

Polyamine 고분자 응집제의 합성과 상수처리의 적용

신명철·최상준·이석훈·신준호·박이순*
경북대학교 환경공학과·화학공학과·고분자공학과
(1998년 2월 26일 접수)

The Synthesis of Polyamine Polymeric Flocculant and Application of Drinking Water Treatment.

Myung-Chul Shin, Sang-June Choi, Seok-Hun Lee*,
June-Ho Shin**, and Lee-Soon Park**
Dept. of Environ. Eng., *Dept. of Chem. Eng., **Dept. of Polymer Sci. Eng.,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Manuscript received 26 February 1998)

Polyamine was synthesized for the drinking water treatment. Polyamine was produced by the two step polycondensation of dimethylamine(DMA) and epichlorohydrin(EPI) and its properties were characterized. The effects of mole ratio of [DMA]/[EPI], reaction temperature and reaction time on synthesis of polyamine were investigated. Polyamine flocculant was applied to Nak-dong river raw water to examine its efficiency in reducing turbidity. The synthesized polyamine was effective as flocculant for drinking water treatment. The addition of 1 mg/L of polyamine flocculant caused the reduction of 50% PAC (polyaluminium chloride).

Key words : polyamine, flocculant, synthesis, turbidity

1. 서 론

수도물 생산에 있어서 국내에서는 원수중의 부유물질 및 용존 유기물질의 제거를 위하여 Alum 및 PAC (polyaluminium chloride) 등 무기응집제를 주로 사용하고 있다. 그러나 근래 수도물 속의 높은 알루미늄농도는 알츠하이머병(Alzheimer's disease)이라 불리는 노인성 치매를 일으키는 것으로 보고 되어 있다(Crappier *et al.*, 1973; Davison, 1982). 이에 따라 알루미늄의 유해성을 인식한 세계보건기구(WHO)는 알루미늄의 잔류 허용치를 0.2 mg/L 이하로, 그리고 미국의 경우는 제 2 종 음용수 기준에서 0.1 mg/L 이하로 할 것을 권장하고 있다(Nilson, 1992). 우리나라도 1995년 부터 음용수중의 용존 알루미늄 허용농도를 0.2 mg/L 이하로 규제하고 있다.

고분자응집제는 부유물질 또는 용존 유기물질의 응집 및 침전 효과에 있어서 무기응집제보다 우수하므로 미국, 캐나다 등 선진국은 물론 홍콩, 싱가포르, 말레이시아에서도 효과적으로 사용되고 있다. 그리고 고분자응집제를 상수처리에 사용하면 응집과 침전을 촉진시킬 뿐만 아니라 상수처리시 발생하는 막대한 양의 슬러지(sludge)중의 수분함량이 적어져 탈수처리 공정이 쉬워질 뿐만 아니라 탈수된 슬러지의 부피도 감소되므로 그 처리가 용이해지는 이점이 있다(Black *et al.*, 1965).

그러나 지금까지 우리 나라에서 많이 사용되고 있는 polyacrylamide계 등 대부분의 고분자응집제는 응집처리후의 유해물질 잔류문제로 인해 폐수처리 및 슬러지 탈수처리에 적합하며, 음용수인 상수처리에 사용할 수 있는 고분자응집제는 극히 제한적이다. 따라서 고분자응집제 자체와 미반응 잔류 단량체가 수용성으로 상수처리에 사용하였을 때 인체에 해가 없음을 입증되어야 한다.

본 연구에서는 환경오염을 최소화 할 수 있는 폐수 및 상수처리용 고분자응집제로서 미국 AWWA (American Water Works Association)에 인증을 받은 polyamine 계통의 고분자응집제를 개발하고자 한다(Amirtharajah *et al.*, 1991). Polyamine 계통의 고분자응집제는 미생물이나 인체에 독성이 거의 없는 것으로 알려져 있으며 2차적인 환경오염을 최소화 할 수 있는 환경친화성 고분자응집제이다. 따라서 환경오염을 최소화 할 수 있는 최적의 합성조건에 대한 연구와 합성한 고분자응집제의 분성을 조사하였다. 그리고, 고분자응집제를 실제로 낙동강수계 매곡정수장의 원수에 적용하여 수처리시의 무기응집제의 사용 한계를 극복할 수 있는 방법을 제시하였다. 고분자응집제를 낙동강 원수에 적용하여 탁도 제거효율을 살펴보았다. 그리고 원수에 대해 고분자응집제 종류 및 고분자응집제 양의

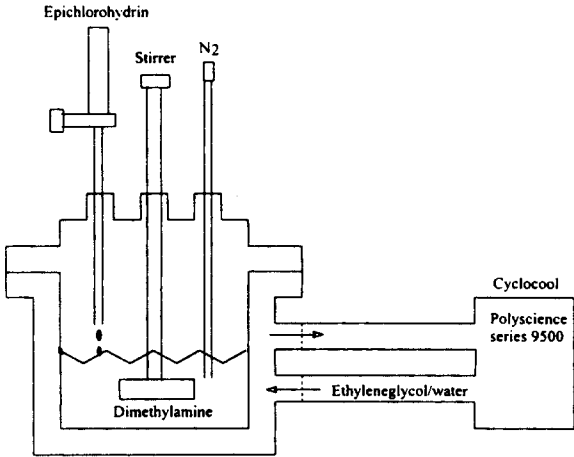


Fig. 1. The Schematic diagram of synthesis e-
quipment.

영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 고분자응집제 합성 실험

실험에 사용된 epichlorohydrin(99%)과 dimethylamine(40wt% solution in water)는 Aldrich Chemical Company, Inc.의 특급 시약을 사용하였으며 용매로 사용한 물은 증류된 deionized water(DI water; $\geq 10^{16} M\Omega$)를 사용하였다. 중합 반응 장치는 mechanical stirrer, 질소(N₂)가스 주입구, dropping funnel이 장치되고 반응열을 적절히 제어할 수 있는 cooling jacket이 부착된 resin kettle을 사용하였다. Cooling jacket 상, 하부는 -40℃~120℃까지 온도 조절이 가능한 Cyclocool 장치와 연결하여 ethylene glycol/water 혼합용액을 냉매 및 열매로 하여 순환 시켰다.

반응기의 온도를 35℃로 유지시키면서 di-methylamine 1몰인 112.73g을 반응기에 넣고, 반응기 상부에 장치된 주입구를 통하여 epichlorohydrin 0.98몰인 90.68g을 정량 펌프를 사용하여 5.04 mg/sec의 속도로 5시간에 걸쳐 첨가하였다. epichlorohydrin 첨가가 끝난 후 전체 반응물의 고형물량(Total Solid Contents)이 50%가 되도록 증류수 68.13g을 첨가한 후 반응기의 온도를 95℃로 승온하여 반응을 3시간 더 계속하였다. 반응이 끝난 후 상온으로 냉각시켜 EPI-DMA polyamine을 얻었다. Fig. 1.에 합성장치의 개략도를 나타내었다.

2.2 고분자응집제의 분자량측정

희석용액점도법(dilute solution viscometry)으로 고분자응집제의 상대적 분자량을 측정하였다. 측정방법은 항온수조 29℃에서 고분자응집제 2g을 용매 20ml로 희석한 용액의 10ml를 Ubbelohde 점도계에 넣은 후 모세관 통과시간을 측정하고, 여기에 용매를 5ml씩 더 첨가하여 농도를 변화시키면서 모세관 통과시간을 각각

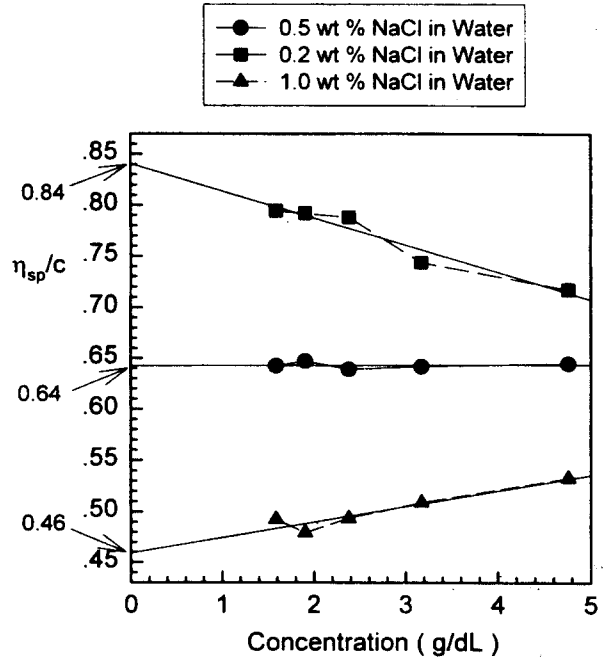


Fig. 2. Viscosity studies of commercial polyamine (Superfloc 577C).

측정하였다. 이렇게 측정된 각각의 고분자 희석용액과 순수 용매의 통과시간으로부터 다음과 같이 고유점도 (Intrinsic Viscosity)를 구할 수 있다.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{t}{t_0} - 1$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

여기서, η_{sp} : 비점도(specific viscosity)

η_0 : 순수 용매의 점도

t_0 : 순수 용매의 모세관 통과시간, sec

$[\eta]$: 고유점도(intrinsic viscosity)

c : 고분자 용액의 농도, g/dL

즉, 비점도를 농도로 나누고 이를 농도에 대하여 plot하여 무한희석용액($c=0$)으로 외삽하면 고유점도를 구할 수 있다. 이를 Huggins는 비점도와 고유점도와의 실험적 관계식을 다음과 같이 제시하고 있다(안태완, 1992).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

2.3 응집 실험

낙동강수계의 매곡정수장 원수를 채취하여 pH와 탁도를 측정하고 원수를 1 l 씩 6개의 반응조에 각각 담고 PAC와 고분자응집제를 동시에 주입한후 급속교반 180 rpm에서 1 분, 완속교반 50 rpm에서 10 분, 그리고 정지 20 분으로 Jar-test 실험을 하였다. 그리고, 상징액을 채취하여 탁도를 측정하였다. Jar-tester는 Phipps & Bird stirrer(model 7790-400)를 사용하였고, pH는 ATI Orion PerpHecT Meter(model 350), 탁

도는 HACH(model 9200N)로 각각 분석하였다. 실험에 사용한 polyamine계 상용 고분자응집제는 미국 Cytec 사의 Superfloc 567C(상품명, 분자량: 10,000), 577C(상품명, 분자량: 100,000)와 본 연구실에서 합성한 polyamine계 Kufloc 100A를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

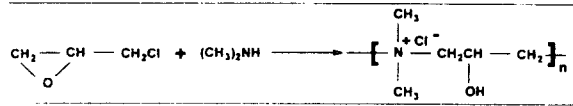
3.1 고분자응집제 합성

3.1.1 고분자응집제 분자량 측정

고분자응집제의 분자량을 측정하기 위해서 분자량을 근사적으로 확인할 수 있는 회석용액점도법을 사용하여 합성된 고분자의 고유점도를 조사하였다. Polyamine은 양이온의 전하를 가지고 있으므로 일반적인 증류수를 용매로 사용할 때 Huggins equation에 의한 plot이 얻어지지 않으므로 고분자가 가지고 있는 양이온 전하의 영향을 제거하기 위하여 NaCl 수용액을 용매로 사용하는데, 1 wt % NaCl 수용액에서 가장 잘 고유점도를 측정할 수 있었다(Fig. 2). 그래서 합성한 고분자응집제의 분자량은 1 wt % NaCl 수용액을 용매로 사용하여서 측정하였다.

3.1.2 고분자응집제 최적 합성조건

미국 AWWA의 Board of Director가 1990년 6월에 규격 인증을 한 epichlorohydrin(EPI)과 dimethylamine(DMA)를 원료로 하는 EPI-DMA polyamine의 합성 반응식은 다음과 같다(Mark et al., 1989).



고분자응집제의 합성조건에 영향을 미치는 인자로는 단량체간의 몰비, 반응온도, 반응시간 등 이었다. 첫째로 단량체간의 몰비에 있어서 반응후에 남아도 dimethylamine은 증발할 수 있으므로 epichlorohydrin과 충분히 반응할 수 있도록 dimethylamine과 epichlorohydrin의 몰비는 1 : 0.98정도로 하는 것이 최적 조건이었다. Fig. 3에 몰비를 변화시키면서 고유점도를 측정된 결과를 나타내었다.

둘째로 반응온도에 있어서 EPI-DMA polyamine의 합성은 많은 반복 실험을 통하여 온도를 변화시키는 2 단계 합성법이 가장 적합함을 알 수 있었으며 상세 과정은 다음과 같다. 1 단계에서 반응기의 온도를 35℃로 유지시키면서 dimethylamine을 반응기에 넣고, 반응기 상부에 장치된 주입구를 통하여 epichlorohydrin을 정량 펌프를 통해 일정한 속도로 첨가한 후 전체 반응물의 고형물량(total solid contents)이 50%가 되게 증류수를 더한다. 2 단계로 반응기의 온도를 95℃로 승온하여 반응을 시킴으로 분자량을 증가시킬 수 있었다. Fig. 4에 2단계 반응온도를 변화시켜 고유점도를 측정된 결과를 나타내었다.

셋째로 반응시간은 1단계에서는 35℃에서 5시간 반

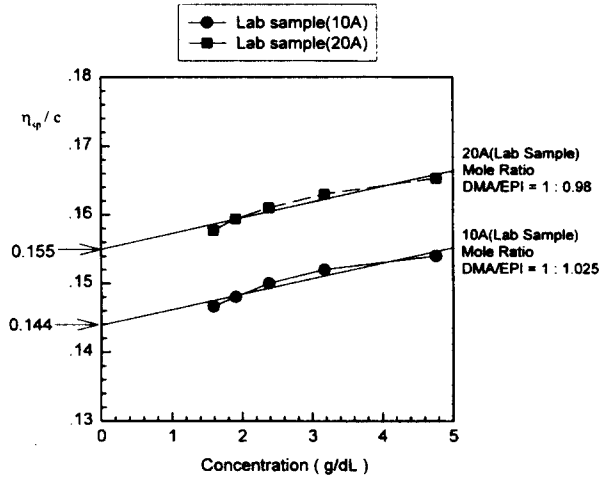


Fig. 3. Effect of mole ratio of monomers on viscosity.

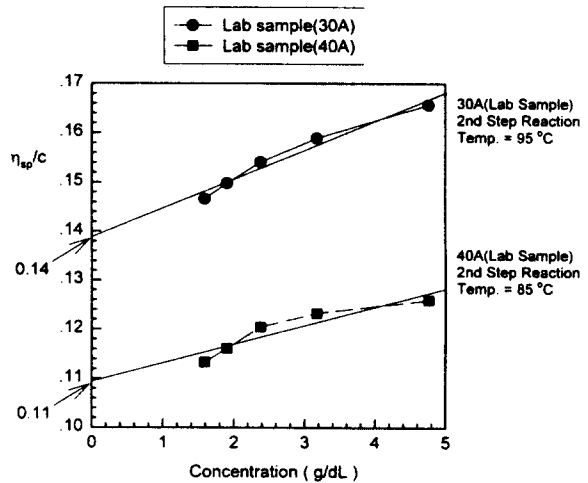


Fig. 4. Effect of 2nd step reaction temperature on viscosity.

응시켜 dimethylamine의 손실을 방지하고 저분자량의 1차 축합물을 형성시킨 후, 2단계로 온도를 95℃로 승온하여 3시간 반응하여 고분자 사슬의 성장이 최대에 이르도록 하는 방법이 최적의 polyamine계 고분자응집제의 합성 방법임을 알 수 있었다. Fig. 5에 최적 조건에서 합성한 고분자응집제의 고유점도가 미국 Cytec 사의 상용품 Superfloc 567C grade 보다 조금 더 큰 것을 알 수 있었다.

3.2 고분자응집제 응집 실험

3.2.1 고분자응집제의 영향

Table 1에 탁도 제거에서의 고분자 응집제의 영향을 나타내었다. 탁도 9.8-12.3 정도의 원수를 탁도 2.0미만으로 제거하기 위한 무기응집제인 PAC 소모량은 약 30 mg/L 였다. 그런데 유기응집제를 병행하여 사용한 결과 유기응집제를 1 mg/L를 첨가한 결과 무기응집제

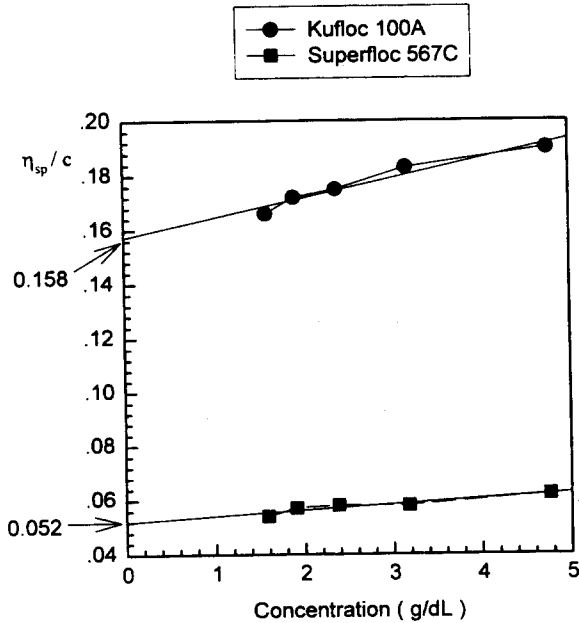


Fig. 5. Viscosities of Kufloc 100A and Superfloc 567C.

소모량이 약 반으로 줄어 15 mg/L에서도 원수의 탁도를 2.0미만으로 제거할 수 있었다. 그리고, 이것은 고분자응집제가 입자-고분자-입자 간의 다리를 형성하여 floc의 크기를 증가시켜 적은 응집제 양에서 응집이 잘 일어나기 때문이다. 미국 Cytec사의 577C와 본연구실에서 합성한 고분자응집제간의 탁도 제거효율에서의 성능을 비교한 결과 탁도 제거효율이 거의 유사하게 나타났다.

3.2.2 고분자응집제 양의 영향

Fig. 5에 고분자응집제 양의 영향을 나타내었다. 고분자응집제의 양을 변화시켜 탁도 제거를 실험해 본 결과

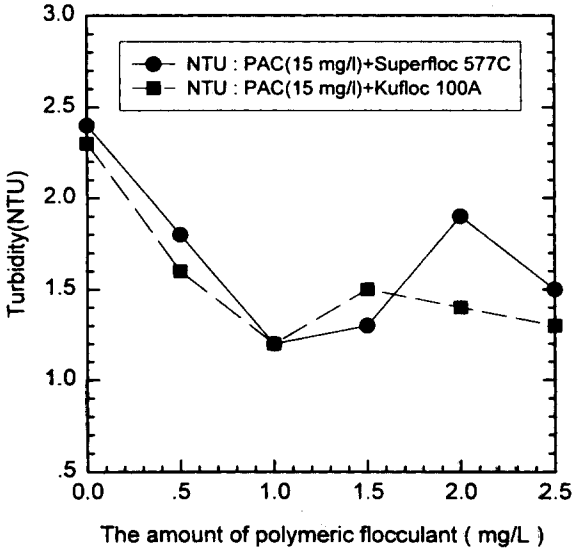


Fig. 6. Effect of the dosage of polymeric flocculant.

미국 Cytec사의 577C와 합성고분자 100A 모두 1 mg/L를 넣었을 때 가장 제거 효율이 우수하였다.

고분자응집제의 농도가 1 mg/L 미만이면 탁도가 상당히 감소하다가 1 mg/L 이상에서는 일정한 값을 유지한다. 탁도의 가장 효율적인 제거는 (+)로 하전된 금속 침전물의 표면에 적당한 고분자응집제가 흡착될 때 얻어진다. 만약 초과 고분자응집제가 있다면 기존의 흡착층에 2차 고분자 흡착을 일으켜 금속 침전물의 부착을 방해하는 표면을 형성한다. 결국 잉여의 고분자응집제는 floc을 안정하게 만드는 것으로 보인다.

4. 결 론

Polyamine계통의 고분자응집제 합성과 물성 실험결과 그리고 무기응집제인 PAC, 미국 Cytec 사의 고분자응집제 및 합성 고분자응집제를 이용하여 대구시 매곡

Table 1. Effect of the polymeric flocculant on turbidity removal

Raw Water Quality		Coagulant(mg/L)			Final Water
pH	탁도 (NTU)	PAC	Superfloc 577C	Kufloc 100A	탁도 (NTU)
7.10	12.3	30	0	0	1.0
		15	0	0	2.1
		15	1.0	0	1.2
		15	0	1.0	1.3
7.38	11.9	30	0	0	1.4
		15	0	0	2.9
		15	1.0	0	1.9
		15	0	1.0	1.6
7.58	9.8	30	0	0	1.3
		15	0	0	3.4
		15	1.0	0	1.6
		15	0	1.0	1.3
7.48	11.0	15	1.0	0	1.2
		15	0	1.0	1.2

정수장의 원수를 사용하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Polyamine을 합성할 때, 단량체들의 몰비는 dimethylamine/epichlorohydrin을 1/0.98로 사용하는 것이 최적 합성 조건임을 알 수 있었다.

2) Polyamine을 합성할 때, 1단계는 35℃에서 280분, 2단계는 95℃에서 100분동안 반응하는 것이 분자량을 증가시킬 수 있었다.

3) 본 실험실에서 합성한 고분자응집제는 미국 Cytec 사의 Superfloc 567C grade 보다 조금 더 큰 분자량을 가지는 것을 알 수 있었다.

4) 미국 Cytec 사의 polyamine계 응집제(Superfloc 577C)의 경우 낙동강 원수에 대하여 탁도 제거가 매우 우수하였으며, 본 연구실에서 합성한 polyamine계 응집제(Kufloc 100A)도 미국 Cytec 사의 응집제와 거의 유사한 응집성능을 나타내었다.

5) 낙동강 원수를 탁도 2.0미만으로 제거하기 위하여 고분자응집제 1mg/L를 첨가함으로써 무기응집제의 소모량을 약 반으로 줄일 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정부에서 시행한 G-7 선도 기술개발 사업비와 한국 과학재단 지정 서울대학교 청정기술 연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

안태완 저, 1992, 고분자화학, 문운당, 서울, 82-92.

Amirtharajah, A., Clark, M. M., and Trussell, R. R., 1991, *Mixing in Coagulation and Flocculation*, AWWA Research Foundation, Denver, 6pp.

Black, A. P., Birkner, F. B., and Morgan J. J., 1965, *Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers*, JAWWA, 57, 1547pp.

Crapper, D. R., Krishnan, S. S., and Dalton, A. J., 1973, *Aluminium in Alzheimers Disease and Experimental Neurofibrillary Degeneration*, *Sci.*, 511pp.

Davison, A. M., 1982, *Water Supply Aluminium Concentration Dialysis Dementia and Effect of Reverse Osmosis Water Treatment*, *Lancet*, 785pp.

Mark, H. F., Gaylord, N. G., and Bikaales, N. M., Eds, 1989, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., vol. 11, John Wiley and Sons, pp.489-506

Nilson, R., 1992, *Residual Aluminium Concentration in Drinking Water after Treatment Aluminium or Iron Salts or Apatate*, *Health Aspects, Aluminium in Drinking Water, International Workshop, IWSA*, 57-67.

Shalaby, W. S., McCormick, Charles L., and Butler, George B., 1984, *Water-soluble Polymers*, American Chemical Society, 27-43.