

## Polyamine계 고분자 응집제의 합성 및 상수 처리 특성

박이순<sup>†</sup>·신준호·최상준\*·신명철\*·이석훈\*\*

경북대학교 고분자공학과, \*경북대학교 환경공학과, \*\*경북대학교 화학공학과  
(1998년 2월 3일 접수, 1998년 3월 9일 채택)

### Synthesis of Polyamine Type Flocculant and Properties in Potable Water Treatment

Lee-Soon Park<sup>†</sup>, June-Ho Shin, Sang-June Choi\*, Myung-Chul Shin\*, and Seok-Hun Lee\*\*

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

\*Dept. of Environ. Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*Dept. of Chem. Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received February 3, 1998; accepted March 9, 1998)

**요약:** 수질 환경의 악화에 따라 상수처리에 있어서 기존에 사용되어온 황산알루미늄 (Alum;  $Al_2(SO_4)_3$ ) 및 polyaluminum chloride (PAC) 등 무기계 응집제만으로는 적절한 응집 효과를 얻기에 어려운 문제가 있다. 본 연구에서는 epichlorohydrin과 dimethylamine을 사용하여 poly(amine)계 고분자 응집제를 합성하는 조건에 대해 조사를 하였다. Polyamine의 합성에 있어서 위의 두 단량체 이외에 반응성기가 4인 1,6-hexanediamine을 분자량 증가제로 사용한 경우 dimethylamine 대비 5.5 mol % 이내의 범위에서  $[\eta]=0.46$ 에 상당하는 branched polyamine 시료 (PA-c)를 얻을 수 있었으며 도입량이 5.5 mol % 이상인 경우에는 gel이 발생함을 확인하였다. 합성된 polyamine계 고분자 응집제의 응집 효율을 평가하기 위해서 낙동강 수계 매곡정수장의 pilot 장치에 적용하여 응집실험을 수행하였다. 응집 실험 결과 탁도 5~20 [NTU] 정도의 원수를 탁도 2.0 [NTU] 미만으로, 그리고 유기물 함량 (TOC) 제거 효율을 20~40%로 하기 위하여 polyamine 고분자 응집제 1 mg/L를 병용함으로써 무기 응집제 PAC의 소모량을 15 mg/L, 즉 1/2 수준으로 감소시킬 수 있었다. 무기 응집제 PAC를 단독으로 사용할 경우 원수의 pH가 9.0 이상이 될 경우 탁도 제거 효율이 현저하게 감소하였으나 poly(amine) 고분자 응집제를 1 mg/L의 농도로 병용함으로써 보다 더 넓은 pH 범위에 적용이 가능함을 확인하였다.

**Abstract:** Polyamine type polymer flocculants were synthesized and their characterization, viscosity and flocculation studies were conducted. In order to increase the molecular weight of polyamine flocculant which was prepared by polycondensation reaction from dimethylamine and epichlorohydrin, a small amount of 1,6-hexanediamine was employed. The incorporation of 1,6-hexanediamine up to 5.5 mole % replacing corresponding part of dimethylamine gave a branched type polyamine sample with increased intrinsic viscosity ( $[\eta]=0.46$  in 1 wt % aqueous NaCl solution). The amount of 1,6-hexanediamine above 5.5 mole %, however, resulted in gelation during polymerization. Utilizing raw water from Maegok potable water treatment plant, it was found that the addition of polyamine flocculant at a concentration of 1 mg/L level could reduce the amount of polyaluminum chloride (PAC) inorganic flocculant by half level (15 mg/L). It was also observed that the incorporation of polyamine flocculant at 1 mg/L level was effective in the higher pH raw water, while PAC inorganic flocculating agent alone was not effective.

**Key words:** Polymeric Flocculant, Water Treatment, Polyamine, Flocculant

### 1. 서 론

상수 원수의 처리에 있어서 국내에서는 원수중의 부유물질 및 용존 유기물질의 제거를 위하여 Alum ( $Al_2(SO_4)_3$ ) 및 polyaluminum chloride (PAT) 등 무기계 응집제를 주로 사용하고 있다. 그러나 알루미늄계 무기 응집제를 사용할 경우 응집 처리 후 상수 원수에 알루미늄 이온이 잔류하게 된다.

상수 원수에 잔류하는 알루미늄 이온은 알츠하이머병 (Alzheimer's disease)이라 불리는 노인성 치매의 한 원인으로 알려져 있다. 이에 따라 알루미늄의 유해성을 인식한 세계보건기구 (WHO)는 알루미늄의 잔류 허용치를 0.2 mg/L 이하로, 그리고 미국의 경우는 제 2종 음용수 기준에서 0.1 mg/L 이하로 할 것을 권장하고 있다. 우리나라도 1995년부터 음용수 중의 용존 알루미늄 허용농도를 0.2

mg/L 이하로 규제하고 있다[1-4].

또한 잔류 알루미늄의 문제 이외에도 무기 응집제만을 사용하는 경우에는 홍수에 의해서나 기타 원인으로 원수의 탁도가 일시적으로 매우 높아질 때 효과적인 응집이 어려운 경우가 상수처리에서 많이 발생한다. 고분자 응집제는 응집, 침전 효과에 있어서 무기 응집제보다 우수하므로 미국, 캐나다 등 선진국은 물론 홍콩, 싱가포르, 말레이시아에서도 효과적으로 사용되고 있다. 그리고 고분자 응집제를 상수처리에 사용하면 응집과 침전을 촉진시킬 뿐만 아니라 상수처리시 발생하는 슬러지 (sludge)의 양이 감소되는 이점이 있다[5,6].

본 연구에서는 외국에서 현재 상수용으로 사용되고 있는 polyamine계 고분자 응집제의 합성조건에 대한 검토 및 합성된 고분자의 물성에 대해 조사를 하였다. 또 합성된 고분자 응집제를 낙동강 수계 매곡정수장의 pilot 장치에 적용하여 원수의 수질, 고분자 응집제의 종류, 고분자 응집제 첨가량 및 무기 응집제와의 혼용의 효과를 살펴보고자 하였다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: lspark@bh.kyungpook.ac.kr)

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

Polyamine의 합성에 사용된 epichlorohydrin과 dimethylamine (40 wt % 수용액)은 Adrich Chemical사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다. Polyamine의 분자량 증가제로 사용된 1,6-hexanediamine은 일본 Junsei Chemical사의 시약급을 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 점도 비교를 위하여 미국 Cytec사의 polyamine계 상용품 고분자 응집제인 Superfloc 567C (Mw=10000 g/mol, [η]=0.05) 및 Superfloc 577C (Mw=100000 g/mol, [η]=0.46)을 사용하였다. 그리고 상수 처리시 응집 효과 비교 실험에 있어서는 경기화학(주)의 polyaluminum chloride (PAC) 무기 응집제 및 탁도 변화를 위해 bentonite를 사용하였다.

2.2. Polyamine의 합성 및 정제

Polyamine을 epichlorohydrin과 dimethylamine만을 사용하여 linear polymer를 합성하는 방법 및 분자량을 증가시키기 위하여 가교제로서 1,6-hexanediamine을 더하여 중합하는 방법으로 합성하였다[7,8]. 중합 반응 장치는 mechanical stirrer, monomer 주입 구 및 N<sub>2</sub> 가스 치환기가 장치되고, 반응열을 적절히 제어할 수 있는 cooling jacket이 부착된 resin kettle을 사용하였다.

Linear polyamine의 합성은 두단계로 진행되었는데 1단계에서는 epichlorohydrin을 반응기에 넣고 온도를 30 °C로 유지하면서 metering pump를 사용하여 0.15 g/min의 속도로 dimethylamine을 반응기에 연속적으로 첨가하였다. 2단계에서는 dimethylamine의 첨가가 끝난 반응물의 온도를 90 °C로 승온하여 180분간 반응을 계속하였다. 반응을 종결한 후 반응물을 상온으로 냉각하면 투명한 수용액상의 polyamine이 얻어졌다. 이 용액을 methanol에 녹인 후 비용매인 acetone에 침전시키고 여과하여 미반응물을 제거한 후 진공 건조기에서 60 °C로 1시간 이상 건조하여 정제된 polyamine을 얻었으며 이를 수율 측정, 점도 측정 및 <sup>1</sup>H-NMR에 의한 구조 분석에 사용하였다.

Branched polyamine의 합성은 linear polyamine과 반응 온도 및 반응시간은 동일하게 하였으나 생성되는 polyamine이 겔 (gel)화되지 않고 물에 충분한 용해도 및 응집제로서의 활성을 유지할 수 있는 정도로 일정량의 1,6-hexanediamine을 dimethylamine 단량체 수용액에 녹인 후 이를 함께 epichlorohydrin에 첨가하는 방법으로 진행하였다. Branched polyamine의 회수, 정제 및 점도 측정은 앞의 방법과 동일하게 수행하였다. 이상의 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2.3. 점도 측정 및 분석

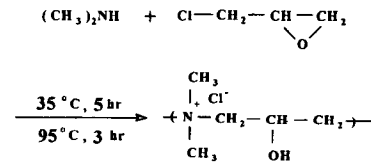
합성된 고분자 응집제가 cationic charge를 가지고 있으므로, 탈이온수 (DI water)를 용매로 사용할 경우 Huggins equation에 의한 plot이 얻어지지 않으므로 고분자가 가지고 있는 cationic charge의 영향을 제거하기 위하여 1 wt % NaCl 수용액을 용매로 사용하였다.

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

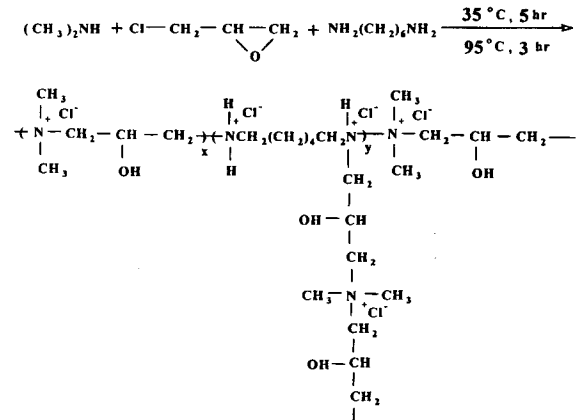
$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C$$

여기에서  $\eta_{sp} = t/t_0 - 1$ 이며 C는 고분자 시료의 농도 (g/dl)이다.

(a) Linear polyamine



(b) Branched polyamine



Scheme 1. Synthesis of polyamine flocculants.

합성된 polyamine 시료의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼은 300 MHz (Varian Unity Plus) 기기를 이용하여 얻어졌으며 D<sub>2</sub>O를 용매로 사용하였다.

2.4. Jar-test를 이용한 응집 실험

합성된 polyamine 및 Cytec사의 Superfloc 상용품 고분자 응집제의 응집 성능 비교 실험은 낙동강 수계의 매곡정수장 원수를 사용하여 수행되었다. Jar-tester는 Phipps & Bird stirrer (model 7790-400)를 사용하였다. pH는 Orion사의 model 900A pH-meter로, 응집 처리된 물의 탁도는 HACH사 model 9200N 탁도계로, 그리고 전 유기물 함량 (total organic carbon, TOC)는 Shimadzu사의 TOC-5000A로 각각 분석하였다.

실험에 사용된 원수의 평균 수질은 pH 범위 7~9, TOC는 2~4 mg/L, 탁도는 5~20 Nephelometric turbidity unit (NTU) 정도이었다. 일시적인 조류의 과다 발생으로 인하여 pH는 11 정도까지 증가하였고, 집중 호우로 인하여 탁도가 80 NTU 정도로 증가하기도 하였으나 매곡정수장의 통상적인 무기응집제 PAC의 사용량은 20~40 mg/L 정도이었다.

실험 방법은 먼저 원수를 채취하여 pH와 탁도를 측정하였다. 그리고 원수를 1 liter씩 6개의 반응조에 담고 각각 일정량의 응집제를 첨가한 다음 교반 속도 및 시간을 180 rpm에서 1분, 50 rpm에서 10분으로 하고 나서 정치 20분을 거친 후 상등액을 채취하여 탁도와 TOC를 측정하였다[9].

3. 결과 및 고찰

3.1. Polyamine계 고분자 응집제의 합성 및 물성

3.1.1. Linear Polyamine의 합성 및 확인

Polyamine 고분자 응집제의 고유 점도를 기준으로 확인한 분자량에 영향을 미치는 인자로는 단량체의 몰비, 반응 온도, 반응 시간 등이 있다. 먼저 linear polyamine의 합성에 대한 예비 실험 결과를 보면 다음과 같다. 단량체의 몰비를 dimethylamine/epichloro-

hydrin = 1/0.95~1/1.05로 변화시키면서 실험해 본 결과 dimethylamine/epichlorohydrin: 1/1로 반응시켰을 때 고유점도가 가장 큰 polyamine이 합성되었다. 그러나 본 실험에서는 반응 후 epichlorohydrin의 잔류를 막기 위해서 dimethylamine/epichlorohydrin의 mole비를 1/0.98로 고정하였다. 1단계에서 반응 온도를 20~40 °C로 변화시키면서 고유점도의 영향을 실험해 본 결과 1단계 반응의 온도에 의한 영향은 크지 않았다. 그러나 1단계 반응시간을 120~300분까지 변화시키면서 실험해 본 결과 고유점도에 미치는 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 2단계에서 반응 온도와 반응 시간을 80~95 °C와 60~180분까지로 변화시키면서 고유점도의 영향을 실험해 본 결과 반응 온도와 반응 시간의 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

이상의 예비 실험 결과를 토대로 linear polyamine의 중합 과정은 수용액상의 dimethylamine의 기화를 방지하기 위해 1단계에서 30 °C, 0.15 g/min의 속도로 5시간 dimethylamine을 첨가하여 저분자량의 1차 축합물 (oligomer)를 형성시킨 후, 2단계로 온도를 90 °C로 승온하여 3시간 반응 (1, 2단계 총 8시간 반응)하여 고분자 사슬의 성장이 최대에 이르도록 하는 방법을 채택하였다.

Polyamine 시료의 고유점도를 조사하기 위하여 NaCl 수용액을 사용하여 점도측정을 하였다. 점도측정 결과 Huggins equation에 의한 plot의 기울기는 NaCl 수용액의 농도에 따라 변화됨을 관찰하였다. 따라서 NaCl 수용액의 농도를 0.2 wt %, 0.5 wt %, 1.0 wt %로 변화시키면서 점도측정을 한 결과 1.0 wt %의 NaCl 농도에서 양의 기울기를 가진 직선성 plot을 얻을 수 있었다. Figure 1에 NaCl 수용액의 농도에 따른 상용품 polyamine 고분자시료 (Cytec사 Superfloc 577C)의 고유점도를 얻는 plot을 나타내었는데 이로부터  $[\eta] = 0.46$ 의 값을 얻었다.

한편 위의 최적화된 linear polyamine 고분자 응집체의 합성 방법을 통해 얻어진 시료의 고유점도를 측정된 결과  $[\eta] = 0.05$ 로서 Cytec사의 상용품 Superfloc 567C ( $[\eta] = 0.05$ )와 유사한 grade를 얻을 수 있었다. 그러나 위의 linear poly(amine) 합성법으로는 고유점도 값이  $[\eta] = 0.46$ 인 Cytec사의 Superfloc 577C grade를 얻을 수 없었다.

Polyamine의 합성을 확인하기 위해서 반응이 종료된 후 수용액 상으로 얻어진 polyamine을 methanol에 용해시킨 후 acetone으로 침전시켜 여과한 후 60 °C의 진공건조기에서 1시간 동안 건조시켜 고상의 polyamine 분말을 얻었다. 이 분말을 D<sub>2</sub>O 용매에 녹인 후 <sup>1</sup>H-NMR분석을 하였다. Figure 2에서 나타낸 바와 같이 4.2 ppm에서 D<sub>2</sub>O 용매 peak가 관찰되었고, 4.5 ppm에서 -CH(1) peak가 나타나고 3.2~3.0 ppm 영역에서 -CH<sub>2</sub>(2) peak 및 2.8 ppm에서 -CH<sub>3</sub>(3) peak가 나타나 poly(amine)이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.1.2. Branched Polyamine의 합성 및 점도 특성

앞 절의 dimethylamine 및 epichlorohydrin을 단량체로 한 linear polyamine 합성에 있어서 고유점도  $[\eta] = 0.46$  정도에 해당하는 고분자량 polyamine 시료는 얻기가 어려웠다. 따라서 polyamine 고분자 응집체의 분자량을 높이기 위해서 반응성기가 4인 1,6-hexanediamine을 분자량 조절제로 사용하여 polyamine의 합성을 수행하였다. 이 경우 1,6-hexanediamine 단량체는 양 말단에 NH<sub>2</sub>기를 가지고 있어서 반응에 참여할 수 있는 반응성기의 수가 4개가 되므로 이 단량체의 농도가 높으면 생성되는 polyamine은 3차 원적인 망상구조 (network)의 겔 (gel)이 될 수 있다. 따라서 1,6-hexanediamine을 저 농도로 사용하여 수용액에 완전히 가용이고 응집효과가 큰 branched polyamine 구조의 시료를 합성할 수 있는 조건에 대해 조사하였다. 이 결과 1,6-hexanediamine의 도입

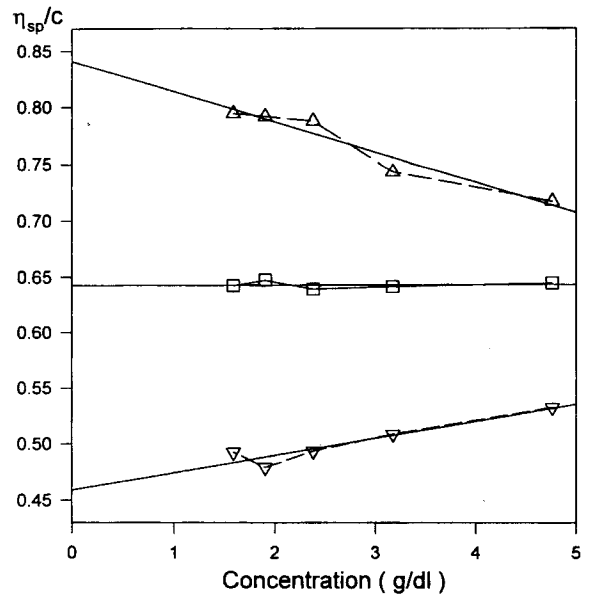


Figure 1. Intrinsic viscosity measurement of Superfloc 577C with different concentration of aqueous NaCl solution. (△; 0.2 wt %, □; 0.5 wt %, ▽; 1.0 wt % NaCl aqueous solution.)

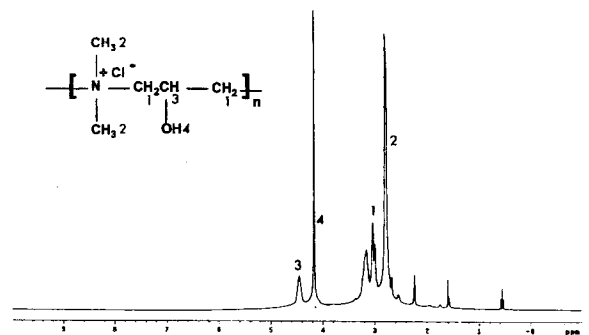


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of polyamine in D<sub>2</sub>O.

량을 dimethylamine 대비 5.5 mol % 이하로 유지할 경우 얻어진 polyamine 고분자 시료는 고유점도  $[\eta] = 0.05 \sim 0.46$ 까지 조절이 가능하였다. 1,6-Hexanediamine의 도입량이 5.5 mol %를 초과할 경우 얻어진 poly(amine) 고분자 시료에서는 겔(gel)화가 관찰되었다.

Figure 3에 1,6-hexanediamine의 도입량에 따른 branched polyamine 고분자 시료의 고유점도를 나타내었다. Figure 4에는 이렇게 하여 합성된 branched polyamine 시료와 Cytec사의 상용품인 Superfloc 567C와 Superfloc 577C의 고유점도를 비교하여 나타내었다.

3.2. Polyamine의 상수 처리 응집 특성

합성된 polyamine 중에서  $[\eta] = 0.06$ 를 가진 PA-a 시료를 선택하여 Jar-test를 통한 상수 원수의 응집 실험을 하였다. 응집 효율을 비교하기 위한 시료로는 미국 Cytec사의 polyamine계 고분자 응집제인 Superfloc 567C (Mw = 10000,  $[\eta] = 0.05$ )와 Superfloc 577C (Mw = 100000,  $[\eta] = 0.46$ )를 사용하였다.

3.2.1. Polyamine 고분자 응집제의 종류의 영향

낙동강 수계 매곡정수장의 경우 통상 탁도 5~20 NTU 정도의

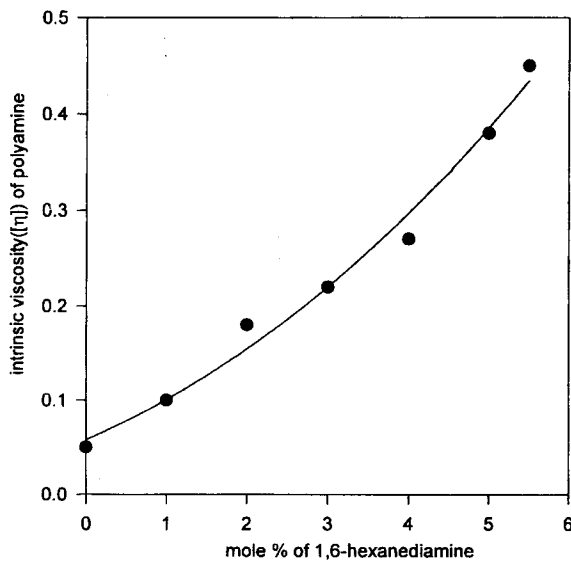


Figure 3. Intrinsic viscosity of polyamine modified by hexa-methylenediamine monomer.

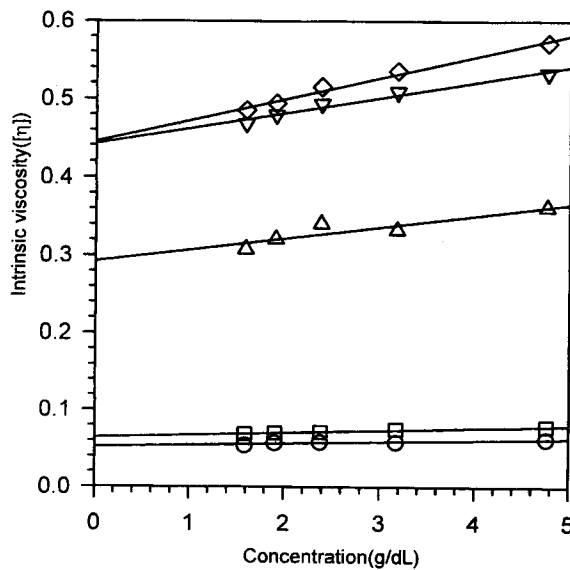


Figure 4. Comparison of viscosity plot of Superfloc 567C and 577C (Cytec Co. commercial sample) with branched polyamine samples. (▽; Superfloc 577C, □; PA-a(lab.), △; PA-b(lab.), ◇; PA-c(lab.), ○; Superfloc 567C).

원수를 탁도 2.0 NTU 미만으로 하기 위해 무기 응집제인 PAC를 약 30 mg/L 농도로 사용하고 있다. Table 1에서 보듯이 polyamine 계 고분자 응집제를 무기 응집제와 병용하여 사용할 경우 PAC 15 mg/L, polyamine 1 mg/L를 혼합하면 원수의 탁도를 PAC 30 mg/L의 농도로 사용한 경우와 유사하게 감소시킬 수 있었으며, TOC 제거 효율도 10~40% 정도로 양호하였다. Polyamine의 종류에 있어서는 실험실에서 합성된 PA-a나 Superfloc 567C가 탁도 및 유기물 제거 효율 두 부분에 있어서 유사한 성능을 나타낼 수 있었다.

Table 1. Flocculation Efficiencies of PA-a and Superfloc 577C

Raw Water Quality			Coagulant[mg/L]			Treated Water	
pH	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]	PAC	567C	PA-a	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]
7.10	12.3	2.71	30	0	0	1.0	2.21
			15	0	0	2.1	2.30
			15	1.0	0	1.2	2.13
			15	0	1.0	1.3	2.50
7.48	11.0	3.24	15	1.0	0	1.2	2.20
			15	0	1.0	1.2	2.14
7.30	74.5	2.54	30	0	0	1.6	1.90
			15	0	0	3.8	2.05
			15	1.0	0	1.8	1.59
			15	0	1.0	2.0	1.75
7.38	11.9	2.31	30	0	0	1.4	2.18
			15	0	0	2.9	2.97
			15	1.0	0	1.9	2.25
			15	0	1.0	1.6	2.52
7.58	9.8	2.34	30	0	0	1.3	2.01
			15	0	0	3.4	2.66
			15	1.0	0	1.6	2.16
			15	0	1.0	1.3	2.21

Table 2. Flocculation Efficiencies with Varying Amount of Poly(amine) Samples

Raw Water Quality			Coagulant[mg/L]			Treated Water	
pH	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]	PAC	567C	PA-a	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]
7.48	11.0	3.24	15	0	0	2.4	2.54
						1.8	2.29
						1.2	2.20
						1.3	2.19
						1.9	2.08
					2.5	2.41	
					0	2.3	2.35
						1.6	2.40
						1.2	2.14
						1.5	2.11
2.0	2.10						
2.5	1.3	2.21					

### 3.2.2. 무기 응집제 PAC 및 Polyamine 고분자 응집제 농도의 영향

무기 응집제 PAC 및 polyamine 고분자 응집제를 병용하여 쓸 경우 응집 효율 및 상수 처리 원가에 있어서 유리한 점이 있다. 따라서 PAC의 농도를 15 mg/L로 고정하고 polyamine의 농도를 변화시키는 응집 실험(Table 2) 및 polyamine의 농도를 1 mg/L로 고정하고 PAC의 농도를 변화시키는 실험(Table 3)을 하였다.

Table 2 및 3에서 두 응집제의 병용시 PAC 15 mg/L의 농도에서 탁도 저하 및 유기물(TOC) 제거 효율이 최적일 것을 알 수 있었다. Figure 5에는 Table 3의 결과를 그래프로 나타내었다.

### 3.2.3. Polyamine 고분자 응집제 분자량의 영향

Table 4에서 보듯이 원수가 저탁도에서는 분자량 Mw = 100000 g/mol인 Superfloc 577C과 분자량 Mw = 10000 g/mol인 Superfloc 567C 사이에 탁도 저하 및 유기물의 제거 효율에 큰 차이는 나타나지 않았다. 그러나 원수가 70 NTU 정도의 고탁도로 될 경우는

Table 3. Flocculation Efficiencies with Varying Amount of PAC Inorganic Flocculant

Raw Water Quality			Coagulant[mg/L]			Treated Water	
pH	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]	PAC	567C	PA-a	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]
7.48	11.0	3.24	5			3.5	2.64
			10			1.8	2.31
			15			1.3	2.30
			20	1.0	0	1.2	2.34
			25			1.1	2.08
			30			1.2	2.21
			5			3.2	2.49
			10			1.9	2.69
			15	0	1.0	1.3	2.01
			20			1.2	2.54
			25			1.1	2.15
			30			1.2	2.07

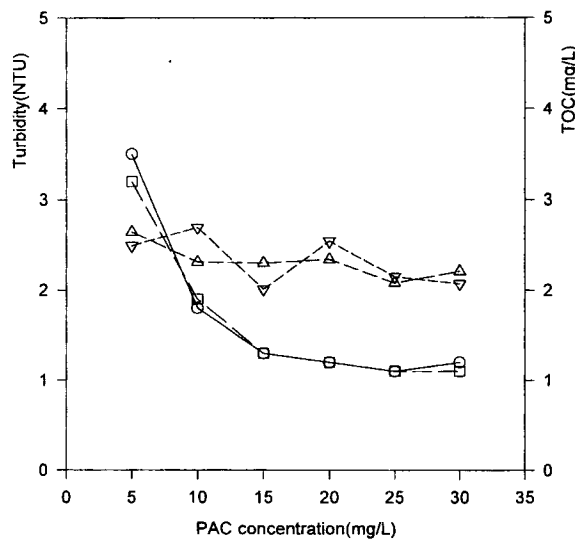


Figure 5. Change of flocculation efficiencies with varying amount of PAC inorganic flocculant. (— solid line: turbidity, --- broken line; TOC, and ○; with Superfloc 567C, □; with PA-a, △; with Superfloc 567C, ▽; with of PA-a at 1mg/l level).

Table 4. Flocculation Efficiencies with Different Molecular Weight Polyamine Samples

Raw Water Quality			Coagulant[mg/L]				Treated Water	
pH	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]	PAC	Superfloc 567C	Superfloc 577C	PA-a	turbidity [NTU]	TOC [mg/L]
7.10	12.3	2.71	30	0	0	0	1.0	2.21
			15	0	0	0	2.1	2.30
			15	1.0	0	0	1.3	1.97
			15	0	1.0	0	1.2	2.13
			15	0	0	1.0	1.3	2.5
			30	0	0	0	1.6	1.90
7.30	74.5	2.54	15	0	0	0	3.8	2.05
			15	1.0	0	0	2.8	2.13
			15	0	1.0	0	1.8	1.59
			15	0	0	1.0	2.0	1.75

Table 5. Flocculation Efficiencies of Polyamines with Varying pH of Raw Water

Raw Water Quality			Treated Water						
Turbidity (NTU)	TOC (mg/L)	H	Turbidity (NTU)			TOC (mg/L)			
			Flocculants(ppm)						
			PAC (15)	PAC(15) 567C(1)	PAC(15) PA-a(1)	PAC (15)	PAC(15) 567C(1)	PAC(15) PA-a(1)	
9.0	3.34		5	1.9	1.5	1.0	2.64	2.27	2.60
			6	1.5	1.1	0.7	2.75	2.38	2.35
			7	2.1	1.7	1.1	2.62	2.21	2.60
			8	2.3	1.9	1.4	2.99	2.34	2.81
			9	3.7	2.0	1.7	3.08	2.62	2.27
			10	6.4	5.7	5.8	3.04	2.88	2.87

분자량이 큰 Superfloc 577C가 분자량이 작은 Superfloc 567C 혹은 합성된 polyamine 고분자 응집제 시료 (PA-a)보다 더 효과적인 임을 알 수 있었다.

3.2.4. 원수의 탁도 및 pH 변화에 따른 Polyamine 고분자 응집제의 영향

원수의 탁도 변화에 따른 응집 효율을 조사하기 위해서 원수에 bentonite를 첨가하여 탁도를 변화시킨 다음 응집 실험을 수행하였다. 무기 응집제 PAC를 30 mg/L의 농도로 단독으로 사용한 경우와 PAC 15 mg/L에 polyamine 1 mg/L를 병용한 경우를 비교해 볼 때 원수의 탁도가 61.3 NTU까지는 병용의 경우가 효과적이었으나 원수의 탁도가 80.5 NTU에서는 효과가 크지 않았다. 한편 원수의 pH를 변화시키면서 응집 효율을 실험한 경우 무기 응집제인 PAC만을 사용하면 탁도와 TOC의 제거효율이 원수의 pH가 8 이상에서는 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. Polyamine 응집제를 PAC와 함께 투입한 경우 원수의 pH가 9까지는 탁도와 TOC의 제거효율이 우수함을 알 수 있었다(Table 5). 따라서 원수의 pH가 조류 발생 등의 영향으로 변화가 심한 경우 고분자 응집제가 효율적인 수처리제로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

상수 처리용으로 쓰이는 polyamine 고분자 응집제의 합성, 물성 및 수처리 특성에 대한 중요한 결과는 다음과 같다.

1) Polyamine의 분자량을 증가시키기 위해 dimethylamine 및 epichlorohydrin 단량체 이외에 반응성기가 4개인 1,6-hexanediamine을 도입한 경우 1,6-hexanediamine의 도입량이 dimethylamine 대비 5.5 mol %까지는 고유점도가 증가하여  $[\eta] = 0.46$ 에 상당하는 polyamine 시료 (PA-c)를 얻을 수 있었으며 도입량이 5.5 mol % 이상인 경우에는 gel이 발생하였다.

2) Polyamine은  $^1\text{H-NMR}$  분석을 통하여 구조 확인이 가능하였고 1 wt % NaCl 수용액에서 점도 측정을 할 경우 Huggins 식에 따른 점도 plot가 양의 기울기를 나타내어 고유점도를 구할 수 있었다.

3) 낙동강 수계 매곡정수장의 원수를 사용하여 수처리 특성을 실험한 결과, 탁도 5~20 [NTU] 정도의 원수를 탁도 2.0 [NTU] 미만으로 그리고 유기물 함량 (TOC) 제거 효율을 20~40%로 하기 위하여는 polyamine 고분자 응집제 1 mg/L를 병용함으로써 무기 응집제 PAC의 소모량을 15 mg/L, 즉 1/2 수준으로 감소시킬 수 있었다.

4) 무기 응집제 PAC를 단독으로 사용할 경우 원수의 pH가 9.0 이상에서는 탁도 제거 효율이 현저하게 감소하였으나 PAC 15 mg/L에 polyamine 고분자 응집제를 1 mg/L만큼 병용함으로써 보다 더 넓은 pH 범위에서 적용이 가능하였다.

### 감사의 글

이 연구는 환경부 선도기술개발사업(고도정수기술, 9-2-1)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. A. Amirtharajah, M. M. Clark and R. R. Trussell, AWWA Research Foundation Sym., 6 Denver, U.S.A.(1991).
2. D. R. Crapper, S. S. Krishnan and A. J. Dalton, *Science*, **180**, 511(1973).
3. A. M. Davison, *Lancet*, **785**, 10(1982).
4. R. Nilson, "Aluminium in Drinking Water", International Workshop, IWSA, 57-67(1992).
5. M. R. Wiesner, M. M. Clark, and J. Mallevalle, *J. Environ. Eng.*, **115**, 20-40(1989).
6. M. M. Peuchot and R. B. Aim, *J. Membr. Sci.*, **68**, 241-248 (1992).
7. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 11, 489-506, John Wiley and Sons(1985)
8. A. T. Coscia, U.S. Pat., 3,248,353(1966).
9. L. D. Benifield, J. F. Judkins Jr. and B. L. Weand, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall, Inc., New Jersey(1982).