

양이온 교환막에 의한 암모니아 흡착 특성

최혁준·양갑석·허광범*·김병식*·김민†

동국대학교 안전환경에너지시스템공학과, *동국대학교 생명화학공학과
(2007년 2월 28일 접수, 2007년 3월 14일 채택)

Adsorption Characteristic of Ammonia by the Cation-Exchange Membrane

Hyuk-Jun Choi, Kab-Suk Yang, Kwang-Beom Heo*, Byoung-Sik Kim*, and Min Kim†

Department of Safety Environmental Energy System Engineering, Dongguk University

*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University

(Received February 28, 2007, Accepted March 14, 2007)

요약: 본 연구에서는 복막 투석 시스템에 있어서, 요소를 가수분해 후 발생하는 암모니아를 제거하기 위하여, 방사선 그래프트 중합법 의해 다공성 중공사막에 술폰산기(SO₃H)를 도입시킨 양이온 교환막(이때 얻어진 막을 SS막이라 함)을 합성하였다. 여기에 금속이온(Cu, Ni, Zn)을 이용하여 그래프트 체인을 가교시킨 이온가교형 양이온 교환막(이때 얻어진 막을 SS-M막이라 함)을 합성하여, SS막과 SS-M막의 투과 유속과 암모니아의 흡착에 대하여 고찰하였다. 술폰산기 밀도에 따라 순수투과 유속은 술폰산기 밀도가 높아짐에 따라 투과 유속이 급격히 감소하였으나, 금속 이온이 도입됨에 따라, 투과 유속이 빨라진다는 것을 알 수 있었다. SS막의 경우 암모니아 흡착은 이온교환기 용량에 따라 1 : 1로 흡착되었고, SS-M막 보다 높은 흡착량을 나타냈다. 또한, SS막, SS-M막 모두 pH 9에서 가장 높은 흡착량을 나타냈다.

Abstract: In this research, the cation-exchange membrane (SS membrane) containing sulfonic acid group was prepared by radiation induced grafted polymerization onto a porous hollow fiber membrane to effectively remove ammonia which was produced by urea decomposition for peritoneum dialysis system. And the metal ionic cross-linking cation-exchange membrane (SS-M membrane) was prepared by the adsorption of metallic ions (Cu, Ni, Zn) to the SS membranes. The pure water flux and adsorption capacities of ammonia to SS and SS-M membranes were examined. The pure water flux of SS membrane decreased rapidly with the density of SO₃H group increasing. As the metallic ions were adsorbed to the SS membrane, the pure water flux was increased. The adsorption capacities of ammonia at the SS membrane increased with increasing of density of SO₃H group. The ion-exchange capacity of ammonia of the SS membrane was approximately proportional 1 : 1 to the density of SO₃H group. The SS membrane had higher adsorption capacities than the SS-M membrane. The highest adsorption capacities of SS and SS-M membrane appeared the highest pH 9.

Keywords: radiation induced grafted polymerization, ammonia, cation-exchange membrane, metal ionic cross-linking, adsorption

1. 서론

신장은 혈액속의 요소(urea), 요산, 크리아틴황산염, 석탄산 등의 질소를 포함하고 있는 노폐물을 걸러내어 몸 밖으로 내보내는 배설기관이다. 또한 체내의 수분양과 나트륨 이온(Na⁺), 염소 이온(Cl⁻), 마그네슘 이온

(Mg⁺), 칼슘 이온(Ca⁺), 수소 이온(H⁺) 등과 같은 이온 양을 조절하여 체내의 pH를 조절하는 중요한 장기이다 [1]. 그러나 신장 기능이 저하되면 몸속 노폐물이 축적되어 요로감염에서 진행성 신부전증에 이르기까지 다양한 질병을 유발시키는 원인이 된다. 하지만 과학의 발달로 인해 신장 이식(kidney transplant)이나 신장 투석(kidney dialysis)과 같은 방법을 통해 많은 사람들의 생명을 연장시켰다.

†주저자(e-mail : kimmin@dongguk.ac.kr)

투석에 의한 치료방법으로는 혈액투석(hemodialysis) [2]과 복막투석(peritoneal dialysis)이 있다. 그 중 복막투석은 환자의 복부에 특수 제조된 부드러운 관을 삽입하여 살균한 투석액을 복강 내에 주입하여 환자의 체내에서 과잉의 물과 단백질대사의 결과로 생긴 질소를 함유한 노폐물을 복막을 통한 확산 및 삼투현상에 의하여 제거하고 혈장의 산-염기평행과 전해질농도를 개선시키는 치료법이다. 혈액투석과 비교하여 특별한 장치나 항응고제가 필요 없어 경제적이고, 요독증성 물질의 제거나 물, 전해질의 조절 등의 성능 또한 우수하다[3].

그러나 요소의 제거와 함께 다량의 단백질과 전해질의 유출이 있어 엄격한 식이요법 및 수분제한, 보조약제의 복용이 필요한 문제점도 갖고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해, Saito 등[4,5]은 복막투석의 투석액 재생을 위한 새로운 시스템을 제안하였고, Kim 등[6]은 요소 및 이온의 선택적 분리를 위한 이온교환막 제조 및 우레아제 고정막에 의한 요소의 가수분해에 대해 연구를 하였다.

요소를 가수분해시켜 제거하는 방법은 요소가 가수분해 될 때 인체에 유해한 암모니아(ammonia; NH_3)를 발생시킨다. 따라서 이 때 발생하는 암모니아를 제거하여야 한다. 암모니아를 제거하는 방법에는 스트링핑법, 생물학적 처리법[7], 염소처리법, 이온교환법[8] 등이 알려져 있다. 특히 이온교환법은 이온교환체를 사용하여 물속의 암모니아를 이온교환시켜 제거하는 방법으로 제올라이트나 이온교환수지가 대표적으로 알려져 있다. 그러나 이러한 것들은 재생시 발생하는 마모의 가능성과 확산 이동 저항이 크다는 단점을 가지고 있다. 이에 다공성막에 이온교환기를 도입한 후 대류에 의한 물질 이동조작을 하면, 이온교환속도를 빠르게 함으로써 이와 같은 결점을 극복할 수 있다[9]. 따라서 본 연구에서는 요소 가수분해 시 발생하는 암모니아를 효과적으로 제거하기 위한 방법으로, 방사선 그래프트 중합법을 적용하여 다공성막에 전자선을 조사시킨 후 glycidyl methacrylate (GMA)를 그래프트 중합하여 술폰산기(SO_3H)를 도입시킨 양이온 교환막(SS막)을 합성하였다. 여기에 투과 유속을 향상시키기 위하여 금속이온(Cu, Ni, Zn)을 이용하여 그래프트 체인을 가교시킨 이온가교형 양이온 교환막(SS-M막)을 합성하여 투과 유속과 암모니아의 흡착 특성을 검토하였다.

본 연구의 목적은 다음과 같다.

- (1) 방사선 그래프트 중합법에 의한 양이온 교환막과 금속이온을 이용한 이온가교형 양이온 교환막의 합성,
- (2) 얻어진 막의 투과 특성을 조사한다.
- (3) 암모니아 흡착 특성을 조사한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

Asahi Chemical Industry Co.로부터 내경 2 mm, 외경 3 mm, pore size 0.34 μm , 공극율 70%인 폴리에틸렌 다공성 중공사 정밀 여과 막을 사용하였다. 양이온 교환 반응에 사용된 시약으로는 sodium sulfite (SS: $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였고, 이온교환기 도입 반응 후 잔존 에폭시기를 제거하기 위하여 1 M 황산(H_2SO_4)을 사용하였다[10]. 금속이온 도입용 시약(Cu, Ni, Zn)은 Kanto chemical사 제품을 사용하였다. 암모니아 용액과 암모니아 분석시약은 Kanto chemical과, Shinyo pure chemical사에서 제조한 시약을 사용하였다. 그 외 다른 시약은 특급이나 그 이상의 등급의 것을 사용하였다.

양이온교환기가 도입된 막의 물성변화를 측정하기 위해 SEM (Philips, Model XL-30S-FEG)과 FT-IR (Bomen, Model MB 100-10)을 이용하였다. 암모니아 분석은 인도페놀법을 이용하여 UV (Shimadzu, Model 1201)로 분석하였다.

2.2. 막의 합성

중공사막을 정밀 여과막에 양이온교환기 및 금속이온 가교형 양이온교환기의 도입경로를 Fig. 1에 나타냈다.

2.2.1. 방사선 그래프트 중합법

중공사막을 질소 분위기 하에서 전자선을 200 KGy 조사한 후, 10 v/v% GMA-methanol 용액에 넣고 소정 시간 그래프트 중합을 하였다. 이 때 얻어진 GMA 그래프트 중합막을 GMA막이라 하고, 그래프트율(degree of grafting, dg)을 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{Degree of grafting} = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100 [\%] \quad (1)$$

여기서, W_0 , W_1 은 각각 기재, 그래프트 중합 후의 막의 중량을 나타낸다.

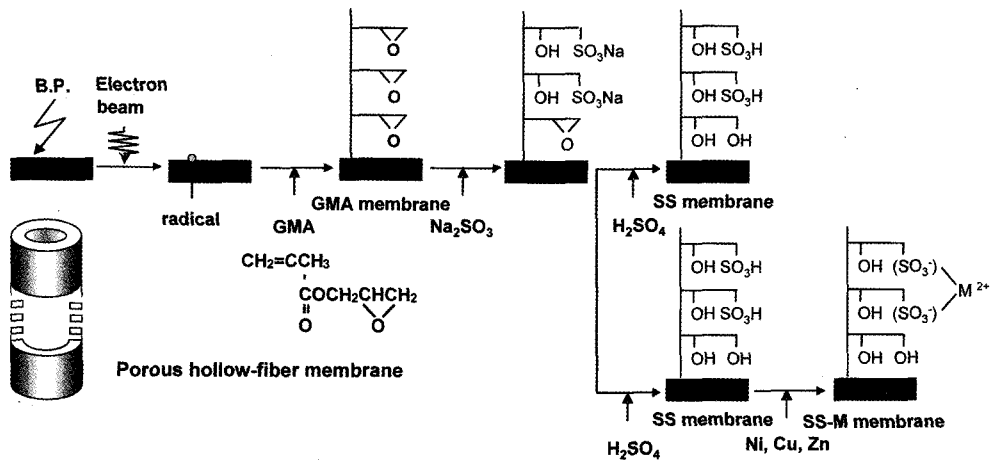


Fig. 1. Preparation scheme of cation exchange hollow fiber membrane.

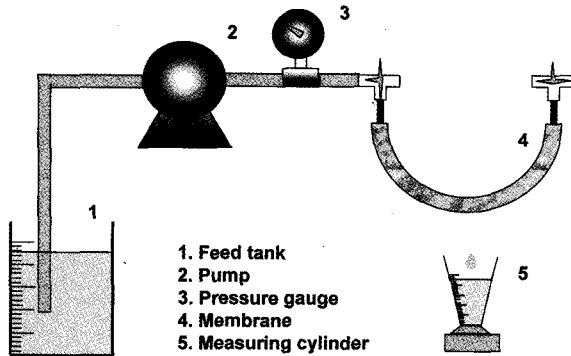


Fig. 2. Experimental apparatus.

2.2.2. 양이온 교환막의 합성

GMA막 중의 에폭시기에 양이온 교환기인 술폰산기 (sulfonic acid)를 도입하기 위하여, sodium sulfite / iso-propyl alcohol / water = 10 / 15 / 75의 혼합액에 소정 시간 반응시켰다. 이 때 얻어진 술폰산기의 밀도와 전 화율을 다음의 식으로 나타내었다.

$$\text{술폰산기 밀도} = \text{SO}_3\text{H기의 몰수}/W_0 \text{ [mol/kg]} \quad (2)$$

$$\text{Conversion} = (\text{SO}_3\text{H 기의 몰수}/\text{GMA의 몰수}) \times 100 \text{ [%]} \quad (3)$$

여기서, W_0 는 기재(Base polymer)막의 중량이다. 합성된 술폰산기 밀도는 적정법[10,11]에 의해 측정하였다. 또한, 이온교환기 도입 반응 후 막에 잔존하는 에폭 시기를 제거하기 위하여 1 M 황산(H_2SO_4)을 2시간 반응하였다. 이 때 얻어진 막을 SS막이라 하였다.

2.2.3. 이온가교형 양이온 교환막의 합성

이온 가교형 양이온 교환막은 Fig. 2에 나타난 장치를 사용하여, SS막에 금속이온을 도입시켜 합성하였다. Feed tank에 10 ppm의 금속이온(Cu, Ni, Zn) 용액을 넣고, 일정한 압력으로 각각 투과시켰다. 이 때 얻어진 금속이온의 도입량은, 막을 투과해 나온 용액 중 금속 이온 농도를 원자흡광분광계(AAs; Shimadzu 6200)를 사용 분석하여, 다음 식에 의해 계산하였다.

$$q = \int_0^{V_c} (C_0 - C) dV/W \quad (4)$$

여기서, C_0 와 C 는 각각 유입 유출되는 이온의 농도를 나타내며, V 는 유출량, V_c 는 C 가 C_0 에 도달하였을 때의 유출량을 나타낸다. 이 때 얻어진 막을 SS-M막(금속 이온의 종류에 따라, SS-Cu막, SS-Ni막, SS-Zn막)이라 하였다.

2.3. 막의 투과특성

막의 투과실험은 Fig. 2에 나타난 장치를 이용하여, 물을 0.1 MPa의 압력으로 막의 내면에서 외면으로 투과시켰으며, 정해진 시간 내에 투과한 물의 체적을 측정하여 막 내면을 기준으로 투과유속을 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{PWF [m/h]} &= (\text{투과한 물의 양})/[(\text{막의 내면적}) \\ &\quad (\text{투과 시간})] \\ &= (360 \times Q)/(\pi \times D_0 \times L \times T) \end{aligned} \quad (5)$$

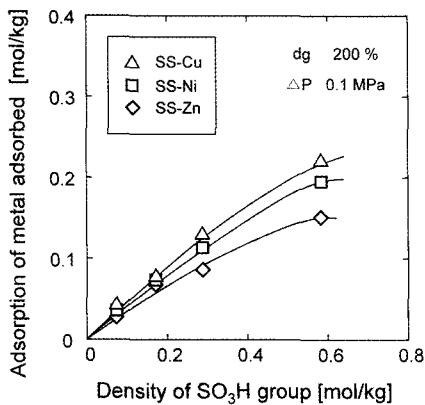


Fig. 3. Adsorption of metal adsorbed as a function of density SO₃H group.

여기서, Q, D₀, L, T는 각각 투과한 물의 양[mL], 막의 내경[mm], 길이[cm], 투과시간[s]을 나타낸다.

2.4. 막에 암모니아 흡착특성

막에 대한 암모니아의 흡착 실험은 투과법에 의해 수행하였다. Fig. 2의 Feed tank에 2 ppm~50 ppm 암모니아를 넣고, 압력을 0.05~0.15 MPa로 일정하게 유지시켜 투과시켰다. 투과해 나온 용액의 농도를 UV (Shimadzu, Model 1201)로 인도 페놀법[12]에 의해 분석하였다. 이 때 투과유속의 변화를 동시에 측정하였다. 측정된 농도로부터 암모니아의 흡착량을 식(4)에 의해 계산하였다. 실험은 실온에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 합성

GMA 그래프트를 150%막을 사용하여, 술폰산기 도입반응에 있어, 반응시간 5시간에 최대 41%의 전화율을 얻을 수 있었다. 이때의 양이온교환 밀도는 2.1 mol/kg로 나타났으며, 반응시간 및 GMA 그래프트율을 조정하여 각종 술폰산기 밀도가 다른 막을 얻을 수 있다.

SS막에 각종 금속이온을 도입시킨 SS-M막의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 술폰산기 밀도에 대한 금속이온의 흡착량은 Cu>Ni>Zn 순으로 금속이온이 도입되는 것을 알 수 있었다.

각종 막의 물성변화를 측정된 것으로 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 SEM (Scanning Electronic Microscopy) 사진과 적외흡수스펙트럼(FT-IR)을 나타내었다. SEM은 건조된 상태의 막 단면을 7000배의 배율로 확대하여 나타낸 사진이다. 양이온교환기가 도입됨에 따라 막의 matrix가 팽윤되었지만 pore size에는 거의 변화가 없었으며, 금속 이온이 도입된 막에도 pore size에는 거의 변화가 없었다. 이것은 그래프트 중합법에 의해 도입된 이온교환기들은 막의 물리적 특성을 유지할 수 있는 것을 알 수 있었다.

기재(Base Polymer), GMA막, SS막, SS-Zn막의 적외흡수스펙트럼의 측정결과, 폴리에틸렌 막에 GMA를 방사선 그래프트중합함으로써 peak 848~1255 cm⁻¹의 에폭시기, 1730 cm⁻¹의 C=O와 1250~1272 cm⁻¹의 C-O 등이 생성되었음을 알 수 있다. 그 후 양이온교환기가 도입됨에 따라 에폭시기로부터 이온교환기가 도입되었음을 나타내고 있다. 또 친수성기가 도입됨에 따라 peak 3387~3416 cm⁻¹ 사이의 OH기가 증가함을 볼 수 있다.

3.2. 막의 투과특성

SS막과 SS-M막의 순수투과유속 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 기재(Base polymer)의 순수투과유속은 2.4 m/h였으나, 이온교환기가 증가함에 따라 투과유속이 감소하였다. 이것은 그래프트 체인 중의 이온교환기가 가지는 전하의 반발력으로 인해 pore의 유효직경이 감소하기 때문이다. 투과 저항의 증가는 pore의 유효 직경이 감소하기 때문이며, 투과 유속으로부터 Hagen-Poiseuille식[13]을 이용하여 도입됨에 따라 pore의 유효직경 변화를 측정할 수 있다. 예를 들어, 술폰산기 밀도가

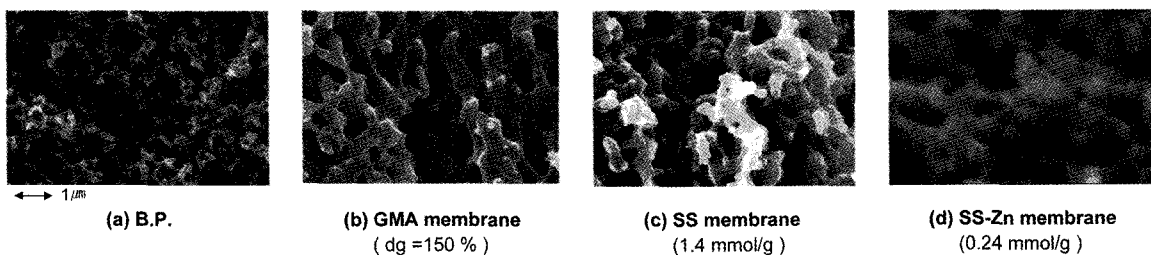


Fig. 4. SEM images of cation exchange membranes.

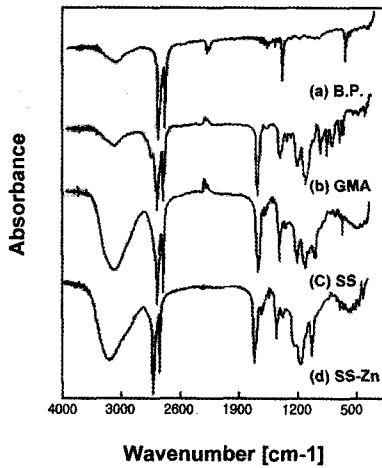


Fig. 5. FT-IR spectra of cation exchange membranes.

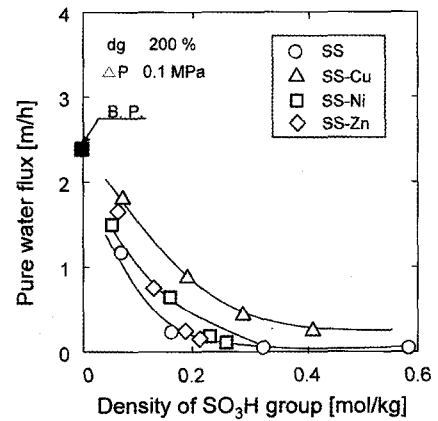


Fig. 6. Pure water flux as a function of density of SO₃H group.

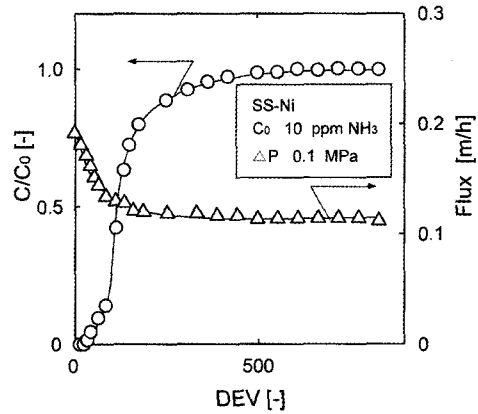
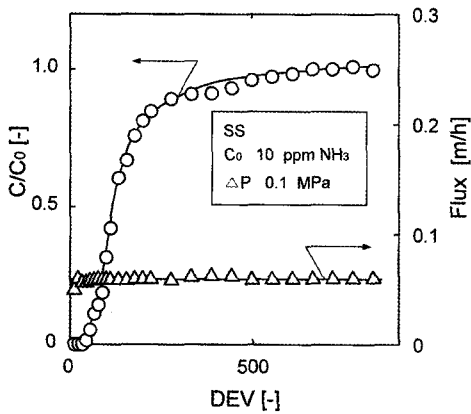


Fig. 7. Breakthrough curve and flux of ammonia at the SS and SS-Ni membrane.

0.18 mol/kg인 SS막의 경우, pore의 유효 직경이 0.34 μm 에서 0.28 μm 로 감소하였음을 계산으로 알 수 있었다. SS막은 술폰산기 밀도가 0.18 mol/kg에서 순수투과 유속이 0.1 m/h이고, 술폰산기 밀도가 0.5 mol/kg 이상에서는 거의 순수투과유속이 0에 가까웠다. 그러나 SS-Cu막의 경우에는 0.3 m/h로 투과유속이 증가하였다. 이것은 술폰산기에 도입된 금속이온은 $-\text{SO}_3\text{H} + \text{M}^{2+} \rightarrow (-\text{SO}_3)_2\text{M}^{2+}$ 와 같은 반응으로 그래프트 체인을 가교시킴으로서, 투과유속이 빨라진다는 것을 알 수 있다[14,15]. 또한 금속이온의 도입량에 따라 SS-Cu > SS-Ni > SS-Zn 순으로 투과유속도 증가하였다.

3.3. 막의 암모니아 흡착특성

10 ppm의 암모니아 용액을 SS막과 SS-M막의 내면으로부터 외면으로 투과시킨 다음 얻어진 BTC곡선과 투과유속을 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 횡축과 종축은

다음과 같은 무차원 수로 나타내었다.

$$\text{DEV} = (\text{Effluent volume}) / (\text{Membrane volume}) \quad (6)$$

$$\text{C}/\text{Co} = (\text{Effluent volume}) / (\text{Membrane volume}) \quad (7)$$

SS막의 경우, 암모니아 이온의 흡착과 관계없이 0.06 m/h로 일정하였으나, 니켈이온이 도입된 SS-Ni막에서는 암모니아 이온이 흡착함에 따라 투과 유속이 0.21 m/h에서 0.12 m/h로 감소함을 알 수 있었다.

막의 술폰산기 밀도를 변화시켰을 때, 암모니아 흡착에 대한 결과 Fig. 8에 나타냈다. 그 결과 SS막이 가장 높은 암모니아 흡착량을 나타내었으며, 이 경우 술폰산기 밀도에 대하여 암모니아 이온이 1 : 1로 흡착하였다. 이것은 $-\text{SO}_3\text{H} + \text{NH}_4^+ \rightarrow -\text{SO}_3\text{NH}_4$ 의 반응에 의해 H^+ 와 NH_4^+ 사이에 이온교환이 이루어졌기 때문이다[16].

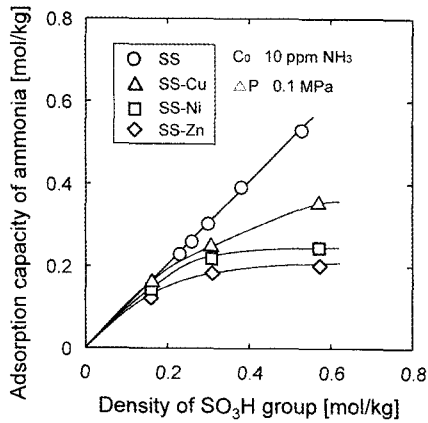


Fig. 8. Adsorption capacity of ammonia as a function of density of SO₃H group.

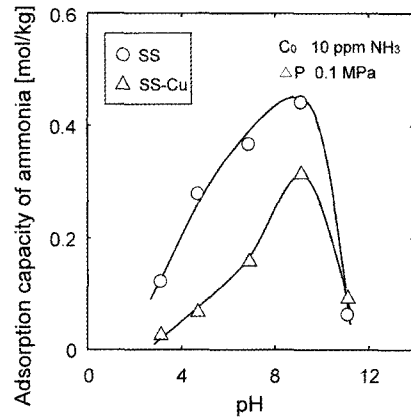


Fig. 9. Adsorption capacities of ammonia as a function of the pH.

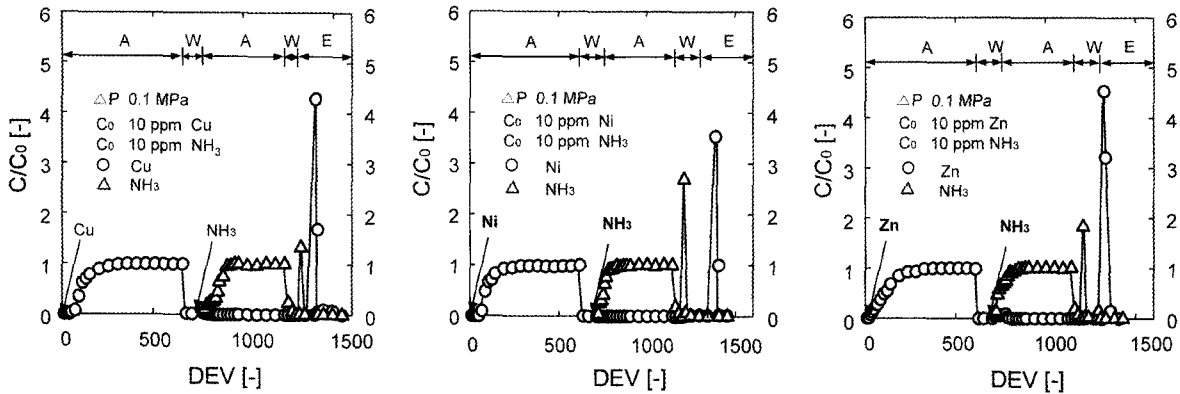


Fig. 10. Breakthrough and elution curves.

SS-M 막의 경우는, SS-Cu > SS-Ni > SS-Zn 순으로 암모니아의 흡착량이 조금씩 차이를 나타냈다.

pH변화에 따른 암모니아의 흡착량을 Fig. 9에 나타냈다. SS막, SS-Cu 막의 경우, pH 9 부근에서 가장 높은 흡착량을 나타내었다. pH가 낮아질수록 암모니아의 흡착량은 줄어들었으며, pH 9 이상에서는 급격한 감소 현상이 나타났다. 이것은 수용액에서 암모니아는 pH에 따라 두 가지 형태(NH₃, NH₄⁺)로 존재하는데, 용액에서 존재하는 암모니아(NH₃) 및 암모니아 이온(NH₄⁺)의 형태로 존재하는 비율은 pH에 따라 달라진다. 낮은 pH에서 흡착량이 낮은 이유는 H⁺와 경쟁하기 때문이며, 높은 pH에서는 NH₃ 형태가 지배적이기 때문에 흡착량이 낮은 것으로 생각된다.

SS막에 금속이온과 암모니아에 대한 흡착 및 탈리 곡선으로서 금속이온을 흡착시킨 후 세척하고, 연속적으로 암모니아를 투과하여 세척 후 탈리되는 과정을 Fig. 10에 나타내었다. 흡착된 금속이온 및 암모니아 이

온은 1 N NaOH와 1 N HCl을 사용하여 금속과 암모니아를 탈리시켰으며, 대부분의 회수가 가능하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 복막 투석 시스템에 있어서, 요소를 가수분해 후 발생하는 암모니아를 제거하기 위하여, 방사선 그래프트 중합법 의해 술폰산기를 도입한 양이온 교환막(SS막)과 금속이온을 도입시킨 금속이온 가교형 양이온 교환막(SS-M막)을 합성하여 암모니아의 흡착 특성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 순수의 투과에 있어서, 금속 이온의 도입양에 따라, Cu > Ni > Zn 순으로 투과 유속이 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 암모니아 흡착은 SS막이 이온교환기 용량에 따라 1 : 1로 가장 높은 흡착량을 보였고, SS-M 막의 경우는, SS-Cu > SS-Ni > SS-Zn 순으로 암모니아의 흡착량

이 나타났다. 또한 pH 9에서 가장 높은 흡착량을 나타냈다.

3) SS막에 흡착된 금속이온, 암모니아 이온은 1 N NaOH와 1 N HCl을 사용하여 금속 및 암모니아의 탈리 및 반복 사용이 가능함을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. <http://www.kidney2000.co.kr/menu/in1.htm>.
2. M. Kudo, K. Koyama, and I. Fukunishi, "Depression and anxiety in patients on hemodialysis", *J. of Psychosomatic Research*, **55**, 170 (2003).
3. S. J. Rubin, "Continuous ambulatory peritoneal dialysis: Dialysate fluid cultures", *Clinical Microbiology Newsletter*, **6**, 3 (1984).
4. W. Lee, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and K. Makuuchi, "Design of urea-permeable anion-exchange membrane by radiation-induced graft polymerization", *J. of Membrane Sci.*, **81**, 295 (1993).
5. K. Saito, W. Lee, and T. Sugo, "Preparation and evaluation of novel ion-exchange membranes prepared by radiation-induced graft polymerization", *J. Ion Exchange*, **7** (1996).
6. B. S. Kim, M. Kim, K. B. Heo, J. H. Hong, W. J. Na, and J. H. Kim, "Preparation of anion-exchange membrane for selective separation of urea and ion", *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **17**, 303 (2006).
7. A. Shanableh, D. Abeyasinghe, and A. Hijazi, "Effect of cycle duration on phosphorus and nitrogen transformations in biofilters", *Water Research*, **31**, 149 (1997).
8. M. Goto, N. Hayashi, and S. Goto, "Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon", *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 463 (1986).
9. H. Iwata, K. Saito, T. Sugo, and J. Okamoto, "Adsorption characteristics of an immobilized metal affinity membrane", *Biotechno. Prog.*, **7**, 412 (1991).
10. S. Tsuneda, H. Shinano, K. Saito, and S. Furusaki, "Binding of lysozyme onto a cation-exchange microporous membrane containing tentacle-type grafted polymer branches", *Biotechnol. Prog.*, **10**, 76 (1994).
11. H. Shinano, S. Tsuneda, K. Satio, and S. Furusaki, T. Sugo, "Ion exchange of lysozyme during permeation across a microporous sulfopropyl-group-containing hollow fiber", *Biotechnol. Prog.*, **9**, 193 (1993).
12. H. K. Chung and B. S. Kim, "Determination of aqueous ammonia with indophenol method", *J. of the Korean Environmental Sci. Soc.*, **4**, 91 (1995).
13. J. H. Kim, W. J. Na, B. S. Kim, and M. Kim, "Chiral separation of tryptophan by immobilized BSA (bovine serum albumin) membrane", *Membrane J.*, **16**, 133 (2006).
14. H. Ogawa, K. Sugita, K. Satio, M. Kim, M. Tamada, A. Katakai, and T. Sugo, "Binding of ionic surfactants to charged polymer brushes grafted onto porous substrates", *J. of Chromatography A*, **954**, 89 (2002).
15. N. Sasagawa, K. Satio, K. Sugita, S. Kunori, and T. Sugo, "Ionic crosslinking of SO₃H-group-containing graft chains helps to capture lysozyme in a permeation mode", *J. of Chromatography A*, **848**, 161 (1999).
16. J. S. Park and Y. C. Nho, "Sulfonation of styrene grafted polypropylene non-fabric and its ammonia adsorption behavior", *Polymer*, **22**, 47 (1998).