

## 전기투석에 의한 유기산 혼합물로부터 숙신산의 분리

김상헌 · 이병철<sup>†</sup>

홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과  
337-701 충남 연기군 조치won읍 신안리 34  
(2004년 12월 3일 접수, 2005년 3월 7일 채택)

### Separation of Succinic Acid from Organic Acid Mixture Using Electrodialysis

Sang-Hun Kim and Byung-Chul Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical System Engineering, Hongik University, 34, Shinan-ri, Jochiwon, Yeongigun, Chungnam 339-701, Korea  
(Received 3 December 2004; accepted 7 March 2005)

#### 요 약

혼합유기산으로부터 숙신산의 분리를 단극 분리막을 사용한 탈염전기투석장치를 이용하여 행하였다. 전류효율, 회수율, 에너지소요량, 분리비 등의 변화를 pH 값과 초기농도비에 따라 측정하였다. 숙신산의 분리는 숙신산과 아세트산의 이온화율, 분자량, 이온전도도, 전자가 크기 그리고 초기농도비 등으로 해석될 수 있었다.

**Abstract** – This paper studied succinic acid recovery from organic acid mixture by using mono-polar membrane electrodialysis. Current efficiency, solute recovery efficiency, energy consumption, and separation factor were measured at various pHs and concentration ratios. The separation factor of succinic acid could be interpreted in terms of ionization degree, molecular weight, ionic conductance, average charge, and initial feed composition.

**Key words:** Succinic Acid, Acetic, Acid, Electrodialysis, Separation Factor, Ionic Fraction, pH

#### 1. 서 론

숙신산은 식품, 의약품 그리고 화장품 등 넓은 영역에서 사용되어 왔다[1]. 특히 최근 들어 생분해성 고분자인 polybutylene succinate의 원료로 숙신산의 수요가 급격하게 증대되고 있어 숙신산에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며 또한 이와 함께 숙신산의 생산 및 정제에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[2]. 일반적으로 숙신산의 생산은 maleic acid를 수소화하여 얻는 화학적 합성방법에 의해 생산되고 있다[3, 4]. 그러나 환경적인 규제 강화와 생물학적 공정의 개발로 인해 발효법에 의한 숙신산(biologically derived succinic acid)의 생산법이 각광을 받기 시작하였다. 발효법은 에너지의 절감효과, 값이 싼 재생자원의 활용, CO<sub>2</sub>의 소비 등과 같은 장점으로 인해 매력적인 생산방법으로 Argonne National Laboratory, Oak Ridge National Laboratory 등에서 생산법에 대한 프로젝트가 진행된 바 있으며 국내에서도 이들에 대한 연구가 진행된다[5, 7].

발효법에 있어서 고농도로 생성물을 생산하기 위해서는 균주들의 농도가 높은 상태에서 운전되어야 하나 생성된 숙신산이 균주들의 성장에 방해물로 작용하기 때문에 생산성과 생성물의 농도를 증가시키기 위해서는 생성된 숙신산이 연속적으로 회수되어야 한다.

유기산의 처리에 사용되고 있는 기존의 방법으로는 많은 양의 화학약품이 요구되며 또한 부산물로 발생하는 다량의 폐기물 처리 등에 많은 비용이 소요되며 다른 유기물의 정제에서와 마찬가지로 많은 단계의 단위 공정이 필요하다. 따라서 이들 공정단계를 축소하거나 생산비를 절감하기 위해 새로운 공정법의 제안이 있어왔다. 특히 숙신산의 회수를 위해서 Hong 등[8]과 Juang과 Huang[9]이 용매추출법을 제안하였다. 유기산의 회수에 대한 전기투석법의 응용은 많은 연구자에 의해 연구되어 왔다. 특히 전기투석법은 결정화와 같은 종래의 방법에 비해 에너지 효율이 높고 영양분이나 미생물들을 다시 반응기로 회수시킬 수 있으며 발효물의 pH를 조절할 수 있다는 장점으로 인하여 이에 대한 연구가 진행되고 있다 [10, 12].

숙신산의 최종 발효물에는 약 3.36 wt%의 숙신산과 원치 않는 부산물인 아세트산이 0.62 wt%가 포함되어 있으며 pH가 약 5.8 정도이다[5]. 전기투석에서 발효물에 들어 있는 아세트산과 숙신산의 분리 공정에 영향을 주는 주요 변수들로는 전류밀도, 원액의 농도, pH 등이 있다. 발효법에 의한 숙신산의 생산에 대한 연구가 최근 들어 활발하게 이루어지고 있으며 이들의 분리에 대한 연구도 함께 진행되고 있다[13]. 특히 발효물의 pH는 발효물 중에 들어 있는 carboxylic acid의 이온화에 큰 영향을 주기 때문에 이에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 pH 변화를 중심으로 숙신산의 분리에 영향을 미치는 인자들에 대해 살펴보고자 한다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bclee@hongik.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 연세대학교 김우식 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 2. 실험장치 및 방법

전해투석장치는 Ashahi Chemical에서 제작한 SV-7 type을 사용하였으며 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 분리막으로는 유기산의 이동이 용이하게 제작된 Ashahi Chemical사의 스택렌계 Aciflex K-501SB와 A-501SB를 사용하였다. 스택의 유효 셀 수는 이온교환막이 허용하는 최대허용 전류밀도를 계산하여 18쌍으로 하였고 각 셀의 유효막 면적은 50 cm<sup>2</sup>이며 전체 스택의 유효막 면적은 0.09 m<sup>2</sup>이다. 양극은 백금판을 사용하였고 음극으로는 스테인리스 스틸판을 사용하였다. 전해투석공정(ED process)은 희석액흐름(DS), 농축액 흐름(CS), 전극액 흐름의 세 개의 독립된 흐름으로 구별되며 각각 1.5 L용 PVC 탱크에서 펌프로 셀에 공급하는 회분식 재순환공정을 택하였다. 극액으로는 0.3 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액을 사용하였고 pH를 2로 조절하여 사용하였으며 극액에서 발생하는 기체의 제거를 위해 극액을 3 L/min의 일정한 속도로 순환시켰다.

혼합 유기산의 분리 실험을 행하기에 앞서 pH, 전류밀도, 농도 변화에 따른 숙신산의 탈염 특성을 살펴보았다. 이를 위하여 pH를 3.9-6.8로 전류밀도를 50-150 A/m<sup>2</sup>로 변화시켜 실험을 진행하였다.

혼합유기산으로부터 숙신산의 분리 실험을 하기 위하여 발효된 숙신산과 아세트산의 농도가 각각 3.36 wt%, 0.62 wt% 이므로 초

기 탈염액의 농도는 숙신산과 아세트산(Duksan Chemical Co.)에 증류수를 가하여 각각 33.6 g/L, 6.2 g/L로 조제하였으며 수산화나트륨(Daejung Chemical Co.)을 가하여 pH를 조절하여 모델 용액을 제조하였다. 희석액과 농축액의 흐름은 1.0 L/min 로 일정하게 유지하였다. 장치에 공급하는 전압은 전압조절기 (Ashahi 계기 MP-1800-14)를 이용하여 공급하였으며 전류는 정류기(Kikusui PAD35-5L, 0-35 A)를 사용하여 조절하여 공급하였다. pH의 영향을 관찰하기 위해 초기 희석액의 pH를 3.9-7.5로 변화시켜 측정하였고 초기 농축액의 농도는 희석액과 동일하게 하였다. 매 실험이 종료된 후에 분리막은 1% NaOH 용액과 0.35% HCl 용액 그리고 증류수로 세정하였다. 탈염 정도를 측정하기 위해 희석액과 농축액의 pH와 전기전도도의 변화는 pH meter(Istek, Japan)와 conductivity meter(Oakton PC510)를 이용하여 일정간격으로 측정하여 기록하였으며 액체의 이동량을 측정하기 위해 탱크의 높이를 측정하여 기록하였다.

정전류 구간에서 실험을 위해 농축에 따라 전류가 바뀌어 지는 시간을 측정하였으며 농축실험을 이 시간이 지난 후에도 계속 진행하여 전류값이 급격하게 하락하는 시기에서 실험을 종료하였다. 또한, 숙신산과 아세트산의 농도는 초기에는 5분 간격으로 후에는 10분 간격으로 각 탱크로부터 시료를 채취하여 HPLC(Spectra Physics P-1,000, U.S.A.)로 측정하였다. 측정에 사용한 칼럼은 Transgenomic사의 Cabosep Coregel-87H3를 35 °C로 유지하여 사용하였으며 검출기로는 Shodex사의 RI-71 굴절률 검출기를 사용하였다. 이동상으로는 0.005 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였고 유량은 0.6 mL/min으로 하였다. 계산에 사용된 공정변수들은 Table 1과 같다

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 이온화 분율과 pH와의 관계

전해투석에서 물질의 이동은 해리되어 있는 이온성 물질들이 이온교환막을 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. 특히 단원자가 이온들과 다원자가 이온들이 함께 공존하고 있는 혼합물의 경우에는 이들의 분리에서 해리 정도가 큰 영향을 미치고 있다. 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. 이들의 이온화 정도는 HOAc의 농도와 다른 산 또는 염기의 존재 여

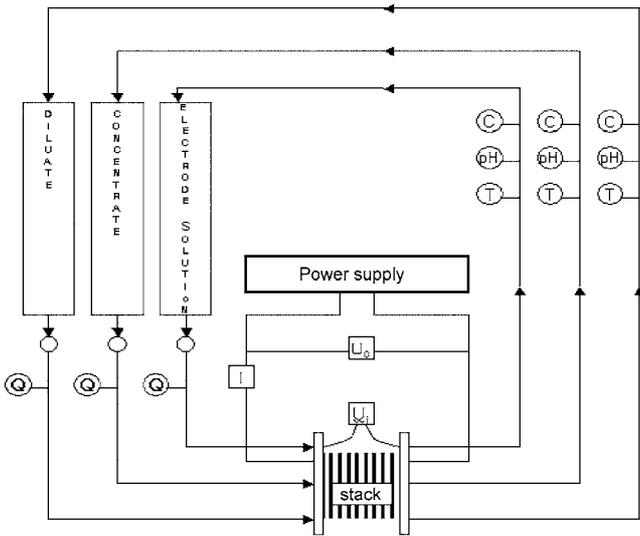
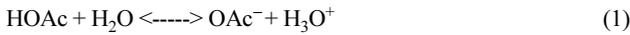


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up (C: conductivity, Q: flux, I: current, pH: pH-value, T: temperature, U<sub>i</sub>: inner (stack) voltage, U<sub>o</sub>: outer (applied) voltage).

Table 1. Definitions of process variables

| Indicator                                  | Definition   | Equation  | Unit                                |
|--|--|---|-------------------------------------|
| Solute recovery efficiency ( $K_d$ )       | Solute mass difference in D/initial solute mass in D   | $K_d = \frac{V_{di} \times N_{di} - V_{df} \times N_{df}}{V_{di} \times N_{di}}$              | Dimensionless                       |
| Current efficiency ( $\eta$ )              | Effective solute mass recovered/ theoretical solute mass transported                           | $\eta = \frac{V_{di} \times N_{di} - V_{df} \times N_{df}}{F \times A \times Cells \times H}$ | Dimensionless                       |
| Specific energy consumption ( $\epsilon$ ) | Energy consumed per unit solute recovered  | $\epsilon = \frac{\int_0^V \psi(\tau) i(\tau) d\tau}{\Delta m_s}$                             | kWh·kg <sup>-1</sup>                |
| Solute flux ( $j_s$ )                      | Solute collected into C (Ams) per unit membrane surface area ( $A_m$ ) and time ( $\Delta t$ ) | $J_s = \frac{\Delta m_s}{A_m \Delta t}$   | kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> |
| Separation factor (S)                      | Solute recovery efficiency of A and B  | $S_{A/B} = K_{dA} / K_{dB}$   | Dimensionless                       |

부에 의해 영향을 받게 된다. HOAc의 이온화는 아세트산염 음이온, OAc<sup>-</sup>과 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>를 만든다.



아세트산염 이온과 아세트산염 전체몰수는 식 (2)와 같다. 여기서 V는 전체 부피이다.

$$\text{Formular Weight HOAc} = V\{[\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-]\} \quad (2)$$

양변을 부피로 나누면 식 (3)과 같이 된다.

$$F_{\text{HOAc}} = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] \quad (3)$$

아세트산의 화학평형식은 식 (4)와 같다. 여기서 K<sub>a</sub>는 산해리 상수로 1.73×10<sup>-5</sup> mol/L의 값을 갖는다.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} \quad (4)$$

이것을 [HOAc]에 대해 정리한 다음 물질 수지식에 대입하면 식 (5)가 된다.

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a} + [\text{OAc}^-] \quad (5)$$

아세트산의 아세테이트 분율과 비헤리 아세테이트 분율을 각각, α<sub>1</sub>, α<sub>2</sub>라 부르며 그 값은 식 (6)과 같다.

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{F_{\text{HOAc}}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad \alpha_2 = \frac{[\text{HOAc}]}{F_{\text{HOAc}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (6)$$

또한 산해리 상수가 2개인 숙신산의 경우 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다[14, 15].

$$\alpha_1 = \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]_T} = \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}^+]}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]_T} = \frac{K_1 K_2}{D}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}]_T} = \frac{[\text{H}^+]^2}{D}$$

$$D = K_1 K_2 + K_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 \quad (7)$$

이들 식들의 pH에 따라 도식하면 Fig. 2와 같이 된다. Fig. 2(a)는 아세트산과 숙신산의 이온화 분율을 나타낸 것이고 Fig. 2(b)는 pH에 따른 숙신산의 이온화 분율을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 수소이온을 한 개 가지고 있는 아세트산의 경우 pH가 증가함에 따라 이온화 분율이 증가하고 pH=pK<sub>a</sub>이 될 때 즉 pH=4.72에서 전체농도의 1/2이 이온화가 된다. 또한, 전 pH 구간에 걸쳐 숙신산의 이온화율이 아세트산의 이온화율보다 큰 것을 알 수 있다. 그러나 산해리 상수를 2개 가지고 있는 숙신산의 경우 pH가 증가함에 따라 bisuccinate의 이온화율 α<sub>2</sub>가 증가하고 비이온화율 α<sub>0</sub>는 감소하게 된다. 한편, pH=pK<sub>a2</sub>일 때 즉 pH=5.65에서는 1가 이온들과 2가 이온들의 이온화율이 같게 되고(α<sub>1</sub>=α<sub>2</sub>) pH=pK<sub>a1</sub>일 때 즉 pH=4.19일 때는 비이온화율과 succinate의 이온화율이 같게 된다.(α<sub>0</sub>=α<sub>1</sub>) 또한 pH=(pK<sub>a1</sub>+pK<sub>a2</sub>)/2일 때 즉 pH=4.92인 경우에는 α<sub>0</sub>=α<sub>2</sub>가 되며 이때 α<sub>1</sub>이 최대값(0.728)을 갖게 된다.

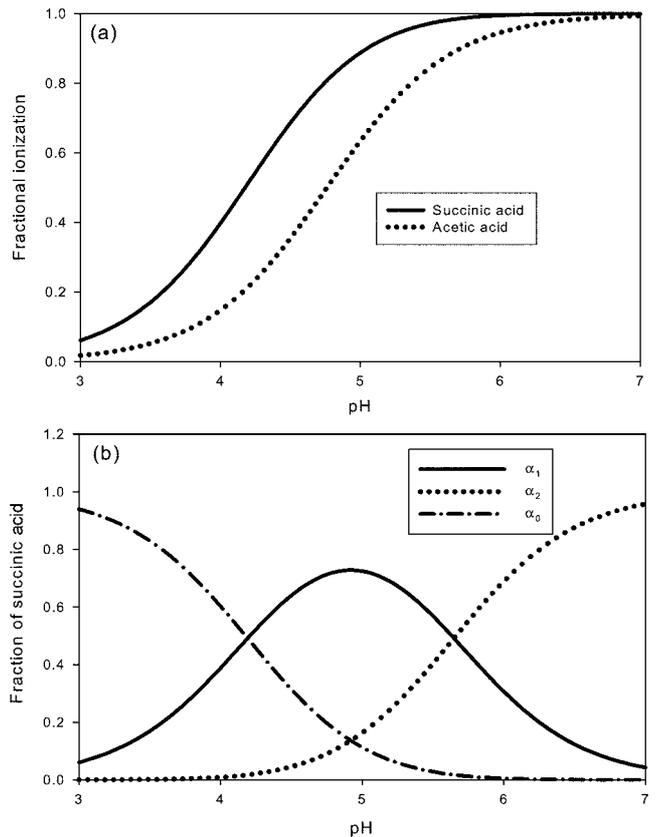


Fig. 2. Fraction ionization and pH (a) for acetic acid and succinic acid (b) various fractions for succinic acid.

$$\alpha_{1max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} \quad \text{또한} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_1/K_2} \quad (8)$$

Fig. 2에서 사용한 평형상수는 아세트산의 경우 K<sub>a</sub>=1.73×10<sup>-5</sup> mol/L이고 숙신산의 경우 K<sub>a1</sub>=6.44×10<sup>-5</sup>, K<sub>a2</sub>=2.25×10<sup>-6</sup> mol/L이다.

숙신산의 경우 pH가 4 이하에서는 2가 이온이 거의 없으며 비이온화된 물질들이 큰 분율을 차지하게 된다. 또한, pH가 5 부근에서는 1가 이온이 최대가 되는 동시에 비이온성 물질의 분율이 0.1 이하로 감소하게 되며 2가 이온성 물질들이 증가하기 시작한다. pH가 6에 이르면 비이온성 물질은 거의 없고 1가 이온과 2가 이온들로 대부분 이온화되어 있게 된다. 이때 평균 전하율은 1.77 정도가 된다. 그러므로 pH가 4인 경우보다 pH가 증가할수록 이온화율도 증가하고 이와 동시에 2가 이온들의 이온화율이 증가하기 때문에 이온성 물질의 이동률이 증가하게 된다. Fig. 3은 숙신산의 pH 변화에 따른 공정변수들의 변화율을 도시한 것으로 그림에서 보는 바와 같이 숙신산의 회수율은 크게 변화가 없으나 전력소모량이 pH 4인 경우 가장 크게 나타남을 보여 주고 있다. 이것은 비이온화율이 크기 때문에 전체 숙신산의 양에 비해 이온의 이동이 작아졌기 때문인 것으로 분석된다.

아세트산과 같은 유기산이 함께 혼합되어 있는 혼합산의 분리에서 이온의 이동에 크게 영향을 주는 인자로 온도, 이온 전도도 그리고 분자의 크기를 들 수 있다. 30 °C에서 숙신산 2가 이온의 전도도는 아세트산 1가 이온의 이온전도도에 비해 약 20% 정도 크다(숙신산염 전도도/아세트산염 전도도=58.8/40.9). 그러나 분자량에 있어서는 분자량이 60.08 g/mol인 아세트산이 118.09 g/mol인 숙신산보다 훨씬 작기 때문에 분리막을 통과하는데 저항을 적게 받게 된다. 그러나 온도가 고정되어있는 운전 조건하에서는 용액의 1가, 2

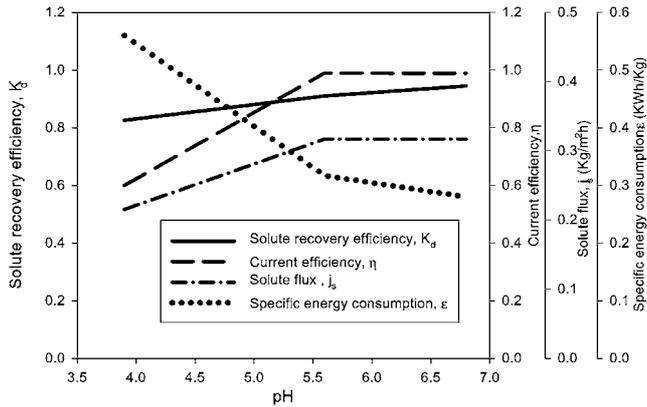


Fig. 3. Process variables change with pH for succinic acid (0.28 M) at 100 Am<sup>2</sup>.

가 이온들의 분율과 비이온성물질의 분율에 영향을 미치는 용액의 pH 값이 큰 영향 변수로 작용할 수 있다. Fig. 4는 숙신산과 아세트산의 농축액과 희석액의 농도 변화를 도시하였으며 Table 2에는 pH 변화에 따른 이들에 대한 자료들을 수록하였다. Fig. 5는 pH에 따른 아세트산과 숙신산의 회수율을 시간에 따라 도시한 것으로 숙신산의 변화율은 큰 변화가 없으나 아세트산의 경시변화가 pH 6인 경우가 pH 4인 경우보다 증가함을 보여주고 있다. 이것은 pH 4인 경우 아세트산의 이온화 분율이 pH 6에 비해 약 1/7에 지나지 않기 때문에 상대적으로 작은 회수율을 나타내고 있는 것으로 해석된다.

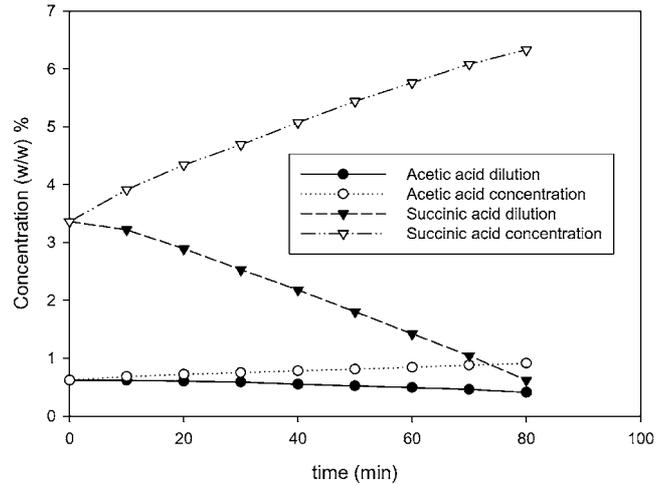


Fig. 4. Typical trends observed in desalting electro dialysis of succinic acid solution and acetic acid solution at pH 5 and current density of 100 A/m<sup>2</sup>. Initial succinic acid concentration and acetic acid concentration in each stream were 0.28 M and 0.1 M.

Fig. 6은 아세트산 회수율에 대한 숙신산 회수율의 비를 pH 변화에 따라 도시한 것으로 pH 4인 경우가 pH 5와 6의 경우보다 숙신산 회수율이 다소 높게 나타나고 있다. 이것은 pH가 높아지면서 아세트산의 이온화 분율이 숙신산 전체 이온화 분율에 비해 약 80-90% 정도로 증가하기 때문에 이온화율에 의한 영향보다 분자의 크기에 의한

Table 2. Solute recovery efficiency and separation factor of Acetic acid and Succinic acid and pH on the dilute side at three different pHs with initial mixture containing 0.1M Acetic acid and 0.28M Succinic acid

| pH  | time (min) | Ac (mol/L) | Su (mol/L) | $\alpha_{1Ac}$ | $\alpha_{1+2Su}$ | pH    | $\text{Ionized}_{Ac}$ | $\text{Ionized}_{Su}$ | $K_{dAc}$ | $K_{dSu}$ | $S_{Su/Ac}$ |
|-----|------------|------------|------------|----------------|------------------|-------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-------------|
| 4   | 0          | 0.10       | 0.28       | 0.150          | 0.5              | 4.01  | 0.015                 | 0.141                 |           |           |             |
|     | 10         | 0.10       | 0.26       | 0.094          | 0.28             | 3.78  | 0.009                 | 0.072                 | 0.0125    | 0.098     | 7.86        |
|     | 20         | 0.10       | 0.22       | 0.050          | 0.17             | 3.49  | 0.005                 | 0.037                 | 0.0323    | 0.217     | 6.74        |
|     | 30         | 0.10       | 0.19       | 0.020          | 0.07             | 3.07  | 0.002                 | 0.014                 | 0.0484    | 0.324     | 6.70        |
|     | 40         | 0.09       | 0.16       | 0.017          | 0.06             | 2.61  | 0.002                 | 0.010                 | 0.0968    | 0.441     | 4.55        |
|     | 50         | 0.09       | 0.13       | 0.017          | 0.06             | 2.54  | 0.001                 | 0.008                 | 0.1290    | 0.551     | 4.27        |
|     | 60         | 0.08       | 0.09       | 0.016          | 0.06             | 2.51  | 0.001                 | 0.005                 | 0.1774    | 0.673     | 3.79        |
| 5   | 0          | 0.10       | 0.28       | 0.644          | 0.89             | 5.02  | 0.066                 | 0.254                 |           |           |             |
|     | 10         | 0.10       | 0.27       | 0.568          | 0.85             | 4.88  | 0.058                 | 0.232                 | 0.0063    | 0.042     | 6.61        |
|     | 20         | 0.10       | 0.24       | 0.539          | 0.83             | 4.83  | 0.053                 | 0.204                 | 0.0323    | 0.140     | 4.34        |
|     | 30         | 0.10       | 0.21       | 0.499          | 0.82             | 4.76  | 0.048                 | 0.175                 | 0.0484    | 0.25      | 5.11        |
|     | 40         | 0.09       | 0.18       | 0.431          | 0.76             | 4.65  | 0.039                 | 0.139                 | 0.1129    | 0.35      | 3.11        |
|     | 50         | 0.09       | 0.15       | 0.364          | 0.7              | 4.52  | 0.031                 | 0.106                 | 0.1613    | 0.46      | 2.88        |
|     | 60         | 0.08       | 0.12       | 0.248          | 0.56             | 4.28  | 0.020                 | 0.068                 | 0.2097    | 0.577     | 2.75        |
|     | 70         | 0.08       | 0.09       | 0.121          | 0.34             | 3.9   | 0.009                 | 0.030                 | 0.2581    | 0.691     | 2.68        |
| 80  | 0.07       | 0.05       | 0.047      | 0.15           | 3.45             | 0.003 | 0.008                 | 0.3387                | 0.816     | 2.41      |             |
| 6   | 0          | 0.10       | 0.28       | 0.949          | 0.996            | 6.03  | 0.097                 | 0.283                 |           |           |             |
|     | 10         | 0.11       | 0.28       | 0.938          | 0.994            | 5.95  | 0.100                 | 0.280                 | 0.0005    | 0.009     | 17.86       |
|     | 20         | 0.10       | 0.27       | 0.935          | 0.994            | 5.92  | 0.097                 | 0.265                 | 0.0053    | 0.063     | 11.79       |
|     | 30         | 0.10       | 0.24       | 0.929          | 0.993            | 5.88  | 0.093                 | 0.238                 | 0.0161    | 0.158     | 9.78        |
|     | 40         | 0.10       | 0.21       | 0.925          | 0.992            | 5.85  | 0.091                 | 0.212                 | 0.0323    | 0.25      | 7.75        |
|     | 50         | 0.09       | 0.19       | 0.920          | 0.990            | 5.81  | 0.086                 | 0.190                 | 0.0806    | 0.324     | 4.02        |
|     | 60         | 0.09       | 0.16       | 0.907          | 0.988            | 5.75  | 0.079                 | 0.158                 | 0.1452    | 0.438     | 3.01        |
|     | 70         | 0.08       | 0.13       | 0.897          | 0.986            | 5.71  | 0.075                 | 0.130                 | 0.1774    | 0.536     | 3.02        |
|     | 80         | 0.08       | 0.11       | 0.873          | 0.980            | 5.61  | 0.068                 | 0.104                 | 0.2419    | 0.628     | 2.60        |
|     | 90         | 0.07       | 0.08       | 0.836          | 0.969            | 5.47  | 0.058                 | 0.073                 | 0.3226    | 0.735     | 2.28        |
| 100 | 0.06       | 0.05       | 0.795      | 0.956          | 5.35             | 0.047 | 0.045                 | 0.4194                | 0.836     | 1.99      |             |

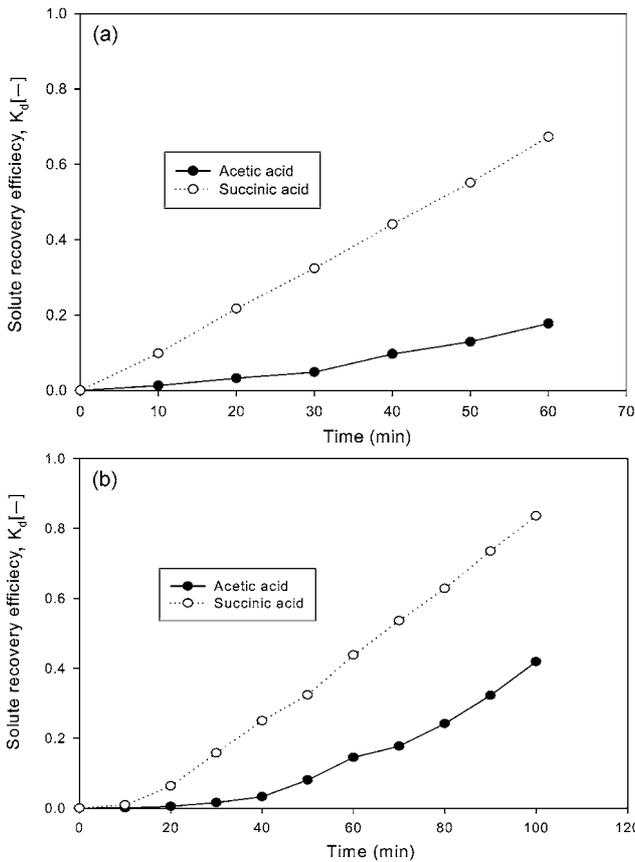


Fig. 5. Solute recovery efficiency of acetic acid and succinic acid at  $100 \text{ A/m}^2$  (a) pH 4 (b) pH 6. The initial strength of the two acids were 0.1 M Ac, 0.28 M Suc.

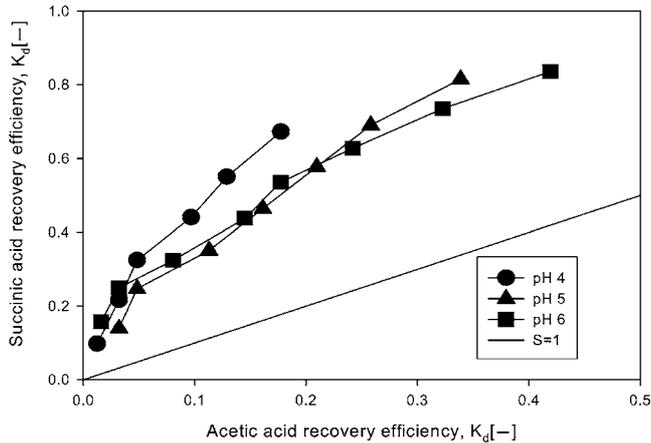


Fig. 6. Solute recovery efficiency of acetic acid and succinic acid at various pHs. Initial mixture contained 0.1 M acetic and 0.28 M succinic acid.

영향이 더 지배적인 것으로 사료된다. 따라서 숙신산의 분리에서는 분자량의 영향이 작은 pH 영역에서 운전하는 것이 바람직하다고 생각된다. 또한, 탈염의 시작 초기에서 분리비가 큰 것으로 나타났다. 이것은 Fig. 7의 이온농도의 경시변화와 잘 일치함을 보여준다.

Fig. 8은 pH 변화에 따른 에너지 소요량과 분리비를 도시한 것으로 pH가 증가함에 따라 혼합산의 에너지 소요량과 분리비 모두 감소하였다. 이것은 pH가 증가할수록 숙신산의 2가 이온의 양이 증가하고 아세트산의 이온화율이 증가함에 따른 것으로 분리비의 감소는

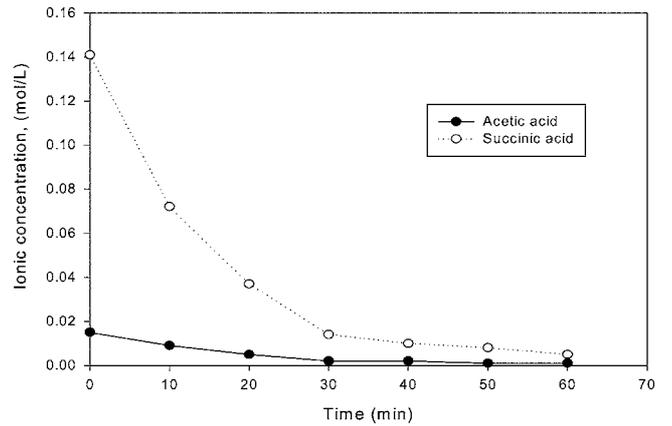


Fig. 7. Ionic concentration profile with time at pH 4 and  $100 \text{ A/m}^2$  for organic acid mixture.

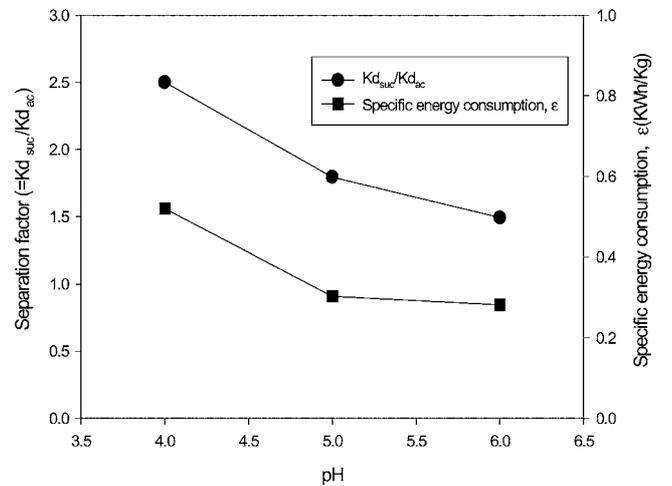


Fig. 8. Separation factors and specific energy consumption changes with pHs at  $100 \text{ A/m}^2$ .

아세트산이 상대적으로 이동이 증가한 것으로, 이러한 현상은 아세트산 이온의 이온화율이 증가함에 따라 이온의 농도가 커지고 따라서 분자량이 작은 아세트산의 이동이 커짐에 따른 현상으로 설명할 수 있다. 이것은 pH 6부근에서 2가 이온의 증가율과 전력소요량의 감소율이 거의 같은 추세로 변하고 있다는 것과 잘 일치되는 현상이다.

그러나 pH가 낮게 되면 상대적으로 전력소요량이 증가하기 때문에 이들 두 변수 사이에 적절한 최적점을 선택하는 것이 필요할 것이다.

### 3-2. 농도비의 영향

Fig. 9는 숙신산의 농도를 0.28 M로 일정하게 하고 아세트산 농도를 변화시켜 일정 전류밀도하에서( $100 \text{ A/m}^2$ ) 아세트산 농도 증가에 따른 분리비를 살펴보았다. 숙신산의 농도비가 증가할수록 분리비는 증가하다가 2.8 부근에서 변곡점을 갖고 다시 감소하는 경향을 보였다. 따라서 숙신산의 회수에서 가장 효율적인 농도비는 발효공정에서 자연적으로 생산되는 발효액의 농도비임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

전기투석을 이용한 혼합유기산의 분리를 pH 변화와 농도비의 변화를 중심으로 살펴보았다. 실험에 사용한 숙신산과 아세트산의 농

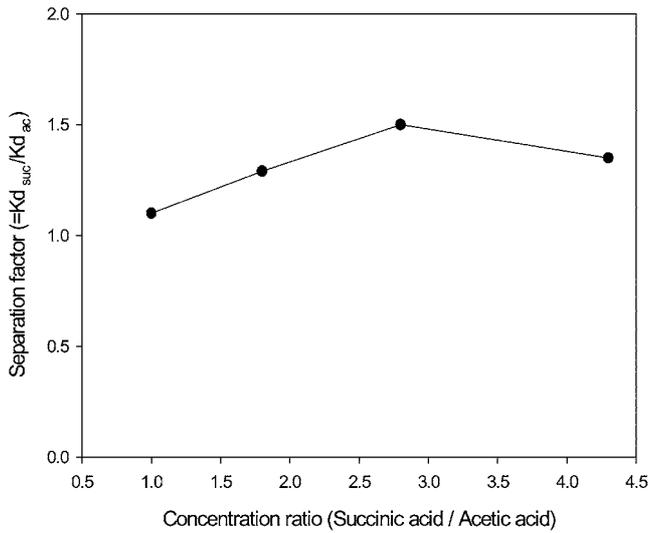


Fig. 9. Separation factors of acid mixture with different initial strength at 100 A/m<sup>2</sup>.

도는 최종 발효액의 농도에 맞추어 각각 0.28 M, 0.1 M로 하였으며 전류밀도는 한계전류밀도의 60-80% 범위에 있는 100 A/m<sup>2</sup>로 수행하였고 수용액의 pH는 숙신산과 아세트산의 해리 상수를 고려하여 1가 이온화율, 2가 이온화율 그리고 비이온화율을 볼 수 있는 pH 4, 5, 그리고 6으로 변화시켜 실험을 행하였다. 모든 pH 범위에서 pH의 증가에 따라 숙신산과 아세트산의 탈염률이 모두 증가함을 보였다. 또한, 분리비는 전 영역에서 2-3의 값을 갖게 되는 것을 알 수 있었다. 특히 pH가 낮은 4의 경우가 pH 5와 6의 경우보다 숙신산 회수율이 다소 높게 나타나고 있다. 이것은 pH가 높아지면서 아세트산의 이온화 분율이 숙신산 전체 이온화 분율과 같은 정도로 증가하기 때문에 이온화율에 의한 영향보다 분자의 크기에 의한 영향이 더 지배적이 되기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 숙신산의 분리에서는 분자량의 영향이 작은 낮은 pH 영역에서 운전하는 것이 바람직하다고 생각된다. 그러나 pH가 낮은 영역에서 조업을 행하게 되면 상대적으로 전력소모량이 증가하게 되기 때문에 이들 두 변수를 서로 만족시킬 수 있는 pH를 분리 공정조건으로 선택하여야 할 것이다.

## 감 사

본 연구는 2004년도 홍익대학교 학술연구지원비에 의해서 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

## 사용기호

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| A | : surface area [m <sup>2</sup> ] |
| F | : faraday constant [C/kg·mol]    |
| i | : current [A]                    |
| J | : flux [kg/m <sup>2</sup> ·h]    |
| K | : solute recovery efficiency [-] |
| m | : mass [kg]                      |
| N | : concentration [kg/L]           |
| t | : time [h]                       |
| V | : volume [L]                     |

## 그리스 문자

|            |  |
|------------|--|
| $\epsilon$ | : specific energy consumption [kWh/kg] |
| $\eta$     | : current efficiency [-]               |
| $\psi$     | : applied voltage [V]                  |

## 이래첨자

|   |                  |
|---|------------------|
| d | : dilution       |
| f | : finish         |
| i | : initial        |
| m | : membrane phase |
| s | : solute         |

## 참고문헌

- Kirk and Othmer, D. F., in H.G. Mary(Ed), 'Encyclopedia of Chemical Technology'(J. Wiley & Sons, New York, 3rd edn), **21**, 848-864(1983).
- Kirk and Othmer, D. F., in Mary, H. G.(Ed), "Encyclopedia of Chemical Technology," J. Wiley & Sons, New York, 4th edn, Vol **22**, 1074(1997).
- Yamada, S., Hidefumi, H., Shoichi, M. and Yoji, A., *Japan Patent* 0931,011[97 31 011](CI.C07C55/10), 4 February(1997), Appl. 95/181,199,18 July(1995).
- Ryuichi, I. and Akira, K., *Japan Patent* 09 95,464[97 95, 464](CI.C07C55/10), 8 April(1997), Appl. 95/253, 656, 29 Sep. (1995).
- Lee, P. C., Lee, W. G., Kwon, S., Lee, S. Y. and Chang, H. N., "Succinic Acid Production by *Anaerobiospirillum Succiniciproducens*: Effects of the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Supply and Glucose Concentration," *Enzyme Microbiol. Tech.* **24**(8-9), 549-554(1999).
- Millard, C. S., Chao, Y. P., Liao, J. C. and Donnelly, M. I., "Enhanced Production of Succinic Acid by Overexpression of Phosphoenolpyruvate Carboxylase in *Escherichia Coli*," *Applied and Environmental Microbiology*, **62**(5), 1808(1996).
- Lee, P. C., Lee, W. G., Kwon, S., Lee, S. Y. and Chang, H. N., "Batch and Continuous Fermentation of Succinic Acid From Whey by *Anaerobiospirillum Succiniciproducens*," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **54**(1), 23-27(2000).
- Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Reactive Extraction of Lactic Acid with Mixed Tertiary Amine Extractants," *Biotechnol. Tech.*, **13**(12), 915-918(1999).
- Juang, R. S. and Huang, R. H., "Comparison of Extraction Equilibria of Succinic Acid and Tartaric Acids from Aqueous Solutions with tri-*n*-octylamine," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1944-1950(1996).
- Weier, A. J., Gltz, B. A. and Gltz, C. E., "Recovery of Propionic and Acetic acids from Fermentation Broth by ED," *Biotechnol. Prog.*, **8**(6), 479-485(1992).
- Hongo, M., Nomura, Y. and Iwahara, M., "Novel Method of Lactic Acid Production by Electrodialysis Fermentation," *Appl. Environ. Microbiol.*, **52**, 314(1986).
- Nomura, Y., Iwahara, M. and Hongo, M., "Acetic Acid Production by an Electrodialysis Fermentation Method with a Computerized Control System," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 137(1988).
- Moon, P. J., Parulekar, S. J. and Tsai, S. P., "Competitive Anion Transport in Desalting of Mixtures of Organic Acids by Batch ED," *J. Membr. Sci.*, **141**(1), 75-89(1998).