멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 18, No. 3 September, 2008, 241-249

역삼투 공정을 이용한 제주 지하수의 바나듐 농축

문 수 형* · 이 호 원† · 고 경 수*

제주대학교 생명화학공학과, *제주특별자치도 개발공사 연구소
(2008년 9월 15일 접수, 2008년 9월 26일 수정, 2008년 9월 26일 채택)

Concentration of Vanadium in Jeju Groundwater Using Reverse Osmosis Processes

Soo-Hyoung Moon*, Ho-Won Lee†, and Kyung-Soo Ko*

Dept. of Chemical and Biological Engineering, Cheju National University
*R&D Center, Jeju Special Self-Governing Province Development Co.
(Received September 15 2008, Revised September 26 2008, Accepted September 26 2008)

요 약: 본 연구의 목적은 제주도 지하수에 미량으로 함유되어 있는 바나듐을 역삼투 공정을 이용하여 고농도로 농축하고 이를 바나듐수로 이용하는데 있다. 이를 위하여 바나듐 농도가 서로 다른 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수를 원수로 선정하였으며, 이 지역 지하수의 바나듐 농도는 각각 31.8, 44.5 및 53.0 ppb이었다. 지하수 중의 모든 성분에 대한 배제율은 막간차압의 증가에 따라 증가 하였다. 막간차압을 8 kg$_f$/cm^{2}로 하였을 때, 바나듐(V)의 배제율은 97.4%~99.0%이였고, 나트륨(Na), 칼륨(K), 알류미늄(Al), 철(Fe), 및 바륨(Ba)의 배제율은 각각 97.7%~97.8%, 98.0%~98.3%, 94.8%~97.5%, 88.0%~96.4.0% 및 97.9~98.0%이었으며, 그 외의 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr)의 배제율은 3 지역 지하수 모두 99.0% 이상이었다. 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수를 각각 회수율 15%로 6단 처리하였을 때, 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역 지하수의 바나듐 함량을 각각 88.6, 118.9 및 165.1 ppb로 농축 할 수 있었으며, 농축수(바나듐수)의 유해물질은 먹는 물 기준 미만이었다.

Abstract: This study is to concentrate vanadium in Jeju groundwater using reverse osmosis processes, and to utilize the concentrate for vanadium water. Groundwater samples were taken from Wahyul, Ayum, and Seogwipo groundwater wells with different in vanadium content each other. Their vanadium concentrations were 31.8, 44.5, and 53.0 ppb, respectively. The rejection coefficients of every component in groundwater were increased with the increase of TMP. At the TMP of 8 kg$_f$/cm^2, the rejection coefficients of vanadium, sodium, potassium, aluminium, iron, and barium were 97.4%~99.0%, 97.7%~97.8%, 98.0%~98.3%, 94.8%~97.5%, 88.0%~96.4.0%, and 97.9~98.0%, respectively. And those of magnesium, calcium, chromium, manganese, and strontium in three groundwater were more than 99.0% at the same TMP. It was possible that vanadium contents of Wahyul, Ayum and Seogwipo groundwater were concentrated into 88.6, 118.9, and 165.1 ppb, respectively, by 6 stages treatment at the recovery ratio of 15%. And these concentrated water (vanadium water) did not exceed the permissible drinking water standards.

Keywords: *vanadium, groundwater, reverse osmosis process, drinking water*

1. 서 론

일반적으로 수계 중의 바나듐의 함량은 지리학적인 위치에 크게 의존하며 0.2~100 ppb로 분포하고 있으며, 해수에서는 평균적으로 0.2~29 ppb로 분포하고 있다고 보고되고 있다[1].

제주 지하수는 화산 암반수라는 제주 지역만이 갖고 있는 특성으로 인해 바나듐 함량이 다른 지역보다 높게 나타나고 있다. 임 등[2]은 제주지하수 바나듐 함유 관정에 대한 일제 조사에서 상품화가 가능한 함량을 보이는 일부관정이 있음을 확인하였고, 또한 제주 지하수의 바나듐성분이 당뇨개선 효과가 있다고 보고되면서 제

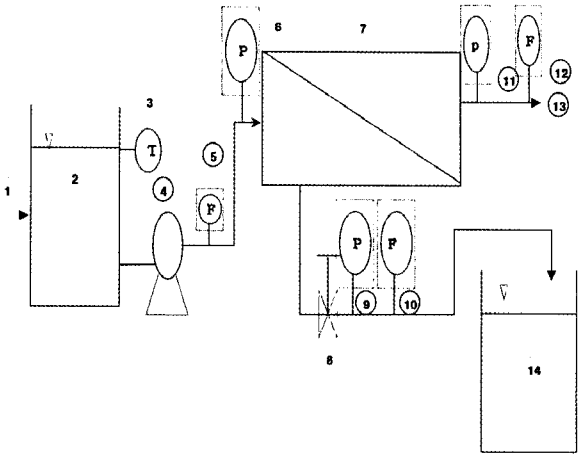
†주저자(e-mail : hwlee@cheju.ac.kr)

주도 지하수를 이용한 기능성음료의 산업화 가능성을 밝힌 바 있다.

바나듐이 혈당강하에 효과가 있음은 이미 여러 연구자에 의해 보고되었다. Goldfine 등[3]은 하루에 125 mg/day의 sodium metavanadate를 인슐린 의존형 환자(1형 당뇨)와 비의존형 당뇨환자(2형 당뇨)를 대상으로 4주간 투여한 결과 1형 및 2형 당뇨 모두에서 혈당강하 효과를 확인하였다. 또한 Kitta 등[4]은 천연 바나듐을 함유하는 후지산의 복류수를 연속 60일간 섭취한 결과 혈당치가 안전하게 저하됨을 보고한 바 있다. 이러한 바나듐성분의 인슐린 모방효과는 인슐린 장애로 생기는 진형당뇨병(diabetes mellitus)의 동물모델 뿐만 아니라 1형 및 2형 당뇨환자의 경우에도 효과가 있음이 보고되었다[5-7].

제주지역 지하수 중에 함유된 기능성 미네랄 성분인 바나듐에 대한 현재까지의 기초 연구조사에 의하면, 국내의 다른 지역에 비해 다소 높게 나타나고 있지만, 바나듐 성분의 농도가 바로 상품화할 수 있을 정도까지는 못 미치는 것으로 판단된다. 특히 일본에서 시판중인 바나듐수의 함량은 65~140 ppb로서, 제주 지하수의 바나듐 함량은 일본 바나듐수에 비해 많이 떨어져 상품경쟁에서 뒤떨어 질 수밖에 없다. 따라서 제주도 지하수에 미량으로 함유되어 있으면서 기능성 미네랄로 주목받고 있는 바나듐 성분을 고농도로 농축하여, 이를 고부가가치 상품으로 개발하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 역삼투(reverse osmosis) 공정을 도입하여 제주지하수 중의 바나듐 성분을 농축하고, 기능성 음료로의 농축수 활용에 대한 타당성을 조사하였다. 이를 위하여 제주 지역의 지하수 중 바나듐 함량이 높은 지역으로 보고된 서귀포 지역, 어음 지역 및 와흘 지역의 지하수를 대상으로 먹는 물 수질 항목들과 그 외의 유해 유무기물질 등에 대하여 수질 분석을 실시하였고, 바나듐을 비롯한 주요 수질 분석 항목 및 유해 유무기물질 등에 대하여 막간차압(transmembrane pressure difference) 변화에 따른 배제율 변화를 실시하여 바나듐수 제조에 필요한 기초 자료를 제시하였다. 또한 각 원수별로 바나듐의 목표농도를 90~165 ppb로 설정하고, 역삼투 공정에 의한 바나듐의 농축 여부와 제조된 농축수 중의 유해성분에 대한 정밀 분석을 실시하여 유해성 여부를 조사하였으며, 제조된 농축수에 대한 바나듐수로의 상품화 가능성을 여부를 판단하여 제시하였다.



1. Feed water
2. Raw water tank
3. Temperature gauge
4. High pressure pump
5. Flow meter
6. Pressure gauge
7. RO Membrane
8. Back Pressure Valve
9. Pressure gauge
10. Flow meter
11. Pressure gauge
12. Flow meter
13. Permeate
14. Vanadium water tank

Fig. 1. Schematic diagram of RO process.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 실험을 수행하기 위하여 lab 스케일의 실험 장치를 제작하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. 원수는 원수탱크로부터 0.2 μm의 전처리 필터를 거쳐 고압펌프에 의해 막 모듈로 공급된다. 이때, 막 모듈 후 단에 있는 압력조절 밸브를 이용하여 모듈 내의 압력을 조절하였다. 막 모듈의 양단에는 압력게이지(pressure gauge)를 설치하여 막에 작용하는 압력을 측정하였으며, 농축수량 및 투과수량은 각각 유량계(flow meter)를 설치하여 측정하였다. 수온은 원수공급 탱크에 온도조절장치를 설치하여 일정(25 ± 1°C)하게 유지되도록 하였다.

본 연구에서는 국내 S사의 역삼투용 나권형(spiral-wound) 막 모듈(RE2540-TE)을 사용하였으며, 본 실험에 사용된 막의 제원을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 지하수수의 선정

원수는 임[2]의 연구결과에 의해 바나듐 함량이 높은 지역으로 보고된 서귀포 지역 및 어음 지역의 지하수와 바나듐 함량이 비교적 높으면서 곧 바로 이용이 가능한 와흘 지역 지하수 등 모두 3개 지역의 지하수를 대상으

Table 1. Characteristics of membrane

Module type	RE2540-TE
Module configuration	Spiral-wound, Tape wrapping
Membrane	Polyamide thin-film composite
Effective area (m^2)	2.5
Operating pH range	3.0~10.0
Maximum feed SDI (silt density index)	5
Maximum free chlorine concentration	0.1 mg/L

로 하였다.

2.2.2. 수질분석

역삼투 장치에서 적절한 운전조건을 통해 얻은 농축수와 투과수는 각각 0.45 μm filter로 여과시켜 분석하였으며, pH와 전기전도도(electro conductivity)는 multimeter (Orion #1119001, Germany)를 사용해 측정하였으며, Al, V, U, Fe 등의 중금속을 포함하는 무기물질은 ICP/MS (Varian 820, Australia)를 이용해 분석하였다. 그 외의 먹는 물 수질성분에 대한 분석은 standard method에 준하여 분석하였다.

Table 2에는 농축수 및 투과수 중에 함유된 무기물질 분석을 위한 ICP/MS분석조건을 나타내었으며, Al, Fe, Ca 등은 시료 중의 간섭물질(interface matrix)에 의한 영향을 최소화시키기 위하여 CRI (collision reaction interface)시스템을 적용하여 분석하였다.

2.2.3. 순수 및 각 지역 지하수의 투과선속(permeate flux)

와흘 지역, 어음 지역, 서귀포 지역의 지하수 및 순수를 대상으로 하여 막간차압을 2 kg_f/cm^2에서 16 kg_f/cm^2으로 2 kg_f/cm^2 간격으로 증가시키면서 투과선속의 변화를 측정하였다. 이때 공급수량은 12 L/min, 공급수의 수온은 25 ± 1°C로 일정온도를 유지하여 각 지역 지하수의 투과선속과 순수의 투과선속을 서로 비교할 수 있도록 하였다.

2.2.4. 용질 배제율(rejection coefficient)

배제율은 용질에 대한 분리막의 배제 정도를 나타내는 척도로서 식 (1)과 같이 정의된다. 여기서 C_f는 도입수의 용질농도이고, C_p는 분리막 투과수(permeate)의 용질농도이다.

각 원수 중에 함유된 여러 성분에 대한 배제율은 막

Table 2. ICP/MS analysis conditions

Item	Parameters	Setting range
Gas flow (L/min)	Plasma flow	16.5~18.5
	Auxiliary flow	1.45~1.55
	Sheath gas flow	0.22~0.25
	Nebulizer flow	1.0
RF power (kw)	RF power (kw)	1.4
CRI gases (L/min)	Skimmer (with H_2)	0.085~0.090
Quadrupole scan	Scan mode	Peak hopping
	Dwell time (ms)	20
	Points per peak	1
	Scan/Replicate	50
	Replicates/Sample	3

간차압을 4, 8, 12 및 16 kg_f/cm^2로 변화시키면서 측정하였으며, 이때의 공급유량은 12 L/min로 일정하게 고정하였다.

$$\text{Rejection coefficient (\%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (1)$$

2.2.5. 농축실험

3종류의 대상 원수별로 바나듐에 대한 목표농도를 각각 설정하고, 이에 따른 농축실험을 수행하였다. 이때 회수율은 막의 수명과 효율을 고려하여 15%로 설정하였다.

회수율(recovery ratio)은 공급수량에 대한 투과수량의 비로 막여과 공정에서 양적인 처리효율을 보여주는 지표로서 식 (2)와 같이 정의된다. 여기서 Q_p는 투과수량이며, Q_f는 공급되는 공급수량이다.

$$\text{Recovery ratio (\%)} = \frac{Q_p}{Q_f} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 원수의 수질 특성

Table 3에 대상 원수로 선정된 3지역 지하수의 수질에 대한 분석결과를 나타내었다. 와흘 지역의 바나듐 함유 관정, 어음 지역의 바나듐함유 관정 및 서귀포 지역의 바나듐함유 관정을 각각 와흘(Wahyul), 어음(Ayum) 및 서귀포(Segwipo)로 간략히 나타내었다. 각

Table 3. Quality of groundwater

Feed water	Unit	Wahyul	Ayum	Segwipo
pH	-	8.0 ± 0.06	7.9 ± 0.15	8.61 ± 0.2[1)]
Turbidity	NTU	0.1 ± 0.07	0.1 ± 0.05	0.1 ± 0.05
Ca	mg/L	2.1 ± 0.60	3.1 ± 0.5	8.95 ± 0.4
Mg	mg/L	1.4 ± 0.16	5.1 ± 0.62	6.39 ± 0.4
K	mg/L	6.1 ± 0.65	4.9 ± 0.89	7.5 ± 0.28
Al	μg/L	8.0 ± 0.76	5.5 ± 0.7	10.1 ± 0.2
Mn	μg/L	0.69 ± 0.16	<0.2	<0.2
Ni	μg/L	0.29 ± 0.01	<0.2	<0.2
Cd	μg/L	ND	ND	ND[2)]
Se	μg/L	<0.2	<0.2	<0.2
Ge	μg/L	<0.2	<0.2	<0.2
Cr	μg/L	2.13 ± 0.24	5.5 ± 0.8	1.25 ± 0.06
SiO_2	mg/L	29.9 ± 0.35	40.6 ± 0.6	36.3 ± 0.5
V	μg/L	31.8 ± 1.24	44.5 ± 2.3	53.0 ± 3.9
Fe	μg/L	10.2 ± 8.26	0.6 ± 0.56	2.07 ± 0.2
Cu	μg/L	0.2 ± 0.28	<0.2	1.5 ± 1.52
Zn	μg/L	1.47 ± 1.9	29.2 ± 2.87	1.47 ± 1.90

[1)] Values are means ± S.D. (n=3)
[2)] ND: Not detected.

지역의 지하수 관정에 대하여 pH외 30여 가지 항목을 분석하였고, 그 중 대표적인 성분만을 Table 3에 나타내었다. 각 항목에 대한 분석은 3회 이상 반복 측정하였으며, 그에 대한 평균값을 산출하였다.

제주지역 지하수만이 갖고 있는 특징 중의 하나는 바나듐 성분을 함유하고 있다는 것이다. Table 3에 나타낸 바와 같이 본 연구에서 선정한 와흘, 어음 및 서귀포지역 지하수의 바나듐 함량은 각각 31.8, 44.5 및 53 ppb이었다. 일반적으로 바나듐은 주로 현무암으로 구성된 화산암반수에서 나타나는 성분으로서 지하수의 바나듐 농도는 지질학적 특성과 물의 흐름에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[8].

본 대상 원수를 포함한 제주지역 지하수의 특징 중의 또 다른 하나는 경도성분(마그네슘, 칼슘 등)이 다른 지역 지하수에 비해 매우 낮으며, 유해물질의 함량이 매우 낮은 청정한 수질을 갖고 있다는 점이다. 특히, 바나듐 성분의 농축에서 원수 중의 유해물질 함량은 매우 중요한데, 본 연구 대상 지하수 관정의 경우 유해물질의 함량은 검출한계 미만이거나 극히 적은 함량을 보임을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 선정한 와흘, 어음 및 서귀포지역 지하수는 다른 지역 지하수에 비해 바나듐 함량은 높은 반면에 매우 청정한 수질을 갖고 있으므로, 분리막을 적용하여 바나듐을 농축할 수 있다면, 막 오염과 같은 문제뿐만 아니라 농축 후에도 유해물질에 의한 문제는 거의 없을 것으로 판단되었다.

3.2. 원수의 투과선속(permeate flux)

순수와 서귀포, 어음 및 와흘 지역의 지하수를 대상으로 막간차압(TMP) 변화에 따른 투과선속을 각각 측정하고, 그 결과를 순수의 투과선속과 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 막간차압 증가에 따라 각 지역 지하수의 투과선속은 선형적으로 증가하였으며, 막간차압 변화에 따른 각 지역 지하수의 투과선속 변화는 3종류 지하수 모두 매우 유사하였다. 또한 각 지역 지하수의 투과선속은 순수의 투과선속에 비해 작았으나, 각 지역 지하수와 순수 간의 투과선속 차이는 크지 않았다. 이러한 결과는 이는 본 연구에서 대상으로 선정한 3 종류의 지하수의 수질이 매우 청정하고 거의 비슷한 수준의 수질 성분을 갖고 있기 때문으로 판단된다. 따라서 각 지역 지하수의

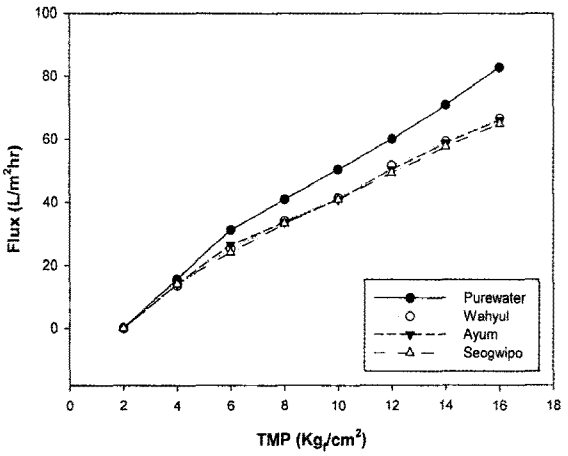


Fig. 2. Permeate flux as function of transmembrane pressure.

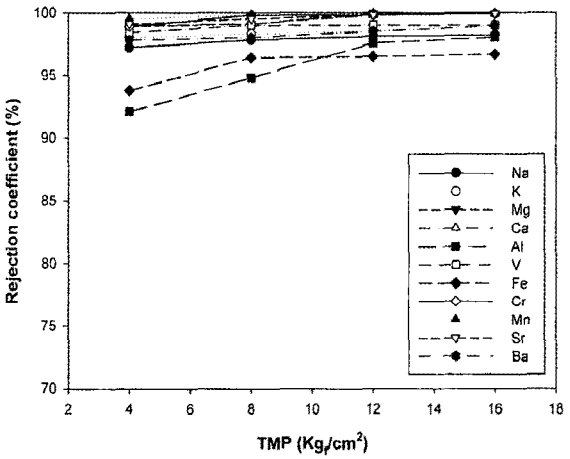


Fig. 3. Rejection coefficients of various ingredients as function of transmembrane pressure (Wahyul groundwater).

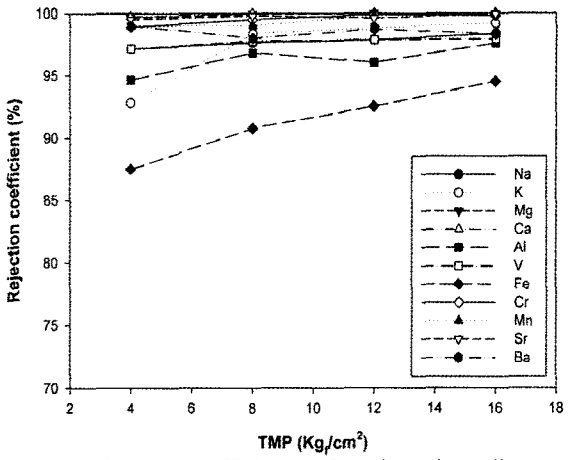


Fig. 4. Rejection coefficients of various ingredients as function of transmembrane pressure (Ayum groundwater).

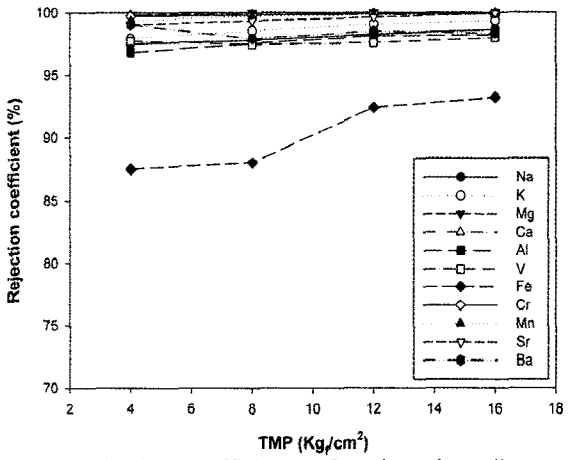


Fig. 5. Rejection coefficients of various ingredients as function of transmembrane pressure (Seogwipo groundwater).

수질 분석결과에서도 예측하였듯이 막 오염과 같은 문제뿐만 아니라 각 지역 지하수의 농축 시에도 유해물질에 의한 문제는 없을 것으로 판단되었다.

막간차압을 8 kg_f/cm^2으로 하였을 때 순수의 투과선속은 40.8 $L/m^2 \cdot hr$이었고, 동일 압력에서 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수의 투과선속은 각각 33.9, 33.6 및 33.1 $L/m^2 \cdot hr$이었다. 또한, 막간차압이 16 kg_f/cm^2일 때 순수의 투과선속은 82.8 $L/m^2 \cdot hr$이었고, 동일 압력에서 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수의 투과선속은 각각 66.5, 66.0 및 64.8 $L/m^2 \cdot hr$이었다.

3.3. 원수 중의 바나듐 및 기타 성분의 배제율

와흘 지역의 지하수를 대상으로 하여 막간차압 변화에 따라 바나듐(V)을 비롯한 주요 성분의 배제율을 각각 측정하고 이를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 막간차압이 증가함에 따라 바나듐을 비롯한 모든 성분의 배제율은 증가하였다.

막간차압을 8 kg_f/cm^2로 하였을 때, 바나듐의 배제율은 99.0%이였고, 나트륨(Na), 칼륨(K), 알류미늄(Al), 철(Fe), 및 바륨(Ba)의 배제율은 각각 97.8%, 98.3%, 94.8%, 96.4% 및 98.0%이었으며, 그 외의 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr)의 배제율은 모두 99.0% 이상이었다.

Fig. 4와 Fig. 5에는 어음 지역과 서귀포 지역의 지하수를 대상으로 하여 막간차압 변화에 따른 바나듐(V) 및 주요 성분의 배제율 변화를 각각 나타내었다. 그 결과 막간차압 변화에 따른 바나듐(V) 및 주요 성분의 배

Table 4. Variations of Wahyul groundwater ingredients during the six-stages RO process

Items	pH	Na ppm	Mg ppm	K ppm	Ca ppm	V ppb	Al ppb	Cr ppb	Mn ppb	Fe ppb	Cu ppb	Cd ppb	Zn ppb	Se ppb	Sr ppb
water quality standard	5.8~8.5	-	-	-	-	-	200	50	-	300	1,000	5	1,000	10	-
raw water	8.0	13.6	1.4	6.1	2.1	31.8	7.2	2.1	0.7	10.2	<0.2	<0.2	1.5	<0.2	26.3
1st concentrate	8.0	13.8	1.54	6.56	2.51	32.3	7.9	3.4	0.8	12.3	<0.2	<0.2	2.0	<0.2	28.6
2st concentrate	8.0	15.9	1.81	7.33	2.75	36.3	8.9	3.8	0.9	15.3	<0.2	<0.2	2.4	<0.2	31.2
3st concentrate	7.9	17.9	2.34	9.58	3.21	47.6	9.8	4.4	1.2	18.9	<0.2	<0.2	3.2	<0.2	33.2
4st concentrate	7.9	22.9	2.86	10.26	3.97	53.6	13.5	4.9	1.6	20.1	<0.2	<0.2	3.5	<0.2	35.6
5st concentrate	7.9	25.1	3.67	12.86	4.24	72.1	15.4	5.6	1.9	22.0	<0.2	<0.2	3.6	<0.2	38.7
6st concentrate	7.9	33.9	3.78	15.56	4.60	88.6	18.0	5.9	2.0	26.2	<0.2	<0.2	3.9	<0.2	39.5
1st permeate	7.8	0.39	0.02	0.12	0.01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.8
2st permeate	7.9	0.49	0.02	0.17	0.06	<0.2	<0.2	,0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.9
3st permeate	7.8	0.48	0.02	0.17	0.04	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.8
4st permeate	7.9	0.57	0.01	0.20	0.03	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.63
5st permeate	7.7	0.66	0.01	0.24	0.01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.6
6st permeate	7.8	0.45	0.01	0.16	0.01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.6

제율 변화는 와흘 지역의 지하수를 대상으로 하였을 때와 매우 유사 하였다. 따라서 원수의 종류에 따라 용질 배제율은 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

어음 지역의 지하수를 대상으로 하여 막간차압을 8 kg_f/cm^2로 조업 하였을 때, 바나듐의 배제율은 97.8%이였고, 나트륨(Na), 칼륨(K), 알류미늄(Al), 철(Fe), 및 바륨(Ba)의 배제율은 각각 97.7%, 98.3%, 96.8%, 90.8% 및 98.0%이었으며, 그 외의 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr)의 배제율은 모두 99.0% 이상이었다. 또한, 동일 압력 하에서 서귀포 지역의 지하수를 대상으로 하였을 때, 바나듐의 배제율은 97.4%이였고, 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 철(Fe), 및 바륨(Ba)의 배제율은 각각 97.8%, 98.5%, 97.5%, 88.1% 및 97.9%이었으며, 그 외의 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr)의 배제율은 모두 99.0% 이상이었다.

바나듐은 최근에 그 효능에 대한 여러 결과가 발표되면서 관심을 받고 있는 기능성 미네랄이다. 본 연구에서는 제주지역 지하수에 미량으로 함유된 바나듐 성분을 목표농도까지 농축하고, 이 농축수를 기능성 미네랄수로 활용하고자 하였다. 본 연구에서 대상원수로 선정한 와흘, 어음 및 서귀포 지역 지하수를 대상으로 한 바나듐의 배제율은 4~16 kg_f/cm^2의 조업 압력 하에서 각각 98.4~99.0%, 97.2~97.9% 및 97.7~97.9%로서, 원수 종류에 관계없이 유용 성분인 바나듐을 역삼투 공정을 이용하여 충분히 농축할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 역삼투 공정을 이용하여 바나듐을 농축할 때, 유해성분인 알루미늄(Al), 바륨(Ba), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr) 등도 농축이 되므로 이에 대한 충분한 검토가 요구되었다.

3.4. 농축실험

3종류의 대상원수별로 바나듐에 대한 목표농도를 각각 설정하고, 이에 따른 농축실험을 각각 수행하고, 기능성 바나듐수로의 활용 가능성을 검토 하였다.

3.4.1. 와흘 지역 지하수의 농축

와흘 지역 지하수의 경우 바나듐 함량은 서귀포 지역이나 어음 지역보다 낮은 평균 31.8 ppb로서 바나듐 농도 목표치를 90 ppb로 설정하였다. 이를 위하여 각 단의 회수율을 15%로 하여 6단 처리하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 이때의 막간차압(TMP)은 10.0~10.5 kg_f/cm^2로 하였고, 수온은 25 ± 1°C로 일정하게 유지되도록 하였다.

6단 농축에 따른 바나듐의 농도는 각 단의 농축처리에 따라 32.3, 36.3 47.6, 53.6, 72.1 및 88.6 ppb로 증가되어 목표치로 설정한 90 ppb에 거의 근접한 바나듐수를 제조할 수 있었다.

Table 5. Variations of Ayum groundwater ingredients during the six-stages RO process

Items	pH	Na ppm	Mg ppm	K ppm	Ca ppm	V ppb	Al ppb	Cr ppb	Mn ppb	Fe ppb	Cu ppb	Cd ppb	Zn ppb	Se ppb	Sr ppb
water quality standard	5.8~8.5	-	-	-	-	-	200	50	-	300	1,000	5	1,000	10	-
raw water	8.0	9.80	5.10	4.90	3.10	44.5	4.9	5.5	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	19.0	<0.2	28.9
1st concentrate	7.9	11.99	5.64	4.89	3.41	54.6	5.8	6.7	<0.2	1.5	<0.2	<0.2	23.6	<0.2	32.1
2st concentrate	8.0	13.78	6.85	5.26	3.93	61.1	6.5	7.1	<0.2	2.9	<0.2	<0.2	28.9	<0.2	35.6
3st concentrate	7.9	14.73	8.12	5.44	4.15	73.4	7.6	7.7	<0.2	3.2	<0.2	<0.2	35.5	<0.2	38.8
4st concentrate	7.9	15.13	9.35	5.64	4.71	89.7	8.1	8.6	<0.2	4.0	<0.2	<0.2	36.4	<0.2	39.4
5st concentrate	7.9	16.78	10.65	6.20	5.63	105.6	8.3	9.2	<0.2	3.9	<0.2	<0.2	41.2	<0.2	43.3
6st concentrate	8.0	18.74	11.36	6.90	5.98	118.9	9.6	10.2	<0.2	3.9	<0.2	<0.2	44.50	<0.2	48.1
1st permeate	8.1	0.45	0.02	0.36	0.01	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	1.2
2st permeate	8.0	0.35	0.02	0.09	0.00	<0.2	<0.2	,0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	0.9
3st permeate	7.9	0.32	0.001	0.07	0.00	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	0.9
4st permeate	8.1	0.28	0.001	0.05	0.00	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	0.9
5st permeate	8.0	0.36	0.001	0.04	0.00	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	0.8
6st permeate	7.9	0.45	0.001	0.06	0.00	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	0.7

역삼투 공정을 이용한 기능성 바나듐수의 제조에 있어서 고려해야할 가장 중요한 인자는 바나듐과 같은 기능성 미네랄의 농축 여부와 함께 유해물질의 농축 정도와 이에 의한 유해성 여부이다. 그러나 Table 4에 나타낸 바와 같이 와흘 지역의 지하수를 포함한 제주 지역 대부분의 지하수는 바나듐과 같은 기능성 미네랄의 함량은 다소 높으나, 유해성 물질이 거의 검출되지 않는 최적의 원수 조건을 갖고 있다. 따라서 Table 4에 나타낸 바와 같이 바나듐을 32.3 ppb에서 90 ppb로 3배 가까이 농축하여도 농축수 중의 유해물질은 검출한계 미만이거나 국내외 먹는 샘물의 수질과 비교해도 손색이 없을 정도로 청정성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

한 예로 알루미늄의 경우 6단 농축수에서 18.0 ppb로 분석되었다. 그러나 알루미늄의 음용수 수질기준은 200 ppb 이하로서 이와 비교하면 농축수의 알루미늄 함량은 수질기준의 10%에도 못 미치는 안전한 수준임을 알 수 있었다.

결론적으로 와흘 지역의 지하수를 원수로 하여 회수율 15%로 6단 농축하였을 때, 제조된 농축수는 음용수 수질기준을 모두 충분히 만족하면서, 바나듐의 농도가 88.6 ppb인 기능성 바나듐수를 제조할 수 있었다.

3.4.2. 어음지역 지하수의 농축

어음 지역 지하수의 경우 바나듐성분 함량은 와흘 지역보다 다소 높은 44.5 ppb로서 바나듐 농도 목표치를 120 ppb로 설정하였다. 이를 위하여 역삼투 막을 사용하여 6단으로 농축하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 이때의 운전조건은 와흘 지역 지하수를 원수로 사용한 경우에서와 같이 회수율은 15%로 하였고, 수온은 25 ± 1°C로 일정하게 유지되도록 하였으며, 막간차압은 10.0~10.5 kg_f/cm^2로 하였다.

6단 농축에 따른 바나듐의 농도는 각 단의 농축처리에 따라 54.6, 61.1, 73.4, 89.7, 105.6 및 118.9 ppb로 증가되어 목표치로 설정한 120 ppb에 거의 근접한 바나듐수를 제조할 수 있었다. 또한 와흘 지역 지하수에서와 같이 6단 처리 후에도 청정성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

결론적으로 역삼투 막을 사용하여 회수율 15%로 6단 농축하였을 때, 제조된 농축수는 음용수 수질기준을 모두 충분히 만족하면서 바나듐의 농도를 약 120 ppb로 농축시킨 바나듐수를 제조할 수 있었다.

3.4.3. 서귀포 지역 지하수의 농축

서귀포 지역 원수의 경우 바나듐의 함량은 53.0 ppb로서 현재까지 조사된 관정 중 가장 높은 지역이다. 서귀포 지역 지하수를 원수로 사용한 경우 바나듐 농도 목표치를 165 ppb로 설정하였고, 이를 위하여 6단으로 농축하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 이때의 회수율

Table 6. Variation of Seogwipo groundwater ingredients during the six-stages RO process

Items	pH	Na ppm	Mg ppm	K ppm	Ca ppm	V ppb	Al ppb	Cr ppb	Mn ppb	Fe ppb	Cu ppb	Cd ppb	Zn ppb	Se ppb	Sr ppb
water quality standard	5.8~8.5	-	-	-	-	-	200	50	-	300	1,000	5	1,000	10	-
raw water	8.6	26.3	6.72	7.5	7.8	53.2	10.1	1.3	<0.2	<0.2	0.3	ND	5.1	<0.2	34.9
1st concentrate	8.5	24.5	10.02	7.3	7.3	77.6	20.2	2.2	<0.2	0.3	5.0	ND	1.6	<0.2	34.2
2nd concentrate	8.6	26.8	11.43	8.0	8.0	94.4	18.3	3.8	<0.2	0.4	ND	ND	3.3	1.2	36.9
3rd concentrate	8.6	27.9	13.44	8.9	8.9	108.8	24.4	3.0	<0.2	0.8	3.2	ND	4.1	1.2	41.2
4th concentrate	8.5	32.3	14.53	10.2	10.2	122.0	27.0	3.1	<0.2	1.2	3.6	ND	4.4	1.5	44.5
5th concentrate	8.5	35.6	17.12	12.6	12.6	137.7	33.5	3.9	<0.2	0.87	ND	ND	5.0	1.3	48.9
6th concentrate	8.5	42.1	19.18	14.5	14.5	165.1	37.9	2.5	<0.2	0.78	0.15	ND	6.2	1.4	56.2
1st permeate	8.6	0.42	0.01	0.40	0.01	0.8	1.2	0.54	<0.2	ND	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2
2nd permeate	8.3	0.36	0.01	0.34	0.00	0.9	ND	0.5	<0.2	ND	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2
3rd permeate	8.5	0.45	0.01	0.27	<0.01	<0.2	<0.2	<0.5	<0.2	ND	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2
4th permeate	8.3	0.48	0.03	0.35	0.00	<0.2	<0.2	0.8	<0.2	ND	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2
5th permeate	8.3	0.39	0.01	0.36	0.02	0.99	<0.2	0.7	<0.2	ND	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2
6th permeate	8.4	0.35	0.01	0.42	<0.01	1.71	0.5	0.1	<0.2	<0.2	ND	ND	<0.2	<0.2	<0.2

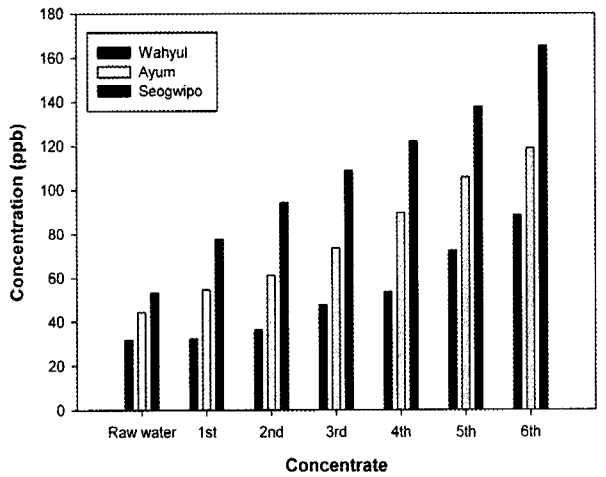


Fig. 6. Variations of vanadium during the six-stages RO processes.

은 15%, 막간차압(TMP)은 10.0~10.5 kg_f/cm^2로 하였고, 수온은 25 ± 1°C로 일정하게 유지되도록 하였다.

6단 농축에 따른 바나듐의 농도는 각 단에서 77.6, 94.4, 108.8, 122.0, 137.7 및 165.1 ppb로 각각 증가되어 목표치로 설정한 165 ppb의 바나듐수를 제조할 수 있었다.

결론적으로 역삼투 막을 사용하여 회수율 15%로 6단 농축하였을 때, 제조된 농축수는 음용수 수질기준을 모두 충분히 만족하면서, 바나듐의 농도를 165 ppb로 농축시킨 기능성 바나듐수를 제조할 수 있었다.

Fig. 6에는 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 원수를 회수율 15%로 6단 농축하였을 때, 각 단의 단계별 바나듐의 농도 변화를 각각 나타내었다. 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역 지하수 중의 초기 바나듐 함량은 각각 31.8, 44.5 및 53.0 ppb이였고, 총 6단의 단계별 처리에 따라 일정한 비율로 증가되어 최종 농축수의 바나듐 함량은 각각 90, 120 및 165 ppb로서 기능성이 향상된 바나듐수를 제조할 수 있었다.

일반적인 역삼투 공정에서는 투과수가 목적으로 하는 생산수(product)이며[9-11], 이때 부산물로 생기는 농축수의 처리가 큰 문제가 되고 있다. 그러나 본 연구에서 적용한 방법은 반대로 농축수가 생산수(바나듐수)가 되며, 투과수도 음료 및 공업용수 등으로 활용이 가능하므로 채수한 지하수는 물의 소비 없이 100% 활용이 가능하다.

4. 결 론

본 연구의 목적은 제주도 지하수에 미량으로 함유되어 있으면서 기능성미네랄로 주목받고 있는 바나듐을 역삼투 공정을 이용하여 고농도로 농축하고 이를 부가가치가 큰 기능성 음료로 개발하는데 있다. 이를 위하여 제주도 내에 있는 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수를 대상으로 분리막 특성실험 및 농축실험을

실시하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 막간차압 증가에 따라 각 지역 지하수의 투과선속은 선형적으로 증가하였으며, 막간차압 변화에 따른 각 지역 지하수의 투과선속 변화는 3종류 지하수 모두 매우 유사하였다. 또한 각 지역 지하수의 투과선속은 순수의 투과선속에 비해 작았으나, 각 지역 지하수와 순수 간의 투과선속 차이는 적었다.

2) 바나듐을 비롯한 각 용질의 배제율은 막간차압의 증가에 따라 증가 하였으며, 원수의 종류에 따라 용질 배제율은 큰 차이가 없었다.

3) 막간차압을 8 kg_f/cm^2로 하였을 때, 바나듐의 배제율은 97.4%~99.0%이였고, 나트륨(Na), 칼륨(K), 알루미늄(Al), 철(Fe), 및 바륨(Ba)의 배제율은 각각 97.7%~97.8%, 98.0%~98.3%, 94.8%~97.5%, 88.0%~96.4.0% 및 97.9~98.0%이었으며, 그 외의 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 망간(Mn) 및 스트론튬(Sr)의 배제율은 3지역 지하수 모두 99.0% 이상이었다.

4) 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역의 지하수를 각각 회수율 15%로 6단 처리하였을 때, 본 연구에서 설정한 목적치와 유사하게 와흘 지역, 어음 지역 및 서귀포 지역 지하수의 바나듐함량을 각각 88.6, 118.9 및 165.1 ppb로 농축 할 수 있었다.

5) 제조된 바나듐수의 유해물질 분석 결과 대부분 검출한계 미만 수준이거나 국내외 먹는 샘물의 수질과 비교해도 손색이 없을 정도로 청정성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 제주지역 환경기술개발센터 연구개발사업의 지원에 의해 수행되었음.

참 고 문 헌

1. National Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, "Vanadium", National Academy of Sciences, Washington, D. C., p. 117 (1974).
2. 임윤규, "기능성미네랄 워터 발굴과 상품화연구", pp. 6-25, 제주지역환경기술개발센터 (2006).
3. A. B. Goldfine, D. C. Simonson, F. Folli, M. E. Patti, and C. R. Kahn, "In vivo and in vitro studies of vanadate in human and rodent diabetes mellitus", *Mol. Cell. Biochem.*, **153**, 217 (1995).
4. T. Kitta, S. Yamada, K. Ishihara, N. Watanabe, H. Ishiyama, and Y. Watanabe, "Effect of natural vanadium contained Mt. Fuji underground water on human hyperglycemia", *Phamacometrics*, **64(5/8)**, 77 (2003).
5. H. Sakurai, H. Yasui, and Y. Adachi, "The therapeutic potential of insulin-mimetic vanadium complexes", *Expert. Aoapin. Investing Drugs*, **12(7)**, 1189 (2003).
6. W. Ding, T. Hasegawa, H. Hosaka, and D. Peng, "Effect of long-term treatment with vanadate in drinking water on KK mice with genetic non-insulin-dependent diabetes mellitus", *Biol. Trace Elem. Res.*, **80(2)**, 159 (2001).
7. G. Y. Yeh, D. M. Eisenberg, T. J. Kaptchuk, and R. S. Phillips, "Systematic review of herbs and dietary supplements for glycemic control in diabetes", *Diabetes Care*, **26**(4), 1277 (2003).
8. Y. Sakai, K Ohshita, and S. Koshimizu, "Geochemical study of trace vanadium in water by preconcentrational neutron activation analysis", *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, **216**, 203 (1997).
9. 김정학, "분리막공정을 이용한 재활용 국외기술 사례 및 현황", *멤브레인*, **10(4)**, 175 (2000).
10. 박헌휘, 최호상, "조합형 분리막 공정을 이용한 염색폐수의 재이용 연구", *멤브레인*, **12(2)**, 67 (2002).
11. 강신경, 이해군, 김지원, 한기백, "하수를 공업용수로 재이용하기 위한 정밀여과 및 역삼투 시스템 적용에 관한 연구", *멤브레인*, **12(3)**, 151 (2002).