Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 5, October, 2006, pp. 476-482

바이폴라막 전기투석에 의한 유기산 회수에 관한 모델링

김상헌 · 이병철†

홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과
337-701 충남 연기군 조치원읍 신안리 34
(2006년 3월 31일 접수, 2006년 6월 20일 채택)

Modeling for the Recovery of Organic Acid by Bipolar Membrane Electrodialysis

Sang-Hun Kim and Byung-Chul Lee†

Department of Chemical System Engineering, Hongik University, 34, Shinan-ri, Jochiwon, Yeongigun, Chungnam 339-701, Korea
(Received 31 March 2006; accepted 20 June 2006)

요 약

본 연구에서는 유기산염으로부터 유기산으로의 변환을 2실 배열 공정의 바이폴라막 전기투석을 이용하여 행하였다. 유기산으로 아세트산과 젖산을 사용하였으며, 유기산의 농도, 가성소다의 농도 그리고 pH 값들을 전류밀도에 따라 측정하였다. 그 결과 유기산염은 효과적으로 유기산으로 전환되었을 뿐만 아니라, 잔여 Na^+ 이온을 수산화나트륨의 형태로 회수할 수 있었다. 실험 결과를 바탕으로 이온 평형을 고려하여 수학적인 모델을 확립하였다. 시간에 따른 유기산의 농도, 가성소다의 농도 그리고 pH 값의 모델식은 실험 데이터와 잘 일치하였다.

Abstract − This paper studied the recovery of organic acid from organic acid salt by using bipolar membrane electrodialysis. Acetic acid and lactic acid was used as for organic acid. Organic acid concentration, sodium hydroxide concentration and pH values were measured at various current density. Organic acid salt was effectively converted to organic acid and sodium hydroxide. Based on the experimental results, mathematical models were developed, in which time changes in ion balance were considered. Model predictions of organic acid concentration, sodium hydroxide concentration and pH values were in good agreement with the experimental data.

Key words: Organic Acid, Acetic Acid, Lactic Acid, Bipolar Membrane Electrodialysis (EDBM), Modeling

1. 서 론

최근 여러 산업 분야에서 환경적 영향을 감소시키기 위하여 생산 공정의 개선이 요구되어 지고 있다. 그 분야 중 하나로 유기산의 생산이 있는데 이것은 식품, 의약품, 화장품, 생분해성고분자 원료 등 넓은 영역에서 사용되어지고 있다[1]. 유기산의 세계 시장은 매년 4%씩 성장한다. 그리고 매년 유기산은 acetic acid(1,800,000 T/y), lactic acid(90,000 T/y), citric acid(725,000 T/y), gluconic acid (45,000 T/y)가 생산된다[2].

산업적으로 발효에 의한 유기산의 생산은 발효, 정화, 추출, 정제 등 여러 공정에 의해 이루어진다. 발효에 의해 얻어진 유기산염을 산으로의 변환시키는 방법에는 여러 가지 방법들이 사용되고 있다. 기존의 유기산 처리에 사용되고 있는 방법에는 King과 Paul[3], Baniel[4] 그리고 Berglund 등[5]이 제안한 용매추출법이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이러한 정제방법들은 환경에 유해한 solvent를 과량 이용하거나, 대량의 고형폐기물을 발생시키는 문제점을 가지고 있다. 따라서 최근 들어 전기투석법을 이용하여 유기산을 분리하는 방법들이 제안되고 있다. 전기투석법은 이온교환막을 통해 전위차를 이용하여 이온을 통과시킴으로써 수용액 중에 존재하는 전해질의 이온 교환이나 정제, 농축을 하는 공정이다. 전기투석공정은 발효액에서 유기산을 분리해낼 뿐만 아니라 하부 공정에서 유기산의 농축에 필요한 에너지의 비용을 줄일 수 있도록 해줌으로써 고순도 유기산의 생산을 용이하게 한다. 또한, 전기투석은 일반 정제공정과 달리 공정 자체가 야기 시키는 불순물이 전혀 없기 때문에 매우 친환경적인 공정이다.

바이폴라막 전기투석(EDBM, electrodialysis with bipolar membrane)은 양이온과 음이온 교환막으로 구성된 탈염용 전기투석 공정에 물을 분해하여 H^+ 이온과 OH^- 이온을 생성할 수 있는 바이폴라막을 도입한 공정이다[6]. 바이폴라막은 양/음이온 교환막을 결합한 새로운 형태의 막으로서 그 적용 범위가 확대되고 있으며 여러 선진국에서 활발히 연구되고 있다[7]. 바이폴라막 전기투석의 공정은 microfiltration(MF)과 기존의 전기투석(ED, electrodialysis)과 같은 전처리 공정에서 정화되고 농축된 산염을 사용하게 된다. Roux-de Balmann 등[8]과 Cheryan 등[9] 많은 연구자들이 이들 전처리 공정

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bclee@hongik.ac.kr

에 대한 연구를 수행한 바 있다. 바이폴라막 전기투석에서 유기산 회수공정에 영향을 주는 주요 변수로 전류밀도, 원액의 농도, pH 등이 있다[10, 11]. 특히 pH는 유기산의 이온화에 큰 영향을 주기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 바이폴라막과 양이온교환막으로 구성된 2실 구조의 바이폴라막 전기투석장치를 이용하여 유기산과 가성소다를 제조하는 실험을 수행하였으며 이를 기초로 하여 이들의 이동과 이동에 영향을 주는 중요한 변수인 pH를 예측할 수 있는 수학적 모델을 세우고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

전해투석장치는 Ashahi Chemical에서 제작한 SV-7 type을 사용하였으며 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 분리막으로는 물의 분해를 위한 바이폴라막으로 Astrom사의 NEOSEPTA BP-1을 사용하였고 유기산의 분리를 위해서는 Ashahi Chemical사의 스티렌계 ACIFLEX K-501SB 막을 사용하였다. 스택의 유효 셀 수는 20쌍으로 하였고 각 셀의 유효막 면적은 50 cm^2이며 전체 스택에 유효 막 면적은 0.1 m^2로 하였다. 양극으로는 백금판을 사용하였고 음극으로는 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 바이폴라막 전기투석공정은 산 흐름, 염기 흐름, 전극액 흐름의 세 개의 독립된 흐름으로 구별되며 각각 1.5 L용 PVC 탱크에서 펌프로 셀에 공급하는 회분식 재순환공정을 택하였다. 극액으로는 0.3 M Na_2SO_4(Daejung Chemicals & Metals Co.)수용액을 pH 2로 조절하여 사용하였으며, 극액에서 발생한 기체의 제거를 위해 극액을 3 L/min의 일정한 속도로 순환시켰다. 유기산회수 실험을 행하기에 앞서 pH, 전류밀도, 산해리상수에 따른 유기산의 특성을 살펴보았다. 이를 위하여 아세트산과 젖산의 전류밀도를 각각 100~200 A/m^2로 변화시켜 실험을 진행하였다.

유기산으로는 아세트산(Duksan Chemical Co.)과 젖산(Duksan Chemical Co.)을 택하여 실험하였다. 산 흐름에서의 초기 유기산염의 농도는 각각 1 M로 하였으며 NaOH(Duksan Chemical Co.)를 가하여 pH를 6.8로 조절하여 발효조에서 생산되는 용액의 농도와 유사한 모델용액을 조제하였다. 염기 흐름에서의 초기 수산화나트륨의 농도는 0.3 M로 조제하였다. 산 흐름과 염기 흐름은 각각 1.5 L/min으로 일정하게 유지하였다. 장치에 공급하는 전압은 전압조절계(Ashahi계기 MP-1800-14)를 이용하여 공급하였으며, 전류는 정류기(Kikusui PAD35-5L, 0-35V 5A)를 사용하여 공급하였다. 매 실험이 종료된 후에 분리막은 1% NaOH 용액과 0.35% HCl(Samchen Chemical Industries)용액 그리고 증류수로 세정하였다. 유기산으로 변환되는 정도를 측정하기 위해 AC(acid compartment)와 BC(base compartment)에서의 pH와 전기 전도도의 변화는 pH meter(Istek, Japan)와 conductivity meter(Oakton PC510)를 이용하여 일정간격으로 측정하여 기록하였으며, 액체의 이동량을 측정하기 위해 탱크의 액위 높이를 측정하여 기록하였다. 전압이 급격하게 증가하는 시기에서 실험을 종료하였다. 또한, AC에서의 유기산의 농도는 10분 간격으로 탱크로부터 시료를 채취하여 0.2 M NaOH 용액으로 적정에 의해 측정하였고, BC에서의 NaOH의 농도도 또한 10분 간격으로 시료를 채취하여 0.2 M HCl 용액으로 적정에 의해 측정하였다.

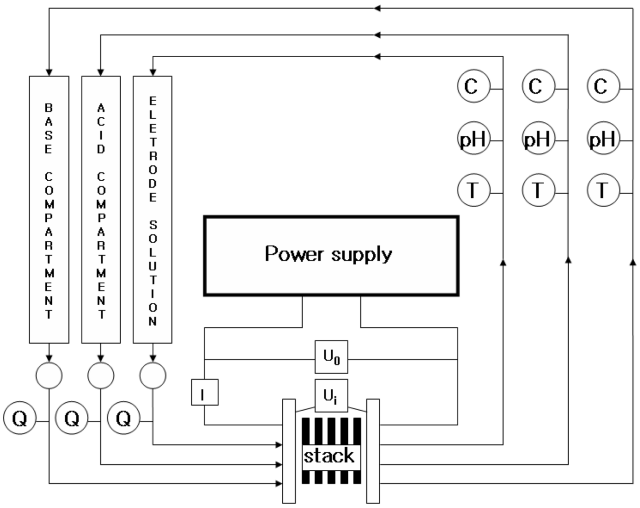

Fig. 1. Schematic diagram of experimental set up (I: current, C: conductivity, Q: flux, pH: pH value, T: temperature, U_i: inner (stack)voltage, U_o: outer(applied)voltage).

3. 이 론

3-1. 유기산 변환을 위한 2실 배열 EDBM의 원리

바이폴라막 전기투석은 산염의 변환으로 인하여 산을 형성하기 위하여 사용된다. Fig. 2와 같이 스택은 양이온교환막과 바이폴라막을 교대로 하여 구성된 2실 배열을 택하였다. AC에 산염을 공급하고 BC에 염기용액을 공급한다. 여기에 전류를 공급해주면 바이폴라 막으로 확산되어 들어간 물이 전기 분해가 되어 AC에서는 H^+ 이온이 생성되고 BC 에서는 OH^- 이온이 생성된다. 따라서 AC에서는 pH 값이 감소하고 산염은 산으로 변환되며, BC에서는 AC에서 양이온교환막을 통과하여온 양이온들이 바이폴라막에 의해 생성된 OH^- 이온과 결합하여 염기를 형성하게 된다. 따라서 AC에서는 산이 점점 증가하고 BC에서는 염기가 점점 증가하게 된다. 이런 원리로 인하여 유기산염이 유기산으로 변환된다.

3-2. 이온화 분율과 pH와의 관계

전해투석에서 물질의 이동은 해리되어 있는 이온성 물질들이 이

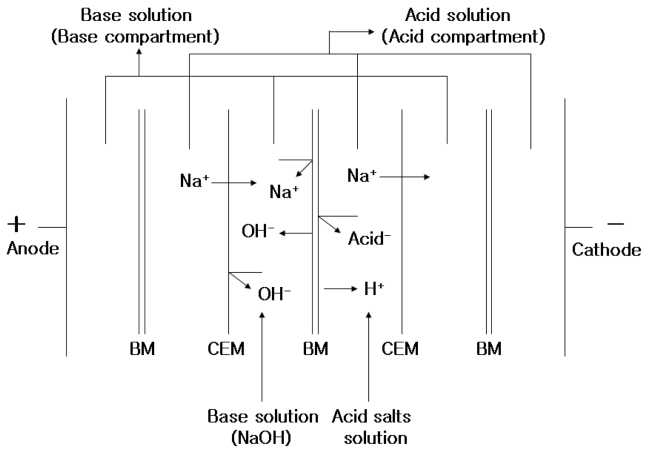

Fig. 2. Principle of EDBM for the conversion of organic acid salts - example of a sodium salts.

온교환막을 통과하는 전류의 흐름에 의해서 이동되거나 해리되지 않은 비이온성 물질들이 농도차에 의한 확산 현상에 의해 이동된다. 따라서 이들 이온들의 이온화된 형태나 분자량 그리고 이들 이온들의 농도가 중요한 인자가 된다. 따라서 해리 정도가 큰 영향을 미친다. 이들 이온종들의 분율은 용액의 pH와 해리 상수에 의해 결정된다. 그러므로 pH는 전기투석조의 운전에 영향을 주는 가장 큰 인자라 할 수 있다.

아세트산과 같은 약산은 용매 속에서 부분적으로 이온화된다. 이들 이온화 정도는 아세트산의 농도와 다른 산 또는 염기의 존재의 여부에 의해 영향을 받게 된다. 아세트산의 이온화는 acetate$^-$ 이온과 H^+ 이온을 만든다.

$$[HAc] \overset{K_A}{} [H^+][Ac^-] \tag{1}$$

Acetate$^-$ 이온과 아세트산염 전체몰수는 (2)식과 같다. 여기서 V는 전체 부피이다.

$$\text{Formular weight } HAc = V\left\{[HAc] + [Ac^-]\right\} \tag{2}$$

양변을 부피로 나누면 (3)식과 같이 된다.

$$F_{HAc} = [HAc] + [Ac^-] \tag{3}$$

아세트산의 화학 평형식은 (4)식과 같다. 여기서 K_A는 산해리 상수로 1.73×10^{-5} mol/L의 값을 갖는다.

$$K_A = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} \tag{4}$$

이것을 [HAc]에 대해 정리한 다음 물질 수지식에 대입하면 (5)식이 된다.

$$F_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{K_A} + [Ac^-] \tag{5}$$

아세트산의 acetate 분율과 비해리 acetate 분율을 각각 α_1, α_2 라 부르며 그 값은 (6)식과 같다.

$$\alpha_1 = \frac{[Ac^-]}{F_{HAc}} = \frac{K_A}{[H^+] + K_A} \tag{6a}$$

$$\alpha_2 = \frac{[HAc]}{F_{HAc}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_A} \tag{6b}$$

이 식을 pH에 따라 도식하면 Fig. 3과 같이 된다. Fig. 3은 아세트산과 젖산의 이온화 분율을 나타낸 것이다. 이온화 분율은 해리 상수 K_A값에 따라 달라진다. 여기서 아세트산 K_A는 1.73×10^{-5} mol/L이고 젖산의 K_A는 1.38×10^{-4} mol/L이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 아세트산과 젖산은 pH가 증가함에 따라 이온화 분율이 증가한다. 여기서 아세트산은 pH = 4.72에서 전체농도의 1/2이 이온화되고, 젖산은 pH = 3.86에서 전체농도의 1/2이 이온화된다. 또한, 전 pH 구간에 걸쳐 젖산의 이온화율이 아세트산의 이온화율 보다 큰 것을 알 수 있다. 이로 인해 두 유기산의 시간에 따른 pH 값의 변화는 차이가 날 것으로 예측할 수 있다.

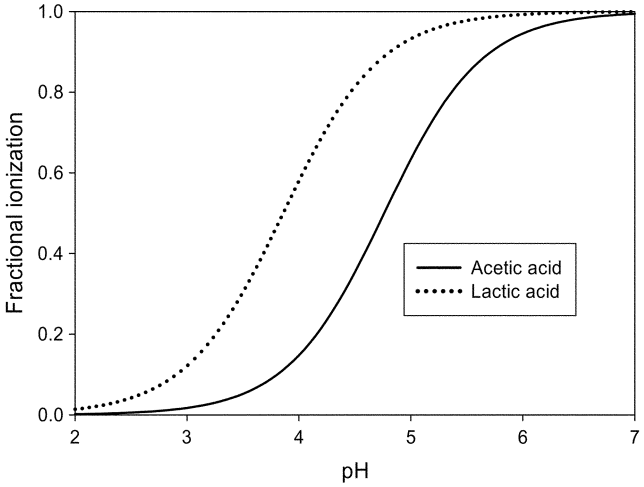

Fig. 3. Fractional ionization and pH for acetic acid and lactic acid.

3-3. 유기산 농도의 변화

Fig. 4는 모델을 세우기 위한 흐름과 반응의 개략도이다. (4)식을 다음과 같이 바꾸어 쓰면 (7)식이 된다.

$$K_A = \frac{n_H^A(t)n_{Ac}^A(t)}{V_A(t)n_{HAc}^A(t)} \tag{7}$$

또한, 각 이온들의 흐름은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_H^{BM} = J_{OH}^{BM} = J_H^{CEM} + J_{Na}^{CEM} \tag{8}$$

따라서 AC와 BC에서의 이온 평형이 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dn_H^A(t)}{dt} + \frac{dn_{HAc}^A(t)}{dt} = J_H^{BM} - J_H^{CEM} \tag{9-a}$$

$$\frac{dn_{OH}^A(t)}{dt} = J_{OH}^{BM} - J_H^{CEM} \tag{9-b}$$

Na^+ 이온이 H^+ 이온보다 크기 때문에 더 큰 저항을 받아 분리막을 통과하는 속도가 느리다. 따라서 이것을 고려하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

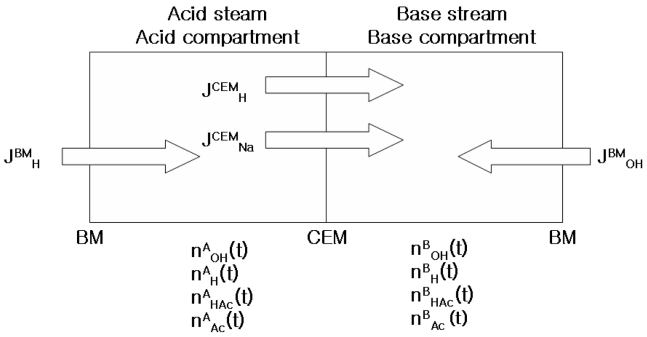

Fig. 4. Schematic drawing of the fluxes and reactions considered for the model establishment.

$$n_H^A(t) + n_{HAc}^A(t) = n_{OH}^B(t) = n_{Na}^B(t) - rt \quad (10)$$

여기서 r은 전류밀도의 크기에 관계된 상수로 r = 0.002 I이다. 따라서 시간에 따른 농도의 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_A(t) = \frac{n_H^A(t) + n_{HAc}^A(t) + rt}{V_A(t)} \quad (11\text{-a})$$

$$C_B(t) = \frac{n_{Na}^B(t)}{V_B(t)} \quad (11\text{-b})$$

여기서 $V_A(t) = V_0 - at$, $V_B(t) = V_0 + at$ 이다. a는 물의 이동에 관계된 인자이다.

3-4. pH의 변화

AC에서는 바이폴라막에 의해 생성된 H^+ 이온으로 인하여 pH 값이 감소하게 된다. pH 값의 변화를 산출하기 위하여 물질수지를 취하면 다음과 같다.

$$n_H^A(t) = n_{H,0}^A + n_{Na}^B(t) + rt - e(t) - h(t) \quad (12\text{-a})$$

$$n_{Ac}^A(t) = n_{Ac,0}^A - e(t) \quad (12\text{-b})$$

$$n_{HAc}^A(t) = n_{HAc,0}^A + e(t) \quad (12\text{-c})$$

여기서 e(t)는 시간에 따라 생성되는 아세트산의 몰수이고, h(t)는 양이온교환막을 통과하는 H^+ 이온의 몰수이다. (12)식을 (7)식에 대입한 다음 e(t)에 대해 정리하면 다음과 같이 된다.

$$e(t) = \frac{g(t) \pm \sqrt{g(t)^2 - 4n_{Ac,0}^A[n_{Na}^B(t) + rt - h(t)]}}{2} \quad (13)$$

여기서 $g(t) = K_A V_A(t) + n_{H,0}^A + n_{Na}^B(t) + rt + n_{Ac,0}^A - h(t)$ 이다. 또한 h(t)는 실험에 의해 구할 수 있으며 다음 식과 같다.

$$h(t) = (pI - q)\ It^2 \quad (14)$$

여기서 p와 q는 전류밀도와 시간에 관계된 상수로써 각각 5.7×10^{-6}, 3.0×10^{-4}이다. 초기 아세트산과 아세테이트의 농도는 (9)식과 같이 이온화 분율(α)에 의해 구할 수 있다.

$$n_{Ac,0}^A = n_0^A \alpha_0 \quad (15\text{-a})$$

$$n_{HAc,0}^A = n_0^A - n_{Ac,0}^A \quad (15\text{-b})$$

(13), (14), (15)식을 (12)식에 대입하여 $n_H^A(t)$ 를 구한 다음 pH로 표시하면 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

$$pH_A = -\log\frac{n_H^A(t)}{V_A(t)} \quad (16)$$

4. 결과 및 토의

바이폴라막 전기투석에 의한 유기산으로의 변환 특성을 알아보기 위해 수학적 모델식을 만들었다. 모델식을 이용하여 AC와 BC에서 시간과 전류에 따른 pH 변화, 유기산과 NaOH의 농도변화를 계산할 수 있었으며, 또한 실험값과 이론값을 비교해 보았다. 그 결과 이론값과 실험값이 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 아세트산실험에서 전류와 시간에 따른 AC에서의 아세트산의 농도변화를 도시한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 시간에 대한 아세트산의 농도변화가 선형적으로 증가함을 보여주고 있으며 실험값과 (11-a)식이 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한, 전류 밀도가 증가할수록 아세트산의 농도증가율이 선형적인 관계를 갖고 증가함을 보여주고 있다. 이들의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7은 BC에서 NaOH의 농도변화를 도시한 것으로 그래프가 약간의 곡선으로 나타났는데 그 이유는 AC에 있는 Na^+ 이온이 양이온교환막을 통해 이동하면서 약간의 물과 함께 이동하기 때문에 전체적인 NaOH의 농도가 약간 감소하게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 아세트산 실험에서 전류와 시간에 따른 AC에서의 pH 변화를 도시한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 시간이 지남에 따라 pH 값이 감소되는 것을 볼 수 있는데 이것은 Na^+ 이온이 양이온교환막을 통해 BC쪽으로 이동됨에 따라 $acetate^-$ 이온이 H^+ 이온과 결합하여 아세트산으로의 변환되고, 또한 바이폴라막에 의해서 H^+ 이온이 생성되고 있기 때문에 전체적으로 H^+ 이온의 농도가 증

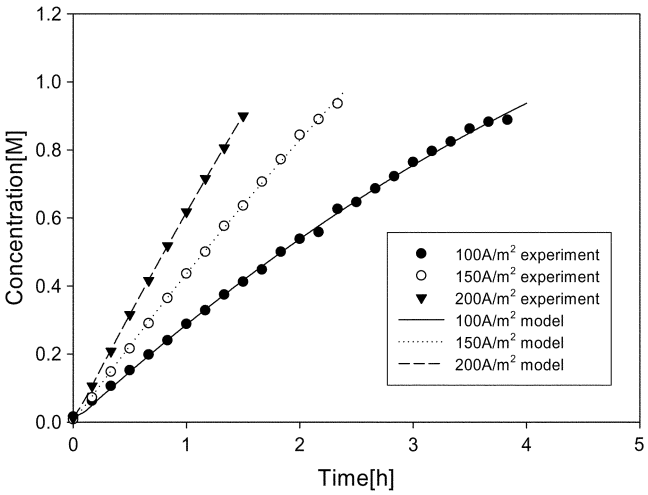

Fig. 5. Concentration of acetic acid in the acid compartment for acetic acid experiment.

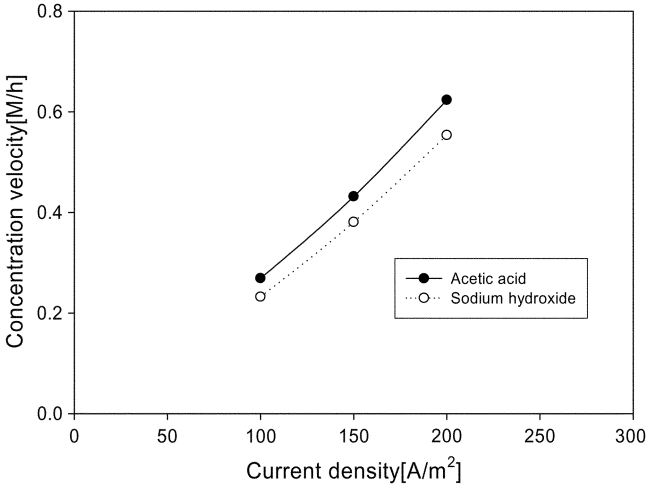

Fig. 6. Concentration velocity as current density.

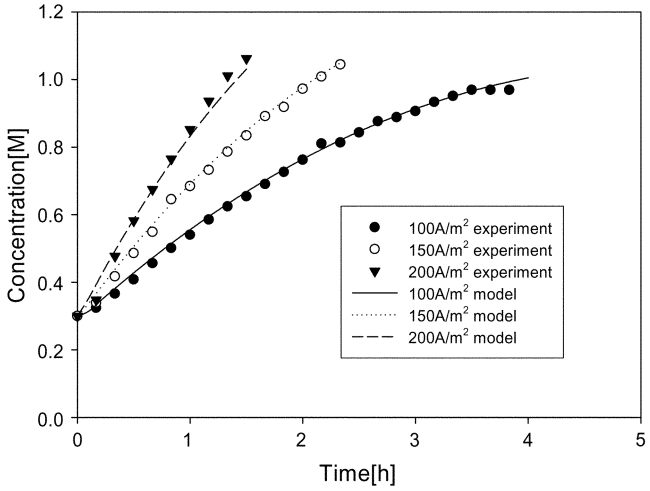

Fig. 7. Concentration of sodium ion in the base compartment for acetic acid experiment.

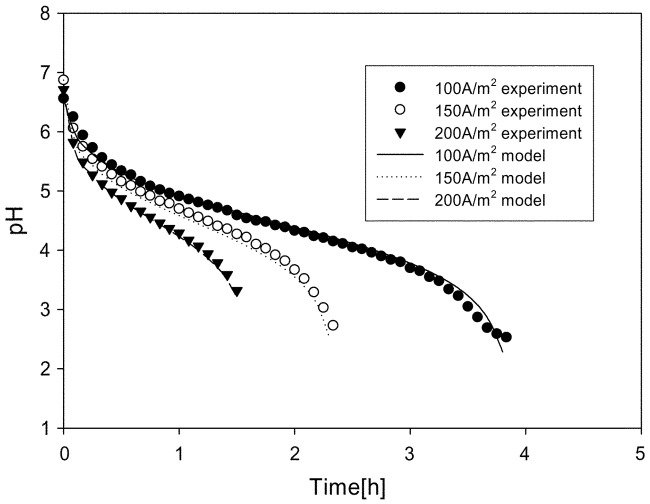

Fig. 8. pH value in the acid compartment for acetic acid experiment.

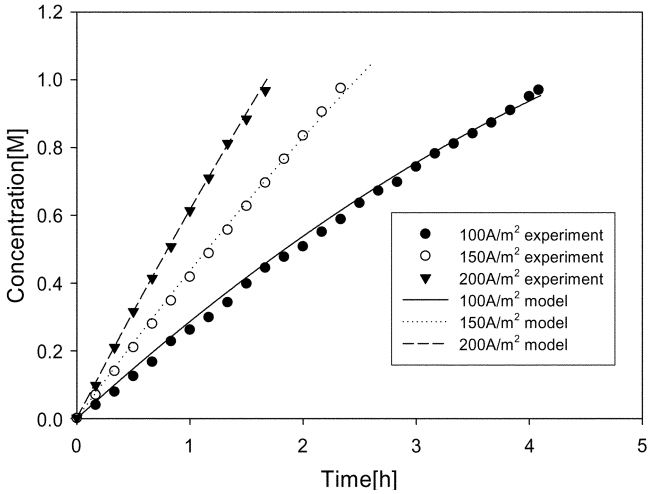

Fig. 9. Concentration of lactic acid in the acid compartment for lactic acid experiment.

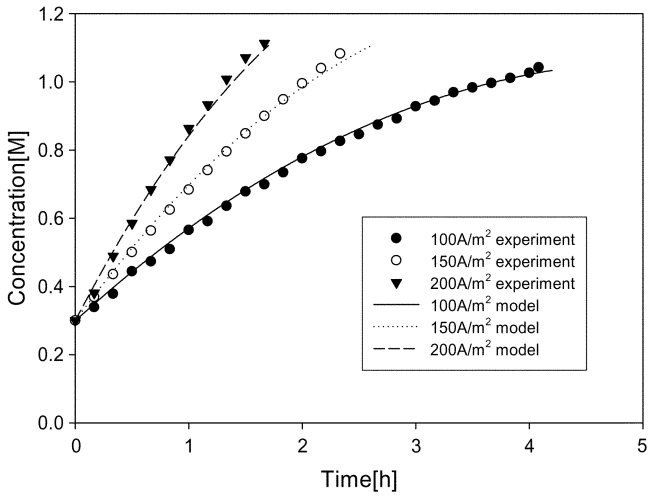

Fig. 10. Concentration of sodium ion in the base compartment for lactic acid experiment.

가하고 있음을 보여주고 있는 것이다. 또한, 전류밀도가 증가함에 따라 pH 값이 더 빨리 감소되는 것은 전류밀도가 증가함에 따라 바이폴라막에서의 물의 분해가 더 빠르게 일어나고 있음을 보여주고 있는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 이 변화는 처음에는 급격한 변화를 보이나 시간이 지남에 따라 pH의 변화가 서서히 일어나게 되는데, 그것은 (6-a)식에서 보는 바와 같이 H^+ 이온이 증가할수록 이온화 분율이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 마지막으로 갈수록 $acetate^-$ 이온이 아세트산으로 모두 전환됨에 따라서 다시 급격하게 H^+ 이온의 농도가 증가하여 pH 값이 급격하게 감소하게 된다.

Fig. 9, 10, 11은 Fig. 5, 7, 8과 동일한 조건에 젖산을 적용시킨 실험의 그래프이다. 아세트산과 같은 경향을 가지고 있으며, 모델과 실험값이 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

산해리상수의 크기에 따른 pH 변화를 살펴보기 위하여 동일한 전류밀도에서 아세트산과 젖산의 pH 변화를 비교하였다. Fig. 12는 아세트산과 젖산의 pH 값을 비교한 것으로 Fig. 12에서 보는 바와 같이 젖산의 pH 값이 아세트산 보다 다소 빨리 감소하는 것을 볼 수

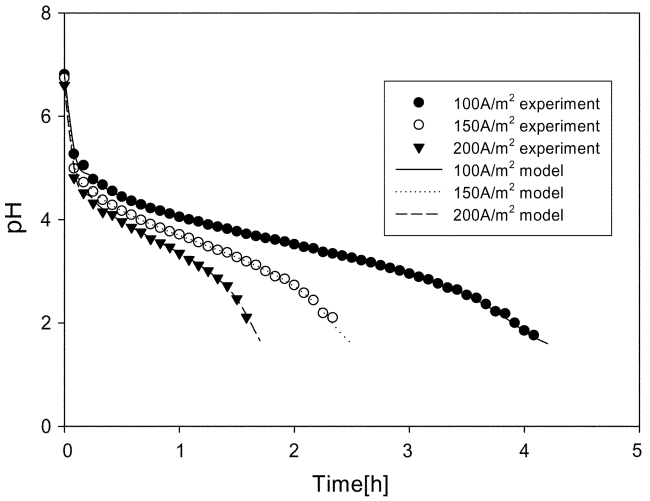

Fig. 11. pH value in the acid compartment for lactic acid experiment.

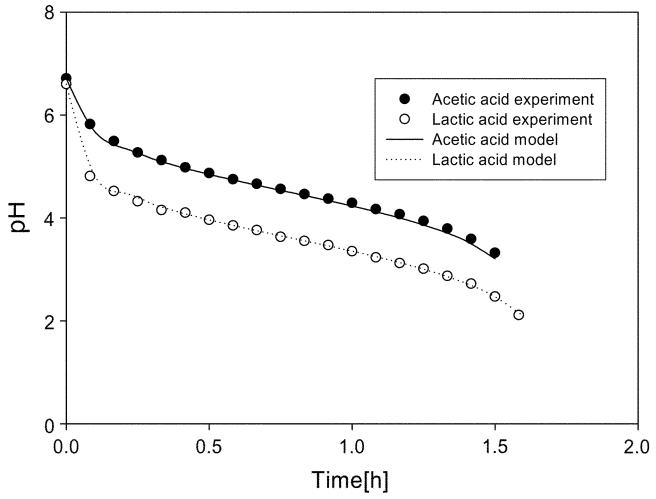

Fig. 12. pH value in the acid compartment at 200 A/m^2.

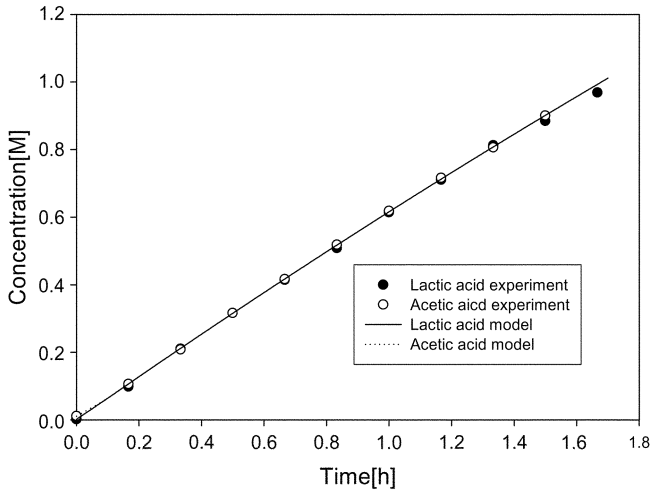

Fig. 13. Concentration of acid in the acid compartment at 200 A/m^2.

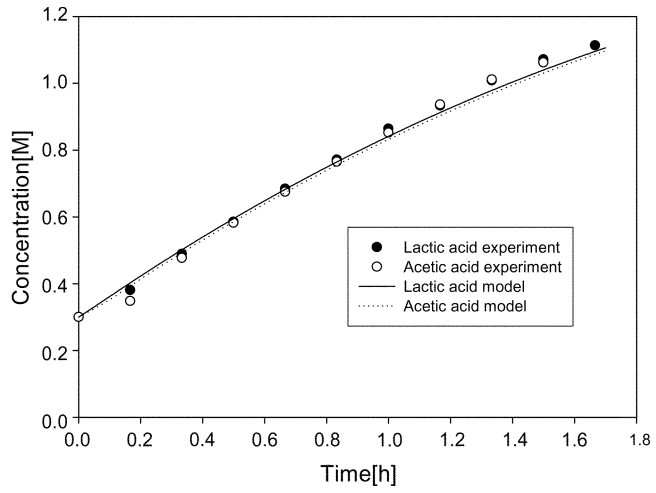

Fig. 14. Concentration of sodium ion in the base compartment at 200 A/m^2.

있는데, 그 이유는 젖산의 K_A값이 1.38×10^{-4} mol/L으로 아세트산의 K_A값 1.73×10^{-5} mol/L보다 커서 이온화 분율이 커지기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 산해리 상수가 큰 산 일수록 시간에 따른 pH의 변화가 더 빠르게 감소하게 됨을 예측할 수 있으며, 그 결과는 (16)식의 이론값과 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 13과 14는 일정한 전류밀도의 조건에서 AC와 BC에서의 산의 농도와 NaOH의 농도 변화를 도시한 것으로 아세트산과 젖산의 경우 동일한 농도 증가를 보이고 있음 보여주고 있다. 이것은 초기 AC의 pH 값이 6.8로 이 값에서는 아세트산나트륨과 젖산나트륨의 이온화 분율이 모두 1에 가깝기 때문에 Na^+ 이온의 이동속도는 거의 같게 된다. 따라서 아세트산과 젖산의 생성속도는 그림에서 보는 바와 같이 동일하게 보여주고 있다.

5. 결 론

본 연구는 바이폴라막 전기투석에 의한 유기산 변환 모델링에 초점을 맞추었다. 이 시스템에서 바이폴라막과 양이온교환막을 교대로 사용한 2실 배열 바이폴라막 전기투석장치를 사용하여 유기산염을 유기산으로 변환되는 실험을 행하였다. 유기산으로 아세트산과 젖산을 사용하였으며, 이 실험에서 산실과 염기실에서의 시간에 따른 농도 변화와 pH 변화를 중심으로 살펴보았다.

이 내용들을 충분히 고려한 끝에 방정식을 확립하였고, 또한 농도와 pH를 예측할 수 있는 수학적 모델링을 행하였다. 수학적 모델에 의해 계산된 결과와 아세트산과 젖산으로의 변환에서 얻어진 실험을 비교하였는바 잘 일치하는 것을 볼 수 있었다.

감 사

본 연구는 2004년도 홍익대학교 학술연구지원비에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

C : concentration [N]
F : formular weight
I : current density [A/m^2]
J : flux [kg/m^{2}h]
K_A : equilibrium constant [mol/L]
n : mol
t : time [h]
V : volume [L]

아래첨자

A : acid compartment
B : base compartment
BM : bipolar membrane
CEM : cation exchange membrane
H : hydrogen ion
Ac : acetate ion
Na : sodium ion
HAc : acetic acid

참고문헌

1. Kirk, R. E. and Othmer, D. F., in H. G. Mary(Ed), "Encyclopedia of Chemical Technology," (J. Wiley & Sons, New York, 3rd edn), **21**, 848-864(1983).
2. Sicard, P.-J., "Bio-industries: La Nouvelle Donne," *Infochimie Magazine*, **415**, 68-72(2000).
3. King, J. C. and Paul, A., "Process for Sorption Solute Recovery," US Patent No. 4,670,155(1987).
4. Baniel, A. M., "Recovery of Carboxylic Acid from Organic Solutions that Contains an Amine and an Extraction Enhancer," US Patent No. 5,780,276(1998).
5. Berglund, K. A., Elankovan, P. and Glassner, D. A., "Carboxylic Acid Purification and Crystallization Process," US Patent No. 5,034,105(1991).
6. Kang, M. S., Water-splitting Phenomena and Applications in Ion-exchange Membranes, Ph.D Thesis, GIST, Gwangju(2003).
7. Kemperman, A. J. B., "Handbook on Bipolar Membrane Technology," Twente Univ. Press, Enschede(2000).
8. Carrere, H., Blaszkow, H. and Roux-de Balmann, H., "Modelling of the Clarification of Lactic Acid Fermentation Broths by Cross Flow Microfiltration," *J. Membr. Sci.*, **186**(2), 219-230(2001).
9. Bailly, M., Roux-de Balmann, H., Aimar, P., Lutin, F. and Cheryan, M., "Production Processes of Fermented Organic Acids Targeted Around Membrane Operations: Design of the Concentration Step by Conventional Electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, **191**(1-2), 129-142 (2001).
10. Strathmann, H., Krol, J. J., Rapp, H. J. and Eigenberger, G., "Limiting Current Density and Water Dissociation in Bipolar Membranes," *J. Membr. Sci.*, **125**(2), 123-142(1997).
11. Gineste, J. L., Pourcelly, G., Lorrain, Y., Perrin, F. and Gavach, C., "Analysis of Factors Limiting the use of Bipolar Membranes: A Simplified Model to Determine Trends," *J. Membr. Sci.*, **112**(2), 199-208(1996).
12. Paula, J. M., Satish, J. P. and Shih, P. T., "Competitive Anion Transport in Desalting of Mixtures of Organic Acids by Batch Electrodialysis," *J. Membr. Sci.*, **141**(1), 75-89(1998).
13. Roux-de Balmann, H., Bailly, M., Lutin, F. and Aimar, P., "Modelling of the Conversion of Weak Organic Acids by Bipolar Membrane Electrodialysis," *Desalination*, **149**(1-3), 399-404(2002).
14. Lee, E. G., Moon, S. H., Chang, Y. K., Yoo, I. K. and Chang, H. N., "Lactic Acid Recovery Using two-stage Electrodialysis and Its Modelling," *J. Membr. Sci.*, **145**(1), 53-66(1998).
15. Lee, B. C. and Kim, S. H., "Separation of Succinic Acid from Organic Acid Mixture Using Electrodialysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 266-271(2005).