

역삼투법 해수담수화시설의 원수 및 생산수의 수질 특성

○ 김충환²⁾

1. 서론

해수담수화는 지구상에 무한정 존재하는 해수를 갈수의 영향 없이 담수화하여 물 부족에 대처할 수 있는 방법이기 때문에 절대적인 담수자원이 부족한 지역에서는 유일한 대안으로서 그 필요성이 대두되고 있다.

세계적으로 해수담수화는 1960년대부터 인구의 증가, 생활수준의 향상, 기상이변 등으로 인하여 물부족지역이 확대됨으로서 해수담수화에 대한 수요가 증대되어 설치의 예도 급증하고 있는 실정이다. 아울러 우리 나라에서 해수담수화는 가뭄과 더불어 지형여건상 수자원 확보의 어려움 때문에 만성적인 용수 부족현상을 나타내고 있는 일부 도서지역에 항구적인 용수공급 방안의 하나로 해수의 담수화 시설의 도입이 증가하고 있는 실정으로서 2001년까지 26개 도서지역에 설치할 예정으로 있다. 따라서 장래 물 부족이 예상되는 지역이나 담수자원의 절대량이 부족한 지역에서 기존의 담수수자원을 보조할 수 있는 수자원으로서 뿐만 아니라 유일한 담수자원의 확보방안이 될 수 있는 역삼투법 해수담수화시설의 원수 인 해수와 생산수의 수질특성에 대하여 먹는물 수질기준의 적합성 및 장래에 규제가 예상는 미량물질에 대한 제거특성에 대하여 고찰하였다.

2. 해수의 특성

해수는 96.5%가 순수한 물이고 그 외에 <표 1>에 나타낸 것과 같이 약 30종류의 주요 원소로 구성되어 있으므로 표준해수의 경우는 용존고형물(TDS)의 량이 약 35,000mg/ℓ이다. 주요 성분의 양은 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 순으로 존재하며, 이는 담수의 SO_4^{2-} , SiO_2 , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 존재 순서와 차이가 있다. 해수중의 주요 이온인 염소이온과 일정한 비율로 존재하는 것을 알 수 있으며, Na^+ 의 경우 Cl^- 이온에 대한 중량비는 0.5526이고, 당량비는 0.85이다. <표 2>은 구체적으로 염소이온의 농도 19 %일 때 해수 1 kg중에 포함된 이온의 존재량과 백분율을 나타낸 것이다. 주요이온 Cl^- 와 Na^+ 가 86%로서 대부분을 차지하고 있으며, 그 외에 SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Br^- 등이 차지하고 있다. 이와 같이 해수중에 포함된 염류는 주로 $NaCl$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCO_3$, $MgBr_2$ 로서 대부분 이온형태로 존재하고 있다.

2) 한국수자원공사 수자원연구소 선임연구원

<표 1> 해수의 화학적 조성 및 농도 (mg/kg)

Chloride (Cl)	18,980	Lead (Pb)	0.004~0.005
Sodium (Na)	10,560	Selenium (Se)	0.004
Sulfate (SO ₄)	2,560	Arsenic (As)	0.003~0.024
Magnesium (Mg)	1,272	Copper (Cu)	0.001~0.09
Calcium (Ca)	400	Tin (Sn)	0.003
Potassium (K)	380	Iron (Fe)	0.002~0.02
Bicarbonate (HCO ₃)	142	Cesium (Cs)	0.002
Bromide (Br)	65	Manganese (Mn)	0.001~0.01
Strontium (Sr)	13	Phosphorous (P)	0.001~0.10
Boron (B)	4.6	Thorium (Th)	≤0.0005
Fluoride (F)	1.4	Mercury (Hg)	0.0003
Rubidium (Rb)	0.2	Uranium (U)	0.00015~0.0016
Aluminum (Al)	0.16~1.9	Cobalt (Co)	0.0001
Lithium (Li)	0.1	Nickel (Ni)	0.0001~0.0005
Barium (Ba)	0.05	Radium (Ra)	8×10 ⁻¹¹
Iodide (I)	0.05	Beryllium (Be)	-
Silicate (SiO ₂)	0.04~8.6	Cadmium (Cd)	-
Nitrogen (N)	0.03~0.9	Chromium (Cr)	-
Zinc (Zn)	0.005~0.014	Titanium (Ti)	Trace

<표 2> 해수 1kg중에 포함된 이온의 존재량 및 비율 (염소이온농도 19%)

Cl ⁻	18.980 (55.04%)	Na ⁺	10,556 (30.61%)
SO ₄ ²⁻	2,649 (7.68%)	Mg ²⁺	1,272 (3.69%)
HCO ₃ ⁻	140 (0.41%)	Ca ²⁺	400 (1.16%)
Br ⁻	65 (0.19%)	K ⁺	380 (1.10%)
F ⁻	1 -	Sr ²⁺	7 (0.02%)
H ₃ BO ₃	26 (0.07%)		
	21,861 (63.39%)		12,615 (36.58%)
합계 34,476mg/kg (99.97%)			

한국수자원공사 수자원연구소에서는 1996년 여름시기의 8월과 가을시기의 11월 및 1997년 겨울시기의 1월과 봄시기의 5월 등 4회에 걸쳐 우리나라 연안해역의 대표지점인 서해의 인천, 목포, 남해의 고흥, 남해, 진해, 동해의 포항, 강릉지점 내만 해수의 성분분석을 실시하였다. 분석항목은 용존산소 외에 21개 항목이었고, 이러한 항목중에서 염도, 염소이온, 총용존고형물 (TDS) 등은 역삼투압의 크기를 결정할 수 있다. 칼슘, 마그네슘, 실리카, 망간, 철, 바륨, 스트론튬 및 알칼리도, 황산이온은 스케일의 구성성분이며, 탁도, 부유물질은 역삼투법 해수담수화 시설의 전처리 공정을 결정하는 데 고려하여야 할 항목이다.

우리나라 연안해역의 대표지점을 선정하여 4회에 걸쳐 해수의 성분 특성을 분석한 결과중 여름철과 겨울철의 주요 수질은 각각<표 3> 및 <표 4>와 같다. 염도 (Salinity)는 28.1~34.6 ‰로서 황해 40 ‰, 지중해 38 ‰, 표준해수 34.7 ‰보다 낮은 수치를 나타내었으나 흑해 18 ‰ 보다는 높았다. 철 및 망간은 각각 0.01~0.4 mg/l, 0.00~0.40 mg/l의 범위로서 표준해수보다 높게 나타났고, 칼슘 및 마그네슘은 각각 334~454 mg/l, 1,061~1,469 mg/l로서 표준해수보다 대체로 낮은 수치를 나타내었다.

3. 생산수의 수질 특성

해수담수화 시설의 생산수는 목표로 하는 수질기준에 적합하여야 하며, 특히 먹는물 생산용 역삼투법 해수담수화 시설의 생산수는 먹는물의 수질기준에 적합하여야 한다. 해수에는 75종 이상의 원소가 포함되어 있으며, 주성분은 Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Br^- , Sr^{2+} , SO_4^{2-} 등이다. 이러한 성분은 역삼투막에 의해 99%이상 제거되어 제거율이 상당히 높으며, 또한 유기물 및 세균도 충분히 제거된다. 일반적으로 해수담수화용 역삼투막 생산수의 수질은 우리나라의 먹는물 수질기준 45개 항목을 만족하게 되며 역삼투막을 통과한 직후의 생산수는 경도성분이 10 mg/l 이하, pH 6.5정도이며, 또한 잔류염소가 없는 특징을 가지고 있다.

<표 3> 여름철 우리나라 연안해역의 해수성분(채수시기: 1996. 8)

분석항목	단위	인천	목포	고흥	남해	진해	포항	강릉
용존산소	mg/l	6.0	7.7	7.9	8.1	7.4	7.3	7.7
수온	°C	26.3	26.4	26.3	28.1	27.4	27.0	28.1
pH	-	8.1	8.0	7.8	8.1	7.8	7.9	7.9
염도	%	28.6	31.3	32.2	32.6	31.4	32.2	33.1
염소이온	mg/l	15,890	17,340	17,840	18,000	17,390	17,830	18,330
탁도	NTU	4.88	1.17	1.51	1.83	1.36	2.25	0.98
Calcium	mg/l	334	364	375	378	365	374	385
Magnesium	mg/l	1,081	1,179	1,213	1,224	1,183	1,212	1,246
Silica	mg/l	0.59	0.86	0.61	0.42	0.22	0.19	0.31
Barium	mg/l	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Iron	mg/l	0.41	0.12	0.13	0.10	0.11	0.21	0.17
Manganese	mg/l	0.22	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02
Strontium	mg/l	5.8	7.0	7.7	7.4	7.2	7.6	7.1
Boron	mg/l	3.5	4.0	4.3	4.2	4.1	4.3	3.9

<표 4> 겨울철 우리나라 연안해역의 해수성분 (채수시기: 1997. 1)

분석항목	단위	인천	목포	고흥	남해	진해	포항	강릉	충도
용존산소	mg/l	6.8	8.4	7.8	9.1	7.3	9.6	10.1	8.2
수온	°C	0.1	5.4	0.9	5.8	5.5	10.6	6.9	8.5
pH	-	7.3	7.6	7.5	7.8	7.3	7.9	7.7	7.8
염도	%	30.7	32.0	33.1	32.8	33.1	34.6	34.1	33.1
염소이온	mg/l	17,000	17,720	18,650	18,170	18,110	19,160	18,890	18,690
탁도	NTU	31.13	0.88	0.78	1.77	1.44	1.16	0.04	2.26
Calcium	mg/l	357	372	385	382	385	403	397	385
Magnesium	mg/l	1,157	1,206	1,247	1,236	1,247	1,304	1,285	1,247
Silica	mg/l	0.87	0.44	0.17	0.03	0.38	0.49	0.48	0.71
Barium	mg/l	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01
Iron	mg/l	0.18	0.03	0.03	0.06	0.02	0.03	0.04	0.02
Manganese	mg/l	0.40	0.03	0.05	0.04	0.01	0.03	0.05	0.01
Strontium	mg/l	5.7	6.4	5.9	5.7	6.5	6.7	6.1	6.6
Boron	mg/l	3.4	2.9	3.2	3.1	3.0	3.5	3.2	3.3

따라서 후처리공정으로서 Ca(OH)_2 주입이나 미네랄탑의 통과 및 지표수와 혼합하여 pH 및 경도 성분을 조정하거나, 염소를 주입하여 위생적으로 안전성을 확보하여야 한다.

해수중의 트리할로메탄전구물질(THMFP)과 약 65 mg/ℓ 정도 포함된 브롬이온(Br^-)은 염소와 반응하여 THMBr (CHBr_3) 및 HOBr이 된다. 역삼투막에 공급되기 전에 HOBr은 SBS에 의해 Br^- 이온으로 환원되지만 THMBr은 그대로 존재한다. 여기서 Br^- 와 THMBr의 역삼투막에 의한 제거율은 염분과 같은 정도의 제거율을 가지는 것으로 추측되기 때문에 생산수중에 Br^- 이온은 0.4 mg/ℓ, THMBr은 5 μg/ℓ 정도 존재하는 것으로 추측된다. 이러한 농도는 먹는물의 수질기준인 THMs 0.1 mg/ℓ에는 적합하나, 지표수와 혼합할 경우에는 THMs농도의 증가에 약간의 영향을 미칠 것으로 우려되므로 평가를 할 필요가 있다. 특히 THMs의 제거성능은 폴리아미드재질의 해수담수화용 역삼투막에서 약 80~90 %이나 셀룰로오스 아세테이트 재질의 막에서는 생산수의 THMs이 막을 통과하기 이전의 막공급수 THMs보다 1.2~1.5배정도 높게 나타났다. 이러한 현상은 셀룰로오스 아세테이트막에서 THMs이 막과 친화성이 강하여 물보다 막의 투과성이 더 크기 때문이며, 폴리아미드재질의 막은 THMs과 막과 친화성이 약하기 때문인 것으로 조사되었다. 특히 생산수의 수질은 육수계의 담수수질과 경도, 증발잔류물 및 염소소독부산물 등과 2000년 4월 현재에 수질기준에는 포함되어 있지 않지만 규제가 예정되어 있는 붕소 등이 서로 다른 특징을 가지고 있으며 주요내용은 다음과 같다.

(경도(Hardness))

경도는 수중의 칼슘 이온 및 마그네슘 이온의 양을 이것에 대응하는 탄산칼슘 (CaCO_3)의 mg/ℓ로 환산하여 나타낸 것이다. 경도는 물의 맛에 영향을 미치는 것으로 경도가 높으면 입에 맛이 남게되고 경도가 낮으면 단백한 맛을 띠게 된다. 일본에서 맛있는물의 조건에서는 10~100 mg/ℓ 정도 필요한 것으로 제시하고 있으며, 또한 칼슘과 마그네슘의 균형도 중요하여 칼슘에 비교하여 마그네슘이 많은 물이 쓴맛을 내는 것으로 알려져 있다.

해수에는 칼슘 이온 및 마그네슘 이온이 각각 350 mg/ℓ, 1,200 mg/ℓ 정도 존재하여 경도는 약 6,000 mg/ℓ (CaCO_3)이며, 역삼투법 해수담수화 생산수는 수십 ppm이하의 경도를 유지하는 것으로 알려져 있다. 따라서 경도성분을 보충하기 위하여 Ca(OH)_2 를 주입하거나 육수계의 담수화 혼합하여 맛을 내기도 한다.

(증발잔류물)

증발잔류물은 수중에 부유하거나 용해되어 있는 물질을 증발건조시켜 남은물질의 총량을 mg/ℓ로 나타낸 것이다. 수도수에서 주로 증발잔류물의 성분은 칼슘, 마그네슘, 실리카, 나트륨, 칼륨 등의 염류와 유기물이다. 그러나 역삼투법 해수담수화 생산수에는 주로 나트륨, 염소이온 등이 많이 존재하며 역삼투장치의 효율을 나타내는 기준으로 사용하고 있다. 일반적으로 역삼투막의 염분제거 효율의 평가에 사용하고 있는 TDS (Total Dissolved Solids, 총용존고형물)는 180℃에서 건조시켜 남은물질의 총량을 mg/ℓ로 나타낸 것으로 해수중에 포함하는 염분의 총량을 나타낸다. 이러한 TDS는 먹는물의 수질기준 증발잔류물(건조온도: 105~110℃)와는 건조온도가 다르나 해수나 역삼투법 해수담수화 생산수와 같이 부유물질이나 유기물질의 농도가 낮을 경우에는 결과치가 유사하여 구별없이 증발잔류물의 지표로 사용이 가능한 것으로 알려져 있다. 수질기준으로 WHO 가이드라인에서는 총용존고형물질로서 1,000mg/ℓ, US EPA 500mg/ℓ 및 일본 500mg/ℓ로 설정되어 있으며 일반적으로 1,200mg/ℓ을 초과하는 경우에는 사람이 마시기에 어려운 것으로 알려져 있다.

(붕소)

우리나라의 먹는물 수질기준에서는 대상항목에서 제외되어 있으나 환경부에서는 붕소농도 0.3mg/ℓ을 먹는물 수질기준으로 설정할 예정으로 있으며, <표 5>와 같이 WHO가이드라인 0.5mg/ℓ, 일본의 수도수 수질기준 감시항목에 0.2 mg/ℓ 이하 (1.0mg/ℓ 이하로 상향조정 예정)로 설정하고 있다. 해수중에 포함된 붕소(B)는 3~5 mg/ℓ 정도로서 주로 유리형(遊離形)이나 염의 형태로 존재하며, 염분농도 99.5%정도 제거되는 역삼투막 생산수에는 1~2 mg/ℓ 존재하는 것으로 나타났다. 붕소는 인체에서 근육이나 장기에 존재하지만 많은 양을 섭취할 경우에는 중추 및 말단 신경계통과 소화기관에 장애를 일으키는 물질로 알려져 있다. 역삼투법을 이용한 해수담수화에서서 붕소의 제거는 해수중의 염분을 99.5%이상 제거한 후 생산수중에 약 1~2mg/ℓ 존재하는 붕소를 다시 역삼투막을 이용하여 제거하는 방법이 유리한 것으로 평가되고있으며, 또한 기존의 육수계 담수와 혼합하여 붕소농도를 저감시키는 것이 가능하다.

자연계에서 붕소는 유리상태로 존재하지 않고 주로 붕산이나 붕산염 등의 화합물로 존재한다. 일본에서 조사한 자료에 의하면 식품으로 성인이 하루 섭취하는 붕소의 양은 1.70~2.26mg B/day로 나타나 있다.

<표 5> 먹는물 수질중의 붕소 규제농도

항 목	WHO	일 본	독 일	영 국	한 국
농 도(mg/ℓ)	0.5	0.2	1.0	2.0	(0.3)예정

(참고: WHO 가이드라인)

한편 <표 6>에 나타난 것과 같이 1996년 8월부터 1997년 4월까지 조사한 해수수질자료에 의하면 우리나라 연안해역에 존재하는 붕소의 농도는 해역에 따라 약간의 차이가 있지만 대략 3.1~4.3 mg/ℓ 으로 조사되었다.

<표 6> 우리나라 연안해역의 붕소농도 (mg/ℓ)

항 목	시료 채수시기			
	1996. 8	1996. 11	1997. 1	1997. 4
인 천	3.5	3.1	3.4	3.5
목 포	4.0	3.6	2.9	4.0
홍 도	-	3.8	3.3	3.7
고 흥	4.3	3.7	3.2	3.9
남 해	4.2	3.8	3.1	3.7
진 해	4.1	3.8	3.0	3.7
포 향	4.3	3.8	3.5	3.8
강 능	3.9	3.7	3.2	3.7

4. 맺은말

해수는 96.5%가 순수한 물이고 그 외에 약 30종류의 주요 원소로 구성되어 있으므로 표준해수의 경우는 용존고형물(TDS)의 양이 약 35,000mg/ℓ이다.

주요 성분의 양은 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} 의 순으로 존재하며, 이는 담수의 SO_4^{2-} , SiO_2 , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 존재 순서와 차이가 있다. 해수중의 주요 이온인 염소이온과 일정한 비율로 존재하는 것으로, Na^+ 의 경우 Cl^- 이온에 대한 중량비는 0.5526이고, 당량비는 0.85이다.

우리나라 연안해역의 대표지점을 선정하여 4회에 걸쳐 해수의 성분 특성을 분석한 결과중 여름철과 겨울철의 주요 수질은 염도 (Salinity)가 28.1~34.6 ‰, 철 및 망간은 각각 0.01~0.4 mg/ℓ, 0.00~0.40 mg/ℓ의 범위로서 표준해수보다 높게 나타났고, 칼슘 및 마그네슘은 각각 334~454 mg/ℓ, 1,061~1,469 mg/ℓ로서 표준해수보다 대체로 낮은 수치를 나타내었다. 붕소의 농도는 해역에 따라 약간의 차이가 있지만 대략 3.1~4.3 mg/ℓ으로 조사되었다.

해수에는 75종이상의 원소가 포함되어 있으며, 주요성분은 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- 등으로서 역삼투막에 의해 99.5%이상 제거되며, 또한 유기물 및 세균도 충분히 제거된다. 이러한 역삼투법 생산수의 수질은 일반적으로 막의 특성에 따라 약간의 차이는 있으나 우리나라의 먹는물 수질기준에는 적합하다.

그러나 장기간 섭취할 경우 인체의 소화기나 신경계에 장애를 일으키는 물질로 알려진 붕소의 기준치는 일본 0.2 mg/ℓ, 영국에서는 2.0 mg/ℓ으로 규제하고 있으며 WHO에서는 0.5 mg/ℓ으로 권장치를 정하고 있는 등 나라마다 기준치가 다르고 우리나라의 먹는물 수질기준에서는 대상항목에서 제외되어 있으나 환경부에서는 붕소농도 0.3mg/ℓ을 먹는물 수질기준으로 설정할 예정으로 있다. 역삼투법 해수담수화 생산수중(해수: 염분농도 약 35,000 mg/ℓ, 염분농도 99.5%가 제거되는 막)에 약 1~2 mg/ℓ 존재하는 붕소를 제거하기 위하여 생산수를 다시 역삼투법으로 처리하는 2단 역삼투 시스템 및 고압역삼투 시스템의 도입에 관한 연구가 진행되고 있으며, 아울러 붕소의 규제조건 완화 등 새로운 방향이 제시되고 있다.

참고문헌

1. 한국수자원공사, 1996, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안 연구(1차년도)
2. 한국수자원공사, 1997, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안연구(2차년도)
3. 한국수자원공사, 1998, 해수의 담수화 시스템 및 적용방안연구(3차년도)
4. 日本海水学会, 海水淡水化技術の現状と将来“日本海水学会誌”, Vol. 50, No. 4, 211-15, 1996
5. 日本海水学会, 海水淡水化技術の動向と課題“日本海水学会誌”, Vol. 50, No. 4, 216-246, 1996
6. 日本海水学会, おきなわ県における大規模海水淡水化施設の概要“日本海水学会誌”, Vol. 50, No.4, 273-279, 1996
7. 真柄泰基 外 7人, 水道水中のボウ素とその一日全摂取量への寄与に関する研究、日本水道協会誌, 67卷, 第10号, 1998年
8. 김충환, 정혜원, 역삼투 공정을 이용한 먹는물 생산에서 붕소제거에 관한연구, 한국물환경학회지, 제15권, 제1호, 13-22, 1999
9. 김충환, 한국수자원학회지, 해수담수화의 개발현황과 장래전망, Vol. 31. No.5, 1998