

## 고분자 전해질을 이용한 한외여과에서 마그네슘의 제거에 대한 교반시간의 영향

김 승 건 · 이 호 원\* · 강 영 주

제주대학교 식품공학과, \*제주대학교 청정화학공학과

### Effect of Mixing Time on the Removal of Magnesium in Polyelectrolyte Enhanced Ultrafiltration

Seung-Geon Kim, Ho-Won Lee\* and Yeung-Joo Kang

*Dept. of Food Science & Engineering, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea*

*\*Dept. of Chemical Eng. & Clean Technology, Cheju National University, Jeju-Do, 690-756, Korea*

This paper was to investigate the effect of mixing time on the rejection of magnesium in polyelectrolyte enhanced ultrafiltration with PSS[poly(sodium-4-styrenesulfonate)] and PDDA[poly(diallyldimethylammonium chloride)]. The removal ratio of magnesium, the rejection ratio of polyelectrolyte, and the permeate flux were stable within 10 min of mixing. PSS is more effective than PDDA in the removal of magnesium. When PSS of 2,000 mg/L was used, the removal ratio of magnesium was 78 %. The rejection ratios of PSS and PDDA in Mg solution were up to 95.9 % and 95.7 %, respectively.

**Key words** : ultrafiltration, magnesium, polyelectrolyte, poly(sodium-4-styrenesulfonate),  
poly(diallyl-dimethylammonium chloride)

### 서 론

마그네슘은 물의 경도를 높이는 대표적인 양이온 중의 하나이다. 물 속에 마그네슘 이온이 많이 함유되어 센물이 되면 물 속의 이온들이 비누와 먼저 결합하여 세탁효과를 떨어뜨려 비누가 다량으로 소비되고, 보일러, 온수관 등의 설비에 물때(scale)를 만들어 각종 장치의 장애를 일으키며 열효율이 떨어지게 된다. 또한 경도가 높은 물을 마시게 되면 설사와 복통을 유발시킨다(김, 1997). 특히, 마그네슘은 체내의 ATP의 구조적 안정을 주고, 대사 중 기본적인 효소 반응에서 필수 이온으로서 중요한 역할을 하지만, 과잉 복용하면 요독증과 같은 신장질환이 일어나거나

고 마그네슘혈증, 무감각증 등이 나타난다(정 등, 2003).

전통적인 물의 연수화 방법에는 이온교환법, 석회연수화법 등이 사용되어 왔으며, 최근에는 고분자전해질(polyelectrolyte)을 이용한 한외여과법이 새로운 연수화법으로 부각되고 있다(Tabatabai et al., 1995). 고분자전해질을 이용한 한외여과법은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 마그네슘 이온이 용해된 고분자전해질과 결합하여 분리막의 세공(pore)보다 분자 크기가 증대되어 투과하지 못하게 된다.

계면활성제 또는 고분자전해질을 사용한 한외여과 공정을 이용하여 2가 양이온을 제거하기 위한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. Scamehorn et al. (1994)은 SDS(sodium dodecyl sulfate) 미셀을 사용하여 Cd, Zn, Cu, Ca 이온을 96% 제거하였으며, 양

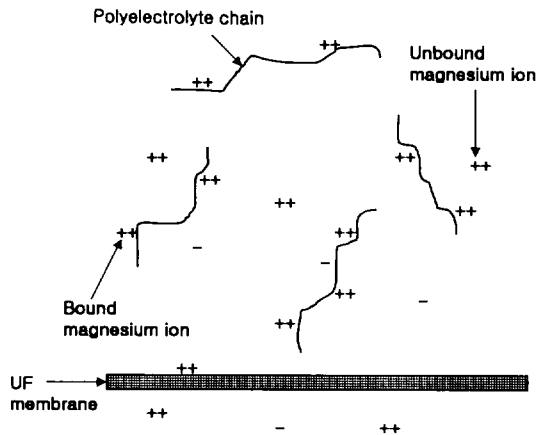


Fig. 1. Schematic diagram of polyelectrolyte enhanced ultrafiltration for the removal of magnesium ion.

등 (1996)은 SDS 미셀과 금속의 비가 코발트(Co) 및 마그네슘(Mg)의 제거에 미치는 영향을 조사하였고 SDS와의 친화력이 마그네슘보다는 코발트가 크다는 결과를 제시하였다. Sriratana et al. (1996)은 고분자전해질인 PDDA[poly(diallyldi-methylammonium chloride)]을 이용한 한외여과로 크롬(Cr)을 99.8%까지 제거가능함을 보였다.

본 연구는 고분자전해질을 이용한 한외여과를 경수화된 지하수의 연수화 공정에 적용하기 위한 연구의 일환으로서 고분자전해질인 PSS[poly(sodium-4-styrenesulfonate)]와 PDDA[poly(diallyldi-methylammonium chloride)]을 이용하여 경도를 일으키는 대표적인 물질인 마그네슘의 한외여과에서 교반 시간에 따른 투과속도, 마그네슘의 제거율 및 고분자전해질의 배제율 등을 규명하고자 하였다.

실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 교반 한외여과장치(stirred ultrafiltration cell, Millipore)를 Fig. 2에 나타내었다. 셀의 용량은 400 mL이고, 유효막면적은 41.8 cm<sup>2</sup>이다. 본 연구에 사용한 막은 regenerated cellulose 재질의 한외여과막(YM10, Amicon)으로서 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)은 10,000 Da이다. 한외여과의 구동력은 고압의 N<sub>2</sub> 기체를 이용하여 압력을 2

kgf/cm<sup>2</sup>로 일정하게 하였고, 온도는 cell 전체를 향한 수조에 넣어 30°C로 일정하게 유지하였다.

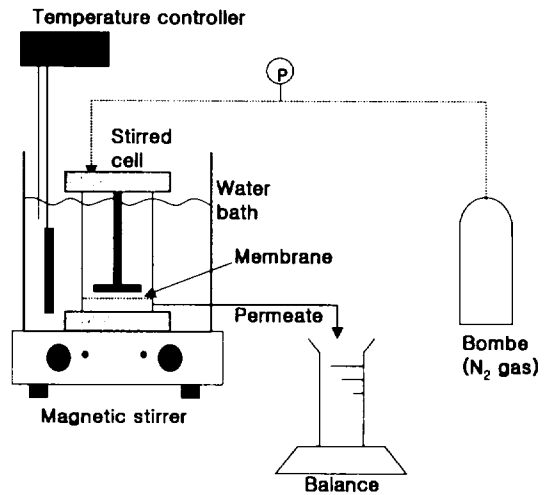
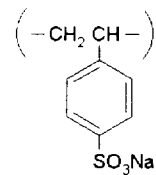
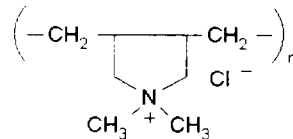


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

본 연구에 사용된 고분자전해질인 PSS와 PDDA의 구조식을 Fig. 3에 나타내었다. PSS와 PDDA의 평균분자량은 각각 1,000,000 Da 및 400,000~500,000 Da로서 Aldrich사의 특급시약을 사용하였고, 마그네슘 이온은 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(분자량 : 203.3 Da)로서 Merck사의 특급시약을 사용하였다. 모든 실험에는 탈이온화된 3차 증류수를 사용하였고, 마그네슘 이온의 농도는 100 mg/L로 고정하여 실험하였다.



(a) Poly(sodium-4-styrenesulfonate)



(b) Poly(diallyldimethylammonium chloride)

Fig. 3. Molecular structures of PSS[poly(sodium-4-styrenesulfonate)] and PDDA[poly(diallyldi-methylammonium chloride)].

실험의 진행은 먼저 200 mg/L의 마그네슘 용액 100 mL와 1,000 mg/L(또는 4,000 mg/L)의 고분자 전해질 용액 100 mL를 혼합하고, 각 혼합용액을 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240분 동안 각각 교반한 후에 한외여과를 수행하였다. 이때 처음 유출된 투과수 20 mL는 버리고, 다음에 유출되는 10 mL를 채취하는 시간을 측정하여 평균 투과플럭스로 나타내었다. 한외여과를 실시한 후에는 막을 증류수에 5분간 침지시킨 후 증류수로 세척하였다. 막을 세척한 후에 순수플럭스를 다시 측정하고, 이를 초기 순수플럭스와 비교하여 초기플럭스에 대한 여과 후의 순수플럭스의 비가 80%이상인 경우는 막을 재이용하였다. 혼합액과 투과액의 pH는 pH meter(Orion, U.S.A.)로 측정하였고, 고분자전해질의 농도는 Total Organic Carbon Analyzer(TOC-500, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 원액과 투과액의 마그네슘의 농도는 Atomic Absorption Spectrometer(AA6701/6601, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다.

### 결과 및 고찰

PSS와 PDDA를 각각 사용하여 교반시간에 따른 혼합용액의 마그네슘의 제거율을 측정하고 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 마그네슘 이온의 농도는 100 mg/L로 고정하였으며, 마그네슘의 제거율은 다음의 식(1)에 의해 계산하였다.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $C_0$ 는 도입 혼합용액의 마그네슘 이온의 농도이고,  $C_p$ 는 투과수의 마그네슘 이온의 농도이다.

마그네슘 이온의 제거율은 모든 조건하에서 교반시간에 따라 거의 변화가 없었으며, 10분 이내에서 정상상태에 도달되었다. 또한 마그네슘의 제거율은 고분자전해질의 농도가 클수록 높게 나타났으며, 같은 고분자전해질 농도에서 PSS가 마그네슘 이온의 제거에 있어 PDDA보다 효과적임을 알 수 있었다. 고분자전해질로서 500 mg/L의 PSS와 2,000 mg/L의 PSS를 각각 사용하였을 때 마그네슘의 제거율은 각각 19.4~21.5% 및 77.0~78.0%이었고, 500 mg/L의 PDDA

와 2,000 mg/L의 PDDA를 각각 사용하였을 때 마그네슘의 제거율은 각각 4.5~15.1% 및 37.8~45.4%이었다.

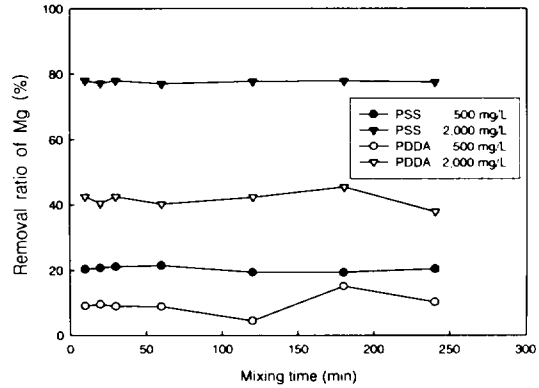


Fig. 4. Removal ratio of magnesium as a function of mixing time.

마그네슘 용액과 고분자전해질 용액을 혼합하여 교반시간 변화에 따라 각각 한외여과한 후 투과수의 고분자전해질의 농도를 측정하여 교반시간에 따른 고분자전해질의 배제율을 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 이때의 고분자전해질의 배제율은 마그네슘 이온의 제거율과 같은 식(1)을 사용하였으며, 여기서  $C_0$ 와  $C_p$ 는 각각 도입 혼합용액 및 투과용액에서의 고분자전해질 농도이다.

Fig. 5와 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 교반시간에 따른 고분자전해질의 배제율은 거의 변화가 없었으며, 고분자전해질의 종류에 따른 배제율의 변화도 거의 없었다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 사용한 한외여과막의 분획분자량(molecular weight cut-off, MWCO)은 10,000 Da이고, 고분자전해질인 PSS와 PDDA의 분자량은 각각 1,000,000 Da 및 400,000~500,000 Da 으로서, 막에 의해 대부분의 PSS와 PDDA가 거의 배제된다. 일부 PSS 및 PDDA의 단량체들이 막에 의해 배제되지 못하고 투과되기 때문으로 판단된다. 고분자전해질로서 500 mg/L의 PSS와 2,000 mg/L의 PSS를 각각 사용하였을 때, PSS의 배제율은 각각 95.9~96.6% 및 96.9~97.6%이었고, 500 mg/L의 PDDA와 2,000 mg/L의 PDDA를 각각 사용하였을 때, PDDA의 배제율은 각각 95.7~96.6%, 96.7~97.4%이었다.

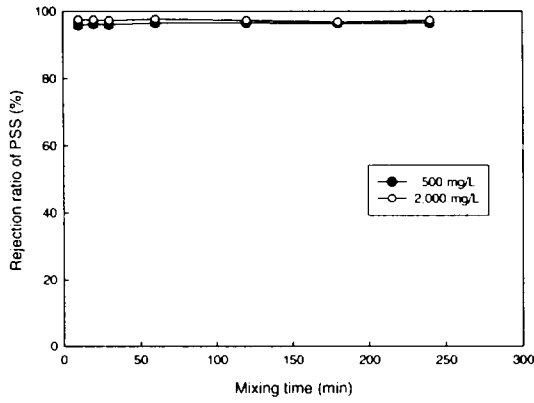


Fig. 5. Rejection ratio of PSS as a function of mixing time.

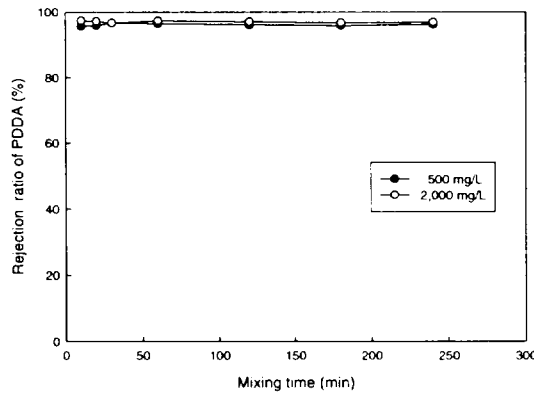


Fig. 6. Rejection ratio of PDDA as a function of mixing time.

순수 투과플럭스( $J_0$ )와 고분자전해질과 마그네슘의 혼합용액에 대한 투과플럭스( $J$ )를 각각 측정하고, 이 결과를 상대플럭스(relative flux,  $J/J_0$ )로 환산하여 교반시간의 변화에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 이때 YM10 한외여과막의 순수플럭스( $J_0$ )는  $2 \text{ kg/cm}^2$ 에서  $0.1206 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 이었다. 같은 농도에서 PSS용액과 PDDA용액은 모두 교반시간이 증가함에 따라 상대플럭스는 거의 일정한 값을 나타내었다. 따라서 교반시간 10분 이내에서 정상상태에 도달됨을 확인할 수 있었다. 또한 같은 농도에서 고분자전해질의 종류에 따라 투과플럭스의 변화는 없었으나, 고분자전해질의 농도가 500 mg/L와 2,000 mg/L의 상대플럭스를 비교해 보면, 저농도에서의 상대플럭스가 높게 나타났다. 이러한 원인은 고분자전해질 용액의 농도가

증가함으로 인하여 용액의 점도가 상승하기 때문에 투과플럭스 하락의 주요 원인이 된 것으로 판단된다.

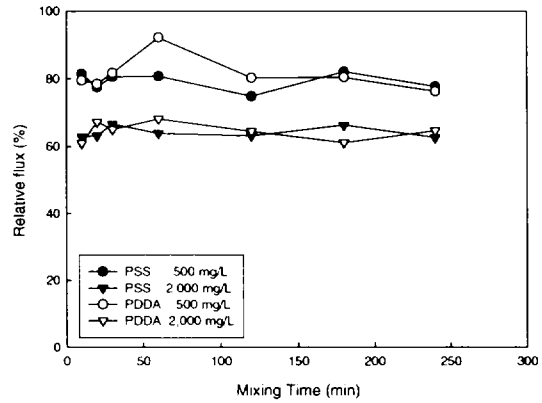


Fig. 7. Relative flux as a function of mixing time ( $J_0 = 0.1206 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ).

PSS(500 mg/L)와 마그네슘(100 mg/L) 혼합용액의 pH와 한외여과 후의 투과수의 pH를 각각 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 한외여과 후의 투과수 pH가 한외여과 전의 혼합용액 pH보다 약간 낮게 나타났으나, 교반시간에 따른 혼합용액과 투과수의 pH의 변화는 없었다.

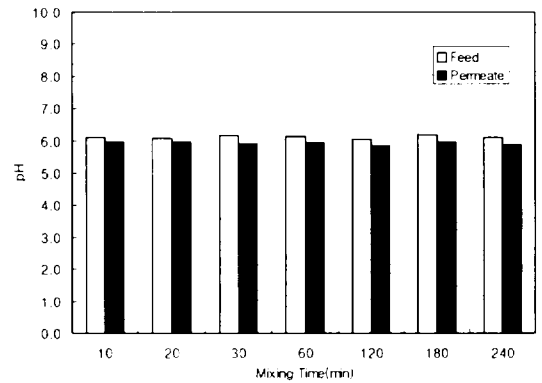


Fig. 8. Variation of pH in feed and permeate.

### 결 론

고분자전해질인 PSS와 PDDA를 이용한 한외여과에서 마그네슘의 제거에 대한 교반시간에 따른 영향

을 살펴보았다. 마그네슘 이온의 제거율, 고분자전해질의 배제율 및 상대플럭스는 교반시간에 따라 변화가 거의 없었으며, 모두 10분 이내에 평형상태에 도달하였다. 500 mg/L의 PSS와 PDDA의 용액에 대한 마그네슘의 제거율은 각각 19.4~21.5%, 4.5~15.1%이고, 2,000 mg/L의 PSS와 PDDA의 용액에 대한 마그네슘의 제거율은 각각 77.0~78.0%, 37.8~45.4%로 나타났다. 고분자전해질의 농도가 같을 경우에 마그네슘의 제거율은 PSS가 PDDA보다 우수하였다. 전해질의 농도에 관계없이 고분자전해질의 배제율은 PSS와 PDDA는 각각 95.9%, 95.7%이상으로 나타났으며, PSS와 PDDA 용액의 농도가 증가할수록 상대플럭스는 감소하였다. 혼합용액과 투과수의 pH는 교반시간에 따라 거의 변화가 없었다.

### 참고문헌

- 김좌관. 1997. 수질오염개론, 동화기술, pp. 72-75.
- 양현수 · 한광희 · 강덕원 · 송명재 · 김영호. 1996. 미셀형성을 이용한 한외여과막에서의 코발트(Co), 마그네슘(Mg) 이온 제거, 화학공학, 34(4): 482-488.
- 정해옥 · 김은실 · 정승태. 2003. 식품영양학, 미디어, pp. 157-160.
- Scamehorn J.F., S.D. Christian, D.A. El-Sayed, H. Uchiyama and S.S. Younis. 1994. Removal of Divalent Metal Cations and Their Mixtures from Aqueous Streams Using Micellar-Enhanced Ultrafiltration. Separation Science and Technology, 29(7): 809-830.
- Sriratana S., J.F. Scamehorn, S. Chavadej, C. Saiwan, S.D. Christian and E.E. Tucker. 1996. Use of Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration to Removal Chromate from Water. Separation Science and Technology, 31(18): 2493-2504.
- Tabatabai A., J.F. Scamehorn and S.D. Christian. 1995. Water Softening Using Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration. Separation Science and Technology, 30(2): 211-224.