

第 127 回 碩士學位論文

指導教授 韓 重 根

복합 중금속으로 오염된 지반에 대한

나노버블수의 동전기 정화 특성

Remediation Characteristics of Nano-Buibble Water in Complex
Heavy Metal Contaminated Soil

中央大學校 大學院

土木工學科 地盤工學 專攻

蔡 熙 元

2017年 8月

복합 중금속으로 오염된 지반에 대한 나노버블수의 동전기 정화 특성

Remediation Characteristics of Nano-Bubble Water in Complex
Heavy Metal Contaminated Soil

이) 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2017年 8月

中央大學校 大學院
土木工學科 地盤工學 專攻
蔡熙元

蔡熙元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 8月

목 차

제1장 서 론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 연구동향	6
1.3 논문의 구성	10
제2장 이론적 배경	12
2.1 토양과 오염지반의 상호작용	12
2.2 나노버블	19
2.2.1 버블의 정의	19
2.2.2 나노버블의 생성 메커니즘	20
2.2.3 나노버블의 안정성	21
2.2.4 나노버블의 정화 메커니즘	23
제3장 실험 방법 및 내용	24
3.1 향상제 나노버블	24
3.1.1 나노버블의 생성 및 분석	24
3.1.2 나노버블의 제타포텐셜	29
3.2 동전기 실험 장치 및 방법	31
3.2.1 실험 목적 및 범위	31
3.2.2 실험 재료 및 시료	32
3.2.3 실험 장치 및 구성	34
3.2.4 Cell Test 방법	38

제4장 실험 결과 분석	40
4.1 전류밀도의 분포	40
4.2 유출수의 변화	42
4.3 pH의 변화	44
4.4 전압경사의 변화	46
제5장 실험 결과의 고찰	48
5.1 pH 변화에 따른 향상제 정화효과	48
5.2 중금속 종류에 따른 정화효율	53
5.3 지반 조건에 따른 정화효율	55
5.4 Mass Balance	56
제6장 결론 및 제언	59
참고문헌	60
국문초록	67
ABSTRACT	69

표 목 차

Table. 1.1 Soil Contamination Survey of Region Status	4
Table. 1.2 Excessive Amount of Soil Contamination Concern Standard	4
Table. 2.1 Comparison of Bubble Sizes and Surface Areas	23
Table. 3.1 Material Properties of Nanobubbles	25
Table. 3.2 Material Properties of Soil	33
Table. 3.3 Test Condition	39
Table. 3.4 The Cases for the Experimental Conditions	39
Table. 5.1 Mass Balance	57

그 림 목 차

Fig. 1.1 Exceeded Environmental Regulation for Soils in Korea	3
Fig. 1.2 Flow Chart of Study	11
Fig. 2.1 Adsorption Mechanism	12
Fig. 2.2 Schematical Diagram of Distribution of Electro-Osmotic Flow Based on the Electric Double Layer Theory	16
Fig. 2.3 Schematic of anionic surfactant micelle containing solubilized organic and bound counterions	18
Fig. 2.4 Definition of Macro-, Micro- and Nano-bubbles	20
Fig. 2.5 Electric Double Layer of Nanobubble	22
Fig. 3.1 Nanobubble Manufacturing Apparatus and Filter	25
Fig. 3.2 NTA Analysis on Solution A (a) Image of Nanobubbles	26
Fig. 3.3 NTA Analysis on Solution B (a) Image of Nanobubbles	27
Fig. 3.4 NTA Analysis on Solution C (a) Image of Nanobubbles	28
Fig. 3.5 Zeta Potential Analyzer (ZetaPALS)	29
Fig. 3.6 Zeta Potential of Nanobubbles	30
Fig. 3.7 Schematic Diagram and Dimensional of Test Device	36
Fig. 3.8 Schematic Diagram and Dimensional of Test Device	37
Fig. 4.1 Electrical Current with Time during Test	41
Fig. 4.2 Total Flow with Duration Time	43
Fig. 4.3 Variation of pH Anolyte and Cathode with Elapsed Time	45
Fig. 4.4 Electrical Potential Difference Profile for the Test	47
Fig. 5.1 Final Heavy Metal Profile and pH the Specimen (1)	49
Fig. 5.2 Final Heavy Metal Profile and pH the Specimen (2)	51
Fig. 5.3 Final Copper Profile and pH the Specimen (3)	52
Fig. 5.4 Heavy Metal Removal Profile in the Test	54
Fig. 5.5 Heavy Metal Removal Profile in the Test	55

Nomenclature

Symbols

ζ Zeta potential

Acronyms and Initial

NTA Nanoparticle tracking analysis

CEC Cation exchange capacity

ICP Inductively coupled plasma mass spectrometer

제1장 서 론

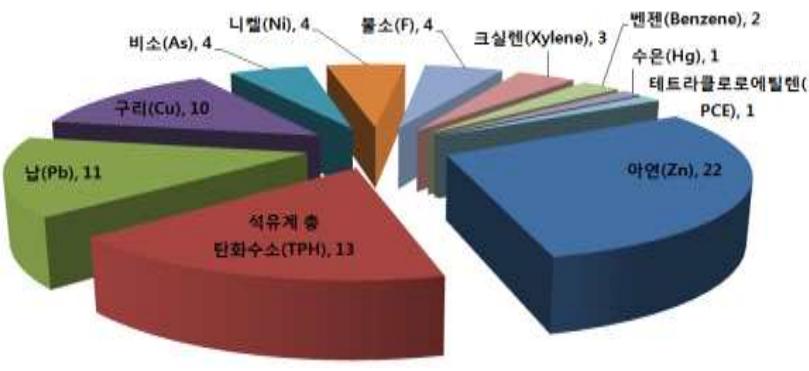
1.1 연구배경 및 목적

우리나라는 경제개발 5개년 계획을 시작으로 농업사회에서 고도의 산업육성과 중·경공업의 발전과 함께 산업사회를 이룩하였다. 하지만 강도 높은 산업화 정책으로 에너지와 화학물질의 사용량이 증가하여 환경오염이 점점 증가한 것은 사실이다. 따라서, 토양 투기, 농업자재의 사용 증대, 대기오염 및 수질오염 등 다양한 원인에 의하여 유해물질이 동·식물은 물론 사람에게 피해를 주게 되었다(이종열, 2008). 토양은 오염물질에 대해 완충용량이 매우 큰 편이나, 토양의 특성과 환경요인에 따라 그 한정 용량이 달라진다(박광오, 2013). 특히 화학물질 취급 시설들로부터 화학물질의 유출은 토양오염이 수질오염이나 대기오염에 비해 효율적으로 관리하기가 어려운 특성을 지니고 있다.

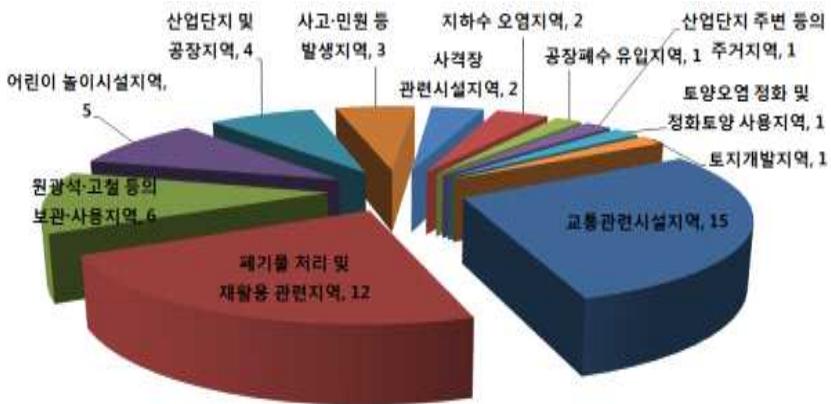
산업화와 공업화의 가속으로 2002 ~ 2005년 토양·지하수 오염도 자료에 따르면 2020년에는 오염도가 더욱 가중화될 것으로 예상되며 우리나라에서 오염 지역 조사 및 복원 비용은 8,062억 원 ~ 2조 1,395억 원에 이를 것으로 예측된다(박용하 등, 2003). 환경부는 토양·지하수 환경 시장의 국내 기술 점유율을 높이기 위하여 2008년부터 10년간 약 1,631억 원을 투자할 계획이며 환경 평가 및 위험성 평가를民間 기업으로 위탁하며 정화공사 발주체계를 개선 및 토양정화 유통단지 확대로 정화분야의 신규 수요를 확대해 나가는 방안을 모색하고 있다(윤소정, 2010).

환경부는 매년 「토양환경보전법」에서 제시한 21개의 토양오염의 원인이 되는 물질(카드뮴, 구리, 납, 비소, 수은, 유류, 유기용제 등)을 규제 대상 토양오염물질로, 동·식물의 피해 및 인체에 유해할 우려가 있을 정도의 ‘토양오염우려기준’과 우려기준을 초과하여 대책이 필요한 ‘토양오염대책기준’을 정하고 있다.

환경부(2015)는 전국의 1,000개소의 토양측정망과 전국 2,512개 지점의 토양오염실태조사를 통해 중금속 8종(Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr⁶⁺, Zn, Ni), 일반 항목 12종(PCB, CN, 유기인화합물, 폐놀류, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, TPH, 불소, TCE, PCE), 토양 산도(pH)로 총 21개의 조사 항목으로 분석하였다. 토양오염 실태조사 결과, 53개 지점에서 토양오염우려기준을 초과하였고 이 중 12개 지점은 토양오염대책기준도 초과한 것으로 나타났다. 토양오염 우려기준을 초과한 지역의 발견율은 서울, 경기, 강원, 부산, 인천 순으로 나타났다. 분석항목별 초과지점 수를 보았을 때 총 11개이며, 아연 22개 소, TPH 13개소, 납 11개소, 구리 10개소로 나타났다(Fig. 1.1(a)). 토양오염우려기준을 초과한 53개 지점에서 오염원 지역 별로 분류하면 교통관련시설지역(15 개소, 28.3%), 폐기물 처리 및 재활용 관련 지역(12개소, 22.6%), 원광석·고철 등의 보관·사용지역(6개소, 11.3%) 순으로 나타났다(Fig. 1.1(b)).



(a) Contaminants



(b) Contaminated Areas

Fig. 1.1 Exceeded Environmental Regulation for Soils in Korea

(환경부, 2015)

Table. 1.1도 환경부(2016)에서 조사한 전국 2,460개 지역의 토양오염실태조사 결과 65개 지역(2.64%)에서 토양오염우려기준을 초과하였으며 지역별 오염초과율은 경기, 광주, 인천, 충남 등 순으로 나타났다.

Table. 1.1 Excessive Amount of Soil Contamination Concern Standard (환경부, 2015)

구분	계	서울	부산	인천	광주	울산	경기	강원	충북	충남	전남	제주
초과지역	65	7	4	4	6	1	27	4	2	6	3	1
토양오염 발견율(%)	2.64	2.30	3.54	4.44	6.67	1.49	9.03	1.82	1.49	4.29	1.86	1.96

오염우려지역별 현황은 Table. 1.2에서 보는 바와 같이 산업단지 및 공장 지역에서 가장 많았고 원광석 고철 등 보관 사용지역, 교통관련 시설 등, 폐기물 처리재활용 관련지역 등의 순으로 나타났다.

Table. 1.2 Soil Contamination Concern Status by Region (환경부, 2015)

계	산업 단지 및 공장 지역	공장 폐수 유입 지역	원광 석고 철 등 보관 사용 지역	폐기 물처 리재 활용 관련 지역	교통 관련 시설 지역	철도 관련 시설 등	토양 오염 정화 정화 토양 사용 지역	사고 민원 등 발생 지역	산업 단지 주변 등 주거 지역	어린 이놀 이시 설지 역	토지 개발 지역	기타
2,460	521	61	520	294	399	45	42	77	104	42	79	66
100%	21.2	2.5	21.1	12.0	16.2	1.8	1.7	3.1	4.2	10.2	3.0	2.7

1990년대를 기준으로 이전에는 국가 중심 산업단지조성으로 개발되었으며, 이후에는 각 지방자치에서 관할함에 따라 일반산업단지 지정이 늘어나고 있는 추세이다 (김희정, 2012). 따라서, 최근에는 단지주변에 인구가 밀집하여 인근 주민들이 쉽게 토양오염에 노출 될 가능성이 크다(지화성, 2008). 산업단지 및 공장지역의 경우, 주로 저투수성 토양과 불균질한 토질로 이루어진 매립지반으로 농축된 중금속과 유해물질에 대한 처리 효율 향상에 대한 대책이 요구되는 실정이다(박정준, 2007; 양지원, 2007).

토양정화는 정화성격에 따라 생물학적 처리방법, 물리·화학적 처리방법, 열적 처리방법으로 분류된다. 생물학적처리방법은 대표적으로 미생물을 활용

하여 오염된 토양에 오염원을 탈착시키는 처리 방법이다. 물리·화학적 처리방법은 첨가제를 사용하여 오염물을 침출하거나 물리적인 압력을 가하거나 화학용액을 주입하여 오염물질을 탈착시켜 정화하는 방식이다. 열적처리방법은 오염토양을 고온으로 발열시켜 토양 내 오염물질을 탈착 및 휘발시키는 방법이다. 생물학적처리방법은 식물의 뿌리가 접촉하는 면의 한정성과 식물종, 식물 생장 속도, 주변 오염물질 농도 등 다양한 인자와 환경을 고려해야 하는 복합적인 문제점이 있다 (주진희 등, 2013). 열적처리방법은 현장에서 고가의 비용과 많은 시간이 소요되므로 경제성이 낮다(윤원길, 2016). 토양정화는 처리 위치에 따라 In-Situ법과 Ex-Situ법으로 구분되며, Ex-Situ법은 처리속도가 빠르고 효과적이나 복원비용이 많이 발생한다. 반면, In-Situ법은 경제적이긴 하지만 부지별 특성에 따른 적절한 기술을 적용할 수 있다(윤소정, 2010).

최근 산업단지의 확대와 함께 공장, 발전소, 클레이 사격장 등 토양오염된 지반의 정화가 중요한 이슈로 대두되었다(환경부, 2015). 부지 특성상 복잡하게 위치한 시설물로 개착식 정화는 어려워 비개착식 기법으로 토양을 정화하는 지역이 확대됨에 따라 다양한 원위치 공법이 연구 개발되고 있다. 일부 원위치 정화공법에서 세립토 지반의 간극 내 중금속 탈착이 어려워 향상제나 화학용매제를 사용하는 정화방법을 채택하고 있다. 하지만 정화에 사용되는 향상제의 지반 내 추출이 제대로 이루어지지 않을 때 향상제에 따른 이차적인 오염을 유발할 수 있다(최민근, 2006; 양지원 등, 2007). 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 복합적으로 오염된 지반의 원위치 정화공법으로 동전기 정화공법을 적용하였고 향상제인 나노버블수를 이용하고자 한다. 원위치 정화공법인 경우 오염 지반은 세립질이나 조립질 지반으로 구성 되어있는 일반적인 지반특성을 고려한 친환경적 향상제(나노버블수)의 정화특성을 분석해보고자 한다. 그 중 세립질 지반에서 정화하는 대표적인 공법인 동전기(Electrokinetic, E/K) 공법을 사용하여 조립토 및 세립토지반을 효과적으로 제거하고자 하였다.

1.2 연구동향

본 연구에서는 원위치에서의 향상제를 주입한 복합중금속 오염지반의 정화를 위한 실험적 연구를 하고자 한다. 원위치 정화기법 중 동전기 특성을 적용하기 위한 연구 동향을 살펴보면 다음과 같다.

Casagrande(1947)는 포화 점토질 실트 지반에서 불안정한 굴착문제의 지반 강도 증진을 위해 Reuss(1809)의 전기삼투(E/O)현상을 이용하여 지반공학 분야에 적용하였다.

Segall et al.(1980)은 세립질 지반에서의 E/O로 물의 흐름이 변하며, 전극 사이에 직류가 유도되는 사실을 밝혔다.

Sumbarda-Ramos et al.(2010)은 토성에 따라 토양의 완충용량 및 양이온교환용량과 관련되어 있어 동전기 현상이 다른 것을 확인하였다. 또한, 일반적으로 저투수성 점토질 지반에서 주로 사용되지만 모래질 토양에서도 적용 가능하다는 것을 알 수 있었다. 납의 이동성은 모래질 토양에서 $pH \leq 5$, 점토질 토양에서 $pH \leq 6$ 에서 검출되었다.

Wyatt et al.(1997)은 실험실 조건에서 모래 지반을 모사하여 우라늄을 모래에 오염시키고 향상제를 음극에 주입하여 음이온을 주입하였다. 전압경사는 5일 이후에는 상대적으로 일정한 것으로 나타났다. 탄산염과 구연산 복합 향상제로 5일 동안 정화시켜 우라늄 제거율이 50%로 나타났다. 90% 이상 추출 되려면 37일이 소요 되었다. 또한, pH 농도에 따라 간극수가 조절되는 것을 알 수 있었다.

Acar et al.(1990)은 E/K 정화 중 지반 내 존재하는 간극수는 전기분해로 생성된 이온들이 존재하여, 이 이온의 농도와 종류는 전류의 흐름 특성과 연관된다.

M. Pazos et al.(2011)은 양질의 사질토 지반에서의 E/K 정화특성을 분

석하였다. 이 실험에서는 구연산을 향상제로 이용해 토양에 pH jump를 방지하고 전기삼투로 인한 유량을 유리하게 하여 정화에 기여한다는 것을 알 수 있었다.

Meng, F et al.(2017)은 중국의 화학공장 부지에서 채취한 크롬으로 오염된 토양을 구연산을 향상제로 E/K 정화효율을 높혔다. 구연산을 사용하면 전기 소모량이 줄어들고 저농도의 크롬오염 토양이라도 높은 제거가 가능하여 적절한 농도 범위 내에서 산 농도를 높힐수록 크롬 탈착이 잘 이루어짐을 알 수 있었다.

Ching et al.(2006)은 E/K기법에 의한 지반의 중금속 제거 효율은 Cu>Pb>Ni>Fe>Zn>Cr순으로 나타났다. 순차 추출 분석 결과 E/K 정화 이후 슬러지와 중금속의 결합 형태는 향상제에 의해 크게 의존하는 것을 밝혔다.

HO et al.(1997)은 E/K 정화 시 전반적인 비용은 4가지 분류를 할 수 있다. 전기와 재료는 27 ~ 32%, 노동력은 17%, 면허 및 기타 고정 비용 16%. 이 중 전기 및 재료 비용은 운영 비용으로 간주했다.

Mahsa et al.(2011)은 납으로 오염된 토양을 E/K 기법으로 제거하는데 향상제로 암모늄 구연산염을 사용한 결과 EDTA보다 더 효과적이였다. EDTA처리에서 납은 아연보다 제거율이 높았고 암모늄 구연산염 처리에서 아연 제거는 pH 양극의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다.

Krishna et al.(1999)은 6가크롬 1,000ppm, 니켈 500ppm, 카드뮴 250ppm으로 오염된 점토질 토양에서 E/K 조건에서 전압경사 1V/cm으로 200시간 이상 진행하였다. E/K 정화 후 토양의 pH 및 산화 환원 조건은 크롬 환원에 영향을 받았고 다른 환원제보다 효율적이었다. 1,000ppm이하의 환원제 농도의 경우, 부식산과 제1철의 영향은 Ni 과 Cd은 이동에 영향을 미치지 않는다. 하지만 카올린에 황화물을 주입하면 pH가 크게 증가하여

오염 물질의 침전되고 Ni과 Cd의 이동 효율이 낮아짐을 밝혔다.

Zang et al.(2011)은 납으로 오염된 토양의 실험실 규모의 E/K 정화 실험을 통해 EDTA과 아세트산의 영향과 납의 제거 효율을 분석하였다. EDTA가 음극으로 첨가될 경우, 불용성 납을 토양에 용해시켜 용해성 Pb-EDTA로 형성하여 납의 토양 내 이동성을 향상 시켜 제거 효율을 증가 시킨다. EDTA와 아세트산 모두가 음극으로 사용되었을 때 Pb의 정화 효율은 72.3%로 나타났다.

Claudio et al.(2013)은 처음으로 기존 식물환경복원과 E/K 기법을 조합하였고 향상제로 칼레이트제를 주입하였고 교류 전기장 또는 직류 전압에서 효율적인 정화가 나타났다.

Apostolos et al.(2009)은 카드뮴, 납, 구리로 오염된 토양에 E/K 기법으로 다양한 칼레이트제를 향상제로 사용하였고, 다양한 pH 조건과 농도에서 세척용액으로 NTA, DTPA, EGTA의 칼레이트제를 사용하였다. 그 결과, 카드뮴의 제거율은 NTA>EGTA>DTPA 순으로 나타났고, 납과 구리는 DTPA>NTA>EGTA인 것으로 나타났다.

김우태(2003)는 E/K 정화기술로 점토 지반에서의 폐놀 제거는 1,000ppm 이하일 때 전압경사 2V/cm로 5일 동안 E/K 정화시킬 경우 환경부기준(20ppm)이하로 오염농도를 감소시켰다.

최주현 등 (2016)은 구리오염된 매립지반에 원위치 정화기술로 선택적 정화기술에 접목할 필터 종류 별 특성을 분석하였다. 오염물 제거를 유도하기 위해 증류수를 향상제로 사용하여 상향침투 조건으로 연직배수재의 다공성 필터를 사용하였다. 친수성 필터는 세립분 함량이 낮아짐에 따라 중금속 제거율이 높았다. 반면, 소수성 필터 조건에서 수용액과 방수성에 의해 세립분 함량에 관계없이 중금속 제거율이 유사하게 나타났다.

이와 같은 선행연구를 통해, 오염토양의 E/K 정화기법은 다양한 방법으로

연구되어왔으며, 중금속 제거효율이 효과적이였으나, 친환경적 향상제로 나노버블수를 향상제로 오염된 토양에 적용한 E/K 정화기법은 정소희(2017) 이외는 거의 제시되지 않은 실정이다.

정소희 등 (2016)은 오염된 토양을 정화하는 향상제로써 나노버블수를 사용하여 회분식 탈착실험(Batch desorption Test)을 수행하였다. 탈착 반응 결과 고액비 1:20일 때 탈착 효율이 가장 높게 나온 것으로 확인하였다.

홍기권 등 (2015)은 중금속 복합오염된 매립지반에서 나노버블과 대조군 증류수를 기반으로 중금속 오염물을 정화하는 컬럼실험을 진행하였다. 세립 분함량이 없는 지반에서 증류수에 대한 정화효율이 나노버블수보다 높았지만 세립분 함량 15%와 20%일 경우 전반적으로 나노버블이 효과적임을 보였다.

이양규 등 (2015)은 단일오염물에서 세립토 함량에 관계없이 나노버블수의 오염물 제거효율이 높게 나타났고 구리/납 복합오염물일 경우 구리보다 납 제거가 효과적인 것으로 나타났다.

이와 같이 중금속으로 오염된 사질토와 세립토 지반에 향상제로 실험군 나노버블수와 대조군 증류수로 비교하여 나노버블의 중금속 제거효율에 대한 연구의 필요성이 제시되고 있다.

1.3 논문의 구성

본 연구에서는 복합 중금속으로 오염된 지반을 정화하기 위하여 E/K 정화 기법을 사용하여 실내실험을 수행하였으며 친환경적 향상제의 정화특성 규명을 위해 나노버블수와 증류수를 대조군으로 주입하여 정화 효율에 대해 비교고찰을 수행하였다.

제 1장은 연구 배경 및 목적으로 현재 우리나라 지반의 지역별 중금속 오염실태와 대표적인 중금속 오염물질과 오염 지역을 파악하고, 본 연구의 목적 및 배경, 연구동향을 설명하였다.

제 2장은 중금속으로 오염된 지반의 정화기법으로 E/K 정화기법의 메커니즘에 대해 설명하였다.

제 3장에서는 향상제로 사용된 나노버블의 제작과 측정 방법에 대해 기술하였다. 또한 E/K 실험을 진행하기 위한 준비와 장치구성을 설명하였으며, 실험이 진행되는 과정에 대해 설명하였다.

제 4장에서는 나노버블수를 이용한 복합중금속으로 오염된 토양의 E/K 정화실험 결과를 영향요소 및 특성으로 분석하였다. 또한, 토질특성 및 정화효율을 검토하기 위해 세립토와 조립토에 대한 E/K정화결과를 분석하였다.

제 5장에서는 각 시료별 정화 효율을 분석하여 pH와 중금속 농도와의 관계, 향상제 조건에 따른 정화효율 관계, 세립토지반과 조립토지반과의 관계를 비교하여 E/K기법으로 정화 효율에 대한 분석을 진행하였다.

상기와 같은 연구 순서를 정리하면 Fig 1.2의 순서와 같다.

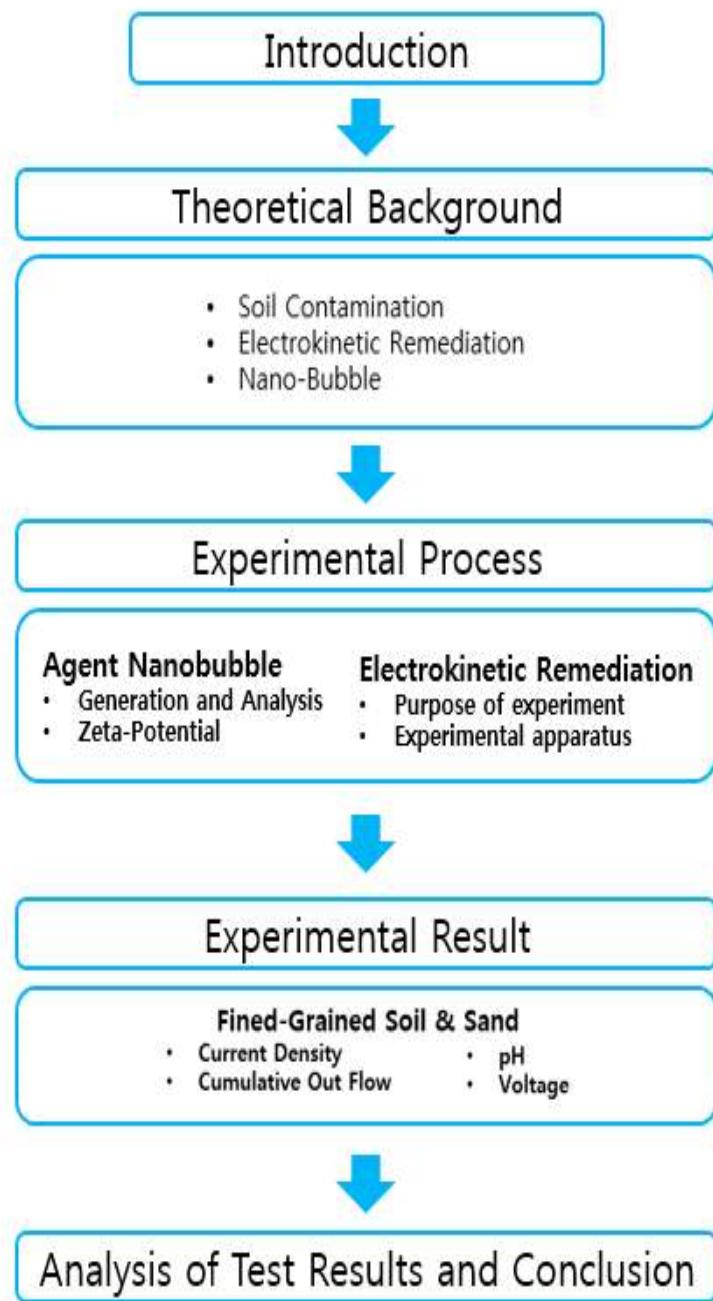


Fig. 1.2 Flow Chart of Study

제2장 이론적 배경

2.1 토양과 오염지반의 상호작용

2.1.1 흡착과 탈착

흡착(Adsorption)은 어느 한 상에서 다른 상의 농도가 분자적으로 퍼져 놓축되거나 이동하는 것을 뜻한다. 흡착은 크게 물리적 흡착(Physisorption)과 화학적 흡착(Chemisorption)이 있다. 물리적 흡착은 흡착 결합 중에서 흡착분자와 표면과의 상호작용이 약한 분자간 힘에 의한 것이며, 반데르발스(Van der Waal's)흡착이라고 하는 일반적인 흡착이다. 이러한 흡착은 쉽게 탈착하여 상에 붙어있지 않고 자유롭게 이동하는 특징을 지니고 있다. 토양 내 중금속 오염 시킬 수 있는 흡착 인자로 온도, 압력, 토양/용액 비 등이 있다. 반면에 화학적 흡착은 표면과 흡착질 사이 결합이 강하여 공유 결합 형태로 존재해 물리적 흡착보다 결합력이 강하다.

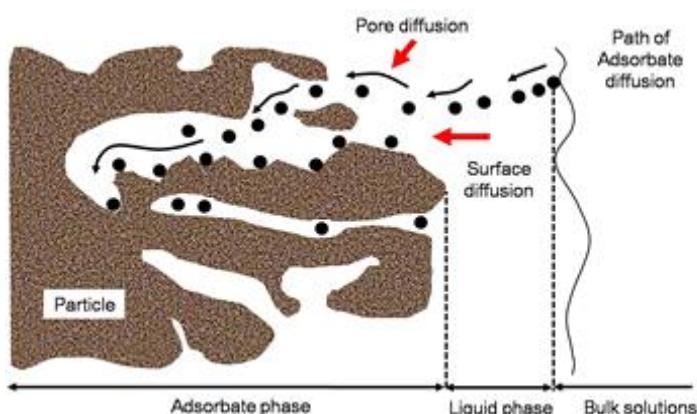


Fig. 2.1 Adsorption Mechanism(김영웅, 2010)

토양입자는 표면에 음(-)전하 성질을 띠고 있어 중금속 오염 물질이 토양에 흡착하여 E/K 정화 시 토양의 효과적인 중금속 탈착이 중요하다. 중금속 이온의 탈착은 오염지속시간이 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 탈착은 칼레이트 형성, 이온교환, 리간드 교환반응, pH, 용액의 중금속 농도 등의 메커니즘으로 흡착된 물질로부터 용질 분자를 치환하기 위해 경쟁 이온을 가함으로 흡착제를 분해시킨다(천경호, 2005, 정소희, 2017). 흡·탈착 실험은 회분식 (Batch) 실험 방법으로 진행하며 비교적 단순한 실험 절차로 진행된다(이윤국, 2008). 양극에서 생성된 수소이온이 토양입자 표면에 붙어있는 중금속 이온과 이온교환하여 중금속을 탈착시킨다. 이렇게 탈착된 중금속은 음극부로 유출되면서 수산화이온과 만나 수산화 침전이 되어 음극쪽에서 침전이 이루어진다.

2.1.2 동전기정화기법

동전기 정화 기법의 원리는 직류전원장치로 전류를 토양 내부에 흘려 전기 분해된 이온이 전기삼투에 의해 이동하면서 토양 내 중금속 이온을 탈착 및 향상 제와의 이동으로 정화하는 원리이다.

기존 E/K 정화기법에서 다른 향상제는 용해제(HCl, Acetic Acid), 칼레이트 제(EDTA), 계면활성제(SDS) 등이 지반 정화에 이용되었다. 주로 중금속 이온의 수산화 침전을 방지하는 목적으로 사용되었다. 향상제의 주입 방법은 양극(+)극에서 음극(-)으로 주입하는 방법, 음극으로 주입하는 방법이 있다. 양극(+)에서 음극(-)으로 주입하는 방법은 전기삼투현상에 의한 순환이며, 음극(-)으로 주입하는 방법은 음극부에 침전된 수산화 침전을 바로 용해시키는 방법이다.

용해제는 주로 산성용액으로 음극부근에 수산화 침전된 금속이온을 낮은

pH 농도의 염산(HCl), 초산(Acetic Acid), HNO_3 등을 주입하여 낮아진 pH로 인해 수산화침전물을 용해하여 배출하는 역할을 한다(Acar et al., 1993, 1994, 1996).

킬레이트제(착화제)는 중금속 이온과 무기음이온을 결합하여 착물로 탈착시키는 역할을 한다. 이 때 결합을 배위결합이라 하며, 배위자 역할을 하는 수산화기, 인산기, 탄산기 등 무기음이온을 착화제라 한다. 킬레이트제는 유기산, 무기산 또는 킬레이트 시약을 사용한다(정방미, 2000).

계면활성제는 기, 액, 고 3상 중 2상이 경계면을 갖고, 계면활성제 분자에 친수성(Hydrophilic)과 소수성(Hydrophobic)의 부분을 가진다. 소수성 부분은 탄소 원자가 여러 개 연결된 구조이며, 비극성인 반면 친수성부분은 극성이다. 친수성부분이 음이온이면 음이온 계면활성제, 양이온이면 양이온 계면활성제이다.

하지만 E/K 정화기법에 향상기법이 사용되면 중금속 침전물은 주어진 pH 조건에서 용해 가능해야하며, 향상제에 독성이 있거나 2차 오염을 유발하면 안 된다. 또한 경제적으로 저렴해야하므로 향상제의 선별 기준은 까다롭다.

1) 전기분해(Electrolysis)

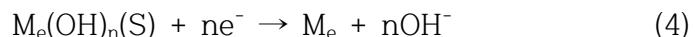
E/K 정화기법에서 양(兩)극단에 직류전압을 가해주면 전극 반응에 의해 물 분자가 이온화하여 전기분해를 일으킨다. 양극(+)에는 산소기체(O_2)와 수소이온(H^+)이 발생하여 산전선(Acid Front)이 형성되고, 음극(-)에서는 수소기체(H_2)와 수산화 이온(OH^-)이 발생하여 염기전선(Base Front)가 형성된다 (Acar and Alshawabkeh, 1993).

또한, 전기분해 반응은 식 (1)의 Faraday 법칙에 의하면 총 전류량에 좌우되며 양극에서 물의 산화는 다음과 같은 전기분해의 반응속도로 나타난다 (Acar et al., 1993).

$$J = \frac{I}{z_i F} \quad (1)$$

여기서, J 는 전기분해에 의한 산화 및 환원속도($M T^{-1}$), I 는 전류 (A), z_i 는 이온의 전자기수, F 는 Faraday 상수(96,485 C/mole)를 의미하며, 전기분해 반응의 형태는 전해질, pH 표준전극전위의 화학적 성질에 좌우된다.

전기분해에 의해 양극과 음극에서 발생된 산전선과 염기전선은 다음 식과 같이 지반 내 2차적인 화학적 반응을 일으키고, 화학종(Chemical Species)과 전기화학적 포텐셜에 의존한다(김영웅, 2010).



여기서, M_e 는 중금속

양극에 발생한 산전선이 음극 쪽으로 이동하면 토양의 pH를 감소시킴으로써 토양 내에 중금속 오염물질의 탈착반응과 용해반응을 지배한다.

음극에서 발생한 염기전선은 양극 쪽으로 이동하면서 토양 내 pH를 증가시킨다. 수소이온의 이동도는 수산화이온의 이동도보다 1.78배 빠르기 때문에 산전선과 염기전선이 충돌하는 범위는 양극부로부터 0.65-0.85 사이에 위치하게 된다(Acar et al., 1989; Acar et al., 1990; 김수삼, 1997).

2) 전기삼투(Electro-Osmosis)

전기 삼투란 전압의 차이에 따라 일어나는 삼투현상으로 수조 내 전위차가 작용할 때 용매된 물질을 끌고 이동하는 현상을 말한다. 이는 E/K 정화 기법에서 직류전기장 하에 유체가 흐르는 이유이다(Acar et al. 1993; Yeoung et al 1995).

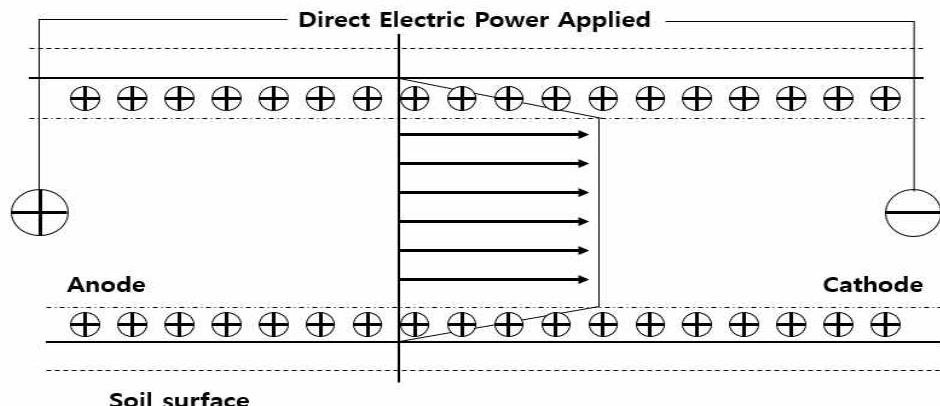


Fig. 2.2 Schematical Diagram of Distribution of Electro-Osmotic Flow Based on the Electric Double Layer Theory (Chang, 2000)

3) 전기이동(Electro-Migration)

전기 이동이란 콜로이드 용액이나 혼탁액에서 전극을 넣고 직류 전압을 가할 때 이온들의 전하 특성에 따라 양이온은 음극으로 음이온은 양극으로 이동하는 현상을 말한다. 전기 이동은 입자의 크기, 형상, 표면 전하수, 용매 중의 전해질 종류, 이온 강도, pH, 온도, 가해진 전압 등의 조건에 따라 영향을 미친다. 전기 이동은 E/K 정화 시 전기의 이동속도를 나타내는 이온 이동도(Ionic Mobility)가 중요한 메커니즘이 된다. 이온이동간의 관계식으로 Nernst-Townsend-Einstein 식으로 단위 전기장 세기에 이온들의 이동속도를 정의한다(Holmes, 1962; Acar & Alshawabkeh , 1996; Shakelford, 1991a. 1991 b).

$$u_i^e = n\tau u_i = \frac{D_i^* z_i F}{RT} \quad (5)$$

여기서, u_i =희석용액에서 종 i 의 이온이동도, z_i = 이온종 i 의 전하, D_i^* =유효 확산계수, F =Faraday 상수 (96.484 C/mol), R =이상기체상수 (8.3144 J/Kmol), T =절대온도(K)이다. 유효 확산계수 D_i^* 와 u_i 간의 관계가 흙의 간극수에 존재하는 이온이라는 가정 하의 이론식이다.

4) 전기영동(Electro-Phoresis)

콜로이드성 부유물에 직류 전기장을 적용하면 극성을 띠는 입자가 정전기적 인력을 통해 이동하는 것을 말한다. 세립토의 경우 입자 표면이 음극으로 대전되어 있어 직류 전기장 공급 시 양(+)극으로 이동되는 현상을 말한

다. 중금속 같은 양이온은 점토의 음전하 성질 때문에 강하게 흡착하는 경향이 있다. 이처럼 중금속 종류에 따라 상이한 흡/탈착 특성을 지니고 있는데, 점토광물의 표면 전류밀도, 양이온교환능(Cation exchange capacity; CEC), 유기물, 탄산염 함량, pH 등에 따라 다르다.

중금속이 흡착된 점토를 정화시키기 위해선 확산이중층 내 중금속 이온이 탈착되는 과정이 필요하다. E/K 정화 시 전기분해로 발생되는 수소이온이 음극으로 이동하면서 점토 표면에 흡착된 중금속을 간극수 내에서 탈착하여 중금속을 제거한다. 이때 콜로이드는 유기분자, 대형분자(Macromolecule), 콜로이드성 전해질(Colloidal Electrolyte) 그리고 이온 마이셀(Ionic Micelle)을 통칭으로 포함한 것이다.

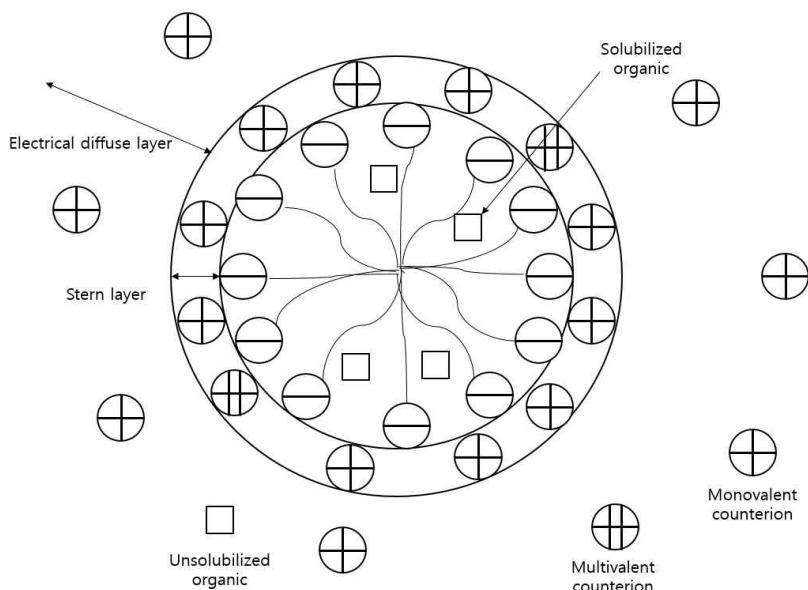


Fig. 2.3 Schematic of anionic surfactant micelle containing solubilized organic and bound counterions (Somasundaran and Krishnakumer, 1997)

2.2 나노버블

2.2.1 버블의 정의

버블은 액체 속에 기체가 들어가 둥근 형태로 버블 입자의 크기에 따라 물리·화학적 특성이 달라진다. 액체 내에 존재하는 버블은 크기에 따라 3가지로 분류된다.

일반적인 버블은 크기가 1mm이상의 기포로 매크로버블(Macro-bubble)이라 한다. 매크로버블은 생성 직후 부력에 의해 연직운동을 하여 Stokes의 법칙에 따라 액체 내에서 빠르게 부상하여 사라진다.

마이크로버블(Micro-bubble, $d = 1 \sim 999\mu\text{m}$)은 크기가 1mm 이하 마이크로 단위의 눈에 보이지 않는 초미세버블이다. 마이크로버블은 매크로 버블에 비해 느린 속도로 부력에 의해 부상하나, $50\mu\text{m}$ 이하의 마이크로버블의 경우, 버블 내부 기체의 확산으로 액체에 용해되어 소멸하기도 한다 (Takahashi, 2007). 나노버블은 직경 $1 \sim 999\text{nm}$ 의 나노 크기 버블로 버블 계면에 얼음이나 가스 하이드레이트와 같이 표면장력에 의한 강한 수소 결합으로 내부 기체의 확산 방지, 높은 내부압에 대해 균형을 유지하여 장기간 물속에 존재할 수 있다(송호진, 2014). 더 작은 크기의 버블은 더 높은 내부압력을 가진다.

이러한 미세기포들은 액체 내의 비표면적이 커서 기체의 용해능력이 향상되고 버블 내부의 물질을 주변 액체로 전달하는데 효과적인 기능을 한다. 콜로이드성 부유물은 나노버블과 대전된 상태로 존재하며, 수중에 존재하는 나노버블도 표면 전하를 가지고 있어, 제타전위를 통해 측정할 수 있다.

나노버블은 긴 수명과 넓은 비표면적의 특징으로 2000년대에 이르러 본격적으로 시작된 신 분야로써 동·식물의 성장 촉진, 수질 정화, 초음파 반사, 약물 전달, 세척 등 다양한 효과를 일으키는 것으로 밝혀지고 있다(오승훈, 2017).

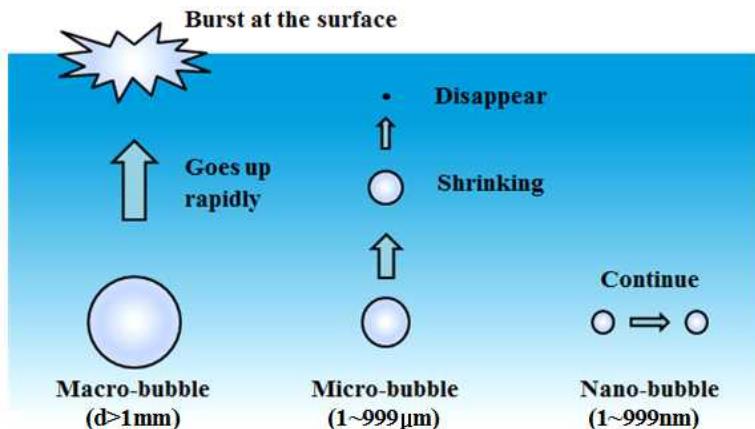


Fig. 2.4 Definition of Macro-, Micro- and Nano-bubbles
(Takahashi et al, 2007)

2.2.2 나노버블의 생성 메커니즘

나노버블을 제조하기 위한 다양한 방법들이 개발되어 왔으며, 본 연구에서는 감압식, 모세관식을 적용한 나노버블 제조 장치를 사용하였다.

감압식(Decompression type)은 저온·고압의 환경에서 기체를 유체에 용해시켜 포화 혹은 과포화 용액을 제조하고, 온도를 높이거나 압력을 낮춰서 용해된 기체를 액체 내 기포 핵 형태로 생성하여 버블을 형성한다. 외부적으로 가해진 열과 압력은 버블과 액체 사이의 기-액 계면을 형성하는 데 필요한 공급원으로 작용한다(Neimark and Vishnyakov, 2005).

모세관식(Capillary type)은 다공성 매질에서 기체와 액체 사이 유체 내부로 기체를 주입하여 버블을 발생시키는 방법이다. 다공성 매질을 통과하면서 생성된 기체 표면에 기공이 외력(항력, 부력)으로 표면에 탈착되면서 버블을 생성한다. 버블의 평균 직경은 멤브레인의 구멍의 크기에 의해 조절이 가능하며, 보통 기공 직경보다 약 10배 정도 큰 미세버블이 생성된다(Kukizaki and Goto, 2006).

2.2.3 나노버블의 안정성

나노버블은 계면에 음전하 성질을 띠고 있어 버블간의 흡착/결합이 되지 않고 유지하게 된다. 이는 나노버블이 수소결합으로 물분자의 전리되면서 계면에 수산화이온(OH^-)이 우선적으로 흡착되기 때문이다. 나노버블의 음전하 성질의 존재와 안정성을 규명할 측정인자는 제타포텐셜이다. 나노버블은 계면에 음전하를 띠고 있어 전기분해로 발생된 수산화이온(OH^-)이 우선적으로 흡착하게 되어 전기 이중층(Electric double layer)을 형성하게 된다. 전기이중층은 강하게 결집되어 있는 내부영역인 고정층(Stern layer)과 보다 약하게 결합되어 있는 외부영역 이온학산층(Diffuse layer)으로 이루어져 있다. 외부영역인 이온학산층(Diffuse layer)은 이온과 입자가 안정하게 존재하는 이론적 경계로, 경계 밖에 있는 이온은 거대한 분산제와 같다. 이 경계면을 제타 포텐셜(Zeta potential, ζ)이라 한다. 음으로 대전된 나노버블은 양이온에 대해 인력이 작용하고, 음이온에 대해 척력이 작용한다. 따라서 나노버블 표면에 중성이 되기 위해 주변에 양이온 농도가 높아지고, 음이온은 척력으로 결합/응집이 되지 않고 유지된다(송호진, 2014). 제타 포텐셜에 의한 안정성 기준이 되는 값은 $\pm 30\text{mV}$ 로 나타났으며, pH가 3.0 ~ 3.5일 때 제로 제타전위(Isoelectric point)이고 pH가 6이상일 때 -20mV 보다 작은 값을 나타낸다(Cho et al, 2005; Calgaroto et al, 2014).

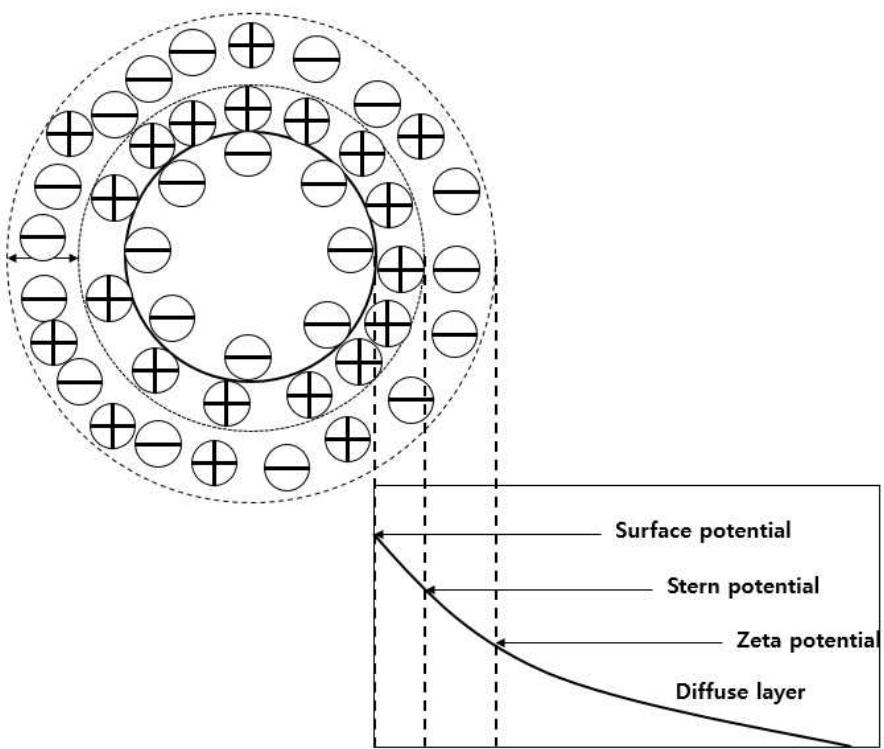


Fig. 2.5 Electric Double Layer of Nanobubble

2.2.4 나노버블의 정화 메커니즘

나노버블의 제타포텐셜은 나노버블의 안정성뿐만 아니라 오염물질의 정화에도 기여를 한다. 나노버블은 음전하로 대전되어 있어 주변 양이온 오염물질과 흡착하려는 성질이 강하다. Table. 2.1는 버블의 비표면적을 비교한 표이다. 나노버블은 크기가 작은 것에 비해 제타포텐셜이 크기 때문에 다른 오염물이나 입자에 대해 부착력이 뛰어나 정화효과가 크다(장진욱, 2012).

Table. 2.1 Comparison of Bubble Sizes and Surface Areas

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

제3장 실험 방법 및 내용

3.1 나노버블수의 제조

본 연구에서 사용된 향상제는 증류수와 수소나노버블수이다. 따라서 본 절에서는 나노버블수의 제조 및 모형실험장치 및 실험 방법에 대해 설명하고자 한다.

3.1.1 나노버블의 생성 및 분석

본 실험에서 생성한 나노버블수는 순도 99.995% 수소가스로 자체 제작한 수소나노버블수이다. 나노버블수를 제작하기 위해 자체 제작한 나노버블 제조 장치(Fig. 3.1 (a))를 이용하여 수소나노버블을 생성하였다. 제작 방법은 3차 증류수를 제조 장치에 채운 후, 공기압 조절기로 일정 압력으로 세라믹 필터(Fig. 3.1 (b)) 유입시켰다. 유입된 기체는 필터를 통해 수중으로 유입되고 상부에 내부압을 형성하여 수소가스가 증류수에 용해될 수 있도록 3일간 가압하였다.

제작한 버블은 NTA(Nanoparticle Tracking Analysis) 장치(NanoSight LM10)를 통해 개체농도, 버블의 평균직경, 최빈값을 확인한다. NTA의 작동 원리는 레이저 모듈에 나노버블수를 주입하여 레이저를 통해 나타나는 버블의 브라운 운동을 광학현미경과 EMCCD 카메라로 녹화한다. 녹화된 영상은 프로그램 자체 내에서 버블을 추적하여 Stokes-Einstein 공식에 의해 미세입자의 크기 값을 구한다. 이렇게 측정한 나노버블의 개체농도는 Table. 3.1에서 보는 바와 같이 $1.62 \pm 0.02 \times 10^8$ particles/ml이며, 평균 직

경은 165 ~ 176nm, 최빈값은 108 ~ 199nm 사이로 나타났으며 측정된 나노버블의 분포도 및 현상은 Fig 3.2 ~ 3.4와 같다.



(a) Nanobubble



(b) Ceramic Filter

Manufacturing Apparatus

Fig. 3.1 Nanobubble Manufacturing Apparatus and Filter

Table. 3.1 Material Properties of Nanobubbles

Solution	Bubble Diameter		Particle Concentration ($\times 10^8$ particles/ml)
	Mean(nm)	Mode(nm)	
Distilled Water	-	-	-
A	165	143	1.61
B	172	108	1.59
C	176	199	1.65
Average	171±3.71	150±30.60	1.62±0.02

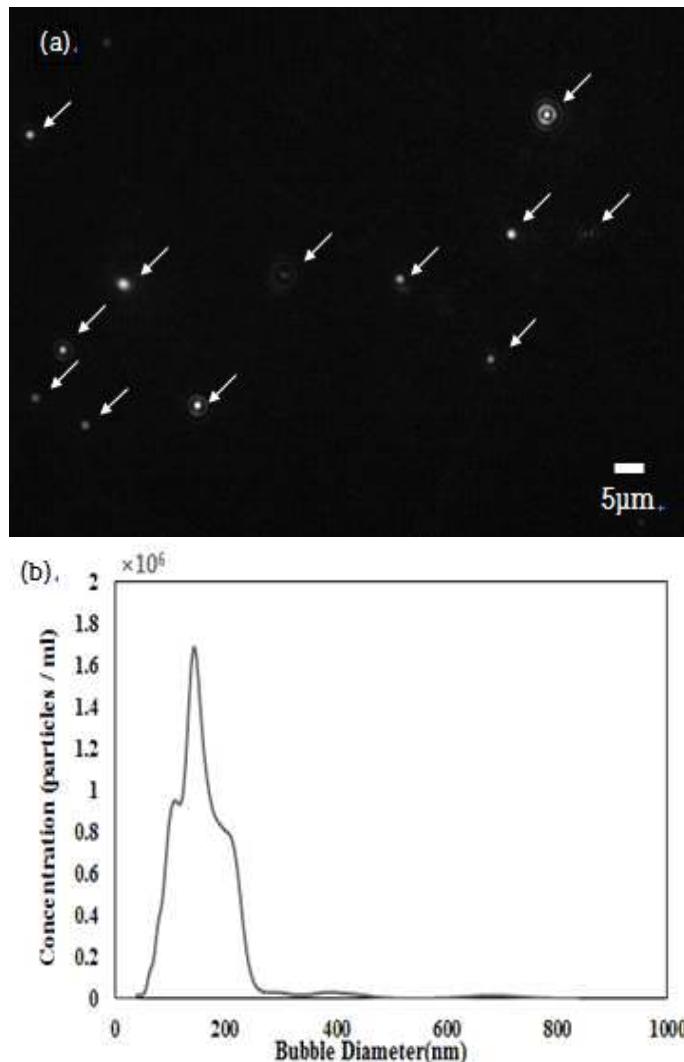


Fig. 3.2 NTA Analysis on Solution A (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

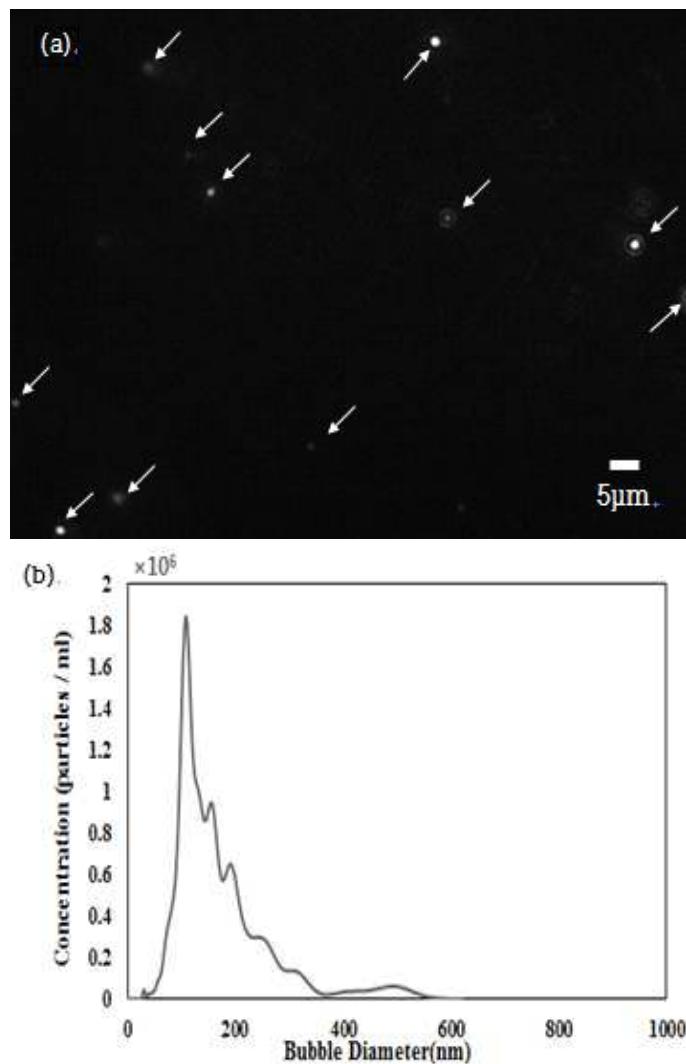


Fig. 3.3 NTA Analysis on Solution B (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

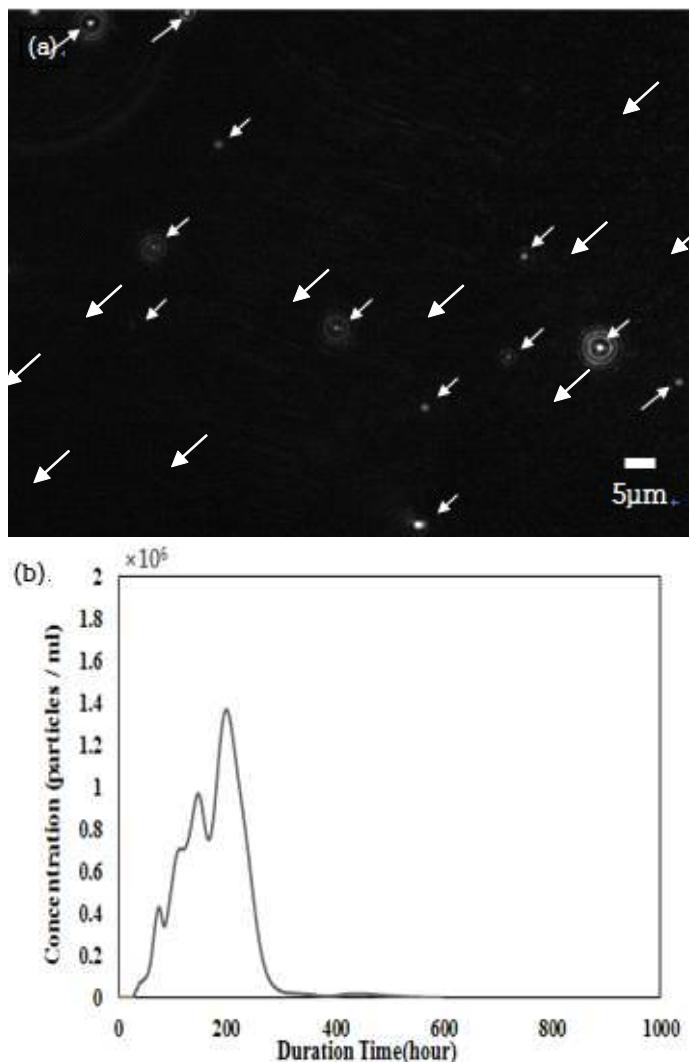


Fig. 3.4 NTA Analysis on Solution C (a) Image of Nanobubbles
(b) Size Distribution of Nanobubbles

3.1.2 나노버블의 제타포텐셜

제타포텐셜(Zeta-potential) 분석장비(ZetaPALS, Brookhaven Corp., USA, Fig. 3.5)를 이용하여 자체 제작한 나노버블수의 제타포텐셜을 측정하였다(Fig. 3.6). 순수한 종류수의 경우 제타포텐셜이 거의 측정이 되지 않았으며, Table. 3.1에 제시된 나노버블수 A, B, C에 대한 제타포텐셜은 각각 -24.80, -25.27, -22.27 mV로 평균 -24.11 mV로 나타났다. 나노버블의 음이온으로 대전되는 성질은 계면에 발생되는 수소결합으로 물분자가 전리되어 수산화이온(OH⁻)가 계면에 우선적으로 흡착하기 때문이며 이 성질을 이용하여 간극수 내의 양이온의 중금속을 흡착하는 특성을 갖게 된다. 또한, 음전하로 대전된 나노버블은 버블 간 척력으로 인해 응집/결합되지 않고 수중에서 장기간 동안 생존할 수 있는 것으로 분석된다.



Fig. 3.5 Zeta Potential Analyzer
(ZetaPALS)

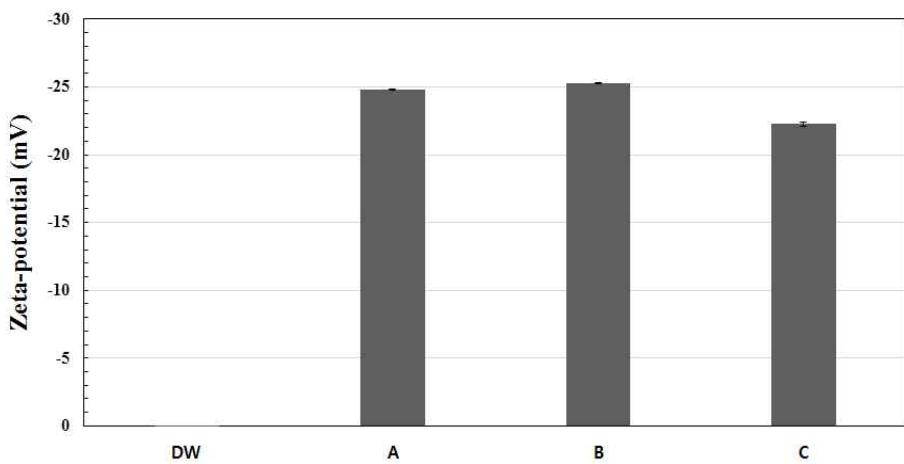


Fig. 3.6 Zeta Potential of Nanobubbles

3.2 동전기 실험 장치 및 방법

3.2.1 실험 목적 및 범위

본 실험은 중금속으로 오염된 지반을 E/K 기법을 활용하여 지반 내 중금속 제거에 대한 메커니즘을 규명하고자 실내실험을 수행하였다. 또한 오염된 토양으로부터 중금속 제거효율을 증진시키고자 친환경 향상제를 나노 베블수로 사용하였다.

이 실험은 중금속의 종류, 향상제의 종류, 토양의 종류에 따라 제거특성이 변하는 영향요소를 확인하기 위하여 수행되었다. E/K 정화 중 전류 값과 양극 수조의 pH, 각 포트별 전압 값, 유출량을 측정하였고 실험이 종료된 후 토양 내 시료를 구간 별로 나눠서 채취하여 함수비와 pH 그리고 토양오염공정시험기준과 수질오염공정시험방법으로 시료 내 잔류 중금속 농도를 분석하여 제거 특성을 파악하였다.

시료 내 세립토 지반에서 E/K 정화기간은 문헌 조사를 통해 대표적으로 많이 적용하는 10일(김병일, 2005)로 설정하였으며, 주문진표준사는 사질토 지반특성상 간극이 크고 투수성이 높아 지반 내 흐름특성을 고려하여 10일을 적용하였으나 5일 이후에도 변화가 없어 이 기간 내 값은 활용하기로 한다.

시료 내 수산화 침전으로 인한 E/K 정화 효율 저감 방지하기 위하여 전체 시료 길이 중 양극으로부터 0.75지점까지 중금속이 오염된 시료를 포설하였으며, 양극으로부터 0.75에서 1.0지점까지는 오염된 시료에서 정화된 중금속을 분석하기 위해 오염되지 않은 시료를 포설하였다.

3.2.2 실험 재료 및 시료

(1) 토양시료

Cell실험에 사용된 두 가지 토양 중 하나인 해안퇴적점성토(이하 세립토)는 안산 교량공사현장에서 채취한 시료로 세립질 특성을 갖고 있다. 씻기실험으로 불순물을 제거하여 건조로에 $105\pm5^{\circ}\text{C}$, 24시간 동안 건조한 뒤 200번 체로 걸러낸 시료를 사용하였다. 저소성 점토로 분류되며, 토질분류상 CL로 구분되며 물리적 특성은 Table. 3.2와 같다. 세립토는 pH 9.4, 양이온 교환능력(CEC)은 18.23 (Cmol/kg), 비표면적 $16.0(\text{m}^2/\text{g})$, 유기물 함량 0.85%을 포함하고 있다.

실험에 사용된 다른 시료인 주문진 표준사는 KS L5100 규정에 준한 시험용 표준사이다. 양질의 모래로 분류되며, pH 7.6, 유기물 함량 0.22%의 시료이다. $\gamma_{dm_{max}}$ 는 1.65g/cm^3 이고, $\gamma_{dm_{min}}$ 은 1.405g/cm^3 로 나타났다. Cell 내에 최대로 다져 넣었을 때 상대밀도(Dr)는 63.1%로 ‘보통’ 상태로 다짐하였다.

부지 특성상 비개착식 정화를 해야 하는 사질토 지반과 세립토지반 지역을 모사하여 Fig 3.7에서와 같은 Cell을 이용한 실내실험을 진행하였다.

Table. 3.2 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 Cavity (Cmol/kg)	-	18.23
BET Surface Area (m^2/g)	-	16.0
Organic Matter (%)	0.22%	0.85%
Minimum dry unit weight(g/cm ³)	1.405	-
Maximum dry unit weight(g/cm ³)	1.65	-
Water content (%)	17.3	40

(2) 중금속

지반 내 중금속 오염은 1장에서 조사된 환경부지를 근거로 하여 국내 오염 기준치가 넘는 구리(Cu)와 납(Pb)을 실험 대상으로 선정하였다. 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)는 푸른색 가루형태로 되어있으며, 분자량 241.55g/mol, SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD에서 나온 제품을 사용하였다. 구리오염농도는 토양오염우려기준과 대책기준을 고려하여 3차 증류수에 시료가 500ppm이 되도록 수용액을 만들어 사용하였다.

또한 Pb는 성냥, 폭약, 방부제, 안료 등의 원료로 사용하는 질산납($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)은 흰색 가루 형태로 되어있으며, 분자량이 207.2g/mol, SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD에서 나온 제품을 사용하였다. 납

오염농도는 토양오염우려기준과 대책기준을 고려하여 3차 증류수에 시료가 400ppm이 되도록 수용액을 만들어 사용하였다.

(3) 향상제

중금속 오염된 토양의 정화제로 증류수와 나노버블수를 사용하였다. 증류수는 3차 증류수를 사용하였다. 나노버블수는 3차 증류수에 수소가스를 주입하여 3일 동안 용해시켜 모세관식과 감압식으로 Table. 3.1과 같이 제조된 평균 개체농도 $1.62 \pm 0.02 \times 10^8$ particles/ml의 수소 나노버블을 사용하였다.

3.2.3 실험 장치 및 구성

(1) DC Power supply

직류전원장치(DRP-901 DS, Digital Electronics)는 교류를 직류로 변환시켜, 전압을 일정한 조건으로 공급이 가능하며, Test cell 양극에 탄소전극판을 통해 전극을 주어 전기분해와 전기삼투현상을 일으키는 전원공급원이다.

(2) Test cell

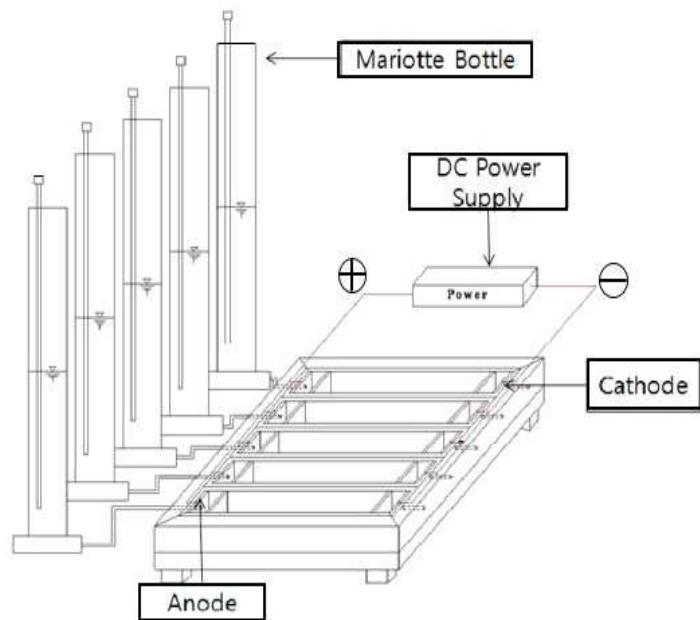
Test cell은 E/K 정화의 수조로써 투명한 아크릴로 제작하였다. 길이방향 31cm, 폭 5cm, 높이 5cm의 Cell 내 양극단에 탄소전극판을 넣고, pH 측정 및 수위를 조절하기 위해 Vyon Disk로 양극에 수조를 만들어 그 사이에 시료를 포설할 수 있도록 설계하였고, 덮개를 제작하여 셀과 셀 사이

에 물의 월류를 방지하고 전압 측정 포트, pH 측정 포트를 만들어 실험 중 분석을 용이하게 제작하였다.

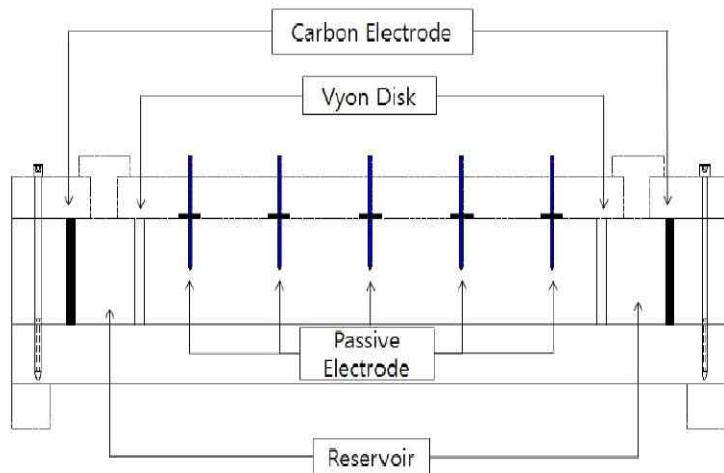
동전기 정화 시 양극으로부터 0.65 ~ 0.85부근에서 발생되는 수산화침전을 방지하고자 양극으로부터 0.75지점까지 중금속을 오염시킨 시료를 사용하였고 양극으로부터 0.75에서 1.0지점까지는 오염시키지 않은 시료는 정화된 중금속의 농도를 분석하고자 포설하였다.

(2) Mariotte Bottle

수두조절장치인 마리오바틀은 아크릴로 제작되어 양극에서 향상제를 일정한 유량으로 주입할 수 있게 설치되었다. 또한 Test Cell 내 수위를 일정하게 유지할 수 있도록 고안되었다.



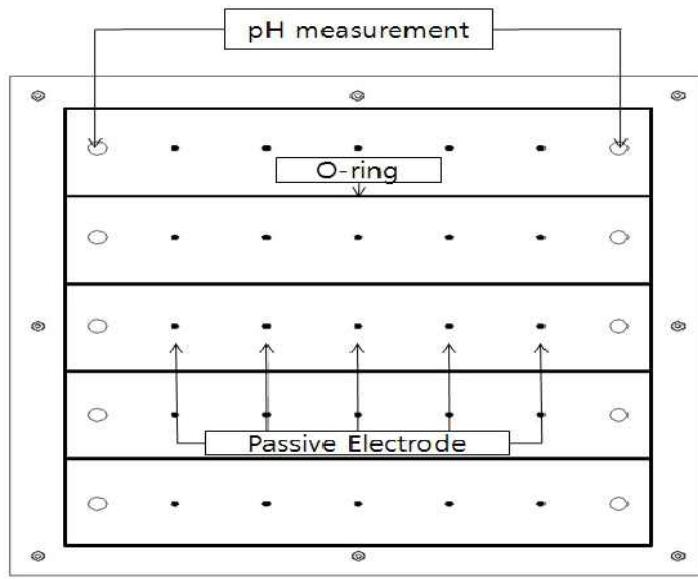
(a) Diagram of E/K System



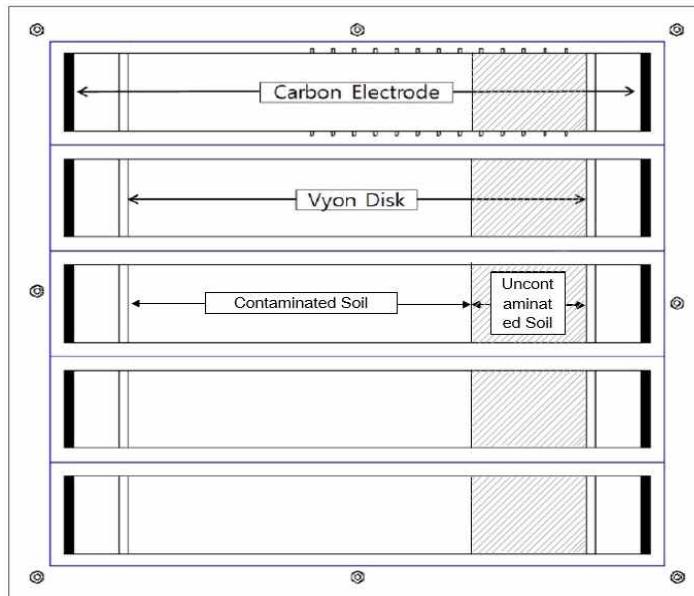
(b) Profile Diagram of E/K System

Fig. 3.7 Schematic Diagram and Dimensional of Test Device

(김영웅, 2010; 홍성철, 2014)



(a) Cell Cover



(b) Cell Plane Figure

Fig. 3.8 Schematic Diagram and Dimensional of Test Device

(김영웅, 2010; 홍성철, 2014)

3.2.4 Cell Test 방법

토양의 종류와 중금속의 종류에 따라 E/K 정화 시 향상제의 중금속 제거 효율 특성을 Cell Test로 이용하여 분석하고자 하였다. 실험은 향상제가 양극부를 통해 음극부로 유출될 때 전기 공급을 시작하였다. Multi 미터로 전류밀도와 각 지점 별 전압경사를 측정하였고, 양극과 음극에 위치한 수조에 pH변화를 측정하기 위해 pH미터를 사용하여 측정하였다. 음극에서 유출되는 유출량은 경과 시간에 따라 누적으로 측정하였다(김영웅, 2010).

Table. 3.3는 Cell Test의 실험조건을 정리하여 나타낸 것이다. 환경부는 토양오염우려 및 대책기준에 의거하여 2지역 기준 구리 오염농도 500ppm, 납오염농도 400ppm으로 오염시켰다.

김병일(2005), 한상재(2000), 김영웅(2010), 홍성철(2014), Krishna et al.(1999) 등에 따르면 전압경사는 1V/cm에서 효율적인 중금속 제거를 할 수 있는 것으로 제안한 바 본 실험에서는 1V/cm를 적용하였다.

오염시료는 양극으로부터 0.65-0.85지점에서 수산화 침전이 발생되는 것을 고려해 양극으로부터 0.75지점까지 중금속이 오염된 시료를 포설하고 양극으로부터 0.75-1.0지점까지는 정화되어 이동한 중금속을 분석하기 위해 오염되지 않은 시료를 포설하여 수산화 침전을 방지하여 정화 효율을 증대시키고자 하였다.

시료는 세립토인 해안퇴적점성토와 사질토인 주문진 표준사를 사용하였고 세립토의 정화기간을 기존 연구를 참고하여 10일로 설정하였고 사질토는 투수 특성에 따라 5일로 설정하여 실험을 진행하였다.

향상제는 나노버블수와 증류수를 사용하여 두 향상제의 정화 효율에 대해 비교하였으며 Cell Test 조건을 정리하면 Table. 3.3와 같다.

Table. 3.3 Test Condition

Fixed Factor	C_0 (ppm)	500 (Copper)
		400 (Lead)
	Electric Gradient (V/cm)	1
	Contaminated soil Bed (x/L)	0.75
Variable Factor	soil	Fined-Grained Soil
		Jumunjin Sand
	Agent	Distilled water
		H_2 -Nanobubble water
	Duration Time (day)	10 (Fined-Grained Soil)
		5 (Jumunjin Sand)

본 논문에서는 오염된 토질조건(세립토, 조립토) 및 중금속 오염 상태 그리고 향상제 종류를 고려하여 Table. 3.4 와 같이 Case 1 ~ Case 8로 구분하여 실험을 수행하였다.

Table. 3.4 The Cases for the Experimental Conditions

Test No.	Soil Types	Contaminated Material	Agent
Case 1	Clay	Copper	DW
Case 2			NBW
Case 3		Lead	DW
Case 4			NBW
Case 5		Copper / Lead	DW
Case 6			NBW
Case 7	Sand	Copper	DW
Case 8			NBW

* DW : Distilled Water

* NBW : Nanobubble Water

제4장 실험 결과 분석

본 장에서는 지반 종류 및 향상제에 의한 중금속의 오염정화 특성에 대한 E/K정화실험결과를 고찰해보고자 한다.

4.1 전류밀도의 분포

Fig. 4.1은 토질특성이 분석 된 시료로 시간에 따른 전류의 변화를 나타낸 것으로 구리, 납, 구리/납 복합오염을 모사하여 측정 셀 내에 흐르는 전류를 유선에 대한 직각 방향으로 단면적을 나누어 계산한 전류밀도 (mA/cm^2)이다.

Fig. 4.1(a)에서 Case 1은 정화 시작 후 약 5시간에서 최대전류밀도가 $9.21(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 측정되었고 이후 급격한 감소 양상을 보였다. Case 2는 약 8시간에서 최대전류밀도가 $9.813(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 으로 증류수보다 근소하게 높게 나타났다. Case 3은 약 5시간에서 최대전류밀도가 $8.88(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 측정되었다. Case 4는 약 8시간에서 최대전류밀도가 $8.93(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 으로 측정되었다. Case 5는 약 5시간에서 최대전류밀도 $10.09(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 가장 높게 측정되었다. Case 6은 약 8시간에서 $9.72(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 측정되었다.

박성진(2012)이 제시한 바와 같이 납이 구리보다 전기전도도가 낮기 때문에 전류밀도가 낮게 측정되는 것으로 판단된다. E/K 정화 시 전기분해로 인해 이온화된 이온 이동양이 증가되면서 전류밀도가 증가되다가 양(兩)극 부에서 산소기포와 수소기포가 쌓이게 되면서 전류를 방해하여 전류밀도를 감소시키는 것으로 판단된다(Acar & Alshawabkeh ,(1993, 1996)).

Fig 4.1(b)는 주문진 표준사를 시간에 따른 전류의 변화로 나타낸 것이다. Case 7에서 약 24시간에 $0.884(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 최대전류밀도가 측정되었

고 이후 급격히 감소하면서 전류 값이 약 24시간 경과 후 전류 값이 $0(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 으로 측정되었다. Case 8은 4 ~ 6시간 사이에서 $0.744(\text{mA}/\text{cm}^2)$ 로 최대전류밀도를 측정되었다.

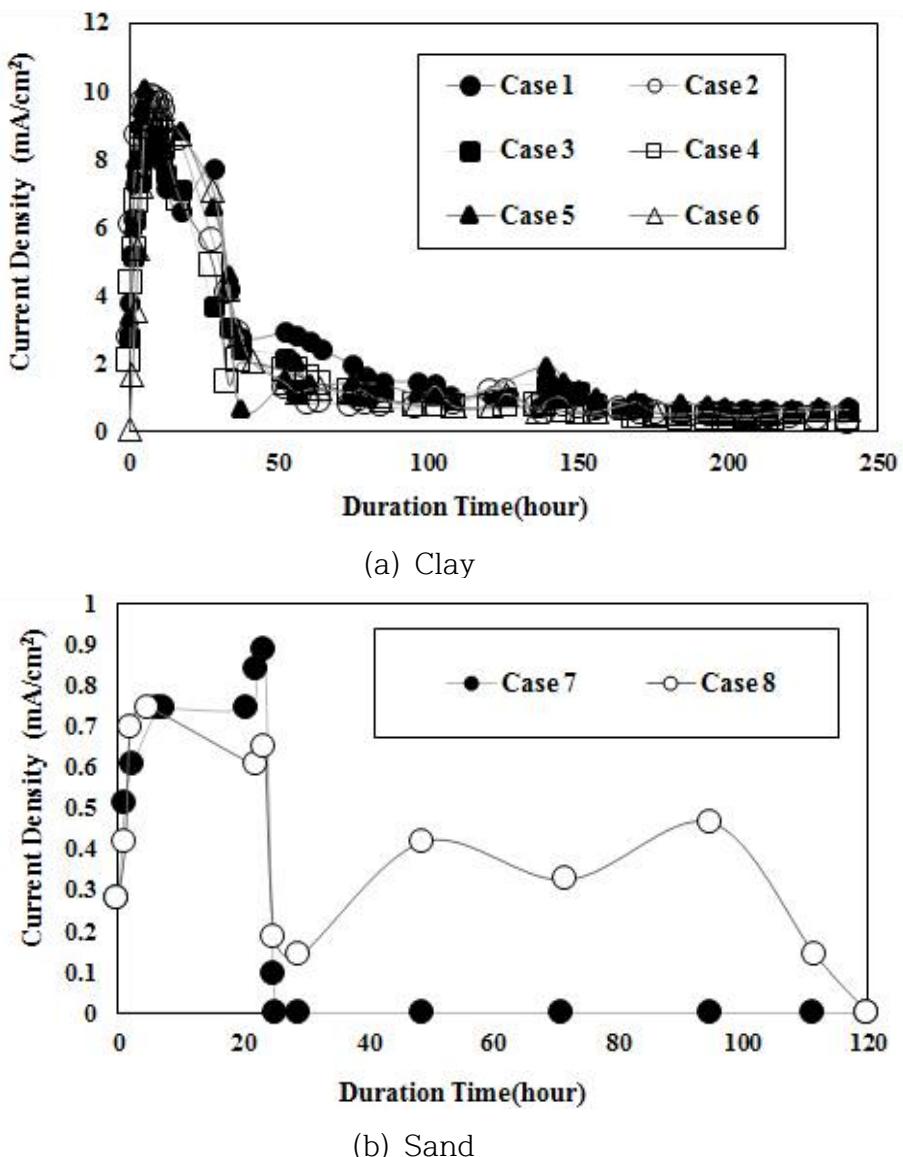
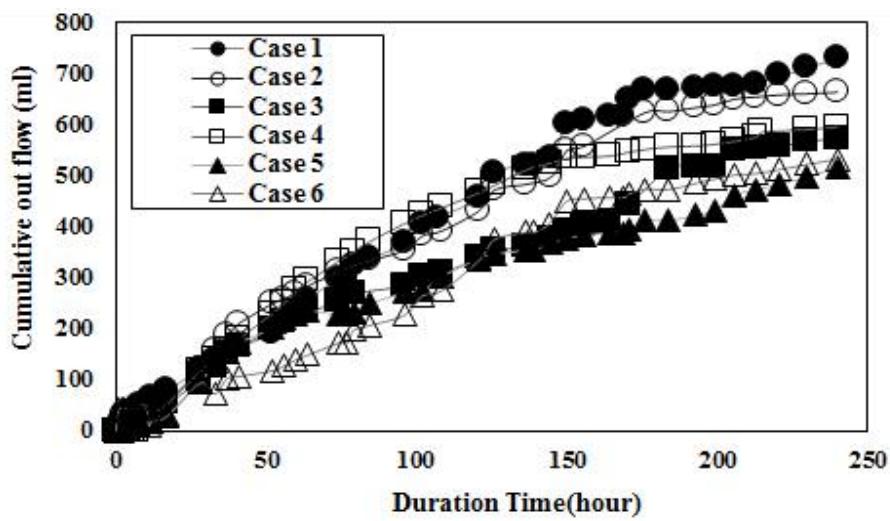


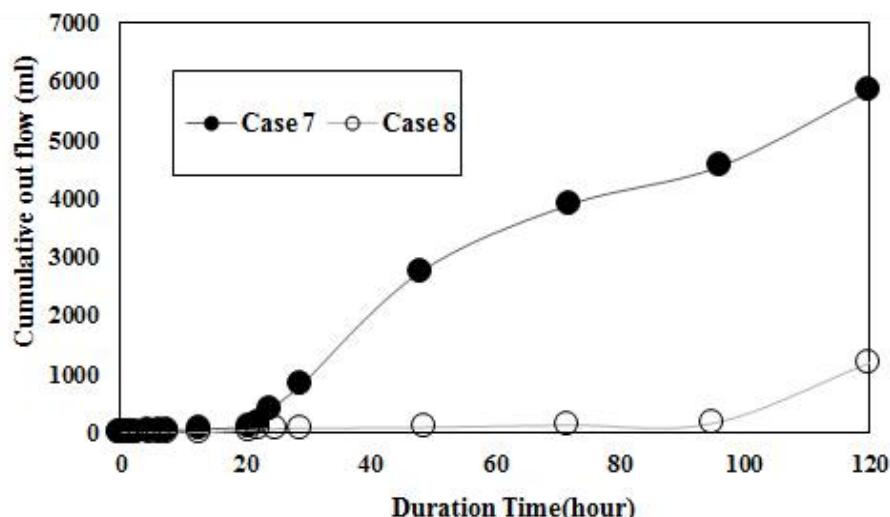
Fig. 4.1 Electrical Current with Time during Test

4.2 유출수의 변화

Fig. 4.2는 E/K 정화기간동안 음극 수조에서 유출되는 유출수의 양을 누적한 그래프이다. Case 1과 Case 2의 정화 10일간 누적 유출량은 각각 729ml, 662ml로 증류수가 67ml 더 많이 유출되었다. Case 3과 Case 4는 각각 571ml, 594ml로 나노버블수가 23ml 근소하게 더 유출되었다. Case 5와 Case 6은 각각 516ml, 531ml로 나노버블수가 15ml 근소하게 높게 유출되었다. Case 7과 Case 8의 정화 5일 동안의 누적 유출량은 각각 5,855ml, 1,198ml이 유출되었다. Case 7이 Case 8보다 누적 유출량이 약 5배정도 높은 것으로 나타났다. 나노버블수를 향상제로 사용한 셀에서 증류수보다 유출량이 적은 이유는 음극부에서 발생한 수소기포가 증류수보다 많이 발생해 유출을 방해하였기 때문으로 판단된다.



(a) Clay



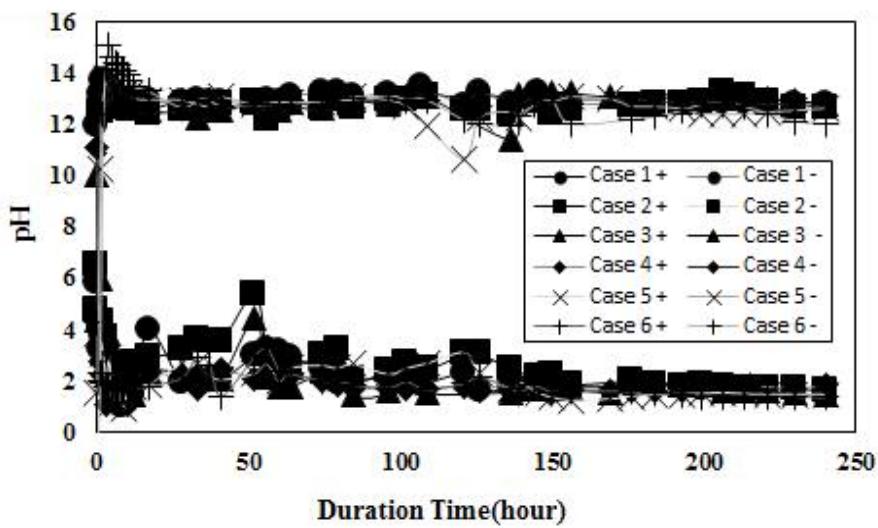
(b) Sand

Fig. 4.2 Total Flow with Duration Time

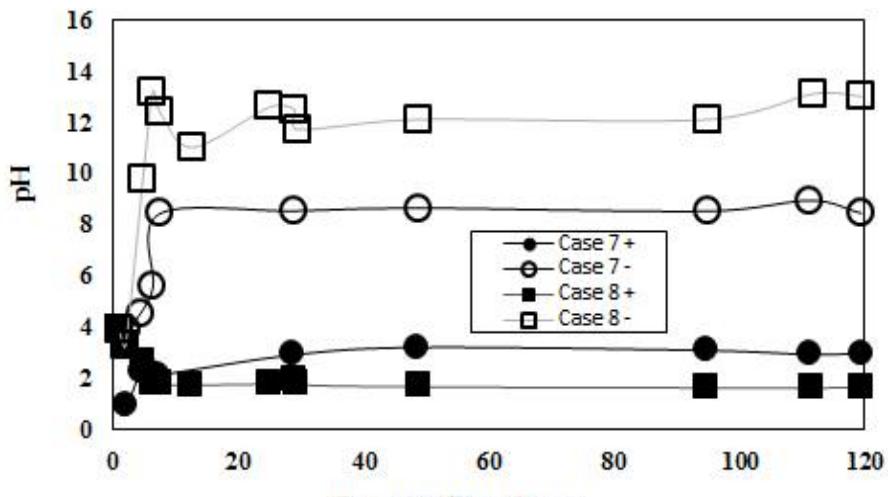
4.3 pH의 변화

pH는 용액의 수소이온농도 나타낸 지수로써 오염물질의 물리·화학적 특성을 변화시켜 E/K 정화의 측정인자로써의 역할을 할 수 있다(박성진, 2012). 일정 시간이 경과되면 산전선과 염기전선이 안정되고, 물 속 흐름이 원활해지면서 pH가 일정하게 된다. 실험 경과 시간에 따른 세립토 및 조립토에 대한 pH 변화는 Fig 4.3과 같다. Fig. 4.3(a)는 세립토지반의 E/K 정화기간 10일 동안 양(兩)극 수조에서 측정한 pH 값을 나타낸 것이다. E/K 정화로 양(兩)극 수조에 직류 전압을 가하면 전기분해로 인해 약 1시간 이내로 양(兩)단 수조에서 pH 값이 양(+)극에서는 산성, 음(-)극에서는 염기성으로 양(兩)단에서 일정한 pH 상태가 유지되며 세립토에서 증류수와 나노버블수 모두 유사한 값을 나타내었다.

Fig. 4.3(b)은 E/K 정화기간 5일 동안 양(兩)극 수조에서 측정한 pH 값을 나타낸 것이다. E/K 정화로 직류 전압을 양(兩)극 수조에 가하면 전기분해로 인해 약 6시간에서 8시간 사이에서 양단의 수조 내의 pH 값이 (+)극에서는 산성, (-)극에서는 염기성으로 안정화된 상태로 유지된다. 대체로 나노버블수를 향상제로 사용할 때 그래프가 증류수를 향상제로 사용한 그래프 보다 양(兩)극단으로 치우쳐져있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노버블수가 증류수 환경에 비해 양극단에 전기분해 된 이온양이 많아 양(兩)극단에 pH 환경이 극명하게 나타난 것으로 분석된다.



(a) Clay



(b) Sand

Fig. 4.3 Variation of pH Anolyte and Cathode with Elapsed Time

4.4 전압경사의 변화

오염물질의 이동은 전기삼투흐름에 의한 간극수의 이류나 확산으로 이온이 이동하여 전압경사에 영향을 미친다(Alshawabkeh and Acar, 1992). Fig. 4.4는 E/K 정화기법에 따른 토양 종류별 중금속 오염 정화 과정에서의 전압경사 변화를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 양극에 수소이온이 음극으로 이동하면서 전기 전도도에 변화를 주며 시간이 경과함에 따라 전압이 높아지고 음극에서 생성된 수산화 이온과 음극으로 이동된 수소이온의 충돌로 전압이 급격하게 감소함을 알 수 있다.

Fig 4.4에서 보는 바와 같이 실험 초기에서 실험시간이 경과할수록 전압은 각 위치별로 올라가는 것을 알 수 있으며 증류수인 경우보다 나노버블 수를 향상제로 사용한 경우 실험 초기가 지나면 중간단계에서 증가폭이 크게 나타나고 이후로 일정한 전압경사로 보이게 된다. 이러한 경향은 복합중금속으로 오염된 지반의 경우 뚜렷하게 나타났으며, 전압경사가 크게 나타난 오염된 지역은 전기전도도에 큰 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

한편, 중금속으로 오염된 모래지반에서 E/K 정화기법을 적용하면 전기분해 현상에 의한 화학반응으로 양극에서 발생하는 수소이온이 음극으로 이동하면서 음극에서 발생하는 수산화 이온과의 충돌로 중화되어 양극으로부터 0.9지점에서 급격하게 감소하게 된다고 하였다(김병일, 2005). 두 가지 지반에 대해 비록 실험 초기보다 전압경사는 증가하지만 증류수의 경우 일정비율로 증가하며 나노버블수의 경우는 중간단계에서 큰 폭으로 증가한 후 일정한 측정값을 갖는다. 이는 모래지반의 경우 간극이 커서 보다 투수성이 높아 향상제의 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 단, 나노버블수의 경우 간극 내 물의 흐름과 버블의 특성에 따라 세립토에서 정화특성이 유사한 것을 알 수 있다.

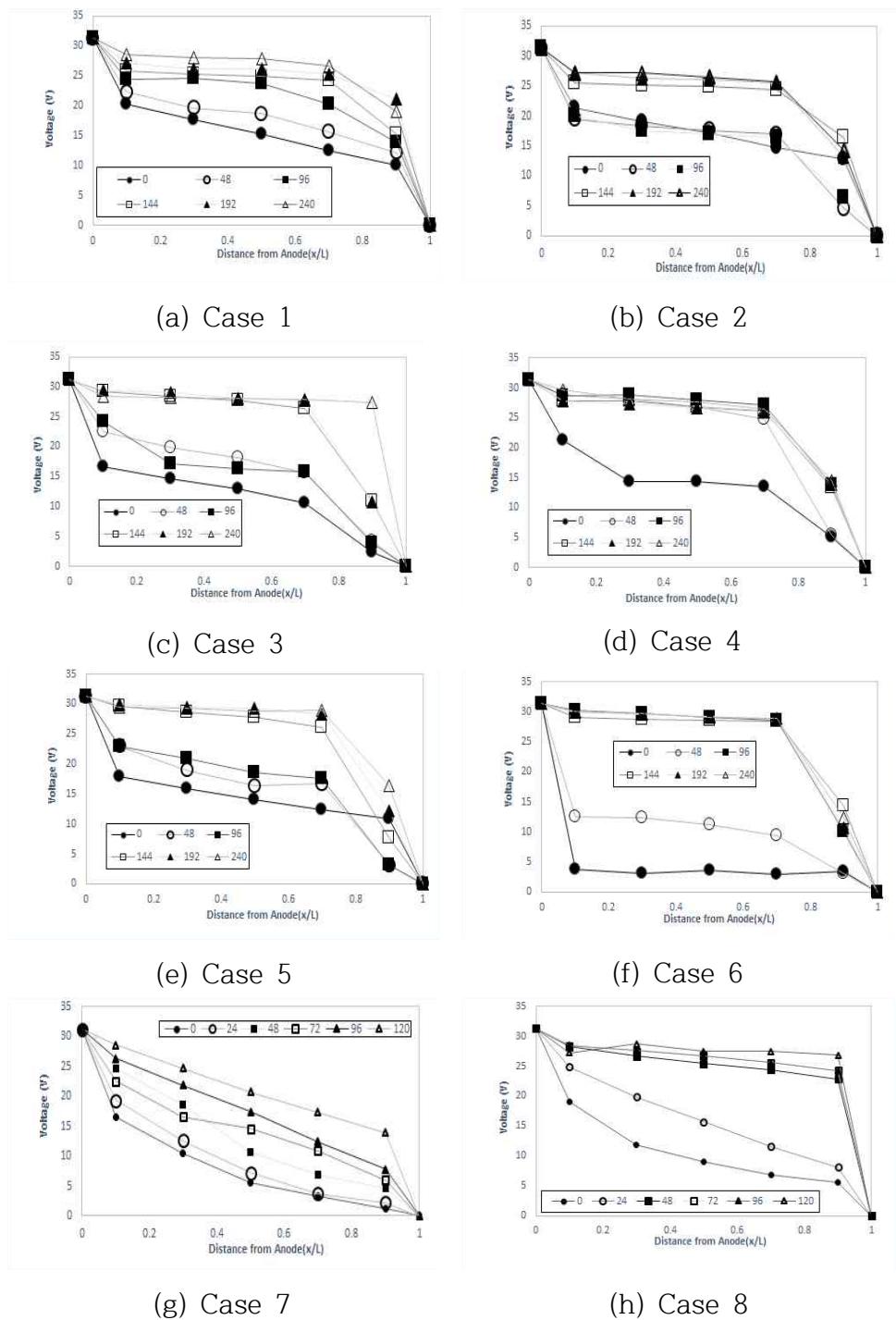
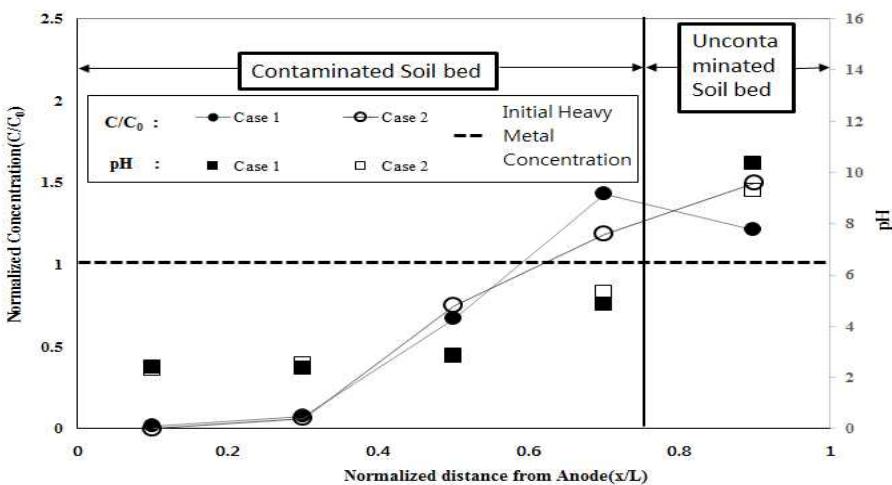


Fig. 4.4 Electrical Potential Difference Profile for the Test

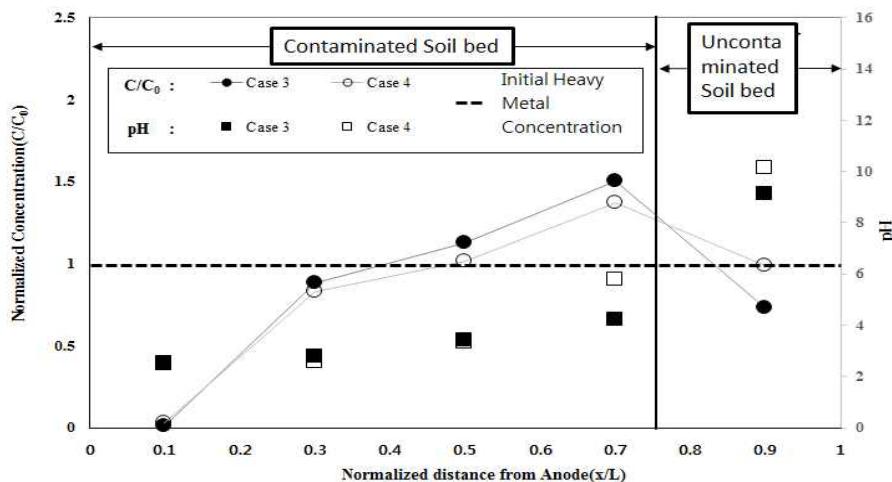
제5장 실험 결과의 고찰

5.1 pH 변화에 따른 향상제 정화효과

Fig. 5.1은 실험 종료 후 Cell 내 각 지점별로 시료의 잔류 중금속 농도와 pH를 측정한 그래프이다. Fig. 5.1(a)에서 구리의 경우 구리로 오염된 지반의 경우 초기부분에서는 흐름에 따라 거의 완전히 제거되고 뒷부분으로 오염물이 농축되는 것을 알 수 있다. 이는 E/K효과에 따른 투수 성능으로 오염물 제거효과가 잘 나타낸 것을 알 수 있다. 또한 Pb의 경우로 Cu와 달리 초기부분에서의 오염농도가 크게 줄어들지 않음을 볼 수 있다. 이는 Pb에 의해 다소 제거속도가 늦게 발현되고 0.7부분에서 침전효과(수산화에 따른 침전효과)가 크게 발현되어 중금속의 농도가 크게 나타남을 알 수 있다. 이때 시료 내 pH 변화는 음극부로 갈수록 높아지고 있어 납의 침전 효과 발현이 예상된다.



(a)



(b)

Fig. 5.1 Final Heavy Metal Profile and pH the Specimen (1)

Fig 5.2는 구리/납 복합오염된 지반 내 구리 및 납의 오염농도와 pH 변화를 도시한 것이다. 두 경우 pH 및 중금속 농도는 음극부로 갈수록 꾸준하게 증가하여 중금속 정화가 원활히 진행된 것을 확인하였다. 그러나 단일 오염인 지반보다 복합오염된 지반인 경우 납의 오염물 제거는 Fig 5.2(b)와 같이 더욱 효과적인 결과를 보였다.

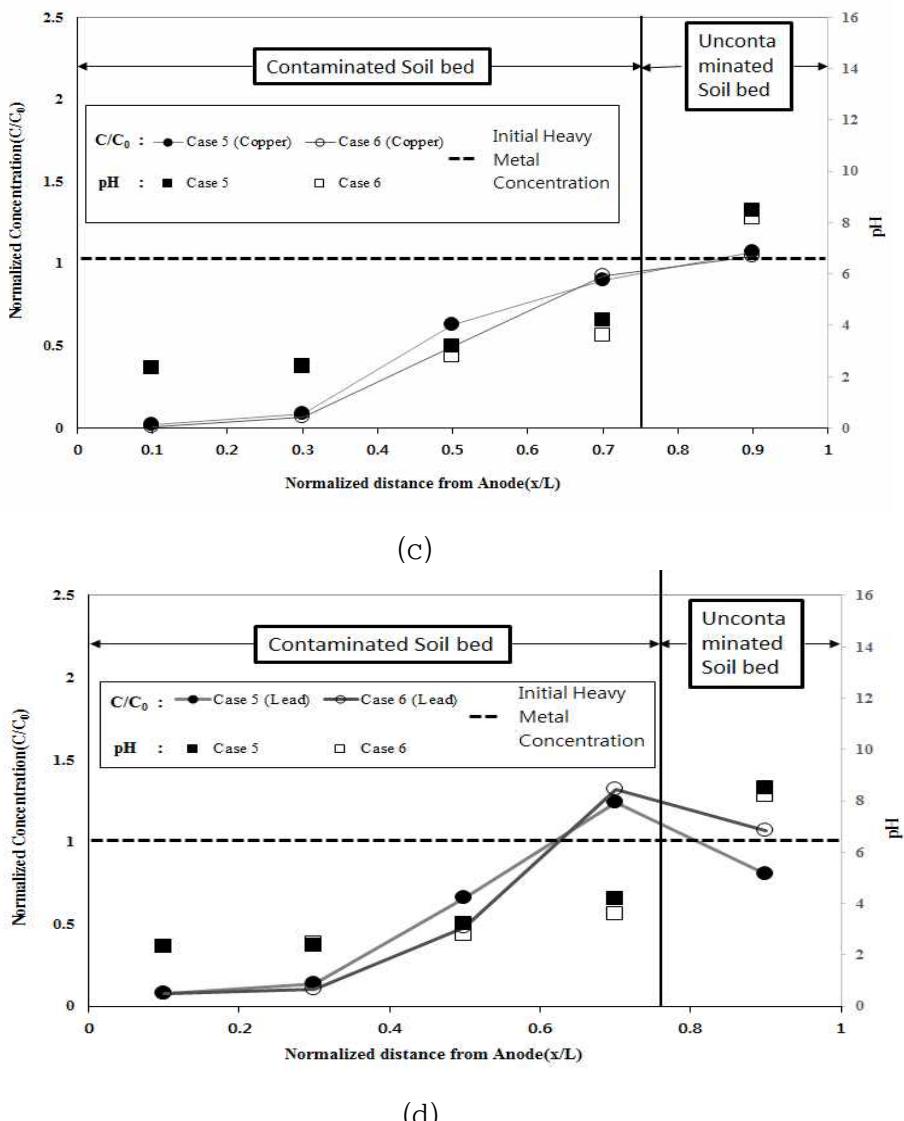


Fig. 5.2 Final Heavy Metal Profile and pH the Specimen (2)

Fig. 5.3은 구리로 오염시킨 주문진표준사에서 실험 종료 후 지점 별 pH와 중금속 농도를 분석한 그래프이다. 중금속 농도는 전 지점에서 초기농도 대비 매우 낮은 것으로 측정되었고 pH는 평균적으로 pH 6 ~ 8 사이로 중성 혹은 약염기성으로 보인다. 주문진표준사의 입자는 점토입자처럼 표면에 전하를 띠지 못하여 E/K 현상으로 인한 pH변화가 없었고 E/K현상으로 인한 경향을 보이지 못한 것으로 보인다. 즉, 조립토의 경우로 pH변화나 향상제 나노버블의 특성이 오염물 제거특성에 크게 기여하지 못함을 알 수 있다.

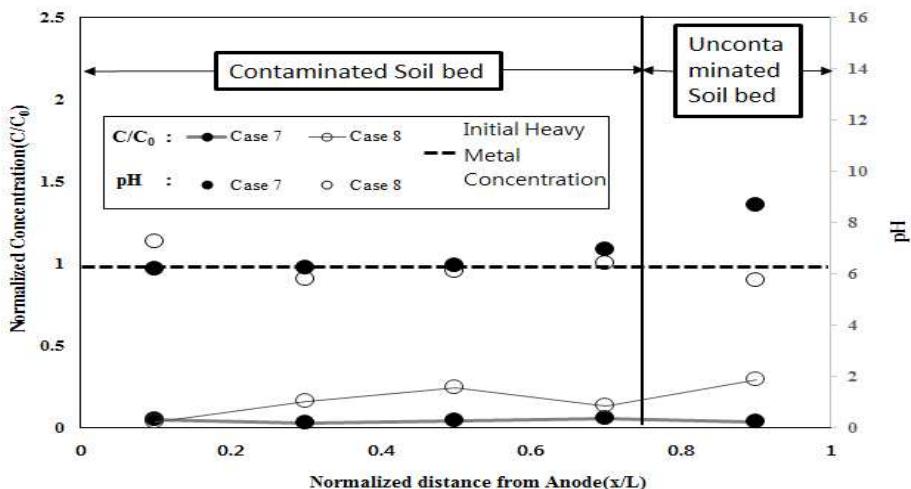
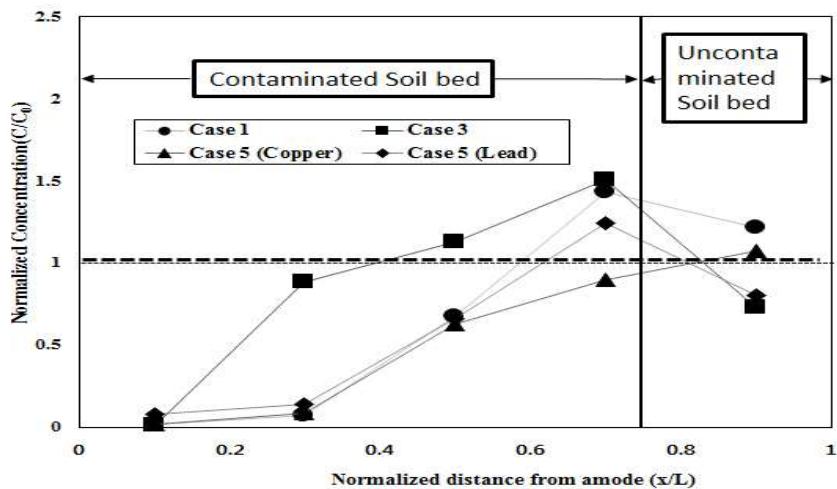


Fig. 5.3 Final Heavy Metal Profile and pH the Specimen (3)

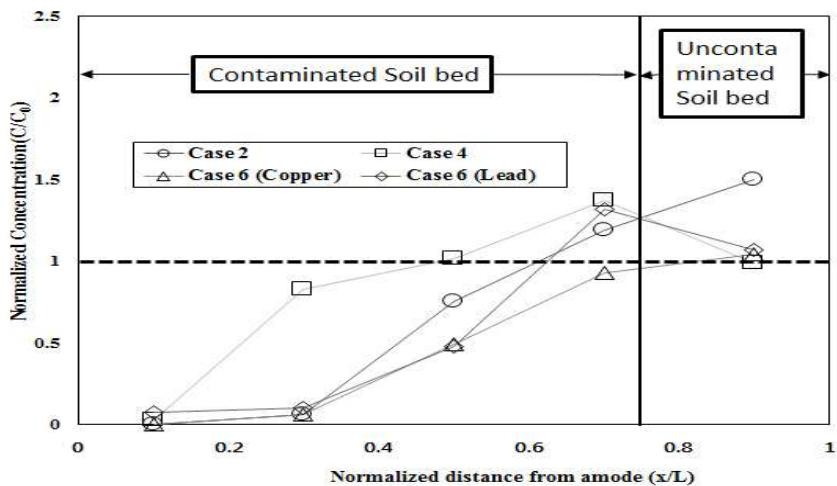
5.2 중금속 종류에 따른 정화효율

본 절에서는 앞에서 검토한 바와 같이 조립토의 경우 E/K기법으로 인한 오염물의 제거특성이 두드러지지 않아 세립토지반에 대해 검토해 보았다. Fig. 5.4(a)와 같이 증류수를 향상제로 사용할 경우 납만으로 오염된 세립토를 제외한 오염지반은 양극부에서의 초기 제거율이 크게 나타났으며 수산기와 만나는 0.7지점에서 침전율은 납, 구리 순 이였고 전체적인 제거율은 구리만 오염된 지반이 가장 컸고 납만으로 오염된 경우 제거율이 가장 낮게 나타났다. 즉, 제거율만을 고려하면 구리>복합>납 순으로 나타난다.

한편, 나노버블수를 향상제로 사용한 경우 구리만으로 오염된 지반의 제거율이 가장 컸으며 나머지의 경우는 증류수와 유사한 제거율을 보였다. 특히, 납으로 오염된 경우는 단일오염된 납보다 복합오염지반에서의 정화효율이 높았다. 전반적으로 나노버블수의 정화효율이 증류수보다 우수하였고 최종 제거율은 향상된 것을 알 수 있다.



(a) In Case of Distilled Water



(b) In Case of Nanobubble Water

Fig. 5.4 Heavy Metal Removal Profile in the Test

5.3 지반 조건에 따른 정화효율

Fig. 5.5는 구리오염된 세립토지반과 조립토지반 내 중금속 농도를 분석한 그래프이다. 조립토지반의 중금속 농도는 전 지점에서 정화가 이루어진 것으로 보인다. 세립토지반의 중금속 농도는 음극부로 갈수록 중금속 농도가 높아지는 경향을 보이고 있다. 세립토 지반에서 동전기 정화는 흐름방향인 음극부로 이동하면서 중금속 농도가 높아진 것으로 보이며 조립토지반에서 정화는 동전기 정화보다 유입수의 수두차로인한 중금속의 정화로 판단된다. 또한, 각각의 경우에도 나노버블수의 제거효율은 종류수에 비해 좋은 것으로 판단된다.

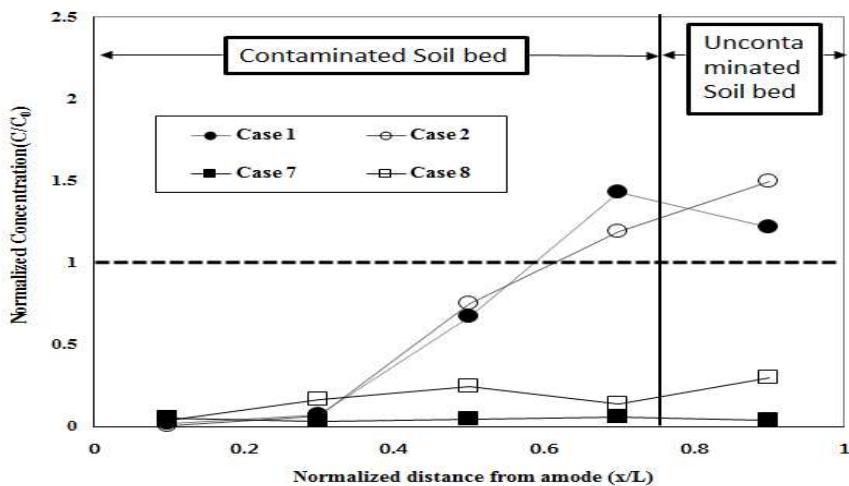


Fig. 5.5 Heavy Metal Removal Profile in the Test

5.4 Mass Balance

실험 전 초기 중금속 오염 시료, 실험 종료 후 Cell 내의 5 구간 별 토양 시료, 양(兩)극 수조, 유출수를 ICP 분석을 통해 중금속 농도를 확인하였다.

$$\text{Mass Balance} = [\{\text{오염시킨 토양의 구간 별 잔류 중금속 양} + \text{오염시키지 않은 토양 구간의 잔류 중금속 양} + \text{양극 수조의 중금속 양} + \text{유출수 내 중금속 양}\}/\text{초기 중금속 양}] \times 100$$

토양 시료는 4구간의 시료를 측정하여 합하였으며, 양극부로부터 0.8에서 1.0 사이 시료는 따로 측정하였다. Mass Balance는 Case 1 ~ Case 8에 대하여 비교하였다.

Table. 5.1 Mass Balance

Test No.		Initial Amount of Copper	Residual Amount of Initial Contaminated Soil Bed	Residual Amount of Initial Uncontaminated soil	Reservoir	EOF	Mass balance
Unit		(mg)					(%)
Case 1		376.97	203.98	125.29	0.0012	1.2	87.67
Case 2			186.74	167.48	0.0018	2.03	94.50
Case 3		224	195.1	44.73	0.0024	0.091	107.11
Case 4			179.78	60.73	0.0008	0.12	107.42
Case 5	Copper	355.1	186.27	135.77	0.0047	1.1	91.00
	Lead	217.17	170.44	71.37	0.0008	0.1	111.39
Case 6	Copper	355.1	168.39	132.25	0.0038	2.57	85.39
	Lead	217.17	159.52	95.11	ND	0.18	117.33
Case 7		322.13	14.27	2.99	1.11	173.75	59.64
Case 8			45.54	23.18	0.024	64.82	41.46

Case 1 ~ Case 8에 대한 Mass Balance 분석 결과는 Table. 5.1과 같다. 세립토의 E/K정화기법에 따라 중금속 제거율은 구리의 경우 45.9% ~ 50.0%, 납의 경우 12.9% ~ 19.7%였으며, 복합오염물에 대한 구리 제거율은 47.5% ~ 62.6%, 납의 경우 21.5% ~ 27.6%였다.

이때 각 Cell 구간에서 정화된 오염물의 Mass Balance는 87.6% ~ 117.33%였으며 납으로 오염된 지반의 경우가 100%를 약간 상회하는 것으로 나타났다.

한편, 조립토의 경우는 세립토에 비해 간극이 커 투수성이 좋아 E/K정화 효율 95.6% ~ 85.9% 좋은 것으로 나타났으나 세립토에 비해 Mass Balance가 41.5% ~ 60%로 좋지 않았다. 실제로 정화특성을 찾기는 힘들 것으로 판단된다.

제6장 결론 및 제언

본 연구에서는 중금속으로 오염된 지반의 효과적인 정화를 위해 기존의 E/K 정화 대신 향상제인 나노버블수를 이용하여 종류수와 비교한 중금속 제거 효율을 분석하였다. 기존 E/K 정화기법에서 수산화 침전을 고려하여 Cell Test를 수행하였으며, 세립토와 조립토에 대한 중금속 제거 효율, 단일오염 및 복합오염일 때의 제거효율, 향상제로서의 나노버블수의 제거효율에 대해 Cell Test 결과를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 중금속으로 오염된 지반에 친환경 향상제로서 나노버블수를 사용하여 Cell Test를 수행한 결과 나노버블수를 향상제로 활용하였을 때 중금속 오염물 제거가 효과적임을 알 수 있었다.
- 2) 중금속 오염된 세립토와 조립토의 E/K정화 효율은 세립토의 경우 효율적인 정화특성을 보였고, 조립토의 경우로 뚜렷한 정화특성은 찾기가 어려웠다. 또한, 중금속오염물에 대한 토질상태의 정화특성은 세립토에서 나타났으며, 나노버블수에 의한 오염지반정화는 세립토에서 적용 가능함을 알 수 있었다.
- 3) 나노버블수를 향상제로 사용하는 경우 어느 정도 시간이 경과 후에 제거특성을 발휘하지만 납의 경우는 무게가 무겁고 수산화 침전이 발생하기 때문에 시간 의존도가 작게 발생함을 알 수 있다.
- 4) 나노버블수를 향상제로 사용하는 경우 구리와 납 및 복합오염물에 대해 적용 가능하였고 적용성은 구리>복합오염>납 순으로 제거 효율이 좋게 평가되었다.

참고문헌

- 김병일 (2005), 중금속으로 오염된 불포화토의 동전기 정화 특성, 한양대학교 박사학위논문.
- 김수삼, 한상재, 고경환 (1997), 전기삼투에 의한 점성토의 압밀에 관한 실험적 연구, 대한토목학회 논문집, 제 17권, 제 3-1호.
- 김영웅 (2010), CFW를 이용한 구리오염 토양의 향상된 E/K 정화기법에 관한 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 김우태 (2003), 동전기 정화기법에 의한 점토의 유기질오염물 제거, 인하대학교, 석사학위논문.
- 김희정 (2012), 산업단지 특성에 따른 폐수처리시설 운영방안 연구 : B지방 산업단지 수질변화 대책방안 중심으로 건국대학교, 석사학위논문.
- 박광오 (2013), 군 사격장 구리(Cu) 오염토양의 세척효율에 관한 연구, 경북대학교 산업대학원, 석사학위논문.
- 박성진 (2012), 폐자원 흡착제를 이용한 동전기 기법의 미세토내 중금속 제거에 관한 연구, 서울시립대학교 대학원, 석사학위논문.
- 박용하, 윤서성, 송재우, 장지수, 이양희 (2003), 토양오염지역의 관리 및 복원방안 2, 한국환경정책·평가연구원 연구보고서.
- 박현찬 (2003), 흡착재를 이용한 Electrokinetic 기법의 납 오염토 정화, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 방선백, 이상우, 김주용, 유동일, 강용곤, 김경웅 (2006), Sphagnum 피트 모스에서의 카드뮴, 구리, 납의 흡착, 자원환경지질 제 39권, 제2호, 103-109, 2006.
- 송호진 (2014), 미세 벼블의 안정성 및 물리적 특성에 관한 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.

- 양지원, 이유진 (2007), 국내 오염토양 복원 현황과 기술 동향, 한국화학공학회지, 제45권, 제4호, pp. 311-318.
- 오민아 (2011), 향상된 동전기 정화를 이용한 세척분리 미세토 내 비소 및 중금속 제거, 서울시립대학교, 석사학위논문.
- 오승훈 (2017), 나노버블의 생성 및 응용에 관한 연구, 중앙대학교, 박사학위논문.
- 윤소정 (2010), 환경복원산업의 세계 동향과 전망, 한국환경산업기술원, 코네틱보고서.
- 윤원길 (2016), 열탈착법에 의한 경유오염토양의 정화 기초 연구, 한밭대학교, 석사학위논문.
- 이양규, 한중근, 최주현, 김동찬, 유승경, 홍기권 (2015), 나노버블이 복합중금속(구리/납) 오염물 제거에 미치는 영향 분석, 한국토목섬유학회 논문집 제 14권 4호 2015년 12월 pp 139 ~ 146.
- 이윤국 (2008), 광주광역시 토양의 유기오염물 흡·탈착 특성, 전남대학교, 박사학위논문.
- 이종열 (2008), 중금속 오염토양의 효율적 복원을 위한 환경친화적 유·무기 산 용출제 개발과 현장적용성 평가, 한양대학교, 박사학위논문.
- 장진욱 (2012), 마이크로나노버블을 적용한 납(Pb) 오염토양의 세척 효율성 연구, 서울시립대학교, 석사학위논문.
- 정방미 (2000), 중금속으로 오염된 카올린의 Electrokinetic 기법 활용에 관한 연구, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 정소희 (2017), 구리오염지반의 정화를 위한 나노버블의 적용성 평가, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 정소희, 김동찬, 한중근, 홍기권 (2016), 나노버블수를 이용한 오염토양의 중금속 제거 특성에 관한 기초 연구, 2016 한국신소재학회 봄학술 발표회.

- 주진희, 윤용한 (2013), 도시 내 음지 중금속 오염지에 대한 비비추의 식물 정화 효과, 한국환경정책평가연구원, <환경정책연구>, 제12권, 제4 호, pp. 119-132.
- 지화성 (2008), 부산 신평·장림 지방산업단지 주변 학교운동장 토양의 중금 속 분포와 특성, 부산대학교, 석사학위논문.
- 천경호 (2005), 토양 내 방사성 핵종(코발트, 스트론튬, 세슘)폐기물의 흡/ 탈착 거동 특성 평가, 경북대학교, 석사학위논문
- 최민근 (2006), 연직배수재를 이용한 오염지반 복원의 영향인자 분석, 인천 대학교, 석사학위논문.
- 최주현, 홍기권, 한중근, 이양규, 김동찬, 설영만 (2016), 필터의 표면특성에 따른 중금속 오염물의 제거 특성, 2016 대한토목학회 정기학술대 회.
- 한상재 (2000), Electrokinetic 기법에 의한 오염토의 전기삼투와 중금속 이동 특성, 중앙대학교, 박사학위논문.
- 홍기권, 한중근, 김동찬, 최주현 (2015), 나노버블을 이용한 중금속 오염물 의 정화에 관한 컬럼실험, 2015년 지반신소재학회 봄 학술발표회.
- 홍성철 (2014), 동전기에 의한 디젤 오염 토양의 정화 특성, 중앙대학교, 석사학위논문.
- 환경부 (2007), 오염토양 정화방법 가이드라인, 환경부.
- _____ (2014), 2015년도 토양측정망 및 토양오염실태조사 결과, 환경부.
- _____ (2015), 2015년도 토양측정망 및 토양오염실태조사 결과, 환경부.
- _____ (2016), 2016 환경백서, 환경부.

- Acar, Y. B., and Alshawabkeh, A. N. (1993), Principle of electrokinetic remediation, *J. of Environ SCI Technol*, Vol. 27, No. 13. 2638-2647.
- Acar, Y. B., Gale, R. J., Hamed, J. and Putnam, G. (1990), Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion and linear convection, *Journal of Environmental Science and Health, Part(a); Environmental Science and Engineering*, Vol, 25, No.6, 687-714.
- Acar, Y. B., Gale, R. J., Putnam, G., and Hamed, J. (1989), Electrochemical processing of soils: its potential use in environmental geotechnology and significance of pH gradients, Second International Symposium of Environmental Geotechnology, Shanghai, China, May 14-17, 1989, Bethlehem, PA, Vol, I, 25-38.
- Acar. Y. B., & Alshawabkeh. A. N. (1996), ELecktrokinetic remediation. I : Pilot-Scale tests with lead-spiked kaolinite, *Journal of Geotechnical Enginerring*, Vol.122, No.3, pp.173-183.
- Apostolos, G., Aris N., Despina, P., Evangelos, G. (2009), Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils, *Environmental Pollution* 157 (2009) 3379-3386.
- 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.

- Casagrande, L. (1949), Electro-Osmosis in soils, *Geotechnique*, Vol. 1, No.3, 159-177.
- Ching, Y., Chih-Huang W. (2006), Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge, *Chemosphere* 65 (2006) 88-96.
- 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.
- Dahab, M. F., Kelly, W. E., and Goderya, F. (1992), Removal of metallic contaminants in unsaturated soils using electrokinetics, US DOE Office of Research and Development, Proceeding of Electrokinetics Workshop, Altanta, Georgia, January 22-23.
- E. G. Sumbarda Ramos, O. X. Guerrero Gutierrez, B. Murillo Rivera, I. González, M. T. Oropeza Guzman (2010), Electrokinetic treatment for clayed and sandy soils, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol40, Issue 6, pp.1255-1261.
- Ho, S. V., Athmer, C. J., Sheridan, P. W., Shapiro, A. P. (1997), Scale-up aspects of the Lasagna super(TM) process for in situ soil decontamination, *J. Hazard. Master.* 55, 39-60.
- Holmes. P. J. (1962), *The Clecteochemistry of Semiconductors*, Academic Press, London, pp.396.

- Krishna, R. R., Supraja, C. (1999), Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments, *Waste Management* 19 269-282.
- Kukizaki, M. and Goto, M. (2006), Size control of nanobubble generated from shirasuporous-glass (SPG) membranes, *Journal of membrane Science*, Vol. 281.
- M. Pazos, A. Plaza, M. Martin, M. C. Lobo (2011), The impact of electrokinetic treatment on a loamy-sand properties, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 231-237.
- Mahsa, M. H., Mohsen, F., and Gholamreza, S. (2011), Chelate Agents Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal of Lead and Zinc from a Calcareous Soil, International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE Vol.8, Singapore.
- Meng, F., Xue, H., Wang, Y., Zheng, B., Wang, J.. (2017), Citric-acid preacidification enhanced electrokinetic remediation for removal of chromium from chromium residue contaminated soil, *Environmental Tchnology*.
- Neimark, A. V and Vishnyakov, A. (2005), The birth of a bubble: A molecular simulation study, *The journal of Chemical Physics*, Vol. 122(2005), 054707.
- Reuss, F. F.(1809), Sur un nouvel effet de l'électricité galvanique Mem. Soc. Imp. Natur. Moscou, Vol. 2, 327-337.
- Sa, W., Shuhai, G. Fengmei, L., Xuelian, Y., Fei, T., Jianing, W. (2016), Effect of alternating bioremediation and

electrokinetics on the remediation of n-hexadecane-contaminated soil, Scientific Reports 6, Article number: 23833.

Segall, B. A., O'Bannon, C. E. and Matthias, J. A. (1980), Electro-osmosis chemistry and water quality, Journal of Geotechnical Engineering, Vol. 106, No. GT10, 1143-1147.

Shakelford, C. D., & Daniel, D. E. (1991a), Diffusion in saturated soil (I): background, Journal of Geotechnical Engineering. Vol.117,No.3, pp467-484.

Shakelford, C. D., & Daniel, D. E. (1991b), Diffusion in saturated soil (II): results for compacted clay, Journal of Geotechnical Engineering. Vol.117,No.3, pp467-484.

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.

Tao, Z., Hua Z., Minhui J., Xiaolin L., Liqiao, L., Tang, T. (2014), Enhanced electrokinetic remediation of lead-contaminated soil by complexing agents and approaching anodes, Environ Sci Pollut Res, Research Article.

Wyatt, F. B, Eric, R. L, Patrick, V. B. (1997), Electrokinetic Removal Wyattof Uranium From Contaminated, Unsaturated Soils, SANDIA REPORT.

국문초록

복합 중금속으로 오염된 지반에 대한 나노버블수의 동전기 정화 특성

채희원
토목공학과 지반공학전공
중앙대학교 대학원
지도교수 : 한중근

본 연구에서는 나노버블수를 E/K 정화기법의 향상제로 중금속 오염된 지반의 정화 효과를 분석하고자 하였다. 먼저 나노버블수의 안정성 평가를 위해 제타포텐셜 측정을 하였으며, 나노버블수를 향상제로 적용하여 E/K 정화기법에서 중금속 정화 효율을 분석하였다.

이들 결과를 정리하면 다음과 같이 요약할 수 있다.

나노버블의 안정성 평가를 위해 제타포텐셜을 측정하였고 평균 -24.11 mV로 음전하로 대전된 상태를 보여 응집되지 않고 수중에 장기간 잔존 할 수 있음을 확인하였다.

중금속오염토양에 대한 E/K정화실험을 수행한 결과, 나노버블수가 종류 수보다 모든 시료에서 중금속 제거가 효율적이었다.

세립토 지반의 E/K정화 시 중금속과 무관하게 전류밀도, pH는 유사한 값으로 측정되었으며 유출수의 경우 구리오염지반, 납오염지반, 복합오염지반 순으로 나타났다.

세립토 지반의 동일한 오염 조건에서 구리 오염된 시료의 제거 효율은 납 오염된 시료의 제거 효율보다 월등히 효과적이였다.

중금속 오염된 사질토지반에서 나노버블수의 정화 효과는 동전기 정화 특성이 나타나지 않아 측정할 수 없었다.

앞으로 비개착식 정화를 해야 하는 사질토 지반에서 효과적인 정화공법에 대한 연구가 필요하며 그때의 나노버블수의 정화 효율에 대한 추가적인 분석이 필요할 것이다. 또한 중금속의 제거효율을 높이기 위하여 나노버블의 최적의 개체농도와 정화 기간을 찾아내는 것이 필요하며, 다른 중금속 오염 지반 및 유류 복합오염 등 대해서도 E/K 정화기법을 적용하였을 때 나노버블수의 정화 효율을 평가하기 위한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

핵심어: 나노버블, E/K, 중금속, 향상제, 제타포텐셜

ABSTRACT

Analysis of Electrokinetic Remediation Technique to Heavy Metal Contaminated Ground using Nano-Bubble Water as Agent

Chae, Heewon

Department of Civil Engineering

Graduate School of Chung-ang University

Seoul, Korea

Supervised by Prof. Han, Jung Geun

This study suggests analysis of the remediation effect of heavy metal contaminated soil by agent the Nano-bubble water using the electrokinetic remediation technique. Firstly, Zeta potential was measured to evaluate the stability of the Nano-bubble water and the heavy metal remediation efficiency was analyzed using E/K technique by applying the Nano-bubble water as an agent.

Results of this study are summarized as follows.

Zeta potential was measured to evaluate stability of Nano-bubbles. Zeta potential was measured to be negative charge at the average of -24.11mV, indicating that it could remain in water for a long time without aggregation.

As a result of E/K remediation experiment on heavy metal contaminated soils, the removal of heavy metals with Nano-bubble water was more efficient than that of distilled water.

The current density and pH values were measured the same regardless of the heavy metals in E/K remediation of clay. The order of the amount of cumulative out flow of each condition were copper, lead, complex contaminated soil from high to low.

The removal efficiency of copper contaminated samples was much more effective than the removal efficiency of lead contaminated samples in the same contaminated condition of clay.

Remediation effect of the Nano-bubble water in heavy metal contaminated sand was not measured due to E/K characteristics.

In the future, it will be necessary to study the effective remediation method in sand where non-adherent remediation is required, and further analysis on the remediation efficiency of the Nano-bubble water at that time will be necessary. In order to increase the removal efficiency of heavy metals, it is necessary to find the optimal concentration and remediation period of nano bubble including when E/K remediation technique is applied to other heavy metal contaminated soil and oil pollution, Additional research should be taken place to evaluate.

keyword: Nanobubble, Electrokinetic, heavy metal, Soil
remediation, Agent

감사의 글

15년 1월을 시작으로 두해가 지나 벌써 2년 반이란 세월이 흘렀습니다. 처음 연구실 생활을 시작하면서 모든 것이 새로웠던 시간이 흘러 어느덧 안정되고 친숙한 공간이 되어버렸습니다. 여러모로 부족한 부분이 많았던 제가 이렇게 석사논문을 작성하는데 까지는 석사과정동안 도움과 격려를 주신 많은 분들이 있었기에 가능한 일이었습니다. 항상 그분들께 감사함을 느끼며 사회로 나가서도 그동안 받았던 도움과 격려를 베풀 수 있는 사람이 되도록 노력하겠습니다.

지난 2년 반의 기간 동안 저를 올바른 공학도의 길로 인도해주시고 또한 따스한 마음으로 배려해주셨던 한중근 교수님께 무한한 존경과 감사의 말씀을 올립니다. 그동안 지도해주셨던 교훈과 말씀을 가슴 깊이 새겨 사회에 나가서도 교수님의 말씀을 항상 새기며 진정한 엔지니어가 되도록 노력하겠습니다.

전공분야에 대한 심도 깊은 가르침을 주신 조성호 교수님, 신안산대학교 윤중만 교수님 그리고 홍기권 박사님께 감사의 말씀을 드립니다. 또한 연구분야에 아낌없는 조언과 격려를 해주신 기계공학부 김종민 교수님, 명지전문대학 유승경 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

석사과정동안 여러 추억들을 쌓아가며 가족처럼 지내온 우리 연구실 식구들에게 항상 감사하단 말 전하고 싶습니다. 지반환경 분야에서 아낌없는 지도와 격려를 해주신 동찬이형, 연구실에서 따뜻한 관심과 조언을 해주신 동호형, 실무 경험과 심도 깊은 이론으로 많은 것을 생각 할 수 있게 해준 지선누나 항상 감사합니다. 친형처럼 믿고 의지되던 주현이형, 아낌없는 조언과 격려를 해준 영호형, 따뜻한 마음으로 대해준 주봉이형, 못하는 것 없는 팔방미인 소희, 배울 점이 많은 어른스런 다솜, 옆에서 실험 같이 도와

주며 한 학기 동안 고생한 민중에게도 감사의 인사드립니다. 학부연구생으로 들어온 책임감 강하고 열심히 하는 도원, 이제는 도로공사 인턴인 일 열심히 하는 예림, 지반환경분야 실험 열심히 도와준 성철에게 같이 연구에 힘써주어 고맙단 말 전합니다.

2015년 12월부터 1년간 보강토옹벽에 대해 연구하면서 한국건설기술연구원에서 쌓아온 경험과 인연 덕분에 한층 더 발전된 석사생활이 될 수 있었습니다. 미숙한 저를 이끌어주시고 호된 충고과 달달한 인정을 주셨던 김영진 박사님께 1년 동안 감사하단 말 전하고 싶습니다. 낯선 건기연 생활의 베풀목이 되어주셨던 이광우 선배, 조진우 선배, 김동민 선배에게 감사의 말씀을 드립니다. 연구에 있어 많은 도움을 주신 유준 박사님, 정산 및 건기연 생활에 많은 도움을 주신 박애란 주임님, 김학만 박사님, 같이 실험도 돋고 진심으로 의지가 많이 된 강동호씨, UST 정성규 연구원, 왕성찬 연구원, 윤정원 연구원을 비롯한 UST 대학원생들에게 감사드립니다. 그리고 건기연에서 가장 친근하게 다가와 의지되고 동료가 되어주신 이성훈 부장님, 전종식 사장님, 항상 관심과 격려를 주신 마상준 박사님께도 감사의 인사드립니다.

비록 같은 연구실은 아니지만 대학원 생활에 활력이 되어준 구조역학연구실 남현이형, 중민이형, 준식이형, 환경방 손주영씨, 김정률씨, 콘크리트방 지영, 지수, 합성구조방 동찬이형, 지반환경분야에 많은 도움과 조언을 주신 마이크로 연구실 오승훈 선배, 채종이씨, 황민섭씨, 학부 때 친구로 의지 많이 된 기계공학과 태용에게 감사하단 말 전합니다.

또한 실무에 종사하시며 학업을 게을리 하지 않고 실무에 대한 진정한 조언을 해주신 김민우 사장님, 조현태 본부장님, 설영만대표님, 김원담 부장님, 임성협 부장님께도 감사드립니다.

미쳐 전부 기재하진 못하지만 많은 도움과 추억을 선사해준 우리 사회기

반시스템공학부 학부생분들 그리고 나와 오랫동안 인연을 맺어온 친구들에게 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

마지막으로, 우리 사랑하는 할머니, 아버지, 어머니, 동생에게 그동안 대학원생활 뒷바라지와 아낌없는 응원을 해주셔서 감사하단 말 전하고 싶습니다. 응원과 격려 받은 마음 잘 간직하여 사회에 나가서 든든한 엔지니어로써 가족의 버팀목이 되도록 노력하겠습니다.

졸업논문을 마무리하면서 그동안의 석사기간이 주마등처럼 지나갑니다. 아직 많이 부족하지만 대학원을 들어오기 전 미숙한 그때보다 이 분들이 있었기에 한 단계 성숙한 제 자신이 된 것 같습니다. 언제나 그렇듯 사회에서 배울 새로운 경험도 석사생활에서 배웠던 경험을 밑바탕으로 나아가는 진취적인 엔지니어가 되겠습니다. 감사합니다.

2017년 7월 11일

채희원 올림