



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0034177
(43) 공개일자 2019년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 65/02 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)
B01D 61/58 (2006.01) B01D 65/08 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) B01D 71/56 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 65/02 (2013.01)
B01D 61/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0032981(분할)
(22) 출원일자 2019년03월22일
심사청구일자 2019년03월22일
(62) 원출원 특허 10-2017-0080527
원출원일자 2017년06월26일
심사청구일자 2017년06월26일

(71) 출원인
지에스건설 주식회사
서울특별시 종로구 종로 33 (청진동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
박태신
경기도 고양시 일산동구 위시티4로 79, 316동 502호 (식사동, 위시티블루밍3단지아파트)
박용균
경기도 수원시 영통구 광교마을로 156, 4010동 1202호 (하동, 광교마을40단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

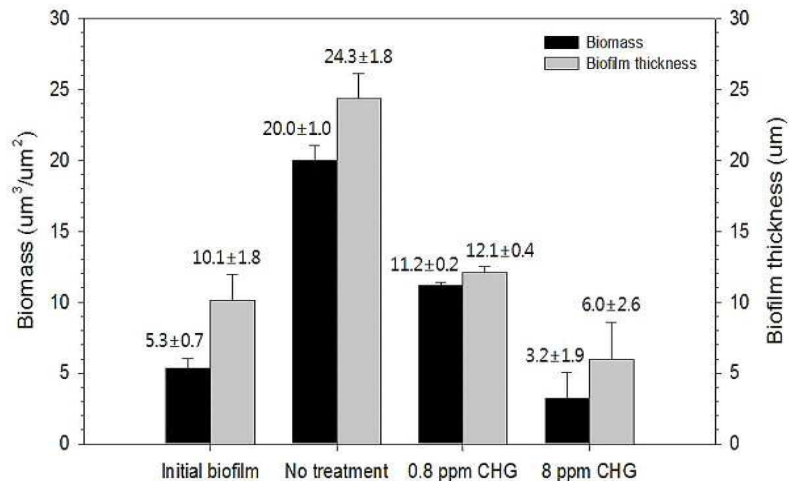
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 압력지연삼투 공정의 성능 개선방법

(57) 요약

본 발명은 압력지연삼투막의 성능을 개선하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법은 클로르헥시딘 글루코네이트에 의한 투과유량 감소를 발생시키지 않으며, 분리막의 손상을 가져오지 않는다. 또한, 낮은 농도에서는 바이오필름의 형성을 억제시키고, 높은 농도에서는 미생물의 세포막을 파괴하여 바이오필름을 제거시켜 투과유량을 증가시킴으로써 압력지연삼투 공정의 성능 개선에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01D 61/58 (2013.01)
B01D 65/08 (2013.01)
B01D 69/10 (2013.01)
B01D 71/56 (2013.01)
C02F 1/441 (2013.01)
C02F 2103/08 (2013.01)

(72) 발명자

여인호

서울특별시 서대문구 통일로34길 43, 112동 803호
 (홍제동, 홍제원현대아파트)

이원일

경기도 김포시 태장로 845, 109동 504호 (장기동,
 한강센트럴자이 1단지)

김지숙

경기도 용인시 수지구 대지로 82, 102동 1406호(죽
 전동, 도담마을 아이파크)

김택승

서울특별시 동대문구 약령시로5길 4-4, 203호 (제
 기동, 제기 파크빌 1)

박희등

경기도 성남시 분당구 정자일로 27, 1402호 (금곡
 동, 코오롱더프라우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 171FIP-B065893-05

부처명 국토교통부

연구관리전문기관 국토교통과학기술진흥원

연구사업명 플랜트연구개발사업

연구과제명 MBR 기술 적용을 통한 PRO 막모듈의 유기 및 바이오 파울링 저감 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 지에스건설(주)

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.06.19

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A6A3A11935079

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학학술연구기반구축

연구과제명 고효율 생물막 저해제를 이용한 압력지연삼투 공정의 바이오파울링 저감 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

분리막의 활성층과 접하는 높은 염분농도의 유입용액과 분리막의 지지층과 접하는 낮은 염분농도의 유입용액의 삼투압 차이를 이용하는 압력지연삼투 공정에 있어서, 유입용액에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.5 ppm 내지 1 ppm 농도로 첨가하여 상기 분리막의 지지층에서 바이오필름의 형성을 억제하는 단계를 포함하는, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 활성층은 폴리아미드로 구성된 것인, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 폴리아미드는 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 중합에 의해 형성된 것인, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 아민 화합물은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민 및 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물인 것인, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 아실 할라이드 화합물은 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물인 것인, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 지지층은 폴리스ulfon, 폴리에테르sulfon, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테리미드, 폴리에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴폴루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나인 것인, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 클로르헥시딘 글루코네이트의 첨가는, 상기 분리막의 지지층에 형성되는 바이오필름의 두께가 초기에 $10.1 \pm 1.8 \mu\text{m}$ 일 때 공정 후에 $12.1 \pm 0.4 \mu\text{m}$ 를 넘게 증가하지 않도록 억제하는, 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법.

청구항 8

해수를 공급받아서 압력을 높이는 제 1 압력교환장치 및 제 2 압력교환장치;

압력이 높아진 해수를 공급받아서 역삼투막을 통해 염분이 여과된 생성수를 생산하고, 농축 염수를 상기 제 2

압력교환장치로 전달하는 SWRO 설비;

상기 제 2 압력교환장치에서 배출되는 상기 농축 염수를 압력지연삼투(PRO)의 염수로서 공급받고, 외부로부터 PRO 원수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 1 PRO 설비; 및

상기 제 1 PRO 설비에서 배출되는 PRO 염수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 2 PRO 설비를 포함하는 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템에 있어서,

상기 PRO 원수에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.5 ppm 내지 1 ppm 농도로 첨가하여 상기 제 1 PRO 설비 및 상기 제 2 PRO 설비 내의 PRO 막에서 바이오필름의 형성을 억제하는 단계를 포함하는, 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템의 성능을 개선하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 압력지연삼투 공정은 유도용액과 유입용액의 삼투압 차이를 이용하여 분리막을 통해 유입수 중의 물이 유도용액 쪽으로 이동하여 발생하는 증가된 유량을 터빈이나 에너지 회수장치를 통해 에너지로 전환하는 지속 가능한 재생에너지 생산공정이다. 압력지연삼투 공정에서는 유입용액과 유도용액의 삼투압 차를 이용하기 위해서 두 용액 사이에 분리막이 사용된다.

[0003] 압력지연삼투막은 활성층(Active layer)과 지지층(Support layer)으로 구성된 비대칭 분리막이며, 유입용액에는 지지층이, 유도용액에는 활성층이 접하게 된다. 이때, 압력지연삼투막의 활성층은 치밀한 구조의 폴리아마이드로써 활성층을 통한 미생물의 침투가 어렵다. 반면에, 지지층은 폴리설펜과 부직포로 이루어져 있고 지지층 표면은 틈이 많으며 내부에 다공성 구조를 지니고 있어서 미생물의 침투 및 부착이 용이하다.

[0004] 특히 지지층 내부에 형성된 바이오필름은 지지층 표면에서 분리되더라도 틈 사이에 남아 투과유량을 감소시킨다. 즉, 압력지연삼투막에 형성되는 바이오필름에 의해 투과유량의 감소, 세정횟수 증가로 인한 세정비용의 상승, 성능 저하로 인한 압력지연삼투막의 교체 비용 발생과 같은 경제적인 손실이 발생하게 된다.

[0005] 한편, 미생물에 의하여 형성된 바이오필름은 표면에 강하게 부착되어 있어 제거하기가 힘들다. 또한, 미생물이 부착된 환경에서 서식할 경우, 부유생활을 할 때에 비하여, 가혹한 환경(pH, 온도, 영양분의 고갈 등)과 항생제들의 공격 등에 대하여 훨씬 강한 저항력을 가지기 때문에 멸균, 소독이 힘들다. 또한, 미생물은 이러한 생물막의 형성 결과로 다양한 이득을 얻을 수 있기 때문에, 대부분의 자연 및 산업 환경에서 생물막 형태로 존재하게 된다.

[0006] 생물막을 형성하는 미생물들은 EPS(extracellular polymeric substance)라 불리는 고분자 물질로 덮여 존재한다. 따라서, 바이오필름은 세균, 효모, 곰팡이 등 미생물이 특정조건에서 인체의 피부, 구강, 또는 치아나 설비 배관 및 저장탱크 등의 표면에 필름처럼 부착되어 있는 미생물의 집합체라 할 수 있으며, 그 자체가 미생물의 서식처로도 제공되어 균의 서식을 가속화하기도 한다.

[0007] 한편, 역삼투공정 분리막에 형성된 바이오필름을 제거하는데 산화 할로젠을 사용할 수 있음이 확인된 바 있다. 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제10-2005-0083674호는 할로젠을 천천히 방출시키는 조합된 형태의 산화 할로젠 살생물제를 사용하여 분리막 상의 바이오필름을 제거하고 박테리아를 사멸시키는 방법을 개시하고 있다. 하지만, 압력지연삼투 공정의 미생물을 사멸하고 바이오필름을 제거하기 위해서 유입수에 주입되는 산화성 살균제는 폴리아마이드층과 반응하여 물리 화학적 손상을 주게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2005-0083674 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하기 위해, 클로르헥시딘 글루코네이트를 특정 농도로 처리하여 분리막에 형성되는 바이오필름을 제거하고 감소되었던 투과유량이 증가하는 것을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 분리막의 활성층과 접하는 높은 염분농도의 유도용액과 분리막의 지지층과 접하는 낮은 염분농도의 유입용액의 삼투압 차이를 이용하는 압력지연삼투 공정에 있어서, 유입용액에 양이온성 살균제를 첨가하는 단계를 포함하는 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 해수를 공급받아서 압력을 높이는 제 1 압력교환장치 및 제 2 압력교환장치, 압력이 높아진 해수를 공급받아서 역삼투막을 통해 염분이 여과된 생성수를 생산하고, 농축 염수는 상기 제 2 압력교환장치로 전달하는 SWRO 설비, 상기 제 2 압력교환장치에서 배출되는 상기 농축 염수를 PRO 염수로서 공급받고, 외부로부터 PRO 원수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 1 PRO 설비, 및 상기 제 1 PRO 설비에서 배출되는 PRO 염수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 2 PRO 설비를 포함하는 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템에 있어서, PRO 원수에 양이온성 살균제를 첨가하는 단계를 포함하는 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템의 성능을 개선하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법은 클로르헥시딘 글루코네이트에 의한 투과유량 감소를 발생시키지 않으며, 분리막의 손상을 가져오지 않는다. 또한, 낮은 농도에서는 바이오필름의 형성을 억제시키고, 높은 농도에서는 미생물의 세포막을 파괴하여 바이오필름을 제거시켜 투과유량을 증가시킴으로써 압력지연삼투 공정의 성능 개선에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 압력지연삼투 공정을 이용한 해수담수화 시스템을 도시한 블록도이다.

도 2a는 클로르헥시딘 글루코네이트로 그람 양성균(*S. aureus*)을 처리하여 최소 억제 농도(MIC) 및 최소 살균 농도(MBC)를 측정한 도면이다.

도 2b는 클로르헥시딘 글루코네이트로 그람 음성균(*P. aeruginosa*)을 처리하여 최소 억제 농도 및 최소 살균 농도를 측정한 도면이다.

도 3a는 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 그람 양성균이 형성하는 바이오필름의 양을 비교한 도면이다.

도 3b는 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 그람 음성균이 형성하는 바이오필름의 양을 측정한 도면이다.

도 4a는 미생물 배지에 분리막을 하루 동안 담가둔 후, 분리막의 지지층에 형성된 바이오필름을 확인한 도면이다(살아있는 미생물은 녹색 형광으로 표시되며, 죽은 미생물은 적색 형광으로 표시된다).

도 4b는 바이오필름이 형성된 분리막의 지지층에 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가하지 않은 미생물 배지를 24 시간 동안 흘려준 후, 분리막에 형성된 바이오필름을 확인한 도면이다.

도 4c는 바이오필름이 형성된 분리막의 지지층에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.8 ppm 농도로 첨가한 미생물 배지를 24시간 동안 흘려준 후, 분리막에 형성된 바이오필름을 확인한 도면이다.

도 4d는 바이오필름이 형성된 분리막의 지지층에 클로르헥시딘 글루코네이트를 8 ppm 농도로 첨가한 미생물 배지를 24시간 동안 흘려준 후, 분리막에 형성된 바이오필름을 확인한 도면이다.

도 5는 도 4a 내지 도 4d의 분리막에 형성된 바이오필름의 미생물량과 두께를 측정한 도면이다.

도 6은 클로르헥시딘 글루코네이트 처리에 따른 분리막의 손상 유무를 ATR-FTIR을 통해 확인한 도면이다.

도 7a은 압력지연삼투 공정 장치를 24시간 운전시키는 동안 클로르헥시딘 글루코네이트의 농도에 따른 *P. aeruginosa*의 성장곡선을 나타낸 도면이다.

도 7b는 클로르헥시딘 글루코네이트의 농도에 따른 압력지연삼투 공정의 누적투과량(L/m^2)의 증가에 따른 표준유량(J_w / J_o)의 변화를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명은 분리막의 활성층과 접하는 높은 염분농도의 유입용액과 분리막의 지지층과 접하는 낮은 염분농도의 유입용액의 삼투압 차이를 이용하는 압력지연삼투 공정에 있어서, 유입용액에 양이온성 살균제를 첨가하는 단계를 포함하는 압력지연삼투 공정의 성능을 개선하는 방법을 제공한다.
- [0016] 상기 압력지연삼투 공정은 유입용액과 유입용액의 삼투압 차이를 이용하여 분리막을 통해 유입수 중의 물이 유입용액 쪽으로 이동하여 발생하는 증가된 유량을 터빈이나 에너지 회수장치를 통해 에너지로 전환하는 지속 가능한 재생에너지 생산공정이다.
- [0017] 본 발명에서 사용하는 용어 "압력지연삼투막"이란, 활성층(active layer)과 지지층(support layer)으로 구성된 비대칭 분리막을 의미한다. 압력지연삼투막을 기준으로 유입용액은 분리막의 활성층과 접하게 되며, 유입용액은 분리막의 지지층과 접하게 된다. 상기 분리막은 폴리아미드 계열의 활성층을 포함하는 압력지연삼투막일 수 있다.
- [0018] 상기 활성층은 다공성 지지체 상에 형성되며, 폴리아미드로 구성될 수 있다. 구체적으로, 아민 화합물과 아실 할라이드 화합물의 중합에 의해 형성될 수 있으며, 이때 상기 아민 화합물은, 이로써 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,3,6-벤젠트리아민, 4-클로로-1,3-페닐렌디아민, 6-클로로-1,3-페닐렌디아민, 3-클로로-1,4-페닐렌 디아민 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 또한, 상기 아실 할라이드 화합물은 2 내지 3개의 카르복실산 할라이드를 갖는 방향족 화합물로서, 이로써 제한 되는 것은 아니나, 예를 들면, 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 이때, 상기 활성층은 물분자는 통과가 가능하나 염 등은 통과시키지 않는다.
- [0019] 상기 지지층은 부직포 상에 고분자 재료의 코팅층이 형성된 것을 사용할 수 있으며, 상기 고분자 재료로는, 예를 들면, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴폴루오라이드 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다. 이 중에서 폴리설폰을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 상기 양이온성 살균제는 소듐벤조에이트, 디스테아틸디모늄클로라이드 및 클로르헥시딘 글루코네이트에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0021] 본 발명에서 사용하는 용어 "클로르헥시딘 글루코네이트"란, 의료기구의 살균, 구강 청결제, 치약, 화장품 첨가제로 사용되는 살균력을 가진 양이온성 살균제를 의미한다.
- [0022] 상기 클로르헥시딘 글루코네이트는 분리막의 지지층과 접하는 유입용액에 첨가되어 지지층의 외부 표면과 내부 틈에 서식하는 미생물에 작용할 수 있다. 또한, 클로르헥시딘 글루코네이트는 분리막의 활성층을 통과하지 못한다. 본 발명의 일실시예에서는 클로르헥시딘 글루코네이트 첨가시 분리막의 지지층에 형성된 바이오필름을 제거하면서 투과유량을 감소시키지는 않는 특정 농도인 0.1 ppm 내지 8 ppm 농도로 사용하였다. 이때, 유입용액에 클로르헥시딘 글루코네이트를 높은 농도로 첨가할 경우 투과유량을 감소시킬 수 있다(도 7b). 따라서, 클로르헥시딘 글루코네이트는 0.1 ppm 내지 8 ppm, 0.3 ppm 내지 5 ppm 또는 0.5 ppm 내지 1 ppm으로 첨가할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 클로르헥시딘 글루코네이트를 간헐적 또는 연속적으로 유입용액에 첨가하여 미생물의 성장을 억제하여 바이오필름의 형성 억제, 분리막의 세정비용절감 및 분리막의 성능을 개선시킬 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는 상기 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.8 ppm으로 첨가하여 바이오필름의 형성이 억제되는 것을 확인하였으며, 클로르헥시딘 글루코네이트 첨가에 따라 투과유량이 감소하지 않는 것을 확인하였다.
- [0024] 상기 유입용액은 1차 하수처리수, 2차 하수처리수, 3차 하수처리수, 염수(brackish water), 지면수 또는 표면수일 수 있지만, 이에 제한하지 않는다.
- [0025] 본 발명은 해수를 공급받아서 압력을 높이는 제 1 압력교환장치 및 제 2 압력교환장치, 압력이 높아진 해수를

공급받아서 역삼투막을 통해 염분이 여과된 생성수를 생산하고, 농축 염수는 상기 제 2 압력교환장치로 전달하는 SWRO 설비, 상기 제 2 압력교환장치에서 배출되는 상기 농축 염수를 PRO 염수로서 공급받고, 외부로부터 PRO 원수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 1 PRO 설비, 및 상기 제 1 PRO 설비에서 배출되는 PRO 염수를 공급받아서 압력 지연 삼투 공정이 수행되는 제 2 PRO 설비를 포함하는 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템에 있어서, PRO 원수에 양이온성 살균제를 첨가하는 단계를 포함하는 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템 공정의 성능을 개선하는 방법을 제공한다.

- [0026] 본 발명에서 사용하는 용어 "PRO"란, Pressure Retarded Osmosis의 약어이며 압력지연삼투로 불리며, 유도용액과 유입용액의 삼투압 차이를 이용하여 분리막을 통해 유입수가 유도용액 쪽으로 물이 투과되어 발생하는 증가된 유량을 터빈이나 에너지 회수장치를 통해 에너지로 전환하는 지속 가능한 재생에너지 생산공정을 의미한다.
- [0027] 본 발명에서 사용하는 용어 "SWRO"란, Seawater Desalination Reverse Osmosis의 약어이며, 역삼투막을 이용하여 해수에 삼투압보다 높은 압력을 가함으로써 담수를 생산하는 기술인 역삼투 방식의 해수담수화 기술을 의미한다.
- [0028] 상기 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템은 도 1을 참조하면, SWRO 설비(170)에서 생성수(9)가 여과되고 농축된 고압의 농축 염수(10)는 제 2 압력교환장치(140)로 유입되어 제 4 염수(5)로 압력을 전달하게 된다. 제 2 압력교환장치(140)에서 제 4 염수(5)에 압력을 전달하면서 감압된 농축 염수(10)는 부스터 펌프(BP) 등의 제 3 압력조절장치(180)에서 소정 압력으로 가압될 수 있다. 제 3 압력조절장치(180)에 의해 가압된 농축 염수(10)는 염도가 높은 유도용액으로서 삼투 공정을 위한 PRO 막을 포함하는 PRO 설비(190)로 투입되어 압력 지연 삼투 공정에 사용되므로, PRO 염수(11)로 호칭하였다.
- [0029] 또한, PRO 원수(12)로 이용가능한 것은 1차 하수처리수, 2차 하수처리수, 3차 하수처리수, 염수(brackish water), 지면수 및 표면수 중 어느 하나 이상일 수 있다. 이때, PRO 원수(12)는 압력지연삼투 공정에 적절한 수질, 수량, 압력 및 체적 흐름율로 전처리된 후에 PRO 설비(190)로 공급될 수 있다.
- [0030] 전처리된 PRO 원수(12)는 PRO 설비(190)에 공급용액으로서 공급되고, PRO 설비(190)로 투입된 유도용액과 공급용액은 PRO 설비(190) 내의 PRO 막을 사이에 두고 서로 만난다. 이때, 유도용액과 공급용액 사이의 염도차에 의해 공급용액으로부터 유도용액으로 물이 유출되어 유도용액의 유량이 증가한다.
- [0031] PRO 설비(190) 내의 PRO 막을 통해 PRO 원수(12)로부터 빠져나가는 추출수는 염도가 매우 낮으며, PRO 염수(11)와 혼합되면서 두 용액 사이의 염도차에 의해 혼합 겹스 자유 에너지가 생성되며, 이렇게 생성된 혼합 겹스 자유 에너지에 의해 PRO 염수(11)의 압력이 유지된다.
- [0032] PRO 설비(190)로부터 배출되는 PRO 생산수(13)는 PRO 염수(11)에 비하여 체적 흐름율은 증가하는 반면에 상대적으로 압력은 유지된다. PRO 생산수(13)는 PRO 설비(190)로부터 배출된 후 제 1 압력교환장치(130)로 유입되며, 제 1 염수(2)로 압력을 전달하여 제 1 염수(2)를 가압하게 된다. 제 1 염수(2)로 압력을 전달한 후 PRO 생산수(13)는 압력이 낮아지게 되고, 제 1 압력교환장치(130)에서 배출된 후 별도의 처리 또는 프로세스를 거칠 수 있다.
- [0033] 한편, PRO 원수(12)가 PRO 설비(190)에서 압력지연삼투 공정을 거치면서 추출수를 잃고 농축된 기수(brackish water)는 PRO 농축수(14)로서 외부의 저장 탱크 등으로 수송되어 저장되거나, 별도의 후처리 또는 프로세스를 거쳐 활용될 수 있다.
- [0034] 상기 양이온성 살균제는 소듐벤조에이트, 디스테아릴디모늄클로라이드 및 클로르헥시딘 글루코네이트에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 클로르헥시딘 글루코네이트가 0.8 ppm 내지 8 ppm 농도로 첨가될 수 있다.
- [0035] 상기 압력지연삼투 기술을 이용한 해수담수화 시스템 공정에서 양이온성 살균제는 PRO 원수(12)에 투여할 수 있다. 구체적으로, 도 1 에서 12의 위치에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.8 ppm 내지 8 ppm의 농도로 삼투 역세정(osmotic backwashing) 동안에 간헐적 주입방식으로 하루 약 30분 정도 유입수와 함께 흘려줄 수 있다.
- [0036] 본 발명자들은 그람 양성균인 *S. aureus*와 그람 음성균인 *P. aeruginosa*에 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가하여 최소 억제 농도(MIC) 및 최소 살균 농도(MBC)를 측정하였다(도 2a 및 도 2b).
- [0037] 또한, 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 바이오필름의 미생물량을 측정하였다(도 3a 및 도 3b).
- [0038] 상기 클로르헥시딘 글루코네이트 농도를 토대로 특정 농도 구간을 설정하여, 클로르헥시딘 글루코네이트를 분리막에 처리하여 바이오필름의 형성억제 및 제거능력을 확인하였다(도 4a 내지 도 5).

- [0039] 또한, 클로르헥시딘 글루코네이트가 압력지연삼투막에 손상을 주지 않는 것을 확인하였다(도 6).
- [0040] 또한, 압력지연삼투 공정 장치를 운전시키는 동안, 클로르헥시딘 글루코네이트 특정 농도의 첨가에 따라 표준유량이 증가하는 것을 확인하였다(도 7b).
- [0041] 따라서, 본 발명의 압력지연삼투막의 성능 개선방법은 클로르헥시딘 글루코네이트를 유입용액에 첨가하여 바이오필름 제거를 통해 투과유량을 회복하고, 바이오필름의 형성을 억제함으로써, 압력지연삼투 공정의 성능 개선에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0043] **실험예 1. 양이온성 살균제의 바이오필름 형성 억제 확인**
- [0044] **실험예 1.1. 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 그람 양성균 및 음성균의 최소 억제 농도 및 최소 사멸 농도 확인**
- [0045] TSB(Tryptic soy broth) 배지에 그람 양성균(*S. aureus*)과 그람 음성균(*P. aeruginosa*)를 각각 37℃ 온도의 배양기에서 하루 동안 배양하였다. 다음날, 미생물의 농도가 10^7 CFU/ml이 되도록 새로운 TSB 배지에 재부유하였다. 96-웰-플레이트에 미생물이 포함된 TSB 배지를 200 μ l씩 넣어주었다. 각 웰에 클로르헥시딘 글루코네이트를 62.5, 31.3, 15.6, 7.8, 3.9, 2.0, 1.0, 0.5, 0.2 또는 0 μ g/ml 농도가 되도록 첨가하였다. 그 후, 24시간 동안 37℃ 온도의 배양기에서 배양하였다.
- [0046] 미생물의 최소 억제 농도(MIC)는 일정한 환경에서 특정 미생물의 성장이 일어나지 않는 최소한의 농도를 의미하며, 최소 사멸 농도(MBC)는 특정 미생물을 사멸하는데 필요한 최소한의 농도를 의미한다. 미생물의 성장이 일어나지 않은 농도 순서로 100 μ l씩을 취하여 각각을 TSA(Tryptic soy agar)에 도말하였다. 그 후, 다시 TSA를 37℃ 온도의 배양기에서 24시간 동안 배양하였다. 24시간 후, 미생물의 콜로니(colony)가 생성되지 않는 농도를 최소 사멸 농도로 선정하였다.
- [0047] 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 그람 양성균(*S. aureus*)의 최소 억제 농도 및 최소 사멸 농도 측정결과를 도 2a에 나타내었다.
- [0048] 그 결과, 그람 양성균인 *S. aureus*에 대한 클로르헥시딘 글루코네이트의 최소 억제 농도 및 최소 사멸 농도는 1.0ppm 미만으로 측정되었다(도 2a).
- [0049] 또한, 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 그람 음성균(*P. aeruginosa*)의 최소 억제 농도 및 최소 사멸 농도 측정결과를 도 2b에 나타내었다.
- [0050] 그 결과, 그람 음성균인 *P. aeruginosa*에 대한 클로르헥시딘 글루코네이트의 최소 억제 농도는 7.8 ppm 미만으로, 최소 사멸 농도는 15.6 ppm 미만으로 측정되었다(도 2b).
- [0051] **실험예 1.2. 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 바이오필름의 형성 억제 확인**
- [0052] 상기 실험예 1.1.과 같은 전처리 과정을 하였다. TSB(Tryptic soy broth) 배지에 그람 양성균(*S. aureus*)과 그람 음성균(*P. aeruginosa*)를 각각 37℃ 온도의 배양기에서 하루 동안 배양하였다. 다음날, 미생물의 농도가 10^7 CFU/ml이 되도록 새로운 TSB 배지에 재부유하였다. 96-웰-플레이트에 미생물이 포함된 TSB 배지를 200 μ l씩 넣어주었다. 각 웰에 클로르헥시딘 글루코네이트를 62.5, 31.3, 15.6, 7.8, 3.9, 2.0, 1.0, 0.5, 0.2 또는 0 μ g/ml 농도가 되도록 첨가하였다. 그 후, 24시간 동안 37℃ 온도의 배양기에서 배양하였다.
- [0053] 배양된 96-웰-플레이트의 TSB 배지를 모두 제거하고 PBS(Phosphate buffer saline) 용액을 이용하여 2회 세정하여 미부착 미생물과 잔류 배지를 제거하였다. 0.1 %(v/v) 크리스탈 바이올렛을 200 μ l씩 넣어준 후, 암실에서 15분 동안 염색하였다. 초순수(DI water)로 2회 세정한 후, 에탄올을 첨가하여 부착되어 있던 염색액을 용출시켰다. UV 분광광도계에서 545 nm 파장의 흡광도를 측정하였다.
- [0054] 그 결과, 그람 양성균의 경우 1.0 ppm 이상의 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에서 바이오필름 형성이 억제되는 것을 확인하였다. 또한, 그람 음성균의 경우 3.9 ppm 이상의 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에서 바이오필름 형성이 억제되는 것을 확인하였다.
- [0055] 이를 통해 낮은 농도의 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가할 경우 미생물을 사멸시키지 않고 성장을 억제하여

바이오필름의 형성을 억제하는 것을 확인하였다(도 3a 및 3b).

[0056] **실험예 1.3. 분리막에서 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 바이오필름 제거효과 확인**

[0057] 미생물과 부착시키기 위해 압력지연삼투막의 지지층이 위쪽을 향하도록 슬라이드 글라스에 양면 테이프를 부착하여 압력지연삼투막을 붙였다. 하루 동안 37℃ 온도의 배양기에서 배양된 *P. aeruginosa*를 새로운 TSB 배지와 1: 20 비율로 희석한 용액을 패트리디쉬에 넣어주었다. 상기 압력지연삼투막이 부착된 슬라이드 글라스를 미생물이 포함된 배지에 넣어 하룻동안 37℃ 온도의 배양기에서 배양하였다.

[0058] 그 후, Drip flow biofilm 반응기의 각 채널에 배지에 담가두었던 압력지연삼투막을 넣어주었다. TSB 배지에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0 ppm, 0.8 ppm 또는 8 ppm의 농도로 넣어주고 drip flow biofilm 반응기 내에 0.3 ml/min의 유속으로 각각의 배지들을 흘려주었다. 24시간 후, 각각의 압력지연삼투막의 표면을 PBS로 2회 세정하고 Live/Dead Cell Double Staining 염색액을 처리하여 15분간 염색하였다. 미부착된 염색액을 제거하기 위해서 초순수를 이용하여 압력지연삼투막의 표면을 세정하였다. 공초점 레이저 주사현미경(CLSM, Confocal laser scanning microscope)을 이용하여 3차원의 이미지를 얻었다.

[0059] 그 결과, 하루 동안 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가하지 않은 미생물 배양액을 주입하였을 경우에는 압력지연삼투막 지지층 표면에 바이오필름이 형성되었다(도 4a). 클로르헥시딘 글루코네이트를 처리하지 않은 미생물 배양액을 주입한 경우, 많은 바이오필름이 형성되었고 전반적으로 미생물이 녹색의 형광을 띠고 있으며 대부분이 살아있었다(도 4b). 반면에, 0.8 ppm의 클로르헥시딘 글루코네이트가 첨가된 미생물 배양액을 주입한 경우, 전체적으로 붉은색의 형광을 띠고 있었다(도 4c). 이는 미생물이 대부분 사멸하였다는 것을 의미한다. 또한, 8 ppm의 클로르헥시딘 글루코네이트가 첨가된 미생물 배양액을 주입한 경우, 지지층 표면에 대부분의 바이오필름이 제거되었다(도 4d).

[0060] **실험예 1.4. 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 미생물량 및 바이오필름 두께 확인**

[0061] 상기 실험예 1.3.에서 클로르헥시딘 글루코네이트를 농도별로 처리한 압력지연삼투막을 ImageJ의 comstat 소프트웨어를 이용하여 3차원 생물막 이미지의 바이오메스(Biomass)와 바이오필름 두께(Biofilm thickness)를 측정하였다.

[0062] 그 결과, 바이오필름이 형성된 분리막의 지지층에 아무것도 처리하지 않은 미생물 배양액을 주입한 경우, 미생물량 및 바이오필름 두께가 증가하였다.

[0063] 반면에, 0.8 ppm의 클로르헥시딘 글루코네이트가 첨가된 미생물 배양액을 주입한 경우, 미생물이 사멸하였으며 더 이상 바이오필름의 두께가 증가하지 않았다. 따라서, 저농도의 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가할 경우 바이오필름의 형성을 억제되는 것을 확인하였다.

[0064] 또한, 8 ppm의 클로르헥시딘 글루코네이트가 첨가된 미생물 배양액을 주입한 경우에 바이오필름 두께가 6.0 μm 로, 기존에 형성된 바이오필름보다 얇아졌다. 따라서, 고농도의 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가할 경우 바이오필름이 제거되는 것을 확인하였다(도 5).

[0065] **실험예 2. 클로르헥시딘 글루코네이트 처리에 따른 분리막의 손상 유무 확인**

[0066] 초순수, 5%(v/v) 염소, 5%(v/v) 클로르헥시딘 글루코네이트 용액들에 압력지연삼투막을 1시간 동안 담가 놓았다. 그 후, 압력지연삼투막을 초순수로 3회 세정하였다. 진공 건조기(desiccator)를 이용하여 압력지연삼투막을 하루 동안 건조시켰다. 건조된 압력지연삼투막의 활성층을 ATR-FTIR 분석기를 이용하여 분석하였다. 해상도는 1 cm^{-1} 로 설정하고 측정범위는 1200 cm^{-1} 에서 1800 cm^{-1} 까지 설정하여 흡광도를 측정하였다.

[0067] 클로르헥시딘 글루코네이트 처리에 따른 분리막의 손상 유무 확인 실험결과를 도 6에 나타내었다. A는 5%(v/v) 클로르헥시딘 글루코네이트 처리한 분리막의 활성층 표면, B는 5%(v/v) 염소를 처리한 분리막의 활성층 표면, C는 아무것도 처리하지 않은 분리막의 활성층 표면을 ATR-FTIR(attenuated total reflectance- fourier transform infrared) 분광기로 측정하였다.

[0068] 도 6에 표시된 점선은 폴리아마이드 결합에 연관된 화학적 구조를 나타내는 피크이다. 1542cm^{-1} 의 peak는 N-H, N-C 결합으로써 표면의 아마이드 결합 구조를 나타내며, 1609cm^{-1} 의 peak는 C=C 결합으로 폴리머 간의 결합 구조를 의미한다. 또한 1665cm^{-1} 의 peak는 C=O, C-N의 아마이드 결합 구조이다.

[0069] 그 결과, B의 5%(v/v) 염소를 처리한 분리막의 활성층 표면은 산화성 살균제에 의해서 1542, 1609 및 1665 cm^{-1} 의 피크가 사라졌다. 이는 표면의 폴리아마이드가 염소와 반응하여 손상된 것을 확인할 수 있었다. A와 C의 분리막의 활성층 표면은 손상되지 않은 것을 확인할 수 있었고, A의 결과에서 클로르헥시딘 글루코네이트는 고농도에서도 분리막과 호환성을 가진다는 것을 확인하였다(도 6).

[0070] **실시예 1. 클로르헥시딘 글루코네이트 첨가에 따른 압력지연삼투 공정의 효율성 변화 확인**

[0071] 실험실 규모의 압력지연삼투 공정 장치를 이용하였다. 압력지연삼투 공정 장치를 운전하기 전에 압력지연삼투막의 안정화를 위해서 2시간 동안 초순수를 이용하여 시운전을 하였고, 인공 유입수와 인공 역삼투 농축수를 주입하여 운전하였다. 24시간 동안 운전하였으며, 운전온도를 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 압력지연삼투 공정에 사용된 유입수는 합성 하수를 사용하였고, 유도용액은 역삼투 농축수를 인공적으로 제조하였다. 유입수 내에 클로르헥시딘 글루코네이트의 주입 농도는 각각 0 ppm, 0.8 ppm, 4 ppm 또는 8 ppm이었으며 유량에 대한 실험 결과들은 데이터 저장용 컴퓨터에 자동으로 입력되었다.

[0072] 클로르헥시딘 글루코네이트 농도에 따른 압력지연삼투 공정의 표준유량의 변화를 도 7b에 나타내었다.

[0073] 그 결과, 유입용액에 미생물과 클로르헥시딘 글루코네이트를 첨가하지 않은 경우 초기 분리막의 투과유량이 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 유입용액에 미생물만 처리할 경우, 초기 투과유량에 비해 약 40% 정도 투과유량이 감소하는 것을 확인하였다.

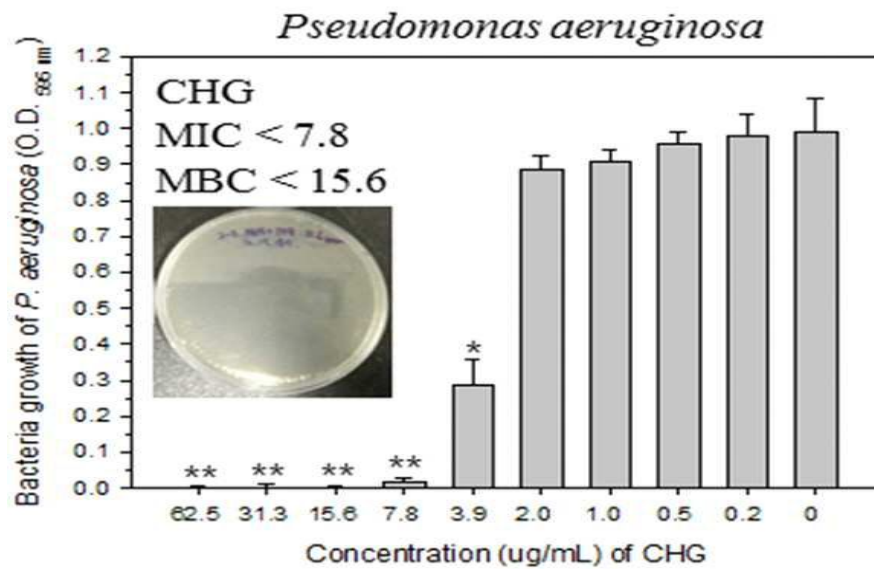
[0074] 반면에, 미생물이 처리된 유입용액에 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.8 ppm 농도로 첨가한 경우 초기 투과유량과 비슷하게 투과유량이 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 미생물이 처리된 유입용액에 클로르헥시딘 글루코네이트를 8 ppm 농도로 첨가한 경우 클로르헥시딘 글루코네이트를 0.8 ppm으로 첨가한 경우보다 낮은 투과유량을 보였다. 이는 클로르헥시딘 글루코네이트가 지지층 내부에 잔류되면서 생기는 투과유량 감소이다.

[0075] 따라서, 바이오필름에 의한 투과유량 감소에 대한 회복량이 클로르헥시딘 글루코네이트에 의한 투과유량 감소보다 큰 0.8 ppm 내지 8 ppm의 특정 농도 구간을 확인하였다(도 7b).

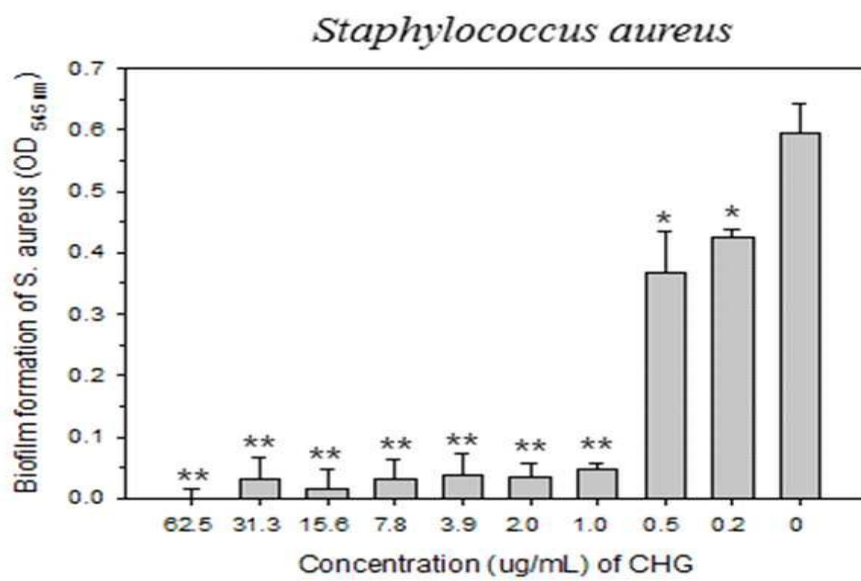
부호의 설명

[0076] 1': 해수담수화 시스템	110: DAF 설비
120: UF 설비	130: 제 1 압력교환장치
140: 제 2 압력교환장치	150: 제 1 압력조절장치
160: 제 2 압력조절장치	170: SWRO 설비
180: 제 3 압력조절장치	190: PRO 설비
192: 제 1 PRO 설비	194: 제 2 PRO 설비

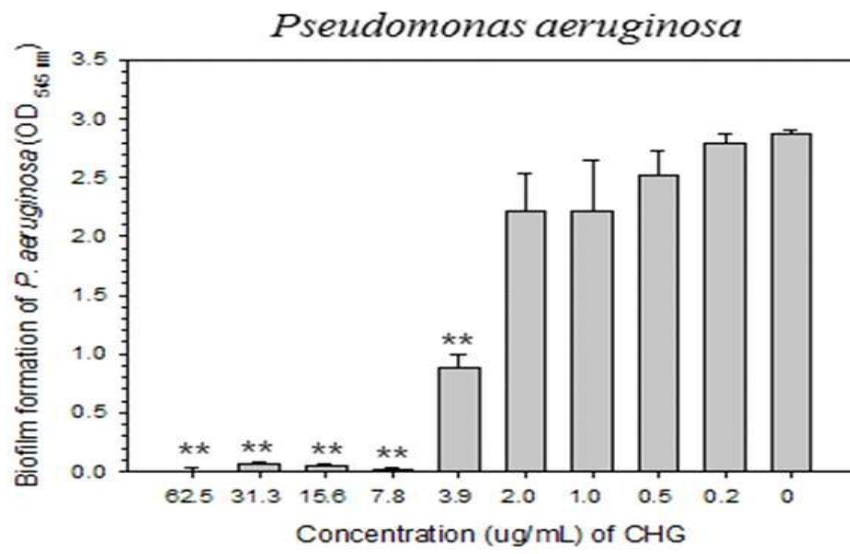
도면2b



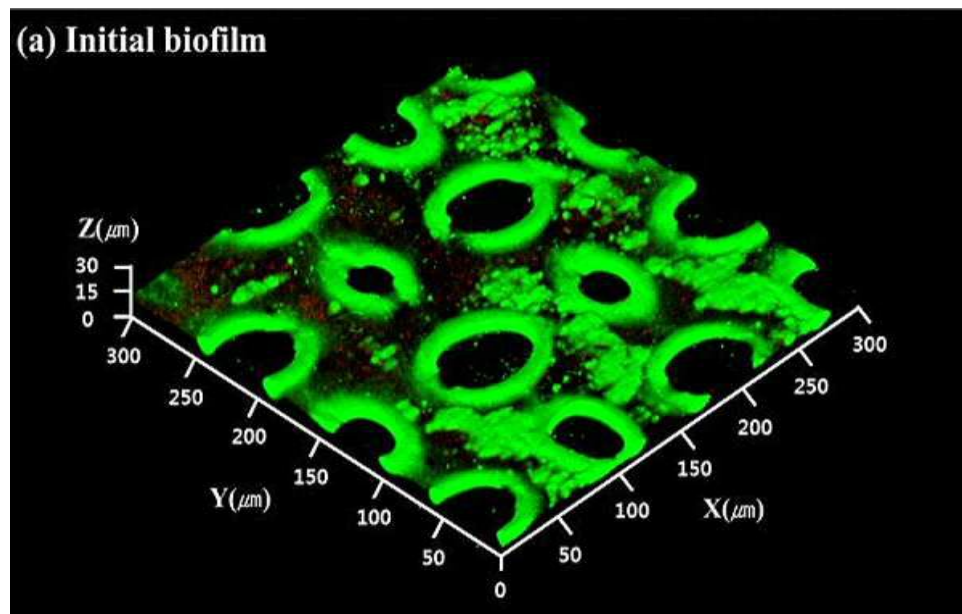
도면3a



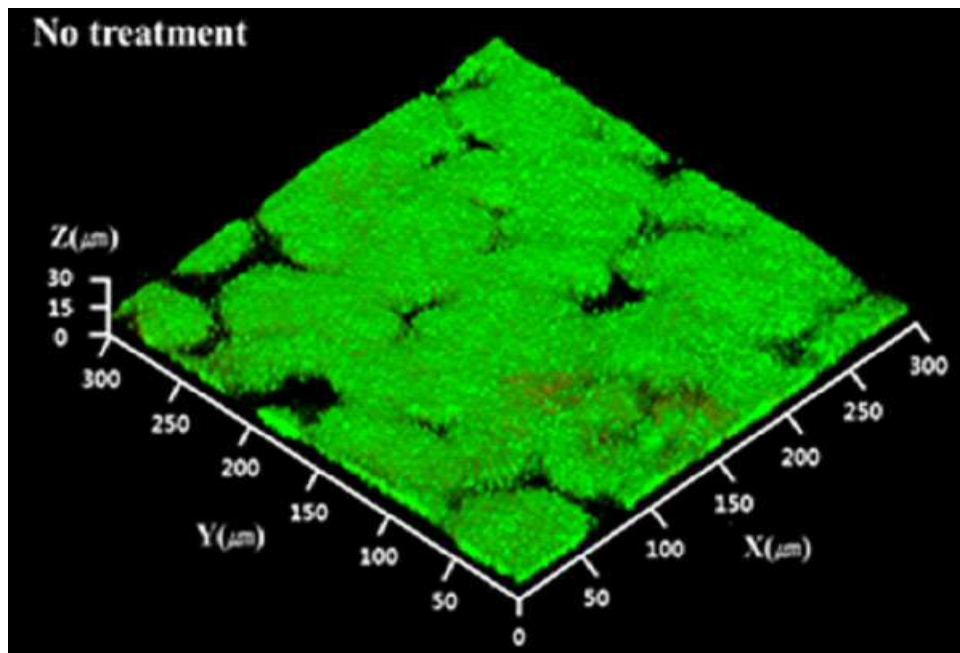
도면3b



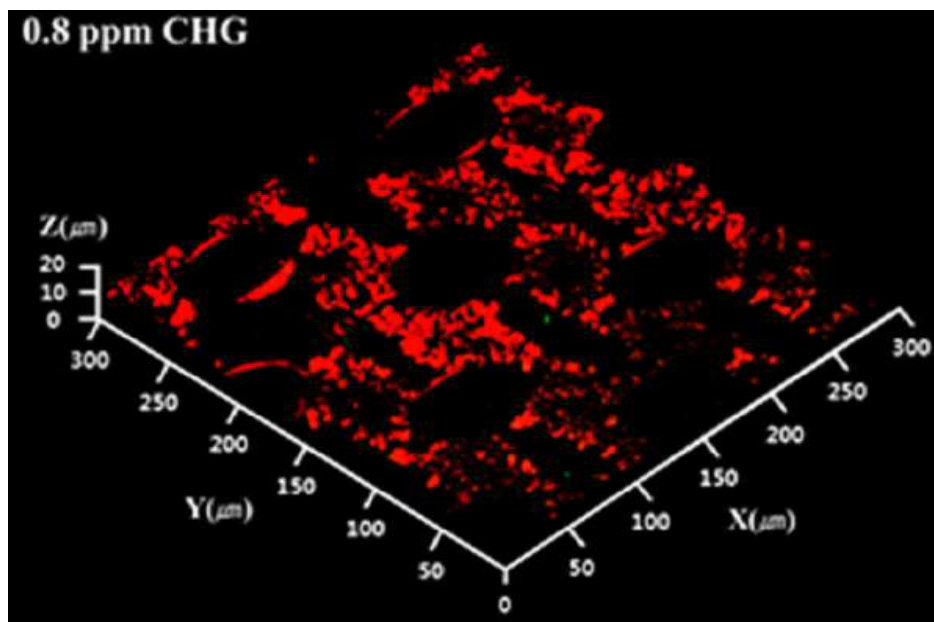
도면4a



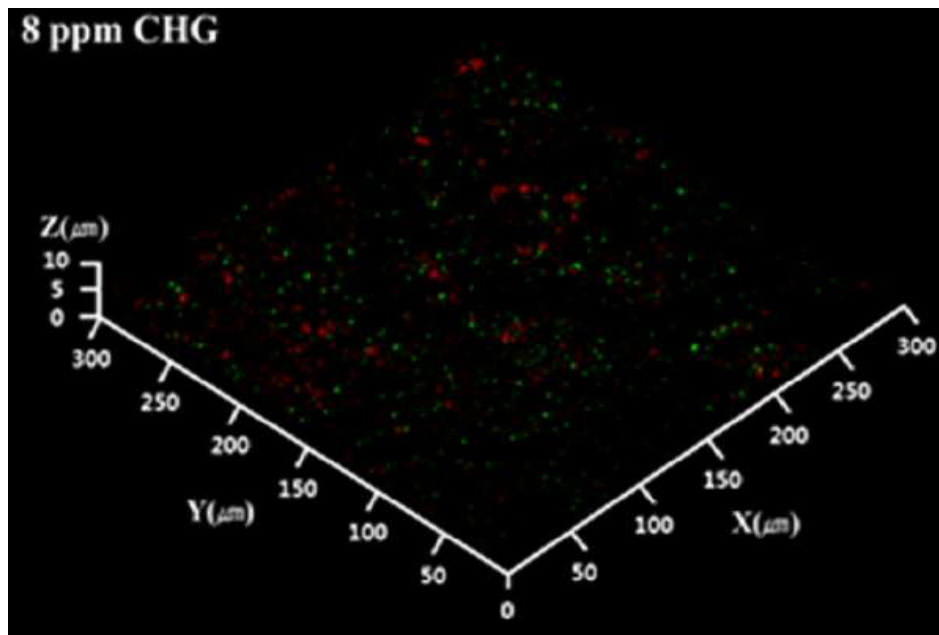
도면4b



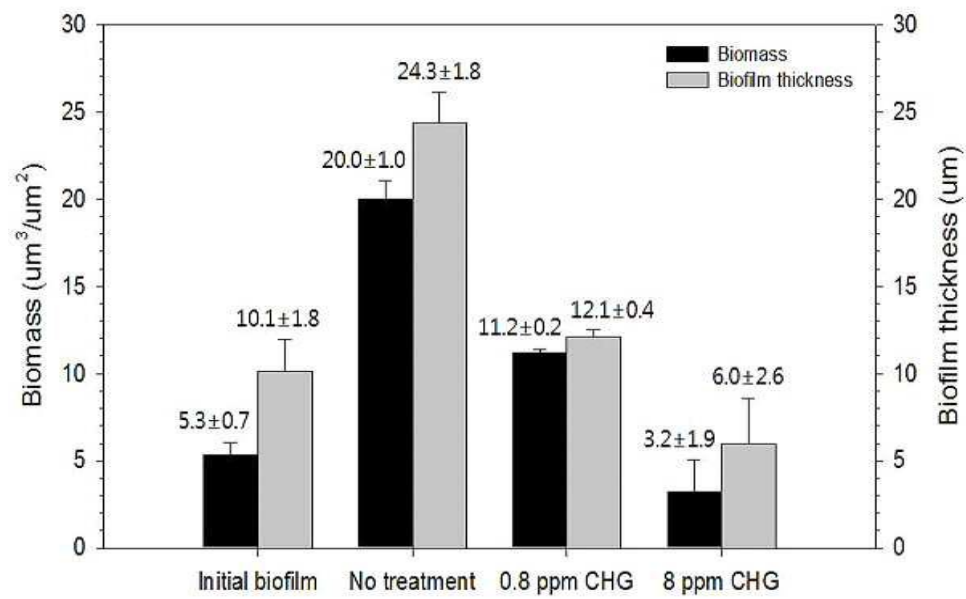
도면4c



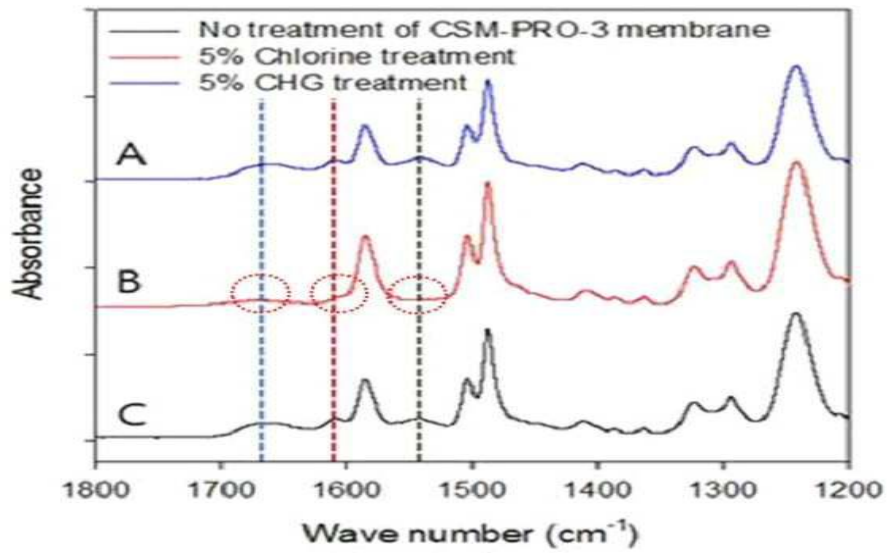
도면4d



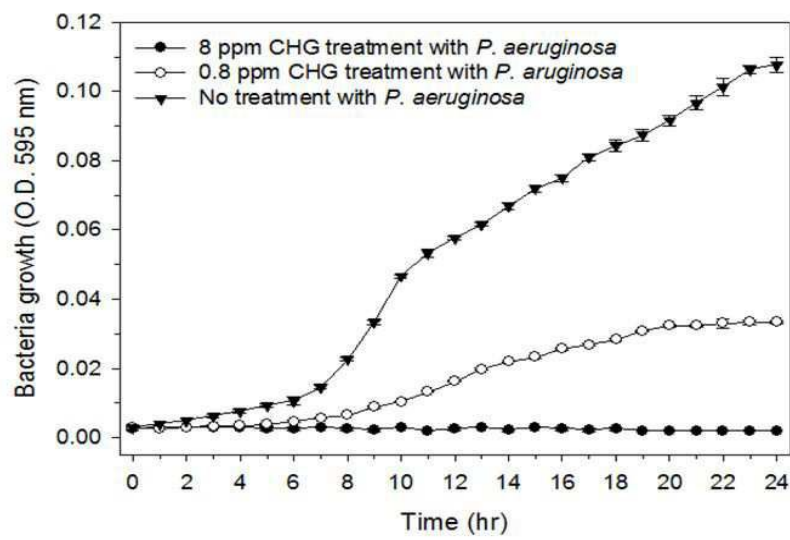
도면5



도면6



도면7a



도면7b

