

第 126 回 碩士學位論文

指導教授 韓 重 根

구리오염지반의 정화를 위한 나노버블의
적용성 평가

The Evaluation of an Applicability of Nanobubbles on Copper
Contaminated Soil

中央大學校 大學院

土木工學科 地盤工學 專攻

鄭 昭 姬

2017年 2月

구리오염지반의 정화를 위한 나노버블의 적용성 평가

The Evaluation of an Applicability of Nanobubbles on Copper
Contaminated Soil

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2017年 2月

中央大學校 大學院
土木工學科 地盤工學 專攻
鄭 昭 姬

鄭昭姬의 碩士學位 論文으로 認定함

審 查 委 員 長 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

中央大學校 大學院

2017年 2月

목 차

제1장 서 론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 연구동향	5
1.3 논문의 구성	8
제2장 이론적 배경	11
2.1 토양오염	11
2.1.1 토양오염의 원인	11
2.1.2 토양과 오염물질의 상호작용	12
2.1.3 구리와 구리화합물	17
2.2 토양오염 복원기술	18
2.2.1 중금속 오염토양 복원기술	20
2.3 나노버블	22
2.3.1 버블의 정의	22
2.3.2 나노버블의 생성 메커니즘	23
2.3.3 나노버블의 안정성	25
2.3.4 나노버블의 정화 메커니즘	26
제3장 나노버블의 안정성 평가	28
3.1 실험 목적 및 범위	28
3.2 실험 방법 및 조건	29
3.2.1 나노버블의 생성	29
3.2.2 나노버블의 분석	31
3.2.3 나노버블의 제타포텐셜	33
3.3 실험 결과	35

3.3.1 나노버블의 생성	35
3.3.2 나노버블의 안정성	39
3.3.3 나노버블의 제타포텐셜	43
제4장 회분식 탈착실험	44
4.1 실험 목적 및 범위	44
4.2 실험 방법 및 조건	45
4.2.1 토양 시료	45
4.2.2 실험 방법	48
4.3 실험 결과	50
4.3.1 고액비에 따른 구리 제거효율	50
4.3.2 반응시간에 따른 구리 제거효율	52
4.3.3 pH 변화에 따른 구리 제거효율	54
4.3.4 점성토 함량에 따른 구리 제거효율	56
제5장 결론 및 제언	58
참고문헌	60
국문초록	65
ABSTRACT	67

표 목 차

Table 2.1 Comparison of Soil Remediation Classified by Medium and Contaminants	19
Table 2.2 Comparison of Bubble Sizes and Surface Areas	27
Table 3.1 Parameters for ζ -potential Measurement on Nanobubble	34
Table 3.2 Material Properties of Nanobubbles	39
Table 4.1 Material Properties of Soil	46
Table 4.2 Anxiety and Response Criterion of Soil Contamination ·	47
Table 4.3 Test Condition of Batch Test	49

그림 목 차

Fig. 1.1 Exceeded Environmental Regulation for Soils in Korea	
(a) Contaminated Areas (b) Contaminants	2
Fig. 1.2 Flow Chart of Study	10
Fig. 2.1 Adsorption Mechanism	13
Fig. 2.2 Solubility of a Metal Hydroxide Compound in Relation to pH	15
Fig. 2.3 Removal Rate of Copper with a Change of pH	16
Fig. 2.4 Definition of Macro-, Micro- and Nano-bubbles	23
Fig. 2.5 Electric Double Layer of Nanobubble	26
Fig. 3.1 Schematic View of Nanobubble Generator	30
Fig. 3.2 Nucleation of Micro-nanobubbles by Ceramic Filter	30
Fig. 3.3 NTA Instrument (Malvern NanoSight LM10)	32
Fig. 3.4 Image of Nanobubble Particle by NTA Instrument	32
Fig. 3.5 Zeta Potential Analyzer (ZetaPALS)	34
Fig. 3.6 NTA Analysis on Solution A (a) Image of Nanobubbles (b) Size Distribution of Nanobubbles	36
Fig. 3.7 NTA Analysis on Solution B (a) Image of Nanobubbles (b) Size Distribution of Nanobubbles	37
Fig. 3.8 NTA Analysis on Solution C (a) Image of Nanobubbles (b) Size Distribution of Nanobubbles	38
Fig. 3.9 Size Distributions of Nanobubbles (a) After 0, 1, 2, 3 days (b) After 0, 3, 7, 14 days	41
Fig. 3.10 The Average Mean and Mode Diameter of Nanobubbles	42
Fig. 3.11 The Average Particle Concentration of Nanobubbles	42
Fig. 3.12 Zeta Potential of Nanobubbles	43

Fig. 4.1 Batch Test Reactor	49
Fig. 4.2 Copper Removal Depending on Solid-liquid Ratio (a) Sand	
(b) Clay	51
Fig. 4.3 Copper Removal Depending on Contact Time (a) Sand	
(b) Clay	53
Fig. 4.4 Copper Removal Depending on pH (a) Sand (b) Clay	55
Fig. 4.5 Copper Removal Depending on Amount of Clay	57

Nomenclature

Symbols

K_b	Molal boiling-point elevation constant
T	Absolute temperature
η	Liquid viscosity
d	Bubble diameter
μ	Electrophoretic mobility
ϵ_0	Relative dielectric constant of a vacuum
ϵ_w	Relative permittivity of water
ζ	Zeta potential

Acronyms and Initial

SPG	Shirasu-porous-glass
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
TPH	Total petroleum hydrocarbon
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene
NTA	Nanoparticle tracking analysis
CEC	Cation exchange capacity
ICP	Inductively coupled plasma mass spectrometer

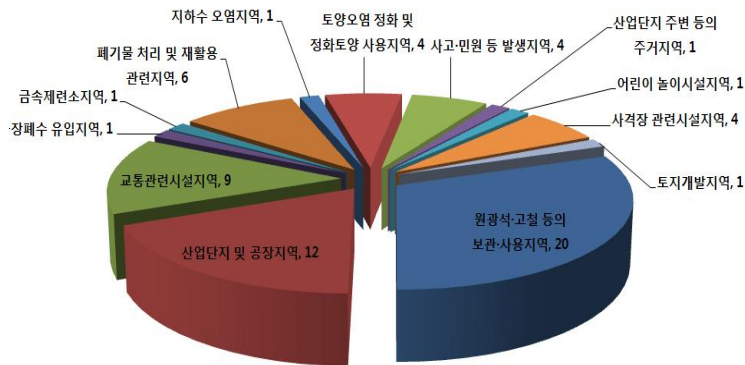
제1장 서 론

1.1 연구배경 및 목적

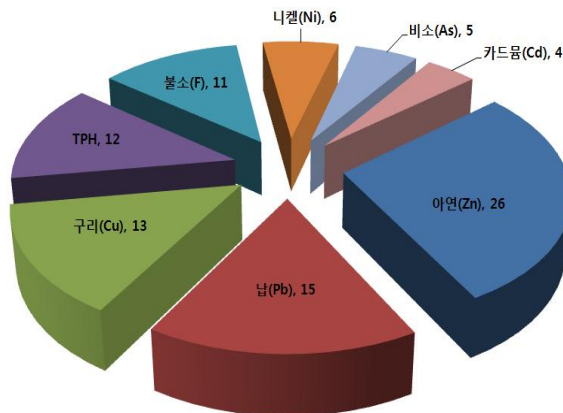
최근 사회가 발전함에 따라 산업의 고도화와 인구 증가가 지속되고 있으며 이에 따라 여러 가지 화학물질의 사용이 급증하여 환경오염 문제가 심각해지고 있다. 토양은 인간을 비롯한 모든 생명체가 살아가는 생존기반이며 생태계 유지를 위한 중요한 환경 매체이다. 그러나 공장, 주유소, 산업단지, 매립지 등에서 발생하는 오염물질로 인해 토양오염이 증가하고 있다. 토양은 물과 공기와 같은 이동성이 없고 완충력이 커서 장기간에 걸쳐 오염물질이 축적된다. 또한 그 과정이 눈으로 확인하기 어려우므로 오염이 발견된 시점에서는 이미 많은 양의 오염물질이 지하수 등 주변 환경으로 퍼진 경우가 대부분이다. 여러 토양오염물질 중 중금속의 경우, 사람 피부에 직접 접촉되거나 흠날림 형태로 흡입되어 인체 건강에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 간접적으로는 지하수 및 농업용수로 유입되어 인체에 영향을 미칠 수 있다(허정현 등, 2011).

우리나라에서는 토양측정망 및 토양오염실태조사를 통하여 전국적인 토양오염 추세를 파악하고 토양오염 예방, 오염토양 정화 등 토양보전정책을 수립 및 추진하기 위한 기초자료로 활용하고 있다. 환경부(2014)는 2014년도에 전국의 1,000개소의 토양측정망과 전국 2,460개소의 토양오염이 우려되는 지역을 대상으로 중금속 8종(Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr⁶⁺, Zn, Ni), 유기화합물을 포함한 일반항목 13종, 토양 산도(pH) 등 22개의 항목에 대해 조사를 하였다. 그 결과, 토양오염실태조사의 경우 65개 지점에서 토양오염 우려기준을 초과하였으며 이 중 21개 지점은 토양오염대책기준을 초과한 것으로 나타났다. 토양오염우려기준을 초과한 65개 지역을 오염원 지역별

로 분류하였을 때 원광석·고철 등의 보관·사용지역, 산업단지 및 공장지역, 교통 관련 시설지역 등의 순으로 나타났다(Fig. 1.1(a)). 분석항목별로 분류하였을 때, 중금속은 8항목 중 7개의 항목이 토양오염우려기준을 초과하였으며 아연, 납, 구리 등의 순으로 나타났다(Fig. 1.1(b)).



(a) Contaminated Areas



(b) Contaminants

Fig. 1.1 Exceeded Environmental Regulation for Soils in Korea
(환경부, 2014)

중금속 오염토양을 복원하는 방법으로는 토양세척공법, 고형화/안정화공법, 중금속용출법, 동전기공법, 식물정화복원공법 등이 있다(전충, 2013). 최근 국내·외 복원 사례를 보면 효율성과 경제성이 상대적으로 높은 원위치정화공법의 사용이 늘어나는 추세이다. 일부 원위치공법 중에서 세립질 지반에 대해서는 지반 내 간극이 작아 중금속을 제거하기 위한 향상제나 화학용매의 주입/추출이 어려워 정화효율이 제한된다. 또한 정화에 사용된 용매가 지반 내에서 제대로 추출되지 않을 경우 잔류하여 이차적인 오염을 유발할 수 있다(양지원 등, 2007).

산업단지의 경우, 다른 지역에 비해 상당히 많은 양의 오염물질들이 산업시설을 통해 배출되고 있을 뿐만 아니라 원료나 제품 수송을 담당하는 운송수단 등에서도 많은 양의 오염물질들이 배출되어 토양의 오염을 가중한다(정태욱 등, 2015). 또한, 국내의 주요 산업단지들은 주로 매립지역을 기반으로 구성되어 있으며 저투수성 세립질 지반의 공학적 특성이 있다. 따라서 고농도 중금속 및 유해물질이 함유되어 대규모의 산업단지의 경우, 현장의 지반공학적 특성을 고려할 방안이 강구되어야 한다(신은철 등, 2007).

나노버블은 1~999nm의 직경을 갖는 미세한 기포로 정의된다. 액체 내에서 나노버블은 넓은 비표면적, 계면 내 라디칼의 생성, 높은 내부 압력 등의 특징을 가지고 있다. 이러한 특징을 이용하여 최근에는 표면 세정, 수질 정화, 초음파 조영제 등과 같이 다양한 분야에서 나노버블의 응용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다(Agarwal et al., 2011). 나노버블은 매크로-마이크로 버블과 달리 부력의 영향을 받지 않아 상승 속도가 매우 느리며 액체 속에서 장기간 잔존한다. 또한 나노버블의 계면에서 발생하는 수산화이온(OH^-)은 표면에 우선적으로 흡착되어 음전하(-)를 띠며 버블 간에 척력을 발생시켜 응집을 저하하고 안정성을 향상한다(Takahashi, 2005; Cho et al., 2005). 따라서, 위와 같은 나노버블의 특징을 통해 나노버블을 토양

정화에 적용할 경우, 세립질 지반의 미세한 간극 사이에 침투하여 오염물을 제거할 수 있으며 토양과의 비표면적을 크게 하여 정화효율이 향상될 것으로 기대된다. 또한, 기존 원위치 정화공법에 사용되는 향상제와는 달리 무독성 재료로 이차적인 오염의 발생을 저감시킬 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 매립지반의 저투수성 세립질 특성을 고려한 원위치 토양정화기술 개발을 목표로 한다. 또한, 친환경 무독성 향상제로 나노버블을 적용하여 오염 제거특성에 대한 기초적 연구를 수행하였다. 나노버블을 생성 및 분석하여 존재를 규명하고 안정성에 대한 평가를 진행하였으며 생성된 나노버블을 구리오염지반에 적용하여 회분식 탈착실험(Batch desorption test)을 수행하였다. 중금속 제거효율에 영향을 미치는 중요 인자인 토양 종류, 오염토양과 향상제의 혼합비, 반응시간, pH 등을 달리하여 최적 조건을 도출하였다.

1.2 연구동향

나노버블은 여러 연구자들에 의해 존재가 규명되었으며 액체 속에서 장기간동안 존재할 수 있다는 사실이 밝혀졌다.

Cho et al.(2005)은 팔라듐 전극에 초음파를 조사하여 나노버블을 생성하였다. 수 분 안에 수백 나노미터 크기의 나노버블이 생성되었으며 1시간 동안 크기와, 크기의 분포가 일정하였다. 또한 pH와 전해질 이온 농도가 커짐에 따라 제타포텐셜의 절댓값이 증가함을 나타내었다.

Ushikubo et al.(2010)은 미세 기포 발생기에 공기와 산소를 주입하여 마이크로-나노크기의 버블을 생성하였으며 제타포텐셜 측정을 통해 공기는 3일, 산소는 6일까지 존재함을 규명하였다.

Kukizaki and Goto(2006)는 SPG(Shirasu-porous-glass) 멤브레인을 이용하여 360~720nm의 나노버블을 성공적으로 생성하였으며 이를 통해 나노버블의 크기는 멤브레인의 기공 크기를 통해 조절이 가능함을 밝혔다.

Ohgaki et al.(2010)은 기체-액체 혼합물을 생성하여 펌프에 주입하고 기체-액체 분리기(Gas-water separator)와 감압실을 거쳐 나노버블을 생성하였다. 이때 나노버블의 평균 직경은 50nm이었으며 2주 이상 존재하였음을 나타내었다.

위와 같이 생성된 나노버블은 액체 내에서 나노버블은 넓은 비표면적, 계면 내 라디칼의 생성, 높은 내부 압력 등의 특징을 가지고 있다(Agarwal et al., 2011). 이러한 특징을 이용하여 최근에는 표면 세척, 수질 개선, 동식물 생장 촉진, 지하수 정화 등에 나노버블을 응용한 여러 연구가 진행되고 있다.

Wu et al.(2008)은 Highly Oriented Pyrolytic Graphite(HOPG) 표면에 전기화학적 방법으로 생성된 나노버블을 이용하여 고체 표면에 단백질이

흡착되는 것뿐만 아니라, 이미 표면에 흡착된 단백질 탈착에 효과가 있음을 나타내었다.

Li et al.(2013)는 지하수 정화를 위한 생물학적 정화공법 (Bioremediaton)에 마이크로-나노버블을 적용하기 위하여 지하수의 염도에 따른 버블 크기, 제타포텐셜, 기체 전달율, 투수계수 등에 대한 특성을 고찰하였다.

Ebina et al.(2013)은 기체를 나노버블 폭기장치에 주입하여 감압 및 순환 과정을 거쳐 나노버블수를 생성하였으며 이를 이용하여 동식물 성장에 관한 연구를 수행하였다. 생성된 나노버블은 70일 동안 존재함을 규명하였으며 나노버블수가 동식물 성장 촉진에 크게 기여하였음을 나타내었다.

최근 지반환경공학 분야에서 마이크로버블, 나노버블을 포함한 미세 버블을 이용한 토양 정화에 대한 관심이 늘고 있다. 장나영(2010)은 마이크로나노버블 산세척시스템을 이용하여 중금속 오염토양에서 Zn과 Ni의 제거 특성을 검토하였으며, 공기유량에 따른 마이크로나노버블의 발생량 및 산의 투입농도가 증가할수록 처리 효율이 높아짐을 밝혔다.

주민 외 5인(2010)은 마이크로-나노버블 토양세척공정을 이용하여 중금속 Zn, Ni, Pb를 정화하였으며 과산화수소 농도가 증가함에 따라 중금속 제거 효율이 증가함을 나타내었다.

최호은(2011)은 중금속 및 유류 복합오염토양에 마이크로나노버블 산세척 시스템을 적용하여 Zn, Ni, pb, TPH 등의 제거특성을 검토하였다.

장진욱(2012)은 마이크로나노버블을 토양세척공법에 적용하여 Pb로 오염된 실트질 토양을 정화하였다. 마이크로나노버블의 납 제거효율은 대체로 일반용수의 효율보다 높았으며, 세척시간 및 산의 농도가 증가할수록 납의 제거율이 증가하였다.

Xia and Hu(2016)은 유기오염물로 오염된 지반을 정화하기 위하여 오존

마이크로-나노버블과 과산화수소를 적용하였으며 정화 효율을 규명하기 위하여 실내 실험과 현장 실험을 수행하였다. 그 결과, 실내실험과 현장실험 모두 유기오염물 BTEX에 대한 정화효율이 전반적으로 높게 나타났다.

이와 같은 선행연구들의 경우, 마이크로-나노버블 세척시스템을 적용하였을 때 전반적으로 중금속 제거에 좋은 효과를 거두었지만, 나노버블의 존재에 대한 명확한 규명과 안정성에 대한 평가가 충분히 이루어지지 않았으며 기존에 사용하고 있는 향상제를 그대로 응용하고 있다는 한계를 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 나노버블을 오염물 제거를 위한 향상제로 적용하기 위해 나노버블을 생성하여 안정성을 검토하였다. 또한 회분식 탈착실험에 적용하여 다양한 영향인자를 고려하여 나노버블의 오염물 제거특성을 알고자 하였다.

1.3 논문의 구성

본 연구에서는 중금속으로 오염된 지반을 정화하기 위한 향상제로 무독성 수소나노버블수를 개발하여 적용성을 판단하였다. 또한 나노버블수의 구리 제거효율을 판단하기 위해 토양의 종류, 토양과 향상제의 혼합비, 반응시간, pH, 점성토 함량 등의 영향인자를 고려하여 회분식 탈착실험을 수행하였다.

본 논문의 구성은 다음과 같다.

제1장에서는 연구의 배경 및 목적과 연구 동향을 통해 구리 오염 지반에 나노버블수의 적용성에 대한 연구의 필요성을 제시하였으며 수행할 연구의 방법 및 내용을 순서도를 Fig. 1.2를 통해 나타내었다.

제2장은 나노버블에 의한 중금속 제거 메커니즘을 규명하기 위하여 토양 오염의 원인을 파악하고 토양과 중금속의 상호관계를 고찰하였으며 기존 토양오염 복원기술의 적용성 및 한계를 설명하였다. 또한 나노버블의 정의, 생성 메커니즘, 안정성 그리고 오염물 제거 메커니즘에 관해 서술하였다.

제3장은 토양정화에 적용할 나노버블의 안정성 평가를 수행하였다. 먼저, 나노버블의 제작, 입도 분석 그리고 표면의 제타포텐셜을 측정 및 분석하기 위한 방법과 조건을 설명하였다. 그리고 실험결과를 통해 나노버블의 존재 규명과 장기적 안정성에 대한 평가를 수행하였다.

제4장은 나노버블의 구리 제거효율을 평가하기 위한 회분식 탈착실험을 수행하였고 최적의 조건을 도출하였다. 먼저, 토양시료의 물리화학적 특성을 분석하여 중금속에 대한 흡착 및 탈착능력을 평가하였다. 토양시료에 향상제로 나노버블수를 적용하여 토양의 종류, 고액비, 반응시간, pH, 점성토 함량 등의 조건을 달리하여 실험을 진행하였으며 그 결과를 증류수의 효율과 각각 비교하여 최적의 탈착조건을 결정하였다.

마지막으로, 제5장에서는 나노버블수의 구리 제거특성에 대한 결론을 도

출하여 현장 적용성과 추후 연구 방향성을 제시하였다.

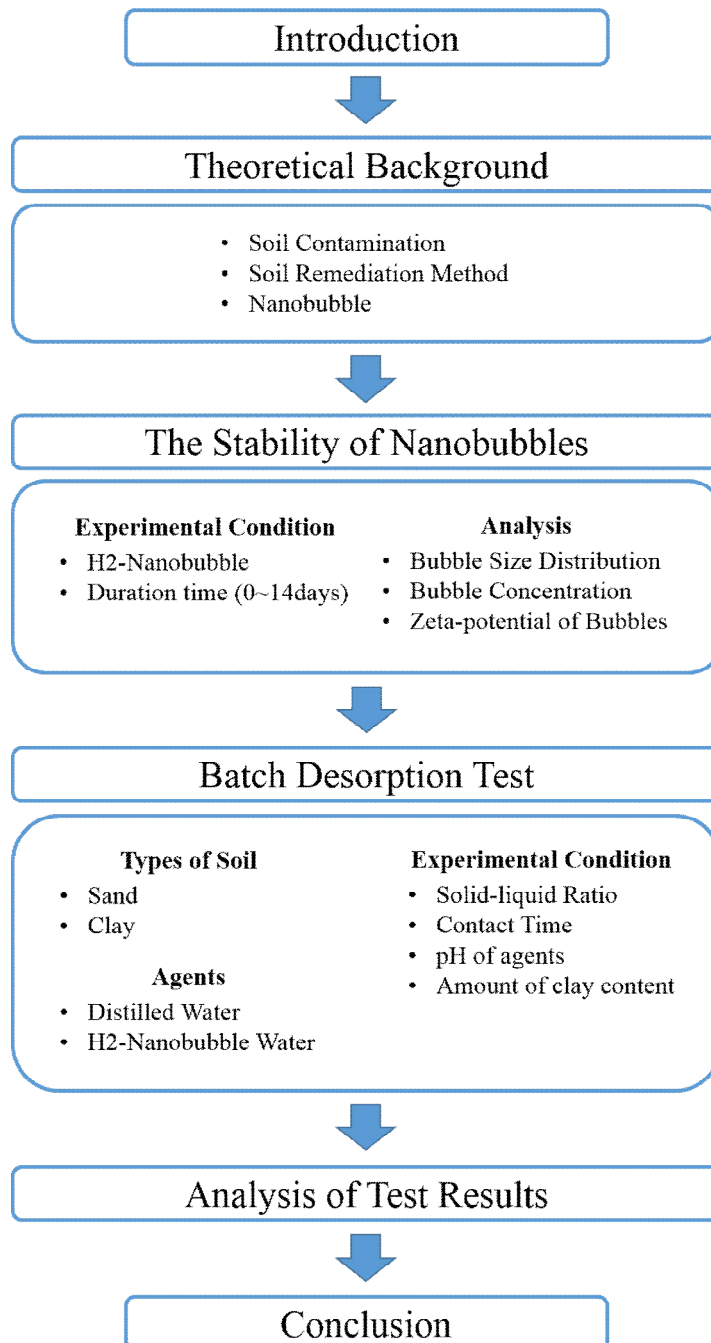


Fig. 1.2 Flow Chart of Study

제2장 이론적 배경

2.1 토양오염

2.1.1 토양오염의 원인

토양에 유입되는 오염물질은 다양한 형태의 물질에 의해 많은 경로를 통해서 발생한다. 생활폐기물, 산업폐기물, 광산 폐기물, 굴착된 오염토양 및 하상 퇴적토 등은 인간뿐만 아니라 환경에 위해를 가할 수 있으며 중금속, 시안, 다환 방향족 화합물, 폴리염화비페닐, 석면, 메탄, 암모니아, 황화수소 등의 다양한 오염물질들을 함유하고 있다.

토양오염도 수질오염과 같이 점오염원에 해당하는 지역이 있으며 토양에 오염물질이 지속해서 노출되는 광산, 폐기물 매립지, 사격장 등이 이에 해당한다. 폐기물 매립지의 침출수 등에 의해 오염물질이 확산될 수 있다. 사격장이나 군사 훈련지역의 경우, 총알, 탄약, 폭발물 등이 수시로 사용되어 중금속이나 유기오염물질에 의한 오염이 발생한다.

농업지역에서의 비료와 살충제의 사용은 잔류성 유기물과 중금속이 지속적으로 축적되고 있어 토양오염물질의 집적을 일으킨다. 비료는 동물의 배설물, 퇴비 또는 하수 슬러지와 같은 유기성 비료나 인산암모늄 또는 염화칼륨과 같은 무기성 인공비료 등이 있으며, 배설물과 비료와 같은 경우 중금속이 다량 포함되어 있을 수 있다. 또한 농작물에 직접 살포되는 살충제는 잔류성 유기물로 구성되어 구리, 수은, 비소 등의 중금속을 포함할 수 있다.

토양은 대기오염물질에 의해 영향을 받을 수 있으며 발전소, 화학공장,

교통혼잡지역의 오염물질 대기방출 등이 그 예이다. 연료의 구성성분인 벤젠이나 PAHs 등이 축적되어 도로 근처의 토양에 오염을 일으킬 수 있다.

중금속에 의한 오염원은 공장 및 산업단지의 배기가스, 산업폐기물, 폐광미, 제련슬래그 등으로 다양하다. 공장의 배기가스에 의해서 중금속들이 토양으로 배출된 경우, 고온에서 휘발하여 배출된 중금속들이 산화물을 형성하여 미세한 입자들이 대기에 잔류하게 된다. 폐수처리나 폐가스 처리를 위해 사용된 활성탄은 흡착된 오염물질로 인해 이차적인 처리가 되지 않을 경우, 중금속 오염원이 될 수 있다(정승우 등, 2009).

2.1.2 토양과 오염물질의 상호작용

토양 내 오염물질은 내부 또는 외부적인 힘으로 이동하여 토양의 여러 성분과 반응한다. 이는 화학적, 물리적 그리고 생물학적 작용 때문에 이루어지며 이러한 토양과 오염물질 간의 상호작용은 토양이나 오염물질의 특징에 따라 다르게 발생한다. 지반 내에서 오염물질인 용질이 지하수와 같은 액체에서 흙 입자의 표면으로 이동하여 새로운 비용해성의 고체 상태를 형성하는 반응을 수착(Sorption), 침전(Precipitation) 등과 같이 구분할 수 있다. 이러한 반응은 각각 독립적으로 발생하는 것이 아니라 각 반응에서 국부적으로 화학적 환경에 의존하여 다른 반응들과 함께 복합적으로 발생한다.

1) 수착과 흡착

수착은 오염물질이 어느 한 상에서 다른 상으로 농축되거나 이동하는 것을 말하며 흡수(Absorption)는 오염물질이 어느 한 상에서 다른 상으로 분

배되는 것을 말한다. 흡착(Adsorption)은 어느 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면에 응축되거나 농축되는 과정이다. 용액 내의 물질은 확산 및 분산작용을 통해 용액 내에서 흡착재의 표면으로 이동하여 흡착되며 이를 Fig. 2.1에 나타내었다.

일반적으로 흡착에는 물리적 흡착(Physisorption), 화학적 흡착(Chemisorption) 그리고 교환흡착(Ion exchange)의 형태가 있다. 물리적 흡착은 비교적 일반적인 흡착이며, 분자 사이에 약한 인력으로 결합하거나 van der Waals 힘에 의해 결합하는 것을 말한다. 여기서 흡착된 분자는 고체 표면의 특정 부위에 고정되어 있지 않고 전체 표면을 자유롭게 이동하는 특징을 가진다. 또한, 흡착된 물질은 흡착재의 표면에 쌓여 여러 개의 층으로 겹쳐진다. 일반적으로 물리적 흡착은 가역적이기 때문에 농도를 감소시키면 다시 표면으로부터 흡착된 양만큼 탈착된다. 반면에 화학적 흡착은 물리적 탈착보다 결합력이 더 강하며 흡착된 물질이 고체 표면에 단분자층을 형성하여서 한 부위에서 다른 부위로의 이동이 자유롭지 못하다. 교환흡착은 피흡착질인 용질과 표면과의 사이에 발생하는 정전기적 인력에 의해 흡착되는 표면에 농축되는 현상이다(김덕찬 등, 2013).

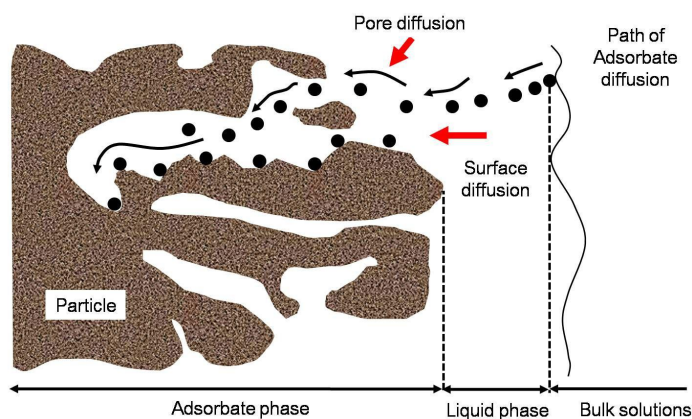


Fig. 2.1 Adsorption Mechanism

중금속은 서로 다른 흡착 및 탈착특성과 메커니즘을 가지고 있으며 흡의 종류에 따라 다르게 나타난다. 점성토입자의 경우, 입자의 표면이 이온들의 불완전한 치환에 의해 극성을 띠게 되며 반대의 극성을 띠는 이온을 흡착함으로써 극성의 균형을 맞추게 된다. 점토는 큰 비표면적과 더불어 표면이 음전하(-)로 대전되어 있어 양이온들을 잘 흡착한다. 또한 토양입자의 흡착능력은 지반 내 점토광물 표면의 전하밀도, 양이온 교환능력, 양이온 물질의 특성 및 농도, 유기물 함량, 탄산염, pH, 철/망간 산화물 등에 의해 좌우된다. 이러한 토양 내 흡착된 오염물질을 효과적으로 제거하기 위해서는 킬레이트 형성, 이온교환 반응, 리간드 교환반응 등을 적용할 수 있으며 이동상에 경쟁적 이온을 가함으로써 치환할 수 있다(김영웅, 2010).

2) 침전

침전은 용해의 반대되는 개념으로 수용액으로부터 고체 표면으로 용질이 이동하고 새로운 물질로서 축적되는 것을 말한다. 침전은 흡입자의 표면이나 간극수 내에서 발생할 수 있으며 흡입자와 간극수의 pH에 따라 크게 영향을 받는다. 여러 토양정화공법에 사용되는 향상제, 세척용매, 주입제 등은 지반 내에 화학적 성질에 변화를 주어 염을 생성하거나 흡입자 광물의 용해와 침전 등의 화학반응을 일으킬 수 있다.

지반과 간극수의 pH, 오염물질의 농도에 따라 침전현상이 달라지는 것을 Fig. 2.2와 같이 표현하였다(Yong, 1992). pH_p 은 금속의 침전이 시작되는 pH 값을 말하며 pH_p 과 최상의 pH 사이에서 수산화물이 형성되어 침전이 발생하게 된다. 이때 수산화침전은 금속의 농도가 증가할수록 증대된다.

구리의 경우, 높은 pH 영역에서는 구리 이온(Cu^{2+})과 수소이온(H^+) 간의 경쟁이 감소하여 수산화이온(OH^-)에 의한 중금속의 수산화물로의 전환 때

문에 높은 중금속 제거율을 나타낸다. 그러나, 높은 pH 영역에서는 중금속의 흡착과 침전이 동시에 일어나기 때문에 두 현상을 구분하기에는 어려움이 존재한다. 홍선미(2009)는 초기농도가 다른 구리수용액에 pH의 변화를 주어 구리의 침전상태를 고찰하였다(Fig. 2.3). 모든 초기농도조건에서 pH 5 이상일 때 구리수용액에서 침전이 발생하였으며 pH 7 이상에서 100% 침전이 발생함을 확인할 수 있었다.

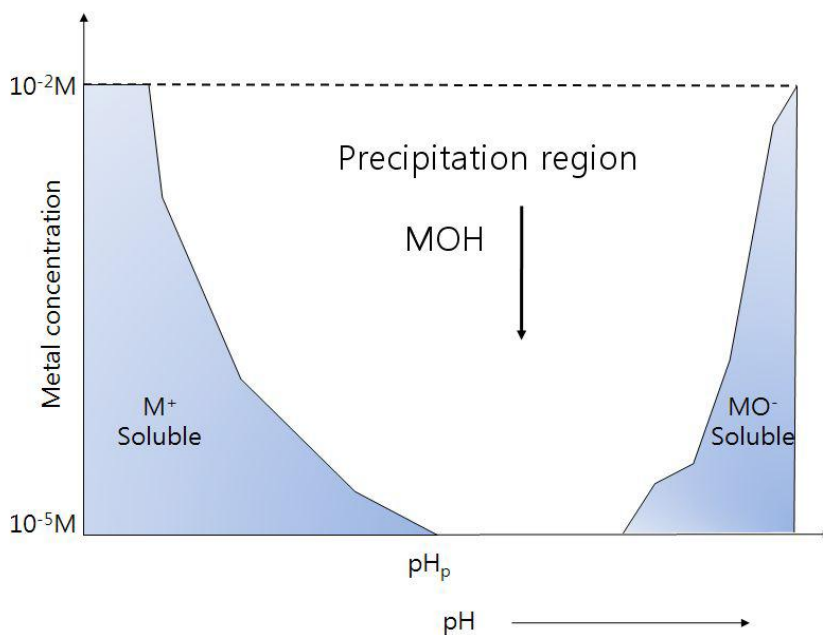


Fig. 2.2 Solubility of a Metal Hydroxide Compound in Relation to pH (Yong, 1992)

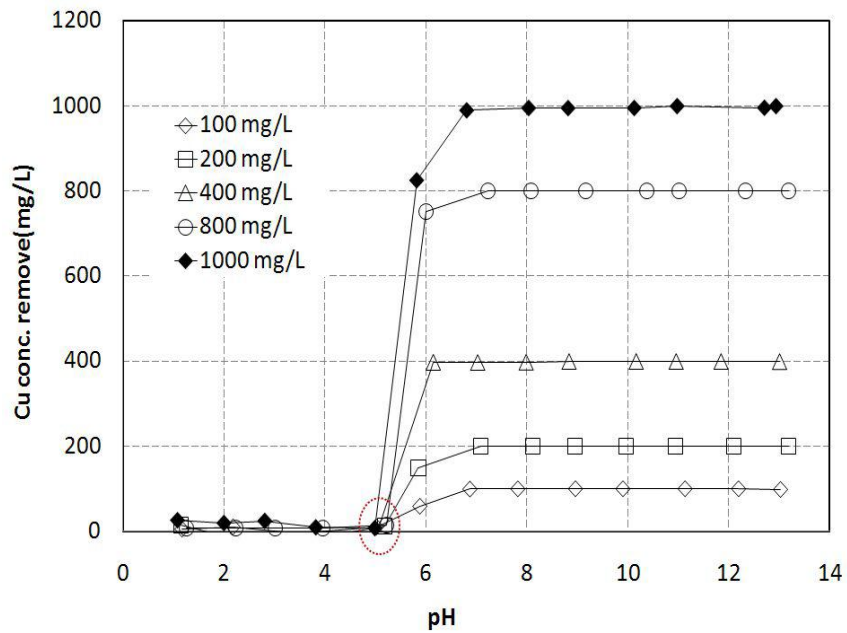


Fig. 2.3 Removal Rate of Copper with a Change of pH
(홍선미, 2009)

2.1.3 구리와 구리화합물

구리는 화학식 Cu, 원자량 63.546, 비중 8.92(상온), 어는점 1,083°C, 끓는점 2,595°C이다. 토양 내에서의 정상적인 구리 함량은 보통 20ppm으로 2~200ppm 범위 내에 있으며, 일반 토양의 pH나 산소 분압의 조건 하에서는 구리이온인 (Cu^{2+})의 형태로 존재한다. 구리는 지구상에 널리 분산되어 있으며, 주로 켈코피라이드(CuFeS_2), 반동관(Cu_5FeS_4)과 같은 황을 포함하는 광물질에서 발견된다. 구리의 식물/토양 존재비는 0.1, 사람/토양 존재비는 0.07로 나타난다.

증기상태의 구리화합물은 호흡기 질환을 유발하며 눈, 피부 등에 심한 자극을 준다. 또한 체내에서 구리에 급성중독 되었을 경우 구토, 복통, 설사 등의 반응을 나타내지만 대부분 24시간 내에 회복된다. 다량의 구리화합물을 섭취하였을 경우 소화관 천공, 용혈, 간괴사, 위장장애, 요독증, 경련, 혼수 등이 나타나고 치아가 청록색으로 착색되며 혈변, 비점막 출혈, 피부 궤양, 간경변 등의 증상을 일으킨다. 낮은 농도에서도 어류의 독성을 일으키나 사람에게는 약 100mg/L 정도까지는 무해하다.

고농도의 구리로 오염된 토양에서조차도 구리는 토양침식에 의해 주로 이동되며, 침출에 의한 이동은 매우 적다. 구리는 인위적 발생원에 의해 토양으로 다양하게 유입되며, 그 발생원으로는 제련소, 소각재, 가축분뇨, 비료 및 하수 슬러지의 사용, 살균제에 의한 토양 및 농작물 처리, 그리고 대기강하 등이 있다. 특히 제련소 주변 토양의 경우 Cu 함량이 높게 나타나며, 거리가 멀어질수록 지수함수적으로 감소한다. 이 외에도 광산지역에서 발생된 중금속은 광산배수와 토양침식으로 인하여 주변토양이나 하천의 충적토에서 높은 Cu 함량이 발견된다(김정대, 2002).

2.2 토양오염 복원기술

토양오염 복원기술은 오염물의 처리위치와 처리방법에 따라 크게 두가지로 나뉜다. 처리위치에 따라 오염토양 내에서 처리하는 In-situ 처리기술과 오염토양 밖에서 처리하는 Ex-situ 처리기술로 나뉘며, 처리방법에 따라 생물학적 처리, 물리·화학적 처리 그리고 열적처리방법 등으로 나뉜다. 각 공법에 대한 특징을 Table 2.1에 나타내었다.

Table 2.1 Comparison of Soil Remediation Classified by Medium and Contaminants (환경부, 2007)

기 술 명		처 리 위 치 ²⁾	적용 가능 오염 지역 ³⁾	토양오염물질							
				할로젠 VOCs	할로젠 VOCs	비할로젠 SVOCs	할로젠 SVOCs	유류	무기 물질	방사 성물질	화 약류
생물 학적 처리 방법	생물학적 분해법 (Biodegradation)	In	포화/ 불포화	◎	◎	◎	◆	◎	◆	◆	◎
	생물학적 통풍법 (Bioventing)	In	불포화	◎	◆	◎	▲	◎	▲	◆	▲
	토양경작법 (Landfarming)	Ex	포화/ 불포화	○	○	◎	○	◎	▲	▲	◆
	바이오파일법 (Biopile)	Ex	포화/ 불포화	◎	◎	○	◆	◎	◆	▲	▲
	식물재배 정화법 (Phytoremediation)	In	불포화	○	○	○	◆	○	○	▲	▲
	퇴비화법 (Composting)	Ex	포화/ 불포화	○	○	○	◆	◎	▲	▲	◎
	자연저감법 (Natural Attenuation)	In	포화/ 불포화	◎	○	○	○	◎	▲	▲	▲
물리 · 화학 적 처리 방법	토양세정법 (Soil Flushing)	In	포화/ 불포화	◎	◎	○	○	○	◎	▲	▲
	토양증기추출법 (Soil Vapor Extraction)	In	불포화	◎	◎	▲	▲	◎	▲	▲	▲
	토양세척법 (Soil Washing)	Ex	포화/ 불포화	○	○	○	○	○	○	▲	▲
	용제추출법 (Solvent Extraction)	Ex	포화/ 불포화	○	○	◎	◎	○	◎	○	▲
	화학적산화/환원법 (Chemical Oxidation /Reduction)	In /Ex	포화/ 불포화	○	○	○	○	◎	◎	▲	▲
	고형화/안정화법 (Solidification /Stabilization)	In /Ex	포화/ 불포화	▲	▲	○	○	▲	◎	◎	▲
	동전기법 (Electrokinetic Separation)	In	포화/ 불포화	○	○	○	○	▲	◎	○	▲
열적 처리 방법	열탈착법 (Thermal Desorption)	Ex	포화/ 불포화	◎	◎	◎	◎	◎	▲	▲	▲
	소각법 (Incineration)	Ex	포화/ 불포화	◎	◎	◎	◎	◎	▲	▲	◎
	유리화법 (Vitrification)	In	불포화	▲	▲	○	○	○	◎	◎	▲
	열분해법 (Pyrolysis)	Ex	포화/ 불포화	○	○	◎	◎	○	▲	▲	▲

1) ◎-높음, ○-보통, ◆-낮음, ▲-비고

2) 원위치 정화공법(In-situ, In) 또는 위치 외 정화공법(Ex-situ, Ex)

3) 포화지역(saturated zone) 또는 불포화지역(unsaturated zone)

2.2.1 중금속 오염토양 복원기술

중금속으로 오염된 토양을 정화하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며 토양세척공법, 토양세정공법, 고형화/안정화, 중금속용출법, 동전기 공법, 식물정화복원 등이 있다.

기존의 중금속 오염토양에 관한 복원기술들을 살펴보면, 먼저 토양세척공법(Soil washing)은 오염토양을 굴착하여 지상에서 전처리, 분리, 조립토 처리, 세립토 처리, 세척수 정화, 잔류물 관리 등의 공정을 통해 세척제와 기계적 마찰력을 이용하여 처리하는 Ex-situ 공법이다. 중금속 오염토양뿐만 아니라 대규모 유류오염토양 오염부지에서 단기간에 많은 양을 처리할 수 있다는 장점이 있어 최근 연구와 현장 적용이 활발히 진행되고 있다. 그러나 0.075mm 이하의 입경을 가진 세립질 지반에서 적용성이 낮아 세립토의 경우 별도의 공정을 하거나 매립하여 처리한다는 단점이 있다.

토양세정공법(Soil flushing)은 물 또는 오염물질 용해도를 증대시키기 위한 향상제가 함유된 물을 관정을 통해 지반 간극 내로 주입하여 토양의 오염물질을 제거하고 향상제를 지상에서 별도의 처리공정을 통해 정화하는 공법이다. 향상제로는 일반적으로 알코올, 착염물질, 계면활성제 등을 사용한다. 중금속의 경우 적용성과 활용도가 높지만 유류오염물질의 경우 향상제의 비용이 고가여서 경제성이 떨어진다. 또한 낮은 투수계수를 가진 세립질 지반의 경우 용매의 이동성의 한계가 있어 적용성 및 효율성이 저하되며 용매가 지반에서 제대로 추출되지 않을 경우 이차적인 오염을 초래할 수 있다(성호영, 2009).

고형화/안정화공법(Solidification/Stabilization)은 지반에 안정화제를 주입하여 중금속과 같은 무기질 오염물질의 이동성을 물리적으로 줄이거나 화학적으로 용해도를 낮추는 공법이다. 지상과 지중에서 모두 활용이 가능하

며 처리효과와 경제성이 높다는 장점이 있으나 오염물질의 용출 발생 가능성을 내포하고 있어 장기간의 모니터링이 필요하다는 단점이 있다.

중금속 용출법은 산, 알칼리, 킬레이트제 등의 용매를 이용하여 지반의 오염물질을 제거하는 공법이다. 일반적으로 거의 모든 중금속의 경우, 산 용액에 의해 용해할 수 있어 중금속 용출법에서 용출된 용매는 침전법, 이온교환법, 중금속 흡착물질을 이용한 정화법을 통해 별도의 정화공정을 거친다.

동전기공법(Electrokinetic separation)은 오염토양 내 이온 상태의 오염물질을 양극과 음극의 전기장을 통해 이동속도를 촉진시켜 정화하는 공법이다. 간극수의 이동과 함께 흡입자에 흡착되어 있는 오염물질을 탈착, 이동시켜 제거할 수 있으며 상대적으로 투수성이 낮은 세립질 지반에서 정화효율이 효과적이다. 다만, 소요되는 전기량이 많아 운영비가 높게 소요될 수 있으며, 전자 이동에 따른 용해 및 침전에 의한 부산물이 형성될 수 있다. 또한 토양 내 함수비가 10% 미만인 경우, 오염물질 제거 효율이 급격하게 감소한다는 단점 또한 있다.

식물정화공법(Phytoremediation)은 최근 주목받는 새로운 자연친화적 공법으로서 식물을 이용하여 오염토양이나 지하수를 정화하는 공법이다. 식물정화는 뿌리가 접촉하는 면에 한정적으로 일어나 식물 종, 식물 성장속도, 주변 오염물질 농도 등의 영향인자를 충분히 고려해야 한다. 그러나 다른 공법에 비해 에너지 소비가 적고 경제적이며 이차적인 부산물의 발생이 적다는 장점이 있어 관련한 연구가 활발히 진행되고 있다(정슬기 등, 2010; 주진희 등, 2013).

본 연구에서는 기존 토양정화공법에 사용되는 중금속 정화 향상제의 문제점을 인식하고 향상제의 대체물질로 나노버블수를 사용하여 정화특성을 고찰하고 적용성을 평가하고자 하였다.

2.3 나노버블

2.3.1 버블의 정의

액체 내에 존재하는 버블은 다양한 물리적 화학적 특징을 가지고 있으며 크기에 따라 그 성질이 매우 달라진다. 일반적으로 액체 내에 존재하는 버블을 크기에 따라 3가지로 분류하여 Fig. 2.4에 나타내었다.

일반적인 버블은 매크로버블(Macro-bubble)로 크기 1mm 이상의 기포를 말한다. 매크로버블은 Stoke의 법칙에 따라 부력의 영향으로 액체 내에서 상승속도가 커 빠르게 부상하여 사라진다. 1mm 이하의 버블은 크기에 따라 마이크로버블(Micro-bubble, $d=1\sim999\mu\text{m}$), 나노버블(Nano-bubble, $d=1\sim999\text{nm}$)로 나뉜다. 마이크로버블은 매크로 버블과 같이 부력의 영향을 받아 일정한 속도로 상승하기도 하나, $50\mu\text{m}$ 이하의 마이크로버블의 경우, 버블 내부의 기체가 확산하여 액체에 용해되어 소멸하기도 한다 (Takahashi, 2007). 나노버블은 직경이 매우 작아 위의 버블들과 달리 부력에 대한 영향을 받지 않으며 내부 기체의 확산이 일어나지 않아 장기간 물속에 존재할 수 있다.

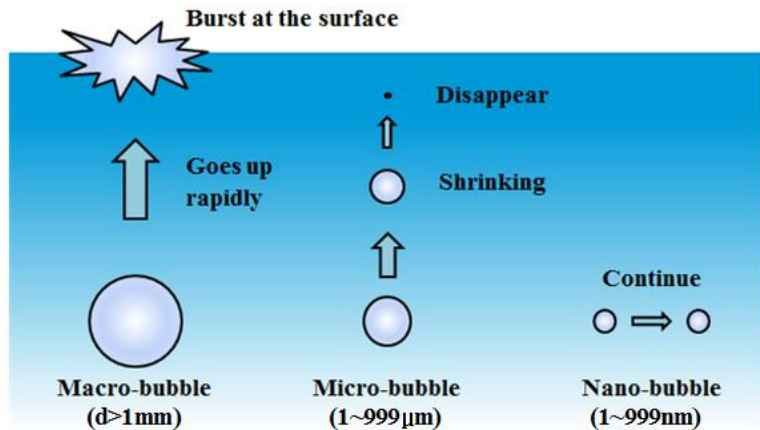


Fig. 2.4 Definition of Macro-, Micro- and Nano-bubbles

2.3.2 나노버블의 생성 메커니즘

나노버블의 적용성에 대한 관심이 늘어나면서 연구자들은 나노버블 생성을 위한 감압식, 모세관식, 회전유체 유동식, 정적순환식, 캐비테이션식 등의 다양한 방법을 제시하고 있다.

감압식(Decompression type)은 저온, 고압의 환경을 조성하여 기체를 유체에 녹여 포화 또는 과포화 용액을 제조하고, 온도를 높이거나 압력은 낮춰 녹아있던 기체를 액체 내의 기포 핵으로 생성하여 버블을 형성한다. 외부적으로 가해진 열과 압력은 버블과 액체 사이의 기-액 계면을 형성하는데 필요한 공급원으로 작용한다(Ushikubo et al., 2010).

모세관식(Capillary type)은 다공성 매질을 통해 유체 내부로 기체를 주입하여 버블을 발생시키는 방법이다. 다공성 재료를 통과한 기체는 재료 표면의 기공에서 성장하여 항력, 부력과 같은 외력에 의해 표면에서 탈착되어 미세한 버블을 형성한다. 위의 경우, 일반적으로 미세버블의 크기는 다공성 매질의 기공 크기나 직경에 크게 영향을 받으며 기공 직경보다 약 10배 정

도 큰 미세버블이 생성된다.

회전유체 유동식(Rotational liquid flow) 방법과 정적순환식(Static mixer type)은 기체와 액체를 물리적으로 혼합하였을 때 발생하는 유체의 전단력을 이용하여 나노버블을 생성하는 방법이다. 이 중, 회전유체 유동식 방법은 원형 실린더 내부에 주입한 액체를 회전시켜 버블을 생성한다. 내부의 액체는 회전하면서 중심부에 원심력이 작용하여 압력이 낮아지게 되며 이를 이용하여 외부로부터 회전하는 액체의 중심부로 기체를 흡입할 수 있다. 흡입된 기체는 생성장치의 출구에서 미세한 버블로 변환된다. 정적순환식 방법은 이젝터(Ejector)와 같은 기구에 기체를 주입하여 나노버블을 생성하는 방법이다(송호진, 2014).

캐비테이션식(Cavitation type) 방법은 초음파의 조사나 벤투리(Venturi), 오리피스(Orifice), 노즐(Nozzle)에 의해 발생하는 공동현상을 이용하여 버블을 생성하는 방법이다. 유체에 초음파를 조사할 경우 음파의 반복되는 압축, 팽창 때문에 유체 내의 물 분자 간의 거리가 짧아졌다 길어짐을 반복한다. 이때 물 분자 간의 거리가 액체를 유지할 수 있는 거리보다 길어지게 되면 공동(Cavitation)이 발생하여 버블이 형성된다. 벤츄리관, 오리피스, 노즐의 경우, 유로의 단면적 변화로 인해 유속이 증가하고 압력이 감소하면서 기화 현상에 의해 공동이 발생한다. 윤무성(2016)은 노즐에 의해 발생하는 캐비테이션을 이용하여 초미세버블을 생성하고 안정성을 평가하였으며 그 결과 7일 이상의 안정성을 가지는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 모세관식 방법과 감압식을 적용한 나노버블 제조장치를 사용하였다. 세라믹 필터를 통해 기체를 액체 내에 주입하여 마이크로-나노 크기의 버블을 생성한다. 마이크로 크기의 버블은 부력에 의해 상승하여 파쇄되거나 자기 가압효과에 의해 소멸하면서 또 다른 나노크기의 버블 핵을 형성하거나 내부의 기체가 액체에 용해된다. 이러한 액체를 가압하여 기체

의 용해도와 나노버블의 안정성을 향상하였으며 다시 상압상태로 감압하여 나노버블을 생성하였다.

2.3.3 나노버블의 안정성

나노버블은 물속에 부유하는 콜로이드 입자처럼 전하로 대전되어있어 음(-)의 전하를 띤다. 이는 나노버블의 계면에서 생성되는 수소결합 때문에 물분자가 전리되어 만들어지는 수산화이온(OH^-)이 계면에 우선적으로 흡착하기 때문이다. 이러한 나노버블의 표면은 전기이중층(Electric double layer)이 형성되어 있으며 이를 Fig. 2.5에 나타내었다. 음으로 대전된 나노버블은 양이온에 대하여는 인력이 작용하고 음이온에 대하여는 척력이 작용한다. 따라서 나노버블 표면에는 계면의 전하를 중화하기 위해 입자로부터 거리가 가까울수록 흡착된 양이온의 농도가 높아지고, 반대로 반발력에 의해 음이온의 농도가 낮아져 전기이중층을 형성한다. 전기이중층은 이온과 입자가 강하게 결합하여 있는 고정층(Stern layer)과 보다 약하게 결합하여 있는 이온확산층(Diffuse layer)으로 이루어져 있다. 고정층의 경계 포텐셜을 제타포텐셜(Zeta-potential, ζ)라 하며 이는 콜로이드의 안정성을 정량적으로 나타내는 값이다.

나노버블이 액체 내에서 안정적으로 존재하는 이유는 액체 내의 입자가 제타포텐셜을 가지고 있으면 척력이 발생하여 서로 결합하거나 응집하지 않아 독립적으로 안정하기 때문이다. 여러 연구자들(Cho et al., 2005; Calgaroto et al., 2014)은 나노버블의 제타포텐셜 측정을 통해 나노버블의 장기 안정성을 평가한 바 있다. 또한 선행연구를 통해 나노버블을 비롯한 입자의 안정성과 불안정성을 나누는 제타포텐셜의 기준값은 +30mV, -30mV로 나타났다.

기존의 연구에서는 전해질 용액에서 나노버블을 생성하거나 pH를 조절하여 나노버블의 제타포텐셜을 측정하였다. 따라서 본 연구에서는 상온, 상압 상태에서 물속의 나노버블에 대한 안정성을 평가하기 위해 제타포텐셜을 측정하였다.

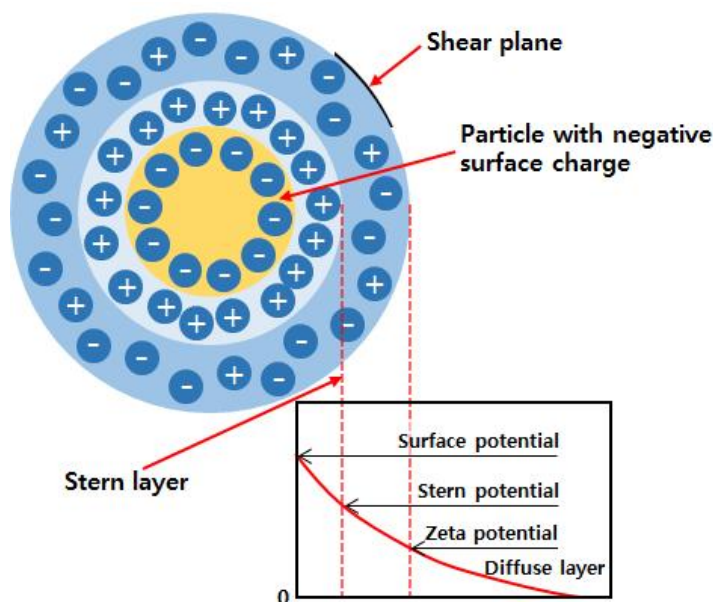


Fig. 2.5 Electric Double Layer of Nanobubble

2.3.4 나노버블의 정화 메커니즘

나노버블은 다른 버블에 비해 비표면적이 매우 크다. Table 2.2를 통해 100nm의 나노버블은 1m의 마이크로버블에 비하여 10,000배 더 큰 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있다. 큰 비표면적은 오염물과 버블의 충돌 및 부착을 향상해 흡착된 오염물의 탈착을 증대시킬 수 있다.

물속에 존재하는 오염물과 나노버블의 흡·탈착 메커니즘은 제타포텐셜에

의해서도 결정된다. 나노버블의 제타포텐셜은 나노버블의 안정성에 기여할 뿐만 아니라 표면전하를 통해 오염물 제거에 큰 영향을 끼친다. 나노버블은 음(-)의 전하를 띠고 있어 주변의 양(+)의 전하를 띠는 이온이나 입자를 흡착하려는 성질이 강하다. 버블이 다른 오염물질이나 입자에 부착하기 위해서는 입자의 표면을 감싸고 있는 전위 영역을 뚫고 들어가야 한다. 이때 버블과 입자의 부착은 입자의 수화층이 얇고 버블의 크기가 작아야 하며, 버블의 양이 많아야 하는 3가지 물리적 특성이 있어야 한다. 그리고 전기화학적으로, 입자와 버블간의 이온친화력을 강화해 두 입자의 충돌 및 탈착 효율을 증대 시켜야 한다. 입자의 수화층의 두께는 제타포텐셜의 크기로 결정되며, 입자의 제타포텐셜이 크다는 것은 표면의 수화층이 두껍다는 것을 의미한다. 나노버블의 경우, 그 크기가 작고 제타포텐셜이 비교적 크기 때문에 다른 오염물이나 입자에 대해서도 부착력이 뛰어나 정화효과가 크다(장진욱, 2012).

Table 2.2 Comparison of Bubble Sizes and Surface Areas

Bubble size	Surface area
1mm : 100 μ m	1:10
1mm : 10 μ m	1:100
1mm : 1 μ m	1:1,000
1mm : 0.1 μ m	1:10,000

제3장 나노버블의 안정성 평가

3.1 실험 목적 및 범위

본 연구는 오염된 지반을 정화하기 위한 향상제로 나노버블을 적용하기 위해 나노버블의 존재 여부를 규명하고 장기적 안정성에 대한 평가를 수행하였다.

자체적으로 제작한 가압용해식 나노버블 제조장치를 이용하여 수소나노버블수를 제조하였으며 시료를 채취하여 NTA 장비를 통해 버블직경의 평균값과 최빈값, 직경의 분포, 개체수 농도 등을 분석하였다. 또한 나노버블의 제타포텐셜을 측정하여 안정성을 평가하였으며 생성 완료 후 일정한 경과시간(0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14일)에 따른 입도분석을 수행하여 장기 안정성을 평가하여 향상제로서의 적용성을 고찰하였다.

3.2 실험 방법 및 조건

3.2.1 나노버블의 생성

본 실험에서는 자체 제작한 나노버블 생성장치를 이용하여 수소나노버블을 생성하였으며 장치 모식도를 Fig. 3.1에 나타내었다. 증류수를 수조에 채운 후, 수소가스(Purity: 99.995%, Shinyoung Gas Co., Korea)를 공기압 조절기를 통해 0.5MPa의 압력으로 세라믹 필터에 유입시켰다. 유입된 기체는 수조 내 필터를 통해 마이크로-나노미터 크기의 미세버블을 발생시키며(Fig. 3.2) 또한 수조 상부로 주입되어 내부 압력을 0.15MPa로 형성한다. 발생한 버블 중 마이크로 크기의 버블은 버블의 특성에 따라 물의 표면으로 이동하여 사라지거나 파쇄된 후 또 다른 나노버블 핵을 형성한다. 본 연구에서는 위와 같은 방법을 통해 24시간 동안 가압을 하여 안정된 나노버블수를 제조하였다.

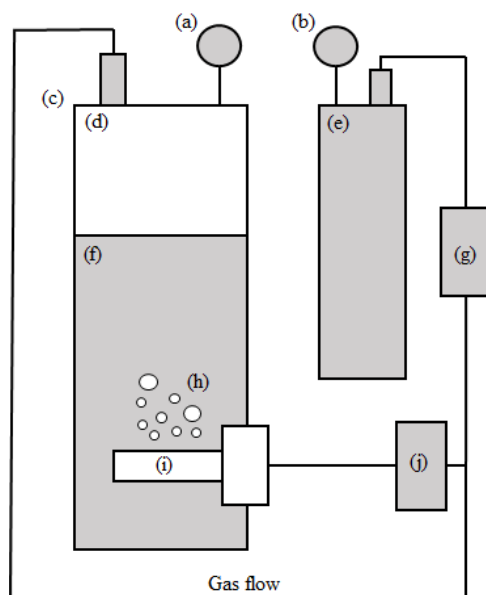


Fig. 3.1 Schematic View of Nanobubble Generator

(a) Pressure Gauge (Air pressure in water tank), (b) Pressure Gauge (Air pressure in air tank), (c) Water Tank, (d) Air, (e) Air Tank, (f) Water, (g) Pressure Gauge (Outflow), (h) Bubble, (i) Filter, (j) Pressure Gauge (Inflow)



Fig. 3.2 Nucleation of Micro-nanobubbles by Ceramic Filter

3.2.2 나노버블의 분석

나노버블 용액 내의 나노버블의 크기, 크기분포, 개체 수에 관한 정보는 NTA(Nanoparticle Tracking Analysis) 장치(NanoSight LM10)를 통해 얻을 수 있다(Fig. 3.3). NTA 장치는 레이저를 조사하여 입자의 산란을 일으키고 흰 점의 형태로 나타나는 나노입자를 영상으로 녹화하여 입자를 추적한다(Fig. 3.4). 입자 분석을 통해 확산 계수(D_t)를 구할 수 있으며 이를 Stokes-Einstein 공식에 적용하여 나노버블의 직경을 식 (1)과 같이 계산할 수 있다(Irie, 2014).

$$d = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (1)$$

여기서, K_B 는 Boltzmann 상수, T 는 절대 온도, η 는 점도 그리고 d 는 나노버블의 직경을 말한다.

제작 완료한 나노버블수는 세 개의 샘플(A, B, C)을 채취하여 제작 당일과 경과시간에 따른 입도 분석을 수행하였다. 제작 완료 직후의 초기 나노버블수 시료는 액체 내 용해된 기체가 충분히 빠져나갈 수 있도록 1시간의 안정화를 거친 후 분석을 진행하였다.



Fig. 3.3 NTA Instrument (Malvern NanoSight LM10)

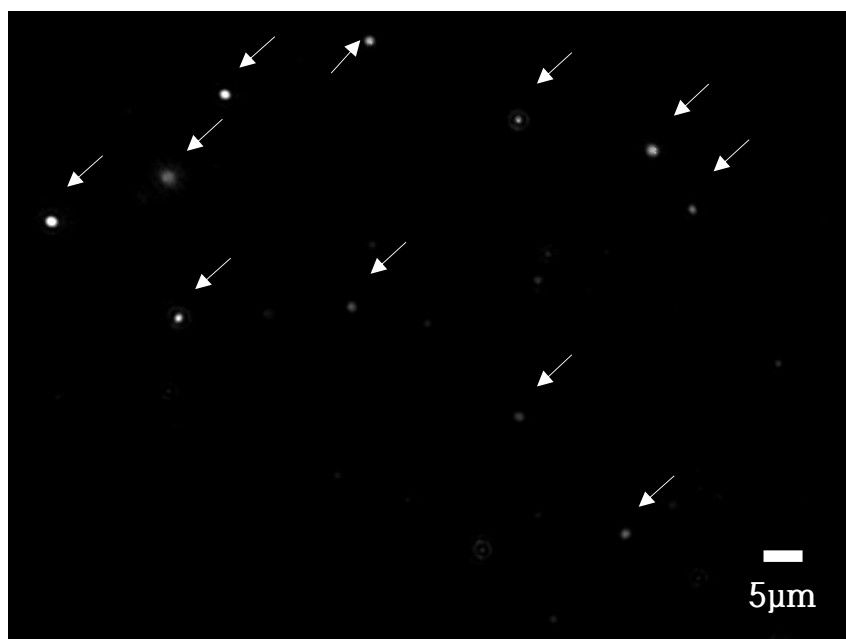


Fig. 3.4 Image of Nanobubble Particle by NTA Instrument

3.2.3. 나노버블의 제타포텐셜

나노버블의 안정성을 평가하기 위해 제타포텐셜을 측정하였다. 나노버블은 표면 전하에 의해 전기영동 셀 내에서 반대의 전하를 띠는 극을 향해서 움직인다. 이때 나노버블의 움직이는 방향은 표면전하의 부호를 결정하고 움직이는 속도는 표면전하의 크기를 결정하여 제타포텐셜(ζ , mV)이라는 값으로 측정된다. 제타포텐셜은 다음 식에 나타난 Smoluchowski 방정식에 대입하여 계산된다.

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_w \zeta}{\eta} \quad (2)$$

위 식에서 μ , ϵ_0 , ϵ_w , ζ , η 는 각각 이동성, 자유전자의 유전율, 물의 상대적 유전율, 물의 점성, 제타포텐셜을 나타낸다.

제작한 나노버블은 Zeta-potential 분석장비(ZetaPALS, Brookhaven Corp., USA)를 이용하여 미세 버블의 제타포텐셜을 측정하였다(Fig. 3.5). 나노버블의 제타포텐셜을 분석하기 위한 조건을 Table 3.1에 나타내었다.



Fig. 3.5 Zeta Potential Analyzer (ZetaPALS)

Table 3.1 Parameters for ζ -potential Measurement on Nanobubble

Parameters	Values
Refractive Index	1.331
Dielectric Constant	78.54
Electric Field (V/cm)	27.79
Viscosity (cP)	0.890

3.3 실험 결과

3.3.1 나노버블의 생성

자체개발한 가압용해식 나노버블 제조장치를 이용하여 생성한 나노버블의 존재 여부를 규명하기 위해 생성 종료 후 1시간의 안정화를 거쳐 입도분석을 수행하였다.

Fig. 3.6~3.8는 나노버블수 시료 A, B, C에 대하여 NTA 장비를 통해 입도분석을 수행한 결과이다. 나노버블수의 시료 A, B, C 모두 레이저에 의해 가시화된 나노버블을 확인할 수 있었다. 입도 분석을 통해 전반적으로 0~500nm 크기의 나노버블이 생성되었음을 확인할 수 있었으며 100~200nm 사이의 직경에서 최대 개체수 농도를 가지는 정점이 나타났다. 분석한 나노버블의 직경 평균값과 최빈값 그리고 초기 개체농도를 Table 3.2에 나타내었다. 평균적으로 초기 나노버블의 평균 직경은 $171 \pm 6.11 \text{ nm}$, 최빈값은 $130 \pm 9.85 \text{ nm}$, 개체농도는 $1.5 \pm 0.03 \times 10^8 \text{ particles/ml}$ 인 것으로 나타났다.

Kukizaki et al. (2006)은 기공 평균직경이 43~85nm인 다공질 멤브레인을 통해 기체를 액체 내로 가압, 유입하여 평균 직경 360~720nm의 나노버블을 생성하였다. 이를 통해 멤브레인이나 필터의 기공 크기에 따라 생성되는 나노버블의 크기를 조절할 수 있음을 보였다. 본 연구에서는 기공 직경이 10~50nm의 세라믹 필터를 통해 분산된 미세기포를 일정 시간동안 가압용해하여 나노버블을 생성하였으므로 더욱 미세한 크기의 나노버블이 안정적으로 형성된 것으로 보인다. 결과적으로, 제조한 시료의 나노버블의 크기와 개체농도는 각각 다르지만 200nm 미만의 나노버블이 성공적으로 생성되었음을 확인할 수 있었다.

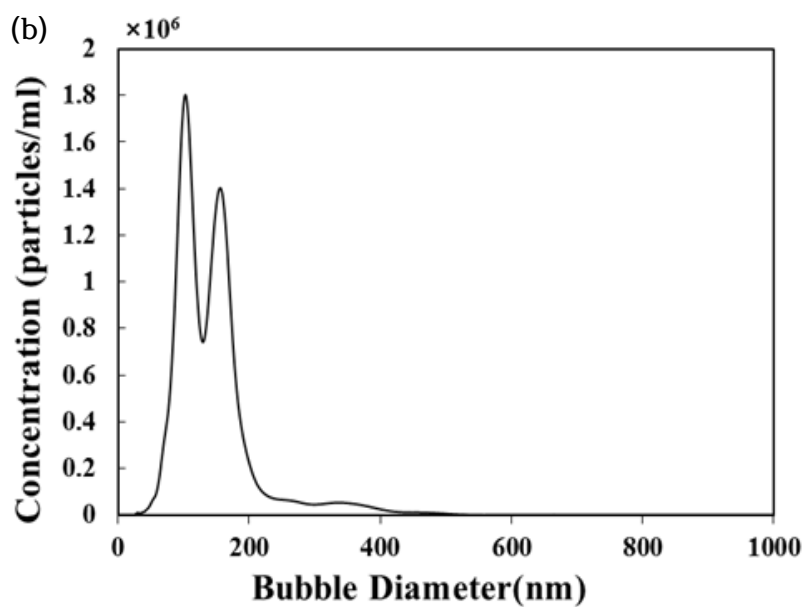


Fig. 3.6 NTA Analysis on Solution A (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

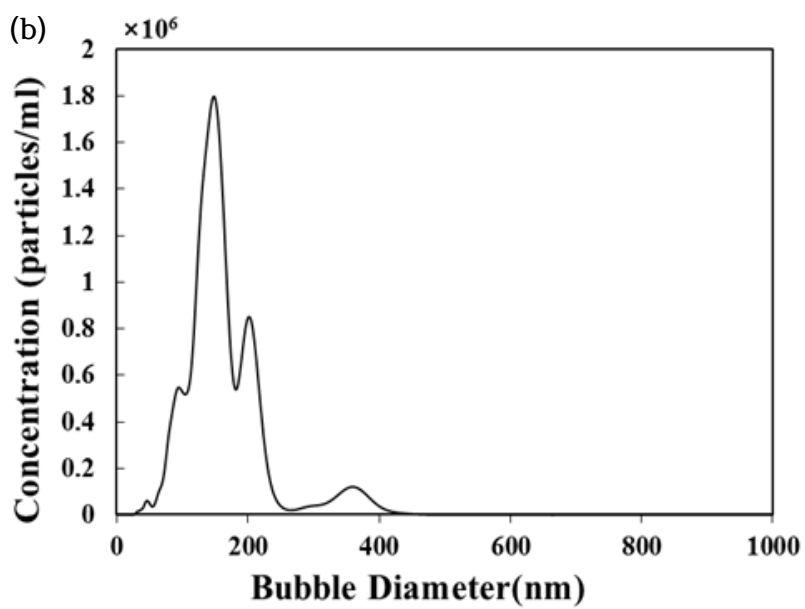
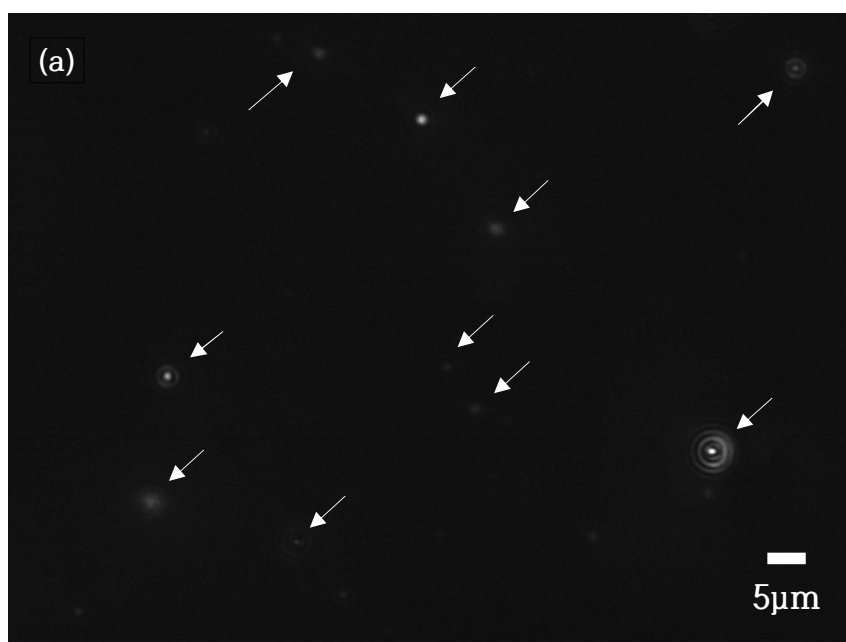


Fig. 3.7 NTA Analysis on Solution B (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

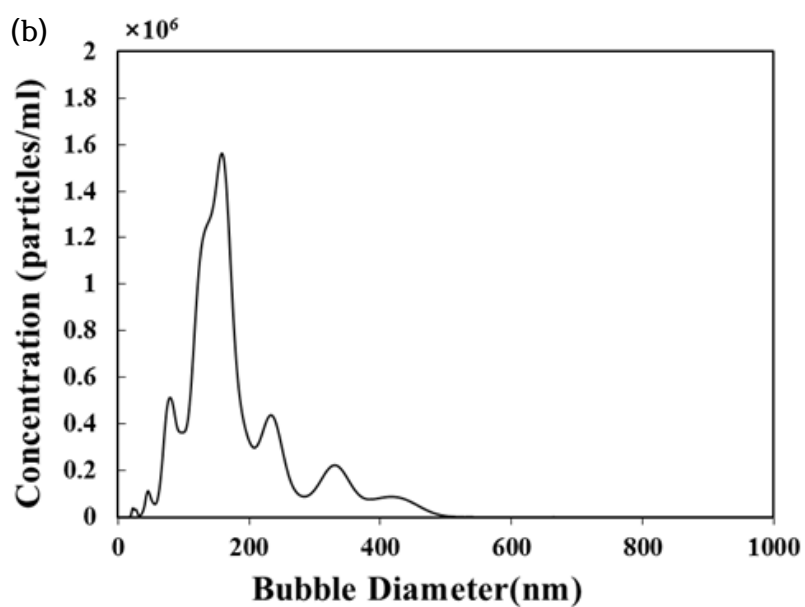


Fig. 3.8 NTA Analysis on Solution C (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

Table 3.2 Material Properties of Nanobubbles

Solution	Bubble Diameter		Particle Concentration ($\times 10^8$ particles/ml)
	Mean(nm)	Mode(nm)	
Distilled Water	-	-	-
A	166	113	1.48
B	165	137	1.45
C	181	140	1.55
Average	171 \pm 6.11	130 \pm 9.85	1.5 \pm 0.03

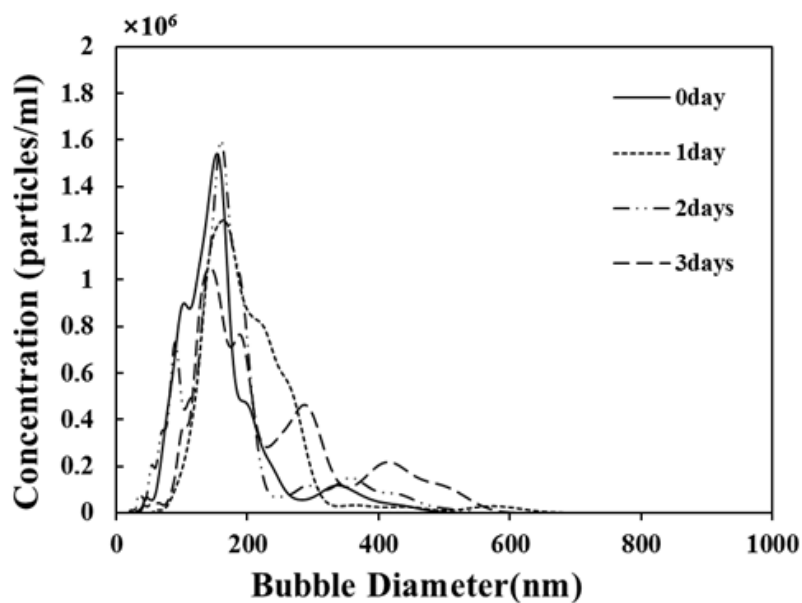
3.3.2 나노버블의 안정성

14일간 나노버블의 직경 및 개체수 변화를 분석하여 Fig. 3.9에 경과시간에 따른 나노버블의 입도분석을 도시하였다. 초기 3일간 나노버블의 입도 분포에서(Fig. 3.9(a)) 나노버블의 최대 개체수 농도를 가지는 직경은 100~200nm 사이에서 발생하며 시간이 지남에 따라 정점의 개체수 농도가 감소하는 경향을 보였다. 전반적으로 입도의 분포가 직경 200nm 내에서 주를 이루었다. 14일간의 입도 분포의 변화를 보면(Fig. 3.9(b)) 3일차 이후 경과시간에 따라 정점이 좌에서 우로 이동하는 경향을 보였으며 최대 개체수 농도가 지속해서 감소하는 경향을 보인다. 또한 400nm 이상의 나노버블이 새로 형성되어 그래프가 점차 완만해졌다.

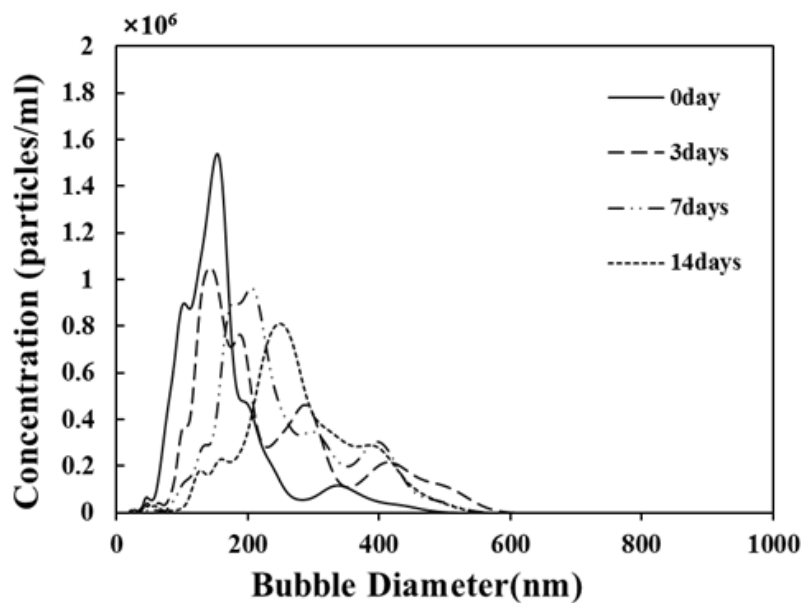
나노버블의 경과시간에 따른 직경 변화를 Fig. 3.10에 나타내었다. 7일차에는 초깃값 대비 직경의 평균값이 1.49배, 최빈값이 1.56배로 늘어났다. 14일차에는 초깃값 대비 직경의 평균값이 1.83배, 최빈값이 2.11배로 증가하였다. 따라서 나노버블의 크기는 생성 후 초기 7일 간에는 증가 및 감소를 반복하고 14일에는 미소한 증가를 하나 평균 300nm의 나노버블이 존재하고 있음을 알 수 있다.

나노버블의 시간경과에 따른 개체수 농도를 비교 분석한 결과(Fig. 3.11), 초기 3일 동안 개체수 농도는 증감을 반복하지만 이후 지속해서 감소하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 14일 경과 후 나노버블의 개체수 농도는 $1.28 \pm 0.24 \times 10^8$ particles/ml로 초기 나노버블의 개체수 농도와 비교하였을 때 약 14.67% 감소하였다. 전반적으로 경과시간에 따라 나노버블의 개체수 농도에 변화가 존재하나 나노버블은 14일 이상 장기적으로 생존하고 있음을 알 수 있다.

나노버블의 안정성은 나노버블 기-액 계면에 존재하는 강한 수소결합에 의한 높은 표면장력에 의해 유지된다(Ohgaki et al., 2010). 일부 연구자들의 경우(Kikuchi et al., 2009), 시간경과에 따른 나노버블 안정성의 저하가 오스트발트 숙성 현상(Ostwald ripening)에 의해 나타날 수 있음을 보고한 바 있다. 위 현상은 표면에너지 차이로 인해 큰 입자가 작은 입자를 흡수하여 성장하여 작은 입자의 수가 감소하고 큰 입자의 크기와 수가 증가할 수 있음을 말한다. 따라서 위와 같은 현상을 고려하였을 때, 가압용해식으로 제조한 나노버블의 안정성은 7일 이후부터 점차 감소할 수 있음을 알 수 있다.



(a) After 0, 1, 2, 3 days



(b) After 0, 3, 7, 14 days

Fig. 3.9 Size Distributions of Nanobubbles

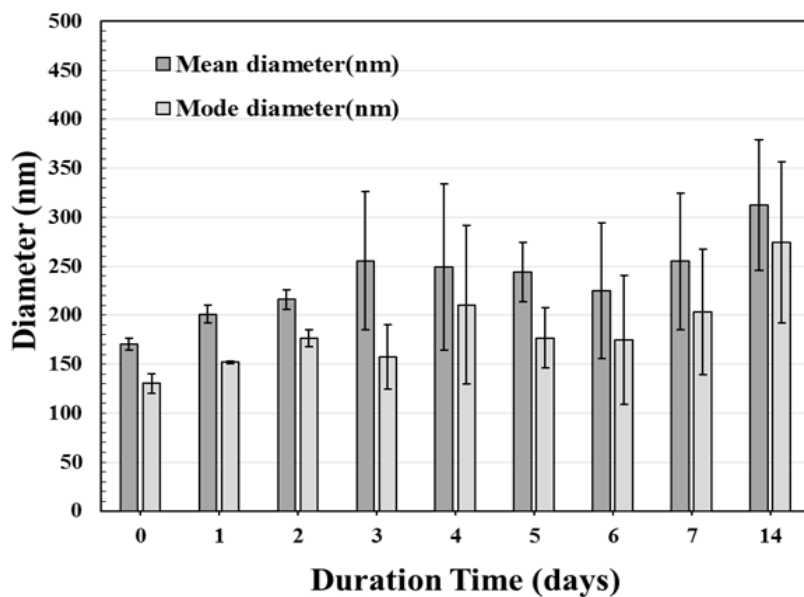


Fig. 3.10 The Average Mean and Mode Diameter of Nanobubbles

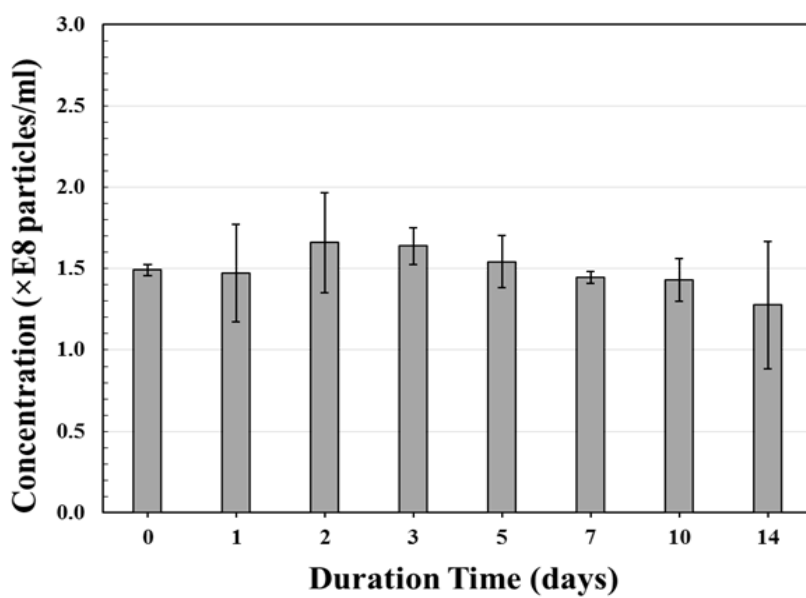


Fig. 3.11 The Average Particle Concentration of Nanobubbles

3.3.3 나노버블의 제타포텐셜

나노버블의 안정성에 중요한 인자로 작용하는 나노버블의 제타포텐셜 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3.12에 나타내었다. 순수한 증류수에서는 나노버블이 존재하지 않아 제타포텐셜이 측정되지 않았다. 나노버블수의 경우, 생성 직후 각각 시료의 제타포텐셜은 -20.2, -20.14, -19.82mV로 나타났으며 평균적으로 -20.13mV의 제타포텐셜을 확인할 수 있었다. 이를 통해 나노버블의 표면이 음전하(-)로 대전되어 있음을 확인할 수 있었으며 나노버블 간의 척력이 발생하여 응집이 저하되고 장기간 생존할 수 있을 것으로 판단된다.

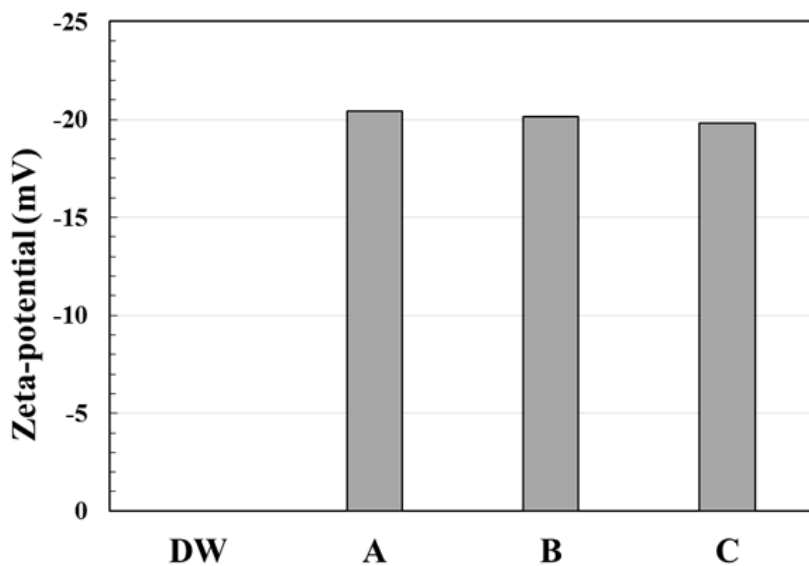


Fig. 3.12 Zeta Potential of Nanobubbles

제4장 회분식 탈착실험

4.1 실험 목적 및 범위

본 장에서는 3장에서 제조한 나노버블을 향상제로 적용하여 구리 오염
지반의 정화 효율 및 특성을 분석하기 위한 회분식 탈착실험을 수행하였다.

사질토와 점성토를 채취하여 물리화학적 및 이화학적 특성을 분석하여
파악하였으며 인공적으로 각각의 토양을 구리로 오염시켜 구리오염지반을
모사하였다. 회분식 탈착실험은 토양의 종류, 토양과 향상제의 비(고액비),
탈착 반응시간, pH, 점성토 함량 등을 각각 달리하여 각 영향인자에 따른
특성을 분석하고자 하였다. 중금속의 제거효율을 증가시키기 위한 향상제로
서 나노버블수를 사용하였으며 나노버블수의 구리 제거효율을 증류수의 효
율과 비교 및 분석하였다. 최종적으로, 나노버블수의 효율이 가장 우수한
각각의 최적 조건을 검증 및 도출하였으며 향상제로서의 적용성을 평가하
였다.

4.2 실험 방법 및 조건

4.2.1 토양 시료

토양시료는 직접 채취한 해안모래와 해안퇴적점성토로 오븐($105\pm 5^{\circ}\text{C}$)에 24시간 동안 건조한 뒤, 씻기실험을 진행하여 불순물을 제거하였다. 토양의 물리화학적 특성을 파악하기 위해, KS 규정 및 토양오염공정시험기준에 따라 입도분석, Atterberg limit, 비중, pH, 양이온 교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC), 비표면적(BET surface area), 유기물함량 등의 분석을 실행하였다. Table 4.1은 토양시료의 물리화학적 특성을 나타낸 것이다.

중금속은 현재 우리나라에서 오염분포의 범위가 넓고 주요 중금속 오염인자 중 하나인 구리를 선택하였다(Ministry of Environment, 2016). 인공적으로 구리오염을 모사하기 위해 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Daejung)를 사용하였으며, 구리오염농도는 토양오염우려기준 및 대책기준(Table 4.2)을 고려하여 500ppm(mg/kg)으로 선정하였다. 토양시료와 질산구리 수용액을 교반하여 24시간 흡착시킨 후, 오븐에 24시간 건조하여 파쇄한 시료를 실험에 사용하였다.

Table 4.1 Material Properties of Soil

Soil Content	Sand	Clay (<0.075mm)
Soil Classification	SW	CL
Liquid Limit (%)	19.81	44.20
Plastic Limit (%)	NP	23.82
Specific Gravity (G_s)	2.59	2.46
pH	7.6	9.4
Cation Exchange Capacity (Cmol/kg)	-	18.23
BET Surface Area (m^2/g)	-	16.0
Organic Matter (%)	0.22%	0.85%

Table 4.2 Anxiety and Response Criterion of Soil Contamination

(환경부, 2016)

(unit : mg/kg)

Classification	Anxiety criterion			Response criterion		
	1 zone	2 zone	3 zone	1 zone	2 zone	3 zone
Cd	4	10	60	12	30	180
Cu	150	500	2000	450	1500	6000
As	25	50	200	75	150	600
Hg	4	10	20	12	30	60
Pb	200	400	700	600	1200	2100
Cr ⁶⁺	5	15	40	15	45	120
Zn	300	600	2000	900	1800	5000
Ni	100	200	500	300	600	1500
F	400	400	800	800	800	2000
Organic phosphides	10	10	30	-	-	-
PCBs	1	4	12	3	12	36
Cyanide	2	2	120	5	5	300
Phenol	4	4	20	10	10	50
Benzene	1	3	3	3	3	9
Toluene	20	20	60	60	60	180
Ethylbenzene	50	50	340	150	150	1020
Zylene	15	15	45	45	45	135
TPH	500	800	2000	2000	2400	6000
TCE	8	8	400	24	24	120
PCE	4	4	25	12	12	75
Benzo(a)pyrene	0.7	2	7	2	6	21

4.2.2 실험 방법

나노버블수의 중금속 흡착 특성을 평가하기 위해 회분식 탈착실험을 수행하였다. 토양시료는 4.2.1절과 같이 제조한 500ppm의 구리오염모사토를 사용하였고 향상제로는 증류수와 수소나노버블수를 적용하였다. 본 실험에 사용된 수소나노버블수는 버블의 평균 개체농도를 1.5×10^8 particles/ml로 고정하여 실험에 적용하였다. 토양복원공법에 적용한 최적의 조건을 도출하기 위해 토양과 향상제 간의 비율(고액비, g:ml), 반응시간 그리고 pH의 조건을 달리하여 실험을 진행하였으며 실험조건은 Table 4.3에 나타내었다.

회분식 탈착실험은 고액비에 따른 토양과 향상제를 원심분리관에 넣고 교반기(Fig. 4.1)에서 일정 시간동안 교반하여 진행하였다. 교반이 끝난 시료는 원심분리기를 이용하여 3200rpm에서 30분동안 가동하여 상등액을 채취하였으며 0.45 μ m 필터로 여과하여 불순물을 제거하였다. 상등액은 수질 오염공정시험법에 따라 시료를 전처리하여 유도결합플라즈마발광분광계(ICP-OES)를 통해 제거된 구리의 농도를 분석하였다. 위와 같은 방법으로 먼저 고액비에 따른 최적조건을 산정하였고, 최적 고액비 조건에서 반응시간에 따른 최적조건을 산정하였다.

pH와 점성토 함량에 따른 회분식 탈착실험의 경우, 위에서 산정한 최적의 고액비와 반응시간 조건에서 수행하였다. 향상제의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 각각 이용하여 이론적으로 계산한 값을 주입한 후, 각 용매의 pH 적정 여부를 pH 측정기를 통해 확인하였다. 점성토 함량의 경우, 사질토를 기준으로 점성토의 함량을 10, 20%로 달리하여 반응시간에 따른 나노버블의 구리 제거 효율에 대한 결과를 분석하였다.

Table 4.3 Test Condition of Batch Test

Parameters	Units	Conditions
Soil	-	Sand, Clay
Contaminant	-	Copper (Cu)
Contaminant Concentration	ppm	500
Agents	-	Distilled Water (DW) H ₂ -Nanobubble Water (NBW)
Solid-liquid ratio	g:ml	1:1, 1:2, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50
Contact time	hours	0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24
pH of agents	-	4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
Amount of fine content	%	10, 20
Contact speed	rpm	150



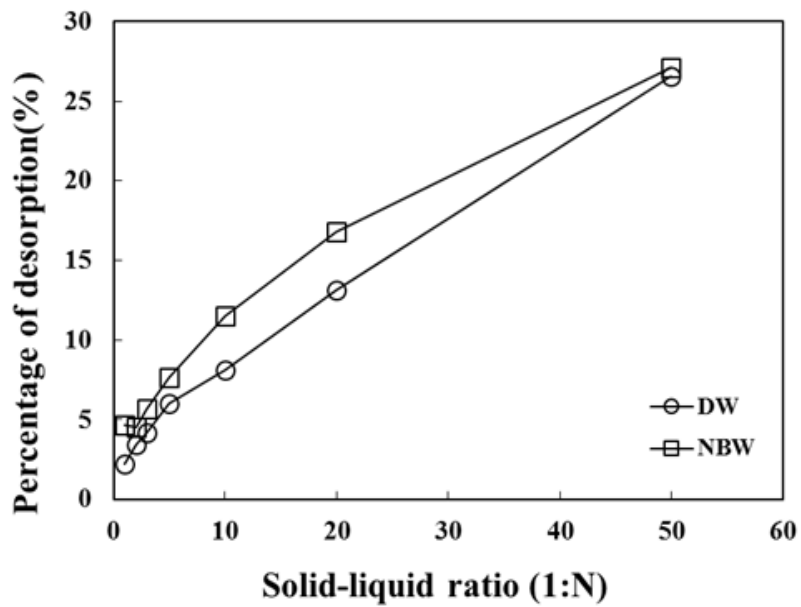
Fig. 4.1 Batch Test Reactor

4.3 실험 결과

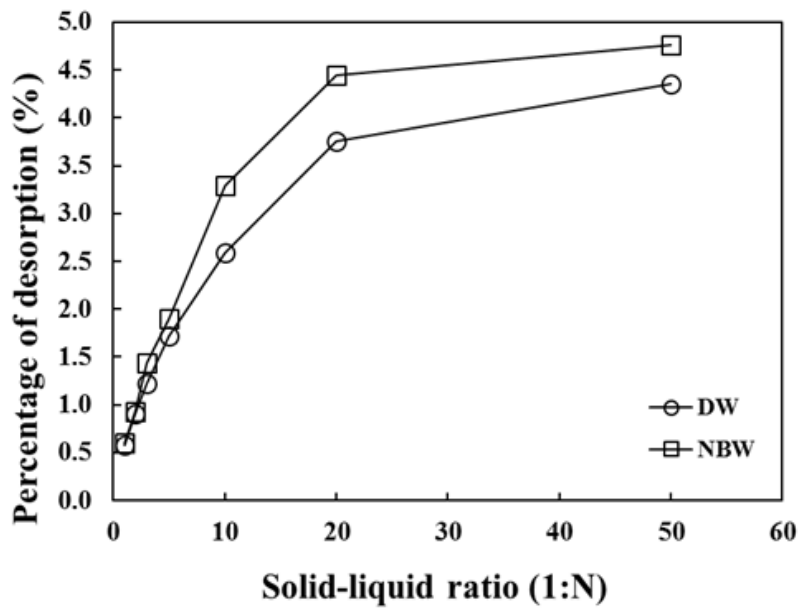
구리오염지반에 대해 나노버블수를 향상제로 적용하였을 때 구리 제거 효율 및 특성을 분석하기 위해 오염토양의 종류에 따라 고액비, 반응시간, pH, 점성토 함량을 각각 다르게 적용하여 회분식 탈착실험을 진행하였고 결과를 나타내었다.

4.3.1 고액비에 따른 구리 제거효율

Fig. 4.2를 통해 구리오염토양의 고액비 변화에 따른 구리 제거효율을 나타내었다. 24시간 동안 반응시킨 결과, 향상제에 의한 중금속 탈착은 점성토보다 사질토에서 더 크게 나타나는데, 이는 점성토의 토양입자와 구리 이온이 화학적 흡착으로 이루어졌지만 사질토는 물리적 흡착이 지배적이기 때문이다. 사질토와 점성토 모두 고액비가 증가할수록 향상제에 의한 구리 제거효율이 향상하였으며 전반적으로 나노버블수의 구리 제거효율이 증류수보다 높았다. 이는 나노버블이 큰 비표면적과 제타포텐셜을 가지고 있어 기-액 계면의 흡착이나 물질이동에 유리하게 작용하여 토양 입자표면에서 구리의 탈착이 이루어지는 것으로 보인다(Li et al., 2013). 또한, 고액비의 증가는 향상제 내에 토양 입자와 접촉할 나노버블 개체수의 증가를 말하며 이로 인해 버블과 토양입자 간의 접촉이 늘어나 제거효율이 높아지는 것으로 사료된다. 그러나 사질토에서 구리 제거효율이 고액비에 따라 비례적으로 증가하는 반면에, 점성토의 경우 고액비 1:20 이상에서 나노버블수의 구리 제거효율은 고액비에 따라 크게 차이나지 않았다. 따라서 세립질 지반에서 나노버블수를 향상제로 적용하기 위해 효율성과 경제성을 고려하여 사질토와 점성토 모두 최적 고액비를 1:20로 선정하였다.



(a) Sand

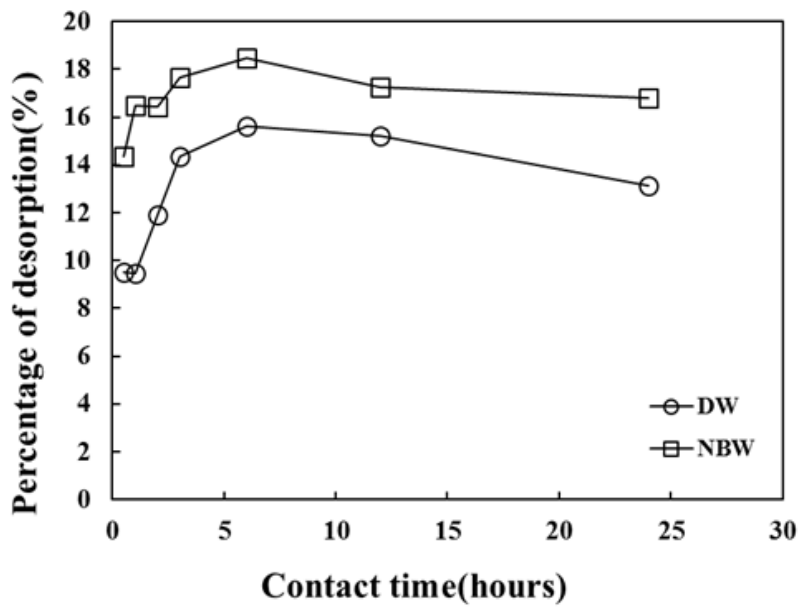


(b) Clay

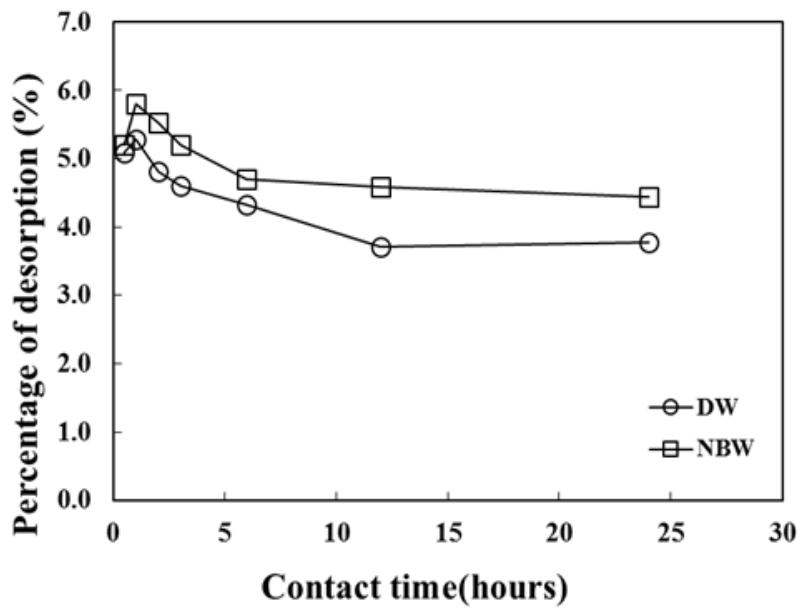
Fig. 4.2 Copper Removal Depending on Solid-liquid Ratio

4.3.2 반응시간에 따른 구리 제거효율

고액비 1:20에서 반응시간에 따른 회분식 탈착실험의 결과를 Fig. 4.3에 나타내었다. 실험 결과, 나노버블에 의한 구리 제거효율이 전반적으로 증류수보다 높게 나타났다. 또한 증류수와 나노버블수 모두 효율이 반응시간에 따라 초기에는 증가하는 양상을 보였으나 특정시간 이후에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 사질토에서의 증류수와 나노버블수 모두 구리 제거효율이 6시간에서 각각 15.61%, 18.48%로 가장 높았으며, 6시간 반응 이후에는 증류수와 나노버블수 모두 제거 효율이 감소하나 다소 안정한 경향을 보였다(Fig. 4.3(a)). 점성토의 경우(Fig. 4.3(b)), 초기 1시간에서 증류수와 나노버블수의 구리 제거효율이 가장 높게 나타났다. 이는 토양 표면으로부터 탈착된 구리가 토양에 재흡착되기 때문이라고 사료되며 특히, 점성토의 경우 점토광물의 표면 전하에 따른 재흡착특성이 크게 발생하는 것으로 보인다. 따라서 나노버블에 의한 구리 제거효율을 충분히 발현하기 위한 최적 반응시간은 사질토는 6시간, 점성토는 1시간으로 나타났음을 알 수 있다.



(a) Sand



(b) Clay

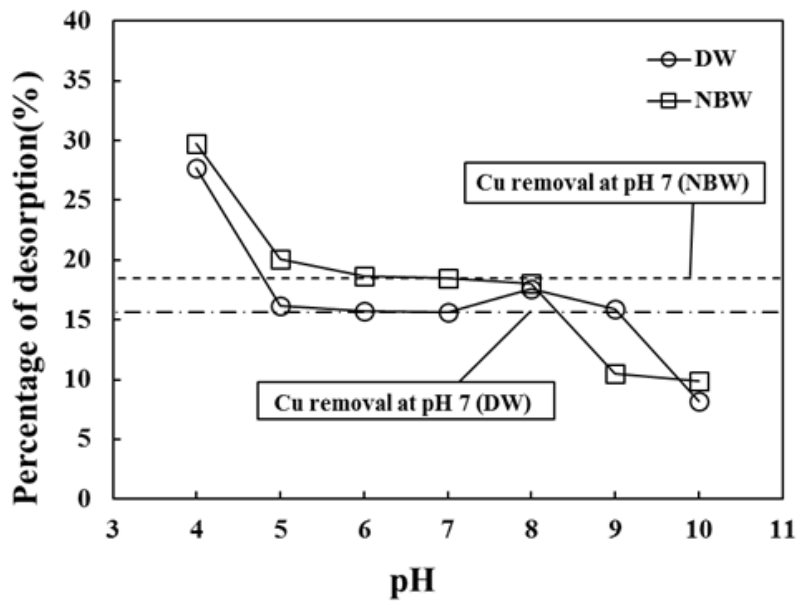
Fig. 4.3 Copper Removal Depending on Contact Time

4.3.3 pH 변화에 따른 구리 제거효율

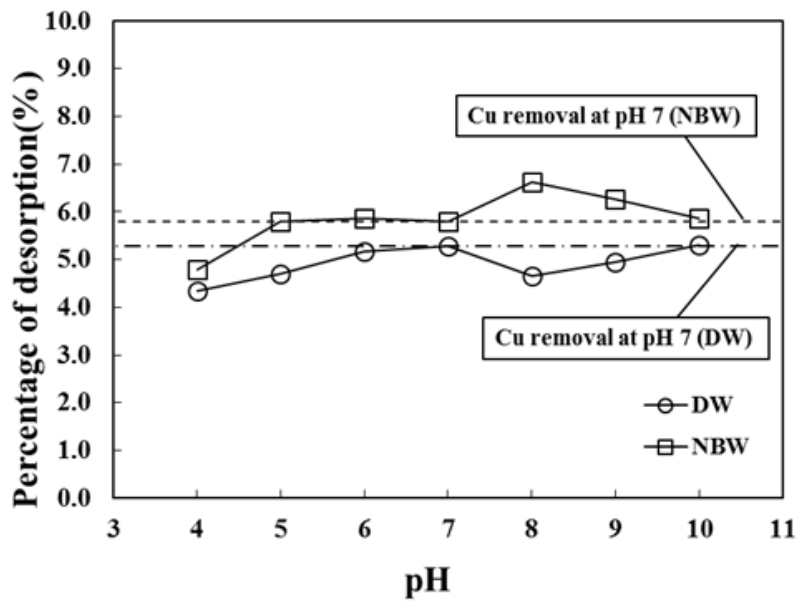
토양에서 중금속의 추출은 pH에 지대한 영향을 받는다. 따라서 pH에 따른 향상제의 구리 제거효율을 평가하기 위해 최적 고액비, 최적 반응시간에서 향상제의 pH 변화에 따른 구리 제거효율을 평가하였다.

사질토와 점성토 모두 pH 변화에 따라 나노버블에 의한 구리 제거효율이 전반적으로 증류수보다 높았다(Fig. 4.4). Fig. 4.4(a)에서 사질토에서의 pH 변화에 따른 구리 제거효율은 산성 측에서는 나노버블수이 우세하나, 염기성 측에서는 비슷하거나 증류수가 우세한 경향을 보였다. 전반적으로 pH가 감소할수록 구리 제거효율이 높아졌는데, pH 4에서 나노버블수에 의한 구리 제거효율은 29.74%로 가장 높았다. pH 7 이하의 산성 용액에서 금속의 용출작용은 이온치환(Ion exchange) 혹은/그리고 산에 의한 용해 때문에 이루어진다(이상환 등, 2008). 따라서 구리와 흡착이 대부분 물리적 흡착으로 이루어진 사질토에서는 pH 감소에 따라 구리 제거효율이 충분히 증가할 수 있음을 보여주고 있다. 또한 pH 4와 pH 5 사이에 구리 제거효율이 급격하게 낮아진 이유는 홍선미(2009)가 제시한 바와 같이 pH 5 이상에서 구리수산화물이 생성되어 침전하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4.4(b)에서 점성토에서는 pH를 조절하지 않은 자연 상태의 향상제를 기준으로, pH 변화에 따라 구리 제거효율이 크게 달라지지 않았으며 나노버블수의 구리 제거효율이 전반적으로 증류수보다 높게 나타났다. 점성토의 경우, 전기화학적 성질로 인해 표면이 음전하(-)를 띠므로 토양과 중금속 간의 화학적 흡착이 비교적 강하여 pH 변화에 따른 영향은 뚜렷하지 않은 것으로 보인다.



(a) Sand



(b) Clay

Fig. 4.4 Copper Removal Depending on pH

4.3.4 점성토 함량에 따른 구리 제거효율

실제 세립질 지반의 모사와 이에 대한 나노버블의 적용성을 판단하기 위해 사질토를 기준으로 점성토의 비율을 달리하여 점성토 함량 10%, 20%에 대한 나노버블의 구리 제거효율을 평가하였다. 실험결과를 사질토(0%)와 점성토(100%)의 효율과 비교 및 분석하여 Fig. 4.5에 나타내었다.

점성토 함량 10%의 경우, 반응시간 1시간에서 나노버블의 구리 제거효율이 약 33%로 최대로 나타났으며 이는 1시간에서 최대 제거효율을 보인 점성토의 거동과 유사하였다. 점성토 함량 20%의 경우, 0.5시간에서 최대 효율을 보였으며 이후 반응시간이 증가함에 따라 지속해서 감소하였다. 점성토 함량에 관계없이 반응시간 1시간 이후부터 나노버블의 구리 제거효율은 지속해서 감소하였다. 또한 점성토 함량이 적은 오염토양일수록, 나노버블의 구리 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 4.3.2장에서 오염토양에서 반응시간에 대한 나노버블의 구리 제거효율을 분석하였을 때, 사질토의 제거효율이 점성토보다 상대적으로 큰 경향에 의한 것으로 판단된다.

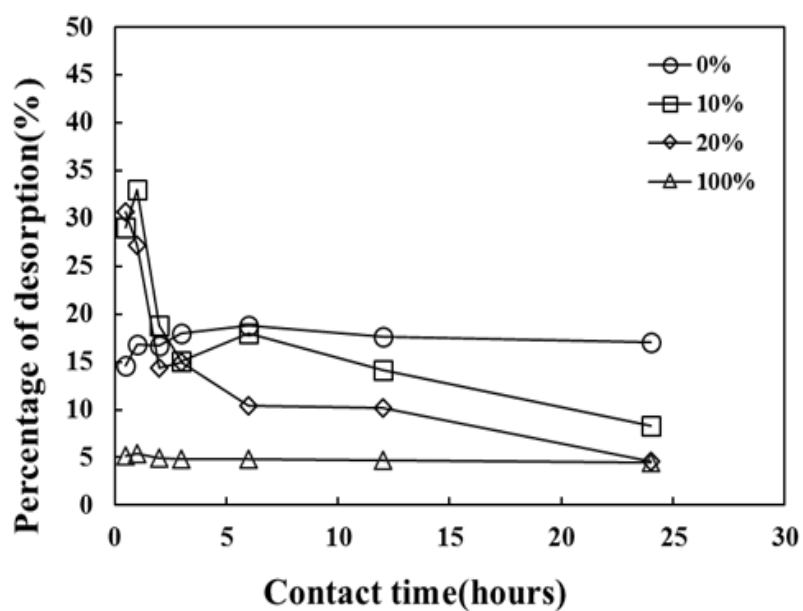


Fig. 4.5 Copper Removal Depending on Amount of Clay

제5장 결론 및 제언

본 연구에서는 토양정화를 위한 향상제로 나노버블수를 적용하기 위한 기초연구를 수행하였다. 나노버블을 생성하여 입도분석 및 제타포텐셜 측정을 통해 안정성을 평가하였으며 회분식 탈착실험을 통해 나노버블의 구리 제거효율 및 특성을 파악하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 가압용해식 나노버블 제조 장치를 통해 평균 직경 200nm 이하, 평균 개체수 농도 1.5×10^8 particles/ml의 나노버블을 성공적으로 생성할 수 있었으며 나노버블의 14일 간 장기적으로 존재함을 알 수 있었다. 나노버블의 안정성은 버블 기-액 계면에 존재하는 강한 수소결합에 의한 높은 표면 장력에 유지될 수 있으며 버블 표면의 음전하에 의해 버블의 응집이 저하되어 장기간 생존할 수 있는 것으로 판단된다.

2) 구리오염토양에 대한 회분식 탈착실험을 수행한 결과, 실험조건과 관계없이 사질토의 구리 제거효율이 점성토보다 큰 것을 확인할 수 있었으며, 또한 토양 종류와 관계없이 나노버블수의 구리 제거효과가 증류수보다 전반적으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 나노버블의 큰 비표면적과 제타포텐셜에 의한 토양 입자간의 접촉이 늘어나 탈착에 의한 제거효율이 높은 것으로 판단된다.

3) 사질토와 점성토 각각의 토양 특성에 따른 나노버블의 구리 정화특성을 분석하였으며, 합리적인 최적조건을 도출하였다. 최적 고액비는 사질토와 점성토 모두 1:20이었으며, 최적 반응시간은 사질토 6시간, 점성토 1시간으

로 나타났다.

4) 최적 조건에서 향상제의 pH 변화에 따른 구리 탈착 효율은 사질토에서 두드러지게 나타났으며 pH가 낮아짐에 따라 효율이 향상하였다. 점성토에서는 점토 입자 표면의 전기화학적 성질로 인해 pH에 대한 영향이 두드러지게 나타나지 않았다.

5) 점성토 함량에 따른 나노버블수의 구리 제거효율 및 특성을 비교 분석한 결과, 반응시간 1시간 이후부터 점성토 함량과 관계없이 나노버블의 구리 제거효율은 지속적으로 감소함을 보였다. 또한 점성토 함량이 적을수록 나노버블의 구리 제거효율이 향상하는 것으로 나타났다.

무독성 향상제로 나노버블을 적용하여 구리 오염 지반의 정화 특성을 분석한 결과, 물리적 교반에 의한 중금속 탈착은 사질토에서 두드러지게 나타나나, 점성토에는 일정의 한계가 있음을 알 수 있다. 따라서 나노버블의 물리화학적 특성과 점성토의 특성을 모두 고려할 수 있는 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- 김영웅 (2010), CFW를 이용한 구리오염 토양의 향상된 E/K 정화기법에 관한 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 김정대 (2002), Soil Washing을 이용한 폐광산에서 발생하는 광미 및 주변 오염토양 처리, 건국대학교, 박사학위논문.
- 성호영 (2009), 액상인산염을 이용한 중금속 오염토양 복원 연구 : 구리 오염토양 복원을 중심으로, 상명대학교, 석사학위논문.
- 송호진 (2014), 미세 버블의 안정성 및 물리적 특성에 관한 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 신은철, 박정준 (2007), 오염토양 복원을 위한 연직배수시스템의 지반공학 적 특성, 한국지반환경공학회 논문집, 제8권, 제5호, pp. 5-14.
- 양지원, 이유진 (2007), 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, 한국화학공 회회지, 제45권, 제4호, pp. 311-318.
- 윤무성 (2016), 캐비테이션을 이용한 초미세버블 생성 및 안정성에 관한 연 구, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 장나영 (2010), 마이크로나노버블 산세척시스템을 이용한 중금속 오염토양 중 Zn 및 Ni 처리에 관한 연구, 동아대학교, 석사학위논문.
- 장진욱 (2012), 마이크로나노버블을 적용한 납(Pb) 오염토양의 세척 효율성 연구, 서울시립대학교, 석사학위논문.
- 전충 (2013), 중금속 오염토양의 복원기술에 대한 고찰, 유기물자원학회지, 제21권, 제2호, pp. 21-31.
- 정슬기, 김태성, 문희선 (2010), 식물정화공법에서 다양한 중금속의 식물체 로의 흡수 및 축적 특성 비교: 식물체 종류, 중금속 종류, 토양 내 중금속 농도를 중심으로, 한국지하수토양환경학회지, 제15권, 제3

호, pp. 61-68.

정승우, 안윤주 (2009), 토양복원공학, 도서출판 동화기술.

정태욱, 조은정, 정재은, 지화성, 이경심, 유평종, 김기곤, 최지연, 박종환, 김성현, 허종수, 서동철 (2015), 국내 주요 국가산업단지에서 중금속에 의한 토양오염, 한국환경농학회지, 제34권, 제2호, pp. 69-76.

주민, 한영립, 최호은, 박정규, 최영익, 안영희 (2011), 초미세기포 발생장치를 이용한 중금속 오염 토양의 과산화수소 세척 처리효율 향상, 한국환경과학회 논문집, 제20권, pp. 516-517.

주진희, 윤용한 (2013), 도시 내 음지 중금속 오염지에 대한 비비추의 식물정화 효과, 한국환경정책평가연구원, <환경정책연구>, 제12권, 제4호, pp. 119-132.

이상환, 김을영, 서상기, 김권보, 김재환, 이종근 (2008), 토양세척법에 의한 중금속오염 폐탄처리장 토양의 정화 : 세척액의 선정, 한국지하수토양환경학회지, 제13권, 제2호, pp. 44~53

최호은 (2011), 마이크로나노버블 토양세척시스템을 이용한 중금속 및 유류 복합오염 토양처리에 관한 연구, 동아대학교, 박사학위논문.

허정현, 정승우 (2011), 인위적 중금속 오염 토양 제조과정에서 최종 세척 과정이 중금속 토양 농도에 미치는 영향 연구, 대한환경공학회지, 제33권, 제9호, pp. 670-676.

홍선미 (2009), PRB 공법의 반응물질로써 FWC를 활용하기 위한 실험적 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.

환경부 (2007), 오염토양 정화방법 가이드라인, 환경부.

환경부 (2014), 2014년도 토양측정망 및 토양오염실태조사 결과, 환경부.

환경부 (2016), 2016 환경백서, 환경부.

- Agarwal, A., Ng, W. J. and Liu, Y. (2011), Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere* 84, pp. 1175-1180.
- Calgaroto, S., Wilberg, K. Q. and Rubio, J. (2014), On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation, *Minerals Engineering* 60, pp. 33-40.
- Cho, S. H., Kim, J. Y., Chun, J. H. and Kim, J. D. (2005), Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269, pp. 28-34.
- Ebina, K., Shi, K., Hirao, M., Hashimoto, J., Kawato, Y., Kaneshiro, S., Morimoto, T., Koizumi, K. and Yoshikawa, H. (2013), Oxygen and Air Nanobubble Water Solution Promote the Growth of Plants, Fishes, and Mice, *PLOS ONE*, Vol. 8, Issue 6, e65339, pp. 1-7.
- Irie, A. (2014), Particle size distribution of nanobubbles by Nanosight system, *Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and applications*, Pan Stanford Publishing, pp. 68-74.
- Kikuchi, K., Ioka, A., Oku, T., Tanaka, Y., Saihara Y. and Ogumi, Z. (2009), Concentration determination of oxygen nanobubbles in electrolyzed water, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 329, pp. 306-309.
- Kukizaki, M. and Goto, M. (2006), Size Control of Nanobubbles

- Generated from Shirasu-porous-glass (SPG) Membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 281, Issues 1-2, pp. 386-396.
- Li, H., Hu, L. and Xia, Z. (2013), Impact of Groundwater Salinity on Bioremediation Enhanced by Micro-Nano Bubbles, Materials, Vol. 6, pp. 3676-3687.
- Ohgaki, K., Khanh, N. Q., Joden, Y., Tsuji, A. and Nakagawa T. (2010), Physicochemical approach to nanobubble solutions, Chemical Engineering Science, Vol. 65, pp. 1296-1300.
- Takahashi, M. (2005), ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, J. Phys. Chem., Vol. 109, pp. 21858-21864.
- Takahashi, M., Chiba, k. and Li, P. (2007), Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus, J. Phys. Chem., Vol. 111, pp. 1343-1347.
- Ushikubo, F. Y., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y., Shiina, T. and Oshita, S. (2010), Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 361, pp. 31-37.
- Wu, Z., Chen, H., Dong, Y., Mao, H., Sun, J., Chen, S., Craig, V. S. J. and Hu, J. (2008), Cleaning using nanobubbles: Defouling by electrochemical generation of bubbles, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 328, pp. 10-14.
- Xia, Z. and Hu, L. (2016), Remediation of Organic Contaminated

Industrial Sites by Ozone Micro-Nano Bubbles, Geo-Chicago
2016 GSP 273, pp. 371-380.

Yong, R. N., Mohamed, A. O. and Warkentin, B. P. (1992),
Principles of contaminant transport in soils, Elsevier
Science Publishers.

국문초록

구리오염지반의 정화를 위한 나노버블의 적용성 평가

정 소 희

토목공학과 지반공학전공

중앙대학교 대학원

본 연구에서는 세립질 지반에 적합한 원위치 토양정화법에 적용할 무독성 향상제로 나노버블수를 적용하였으며 이에 대한 기초 연구를 수행하였다. 나노버블을 향상제로 적용하기 위하여 존재의 규명과 장기 안정성을 평가하였으며 회분식 탈착실험을 통해 나노버블의 구리 제거효과를 평가하였다. 오염토양으로는 사질토와 점성토를 각각 사용하였으며 향상제로는 수소 나노버블수를 적용하여 증류수의 효율과 비교하였다. 결과는 다음과 같다.

가압용해식 나노버블 제조 장치를 통해 평균 직경 170nm, 평균 개체수 농도 1.5×10^8 particles/ml 이상의 나노버블을 성공적으로 생성할 수 있었으며 나노버블이 14일 간 장기적으로 존재함을 알 수 있었다. 이러한 나노버블의 안정성은 나노버블의 표면전하에 의해 버블 간의 융합이 억제되는 것으로 판단되었다.

구리오염토양에 대한 회분식 탈착실험을 수행한 결과, 나노버블수의 구리 제거효율이 증류수보다 높았으며 사질토에 대한 정화효율이 점성토보다 높았다. 각각 토양에 대한 탈착 최적조건은 사질토에서 고액비 1:20, 반응시

간 6시간이었으며, 점성토에서 고액비 1:20, 반응시간 1시간으로 나타났다. pH의 변화에 상관없이 나노버블은 증류수보다 효율이 높았으며 사질토에서 pH가 낮아질수록 효율이 증가하였다. 또한 사질토와 점성토에서 나노버블의 구리 제거효율을 점성토 함량을 달리한 경우, 일정시간 이후에서 점성토 함량이 감소할수록 구리 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 나노버블의 구리 탈착 효과는 나노버블의 큰 비표면적과 제타포텐셜에 기인하여 전반적으로 우수하게 나타난 것으로 판단된다.

본 연구를 통해 나노버블을 적용한 오염지반의 구리 제거효율의 향상을 확인하였으며 토양종류에 따른 최적조건을 도출하였다. 나노버블을 적용한 토양정화는 친환경적인 정화공법으로 활용될 수 있으며, 다양한 중금속 및 오염물질에 대하여 제거효율을 극대화할 수 있는 추가적인 연구의 수행이 필요하다.

핵심어: 나노버블, 회분식 실험, 구리, 토양정화, 향상제

ABSTRACT

The Evaluation of an Applicability of Nanobubbles on Copper Contaminated Soil

Jeong, Sohee

Department of Civil Engineering

Graduate School

Chung-Ang University

This study carried out the fundamental study for and application of nanobubble as an enhancer in the in-situ remediation on heavy-metal contaminated soil. The evaluation of the existence and long stability of nanobubble was conducted and then a batch desorption test was performed to analyze the efficiency of copper removal by nanobubbles. The contaminated sand and clay were used as a soil specimen. The hydrogen nanobubble water(NBW) were used as an enhancer and removal efficiency of enhancer were compared by the that of distilled water(DW). Results of this study are as follows.

Nanobubbles, generated by a compression-dissolution type of nanobubble generator, have an average diameter of 170nm and an average particle concentration of 1.5×10^8 particles/ml and existed for more than 14 days. The long stability of nanobubbles is mainly by the surface charge of nanobubble, which can resist the

accumulation of bubbles.

As a result of batch desorption test on copper, the removal efficiency of nanobubble water(NBW) was higher than that of distilled water(DW) and the remediation of sand was higher than that of clay. The optimal condition of solid-liquid ratio and contact time for copper removal by nanobubble were 1:20, 6 hours for sand and 1:20, 1 hours for clay, respectively. Regardless of pH, the removal efficiency of NBW was higher than that of DW. And as pH decreased, the copper removal of NBW on sand was increased. Furthermore, depending on the amount of clay, the removal of copper increased with an decrease of the amount of clay after a certain contact time. It was confirmed that high surface area and zeta potential of nanobubble affected positively on copper desorption from contaminated soil.

As a result, by the study, it could be confirmed that nanobubble has enhanced the copper removal on contaminated soil and the optimal condition for remediation of nanobubble depending on soil type were deducted. The soil remediation using nanobubble can be applicated as an eco-friendly method. And further studies should be progressed to maximize the remediation efficiency on contaminated soil.

**keyword: Nanobbuble, Batch test, Copper, Soil remediation,
Enhancer**

감사의 글

논문작성을 마치고 이렇게 끝맺음을 지으려하니 지난 2년이라는 짧고도 긴 시간동안 연구실에서 생활하면서 새겨진 추억들이 하나둘씩 떠오릅니다. 많이 부족했고 어리숙했던 제가 이렇게 석사논문을 완성하기까지 많은 분들의 아낌없는 도움과 격려가 있었기에 가능했다고 생각합니다. 그 분들에게 항상 감사함을 느끼며 저 또한 다른 사람들에게 도움을 줄 수 있는 사람이 될 수 있도록 항상 노력하겠습니다.

학부시절부터 석사과정을 마칠 때까지 지반공학 학문에 대한 열정과 진정한 배움을 깨닫게 해주시고 아낌없는 관심과 지도를 베풀어 주신 한중근 교수님께 무한한 존경과 감사의 말씀을 올립니다. 사회에 나가서도 교수님의 말씀과 교훈을 가슴에 새기며 나날이 발전하는 제자가 되겠습니다.

토질역학에 대한 이해와 지반공학이라는 학문에 대한 심도 깊은 가르침을 주신 홍원표 교수님, 조성호 교수님, 신안산대학교 윤중만 교수님 그리고 홍기권 박사님께 감사의 말씀을 드립니다. 또한 항상 따뜻한 격려와 조언을 해주신 최성철 교수님, 기계공학부 김종민 교수님, 명지대학교 유승경 교수님 그리고 바쁘신 와중에도 논문심사를 통해 논문의 체계를 다져주신 김경주 교수님께도 감사드립니다.

석사과정동안 가족과 다름없었던 연구실 식구들, 함께한 시간들이 매우 짧게 느껴지는 오늘입니다. 지반환경이라는 분야에 대한 연구를 진행함에 있어 아낌없는 지도를 해주신 동찬오빠, 항상 관심과 조언을 아끼지 않았던 동호오빠, 연구뿐만 아니라 이론, 실무에 대한 경험을 통해 많은 것을 깨닫게 해준 지선언니 항상 감사드립니다. 어리숙하고 부족한 저를 의지해주고 든든하게 곁을 지켜주는 주봉오빠와 영호오빠, 지반환경분야의 사수로서 최선을 다해주는 주현오빠, 항상 밝고 노력하는 모습을 보여주는 희원오빠께

도 감사의 인사를 드립니다. 그리고 논문을 완성하기 까지 자기 일처럼 도움을 아끼지 않던 다솜언니의 노고와 은혜를 잊지 않겠습니다.

또한 실무에 종사하시면서 연구실에서 학업에 대한 열정을 보여주시고 연구에 대한 많은 조언을 주셨던 김민우 사장님, 김동민 선배님, 조현태 본부장님, 설영만 대표님, 김원담 부사장님께도 감사드립니다.

비록 같은 연구실은 아니지만 함께 대학원 생활을 하면서 많은 의지가 되었던 구조역학연구실의 남현오빠, 중민오빠, 준식오빠, 콘크리트연구실의 지영언니, 지수언니, 도로공학연구실의 한별오빠, 환경공학연구실의 Thao, 합성구조연구실의 휘랑오빠 그리고 건설관리연구실의 지광오빠에게도 감사의 뜻을 전하며 항상 앞날에 행복과 축복이 가득하길 바랍니다.

그리고 변치 않는 우정으로 함께 해준 친구들, 다솜, 영현, 정현정, 설현정, 소담, 민지, 송 이렇게 7명에게도 늘 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 또, 석사과정을 시작하고 마칠 때까지 항상 든든하게 곁에서 응원과 격려를 해준 은호오빠에게도 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 우리 사랑하는 가족들, 항상 사랑과 헌신으로 보살펴주시는 저희 어머니, 아버지께 감사드리며 사랑한다는 말 전하고 싶습니다. 어디에 내놓아도 부끄럽지 않은, 자랑스런 맏딸이 되도록 항상 노력하겠습니다. 우리 이쁜 동생들 소정아, 소은아도 모자란 언니 밑에서 늘 의지해주고 따라주어서 고맙고 많이 사랑한다. 그리고 우리 작은아버지, 작은어머니. 학부 시절부터 대학원 초기까지 함께 지내면서 부족한 저를 이해해주시고 사랑으로 감싸주셔서 감사드립니다.

2017년 1월 1일

정 소 희 올림