

전기투석에 의한 초산의 이동특성 연구

최 동 민 · † 구 윤 모
인하대학교 공과대학 생물공학과

Studies on the Transport of Acetic Acid by Electrodialysis

Dong-Min Choi, and Yoon-Mo Koo[†]

Department of Biological Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

ABSTRACT

Electrodialysis of acetic acid was studied to find out the trend of the transport of organic acids through ultrafiltration and ion exchange membranes. The net transport rate of acetic acid was determined from the electro-migration velocity relative to the electro-osmotic flow rate through the membrane. Electro-osmosis flows through ultrafiltration membranes were from the anodic side to the cathodic side in the presence of electric field. The surface of ultrafiltration membrane was measured by the electro-osmotic flow to be charged negatively. Different transport behaviors of acetic acid were found with the ultrafiltration membranes of different materials. In general, regenerated cellulose membranes(YM series) were more effective than polysulfone membranes(PM series) for the transport of acetic acid. The transport of acetic acid was affected by electric strength, distance between the electrodes, surface area of electrode, temperature, and pore size of membrane. The transport rate through the ion exchange membrane was 1.5 to 3 times of those through the ultrafiltration membranes at the constant current of 150 mA in the experimental ranges. The transport rate of acetic acid through the ion exchange membrane increased by 10% with a pulse electric field of 10 sec/hr.

서 론

근래에 들어 생물공학기술, 특히 미생물을 이용한 발효공정에 의한 유기물질들의 생산이 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 유기물의 생산에 있어 목적하는 생산물이나 부산물에 의한 생산성 저하는 실제 제품생산에 있어서 당면하게 되는 문제점 중의 하나이다. 근래 대두되고 있는 환경문제, 특히 폐기가스로 인한 대기오염의 주 원인인 CO/CO₂를 기질로 하는 혐기성 발효에 의해 생성되는 유기산, 특히 일정

농도 이상의 아세트산은 균의 성장에 많은 영향을 미치고 있는 것으로 보고되고 있다(1). 따라서 이러한 유기산들의 선택적 분리 및 회수는 발효공정의 생산성 증대라는 측면에 있어 매우 중요하다고 볼 수 있다.

효과적인 분리정제기술은 생산공정을 단순화시켜 생산단가를 낮추는 효과를 가져온다. 이러한 분리기술의 하나로 직류전기장을 응용한 전기투석은 분리물질의 불활성화 방지, mild condition 하에서의 분리수행에 의한 연속 운전 가능성, 적은 에너지 비용 등의 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다(2,

† Corresponding Author

3). 기존의 전기투석의 경우 주로 탈염 등 부적합한 용질의 제거에 사용되어 왔으나 근래에 들어 화학적, 기계적, 물리적으로 개선된 새로운 이온교환막의 개발에 의해 식품, 제약, 화학공업 등에 그 응용이 증대되고 있다.

대부분의 전기장 강화 기술(electric field-enhanced technologies)은 electrokinetics 현상에 근거하며, 이는 인위적인 potential 구배의 결과로 유발되는 고-액체면에서의 액상의 흐름 또는 전하를 띤 물질의 상대적인 정지유체(stationary fluid)를 통한 이동으로 정의 된다. 유기산이나 단백질들은 적절한 조건의 수용액 중에서 각각 전하를 띤 이온 상태로 존재하므로 적절한 전기장의 형성으로 이들 유기산과 단백질의 이동속도를 증대시킬 수 있다 (4). 사용하는 막의 pore size가 유기산 분자에 비해 충분히 크다면 일반적인 막분리에서의 sieving 효과는 무시할 수 있으며, 이러한 경우 다음 관계식에 의하여 전기적 이동속도(electro-migration velocity)는 전기장의 세기에 의한 전기적 이동도(electro-mobility)에 의해 결정된다.

$$J_T = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) + \mu_E E \quad (1)$$

(J_T : total mass flux, L_p : hydraulic permeability, ΔP : pressure drop, E : electric field strength, $\Delta \pi$: osmotic pressure drop, μ_E : electro-mobility, σ : reflection coefficient)

$$\mu_E = \frac{V_{E0}}{EA} = \frac{J_E}{E} \quad (2)$$

(V_{E0} : volumetric flow rate, J_E : mass flux by electric field)

이때, ΔP 와 $\Delta \pi$ 가 충분히 작다면 전체 flux는 전기장에 의한 flux에 지배된다. 따라서 윗 식 (1)과 (2)는 다음과 같이 표현된다.

$$J_T = J_E = \mu_E E \quad (3)$$

일반적인 전기투석은 이온교환막을 이용한 desalting, demineralization 등 저분자물질의 분리에 주로 이용되어왔다. 본 연구에서는 기존의 hydrostatic pressure를 driving force로 하는 한외여과기술에 전기장을 적용함으로써 얻어지는 아세트산의 분리효율의 증대 및 유기산에의 응용범위 확대측면에서 실험적 연구를 수행하였고, 이를 이온교환막과 비교하였다. 한외여과막과 이온교환막을 통과하는 아세트산

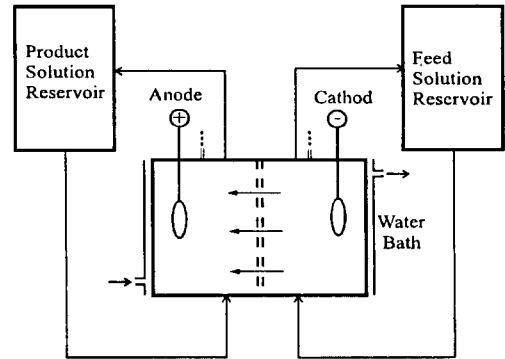


Fig. 1. Schematic diagram of experimental device for electro dialysis. Arrows represent the transport direction of acetic acid in the presence of electric field.

이온의 이동현상을 비교, 관찰하여 전기투석의 유기산 회수공정에의 적용 가능성을 살펴보았다. 또한 펄스전기장 형성이 이온교환막에서의 이온이동에 미치는 영향도 검토하였다.

재료 및 방법

전기투석 장치

실험에 사용된 전기투석장치를 Fig. 1에 나타내었다. 전극은 양쪽 극 모두 백금선을 사용하였으며, 각 전극 chamber 용액은 peristaltic pump를 사용하여 reservoir와 연결하여 순환시켰다. 유입, 유출관들은 각기 chamber의 하부와 상부에 설치하여 chamber 내에서 발생하는 가스의 효율적인 제거와 교반이 이루어지도록 하였다. Cathodic chamber에는 모액으로 아세트산(초기농도 0.1 v/v %)과 NaOH의 수용액(이온세기 0.03 mol/L)을, anodic chamber에는 NaOH 수용액(이온세기 0.03 mol/L)을 사용하였다. Cathodic chamber와 anodic chamber의 부피는 각각 135, 96mL로 하였으며, 각 reservoir의 부피는 250mL, 1000mL로 하였다.

한외여과 및 이온교환막

실험에 사용된 한외여과막은 Amicon에서 구입한 YM1, YM10, YM30, YM100과 PM10, PM30이었으며, 이온교환막으로는 PVC fabric으로 강화된 styrene-divinylbenzene 재질의 AMX 음이온 교환막(TOKUYAMA)를 이용하였다. AMX 막의 두께와 pore 크기는 각각 0.16~0.18mm, 1~2nm이고,

Table 1. Characteristics of several commercially available ultrafiltration membranes

Membranes	MWCO	Composition	Properties
YM1	10 ³		
YM10	10 ⁴	regenerated	non-ionic,
YM30	3 × 10 ⁴	cellulose	hydrophilic
YM100	10 ⁵		
PM10	10 ⁴		non-ionic,
PM30	3 × 10 ⁴	polysulfone	hydrophobic

Cl⁻ 이온에 대한 transport number는 98% 이상이다. 실험에 사용된 한외여과막의 기본적 성질을 Table 1에 나타내었다.

전기투석 실험 및 아세트산의 분석

아세트산을 함유한 모액은 2.0M NaOH 용액을 이용하여 완전해리시켰고, 양쪽 reservoir내의 용액의 최종 이온세기는 0.03mol/L로 조정하였다. 이때 아세트산의 농도는 0.1%, 실험 초기온도는 20℃, 전극사이의 거리는 2cm, 아세트산의 이동 유효 막면적은 4πcm², 유효 전극표면적은 0.29cm², 유입, 유출되는 용액의 속도는 6.2mL/min으로 하였다. 이동된 아세트산의 농도는 모액의 농도변화를 측정하여 간접적으로 측정하였다. 항온조를 이용하여 초기온도를 유지하도록 하였으며 매 10 min 단위로 모액의 온도를 측정하였다. 매 시간 얻어진 용액은 5.0M HCl용액으로 충분히 acidification시킨 후 GC(FID, CP9001, Chrompack)를 사용하여 분석하였다. Column은 WCOT Fused Silica type의 CP-Sil-5 CB capillary column을 사용하였으며, detector 온도는 300℃, injector 온도는 250℃, oven 초기 온도는 70℃, oven 최종 온도는 140℃, 온도 상승 속도는 2℃/min으로 하였다.

Pulse 전기장 형성

일반적으로 펄스전기장의 형성은 순간적인 전류 흐름의 바뀔이나 전기장의 세기변화를 이용하게 되는데, 본 실험에서는 일시적인 전류의 단절을 이용하여, 이 때 발생하는 역기전력에 의한 bulk 용액 내의 이온의 분포변화를 꾀하였다. 펄스전기장 형성은 on-off controller를 이용하여 1시간에 10 초 등 일정시간을 주기로 실시하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 전극에서 일어날 수 있는 반응으로는 물의 전해반응에 따른 각 전극에서의 기포발생과 Na⁺ 이온의 cathode 표면에서의 흡착을 고려할 수 있으나, 전자에 비해 후자의 영향은 적다고 판단하였고, 기포발생으로 인한 아세트산이온 이동저해를 최소화하기 위해 유입, 유출관의 위치, 실험시간, bulk 용액내의 이온세기 등을 조절하였다. 또한 실험에 사용된 대부분의 막표면이 약한 음전하를 띠므로 전기적 삼투와 관련하여 Na⁺ 이온의 이동을 고려하여야 하나, bulk 용액 내의 Na⁺ 이온이 H⁺ 이온에 비해 그 영향이 작다고 간주하였다.

아세트산 이동에 미치는 물리·화학적 영향

일반적으로 전해질용액에서의 이온의 이동은 가해진 전류에 비례적으로 나타난다. Fig. 2에서는 전류 변화에 따른 아세트산 이온이동의 변화를 보여주고 있으며, 아세트산의 이동이 한외여과막에서 단순확산에 비해 전기장에 의한 아세트산의 이동이 훨씬 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 전해질용액에서 전체적인 전극간의 전기적 potential 강하는 특히 부분적으로 농도 potential을 형성하게 되며 이온이동에 있어서 전기저항을 극복하기 위해 이용된다(5). 이러한 전기저항은 전극의 거리에 대한 함수로 표현이 가능하며, Fig. 3에서와 같이 전극간 거리를 변화시켰을 경우 전극간 거리가 가까울수록 단위부피 당 아세트산의 이동속도가 증가됨을 알 수 있다. 실험결과를 나타내지는 않았지만, 양쪽 전극의 표면적이 증가할 때 아세트산 이동의 증가를 볼 수 있었다.

막의 pore 크기가 충분히 클 경우 여타 막분리에 서와 같은 sieving효과를 무시할 수 있지만, 반면 공극률의 차이에 따라 물질이동에 따른 저항의 감소로 인해 보다 많은 물질이동이 이루어지게 된다(6,7). Fig. 4에서는 일정한 전류세기에서 막의 pore크기가 가장 큰 YM100(MWCO, 10⁵)에서 아세트산의 이동속도가 가장 크게 나타남을 알 수 있었다. 전기장 형성으로 인한 전기적 삼투흐름(Fig. 5)은 아세트산의 이동에 중요한 영향을 미치는 것으로 보이며, 표면 전하특성에 따라 전기적 삼투흐름의 방향이 결정된다. 전기적 삼투흐름의 측정결과 실험에 사용한 한외여과막(YM series, PM series)들은 전기적 삼투흐름이 anodic chamber에서 cathodic chamber로 형성되는 것으로 보아 막에서의 표면전하는 음전하를 띠는 것으로 추측된다.

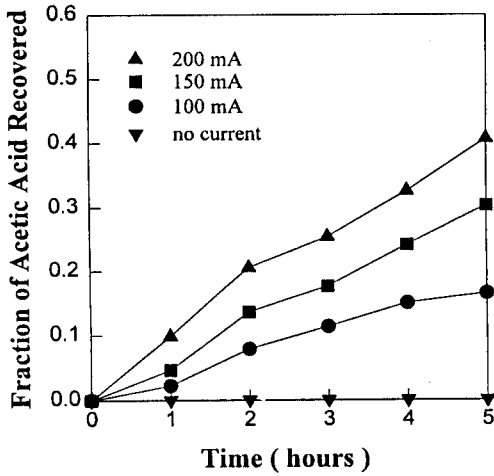


Fig. 2. Acetic acid recovery with ultrafiltration membrane(YM1) at 20°C. Feed solution:250mL, ionic strength of 0.03mol/L, pH 5.0. Initial product solution:1000mL, ionic strength of 0.03mol/L.

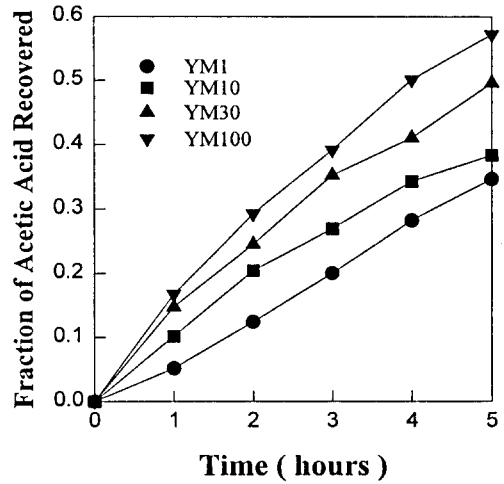


Fig. 4. Acetic acid recovery as a function of time through membranes(YM1, 10, 30, 100) at 20°C, ionic strength of 0.03 mole/L, pH 5.0, 150mA.

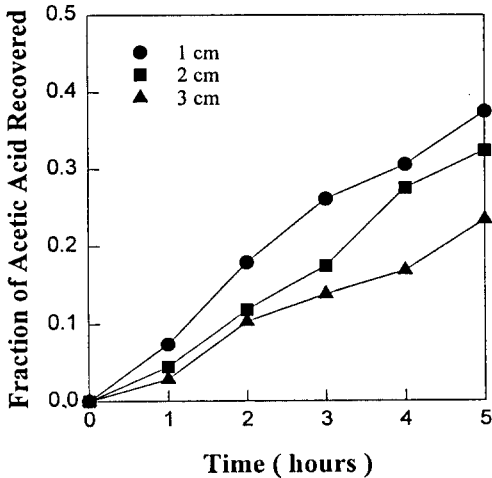


Fig. 3. Acetic acid recovery with YM1 at various distances between electrodes. Feed and product solution : same as Fig. 5.

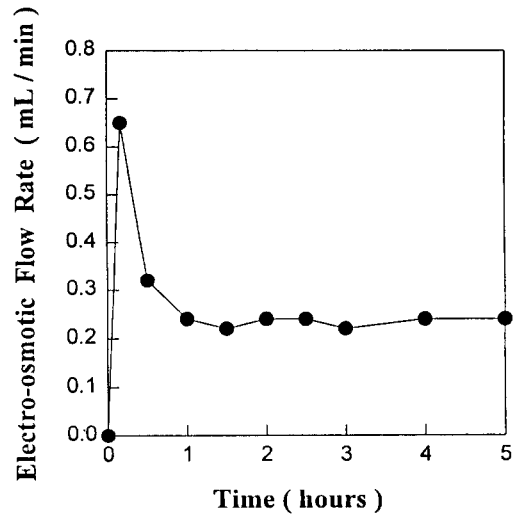


Fig. 5. Electro-osmotic flow rate as a function of time through YM100 at 20°C, ionic strength of 0.03mol/L, pH 5.0, 150mA.

전해질용액에서의 이온세기는 이온이동에 있어서 중요한 영향을 미친다. 용액의 이온세기가 높을수록 개개 이온의 행동은 이온분위기에 영향을 주게되며, 이와 같은 현상은 이온의 유동에 관한 성질, 예를 들어 이온의 확산, 이동도 등에 현저히 나타난다. Fig. 6에와 같이 이온세기를 변화시켰을 경우 아세트산이온의 electro-osmobility를 측

정한 결과 이온세기가 작아짐에 따라 이온의 이동도가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 이온분위기의 반지름이 용액의 이온 세기의 평방근에 반비례한다는 Debye-Hueckel 이론에 잘 부합된다 (8).

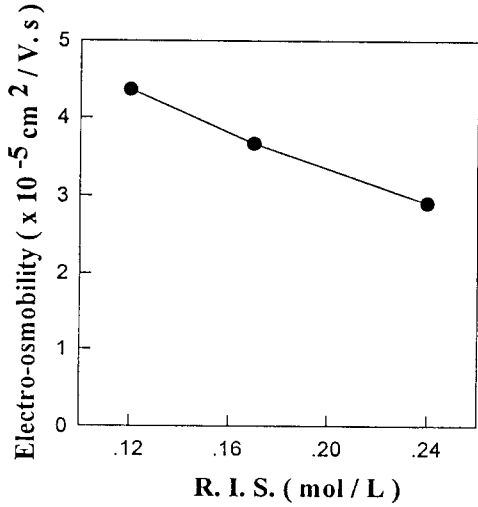


Fig. 6. Effect of ionic strength on electro-osmobiity through YM1 membrane at initial temperature of 20°C, pH 5.0, 150mA. R. I. S.:square root of ionic strength.

막 재질 및 펄스전기장형성에 따른 아세트산의 이동

Fig. 7에서와 같이 초기 PM series의 경우 YM series에 비해 아세트산의 이동이 원활한 것으로 보이나, 전반적으로 동일 MWC0의 경우 YM series가 아세트산의 이동에 있어서 더 나은 결과를 보였다. Fig. 7의 초기 3시간에서 PM 이 YM series보다 아세트산 회수율이 큰 이유는 Fig. 8의 실험에서 알 수 있듯이 PM series가 YM series에 비해 훨씬 높은 전기적 삼투흐름을 형성하였기 때문으로 여겨진다. 또한 PM series가 YM series에 비하여 더 소수성이라는 재질적 특성도 작용한 것으로 사료된다. 이후 YM series의 회수율이 더 커지는 것은 두 막의 구조적 차이에 의한 pore 내 hydraulic resistance에 기인한다고 해석된다. 실험에서 나타나는 역방향 전기적 삼투흐름이 아세트산의 농축 등 분리공정에 있어 장점으로 작용할 수 있으며, 이에 적절한 표면전하를 띠는 막의 선택과 이에 부합되는 목적물질의 전하 등을 고려해야한다.

한외여과막과 이온교환막에서의 아세트산 이동 비교에 있어서 이온교환막에서의 아세트산 이동은 한외여과막의 1.5에서 3배 정도임을 Fig. 9에 나타내었다. 이온교환막에서의 전기적 삼투흐름은 무시할 수 있었다. 실험결과에 의하여, 예측한 바와 같이, 아세트산의 이동에는 전하를 띠지 않는 한외여과막보다는 이온교환막이 우수함을 알 수 있었으며, 결

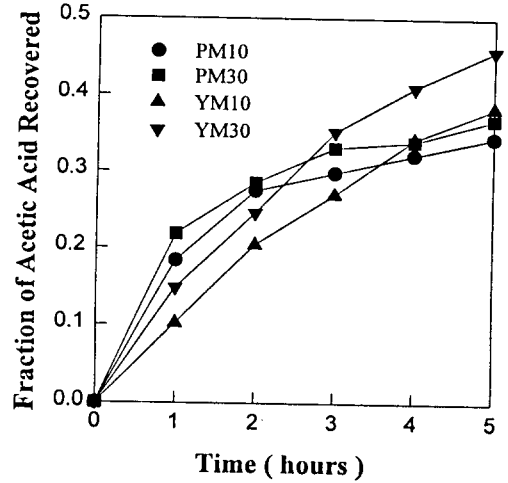


Fig. 7. Effect of membrane property on acetic acid recovery at ionic strength of 0.03mol/L, pH 5.0, initial temperature of 20°C, 150mA.

YM series : regenerated cellulose, PM series : polysulfone.

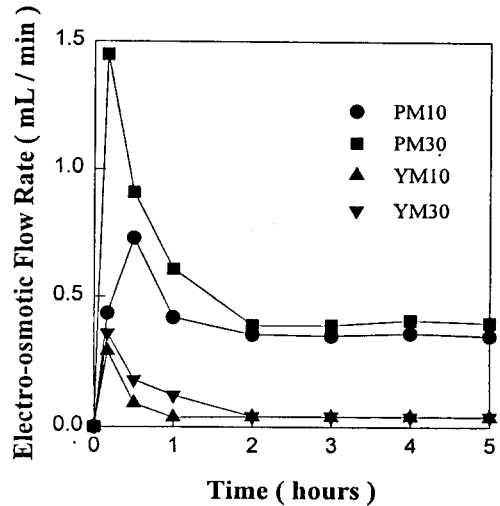


Fig. 8. Electro-osmotic flow rate in acetic acid recovery with PM and YM series.

론적으로 유기산의 이동에는 해리를 위한 적절한 완충용액의 사용과 더불어 적절한 이온교환막의 사용이 유리한 것으로 판단된다.

실험결과를 나타내지는 않았으나, 전극표면적이 증가할 경우 아세트산의 이동속도가 증가하였으며, 양극 중 특히 anode 표면적의 증가가 효과적이었다.

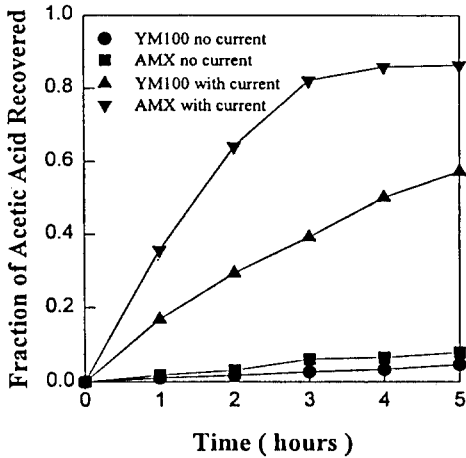


Fig. 9. Acetic acid recovery with AMX and YM100 membranes at 20°C. Feed solution: 250mL, ionic strength of 0.03 mol/L, pH 5.0. Initial product solution: 1000mL, ionic strength of 0.03 mol/L.

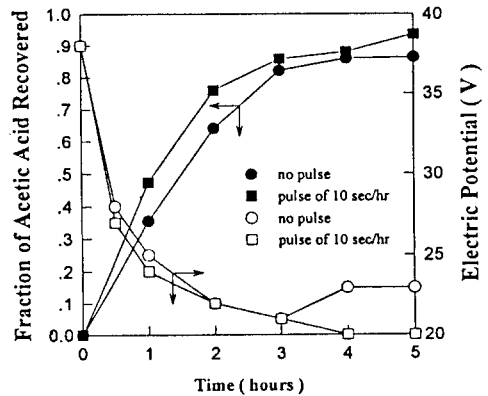


Fig. 10. Acetic acid recovery and change of electric potential between electrodes with various pulse current through AMX membrane at 20°C, ionic strength of 0.03 mol/L, pH 5.0, 150mA.

요 약

일반적으로 온도가 증가할수록 아세트산 이온의 이동이 증가하였으며, 이는 온도상승에 따른 분자의 activity 상승의 결과로 해석된다.

막분리에서 용질의 막표면에의 밀집은 용질의 이동에 대한 저항으로 작용하며, 또한 막표면에 표면 전하를 띠게되어 용질의 전기적 이동을 제한하게 된다. 이러한 현상을 주기적인 펄스전기장을 이용하여 부분적으로 제거시킬 수 있다(9). 이온교환막을 이용한 전기투석 실험에서 순간적인 전류의 단절을 통한 펄스전기장을 형성시켜 얻어진 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 펄스전기장 10 sec/hr를 형성시켜 주었을 경우 아세트산의 이동저항이 약화되는 지속적인 전기 potential의 감소를 보이며, 약 10%의 아세트산의 이동향상을 볼 수 있었다. 이는 전기장의 변화에 대하여 이온의 정상상태에서 이온분위기가 대칭적으로 되어 비대칭효과에 의한 억제력이 부분적 혹은 전적으로 없어서 전도도가 증가하게 되는 것으로 생각된다. 결국, 주기적인 펄스전기장의 형성은 전극 사이의 전기적 potential의 변화, 즉 아세트산의 이동에 있어서의 저항력의 감소를 유발하는 것으로 사료된다. 펄스전기장의 형성횟수를 증가시켰을 경우, 초산의 이동에 별다른 효과를 얻지 못하였다. 상기의 전기펄스기술의 실제공정에서의 적용은 다양한 조건에서의 실험과 이에 대한 구체적 해석이 선행되어야 한다.

전기장에서의 유기산의 이동성향을 파악하기 위하여 아세트산을 대상으로 하여 한외여과막과 이온교환막을 사용한 전기투석에 대해 연구하였다. 전기장에 의한 한외여과막에서의 전기적 삼투흐름은 전반적으로 anodic side에서 cathodic side로 진행되었다. 막을 통한 이온의 순수이동은 전기적 삼투흐름에 대한 전기적 이동속도로부터 결정되었으며, 실험에서의 순수 전기적 삼투흐름방향은 아세트산의 이동에 많은 영향을 미치는 것으로 사료된다. 격막을 통한 전기적 삼투흐름에 의해 특성화된 한외여과막의 표면전하는 모두 음전하를 띠었다. 각기 재질이 다른 regenerated cellulose(YM series)와 polysulfone(PM series) 재질의 한외여과막을 사용한 실험에서 아세트산이온의 이동양상에 매우 다르게 나타났으며 전반적으로 YM series의 한외여과막에서 아세트산이온의 이동이 원활한 것으로 나타났다. 이는 전기적 삼투흐름측정에 따르면 YM series의 격막에 비해 PM series의 격막이 전해질용액에서 상대적으로 큰 음전하를 띠는 것으로 추측된다.

아세트산 이온의 이동은 전기장의 세기, 전극사이의 거리, 전극표면적, 이온세기, 온도, 격막의 pore 크기등에 영향을 받았으며, 일정한 전류장의 조건에서 이온교환막에서의 아세트산 이온의 이동은 한외여과막에 비하여 1.5에서 3배 수준이었다. 전기장

펄스형성에 의한 이온교환막에서의 아세트산이온의 이동은 10sec/hr의 펄스전기장에서 약 10%의 증가를 보였다.

감 사

본 연구는 인하대학교 교내 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. M. Worden, A. J. Grethlein, J. G. Zeikus, and R. Datta(1989), *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **20/21**, 687.
2. M. R. Busche(1983), *Biotechnology and Bioengineering Symp.*, **13**, 507.
3. K. Kikuchi, T. Gotoh, and S. Higashino(1995), *J. Chemical Eng. of Japan*, **28**, 103.
4. K. Lee and J. Hong(1992), *Journal of Membrane Science*, **75**, 107.
5. J. A. Howell, V. Sanchez, and R. W. Field (1993), *Membranes in Bioprocessing; Theory and Applications*, p. 265, Blackie Academic & Professional, N.Y.
6. K. Lee and J. Hong(1993), *AICHE Symp. Series*, **88**, 72.
7. C. J. Geankoplis, *Transport Process, and Unit Operations*, p. 307, Allyn and Bacon Inc., Boston.
8. R. A. Alberty(1987), *Physical Chemistry*, 7th ed., p. 253, John Wiley & Sons, N.Y.
9. K. S. Schmitz(1993), *Macroions in Solution and Colloidal Suspension*, p. 171, VCH, N.Y.