

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0075698 (43) 공개일자 2017년07월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) A01N 37/20 (2006.01) A01N 25/02 (2006.01) A01N 47/44 (2006.01) B01D 65/06 (2006.01)	(71) 출원인 두산중공업 주식회사 경상남도 창원시 성산구 두산볼보로 22 (귀곡동)	
(52) CPC특허분류 A01N 37/20 (2013.01) A01N 25/02 (2013.01)	(72) 발명자 박희동 경기도 성남시 분당구 정자일로 27, 1420호 (금곡동, 코오롱더프라우아파트)	
(21) 출원번호 10-2017-0078139(분할)	김택승 서울특별시 동대문구 무학로44길 4-9, 201호 (용두동)	
(22) 출원일자 2017년06월20일 심사청구일자 없음	신광희 대구광역시 수성구 청수로 261, 1418동 501호 (황금동, 캐슬골드파크 4단지)	
(62) 원출원 특허 10-2015-0140315 원출원일자 2015년10월06일 심사청구일자 2015년10월06일	(74) 대리인 특허법인 정안	

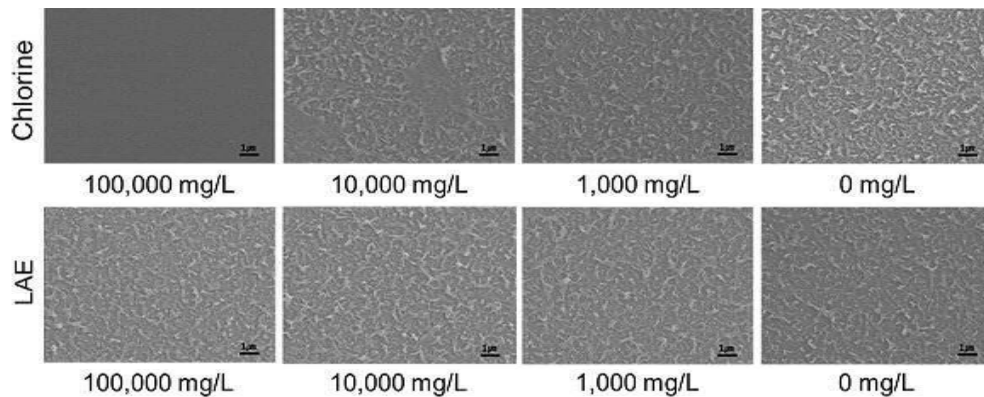
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 분리막용 비산화성 살균제 및 이를 이용한 분리막의 살균 방법

(57) 요약

본 발명은 분리막의 표면에서 미생물의 성장 및 이로 인해 생성된 생물막(biofilm) 등에 의한 생물학적 오염 등을 방지 및 제거할 수 있는 비산화성 살균제와 이를 이용한 막 공정을 통해 분리막을 살균하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A01N 47/44 (2013.01)

B01D 65/06 (2013.01)

B01D 2321/168 (2013.01)

명세서

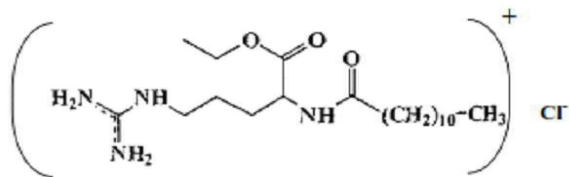
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 0.25mg/L~20mg/L의 양으로 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막용 비산화성 살균제로,

상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막인, 분리막용 비산화성 살균제:

[화학식 1]



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 살균제는 용매를 더 포함하는 분리막용 비산화성 살균제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 분리막용 비산화성 살균제.

청구항 4

제1항에 있어서,

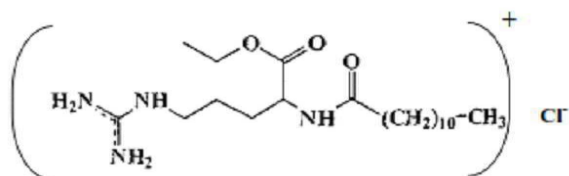
상기 살균제는 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 분리막용 비산화성 살균제.

청구항 5

용매에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 0.25mg/L~20mg/L의 양으로 용해시키는 단계를 포함하는 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법으로,

상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막인, 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법:

[화학식 1]



청구항 6

제5항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

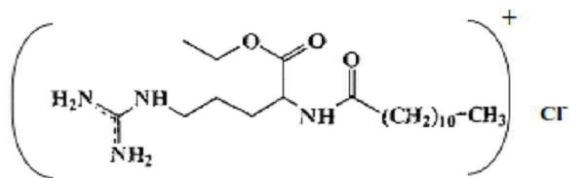
상기 용매에 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 용해시키는 단계를 더 포함하는 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법.

청구항 8

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 0.25mg/L~20mg/L의 양으로 포함하는 살균제를 분리막의 표면에 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막인, 분리막의 살균방법:

[화학식 1]



청구항 9

제8항에 있어서,

상기 살균제는 용매를 더 포함하는 분리막의 살균방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 분리막의 살균방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 살균제는 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 더 포함하는 분리막의 살균방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분리막의 표면에서 미생물의 성장 및 이로 인해 생성되는 생물막(biofilm) 등에 의한 생물학적 오염 등을 방지 및 제거할 수 있는 비산화성 살균제와 이를 이용하여 막 공정 중 분리막을 살균하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상수도, 공업 용수, 하천수, 지하수, 저수, 하수 2차 처리수, 하수, 배수 등의 원수(原水)를 분리막으로 여과하면, 해당 원수 중의 현탁 물질이나 사용하는 분리막의 세공 직경 이상의 크기인 물질(이하, 「막 오염 원인 물질」이라고 함)이 분리막으로 저지되어 농도 분극이나 케이크층을 형성함과 동시에 세공을 폐색시키고 여과 저항을 증대시켜, 소위 분리막 오염이 발생되기 때문에, 정유량(定流量) 운전을 계속하는 동안에 막간 차압이 상

[0015] 본 발명에서 상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 0.25 내지 20 mg/L의 양으로 포함될 수 있다.

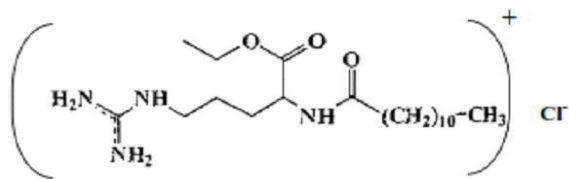
[0017] 본 발명에서 상기 살균제는 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명에서 상기 분리막은 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF) 또는 역삼투막(RO)일 수 있다.

[0019] 본 발명에서 상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 용해시키는 단계를 포함하는 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법을 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 본 발명에서 상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0025] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 0.25 내지 20 mg/L의 농도가 되도록 용해될 수 있다.

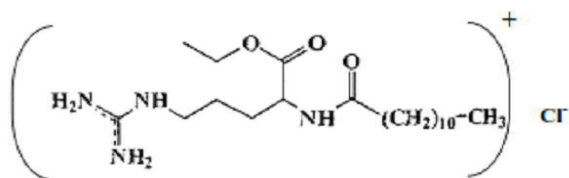
[0026] 본 발명에서 상기 용매에 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 용해시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 상기 분리막은 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF) 또는 역삼투막(RO)일 수 있다.

[0028] 본 발명에서 상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막일 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 살균제를 분리막에 접촉시키는 단계를 포함하는 분리막의 살균방법을 제공한다.

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 본 발명에서 상기 살균제는 용매를 더 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에서 상기 용매는 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올 및 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0035] 본 발명에서 상기 살균제는 화학식 1로 표시되는 화합물을 0.25 내지 20 mg/L의 농도로 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명에서 상기 살균제는 비누, 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 및 킬레이트제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

- [0037] 본 발명에서 상기 분리막은 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF) 또는 역삼투막(RO)일 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 상기 분리막은 폴리아미드 재질의 역삼투막일 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 상기 접촉시키는 단계는 상기 살균제를 역삼투 여과 공정 중에 주입하며 수행될 수 있다.
- [0040] 본 발명에서 상기 살균제는 쇼크 도징(shock dosing) 방식으로 주입될 수 있다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에서 제공하는 살균제는 분리막의 표면을 물리적 또는 화학적으로 손상시키지 않으면서, 그 표면에서 미생물이 성장하는 것을 저해하고, 생물막(biofilm)으로 인한 오염을 방지 및 저감할 수 있다. 이로써 분리막의 수명을 연장시켜 막 교체 주기가 증가함에 따라 경제성을 확보할 수 있다.
- [0042] 또한, 본 발명에서 제공하는 살균제는 인체에 무해하여 음용수 제조공정 등과 같은 수처리에 적용되는 분리막에도 사용될 수 있으며, 이에 따라 막 공정 중에 상기 살균제를 주입함으로써 분리막 표면에 미생물의 성장 및 생물막 등으로 인한 오염을 방지 및 저감할 수 있는바, 살균을 위해 막 공정을 중단할 필요가 없고 막 공정과 살균 공정을 동시에 수행할 수 있어 경제적인 장점이 있다.

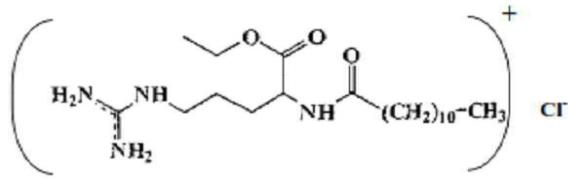
도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 실시예 2에서 LAE 및 염소 살균제의 각 처리 농도별 역삼투막 표면의 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2는 실시예 3에서 LAE, DBNPA 및 염소 살균제의 각 처리에 따른 역삼투막 표면의 모습을 AFM으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 실시예 3에서 LAE, DBNPA 및 염소 살균제의 각 처리에 따른 역삼투막 표면의 거칠기 변화를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 4는 실시예 3에서 LAE 및 염소 살균제의 각 처리에 따른 역삼투막의 화학적 조성 변화를 FT-IR로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 실시예 4에서 LAE, DBNPA 및 염소 살균제의 각 처리에 따른 역삼투막의 유량 및 염 제거율의 변화를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 5에서 6종의 미생물이 생성하는 생물막을 제거할 수 있는 LAE의 최저 농도를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 6에서 LAE 주입 여부에 따른 막 유량 변화를 그래프로 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 6에서 LAE 살균제의 처리에 따른 역삼투막 표면의 미생물 및 생물막의 변화를 CLSM으로 촬영한 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 발명의 발명자들은 일반적으로 일반적으로 식품 및 음료 산업에서 식품 첨가물로 사용되는 에틸-N^a-라우로일-L-알지네이트·HCl(ethyl-N^a-dodecanoyl-L-arginate·HCl)를 분리막 표면의 살균에 사용하는 경우, 막 표면을 손상시키지 않으면서 막에 미생물이 성장하거나 생물막이 형성되는 것을 방지하고, 이미 형성된 생물막은 효과적으로 제거할 수 있는 것을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.
- [0046] 구체적으로, 본 발명의 일 구현 예에 따르면 분리막의 표면에 미생물의 성장을 억제하고, 생물막의 형성을 방지하거나 이를 제거할 수 있는 비산화성 살균제로서, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막용 비산화성 살균제를 제공한다.

[0047] [화학식 1]



[0048]

[0049] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 양이온성 계면활성제로서, 이를 분리막 공정에 사용하는 경우 살균력에 의해 미생물의 성장을 저해하고, 상기 미생물에 의해 생성된 생물막(biofilm) 또한 효과적으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 비산화성 살균제로 분리막 표면에 물리적 또는 화학적 손상을 야기시키지 않는다.

[0050] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 반감기가 길고 pH 영역이 넓어 다양한 분리막의 살균에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 체류시간이 긴 수처리 공정에서 막 표면에 존재하는 미생물과 충분한 접촉시간을 유지하여 생물학적 오염의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0051] 더욱이, 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 에탄올, 라우릭산 및 L-아르기닌의 중간 산물로 분해될 수 있고, 최종적으로는 요소 및 CO₂로 분해되어 인체에 무해하므로, 음용수 제조공정 등의 수처리에 사용되는 분리막의 살균에도 사용할 수 있다.

[0052] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 화학명(chemical name)은 에틸-N^a-라우로일-L-알지네이트·HCl(ethyl-N^a-dodecanoyl-L-arginate·HCl)이며, 에틸 라우로일 알지네이트(ethyl lauroyl alginate), 라우릭 알지네이트 에틸 에스터(lauric alginate ethyl ester), 라우라마이드 에틸 에스터(lauramide ethyl ester), LAE 또는 라우릭 알지네이트(Lauric alginate)로도 명명된다.

[0053] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 살균제는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 적절한 용매에 용해시킨 양태일 수 있고, 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 0.25 내지 20 mg/L의 양으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 0.25 mg/L 미만인 경우 충분한 살균 효과를 얻을 수 없으며, 함량이 20 mg/L를 초과하는 경우 분리막에 더 이상의 살균 향상 효과를 기대할 수 없어 경제적인 점에서 문제가 될 수 있다.

[0054] 여기서, 상기 용매의 종류를 특별히 한정하지 않으나, 구체적인 예를 들면, 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올, 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 다만, 본 발명에서 사용될 수 있는 용매는 상기 열거한 종류로 제한되는 것은 아니며, 살균의 대상이 되는 분리막의 적용 용도에 따라 수용성 용매 중에서 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 본 발명의 살균제를 음용수 제조공정에 적용되는 분리막의 살균에 사용하는 경우 용매로는 물을 사용할 수 있다.

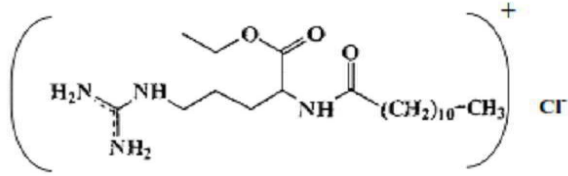
[0055] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라 살균 및 세정을 촉진할 수 있는 물질로, 예를 들면, 계면활성제, 킬레이트제 등을 추가로 더 포함할 수 있다. 구체적으로는, 비누, 고급알콜황산에스테르염, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 고급알콜인산에스테르염 등의 음이온성 계면활성제; 제1급 아민염, 제2급 아민염, 제3급 아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 알킬디메틸아민옥사이드 등의 아민옥사이드, 알킬디메틸아미노지방산베타인, 알킬카르복시메틸히드록시에틸이미다졸륨베타인 등의 양성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시프로필렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 폴리에틸렌글리콜알킬에스테르, 폴리프로필렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 폴리프로필렌글리콜의 프로필렌옥사이드 부가물 등의 비이온성 계면활성제; 1-히드록시에틸렌-1,1-디포스포산, 아미노트리메틸렌포스포산, 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산, 니트릴로삼초산(NTA), 에틸렌디아민사초산(EDTA), 디에틸렌트리아민오초산(DTPA), 히드록시에틸렌디아민삼초산(HEDTA), 트리에틸렌테트라민옥초산(TTHA) 중 1종 이상이고, 그의 염이 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 암모늄염, 아민염, 알칸올아민염 등인 킬레이트제를 더 포함할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명에서 상기와 같이 살균의 대상이 되는 분리막이란 수중에 포함된 유기 오염물질, 무기 오염물질, 기생충, 박테리아 등을 분리시킬 수 있는 막으로, 수nm 이상의 구멍(세공)을 많이 가진 다공질 막(Porous Membrane)에 해당한다. 본 발명의 살균제를 사용할 수 있는 분리막의 구체적인 종류를 특별히 한정하지 않으며, 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO) 등과 같이 특정 성분을 선택적으로 통과시켜

혼합물을 분리할 수 있는 분리막이라면 제한없이 사용될 수 있다. 다만, 바람직하게는 폴리아마이드 재질로 된 역삼투막의 살균에 사용할 수 있다.

[0057] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 용매에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 용해시키는 단계를 포함하는 분리막용 비산화성 살균제의 제조방법을 제공한다.

[0058] [화학식 1]



[0059]

[0060] 본 발명에서 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 0.25 내지 20 mg/L의 농도가 되도록 용해될 수 있다. 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 0.25 mg/L 미만인 경우 충분한 살균 효과를 얻을 수 없으며, 함량이 20 mg/L를 초과하는 경우 분리막에 더 이상 살균 향상 효과를 기대할 수 없어 경제적인 점에서 문제가 될 수 있다.

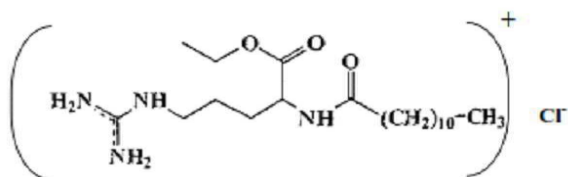
[0061] 또한, 본 발명에서 상기 용매의 종류는 특별히 한정하지 않으나, 구체적인 예를 들면, 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올, 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 다만, 본 발명에서 사용될 수 있는 용매는 상기 열거한 종류로 제한되는 것은 아니며, 살균의 대상이 되는 분리막의 적용 용도에 따라 수용성 용매 중에서 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 본 발명에서 제조되는 살균제를 음용수 제조공정에 적용되는 분리막의 살균에 사용하는 경우 용매로는 물을 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라 살균 및 세정을 촉진할 수 있는 물질로, 예를 들면, 계면활성제, 킬레이트제 등을 추가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로는, 비누, 고급알콜황산에스테르염, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 고급알콜인산에스테르염 등의 음이온성 계면활성제; 제1급 아민염, 제2급 아민염, 제3급 아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 알킬디메틸아민옥사이드 등의 아민옥사이드, 알킬디메틸아미노지방산베타인, 알킬카르복시메틸히드록시에틸이미다졸륨베타인 등의 양성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시프로필렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 폴리에틸렌글리콜알킬에스테르, 폴리프로필렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 폴리프로필렌글리콜의 프로필렌옥사이드 부가물 등의 비이온성 계면활성제; 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스포산, 아미노트리메틸렌포스포산, 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산, 니트릴로삼초산(NTA), 에틸렌디아민사초산(EDTA), 디에틸렌트리아민오초산(DTPA), 히드록시에틸에틸렌디아민삼초산(HEDTA), 트리에틸렌테트라민옥초산(TTHA) 중 1종 이상이고, 그의 염이 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 암모늄염, 아민염, 알칸올아민염 등인 킬레이트제를 더 포함할 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명에서 상기와 같이 제조된 살균제로 살균할 수 있는 분리막의 구체적인 종류를 특별히 한정하지 않으며, 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO) 등과 같이 특정 성분을 선택적으로 통과시켜 혼합물을 분리할 수 있는 분리막이라면 제한없이 사용될 수 있다. 다만, 바람직하게는 폴리아마이드 재질로 된 역삼투막의 살균에 사용할 수 있다.

[0064] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 살균제를 분리막에 접촉시키는 단계를 포함하는 분리막의 살균방법을 제공한다.

[0065] [화학식 1]



[0066]

[0067] 본 발명의 바람직한 한 구현 예에 따르면, 상기 분리막의 살균에 사용될 수 있는 살균제는 상기 화학식 1로 표

시되는 화합물을 적절한 용매에 용해시킨 양태일 수 있고, 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 0.25 내지 20 mg/L의 양으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 0.25 mg/L 미만인 경우 충분한 살균 효과를 얻을 수 없으며, 함량이 20 mg/L를 초과하는 경우 분리막에 더 이상 살균 향상 효과를 기대할 수 없어 경제적인 점에서 문제가 될 수 있다.

[0068] 여기서, 상기 용매의 종류를 특별히 한정하지 않으나, 구체적인 예를 들면, 물, 에탄올, 프로필렌 글리콜, 이소프로필 알코올, 다이메틸다이카보네이트(Dimethyl dicarbonate) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 다만, 본 발명에서 사용될 수 있는 용매는 상기 열거한 종류로 제한되는 것은 아니며, 살균의 대상이 되는 분리막의 적용 용도에 따라 수용성 용매 중에서 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어, 본 발명의 살균제를 음용수 제조공정에 적용되는 분리막의 살균에 사용하는 경우 용매로는 물을 사용할 수 있다.

[0069] 또한, 본 발명에서 상기 살균제는 필요에 따라 살균 및 세정을 촉진할 수 있는 물질로, 예를 들면, 계면활성제, 킬레이트제 등을 더 포함할 수 있다. 구체적으로는, 비누, 고급알콜황산에스테르염, 알킬벤젠술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 고급알콜인산에스테르염 등의 음이온성 계면활성제; 제1급 아민염, 제2급 아민염, 제3급 아민염, 제4급 암모늄염 등의 양이온성 계면활성제; 알킬디메틸아민옥사이드 등의 아민옥사이드, 알킬디메틸아미노지방산베타인, 알킬카르복시메틸히드록시에틸이미다졸륨베타인 등의 양성 계면활성제; 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시프로필렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬에스테르, 폴리에틸렌글리콜알킬에스테르, 폴리프로필렌글리콜의 에틸렌옥사이드 부가물, 폴리프로필렌글리콜의 프로필렌옥사이드 부가물 등의 비이온성 계면활성제; 1-히드록시에틸렌-1,1-디포스포산, 아미노트리메틸렌포스포산, 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, hexa메틸렌디아민테트라메틸렌포스포산, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스포산, 니트릴로삼초산(NTA), 에틸렌디아민사초산(EDTA), 디에틸렌트리아민오초산(DTPA), 히드록시에틸에틸렌디아민삼초산(HEDTA), 트리에틸렌테트라민옥초산(TTHA) 중 1종 이상이고, 그의 염이 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 암모늄염, 아민염, 알칸올아민염 등인 킬레이트제를 더 포함할 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명에서 상기와 같이 살균의 대상이 되는 분리막의 구체적인 종류를 특별히 한정하지 않으며, 정밀여과막(MF), 한외여과막(UF), 나노여과막(NF), 역삼투막(RO) 등과 같이 특정 성분을 선택적으로 통과시켜 혼합물을 분리할 수 있는 분리막이라면 제한없이 사용될 수 있다. 다만, 바람직하게는 폴리아마이드 재질로 된 역삼투막을 살균할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명에서 상기 살균제를 분리막에 접촉시키는 방법은 특별히 제한하지 않으나, 분리막을 이용한 막 공정 중에 상기한 살균제를 주입함으로써 수행할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에서 상기 살균의 대상이 되는 분리막이 역삼투막인 경우, 본 발명에 따른 살균제를 역삼투 공정에 주입하며 수행할 수 있다.

[0072] 본 발명에서 사용하는 살균제는 인체에 무해하므로, 막 공정 중에 상기 살균제를 주입함으로써 분리막 표면에 미생물의 성장을 저해하고 생물막의 형성을 방지하거나, 기 형성된 생물막을 효과적으로 제거할 수 있는바, 분리막을 살균하기 위하여 막 공정을 중단하고 별도의 살균 공정을 수행할 필요가 없어 경제적인 장점이 매우 크며, 공정 운영이 용이하다.

[0073] 이때, 상기한 살균제의 구체적인 주입 방법은 특별히 제한하지는 않으나, 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 살균제를 쇼크 도징(shock dosing) 방식에 의해 주입할 수 있다. 여기서 상기 쇼크 도징 방식은 막 공정을 운영하는 도중 일정 시간 동안에만 상기 살균제를 간헐적으로 주입하는 방식으로, 예를 들어 분리막 공정을 매일 24시간 동안 수행하는 경우 살균제는 1~10시간, 또는 1~8시간, 또는 1~5시간 동안 주입할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0074] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 실시예

[0078] [실시예 1]

[0079] 그람 양성 세균인 *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*와, 그람 음성 세균인 *Pseudomonas aeruginosa* PA14, *Escherichia coli* K12를 영양 배지에 각각 접종하여 30℃에서 24시간 배양 한 배양액을 96 웰 플레이트(96 well plate)에 주입한 뒤 LAE와 DBNPA를 주입하여 32℃에서 48시간 배양한 후에 균 증식 여부

를 현탁도와 현미경으로 확인하여 최소저해농도(MIC)와 최소살균농도(MBC) 값을 결정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

박테리아 종류		LAE		DBNPA	
		MIC(mg/L)	MBC(mg/L)	MIC(mg/L)	MBC(mg/L)
그람 양성	<i>S. aureus</i>	3.91	3.91	125	125
	<i>E. faecalis</i>	7.81	15.63	125	125
그람 음성	<i>P. aeruginosa</i> PA14	31.25	31.25	62.5	62.5
	<i>E. coli</i> K12	15.63	15.63	125	125

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 4종의 미생물 모두에서 LAE가 종래에 비활성 살균제로 사용되던 DBNPA보다 미생물의 성장 억제 및 사멸 능력이 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[실시예 2]

LAE와 염소 살균제 각각을 물에 용해시켜 1,000mg/L, 10,000mg/L, 100,000mg/L의 농도가 되도록 준비하였다. 폴리아미드 재질의 역삼투막의 표면을 상기와 같이 준비된 살균제로 살균하고, 각 처리 농도 별 막 표면의 모습을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1에서 보는 바와 같이, 염소 살균제를 10,000mg/L의 농도로 사용한 경우 역삼투막이 부분적으로 산화된 것을 확인할 수 있었고, 염소 살균제를 100,000mg/L의 농도로 사용하자 역삼투막 표면이 완전히 산화되어 평평해진 것을 확인할 수 있었다. 반면, LAE 살균제는 100,000mg/L의 농도로 사용하더라도 역삼투막 표면에 아무런 변화가 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[실시예 3]

LAE, 염소 살균제 및 DBNPA 각각을 물에 용해시켜 100,000mg/L의 농도가 되도록 준비한 뒤, 폴리아미드 재질의 역삼투막의 표면을 1시간 동안 살균하였다. 각 처리에 따른 막 표면의 모습을 AFM으로 분석하여 그 결과를 도 2에 나타내었고, 막 표면 거칠기의 변화를 측정하여 그 결과를 도 3에 그래프로 나타내었으며, 역삼투막의 화학적 조성의 변화를 FT-IR로 분석하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 단, 대조군(control)으로는 아무런 처리를 하지 않았다.

도 2에서 보는 바와 같이, 염소 살균제를 사용한 경우 역삼투막 표면이 완전히 산화되어 막의 표면이 평평해진 것을 확인할 수 있었다. 반면, LAE 또는 DBNPA를 사용한 경우에는 역삼투막 표면에 아무런 변화가 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

또한, 도 3에서 보는 바와 같이, 염소 살균제를 사용한 경우 대조군 대비 역삼투막의 표면 거칠기가 현저히 저하되었으나, LAE 또는 DBNPA를 사용한 경우에는 역삼투막 표면 거칠기에 아무런 변화가 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

또한, 도 4에서 보는 바와 같이, 염소 살균제를 사용한 경우 붉은 선이 표시된 부분에 존재하는 피크가 사라진 것을 볼 수 있다. 이는 폴리아미드 재질의 역삼투막 중 C-N 결합이 해리된 것으로, 상기 염소 살균제가 역삼투막의 화학적 조성을 변화시킨 것을 알 수 있다. 하지만, LAE 또는 DBNPA는 역삼투막의 화학적 조성을 변화시키지 않는 것을 확인할 수 있었다.

이를 통하여 본 발명에 따른 살균제는 막 표면을 물리적 또는 화학적으로 손상시키지 않음을 알 수 있다.

[실시예 4]

LAE, 염소 살균제 및 DBNPA 각각을 물에 용해시켜 1,000mg/L, 10,000mg/L, 100,000mg/L의 농도가 되도록 준비

한 뒤, 폴리아미드 재질의 역삼투막의 표면을 1시간 동안 살균하였다. 각 처리 후 역삼투막의 유량 및 염 제거율의 변화를 도 5에 그래프로 나타내었다. 단, 대조군(control)으로는 아무런 처리를 하지 않았다.

[0097] 도 5에서 보는 바와 같이, 염소 살균제를 사용한 경우 농도가 증가할수록 역삼투막의 유량이 증가하고, 염 제거율은 감소하는 것을 확인할 수 있었으나, LAE 또는 DBNPA를 사용한 경우 아무런 처리를 하지 않은 대조군 대비 역삼투막의 유량과 염 제거율이 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

[0098] 이를 통하여 본 발명에 따른 살균제는 막 표면을 물리적 또는 화학적으로 손상시키지 않음을 알 수 있다.

[0100] [실시예 5]

[0101] *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Pseudomonas litoralis* KCTC23093, *Enterococcus faecalis* ATCC29212, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Escherichia coli* strain K12 및 *Pseudomonas aeruginosa* strain PA14의 6종의 미생물이 생성하는 생물막을 제거할 수 있는 LAE의 최저 농도를 확인하여 그 결과를 도 6에 그래프로 나타내었다.

[0102] 도 6에서 보는 바와 같이, LAE를 대략 31.3mg/L의 낮은 농도로 사용하는 경우 상기 6종의 미생물들이 형성하는 생물막을 제거할 수 있음을 확인할 수 있었고, *Staphylococcus aureus* ATCC6538의 경우 LAE 3.9mg/L의 매우 낮은 농도에서도 생물막의 형성이 억제되는 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 이를 통하여 본 발명에 따른 살균제는 매우 낮은 농도에서도 분리막 표면에 존재하는 생물막을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있다.

[0105] [실시예 6]

[0106] 탁도가 0.01 ~ 1.00 정도이고, 전체 유기 탄소(TOC)가 1.0 mg/L ~ 5.0 mg/L인 해수를 이용하고, 6개월간 운전하였다. LAE를 0.5 ~ 5 mg/L 농도로 하루 평균 1 ~ 5 시간 동안 주입하였다. 6개월 동안 운전하면서 측정된 분리막을 통과한 유량 변화를 결과를 도 7에 나타내었다. 또한, 실험이 종료된 후 역삼투 분리막 표면을 CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy)으로 촬영한 결과를 도 8에 나타내었고, 분리막 표면에 형성된 생물막의 두께 및 밀도는 하기 표 2에 나타내었다. 단, 대조군으로는 아무런 주입을 하지 않았다.

표 2

구분	대조군	LAE 처리
생물막 두께(μm)	24.9	11.6
생물막 밀도($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	24.7	8.1

[0109] 도 7에서 보는 바와 같이, LAE를 주입한 경우 대조군 대비 유량이 높게 유지됨을 확인할 수 있었다. 이는 LAE 주입이 생물막 형성으로 인한 유량 저감을 효과적으로 제어할 수 있음을 의미한다.

[0110] 도 8에서 초록 형광으로 나타나는 것은 살아있는 미생물이고, 붉은 형광으로 나타나는 것은 죽은 미생물이며, 노랑 형광은 초록 형광과 붉은 형광이 합쳐져 나타나는 것인데, 아무 처리를 하지 않은 대조군의 경우 역삼투막 표면에 미생물이 성장하여 생물막을 형성한 것을 볼 수 있으나(a), LAE를 주입한 경우 역삼투막 표면에 존재하는 미생물이 점차 사멸하고 생물막 또한 제거된 것을 확인할 수 있었다(b).

[0111] 또한, 상기 표 2에서 보는 바와 같이, LAE를 주입한 경우 대조군 대비 역삼투 분리막 표면에 형성된 생물막의 두께 및 밀도가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었다.

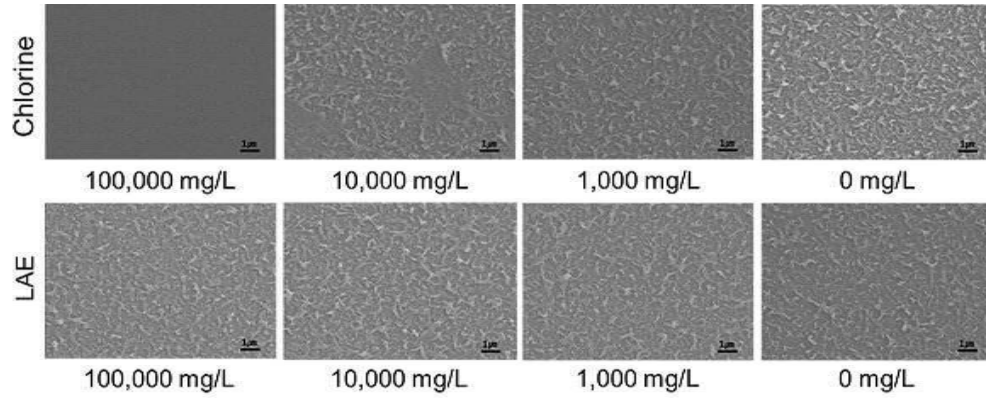
[0112] 이를 통하여 본 발명에 따른 살균제는 분리막 표면에 존재하는 미생물을 사멸시키고, 그 미생물이 형성시키는 생물막을 효과적으로 제거할 수 있으며, 미생물이 적게 포함된 해수를 대상으로 실제 조업을 하는 경우 본 발명에 따른 살균제를 매우 적은 농도로 사용하여도 충분한 미생물 생장 저해 및 생물막 제거 효과를 얻을 수 있으며, 나아가 본 발명에 따른 살균제는 인체에 무해하여 해수로부터 식수를 생산하는 역삼투 공정에 직접적으로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0113]

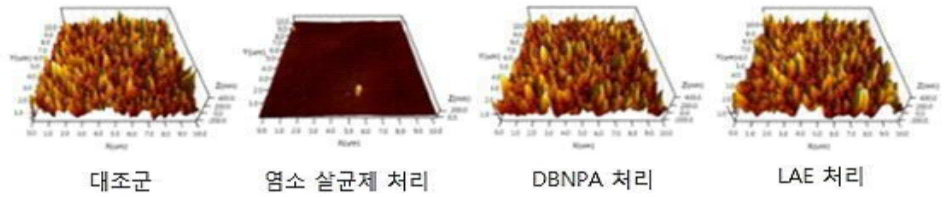
이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시 예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면

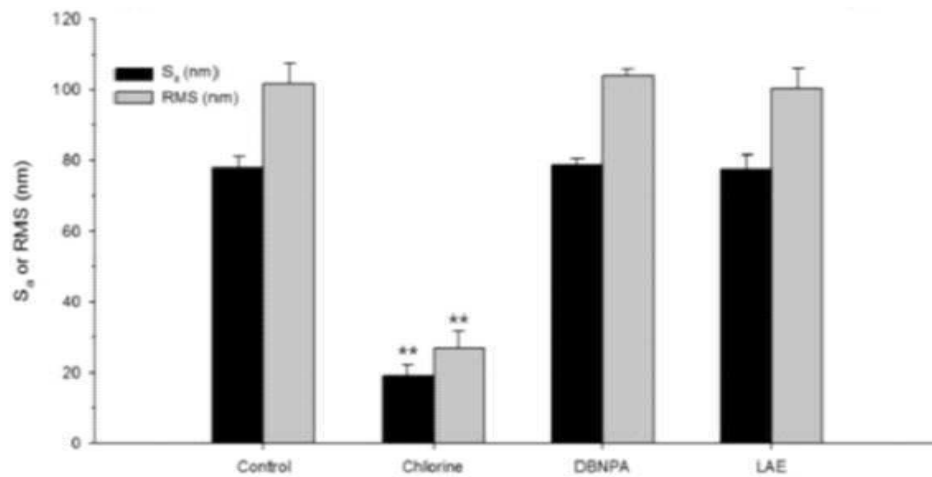
도면1



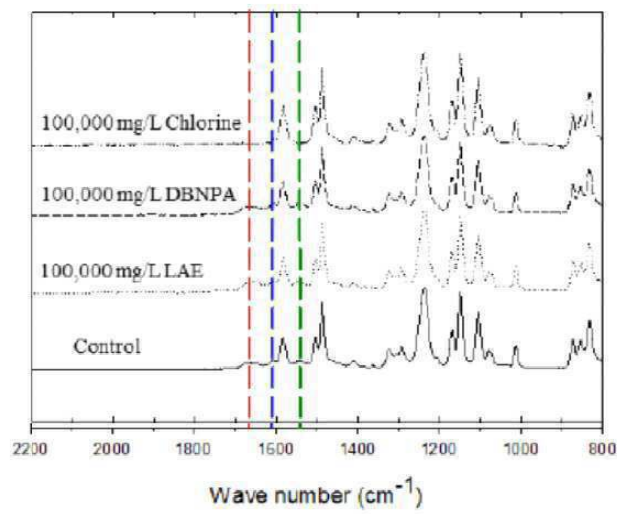
도면2



도면3



도면4



도면5

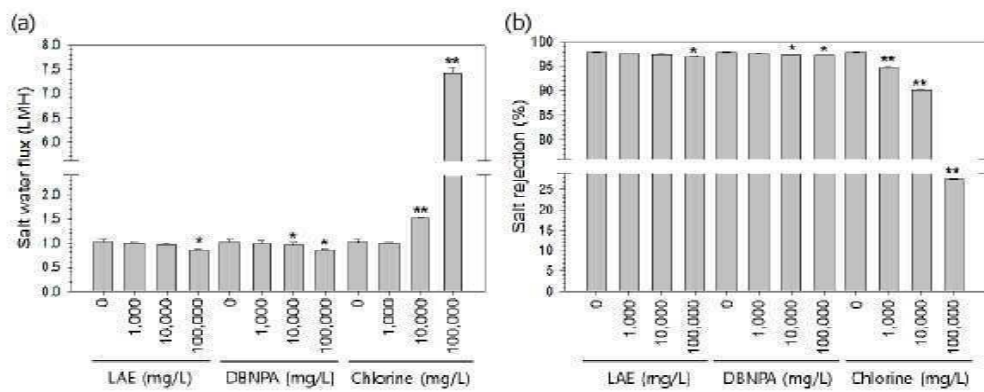
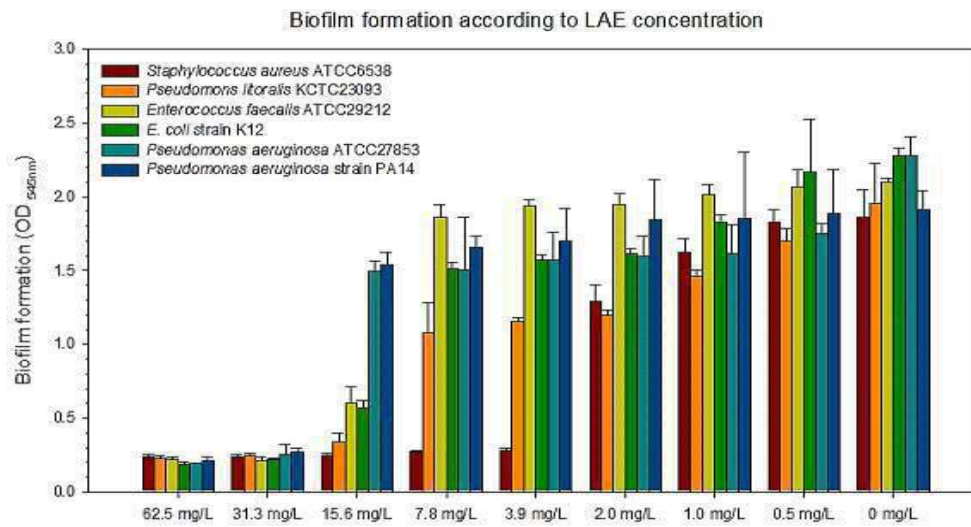


Figure 10. Salt water flux and rejection test

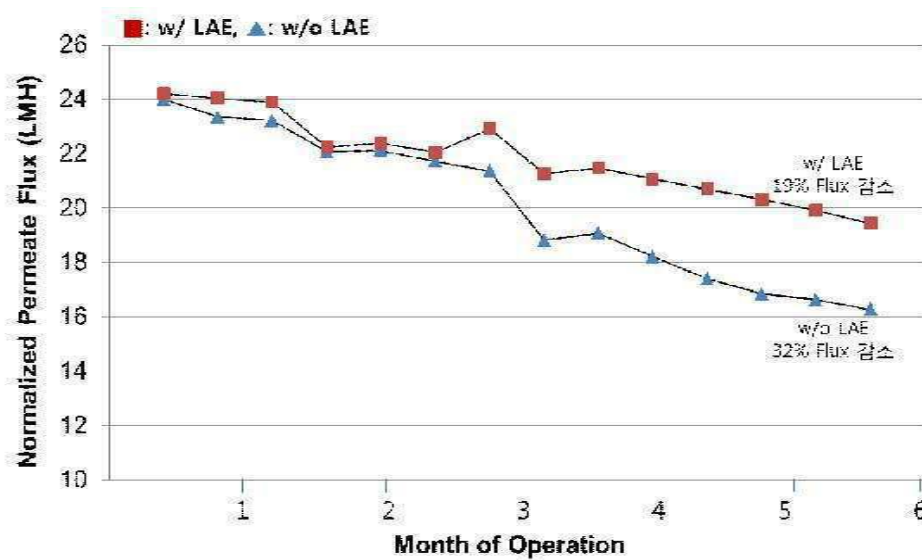
$P < 0.05$, *

$P < 0.005$, **

도면6



도면7



도면8

