

## 폴리아민계 고분자 응집제의 합성조건 최적화 및 잔류물분석

최수영·박이순·임성현\*·류재정†\*·최상준\*\*·황원주\*\*\*

경북대학교 고분자공학과, \*경북대학교 화학과, \*\*경북대학교 환경공학과, \*\*\*세모화학(주)  
(1998년 7월 10일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

### Optimization of Synthesis Condition and Determination of Residue for Polyamine Type Flocculant

Soo-Young Choi, Lee-Soon Park, Sung-Hyun Im\*, Jae-Jeong Ryoo†\*, Sang-June Choi\*\*, and Won-Joo Hwang\*\*\*

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*Department of Chemical, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*Department of Environment Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*\*Semo Chemical Co., Ltd., Kyungsan, Kyungpook 712-280, Korea

(Received July 10, 1998; accepted September 7, 1998)

요약: 국내에서 상수원수중의 부유물질 및 용존 유기물질의 제거를 위하여 사용하는 알루미늄계 무기응집제들은 응집처리 과정에서 노인성 치매의 한 원인으로 알려져 있는 알루미늄 이온을 상수원수에 잔류시킬 수 있으며, 상수의 탁도가 일시적으로 매우 높아질 때 효과적인 응집에 한계가 있다. 따라서 이들을 대신한 epichlorohydrine-dimethylamine(EPI-DMA) poly(amine)계 고분자 응집제가 선진국을 중심으로 사용이 되어 왔으며, 우리나라에서도 이것을 도입하기 위한 준비가 필요한 상태에 있다. 본 연구에서는 먼저 EPI-DMA poly(amine)계 고분자 응집제의 국산화를 위해 EPI와 DMA의 조성비를 달리하거나 또는 반응시간, 반응온도 등의 합성조건을 변화시키면서 이들의 합성조건에 대한 최적화 연구를 수행하여 대량생산을 위한 최적합성 조건을 구하였다. 그리고 이 과정에서 조건을 달리하여 얻은 각각의 고분자 응집제들에 대한 점도를 측정하여 합성 방법에 따른 고분자 응집제의 효율을 조사하였으며, EPI, DCP, DCIPA, 그리고 CPDO 등 유해 잔류물의 양을 Gas Chromatography(GC)에 의해 정량하였다.

**Abstract:** Aluminium based inorganic flocculants are extensively used in this country in the removal of fine particles present in the raw water for the production of drinking water. These inorganic flocculants, however, have potential hazard of high residual aluminium ions in the treated waters, which is known to be one of the reasons of alzheimer's disease. Inorganic flocculants alone are sometimes incapable of treating water when there are excessive turbidity in the raw water sources due to flooding. A polyamine type polymeric flocculant has long been used to treat raw water in the drinking water production in the European countries and United State of America. The optimum reaction conditions such as mole ratio of epichlorohydrin(EPI) to dimethylamine(DMA), reaction temperature and time for each stage for the pilot scale preparation of polyamine from EPI-DMA was studied in this work. The variation of intrinsic viscosity and flocculating efficiency in the water treatment of the synthesized polyamines were evaluated. The residual materials after polymerization reaction were analyzed by gas chromatography to study the effect of variation of reaction conditions.

**Key words:** Flocculants, Polymeric, Drinking, Residual

#### 1. 서 론

국내에서 상수원수 중의 부유물질 및 용존 유기물질의 제거를 위하여 사용하는 것은 주로 알루미늄계 무기응집제이다. 이들 알루미늄계 무기응집제들은 응집처리 과정에서 알츠하이머병(Alzheimer's disease)이라 불리는 노인성 치매의 한 원인으로 알려져 있는 알루미늄 이온을 상수원수에 잔류시킬 수 있으므로, 세계보건기구(WHO)는 알루미늄의 잔류 허용치를 0.2 ppm 이하로 규제하고 있다. 이에 따라 미국은 제2종 음용수 기준에서 알루미늄의 잔류 허용치를 0.1 ppm 이하로 할 것을 권장하고 있고, 우리나라도 1995년 부터 음용수 중의 용존 알루미늄 허용농도를 0.2 ppm 이하로

규제하고 있다[1-4].

잔류 알루미늄의 문제 이외에도 무기 응집제를 사용하는 경우에는 홍수나 기타 원인으로 상수원수의 탁도가 일시적으로 매우 높아질 때 효과적인 응집에 한계가 있다. 따라서 이미 오래 전부터 미국 등 선진국을 중심으로 이들 알루미늄계 무기응집제들과 함께 고분자 응집제가 사용되어져 왔다. 고분자 응집제를 상수처리에 사용하면 응집과 침전을 촉진시킬 뿐만 아니라 상수처리시 발생하는 슬러지(sludge)의 양도 줄일 수 있는 장점이 있다[5,6].

현재 상수원수 처리용으로 주로 사용되고 있는 고분자 응집제는 epichlorohydrine-dimethylamine(EPI-DMA) polyamine계 고분자 응집제인데, 본 연구실에서는 선형연구에서 이미 이들의 합성 및 합성된 고분자물질의 물성에 대한 연구를 수행하였다[7]. 한편 알루미늄계 무기응집제들이 응집처리 과정에서 알츠하이머병을 유발하는 알루미늄 이온을 상수원수에 잔류시키는데 비해, EPI-DMA

† 주 저자 (e-mail: jjryoo@bh.kyungpook.ac.kr)

polyamine계 고분자 응집제는 미국 연방 유해물질 법안(US Federal Hazardous Substances Act)에서도 무해한 것으로 규정되어 있을 정도로 인체에 무해하다[8]. 그러나 이것의 무해성은 부생성물이 없는 순수한 고분자 응집제의 경우에 해당되며, EPI-DMA polyamine계 고분자 응집제 역시 이들의 합성과정에서 인체에 해로운 각종 화학물질들을 함께 생성될 수 있으므로 미국의 American Water Works Association(AWWA)에서는 이들에 존재할 수 있는 불순물(impurity)들에 대한 농도 상한선을 규정하고 있다[9]. 이 규정에 따르면 EPI는 20 ppm, 1,3-dichloro-2-propanol(DCIPA) 등 염소를 포함하는 화학종들은 각각의 농도가 1000 ppm 미만일 것 과 그리고 염소를 포함하는 전체 화학종들의 농도합이 2000 ppm 미만일 것을 요구하고 있다. 일반적으로 EPI를 사용하는 반응에서 생성되는 염소계 부생성물은 EPI의 염소가 떨어져 나간 후 EPI와 재반응해서 생성되는 화합물들, 즉, 2,3-dichloro-1-propanol(DCP), 1,3-dichloro-2-propanol(DCIPA)와 EPI의 에폭시 고리가 열려서 생성되는 3-chloro-1,2-propandiол(CPDO) 등이다.

본 연구에서는 먼저 EPI-DMA polyamine계 고분자 응집제의 국산화를 위해 EPI와 DMA의 조성비를 달리하거나 또는 반응시간, 반응온도 등의 합성조건을 변화시키면서 이들의 대량합성을 위한 합성조건 최적화 연구를 수행하였다. 그리고 조건을 달리하여 얻은 각각의 고분자 응집제들에 대한 점도를 측정하여 합성 방법에 따른 고분자 응집제의 효율을 조사하였고, 그리고 이 과정에서 고분자 응집제에 함유된 잔류 불순물의 양을 EPI, DCP, DCIPA, 그리고 CPDO 등의 표준물질로부터 Gas Chromatography(GC)에 의해 정량하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

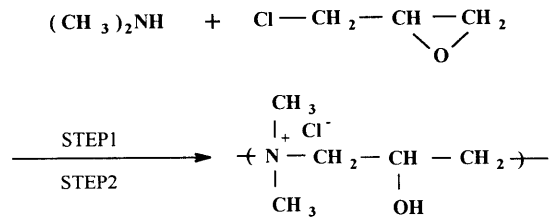
Polyamine의 합성에 사용된 EPI과 DMA(40 wt % 수용액)는 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다. 반응 용매로 사용된 물은 Elga사의 Ultra Pure Water System 장치를 통한 탈이온수(저항≥17.0 MΩ)를 사용하였으며 polyamine의 용매 및 비용매로 각각 사용된 methanol 및 acetone은 덕산화학공업(주)의 시약급을 사용하였다. 합성된 polyamine의 점도비교를 위하여 미국 Cytec사의 polyamine계 상용품 고분자 응집제인 Superfloc 567C(Mw=10,000 g/mol, [η]=0.05) 및 Superfloc 577C (Mw=100,000 g/mol, [η]=0.46)을 사용하였다.

GC는 Shimadzu GC-17A(detector; FID), 칼럼은 Supelcowax 10(길이 30 m, 내경 0.32 mm, 필름두께 0.25 μm)을 사용하였다. 운반기체는 고순도(99.9995%) He를 사용하였고, 잔류물 분석을 위해 표준시료로 사용된 시약들은 모두 미국 Aldrich Chemical사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2. Polyamine의 합성 및 정제

Polyamine의 합성은 EPI과 DMA 만을 이용하여 선행연구[7]를 참고하여, 여러 가지로 조건을 변화시키면서 합성하였다. 중합 반응 장치는 mechanical stirrer, monomer 주입구 및 N₂ 가스 치환기가 장치되고, 반응열을 적절히 제어할 수 있는 cooling jacket이 부착된 resin kettle을 사용하였다.

Polyamine의 합성은 두 단계로 진행되었는데 1단계에서는 EPI를 반응기에 넣고 온도를 30 °C로 유지하면서 metering pump를 사용하여 일정한 속도로 DMA를 반응기에 연속적으로 첨가하였다. 2단계에서는 DMA의 첨가가 끝난 반응물의 온도를 90 °C로 승온하여 180분간 반응을 계속하였다. 반응을 종결한 후 반응물을 상온으로 냉각하면 투명한 수용액상의 polyamine이 얻어졌고, 이를 잔



Scheme 1. Synthesis of polyamine flocculants.

류물 분석에 사용하였다. 한편 수용액상으로 얻어진 polyamine을 methanol에 녹인 후 비용매인 acetone으로 침전시켰고, 이를 여과하여 미반응물을 제거하였다. 여과 후 남은 고체를 60 °C의 진공건조기에서 1시간 이상 건조시켜 고상의 polyamine 분말을 얻었고, 이를 점도측정에 사용하였다. 이상의 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2.3. 점도 측정

합성된 고분자 응집제가 cationic charge를 가지고 있으므로, 탈이온수를 용매로 사용할 경우 Huggins equation에 의한 plot이 얻어지지 않으므로 고분자가 가지고 있는 cationic charge의 영향을 제거하기 위하여 1 wt % NaCl 수용액을 용매로 사용하였다.

점도 측정은 30 °C에서 Ubbelohde 점도계를 사용하여 수행되었으며 고유점도, [η] 값은 다음의 Huggins equation을 사용하여 구하였다.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$$

여기에서 η<sub>sp</sub> = t/t<sub>0</sub> - 1이며 C는 고분자 시료의 농도(g/dl)이다.

2.4. 잔류물 분석

EPI-DMA polyamine계 고분자 응집제의 합성과정에서 생성될 것으로 예상되는 불순물은 EPI, DCP, DCIPA, 그리고 CPDO 등으로 이미 알려져 있으므로 이들의 양을 각각의 표준물질로부터 검정선(calibration curve)을 그어, GC에 의해 정량하였다. 정확한 분석을 위해 이들과 비슷한 시간에 봉우리가 나타나는 cyclohexanone(CH)을 내부 표준물질로 사용하였다.

2.4.1. 내부표준 물질의 500 ppm spiked solution 준비

- (1) Isopropylalcohol(IPA)과 CHCl<sub>3</sub>를 부피비 1:1로 섞어 IPA/CHCl<sub>3</sub> 1:1 혼합용액 2 L를 만들었다.
- (2) CH 1.000 g을 정확히 무게재어 앞서 준비한 IPA/CHCl<sub>3</sub> 1:1 혼합용액으로 행구면서 2 L volumetric flask의 눈금까지 IPA/CHCl<sub>3</sub> 1:1 혼합용액을 채우고, 이를 위 아래로 한 두 차례 흔들어 주었다.

2.4.2. 시료준비

앞서 실험 2.2에서 준비된 각 시료를 50 mL 등근바닥 플라스크에 정확히 5 g씩 취한 후, 여기에 실험 2.4.1에서 준비한 spiked solution 10 mL를 마이크로 피펫으로 정확히 채어 넣었다. 이 용액을 1시간 동안 자석젓개로 저어준 후, 10시간 동안 두 층으로 분리되도록 방치하였고, 선명히 분리된 두층의 상층부를 1-2 mL 취하여 GC시료로 그대로 사용하였다.

2.4.3. 표준용액의 준비

시판되는 고순도의 EPI, DCP, DCIPA, 그리고 CPDO를 각각 정

**Table 1.** Intrinsic Viscosity and Residue Content with Varying Monomer Mole Ratio

	EDP#01	EDP#02	EDP#03	EDP#04	EDP#05	EDP#06
Mole Ratio [DMA:EPI]	1.0 : 0.90	1.0 : 0.95	1.0 : 0.98	1.0 : 1.0	1.0 : 1.05	1.0 : 1.1
Intrinsic Viscosity [dL/g]	0.0676	0.0907	0.0914	0.0660	0.0552	0.0362
RESIDUE [ppm]						
EPI	0	0.385±0.008	3.78±0.095	26.88±0.09	52.86±0.72	96.84±0.05
Glycidol	0	0	2.01±0.28	1.91±0.035	3.88±0.28	8.60±0.75
DCIPA	31.71±15.18	109.43±7.35	836.63±3.58	2134±22.0	2998±2.0	3945±22.0
DCP	6.98±0.01	11.43±0.57	17.59±1.92	41.65±0.32	62.33±0.91	104.15±2.67
CPDO	0	11.75	61.74	107.33	140.12	210.70

확히 1 g씩 500 mL 부피 플라스크에 취한 후, 여기에 실험 2.4.1에서 만든 spiked solution을 눈금까지 채워 각 표준물질의 2000 ppm 표준용액을 만들었다. 이것을 spiked solution으로 묶혀 각각의 500 ppm, 400 ppm, 200 ppm, 100 ppm, 40 ppm, 20 ppm, 10 ppm 표준용액을 만들었다.

2.4.4. 가스 크로마토그래피 분석

먼저 각 표준용액을 각각의 농도마다 3회씩 GC 분석하여 이들의 피크 면적을 내부표준물질의 피크 면적으로 나눈 값으로부터 각 물질의 검정선을 그었다. 실험 2.4.2에서 준비한 각 시료를 GC 분석하여 검정선으로부터 시료속에 포함된 각 물질의 양을 정량하였다. 표준용액 및 시료분석에 사용한 GC 조건은 동일하며 아래와 같다.

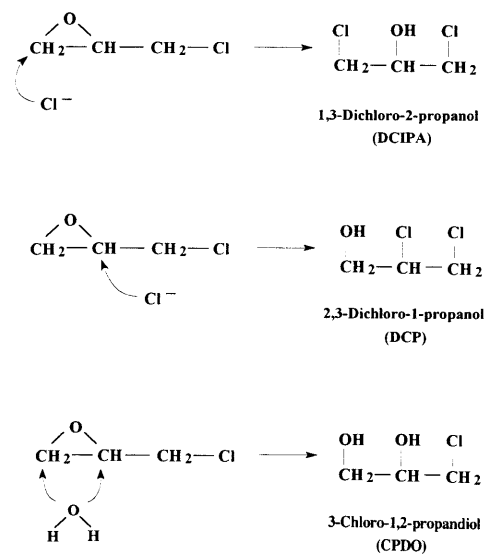
시료주입부 온도; 200 °C, 검출기 온도; 225 °C, 칼럼 온도 (program); 65 °C (1분), 200 °C까지 분당 20 °C 속도로 승온, 200 °C (5분), 운반기체 유속 10 cc/min, 시료주입량; 1.0 µL

3. 결과 및 고찰

Polyamine 고분자 응집제의 고유 점도를 기준으로 확인한 분자량에 영향을 미치는 인자로는 단량체의 몰비, 반응 온도, 반응 시간 등이 있다. 본 연구에서는 이들 조건들을 다양하게 변화시키면서 polyamine 고분자 응집제를 합성하여 이들의 점도와 잔류물을 확인하였다. 정확한 잔류물의 농도를 확인을 위하여 실험과정에서 언급한 각 표준용액과 모든 시료들을 각각 3회 이상 정밀분석하였고, 각 도표에서 나타난 수치는 재현성이 있는 세 개 이상의 데이터를 통계처리하여 나타낸 것으로서, 앞의 수치는 평균(average) 그리고 뒤의 수치는 편차(deviation)를 나타낸 것이다. 각 잔류물들에 대한 AWWA의 상한값은 EPI는 20 ppm, DCIPA 등 염소를 포함하는 화학종들은 각각의 농도가 1000 ppm이며, 그리고 염소를 포함하는 전체 화학종들의 농도합은 2000 ppm 미만일 것을 요구하고 있다. 따라서 고분자 응집제들의 합성방법도 이들 값을 초과하지 않는 방법을 택해야 하며, 합성에서 얻은 각 응집제의 잔류물 분석결과를 AWWA 권고치와 비교하였다.

단량체 DMA/EPI의 몰비 변화에 따른 점도 및 잔류물의 양을 측정하기 위하여 Step 1: 30°C, 5hr, Step 2: 90°C, 3hr에서 몰비를 1/0.90~1/1.10으로 변화시키면서 실험하였다. 그 결과(Table 1)는 예상대로 잔류물의 양이 EPI의 비율이 커질수록 점차 많이 발견되었고, DMA:EPI 몰비가 1:1 이상으로 되면 AWWA 권고치를 초과하였다.

그리고 DMA:EPI 비율을 1/0.98로 반응시켰을 때 고유점도가 가장 큰 polyamine이 합성되었으며, 이때 잔류물의 양도 AWWA 권



**Figure 1.** The reactions of residue formation.

고치 미만이므로 이 비율이 고분자 응집제 합성에 최적 몰비였다. 이론적으로는 DMA:EPI 비율이 1:1로 되었을 때 가장 효과적일 것으로 생각되었지만 EPI(bp 115-117 °C)에 비해 DMA(bp 7 °C)의 휘발성이 큰 까닭에 정량적으로 반응이 일어나지 않았던 것으로 생각된다. 이것은 DMA:EPI 비율을 1:1로 하였을 때 반응하지 않고 잔류물로 남은 EPI의 양(26-27 ppm)이 많은 것으로 보아 간접적으로 알 수 있다. 실험결과에서 EPI의 양이 많으면 다른 유해 잔류물 즉, DCP, DCIPA, 그리고 CPDO 등의 양도 많아졌는데, Figure 1에 나타난 바와 같이 이것은 이들 유해 잔류물들이 모두 EPI에서부터 파생된 부산물이기 때문이다.

한편 반응시간 변화에 따른 점도 및 잔류물의 양을 측정하기 위하여 DMA:EPI 비율을 1/0.98로 그리고 반응온도를 30 °C(step 1)와 90 °C(step 2)로 각각 고정하고, 첫 단계(step 1)의 반응시간을 변화시키면서 polyamine계 고분자 응집제를 합성하였으며, 이때 각 반응에서 얻은 생성물의 점도와 잔류물의 양을 측정하여 Table 2에 요약하였다.

전체적으로 반응시간이 증가함에 따라 잔류물의 양도 많아졌고, 점도도 줄어들었다. 이것은 EPI에 비해 상대적으로 휘발성이 큰 DMA의 양이 반응시간이 길어짐에 따라 약간씩 줄어들어서 나타난 결과로 생각되며, 이 결과로부터 본 반응의 첫 단계는 1시간 내외로 하는 것이 바람직한 것으로 생각되었다. 그리고 본 연구자료

Table 2. Intrinsic Viscosity and Residue Content with Varying Reaction Time

	EDP#07	EDP#08	EDP#03	EDP#09
Reaction Time[hr] (Step1 : Step2)	1 : 3	3 : 3	5 : 3	7 : 3
Intrinsic Viscosity [dL/g]	0.118	0.118	0.0914	0.0787
	RESIDUE [ppm]			
EPI	0	0.823±0.03	3.78±0.095	11.71±1.42
Glycidol	0.23±0.22	2.26±0.70	2.01±0.28	0.92±0.05
DCIPA	6.86±1.29	221.55±7.06	836.63±3.58	1779±111.00
DCP	2.63±0.22	11.06±2.09	17.59±1.92	28.76±2.26
CPDO	0	9.93	61.74	85.02

Table 3. Intrinsic Viscosity and Residue Content with Varying Reaction Temperature

	EDP#10	EDP#11	EDP#08	EDP#12
Reaction Temp.[°C] (Step1 : Step2)	10 : 90	20 : 90	30 : 90	40 : 90
Intrinsic Viscosity [dL/g]	0.149	0.129	0.118	0.0954
	RESIDUE [ppm]			
EPI	0	0.337±0.0165	0.823±0.03	0.65±0.261
Glycidol	1.94±0.0450	1.83±0.0195	2.26±0.70	2.16±0.0640
DCIPA	23.74±0.550	56.35±0.035	221.55±7.06	266.87±5.220
DCP	2.38±0.235	5.59±0.205	11.06±2.09	24.43±0.520
CPDO	23.70±1.51	33.90±5.66	9.93	87.13±10.88

에는 실지 않았지만 step 2에서도 반응온도와 반응시간을 60~180 분까지로 변화시키면서 고유점도에 미치는 영향을 살펴보았는데 step 2에서 반응시간의 영향은 크지 않았다.

반응온도 변화에 따른 점도 및 잔류물의 양을 조사하기 위해 DMA:EPI 몰비 1/0.98와 반응시간 step 1와 step 2 모두 각각 3 hr 으로 고정하고 1단계와 2단계 각각의 반응온도를 변화시키며 실험한 결과 2단계에서는 온도변화에 따른 점도 등의 변화가 적었고, 이때의 온도는 90 °C가 적당하였다. 그러나, 1단계의 경우는 온도 변화에 상당한 영향이 있었다(Table 3).

반응온도를 증가시킬수록 점도가 줄어들었고, 잔류물의 양도 점차 늘어났다. 이것도 역시 EPI와 DMA의 상대적인 휘발성 정도에 기인하는 것으로 생각되는데, 온도가 낮아질수록 휘발성인 DMA의 양이 상대적으로 많아져 반응을 보다 완전하게 진행시키면서 EPI를 소모시킨 결과 점도도 커지고, 잔류 EPI의 농도도 줄어든 것으로 생각된다. 그러나 공장에서 대량생산에 적합한 반응온도는 가장 상온에 가까운 것이 유리하므로 1단계의 반응온도는 적당한 점도에 반응잔류물의 양도 무시할 수준인 20 °C 내외가 적당한 것으로 생각된다.

이상의 실험 결과를 토대로 polyamine의 중합 과정은 수용액상의 DMA의 기화를 방지하기 위해 1단계에서 20 °C, 1시간 동안 일정한 속도로 DMA를 첨가하여 저분자량의 1차 축합물(oligomer)를 형성시킨 후, 2단계로 온도를 90 °C로 승온하여 3시간 반응(1, 2단계 총 4시간 반응)하여 고분자 사슬의 성장이 최대에 이르도록 하는 방법이 효과적인 것으로 고찰하였다.

대량생산에 적용하기 위해서는 더 많은 실험자료와 공업용 시약으로 보다 큰 규모의 반응을 진행시키면서 조건을 면밀하게 검토해야 한다.

#### 4. 결 론

1) 단량체 DMA:EPI 몰비를 낮출수록 잔류물의 양은 줄어들었지만, 점도가 높을수록 효과적인 상수처리가 가능하므로 단량체의 최적 몰비를 1:0.98로 정하였다. 단량체의 몰비가 1.0:1.0 이상에

서는 AWWA 기준을 초과하였다.

2) 첫 단계의 반응시간이 짧아질수록 잔류물의 양이 감소했고, 점도는 증가하였다. 하지만 첫단계의 반응시간이 3시간 이하에서는 점도에 큰 변화가 없었다.

3) 첫 단계의 반응온도가 낮을수록 점도가 높아지고 잔류물의 양은 감소하였다. 그리고, 단량체 몰비와 반응시간의 최적 조건을 얻은 상태에서 실험한 결과로서, AWWA 기준을 모두 만족시킬 수 있었다.

4) Polyamine의 최적 중합 과정은 단량체 DMA:EPI 몰비 1:0.98로 1단계 20 °C, 1시간 동안 일정한 속도로 DMA를 첨가하여 1차 축합물(oligomer)를 형성시킨 후, 2단계로 온도를 90 °C로 승온하여 3시간 반응하여 고분자 사슬의 성장이 최대에 이르도록 하는 방법이 효과적이었다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Amirtharajah, M. M. Clark, and R. R. Trussell, *AWWA Research Foundation*, Denver, 6(1991).
2. D. R. Crapper, S. S. Krishnan, and A. J. Dalton, *Sci.*, **180**, 511(1973).
3. A. M. Davison, *Lancet*, 785(Oct., 1982).
4. R. Nilson, *International Workshop, IWSA*, 57(1992).
5. M. R. Wiesner, M. M. Clark, and J. Mallevialle, *J. Environ. Eng.*, **115**, 20(1989).
6. M. M. Peuchot and R. B. Aim, *J. Membr. Sci.*, **68**, 241 (1992).
7. S. H. Lee, M. C. Shin, S. J. Choi, J. H. Shin, and L. S. Park, *Environmental Technology*, **19**, 431(1998).
8. A. T. Coscia, U. S. Pat., 3,248,353(1966).
9. American Water Works Association, "AWWA Standard for EPI-DMA Polyamines", 2(1991).
10. L. D. Benfield, J. F. Judkins Jr., and B. L. Weand, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc., New Jersey(1982).