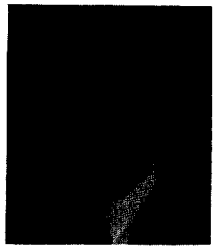
전기투석생물반응기



충남대 화공과 김 인 호

1. 서 론

전기투석의 역사는 19세기 말 Ostwald[1]시대로 거슬러 올라간다. 그는 반투막의 성질을 연구하였고 양이온이나 음이온에 대해 투과도가 없는 막을 발견하였다. 그리고 막전위의 개념을 정의하였다. 그후 Donnan은[2] 이온교환막과 주위의 용액사이에 경계층을 가정하여 'Donnan Exclusion Potential' 의 수학적 표현을 유도하였다. 이온 교환막으로 20세기초에 Michaels and Fujita[3]가 처음 개발한 막은 균일한 약산의 콜로디온막이었다. 콜로디온은 에탄올과 에테르의 혼합액에 니트로셀룰로스와 피록실린을 녹인 용액상이었다. 1950년대에 상업적 용도의 이온교환막이 개발되었고 이막은 디비닐벤젠으로 가교시킨 폴리스티렌을 밑바탕으로 하여 이온기를 도입한 것이었다. 이 이온교환막은 염수의 탈염공정에 집중적으로 사용되었다. 상업적 이온 교환막의 개발회사는 미국의 Rohm and Haas사[4]와 Ionics사[5]이었다.

투석의 경우 전해질은 높은 농도측에서 투석막을 통하여 낮은 농도측으로 전달된다. 이때 물질전달의 구동력은 전해질의 농도기울기이다. 농도기울기가 영이 되면 더 이상의 물질전달은 일어나지 않는다. 그러나 전기투석의 경우 전기에너지를 연속적으로 공급하게 되면 구동력이 계속 유지되며 이온 교환막을 통해 전해질이 이동한다. 특히 전기투석에서는 낮은 농도측에서 이온교환막을 통해 높은 농도측으로 전해질이 이동한다.

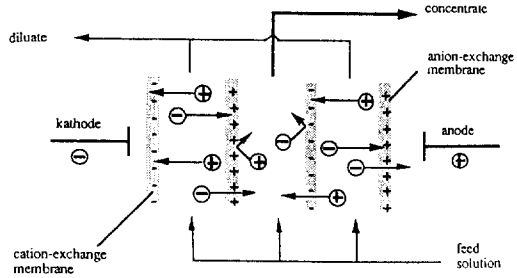


Fig. 1. Principles of Electrodialysis.

전기투석은 전하를 갖는 막과 전위차가 존재하는 장치에서 전해질을 분리하는 공정이다(Fig. 1). 전기투석은 1980년대 이전까지는 주로 담수제조, 소금제조와 같은 무기이온제거에 사용되었으나 1980년대 들어 식품제조, 의약제조, 생물공정, 폐수처리 공정등 다양한 방면으로 응용범위를 넓혀가고 있다[6]. 전통적인 전기투석은 염, 산, 염기들을 수용액상에서 분리하거나 농축하는데 사용되었지만 근래에는 아미노산, 단백질을 분리하는데 전기투석의 활용연구가 시도되고 있다. 본 보문에서는 전기투석의 새로운 응용분야인 전기투석생물반응기에 대해 간단한 설명과 1980년대 후반부터의 연구논문의 소개, 그리고 전기투석에서의 간단한 물질전달이론 설명을 시도하고자 한다.

2. 전기투석생물반응기

초산, 젖산과 같은 유기산 생성 미생물의 발효에

서는 미생물이 증식하고 유기산을 배출함에 따라 유기산이 미생물의 증식을 저해하게 된다. 이때 유기산의 저해효과를 완화하기 위한 방법으로 전기투석기를 발효조 옆에 부착하여 생성된 유기산을 전기에너지로써 발효조로부터 제거한다. 전형적인 전기투석발효조[7]를 설명하기 위해 Fig. 2를 이용하기로 한다. 초산생성균인 *A.aceti*를 발효조에서 키울 때 초산이 생성되면서 pH가 떨어지게 되면 릴레이 회로를 작동시켜서 전원을 전기투석기 전극에 연결시킨다. 그러면 초산이온이 양극으로 이동하게 되고 III번실에서 초산이온이 제거된다. *A. aceti*의 기질인 에탄올의 공급은 10번펌프로 제어

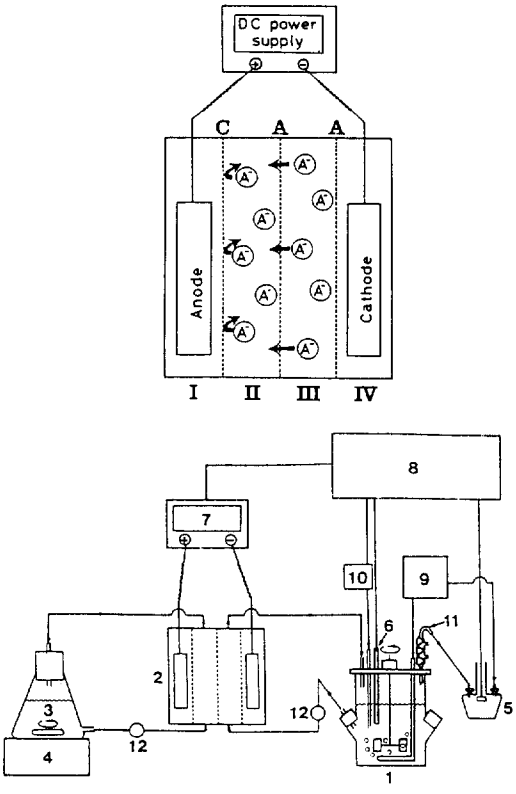


Fig. 2. Schematic Diagram of Electrodialysis Fermenter. 1. Fermenter; 2. Electrodialyzer; 3. Concentrate Reservoir; 4. Stirrer; 5. Gas Sensor; 6. pH Sensor; 7. Power Supply; 8. Conroller; 9. Air Pump; 10. Ethanol Pump; 11. Gas outlet; 12. Recycle Pump; I. Anode Compartment; II. Concentration Compartment; III. Dialyzing Compartment; IV. Cathode Compartment; A. Anion Exchange Membrane (AEM); C. Cation Exchange Membrane (CEM).

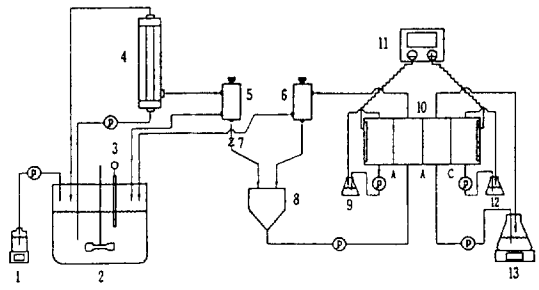


Fig. 3. Schematic Diagram of Electrodialysis-Ultrafiltration Fermenter. 1. 10 N NaOH; 2. Fermenter; 2. pH Sensor; 4. Ultrafilter; 5. 6. Flow Distributor; 7. Valve; 8. Mixer; 9. 0.15 N NaOH: 10. Electrodialyzer; 11. Power Supply; 12. 0.15 N H_2SO_4; 13. Permeate Sojution; A. AEM; C. CEM; P. Pump.

되고 에탄올의 농도는 기상에서 센서로 측정된다. 3번저장조는 II번실에서 모인 초산을 비축하게 되며 일종의 초산 생산 탱크가 되는 셈이다. Fig. 2의 배치는 미생물과 배양액이 직접 이온교환막과 접촉한다. 이때 막 표면에 유기물이 쌓여 막의 오염(fouling)이 일어나며 막의 이온투과성이 저하된다. 이러한 단점을 제거하기 위해 de Roucourt 등[8]과 Zhang 등[9]은 배양액을 일단 한외여과 한 후 여과액에서 유기산을 제거하였다. Fig. 3에 한외여과기를 부가한 전기투석생물반응기의 모식도가 주어졌다. 4개의 방으로 구성된 전기투석기는 양극실, 투과실, 투석실, 음극실로 이름을 오른쪽으로부터 붙일 수 있다. 이때 실을 나누는 이온교환막은 음이온교환막(A) 2장과 양이온교환막(C) 1장이다. 양극실에서 전해질로 황산용액(0.15 N) 그리고 음극실에서 전해질로 가성소다 용액이 사용되고 있다. 2개의 흐름분배기(5,6)가 발효조와 전기투석기 사이에서 투석실에 흐르는 유량을 일정하게 유지하고 있다. 막 표면에서 농도분극현상을 줄이기 위해 투석실을 지나는 유속은 크게 유지하고, 6번 분배기에서 발효조로 되돌아가는 유속은 낮게 유지한다. 투과실에서 농축된 유기산은 13번 저장조에서 농도가 계속 증가한다. 4번 한외여과기에서 여과액의 속도는 투석실의 유속보다 낮기 때문에 8번 저장조에서 여과액은 빠른속도로 순환되는 투석실액과 혼합되고 있다. 전기투석생물반응기는 일종의 *in situ* 분리 생물반응기로 발효조에서 생성된 유기산을 분리 농

축해 주는 역할을 한다. 전기투석생물반응기로 분리한 유기산은 젖산[8,10-17], 초산[7,18] 프로피온산[9]으로 보고되고 있으며 젖산에 관한 연구가 많은 이유는 젖산이 polylactide의 단량체로 환경생물공학에서 중요한 물질이기 때문이다. 전기투석기 단독으로 유기산 분리 연구도 최근 활발하다. Boyaval 등[19]은 프로피온산을 Bipolar막으로 농축하였고, Weier 등은[20] 프로피온산과 초산을 발효액으로부터 분리할때 전기투석기효율에 미치는 인자들에 대해 연구하였다. 전기투석기 효율을 정량적으로 표시하면

$$E = \frac{F\sum_j (V_i Z_j C_{fj} - V_i Z_j C_{ij})\ 100}{\int_0^t I\ dt} \quad (1)$$

이 된다.

여기서 E = 전기 효율(%)
V = 부피
Z = 전하수
C = 농도
i = 초기
f = 말기
j = 성분
F = 파라데이 상수
I = 전류
t = 시간

(1)식의 물리적 의미를 살펴보면, 분모는 외부에서 공급한 총 전하량(암페어×시간=쿨롬), 분자는 성분 j의 이동에 따른 전하량 변화(F×당량변화)이므로 (1)식은 공급한 전류중 몇 %가 이온의 이동에 사용된 것인가를 표시하는 척도이다. 전기투석기효율에 미치는 2번째 중요한 인자로 생각할 수 있는 것은 농축에 따른 농도차이로 인한 전위차이다.

$$RT\ln \frac{C_c}{C_d} = FZ\Delta\phi \quad (2)$$

여기서 $\Delta\phi$는 동도차에 의해서 발생되는 전위차로서 외부에서 가하는 전위차에 반대방향으로 작용하므로 실 전위차의 값을 줄이는 역할을 한다. Cc는 농축된 쪽의 농도, C_c는 희석된 쪽의 농도이므로 C_c/C_d는 항상 1보다 크고 농축이 진행될수록 C_c/C_d는 1보다 점점 커지고 $\Delta\phi$는 증가한다. 따라서 농축이 진행될수록 (2)식에 의한 전위차는 커지고 실 전위차는 줄어들게 된다.

이상의 전기투석기내에서 일어나는 물질전달과 전기화학적 반응을 고려하게 되면 전기투석생물반응기의 시스템설계는 매우 복잡하며 이를 해결하기 위해서는 전기투석기 내에서 일어나는 이동현상을 좀 더 자세히 기술할 필요가 있다.

3. 전기투석기내의 물질전달현상

전기투석기에서 일어나는 물질전달현상을 Fig. 4을 이용하여 살펴보면 다음과 같다. 2개의 전극이 양이온교환막과 음이온 교환막으로 구성된 Stack 양쪽에 있고 전극반응이 각각 양극과 음극표면에서 다음과 같이 일어난다.

음극반응 $2OH^- - 2e = 2H^+ + O_2 \uparrow$
양극반응 $2H^+ + 2e = H_2 \uparrow$

2개의 전극 양쪽에 가해준 전위차 E는 옴의 법칙에 의해

$$E = iR \quad (3)$$

로 표시되고 저항 R은 Stack내의 실의 갯수 N과 실의 저항 R_{cp}와 다음 관계를 갖는다(Fig. 4).

$$R = R_{cp} \cdot N \quad (4)$$

R_{cp}는 4개의 저항의 합으로 표시된다.

$$R_{cp} = R_{am} + R_{pc} + R_{cm} + R_{fc} \quad (5)$$

여기서 R_{cp} = resistance of one cell pair
R_{am} = resistance of anion-exchange membrane
R_{pc} = resistance of permeate compartment
R_{cm} = resistance of cation-exchange membrane
R_{fc} = resistance of feed compartment

(5)식에서 막의 저항 (R_{am}, R_{cm})은 비교적 변화가 없으나, 용액의 저항 R_{pc}와 R_{fc}는 이온 농도 변화가 용액 중에서 일어나기 때문에 전기투석의 조업 조건에 따라 변화가 많은 항이다. 용액 중의 이온 농도 변화가 일어나서 전압이 증가하여도 전류가 증가

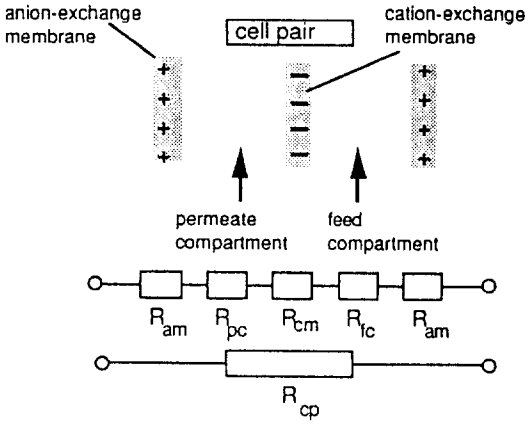


Fig. 4. Resistances which apply in a cell pair.

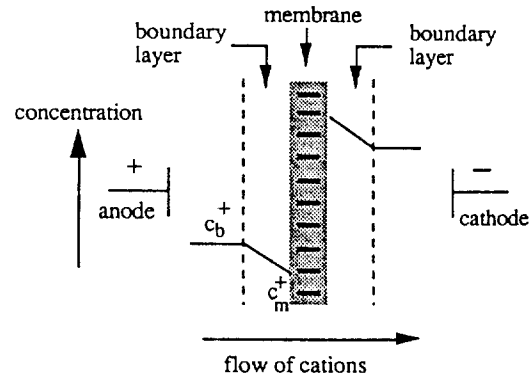


Fig. 5. Concentration Polarization.

하지 않는 상태에 도달하게 되고 이때 전류밀도가 한계전류밀도가 된다. 전기투석에서 한계전류밀도의 개념을 설명하면 다음과 같다. 전류밀도는 무한정 증가시킬 수 없다. 이유는 농도분극현상이 일어나기 때문이다. Fig. 5에서 보면 막의 왼쪽에서 오른쪽으로 양이온이 전달될때, 막에서의 이온 전달속도가 경계층에서의 이온 전달속도보다 빠르고 막 표면의 이온 농도가 bulk용액의 이온 농도과 달라 농도분극현상이 일어난다. 경계층에서 양이온 전달속도는

$$J^{bl}=\frac{t^{bl}i}{zF} \tag{6}$$

여기서 t^{bl}=transport number of cation in the boundary layer 그리고 경계층 양쪽에서 농도차가 있고 이에 따른 확산속도는

$$J_d^{bl}=-D\frac{dc}{dx} \tag{7}$$

한편 막에서의 양이온 전달속도는

$$J^{m}=\frac{t^{m}i}{zF} \tag{8}$$

(6), (7), (8) 3식을 이용하여 이온의 물질수지식을 세우면 정상상태에서 막을 통과하는 이온 전달 속도는 경계층을 통과하는 이온 전달 속도와 같으므로

$$J^{m}=\frac{t^{m}i}{zF}=\frac{t^{bl}i}{zF}-D\frac{dc}{dx} \tag{9}$$

(9)식을 아래의 경계조건

$$C=C_m \quad at \quad x=0$$
$$C=C_b \quad at \quad x=\delta$$

을 이용하여 풀면 막 표면에서의 이온농도가 다음과 같이 표현된다.

$$C_m=C_b-\frac{(t^m-t^b)i\delta}{zFD} \quad (\text{막의 왼쪽}) \tag{10}$$

$$C_m=C_b+\frac{(t^m-t^b)i\delta}{zFD} \quad (\text{막의 오른쪽}) \tag{11}$$

전류밀도가 점차 증가하여 막 표면에서 $C_m=0$인 조건이 될때 $i=i_{lim}$이 되고 한계전류밀도를 (10)식을 이용하여 구하면

$$i_{lim}=\frac{C_b zFD}{\delta(t^m-t^{bl})} \tag{12}$$

가 된다.

(12)식에서 한계전류밀도에 영향을 미치는 인자는 δ, t^m, t^{bl}, D, C_b이다. δ는 막주변에 흐르는 유체의 상태에 따라 변하고 일반적으로 흐름이 빠를수록 감소한다. 막과 경계층에서의 transport number인 t^m, t^{bl}은 이온고유의 물리적 성질이고, 확산계수는 역시 이온이 정해지면 결정되는 물리적 상수이다. C_b는 bulk용액의 농도이며 feed를 재순환하면 시간에 따라 감소하고, feed를 한번만 통과시키면 막 표면을 통과함에 따라 감소하고 출구에서 일정한 값을 갖게 된다.

4. 결 론

전기투석생물반응기는 일종의 분리 겸용 생물반응기로서 전기에너지를 이용하여 발효조내에 축적된 유기산을 제거하는 역할을 한다. 전기투석기 내에서 일어나는 물질전달 현상에서 가장 중요한 현상은 농도분극현상으로 에너지 효율을 감소시키는 큰 요인이다. 유기산을 제거할 때 한계전류밀도보다 작은 전류밀도에서 전기투석기를 운전하며 이때 농도분극현상이 심각한 장애 요인이 되지 않도록 한다. 전기투석의 역사는 40년 이상이지만 생물공학에 응용되기 시작한 것은 과거 10년내로 전기투석은 앞으로 전기투석생물반응기를 비롯하여 아미노산 분리, 단백질 분리 등 활용범위가 확대될 잠재력을 갖고 있다고 하겠다.

참고문헌

1. W. Ostwald, *Z. Physik. Chemie.*, **6**, 71(1890).
2. F. G. Donnan, *Z. Electrochem.*, **17**, 572(1911).
3. L. Michaelis and A. Fujita, *Biochem. Z.*, **158**, 28(1925).
4. A. G. Winger *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 178(1953).
5. W. Juda and W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1044(1950).
6. E. Korngold, Electrodialysis: membranes and mass transport. In *Synthetic Membrane Process,* ed. G. Belfort, pp. 192-219 New York, Academic Press(1984).
7. Y. Nomura *et al.*, *Appl. Envir. Microbiol.*, **54**, 137(1988).
8. A. de Raucourt *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 521(1989).
9. S. T. Zhang *et al.*, *J. Ferm. Bioeng.*, **75**, 276(1993).
10. M. Hongo *et al.*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **52**, 317(1986).
11. P. Boyaval *et al.*, *Biotechnol. Lett.*, **9**, 207(1987).
12. Y. Nomura *et al.*, *Biotechnol. Bioeng.*, **30**, 788 (1987).
13. A. Ishizaki *et al.*, *J. Ferment. Bioeng.*, **70**, 108 (1990).
14. P-X. Yao and K. Toda, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, **36**,111(1990).
15. Y. Nomura *et al.*, *J. Ferment. Bioeng.*, **71**, 450 (1991).
16. A. de Raucourt *et al.*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **30**, 521(1989).
17. E. K. Lee *et al.*, Proceedings of Asia Pacific Biochemical Engineering Conference, 468 Singapore(1994).
18. Y. Nomura *et al.*, *J. Biotechnol.*, **12**, 317(1989).
19. P. Boyaval *et al.*, *Enzyme Microbiol. Technol.*, **15**, 683(1993).
20. A. J. Weier *et al.*, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 479 (1992).