Research Paper

The Change of Forward Osmosis Filtration Performance by Trace Organic Compounds in Heavy Metal Removal by Forward Osmosis Filtration

Kyungkeun Jo[†]

Department of Chemical and Environmental Engineering, Korea Army Academy at Yeongcheon

(Received January 15, 2021; Revised February 22, 2021; Accepted March 15, 2021)

Objectives : The purpose of this study was to examine how the presence of trace organic compounds (TROC)s affects water flux and heavy metal rejection in forward osmosis (FO) filtration when feed solution (FS) contains TROC)s and heavy metals.

Methods : Four FS (① only heavy metals, ② heavy metals and Trimethoprim, ③ heavy metals and Ibuprofen, ④ heavy metals and Triclosan) were used, and the FO filtration experiments were conducted to perform comparative analysis on the water flux and the rejection rate depending on the FS type.

Results and Discussion : The water flux was higher when FS contained TROC)s except Ibuprofen, compared to FS containing only heavy metals. It is speculated that the increased water flux was influenced by the decrease in the internal concentration polarization (ICP), which was caused by the adsorption of the TROC)s in the support layer of the membrane. The water flux decreased when FS contained Ibuprofen, and this may be because reverse salt flux increased due to the Gibbs-Donnan effect. The rejection rate was not affected by TROC)s when heavy metals were mostly rejected in FO filtration, but for the heavy metal that was not fully rejected, the rejection rate increased when FS contained TROC)s. It is speculated that this was mainly due to clogging caused by the adsorption on the membrane.

Conclusions : It was demonstrated that the presence of TROC)s in FS can affect water flux and the rejection rate of heavy metals. Therefore, when the FS containing heavy metals and various organic substances is treated by FO filtration, the performance of the filtration is expected to change depending on the composition of the solution.

Keywords : Forward Osmosis, Gibbs-Donnan Effect, Heavy Metals, Trace Organic Compounds

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author E-mail: kyungkeun0921@gmail.com Tel: 054-330-4831

연구논문

정삼투 여과를 통해 중금속 제거 시 잔류성 유기물질에 의한 정삼투 여과 성능 변화

조경근^{*1b}

육군3사관학교 화학환경과학과

목적: 중금속과 잔류성 유기물질이 존재하는 Feed 용액을 정삼투 여과로 처리 시 잔류성 유기물질의 존재가 정삼투 여과에서 중금속 제거율과 물 투과도에 어떤 영향을 미치는지에 대해 파악하고자 하였다.

방법: 총 4가지 Feed 용액(① 중금속만을 포함, ② 중금속과 Trimethoprim을 포함, ③ 중금속과 Ibuprofen을 포함, ④ 중금속과 Triclosan을 포함)을 이용하여 정삼투 여과실험을 진행하였다. 그리고 Feed 용액에 따른 물 투과도와 중금속 제거율에 대한 실험결과를 비교 및 분석하였다.

결과 및 토의: 물 투과도는 Ibuprofen을 제외한 유기물질을 포함하는 실험에서 더 높게 나타났다. 이는 멤브레인 지지층 내 유기물질의 흡착으로 인한 내부 농도 분극의 감소가 영향을 미쳤다고 판단된다. Ibuprofen을 포함하는 실험에서는 Gibbs-Donnan 효과로 역삼투 여과도가 증가하여 물 투과도가 감소되었다고 판단된다. 중금속 제거율은 정삼투 여과에서 대부분 제거되는 중금속의 경우 유기물질의 영향이 없었지만, 그렇지 않은 중금속의 경우 유기물질이 포함될 때 제거율이 증가하는 모습을 보였다. 이는 주로 멤브레인 내 흡착에 따른 막힘현상이 영향을 미쳤다고 판단된다.

결론: 이번 연구에서 Feed 용액 내 잔류성 유기물질의 존재가 물 투과도와 중금속 제거율에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 따라서 중금속과 다양한 유기물질을 포함하는 Feed 용액을 정삼투 여과로 처리할 시 용액의 구성에 따라 여과 성능이 변할 것으로 판단된다.

주제어: 정삼투, Gibbs-Donnan 효과, 중금속, 잔류성 유기물질

1. 서론

다양한 산업의 발달에 따라 다양한 오염물질들이 우리의 수자원을 오염시키고 있다. 특히 중금속에 의한 수자원 오염이 매우 심각해지고 있다.¹⁾ 이러한 중금속은 다른 오염물질과는 달리 쉽게 분해되지 않고 생물체에 축적되며²⁾, 축적 시 단백질과 결합하여 단백질의 기능을 변화시켜 미나마타병이나 이타이이타이병과 같은 심각한 건강문제를 일으킨다.^{3,4)} 이에 물에 있는 중금속을 제거하는 것은 하수 관리에 매우 중요한 요소이다. 이러한 중금속을 효과적으로 제거하기 위해 화학적 침전반응, 이온교환수지, 흡착공법, 멤브레인 여과 기술 등이 활용되고 있다.^{4,6)}

하지만 화학적 침전반응의 경우 높은 비용과 반응 간 발생하는 슬러지를 제거해야 하는 문제점이 있고⁶⁾ 이온교환수지의 경우 농축된 중금속 오염수를 처리하는데 제한이 있으며

특히 오염수 pH에 매우 민감하게 반응하는 문제가 있다.⁷⁾ 흡착공법의 경우 가격이 저렴한 흡착제의 개발이 많이 이뤄졌지만 흡착효과 유지를 위한 환경조성, 재사용 문제, 낮은 중금속 제거율이란 단점을 가지고 있다.⁸⁾ 이러한 단점을 해소하면서 중금속을 제거하기 위해 멤브레인 여과기술이 각광받고 있다. 특히 나노여과(Nanofiltration)나 역삼투 여과(Reverse osmosis)와 같은 기술을 활용하여 중금속을 제거하는 연구를 진행하고 있다. 이러한 기술은 중금속을 효과적으로 제거할 수 있지만 멤브레인 오염(Fouling)에 취약하고 운영 간 고비용이 필요하며 물 투과도(Water flux)가 낮다는 단점을 보이고 있다.⁹⁾

이에 기존 멤브레인 공법의 단점을 최소화하고 동시에 효율적으로 중금속을 제거하기 위해 정삼투(Forward osmosis, FO) 여과가 주목을 받고 있다. FO 여과는 추가적인 외부압력 없이 Feed 용액(Feed solution, FS, 낮은 삼투압)과 Draw 용액

(Draw solution, DS, 높은 삼투압)의 삼투압 차이를 이용하여 오염물질과 물을 분리하는 공법이기 때문에 에너지 소비를 줄일 수 있고 멤브레인 오염에 의한 영향을 최소화할 수 있어^{9,10)} 기존의 멤브레인 여과공법의 단점을 해소할 수 있다. 그러나 FO 여과를 이용한 중금속 제거 연구는 제한적으로 이뤄지고 있다. 역염투 투과도(Reverse salt flux)를 최소화하면서 Thin film composite (TFC) 멤브레인을 이용하여 중금속을 효과적으로 제거하는 연구가 진행되었고¹¹⁾, 고염도 중금속 오염수를 FO 여과를 이용하여 처리 시 멤브레인 종류와 염도의 영향에 대한 연구가 진행되었다.¹²⁾ 그리고 산성폐수에 포함된 중금속을 제거하는 연구¹³⁾와 layer-by-layer (LBL) FO 멤브레인을 이용하여 중금속 이온을 오염된 물에서 분리하는 연구가 진행되었다.¹⁴⁾

이러한 연구들을 통해 FO 여과를 이용하여 하수의 중금속을 효과적으로 제거할 수 있음이 입증되었다. 하지만 실제 도시 하수에는 중금속 외에 다양한 잔류성 유기물질이 존재하며¹⁵⁾ 국내에서도 이러한 하수에 의한 오염현상이 나타나고 있다.¹⁶⁾ 따라서 유기물질을 포함하는 하수 내 중금속을 FO 여과를 통해 제거할 경우 유기물질을 포함하지 않는 하수의 중금속을 제거할 때와 같은 효과를 낼 수 있는지에 대한 연구가 필요하지만, 현재까지 해당 연구가 진행되지 않은 상태이다.

이에 본 연구에서는 하수에서 흔히 볼 수 있는 잔류성 유기물질과 중금속이 공존할 시 잔류성 유기물질이 중금속 제거와 물 투과에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다. 이를 위해 잔류성 유기물질 중 3가지(친수성이 크고 pH 중성상태에서 수소를 받아 양전하를 띄는 Trimethoprim, 소수성이 크고 pH 중성상태에서 수소를 잃어 음전하를 띄는 Ibuprofen과 소수성이 매우 크고 pH 중성상태에서 전하를 띄지 않는 Triclosan)를 선정하여 각각의 유기물질과 중금속이 공존 시 중금속 제거율(Rejection)과 물 투과도(Flux)에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. Feed 용액과 Draw 용액

실험을 위하여 총 4종류의 FS를 실험실에서 제조하였다. 유기물의 존재에 따른 FO 여과의 능력 변화를 확인하기 위해 1개(1번)의 FS는 오직 중금속(Cu(II), Cd(II), Pb(II)) 100 ppm을 포함하도록 준비하였고 나머지 3개(2번, 3번, 4번)의 FS는 중금속 100 ppm과 한 종류의 잔류성 유기물질(Trimethoprim, Ibuprofen, Triclosan 중 하나) 100 ppb를 포함하도록 준비하였다. 각 잔류성 유기물질의 세부특징은 Table 1에 정리하였다. DS는 1 M의 NaCl 용액으로 준비하였다.

2.2. FO 멤브레인

FTSH₂O cellulose acetate (CTA) 멤브레인(STERLITECH)이 이번 연구에서 활용되었다. 해당 멤브레인의 세부특징은 Table 2에 정리하였다.

2.3. FO 여과실험

Fig. 1은 FO 여과실험의 구성에 대해 나타내고 있다. 멤브레인의 유효면적은 76 mm × 76 mm(유효면적: 0.57×10⁻² m²)이고, FS와 DS는 스테인레스 통(직경 20 cm, 높이 20 cm)에 보관하였으며 DS를 보관하는 통은 저울 위에 위치시켰다. 이때 해당 저울은 컴퓨터와 연결하여 단위시간마다 DS의 질량 변화를 측정하였다. 실험은 FS 종류에 따라 총 2회 반복 실시하였고 각 실험은 15시간 동안 진행되었다.

본격적인 연구에 앞서 높은 물 투과도를 위한 최적의 활성층(Active layer, AL) 위치를 파악하기 위해 위의 조건과 동일한 DS와 증류수로 구성된 FS를 이용하여 AL이 FS를 향하는 실험(AL-FS)과 AL이 DS를 향하는 실험(AL-DS)을 진행하였다. 실험결과(Fig. 2), AL-DS 실험에서 더 높은 물 투과도를 확인할 수 있었다. 이는 내부 농도 분극(Internal concentration polarization)에 의한 영향이 최소화되었기 때문인데^{9,14,22)}, 이

Table 1. Summary of relevant physiochemical properties of the selected TROCs.

Compound	CAS no.	MW ¹⁷⁾ (g/mol)	LogK _{ow} ¹⁷⁾	Charge at pH 7 ¹⁸⁾	pKa ¹⁸⁾	Formula
Trimethoprim	738-70-5	290.32	0.91	Positive	7.04	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃
Ibuprofen	15687-27-1	206.28	3.97	Negative	4.41	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Triclosan	3380-34-5	289.54	4.76	Neutral	7.8	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂

Table 2. Characteristic of the FTSH₂O CTA membrane.^{19,20)}

Base membrane material	Membrane thickness	Zeta potential at pH 6 (mV)	Contact angle
Thin-film composite	110 micron (±15 micron)	about -20	56°

Contact angle of over 50° is considered as hydrophobic.²¹⁾

Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale forward osmosis system.

Fig. 2. Comparison of water flux according to active layer facing of forward osmosis (FO) membrane in lab-scale FO system (feed solution: DI water, draw solution: 1 M NaCl solution).

에 이번 연구에서는 높은 물 투과도를 확보한 가운데 중금속 제거율을 확인하기 위해 AL-DS로 실험을 진행하였다.

실험이 종료되면 FS와 DS를 각 100 mL를 채취한 후 안정화를 위해 24시간 이상 4°C 냉장보관을 하였다. 안정화된 시료는 3 mL 채취하여 0.45 μm 필터로 필터링한 후 ICP-MS (Agilent 7700)를 이용하여 중금속 농도를 분석하였다. 이때 DS의 경우 고염도이기에 부정확한 결과분석 및 장비파손을 예방하기 위해 해당 시료를 200배 희석한 후 분석하였다. 이후 분석한 결과에 대해 FS 종류별로 평균을 계산하여 고찰하였다.

각 실험결과를 비교 및 분석하기 위해 중금속 제거율과 물 투과도를 계산하였다. 중금속 제거율(R, %)은 각 실험 후에 측정되는 FS와 DS의 중금속 농도 값을 이용하여 다음의 계산식 (1)을 통해 계산하였다.

$$R = \left[1 - \frac{C_{DSj}}{C_{FSj}} \right] \times 100 \quad (1)$$

Fig. 3. Results of the average water flux as a function of feed type in lab-scale FO system (first feed : heavy metal only, second feed : heavy metal + Trimethoprim, third feed : heavy metal + Ibuprofen, fourth feed : heavy metal + Triclosan).

여기서 C_{FSf} 는 최종 FS 내 중금속 이온의 농도, C_{DSf} 은 최종 DS 내 중금속 이온의 농도를 의미한다. 물 투과도(J_w , $\text{L/m}^2\text{hr}$)는 시간당 DS의 질량 변화를 이용하여 다음의 계산식 (2)를 통해 계산하였다.

$$J_w = \frac{\Delta M_{DS}}{\sigma_w A_m \Delta t} \quad (2)$$

여기서 σ_w 은 물의 밀도(1 kg/L), ΔM_{DS} 는 DS의 질량변화(kg), A_m 은 멤브레인의 효과면적(m^2), 그리고 Δt 는 단위시간(1 hr)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물 투과도

물 투과도에 대한 그래프를 Fig.3에 정리하였다. 물 투과도는 FS의 종류에 따라 작은 차이를 보였고 평균 약 $16.1 \text{ L/m}^2\text{hr}$ 를 나타냈다. 특히 유기물을 포함하는 FS로 실험한 경우 Ibuprofen을 포함한 경우를 제외하고 오직 중금속만을 포함하는 FS 실험보다 더 높은 물 투과도를 보였다. 이는 FS에 포함된 유기물에 의한 오염으로 다공성 지지층 내 공극률의 감소가 FS 내 중금속 이온의 이동에 제한을 발생시켜²²⁾ 내부 농도 분극의 영향이 감소하였거나 전하를 띠는 유기물의 존재가 멤브레인 주변의 전하 불균형을 일으켜 역염투 투과도에 영향을 미쳤기 때문이라고 판단된다.²³⁾

3.1.1. 내부 농도 분극에 대한 영향

내부 농도 분극은 멤브레인의 다공성 지지층과 FS 또는 DS 간에 발생하는 현상으로 DS와 FS 간의 삼투압 차(유효 삼투

Fig. 4. Schematic diagram representing the decrease of internal concentration polarization effect due to the presence of trace organic compounds (TROCs). (a) feed solution (FS) containing only heavy metals, (b) FS containing the TROCs, which clog the membrane pores.

압)를 감소시켜 물 투과도의 현저한 감소를 발생시키는 현상이다.²⁴⁾ 특히 이번 연구에서 수행된 AL-DS 실험의 경우 지지층 내로 FS 물질의 이동이 많이 이뤄질수록 내부 농도 분극에 의한 영향이 커지게 된다. 이러한 내부 농도 분극에 영향을 주는 요소는 지지층 내 용질의 이동에 대한 계수(k) 공식[계산식 (3)]을 통해 확인할 수 있다.^{22,25,26)}

$$k = \frac{D \times \epsilon}{t \times \tau} \quad (3)$$

여기에서 t 는 지지층의 두께, τ 는 지지층의 굴곡률(Tortuosity), D 는 용질의 확산계수, 그리고 ϵ 은 지지층의 공극률(Porosity)을 의미한다. 여기서 주목할 요소는 공극률인데 **Fig. 4**에서 설명한 것처럼 만약 유기물질에 의한 지지층 공극 내 흡착이 발생하게 되면 공극률이 감소하고 k 의 값이 감소하여 지지층 내부로 물질의 이동이 감소하게 된다. 이러한 이동의 감소는 AL-DS 실험에서 내부 농도 분극을 감소시키고 유효 삼투압을 증가시켜 물 투과도의 상승을 발생시킬 것이다. 특히 AL-DS 실험은 오염에 의한 영향을 AL-FS 실험보다 많이 받기 때문에 이러한 현상이 더 강하게 나타날 것이다.²⁷⁾ 따라서 소수성이 강해 가장 흡착이 잘 발생할 것으로 판단되는 Triclosan이 포함된 FS 실험에서 지지층의 공극률이 감소하여 FS에 포함된 중금속 이온의 이동이 감소하게 되고²²⁾ 이로 인해 내부 농도 분극의 감소가 발생할 것으로 판단된다. 따라서 해당 실험에서 물 투과도가 가장 높게 발생하고 멤브레인 표면전하와 반대되는 전하를 띠어 Triclosan 다음으로 흡착이 잘 발생할 것으로 판단되는 Trimethoprim이 포함

된 FS 실험에서 두 번째로 높은 물 투과도가 관찰됨을 확인할 수 있었다.

3.1.2. 역염투 투과도에 대한 영향

이러한 유효 삼투압의 증가를 통한 물 투과도의 증가는 모든 유기물질을 포함하는 FS 실험에서 발생하지 않았다. 특히 음전하를 띠는 Ibuprofen이 포함된 FS 실험의 경우 유기물질을 포함하지 않는 실험에서보다 오히려 더 낮은 물 투과도를 보였다. 이는 Ibuprofen과 멤브레인 표면전하가 서로 같아 흡착이 적게 발생했다는 점과 내부 농도 분극의 변화 외에 다른 요인이 작용했음을 의미한다. 이때 가장 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단되는 것은 Ibuprofen에 의한 멤브레인 주변의 전하 불균형으로 인해 발생하는 Gibbs-Donnan 효과이다.²³⁾ Gibbs-Donnan 효과는 멤브레인 양 측면에 전하된 이온이 불균등하게 배치될 때 나타나는 효과로 각 측면의 전하가 중성이 되도록 이온을 이동시켜 균형을 이루도록 만드는 효과이고, 역염투 투과도란 DS 내 소금 이온이 FO 멤브레인을 통해 FS로 역으로 이동하여 유효 삼투압을 감소시키는 현상인데, 이러한 효과들이 물 투과도를 감소시킨 것으로 판단된다.

Fig. 5에서 해당 내용에 대해 보여주는데 특히 이번 연구에서 멤브레인이 (-) 표면전하를 띠기 때문에 Cl^- 이온의 투과보다는 주로 Na^+ 이온에 의한 역염투 투과도가 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 따라서 양전하를 띠는 Trimethoprim에서는 역염투 투과도에 의한 영향이 거의 없을 것으로 판단된다. 하지만 Ibuprofen의 경우 음전하를 띠는 물질이기 때문에 멤브레인의 FS 측면에 음전하량을 증가시켜 전하 불균형을 발

Fig. 5. Schematic diagram representing the change of reverse salt flux caused by the Gibbs-Donnan effect. (a) feed solution (FS) without Ibuprofen (b) FS with Ibuprofen.

Table 3. The rejection rate of heavy metals as a function of feed type.

Feed type	Copper (Cu(II))	Cadmium (Cd(II))	Lead (Pb(II))
First feed (Heavy metal only)	56.05%	93.33%	95.97%
Second feed (Heavy metal + Trimethoprim)	71.59%	97.62%	95.49%
Third feed (Heavy metal + Ibuprofen)	64.99%	97.1%	98.79%
Fourth feed (Heavy metal + Triclosan)	73.26%	97.97%	99.61%

생시키게 되고 이는 Na⁺ 이온의 투과가 타 FS 실험보다 더 잘 발생하도록 만들어 역염투 투과도가 상승하였다고 판단된다. 이로 인해 Ibuprofen을 포함한 FS 실험에서 가장 낮은 물 투과도가 발생했다고 판단된다.

3.2. 중금속 제거율

중금속 제거율에 대한 실험결과를 Table 3에 정리하였다. Cu(II)의 경우 FS의 종류에 따라 약 56-73%의 제거율을 보였고 Cd(II)은 약 93-97%, Pb(II)은 약 95-99%의 제거율을 보였다. 이는 FO 여과에서 중금속 이온의 제거는 이온 크기에 의한 제거 메커니즘을 따르기 때문에 가장 중금속 이온의 크기가 큰 Pb(II)(이온크기: 119 pm)에서 Cd(II)(이온크기: 95 pm), Cu(II)(이온크기: 73 pm) 순으로 나타났다고 판단된다.²⁸⁾

중금속 제거율에 대한 잔류성 유기물질의 영향에 대해서는 Cd(II)과 Pb(II)에서는 제거율의 변화가 거의 발생하지 않고 약 95%의 값을 보였기 때문에 기존에 FO 여과에서 대부분 제거되는 중금속의 경우 잔류성 유기물질의 영향이 거의 없

음을 알 수 있다. 하지만 FO 여과에 의해 대부분 제거되지 않는 Cu(II)의 경우 잔류성 유기물질의 종류에 따라 중금속 제거율의 변화가 크게 나타났다. 특히 잔류성 유기물질이 존재하지 않을 때 Cu(II)의 중금속 제거율(R: 56.05%)이 가장 낮게 나타났는데 이를 통해 잔류성 유기물질의 존재가 중금속 제거율을 높힐 수 있을 것으로 판단했다. 이때 잔류성 유기물질이 중금속 제거에 영향을 미치는 요인은 유기물질의 흡착에 따른 공극 막힘(Clogging) 현상^{29,30)}으로 판단된다.

3.2.1. 유기물질 흡착에 따른 막힘현상

이번 연구에서 사용된 멤브레인은 소수성을 띄고 표면전하가 (-)를 띄기 때문에 소수성이 강하거나 양전하를 띄고 있는 유기물질이 멤브레인에 잘 흡착할 것으로 예상된다. 이러한 흡착은 용질의 이동에 영향을 미치게 되는데^{29,30)} 이는 실험결과에서도 확인할 수 있다.

Fig. 6은 실험이 종료된 후 멤브레인의 모습을 보여주는데 소수성이 가장 큰 유기물질인 Triclosan (logK_{ow}: 4.76)을 포함

Fig. 6. Forward osmosis membrane after the experiments using (a) feed solution (FS) containing only heavy metals, (b) FS containing heavy metals and Triclosan.

하는 FS 실험에서 유기물질에 의한 멤브레인 오염이 크게 나타남을 확인할 수 있다. 그래서 잔류성 유기물질을 포함하는 FS 실험에서 가장 높은 중금속 제거율은 가장 소수성이 큰 유기물질인 Triclosan을 포함하는 FS 실험에서 나타났고, 수용액 내에서 양전하를 띄는 Trimethoprim을 포함하는 FS 실험의 경우 두 번째로 높은 중금속 제거율이 나타났으며, 수용액에서 음전하를 띄는 Ibuprofen이 포함되어 흡착이 가장 적게 발생할 것으로 판단되는 FS 실험에서 가장 낮은 제거율이 나타났다. 이를 통해 멤브레인 흡착에 의한 막힘 현상이 중금속 제거율의 상승에 영향을 미침을 확인할 수 있다.

3.2.2. Gibbs-Donnan 효과

Trimethoprim과 Ibuprofen을 포함하는 경우, 멤브레인 주변의 전하량을 변화시키기 때문에 Gibbs-Donnan 효과도 고려해보았다. Trimethoprim을 포함하는 경우 지지층 내 양전하의 상승이 발생하기 때문에 전하의 균형을 맞추기 위해 중금속 이온이 DS로 이동할 수 있다고 판단되지만, 해당 실험에서 중금속 제거율의 값이 중금속만을 포함하는 FS 실험에서의 결과와 비교했을 때 크기 때문에 해당 효과에 대한 영향은 미미하다고 볼 수 있다. Ibuprofen을 포함하는 경우 음전하 상승이 발생하기 때문에 전하의 균형을 맞추기 위해 중금속 이온이 DS로 이동하지 않아야 하고 중금속 제거율은 오히려 상승해야 하지만 실제로는 낮은 중금속 제거율을 보였다. 이는 음전하 불균형으로 인한 Gibbs-Donnan 효과가 FO 여과를 통한 중금속 제거에 큰 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다. 그 이유는 음전하로 인한 전하 불균형이 발생하는 경우 Na^+ 이온에 의한 역염투 여과도 또한 증가하기 때문이다. 따라서 중금속 제거에서 Gibbs-Donnan 효과는 영향을 끼치지 않는다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 FO 여과를 이용한 중금속 제거 시 잔류성 유기물질의 존재가 물 투과도와 중금속 제거율에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다. 잔류성 유기물질의 존재는 물 투과도에 변화를 발생시켰다. 특히 멤브레인 지지층 내 흡착이 예상되는 물질이 포함된 경우 내부 농도 분극의 영향이 감소하여 물 투과도의 상승이 발생했다. 그리고 음전하를 띄어 흡착이 적게 발생할 것으로 판단되는 물질을 포함하는 경우 오히려 물 투과도의 감소가 발생하였는데 이는 멤브레인 양측면의 전하량 불균형으로 DS 내 Na^+ 이온의 역염투 여과도가 증가하였기 때문이다.

중금속 제거율에 대한 잔류성 유기물질의 영향은 FO 여과를 통해 95% 이상 제거되는 중금속의 경우 거의 발생하지 않았지만, FO 여과를 통해 제거가 잘 되지 않는 중금속의 경우 영향을 받았다. 유기물질이 포함된 경우 흡착에 따른 멤브레인 막힘현상이 발생하게 되어 유기물질이 포함되지 않을 때보다 중금속 제거율에 상승하였다. 이때 소수성이 강한 유기물질이 포함되어 흡착이 가장 많이 발생할 것으로 기대되는 경우에 제거율이 가장 많이 상승하였고 다음 양전하를 띄는 유기물질, 음전하를 띄는 유기물질 순으로 제거율 상승을 보였다. 그리고 Gibbs-Donnan 효과 또한 고려하였는데 해당 효과는 중금속 제거에서 영향을 끼치지 않는 것으로 보였다.

이번 연구에서 특히 주목할 부분은 물 투과도 부분인데, 기존 연구에서는 FO 여과에서 멤브레인의 오염이 발생하면 물 투과도가 감소한다고 여겨졌는데, FS의 구성에 따라 멤브레인의 오염이 오히려 물 투과도의 증가를 이끌 수 있기 때문이다. 따라서 FO 공정에서 중금속 이온과 유기물이 공존하는 FS를 처리할 시 FS 구성에 따라 정삼투 공정의 성능이 변할 것으로 기대된다. 이러한 결과를 통해 향후 FS 구성에 따라

FO 여과 성능이 어떻게 변화하는지에 대한 연구와 이를 바탕으로 실제 하수나 고농도 폐수를 처리 시 어떠한 성능을 발휘할 수 있는지에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

References

1. D. Barceló, B. Žonja, A. Ginebreda, Toxicity tests in wastewater and drinking water treatment processes: a complementary assessment tool to be on your radar, *J. Environ. Chem. Eng.*, 87(5), 104-262(2020).
2. E. Ohyoshi, Y. Hamada, K. Nakata, S. Kohata, The interaction between human and bovine serum albumin and zinc studied by a competitive spectrophotometry, *J. Inorg. Biochem.*, 75(3), 213-218(1999).
3. G. N. Mhatre, Bioindicators and biomonitoring of heavy metals, *J. Environ. Biol.*, 12, 201-209(1991).
4. M. A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arab. J. Chem.*, 4(4), 361-377(2011).
5. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review, *J. Hazard. Mater.*, 211-212, 317-331(2012).
6. H. A. Aziz, M. N. Adlan, K. S. Ariffin, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, *Bioresour. Technol.*, 99(6), 1578-1583(2008).
7. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, 92(3), 407-418(2011).
8. M. Agarwal, K. Singh, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, *J. Water Reuse Desalination*, 7(4), 387-419(2017).
9. N. Abdullah, N. Yusof, W. J. Lau, J. Jaafar, A. F. Ismail, Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies, *J. Ind Eng. Chem.*, 76, 17-38(2019).
10. S. Zhao, L. Zou, C. Y. Tang, D. Mulcahy, Recent developments in forward osmosis: opportunities and challenges, *J. Membr. Sci.*, 396, 1-21(2012).
11. Y. Cui, Q. Ge, X. Y. Liu, T. S. Chung, Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions, *J. Membr. Sci.*, 467, 188-194(2014).
12. P. Zhao, B. Gao, Q. Yue, S. Liu, H. K. Shon, The performance of forward osmosis in treating high-salinity wastewater containing heavy metal Ni^{2+} , *Chem. Eng. Technol.*, 288, 569-576(2016).
13. S. You, J. Lu, C. Y. Tang, X. Wang, Rejection of heavy metals in acidic wastewater by a novel thin-film inorganic forward osmosis membrane, *Chem. Eng. Technol.*, 320, 532-538(2017).
14. C. Liu, X. Lei, L. Wang, J. Jia, X. Liang, X. Zhao, H. Zhu, Investigation on the removal performances of heavy metal ions with the layer-by-layer assembled forward osmosis membranes, *Chem. Eng. Technol.*, 327, 60-70(2017).
15. T. A. Larsen, K. M. Udert, J. Lienert, Source separation and decentralization for wastewater management, Iwa Publishing, London, UK(2013).
16. G. M. Han, S. H. Hong, W. J. Shim, K. T. Ra, K. T. Kim, S. Y. Ha, G. B. Kim, Assessment of trace organic compounds and heavy metal contamination in busan coast: application of sediment quality index, *Ocean Polar Res.*, 38(3), 171-184(2016).
17. ChemSpider, <http://www.chemspider.com>(2021).
18. Chemicalize, <https://chemicalize.com>(2021).
19. N. B. Darwish, A. Alkhudhiri, A. AlAlawi, H. AlRomaih, N. Hilal, Experimental investigation of forward osmosis process for boron removal from water, *J. Water Process. Eng.*, 38, 101570(2020).
20. Sterlitech, <http://www.sterlitech.com>(2021).
21. N. H. Lee, G. Amy, J. P. Croué, H. Buisson, Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water Res.*, 38(20), 4511-4523(2004).
22. J. Su, T. S. Chung, Sublayer structure and reflection coefficient and their effects on concentration polarization and membrane performance in FO processes, *J. Membr. Sci.*, 376(1-2), 214-224(2011).
23. C. M. Kim, S. J. Kim, L. H. Kim, M. S. Shin, H. W. Yu, I. S. Kim, Effects of phosphate limitation in feed water on biofouling in forward osmosis (FO) process, *Desalination*, 349, 51-59(2014).
24. S. Loeb, L. Titelman, E. Korngold, J. Freiman, Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb-Sourirajan type asymmetric membrane, *J. Membr. Sci.*, 129(2), 243-249(1997).
25. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley & Sons, New York, USA, pp. 413(1960).
26. S. S. Manickam, J. R. McCutcheon, Understanding mass transfer through asymmetric membranes during forward osmosis: a historical perspective and critical review on measuring structural parameter with semi-empirical models and characterization approaches, *Desalination*, 421, 110-126(2017).
27. Y. Wang, F. Wicaksana, C. Y. Tang, A. G. Fane, Direct microscopic observation of forward osmosis membrane fouling, *Environ. Sci. Technol.*, 44(18), 7102-7109(2010).
28. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta. Cryst.*, 32(5), 751-767(1976).
29. P. Xu, J. E. Drewes, T. U. Kim, C. Bellona, G. Amy, Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications, *J. Membr. Sci.*, 279(1-2), 165-175(2006).
30. M. Xie, L. D. Nghiem, W. E. Price, M. Elimelech, Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis, *Water Res.*, 46(8), 2683-2692(2012).

Declaration of Competing Interest —————

The author declares that he has no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Author and Contribution Statement —————

Kyungkeun Jo

Department of Chemical and Environmental engineering, Korea Army Academy at Yeongcheon, Assistant Professor, 0000-0001-5298-7829; Conceptualization, Data analysis, Methodology, Validation, Writing - original draft, Writing - review and editing.