

분리막을 이용한 쌀뜨물내 유효성분의 회수

정 건 용[†] · 박 성 희*

서울산업대학교 화학공학과 · *주식회사 라이스텍
(2002년 6월 18일 접수, 2002년 8월 27일 채택)

Recovery of Useful Components from Rice-washing Water Using Membranes

Kun Yong Chung[†] and Sung Hee Park*

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology Seoul, Nowon 139-743, Korea

*Ricotech Co. Ltd. Baekhyon-Dong, Bundang-Ku, Seongnam-Si, Kyonggi-Do 463-420, Korea

(Received June 18, 2002, Accepted August 27, 2002)

요 약 : 씻어나온 쌀(무세미) 생산과정 중 발생하는 쌀뜨물 중 함유된 유효성분, 특히 단백질 회수를 위한 분리막 공정에 관하여 검토하였다. 먼저 dead-end형 Amicon 여과셀을 이용하여 단백질 농축에 적절한 분리막을 선정하였으며 이를 토대로 중공사형 한외여과 모듈 또는 가정용 정수기에 사용되는 나린형 나노여과 및 역삼투 모듈을 이용한 투과실험을 행하였다. 그 결과, 분획분자량이 10,000 dalton인 한외여과막은 쌀뜨물내 유효성분 내지는 단백질을 농축하기에 적절하지 않았다. 그러나 역삼투 또는 나노여과 모듈에 9% 가량의 단백질이 함유된 원료용액을 250%까지 농축할 경우, 역삼투 모듈 농축액중에 단백질의 농도는 22%로서 약 2.4배가 농축되었으며 나노여과 모듈의 경우는 약 2배까지 단백질을 농축할 수 있었다.

Abstract : Membrane process was investigated to recover useful components, such as protein from rice-washing water generated in the production of the washed-rice. The filtration experiments were carried out using not only a dead-end Amicon cell to determine suitable membranes but also a hollow fiber ultrafiltration, spiral wound nanofiltration and reverse osmosis modules for home water purification. Ultrafiltration module(molecular weight cut-off = 10,000 dalton) was not suitable for recovery of useful components or protein in the rice-washing water, but nanofiltration and reverse osmosis modules showed a good performance. In the case of 250% concentration of the rice-washing water contained about 9% protein, the proteins in concentrates of nanofiltration and reverse osmosis were 18% and 22%, which were about 2 and 2.4 times higher protein concentrations than those of feed, respectively.

Keywords : rice-washing water, nanofiltration, reverse osmosis, protein recovery, dead-end cell

1. 서 론

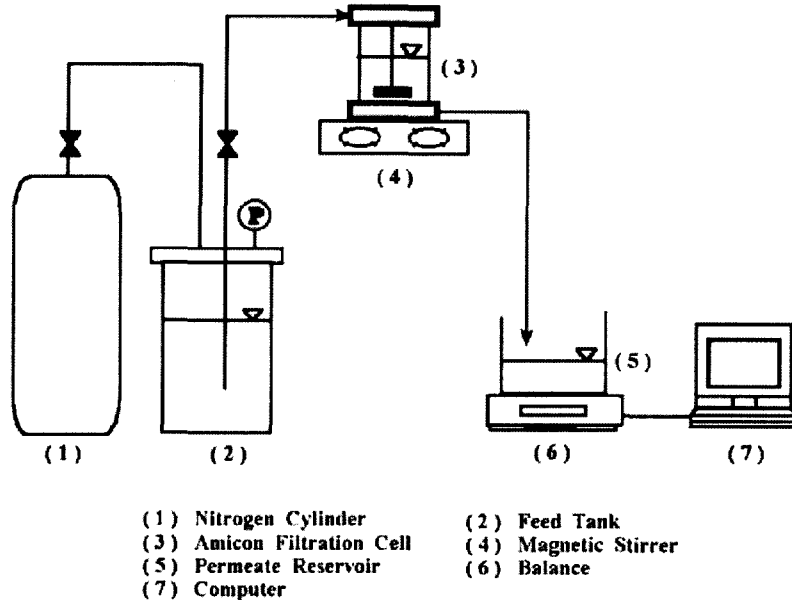
최근 특수 기능성 물질의 수요 증대와 환경 처리

의 필요성이 급증함에 따라서 실험실적 규모로부터 대규모 공정에 이르기까지 막분리 공정이 폭넓게 응용되고 있다. 더욱이 우리의 생활수준이 향상되면서 쌀 소비패턴이 주식개념에서 점차 건강식으로 변화하는 과정에서 각종 기능성 쌀이 시판되고 있다[1].

[†]주저자(e-mail : kychung@snut.ac.kr)

Table 1. Composition of the Typical Rice-Washing Water

	Carbohydrate	Protein	Fat	Dietary Fiber	Inorganics
Contents(%)	50	18	14	8	4

**Fig. 1.** Schematic flow diagram of a dead-end filtration system.

그 중 쌀의 저장과 맛에 악영향을 미치는 백미의 최외곽층인 호분층을 세척과 살균력이 우수한 알칼리이온수로 세척하고 15% 내외의 수분을 유지되도록 건조시킨 씻어나온쌀이 시판되고 있다. 또한 일본 역시 지난 10여년 전부터 무세미가 도입되어 현재는 전체 쌀 소비량의 6%를 차지하고 있으며 계속적으로 그 수요가 증가하고 있는 실정이다. 국내의 쌀 소비량을 기준으로 쌀을 씻는데 사용되는 물은 연간 8,500만톤 가량이며 일반미를 처음 씻었을 때 쌀뜨물의 오염도는 생물학적 산소요구량이 6300 ppm에 이르고[2] 이를 처리하는데 약 200억원이 소비되는 것으로 추정된다[3]. 이상의 씻어나온쌀 공정에서 발생하는 쌀뜨물은 발효액비를 비롯하여 사료, 화장품 및 기초 의약품의 원료등으로 재활용이 가능하다. 본 연구의 목적은 쌀뜨물의 재활용 분야를 확대하기 위하여 분리막 공정으로 무세미 공정에서 발생한 쌀뜨물로부터 고부가 가치의 유효 성분을 경제적으로 회수하는 데 있다. 쌀뜨물중에는 수십 종류의 인체에 유익한 성분이 존재하지만 대략적으로 구분하면 Table 1에 나타난 바와 같이 절반가량이 탄수화물이

며 단백질과 지방 그리고 식이섬유등으로 이루어져 있다[4]. 그 중 부가가치가 높은 단백질 성분을 농축/회수할 수 있는 적절한 분리막 공정에 대하여 집중적으로 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

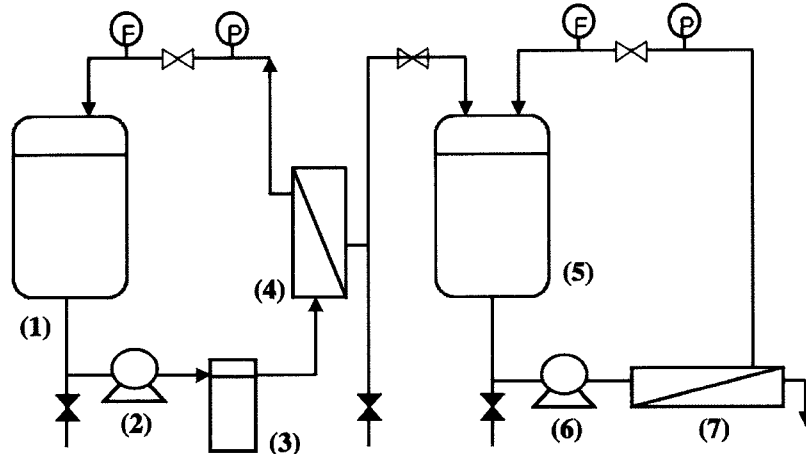
쌀뜨물내 함유된 유효성분 회수를 위한 적절한 분리막을 선정하기 위하여 실험실적 규모의 dead-end형 여과시스템과 연속공정의 bench-scale 시스템을 사용하였다.

2.1. Dead-end 시스템

최고 75 psi (5.3기압)까지 가압할 수 있는 dead-end형 분리막 시스템으로 50 mL 시료를 넣을 수 있는 Amicon cell(Model No 8050)을 사용하였으며 분리막의 유효 단면적은 13.4 cm²이었다. 본 시스템의 개략도는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며 실험방법을 요약하면 다음과 같다. 질소가스 실린더(1)를 사용하여 원료용액(2)은 가압되고 부피가 50 mL인 dead-end형

Table 2. Membrane Sheets for Dead-end System

	Makers	Materials	Remarks
YMI	Amicon	Regenerated cellulose	1,000 dalton MWCO
TL	Saehan	Polyamide	Tap Water Purpose (Low Pressure)
BL	Saehan	Polyamide	Blackish Water Purpose (Low Pressure)
RO	Saehan	Polyamide	Sea Water Purpose (High Pressure)



- (1) Feed Tank - 1
- (2) Low Pressure Pump
- (3) Cartridge Filter
- (4) Ultrafiltration Module
- (5) Feed Tank - 2
- (6) High Pressure Pump
- (7) Reverse Osmosis / Nanofiltration Module

Fig. 2. Schematic flow diagram of a bench-scale continuous filtration system.

Amicon 여과셀(3)로 이송된다. Amicon 셀내에 magnetic stirrer와 교반기(4)를 이용하여 원료 용액을 원활히 혼합할 수 있다. 분리막을 투과한 용액은 전자저울(6) 위에 올려진 비이커(5)로 수집되며 수초 간격으로 측정된 투과용액의 무게를 컴퓨터(7)로 전송 기록할 수 있다. 또한 본 실험에서 사용한 분리막은 Table 2에 요약한 바와 같이 역삼투막과 분획분자량이 1,000 dalton에 이르는 한외여과막을 사용하였다.

2.2. Bench-scale 시스템

본 시스템은 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 먼저 전처리 여과(3)와 capillary 형 한외여과모듈(4)로서 전처리할 수 있으며 투과액은 중간 저장조(5)에 수집된다. 계속하여 투과액을 고압펌프(6)로 가압하여 가정용 정수기에 사용할 수 있는 역삼투 내지는 나노

여과 나권형모듈(7)로서 찹뜨물로부터 유효성분을 선택적으로 분리할 수 있다. 또한 본 실험에서 사용한 모듈은 SK케미칼사에서 제작한 분획분자량이 10,000 dalton인 중공사형 한외여과모듈(SKU10-106)과 (주)세한의 가정용 정수기에 사용하는 나권형 역삼투모듈(RE1812-60GPD) 및 나노여과모듈(NE1812)이었다.

2.3. 분석방법

찹뜨물내 단백질 함량은 semimicro Kjeldahl법(Kjeltec 1030 Auto analyzer, Tecator, Sweden)으로 측정하였으며 단백질 환산계수는 5.95로 하였다[5]. 또한 원료, 투과액 및 농축액의 전도도 또는 총용해고형분(TDS, Total Dissolved Solids)을 Orion 사(Model 150, U.S.A.)의 conductivity meter로 측정하였다.

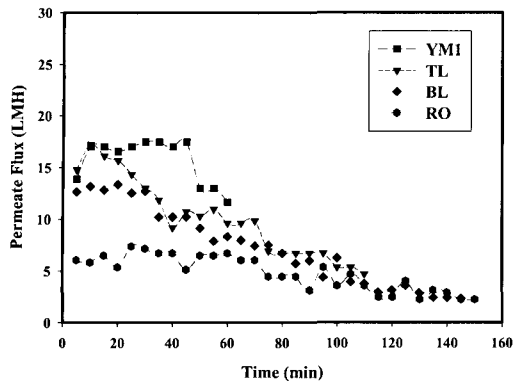


Fig. 3. Permeation fluxes for various membranes with respect to time.

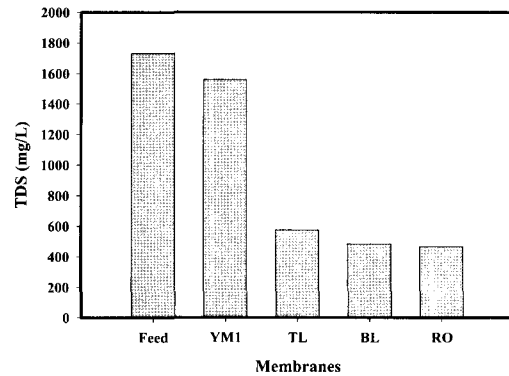


Fig. 4. Total dissolved solid(TDS) for feed and membrane permeates.

3. 결과 및 토의

3.1. Dead-end 시스템 실험

무세미 공정중 발생한 찻뜨물은 1차 침전조에서 침전시킨 후 2차 중 상등액은 역삼투(RO) 시스템으로 농축하여 1차 침전조로 회수하며 투과수는 방류 기준에 의거하여 공장 외부로 방류하고 있다. 따라서 본 실험에서는 이상의 RO 농축수 50 mL를 시료로 채취하여 Amicon Cell 시스템으로 4 bar, 300 rpm에서 30 mL의 투과액을 얻을 때까지 실험하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

투과유속

YMI, TL, BL 및 RO막의 시간에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 투과유속은 시간이 흐름에 따라서 감소하였으며 투과시작 1시간 후 투과유속은 분리막 세공크기가 큰 YMI가 가장 높았고 TL, BL 그리고 RO 막순이었다. 그러나 2시간 이상 경과후 BL과 RO막의 투과유속은 비슷하게 나타났다.

배제물

원료 및 투과액의 TDS를 Fig. 4에 나타내었다. 세공크기가 큰 YMI막의 투과액 TDS는 1710 mg/L로 원료용액 1730 mg/L와 거의 비슷하였으며 TL, BL 및 RO막의 TDS는 각각 574, 484 그리고 466 mg/L로서 원료용액 대비 33, 28, 27%이었다. 또한 semimicro Kjeldahl법으로 단백질 함량을 측정하였다. 원료 용액 중에는 5.5%의 단백질이 함유되어 있었으나 YMI 농축액중 단백질의 농도는 10.0%, 투과액 중에는 1.6%로서 약 2배가 농축되었음이 확인되었으며 TL, 및

BL막의 농축액중 단백질 농도는 각각 8.7 및 9.8%이었다. 분리막 세공이 큰 YMI막의 농축액중 단백질 함량이 TL 또는 BL막 농축액중 단백질 함량보다 오히려 약 1% 가량 높게 특이한 현상을 나타내었다. 그러나 찻뜨물중 단백질 농축에 적절한 분리막을 선별하기 위한 이상의 실험으로부터 단백질 농축을 위한 분리막으로는 분획 분자량이 1,000이하인 한외여과 내지는 이보다 세공크기가 작은 분리막임을 확인할 수 있었다. 따라서 계속하여 보다 경제적으로 단백질을 농축할 수 있는 가능성을 확인하기 위하여 연속식 bench-scale 실험을 실시하였다.

3.2. Bench-scale 시스템 실험

원료용액은 dead-end 실험과 마찬가지로 무세미 공정에서 발생한 RO 농축수를 분획분자량이 10만 dalton인 중공사형 한외여과막으로 전처리한 후 원료용액으로 사용하였다.

(I) UF 중공사모듈

투과유속

분획분자량이 10,000 dalton인 중공사형 한외여과막으로 원료용액 16 L를 2 bar에서 4 L까지 400%를 농축시킬 경우 시간에 따른 투과유속을 Fig. 5에 나타내었다. 초기에는 급격하게 투과유속이 감소하였으나 10분 이후에는 점진적으로 투과유속이 감소하였으며 400% 농축시 약 150 L/m²-hr (LMH)로 초기 투과유속의 58%에 해당된다.

배제물

원료용액의 TDS는 1440 mg/L이었으며 130, 200,

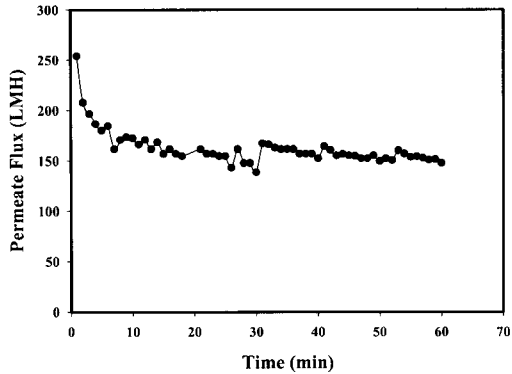


Fig. 5 Permeation fluxes for ultrafiltration(SK-UF10-106) during concentration.

400% 농축시 투과액의 TDS는 1350 ± 10 mg/L으로 충고형물질이 10% 미만으로 제거되었다. 또한 원료 중에 단백질 함량은 9%이었으나 농축수에는 11 내지 15% 그리고 투과수에는 4 내지 5%로서 본 실험에 사용한 한외여과막은 deadend 시스템에서 예상하였던 바와 같이 단백질 농축에 크게 효과적이지 못하였다.

(2) 나노여과막

투과유속

나권형 나노여과막으로 전처리한 쌀뜨물을 7 bar에서 250%까지 농축할 경우, 시간에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 약 1시간 동안 농축 투과실험하였으며 250% 농축시 투과유속은 22 LMH로서 초기 투과유속의 74%에 해당된다.

배제율

이상의 투과 실험 중의 125%, 167% 및 250% 농축시 TDS를 Table 3에 요약하였다. 투과액의 TDS는 농

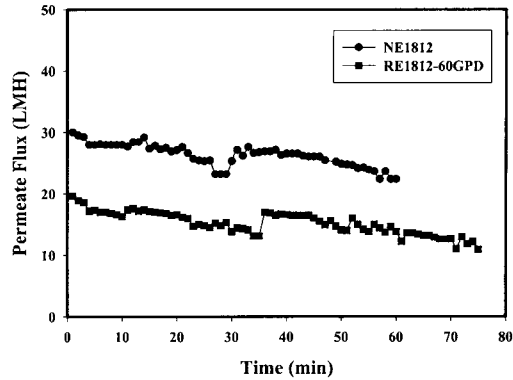


Fig. 6. Permeation fluxes for nanofiltration(NE1812) and reverse osmosis(RE1812-60GPD) during concentration.

축이 진행되면서 높아졌으나 원료용액 대비 43% 미만이었다. 또한 원료 중 단백질의 함량은 9%이고 농축수에는 18%, 투과수에는 2% 미만이었다.

(3) 역삼투막 모듈

투과유속

나권형 TL막으로 쌀뜨물을 7 bar에서 농축할 경우, 시간에 따른 투과유속의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 투과유속은 20 LMH 이었으나 250% 농축시 투과유속은 초기의 56%이었으며 이는 나노여과 투과유속보다 50 내지 100% 정도 낮은 것이다.

배제율

이상의 투과 실험 중의 125%, 167% 및 250% 농축시 TDS는 Table 3에서와 같이 농축이 진행되면서 투과액의 TDS는 높아졌으나 원료용액 대비 22% 미만이었다. 또한 원료 중 단백질 함량은 9%, 농축수에는 14 내지 22% 그리고 투과수에는 1% 정도로서 단

Table 3. TDS of Feed, Permeate and Concentrate for RO and NF

		NF-TDS (mg/L)	RO-TDS (mg/L)
Feed (10L)		1440	1440
8 L (125% Concentrate)	Concentrate	1610	1770
	Permeate	567	239
6 L (167% Concentrate)	Concentrate	2000	2260
	Permeate	581	253
4 L(250% Concentrate)	Concentrate	2770	3240
	Permeate	617	316

백질 농축에 매우 효과적이었다.

감 사

이 논문은 2001년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄 사업연구비(01-서울산업-2)에 의하여 연구되었습니다.

4. 결 론

쌀뜨물내에 함유된 단백질등의 유효성분을 분리막 공정으로 농축, 회수하는 방법에 대하여 검토하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다. 분획 분자량이 10,000 dalton인 증공사형 한외여과 모듈은 단백질 농축등에 적절하지 못하였다. 역삼투막을 이용하여 쌀뜨물을 250%까지 농축할 경우, 원료용액중에 단백질을 90% 이상까지 농축 가능하지만 투과유속이 상대적으로 작아 많은 장치비가 요구된다. 반면에 나노여과막으로 원료용액을 250%까지 농축할 경우, 약 80%의 단백질을 회수할 수 있지만 투과유속이 역삼투막의 경우보다 50% 이상 높으므로 장치비의 절감이 예상된다. 따라서 쌀뜨물로부터 단백질을 포함한 유효성분을 회수하는 분리막 공정 설계는 이상의 기초 실험자료를 토대로 현실적인 경제성 검토가 요구된다.

참 고 문 헌

1. 라이스텍 Bulletin, 2000.
2. 한겨레, 2002년 5월23일.
3. 한국경제, 2000년 12월12일.
4. 라이스텍 분석자료.
5. R. B. Bradstreet, "The Kjeldahl Methods for Organic Nitrogen", Academic Press, NY, NY (1965).