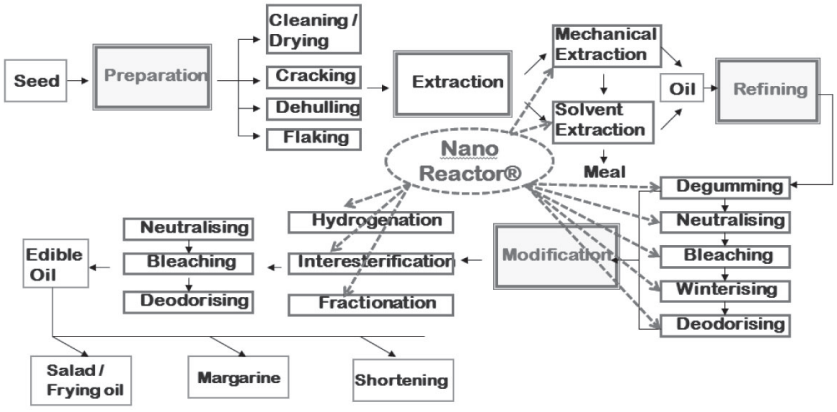

Fig. 10. Potential applications of Nanoreactor in oil processing (Kim, 2014).

진행되고 있어 나노탈산과 같은 편익을 기대하고 있다(Kim, 2010; 2014). 더 나아가서, 혁신적인 신 개념의 통제 공동현상에 관한 연구자들의 연구개발 성과의 축적에 기초하여 이를 채택하는 신기술에 대한 이해가 한층 더해짐에 따라 유지산업뿐 아니라 식품산업, 화학산업, 환경산업 등의 산업 전반에 걸쳐 공정의 표준이 될 가능성이 매우 높아지고 있다.

새로운 과학의 발전과 도구의 개발은 항상 초기에는 예견할 수 없었던 새로운 기술적 혁신을 유도하곤 한다. 현재, 유지산업을 포함한 식품산업은 전환점에 서 있으며 나노기술이라는 새로운 과학적 도구를 이용하여 비약적인 기술 발전을 이룩함으로써 더 높게 도약할 수 있는 기회를 얻을 수 있게 될 것으로 기대한다.

참고문헌

Ashokkumar M, Olga Krasulya O, Shestakov S, Rink R. A new look at cavitation and the applications of its liquid-phase effects in the processing of food and fuel. Appl. Phys. Res. 4: 19-29 (2012)

Arrojo, Benito Y. A theoretical study of hydrodynamic cavitation. Ultrason. Sonochem. 15: 203-211 (2008)

Aval MZ, Akbarian M, Hosseinpour, A. Nanocavitation: A novel technology in food science to improve edible oil, nanoemulsion, dairy production and water treatment: a review. Indian J. Fundamental Appl. Life Sci. 6: 651-656 (2016)

Balicer Z, Leibovitz, Ruckenstein C. Physical (steam) refining-advantages and limits for soft oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 86: S1 (1983)

Brennen CE. Cavitation and bubble dynamics. Oxford university press, 1995.

Carpenter J, Badve M, George SRS, Saharan VK, Pandit AB. Hydrodynamic cavitation: an emerging technology for the intensification of various chemical and physical processes in a chemical process industry. Rev. Chem. Eng. 33: 1-36 (2016)

Cimolik J, Pokorny J. Physical refining of edible oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102: 472-486 (2000)

De Greyt W, Kellens M, Kemper T, Willits J. Use of Nanoreactor in edible oil processing. 102nd AOCS (American Oil Chemists' Society) annual meeting, Cincinnati, OH (2011)

De Greyt W. Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 114: 1126-1139 (2012)

De Greyt W, Kellens M. Enzymatic oil refining: the solution to quality and profitability. World Congress on oils & fats and 31st ISF lectureship series. 16th Latin American Congress on fats and oil. Rosario Argentina (2015)

Dijkstra AJ, Segers JC. Production and refining of oils and fats. pp.143-262: The lipid handbook. Gunstone FD, Harwood JL, Dijkstra AJ 3rd edition CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA (2007)

Doraiswamy LK, Hagenson LC. Comparison of the effects of ultrasound and mechanical agitation on a reacting solid-liquid system. Chem. Eng. Sci. 53: 131-148 (1998)

ESFA. Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1, 2-diol(3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment. EFSA J. 11: 3381 (2013)

Espinosa L. Mitigating 3-MCPD- and glycidyl esters at the refineries. 17th AOCS Latin American Congress, Cancun, Mexico (2017)

Farr WE. Physical refining of vegetable oils. in: Green vegetable oil processing. revised first edition. Farr WE and Proctor A. AOCS Press, Urbana, IL, USA (2012)

Franc JP. Physics and control of cavitation. pp. 2-1-2-36: Design and analysis of high speed pumps (2006).

Gogate PR, Tayal RK, Pandit AB. Cavitation: a technology on the horizon. Curr. Sci. 91: (2006)

Gogate PR, Cavitational reactors for process intensification of chemical processing applications: a critical review. Chem. Eng. Processing 47: 515-527 (2008)

Gogate PR. Hydrodynamic cavitation for food and water processing. Food Bioprocess Technol. 4:996-1011 (2011)

Gordon R. Gorodnitsky I, Grichko V. Method for cavitation-assisted refining, degumming and dewaxing of oil and fats. US Patent 9481853 B2 (2008)

Gordon R, Gorodnitsky I, Promtov M. Cavitation generator. US patent 7,762,175 (2010)

Gordon R, Gorodnitsky I, Grichko V. Flow-through cavitation-assisted rapid modification of beverage fluids. US Patent 9,474,301 B2 (2016)

Hagenson LC. Sonochemical reactions: Mass transfer and kinetic studies of a solid-liquid system. Ph. D thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, USA (1997)

Hendrix WB. Nanoneutralization-step change in edible oil processing through chemical economy and yield improvement. Texas A & M short course. Vegetable oil processing and products of vegetable oils (2013)

ICA(International Commission for Acoustics). SONOLUMINESCENCE. Proceeding in Rome (2001)

Jadhav AJ, Patil PR, Holkar CR, Pinjari DV, Pandit AB. Process intensification for turnaround of chemical industry. Chem. Ind. Diges: 53-61 (2017)

Kellens M. Nanocavitation: a proven new concept. OFI August/September (2012)

Kellens M, De Greyt W. 3-MCPD and GE: a new challenge. OFI September/October (2016)

Kim JI. Potential applications of sonoprocessing for process intensification of fat modification technologies in edible oil industry: oral presentation with PPT. KoSFost(Korean Society of Food Science and Technology) 77 annual international symposium, Incheon, Songdo (2010)

Kim JI. Verification of cost and chemical-saving efficiency by pilot-scale Nano-neutralization for crude soybean oil refining. KOTA(Korean Oil Technologists' Association) Circ. Lett. January (2013)

Kim JI. Nanoneutralization in practical application: an eco-innovative tool based on hydrodynamic cavitation in vegetable oil refining process: Spring symposium. Seoul National University. Korean Soc. Food Eng (2014)

Kozyuk OV. Device and method for generating micro bubbles in a liquid using hydrodynamic cavitation. US patent 7,338,551 B2 (2008)

Kozyuk OV and Reimers P. Method for reducing neutral oil losses during neutralization step. US Patent 976279 (2016)

Kozyuk OV and Reimers P. Method for degumming vegetable oil. US Patent 9845442 (2017)

Krasulya O, Kochubei-Lytvynenko O, Bogush V, Tihomirova N. Technological properties of sonochemical treated reconstituted milk. Adv. Dairy Res. 3:1 (2015)

Lecocq N. 3-MCPD ester and glycidyl ester-mitigation strategies during the production of vegetable oils and fats. BLL_FEI_OVID Berline (2014)

Pandit AB. Hydrodynamic Cavitation: for water treatment. Institute of chemical technology university of Mumbai India. available from: http://www.nio.org/userfiles/file/events/s3-06.pdf. accessed in May (2018)

Ramli MR. Siew WL, Ibrahim NA, Hussein R, Kuntom A, Razak RAA, Nesaretnam K. Effects of Degumming and Bleaching on 3-MCPD Esters Formation During Physical Refining. J. Am. Oil Chem. Soc. (2011)

Ritter SK. Cold fusion died 25 years ago, but the research lives on. Cover story of chemical & engineering News.94: 34-39 (2016)

Shestakov S, Krasulya O, Krasulya B, Rink R. Study of processes and equipment of the modern food and medicaments sonochemistry. J. Eng(IOSRJEN). 3: 61-67 (2013)

Skousen P. Valve Handbook McGraw Hill (2004)

Svenson E. Nano Nutralization™. 14th AOCS Latin American Congress (2011)

Svenson E, Willits J. Nanoneutralization. pp. 157-168. In: Farr WE, Proctor A. (Eds.), Green vegetable oil processing, AOCS Press, Urbana, IL, USA (2012)

Taleyarkhan RP, West CD, Cho JS, Lahey Jr. RT, Nigmatulin RI, Block RC. Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitation. Science 295: 1868-1873 (2002)

Thompson LH, Doraiswamy LK, The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system, Chem. Eng. Sci. 55: 3085-3090 (2000)

Zimmerman WB, Tesar V, Butler S, Bandulasena H. Microbubble Generation: Recent patents on engineering 2(1) (2008)