

PVA/PSSA-MA막을 이용한 유기산의 전기투석 분리특성

조승희, 강문성, 김성혜, 최용진, 문승현
광주과학기술원 환경공학과

Electrodialytic Separation Characteristics of Organic Acid Using PVA/PSSA-MA Membranes

Seung-Hee Cho, Moon-Sung Kang, Sung-Hye Kim, Yong-Jin Choi,
and Seung-Hyeon Moon

Department of Environmental Engineering, Kwang-ju Institute of
Science and Technology

1. 서론

발효에 의해 생산되는 아미노산은 식품 첨가제 및 사료 첨가제로 해마다 그 수요가 증가하고 있으며 국내 아미노산 생산기술도 높은 국제 경쟁력을 지니고 있다. 그러나 아미노산 발효 과정에서 다량의 폐액이 발생하며 따라서 강화된 환경 규제 및 폐수 처리비용 상승 등의 요인으로 인해 경쟁력을 위협받고 있다. 이러한 아미노산 발효 폐액의 분리에는 전통적으로 시설비와 운전비용이 비교적 낮은 이온교환법이 이용되어 왔다[1]. 그러나 이온교환법은 이온교환수지의 재생에 다량의 산/알칼리 용액이 필요하고 이 과정에서 고농도의 염을 함유한 폐수가 발생되어 폐수 처리 부담을 가중시키는 단점이 있다. 따라서 화학 물질을 사용하지 않고도 효과적인 분리가 가능한 대체 기술이 절실히 필요하게 되었는데 그 중 하나가 이온교환막을 이용한 전기투석 공정이다. 그러나 유기산 정제를 위한 전기투석 공정은 이온교환막의 높은 전기저항에 따른 전력소모 때문에 현장 응용에 있어서 상당 부분 제약을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 분자량이 비교적 큰 유기이온의 분리에 적합한 특성을 갖는 저저항/고효율 막의 개발이 시급한 과제이다. 유기이온은 이온교환막의 자유체적에 비해 이온크기가 크기 때문에 막을 투과시 저항요소로 작용하게 된다. 따라서

유기이온의 분리에 적합한 막은 기존 상용막에 비해 다소 큰 자유체적과 동시에 상용막에 상응하는 이온선택도를 가져야 한다[2]. 수용성 고분자로 제조되는 이온교환막들은 이러한 분리특성에 적합하나 반면 기계적/화학적 안정성이 우려되며 이온선택도가 낮은 단점을 가지고 있다.

수용성 고분자인 poly(vinyl alcohol)(PVA)과 poly(styrene sulfonic acid)(PSSA)을 이용하여 제조된 막은 화학적으로 안정하며 가교도 조절이 용이한 특징을 가지며 금속이온의 회수를 위한 확산투석 공정 등에 응용되어왔다[3]. 최근 PSSA에 말레익산 (maleic acid, MA)가 공중합된 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA-MA)을 이용하여 이온교환능을 향상시키고 함수율을 감소시킨 PVA/PSSA-MA 양이온교환막 제조에 관한 연구가 보고되었다[2]. 이 연구에서는 가교도가 적절히 조절된 PVA/PSSA-MA의 이온선택도가 상용 양이온교환막에 상응하며 동시에 분자량이 큰 물질에 대해 낮은 전기 저항 및 우수한 이온교환특성을 갖고 있음을 보고하였다. 본 연구에서는 전기저항, 이온수송수 측정 및 전기화학적 특성분석 등 다양한 막특성 평가를 통해 유기산분리에 적합한 PVA/PSSA-MA막의 제조 조건을 확립하고 이 막을 이용한 유기산의 전기투석 분리특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험

기본물질로서 poly(vinyl alcohol)(PVA, Aldrich)과 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA-MA, Aldrich)를 선정하여 양이온교환막을 제조하였다. 먼저 PVA 5wt.% 수용액과 PSSA(-MA) 20wt.% 수용액을 제조하고 이어 1:1/ 3:1의 무게 비율로 혼합하였고 petri-dish에 일정량 부어 상온에서 2주 가량 충분히 건조시켜 PVA/PSSA-MA 막을 제조하였다. 이어 100℃에서 2.5시간 동안 열가교 시키고 이어 3.0wt.% glutaraldehyde (GA, in acetone)용액에 일정시간 합침시켜 막의 가교도를 다양하게 조절하였다. 분리물질로는 대표적인 아미노산인 라이신(lysine)을 선정하였고 제조된 PVA/PSSA-MA막의 전기화학적 특성을 상용막과 비교하기 위하여 함수율, 막 면적 저항, 이온수송수 및 전류-전압곡선 등을 측정하였으며 Neosepta[®] CMX (Tokuyama Corp., Japan)막과 비교하였다. 또한 PVA/ PSSA-MA막과 상용막의 자유체적의 상이성을 조사하기 위해 다양한 분자량의 염화 암모늄 용액 (R-NH₃Cl, R=CH₃, (C₂H₅)₂, (CH₂)₄CH₃ and (CH₂)₅CH₃)을 이용하여 막 면적 저항을 측정하였고 또한 나트륨 이온

으로 치환된 막을 염화 암모늄 용액에 함침시킨 후 다시 칼슘이온으로 재치환하여 최종적으로 측정된 나트륨의 양으로서 이온 분자량에 따른 치환 가능한 자유체적의 비율을 정량적으로 산정하였다.

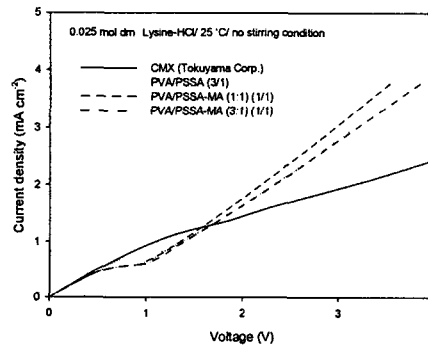
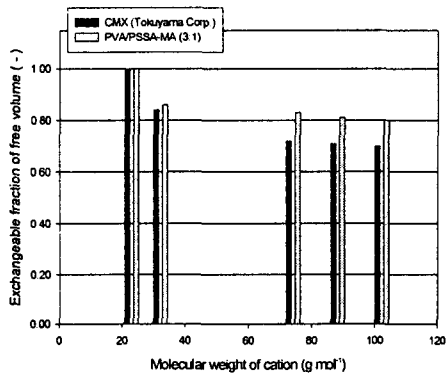
3. 결과 및 토론

Table 1에 PVA/PSSA-MA막과 CMX막의 특성을 비교 정리하였다. PVA/PSSA-MA막의 함수율은 상용막에 비해 약 2배에서 4배가량 높게 측정되었다. 나트륨 이온에 대한 양이온 이동수는 상용막에 비해 약간 감소하였는데 이는 막에 말레익산 그룹이 도입됨으로서 막의 과도한 팽윤현상이 조절되었고 또한 이온교환능의 증가로 인해 co-ion의 이동을 저해하는 Donnan repulsion 효과가 상승한 결과로 사료된다. 분자량이 큰 라이신 염산염에 대하여는 상이한 결과가 관찰되었는데 PVA/PSSA-MA막의 경우 나트륨 이온의 이온수송수에 비해 미소하게 상승하였으며 CMX막의 경우에는 오히려 감소함을 알 수 있다. 이는 막의 자유체적이 상대적으로 큰 PVA/PSSA-MA막의 경우에는 라이신 염산염의 이동에 막의 자유체적이 큰 저항요소로 작용하지 않지만 상대적으로 작은 자유체적을 가진 상용막의 경우에는 라이신 염산염의 이동이 원활하지 않음을 알 수 있다. 또한 0.5M 염화나트륨 용액에서 측정된 PVA/PSSA-MA막의 면적 저항은 상용막에 비해 다소 크게 나타났지만 라이신 염산염 용액에 대해서는 상용막에 비해 저항 증가율이 매우 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 PVA/PSSA-MA막을 분자량이 큰 아미노산 분리에 적용했을 때 상용막에 비해 전력소모비용을 대폭 감소시킬 수 있음을 의미한다.

Fig.1은 다양한 분자량의 염화 암모늄 용액을 이용한 이온치환 실험을 통해 측정된 PVA/PSSA-MA막과 상용막의 자유체적에 분자량이 큰 양이온을 교환할 수 있는 능력을 상대적으로 비교한 것이다. 부틸암모늄 이온 (MW. of cation = 74.1 g/mol)을 기준으로 분자량이 클수록 양이온이 치환될 수 있는 자유체적의 비율이 감소함을 알 수 있고 상용막의 경우 감소율이 더 큼을 알 수 있다. Fig. 2는 0.025 M 라이신 염산염 용액에서 측정된 PVA/PSSA-MA막과 CMX막의 전류-전압곡선을 보여주고 있다. PVA/PSSA-MA막의 경우 전형적인 전류-전압 곡선이 관찰되었지만 CMX막의 경우에는 한계전류밀도 이상에서 급격한 저항증가를 나타내고 있다. 이는 PVA/PSSA-MA막이 라이신 염산염의 전기투석 시에 전력소모 및 분리효율 측면에서 유리함을 나타낸다.

Table 1 Membrane properties

양이온 교환막	함수율(%)	양이온 수송수 (-)		$t_{\text{Lysine-H}^+}/t_{\text{Na}^+}$	막 면적 저항 ($\Omega \text{ cm}^2$)		$R_{\text{Lysine-H}^+}/R_{\text{Na}^+}$
		Na^+	Lysine- H^+		Na^+	Lysine- H^+	
CMX	27.0	0.989	0.835	0.844	2.980	160.481	53.853
PVA/PSSA- MA(1:1)	48.7	0.980	0.982	1.002	3.835	32.889	8.576
PVA/PSSA- MA(3:1)	76.6	0.978	0.983	1.005	3.992	16.884	4.229



4. 사사

본 연구는 한국과학기술기획평가원(KISTEP)의 국가지정연구실(NRL) 사업 (Project No. 2000-N-NL-01-C-185)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. F. Hefferich, "Ion exchange", Dover Publications, Inc., New York, 1969.
2. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, and S.-H. Moon, "Water Swollen Cation-Exchange Membranes Prepared Using PVA(polyvinylalcohol)/ PSSA-MA(polystyrene sulfonic acid-co-maleic acid)", *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
3. T. Uragami, R. Nakamura, and M. Sugihara, "Studies on Synthesis and Permeabilities of Special Polymer Membranes, 45", *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 467 (1982).