

나노버블수에 의한 구리 오염 토양의 정화에 관한 기초 연구

The Fundamental Study on the Soil Remediation for Copper Contaminated Soil using Nanobubble Water

정소희¹, 김동찬², 한중근^{3*}

So-Hee Jeong¹, Dong-Chan Kim², Jung-Geun Han^{3*}

¹Member, Master, Department of Civil Engineering, Chung-ang Univ., 84, Heukseok-Ro, Dongjak-gu, Seoul, 06974, Republic of Korea

²Member, Candidate Ph.D, Department of Civil Engineering, Chung-ang Univ., 84, Heukseok-Ro, Dongjak-gu, Seoul, 06974, Republic of Korea

³Member, Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Urban Design and Study, Chung-Ang Univ., 84, Heukseok-Ro, Dongjak-gu, Seoul, 06974, Republic of Korea

ABSTRACT

The fundamental study for an application of nanobubble as a soil remediation enhancer on heavy metal contaminated soil was carried out. The existence and long-term stability of hydrogen nanobubbles were investigated by particle analysis and zeta-potential analysis. And the removal efficiency of copper using nanobubble water(NBW) and distilled water(DW) were compared and analyzed through a batch desorption test. As a result, it is confirmed that nanobubble which was fabricated by compression-dissolution type generator can exist for more than 14 days. The results of batch test show that copper removal of NBW was higher than that of DW irrespectively to soil type and increased as solid-liquid ratio and contact time increased, respectively. According to the pH change, the removal of copper on sand was higher on the acid side but the removal difference was slightly lower on the clay. It is considered that a high efficiency of NBW in copper removal is due to the large surface area and high zeta-potential of nanobubbles. Therefore, the nanobubble can be applied to soil remediation for heavy-metal contaminated soil as an eco-friendly enhancer.

요 지

본 연구에서는 중금속 오염지반을 정화하기 위한 향상제로 친환경 재료인 나노버블수를 적용하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 수소 나노버블을 제조하여 입도분석과 제타 포텐셜 측정을 통해 장기 생존성을 평가하였다. 제조된 나노버블수를 회분식 탈착실험에 적용하여 구리 오염토양에 대한 나노버블수의 정화 효과를 증류수와 비교하여 분석하였다. 가압용해식 나노버블 제조 장치를 통해 제조한 나노버블은 최소 14일간 존재함을 알 수 있었다. 또한 구리 오염 토양에 대한 회분식 탈착실험을 수행한 결과, 토양 종류에 관계없이 나노버블수의 제거효율은 증류수보다 높았으며 고액비와 반응시간에 비례하여 증가하였다. pH 변화에 따라 사질토는 산성 측에서 제거 효율이 높게 나타났으나 점성토는 그 차이가 다소 낮았다. 실험 결과를 통해 나노버블의 구리 탈착 효과는 나노버블의 큰 비표면적과 제타 포텐셜에 기인하여 전반적으로 우수하게 나타난 것으로 판단된다. 따라서 본 연구를 바탕으로 나노버블수의 중금속 제거 효과를 확인하였으며 이를 토양정화의 향상제로 적용하여 친환경적인 정화공법으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Keywords : Nanobubble, Copper, Soil remediation, Batch test, Enhancer

1. 서 론

토양오염은 자연적 또는 인위적 요인에 의해 지반 내에 침투한 각종 오염물질들이 잔류하여 토양 혹은 지하수 등을 오염시키는 현상을 말한다. 중금속의 경우, 사람 피부

Received 21 Dec. 2016, Revised 23 Feb. 2017, Accepted 6 Mar. 2017

*Corresponding author

Tel: +82-2-813-5345; Fax: +82-2-816-4160

E-mail address: jghan@cau.ac.kr (J.-G. Han)

에 직접 접촉되거나 비산 형태로 흡입되어 인체 건강에 직접적인 영향을 미칠 수 있으며, 간접적으로는 지하수 및 농업용수로 유입되어 인체에 영향을 미칠 수 있다(Hur and Jeong, 2011). 우리나라의 경우, 토양오염 실태조사를 진행한 결과, 광미·철광석 보관 사용 지역, 산업단지 및 공장지역, 교통관련시설지역 등의 순으로 토양오염우려기준을 초과한 것으로 나타났다. 중금속 오염물질별로는 중금속 분석항목 8종 중 Cr6+을 제외한 7종이 토양오염우려기준을 초과하였으며 Zn, Pb, Cu 등의 순으로 나타났다(Ministry of Environment, 2016).

중금속 오염토양을 정화하는 방법으로는 토양세척공법, 고형화/안정화공법, 중금속용출법, 동전기공법, 식물정화복원공법 등이 있다(Jeon, 2013). 이 중 최근 국내의 정화 사례를 보면 효율성과 경제성이 상대적으로 높은 원위치정화공법의 사용이 늘어나고 있는 추세이다. 일부 원위치공법은 세립질 지반의 작은 간극으로 중금속을 제거하기 위한 세척제나 화학용매의 주입/추출이 어려워 공법이 제한적으로 적용되고 있다. 또한 사용된 용매가 지반 내에서 제대로 추출되지 않을 경우 토양에 잔류하여 2차적인 오염을 유발할 수 있다(Yang and Lee, 2007). 따라서 추가적인 환경오염이 발생하지 않고 세립질 지반에 위치한 현장에 바로 적용할 수 있는 친환경적인 토양정화기술 개발이 필요하다.

나노버블은 1~999nm의 직경을 갖는 초미세기포로 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 나노크기의 직경으로 인해 부력의 영향을 받지 않아 상승 속도가 매우 느리며 액체 속에서 장기간 동안 잔존한다(Fig. 1). 또한 나노버블의 장기 생존성은 버블의 표면전하에 영향을 받는다. 나노버블 계면에 우선적으로 흡착된 수산화이온(OH-)에 의해 나노버블은 음(-)의 표면전하를 나타내며 버블 간의 척력을 발생시켜 안정성을 향상시킨다. 버블의 표면전하는 Zeta potential(ζ , mV)로 정량적으로 나타낼 수 있으며 수용액의 pH에 의해 좌우되어 양(+)의 값 또는 음(-)의 값을 띤다(Takahashi, 2005; Cho et al., 2005). 따라서 나노버블을 토양 정화에 적용할 경우, 큰 비표면적에 의해 토양 입자간의 접촉이 증대되며 버블 표면의 전기화

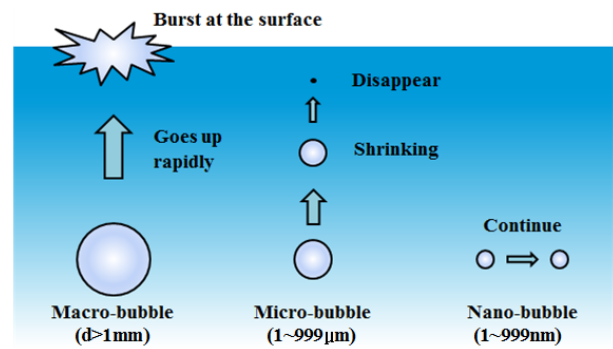


Fig. 1. Schematic of stability mechanism of nanobubble

학적 특징을 통해 오염물 제거에 용이할 것으로 판단된다.

마이크로-나노크기의 버블을 이용한 중금속 제거 연구는 최근 점진적으로 이루어지고 있으나 나노버블을 이용한 사례는 기초단계에 머물러 있다. Jang (2010)은 마이크로나노버블 산세척시스템을 이용하여 중금속 오염토양에서 Zn과 Ni의 제거 특성을 검토하였으며, 공기유량에 따른 마이크로나노버블의 발생량 및 산의 투입농도가 증가할수록 처리 효율이 높아짐을 밝혔다. Jang (2012)은 마이크로나노버블을 토양세척공법에 적용하여 Pb로 오염된 실트질 토양을 정화하였다. 마이크로나노버블의 납 제거 효율은 대체적으로 일반용수의 효율보다 높았으며, 세척 시간 및 산의 농도가 증가할수록 납의 제거율이 증가함을 보였다. Choi (2011)은 중금속 및 유류 복합오염토양에 마이크로나노버블 산세척시스템을 적용하여 Zn, Ni, Pb, TPH 등의 제거특성을 검토하였다. 이와 같이, 마이크로나노버블 세척시스템을 적용하였을 때 전반적으로 중금속 제거에 좋은 효과를 거두었지만, 나노버블의 존재에 대한 명확한 규명과 안정성에 대한 평가가 충분히 이루어지지 않고 세척시스템에 적용하거나 기존 용매 등을 응용하는 한계를 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 중금속으로 오염된 지반을 정화하기 위한 향상제로 친환경 재료인 나노버블수를 적용하였으며 오염물 제거 특성을 평가하기 위한 기초 연구를 수행하였다. 먼저, 나노버블을 생성하여 입도분석과 제타 포텐셜 측정을 통해 시간 경과에 따른 나노버블의 장기 생존성을 평가하였다. 또한 중금속 제거효율에 영향을 미치는 중요 인자인 토양 종류, 오염토양과 향상제의 혼합비, 반응시간, pH 등을 고려하여 회분식 탈착 실험(Batch desorption test)을 수행하였으며 이를 통해 나노버블수에 의한 구리 제거 특성을 규명하고자 하였다.

Table 1. Material Properties of soil

Properties / Soil type	Sand	Clay (<0.075 mm)
Soil Classification	SW	CL
Liquid Limit (%)	19,81	44,20
Plastic Limit (%)	NP	23,82
Specific Gravity (<i>G_s</i>)	2,59	2,46
pH	7,6	9,4
Cation Exchange Capacity (Cmol/kg)	-	18,23
BET specific surface Area (<i>m²/g</i>)	-	16,0
Organic Matter (%)	0,22%	0,85%

* NP: Non Plastic

2. 실험 재료 및 실험 방법

2.1 토양시료

토양시료는 직접 채취한 해안모래와 해성점성토로 오븐(105±5°C)에 24시간동안 건조한 뒤, 씻기 실험을 진행하여 불순물을 제거하였다. 토양의 물리화학적 특성을 파악하기 위해, KS 규정 및 토양오염공정시험기준에 따라 입도분석, Atterberg limit, 비중, pH, 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC), 비표면적(BET Specific surface area), 유기물함량 등의 분석을 실행하였다. Table 1은 토양시료의 물리화학적 특성을 나타낸 것이다.

중금속으로는 현재 우리나라에서 오염분포의 범위가 넓고 오염 농도가 높은 여러 중금속 항목 중 구리를 선택하였는데, 구리는 중금속 중에서도 상태의 변화가 적고 안정적이라는 특징이 있다. 또한 구리는 인공적으로 구리오염을 모사하기 위해 질산구리(Copper(II) nitrate trihydrate, Cu(NO₃)₂·3H₂O)를 사용하였으며, 오염농도는 토양오염 우려기준 및 대책기준을 고려하여 500ppm(mg/kg)으로 선정하였다. 토양시료와 질산구리 수용액을 교반하여 24시간 흡착시킨 후, 오븐에 24시간 건조하여 파쇄한 시료를 실험에 사용하였다.

2.2 나노버블수

본 실험에서는 중금속 제거 효율을 향상시키기 위한 향상제로 수소 나노버블수를 사용하였다. 나노버블수는 자체 제작한 가압용해식 나노버블수 제조장치(Fig. 2)를 통해 증류수에 수소가스를 유입하여 생성하였다. 물을 채운 수조에 가스를 세라믹 필터로 유입시켜 마이크로-나노미

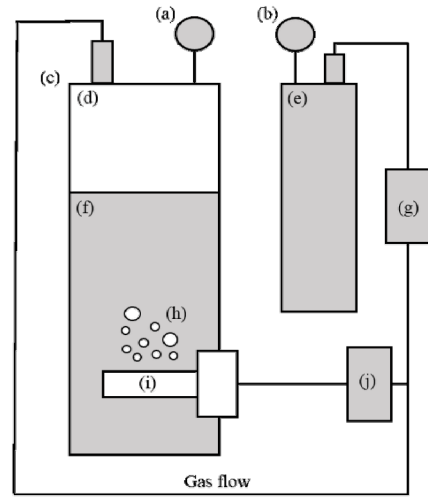


Fig. 2. Nanobubble Generator

(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) Distilled Water, (g) Pressure gauge (Outflow), (h) Bubble, (i) Ceramic filter, (j) Pressure gauge (Inflow)

터 크기의 미세버블을 발생시키고 수조 내부에 일정한 압력을 가하여 미세버블을 안정화시켰다. 필터는 관형 세라믹 필터를 24시간 수침하여 사용하였다.

제작한 수소 나노버블에 대한 존재 규명과 장기적 안정성 평가를 진행하였다. 제작한 나노버블수의 입도분석을 위해 NTA(Nanoparticle Tracking Analysis) 장치를 사용하였다. NTA 장치는 레이저를 조사하여 입자의 산란을 일으키고 흰 점의 형태로 나타나는 나노입자를 영상으로 녹화하여 입자를 추적한다. 입자 분석을 통해 확산 계수(*D_i*)를 구할 수 있으며 이를 Stokes-Einstein 공식에 적용하여 나노버블의 직경을 식 (1)과 같이 계산할 수 있다 (Irie, 2014).

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

여기서, *D_i* : 확산계수

K_B : Boltzmann 상수(J/K)

T : 절대 온도(K)

η : 점도

d : 나노버블의 직경(nm)

또한 나노버블의 장기 생존성을 평가하기 위해 초기 시료에 대한 제타 포텐셜을 측정하였다. 나노버블은 표면 전

Table 2. Test conditions of batch test

	Units	Conditions
Soil	-	Sand, Clay
Contaminant	-	Copper (Cu)
Contaminant Concentration	ppm	500
Agents	-	Distilled Water (DW) H2-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
Contact speed	rpm	150

하에 의해 전기영동 셀 내에서 반대 전하를 띠는 극을 향해서 움직인다. 이때 나노버블이 움직이는 방향은 표면전하의 부호(+),(-)를 결정하고, 움직이는 속도는 표면전하의 크기를 결정하여 제타 포텐셜(ζ , mV)이라는 값으로 나타낸다. 제작한 나노버블은 Zeta-potential 분석장비(ZetaPALS, Brookhaven Corp., USA)를 이용하여 나노버블의 제타 포텐셜을 측정하였다.

제작 완료한 나노버블수는 세 개의 샘플(A, B, C)을 채취하여 초기 시료에 대한 제타 포텐셜 분석과 입도분석을 수행하였다. 이후 각 시료에 대한 경과시간에 따른 입도 분석을 수행하여 나노버블의 직경과 개체수의 변화를 측정 및 분석하였다. 제작 완료 직후의 초기 나노버블수 시료는 액체 내 용해된 기체가 충분히 빠져나갈 수 있도록 1시간의 안정화를 거친 후 분석을 수행하였다.

2.3 회분식 탈착실험

나노버블수의 증감속 제거특성을 평가하기 위해 회분식 탈착실험을 수행하였으며 토양시료는 2.1절과 같이 제조한 500ppm의 구리오염 사질토와 점성토를 적용하였다. 향상제로는 증류수와 수소 나노버블수를 적용하였으며 이때 사용된 수소 나노버블수의 버블 개체수를 평균 1.5×10^8 particles/ml로 고정하여 실험에 적용하였다.

회분식 탈착실험은 토양과 향상제의 특성을 고려하여 토양과 향상제 간의 비율(고액비, g:ml), 반응시간 그리고 향상제의 pH 조건을 달리하여 실험을 진행하였으며 실험 조건은 Table 2와 같다. 회분식 탈착실험은 고액비에 따른 토양과 향상제를 원심분리관에 넣고 교반기에서 일정 시간동안 교반하여 진행하였다. 교반이 끝난 시료는 원심분리기를 이용하여 3200rpm에서 30분동안 가동하여 상등액을

을 채취하였으며 0.45 μ m 필터로 여과하여 불순물을 제거하였다. 상등액은 수질오염공정시험법에 따라 시료를 전처리하여 유도결합플라즈마발광분광계(ICP-OES)를 통해 제거된 구리의 농도를 분석하였다. 위와 같은 방법으로 먼저 고액비를 달리하여 최적 조건을 산정하였고, 최적 고액비 조건에서 반응시간에 따른 최적 조건을 산정하였다. pH 변화에 의한 구리 탈착효율은 최적의 고액비와 반응시간 조건에서 수행하였다. 향상제의 pH는 0.01M HCl과 0.01M NaOH를 각각 이용하여 이론적 계산값을 주입한 후, 각 용매의 pH 적정 여부를 pH 측정기를 통해 확인하였다.

3. 실험결과

3.1 나노버블의 장기 생존성 평가

3.1.1 나노버블의 생성

가압용해식 나노버블 제조장치를 이용하여 생성한 나노버블의 존재 여부를 규명하기 위해 생성 종료 후 안정화를 거쳐 입도분석 및 제타 포텐셜 측정을 수행하였다. 나노버블수의 생성 종료 후 측정된 버블의 직경 평균값과 최빈값 그리고 초기 개체농도를 측정하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 평균적으로 초기 나노버블의 평균 직경은 171 ± 6.11 nm, 최빈값은 130 ± 9.85 nm 그리고 개체농도는 $1.5 \pm 0.03 \times 10^8$ particles/ml인 것으로 나타났다. Kukizaki and Goto(2006)은 기공 평균 직경이 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

Table 3. Material properties of nanobubbles

Enhancer	Bubble Diameter		Particle Concentration ($\times 10^8$ particles/ml)	ζ -potential (mV)
	Mean (nm)	Mode (nm)		
Distilled Water	—	—	—	—
A	166	113	1.48	-20.2
B	165	137	1.45	-20.14
C	181	140	1.55	-19.82
Average	171 \pm 6.11	130 \pm 9.85	1.5 \pm 0.03	-20.13

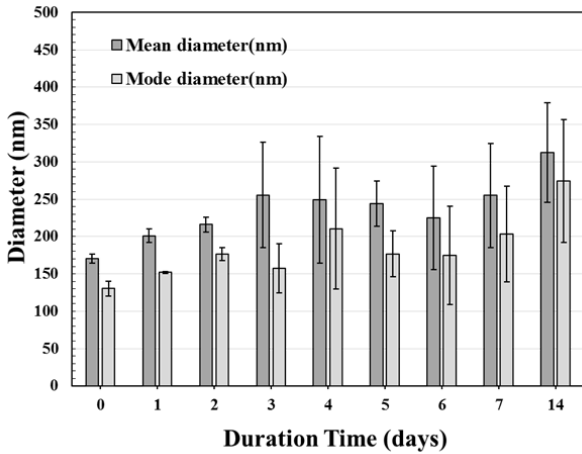


Fig. 3. The average mean and mode diameter of nanobubbles

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 나노버블이 성공적으로 생성되었음을 확인할 수 있었다.

증류수와 나노버블수의 제타 포텐셜을 측정한 결과, 증류수에서는 나노버블이 존재하지 않아 제타 포텐셜이 측정되지 않았다. 나노버블수의 경우, 평균 -20.13mV의 제타 포텐셜 값을 나타내었으며 이를 통해 나노버블의 표면 전하가 음(-)의 값을 띤다는 것을 정량적으로 확인 가능하였다. Ushikubo et al.(2010) 등이 제시한 바와 같이 나노버블의 표면 전하로 인해 나노버블 간의 척력이 발생하여 응집을 저하시키고 장기적으로 생존 가능할 수 있음을 판단하였다.

3.1.2 나노버블의 장기 생존성

나노버블의 장기적 안정성에 대해 기존의 연구자들은 공통적으로 나노버블이 물 속에서 수 일이상 존재할 수 있음을 보였다. Ushikubo et al.(2010)은 미세 기포 발생기에

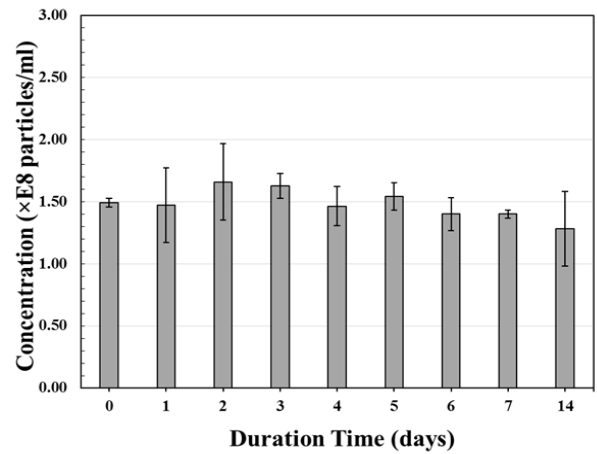


Fig. 4. The Average particle concentration of nanobubbles

공기와 산소를 주입하여 마이크로-나노크기의 버블을 생성하였으며 제타 전위 측정을 통해 공기는 3일, 산소는 6일까지 존재함을 규명하였다. Ohgaki et al.(2010)은 기체-액체 혼합물을 생성하여 펌프에 주입하고 기체-액체 세퍼레이터(gas-water separator)와 감압실을 거쳐 나노버블을 생성하였다. 이 때 나노버블의 평균 직경은 50nm이었으며 2주 이상 존재가 가능함을 보였다. 본 실험에서는 Fig. 2의 장치를 이용하여 수소 나노버블을 생성하였고 생성 직후부터 14일 간의 경과시간동안 버블 직경과 개체수를 분석하여 장기적 안정성을 평가하였다.

나노버블의 경과시간에 따른 직경 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 7일차에는 초기값 대비 직경의 평균값이 1.49배, 최빈값이 1.56배로 늘어났다. 14일차에는 초기값 대비 직경의 평균값이 1.83배, 최빈값이 2.11배로 증가하였다. 따라서 나노버블의 크기는 생성 후 초기 7일 간에는 약간의 증감을 반복하고 14일에는 미소한 증가를 보이거나 평균 300nm의 나노버블이 존재하고 있음을 알 수 있다.

나노버블의 시간 경과에 따른 개체수 농도를 비교 분석한 결과(Fig. 4), 초기 3일동안 개체수 농도는 증감을 반복하지만 이후 지속적으로 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

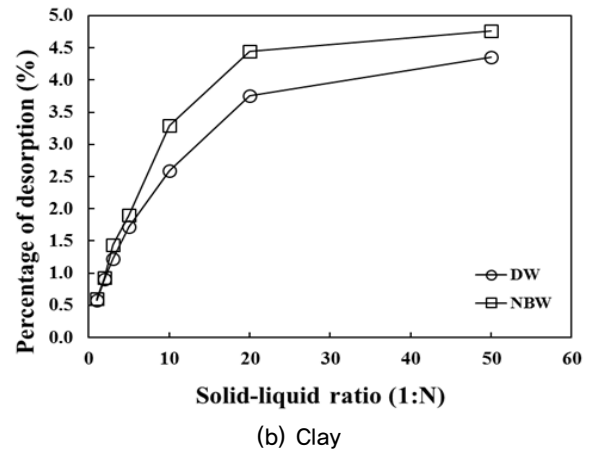
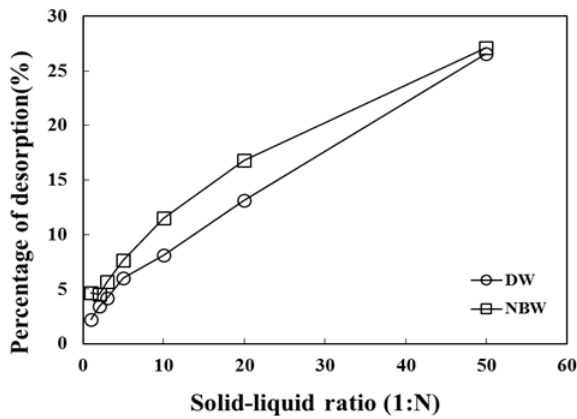


Fig. 5. Copper removal depending on solid-liquid ratio

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 경과 시간에 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, 시간 경과에 따른 나노버블 안정성의 저하가 오스트발트 숙성 현상 (Ostwald ripening)에 의해 나타날 수 있음을 보고한 바 있다 (Kikuchi et al., 2009). 위 현상은 표면 에너지 차이로 인해 큰 입자가 작은 입자를 흡수하여 성장하기 때문에 작은 입자의 수가 감소하고 큰 입자의 크기와 수가 증가할 수 있음을 말한다. 따라서 위와 같은 현상을 고려하였을 때, 가압용해식으로 제조한 나노버블의 개체수는 2일 이후부터 점차적으로 감소되고 직경이 커지게 될 수 있음을 알 수 있다.

3.2 나노버블수의 구리 제거 특성

구리오염지반에 대해 나노버블수를 향상제로 적용하였을 때 구리 제거 효율 및 특성을 분석하기 위해 오염 토양의 종류에 따라 고액비, 반응시간 및 pH 변화에 따른 회분식 탈착실험의 결과를 다음과 같이 분석하였다.

3.2.1 고액비에 따른 구리 제거 효율

Fig. 5는 구리 오염 토양의 고액비 변화에 따른 구리 탈착 효율을 오염토양의 종류에 따라 나타내었다. 24시간동

안 반응시킨 결과, 향상제에 의한 중금속 탈착은 점성토보다 사질토에서 더 크게 나타나는데, 이는 점성토의 토양 입자와 구리 이온이 화학적 흡착으로 이루어진 반면에 사질토는 물리적 흡착이 지배적이기 때문인 것으로 판단된다. 사질토와 점성토 모두 고액비가 증가할수록 향상제에 의한 구리 제거 효율이 증가하였으며 전반적으로 나노버블수의 구리 제거 효율이 증류수보다 높았다. 이는 나노버블이 큰 비표면적과 제타 포텐셜을 가지고 있어 기액 계면의 흡착이나 물질이동에 유리하게 작용하여 토양 입자 표면에서 구리의 탈착이 이루어지는 것으로 보인다 (Li et al., 2013). 또한, 고액비의 증가는 향상제 내에 토양입자와 접촉하는 나노버블의 개체수가 증가하게 되므로 버블과 토양입자 간의 접촉이 늘어나 제거 효율이 높아지는 것으로 판단된다. 다만, 과도한 고액비의 증가는 실제 지반에서 향상제의 적용성과 효율성을 저해할 수 있어 최적의 고액비를 1:20으로 선정하였다.

3.2.2 반응시간에 따른 구리 제거 효율

고액비 1:20에 대한 오염토양별 반응시간에 따른 회분식 탈착실험의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과, 3.2.1절과 같이 나노버블에 의한 구리 제거 효율이 오염토양과 무관하게 증류수보다 높게 나타났다. 또한 증류수와 나노버블수 모두 제거 효율이 반응시간에 따라 초기에는 증가하는 양상을 보였으나 특정 시간 이후에서 다시 감소하는 경향을 보였다. 사질토에서의 증류수와 나노버블수 모두 구리 제거 효율이 6시간에서 각각 15.61%, 18.48%로 가장 높았으며, 6시간 반응 이후에는 증류수와 나노버블수 모두 제거 효율이 감소하나 다소 안정한 경향을 보였

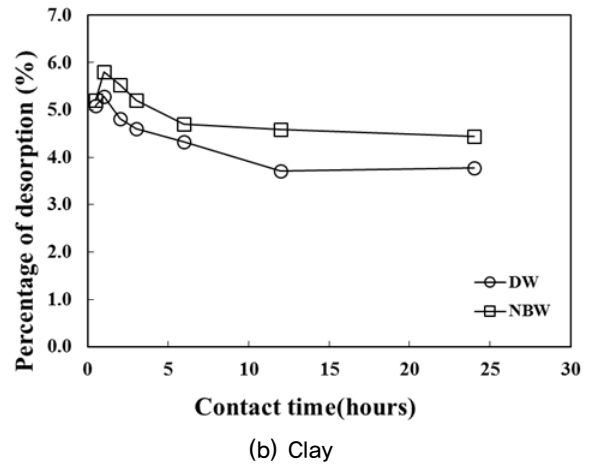
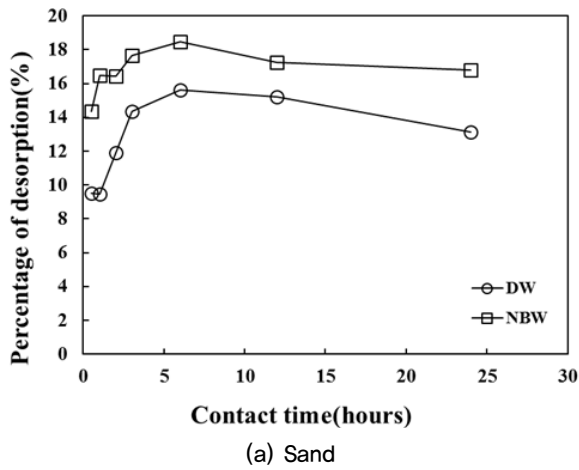


Fig. 6. Copper removal depending on contact time

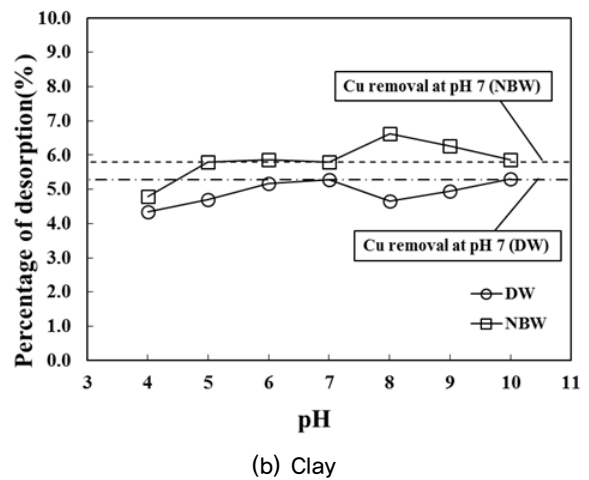
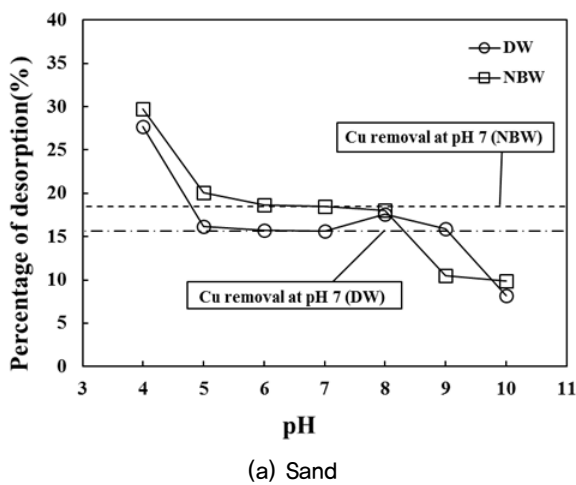


Fig. 7. Copper removal depending on pH

다(Fig. 6(a)). 점성토의 경우(Fig. 6(b)), 초기 1시간에서 증류수와 나노버블수의 구리 제거 효율이 가장 높게 나타난 후 이내 감소하는 경향을 보인다. 이는 제거된 구리가 토양에 재흡착되기 때문이라고 사료되며 특히, 점성토의 경우 점토광물의 표면 전하에 따른 재흡착 특성이 크게 발생하는 것으로 보인다.

3.2.3 pH 변화에 따른 구리 제거 효율

나노버블의 표면 전하는 pH 변화에 지대한 영향을 받으며 오염토양의 중금속 추출에도 영향을 끼친다. 따라서 pH에 따른 향상제의 구리 제거 효율을 평가하기 위해 최대 제거 효율이 나타난 고액비 및 반응시간에서 향상제의 pH 변화에 따른 구리 제거효율을 평가하였다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, 사질토와 점성토 모두 pH 변화에 따라 나노버블수에 의한 구리 제거효율이 전반적

으로 증류수보다 높았다. 특히 사질토의 경우, pH 변화에 따른 구리 제거효율은 산성 측에서는 나노버블수가 우세하나, 염기성 측에서는 비슷하거나 증류수가 우세한 경향을 보였다(Fig. 7(a)). 그러나 점성토의 경우, pH 변화에 따른 제거 효율의 차이가 다소 낮게 나타난 것으로 보인다(Fig. 7(b)). pH가 증가할수록 나노버블 표면에는 수산화이온의 흡착량이 증가하여 제타 포텐셜의 절대값이 커지게 된다. 낮은 pH에서 나노버블의 전기화학적 특성에 의한 구리 탈착 효율은 다소 낮아지나 토양입자와 중금속 간의 결합이 물리적 흡착으로 이루어진 사질토의 경우 산에 의한 제거 기작에 의해 구리 제거 효율이 다소 높게 나온 것으로 판단된다. 이후 사질토에서 구리 제거 효율은 pH 4에서 pH 5 사이에 급격하게 낮아지게 되며 이는 pH 5 이상에서 구리 이온과 수산화이온이 결합하여 구리 수산화물을 생성하기 때문으로 보인다(Kim et al., 2009). 점성

토의 경우, 낮은 pH 영역에서 수소이온이 나노버블과 점성토 표면에 흡착하여 나노버블의 흡착 능력과 산에 의한 제거 능력이 다소 저하되어 사질토와 비교했을 때 구리 제거 효율이 두드러지지 않은 것으로 사료된다.

4. 결론

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

- (1) 가압용해식 나노버블 제조 장치를 통해 나노버블을 생성할 수 있었으며 나노버블이 14일 간 비교적 장기적으로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 나노버블의 표면전하를 측정한 결과, -20.13mV의 값을 얻었으며 이로 인해 버블 표면의 음전하에 의해 버블의 응집이 저하되어 장기간 생존할 수 있음을 알 수 있었다.
- (2) 구리 오염 토양에 대한 회분식 탈착실험을 수행한 결과, 실험 조건에 관계없이 사질토의 구리 제거 효율이 점성토보다 높은 것을 확인할 수 있었으며, 또한 토양 종류에 관계없이 나노버블수의 구리 탈착 효과가 증류수에 비하여 전반적으로 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 나노버블의 큰 비표면적과 제타 포텐셜에 의한 토양 입자간의 접촉이 늘어나 제거 효율이 높은 것으로 판단된다.
- (3) 사질토와 점성토 각각의 토양 특성에 따른 나노버블의 구리 정화를 분석한 결과, 사질토와 점성토 모두 고액비가 증가함에 따라 구리 제거 효율이 증가하였으며 각각 반응시간이 6시간, 1시간이었을 때 가장 높은 제거 효율을 보였다.
- (4) pH 변화에 따라 점성토와 사질토 모두 나노버블수에 의한 제거 효율이 높았으며 낮은 pH 값에서 사질토에서 구리 제거 효율이 두드러지게 나타났다. 낮은 pH에서는 나노버블의 제타 포텐셜 값이 감소하나 산에 의한 구리 제거 효율의 영향을 받으며 높은 pH에서는 나노버블에 의해 탈착된 구리 이온이 수산화물을 형성하여 복합적인 제거 특성을 보인다.

결과적으로 구리 오염 토양의 정화를 위한 친환경 향상제로서 나노버블수의 효율 및 특성을 평가할 수 있었다. 이를 통해 구리 오염지반뿐만 아니라 다양한 오염지반의 공학적 특성과 오염물 특성을 고려한 연구를 통해 현장 토양정화공법의 향상제로 활용될 것을 기대하는 바이다.

Acknowledgement

This research was supported by the Chung-Ang University Graduate Research Scholarship in 2016 and by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (NRF-2015R1A2A2A01008372).

References

1. Agarwal, A., Ng, W. J. and Liu, Y. (2011), Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment, *Chemosphere*, Vol.84, Issue.9, pp.1175-1180.
2. 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*, Vol.269, pp.28-34.
3. Choi, H. E. (2011), *A Study on the Treatment of Heavy Metal and Oil Contaminated Soils with Micro-nano Bubbles Soil Washing System*, Graduated Thesis, University of Dong-A.
4. Hur, J. H. and Jeong, S. W. (2011), Effect of Water-Thoroughly-Rinsing in the Artificially Metal-Contaminated Soil Preparation on Final Soil Metal Concentrations, *Journal of KSEE*, Vol.33, No.9, pp.670-676.
5. Irie, A. (2014), Particle size distribution of nanobubbles by Nanosight system, *Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and applications*, Pan Stanford Publishing, pp.68-74.
6. Jang, J. W. (2012), *A Study on Micronanobubble Washing Efficiency in Lead(Pb)-Contaminated Soil*, Graduated Thesis, University of Seoul.
7. Jang, N. Y. (2010), *A Study on the Treatment of Zn, Ni Contaminated Soils with Micro-nano Bubbles Acid Washing System*, Graduated Thesis, University of Dong-A.
8. Jeon, C. (2013), Review for Remediation Techniques of Contaminated Soil with Heavy Metals, *Journal of KORRA*, Vol.21, No.3, pp.21-31.
9. Kim, Y. W., Lee, J. Y., Lee, Y. K. and Han, J. G. (2009), A Study on Heavy Metals sedimentation by pH, *KSCE Conference*, pp.2037-2040.
10. 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.
11. 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.
 12. 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.
 13. Ministry of Environment (2016), *2016 White Paper of Environment*, Ministry of Environment.
 14. 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.
 15. Takahashi, M. (2005), ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface, *J. Phys. Chem.*, 109, pp.21858-21864.
 16. 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.
 17. Yang, J. W. and Lee, Y. J. (2007), Status of Soil Remediation and Technology Development in Korea, *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.45, No.4, pp.311-318.