

Poly(DADM) 고분자 응집제의 합성 및 상수처리 특성

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

The Synthesis of Poly(DADM) Flocculant and Properties in Potable Water Treatment

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

Poly(DADM) was synthesized for the drinking water treatment. Poly(DADM) was produced by the free radical polymerization of diallyldimethylammonium chloride(DADM) monomer and its properties were characterized. The effects of monomer concentration, initiator concentration and reaction time on synthesis of poly(DADM) were investigated. Poly(DADM) flocculant was applied to Nak-dong river water to examine its efficiency in reducing turbidity. The synthesized poly(DADM) was effective as flocculant for drinking water treatment. The addition of 1 mg/L of poly(DADM) flocculant caused the reduction of 50 % PAC(polyaluminium chloride).

Key words : flocculant, poly(DADM), synthesis, turbidity

1. 서 론

상수 원수의 처리에 있어서 국내에서는 원수중의 부유물질 및 용존 유기물질의 제거를 위하여 Alum($Al_2(SO_4)_3$) 및 PAC(polyaluminium chloride)등 무기 응집제를 주로 사용하고 있다. 그러나, 알루미늄계 무기 응집제를 사용할 경우 응집 처리 후 상수 원수에 높은 농도의 알루미늄 이온이 잔류하게 된다. 상수 속에 잔류하는 알루미늄 이온은 알츠하이머 병이라 불리는 노인성 치매를 유발하는 한 원인이 된다고 알려져 있다(Crappier *et al.*, 1973; Davison, 1982). 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, 말레이시아 등지에서도 효과적으로 사용되고 있다.

고분자 응집제를 상수처리에 사용하면 알루미늄계 무기 응집제의 사용량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 응집과 침전 효율을 증가시킬 수 있고 상수 처리 시 발생하는 막대한 양의 슬러지(sludge)의 여과 비저항이 낮아져 탈수처리 공정이 쉬워지고 탈수된 슬러지의 부피도 감소되므로 처리가 용이해 지는 이점이 있다(Hlavacek *et al.*, 1995; Peuchot *et al.*, 1992). 그러나, 지금까지

폐수처리에 많이 사용되고 있는 polyacrylamide 계 고분자 응집제는 응집 처리 후의 유독성 단량체 잔류 문제로 인해 상수처리에는 사용되지 못하고 있다.

본 연구에서는 상수처리용 고분자 응집제로서 미국 AWWA(American Water Works Association)의 인증을 받은 poly(DADM) 고분자 응집제의 합성 특성을 조사하였다(Amirtharajah *et al.*, 1991; Mark *et al.*, 1985; Shalaby *et al.*, 1984). 또한 합성된 poly(DADM) 고분자 응집제와 미국에서 상수처리용으로 사용되고 있는 Cytec사의 poly(DADM)계 Superfloc 587C, Superfloc 591C를 낙동강 수계 매곡정수장의 원수에 적용하여 원수의 수질, 고분자 응집제의 종류, 고분자 응집제 첨가량 및 무기 응집제와의 혼용의 효과를 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

Poly(diallyldimethylammonium chloride, DADM)의 합성에 사용된 DADM(60 wt% 수용액) 단량체와 개시제로 사용된 *t*-butylhydroperoxide는 Adrich Chemical사의 시약급을 정제없이 그대로 사용하였다. 반응 용매로 사용된 물은 Elga사의 Ultra Pure Water System 장치를 통한 탈이온수(저항 ≥ 17.0 M Ω)를 사용하였으며 poly(DADM)의 용매 및 비용매로 각각 사용된

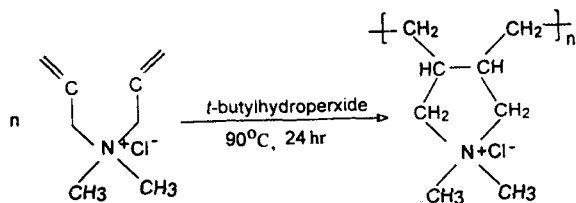


Fig. 1. Synthesis of poly(DADM) flocculant.

methanol 및 acetone은 덕산화학공업(주)의 시약급을 사용하였다. 합성된 poly(DADM)의 점도 비교를 위하여 미국 Cytec사의 poly(DADM)계 상용품 고분자 응집제인 Superfloc 587C(Mw=100,000 g/mol, $[\eta]=0.65$) 및 Superfloc 591C(Mw=300,000 g/mol, $[\eta]=0.82$)를 사용하였다. 그리고, 상수 처리시 응집 효과 비교 실험에 있어서는 경기화학(주)의 polyaluminum chloride (PAC) 무기 응집제를 사용하였다. Sludge 탈수 실험에 사용된 funnel(XX10-04704), 여과지(poresize : 0.22 μ m) 및 진공펌프는 Millipore사의 장치를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 Poly(DADM)의 합성 및 정제

Poly(DADM)의 합성은 DADM 단량체(60wt % 수용액)에 *t*-butylhydroperoxide 개시제를 사용하여 수행되었다. 중합 반응 장치는 반응물 내의 산소를 제거하기 위한 degasing 장치, 반응기로 사용된 20 ml 용량의 앰플, 진공 건조기(Yamato ADP-21)를 사용하였다. 40 wt% 로 희석된 DADM 단량체 수용액을 앰플에 넣고 단량체 대비 0.6 mol% 농도의 *t*-butylhydroperoxide 개시제를 단량체 수용액에 첨가 한 후, degasing 장치를 사용하여, 반응물과 앰플 내에 존재하는 산소를 제거하고, 앰플을 밀봉한 후 90°C에서 24시간 반응을 진행하였다. 반응이 끝난 후 앰플에 담긴 반응물을 methanol에 녹인 후 비용매인 acetone에 침전시키고 여과하여 미반응물을 제거한 후 진공 건조기에서 60°C로 1시간이상 건조하여 정제된 poly(DADM)을 얻었으며 이를 수율 측정, 점도 측정 및 ¹H-NMR에 의한 구조 분석에 사용하였다. Poly(DADM)의 합성 과정을 Fig. 1.에 나타내었다.

2.2.2 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, $[\eta]$ 값은 다음의 Huggins equation을 사용하여 구하였다.

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

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

합성된 poly(DADM)시료의 ¹H-NMR 스펙트럼은 300 MHz Varian Unity Plus 기기를 이용하여 얻어졌으며 D

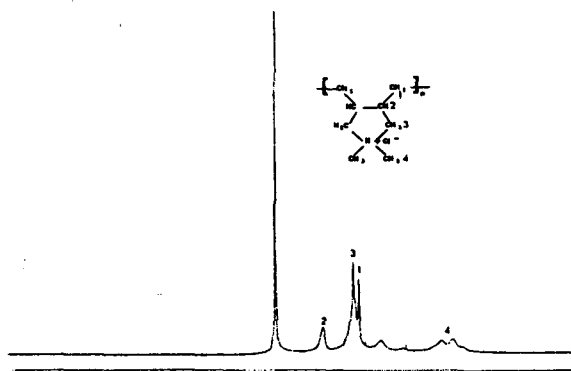


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of poly(DADM) in D₂O. D₂O를 용매로 사용하였다.

2.2.3 응집 실험

합성된 poly(DADM)과 Cytec 사의 Superfloc 587C, 591C의 응집 특성 비교 실험은 낙동강 수계 매곡정수장의 원수를 사용하여 Jar-test 방법으로 수행되었다. Jar-tester는 Phipps & Bird stirrer(model 7790-400)를 사용하였고, pH는 Orion(model 900A), 탁도는 HACH(model 9200N), 그리고 TOC는 TOC-5000A(Shimadzu)로 각각 분석하였다. 실험 방법은 원수를 채취하여 pH, 탁도, 그리고 TOC를 측정하고 원수를 1 l 씩 6 개의 반응조에 담고 각각 응집제를 주입한 후 급속 교반 180 rpm에서 1 분, 완속교반 50 rpm에서 10 분, 그리고 정지 20 분으로 Jar-test 실험을 하였다. 그리고, 상징액을 채취하여 탁도와 TOC를 측정하였다.

2.2.4 Sludge 탈수 실험

응집 실험 후 sludge의 탈수 실험은 여과 비저항(Specific Resistance to Filtration, SRF)을 측정하는 방식으로 수행하였다. 여과 비저항은 다음의 식으로 나타내어 질 수 있다(Coakley et al., 1956).

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu w R'}{2A^2 \Delta P} V + \frac{\mu R_m}{A \Delta P}$$

여기에서, V는 여액의 부피(m³), t는 여과시간(sec), P는 압력(N/m²), A는 여과면적(m²), μ 는 여액의 점도(N·s/m²), w는 건조케이크의 무게(kg/m³), R_m은 여과지의 초기저항(1/m), R'는 여과비저항(m/kg)을 나타낸다. 여과지의 초기저항인 R_m은 여과케이크에 의한 저항에 비하여 작기 때문에 대개 무시된다. 따라서 위 식에 의해서 여과 비저항값을 구하였다.

3. 결 과

3.1 Poly(DADM) 고분자 응집제의 합성 및 물성

Poly(DADM)의 합성에 있어서 합성의 확인 및 합성의 중요한 반응 변수들인 반응물 중의 단량체 농도, 개시제의 농도 및 반응시간을 변화시켜 반응 특성을 실험하였다.

3.1.1 Poly(DADM)의 확인

Poly(DADM)의 합성을 확인하기 위해 반응이 종료된

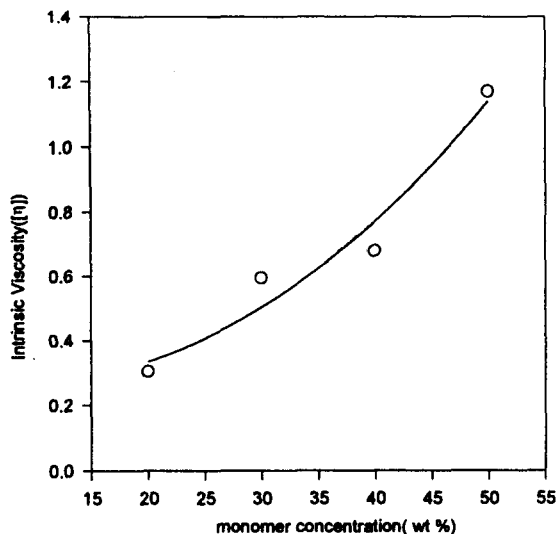


Fig. 3. Intrinsic viscosity of poly(DADM) changed by monomer concentration.

후 수용액상으로 얻어진 Poly(DADM)을 methanol에 용해시킨 후 acetone으로 침전시켜 여과한 후 60℃의 진공 건조기에 1 시간 동안 건조시켜 고상의 poly(DADM) 분말을 얻었다. 이 분말을 D₂O 용매에 녹인 후 얻어진 300 MHz ¹H-NMR 분석 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. Fig. 2.에서 3.8 ppm에 -CH(1) peak, 3.2 ppm 부근에 -CH₂(2) peak 및 1.4 ppm에 -CH₃(3) peak가 나타나서 poly(DADM)의 합성을 확인할 수 있었다. 4.8 ppm의 peak는 D₂O 용매에 존재하는 H₂O의 peak에 의한 것이다.

3.1.2 반응물 중의 단량체 농도에 따른 poly(DADM)의 고유점도

Poly(DADM)의 합성에서 반응물 중의 단량체 농도가 poly(DADM)의 고유점도에 미치는 영향을 조사하였다. *t*-Butylhydroperoxide 개시제 농도를 DADM 단량체 대비 0.6 mol%로 고정한 후, 반응물 중의 단량체 농도를 20 ~ 50 wt%로 변화시켜 90℃에서 24 시간 반응한 후 합성된 poly(DADM)의 고유점도를 조사하였다. 단량체 농도가 20 ~ 50 wt%로 증가할 때 합성된 poly(DADM)의 고유점도(η)가 0.25 ~ 1.13의 값으로 나타나 반응물 중의 단량체 농도가 증가할수록 합성된 poly(DADM)의 고유점도(η)가 증가함을 알 수 있었다 (Fig. 3).

3.1.3 개시제 농도에 따른 poly(DADM)의 고유점도

Poly(DADM)의 합성에서 개시제 농도가 poly(DADM)의 고유점도에 미치는 영향을 조사하였다. 단량체 농도를 40 wt%로 고정한 후, 개시제로 사용된 *t*-butylhydroperoxide의 농도를 DADM 단량체 대비 0.2 mol% ~ 1.0 mol%로 변화시켜 90℃에서 24시간 반응한 후 합성된 poly(DADM)의 고유점도를 조사하였다. 개시제 농도가 0.2 mol% ~ 1.0 mol%로 증가할 때 합

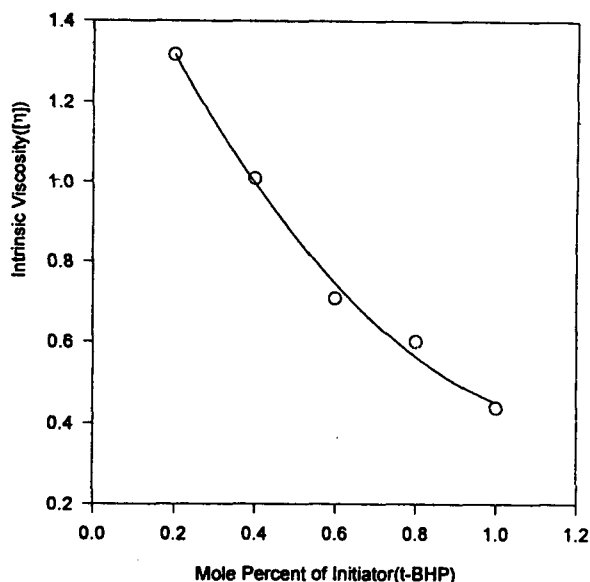


Fig. 4. Intrinsic viscosity of poly(DADM) changed by initiator(*t*-butylhydroperoxide) concentration.

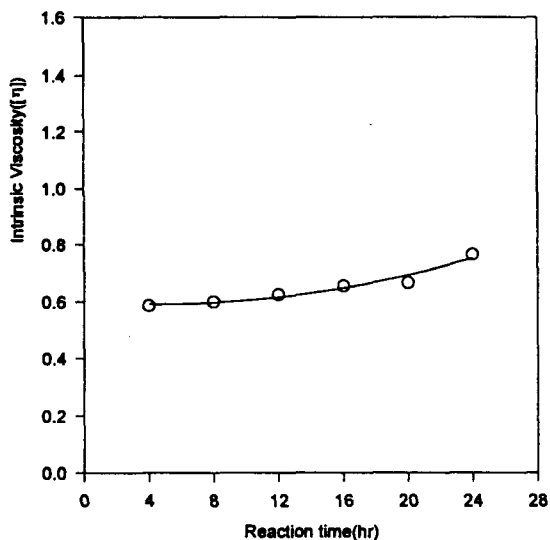


Fig. 5. Intrinsic viscosity of poly(DADM) changed by reaction time(hr).

성된 poly(DADM)의 고유점도(η)가 1.35 ~ 0.45의 값으로 나타나 반응물 중의 개시제 농도가 증가할수록 합성된 poly(DADM)의 고유점도(η)는 감소함을 알 수 있었다(Fig. 4).

3.1.4 반응시간에 따른 poly(DADM)의 고유점도

자유 라디칼 중합에서 반응 초기에 활성 중심과 단량체와의 반응이 순간적으로 일어나 반응초기에 고분자량의 사슬이 형성되어 반응시간이 증가하더라도 사슬의 중합도 증가는 미세한 것으로 알려져 있다(Odian, 1991). Poly(DADM)의 합성에서 반응시간이 고유 점도

Table 1. Flocculation efficiencies of PD-a and Superfloc 587C

Raw Water Quality			Coagulant(mg/l)			Treated Water	
pH	Turbidity (NTU)	TOC (mg/ℓ)	PAC	Superfloc 587C	PD-a	Turbidity (NTU)	TOC (mg/ℓ)
7.01	13.5	3.48	30	0	0	1.0	2.27
			15	0	0	2.2	2.86
			15	0.5	0	1.3	2.24
				1.0	0	1.1	2.29
				1.5	0	1.3	2.05
				2.0	0	1.4	1.93
				2.5	0	1.8	2.15
				0	0.5	1.5	2.37
			15	0	1.0	1.2	2.06
				0	1.5	1.2	2.34
				0	2.0	1.7	2.48
				0	2.5	1.9	3.19

Table 2. Flocculation efficiencies poly(DADM)s changed by adding different amount of PAC

Raw Water Quality			Coagulant(mg/l)			Treated Water	
pH	Turbidity (NTU)	TOC (mg/ℓ)	PAC	Superfloc 587C	PD-a	Turbidity (NTU)	TOC (mg/ℓ)
7.01	13.5	3.48	5	1.0	0	4.0	2.38
			10			2.9	2.26
			15			1.2	2.12
			20			1.1	2.40
			25			1.1	2.20
			30			1.2	2.36
			5	0	1.0	4.3	2.35
			10			3.1	2.79
			15			1.4	2.58
			20			1.3	2.57
			25			1.2	2.11
			30			1.2	1.97

Table 3. Flocculation efficiencies of poly(DADM)s changed by pH of raw water

Raw Water Quality			Final Water					
Turbidity (NTU)	TOC (mg/ℓ)	pH	Turbidity (NTU) Flocculants(ppm)			TOC (mg/l) Flocculants(ppm)		
			PAC(15)	PAC(15) + 587C(1)	PAC(15) + PD-a(1)	PAC(15)	PAC(15) + 587C(1)	PAC(15) + PD-a(1)
10.7	3.76	5	2.6	2.0	1.2	2.67	2.56	2.58
		6	1.4	1.5	1.1	2.43	2.84	2.46
		7	1.7	1.4	1.4	2.56	2.30	2.69
		8	2.2	1.8	1.5	3.13	2.47	2.73
		9	3.0	1.6	1.9	3.08	2.85	2.83
		10	5.2	4.1	4.8	2.93	2.76	2.85

에 미치는 영향을 조사하기 위해서 단량체 농도를 40 wt%로 고정하고, 개시제로 사용된 *t*-butylhydroperoxide의 농도를 DADM 단량체 대비 0.6 mol%로 고정한 후 90℃에서 반응시간을 4 hr~24 hr로 변화시켜 합성된 poly(DADM)의 고유점도를 측정하였다. 반응시간이 4 hr~24 hr로 증가할 때 poly(DADM)의 고유점도($[\eta]$)가 0.58 ~ 0.76의 값으로 나타나 반응 시간이 증가하더라도 poly(DADM)의 고유점도는 미세하게 증가함을 확인할 수 있었다(Fig 5).

3.2 Poly(DADM)의 상수처리 응집 실험

합성된 poly(DADM) 중에서 $[\eta] = 0.61$ 를 가진 PD-a 시료를 선택하여 Jar-test를 통한 상수 원수의 응집 실험을 하였다. 응집 효율을 비교하기 위한 시료로는 미국 Cytec사의 poly(DADM)계 고분자 응집제인 Superfloc 587C(Mw=100,000, $[\eta]=0.65$)와 Superfloc 591C(Mw=300,000, $[\eta]=0.82$)를 사용하였다.

3.2.1 PAC와 poly(DADM) 고분자 응집제의 응집 효율

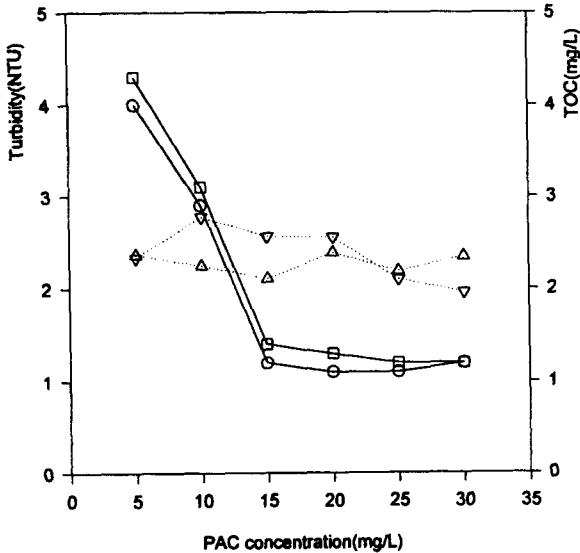


Fig. 6. Flocculation efficiencies poly(DADM)s changed by adding different amount of PAC.

(— solid line; turbidity, ---- broken line; TOC, and ○; with Superfloc 587C, □; with PD-a, △; with Superfloc 587C, ▽; with of PD-a at 1 mg/l level)

낙동강 수계 매곡정수장의 경우 평균 무기 응집제인 PAC를 약 30 mg/l 농도로 사용하고 있다. Poly(DADM) 고분자 응집제를 무기 응집제와 병행하여 사용할 경우 PAC 15 mg/l, poly(DADM) 1 mg/l를 혼합하면 원수의 탁도를 PAC 30 mg/l의 농도로 사용한 경우 (1 NTU)와 유사하게 감소시킬 수 있었으며 유기물 (TOC)의 제거 효율도 유사하게 나타났다. Poly(DADM)의 종류에 있어서는 합성된 샘플 PD-a나 Superfloc 587C가 탁도 및 유기물 제거 두 부분에 있어서 유사한 효율을 나타냄을 알 수 있었다(Table 1).

3.2.2 무기 응집제 PAC 및 poly(DADM) 고분자 응집제 농도의 영향

Poly(DADM)의 농도를 1 mg/l로 고정하고 PAC의 농도를 변화시키는 실험(Table 2)을 하였다. Table 2에서 두 응집제의 병용시 PAC 15 mg/l의 농도에서 탁도 저하 및 유기물(TOC) 제거 효율이 최적이 됨을 알 수 있었다. Fig. 6에는 Table 2의 결과를 그래프로 나타내었다.

3.2.3 원수 pH의 영향

무기고분자 응집제인 PAC만을 사용하는 경우 원수의 pH가 증가함에 따라 탁도와 TOC의 제거효율이 원수의 pH가 8 이상에서는 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다. Poly(DADM) 응집제를 PAC와 함께 투입한 결과 원수의 pH가 9까지 탁도와 TOC의 제거효율이 우수함을 알 수 있었다(Table 3).

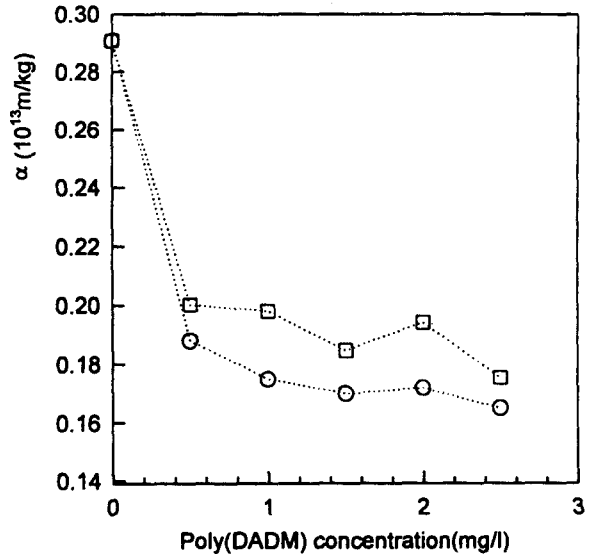


Fig. 7. Effect of the dosage of poly(DADM) flocculant of specific resistance.

(○; with Superfloc 587C, □; with PD-a)

3.3 Sludge 탈수 실험

Poly(DADM)과 PAC를 혼용하여 매곡정수장의 원수를 응집처리한 후 발생한 sludge를 진공탈수장치를 이용하여 여과비저항(R)을 구하였다. PAC 단독으로 응집처리한 경우에 비하여 Poly(DADM)의 첨가량이 증가할수록 발생된 sludge의 여과 비저항 값이 감소하는 경향을 나타내어 sludge 탈수 효율이 증가함을 알 수 있었다 (Fig. 7).

4. 결 론

상수 처리용으로 쓰이는 poly(DADM) 고분자 응집제의 합성, 물성 및 수처리 특성에 대한 중요한 결과는 다음과 같다.

- (1) DADM 단량체의 농도를 증가시킬 수록 poly(DADM)의 고유점도가 증가함을 확인하였다.
- (2) 개시제로 사용된 t-butylhydroperoxide의 도입량이 0 mol% - 1.0 mol%인 경우에 도입량이 증가할 수록 고유점도가 감소하였다.
- (3) 반응시간을 4-24 시간 증가시킨 결과 고유점도의 증가가 관찰되었으나, 고유점도의 변화율은 미세하였다.
- (4) Poly(DADM) 고분자 응집제 1 mg/l를 병용함으로써 무기 응집제 PAC의 소모량을 15 mg/l 즉 50% 수준으로 감소시킬 수 있었다.
- (5) Poly(DADM) 고분자 응집제를 첨가함으로써 sludge의 여과비저항(R) 값이 감소하는 경향을 나타내어 sludge의 탈수효율이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 정부에서 시행한 G-7 선도기술개발 사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Amirtharajah, A., Clark, M. M., and Trussell, R. R., 1991, *Mixing in Coagulation and Flocculation*, AWWA Research Foundation, Denver, 6pp.
- Coakley, P. et. al., 1956, *Sew. Ind. Wastes*, 28, 963pp.
- 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.
- Hlavacek, M. and Remy, J. F., 1995, *Separation science and technology*, 30(4), 549-563.
- 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, 489-506.
- Odian, G., 1991, *Principles of polymerization*, Ed. 3, 6-7.
- Peuchot, M. M. and Aim, R. B., 1992, *J. Membr. Sci.*, 68, 241-248.
- Shalaby, W. S., McCormick, Charles L., and Butler, George B., 1984, *Water-soluble Polymers*, American Chemical Society, 27-43.