

나노버블이 복합중금속(구리/납) 오염물 제거에 미치는 영향 분석

Effect of Nano-Bubble on Removal of Complex Heavy Metals

이양규¹, 한중근², 최주현³, 김동찬³, 유승경⁴, 홍기권⁵

Yang-Gyu Lee¹, Jung-Geun Han², Ju-Hyun Choi³, Dong-Chan, Kim³,
Seung-Kyong You⁴, Kikwon Hong⁵

¹Member, Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Daelim University College, Imgoklo 29, Dongan-gu, Anyang Gyungg Province, Republic of Korea

²Member, Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Urban Design and Study, Chung-Ang Univ., 84, Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul, 156-756, Republic of Korea

³Non-member, Graduate student, Department of civil Engineering, Chung-Ang Univ 84, Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul, 156-756, Republic of Korea

⁴Member, Professor, Department of Civil Engrg., Myongji College, 356-1 HONGEUN3-DONG, Seodaemun-gu, Seoul, 120-776, Republic of Korea

⁵Member, Research Professor, School of Civil and Environmental Engineering, Urban Design and Study, Chung-Ang Univ., 84, Heukseok-ro, Dongjak-gu, Seoul, 156-756, Republic of Korea

ABSTRACT

This paper describes a effect of nano-bubble on removal of complex heavy metals, in order to remove pollutants of soil with copper (Cu) and lead (Pb) based on column test. It was conducted column test considering inflow and fine soil contents condition, and then it was analyzed removal effect of nano-bubble on Cu and Cu/Pb. The test result showed that the removal effect of the nano-bubble was higher than that of distilled water regardless of fine soil contents in case of Cu pollutant, and the removal effect of nano-bubble on heavy metals was found to have a significant impact on Pb than Cu in case of Cu/Pb pollutants. It was also analyzed that engineering properties (like a flow path and permeability) of soil due to void ratio has influenced a significant impact the pollutants removal of nano-bubble. The test results determined that nano-bubble can be applied as a flushing agent for priority target pollutant in complex heavy metals.

요 지

본 연구에서는 매립지역의 지반을 대상으로 구리와 납으로 복합 오염된 지반의 오염원 제거를 위하여, 나노버블을 이용한 컬럼실험을 수행하였으며, 실험결과 바탕으로 나노버블의 정화효율 및 적용된 중금속 오염물 제거에 미치는 영향을 분석하였다. 실험결과, 구리 단일오염물의 경우 세립토 함유량에 관계없이 증류수에 비하여 나노버블이 오염물 제거효과가 높은 것으로 나타났으며, 구리/납 복합오염물의 경우에는 나노버블이 구리보다 납의 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 또한 실험결과를 바탕으로 나노버블 이동경로로 활용되는 지반의 간극비에 기인한 흐름경로 및 투수성 등과 같은 공학적 특성이 오염물 제거효과에 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 본 연구를 바탕으로 나노버블은 복합오염지반에서 농도에 기인한 우선제거 대상 오염물에 적합한 세정제로의 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

Keywords : Heavy metal, Nano-bubble, Fine contents, Column test, Pollutants removal

1. 서 론

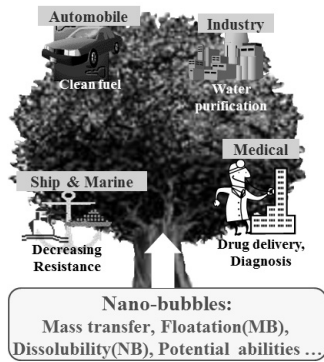
Received 20 Nov. 2015, Revised 19 Dec. 2015, Accepted 21 Dec. 2015

*Corresponding author

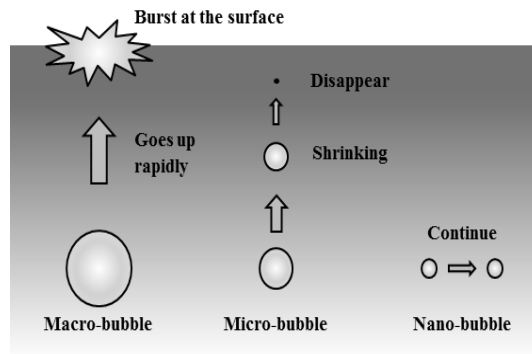
Tel: +82-2-813-5345; Fax: +82-2-813-5346

E-mail address: kkhong@cau.ac.kr (K. Hong)

최근, 국내에서는 산업발달과 대량소비문화 그리고 인
구변화로 인해 발생하는 폐기물에 기인하여 토양 및 지하



(a) Nano-Bubble Application



(b) Durability of nano-bubble

Fig. 1. Nano-Bubble (Song et al., 2013)

수의 오염의 심각성이 고조되고 있으며, 이와 함께 각종 산업의 확대 또는 세분화 등에 따라 폐기물의 성상이 매우 복잡한 형태로 변화되고 있다. 이처럼 복잡한 형태로 변화된 오염원이 발생하는 경우, 오염된 토양의 정화가 어렵고 대기나 수질오염에 비해 훨씬 많은 시간과 비용이 필요하기 때문에 지반환경의 중요성에 대한 인식이 필요한 실정이다(Ministry of environment, 2013).

한편, 중금속에 의한 토양오염이란 유해한 중금속 성분이나 물질이 한계량 이상으로 토양에 축적되면서, 환경구성요소로서 토양 본래의 기능이 해를 받는 것을 의미한다. 대표적인 국내 오염에 의한 문제발생 사례로는 2004년 경남 고성군 폐광주변의 질병문제가 제기되어 정부의 폐광지역에 대한 실태조사 및 관리대책을 부처합동으로 추진한 바 있다(Lee, 2013). 이와 같이, 토양오염은 직접적인 원인보다는 지하수의 오염 및 오염된 농경지에서 생산된 농작물의 장기적인 섭취와 표토의 유실로 인해 오염물질이 하천으로 흘러들어 수생태계 생물에 농축되는 간접적인 피해가 지속적으로 나타나는 것이 특징이다. 이에 다양한 중금속 오염토양 정화방법이 개발/적용되고 있는데, 대표적인 정화방법으로는 토양세척법, 열탈착법, 식물정화법 및 동전기정화법 등이 있다. 그러나 오염된 지반을 정화하기 위한 효과적이며 경제적인 공법은 다양하지 않은 실정이기 때문에, 지반 내 오염원을 제거 및 복원하는 기술이 매우 다양하게 개발되어야 하는 실정이다.

대규모 중금속 오염물질 유출이 예상되는 공단지역의 경우, 대부분 세립토 함유량이 높은 매립지역을 기반으로 하기 때문에, 오염원에 노출 시 정화기술의 한계가 존재하게 되는데, 이를 극복하기 위한 경제적이고 친환경적이며 효율적인 정화방법이 필요하다. 이에 본 연구에서는 매립

지역의 지반을 대상으로 구리와 납으로 복합 오염된 지반의 오염원 제거를 위하여, 나노버블을 이용한 컬럼실험을 수행하였으며, 실험결과 바탕으로 나노버블의 정화효율 및 적용된 중금속 오염물 제거에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험재료 및 실험방법

2.1 실험재료

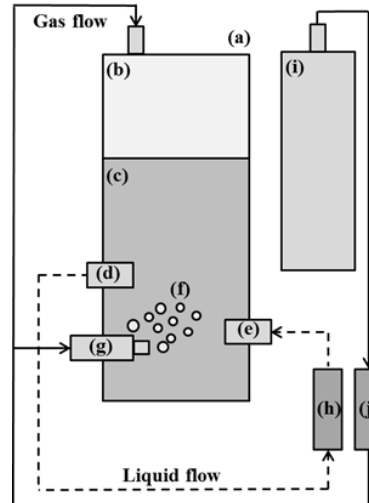
본 실험에서는 매립지 특성을 반영할 수 있도록 실제 매립현장의 토사를 대상으로 구리 단일오염물과 구리/납 복합오염물에 대한 나노버블의 중금속 제거특성을 평가하기 위한 컬럼실험을 수행하였다. 적용된 중금속 오염물은 단일오염물의 경우에는 황산구리(CuSO_4), 복합오염물은 질산납과($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)과 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)를 사용하였다. 또한 자체제작한 나노버블 생성장치(refer to Fig. 2)를 통해 제조된 나노버블을 중금속 오염물의 제거 및 배출을 위한 세정제로 사용하였으며, 나노버블이 오염물 제거에 미치는 영향을 분석하기 위한 대조군으로 증류수를 세정제로 적용한 실험을 동일한 조건에서 수행하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 나노버블 생성장치는 부식방지를 위하여 스테인레스로 제작되었으며, 나노버블은 3차 증류수로 제조되었다. 컬럼실험에 이용된 실험장치는 원형 아크릴로 제작되었으며, Fig. 3에 나타난 바와 같다.

2.2 실험방법

전술한 바와 같이 오염된 지반을 조성하기 위하여, 매립 지역에서 수급한 자연상태 시료를 건조한 후에 불순물을

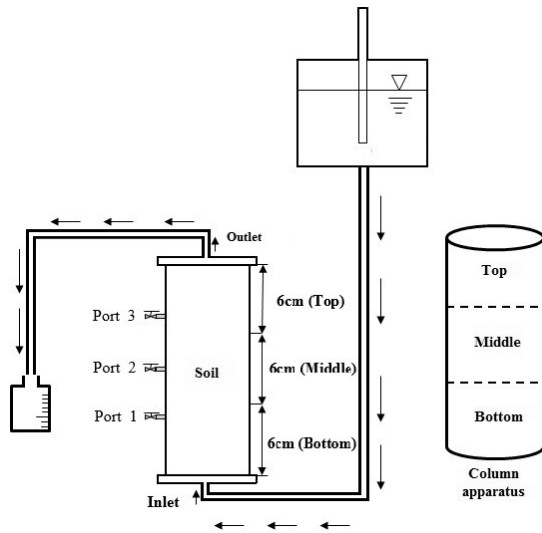


(a) Apparatus for nano-bubble formation



(b) Schematic of nano-bubble formation(Song, 2013)

Fig. 2. Nano-bubble formation apparatus



(a) Column Tester schematic



(b) Column

Fig. 3. Column

제거하였으며, 200번체를 이용하여 조립토와 세립토를 구분하였다. 그리고 세립토 함유량(0%, 15%, 20%)에 따른 오염지반 조성을 위하여 각 실험종류별로 중량비를 통해 세립토를 조립토와 교반하고, 각각의 오염용액과 흡 시료를 충분히 교반하여 건조시켜 컬럼에 오염지반을 조성하였다. 이 때, 동일한 세립토 함유량 조건에서 적용 오염물에 따른 오염된 지반의 공학적 특성을 동일한 조건으로 만족시키기 위하여, 선행된 흡 시료의 최대 및 최소건조단위 중량 시험결과를 바탕으로 지반을 조성하였다. 실험 시, 세정제는 상향침투 조건으로 하여 지반의 공학적 특성을 바탕으로 10^{-4} cm/sec의 유입속도를 일정하게 적용할 수 있도록 수두조절장치인 Mariotte bottle를 이용하여 일정한

수위를 유지하였다(Hong, 2015).

오염물 정화를 위한 가동일은 선행연구를 바탕으로 3일로 적용하였으며, 실험 종료 후 중금속 정화율 평가를 위한 시료는 3등분(Bottom, Middle, Top)으로 각각 채취하여 중금속의 잔류농도를 확인하였으며, ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 중금속 농도를 측정하였다. 실험조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

3. 실험결과 및 분석

본 절에서는 구리의 개별오염 및 구리/납 복합오염 상태에 대하여 세립토 함유량 조건에 따른 나노버블의 중금속

Table 1. Experiment condition

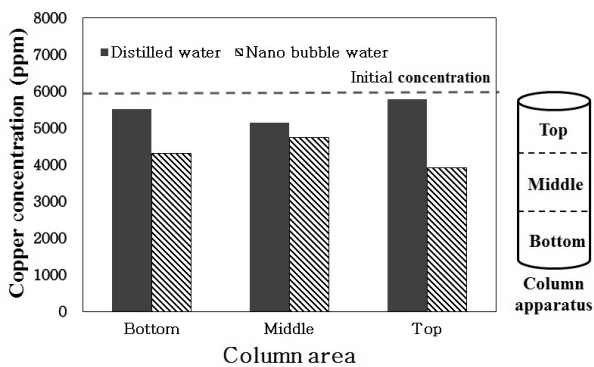
Heavy metal type	Concentration (ppm)	Flow velocity (cm/sec)	Fine-soil contents (%)
Copper	6000	1.0E-4	0
			15
			20
Copper/Lead	6000/2100		0
			15
			20

제거특성 분석결과를 기술하였다. 실험결과와 분석은 실험초기 유출수 및 시간에 따른 유출수를 통하여 세척정도를 확인하였으며, 전술한 바와 같이 실험 종료 후에 시료 채취를 통하여 오염물의 잔류 농도와 유출수의 증감속 농도를 측정하여 Mass balance를 수치적으로 평가하였다.

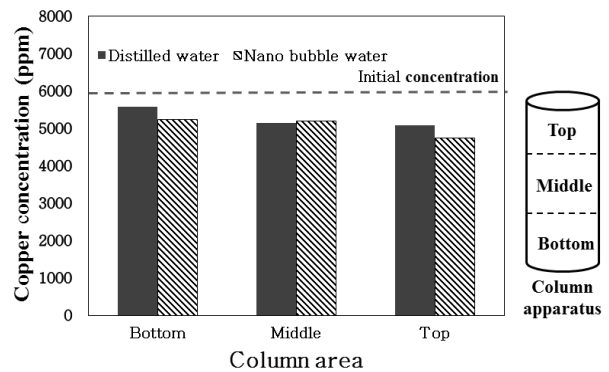
3.1 구리 오염물의 제거특성

Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이, 세립토 0%인 경우, 전체

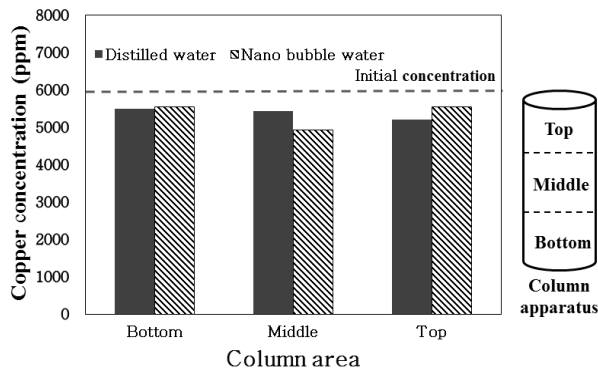
적으로 나노버블 정화효율이 높은 것으로 확인되었다. 이때, 컬럼하부 및 중간부에서는 증류수보다 나노버블이 각각 약 1000ppm 및 약 200ppm 정도 정화가 더 이루어진 것으로 나타났으며, 상부에서는 나노버블이 증류수에 비하여 약 1300ppm 정도 더 높은 제거효과를 보였다. Fig. 4(b)는 세립토 15%인 경우에 대한 결과로서, 하부 및 상부에서는 나노버블이 약 300ppm 정도 높은 제거효과를 보였으며 중간부에서는 증류수가 나노버블에 비하여 약 60ppm 정도 높은 제거효과를 나타내었다. Fig. 4(c)와 같



(a) Fine Contents 0%



(b) Fine Contents 15%

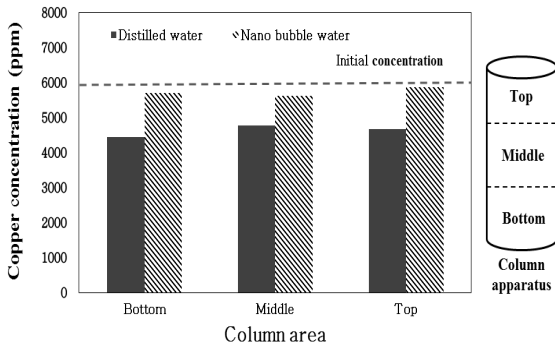


(c) Fine Contents 20%

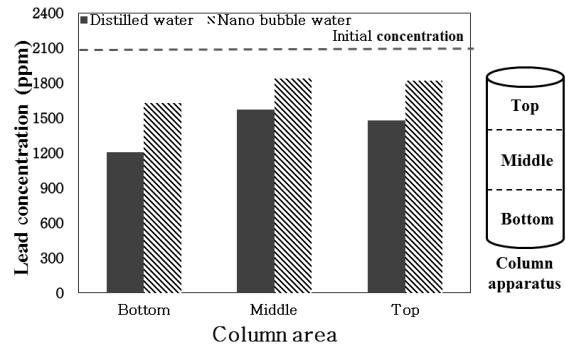
Fig. 4. Cu residual concentration

Table 2. Mass balance of Cu

Classification		Residual amount of heavy metal in Runoff (mg)				Residual amount of heavy metal in Soil (mg)			Total amount of copper (mg)	Initial amount of copper (mg)	
		Initial runoff	24 (hr)	48 (hr)	72 (hr)	Bottom	Middle	Top			
Fine contents 0%	Distilled water	0.01	1.45	0.72	0.31	930.39	866.34	976.21	2775.43	3036	
	Mass balance (%)							91			
	Nano bubble	0.15	220.00	44.20	1.25	725.86	800.17	659.39			2451.02
		Mass balance (%)							81		
Fine contents 15%	Distilled water	0.05	361.00	4.59	0.66	939.49	865.66	855.46	3026.1	3036	
	Mass balance (%)							99			
	Nano bubble	0.05	458.00	9.38	1.55	883.73	875.91	799.65			3028.27
		Mass balance (%)							99		
Fine contents 20%	Distilled water	0.16	152.56	0.34	0.23	927.73	915.51	878.23	2874.76	3036	
	Mass balance (%)							95			
	Nano bubble	0.34	380.19	20.60	0.54	854.73	825.63	825.42			2907.46
		Mass balance (%)							96		



(a) Cu residual concentration



(b) Pb residual concentration

Fig. 5. Cu/Pb residual concentration – fine contents 0%

이, 세립토 20%인 경우에는 상부 및 하부에서 증류수의 제거효과가 나노버블에 비하여 높은 것으로 나타났지만, 중간부에서는 나노버블의 제거효과가 더욱 크게 나타나, 전체적인 정화효율은 나노버블이 약 8% 정도 우수한 것을 확인할 수 있었다.

Table 2는 유출수 및 컬럼 내 시료의 중금속 잔류량을 바탕으로 Mass balance를 정리한 것으로서, 세립토 함유량이 조건에 관계없이 대부분의 유출수 내 중금속 농도는 나노버블에서 더욱 높은 것으로 확인되었다. 특히, 가동일에 따른 중금속 제거효과를 분석한 결과, 중금속 제거량의 대부분이 24시간에서 48시간 사이에서 발생하는 것으로 분석되었다.

3.2 복합오염물(구리/납)의 제거특성

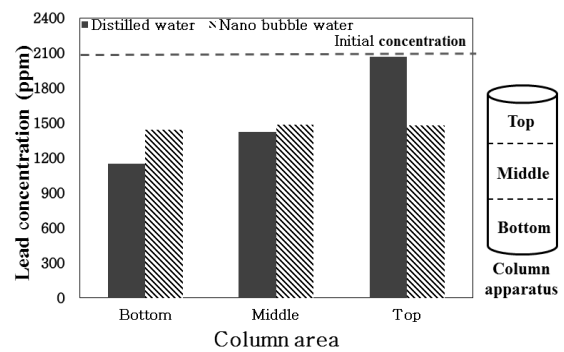
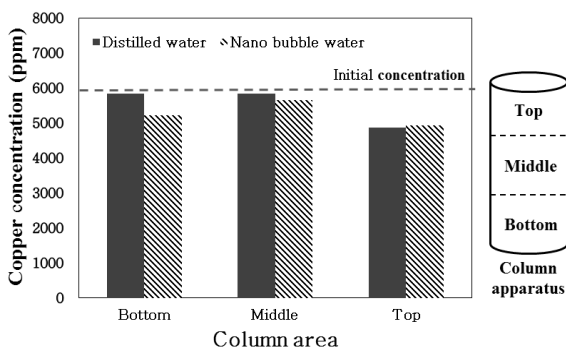
3.2.1 세립토 함유량 0%

Fig. 5는 세립토 0%에 대하여 구리와 납으로 복합오염된 지반에서 각 오염물의 잔류농도를 나타낸 것으로서, 나노버블에 비하여 증류수의 중금속 제거효율이 높은 것을 알 수 있었다. 다만, 나노버블은 구리에 비하여 납의 오염 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다.

Table 3에 나타난 바와 같이, 시간경과에 따른 유출수에 대한 중금속의 잔류 농도를 분석한 결과, 복합중금속의 경우에도 24시간에서 48시간 사이에서 대부분의 오염물이 제거되는 것으로 확인되었다. 그러나 증류수에 대한 Mass balance의 경우 나노버블에 비하여 매우 작게 나타난 것으로 미루어, 오염농도 측정의 오차가 포함되어 있는 것으로

Table 3. Mass balance of complex heavy metals – fine contents; 0%

Classification		Residual amount of heavy metals in Runoff (mg)				Residual amount of heavy metals in Soil (mg)			Total amount of heavy metals (mg)	Initial amount of heavy metals (mg)
		Initial runoff	24 (hr)	48 (hr)	72 (hr)	Bottom	Middle	Top		
Cu	Distilled water	0.15	44.1	5.65	2.80	748.99	806.19	787.54	2395.42	3036
	Mass balance (%)							79		
	Nano bubble	0.15	69.11	8.21	1.11	962.71	948.79	990.56	2980.64	3036
Mass balance (%)							98			
Pb	Distilled water	0.04	44.84	4.86	3.39	203.94	265.10	249.10	771.27	1062.60
	Mass balance (%)							73		
	Nano bubble	0.04	81.75	50.45	3.01	274.71	310.22	306.95	1027.13	1062.60
Mass balance (%)							97			



(a) Cu residual concentration

(b) Pb residual concentration

Fig. 6. Cu/Pb residual concentration – fine contents 15%

판단되며, 이는 다른 실험결과를 고려하면 나노버블의 제거효과가 증류수에 비하여 유사하거나 높을 수 있음을 의미하는 것으로 판단된다.

3.2.2 세립토 함유량 15%

Fig. 6에서 보는 바와 같이, 세립토 0%의 경우와 유사하게 복합오염된 지반에서 잔류되는 중금속의 비율은 납에 비하여 구리가 높은 것으로 확인되었다. 또한 컬럼의 위치에 따라 다소 불규칙적이기는 하지만 나노버블의 복합오염물 제거효과가 증류수에 비해 높은 것으로 나타났다. 이에 Mass balance를 분석한 결과, 납의 경우가 구리보다 제거효과에 대한 신뢰성이 감소한 것으로 분석되었으며, 이는 세립토 0%의 경우와 유사한 원인이 될 수 있는 것으로 판단된다.

3.2.3 세립토 함유량 20%

Fig. 7과 같이, 세립토 함유량이 20%일 때 복합오염물

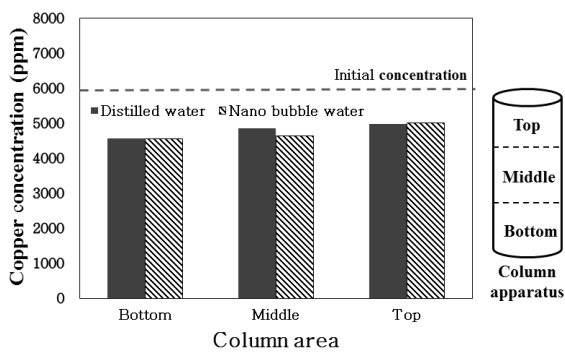
의 제거효과는 구리의 경우 나노버블이 증류수에 비해 매우 미약한 정도의 효과를 더 보였으며, 납의 경우에는 컬럼 위치에 관계없이 전체적으로 우수한 제거효과를 보였다. 한편, Mass balance는 앞선 결과들과 마찬가지로 오염물 및 세정제 종류와 관계없이 24시간에서 48시간 사이에서 중금속 제거가 대부분 이루어지는 것으로 나타났다.

4. 결론

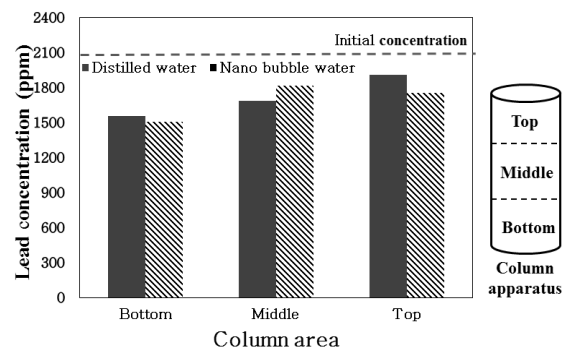
본 연구에서는 다양한 중금속 복합오염물질이 존재하고 있는 매립지반의 입지적 특성을 고려한 오염 정화기술 개발을 위한 기초연구 수행을 목적으로, 구리와 납으로 복합 오염된 지반의 오염원 제거를 위하여, 나노버블을 이용한 컬럼실험 수행과 나노버블이 중금속 오염물 제거에 미치는 영향을 분석하였으며, 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

Table 4. Mass balance of complex heavy metals – fine contents; 15%

Classification		Residual amount of heavy metals in Runoff (mg)				Residual amount of heavy metals in Soil (mg)			Total amount of heavy metals (mg)	Initial amount of heavy metals (mg)		
		Initial runoff	24 (hr)	48 (hr)	72 (hr)	Bottom	Middle	Top				
Cu	Distilled water	0.02	12.09	1.38	4.61	983.60	983.47	820.16	2805.33	3036.00		
	Mass balance (%)							92				
	Nano bubble	0.02	77.27	7.52	2.02	880.49	951.62	831.09	2750.03	3036.00		
Mass balance (%)							91					
Pb	Distilled water	0.05	9.65	0.29	2.25	193.76	239.91	348.36	794.27	1062.60		
	Mass balance (%)							75				
	Nano bubble	0.06	79.61	2.00	1.26	242.79	249.94	249.05	824.71	1062.60		
Mass balance (%)							78					



(a) Cu residual concentration



(b) Pb residual concentration

Fig. 7. Cu/Pb residual concentration – fine contents 20%

- (1) 구리 단일오염물에 대한 컬럼실험 결과, 세립토 함유량에 관계없이 증류수에 비하여 나노버블이 오염물 제거효과가 높은 것으로 분석되었으며, 조립토인 경우에 그 효과가 더욱 큰 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노버블 이동경로로 활용되는 지반의 간극비에 기인한 흐름경로 및 투수계수 등과 같은 공학적 특성이 오염물 제거효과에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 복합오염물의 경우에는 오염물의 상호간섭 등이 세정제의 제거활동에 영향을 미치는 것으로 판단된다.
- (2) 시간경과에 따른 유출수의 오염물 잔류농도를 분석한 결과, 오염물 및 세정제의 종류와 관계없이 세정제가 오염물과 반응한 후 약 24시간에서 48시간 사이에서 제거된 오염물의 대부분이 배출되는 것으로 분석되었다.
- (3) 구리/납 복합오염물에 대한 실험분석 결과, 나노버블은 구리보다 납의 제거에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되며, 이는 복합오염지반에서 농도에 기인한 우선

제거 대상 오염물에 적합한 세정제로의 적용이 가능함을 의미하는 결과라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(2013R1A1A2013432)과 인천녹색환경지원센터의 2014년도 연구개발사업비(14-3-60-63) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. H. J. Song, S. H. Oh, B. S. Yim, J. I. Lee, B. H. Lee, J. M. Kim (2013), "A study on existence and lifespan of O2 nano-bubbles in water", *KESP*, Vol, No.10, pp.453-454.
2. H. J. Song (2013), *A study on the stability and physical properties of Micro- and Nano-bubbles*, Graduate Thesis, University of Chung-Ang.

3. Ki-Kwon Hong, Jung-Geun Han, Dong-Chan Kim, Ju-Hyun Choi (2015), "Column Test on Removal of Heavy Metal Contaminants using Nano-Bubble", *Geosynthetics Conference Spring 2015*, pp.68-71
4. J. D. Lee (2013) "Study on the Contamination Characteristics of Pollutants at Various type of Abandoned Metal Mines" *Korean society of soil and groundwater environment*, Vol.18(3), pp.93-108.
5. Ministry of environment. (2013), *Environment paper*, Ministry of environment.