

## RO/NF/ED 연계 공정에 의한 고경도 담수 제조

문덕수<sup>†</sup> · 김광수 · 지 호 · 최미연 · 정현지 · 김현주  
한국해양과학기술원 해양심층수연구센터

## The Hardness Water Production By RO/NF/ED Linking Process From Deep Seawater

Deok-Soo Moon<sup>†</sup>, Kwang Soo Kim, Ho Gi, Mi Yeon Choi, Hyun Ji Jung and Hyun Ju Kim

Deep Ocean Water Research Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology, Gangwon 219-822, Korea

### 요 약

본 연구의 목적은 해수담수화 과정 중 황산이온과 염소이온은 제거하고 유용미네랄인 마그네슘, 칼슘은 잔존 시키는 미네랄 수질 조정 기술로 먹는물 수질기준에 맞는 고경도 제조 공정 개발에 있다. 역삼투막(RO)에 통과시켜 농축수(Concentrated deep seawater)와 탈염수(desalted deep seawater)를 제조하고, 나노여과막(NF)를 사용하여 염화나트륨이 제거되지 않은 1차 미네랄 농축수(Mineral enriched deep seawater)를 제조하여, 전기투석 이온교환막(ED)을 가동하여 염화나트륨을 제거한 탈염 미네랄농축수(Mineral enriched desalted water)를 제조하여 이를 RO 탈염수와 희석하여 고경도 먹는해양심층수를 제조하였다. 역삼투막은 해수(해양심층수) 원수에서 용존물질과 담수를 분리할 수 있으며, 2차에 걸쳐 역삼투막을 사용하면, 용존성분 중 99.9% 이상 제거되고, 경도 1이하, 염소이온의 농도 2.3 mg/L인 용존물질이 완전히 제거된 탈염수(순수)를 제조할 수 있었다. 나노여과막 (NF 막)의 간극은  $10^{-9}$  m으로 마그네슘과 칼슘은 50% 정도 통과시키며, 염소이온과 나트륨 같은 일가이온은 95%이상 통과한다. 나노여과막은 마그네슘과 칼슘과 같은 경도 성분과 나트륨과 염소이온과 같은 염분성분을 분리 농축할 수 있지만, 완벽하게 분리하지는 못한다. 전기투석막(ED)은 전기전도도에 따라 경도성분의 이가이온과 염분성분인 일가이온이 분리된다. 전기전도도 20 mS/cm 이상에서 경도 성분(마그네슘이온, 칼슘 이온 등)은 제거되지 않는 반면, 염분성분 (나트륨이온, 염소이온 등)은 지속적으로 제거되었다. 따라서, 나노여과막을 이용하여 마그네슘과 칼슘과 같은 경도 성분을 농축하고, 전기투석막을 이용하여 경도농축수에서 염분성분을 분리하여 경도농도 12,600 mg/L, 염소이온 농도 2,446 mg/L의 염분성분이 배제된 고경도 농축수를 제조할 수 있었다. 이러한 고경도수를 역삼투막을 이용하여 용존물질이 모두 제거된 2차 RO 생산수로 10배 희석하면 염소이온 농도 244 mg/L로 먹는물 수질기준에 적합하면서 경도농도 1,260 mg/L인 고경도 수 제조도 가능하였다. RO/NF/ED 또는 NF/ED 연계공정은 해수의 증발 없이 역삼투막, 나노여과막과 전기투석막만을 이용하여 염소이온과 나트륨, 칼슘, 황산이온과 같은 염분성분을 제거하면서 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분은 농축할 수 있어서 먹는물 수질기준에 적합한 고경도수 제조가 가능하였으며, 이 과정 중 소모되는 에너지를 줄일 수 있었다.

**Abstract** – The purpose of this study is to develop a process technology to produce high hardness drinking water which meet drinking water standard, remaining useful minerals like magnesium and calcium in the seawater desalination process while removing the sulfate ions and chloride ions. Seawater have been separated the concentrated seawater and desalted seawater by passing on Reverse Osmosis membrane (RO). Using Nano-filtration membrane (NF), We were prepared primary mineral concentrated water that sodium chloride were not removed. By the operation of electro-dialysis (ED) having ion exchange membrane, we were prepared concentrated mineral water (Mineral enriched desalted water) which the sodium chloride is removed. We have produced the high hardness water to meet the drinking water quality standards by diluting the mineral enriched desalted water with deionized water by RO. Reverse osmosis membranes (RO) can separate dissolved material and freshwater from seawater (deep seawater). The desalination water throughout the second reverse osmosis

<sup>†</sup>Corresponding author: dsmoon@kiost.ac

membrane was completely removed dissolved substances, which dissolved components was removed more than 99.9%, its the hardness concentration was 1 mg/L or less and its chloride concentration was 2.3 mg/L. Since the nano-filtration membrane pore size is  $10^{-9}$  m, 50% of magnesium ions and calcium ions can not pass through the nano-filtration membrane, while more than 95% of sodium ions and chloride ions can pass through NF membrane. Nano-filtration membrane could be separated salt components like sodium ion and chloride ions and hardness ingredients like magnesium ions and calcium ions, but their separation was not perfect. Electric dialysis membrane system can be separated single charged ions (like sodium and chloride ions) and double charged ions (like magnesium and calcium ions) depending on its electrical conductivity. Above electrical conductivity 20mS/cm, hardness components (like magnesium and calcium ions) did not removed, on the other hand salt ingredients like sodium and chloride ions was removed continuously. Thus, we were able to concentrate hardness components (like magnesium and calcium ions) using nano-filtration membrane, also could be separated salts ingredients from the hardness concentration water using electrical dialysis membrane system. Finally, we were able to produce a highly concentrated mineral water removed chloride ions, which hardness concentration was 12,600 mg/L and chloride concentration was 2,446 mg/L. By diluting 10 times these high mineral water with secondary RO (Reverse Osmosis) desalination water, we could produce high mineral water suitable for drinking water standards, which chloride concentration was 244 mg/L at the same time hardness concentration 1,260 mg/L. Using the linked process with reverse osmosis (RO)/nano filtration (NF)/electric dialysis (ED), it could be concentrated hardness components like magnesium ions and calcium ions while at the same time removing salt ingredients like chloride ions and sodium ion without heating seawater. Thus, using only membrane as RO, NF and ED without heating seawater, it was possible to produce drinking water containing high hardness suitable for drinking water standard while reducing the energy required to evaporation.

**Keywords:** Nano filtration membrane(나노여과막), Reverse osmosis membrane(역삼투막), Electro dialysis membrane(전기투석막), Mineral enriched desalted water(미네랄농축수), Deep seawater(해양심층수), Control mineral content technology(미네랄수질조정)

## 1. 서 론

일반 해수 1.0 kg에는 평균적으로 965 g(96.5%)가 물이고 염소는 18.98 g(1.9%), 나트륨이온은 10.556 g( $\text{Na}^+$ , 1.1%), 황산이온은 2.649 g( $\text{SO}_4^{2-}$ , 0.3%), 마그네슘이온은 1.272 g( $\text{Mg}^{2+}$ , 0.1%), 칼슘이온은 0.400 g( $\text{Ca}^{2+}$ , 0.04%), 칼륨이온은 0.38 g( $\text{K}^+$ , 0.04%), 중탄산이온은 0.14 g( $\text{HCO}_3^-$ , 0.01%)으로, 이상과 같은 주성분 이온이 3.4% 용존되어 있으며 나머지 0.1%는 미량금속이 용해되어 존재하며 총 92 종 용존물질이 해수에 존재하는 것으로 알려져 있다(Open University, 1989).

특히, 해양 심층수란 태양광이 도달하지 않는 수심 200 m 이상의 깊은 곳에 부존하는 바닷물로, 연안으로 멀리 떨어져 있고 표층수와 수온과 밀도차이에 의해 대기 또는 지표수(강물)과 혼합되지 않는 해양물리적인 구조에 의해, 해양심층수는 인류기원 화학오염물질(중금속, 병원균과 비료, 농약과 같은 유기화합물)과 같은 오염 유입 원로부터 구조적으로 차단되어 있어 청정(淸淨) 특성을 오랜 시간 동안 유지한 해양 수자원으로 알려져 있다. 특히, 해양 심층수에는 청정한 4대 미네랄(마그네슘, 칼슘, 칼륨, 나트륨)을 비롯하여, 아연, 셀렌, 망간 등의 각종 미네랄 성분이 포함되어 있으므로, 수질조정 담수화 과정을 통한 천연 미네랄 원료 원으로 유용한 것으로 알려져 있다(Land Transport and Maritime R&D Report, 2010).

미네랄의 결핍 및 과잉은 각종 질병을 야기하는 원인이 되고 신체적, 정신적 발달을 저해하기 때문에, 체내의 미네랄 밸런스(Mineral balance)를 유지하는 것이 중요하다(Young Ho Kim *et al.*, 2011). 칼

슘, 마그네슘과 칼륨과 같은 미네랄은 신체 구성, 신체 기능 조절 등의 역할을 수행하는 중요한 원소로서 인간에게 필요한 5대 영양소 중의 하나이다(Korean Nutrition Society, 2000). 미네랄 성분 중에서 칼슘(calcium,  $\text{Ca}^{2+}$ )은 뼈와 치아형성, 근육, 신경 및 심장의 기능 조절, 혈액응고 촉진 등의 기능을 하며, 결핍 시에는 변비, 골다공증, 발육장애, 경련, 충치, 신경 불안증 등의 증상이 발생한다. 마그네슘(magnesium,  $\text{Mg}^{2+}$ )은 에너지 생성, 신경기능 조절, 비타민 B, E 대사의 촉진 등의 기능을 수행하며, 결핍 시에는 심장병, 고혈압, 신결석, 불면증, 부정맥, 저혈압, 식욕상실, 근육통, 빈혈 등이 발생한다. 칼륨(potassium,  $\text{K}^+$ )은 세포내 산염기 평형 조절, 수분조절, 신경기능 유지, 세포기능 보존, 혈관확장, 뇌의 산소공급 등의 기능을 수행하며, 결핍 시에는 부정맥, 식욕감퇴, 근육경련, 변비, 피로, 무력증, 저혈당증 등이 발생한다(Food and Nutrition Board, 1997). 해수(해양심층수)에 포함된 미네랄 성분은, 잘못된 식습관, 환경오염 등으로 인해, 미네랄 밸런스가 무너진 현대인에게 해양심층수 추출물은 매우 유용한 미네랄 공급원이 될 수 있다. 그러나 해수의 경우, 상당량의 염분( $\text{NaCl}$ )을 포함하므로, 염분을 제거하는 담수화 과정에서, 유용한 미네랄 성분인 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등이 함께 제거되는 문제가 있다(Lee, *et al.*, 2010).

해수의 담수화 방법으로는 증발법, 역삼투막법, 전기투석법 등이 있다(Kim, 2000). 증발법은 해수를 증발시켜 용매인 물은 증발시키고, 용질은 잔류시키는 원리를 이용하는 것이며, 역삼투막법은 물에 용해되어 있는 이온성 물질을 멤브레인 막으로 이용하여 염은 배제하고, 순수한 물만 통과시키는 방법이며, 전기투석법은 음이온막과

양이온막을 교대로 배치한 후, 음이온막과 양이온막의 양단에 위치한 전극에 직류전압을 걸어, 양이온 및 음이온을 제거하여, 순수한 담수를 얻는 방법이다(Moon *et al.*, 2005). 또한 기존 해수 중 미네랄추출 분리 방법은 해수(심층수)를 증발 농축하여 용해도의 차이를 이용하여 칼슘염과 마그네슘염등과 같은 미네랄염을 분리하는 방법으로 해수 중 미네랄을 추출하는 방법이었다. 그러나 이들 담수화 방법을 사용할 경우에는, 해수에 포함된 각종 미네랄 성분 중에서 칼슘과 마그네슘을 효율적으로 분리하기 어려우며, 미네랄 성분의 회수율이 낮고 에너지가 많이 소요되는 단점이 있다. 또한 상기와 같은 담수화 방식과 미네랄 추출 방식으로 추출된 미네랄 염은 음이온인 염소이온( $Cl^-$ )과 황산이온( $SO_4^{2-}$ )이 제거되지 않고 양이온과 결합하여 염을 형성하기 때문에 이러한 미네랄염을 다시 용해하여 미네랄 수를 제조할 때에는 먹는물 수질기준 항목인 염소이온과 황산이온이 재 용해되어 경도 400 이상의 고경도수의 제조가 불가능한 단점이 있다(Kim *et al.*, 2006; Hong, 2006).

본 연구는 해수(해양심층수 원수 또는 농축수) 담수화 과정 중 황산이온과 염소이온은 제거하고 유용미네랄인 마그네슘, 칼슘은 잔존 시키는 미네랄 수질 조정 기술로 기존 담수화방법(증발법, 역삼투법(RO) 등)의 문제점을 극복하는 방법으로, 해수(해양심층수) 담수화 과정에서의 전기투석(ED), 나노여과(NF)와 역삼투(RO) 시스템의 복합적인 방법을 사용하여 선택적인 미네랄을 조정하고, 전기투석막(ED)과 나노여과막(NF) 막을 사용하여 특정 물질을 제거 또는 농축하여, 해수 담수화 과정 중 최적 수질조정을 통하여 다양한 해양심층수 처리수 제조를 위한 공정 연계 시스템 특성을 파악하고 평가하는 것을 목적으로 하고 있다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1 나노여과막-역삼투막-전기투석막 연계 해양심층수 처리수 제조 공정

기존의 공정한 역삼투막 공정은 간단하기는 하지만 농축수 중 경도(미네랄) 성분의 비율( $(Ca+Mg)/Na$ )이 낮고 농축수 중의 염소이온( $Cl^-$ )과 황산이온( $SO_4^{2-}$ )이 분리되지 않는 문제가 있었다. 전기투석막 공정(ED)은 농축수의 염분 농도를 역삼투막 공정에 비하여 높일 수 있으나 경도 농축조에 황산이온( $SO_4^{2-}$ )이 제거되지 않으며, 경도 성분 미네랄 중 칼슘과 마그네슘 이온의 분리가 되지 않는 문제가 있었다.

이 둘의 문제점을 해결하고 생산수율을 높이기 위하여 나노필터막(NF) - 역삼투막(RO) - 전기투석막(ED) 공정을 복합적으로 결합하여, 1차로 역삼투막(RO) 공정을 통해 고순도의 생산수와 7% 이상 염분농도를 가진 농축수를 제조하고, 2차로 나노필터막(NF)을 통하여 염소이온과 황산이온( $SO_4^{2-}$ )이 제거된 생산수와 칼슘과 마그네슘이 나트륨에 비하여 상대적으로 많이 농축된 1차 미네랄농축수를 얻고, 3차로 전기투석막(ED) 공정을 통해 나트륨과 염소이온( $Cl^-$ )이 제거되고 칼슘과 마그네슘 등이 농축된 미네랄농축수를 제조하였다.

황산이온( $SO_4^{2-}$ )이 얼마나 적은가 여부와 염분제거, 그리고 칼슘,

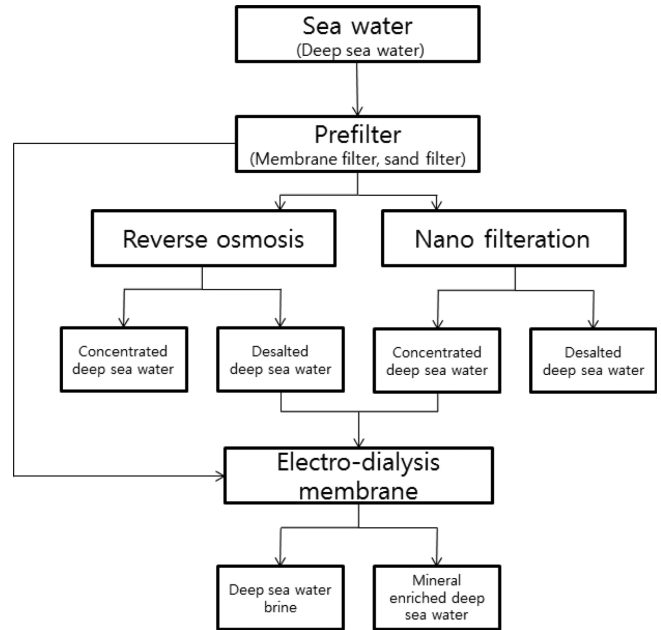


Fig. 1. The entire manufacturing diagram of the processed deep sea-water using Nano Filtration (NF)/Reverse Osmosis membrane (RO)/ Electro-Dialysis membrane (ED) system.

칼슘, 마그네슘의 함량 균형 여부에 따라 제조된 물의 품질이 달라진다. 기존의 RO공정에 NF 공정과 ED공정을 연계함으로써 황 성분은 획기적으로 감소된 미네랄 고농축수를 미네랄 추출물에 사용할 수 있었으며, 추가적으로 ED공정을 통하여 염분 성분을 제거하여 유해인자를 제거하고 고농도의 미네랄 농축수를 제조할 수 있었다. 또한 염소이온과 황산이온을 제거함으로써 결정화 과정 중 칼슘, 마그네슘 등을 결정화시켜 다시 용해해야 하는 불편함이 없다.

본 연구는 해수(해양심층수 원수 또는 농축수) 담수화 과정 중 황산이온과 염소이온은 제거하고 유용미네랄인 마그네슘, 칼슘은 잔존 시키는 미네랄 수질 조정 기술로 기존 담수화방법(증발법, 역삼투법(RO) 등)의 문제점을 극복하는 방법으로, 더욱 상세하게는 Fig. 1의 전체공정도에서 설명되어 있다.

해양심층수 처리수 중 각 탈염수, 농축수, 미네랄탈염수, 미네랄 농축수, 함수 및 미네랄추출물의 제조 공정은 다음과 같다.

1) 해수(해양심층수)를 MF(Micro filtration) 막을 이용하여 전처리 한 후 1차로 역삼투막(RO)에 통과시켜 농축수(Concentrated deep seawater)와 탈염수(desalted deep seawater)를 제조하는 단계,

2) 해수(해양심층수)를 전처리 한 후 나노여과막(NF) 3기를 사용하여 염화나트륨이 제거되지 않은 1차 미네랄 농축수(Mineral enriched deep seawater)와 생산수를 제조하는 단계,

3) 상기 1)의 탈염수를 염분 농축조에 넣고, 상기 2)의 미네랄 농축수를 경도 농축조에 넣어 전기투석 이온교환막(ED)을 가동하여, 염분 농축조에는 염화나트륨이 농축된 함수(Brine deep seawater)가 생산되고 경도 농축조에는 염화나트륨이 제거되고 미네랄이 농축되어 미네랄 함량 비(마그네슘+칼슘)/나트륨이 1.0 이상인 미네

랄농축수(Mineral enriched deep seawater)를 제조하는 단계,

본 연구에서 해양심층수 처리수 제조 과정을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다. 전체 공정은 해수(해양심층수)를 전처리(모래여과, 급속여과막, 마이크로필터(MF), 침지멤브레인필터(SMF), 울트라필터(UF) 등으로 여과)한 해양심층수(원수) 또는 RO(역삼투막) 생산수를 전기투석막(Electro-dialysis) 장치의 염분 농축조에 넣고, 3단 NF막(Nano filtration)를 통한 NF 3차 농축수를 ED(전기투석막) 장치의 경도 농축조에 넣은 후, ED(전기투석막) 장치에 20 mS/cm의 전기전도도를 투입하여 가동시키면, 염분 농축조에는 함수가 생성되고 경도 농축조에는 미네랄농축수가 생성되어 미네랄 함량이 해수보다 높으며(마그네슘+칼슘)/나트륨의 비가 1.0 이상인 해양심층수 미네랄농축수를 제조하는 방법이다.

전처리 과정 중 나노필터(NF) 막을 통과한 생산수에서는 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)이 98% 이상 제거되고 나트륨, 칼륨, 염소이온 등 1가 이온들은 98%이상 투과하지만, 나노필터(NF) 막을 이용하여 생산된 농축수에서 마그네슘과 칼슘 등 2가 이온들은 NF막을 통과하는 과정에서 50%가 NF막을 통과하지 못하고 농축수에 농축되므로 NF 농축수를 3회에 걸쳐 나노필터(NF)로 여과하면 칼슘과 마그네슘이 원수에 비하여 농축된 미네랄농축수를 생산 할 수 있다.

본 연구에서 사용한 NF 막과 RO막 해수담수화 시스템의 구성은 Fig. 2와 같다. NF-RO 수질조정 해수담수화 시스템은 3 m<sup>3</sup>/일 생산 규모의 나노 및 역삼투압방식 해수담수화 시스템을 설치하여 해양심층수 처리수 제조를 위한 미네랄 수질조정수를 제조 하였다. NF-RO 해수담수화 시스템은 공급펌프 2기, 전처리필터 4기, 고압펌프 1기, 나노여과모듈 3기, 역삼투막모듈 3기와 미네랄 수질 조정 수 탱크 4기 등으로 구성 되어 있다. NF-RO 연속 공정으로 생산된 농축수의 총 용존물질(TDS)는 원수에 비하여 5배까지 농축할 수 있었다. 전기투석막(ED)을 이용한 미네랄분리 특성은 Ca<sup>2+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>는 경도 농축조에 농축되고 NaCl은 염분농축조에 농축되는 분리 특성을 보였다. 따라서 NF-RO-ED 연계 미네랄 수질조정 해수담수화 공정



Fig. 2. NF/RO 3 modules desalination system for mineral control installed in the Deep Ocean Water Research Center (DOWRC) of Korea Institute of Ocean Science & Technology (KIOST).

Table 1. The production process of the processed deep seawater using NF, RO and ED and their individual ingredients analysis results

Items	Analytical instruments and method
TDS, Conductivity, Salinity, pH	METTLER TOLEDO Seven Multi meter
Hardness	EDTA titration
Cation: (Na, Mg, Ca, K)	IC (Ion Chromatography) - model : Cation - ICS-1000, Thermoscientific, - Cation Column : IonPac CS12A,
Anion (Cl, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	IC (Ion Chromatography) - model : ICS-1100, Thermoscientific - Anion Column : IonPac AS14

은 고압 3단 NF농축수와 ED를 사용하여 먹는물 수질기준을 충족하는 고경도(경도 약 1,200) 수의 생산이 가능하며, 다양한 수질을 특성을 가지는 해양심층수 처리수(탈염수, 농축수, 미네랄탈염수, 미네랄농축수, 함수, 미네랄추출물)의 제조도 가능한 시스템이다.

2.2 해양심층수 처리수 수질 분석 방법

해양심층수 처리수의 수질분석은 Table 1에 나타났다. 총 용존물질(TDS), 전도도(Conductivity), 염분도(Salinity)와 수소이온농도(pH)는 METTLER TOLEDO사의 휴대용 분석기기 Seven Multi meter로 측정하였다. 경도(Hardness)는 Standard method에 의거하여 EDTA 적정법으로 측정하였다(Lenore S. C, Arnold E. G, Andrew D.E, 1998). 나트륨, 마그네슘, 칼슘과 같은 양이온은 Thermoscientific사의 양이온 칼럼 IonPac CS12A를 이용한 이온크로마토그래프로 분석하였으며, 염소이온과 황산이온과 같은 음이온은 Thermoscientific사의 음이온 칼럼 IonPac AS14를 이용한 이온크로마토그래프 분석법으로 분석하였다.

2.3 역삼투막(RO), 나노여과막(NF), 전기투석막(ED) system 운전 조건

1차 역삼투(RO)시스템 공정은 Toray사의 역삼투막 SU810을 3단으로 사용하여 압력 50 kgf/cm<sup>2</sup>로 해양심층수 원수를 농축수와 생산수(탈염수)로 분리했다. Toray사 역삼투막은 외관형으로 압력 50 kgf/cm<sup>2</sup>과 3.5% 해수 조건에서 평균 염제거율은 99.75%이며, 평균 투과 수량은 4.0 m<sup>3</sup>/d이다. 2차 역삼투(RO)시스템 공정은 압력 20 kgf/cm<sup>2</sup>로 1차 역삼투막의 생산수를 공급수로 공급하여 재차 Toray사의 역삼투막 SU810 3단을 통과시켜 초순수에 가까운 2차 생산수(탈염수)를 생산하였다. 이때의 누적 회수율은 60% 이었다 (Table 2).

나노여과(NF)시스템 공정에서는 Toray사의 NF 막인 SU610 멤브레인 막을 3단으로 사용하였다. 실험에 사용한 NF막은 압력 20 kgf/cm<sup>2</sup>과 NaCl 500 mg/l 농도의 공급수 조건에서 평균 염 제거율이 55%, 투과 수량은 4.5 m<sup>3</sup>/d인 사양을 가진 막이다. 본 연구에서는 압력 20 kgf/cm<sup>2</sup>의 조건으로 해양심층수를 3단 NF막을 사용하여 1차 처리하여 1차 미네랄 농축수와 생산수(미네랄탈염수)를 분리하였으며, 생산된 미네랄농축수를 재차 3단 NF막을 통과시켜 2차 미

**Table 2.** The operation condition and production process of deep seawater using RO system

Items	RO water (3 module)-1st	RO water (3 module)-2st
Operation condition	RO: Toray SU810, pressure: 50 kgf/cm <sup>2</sup>	RO: Toray SU810, pressure: 20 kgf/cm <sup>2</sup>
Process	seawater→RO→concentrationwater/ productionwater	seawater→RO→concentrationwater/productionwater-1st→ productionwater-1st(Feedwater)→RO→productinwater-2nd



**Fig. 3.** Electro-dialysis desalination system for mineral control in deep seawater.

네랄농축수와 미네랄탈염수를 얻었다. 2회에 걸쳐 NF 3막을 해양 심층수를 처리하였을 때 회수율이 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

전기투석(ED) 시스템은 Fig. 3에 나타났다. 전기투석장치(ED)는 batch식 장치로서 전기투석조, 염분농축조, 경도성분농축조 및 전극 액조로 구성되어 있다. 이 장치는 일본 아스툼사의 Micro Acilyzer O2를 사용하였다. 전기투석 시스템은 경도성분 농축 조에 해양심층수 원수, 농축수 또는 미네랄농축수를 넣고, 염분농축조에는 RO 생산수(탈염수) 또는 해양심층수 원수를 넣어 ED 시스템 공정의 시험 대상으로 하였다.

ED시스템 공정은 Electrolyte(0.1N NaNO<sub>3</sub>), Conductivity(20 mS/cm) 조건을 사용하여 염분 농축조와 경도농축조에 각각 서로 다른 해양 심층수 처리수를 넣고 테스트를 진행하였다. 그리고 전기투석(ED)

원수를 성분 분석하여 비교 데이터로 활용하였다.

**2.4 NF3차 농축수 제조 및 나노여과막(NF)-역삼투막(RO)-전기투석막(ED)의 연계공정**

해수 또는 해양심층수를 원수로 사용하여 경도/Cl<sup>-</sup> 비를 높이는 공정은 다음과 같다. 나트륨과 같은 일가이온은 통과시키지만, 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분을 여과해내는 나노여과막을 이용하여 NF 농축수에 마그네슘과 칼슘을 농축시키는 시키는 과정을 반복적으로 수행하였다. 구체적인 공정은 Toray사의 NF 필터 SU-610을 사용하고, 압력 20 kgf/cm<sup>2</sup>으로 해양심층수 원수를 필터하여 1차로 NF 생산수와 NF 농축수를 분리하고, 2차로 NF 농축수를 공급수로 사용하여 다시 NF 막을 통과시켜 2차 NF 농축수를 생산하였다. 이와 같은 공정을 3차에 걸쳐 수행하여 3차 NF농축수를 제조하였으며, 이때의 원수로부터 3차 NF 농축수의 회수율은 18.3% 이었다. NF 농축수 제조 과정과 운전 조건은 다음과 같다(Table 3).

마그네슘과 칼슘 등 경도성분이 농축된 3차 NF 농축수를 전기투석막을 이용하여 경도성분은 잔존시키면서 나트륨과 염소 등과 같은 일가이온을 제거하였다. 즉, 전기투석막을 이용할 경우 원수의 전기전도도 40 mS/cm에서 20 mS/cm으로 감소할 때까지는 경도농축조(처리수)에서 나트륨과 염소이온과 같은 일가이온은 지속적으로 제거되지만, 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분은 잔존하게 된다. 그러나, 전기전도도 20 mS/cm 이하에서는 경도농축조의 마그네슘 이온, 칼슘이온과 같은 경도성분이 나트륨과 염소이온과 같은 일가이온과 같이 제거되기 때문에 전기전도도를 20 mS/cm로 설정하였다. 구체적인 역삼투 막(RO), 나노필터 막(NF)과 전기투석 막(ED) 막을 이용하여 경도/Cl<sup>-</sup> 비를 높이기 위한 RO/NF/ED 공정은 다음과 같다(Table 4). 전기투석 장치의 염분농축조에는 RO 생산수를 총

**Table 3.** NF operation condition, production process and their water quality of production water

Item	NF process
process	seawater→NF→1st concentration water (feedwater)→NF→concentration water-2nd (Feedwater)→NF→3rd concentration water NF
operation condition	NF 20 kgf/cm <sup>2</sup> , recovery 18.3%, SU-610 (Toray)

**Table 4.** Linking process with reverse osmosis, nano filtration and electro-dialysis system

Item	Production process	Operation condition
RO/NF/ED process	Salt concntration tank (RO production water), Hardness conc (3차 NF농축수)→20 mS/cm ED 염분농축조(함수), 경도농축조 (미네랄농축수)	- 전기투석장비: 아스툼사의 Micro Acilyzer O2 사용 - 전기전도도 : 20 mS/cm - 운전시간 : 10분
NF/ED process	염분농축조 (해양심층수원수), 경도농축조 (3차 NF농축수) → 20 mS/cm ED→염분농축조 (함수), 경도농축조 (미네랄농축수)	- 전기투석장비: 아스툼사의 Micro Acilyzer O2 사용 - 전기전도도 : 20 mS/cm - 운전시간 : 10분

전하고, 경도농축조에는 3차 NF농축수를 충전하여 전기투석막을 20 분 동안 가동하여 전기전도도 20 mS/cm로 진행되면, 염분농축조에는 함수가 생산되며 경도농축조에는 미네랄농축수가 생산되었다. 또한 나노필터 막(NF)과 전기투석 막(ED막) 막을 이용하여 경도/Cl<sup>-</sup>비를 높이기 위한 NF/ED 공정은 염분농축조에 해양심층수 원수를 넣고, 경도농축조에는 3차 NF농축조를 넣고 전기전도도 20 mS/cm 설정하여 10분 동안 전기투석 막을 가동하면 염분농축조에는 나트륨 이온과 염소이온 등 일가이온이 농축된 함수가 생산되며, 경도농축조에는 마그네슘과 칼슘 등 경도성분이 농축되어 미네랄농축수가 생산되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 역삼투막(RO), 나노여과막(NF) 단위공정의 미네랄 분리 특성

해양심층수 원수를 사용하여 3단 모듈 역삼투막(RO막: Toray SU-810)으로 1회 처리한 생산수(탈염수)와 농축수의 수질과, 3단 모듈 나노필터막(NF막: Toray SU-610)으로 2회 처리한 생산수(미네랄탈염수)와 미네랄농축수의 수질(총용존물질(TDS), 경도(Hardness), 염소농도)은 각각 Table 5, Table 6에 나타냈다.

시험에 사용한 해양심층수 원수의 수질은 총 용존물질농도 34,250 mg/L, 경도 6,400 mg/L, 염소이온 농도(Cl<sup>-</sup>) 18,789 mg/L 이었으며, 경도/TDS 비는 0.187, 경도/Cl<sup>-</sup> 비는 0.341 그리고 TDS/Cl<sup>-</sup>비는 1.823으로 측정 되었다(Table 5). 위와 같은 결과는 해양심층수 중 염분농도가 34%으로 총 용존물질(TDS) 농도와 유사하였으며, 해양심층수 원수 중 측정된 마그네슘 이온의 농도(1,248 mg/L)와 칼슘이온 농도(402 mg/L)로부터 탄산칼슘으로 환산한 경도값을 다음 식에 의하여 계산하였다(Lenore *et al.*, 1998).

$$\text{Hardness as calcium carbonate (mg/L)} = 2.497 \times [\text{Ca}] + 4.119 \times [\text{Mg}]$$

위의 식에 의하여 계산된 탄산칼슘 환산 경도 값은 6,143 mg/L로 EDTA 적정에 의하여 측정된 경도 값과 유사하였다. 총 용존물질 중 염소이온의 비율은 54.8%로 총 용존물질 중 염소이온 비율이 과반을 차지하고 있다. 한편, 칼슘과 마그네슘에 의한 경도 농도는 총 용존

물질 중 18.7%만을 차지하고 있으며, 염소이온 농도와 비교하여도 34% 만을 차지하고 있어 해양심층수 원수에서 경도농도는 염소이온이나 나트륨 이온이 비하여 적었다. 3단 모듈의 역삼투막을 통과한 생산수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 162 mg/L, 경도가 20 mg/L, 염소이온 농도가 88 mg/L 이었다. 또한 경도/TDS 비는 0.122, 경도/Cl<sup>-</sup> 비는 0.226, TDS/Cl<sup>-</sup> 비는 1.846으로 측정되었다(Table 5). 해양심층수 원수가 역삼투막(RO막) 통과하는 과정 중에 총 용존물질 중 99.5%, 경도 성분도 99.7%, 염소이온도 99.5%가 제거되었다. 또한 경도/TDS 비, 경도/Cl<sup>-</sup> 비와 TDS/Cl<sup>-</sup> 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl<sup>-</sup> 비 그리고 TDS/Cl<sup>-</sup> 비와 유사하였다. 따라서, 역삼투막(RO 막)은 해수 용존물질 중 99.5%를 제거할 수 있으며, 2가 용존 이온으로 구성된 경도성분이 총 용존물질 또는 염소이온과 분리되지 않았다. 또한 역삼투막을 통과한 생산수(탈염수)는 먹는해양심층수 수질기준을 충족하였다.

3단 모듈의 역삼투막을 통과하지 않은 농축수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 45,380 mg/L, 경도가 8,420 mg/L, 염소이온 농도가 28,858 mg/L 이었다. 또한 경도/TDS 비는 0.186, 경도/Cl<sup>-</sup> 비는 0.353, TDS/Cl<sup>-</sup> 비는 1.902로 측정되었다. 해양심층수 원수가 역삼투막(RO막)을 통과하지 못하고 농축되는 과정 중에 총 용존물질은 원수에 비해 32%, 경도 성분도 32 %, 염소이온은 54 %가 농축되었다. 그러나 경도/TDS 비, 경도/Cl<sup>-</sup> 비와 TDS/Cl<sup>-</sup> 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl<sup>-</sup> 비 그리고 TDS/Cl<sup>-</sup> 비와 유사하였다. 따라서, 역삼투막(RO 막)은 해수 용존물질 중 99.5 %를 제거할 수 있으며, 2가 용존 이온으로 구성된 경도성분이 총 용존물질 또는 염소이온과 분리되어 제거되지 않았다.

2차 역삼투막을 통과한 생산수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 3 mg/L, 경도가 1 mg/L, 염소이온 농도가 2 mg/L 으로 순수에 가까운 수질을 보였다(Table 5).

3단 모듈의 나노필터막(NF membrane)을 1회 통과한 생산수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 26,857 mg/L, 경도가 1,040 mg/L, 염소이온 농도가 14,623 mg/L 이었다(Table 6). 또한 경도/TDS 비는 0.039 경도/Cl<sup>-</sup> 비는 0.071, TDS/Cl<sup>-</sup> 비는 1.837으로 측정되었다. 해양심층수 원수가 막 pore size가 1 nano meter(10<sup>-9</sup>m)인 NF막을 통

**Table 5.** The operation condition and production process of deep seawater using RO system and their individual ingredients analysis results

Items	RO water (3 module)-1st			RO water (3 module)-2st	
	seawater	Production water-1st (desalination)	Concentration water	Feed water (production water- 1st)	Production water-2nd (desalination)
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
TDS	34,250	162	45,380	162	3
Hardness (CaCO <sub>3</sub> )	6,400	20	8,420	20	<1
Cl <sup>-</sup>	18,789	88	23,858	88	2
Hardness/TDS	0.187	0.122	0.186	0.122	-
Hardness/Cl <sup>-</sup>	0.341	0.226	0.353	0.226	-
TDS/Cl <sup>-</sup>	1.823	1.846	1.902	1.846	1.304
Operation condition	RO: Toray SU810, pressure: 50 kgf/cm <sup>2</sup>			RO: Toray SU810, pressure: 20 kgf/cm <sup>2</sup>	
Process	seawater→RO→concentration water/production water			seawater→RO→1st concentration water/production water→ Feed water (1st production water)→RO→2nd production water	

**Table 6.** The operation condition and production process of deep seawater using NF system and their individual ingredients analysis results

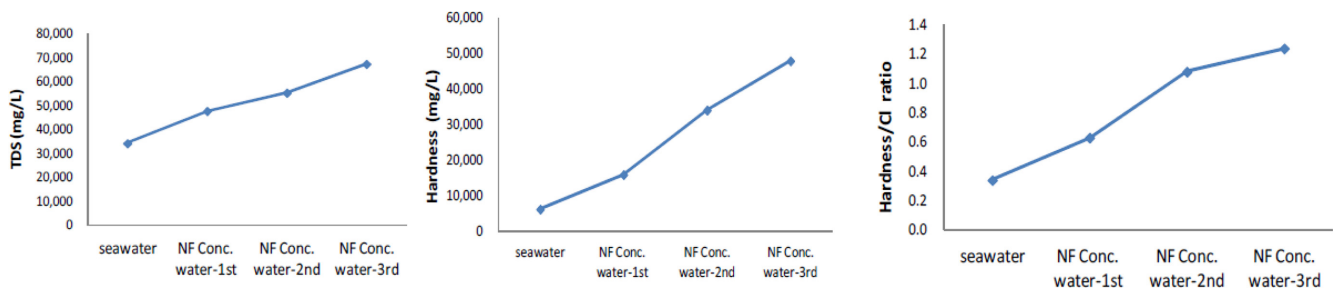
Items	seawater (mg/L)	NF water-1st		NF water-2nd		NF water-3rd	
		production water (mg/L)	Concentration water-1st (mg/L)	Feed water (concentration water-1st) (mg/L)	Concentration water-2nd (mg/L)	Feed water (concentration water-2nd) (mg/L)	Concentration water-3rd (mg/L)
TDS	34,250	26,857	47,742	47,742	55,400	55,400	67,400
Hardness (CaCO <sub>3</sub> )	6,400	1,040	16,033	16,033	34,100	34,100	47,900
Cl-	18,789	14,623	25,422	25,422	31,551	31,551	38,641
Hardness/TDS	0.187	0.039	0.336	0.336	0.616	0.616	0.711
Hardness/Cl-	0.341	0.071	0.631	0.631	1.081	1.081	1.240
TDS/Cl-	1.823	1.837	1.878	1.878	1.756	1.756	1.744
Operation condition	NF: Toray SU610, pressure: 20 kgf/cm <sup>2</sup> (recovery : 62.7%)		NF: Toray SU610, pressure: 20 kgf/cm <sup>2</sup> × 2 (recovery : 31.2%)		NF: Toray SU610, pressure: 20 kgf/cm <sup>2</sup> × 2 (recovery : 18.8%)		
Process	seawater→NF→concentration water/production water		seawater→NF→1st concentration water→feed water→NF→2nd concentration water		seawater→NF→1st concentration water (feed water)→NF→2nd concentration water (Feed water)→NF→3rd concentration water		

과하는 과정 중에 총 용존물질 중 78%, 염소이온도 77.8%가 통과되었으나 마그네슘과 칼슘을 포함하는 경도 성분은 원수의 16%만이 NF 막을 통과하였다. 경도/TDS 비와 경도/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl 비에 비하여 각각 80%, 79%로 감소되었으나, TDS/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 TDS/Cl 비와 유사하였다. 따라서, 나노필터막(NF 막)은 해수 원수의 용존물질에서 대부분을 차지하는 나트륨이나 염소이온 중 22%만을 제거할 수 있으나, 마그네슘과 칼슘과 같은 2가 용존 이온으로 구성된 경도 성분은 84%를 제거할 수 있기 때문에 이 총 용존물질 또는 염소이온과 경도성분을 분리할 수 있었다.

3단 모듈의 나노필터막(NF membrane)을 통과하지 않은 미네랄 농축수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 47,742 mg/L, 경도가 16,033 mg/L, 염소이온 농도가 25,422 mg/L 이었다. 또한 경도/TDS 비는 0.336, 경도/Cl 비는 0.631, TDS/Cl 비는 1.878으로 측정되었다. 해양심층수 원수 중 총 용존물질 중 22%, 염소이온도 22.2%가 NF막을 통과되지 못하고 농축수에 잔류하는 반면, 마그네슘과 칼슘을 포함하는 경도 성분은 원수의 84%가 NF 막을 통과하지 못하고 농축수에 잔존하게 된다. 따라서, 3단 모듈의 나노필터 1차 농축수에서는 해양심층수 원수에 비하여 총 용존물질 농도와 염소이온 농도가 각각 39%, 35% 높았으나, 경도 농도는 원수에 비하여 250% 농축되었다. 나노필터 1차 농축수에서 경도/TDS 비와 경도/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl 비에 비하여 각각

80%, 85%로 농축되었으나, TDS/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 TDS/Cl 비와 유사하였다. 따라서, 나노필터막(NF 막)은 해수 원수의 용존물질에서 대부분을 차지하는 나트륨이나 염소이온 중 40%만을 농축할 수 있으나, 마그네슘과 칼슘과 같은 2가 용존 이온으로 구성된 경도 성분은 250% 농축할 수 있으며, 특히 염소와 나트륨과 같은 일가이온에 비하여 85%이상 농축할 수 있기 때문에, 해수 중 나트륨과 염소이온을 포함하는 일가 이온 성분과 칼슘과 마그네슘을 포함하는 이가 이온인 경도성분을 분리할 수 있었다.

해수를 3단 모듈의 나노필터막(NF membrane)으로 1차 농축하고 2차 3단 NF로 농축할 경우, 2차 NF 농축수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 55,400 mg/L, 경도가 34,100 mg/L, 염소이온 농도가 31,551 mg/L 이었다. 또한 경도/TDS 비는 0.616, 경도/Cl 비는 1.081, TDS/Cl 비는 1.756으로 측정되었다. 1차 NF 농축수에 비해 2차 NF 농축수에서 총 용존물질 농도(TDS)와 염소이온 농도가 각각 62%와 67% 증가한 반면, 경도농도는 2차에서 212% 증가하였다. 2차 NF 농축수의 경도/TDS 비와 경도/Cl 비는 1차 NF 농축수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl 비에 비하여 각각 200%와 171%로 증가한 반면, TDS/Cl 비는 해양심층수 원수와 1차 NF 농축수에서의 TDS/Cl 비와 유사하였다. 따라서, 나노필터막(NF 막)을 이용하여 반복적으로 해수를 농축하면 경도 성분 농도를 농축 차수별로 200% 이상 농축할 수 있었다. 또한 2차 NF 농축수에서 경도/TDS 비와 경도/Cl 비도 1차 농축수에 비하여 크게 증가시키는 것이 가능해서 총

**Fig. 4.** NF membrane separation performance.

**Table 7.** The operation condition and production process of deep seawater using ED system and their individual ingredients analysis results

Items	seawater	ED water	
	(mg/L)	hardnes conc. (mg/L)	salt conc (mg/L)
TDS	34,250	5,810	68,000
Hardness (CaCO <sub>3</sub> )	6,400	5,100	8,250
Cl-	18,789	3,687	41,565
Hardness/TDS	0.187	0.878	0.121
Hardness/Cl-	0.341	1.383	0.198
TDS/Cl-	1.823	1.576	1.636
Operation condition	ED: Electrolyte (0.1N NaNO <sub>3</sub> ), Conductivity (10 mS/cm)		
Process	salt concentration pot (seawater), hardnes concentration pot (seawater)→ED 20 mS/cm→ salt concentration pot (brine water), hardnes concentration pot (mineral concentrated water)		

용존물질과 염소이온으로부터 경도성분을 정교하게 분리할 수 있었다(Fig. 4).

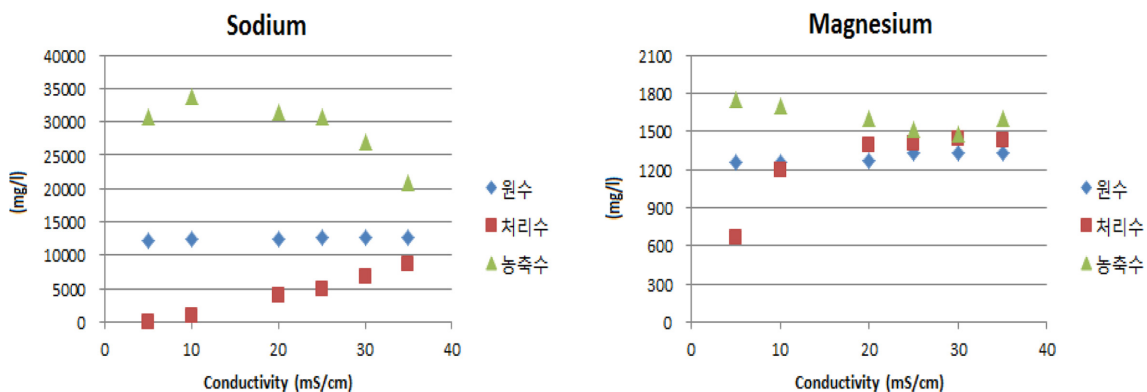
**3.2 전기투석막(ED)의 미네랄 분리 특성**

전기투석막(일본 아스톤사의 Micro Acilyzer O2)으로 해양심층수 원수를 처리한 미네랄농축수(경도성분 농축)와 염분농축수의 각각의 수질(총용존물질(TDS), 경도(Hardness), 염소농도)은 Table 4에 나타났다. 전기투석막(ED: Electrodialysis membrane) 시스템은 batch식 장치로서 전기투석조, 염분농축조, 경도성분농축조 및 전극액조로 구성되어 있다. ED시스템 공정은 0.1N NaNO<sub>3</sub>의 전해액을 사용하여, Conductivity 20 mS/cm 조건을 사용하여 염분 농축조와 경도농축조에 해양심층수 원수를 넣고 시험을 진행하였다. 20분 동안 ED 시스템을 가동하여 전도도 20 mS/cm로 도달하였을 때 경도농축조에 생산된 미네랄농축수의 수질은 총 용존물질(TDS) 농도가 5,810 mg/L, 경도가 5,100 mg/L, 염소이온 농도가 3,687 mg/L 이었다(Table 7). 또한 경도/TDS 비는 0.878, 경도/Cl 비는 1.383, TDS/Cl 비는 1.576으로 측정되었다. 해양심층수 원수가 전기투석막을 통과하는 과정 중에 총 용존물질 중 83%, 염소이온도 73%가 제거되었으나 마그네슘과 칼슘을 포함하는 경도 성분은 원수의 20%만이 ED 시스템의 경도농축조에서 제거되었다. 경도농축조 미네랄농축수의 TDS/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 TDS/Cl 비와 유사하였

으나, 경도/TDS 비와 경도/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl 비에 비하여 각각 7.7배, 7.1배로 증가하였다. 따라서, 전기투석막(ED 막) 시스템의 경도농축조에서 마그네슘과 칼슘과 같은 2가 용존 이온으로 구성된 경도성분을 총 용존물질 또는 염소이온에 비하여 700%까지 농축할 수 있었다.

반면 전도도 20 mS/cm로 도달하였을 때 염분농축조에 생산된 농축수의 수질은 총 용존물질 (TDS) 농도가 68,000 mg/L, 경도가 8,250 mg/L, 염소이온 농도가 41,565 mg/L 이었다. 또한 경도/TDS 비는 0.121, 경도/Cl 비는 0.193, TDS/Cl 비는 1.636으로 측정되었다. 해양심층수 원수가 전기투석막을 통과하는 과정 중에 염분농축조에는 원수에 비하여 총 용존물질이 2배, 염소이온도 2.2배가 농축되었으나 마그네슘과 칼슘을 포함하는 경도 성분은 원수에 비해 30%만이 ED 시스템의 염분농축조에 농축되었다. 염분농축조 미네랄농축수의 TDS/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 TDS/Cl 비와 유사하였으나, 경도/TDS 비와 경도/Cl 비는 해양심층수 원수에서의 경도/TDS 비, 경도/Cl 비에 비하여 각각 65%, 58%로 감소하였다. 따라서, 전기투석막(ED 막) 시스템의 염분농축조에서 총 용존물질과 염소이온과 같은 1가 용존 이온을 농축할 수 있었다.

해양심층수 중에 존재하는 1가 및 2가 이온을 분리하는 전기투석 공정의 경도/Cl 비와 경도/TDS비는 염분농축조에 주입하는 시료의 종류(RO 생산수, 해양심층수 원수), 경도농축조에 주입하는 시료의



**Fig. 5.** The separation characteristics of sodium (single charged ion) and magnesium (divalent charged ions) in Hardness concentrations tank (red square) and the salt concentration tank (green triangle) based on the electrical conductivity of the Electro-dialysis desalination process.



종류(3차 NF농축수) 및 전기전도도의 설정 값에 따라 변화한다.

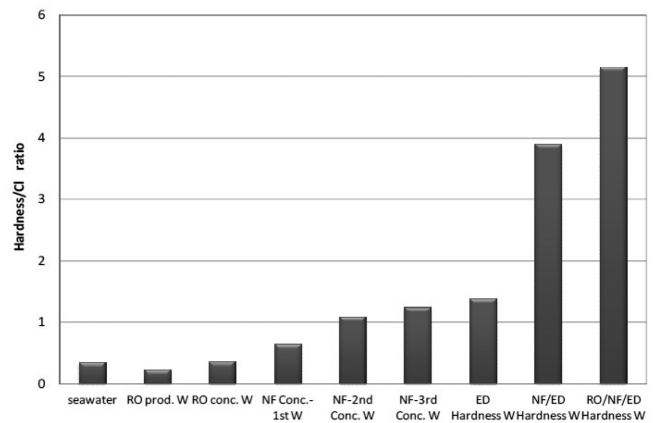
전기투석장치에서 전기전도도 값의 설정은 일가이온(나트륨, 칼슘)과 이가이온(마그네슘, 칼슘)의 분리가 일어나는 전기전도도를 설정 값으로 정하였다(Fig. 5) 전기전도도 40 mS/cm인 해양심층수 원수를 경도농축조와 염분농축조에 넣고 전해액을 사용하는 전기투석막을 이용하여 탈염과정을 거치면 Fig. 5와 같이 전기전도도에 따른 경도농축조(처리수)와 염분농축조(농축수)에서의 1가 이온인 나트륨과 2가 이온인 마그네슘의 농도 변화가 발생한다. 염분농축조(Fig. 5, 농축수(녹색세모))에서 일가이온인 나트륨 농도는 전기투석이 진행되면서 전기전도도가 35 mS/cm에서 20 mS/cm까지 감소함에 따라 급격하게 증가하다가 20 mS/cm 이하에서는 일정하였다. 전기투석장치의 탈염이 진행되면서 전기전도도가 감소함에 따라 경도농축조(Fig. 5, 처리수(빨간 네모))에서 나트륨의 농도는 지속적으로 감소하였다. 해양심층수(전기전도도 40 mS/cm)에서 나트륨의 농도는 약 11,000 mg/L 이지만, 탈염과정이 진행되어 전기전도도가 감소하면서, 염분농축조의 농축수(Fig. 5, 녹색세모)에서 나트륨의 농도는 급격하게 증가하여 전기전도도 20 mS/cm에서는 약 30,000 mg/L이 되며, 경도농축조(처리수, 빨간네모)에서는 지속적으로 나트륨이 탈염되어 전기전도도 20 mS/cm에서 약 5,000 mg/L로 감소하였다.

한편, 이가이온인 마그네슘 농도는 염분농축조(Fig. 5, 농축수(녹색세모))에서 전기투석이 진행되면서 전기전도도가 35 mS/cm에서 20 mS/cm까지 감소함에 따라 일정한 농도를 유지하다가, 20 mS/cm 이하에서 약간 증가하였다. 전기투석장치의 탈염이 진행되면서 전기전도도가 감소되고 경도농축조(Fig. 5, 처리수(빨간 네모))에서 마그네슘의 농도는 20 mS/cm 이하에서 급격히 감소하였다. 해양심층수(전기전도도 40mS/cm)에서 마그네슘의 농도는 약 1,500 mg/L 이지만, 탈염과정이 진행되어 전기전도도가 20 mS/cm로 감소하면서, 염분농축조의 농축수(Fig. 5, 녹색세모)에서 마그네슘의 농도는 일정하게 유지되다가 전기전도도 20 mS/cm 이하에서는 약 18,000 mg/L까지 증가하였다. 경도농축조(Fig. 5, 처리수, 빨간네모)에서 마그네슘의 농도는 전기전도도 20 mS/cm 까지 일정한 농도를 유지하다가, 전기전도도 20 mS/cm 이하에서 급격하게 감소하여 전기전도도 5 mS/cm에서 약 600 mg/L 까지 감소하였다.

전기투석이 진행되면서 경도농축조(Fig. 5, 처리수, 빨간네모)에서 일가이온(나트륨, 칼슘)은 전기전도도가 떨어짐에 따라 지속적으로 감소하는 반면에, 이가이온(마그네슘, 칼슘)은 전기전도도 20 mS/cm로 떨어질 때까지 일정한 농도를 유지하였다. 그러나 전기전도도가 20 mS/cm 이하가 되면 경도농축조의 처리수에서 이가이온(마그네슘)의 농도가 급격하게 감소하게 된다. 따라서 일가이온과 이가이온을 분리하기 위해서는 전기전도도를 20 mS/cm로 설정하는 것이 경제적으로 유리한 것으로 판정되었다.

### 3.3 NF 3차 농축수 수질 특성과 RO-NF-ED 연계공정 시스템

담수화 막 종류별로 일가이온과 이가이온의 분리 정도를 판단할 수 있는 인자로 경도/Cl 비를 결정하였다. 이가이온(마그네슘, 칼슘)



**Fig. 6.** Hardness/Cl ratios according to membrane separation processes (RO prod.W: RO production water, RO Conc. W: RO concentration water, NF Conc. 1st W: NF concentration water-1st, NF 2<sup>nd</sup> Conc. W: NF concentration water\_2nd, NF 3<sup>rd</sup> Conc. W: NF concentration water\_3rd, ED Hardness W: ED Hardness concentration water, NF/ED Hardness W.: NF/ED Hardness water, RO/NF/ED Hardness W: RO/NF/ED process Hardness pot Water).

을 대표하는 경도(Hardness) 성분과 해수(해양심층수) 성분 중 일가원소의 대표인 염소의 비율인 경도/Cl 비는 그 값이 클수록 일가이온과 이가이온의 분리가 많이 된 것을 나타낸다. 담수화 막 종류별 농축수에서 경도/Cl 비율 결과를 살펴보면, 원수 < RO < NF 1차 < NF 2차 < ED 순으로 경도/Cl 비가 높아지는 것을 알 수 있었다(Fig. 6). 원수에서의 경도/Cl 비는 0.341, RO 농축수에서 경도/Cl 비는 0.353으로 비슷하였지만, 1차 NF 농축수는 경도/Cl 비가 0.631, 2차 NF 농축수의 경도/Cl 비는 1.240으로 2배 이상 증가하였다. 또한 전기투석막을 이용한 경도농축조의 농축수에서 경도/Cl 비는 1.383으로 나타났다. 즉 마그네슘과 칼슘 같은 용존 경도성분들과 염소이온, 나트륨 이온 같은 일가 용존이온의 분리가 역삼투막을 이용한 농축수에서 가장 낮고, NF 1차 농축수, NF 2차 농축수 그리고 ED 경도농축수로 갈수록 많이 일어난다는 것을 알 수 있다(Fig. 6).

담수화 막 종류별로 일가이온과 이가이온의 분리 정도를 판단할 수 있는 인자로 경도/TDS 비도 실험하여 분석하였다. 담수화 막 종류별 농축수에서 경도/TDS 비 결과를 살펴보면, 원수 < RO < NF 1차 < NF 2차 < ED 순으로 경도/TDS 비가 높아지는 것을 알 수 있었다. 원수에서의 경도/TDS 비는 0.187, RO 농축수에서 경도/TDS 비는 0.186으로 비슷하였지만, 1차 NF 농축수는 경도/TDS 비가 0.336, 2차 NF 농축수의 경도/TDS 비는 0.711으로 2배 이상 증가하였다. 또한 전기투석막을 이용한 경도농축조의 농축수에서 경도/TDS 비는 0.878으로 나타났다. 즉 마그네슘과 칼슘 같은 용

**Table 8.** TDS, Hardness and Hardness/Cl ratio of 3<sup>rd</sup> NF concentration water

Item	Water quality of 3 <sup>rd</sup> NF concentration water (mg/L)	
	TDS	67,400
water quality	hardness	47,900
	hardness/Cl	1.24

존 경도성분들이 총 용존성분과의 분리가 역삼투막을 이용한 농축수에서 거의 일어나지 않는 반면에, NF 1차 농축수, NF 2차 농축수 그리고 ED 경도농축수로 갈수록 경도성분과 총 용존성분과의 분리가 많이 일어난다는 것을 알 수 있다(Table 5~Table 8). 이러한 결과를 바탕으로 경도성분을 많이 포함한 미네랄 함량을 높은 고경도수 제조를 위한 추가적인 RO-NF-ED 연계 제조공정을 개발 할 수 있었다. 3차NF 농축수의 TDS, 경도의 농도와 경도/CI 비는 Table 8과 같다.

### 3.4 나노여과막(NF), 역삼투막(RO), 전기투석막(ED)의 연계공정에서 미네랄 분리 특성

Table 9에는 RO/NF/ED 연계공정과 NF/ED 연계 공정을 통하여 전기투석 과정을 거친 경도농축조와 염분농축조의 수질자료를 보여 주고 있다. RO/NF/ED 연계공정에서 전기투석전에 경도농축조에는 3차 NF농축수를 충전하고 염분농축조에는 RO 생산수를 충전하고 전기투석을 진행하면 후에 염분농축조에는 함수가 생산되며 경도농축조에는 경도성분이 농축된 미네랄농축수가 생산되었다. 구체적인 전기투석 후의 경도농축조에서 생성된 미네랄농축수의 수질은 총 용존물질(TDS)의 농도가 8,130 mg/L, 경도가 12,600 mg/L 이고 염소이온 농도가 2,446 mg/L으로 원수에 비하여 경도성분은 2배 이상 농축된 반면에 염소이온은 원수에 비하여 7.7배 감소하였다. 따라서 경도농축조에서 전기투석 후 경도성분이 농축되어 증가한 반면 염소이온은 감소하여 경도/CI 비는 원수의 0.341 비하여 경도농축수에서 경도/CI 비는 5.151으로 원수에 비하여 15.1 배로 증가하였다. RO/NF/ED 연계공정을 통하여 생산된 미네랄농축수를 역삼투막을 이용한 2차 RO 생산수로(TDS 3 mg/L, 경도 1 mg/L 이하, CI 2.3 mg/L) 10배 희석할 경우 경도가 1,260 mg/L 이면서 염소이온의 농도를 먹는해양심층수 수질기준 250 mg/L 이하로 맞추는 고경도수 제조가 가능하였다.

NF/ED 연계공정에서 전기투석 전에 경도농축조에 3차 NF농축수를 넣고 염분농축조에는 해양심층수 원수를 넣고 전기투석을 진행하였다. 경도농축조에서 생성된 미네랄농축수의 수질은 총 용존물질

(TDS)의 농도가 8,230 mg/L, 경도가 12,417 mg/L 이고 염소이온 농도가 3,191 mg/L으로 원수에 비하여 경도성분은 2배 농축된 반면에 염소이온은 원수에 비하여 5.8배 감소하였다. 따라서 경도농축조에서 전기투석 후 경도성분이 농축되어 증가한 반면 염소이온은 감소하여 경도/CI 비는 원수의 0.341 비하여 경도농축수에서 경도/CI 비는 3.891으로 원수에 비하여 11.4 배로 증가하였다.

원수에서 경도/CI- 비율은 0.341 이며 역삼투(RO) 농축수에서도 0.35로 원수와 비슷한 비율을 보여, RO막에서는 경도성분(이가이온)과 일가이온(염소, 나트륨)의 분리는 일어나지 않았다. 그러나, 나노여과 공정(NF)에서는 1차 NF 농축수에서는 0.631, 2차 NF농축수에서는 0.871, 3차 NF농축수에서는 1.250으로 NF 여과막을 이용하여 해양심층수 원수를 농축할수록 경도 성분은 농축되었다. 또한 전기투석막(ED)을 이용하여 해양심층수 원수에서 경도성분을 농축하고 염소이온을 제거하여 경도/CI 비가 1.383 로 증가시킬 수 있었다 (Fig. 6).

한편, RO막, 나노여과막, 전기투석막을 연동하는 공정으로 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분을 증가시키고 나트륨과 염소이온과 같은 일가이온(염분성분)을 제거 분리하여 경도/CI 비를 높였다. NF/ED와 RO/NF/ED 연계공정에서 생산한 경도농축수의 경도/CI 비는 각각 3.891와 5.151으로 NF막 또는 ED 막 등을 단독으로 사용하여 생산한 해양심층수 농축수에서의 경도/CI 비에 비하여 3배에서 5배 높게 나타났다.

### 3.5 NF-RO-ED 연계공정 시스템과 기존 시스템의 성능 비교

기존 RO 탈염-증발/농축-희석식 고경도수 제조 공정은 RO막으로 탈염 후 농축수와 탈염수 생산하고, RO 농축수를 가열 증발하여 염분 밀도를 증가시킴에 따라 칼슘, 나트륨, 마그네슘의 결정 생성되는 순서에 따라 염을 분리하며, 칼슘 및 마그네슘 결정물을 RO 탈염수에 희석하여 미네랄 함량 조절하는 공정이다. 이 공정의 장점은 기존 설치된 장비의 활용이 가능하며, 단순한 공정이면서 부산물로 소금 생산 가능하고, 제조 공정 시스템이 확립되어 시스템의 안전성이 있다. 이 공정의 단점으로는 가열/증발/농축 과정 중 많은 에너지 소모

Table 9. The linkage process of RO/NF/ED and NF/ED, and their composition analysis results

Items	seawater (mg/L)	RO/NF/ED process				NF/ED process			
		before operation ED		after operation ED		before operation ED		after operation ED	
		hardness conc. pot (mg/L)	salt conc. pot (mg/L)	hardness conc. pot (mg/L)	salt conc. pot (mg/L)	hardness conc. pot (mg/L)	salt conc. pot (mg/L)	hardness conc. pot (mg/L)	salt conc. pot (mg/L)
TDS	34,250	67,400	304	8,130	57,800	67,400	30,200	8,230	69,200
Hardness (CaCO <sub>3</sub> )	6,400	47,900	32	12,600	34,000	47,900	6,400	12,417	33,467
CI-	18,789	38,641	211	2,446	41,228	38,641	17,725	3,191	32,543
Hardness/TDS	0.187	0.711	0.105	1.550	0.588	0.711	0.212	1.509	0.484
경도/CI-	0.341	1.240	0.152	5.151	0.825	1.240	0.361	3.891	1.028
TDS/CI-	1.823	1.744	1.441	3.324	1.402	1.744	1.704	2.579	2.126
Operation condition	ED: Electrolyte (0.5N NaNO <sub>3</sub> ), Conductivity (20 mS/cm)				ED: Electrolyte (0.5N NaNO <sub>3</sub> ), Conductivity (20 mS/cm)				
Process	salt conc. pot (RO production water), Hardness conc. pot (NF 3rd conc. Water)→ED 20 mS/cm→salt conc. pot (brine), Hardness conc. pot (mineral conc. water)				salt conc. pot (seawater), Hardness conc. pot (3rd NF conc. Water)→ED 20 mS/cm→salt conc. pot (brine), Hardness conc. pot (mineral conc. water)				

**Table 10.** The comparison of existing manufacturing processes (RO-Evaporation-dilution) and new manufacturing process (RO/NF/ED)

Item	Existing manufacturing processes (RO-Evaporation-dilution)	New manufacturing process (RO/NF/ED)
Energy consuming in manufacture process (per 1 m <sup>3</sup> )	RO process=6.24 kw × 4 h = 24.96 kwh Heating/evaporation/concentration process = 7.15 kw × 504 h = 3,604 kwh total energy consuming = 3,629 kwh	RO process = 6.24 kw × 4 h = 24.96 kwh NF process = 3.0 kw × 8 h = 24 kwh ED process = 24 kw × 10 h = 240 total energy consuming = 288 kwh
Mineral separation availability (per hardness 1000)	1. Removal availability of Drinking Water Quality Criteria (Chloride, sulfate, boron) : Impossibility 2. Whether Meets drinking water quality standards for high hardness water (1000) : unsatisfy 3. The highest hardness value of manufacturable water satisfying drinking water standards : 400 mg/L	1. Removal availability of Drinking Water Quality Criteria (Chloride, sulfate, boron) : possible 2. Whether Meets drinking water quality standards for high hardness water (1000) : satisfy 3. The highest hardness value of manufacturable water satis- fying drinking water standards : 1,200 mg/L

(약 640,000 kcal/톤)되며, 한 Batch 당 소요되는 제조공정 상 시간이 많이 소요(720 시간)되며, 미네랄 분리 추출 과정 중 일부 먹는물 수질 기준 항목(염소, 황산이온, 보론 등) 분리 제거 불가능하여 경도 300 이상의 고경도 수 제조 불가능하며, 미네랄 분리 추출 과정과 blending 과정을 별도의 공정으로 진행하여 위생상의 문제가 발생할 가능성 있고, 칼슘과 마그네슘과 같은 미네랄 분리 효율이 높지 않고 안정적이지 않은 단점이 있다(Table 10).

신 제조 공정인 NF-RO-ED 연계공정은 RO막을 이용하여 농축수와 탈염수 생산해서, RO 농축수를 NF 막을 이용하여 미네랄(경도) 성분을 농축하고 염소성분을 감소시킨 고경도 수 제조하고, NF 농축수를 ED 막을 이용하여 경도성분을 농축하면서 염소, 황산이온과 보론을 제거/분리하여 미네랄농축수를 제조하고 이를 탈염수로 희석하여 먹는해양심층수 수질기준을 만족하는 고경도 수 제조하는 공정이다. 이 공정의 장점은 1. RO-NF-ED 막만을 가지고 폐쇄 시스템내에서 미네랄 분리 추출 과정을 수행하기 때문에 고경도 제조 시에 위생상의 문제가 발생할 가능성 없고, 2. 미네랄 분리 추출 과정 중 먹는물 수질기준 항목(염소, 황산이온, 보론 등)을 분리 제거하는 것이 가능하여 경도 1,000 이상의 고경도 수 제조 가능하며, 3. 단 시간내에 고경도 수 대량 제조 가능하고, 4. 시스템의 안정적 보수 유지 가능하면서, 5. RO-NF-ED 막만을 가지고 고경도수를 제조하기 때문에 에너지를 저감할 수 있다.

#### 4. 결 론

기존의 고경도수 제조 방법은 해수에 열을 가해 증발시켜 경도성분을 농축하고 이를 다시 역삼투막을 이용한 탈염수로 희석하여 먹는 해양심층수를 제조하였다. 그러나 이러한 공정은 경도성분을 추출하는 과정 중에 먹는물 수질기준 항목인 염소이온과 황산이온 등이 경도성분과 함께 농축되기 때문에 먹는해양심층수의 경도가 높아짐에 따라 황산이온과 염소이온의 농도도 같이 높아져 경도 500 이상의 먹는해양심층수 제조가 불가능하였다. 또한 증발법을 이용한 고경도수 제조 공정은 해수를 농축하는 과정 중에 해수를 증발하기 위해서는 에너지가 대량을 소모되는 시스템으로 에너지 효율이 낮았다.

본 연구는 해수(해양심층수 원수 또는 농축수) 담수화 과정 중 황

산이온과 염화나트륨은 제거하고 유용미네랄인 마그네슘, 칼슘은 잔존 시키는 미네랄 수질 조정 기술로 기존 담수화방법(증발법, 역삼투법(RO) 등)의 문제점을 극복하는 방법으로, 더욱 상세하게는 해수(해양심층수) 담수화 과정에서의 전기투석법, 나노여과법(NF)과 RO시스템의 복합적인 방법을 사용하여 선택적인 미네랄을 조정하는 단계, 전기투석막(ED)과 나노여과막(NF)을 사용하여 특정 물질을 제거 하는 단계, 해수 담수화 과정 중 최적의 수질조정을 위한 공정 연계 시스템 개발에 관한 것이다.

결론적으로 역삼투막은 해수(해양심층수) 원수에서 용존물질과 담수를 분리할 수 있으며, 2차에 걸쳐 역삼투막을 통과한 탈염수는 용존성분의 99.9% 이상 제거되며, 경도 1이하, 염소이온의 농도 2.3 mg/L 로 용존물질이 완전히 제거된 담수를 제조할 수 있었다. 나노여과막(NF 막)의 pore size는 10<sup>-9</sup> m로 마그네슘과 칼슘은 50% 정도 통과시키지 않으면서, 염소이온과 나트륨 같은 일가이온은 95% 이상 제거된다. 나노여과막은 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분과 나트륨과 염소이온과 같은 염분성분을 분리 농축할 수 있지만, 완벽하게 분리하지는 못한다. 전기투석막(ED)은 전기도도에 따라 경도성분의 이가이온과 염분성분인 일가이온이 분리된다. 전기전도도 20 mS/cm 이상에서 경도성분(마그네슘이온, 칼슘 이온 등)은 제거되지 않는 상태인 반면, 염분성분(나트륨이온, 염소이온 등)은 지속적으로 제거되었다.

따라서, 나노여과막을 이용하여 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분을 농축하고, 전기투석막을 이용하여 경도농축수에서 염분성분을 분리하여 경도농도 12,600 mg/L, 염소이온 농도 2,446 mg/L의 염분성분이 배제된 고경도 농축수를 제조할 수 있었다. 이러한 고경도수를 역삼투막을 이용하여 용존물질이 모두 제거된 2차 RO 생산수로 10배 희석하면 염소이온 농도 244 mg/L 로 먹는물 수질기준에 적합하면서 경도농도 1,200 mg/L 인 고경도 수 제조도 가능하였다.

RO/NF/ED 또는 NF/ED 연계공정은 해수의 증발 없이 역삼투막, 나노여과 막과 전기투석 막만을 이용하여 염소이온과 나트륨, 칼슘, 황산이온과 같은 염분성분을 제거하면서 마그네슘과 칼슘과 같은 경도성분은 농축할 수 있어서 먹는물 수질기준에 적합한 고경도수 제조가 가능하였으며, 이 과정 중 소모되는 에너지를 줄일 수 있었다.

해수(해양심층수)의 담수화 과정에서 널리 쓰이는 역삼투법(RO)의

문제점을 극복할 수 있는 공정연계 시스템으로, 추가적으로 처리 공정을 도입하지 않고, 해양심층수 처리수를 효율적으로 생산하는 것이 가능하였다.

## 후 기

본 연구는 해양수산부의 지원으로 수행된 ‘해양 심층수 산업지원 기술’ 과제 연구결과 중 일부이며 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Open University, 1989, Ocean chemistry and deep-sea sediments, Pergamon press, p.18-20.
- [2] Land Transport and Maritime R&D Report, 2010, “The multi-purpose development of deep ocean water of the East Sea” final report.
- [3] Young Ho Kim, M.D., Sun Gun Lee, M.D., Shin Hye Kim, M.D., Yoon Ju Song, Ph.D., Ju Young Chung, M.D., Ph.D. and Mi Jung Park, M.D., Ph.D, 2011, Nutritional Status of Korean Toddlers: From the Korean National Health and Nutrition Examination Survey 2007~2009, Korean J Pediatr Gastroenterol Nutr. 2011 Jun; 14(2): 161-170.
- [4] Korean Nutrition Society, 2000, Recommended dietary allowances for Koreans, 7th Ed, ISBN-10 : 8987370011.
- [5] Food and Nutrition Board. Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D, and fluoride. Washington, DC: National Academy Press, 1997.
- [6] Lee, S.-W., Moon, D.-S., Kim, C.-H., Kim, H.-J., 2010, Application and Development Strategy of Desalination System Using Deep Seawater, J. Kor. Soc. Mar. Eng., Vol. 34, No. 6. 773-779.
- [7] Kim, C. H., 2000, Reverse osmosis desalination, Academy Publish, pp301.
- [8] Moon, D.S., Jung, D.H., Kim, H.J. and Shin, P.G., 2005, Efficiency estimation for desalination system of seawater using reverse osmosis membrane, J. KOSMEE, Vol. 8, No. 2, 60-66.
- [9] Kim, C.H., 2006, Desalination using deep ocean water, Korea water resources corp.
- [10] Hong, Y.G., Song, K.H. and Moon, D.S., 2006, Desalination performance of deep ocean water using new mode reverse osmosis composite membrane, Korean fiber society, Vol. 43, No. 6, 291-297.
- [11] Lenore S. C, Arnold E. G, Andrew D.E, 1998, Standard methods for the Examination of water and wastewater, 20th Ed., APHA, AWWA, WEF, Part2000, p.36-37.

---

2013년 8월 23일 원고접수

2013년 10월 21일 심사수정일자

2013년 11월 18일 게재확정일자